

Paliwa gazowe niekonwencjonalne – nawanianie

Non-conventional gas fuels – odorization

Grzegorz Rosłonek ^{*)}

Słowa kluczowe: nawaniacz, nawaniacz beziarkowy, paliwa niekonwencjonalne, biogaz, biometan, wodór, syntetyczny gaz ziemny, reakcje addycji

Streszczenie

W niniejszym artykule przedstawiono przegląd środków nawaniających paliwa gazowe, ukierunkowany na ich wykorzystanie do nawaniania paliw niekonwencjonalnych: gaz ziemny w mieszaninach z wodorem, czyste paliwa wodorowe, biometan, syntetyczny gaz ziemny. Zwrócono szczególną uwagę na możliwość wykorzystania tradycyjnego nawaniacza jakim jest tetra-hydro tiofen (THT) w odniesieniu do poszczególnych rodzajów paliw niekonwencjonalnych. Omówiono również możliwość stosowania nawaniaczy beziarkowych, opartych na związkach akrylanowych. Zwrócono także uwagę na konieczność rozwoju prac badawczo-rozwojowych, związanych z opracowaniem nawaniaczy beziarkowych, nie zawierających chemicznych wiązań wielokrotnych, które będą mogły być w przyszłości wykorzystywane w ogniwach paliwowych zasilanych bardzo czystym wodorem.

Keywords: odorant, sulfur-free odorant, unconventional fuels, biogas, biomethane, hydrogen, synthetic natural gas, addition reactions

Abstract

This article presents an overview of gaseous fuel odorants aimed at their use for odorizing unconventional fuels: natural gas and hydrogen mixtures, pure hydrogen fuels, biomethane, synthetic natural gas. Particular attention was paid on the possibility of using the traditional odorant, as tetra-hydro thiophene (THT), in relation to particular types of unconventional fuels. The possibility of using non-sulfur odorants based on acrylate compounds was also discussed. Attention was also drawn to the need to develop research and development works related to the development of sulfur-free odorants without chemical multiple bonds, which could be used in the future in fuel cells powered by very pure hydrogen.

Wstęp

Wykorzystywanie czystych gazów palnych lub ich mieszanin jako paliw wiąże się z koniecznością zapewnienia łatwego wykrywania wszelkich wycieków na zewnątrz infrastruktury gazowej. Gazy ziemne są na ogół bezwonne i dlatego przed wpuszczeniem danej partii gazu do sieci dystrybucyjnej gaz musi być nawoniony. Proces nawonienia polega na celowym wprowadzeniu do paliwa gazowego niewielkiej ilości dedykowanej substancji nazywanej nawaniaczem, która nadaje gazom charakterystyczny zapach. Nawaniacz wprowadza się w ilości kilkunastu miligramów na każdy metr sześcienny paliwa. Nawanianie prowadzi się w celu zapewnienia bezpieczeństwa użytkowania paliw gazowych. Zapach gazu po nawonieniu nie musi być odbierany jako zapach przyjemny. Nawaniacz ma pobudzić komórki nerwowe odpowiedzialne za węch w wyniku czego jest wyraźne wrażenie zapachowe – przyjemne lub nieprzyjemne.

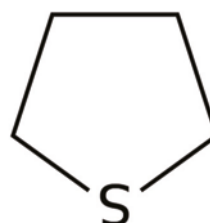
Wprowadzanie nawaniacza do gazu odbywa się na ogół na styku sieci przesyłowej i dystrybucyjnej lub wewnątrz sieci dystrybucyjnej. W sieciach przesyłowych unika się nawaniania gazu ponieważ z tych sieci zasila się odbiorców przemysłowych z obszaru tzw. wielkiej chemii, dla których gaz ziemny jest przede wszystkim komponentem do dalszych syntez a nie paliwem. Dodatki substancji nawaniających przeszkadzałyby w dalszych procesach katalitycznych, niszcząc (trując) drogie katalizatory.

Od co najmniej dekady obserwuje się silny globalny trend popularyzacji niekonwencjonalnych paliw gazowych, takich jak: wodór, biometan, syntetyczny gaz ziemny SNG (Synthetic Natural Gas) [9]. Paliwa te, w szczególności wodór, początkowo mają być wykorzystywane jako mieszaniny z gazem ziemnym a docelowo jako paliwa samodzielne. Dla

bezpieczeństwa użytkowania tych paliw niekonwencjonalnych, konieczny będzie także proces ich nawaniania. Pojawia się zatem pytanie, czy możliwe będzie stosowanie dotychczasowych nawaniaczy, czy należy poszukiwać nawaniaczy dedykowanych?

Rodzaje nawaniaczy

Najpopularniejszym nawaniaczem stosowanym w przemyśle gazu ziemnego jest tetrahydrotiofen – rys. 1, oznaczany jako THT. Nawaniacz ten jest związkiem siarki, cyklicznym tioeterem. Pierścień cykliczny THT jest całkowicie wysycony – brak wiązań podwójnych – dlatego związek ten jest mało reaktywny i nie wchodzi w reakcje wtórne.



Rys. 1. Wzór strukturalny tetrahydrotiofenu (THT).

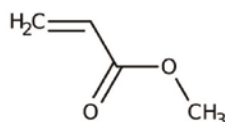
Fig.1. Structural formula of THT

W mniejszej skali jako nawaniacze stosuje się także inne związki siarki lub ich mieszaniny, głównie merkaptany i siarczki, takie jak: merkaptan etylowy (EM), merkaptan n-propylowy (n-PM), merkaptan izo-propylo-

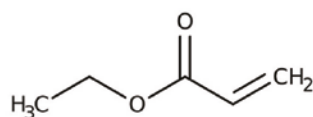
^{*)} Grzegorz Rosłonek – PGNiG SA, 01-224 Warszawa, ul. M. Kasprzaka 25, e-mail: grzegorz.roslonek@pgnig.pl

wy (i-PM), merkaptan tert-butyłowy (t-BM), di-metylo-siarczek (DMS), metylo-etylo-siarczek (MES) [6].

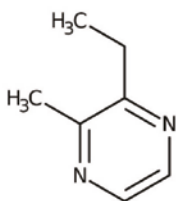
Innym rodzajem są nawaniacze beziarkowe [3,7], na bazie akrylanów, dla których typowym przykładem jest GASODOR™ S-FREE stanowiący mieszaninę: akrylanu metyłu, akrylanu etyłu, oraz 2-etylo-3-metylo pirazyny (rys. 2). Nawaniacze beziarkowe zostały opracowane w celu minimalizacji niekorzystnego wpływu na środowisko tlenków siarki SO_x, powstających w wyniku spalania paliwa nawonionego nawaniaczami siarkowymi. Z powodu dużych trudności analitycznych dla nawaniaczy na bazie akrylanów oraz z uwagi na fakt, że nawaniacze są dodawane do gazów jedynie w bardzo niewielkich ilościach, które bardzo nieznacznie oddziałują na środowisko, nawaniacze beziarkowe nie są popularne na świecie.



akrylan metyłu (37,5%)



akrylan etyłu (60 %)



2-etylo 3-metylo pirazyna (2,5 %)

Rys. 2. Skład nawaniacza GASODOR S-FREE (stężenia podane w procentach wagowych).

Fig.2. Composition of GASODOR S-FREE (concentrations are presented in mass percent)

Paliwa wodorowe

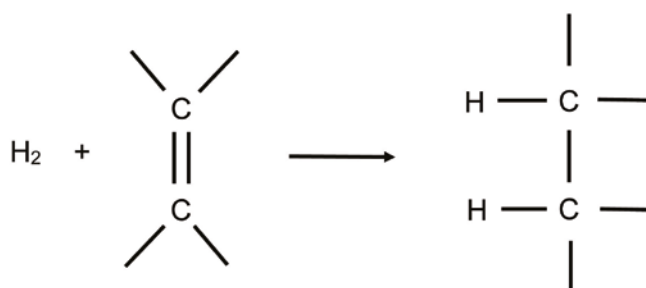
Wodór jako dodatek do paliw gazowych jest znany od dawna. Wodór był składnikiem gazu miejskiego, w którym występował na bardzo wysokim poziomie stężenia, rzędu 20-30 %. Gaz miejski nie był nawaniany, ponieważ miał własne tło zapachowe, pochodzące głównie od cięższych składników węglowodorowych przechodzących do produktu w procesie suchej destylacji węgla kamiennego.

Mieszanki gazu ziemnego i wodoru dla celów bezpieczeństwa będą wymagały nawaniania, ponieważ zarówno gaz ziemny jak i wodór są bezwonne. W ostatnich latach bardzo dużo badań i projektów z obszaru B+R poświęcono nawonieniu mieszanin gazu ziemnego z wodorem, np.: [6,3,4,8,2,1]. Dotychczasowe wnioski płynące z raportów międzynarodowych wyraźnie wskazują, że dodatek wodoru do gazu ziemnego nie stanowi zagrożenia związanego z poziomem zapachu w przypadku nawaniaczy siarkowych. Jak wspomniano wcześniej, THT i inne związki siarki stosowane jako nawaniacze pod względem chemicznym są związkami wysycenymi, nie zawierają wiązań podwójnych i tym samym nie są reaktywne w reakcjach addycji wodoru do wiązań podwójnych lub potrójnych. Wniosek ten dotyczy także wpływu czystego wodoru (100 % H₂) na siarkowe substancje

nawaniające [8]. Odrębnym problemem będzie wpływ nawaniaczy, opartych na związkach siarki, na przyszłe odbiorniki gazowe dla czystego wodoru, które najprawdopodobniej będą pracowały z wykorzystaniem technologii ogniów paliwowych. Reakcje zachodzące w ogniach paliwowych są reakcjami katalitycznymi bardzo wrażliwymi na wszelkie związki siarki. Problem nawaniania sieci czystego wodoru na dzień dzisiejszy należy traktować jako problem otwarty i wymagający dużej aktywności w obszarze B+R. Prace te już trwają, czego przykładem może być propozycja nawaniacza dla czystego wodoru takiego jak GASODOR HYDROGEN [6].

Należy dodać, że dla mieszanin wodoru z gazem ziemnym nie należy się spodziewać zarówno negatywnego wpływu wodoru na nawaniacze siarkowe ale także analogicznego wpływu wodoru w ewentualnych reakcjach addycji z innymi składnikami węglowodorowymi. Gaz ziemny zawiera przede wszystkim węglowodory nasycone a ewentualna zawartość składników nienasyconych jest jedynie śladowa.

Inna sytuacja może być obserwowana w przypadku zastosowania nawaniaczy beziarkowych na bazie akrylanów (rys. 2). Wszystkie składniki w tego typu nawaniaczach mają wiązania podwójne, które mogą być uwodarniane w reakcjach addycji. Schemat reakcji uwodornienia wiązań wielokrotnych przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Schemat reakcji uwodornienia jako reakcji addycji.

Fig.3. Scheme of the hydrogenation reaction as an addition reaction).

Reakcje addycji wodorowej mogą być dodatkowo katalizowane, np. poprzez tlenki żelaza, których można się spodziewać w wielu elementach infrastruktury gazowniczej.

Biometan

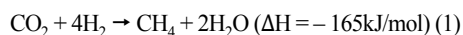
Pod względem fizykochemicznym biometan należy traktować jako paliwo, które jest substytutem gazu ziemnego. Po oczyszczeniu biogazu do parametrów jakościowych paliwa gazociągowego, biometan musi spełniać identyczne wymagania jakościowe jak typowy gaz ziemny, w tym także pod względem konieczności nawaniania. W przeciwieństwie jednak do gazu ziemnego w biometanie nie można wykluczyć możliwości wystąpienia własnego tła zapachowego, uwarunkowanego rodzajem komponentu wsadowego, z którego wytwarzany jest biogaz, który następnie jest oczyszczany do biometanu. W ten sposób w biometanie można spodziewać się występowania związków śladowych, np. ślady terpenów (limonen, kumen, alfa-pinen), siarkowodoru, tlenosiarczku węgla, które mogą dawać własne tło zapachowe i wywołujące efekty maskowania zapachów wytworzonych przez nawaniacze [5].

Innym źródłem dodatkowego „tła” zapachowego może być koniecznością stabilizacji liczby Wobbego dla biometanu poprzez dodatek węglowodorów z grupy LPG, głównie propanu lub n-butanu.

Prace prowadzone przez Grupę GERG (projekt GERG nr.1.75, 2014) wskazywały jednoznacznie, że paliwa biometanowe zawierające ewentualne naturalne tło zapachowe, mogą być nawaniane w sposób tradycyjny jak dla gazu ziemnego z użyciem THT. Poziomy stężeniowie THT mieściły się w granicach od 15 do 40 mg/m³ środka nawaniającego, czyli ewentualnie były nieznacznie podwyższone w porównaniu do nawaniania gazu ziemnego (do 30 mg/m³). Dla prawidłowego operowania dystrybucyjną siecią gazową, na której będą znajdowały się punkty wprowadzania biometanu, korzystnym będzie znajomość krzywych zapachowych dla tego typu paliw (paliwa biometanowe) i ich mieszanin z gazem ziemnym.

Syntetyczny gaz ziemny (SNG)

Syntetyczny gaz ziemny to paliwo gazowe wytwarzane głównie według reakcji Sabatiera:



Proces Sabatiera pozwala jednocześnie na wykorzystanie dużej ilości nadmiarowego dwutlenku węgla ale wymaga również dużej ilości wodoru. Celem procesu jest wytworzenie czystego metanu. Drugim produktem jest para wodna i dlatego wykorzystanie wytworzonego metanu jako paliwa musi się w pierwszej kolejności wiązać z jego dokładnym osuszeniem. Zbyt duża zawartość pary wodnej w paliwie gazowym pogarsza jego parametry kaloryczne, źle wpływa na procesy transportu paliwa i na infrastrukturę gazowniczą, oraz jest bardzo dużą przeszkodą w skutecznym nawianianiu.

Jeżeli metan wytworzony w reakcji Sabatiera zostanie doprowadzony do tzw. jakości gazociągowej, to takie dostosowane paliwo gazowe może być nawianiane dokładnie tak samo jak dziś nawania się gaz ziemny, za pomocą THT. Często proces wg równania (1) prowadzi się w nadmiarze stechiometrycznym wodoru dla poprawienia parametrów procesowych (np. równowaga i wydajność reakcji). W takiej sytuacji można spodziewać się obecności pewnej ilości wodoru w mieszaninie produktowej poreakcyjnej. Zgodnie jednak z tym co opisano powyżej, odnośnie paliw będących mieszaninami wodoru z gazem ziemnym, dodatki wodorowe nie wymagają zmian w procesie nawianiania z wykorzystaniem THT.

Podsumowanie

Trend globalny, mający na celu jak największe wykorzystywanie paliw niekonwencjonalnych, jest dziś bardzo wyraźny, czyli taki trend jest technicznym faktem. Zastosowanie tego typu paliw w gospodarce komunalnej, głównie jako paliw, wiąże się z koniecznością zapewnienia bezpieczeństwa użytkowania tych paliw, czyli zapewnienia możliwości wykrywania szybkich wycieków czy jakichkolwiek niekontrolowanych małych uszkodzeń, poprzez celowe nawianianie paliw. Nawianianie za pomocą powszechnie uznanego środka nawianiającego jakim jest THT, jest tzw. tradycyjną metodą nawianiania. Z uwagi na fakt, że THT jest pod względem budowy cząsteczki substancją wysyconą a węglowodory i czysty wodór są albo chemicznymi reduktorami albo w stanie maksymalnego zredukowania, dlatego nie ma przeszkód aby paliwa gazowe oparte na węglowodorach nasyconych,

mieszaninach tych węglowodorów z wodorem – tzw. mieszaniny hytanowe – czy nawet czysty wodór, nie mogły być nawianiane poprzez THT. Wniosek ten dotyczy zarówno samego środka nawianiającego jak i samych instalacji nawianiających.

Ze względu na możliwość wtórną reakcji addycji wodoru do wiązań podwójnych, w cząsteczkach składników paliw gazowych, wykorzystywanie niektórych nawianiaczy beziarkowych, w szczególności opartych na mieszaninach akrylanów, wydaje się ograniczone. Droga do wytwarzania i stosowania beziarkowych nawianiaczy, niezawierających wiązań wielokrotnych w cząsteczkach składników nawianiacza, jest jednak jak najbardziej otwarta. W szczególności będzie to dotyczyć przyszłych zastosowań czystego wodoru jako paliwa w ogniach paliwowych, które będą odbiornikami końcowymi na sieciach gazowych. Pomimo tego, że prace nad takimi nawianiaczami są jeszcze na poziomie prac badawczo-rozwojowych, to jednak takie prace są intensywnie rozwijane (np. [6]).

LITERATURA

- [1] CEN/CENELEC Sector Forum Energy Management, Working Group Hydrogen 2016.
- [2] GERG. 2013. „Admissible Hydrogen Concentrations in Natural Gas Systems”.
- [3] Huszał A. 2010. „Stabilność GASODOR™ S-FREE™ w instalacjach i urządzeniach nawianiających oraz jego oddziaływanie na materiały stosowane w gazownictwie”, *Nafta-Gaz* (12):1162-1168.
- [4] Huszał A., J.Jaworski. 2020. „Wpływ wodoru na stabilność mieszanin gazowych THT”, *Forgaz*.
- [5] Louvat A., „Renewable Natural Gases. 2019.: „New challenge for gas odorization”, natural Gas Odorization Conference, Clarion Technical Conferences, Houston, August.
- [6] MARCOGAZG Report. „Odorization of hydrogen-natural gas mixtures”, March 2021.
- [7] PN-EN ISO 13734:2014 Gaz ziemny – Organiczne związki stosowane jako środki nawianiające – Wymagania i metody badań.
- [8] PRCI (DRAFT) – Emerging fuels – Hydrogen – SOTA, Gap Analysis, Future Project Roadmap. MEAS-15-02 Catalog No. PR-720-20603-R01. Authors: K.Domptail, S.Hildebrandt, G.Hill, D.Maunders, F.Taylor, V.Win, October 1, 2020.
- [9] Rostonek G., 2021 „Paliwa gazowe niekonwencjonalne”, *Gaz Woda i Technika Sanitarna* (5): 2-6.