

## HYDRÁTY PLYNNÝCH PALIV S OBSAHEM CO<sub>2</sub>

Tomáš Hlinčík, Daniel Tenkrát

VŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28, Praha 6  
tel.: 220 444 073, tomas.hlincik@vscht.cz

*Hydráty methanu (zemního plynu) jsou fenomén, který byl donedávna spojován pouze v souvislosti s přepravou zemního plynu vysokotlakými plynovody z nalezišť do míst spotřeby či případnou těžbou hydrátových ložisek. S rozvojem bioplynových a biomethanových technologií se problematika nebezpečné tvorby hydrátů přesouvá i do oblasti transportu alternativních plyných paliv, jakými právě bioplyn a biomethan jsou. Příspěvek představuje vliv přítomnosti CO<sub>2</sub> právě na rovnováhu tvorby hydrátů u systémů methan-voda-oxid uhličitý a s tím spojená potenciální rizika.*

Došlo: 7. 6. 2011, přijato: 11. 7. 2011

### 1. Úvod

Výroba a využití bioplynu začíná v posledních letech nejen v Evropě, ale i v České republice, nebývalý rozmach. Využití bioplynu jako paliva pro kogenerační jednotky je nejdéle používané a po technologické stránce nejjednodušší řešení. Avšak z energetického hlediska nebývá příliš efektivní a to především díky omezeným možnostem využití vznikajícího tepla v místě jeho produkce (on site). Cestou pro maximalizaci využití energetického obsahu bioplynu je vyčištění (upgrading) na kvalitu zemního plynu a jeho vtlačení do plynárenských sítí (hlavní směr využití např. v Německu), jeho využití pro pohon vozidel (CNG), tak jak se děje např. ve Švédsku, nebo jeho úprava a transport v tlakových nádobách [1].

Tento příspěvek má za cíl přinést další pohled na rizika tvorby hydrátů v systémech, kde plyná paliva obsahují vyšší podíly oxidu uhličitého (jako v případě bioplynu).

Tvorba hydrátů je známa už od roku 1811, kdy sir Humprey Davy napsal první dokument o hydrátech [2]. Rozvoj plynárenství ve 20. století přispěl k podrobnému studiu hydrátů, které mohou způsobit poškození na potrubních systémech a armaturách.

### 2. Hydráty

Hydráty jsou pevné krystalické látky, které vznikají při kontaktu kapalné vody s malými hydrofobními molekulami plynu, jako jsou například methan, ethan, sulfan nebo oxid uhličitý za specifického tlaku a teploty. Pevné hydráty se běžně vyskytují v přírodě ve dvou typech:

1) v regionech, kde je trvale zmrzlá půda a převládá teplota pod bodem mrazu,

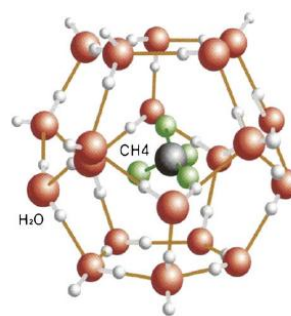
2) pod mořským dnem v hloubkách okolo 500m, kde převládají vysoké tlaky. Objem plynu v těchto lokalitách je odhadován na 10<sup>15</sup> m<sup>3</sup> zemního plynu [3]. Tento plyn by mohl v budoucnu představovat zdroj energie.

V průmyslu mohou hydráty způsobovat vážné provozní problémy, například ucpání či poškození potrubí. V potrubí či tlakových nádobách hydráty vznikají za

specifických podmínek, nízké teplotě, vysokému tlaku a třetí nezbytnou podmínkou je přítomnost kapalné vody v systému. Vznik a růst hydrátů je kromě množství vody determinován také přítomností úsad a nečistot, které zvyšují možnost vzniku hydrátů. Kritickým místem, kde mohou hydráty vznikat, je škrcení (redukce tlaku) plynu, kde v důsledku Joule – Thomsonova efektu při expanzi plynu dochází ke snížení teploty.

V případě bioplynu se tvoří hydráty za jiných podmínek než je tomu v případě zemního plynu. To je důsledkem přítomnosti oxidu uhličitého, který se v bioplynu (nebo biomethanu) vyskytuje v různém množství. Oxid uhličitý vytváří s vodou hydráty za vyšších teplot a nižších tlaků než je tomu zemního plynu.

Hydráty plynu se skládají z molekul vody a molekul plynu (viz obrázek 1). Mřížka hydrátů je tvořena vodíkovými vazbami (z molekul vody) do podoby komůrek (kavit), které jsou stabilizovány začleněním malých molekul plynů.



Obr. 1 Hydrát methanu [4]

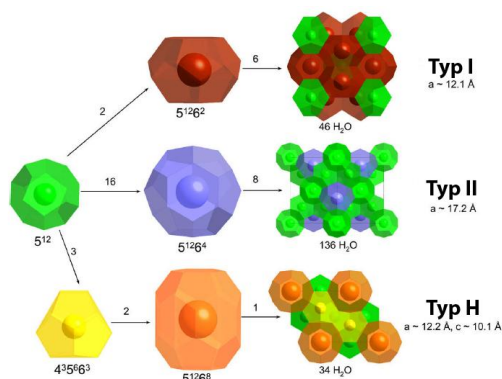
Hydráty plynu vytvářejí tři krystalové struktury (viz obrázek 2), krychlovou strukturu I (sI), krychlovou strukturu II (sII) nebo hexanogální strukturu (sH). Struktura H je méně běžná.

Nejjednodušší struktura je sI, která se skládá ze 46 molekul vody. Struktura sI je tvořena dvěma malými sférickými kavitami s dvanácti pentagonálními stěnami

(5<sup>12</sup>), dále šesti velkými kavitami se dvěma hexanogálními stěnami a dvanácti pentagonálními stěnami (5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>). Je obsazována metanem, oxidem uhličitým a sulfanem v případě malých kavit. V případě velkých kavit je obsazována ethanem.

Struktura sII se skládá ze 136 molekul vody. Je tvořena šestnácti malými kavitami s dvanácti pentagonálními stěnami (5<sup>12</sup>), dále osmi velkými kavitami s dvanácti pentagonálními a čtyřmi hexanogálními stěnami (5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>). Všechny jsou umístěny ve sférickém modelu. Je obsazována dusíkem, který obsazuje jak malé, tak i velké kavity. Dále je obsazována propanem a isobutanem. Tyto molekuly tvoří pouze velké kavity.

Typ H je tvořen 34 molekulami vody. Je tvořen malými komůrkami, ale jsou známy i příklady, kdy je Typ H tvořen velkými komůrkami. Typ H vytváří hydráty 2-methylbutanu, 2,2-dimethylbutanu, methylcyklohexanu, cyklohexanu [6].



Obr. 2 Různé struktury hydrátů [5]

### 3. Podmínky tvorby hydrátů

Mezi tři základní podmínky vzniku hydrátů patří:

1. Správná kombinace teploty a tlaku – tvorba hydrátů je podporována při nízkých teplotách a vysokých tlacích.

2. Plyny tvořící s molekulami vody hydráty – mezi ně řadíme už zmíněné plyny jako je methan, ethan, oxid uhličitý a jiné.

3. Přítomnost kapalné vody v systému.

Další vlivy podporující tvorbu hydrátů jsou:

1. Turbulence

- Vysoké rychlosti – tvorba hydrátů je podporována v místech, kde je průtok vysoký. K tomu může docházet v místech škrcení plynu. Zvýšení rychlosti plynu je způsobeno prouděním skrz zmenšený prostor na ventilu. Zde je obvyklý pokles teploty v důsledku Joule – Thomsonova efektu.

- Míchání plynů – hydráty plynu se mohou tvořit v důsledku míchání plynu v potrubí nebo při uskladňování.

2. Místa tvorby

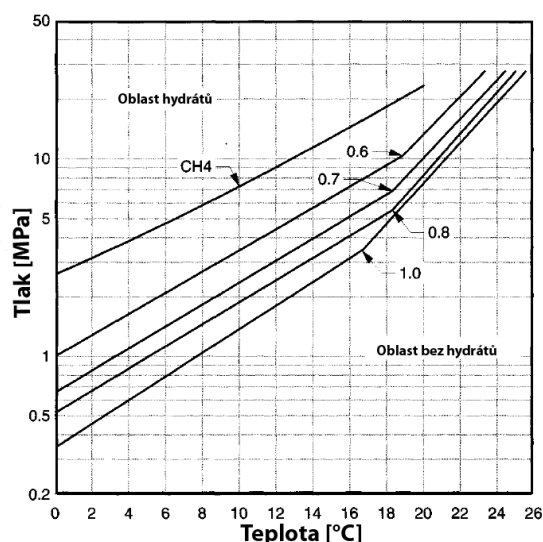
- Je místo, ve kterém je podporován fázový přechod a kde dochází k tvorbě pevné fáze (z kapalné). Místa tvorby hydrátů se mohou vyskytovat ve vadách v potrubí, svárech, v ohybech, ventilech, atd. Dobrá místa tvor-

by hydrátů jsou tam, kde se nachází úsady, nečistoty jako jsou bahno, písek [6].

### 4. Výpočtové metody tvorby hydrátů

Výpočtové metody se obecně dělí na metody využívající složitější algoritmy vycházející z fázové rovnováhy (chemických potenciálů) a jednodušší metody vycházející z třífázové rovnováhy (kapalná voda – hydrát – vodní pára).

Metod pro stanovení počátku tvorby hydrátů je mnoho. V tomto příspěvku se budeme věnovat pouze těm nejzákladnějším. Mezi nejjednodušší metodu patří stanovení na základě hutnoty plynu. Výhodou této metody je její jednoduchost zahrnující pouze graf. V grafu (obrázek 3.) je vynesena závislost tlaku na teplotě. Jako třetí parametr je hutnota plynu. Tu lze spočítat snadno na základě složení plynu. Nevýhodou této metody je její nepřesnost oproti experimentálním výsledkům.

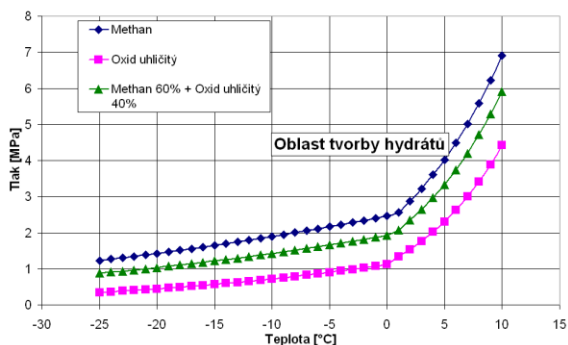


Obr. 3 Graf hutnoty plynu pro predikci hydrátů [6]

Další metodou je sestavení rovnováhy na základě fázových diagramů pro vodu – uhlovodík a CO<sub>2</sub>. Tyto diagramy se značně liší od normálních fázových diagramů uhlovodíků hlavně kvůli spojení vodíkových a uhlovodíkových vazeb. Tato metoda je založena na rovnici:

$$P = \exp\left(a + \frac{b}{T}\right), \quad (1)$$

kde  $P$  je absolutní tlak [kPa],  $T$  je teplota [K],  $a$  a  $b$  jsou konstanty. Na obrázku 4 je zobrazen fázový diagram jednotlivých plynů. Tato metoda poskytuje přijatelné výsledky pro čisté plyny. Pro směsi se však již od reálných hodnot značně liší. Z uvedených rovnováh je patrné, že přítomnost CO<sub>2</sub> v uhlovodíkovém plynu (methanu) posouvá rovnováhu tvorby hydrátů k vyšším teplotám a nižším tlakům [7].



Obr. 4 Rovnováhy tvorby hydrátů pro CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> a jejich směs

Další výpočtovou metodou je metoda distribučního koeficientu, někdy označovaná jako metoda *K*-faktoru. Tato metoda navržená Carsonem a Katzem je založena na distribuci jednotlivých složek plynu mezi hydrát a plynou fází. [7] Tento poměr je definován jako:

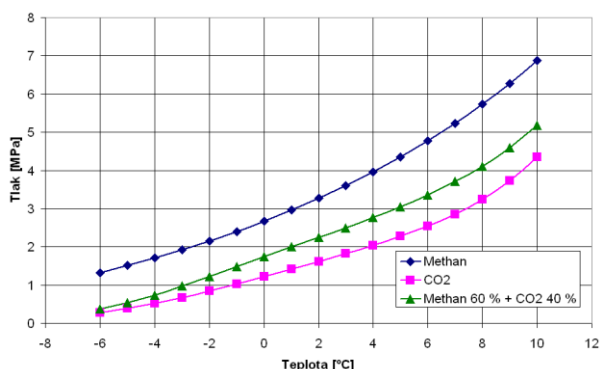
$$K_i = \frac{y_i}{s_i}, \quad (2)$$

kde  $y_i$  a  $s_i$  jsou molární zlomky v plyné fázi, resp. v pevné fázi (hydrát). Bod formování hydrátů potom musí splňovat podmínku:

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_i} = 1. \quad (3)$$

Hodnota distribučního koeficientu se získá pomocí 18-ti parametrové rovnice. Rovnice zahrnuje danou teplotu a tlak.

Pomocí této metody byly vypočteny třífázové rovnováhy (kapalina – hydrát – plyn) pro methan, oxid uhličitý a pro směs methan (60 % mol.), oxid uhličitý (40 % mol.), které demonstrují značný vliv přídavku CO<sub>2</sub> na rovnováhu vzniku hydrátů (viz obrázek 5). Tato metoda vykazuje odchylky teploty od experimentálních měření maximálně do 5 %. Pro potřeby chemicko – inženýrské praxe je dostačující.



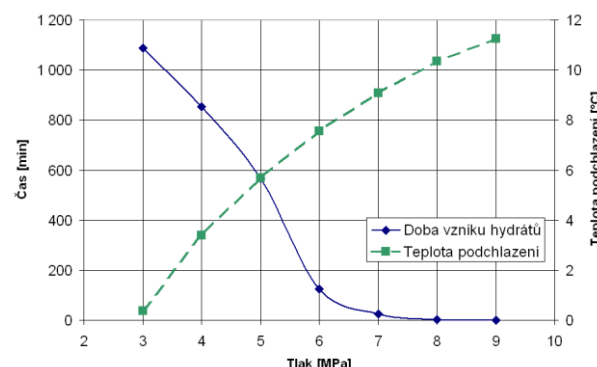
Obr. 5 Rovnovážná křivka tvorby hydrátů

Velmi důležitou charakteristikou je i doba potřebná pro vznik vlastního hydrátu. Rychlost tvorby hydrátů je výrazně ovlivněna teplotou a tlakem. Zatímco doba potřebná k tvorbě hydrátů za podmínek blízkých rovno-

váze může být značně dlouhá a může dosahovat i 24 hodin, potom při snižování teploty nebo zvyšování tlaku dochází k významnému zrychlení jejich tvorby. Důležitým kritériem pro stanovení rychlosti tvorby je pak tzv. teplota podchlazení ( $T_{subc}$ ), která je definována jako rozdíl aktuální teploty a rovnovážné teploty tvorby hydrátů za daného tlaku. Při znalosti rovnovážné teploty (obrázek 5) je pak podle teploty podchlazení možno za použití empirické rovnice vypočítat rychlost tvorby hydrátu. Pro methan je možno využít následující vztah [8]:

$$t(\text{min}) = -157.226 \times \Delta T_{subc} + 1241.511 \quad (4)$$

Vliv velikosti  $T_{subc}$  na rychlost tvorby hydrátů ilustruje graf na obrázku 6, kde jsou uvedeny časy tvorby hydrátů za teploty 274 K a různých tlaků v porovnání s aktuální hodnotou  $T_{subc}$ .



Obr. 6 Závislost rychlosti tvorby hydrátů na tlaku při teplotě 1 °C

## 5. Závěr

Základní podmínkou tvorby hydrátů je přítomnost kapalné vody v systému a dostatečně vysokého tlaku a nízké teploty (při vysokých tlacích vznikají hydráty při teplotách vysoko nad bodem mrazu!). S tvorbou hydrátů, a s tím spojenými problémy, se doposud setkávali především provozovatelé tranzitních plynovodů. Vzhledem k tomu, že přicházejí nové trendy ve využití bioplynu, je třeba na tento fenomén upozornit. Přítomnost CO<sub>2</sub> v plynu posouvá rovnováhu v neprospěch provozovatele (tzn. do oblastí nižších tlaků a vyšších teplot). Nicméně při správném provozování technologií na vtlačení biomethanu do vysokotlakého potrubí, při využití biomethanu jako CNG, nebo při transportu upraveného bioplynu v tlakových nádobách, se problémy s tvorbou hydrátů nevyskytují. Správným provozováním technologie se v tomto případě rozumí dostatečné sušení plynu (a samozřejmě odpovídající instrumentální kontrola) tak, aby za žádných podmínek nemohlo ve vysokotlakových částech systému docházet ke kondenzaci vody.

## Poděkování

Řešení této problematiky bylo realizováno za finanční podpory vyčleněného z prostředků výzkumného záměru MSM 6046137304 řešeného na Fakultě technologie ochrany prostředí VŠCHT Praha.

## Literatura

1. Johansson, N. Production of liquid biogas, LBG, with cryogenic and conventional upgrading technology. Disertační práce, Lunds Universitet, 2008.
2. Klauda J.B., Sander S.I.: Phase behavior of clathrate hydrates: a model for single and multiple gas component hydrates, Chemical engineering science 58, 27 (2003).
3. Kvenvolden K.A., Ginsburg G.D., Soloviev V.A.: Worldwide distribution of subaquatic gas hydrates, Geo-Marine letters 13, 32 (1993).
4. Kim N.J., Lee J.H., Cho Y.S., Chun W.: Formation enhancement of methane hydrate for natural gas transport and storage, Energy 34,1 (2009).
5. Strobel T.A., Hester K.C., Koh C.A., Sum A.K., Sloan E.D.: Properties of the clathrates of hydrogen and developments in their applicability for hydrogen storage, Chemical physics letters 478, 97 (2009).
6. Carroll J.J.: Natural gas hydrates: A guide for engineers, Elsevier Science, Burlington 2003.
7. Sloan E.D., Koh C.A.: Clathrate hydrates of natural gases, CRC Press, New York 2008.
8. Kim N.J. et al: Formation enhancement of methane hydrate for natural gas transport and storage, Energy (2009), doi:10.1016/j.energy.2009.07.020.

## Summary

*Tomas Hlincik, Daniel Tenkrát  
Institute of Chemical Technology, Prague*

### *Hydrates of Biogas*

Methane hydrates are phenomenon which uses to be in the past connected only with Natural Gas transmission and possible exploitation of Natural gas hydrate fields. With fast development in the sector of Biogas and Biomethane production and utilization the risk of hydrate formation arose also in the field of transportation of alternative (or renewable) gaseous fuel (e.g. Biogas and Biomethane). The aim of this article is to introduce the influence of presence of carbon dioxide in in such fuel on hydrate forming equilibrium (i.e. system water-hydrocarbon-carbon dioxide) in order to minimize the risk of hydrate formation under operating conditions.