

# **Химический состав газов и газоконденсатов нефтяного происхождения, их классификация**

*Лекция 6*

# ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГАЗОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

| Залежь    | ТУ, %  | <u>Этан, %</u><br>C <sub>2</sub> – C <sub>4</sub> | <u>Пропан, %</u><br>C <sub>2</sub> – C <sub>4</sub> | <u>Бутаны, %</u><br>C <sub>2</sub> – C <sub>4</sub> |
|-----------|--------|---|---|---|
| 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 <sub>2+B</sub> > C <sub>1</sub>                 | C <sub>3</sub> > C <sub>2</sub>                     | C <sub>4</sub> > C <sub>2</sub>                     |

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;

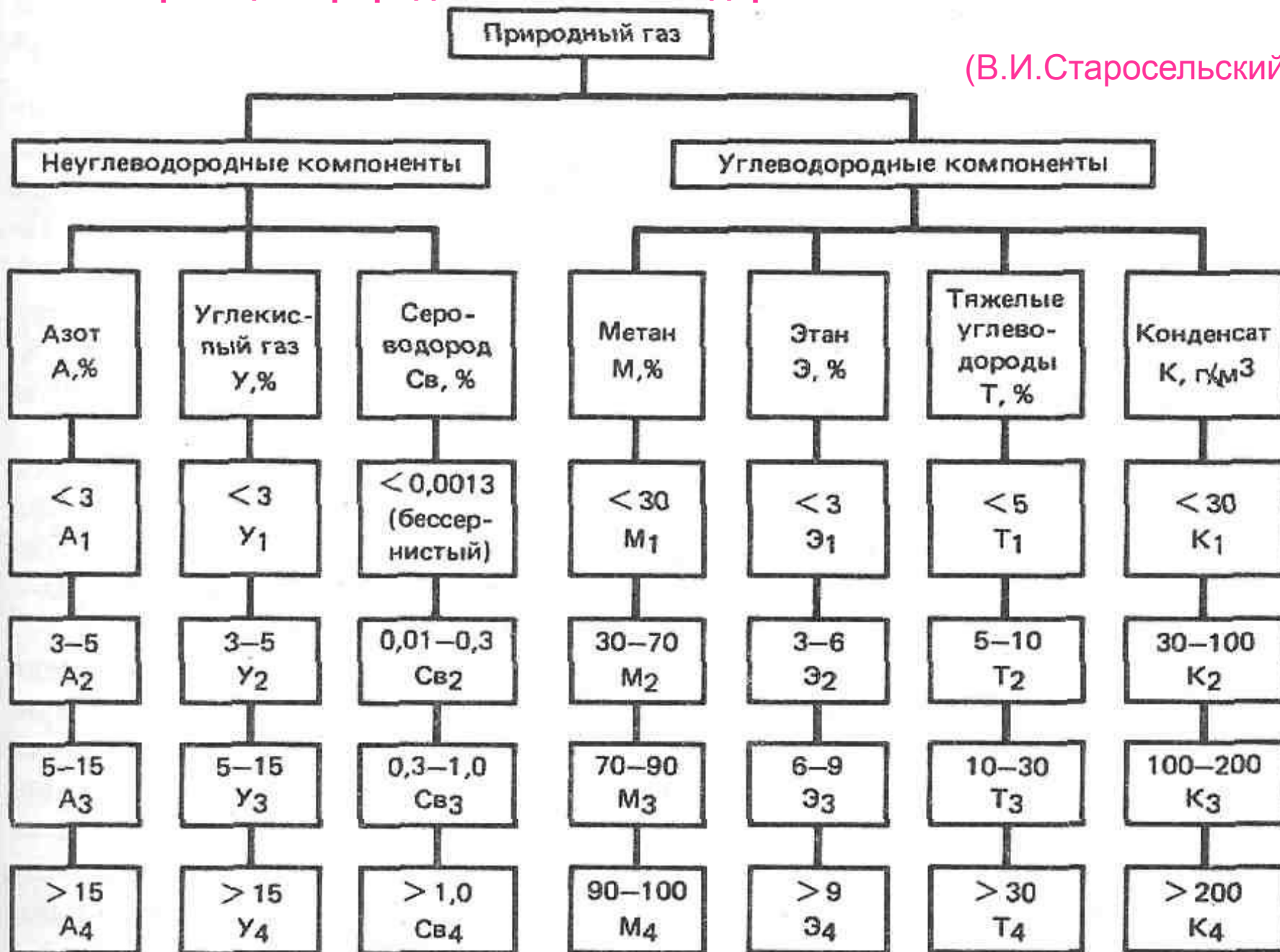
❖ 1 – 3 газ нефтегазоконденсатной залежи;

❖ 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  $\text{CO}_2$  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  $^{40}\text{K}$ . 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/м<sup>3</sup>**, 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/м<sup>3</sup> соответственно, которые не подвергаются специальной сероочистке;

— **сернистые** условно подразделяемые на малосернистые, сернистые и высокосернистые, содержащие сероводород и тиоловую серу более 20 и 36 мг/м<sup>3</sup> 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 <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>           | -                           | 0,2                                      | 0,4        | 1,5            | 2,5                    | 16,0                      | 8,5                      | 5,5           | -                             | -                              |
| CH <sub>4</sub>                            | —                           | 2,5                                      | 4,5        | 12,5           | 6,0                    | 29,3                      | —                        | —             | —                             | —                              |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>              | 1,8                         | 17,0                                     | 21,5       | 20,0           | 8,0                    | 5,0                       | 9,5                      | 24,5          | 21,0                          | 24,5                           |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>              | —                           | 16,0                                     | 32,5       | 26,5           | 11,0                   | 34,4                      | 5,0                      | 12,5          | 27,0                          | 34,0                           |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>              | —                           | 9,0                                      | 4,0        | 12,5           | 22,0                   | 10,5                      | —                        | —             | —                             | —                              |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>              | 42,2                        | 21,5                                     | 15,0       | 11,0           | 12,5                   | 0,2                       | 38,0                     | 32,0          | 41,0                          | 20,5                           |
| C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>              | —                           | —  | —          | —              | —                      | 1,5                       | —                        | —             | —                             | —                              |
| <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>  | —                           | 4,5                                      | 2,2        | 5,0            | 6,0                    | 1,3                       | —                        | —             | —                             | —                              |
| <i>н</i> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>    | —                           | 9,8                                      | 4,4        | 5,0            | 14,0                   | 1,2                       | -                        | —             | —                             | —                              |
| <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 16,0                        | 5,0                                      | 7,0        | 0,7            | 14,0                   | -                         | 19,0                     | 11,0          | 11,0                          | 21,0                           |
| <i>н</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>   | 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 м<sup>3</sup> газа относится к нетрадиционным ресурсам газа на территории Сибири. Это залежи метана в Кузбассе.

# КАМЕННОУГОЛЬНЫЕ ГАЗЫ

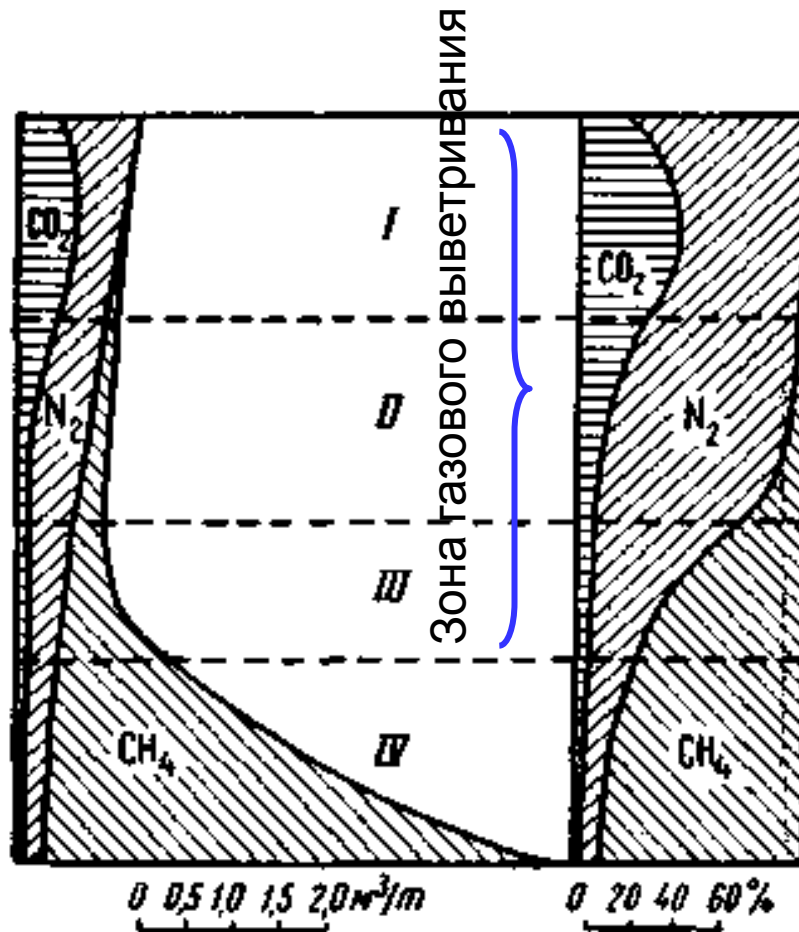
В углях различных марок содержится газ, основным компонентом которого является метан. Происхождение этого газа связано с преобразованием исходного растительного материала и дальнейшим метаморфизмом образующихся углей.

## 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





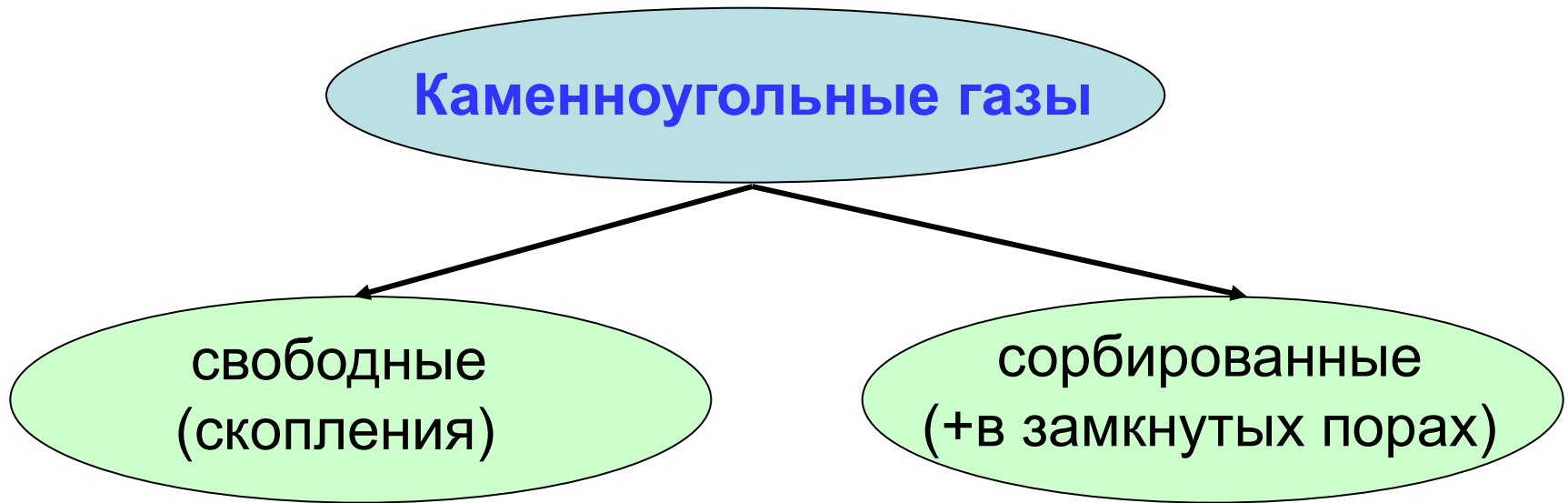
Глубины границ этих зон в разных месторождениях каменного угля неодинаковы и зависят от:

- 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.



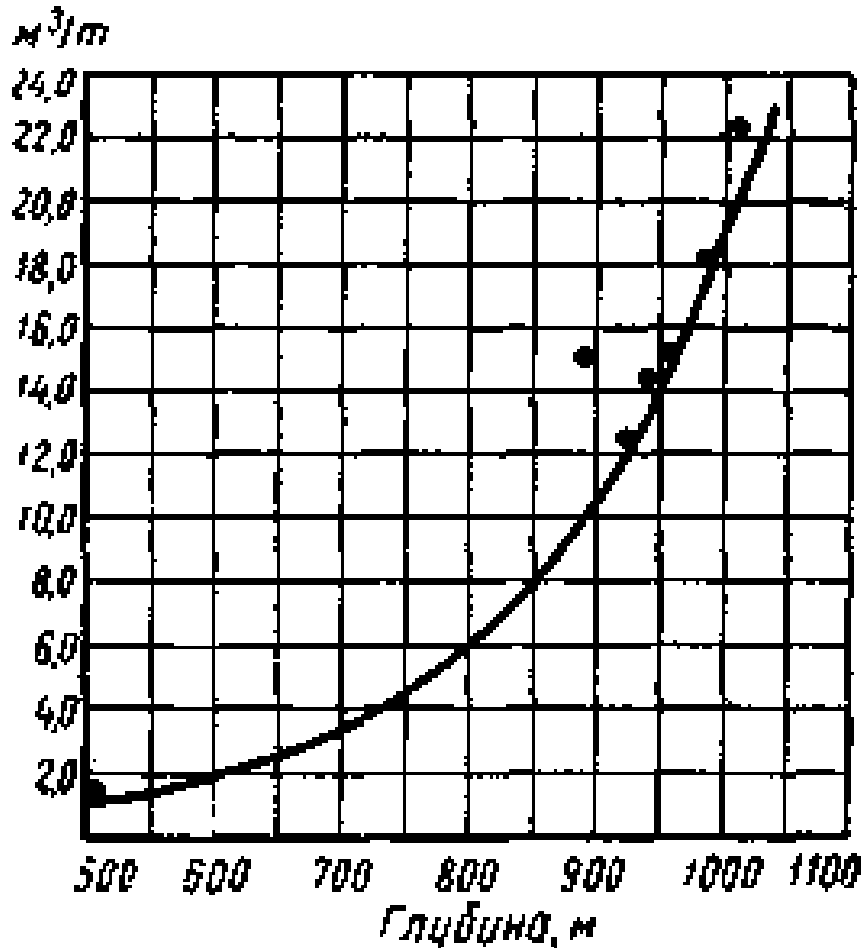
## Состав газов в газовых скоплениях каменноугольных месторождений

| Месторождение     | Глубина вскрытия газовых скоплений, м | CH <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | 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.

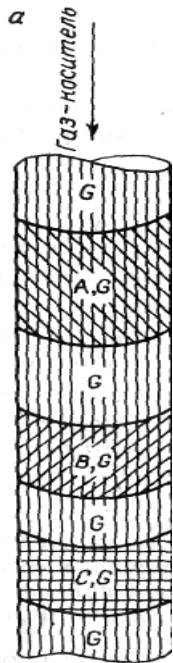
Любую разновидность хроматографии можно определить как динамический метод разделения смеси веществ, основанный на многократно повторяющемся процессе перераспределения компонентов между двумя несмешивающимися фазами, одна из которых является неподвижной, а другая — подвижной:

- **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.



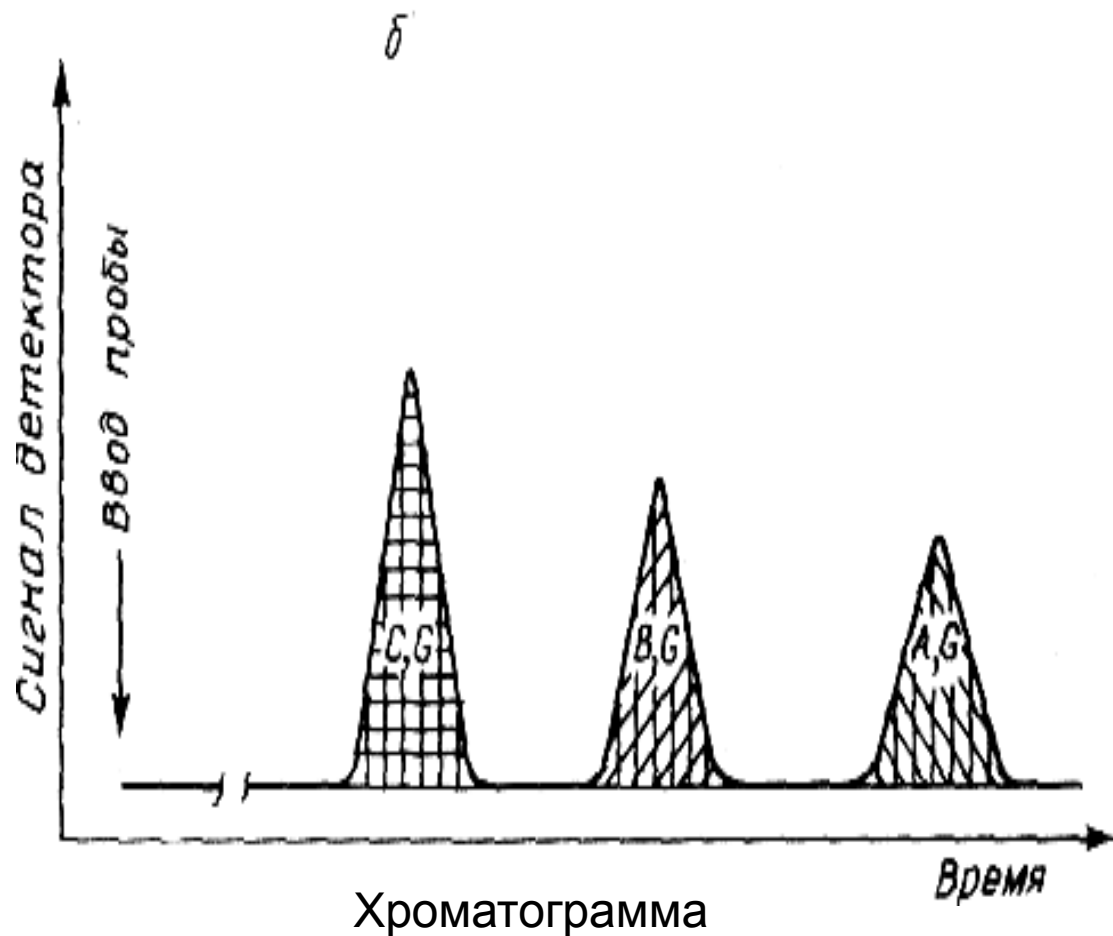
# Принципиальная схема проведения газохроматографического анализа

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.

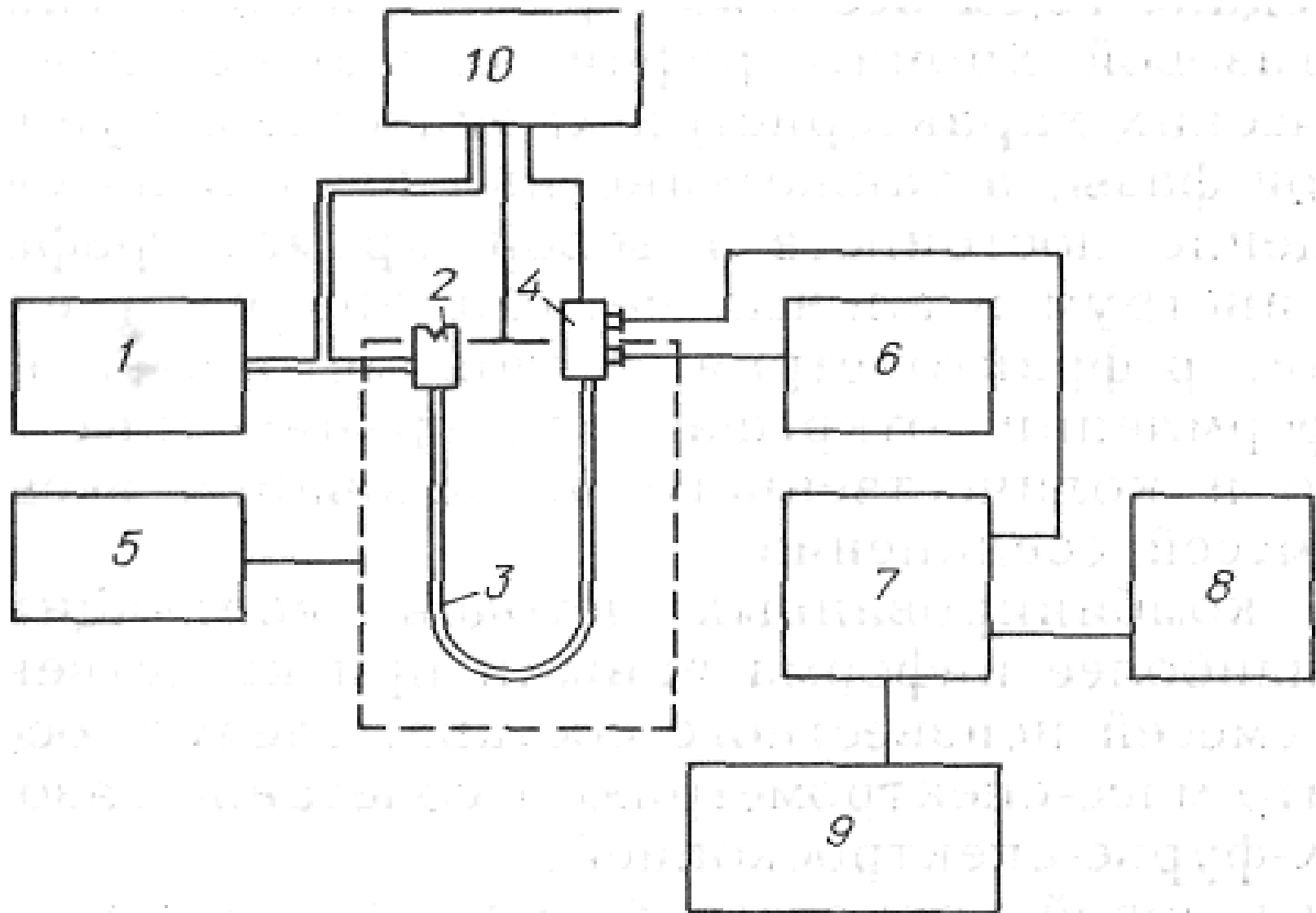
Если на выходе из колонки регистрировать изменение во времени какого-либо физического свойства газового потока, то выходная хроматографическая кривая — *хроматограмма* — запишется в виде ряда пиков.



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

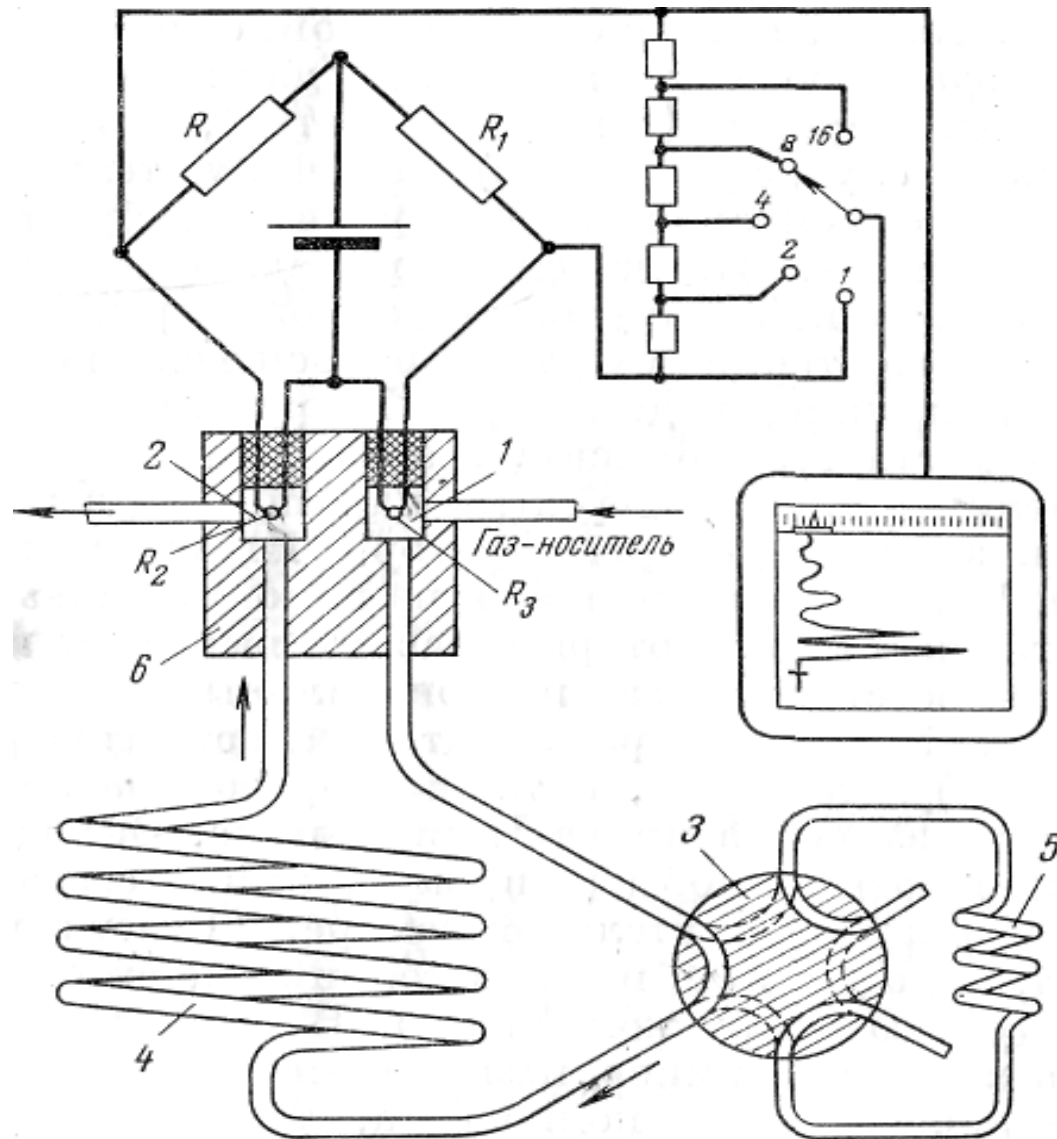


1 - система подготовки газов; 2 - дозирующее устройство; 3 - колонка; 4 - детектор; 5 - терморегулятор; 6 - блок питания детектора; 7 - усилитель; 8 - регистратор; 9 - интегратор или система обработки сигнала детектора; 10 - измерители параметров режима хроматографа (расходов газов, температур, электрического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

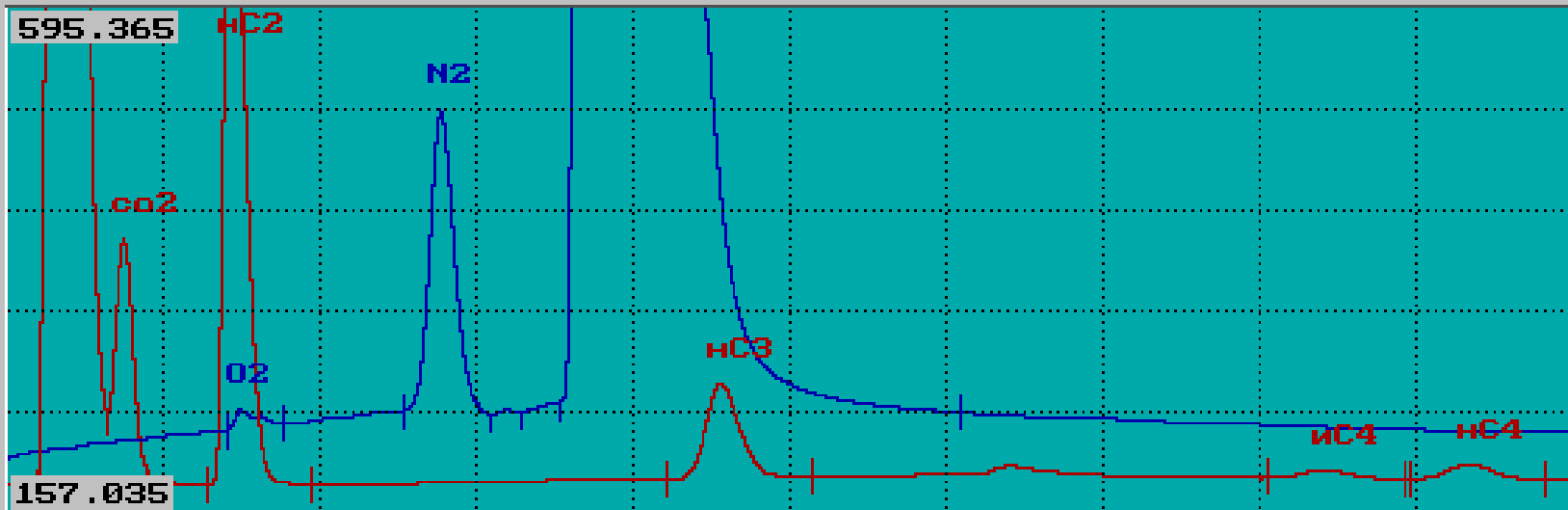
# Принципиальная схема хроматографа с детектором по теплопроводности





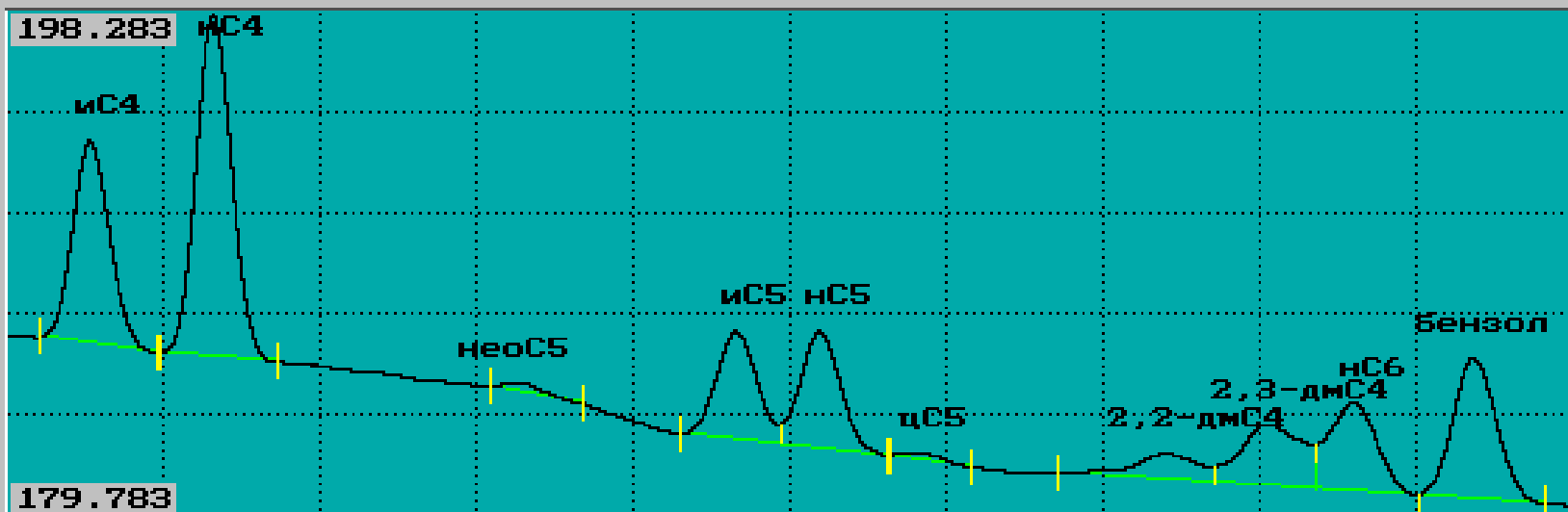
Хроматографы «Кристалл», «Кристаллюкс-4000М»





0.18

9.74



179.783

7.64

18.94

**Хроматограмма природного горючего газа**