

## STANOVENÍ ROSNÉHO BODU UHLOVODÍKŮ ZEMNÍHO PLYNU

*Buryan Petr, Koutský Bohumil*

*VŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6,  
buryanp@vscht.cz*

*Mezi kvalitativními znaky zemního plynu získává rosný bod uhlovodíků stále větší význam. Jeho úloha se stoupající diverzifikací bude nabývat na významu. V článku jsou proto shrnuty poslední poznatky o jeho možnostech stanovení.*

Došlo 12. 10. 10, přijato 22. 11. 10

### 1. Úvod

Běžně využívaný zemní plyn lze charakterizovat jako směs uhlovodíků s jedním až čtrnácti atomy uhlíku v molekule, přičemž uhlovodíky s více než čtyřmi atomy uhlíku v molekule vykazují za normálních podmínek kapalné skupenství, tzn., že jejich bod varu je za tlaku 101,325 kPa vyšší než 0 °C.

Proto za termodynamických podmínek vyskytujících se v současných zpracovatelských, skladovacích, dopravních i přepravních zařízeních zemního plynu mohou tyto látky ze zemního plynu vypadávat za vzniku uhlovodíkového kondenzátu, který může způsobovat nežádoucí obtíže.

Pro postižení, resp. i omezení těchto nežádoucích stavů vystupuje v posledním období stále více do popředí vypracování objektivních a spolehlivých metodik pro stanovení nejen rosného bodu uhlovodíků, ale i údajů charakterizujících množství uhlovodíkového kondenzátu tvořícího se za daných termodynamických podmínek ze sledovaného zemního plynu.

Vlastní stanovení rosného bodu uhlovodíkového kondenzátu sice charakterizuje poměrně přesně teplotu a tlak, za kterých může kondenzace začít, ale neposkytuje žádné údaje o množství nebo objemu kondenzátu, který za daných podmínek může vzniknout.

Údaje spojené s charakterizací množství a objemem kondenzátů jsou potřebné i u projektování systémů zpracování a manipulace s kondenzátem. Navazující potřebnou informací je znalost o jeho složení, resp. o jeho fyzikálně-chemických parametrech.

Dosud málo sledovaným nežádoucím působením kondenzujících uhlovodíků je jejich možný vliv na plastová potrubí, zanášení různých filtrů, kontrolních či regulačních čidel a uzlů, nebo možná absorpce odorantů při jejich kondenzaci.

Stanovení podmínek vzniku uhlovodíkových kondenzátů a jejich množství je i jednou z podmínek determinujících možnou záměnnost zemního plynu, která v posledním období nabývá na významu při hodnocení diverzifikace zdrojů.

### 2. Kapalné uhlovodíky v zemním plynu

Vznik zemního plynu spojený se samotnými organickými, anorganickými procesy, resp. i anorga-

nicko-organickou teorií [1] predikuje, že ne všechna ložiska zemního plynu jsou stejná ve svém složení a nelze ani očekávat v budoucnu unifikaci jednotlivých exploatovaných ložisek. V převážné většině z nich je a bude významně zastoupen i podíl uhlovodíků obsahujících ty, které mají ve svých molekulách větší počet uhlíků než čtyři. Týká se to jak ložisek plynových, ropně-plynových, tak i kondenzátových.

Exploatační výjimkou v budoucnu mohou být i ložiska, ve kterých je dnes zemní plyn uložen ve formě hydrátů, protože uhlovodíky s počtem atomů uhlíku 5 a více tvoří dle dnes dostupných informací hydráty pouze výjimečně.

V našich podmínkách v současnosti problém kondenzujících uhlovodíků, pokud se týká složení „ruského“ zemního plynu, je doposud u velkých magistralních tras spíše nevýznamný. Byly však již zaznamenány lokální problémy spojené s kondenzujícími uhlovodíky v částech plynárenské sítě málo využívané. Naproti tomu v „norském“ zemním plynu přítomnost těchto komponent je reálná.

V současnosti zemní plyn, kde se tyto látky u nás mohou reálně vyskytovat, je zemní plyn těžený na jižní Moravě, resp. zemní plyn těžený z podzemních zásobníků.

Nárůst významu problematiky kondenzujících uhlovodíků lze však v nejbližší budoucnosti očekávat i ve spojení s ekonomikou obchodu, kde energetický obsah zemního plynu bude hrát vzhledem k jeho ceně stále významnější úlohu. Totéž se týká i podzemního uskladňování či vstupu „třetích“ stran kontrahujících s přepravcem objem spojený se spalným teplem zemního plynu.

Teoreticky zde přicházejí v úvahu dva případy. Bude-li organizace uskladňovat v podzemním zásobníku zemní plyn o nižším spalném teple než ve zpětně těženém, což bude neoddelitelně spojeno s nárůstem obsahu kondenzujících uhlovodíků, potom logicky by tato mohla požadovat i vyšší cenu za dodané jednotkové množství. Tento nárůst by ale mohl být vykompenzován změnou objemu tak, aby celkový energetický obsah skladované fosilní energetické suroviny byl zachován. V tomto případě by mohl na straně uskladňovatele vzniknout i jistý „ziskový“ objem plynu dále finančně uplatnitelný.

Tuto úvahu lze však teoreticky obrátit v tom smyslu, že když by se uskladňováním z dodaného zemního plynu odloučil v uskladňovacím kolektoru kondenzující podíl uhlovodíků, potom ztráta spalného tepla objemové jednotky by mohla být požadována ve formě kompenzace nárůstu původního objemu uskladněného plynu.

### 3. Historická hodnota rosného bodu uhlovodíků

Historická data týkající se hodnoty uhlovodíkových rosných bodů doposud nebyla shromážděna. Nicméně odhady intervalů uhlovodíkových rosných bodů při různých tlacích mohou být získány vyhodnocením dat pro různé typy zařízení upravující zemních plyny.

Před nástupem úprav zemních plynů zřejmě rosné body uhlovodíků v potrubí, resp. na trhu dostupných zemních plynů dosahovaly teplot okolí (mezi 0 a 15 °C). Přepřevci shromažďovali kondenzáty a vyvíjeli vlastní metody, jak tyto kondenzáty odloučit z plynu před jeho dodáním zákazníkovi. S postupem rozvoje úprav zemního plynu a narůstající produkce producenti byli schopni dosavadní postupy nahradit dokonalejšími technologickými celky. Prvním zařízením k úpravě zemního plynu byly v této době kompresní aparatury podobné klimatizačním jednotkám a předcházely nástupu chladicích zařízení. Tato zařízení stlačovala zemní plyn a chladila jej pomocí vzdušných či vodních výměníků tak, aby výše vroucí uhlovodíky zkondenzovaly. Tímto bylo získáno cca 25 % uhlovodíků  $C_6^+$  a kritický teplotní bod kondenzace byl zredukován o zhruba 5 °C na výstupu z jednotek.

Propan jako chladicí médium byl dostupný až po roce 1940, kdy se poptávka po butanu a benzínu zvýšila. Řada zákazníků přešla ve 40. a 50. letech při topení od butanu k propanu. Chlazení snížilo kritický termický bod z 20 °C na výstupu ze zařízení na hodnoty kolem mínus 20 °C, čímž se získávalo ze zemních plynů okolo 50 % propanu a 80 % či více  $C_4^+$ .

V 60. letech, kdy se ethan stal předmětem poptávky, měly nově objevená suchozemská ropná a plynová pole již k dispozici jednotky s pracím olejem zbaveným benzenu. Tyto jednotky měly o něco větší úspěšnost získání kondenzátů ze zemního plynu než starší zařízení (70 % propanu, 90 %  $C_4^+$ ). Kritický termický bod kondenzace zpracovaného zemního plynu byl v této době mínus 35 °C nebo nižší.

Nárůst cen ropy v roce 1972 byl velkým podnětem k získání kapalných plynů ze zemních plynů, čímž se technologie kryogenních jednotek stala ekonomicky únosnou. V této době vyvíjené jednotky již byly schopny získat 99 % ethanu a takřka všechny  $C_3^+$ . Posunuly tím kritický termický bod kondenzace k teplotám mínus 80 °C nebo níže.

V důsledku poklesu hodnoty zkapaňování byla kryogenní technologie na konci 70. let dodatečně dovybavena v mnohých v té době provozovaných větších a starších chladicích zařízeních. Rafinační jednotky z 60.

let byly v provozu do poklesu významu oblastí, ve kterých se nacházely v 80. a 90. letech, což bylo spojeno s rostoucími náklady, které ospravedlňovaly odstavení některých z těchto jednotek.

Na vnějším kontinentálním šelfu (OCS) vyhlásil Minerals Management Service (MMS) koncem 50. let omezení, která zamezovala běžnému spalování produkce ZP. Toto umožnilo velký rozvoj staveb potrubí, aby byl získán původně spalovaný plyn, spolu s rozsáhlými pracími jednotkami na těchto potrubích. S postupným růstem produkce v OCS v 70. letech, ropným embargem a s tím souvisejícím růstem cen byl vyvíjen stále větší tlak na získávání zkapaňového zemního plynu. Jednotky pro nová potrubí z poloviny 70. let používaly kryogenní technologii, starší jednotky jí vybaveny nebyly.

V současném období je již k dispozici celá řada adsorpčních, adsorpčních či kryogenních metod schopných upravovat kvalitu zemního plynu z pohledu rosného bodu uhlovodíků. Jejich aplikace je v odpovídajících technologických podmínkách dnes hlavně otázkou ekonomickou.

### 4. Stanovení rosného bodu uhlovodíků

Rosný bod uhlovodíků (hydrocarbon dew point, HDP) zemního plynu lze stanovit v zásadě dvěma základními způsoby – měřením a kvalifikovaným odhadem. K přímému měření je používána metoda chlazeného zrcátka, kdy je výsledek založen na kombinaci vzorkování a analýzy. Metoda kvalifikovaného odhadu je založena na vzorkování, analýze a výpočtech využívajících zjednodušených stavových rovnic chemické termodynamiky.

Třetí metoda, kterou lze aplikovat, je metoda gravimetrická, která je spíše orientovaná na stanovení množství kondenzujících uhlovodíků za zvolených termodynamických podmínek (p, T). Když se však v návaznosti na předcházející studii podaří stanovit podmínky vzniku infinitezimálního množství kondenzátu gravimetricky vyhodnotitelného, potom i gravimetrickou metodu je možné použít ke stanovení rosného bodu kondenzujících uhlovodíků.

Čtvrtou možnou aplikovatelnou metodu pro stanovení obsahu výše vroucích uhlovodíků v zemním plynu lze spatřovat v aplikaci adsorpčního záchytu s následnou desorpčí a kvantitativním vyhodnocením absorbátu, např. prostřednictvím sériového propojení plynové chromatografie a hmotnostní spektrometrie.

#### 4.1. Měření

##### 4.1.1 Metoda chlazeného zrcátka

###### 4.1.1.1 Vizualní sledování

Nejčastěji používanou metodou měření rosného bodu je metoda chlazeného zrcátka, resp. tester rosného bodu. Metoda je založena na stanovení teploty počátku kondenzace uhlovodíků na povrchu kovového zrcátka v nepřetržitě prouděném zkoušeném plynu za tlaku (p) a teploty (T).

Zařízení bylo vyvinuto Americkou společností pro zkoušení a materiálů (American Society of Testing and Materials, ASTM) [2] a bylo po mnoho let používáno jako přístroj pro stanovení vlhkosti v zemním plynu a až posléze bylo použito i pro určení HDP. Obdobný postup měření pomocí chlazeného zrcátka byl vyvinut i americkým ropným institutem (American Petroleum Institute - API, Manual of Petroleum Measurement Standards, MPMS).

Stanovení HDP prostřednictvím chlazeného zrcátka v našich podmínkách nabylo účinnosti pro zemní plyn 1. 7. 1986 aplikací [3].

Vlastní měřicí přístroj, kterým lze stanovit rosný bod při skutečném tlaku, se sestává z leštěného zrcátka zhotoveného z nerezové oceli, které je umístěno v tlakové komůrce se skleněným průzorem, přičemž zrcátko je na jednom jejím konci a průzor na protilehlém konci. Obsluha postupně ochlazuje zrcátko tak dlouho, až je zaznamenána tvorba kondenzátu na jeho povrchu z kontinuálně proudícího plynu, přičemž povrch může být sledován vizuálně nebo instrumentální technikou.

Nepřetržitě nepřímé chlazení zrcátka je zajištěno např. chladicím expandujícím plynem ( $\text{CO}_2$ , zemní plyn např. v pomocné větvi, stlačený vzduch), nepřímým kontaktem s chladicí látkou, termoelektrickým (Peltierovým) efektem nebo odpařováním rozpouštědla. Rychlost ochlazování zrcátka by neměla být vyšší než  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  a v oblasti předpokládaného rosného bodu pouze gradientem  $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Teplota zrcátka, na kterém se vytváří kondenzát, by měla být měřena velmi přesně. V praxi se nejčastěji používají odporové teploměry, termistory nebo termočlánky. Vlastní zrcátko, na kterém dochází k regulované kondenzaci, by mělo být zhotoveno z materiálu o velké tepelné vodivosti, aby nedocházelo k rozdílům teplot na jeho povrchu a nemělo by vykazovat významnou tepelnou setrvačnost.

Určení rosného bodu pomocí tohoto přístroje je subjektivním testem, který vyžaduje, aby analytik sledoval tvorbu kapiček (filmu) uhlovodíků v průběhu chlazení zrcátka normovaným gradientem. Toto je velmi únavný a časově náročný proces, který je ovlivnitelný řadou nežádoucích vlivů. Běžné měření může podléhat např. nestálosti nebo subjektivními pocity obsluhy nebo interferencím, mj. s vodní parou. Pro omezení nežádoucího vlivu vody je proto do vzorkovacího potrubí vřazen filtr pro zachycení vody. Pokud není rosný bod uhlovodíků nižší než  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ , používá se dle [3] k zachytu vody bezvodý chlorid vápenatý, je-li rosný bod uhlovodíků nižší než  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , aplikuje se k sušení bezvodý chloristan hořečnatý.

Z dalších rušivých vlivů se zde mohou uplatnit tuhé nečistoty, které mohou znečišťovat zrcátko, měřicí celou, přírodní potrubí, atd., resp. plyny rozpustné v uhlovodících, chladné části měřicí aparatury, atd.

Jestliže jsou tuhé znečišťující komponenty plně rozpustné ve vodě, jsou při čištění zrcátka odstranitelné. Obtížnější je jejich odstranění v případě, když nejsou

rozpustné a musí zde být použito čištění mechanické. Jejich hlavní nežádoucí efekt spočívá v tom, že se v měřicím přístroji mohou usadit na zrcátko, a tím zde vytvořit jistou izolační vrstvu způsobující neočekávané zvýšení jeho teploty, resp. nepravidelnosti ve vytváření kondenzující vrstvy uhlovodíků.

Nežádoucí interference může způsobovat i kondenzace vodní páry spolu s inhibitory tvorby hydrátů – např. methanolem, ethanolem, glykoly, resp. strženými sušícími absorpčními prostředky – např. diethynglykolem, triethynglykolem nebo kompresorovými oleji. V těchto případech může postupné vytváření filmů kondenzujících látek spolu s vodou způsobovat nežádoucí stavy ovlivňující vlastní tvorbu filmu sledovaných uhlovodíků.

Typický test stanovení rosného bodu uhlovodíků probíhá cca 45 minut až 1 hodinu a vyžaduje věnovat nepřerušovanou pozornost přístroji. Správná funkce přístroje je podmíněna i vřazením správného filtru pro zachycení tuhých prachových látek z přiváděného zemního plynu a správným odmaštěním zrcátka před započítáním měření. Nezbytnou podmínkou aplikace této metody je i to, že sledovaný zemní plyn nesmí obsahovat kapky uhlovodíků a glykolů. Výsledkem stanovení rosného bodu uhlovodíků je aritmetický průměr min. tří stanovení, která se zaokrouhlují na jedno desetinné místo [3].

#### 4.1.1.2. Automatické instrumentální analyzátoři

Dnes jsou dostupné automatické kontrolní online detektory rosných bodů uhlovodíků. Rozhodnutí o jejich použití zahrnuje mj. zvážení cenové výhodnosti, nákladnosti instalace a údržby, resp. nutnosti kontinuálního sledování diskutovaného parametru např. z pohledu provozu přepravní sítě, vtlačení či těžby z podzemního zásobníku, záměnnosti, dodržování smluvních podmínek, atd.

Princip měření HDP prostřednictvím zjišťování tzv. černé tečky - tmavého bodu (dark spot) přístroji Condu-max fy. Michell Instruments poskytuje vysokou přesnost, odolnost proti driftu a spolehlivou detekci rosného bodu uhlovodíků.

Princip tmavého bodu použitý v přístroji Condu-max firmy Michell se zásadně liší od jiných metod založených na chlazeném zrcátku. Citlivost v řádu 1 ppm (molární) kondenzátu umožňuje zjištění takřka neviditelných filmů bezbarvých kondenzátů, které jsou pro uhlovodíkové plyny v důsledku nízké hodnoty jejich povrchového napětí v jejich rosném bodě charakteristické.

Měrná komůrka s čidlem představuje tlakovou nádobku s opticky sledovatelným povrchem připevněným na chlazenou sondu se vsazeným velmi přesným termočlánkem a optickým příslušenstvím zaměřeným na povrch. Postupně chlazený opticky sledovaný povrch je hlavní částí buňky senzoru. Obsahuje polomatný, kyselínou leptaný povrch nerezového ocelového zrcátka s konickou prohlubní ve svém středu. Na střed tohoto „optického povrchu“ je zaměřen dobře kolimovaný

paprsek viditelného červeného světla. Za sucha je větší na dopadajícího světla matným povrchem odražena a proto vytvoří prstencový kruh, což poskytuje optickému detektoru základní signál. Detekováno je tedy rozptýlené světlo. Při postupné kondenzaci uhlovodíků na optickém povrchu během měření se mění jeho optické vlastnosti a povrch se stává více zrcadlitým – intenzita světla odraženého v prstenci se zvětšuje, čímž nastane dramatický pokles intenzity rozptýleného světla uvnitř oblasti tmavého bodu. Tento sekundární efekt je monitorován prostřednictvím smyčky z optického vlákna. Metoda tmavého bodu tak využívá fyzikálních vlastností uhlovodíkových kondenzátů, které je zároveň činí tak obtížně detekovatelnými manuálním způsobem. Když je zjištěna vrstva kondenzátu, přístroj zaznamená teplotu optického povrchu jako teplotu HDP a iniciuje regenerační cyklus, při němž je zrcátko aktivně zahřáto a kondenzát se vypaří zpět do vtržku plynu. Celý proces je plně ovládan počítačem a trvá méně než deset minut.

Na obdobném principu pracuje přístroj CONG Prima 4 fy Vympel (Společenství nezávislých států), který již např. na předávacích stanicích instalovala fa WINGAS. Srovnání vlastností tohoto přístroje s přístrojem Condumax uvádí následující Tabulka 1.

**Tabulka 1** Srovnání vlastností přístrojů Condumax a CONG Prima 4

| Typ přístroje    | Condumax                                  | CONG Prima 4                              |
|------------------|---|---|
| Princip měření   | optický s červ. světlem, chlazené zrcátko | optický senzor, chlazená sonda, fotodioda |
| Chlazení senzoru | tlakový vzduch                            | Peltierův článek                          |
| Rozsah měření    | +25°C až -30 °C                           | +30 °C až -30 °C                          |
| Odběr vzorků     | diskontinuální                            | kontinuální                               |
| Měřicí cyklus    | 5 min. až 60 min.                         | max. 10 min                               |
| Přesnost         | +/- 1 stupeň                              | +/-1 stupeň                               |

#### 4.1.1.3. Přerušování toku

Kontinuální proudění vzorku okolo chlazeného povrchu umožňuje nejdříve kondenzaci nejvýševroucích uhlovodíků v kapalně formě v poměrech neodpovídajících reálnému zastoupení v analyzované plynné matici.

Aby bylo dosaženo co nejvyšší přesnosti měření, je při měření u přístroje Condumax aplikována metoda přerušování toku. Jednotlivé měřicí cykly, které jsou prováděny v nastavených intervalech, zadržují fixní vzorek směsi uhlovodíkových plynů v měřicí komoře, tzn. že umožní analýzu vzorku plynu o neměnném (konstantním) složení. Během chlazení opticky sledovaného povrchu se na něm postupně sráží kondenzáty uhlovodíkových složek do té doby, než je dosaženo stavu, který signalizuje efektivní hodnotu HDP. Pojem fixní vzorek znamená, že dojde k reprezentativní kondenzaci přítomných uhlovodíkových složek a je tak zabráněno přednostní kondenzaci nejvýševroucích podílů, které se mohou v proudícím vzorku zemního plynu vyskytnout a postupně hromadit na chlazeném povrchu. To vede

převážně k vyšší hodnotě HDP, než odpovídá reálnému stavu.

Konstrukce senzoru Condumaxu I nebo II je zásadní pro jeho dynamické vlastnosti. Optický detekční systém, senzor tmavého bodu, termočlánek a třístupňová Peltierova teplotní pumpa jsou usazeny v nerezové ocelové komoře, která vydrží provozní tlak do 100 baru a stále dosahuje depresní schopnosti (nejnižší měřitelná hodnota HDP) téměř mínus 35 °C.

#### 4.2. Kvalifikovaný odhad

Metoda kvalifikovaného odhadu HDP zemního plynu spočívá ve třech základních krocích - vzorkování, analýze a výpočtu. Nejčastější způsob vzorkování a analýzy zahrnuje spojitý online systém. Sondy umístěné v potrubí pro odběr vzorků by měly respektovat izokinetické podmínky a s plynovým chromatografem musí být propojeny vyhřívaným vedením.

Nejčastější používané plynové chromatografy v technologické praxi jsou tzv.  $C_6^+$  chromatografy, které využívají kombinaci kolon k analýze methanu až pentanu a složení zbývajících těžších (výše vroucích složek) složek je pokládáno za konstantní průměrný molární obsah skupiny  $C_6^+$ ,  $C_7^+$  a  $C_8^+$  uhlovodíků [4] ( $C_6^+$  sumu všech izomerů  $C_6$ , atd.). Tzn. že obsah vyšších uhlovodíků se zde uvádí jako celkový obsah skupin uhlovodíků o stejném počtu atomů uhlíků (6 až 8), který odpovídá součtu ploch jednotlivých plynově-chromatografických vln uhlovodíků o daném počtu uhlíků.

Při stanovení aromatických uhlovodíků je nutné vzít v úvahu, že k jejich eluci dochází až po eluci n-alkanu s odpovídajícím počtem atomů uhlíku.

Jako alternativa může být použito manuální vzorkování s následující analýzou mimo místo odběru. Vzorky plynu musí být však uloženy v normovaných tlakových nádobách tak, aby nenastala jejich kondenzace při plnění a manipulaci s nimi.

Třetím krokem kvalifikovaného odhadu stanovení rosného bodu je výpočet s použitím termodynamických zákonů a stavových rovnic pro chování reálných plynů. Dvě běžně užívané stavové rovnice v této oblasti jsou Peng-Robinsonova [5] (vyvinuta speciálně pro lehké uhlovodíky) a Soave-Redlich-Kwongova [6].

Existuje mnoho algoritmů počítajících rosný bod uhlovodíků pro široký rozsah složení zemního plynu. Jsou však literárně nedostupné a většinou jsou předávány výrobci instrumentálních technik budoucím uživatelům v rámci know-how spojeným se zakoupením dané instrumentální laboratorní techniky.

Míra, kterou diskutovaný postup reflektuje skutečný rosný bod uhlovodíků, závisí na několika faktorech, včetně vlastností plynu, reprezentativnosti odběru vzorku, způsobu začlenění těžších uhlovodíků do použitých stavových rovnic, atd. Rosný bod je totiž velice citlivý na obsah složek vyšších než hexan. Např. již malé procento nonanu nebo dekanu může výrazně zvýšit vypočtený uhlovodíkový rosný bod.

Při použití limitů rosných bodů je žádoucí tyto periodicky ověřovat použitím rozšířené analýzy  $C_9^+$ , aby

bylo umožněno podchycení projevu jejich „podílu“, přičemž tento podíl je relativní poměr  $C_6^+$ ,  $C_7^+$  a  $C_8^+$  v zemním plynu. Některé běžně používané hodnoty těchto charakteristik jsou uvedeny v GPA standardech [7]. Dosavadní výzkum [8] nicméně ukázal, že použití GPA poměru  $C_6^+ : C_7^+ : C_8^+$  jako 60:30:10 k charakterizaci a popisu uhlovodíkového rosného bodu většinou vede k podhodnocení teploty uhlovodíkového rosného bodu (tzn. dané kritické teploty za daného tlaku).

Určení příslušného popisu daného potrubního systému může být přesněji odvozeno i jako vážený průměr složek autentického složení směsného zemního plynu, které se v daném potrubním systému mísí. Alternativním přístupem je proto i rozšíření místních pozorování. Takové vymezení může obsáhnout několik potrubí v dané oblasti. Možnost stanovení průměrného složení tak, aby toto reflektovalo skutečné složení zemního plynu v regionu, závisí na přítomnosti individuálních komponent všech plynů v daném regionu.

Jedním z plynových chromatografů  $C_6^+$  uplatňujících se v průmyslové praxi v oblasti analýz vyšších uhlovodíků v zemním plynu pro odhad jejich rosného bodu je plynový chromatograf fy Daniel, typ DC - model 590 Dual GC, který je vyvinutý pro rychlé specifické provozní aplikace. Tento přístroj používá pro výpočet fyzikálních vlastností plynů GPA 2145 [9], ISO 6976 [10] a AGA8 [11].

V současnosti jsou k zakoupení následující tři výpočetní soubory vycházející z modifikovaných stavových rovnic reálných plynů, kterými lze na základě plynově-chromatografického rozboru vypočítávat rosné body:

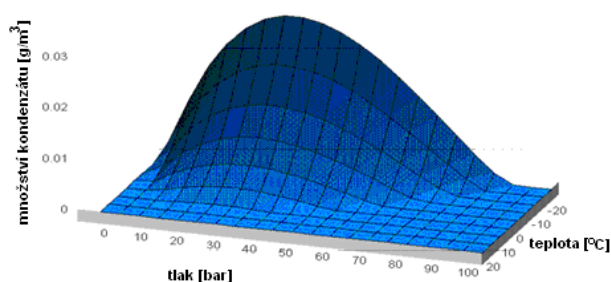
| Rovnice (software) | Firma       |
|--------------------|-------------|
| GasVLe             | British Gas |
| PRO/II             | SIMCI       |
| DewCalc            | Effec Tec   |

Při používaných výpočtech se vedle již zmíněných uhlovodíkových skupin plynově chromatograficky stanovují obsahy – benzenu, toluenu, cyklohexanu a methylcyklohexanu.

Protože aplikací jednotlivých vztahů jsou získávány poměrně významné rozdíly, jsou pro koordinaci mezi plynárenskými organizacemi v činnosti následující dvě skupiny, které připravují sjednocení budoucího postupu: GERG PC 1 a ISO TC 193 SC1.

#### 4.3. Gravimetrické metody

Jak dokladuje mj. i obrázek 1 zveřejněný f. Gastec Technology BV, je obecně obsah uhlovodíků (schopných kondenzace) v zemním plynu závislý na teplotě a tlaku. V oblasti teplot a tlaků, které jsou nejpravděpodobnější v oblasti transportu a distribuce zemního plynu, by se jejich koncentrace měla pohybovat v oblasti nižší než  $0,01 \text{ g.m}^{-3}$ .



Obr. 1 Chování kapalných uhlovodíků za teploty a tlaku

Pro měření obsahu uhlovodíků (nikoliv měření rosného bodu uhlovodíků) podle [12] vyvinula firma Gastec automaticky pracující přístroj, jehož schematické propojení je uvedeno na obrázku 2.

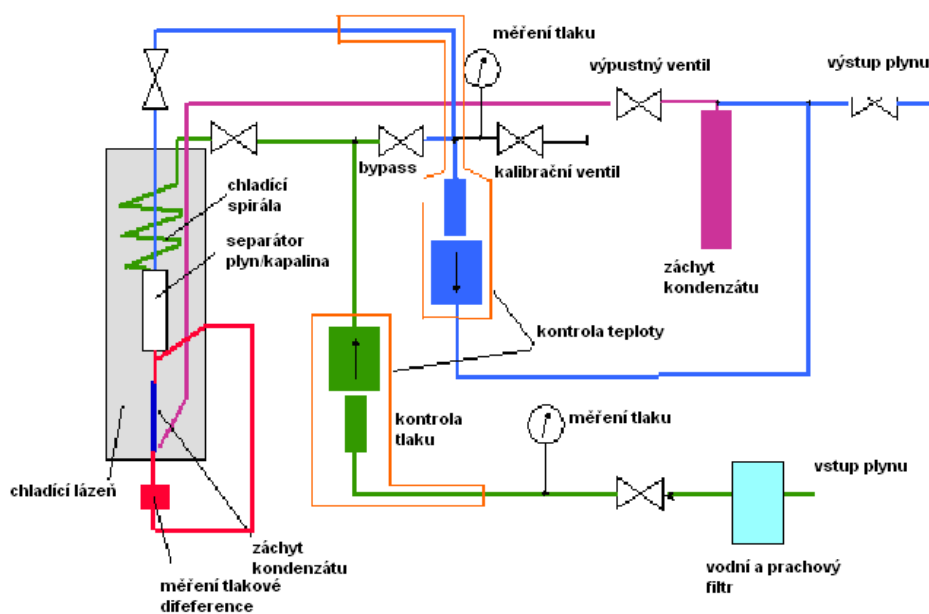
Dle této metody je zemní plyn isobaricky zchlazen pod rosný bod, přičemž vznikne odpovídající množství kondenzátu. Přístroj pracuje až do tlaku 100 bar a teploty minus 20 °C. Přístroj pracuje za průtoku zemního plynu cca  $1 \text{ m}^3/\text{hod.}$  ( $101,325 \text{ kPa}$ ,  $0 \text{ °C}$ ), přičemž před vstupem do chlazené spirály je filtrací zbaven prachu a vlhkosti. Vznikající kondenzát je zachycován v kalibrovaném jímadle a jeho množství je určováno elektronicky prostřednictvím stanovení tlakové ztráty.

Obdobné principy měření jsou uvedeny i v [12] s tím, že přístroj vyhodnocuje množství kondenzátu uhlovodíků gravimetricky.

#### 4.4. Stanovení obsahu výše vrcoucíh uhlovodíků záchytem na adsorbentech

Metoda umožňuje stanovení obsahu adsorbovatelných uhlovodíků ve velmi nízkých koncentracích počínaje cca  $0,5 \text{ } \mu\text{l.m}^{-3}$ . Zejména je použitelná pro stanovení organických látek o nižších bodech varu cca do  $250 \text{ °C}$ . Modifikací parametrů lze ovšem postihnout i látky s ještě vyššími body varu. Stanovení se provádí prosáním zkoumaného plynu přes sorpční trubičky naplněné různými druhy sorbentů umožňujících tepelnou nebo rozpouštědlovou desorpci.

Tepelně uvolněné látky jsou refokusovány v kryogenní vnitřní pasti a posléze mžikovým vyhřátím převedeny na vstup plynově chromatografické kolony. Po plynově chromatografické separaci dochází k identifikaci pomocí hmotnostního spektrometru a kvantifikace je prováděna na základě proměření příslušných standardů. Celou metodiku popisuje např. zobecněná US EPA norma TO-17 [13], kde jsou shrnuty metody TO-1 popisující použití porézního polymeru Tenax GC pro analýzu nepolárních těkajících organických látek (VOC) a TO-2 popisující použití uhlíkatých molekulových sít pro vysoce těkavé, nepolární organické sloučeniny. Pro postižení široké škály látek jsou použitelné různé druhy sorpčních trubiček, které jsou před započítáním odběrů aktivovány zahříváním na teplotu  $> 250 \text{ °C}$  za současného průtoku helia po odpovídající dobu. Zkoumaný plyn je potom prosáván přes trubičky průtokovou rychlostí  $50 - 500 \text{ ml/min.}$  dle druhu stanovovaného analytu.



Obr. 2 Zapojení přístroje fy. Gastec Technology BV

Pokud je zkoumaná atmosféra bez přetlaku, který by musel být redukován na hodnotu pracovního průtoku, používá se k prosávání zkoumané atmosféry membránové čerpadlo pro korozivní plyny.

Množství odebírané zkoumané atmosféry se zpravidla pohybuje mezi 0,5 až 20 litry, s ohledem na předpokládanou koncentraci a druh uhlovodíků v souvislosti s jejich průrazovými objemy.

Aplikovatelná je i metoda rozpouštědlové extrakce. Zde je nutné si ale uvědomit, že analyt bude podstatně zředěnější než v předcházejícím způsobu tepelné desorpce. Při tepelné desorpci v sériovém propojení kryogenního trapu s analytickou koncovkou je do analytického přístroje dávkováno kvantitativně množství zachycené hmoty. Při nástřiku alikvotního podílu je k analýze použita pouze část zachyceného adsorbátu. Výhodou zde lze spatřovat v možném opakování analýzy (např. nástřik pouze 1  $\mu\text{l}$  z 500  $\mu\text{l}$  použitých k extrakci adsorbentu) na rozdíl od termodesorpce, kterou lze použít pouze jednou.

Kvalitativní analýza separovaných sloučenin je prováděna interpretací hmotnostních spekter, kvantitativní rozborů jsou založeny na základě srovnání ploch elučních vln tvořených celkovým iontovým proudem u zkoumaných látek na straně jedné a vhodných standardů na straně druhé.

## 5. Porovnání výhod a nevýhod

Při distribuci, přepravě a skladování zemního plynu znalost podmínek tvorby, resp. množství kondenzujících uhlovodíků jako funkce teploty a tlaku jsou požadovány z hlediska potřebných znalostí pro spalování zemního plynu. Jejich obsah se promítá zejména do spalného

tepla (výhřevnosti), relativní hutnoty a Wobbeho čísla, do projekce systémů dopravy, přepravy, skladování, resp. do procesů zpracování i následné manipulace s vytvořeným plynovým kondenzátem. Aplikací dat tohoto měření lze podchytit i množství kompresorového oleje v uskladňovaném zemním plynu v podzemním zásobníku, resp. „ropných“ látek v plynu zpětně těžném. Využitelnost lze očekávat v budoucnu i při posuzování vhodnosti instalace a kvality trubek z polymerních materiálů. Nezanedbatelnou úlohu stanovení rosného bodu uhlovodíků lze očekávat i v oblasti obchodně ekonomické.

Měřením rosného bodu kondenzací uhlovodíků na zrcátku, ať již jakkoliv sledovaném může determinovat termodynamické podmínky počátku jejich kondenzace. Nekvantifikuje však jejich množství, které může vzniknout za modelových, resp. reálných podmínek za rovnovážného stavu systému, kdy nastává již jejich kryokondenzace. Odhadem lze očekávat, že tvorba kondenzátu na zrcátkové ploše bude ovlivnitelná synergismem dalších vlivů, jako je přítomnost vody, hydrofilních látek, omezením smáčivosti zrcátka, prachem, vzájemnou rozpustností jednotlivých složek přítomných v sledovaném médiu, atd.

Naproti tomu lze očekávat, že chromatografický rozbor může postihnout více složení kondenzujících uhlovodíků a taktéž specifikovat blíže rozdíly ve složení kondenzátu, byť vykazují stejný rosný bod. Použitelnost plynové chromatografické techniky pro výpočet rosného bodu je však silně závislá na aplikaci výpočetního polynomu, který nemusí plně postihovat daná specifika sledovaného zemního plynu. Ověření předávaného výpočetního programu přístrojem, resp. jeho úprava dle konkrétního složení sledovaného zemního plynu není



snadná, resp. je časově náročná a nemusí vést k žádanému výsledku či zpřesnění získávaných dat.

Samostatnou otázkou pro aplikaci obou metod jsou kalibrační plyny a manipulace s nimi, zejména pokud obsahují uhlovodíky  $C_6^+$ ,  $C_7^+$ ,  $C_8^+$  a  $C_9^+$ . Zde je nezbytná přesná dohoda všech partnerů tak, aby zkruslování dat nenastávalo již kryokondenzací uhlovodíků obsažených ve standardech.

Obecně je přijímán fakt, že měřený rosný bod uhlovodíků je nižší než rosný bod uhlovodíků vypočítávaný z plynově-chromatografických analytických dat, přičemž dostupný software vykazuje ještě významné diference.

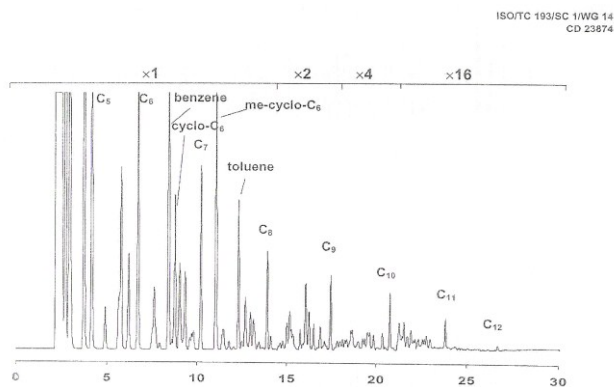
Před vlastní aplikací vybraného postupu je však nezbytné zvolit tlakovou hladinu analýz respektující základní vztahy retrogradní kondenzace uhlovodíků obsažených v zemních plynech, která může být ovlivněna i přítomnou vodou.

Postupem dle [12] lze stanovit hmotnost množství kondenzátu, prostřednictvím objemu uhlovodíkového kondenzátu (volumetricky) a tento po oddělení zkondenzované vody při znalosti hustoty přepočítat na hmotnost. Stanovení rosného bodu gravimetrickou metodou je však velmi obtížné a časově velmi náročné, protože by se zde muselo měření opakovat tak dlouho, až by množství vznikajícího kondenzátu bylo velmi malé a to na mezi postřehu gravimetrické metody.

## 6. Stanovení obsahu vyšších uhlovodíků dle ČSN 38 5571

Dle uvedené ČSN [14] se stanoví obsah jednotlivých uhlovodíků  $C_6$  až  $C_8$  včetně uhlovodíků aromatických nebo skupin uhlovodíků o stejném počtu atomů uhlíku a to prostřednictvím plynového chromatografu vybaveného plamenově ionizačním detektorem.

Separční kolony mohou být náplňové nebo kapilární. Příklad dosahované separace pracovní skupiny ISO/TC 193/SC 1 [15] na kapilární koloně je uveden na obrázku 3.



**Obr. 3** Příklad plynově-chromatografické separace zemního plynu použitého pro výpočet rosného bodu uhlovodíků

Obsah vyšších uhlovodíků by se neměl lišit od sumy uhlovodíků  $C_6^+$  stanovených podle ČSN [14] o více než 0,005 % obj. Tzn. pro obdobný postup odhadu rosného bodu uhlovodíků jako v případě analýzy postupem dle firmy Daniel by se dala použít i data rozboru zemního plynu získané dle této čs. normy, bylo by však potřebné k odpovídajícím výpočtům získat odpovídající výpočetní vztahy.

## 7. Závěr

V současné době se využívá TPG 902 02 o názvu „Jakost a zkoušení topných plynů s vysokým obsahem methanu“, které jsou dodávány prostřednictvím distribučních sítí konečným zákazníkům. Tato nová technická pravidla stanovují základní požadavky na jakost a zkoušení topných plynů s vysokým obsahem methanu. Technická pravidla vytvořená na základě konsenzu řady organizací působících v ČR v oblasti plynárenství, která specifikují požadavek na obsah uhlovodíků vyjádřený jako rosný bod uhlovodíků 0 °C. Ke stanovení obsahu uhlovodíků vyjádřeného jako rosný bod uhlovodíků jsou doporučeny následující normy:

- ČSN 38 5569 Zemní plyn – Stanovení rosného bodu uhlovodíků,
- ČSN EN ISO 6570 1 až 3 Zemní plyn – Stanovení obsahu kondenzujících uhlovodíků – Obecné požadavky, Vážková metoda, Objemová metoda, kterou se nahrazují ČSN ISO 6570-1 (38 5575), ČSN ISO 6570-2 (38 5575) a ČSN ISO 6570-3 (38 5575).

Jako pomocné metody využitelné v souvislosti s výše diskutovanými postupy lze zde zmínit následující normy s postupy stanovení složení zemního plynu, ve kterých je definován parametr  $C_6^+$  – tzn. celkový obsah uhlovodíku vyšších než n-hexan včetně n-hexanu:

- ČSN EN ISO 6974-3 (38 5506) Zemní plyn – Stanovení složení s definovanou nejistotou plynové chromatografie – Část 3: Stanovení vodíku, helia, kyslíku, dusíku, oxidu uhličitého a uhlovodíků do  $C_8$  za použití dvou kolon,
- ČSN EN ISO 6974 – 4 (38 5506) Zemní plyn – Stanovení dusíku, oxidu uhličitého a uhlovodíků  $C_1$  až  $C_5$  a  $C_6^+$  pro laboratoře a měřicí systém on-line za použití dvou kolon,
- ČSN EN ISO 6974 – 5 (38 5506) Zemní plyn – Stanovení složení s definovanou nejistotou pomocí plynové chromatografie – Část 5“ stanovení dusíku, oxidu uhličitého a uhlovodíků  $C_1$  až  $C_5$  a  $C_6^+$  pro laboratoře a měřicí systém on-line za použití tří kolon.

K pomocným doplňujícím výpočtům a informacím lze využít postupy specifikované v :

- ISO 20765-1 Výpočet termodynamických vlastností
- ISO/TR 26762 Zemní plyn - Alokace plynu a kondenzátu

Evropská organizace pro výměnu toku energií prostřednictvím plynárenské sekce EASEE-Gas stanovila jako jednu ze základních charakteristik zemního plynu rosný bod uhlovodíků na hraničních stanicích a to pro rozmezí tlaků 0,1 – 0,7 MPa jako hodnotu – 2 °C, přičemž dané rozdělení tlaku a teploty rosného bodu je maximální mezi transportem a distribucí plynu.

**Poděkování**

Část výzkumných prací presentovaná v tomto sdělení byla realizována s podporou projektu MŠMT ČR 604 613 7304.

**Literatura**

1. Buryan P.: Abiogenně-biogenní způsob vzniku zemního plynu, Plyn 82, (4) 81 (2002).
2. ASTM D 1142-95. 1995. "Standard Test Method for Water Vapor Content of Gaseous Fuels by Measurement of Dew-Point Temperature.
3. ČSN 38 5569 (ST SEV 4491-84).
4. ASTM 2231 D – 1945, Analysis for Natural Gas and Similar Gaseous Mixtures by Gas Chromatography.
5. Peng, D.Y., Robinson, D. B.: Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals 15, 1976, 59.
6. Soave G.: Chemical Engineering Science 27,1972, 1197.
7. Gas Processors Association Standard 2261, Analysis for Natural Gas and Similar Gaseous Mixtures by Gas Chromatography, 2000.
8. George D.L. et al.: Metering Research Facility Program: Natural Gas Sample Collection and Handling – Phase IV, Gas Research Institute Report No. GRI-03/0049, July 2004.
9. GPA 2145 Table of Physical Constants of Paraffin Hydrocarbons.
10. ISO 6976 1993 Natural Gas – Calculation of Calorific Values.
11. AGA report No. 8, Compressibility Factor of Natural Gas and Related Hydrocarbon Gases.
12. ČSN ISO 6570 Stanovení obsahu kondenzujících uhlovodíků.
13. US EPA TO-17 Standard Analyze List.
14. ČSN 38 5571 Zemní plyn, Stanovení obsahu vyšších uhlovodíků.
15. ISO/TC 193/SC Analysis of Natural Gas.

**Summary**

*Buryan Petr, Bohumil Koutský  
Department of Gas, Coke and Air Protection,  
ICT Prague*

***Determination of hydrocarbon dew point  
in natural gas***

Among the qualitative characteristics of natural gas, the hydrocarbon dew point is acquiring an increasingly important role. Its importance will further increase with the increasing diversification. Recent findings on the possibility of hydrocarbon dew point determination in natural gas are discussed in the article.