

Maciej Lorenc

PGNiG S.A., Oddział w Sanoku, Biuro w Krakowie

Witold Warowny

Politechnika Warszawska, Płock

Odsiarczanie gazu ziemnego metodą hydratacji

Podstawowe składniki kwaśnego gazu ziemnego: metan, dwutlenek węgla i siarkowodor, w obecności wody w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury tworzą hydraty gazowe. Obecnie hydraty gazowe są obiektem zainteresowań w wielu dziedzinach, w tym: w transporcie i magazynowaniu gazu ziemnego, w procesach chłodniczych i „magazynach zimna”, w sekwestracji ditlenku węgla, w procesach rozdzielania i do innych zastosowań. Celem niniejszego artykułu jest literaturowy przegląd technologii, badań i podstawowych informacji koniecznych do opisu zjawiska hydratacji siarkowodoru w mieszaninie kwaśnych gazów ziemnych. Większość badań związana jest z problematyką ochrony środowiska i dotyczy zmniejszenia ilości ditlenku węgla uwalnianego do atmosfery. W takim przypadku, procesy separacji składników oparte o metodę hydratacji gazów dotyczą jednocześnie obu kwaśnych składników gazu ziemnego (siarkowodoru i ditlenku węgla) i muszą być badane wspólnie i jednocześnie. Informacje o tych warunkach są również niezbędne dla przemysłu gazowniczego; do celów konstrukcyjnych i procesowych dla instalacji gazowniczej i rurociągów.

Desulfurization of natural gas using gas hydrates

Main components of the sour natural gas, such as methane, carbon dioxide and hydrogen sulfide form gas hydrates in presence of water and under suitable temperature and pressure conditions. Gas hydrates are now renewed interest in many fields, includes: natural gas storage and transportation, in refrigeration processes and cool storage, sequestration of carbon dioxide, separation processes and many others. The purpose of this paper is to briefly literature review of projects, research, and basic information needed for description of the hydrogen sulfide hydrate formation in sour natural gas mixtures. The most studies concern reducing the quantities of carbon dioxide released into the atmosphere, as a major environmental challenge. In this case, a separation processes dealing with hydrate formation both sour compounds (hydrogen sulfide and carbon dioxide) of natural gas mixture have to be treated commonly and simultaneously. Information on such conditions is also vital to the natural gas industry to design and operate processing equipment and pipelines.

Wprowadzenie

Hydraty gazowe są to związki niestechiometryczne, zbudowane z sieci krystalicznej wody (gospodarza) i wbudowanych w tą sieć cząsteczek gazu (gościa, substancji hydratotwórczej). Odkryta w 1987 roku nowa struktura krystaliczna hydratów (sH) rozszerza ich tworzenie się na niektóre składniki ropy naftowej, dlatego poprawniejszą byłaby nazwa hydratów klatratowe (klatkowe), jako że cząsteczkami gościa mogą być gazy i ciecze o odpowiednio małej średnicy ($< 0,92$ nm). Omówienie struktur krystalicznych hydratów przedstawiono m.in. w pracach [5, 19, 28]. Hydraty klatkowe tworzy ponad 130 substancji, w tym wszystkie znaczące węglowodorowe składniki gazu ziemnego, począwszy od metanu aż do *n*-pentanu włącznie oraz izomery *n*-C₆ i *n*-C₇ i nieorganiczne składniki towarzyszące (azot, ditlenek węgla, siarkowodor, a także – pod bardzo wysokimi ciśnieniami – wodór). Z teore-

tycznego punktu widzenia zarówno struktura hydratu prostego, jak i mieszanego musi być termodynamicznie stabilna, czyli wymagana jest minimalna wartość energii swobodnej (Gibbsa) układu. W przypadku, gdy substancje hydratotwórcze tworzą różnego typu struktury (sI, sII, sH), tworzenie hydratów zależy od składu mieszaniny; tym bardziej, że niektóre z nich mają składniki nie tworzące hydratów.

Coraz częściej słyszy się o rosnącym zainteresowaniu hydratami gazowymi nie tylko w celu zapobiegania ich wytrącaniu się, bądź zmniejszania ich ilości w rurociągach i urządzeniach kopalnianych [17], ale także w wielu aspektach do pożytecznych celów. Hydraty gazowe mogą być wykorzystywane jako nośniki energii (w szczególności hydrat metanu), dlatego zainteresowano się ich wydobyciem z naturalnych pokładów morskich [28] i z obszarów wiecznej zmarzliny –

pomimo związanych z tym trudnych uwarunkowań techniczno-środowiskowych. Po drugie wykorzystuje się ich osobliwe właściwości fizykochemiczne [8, 19, 28], między innymi do: rozdziału blisko wrzących składników, sekwestracji ditlenku węgla, wykorzystania energii dysocjacji hydratów w procesach chłodniczych i „magazynach zimna”, odsalania wody morskiej, czy transportu i magazynowania gazu ziemnego (podczas tworzenia się hydratów następuje kondensacja gazu do małej objętości). Transport i magazynowanie gazu ziemnego pod postacią hydratów zasługuje na szczególną uwagę, ze względu na intensywność badań i możliwości jego zastosowania, nawet na obecnym etapie tej technologii. Prace nad tym zagadnieniem dotyczą zagospodarowania gazu ziemnego towarzyszącego wydobywaniu ropy naftowej; zarówno na platformach wiertniczych, jak i na lądzie [2], ale głównie ze złóż małych, rozproszonych i trudno dostępnych, które ze względów techniczno-ekonomicznych są dotychczas nieeksploatowane [12]. Problem ten badany

w wielu krajach (jak np. Norwegia, Indie, Stany Zjednoczone) został opisany szczegółowo we wcześniejszej pracy autorów [34]. Ilość energii magazynowana w jednostce objętości hydratu (gęstość energii) w porównaniu do innych metod przesyłu gazu ziemnego jest zdecydowanie najniższa [22], jednak przeważają inne zalety metody transportu paliwa gazowego NGH, takie jak: tania hydratacja gazu i przesyłu hydratu, niskie wymagania transportowe (co do temperatury i ciśnienia) czy możliwość łatwej adaptacji istniejących statków do przewozu surowców; czynniki te zdecydowanie odwracają na korzyść tej metody niekorzystne relacje ekonomiczne związane z gęstością energii.

Dużą uwagę i zaangażowanie obserwuje się na polu badań przy wykorzystaniu zjawiska hydratacji w rozdzielaniu substancji z mieszanin gazowych, w tym z wydzielaniem kwaśnych składników z gazu ziemnego [18]. Możliwości, zalety i wady oraz rozpoczęte i przeprowadzone programy badawcze w tej dziedzinie zostały przedstawione w niniejszym artykule.

Termodynamika i kinetyka separacji gazów metodą hydratacji

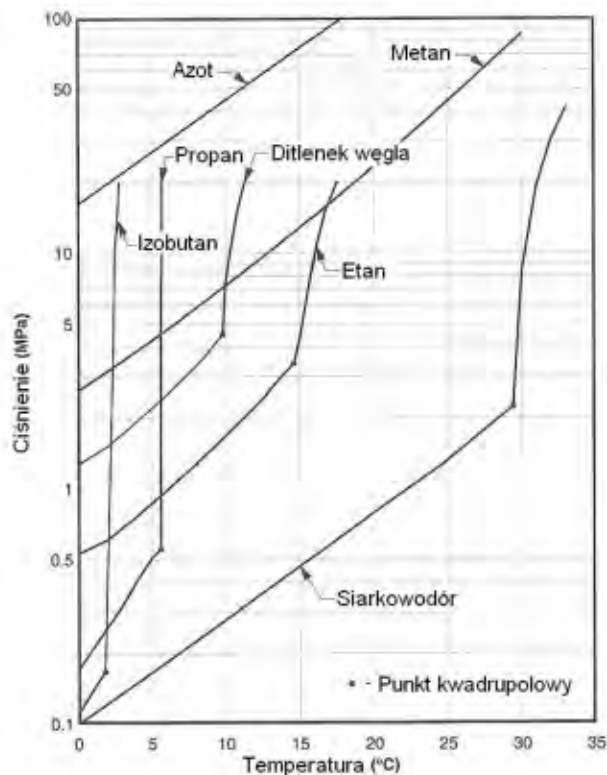
Woda tworzy sieć klatek krystalicznych, stabilizowanych wiązaniami wodorowymi i zamyka w swej strukturze cząsteczki gościa. Cząsteczki wody tworzące konstrukcję klatki krystalicznej nie są związane chemicznie z zamkniętymi w niej cząsteczkami gościa (najczęściej gazu), a jedynie poprzez oddziaływanie sił van der Waalsa, dlatego hydraty gazowe przypominają z wyglądu lód i mają właściwości fizyczne zbliżone do wody. Warunkami koniecznymi do utworzenia hydratów są:

- obecność wody lub pary wodnej (co najmniej w ilości równowagowej),
- obecność substancji hydratotwórczej,
- odpowiedni zakres ciśnienia i temperatury; charakterystyczny dla danej substancji hydratotwórczej.

Wpływ substancji rozpuszczonych w wodzie jest widoczny w procesie hydratacji, ale nie jest aż tak znaczący, aby nakładać szczególne wymagania na czystość chemiczną wody. Jedynie zbyt duża zawartość soli może działać jak inhibitor termodynamiczny i w efekcie spowalniać ten proces. Znany inhibitory termodynamiczne, kinetyczne, dyspersyjne, mieszane i modyfikatory. Duże znaczenie ma natomiast zawartość wody w mieszaninach gazowych, w których występują znaczące ilości gazów kwaśnych (siarkowodór i ditlenek węgla). Składniki kwaśne gazu ziemnego, w odróżnie-

niu od pozostałych składników, absorbują więcej wody w fazie ciekłej niż w fazie gazowej, co wiąże się z ich rozpuszczalnością. Fenomen tego zjawiska szerzej został opisany w pracy [18]. Ostatni warunek charakteryzujący termodynamikę tworzenia się hydratu jest ściśle związany z warunkiem drugim, dotyczącym substancji gościa, posiadającej właściwe dla siebie parametry termodynamiczne (p , T) hydratacji. Substancja czysta, kombinacja ciśnień i temperatur oraz obecność wody wyznaczają warunki utworzenia się hydratu prostego (rysunek 1), natomiast struktura hydratów mieszanych jest bardziej skomplikowana i uwarunkowana dodatkowo składem gazu hydratotwórczego. W obszarze hydratacji wzrost ciśnienia wzmaga hydratację, natomiast wzrost temperatury ją osłabia. Dla substancji dotyczących niniejszego artykułu (metan, siarkowodór i ditlenek węgla), w interesującym nas zakresie parametrów stanu, równowagę fazową hydratacji przedstawiono graficznie na rysunku 1, gdzie odmienne przebiegi poszczególnych krzywych określają różnice właściwości hydratotwórczych pomiędzy substancjami. Dokładny opis obszarów dotyczących hydratów i równowag fazowych (wraz z obszarami sąsiadującymi) przedstawiono w pracach [28, 31].

Na rysunku 1 kropka oznacza punkt równowagi poczwórnej (punkt kwadropolowy). Dla poszczegół-



Rys. 1. Krzywe równowagowe hydratacji dla wybranych składników gazu ziemnego [5]

nych substancji czystych w punkcie tym schodzą się dwie krzywe równowagi potrójnej; woda-hydrat-gaz (krzywa dolna, zwana też krzywą dysocjacji) i woda-hydrat-kondensat z gazu. Dla metanu i azotu krzywe rysunku dotyczą równowagi woda-hydrat-gaz. Wartości parametrów stanu dla punktu początkowego składników gazu ziemnego (podane na rysunku 1) przedstawiono w tabelicy 1. Dla mieszaniny gazowej punkt kwadрупolowy przechodzi w krzywą ograniczoną w punktach przecięcia z krzywą rosy [31].

Kinetyka hydratacji wiąże się m.in. z wydajnością i selektywnością separacji hydratowej, czy warunkiem ciągłości procesu, dlatego w układzie musi być odpowiednia ilość wody. Niedostateczna jej ilość w procesie nie sprzyja hydratacji, jak również zbyt duża ilość wody prze-

Tablica 1. Wartości temperatury i ciśnienia dla punktu kwadрупolowego

Substancje	Równowaga woda-hydrat-gaz-kondensat gazowy	
	T [°C]	p [MPa]
Metan	-	-
Azot	-	-
Etan	14,65	3,390
Propan	5,65	0,556
Izobutan	1,85	0,167
Dytlenek węgla	9,85	4,499
Siarkowodor	29,55	2,239

szkadza w tworzeniu się klatek krystalicznych. Kinetyce nukleacji sprzyjają następujące czynniki: mechaniczne i fizyczne mieszanie, prędkość mieszania, gromadzenie się w układzie cząsteczek stałych, wszelkiego rodzaju zarodki (obce i własne), niedoskonałości powierzchniowe reaktora i urządzeń pomocniczych, prędkość przepływu płynów (wpływająca na zmianę powierzchni międzyfazowej), przewężenia (mogące powodować efekt Joule-Thomsona), itd. Głównie wpływ mieszania w procesie hydratacji odgrywa ważną rolę w przyspieszeniu tworzenia się hydratów; co wiąże się ze zwiększeniem kontaktu wody z cząsteczkami gazu oraz zwiększaniem się stopnia wypełnienia klatek hydratowych poprzez rozrywanie większych aglomeracji krystalicznych, w których częściej zdarzają się puste klatki. Kinetykę tworzenia hydratów gazowych poprawia również zastosowanie substancji promującej proces (np. surfaktantu), której obecność zwiększa podatność hydratotwórczą, natomiast typ klatek, jakie zostają stworzone przez promotora, jest taki sam jak gazu wypełniającego hydrat. Użycie stosownej substancji promującej znacznie przyspiesza proces hydratacji, a ponadto zwiększa stopień wypełnienia hydratu przez gaz – co poprawia wydajność i selektywność procesu hydratacji.

Hydraty gazów kwaśnych

Gazy kwaśne, będące przedmiotem niniejszej pracy (siarkowodor i ditlenek węgla), tworzą hydraty odpowiednio w wyższych temperaturach i pod niższymi ciśnieniami niż pozostałe wymienione składniki gazu ziemnego, za wyjątkiem etanu (rysunek 1). Te dwa gazy (wspólnie lub niezależnie) są również składnikami: biogazu, surowego gazu syntezowego, spalin (ditlenek

węgla) i gazów przemysłowych. Zarówno ditlenek węgla jak i siarkowodor są gazami cieplarnianymi, przy czym siarkowodor reprezentuje te właściwości wielokrotnie mocniej niż ditlenek węgla, który jednak produkuje się lub uwalnia w znacznie większych ilościach. W wyżej wymienionych mieszaninach, przynajmniej siarkowodor należy usunąć do poziomu warunków

Tablica 2. Struktury hydratów składników gazu ziemnego

Struktura hydratu	sI		sII		sH		
	Sześcienna centrowana		Sześcienna diamentowa		Heksagonalna		
Typ klatek	Małe	Duże	Małe	Duże	Małe	Średnie	Duże
Liczba klatek w komórce pierwotnej sieci	2	6	16	8	2	3	1
Średnica klatek w nm [33]	0,795	0,865	0,782	0,946	0,782	0,812	1,142
Ilość molekuł wody w komórce pierwotnej sieci	46		136		34		
Formuła teoretyczna [5]	$X \times 5^{3/4} \text{H}_2\text{O}$ (wypełnione wszystkie klatki)		$X \times 5^{3/2} \text{H}_2\text{O}$ (wypełnione wszystkie klatki)		$X' \times 5X'' \times 34 \text{H}_2\text{O}$ wypełnione klatki duże i małe (niekoniecznie wszystkie)		
Formuła teoretyczna [5]	$X \times 7^{1/3} \text{H}_2\text{O}$ (wypełnione tylko duże klatki)		$X \times 17 \text{H}_2\text{O}$ (wypełnione tylko duże klatki)		wypełnione klatki duże i małe (niekoniecznie wszystkie)		
Substancje hydratotwórcze	CH ₄	CH ₄ C ₂ H ₆	CH ₄	CH ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₈ n-C ₄ H ₁₀ i-C ₄ H ₁₀			CH ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₈ n-C ₄ H ₁₀ i-C ₄ H ₁₀
	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂			CO ₂
	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂			N ₂
	H ₂ S	H ₂ S	H ₂ S	H ₂ S			H ₂ S

Przypadki szczególne:
1. Wszystkie heksany tworzą sH (duże klatki) bez n-C₆H₁₄.
2. Wszystkie heptany tworzą sH (duże klatki) bez n-C₇H₁₆.
3. Izopentan tworzy strukturę sH wspólnie z metanem (metan konieczny do stabilizowania sieci).
4. Neopentan tworzy strukturę sH wspólnie z metanem (metan konieczny do stabilizowania sieci).

normatywnych. Do tego celu wybrano metodę hydratacji. Średnice molekularne H₂S i CO₂ zawierają się w zakresie 4,4-5,8 Å i zajmują zarówno klatki typu sI i sII (małe i duże), jak i sH (tylko duże). Uwarunkowania krystalograficzne dla podstawowych składników gazu ziemnego podano w tabeli 2.

Znajomość warunków równowagi tworzenia i dysocjacji hydratów wymaga danych doświadczalnych, w szczególności dokładnych danych dla mieszaniny gazowej. Poza tym modele obliczeniowe również bazują na danych doświadczalnych. Wśród wielu badań doświadczalnych zjawiska hydratacji należy wymienić metody: pVT, rozpraszania światła, dyfrakcyjne, spektroskopowe, polaryzacyjne i inne. Omówienie większości metod doświadczalnych podano w pracach [19, 28]. Informacje dotyczące równowagowych charakterystyk (temperatura, ciśnienie i – w mniejszej skali – w funkcji składu dla mieszanin) oraz dane kinetyczne znajdują się w wielu publikacjach. Dane doświadczalne do roku 1996, dotyczące gazów kwaśnych z metanem

i innymi składnikami gazu ziemnego, znajdują się w pracy [28]. W literaturze opublikowano wiele prac późniejszych, dotyczących mieszanin z ditlenkiem węgla i cytowanej tutaj mieszaniny z siarkowodorem [3, 6, 7, 21, 24, 35]. Również w Polsce, w Instytucie Nafty i Gazu (Oddział w Krośnie) badano wpływ zawartości siarkowodoru na przebieg krzywych dysocjacji i obszaru metastabilności hydratów w gazie ziemnym [20]. Znane jest też wiele metod obliczeniowych wyznaczania równowag fazowych hydratów; począwszy od metod graficznych (m.in. Katz'a, Baillie-Wichert'a), aż po metody numeryczne, oparte m.in. o model termodynamiki statystycznej van der Waalsa i Platteeuw, z włączeniem różnych funkcji potencjalnych i równań stanu. Wśród obliczeniowych programów komercyjnych można wymienić wiele programów samodzielnych (CSMHyd [28], Equi-Phase Hydrate [6] i CSMGem [1]) lub dostępnych w pakietach: Hysys (Aspen), Prosim czy Chemcad oraz napisanych na własny użytek, np. model obliczeniowy Chen-Guo [29].

Technologie przemysłowe i możliwości separacji siarkowodoru metodą hydratacji

Protokół z Kioto nakłada na szereg państw wymóg ograniczenia emisji do atmosfery szkodliwych substan-

cji i gazów cieplarnianych. W związku z tym następuje wzmożony rozwój nowoczesnych technologii pro-eko-

logicznych, między innymi w dziedzinie separacji składników niepożądanych z mieszanin gazowych, celem ich zagospodarowania lub sekwestracji. Składniki kwaśne pochodzą z różnych źródeł, np. z gazu ziemnego, biogazu, gazów przemysłowych, spalin, czy surowego gazu syntezowego, będącego produktem zgazowania węgla kamiennego lub biomasy. Rozpatrywane gazy kwaśne (siarkowódor, ditlenek węgla) są dobrze rozpuszczalne w wodzie, dlatego najpowszechniej stosuje się metodę separacji w skruberze, na zasadzie przeciwprądowego kontaktu z wodą [25, 30]. Metoda ta wymaga szczególnych uwarunkowań materiałowych, ze względu na korozyjność kwaśnej wody. Stosowane są również modyfikacje tej metody separacji, między innymi poprzez stosowanie wody morskiej na platformach wiertniczych. Do innych powszechnie stosowanych procesów separacji siarkowodoru, oprócz wspomnianego przeciwprądowego kontaktu gazu z wodą, stosuje się wydajne, ale dość kosztowne technologie aminowe; oparte o zjawisko absorpcji w monoetanolaminie (MEA), diglikolaminie (DGA), dietanolaminie (DEA), di-isopropylaminie (DIPA), trietanolaminie (TEA) i metyl-dietanolaminie (MDEA). Produktem instalacji aminowej jest siarkowódor, dlatego w ciągu technologicznym stosuje się instalacje Clausa, w celu redukcji siarkowodoru do siarki elementarnej. Technologie te dobrze zdają egzamin w przemyśle wydobywczym gazu ziemnego, gdzie normy zawartości siarkowodoru są szczególnie rygorystyczne, co do wymagań jakościowych gazu w sieci przesyłowej i dystrybucyjnej. W przemyśle wydobywczym gazu ziemnego powszechnie stosuje się też technologię chelatową, opierającą się o zjawisko absorpcji gazu w związkach żelaza (wersenian żelazowy). Podobnie jak w technologii aminowej, siarkowódor jest redukowany do siarki elementarnej. W oczyszczonym gazie pozostaje siarkowódor, w ilości około 1 ppm/Nm³, tj. czterokrotnie mniejszej niż wymagania obowiązujących norm. Poza tym koszty inwestycyjne i eksploatacyjne są niższe w porównaniu do instalacji aminowej. Mimo tego technologie absorpcyjne są najdroższymi instalacjami technologicznymi na kopalni gazu ziemnego.

Obecny stan wiedzy pozwala dokładnie określić niektóre właściwości i zachowania się hydratów składników gazu ziemnego, czego przykładem są dobrze poznane struktury krystaliczne (sI, sII, sH) substancji hydratotwórczych, możliwość termodynamicznego przewidywania równowag fazowych hydratów gazowych substancji czystych i mieszanin, czy wykorzystanie inhibitorów zapobiegających – w określonych

warunkach – powstawaniu hydratów w gazie ziemnym w urządzeniach kopalnianych i rurociągach przesyłowych. Gaz ziemny jest mieszaniną gazów w różnych stosunkach jakościowych i ilościowych, dlatego zagadnienia dotyczące badania hydratów są ciągle sprawą otwartą, ze względu na różnorodność uwarunkowań i problemów: kinetycznych, technicznych i ekologicznych, z myślą o wykorzystaniu ogromnych światowych zasobów naturalnych hydratów metanu, możliwości transportu i magazynowania gazu ziemnego pod postacią hydratów, czy separacji substancji z mieszaniny gazowej, w tym procesu usuwania siarkowodoru z gazu ziemnego z wykorzystaniem zjawiska hydratacji – będącego tematem niniejszego artykułu.

Różnica właściwości hydratotwórczych siarkowodoru i metanu (głównego składnika gazu ziemnego) dotyczy przede wszystkim ciśnienia i temperatury. Dla tych składników (rysunek 1) różnica ciśnienia hydratacji w zakresie interesujących nas temperatur (15-30°C) wynosi w przybliżeniu około 12-50 MPa, natomiast temperatura tworzenia hydratów metanu i siarkowodoru pod ciśnieniem 2 MPa i 5 MPa jest wyższa dla siarkowodoru o ponad 30°C w pierwszym przypadku i o około 25°C dla 5 MPa. W technologicznych procesach kopalnianych przygotowujących gaz ziemny do transportu najczęściej spotykane ciśnienie w instalacjach zawiera się w zakresie od 2 do 5 MPa, natomiast średnia temperatura gazu (pomijając procesy rozprężania oraz związany z tym efekt Joule'a-Tomsona) zawiera się w zakresie od 10 do 25°C. Jak widać zarówno ciśnienia, jak i temperatury występujące w instalacjach kopalnianych gazu ziemnego idealnie dopasowują się do różnicy w charakterystykach hydratotwórczych metanu i siarkowodoru. Ponadto z rysunku 1 widać, że w przypadku gazu ziemnego jego odsiarczanie oparte na zjawisku hydratacji można prowadzić praktycznie w pełnym zakresie temperatury. Szeroki zakres różnic ciśnienia i temperatury zdecydowanie ułatwia projektowanie instalacji oraz umożliwia jej wykorzystanie w różnych warunkach przemysłowych. Z technologicznego punktu widzenia proces odsiarczania gazu z wykorzystaniem zjawiska hydratacji powinien składać się z trzech etapów [27]:

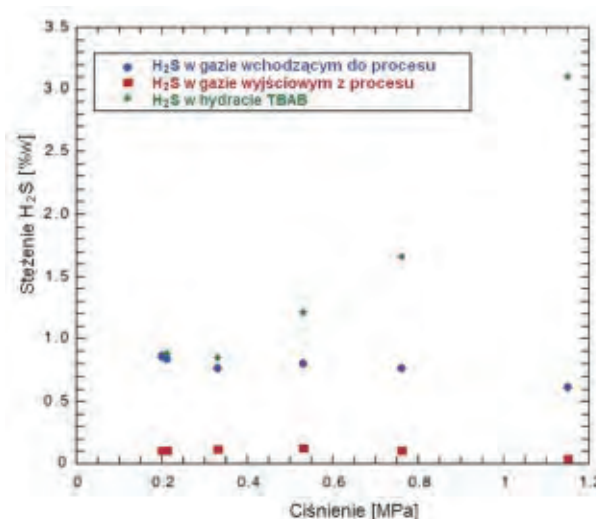
- 1) utworzenia w reaktorze hydratu separowanego gazu,
- 2) oddzielenia hydratu od pozostałego gazu i wody,
- 3) odzysku odseparowanego gazu poprzez dysocjację hydratu.

Tak prowadzony proces budzi obawy związane z obniżeniem wydajności separacji, ze względu na znacz-

ne nakłady energetyczne, straty ciepła w procesie tworzenia i dysocjacji hydratu, możliwości migracji w procesie dysocjacji separowanego gazu do fazy ciekłej oraz komplikacje technologiczne. Jednakże, w oparciu o liczne analizy ekonomiczne dotyczące zastosowania hydratacji do separacji gazów z mieszanin węglowodorowych, obawy te okazały się niesłuszne. Siarkowódor, jako gaz bardzo dobrze rozpuszczający się w wodzie, nie stanowi problemu, co więcej, jego duża rozpuszczalność może być wykorzystana do inicjowania procesu nukleacji poprzez zawrócenie kwaśnej wody do reaktora. Ponadto prosta konstrukcja instalacji, jak również dowolność jej skalowania, pozwala na budowę mobilnej wersji, poprzez zamontowanie jej na ramie nośnej.

Separacja ditlenku węgla z gazu ziemnego pozostawia natomiast znacznie mniejsze możliwości procesowe, ponieważ zakres ciśnienia i temperatury jest zdecydowanie mniejszy niż w przypadku siarkowodoru, a dodatkowo wraz z ditlenkiem węgla wydziela się etan, którego krzywa równowagowa tworzenia hydratów leży na prawo od krzywej dwutlenku węgla (rysunek 1). Pozbycie się etanu z gazu ziemnego jest niepożądane, jako że jest to drugi po metanie gazowy składnik gazu ziemnego, który wpływa na jego wyższą kaloryczność. W przypadku otrzymywania czystego

metanu lub jego separacji od wyższych węglowodorów taki proces separacji ditlenku węgla może być zastosowany. Obecnie proponowane projekty, wykorzystujące zjawisko hydratacji do separacji siarkowodoru i ditlenku węgla, są znacznie prostsze niż te stosowane do niedawna. W badaniach tego typu partycypują przede wszystkim kraje posiadające morskie zasoby ropy naftowej i gazu ziemnego, ale też importerzy tych surowców, np. Japonia.



Rys. 2. Zmiana stężenia siarkowodoru w funkcji ciśnienia podczas procesu hydratacji

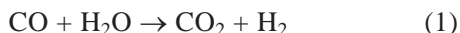
Przegląd aktualnych badań i projektów separacji siarkowodoru metodą hydratacji

Różnorodne charakterystyki substancji hydratowoczych planuje się wykorzystać do separacji składników z mieszaniny gazowej w wielu dziedzinach gospodarki. W Japonii w 2004 roku przeprowadzono badania separacji siarkowodoru z biogazu z wykorzystaniem substancji promujących proces, takich jak: THF (tetrahydrofuran) i TBAB (bromek tetra-n-butyloammonowy) [15]. Głównym zamierzeniem tych badań było przeprowadzenie hydratowej separacji siarkowodoru pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze około 0°C, co było możliwe za sprawą zastosowania promotora TBAB, którego skuteczność wobec siarkowodoru spowodowana jest szybkim tworzeniem kryształu hydratowego z dużą liczbą pustych klatek, zajmowanych następnie przez siarkowódor. Wynikiem tych badań była ponad 90% selektywność siarkowodoru z biogazu. Celem przeprowadzonych badań [27] nie było uzyskanie maksymalnej selektywności, a jedynie zbadanie zachowania się substancji promujących proces przy ciśnieniach bliskich atmosferycznemu. Podstawowym,

ogólnym wnioskiem z tych badań było stwierdzenie, iż stężenie siarkowodoru w TBAB wzrasta ze wzrostem ciśnienia dla mieszaniny CH₄ + H₂S (rysunek 2). Takie wyniki badań ukierunkowują wykorzystania tego promotora do odsiarczania gazu ziemnego.

W USA prowadzone są wspólne prace badawczo-rozwojowe przez trzy ośrodki badawcze, sponsorowane przez Departament Energetyki Stanów Zjednoczonych (*US DOE*), dotyczące niskotemperaturowej separacji składników kwaśnych z wykorzystaniem zjawiska hydratacji. Prace te dotyczą głównie separacji ditlenku węgla ze zmienionego gazu syntezowego w tak zwanym procesie SIMTECHE [11]. W gazie oczyszczanym w procesie SIMTECHE nie ma podstawowego składnika gazu syntezowego, czyli tlenu węgla, dlatego na potrzeby niniejszego artykułu używa się nazwy „zmieniony gaz syntezowy”. Tlenek węgla również tworzy hydraty gazowe [23]. Prawdopodobnie wcześniej surowy gaz syntezowy został w środowisku katalitycznym poddany homogenicznej

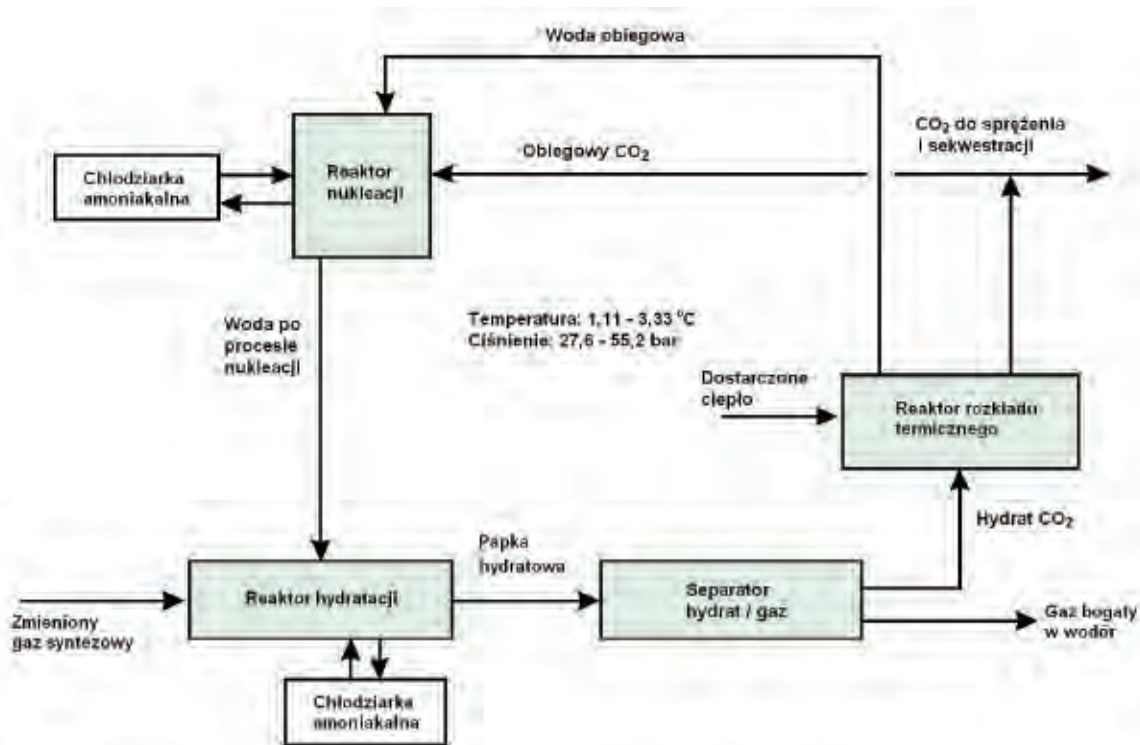
reakcji gazu wodnego (WGS), która zgodnie z warunkowaniami termodynamicznymi w niskich temperaturach (w odniesieniu do temperatury produkcji gazu syntezowego) jest przesunięta na prawo.



Proces przebiega dwuetapowo, najpierw w temperaturze 400°C nad katalizatorem F_2O_3 i następnie w temperaturze 200°C w obecności katalizatora opartego na miedzi. Operacja ta pozwala na pozbycie się tlenku węgla i wzrost ilości wodoru. O przebiegu takiego procesu świadczy skład zmienionego gazu syntezowego (rysunek 3). Program SIMTECHE włącza również oczyszczenie zmienionego gazu syntezowego z siarkowodoru, gdyż jego obecność w proponowanych warunkach p i T spowoduje w pierwszej kolejności wytrącenie się hydratu siarkowodoru. W Narodowym Laboratorium w Los Alamos potwierdzono, że hydrat siarkowodoru wytrąca się jako pierwszy z mieszaniny gazowej. Program procesu SIMTECHE został podzielony na trzy etapy badawcze. W etapie pierwszym (zakończonym powodzeniem) w skali laboratoryjnej dokonano potwierdzenia słuszności wykorzystania zjawiska hydratacji do separacji ditlenku węgla ze zmienionego gazu syntezowego. Etap drugi zakłada wykonanie w nieco większej skali dalszych badań laboratoryjnych nad hydratami ditlenku węgla i dotyczy przeprowadzenia testów

doświadczalnych ciągłości produkcji hydratów oraz powiązania wyników badań z analizami inżynierskimi koncepcji separacji hydratowej. W oparciu o dane tego etapu zamierzono uaktualnić oszacowanie wykonalności i kosztów procesu oraz zaprojektowanie i budowę jednostki pilotażowej, dołączonej do istniejącej już instalacji IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*). Etap trzeci będzie dotyczył procesu demonstracyjnego SIMTECHE na instalacji IGCC [10]. Schemat blokowy tego procesu przedstawiono na rysunku 3. Do tej pory w laboratoryjnej skali procesu SIMTECHE przeprowadzono testy ciągłości separacji ditlenku węgla metodą hydratacji i osiągnięto 68% selektywność pod ciśnieniem 69 bar bez wykorzystania promotora procesu oraz 90% selektywność z wykorzystaniem promotora [4]. Poza tym potwierdzono (obliczony przy użyciu równań kinetycznych oraz wymiany ciepła) wymagany czas przebywania w reaktorze. Analizy inżynierskie i ekonomiczne wykazują, że proces SIMTECHE z użyciem promotora jest najbardziej ekonomiczny, nawet w porównaniu do faworyzowanego obecnie dwustopniowego procesu SELEXOL [26]. Technologiczną możliwość ciągłej produkcji hydratów ditlenku węgla ze zmienionego gazu syntezowego potwierdzono wcześniej w Kalifornijskim Instytucie Technologii.

Podobne badania dotyczące rozdzielenia składników gazów spalinowych przeprowadzono w Koreań-



Rys. 3. Proces SIMTECHE do separacji ditlenku węgla ze zmienionego gazu syntezowego

skim Instytucie Nauki i Zaawansowanych Technologii [16]. Innowacją w tych badaniach separacji gazowych składników z mieszaniny było użycie do dysocjacji hydratów oddzielnego reaktora, czyli utworzony hydrat musiał być przetransportowany z reaktora hydratacji do reaktora dysocjacji. Badano również stosunkowo niepolarne substancje promujące w porównaniu do wody, takie jak: aceton, tlenek propylenu, 1,4-dioksan i THF w stężeniach od 0,5 do 6% molowych, co pozwoliło na tworzenie się hydratów w temperaturach tuż powyżej 0°C. Powyższe promotory znacząco obniżyły ciśnienie hydratacji ditlenku węgla i metanu; w zakresie ciśnienia od atmosferycznego do 60 bar. Stwierdzono, że zarówno stężenie niższe promotora (od dolnej granicy podanego wyżej zakresu), jak i stężenie wyższe nie sprzyja tworzeniu się hydratów. Zbyt mała ilość substancji promującej jest niewystarczająca, aby hydrat mógł się utworzyć, natomiast zbyt duża jej ilość działa jak inhibitor hydratacji, tj. obniża równowagową temperaturę hydratacji i podnosi ciśnienie. W powyższej pracy stwierdzono ponadto, iż powielanie stopni separacji sprzyja rozdzielaniu składników z mieszaniny.

Już w roku 1993 opatentowano proces i aparaturę do separacji składników mieszanin gazowych, jednak bez szczególnego wskazania na substancję hydratotwórczą [14]. Pomimo ogólności, co do substancji hydratotwórczej, uwaga została skupiona na separacji metanu z mieszaniny metan + azot. Stosowne badania początkowej nukleacji i wzrostu hydratów oparto o pomiar zmiany zmętnienia roztworu, która dokładnie pozwoliła na określenie momentu pojawienia się pierwszych kryształów hydratowych, a następnie obserwację szybkości ich wzrostu w reaktorze. Jedną z wersji tej metody, zwaną pomiarem zmętnienia (turbidity), opisano m.in. w niniejszym czasopiśmie [32] przez jednego z autorów. Proces separacji oparty na zjawisku hydratacji może być z powodzeniem stosowany przy różnych rozmiarach instalacji, co znajduje uzasadnienie ekonomiczne.

Zespół badawczy z Mobil Oil Corporation [13] przedstawił proces do ciągłej produkcji hydratów, który składa się z następujących stopni:

- sprężenie do odpowiedniego ciśnienia gazu przeznaczonego do hydratacji i jego schłodzenie dla danego ciśnienia, poniżej temperatury równowagi trójfazowej,
- schłodzenie wody do tych samych wartości parametrów stanu,

- wtłoczenie gazu pod zadanym ciśnieniem do strefy tworzenia się hydratów, zawierającej ruchomą powierzchnię,
- rozpylenie wody w tej strefie, w celu uzyskania lepszego kontaktu ze znajdującym się tam gazem,
- przeniesienie utworzonego hydratu na ruchomą powierzchnię,
- odbiór utworzonego hydratu z ruchomej powierzchni, który może być zrealizowany poprzez wypchnięcie hydratu (gazem obojętnym lub niepalnym) z ruchomej powierzchni.

Cechą charakterystyczną tego projektu była ruchoma powierzchnia, która może być gładka lub szorstka oraz powinna zawierać dodatki promujące proces hydratacji. Proces ten został opracowany z myślą o produkcji hydratów metanu, jako alternatywny sposób transportu gazu ziemnego.

Jedną z najbardziej zbliżonych prac badawczych do tytułu niniejszego artykułu jest włoski patent przedstawiający proces służący do zmniejszenia lub usuwania zawartości siarkowodoru znajdującego się w gazie ziemnym [9]. Autorzy patentu inspirowali się włoskim zasiarczonym gazem ziemnym, który, zanim trafi do sieci dystrybucyjnej, koniecznie trzeba poddawać procesowi odsiarczania. Stosownie do projektu, proces powinien składać się z czterech etapów:

- wtłoczenia gazu ziemnego nasyconego parą wodną do zbiornika reakcyjnego, utrzymywanego w warunkach temperatury i ciśnienia odpowiadającym tworzeniu się hydratu siarkowodoru,
- rozładowania hydratów ze zbiornika, przez jego dolną część,
- opcjonalnie, dysocjacji hydratów i zawrócenia pozostałej wody do procesu oraz ponownego zatłoczenia siarkowodoru do odpowiednich struktur geologicznych,
- opcjonalnie; w celu poprawienia jakości surowca; skierowania oczyszczonego gazu ziemnego do pozostałych elementów instalacji kopalnianych.

Założono, że hydrat siarkowodoru będzie tworzony w zakresie temperatury od 15 do 25°C oraz pod ciśnieniem od 5 do 15 MPa. Przeprowadzono testy doświadczalne, w których użyto zasiarczonego gazu ziemnego pod ciśnieniem 2 MPa, o składzie w procentach molowych: 80,0% metanu, 4,3% etanu i wyższych węglowodorów, 15,0% siarkowodoru i 0,7% innych substancji, w ilości 8000 Nm³/dzień. Gaz ziemny wtłaczano do zbiornika, gdzie utrzymywano ciśnienie robocze 2 MPa i temperaturę 1°C, przy zużyciu

15 ton/dzień pary wodnej. Po dysocjacji hydratu (18,4 ton/dzień) uzyskano kwaśną wodę i gaz; zawierające 1,56 ton/dzień H₂S, co oznacza odsiarczenie gazu ziemnego na poziomie 91%. Rozładunek reaktora

z hydratu siarkowodoru odbywał się poprzez wirujący ślimak. W celu uniknięcia „zatkania” instalacji tworzącymi się hydratami i zatrzymania produkcji, należałoby wybudować dwa równoległe ciągi technologiczne.

Podsumowanie

Siarkowodor jest gazem szczególnie łatwo tworzącym hydraty, co znacząco obniża wymagania odnośnie warunków procesowych (temperatury i ciśnienia). Poza tym zakres ciśnienia, przy jakim pracuje większość kopalnianych instalacji technologicznych, ułatwia zastosowanie tego typu odsiarczania – bez dokonywania gruntownych zmian całości instalacji na kopalni gazu ziemnego. Bardziej intensywnie prowadzone są prace nad separacją ditlenku węgla metodą hydratacji gazowej. Procesy, jak i rozwiązania technologiczne dla ditlenku węgla i siarkowodoru są praktycznie identyczne, a różnią się jedynie wartościami parametrów procesowych, co było powodem omówienia innych procesów, m.in. procesu SIMTECHE.

Proces odsiarczania gazu ziemnego oparty na zjawisku hydratacji posiada wiele pozytywnych cech i ma szansę zostać znacznie tańszą metodą w stosunku do obecnie stosowanych rozwiązań technologicznych. Ze względu na mało skomplikowany proces i rozwiązania konstrukcyjno-technologiczne przewiduje się jego niską awaryjność, co dodatkowo redukuje koszty eksploatacyjne oraz wprowadzanie niezbędnych i kosztownych zabezpieczeń. Istotną zaletą tej instalacji technologicznej jest możliwość stosowania dowolnej skali wymiarowej, co pozwala na jej konstrukcję w wersji mobilnej, umieszczonej na ramie nośnej i możliwej do przewo-

żenia nawet samochodem ciężarowym. Ditlenek węgla i siarkowodor w roztworze wodnym mają właściwości korozyjne, ponadto ditlenek węgla znacząco obniża kaloryczność gazu ziemnego, natomiast siarkowodor jest gazem silnie trującym, co dodatkowo wymusza usuwanie tych składników z gazu ziemnego (w szczególności siarkowodoru). Ze względu na bardzo wysokie wymagania jakościowe, dotyczące dostarczanego gazu ziemnego do sieci przesyłowych i dystrybucyjnych, pożądane jest zaprojektowanie procesu separacji hydratacyjnej, odniesionego do bezpieczeństwa, ekologii i innych uwarunkowań przynajmniej na poziomie obecnie pracujących instalacji.

Na pierwsze w pełni zrealizowane programy badawcze, w wyniku których powstaną prototypy instalacji przemysłowych, należy poczekać, gdyż komercyjne zastosowanie tej technologii wymaga jeszcze wielu ukierunkowanych prób laboratoryjnych i technicznych oraz licznych analiz ekonomicznych, popartych obliczeniami na bazie umotywowanej teorii. Wyniki dotychczasowych prac doświadczalnych skłaniają do optymistycznego ich kontynuowania i dalszego rozwoju oraz pozwalają oczekiwać szybkiego wprowadzenia na rynek nowej technologii separacji opartej o wybiórczą hydratację składników z mieszaniny gazowej.

Literatura

- [1] Ballard A.L., Sloan Jr E.D.: *The next generation of hydrate prediction: an overview*. Journal of Supramolecular Chemistry, 2 (4-5), p. 385-392, 2002.
- [2] Berner D., Gerwick B.C.: *Hydrates for transport of stranded natural gas*. SPE 84255, 2003.
- [3] Burchell T.D. i in.: *A novel process and material for the separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide gas mixtures*. Carbon, 35 (9), p. 1279-1294, 1997.
- [4] *Carbon dioxide hydrate process for gas separation from a shifted synthesis gas stream*. U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Project facts, 196, 4/2008 (www.netl.doe.gov).
- [5] Carroll J.J.: *Natural gas hydrates, a guide for engineers*. Gulf Professional Publishing, 2003.
- [6] Carroll J.J.: *An examination of the prediction of hydrate formation conditions in sour natural gas*. GPA Europe Spring Meeting, Ireland, Dublin 19-21.05.2004 (www.gasliquids.com/papers).
- [7] Chapoy A. i in.: *Experimental measurements and phase behavior modeling of hydrogen sulfide-water binary system*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 44, p. 7567-7574, 2005.
- [8] Chatti I. i in.: *Benefits and drawbacks of clathrate hydrates: a review of their areas of interest*. Energy Conversion and Management, 46, p. 1333-1343, 2005.
- [9] Ciccarelli L.G., Borghi G.P.: *Process for the reduction/removal of the concentration of hydrogen sulfide contained in natural gas*. ENI S.P.A., International Application No. PCT/EP2005/006552, 2005.

- [10] *CO₂ hydrate process for gas separation from a shifted synthesis gas stream*, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Project facts, 196, 3/2006 (www.netl.doe.gov).
- [11] Deppe G. i in.: *Developments in the Simteche process – separation of CO₂ from coal syngas by formation of hydrates*. NEXANT, INC., Los Alamos National Laboratory, SIMTECHE (www.netl.doe.gov/publications).
- [12] Gudmundsson J.S., Mork M.: *Stranded gas to hydrate for storage and transport*. International Gas Research Conference, Amsterdam 5-8.11.2001.
- [13] Heinemann R.F. i in.: *Process for making gas hydrates*. Mobil Oil Corporation, U.S. Patent No. 6028234, 2000.
- [14] Hnatow M.A., Happel J.: *Process and apparatus for separation of constituents of gases using hydrates*. U.S. Patent No. 5434330, 1995.
- [15] Kamata Y. i in.: *Hydrogen sulfide separation using tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate (TBAB) hydrate*. Energy & Fuels, 19, p. 1717-1722, 2005.
- [16] Lee H., Kang S-P.: *Method for separation of gas constituents employing hydrate promoter*. Korea Advanced Institute of Science and Technology, U.S. Patent No. 6602326, 2003.
- [17] Lorenc M.: *Hydraty w transporcie gazu*. Rurociągi, 1 (47), s. 3-11, 2007.
- [18] Lorenc M.: *Separacja kwaśnych składników mieszanin gazowych z wykorzystaniem zjawiska hydratacji*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1, s. 2-9, 2007.
- [19] Lubaś J.: *Doświadczalno-teoretyczne studium zjawisk powstawania i dysocjacji hydratów gazu ziemnego*. Prace IGNiG Nr 117, Kraków 2002.
- [20] Lubaś J., Darlak B.: *Metastability of natural gas hydrate in the presence of N₂ and H₂S*. Journal of Energy Resources Technology, 126 (2), p. 125-132, 2004.
- [21] Luders V., Schicks J.M.: *Formation of mixed gas hydrates in natural C-H-S-N-O-bearing fluid inclusions*. Geophysical Research Abstracts, 5, 06294, 2003.
- [22] Makogon Y.F., Holditch S.A.: *Gas hydrates as a resource and a mechanism for transmission*. SPE, 77334, 2002.
- [23] Mohammadi A.H. i in.: *Carbon monoxide clathrate hydrates: equilibrium data and thermodynamic modeling*. AIChE Journal, 51 (10), p. 2825-2833, 2005.
- [24] Ng H.-J.: *Hydrate phase composition for multicomponent gas mixtures*. In Annals of the New York Academy of Sciences, p. 1034-1039, 2000.
- [25] Paulsen D.C. i in.: *Removal of H₂S and CO₂ from a hydrocarbon fluid stream*. EDG, Inc., Metairie, LA (US), U.S. Patent No. 6881389 B2, 2005.
- [26] SELEXOL PROCESS (www.uop.com).
- [27] Shiojiri K.: *A new process for the separation of condensable greenhouse gases by the formation of clathrate hydrates*. Vision, The bimonthly e-journal of the World Student Community for Sustainable Development, 2004 (www.wscsd.org/ejournal/).
- [28] Sloan Jr E.D.: *Clathrate hydrates of natural gases*. Marcel Dekker, Inc., New York 1998.
- [29] Sun C-Y., Chen G-J.: *Modeling the hydrate formation condition for sour gas and mixtures*. Chemical Engineering Science, 60, p. 4879-4885, 2005.
- [30] Tanner M.R.: *Proces for removing contaminants from a stream of methane gas*. Central Plants Inc. Culver City, Calif., U.S. Patent No. 4409102, 1983.
- [31] Warowny W.: *Hydraty*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 75 (3), s. 88-94, 2001.
- [32] Warowny W.: *Aparatura i metoda badań równowagi fazowej i nukleacji w obszarze krytycznym równowagi fazowej cieczy-ciecz*, Nafta-Gaz, 78 (1), s. 51-56, 2002.
- [33] Warowny W.: *Wprowadzenie do wiedzy o gazohydratach (raczej hydratách)*. Seminarium Wydziałowe, Politechnika Warszawska, Wydział BMiP, aktualności/rok akademicki 2003/2004 (www.ich.pw.plock.pl).
- [34] Warowny W., Lorenc M.: *Hydraty w transporcie i magazynowaniu gazu ziemnego*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 10, s. 24-31, 2006.
- [35] Yamamoto Y. i in.: *Removal of hydrogen sulfide from gas mixture by hydrate formation*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 36 (8), p. 971-978, 2003.

Recenzent: doc. dr inż. Andrzej Froński



Mgr inż. Maciej LORENC – absolwent Wydziału Fizyki i Techniki Jądrowej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Obecnie jest pracownikiem Działu Informatyki w Polskim Górnictwie Naftowym i Gazownictwie S.A. Oddział w Sanoku, Biuro w Krakowie.



Prof. dr hab. inż. Witold WAROWNY – ukończył studia na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej. Aktualnie pracuje na tej Uczelni na Wydziale Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii w Płocku. Specjalizuje się w fizykochemii i technologii gazownictwa ziemnego i ropy naftowej oraz w technologiach ekologicznych dotyczących produkcji i wykorzystania paliw.