

## ЛЕКЦІЯ 3

### ОСНОВНІ СКЛАДОВІ ГАЗОПОДІБНОГО ПАЛИВА

**Природні гази** – це гази, що знаходяться в надрах Землі, а також гази земної атмосфери. Вони частково розчинені у підземних і наземних водах і нафтах, сорбовані вугіллям і деякими глинистими породами. Природні гази виділяються з надр Землі під час вулканічної діяльності тектонічними щілинами, пов'язаними з газоносними пластами, виносяться мінеральними джерелами. Їх можна поділити на гази біохімічні, вулканічні, метаморфічні, повітряного і хімічного походження, гази радіоактивних і термоядерних процесів.

*Біохімічні гази* – продукти життєдіяльності бактерій. Вони виникають при перетвореннях органічних речовин, відновленні сульфатів чи інших мінеральних солей. У результаті таких процесів можуть утворюватися  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ .

*Вулканічні гази* виділяються з надр Землі при виверженнях. Вони розчинені у розплавленій магмі, а також утворюються в процесі дії парів води при високих температурах на речовини магми і контактуючих з магмою порід.

*Метаморфічні гази* утворюються при перетвореннях викопного вугілля та інших гірських порід під дією тепла і тиску; містять  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , різноманітні вуглеводні,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$  та ін.

*Повітряні гази* – гази атмосфери і гази, що знаходяться в надрах Землі. Сухе атмосферне повітря біля поверхні Землі складається з  $\text{N}_2$  (78,09 об. %),  $\text{O}_2$  (20,95 об. %), а також невеликих кількостей  $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ . Важливим джерелом газів атмосфери служать вулканічні виверження, процеси «дихання Землі» (мікрогазові виділення), радіоактивний розпад та ін. Найбільш легкі гази (наприклад гелій) не накопичуються в атмосфері й відходять у світовий простір. Промислова діяльність людини також впливає на склад атмосфери. Гази, що знаходяться у надрах Землі, складаються з  $\text{N}_2$  та інертних газів; вільний кисень у них відсутній.

*Гази хімічного походження* виникають при хімічній взаємодії між газоподібними речовинами, водяними розчинами і гірськими породами як за нормальних умов, так і при підвищених температурах і тисках, що спостерігаються на різних глибинах земної кори. При цьому можуть утворюватися  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $N_2$ , а також  $CH_4$  та інші вуглеводні.

У результаті радіоактивних процесів та термоядерних реакцій утворюються гелій, аргон, ксенон та інші гази.

До природних газів відносяться також горючі гази, що накопичуються в породах-колекторах у вигляді самостійних газових покладів, і горючі гази, розміщені у вугільних пластах.

Походження природних горючих газів обумовлене біохімічним розпадом органічної речовини і подальшим метаморфізмом останнього під впливом геохімічних факторів. Крім того, горючі гази утворюються при взаємодії парів води з карбідами металів, а також  $CO$  і  $H_2$ .

Найбільше значення має природний газ із газоносних пластів – одна з основних горючих копалин, що займає ключові позиції у паливно-енергетичних балансах багатьох держав, важлива сировина для хімічної промисловості. Більше ніж на 90% воно складається з вуглеводнів, головним чином метану  $CH_4$ . Містить і більш важкі вуглеводні – етан, пропан, бутан, а також меркаптани і сірководень (зазвичай ці домішки шкідливі), азот і вуглекислий газ ( вони в принципі некорисні, але й не шкідливі), пари води, корисні домішки гелію та інших інертних газів.

У вкопному природному газі містяться вуглеводні з низькою молекулярною масою. Він має приблизно такий склад (за об'ємом):

80–98% метану; 2–3% його найближчих гомологів – етану, пропану, бутану і невеликої кількості домішок – сірководню, азоту, благородних газів, оксиду вуглецю (IV) і водяної пари. У табл. 8.4 показано приблизний склад газових покладів різних родовищ.

Таблиця 8.4. Склад газових покладів різних родовищ, об. %

Родовище	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>
Шебелинське (Харківська обл.)	92,50	2,78	0,65	0,56	3,51
Дашавське (Львівська обл.)	97,80	0,50	0,20	0,10	1,40
Хрестищенське	93,50	3,30	0,80	0,30	2,00
Котелевське	87,40	5,50	2,40	0,80	3,30
Уренгойське (сеноман.)	98,80	0,07	–	–	1,10

Основним газом самостійних газових покладів і вугільних пластів є метан. У газах, супутніх нафті, крім метану, містяться значні кількості його гомологів.

Теплота згоряння сухого природного газу 33,52–35,61 МДж/м<sup>3</sup> (8000–8500 ккал/м<sup>3</sup>). У табл. 8.5 наведено густину і теплоту згоряння газів, які входять до складу газоподібного палива.

Таблиця 8.5. Характеристика газів, які входять до складу газоподібного палива

Газ	Позначення	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Теплота згоряння	
			МДж/м <sup>3</sup>	ккал/м <sup>3</sup>
Водень	H <sub>2</sub>	0,090	10,80	2579
Азот елементарний	N <sub>2</sub>	1,251	–	–
Азот повітря (з домішкою аргону)	N <sub>2</sub>	1,257	–	–
Кисень	O <sub>2</sub>	1,428	–	–
Оксид вуглецю	CO	1,250	12,65	3018
Вуглекислота	CO <sub>2</sub>	1,964	–	–
Сірчистий газ	SO <sub>2</sub>	2,858	–	–
Сірководень	H <sub>2</sub> S	1,520	23,40	5585
Метан	CH <sub>4</sub>	0,716	35,85	8555
Етан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,342	63,80	15226
Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,967	91,30	21795
Бутан	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2,593	118,74	28338
Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	3,218	146,20	34890
Етилен	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,251	59,10	14107
Пропілен	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,877	86,07	20541
Бутилен	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2,503	113,60	27111
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,485	141,50	33528

За способом видобутку природні горючі гази поділяються на власне природні гази, що видобуваються із суто газових родовищ, які практично не містять нафти; супутні гази, котрі розчинені у нафті та добуваються разом з нею, і гази газоконденсатних родовищ, що знаходяться в пластах під тиском і містять (у результаті так званого «зворотного» випаровування) керосинові, а іноді й солярові фракції нафти. Власне природні гази і гази газоконденсатних родовищ виходять на поверхню Землі під значним тиском (50–100 ат); супутні гази виділяються з нафти у сепараторах під невеликим надлишковим тиском або при розрідженні. Природні та супутні гази складаються загалом з алканів, незначної кількості цикланів і ароматичних вуглеводнів, невеликих кількостей азоту і аргону, а також містять сліди гелію і водню. Крім того, іноді в газах містяться  $H_2S$ , меркаптани і  $CO_2$ . За складом природні горючі гази іноді поділяють на сухі та жирні. До жирних відносяться гази, що містять 50–100 (і більше) г/м<sup>3</sup> вуглеводнів від  $C_3$  і вище. Власне природні гази зазвичай відносяться до сухих газів, супутні та газоконденсатні – до жирних.

Майже всі природні горючі гази зовсім не мають запаху або мають вельми слабкий запах, за яким їх складно розпізнати. Внаслідок цього важко своєчасно виявити присутність газу в приміщеннях і вжити заходів щодо запобігання його накопиченню, уникнувши пожеж, вибухів і отруєнь.

Для того, щоб можна було своєчасно виявити газ, який не має власного специфічного запаху, йому штучно додають запаху, тобто одоризують. Речовини, використовувані для штучної одоризації газу, називаються одорантами, а апарати, в яких відбувається одоризація, – одоризаторами.

Уживані для одоризації газу речовини повинні відповідати ряду вимог, основні з яких наступні:

- запах одоранта має бути різким і специфічним, тобто відрізнятися від інших запахів житлових та інших приміщень;

- одоранти і продукти їх згоряння мають бути фізіологічно нешкідливими і не впливати на газопроводи, прилади та обстановку приміщень;

- одорант має бути недефіцитним.

Як одоранти найбільшого поширення набули органічні сірчисті сполуки (меркаптани, сульфіді і дисульфіді). Вони вживаються як у вигляді індивідуальних хімічних речовин (наприклад етилмеркаптан), так і у вигляді технічних промислових продуктів, що містять вказані сірчисті органічні сполуки (колодорант, пенталарм, каптан та ін.).

Норма питомої витрати вживаного одоранту залежить як від його природи, так і від складу і властивостей газу, який одоризують, а також від кліматичних умов.

Характерною особливістю складу нафтових супутніх газів є наявність в них, окрім метану, також етану, пропану, бутанів і пари більш важких вуглеводнів. У багатьох з них присутні сірководень і негорючі компоненти: азот, вуглекислий газ, а також рідкісні гази—He, Ar. Останні містяться в кількостях, що дуже рідко становлять промисловий інтерес. У газах родовищ Апшеронського півострова, грозненських, сахалінських, Небіт-дагу їх близько 10<sup>-3</sup>%. Значні кількості He містяться в нафтових супутніх газах деяких родовищ США: Харлей (штат Юта) – 7,16%; Клітсайд (штат Техас) – до 2%.

Нафта і газ скупчуються в таких ділянках земної кори («пастках»), де фізичні та геологічні умови сприяють їх тривалому збереженню.

Будь-який газ має здатність у тій чи іншій мірі розчинитися в рідині. На кількість розчиненого газу впливають його властивості, природа рідини і зовнішні умови (тиск, температура).

Вуглеводневі гази, що утворилися одночасно з нафтою і залягають разом з нею, знаходяться в розчиненому вигляді, утворюючи нафтогазові пласти. Оскільки температура в покладах нафти змінюється мало, то кількість розчинених у нафті газів залежить головним чином від їх властивостей і тиску в пласті.

Розчинність газоподібних вуглеводнів у нафті підвищується зі збільшенням молекулярної маси газу. Різна розчинність вуглеводневих газів приводить до того, що в природних умовах, коли нафта і газ містяться в одному підземному резервуарі, гази об'єднуються за рахунок майже повного розчинення в нафті при високому тиску більш важких вуглеводнів. Тому в підземному резервуарі, в якому

нафта залягає разом з газом, частина вуглеводневих газів (більш важких) знаходиться в розчиненому вигляді, а частина (головним чином легша: метан, етан) розташовуватиметься над нафтою, утворюючи так звану газову шапку. При розкритті пласта шляхом буріння свердловини спочатку почне фонтанувати газ газової шапки, а потім вже внаслідок зниження тиску виділятиметься газ із розчину (нафти). Спочатку з'являться гази, що мають найменшу розчинність, а при значному зниженні тиску почнуть виділятися гази з максимальною розчинністю.

Деяка частина цих газів виділяється з нафти тільки після виходу її на поверхню. Газова шапка є складовою частиною нафтового покладу, який експлуатується з урахуванням максимального використання пластової енергії газу (його тиску) для фонтанного видобування нафти. Іншими словами, газові шапки газонафтових родовищ не є самостійними об'єктами видобування газу.

Кількість газу в кубічних метрах, яка припадає на 1 т нафти, що видобувається, називають *газовим чинником*. Газовий чинник для різних родовищ неоднаковий і залежить від природи родовища, режиму його експлуатації і може змінюватися від 1–2 м<sup>3</sup> до декількох тисяч м<sup>3</sup> на тону нафти, що здобувається. Зазвичай газу міститься 200–400 м<sup>3</sup> в 1 т нафти. Склад нафтових супутніх газів залежить від природи нафти, в якій вони розміщені, а також від прийнятої схеми відділення газу від нафти при виході їх зі свердловини. Склад супутніх газів деяких нафтогазових родовищ показано в табл. 8.6.

Склад нафтових супутніх газів, що виділяються з нафти в процесі її видобутку, значно відрізняється від складу вільних газів, що видобуваються з газоносних пластів того ж родовища. Впливом розчинності важких вуглеводнів можуть бути пояснені часто спостережувані розбіжності у складі зразків газів, що отримуються з однієї і тієї ж нафтової свердловини. Склад газів сильно залежить від умов відбору проби, тиску, під яким знаходиться газ в свердловині, співвідношення в пробі вільного газу з покладу і газу, що виділився з нафти при її підйомі в свердловині. У зв'язку з цим вміст і склад важких вуглеводнів у газах, відібраних на одній і тій же площі, показують значні коливання. Це відноситься і до таких добре розчинних газів, як H<sub>2</sub>S і CO<sub>2</sub>.

Більша частина нафтових супутніх газів відноситься до так званих «жирних» газів, що містять, окрім метану, важкі вуглеводні (пропан, бутан і т. д.) в кількості 50 г/м<sup>3</sup> і вище. Гази, що складаються переважно з метану і містять до 50 г/м<sup>3</sup> важких вуглеводнів, називають «сухими», або «пісними». Це головним

чином газу суто газових родовищ; вміст метану в них може складати 90–98%. При переробці жирні газу перш за все піддаються так званому «відбензинюванню» (видаленню бензину), в результаті якого з них виділяються вуглеводні, що входять до складу бензину. Отриманий в ході такого процесу бензин називається газовим. Після відбензинювання нафтові супутні газу складаються переважно з метану, а також невеликих кількостей етану, пропану і бутану.

Нафтові супутні газу використовують як паливо і хімічну сировину. Енергетичне використання нафтових супутніх газів пов'язане з їх високою теплотворною здатністю, яка коливається від 9300 до 14000 ккал на 1 м<sup>3</sup> вуглеводневої частини газу. При електрокрекінгу з метану утворюється ацетилен; при конверсії метану перегрітою водяною парою або СО<sub>2</sub> у присутності каталізаторів – суміш СО і Н<sub>2</sub>, що застосовується в багатьох органічних синтезах. Етан і пропан нафтових супутніх газів можуть служити джерелом отримання ацетилену, бутилену, ацетальдегіду, інших кисневмісних з'єднань. Бутан може бути використаний для отримання дивінілу, бутілових спиртів, метилетилкетона та інших сполук.

*Газу нафтопереробки* – газу, що виділяються при перегонці нафти або утворюються при крекінгу, піролізу, коксуванні, деструктивній гідрогенезації та інших процесах її переробки.

При перегонці нафти склад вуглеводнів не змінюється, відбувається лише процес термічного розділення її на окремі фракції: бензинову, газову, газойлеву і т.ін. Співвідношення різних вуглеводнів в газах прямої перегонки нафти суттєво залежить від природи взятої сировини.

Газу нафтопереробки містять від 12 до 51% неграничних вуглеводнів. У газах рідкофазного крекінгу вміст метану знижується до 40–50%, в газах парофазного крекінгу – до 30% і в газах каталітичного крекінгу – до 10%. Газу каталітичного і термічного рідкофазного крекінгу за загальним вмістом граничних вуглеводнів близькі між собою, але різко відрізняються за складом компонентів. Кількість неграничних газів цих двох процесів практично однакова, за складом компонентів вони близькі.

*Газу вугільних пластів* добуваються при розробці вугільних родовищ з метою запобігання їх виділенню в гірничі виробки.

В останні роки стає все більш очевидною об'єктивна необхідність добування і використання метану вугільних родовищ як енергоносія для промислових і комунальних потреб.

Основними джерелами виробництва зріджених вуглеводневих газів є супутні гази, гази стабілізації нафти, жирні природні гази газоконденсатних родовищ і гази нафтопереробки.

Кількість зріджених газів, отриманих з однієї тонни нафти, залежить від технологічної схеми нафтопереробки.

У практиці зрідженими вуглеводневими газами називають вуглеводні, які в чистому вигляді або у вигляді сумішей при невеликому підвищенні тиску і температури навколишнього середовища переходять в рідкий стан. До таких вуглеводнів відносяться пропан  $C_3H_8$ , бутан  $C_4H_{10}$  (ізобутан і н-бутан), пропілен  $C_3H_6$ , бутилен  $C_4H_8$ . Іноді гази називають «рідкими».

Пропан  $CH_3CH_2CH_3$  – це безбарвний, горючий, такий, що не має запаху, газ з молекулярною вагою 44,068. Температура плавлення пропану складає  $-187,69^\circ C$ , температура кипіння –  $(-42,07^\circ C)$ , температура займання –  $465^\circ C$ ; межі вибуховості в суміші з повітрям 2,1–9,5 об. %, теплота згоряння газу до рідкої води і  $CO_2$  – 120,34 ккал/кг ( $25^\circ C$ );  $\Delta H^\circ_{293}$  – 24,820 ккал/моль ( $25^\circ C$ ), теплоємність  $C_{p0}$  – 17,57 кал/град·моль. Пропан міститься в природних газах, в супутніх газах нафтовидобутку і нафтопереробки, наприклад в газах каталітичного крекінгу, в коксових газах, газах синтезу вуглеводнів із  $CO$  і  $H_2$  по Фішеру – Тропшу. З промислових газів пропан виділяють ректифікацією під тиском, низькотемпературною абсорбцією в розчинниках під тиском, адсорбцією активним вугіллям, молекулярними ситами.

Пропан знайшов застосування як розчинник для депарафінації і деасфальтування нафтопродуктів, в процесах полімеризації вінілових ефірів і для екстракції жирів. Пропан застосовують також для отримання сажі; спільно з киснем – для різки металу. У суміші з бутаном в балонах пропан широко використовується як побутовий газ і як бездимне пальне для автомобілів.

Бутани – газоподібні насичені вуглеводні  $C_4H_{10}$ , без кольору і запаху, молекулярна вага 58,52. Відомо 2 ізомери: н-бутан  $CH_3(CH_2)CH_3$  та ізобутан  $(CH_3)_2CHCH_3$ . Бутани містяться в нафтових газах, у природному газі та газах нафтопереробки. Температура плавлення н-бутану –  $(-138,4^\circ C)$ , а ізобутану –  $(-159,6^\circ C)$ . Теплота випаровування н-бутану – 5035 ккал/моль ( $25^\circ C$ ), а теплота згоряння – 635,05 ккал/моль ( $p = const, 25^\circ C$ ).

Останнім часом стали зріджувати метан, етан та етилен. Їх зріджування, зберігання і транспортування здійснюються зазвичай під тиском, близьким до атмосферного, але при низьких температурах (від  $-161$  до  $-90^\circ C$ ).



Перехід зріджених вуглеводневих газів у газоподібний або рідкий стан залежить від тиску, температури, об'єму і складу. Зріджений пропан може бути використаний в температурному інтервалі від  $-35$  до  $+45^{\circ}\text{C}$ , а бутан в умовах з природним випаровуванням не може застосовуватися при температурі нижче  $0^{\circ}\text{C}$ .

При роботі зі зрідженими газами необхідно враховувати наступне:

- пари зрідженого газу важчі за повітря;
- суміш пари зріджених вуглеводневих газів з повітрям вибухонебезпечна. Межі вибуховості для пропану: нижній – 2%, верхній – 9,5%, для бутану: нижній – 1,8% і верхній – 8,5%. Якщо вміст пари пропану або бутану в повітрі вищий за верхню межу, то при піднесенні відкритого полум'я газоповітряна суміш спалахує, газ згоряє і, підходячи до верхньої межі, вибухає;

- при зберіганні зріджених вуглеводневих газів у відкритих посудинах газ випаровується, утворюючи з повітрям вибухонебезпечну суміш навіть за умови, що температура повітря дещо нижча за температуру кипіння рідини;

- водяна пара в газоповітряній суміші знижує можливість її запалення;
- тиск насиченої пари зрідженого газу значно вищий за тиск пари бензину;
- за умови відбору пари зрідженого газу з ємності температура знижується, зменшується також тиск пари в ній; прискорений відбір рідини не знижує тиск в ємності;

- при підвищенні зовнішньої температури рідина значно розширюється, тому ємності сховищ, балонів не слід заповнювати повністю. Необхідно обов'язково контролювати, щоб ступінь наповнення не перевищив норму;

- при контакті із зрідженими газами під час їх відкачування або закачування в посудини внаслідок прискореної абсорбції тепла рідиною при її випаровуванні можливе обмороження рук або інших частин тіла.

Швидке зростання виробництва і споживання зріджених газів обумовлене їх властивостями. При порівняно невеликому тиску вони переходять в рідкий стан, що обумовлює економічність їх транспортування. Їх можна транспортувати в залізничних і автоцистернах, у танкерах, у балонах. При великих об'ємах перевезення іноді виявляється вигідніше транспортувати їх трубопроводами. У рідкому стані пропан зменшує свій об'єм в 290 разів, бутан – в 222 рази. Висока ефективність згоряння зріджених газів визначається теплотою згоряння компонентів (вища теплота згоряння пропану –  $100$  МДж/м<sup>3</sup>, бутану –  $134$  МДж/м<sup>3</sup>) і чистотою полум'я згоряння. У порівнянні з природним газом зріджені гази мають теплоту згоряння майже в 3 рази більшу, а в порівнянні зі штучним

газом – в 6 разів більшу. ККД побутових приладів, що працюють на зрідженому газі, значно вище, ніж ККД приладів, що працюють на твердому і рідкому паливі. Відсутність сірки в зріджених газах зумовлює різке зниження вмісту шкідливих домішок в повітрі при згорянні газу і покращує умови праці обслуговуючого персоналу.

На сьогодні газ є одним з основних видів палива і хімічної сировини для низки найважливіших галузей промисловості. Застосування газу приводить до поліпшення якості продукції, що випускається, зростання продуктивності праці, зниження собівартості, підвищення культури виробництва, полегшення умов праці. Великі вигоди і зручності від використання газу на побутові потреби отримує населення. За останні роки різко збільшилося застосування зріджених вуглеводневих газів для опалювання побутових і комунальних приміщень, сушки, різки і зварювання металів, як палива для двигунів внутрішнього згорання, автомобілів, тракторів, автонавантажувачів і легкових автомашин. Величезне значення має використання газів у сільському господарстві для сушки зерна, тютюну, трави і ін.