

Химический состав газов и газоконденсатов нефтяного происхождения, их классификация

Лекция 6

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГАЗОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Залежь	ТУ, %	<u>Этан, %</u> $C_2 - C_4$	<u>Пропан, %</u> $C_2 - C_4$	<u>Бутаны, %</u> $C_2 - C_4$
Газовая	до 5	80 - 100	1 - 15	1 - 5
Г/ К	5 - 15	60 - 80	15 - 35	5 - 15
НефтеГ/ К	до 30	40 - 60	20 - 40	10 - 25
Нефтяная	> 30	$C_{2+B} > C_1$	$C_3 > C_2$	$C_4 > C_2$

Для дополнительной **характеристики** химического состава газов и **прогноза типа залежей** используют различные коэффициенты:

■ коэффициент «жирности» - отношение суммы гомологов метана к содержанию метана $C_{2+В} / CH_4$;

■ коэффициент обогащенности углеводородами – отношение суммы углеводородов к азоту

$$(CH_4 + C_2H_6 + В) / N_2;$$

■ коэффициент этанизации – отношение этана к пропану C_2H_6 / C_3H_8 :

❖ 0,3 – 1,5 газ нефтяной залежи;

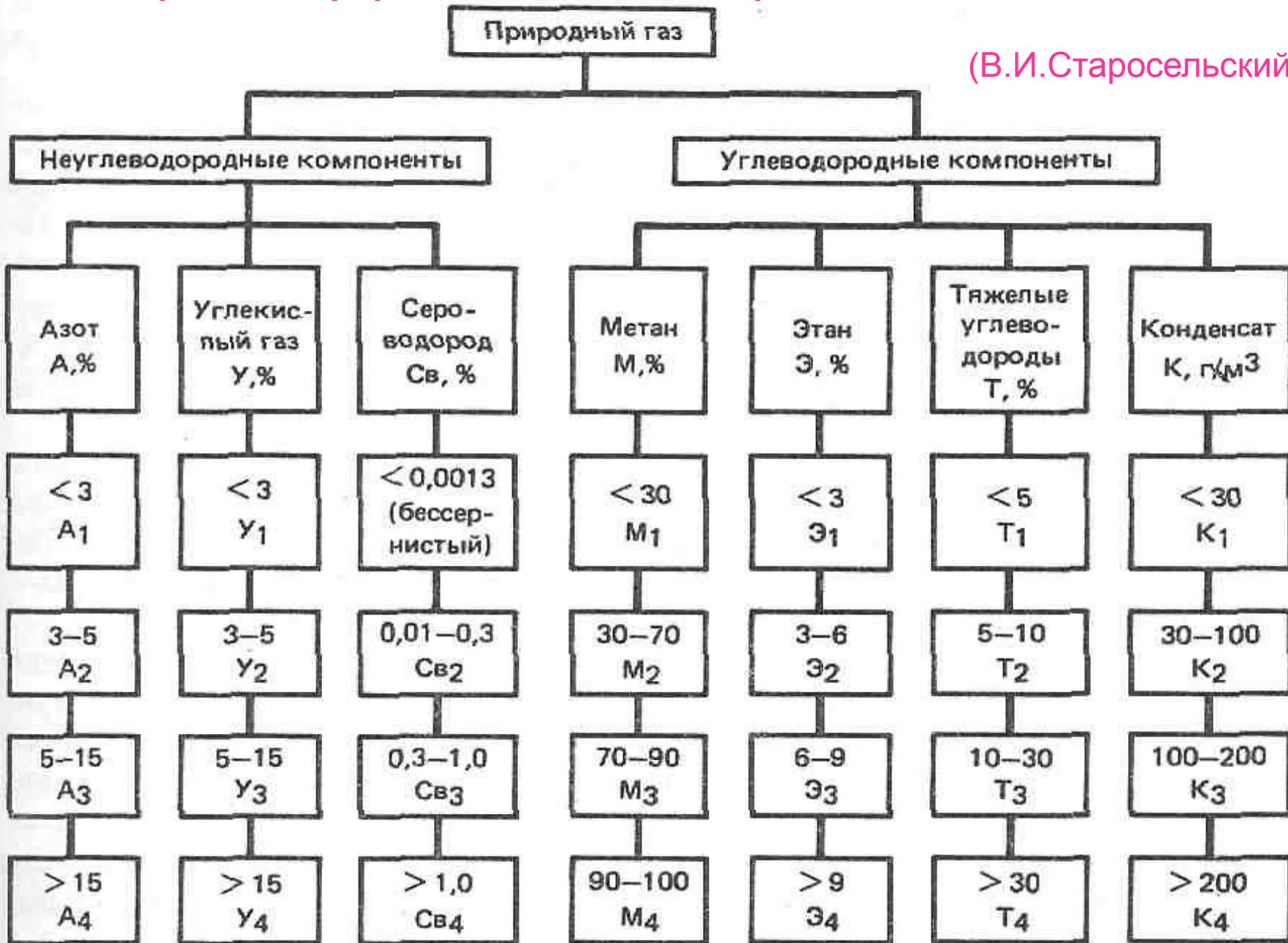
❖ 1 – 3 газ нефтегазоконденсатной залежи;

❖ 2 – 6 газ газоконденсатной залежи;

❖ > 5 газ газовой залежи;

Классификация природных газов по содержанию полезных компонентов

(В.И.Старосельский)



НЕУГЛЕВОДОРОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ГАЗОВ

Азот – наиболее распространенный неуглеводородный компонент природного газа. Среднее содержание N_2 не превышает **8 %**.

Сероводород – служит источником получения газовой серы. Его концентрация в природных газах **0,01 – 25 %**. Месторождения сероводородсодержащих газов в России, общие разведанные запасы которых составляют более 4 трлн m^3 , находятся в основном в Архангельской, Оренбургской, Астраханской и Пермской областях, а также в Башкортостане.

Диоксид углерода – обычно его содержание коррелирует с содержанием сероводорода. В малосернистых и бессернистых газах концентрация CO_2 не превышает **0,5 %**, а в сернистых и высокосернистых она составляет **3 – 6,5 %**.

В группе инертных газов промышленную ценность имеет **гелий**. Для промышленного производства гелия используют природные и нефтяные газы с содержанием гелия не менее **0,2 – 0,3 %** об.

Основной источник **аргона** в осадочной толще – радиоактивный распад ^{40}K . Концентрации аргона в свободных газах **0,001 – 1,0 %** при фоновых значениях **0,01 – 0,02 %**. Максимальные концентрации аргона и гелия обычно связаны с одними и теми же месторождениями. Поэтому высокие концентрации аргона могут служить поисковым признаком гелиеносных газов.

Природные газы могут содержать **ртуть** в промышленных концентрациях. Содержание ртути изменяется в широких пределах: от $1 \cdot 10^{-8}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ **г/м³**, но всегда выше, чем в атмосфере.

По содержанию сернистых компонентов горючие газы делятся на:

- **слабосернистые** с содержанием сероводорода и тиоловой серы менее 20 и 36 мг/м³ соответственно, которые не подвергаются специальной сероочистке;

— **сернистые** условно подразделяемые на малосернистые, сернистые и высокосернистые, содержащие сероводород и тиоловую серу более 20 и 36 мг/м³ соответственно, подлежащие обязательной очистке от сернистых соединений и переработке последних в газовую серу.

Сероводород и диоксид углерода являются коррозионно-агрессивными компонентами газов, которые во влажной среде способствуют внутренней коррозии труб и оборудования и приводят к ухудшению топливных качеств газа. Поэтому эти примеси следует удалять перед транспортировкой и переработкой горючих газов.

НЕФТЕЗАВОДСКИЕ ГАЗЫ

При нагревании нефти до высокой температуры тяжелые углеводороды разлагаются (крекируются) с образованием легких углеводородов, в т.ч. метана и водорода.

Нефтезаводские газы, получаемые в процессе крекинга (**500** °С) содержат около **30** % метана и **60** % других углеводородов.

В нефтезаводских газах, получаемых в процессе пиролиза (**700** °С), содержание метана возрастает до **45** % за счет более глубокого разложения углеводородов.

Состав углеводородных газов процессов переработки нефти, %

Компоненты	Первичная переработка нефти	Термический крекинг мазута под давлением	Коксование		Каталитический крекинг	Пиролиз бензинового сырья	Каталитический риформинг		Гидрокрекинг тяжелого газойля	Гидроочистка дизельных фракций
			замедленно	В кипящем слое			Обычный режим	Жесткий режим		
H ₂ + CO ₂	-	0,2	0,4	1,5	2,5	16,0	8,5	5,5	-	-
CH ₄	—	2,5	4,5	12,5	6,0	29,3	—	—	—	—
C ₂ H ₄	1,8	17,0	21,5	20,0	8,0	5,0	9,5	24,5	21,0	24,5
C ₂ H ₆	—	16,0	32,5	26,5	11,0	34,4	5,0	12,5	27,0	34,0
C ₃ H ₆	—	9,0	4,0	12,5	22,0	10,5	—	—	—	—
C ₃ H ₈	42,2	21,5	15,0	11,0	12,5	0,2	38,0	32,0	41,0	20,5
C ₄ H ₆	—	—	—	—	—	1,5	—	—	—	—
<i>изо</i> -C ₄ H ₈	—	4,5	2,2	5,0	6,0	1,3	—	—	—	—
<i>н</i> -C ₄ H ₈	—	9,8	4,4	5,0	14,0	1,2	-	—	—	—
<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀	16,0	5,0	7,0	0,7	14,0	-	19,0	11,0	11,0	21,0
<i>н</i> -C ₄ H ₁₀	40,0	14,5	8,5	4,6	4,0	0,5	20,0	14,5		
Сумма непредельных	-	25,8	15,1	35,7	48,0	43,8	-	-	-	-
Выход газа, % на сырье	1,0—3,5	7	7	12	17	77	12	23	1,8	0,8

Направление использования газа зависит от его состава. Газ каталитического крекинга, богатый бутиленами и изобутаном, — наилучший вид сырья для установок каталитического алкилирования. Из газов риформинга выделяют водород, точнее — водородсодержащий газ с объемной долей водорода **75—90** %. Водородсодержащий газ используется для проведения гидрогенизационных процессов.

Из нефтезаводских газов на **газофракционирующих установках** (ГФУ) получают следующие углеводородные фракции (чистотой **90 – 96** %):

- **этановая фракция** — сырье пиролиза, хладоагент;
- **пропановая фракция** — сырье пиролиза, хладоагент, бытовой сжиженный газ, растворитель в процессе деасфальтизации остаточных продуктов;
- **изобутановая фракция—сырье** для алкилирования и производства синтетического каучука;
- **бутановая фракция** — сырье для пиролиза, производства синтетического каучука, компонент сжиженного бытового газа, добавка к автомобильному бензину для придания ему требуемого давления паров;
- **изопентановая фракция** — сырье для производства изопренового каучука, компонент высокооктановых бензинов;
- **пентановая фракция** — сырье для процессов изомеризации и пиролиза.

Из газов, содержащих непредельные углеводороды, выделяются следующие фракции:

- **пропан-пропиленовая** — сырье для производства полимербензина, фенола и ацетона, синтетических моющих средств, бутиловых спиртов;
- **бутан-бутиленовая** — сырье для алкилирования и полимеризации, используется в производстве синтетических каучуков, присадок к маслам, метилэтилкетона, метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ).

Около 13 трлн м³ газа относится к нетрадиционным ресурсам газа на территории Сибири. Это залежи метана в Кузбассе.

КАМЕННОУГОЛЬНЫЕ ГАЗЫ

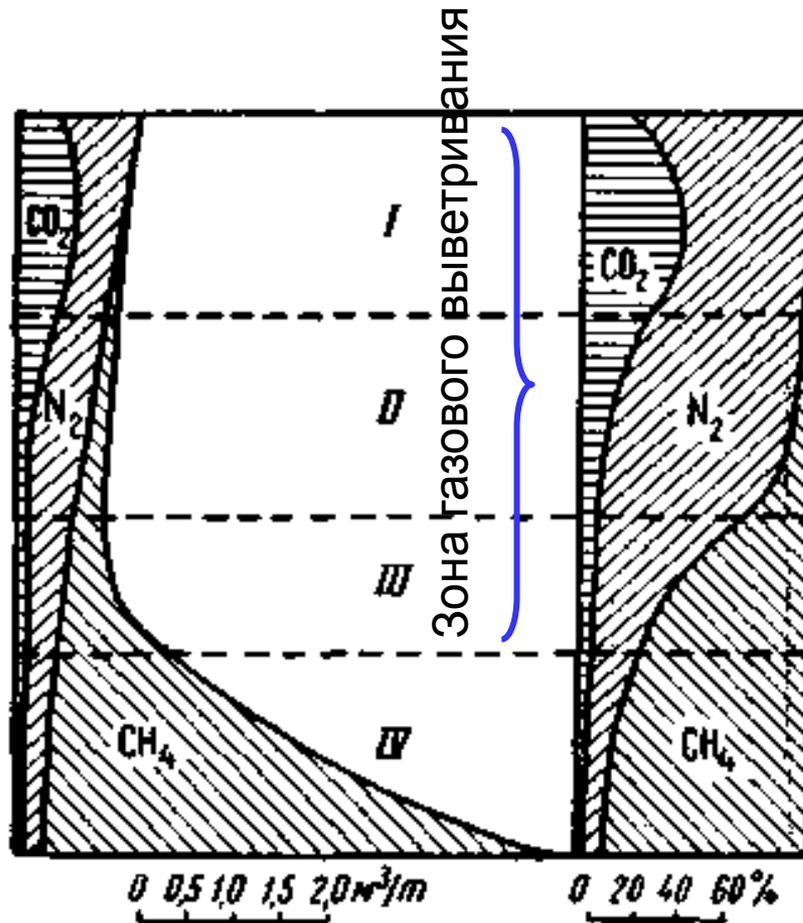
В углях различных марок содержится газ, основным компонентом которого является метан. Происхождение этого газа связано с преобразованием исходного растительного материала и дальнейшим метаморфизмом образующихся углей.

СОСТАВ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ГАЗОВ

По мере превращения бурых углей в каменные, а последних в антрациты уменьшается содержание кислорода, водорода до **3 - 1,5** % и других элементов и возрастает содержание углерода, в антрацитах оно достигает **99** % и более. Это обогащение углеродом связано с отщеплением боковых групп, более богатых водородом и другими элементами, что происходит на протяжении геологического времени при повышенной температуре в толщах горных пород. Отщепление боковых групп приводит к образованию метана и других газов из угольного вещества.

На ранних этапах превращений угольного вещества выделяется, главным образом, углекислый газ, а на последующих — метан.

Газовая зональность угольных месторождений



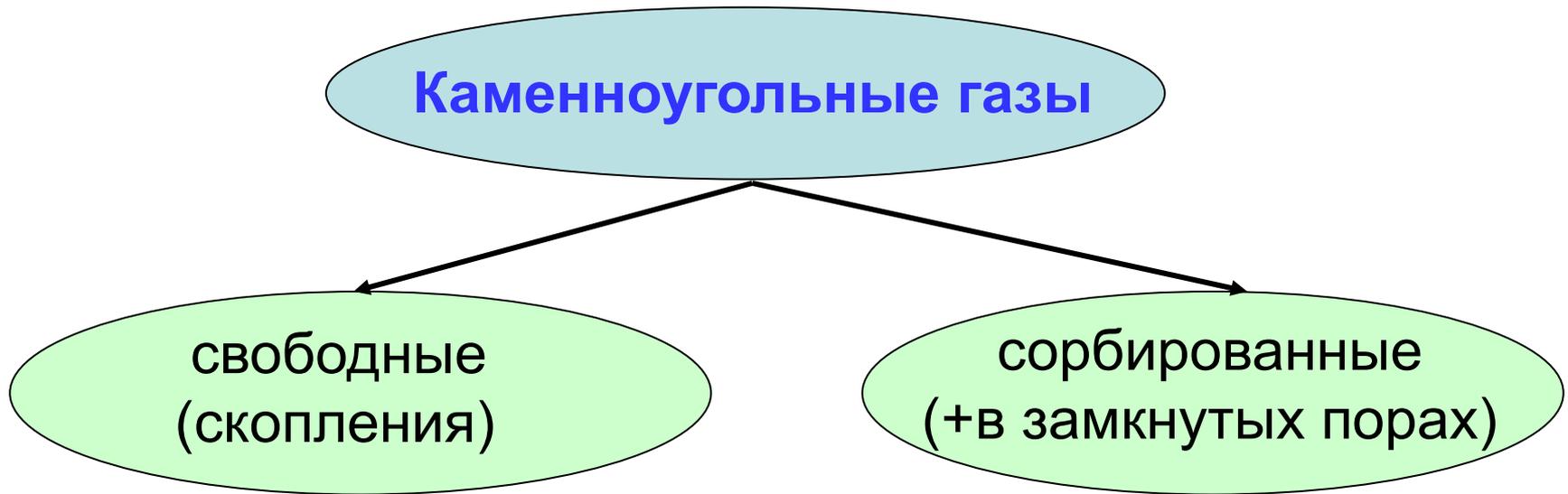
Глубины границ этих зон в разных месторождениях каменного угля неодинаковы и зависят от:

- геологических условий и
- интенсивности газообмена с атмосферой.

Характерной в этом отношении является **верхняя граница метановой зоны**, где газообмен с атмосферой уже не играет существенной роли. Выше этой границы и до земной поверхности располагается **зона газового выветривания**.

В некоторых угленосных бассейнах верхняя граница метановой зоны находится на глубине **50—200** м. Известны районы, где эта граница расположена значительно глубже (**600—800** м). В Печорском бассейне зона полной деметанизации в большинстве месторождений отсутствует. Уже в самых верхних слоях каменноугольный газ содержит заметное количество метана.

Собственно **каменноугольными газами**, т. е. образующимися при метаморфизме каменного угля, следует считать газы метановой зоны.



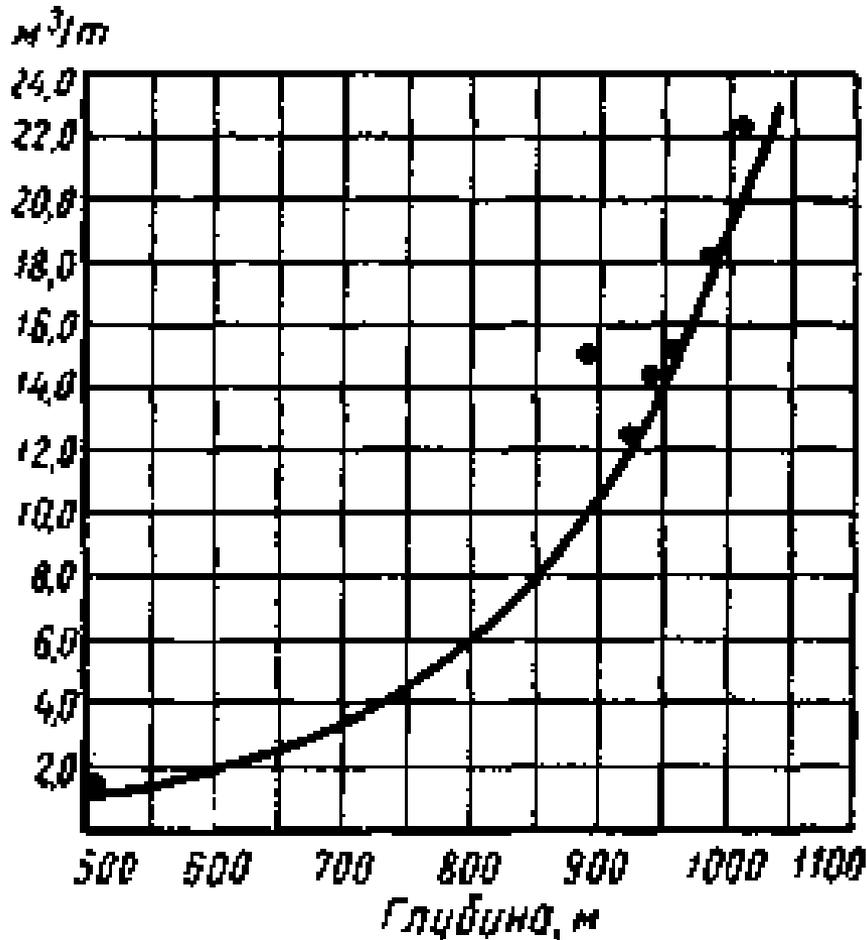
Состав газов в газовых скоплениях каменноугольных месторождений

Месторождение	Глубина вскрытия газовых скоплений, м	CH ₄	N ₂	CO ₂	ТУ
Усинское	120	99,8	0,2	0	0
Воргашорское	163	99,4	0,6	0	0
	340	86,0	13,0	1,0	0
	502	87,0	13,0	0	0
	324	99,8	0	1,2	0
	614	100,0	0	0	0
Воркутинское	—	96,2	3,8	0	
	—	97,0	3,0	0	
Нияшесырьягинское	350	69,0	31,0	0	0
	440	83,4	16,6	0	0

Содержание тяжелых углеводородов в газах угольных пластов Донбасса

Компоненты	Содержание, % об.	Частота встречаемости компонента, % проб
C_2H_6	0,10—8,52	100,0
C_3H_8	0,05—2,90	100,0
C_4H_{10}	0—1,40	74,6
C_5H_{12}	0—0,64	50,9
C_6H_{14}	0—0,43	5,3

ГАЗОНОСНОСТЬ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ



Газоносность углей, т. е. количество газа, приходящееся на единицу веса угля.

Нарастание газоносности горючей массы угля с глубиной (Донбасс)

В порах угля газ находится в свободном состоянии, большая часть газа адсорбирована углем.

Газоносность углей зависит от:

- ❖ давления,
- ❖ температуры,
- ❖ типа или метаморфизма угля.

Из основных газообразных компонентов в наименьшей степени сорбируется азот, более значительно метан и еще более углекислый газ. Сорбция углями тяжелых углеводородов еще более высока, особенно пропана, бутана и более тяжелых.

АНАЛИЗ ГАЗОВ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ

Газовая хроматография как эффективный метод разделения и анализа сложных смесей газов, жидкостей и твердых тел получила широкое признание в **50-х** годах прошлого столетия и с тех пор непрерывно развивается и совершенствуется.

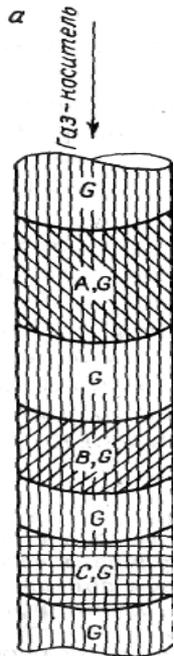
Термин «хроматография» происходит от греческих слов ***chromatos*** — цвет, окраска и ***grapho*** — пишу, описываю.

Любую разновидность хроматографии можно определить как динамический метод разделения смеси веществ, основанный на многократно повторяющемся процессе перераспределения компонентов между двумя несмешивающимися фазами, одна из которых является неподвижной, а другая — подвижной:

- **неподвижная фаза** — твердый адсорбент, или суспензия адсорбента в жидкости, или жидкость, наносимая на поверхность твердого носителя.
- **подвижная фаза** (газ или жидкость) протекает вдоль слоя неподвижной фазы.

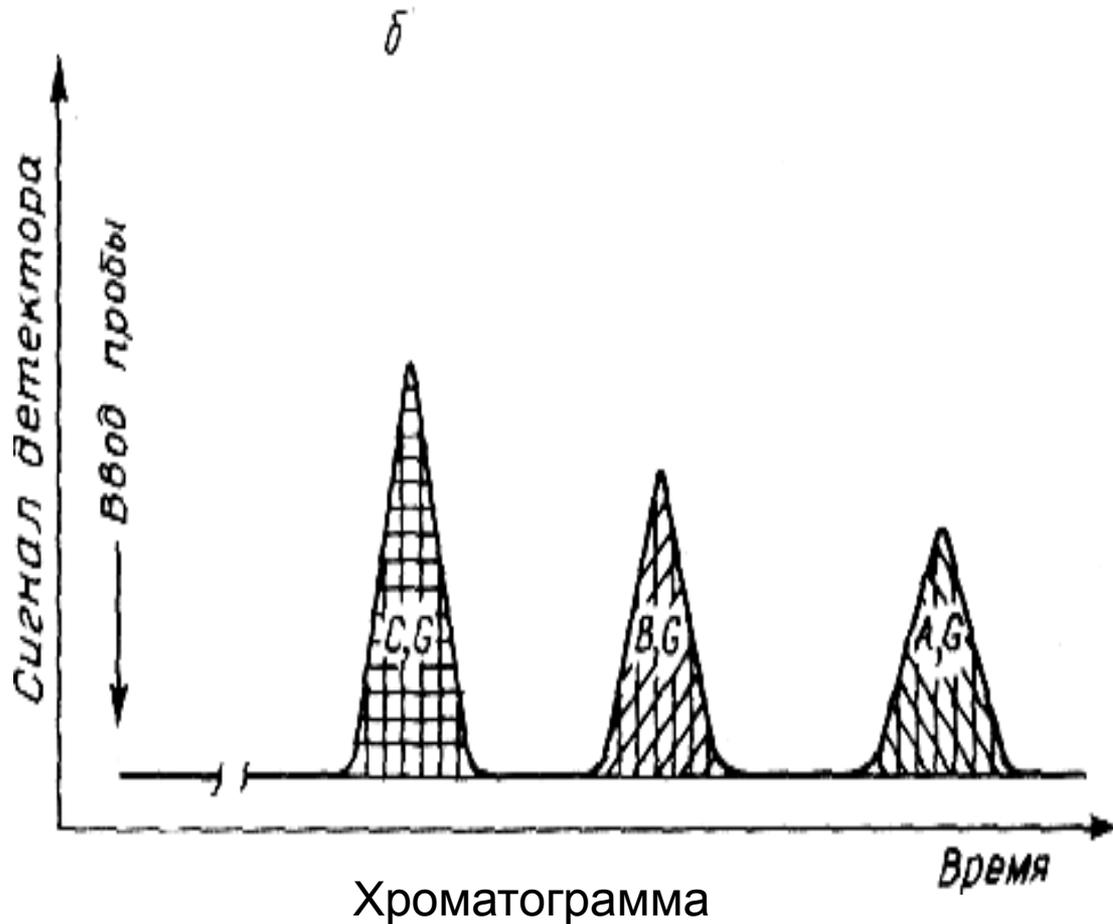
Принципиальная схема проведения газохроматографического анализа

В хроматографическую колонку, содержащую неподвижную фазу, непрерывно подают инертный газ и в этот газ-носитель перед входом в колонку вводят пробу анализируемой смеси компонентов, например **A**, **B** и **C**.



Вследствие специфических различий в сорбции или растворимости при движении через слой неподвижной фазы компоненты группируются в зоны.

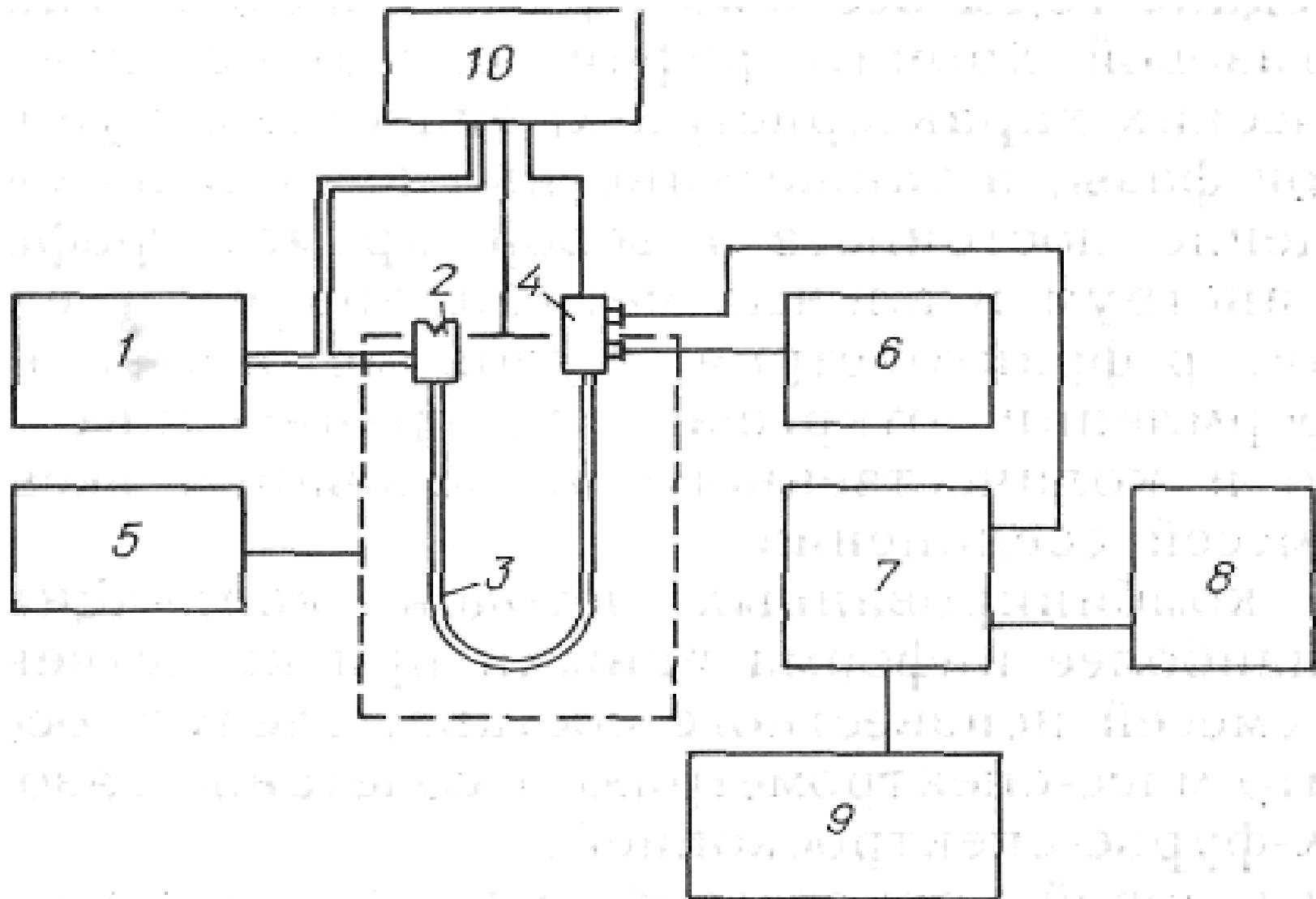
Если на выходе из колонки регистрировать изменение во времени какого-либо физического свойства газового потока, то выходная хроматографическая кривая — *хроматограмма* — запишется в виде ряда пиков.



Времена выхода компонентов, отсчитываемые от момента ввода пробы до момента регистрации вершины пика, дают качественную характеристику анализируемых веществ.

Сопоставление площадей (или высот) хроматографических пиков позволяет с высокой точностью выполнять количественные определения.

Принципиальная схема газового хроматографа

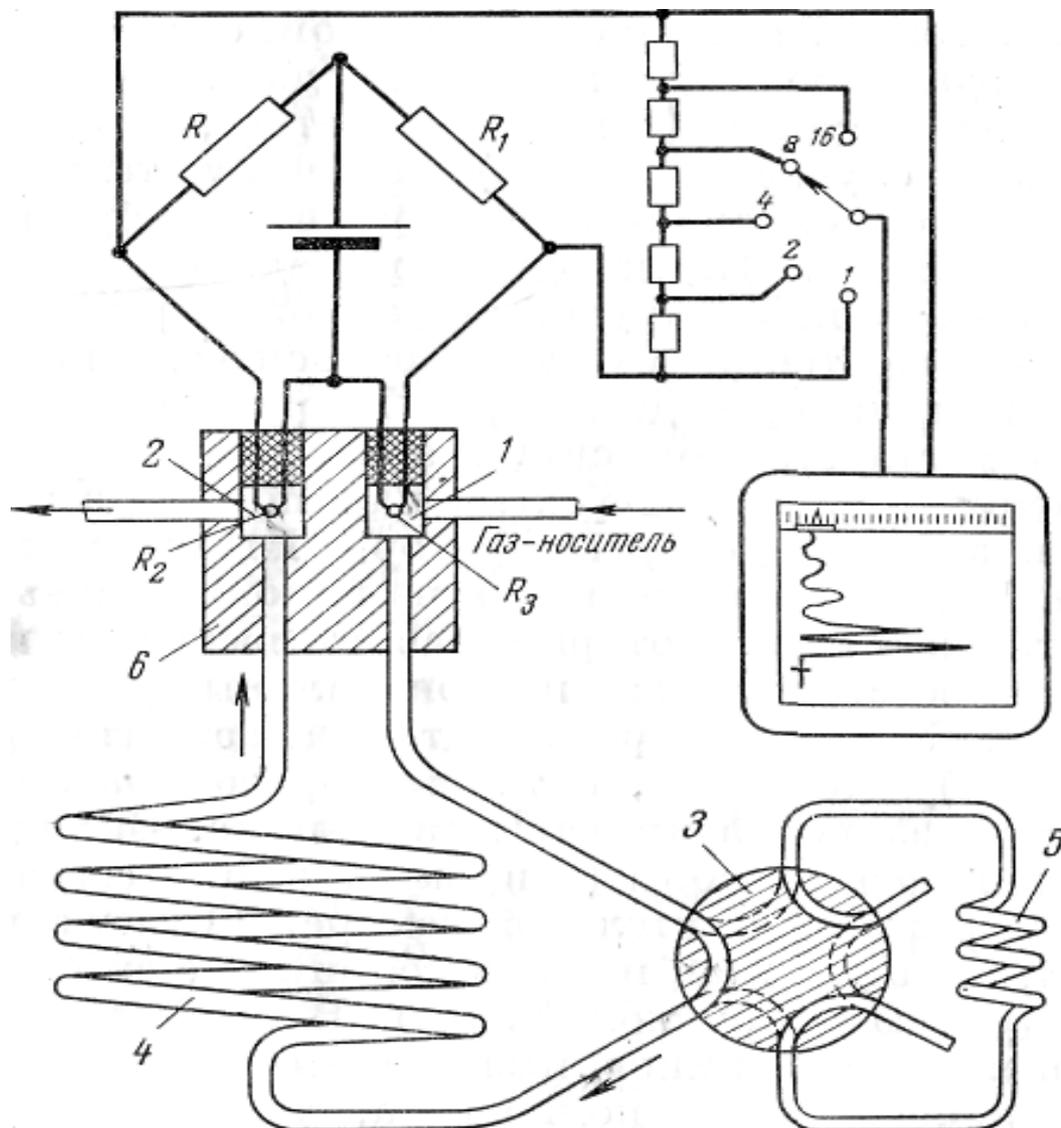


1 - система подготовки газов; 2 - дозирующее устройство; 3 - колонка; 4 - детектор; 5 - терморегулятор; 6 - блок питания детектора; 7 - усилитель; 8 - регистратор; 9 - интегратор или система обработки сигнала детектора; 10 - измерители параметров режима хроматографа (расходов газов, температур, электрического питания детекторов).

Газовые функциональные связи показаны двойной чертой, электрические - одинарной, термостатируемые элементы заключены в пунктирный контур.

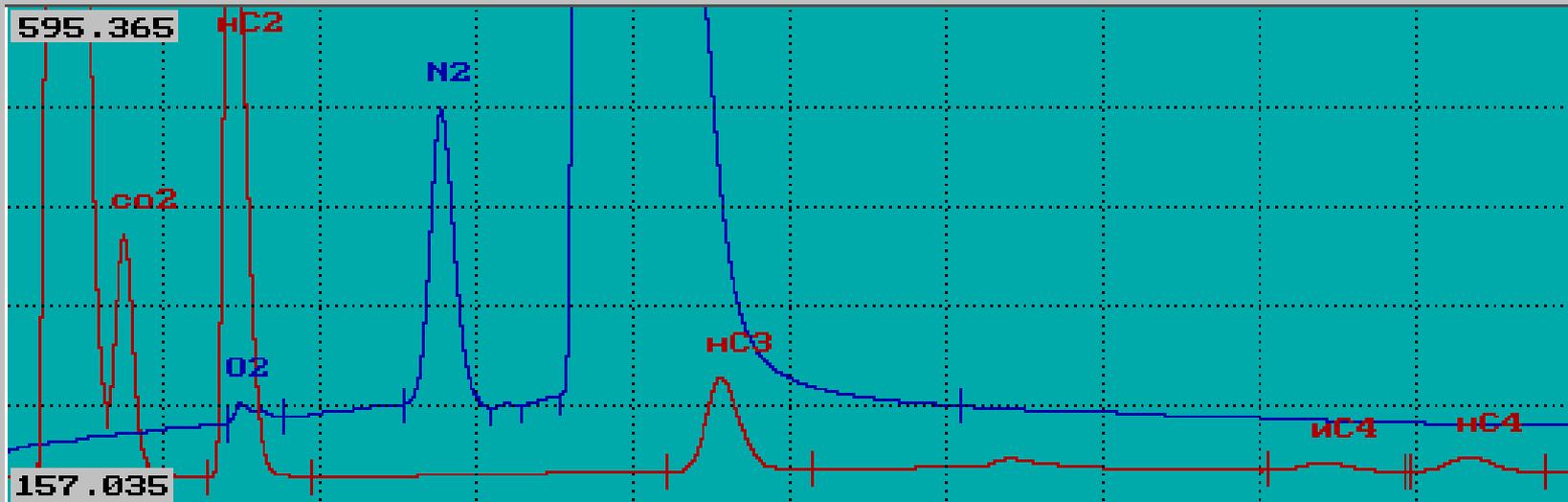
В практике наибольшее значение приобрел и имеет до настоящего времени самое широкое применение детектор по теплопроводности. В нем для обнаружения в потоке газа-носителя компонентов пробы используется различие теплопроводности газа-носителя и компонента.

Принципиальная схема хроматографа с детектором по теплопроводности



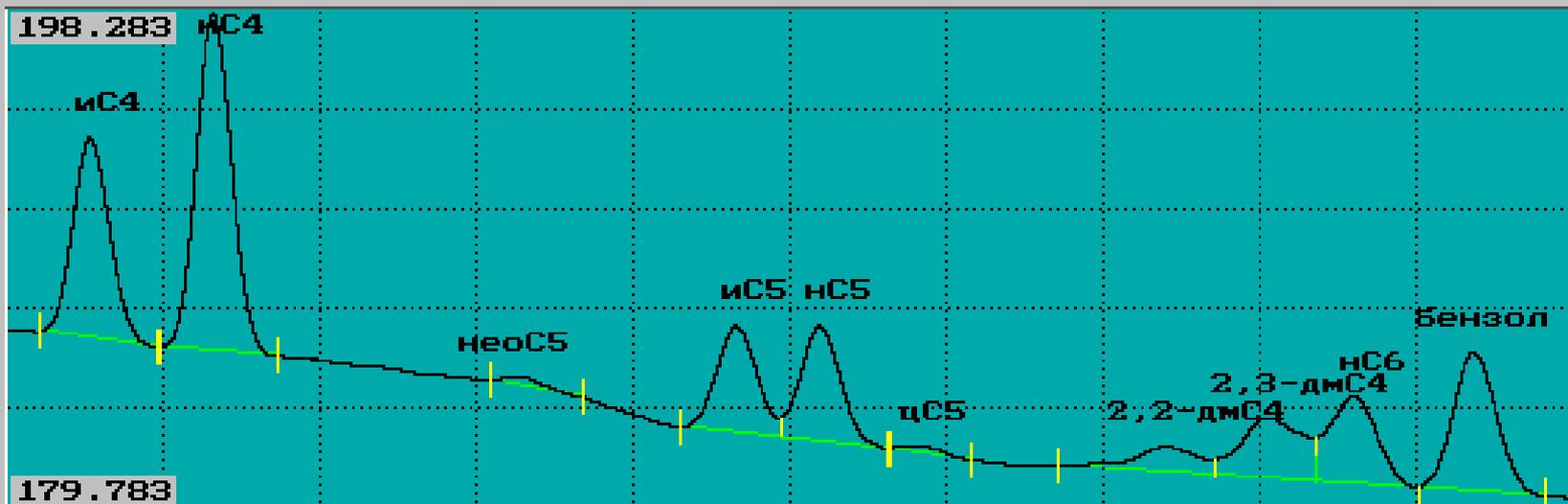


Хроматографы «Кристалл», «Кристаллюкс-4000М»



0.18

9.74



179.783

7.64

18.94

Хроматограмма природного горючего газа