

Maciej Lorenc*, Witold Warowny**

DOŚWIADCZALNE METODY BADAŃ HYDRATÓW GAZOWYCH

1. WPROWADZENIE

Hydraty gazów (klatraty) nie są związkami chemicznymi, ale strukturami fizycznymi opartymi na wiązaniach wodorowych i typu van der Waalsa. Hydraty można traktować, jako roztwór gazów rozpuszczonych w fazie stałej wody o odpowiedniej strukturze krystalicznej. Brak wiązań chemicznych w strukturze hydratu potwierdzają zbliżone wartości ciepła tworzenia lodu i hydratów. Energia wiązania chemicznego pomiędzy wodorem i tlenem w cząsteczce wody ma wartość 427 J/mol, energia wymagana do rozpadu wiązania wodorowego wynosi 21 J/mol, natomiast energia typowego wiązania van der Waalsa wynosi 1,3 J/mol. Rozróżnia się trzy typy strukturalne sieci krystalicznej klatratów sI, sII i sH (tab. 1). Wszystkie trzy rodzaje hydratów zawierają około 85% wody, dlatego wyglądem i własnościami fizycznymi przypominają lód. Duże klatki struktury krystalicznej hydratów zajęte są przez gazy w ponad 95%, natomiast małe w 50%. Z jednego m³ krystalicznego hydratu metanu można wydzielić aż 164 nm³ metanu. Prawie wszystkie składniki gazu ziemnego (węglowodory do C₆ włącznie, azot, dwutlenek węgla i siarkowodór) tworzą hydraty w określonych dla każdego gazu zakresach ciśnienia i temperatury. Warunkami koniecznymi do tworzenia hydratów jest obecność wody, gazów hydratotwórczych, wysokiego ciśnienia i niskiej temperatury. Takie warunki są spełnione na odpowiednich podwodnych głębokościach lub w strefie wiecznej zmarzliny.

Szybki postęp techniczno-technologiczny związany z nowymi możliwościami w badaniach doświadczalnych pozwala na otrzymywanie wyników bardziej wiarygodnych i miarodajnych. Zweryfikowane doświadczalnie modele obliczeniowe i/lub symulacje

* Dział Informatyki, PGNiG w Warszawie Oddział w Sanoku

** Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Politechnika Warszawska

komputerowe pozwalają uzyskiwać wyniki w szerszym zakresie parametrów. Badania doświadczalne procesu hydratacji gazów można podzielić na kilka grup tematycznych:

- badania parametrów oraz właściwości fizykochemicznych i strukturalnych hydratów, takich jak: ciepło właściwe, ciepło dysocjacji, przewodnictwo cieplne, prędkość dźwięku, izotermiczny moduł Younga, wpływ polarności i rozpuszczalności na tworzenie hydratów, struktury i transformacje krystaliczne;
- wyznaczanie uwarunkowań termodynamicznych, w tym głównie równowag fazowych hydratów mieszanych (równowag trójfazowych), tworzenia i dysocjacji hydratów czy określenia obszaru metastabilności;
- badania kinetyczne: pierwsze objawy tworzenia i/lub zaniku hydratów), nukleacja, tempo wzrostu i aglomeracji cząstek;
- badania wpływu inhibitorów i surfaktantów na procesy tworzenia, dysocjacji hydratów i kinetykę hydratacji;
- badania technologiczne dla różnorodnych zastosowań, w tym: badań dotyczących dynamiki procesu tworzenia korków hydratowych w instalacjach kopalnianych i przesyłowych gazu ziemnego, separacji wybranych składników z mieszaniny gazowej (np. CO₂ lub/i H₂S), odsalania wody morskiej czy możliwości pozyskania hydratów ze złóż hydratowych.

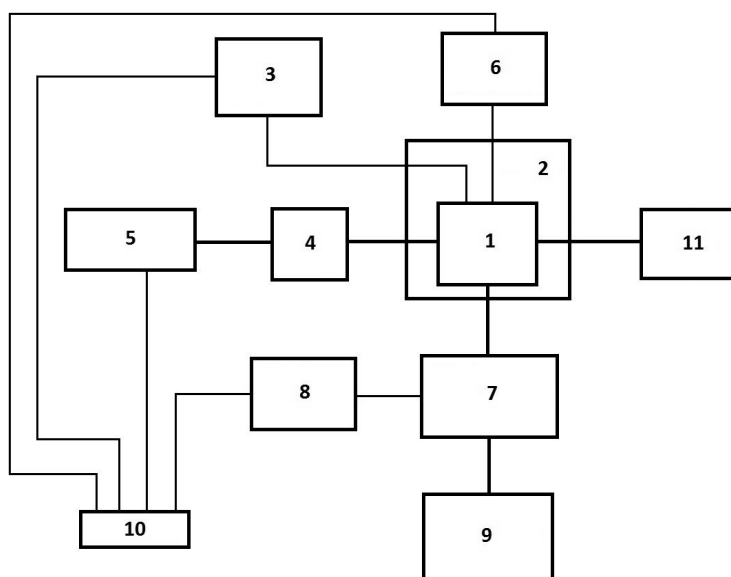
Osobną dziedzinę wiedzy stanowią nieomawiane w dalszej części artykułu, badania geologiczne i geofizyczne, które między innymi pozwalają określić obszary (podmorskie i wiecznej zmarzliny) występowania naturalnych pokładów hydratów metanu oraz oszacować ich możliwe zasoby. Prace te oparte są głównie na skanowaniu elektromagnetycznym dna morskiego i badań laboratoryjnych z pobranych próbek.

W niniejszej pracy omówiono wybrane metody i aparatury laboratoryjne dotyczące badań termodynamicznych i kinetycznych. Dla tej samej tematyki badawczej stosowane są różne metody doświadczalne i dla różnych tematyk mogą być stosowane podobne metody. Aparaturę pomiarową do badania własności i zachowania się hydratów podzielono na kilka podukładów/systemów:

- Reaktor (komora reakcyjna) – zbiorniki o różnych pojemnościach i konstrukcji dostosowane do metodyki badawczej, wykonane najczęściej ze stali nierdzewnej, tworzywa sztucznych i ostatnio włókien syntetycznych. Niekiedy elementem reaktora jest szafir i szkło odporne na ciśnienie, najczęściej wiąże się z obserwacją wizualną.
- Pomiaru wykonuje się zazwyczaj izotermicznie, izochorycznie lub izobarycznie. Podstawowymi mierzonymi parametrami są temperatura i ciśnienie, dlatego wymagany jest układ stabilizacyjny (układ grzewczo-chłodzący, czyli termostat i jego oprzyrządowanie) oraz układy regulacji parametrów termodynamicznych: termoregulatory (PID), przetworniki różnicy ciśnienia, urządzenia do zmiany objętości, itp.
- Układ pomiaru parametrów i zbierania danych – czujniki, przetworniki temperatury i ciśnienia, przepływomierz, chromatograf oraz rejestratory danych i/lub komputery.
- Układy przygotowania próbek i zasilania/napełniania reaktora substratami: zasilanie gazem, wtryskiwanie wody, wypełnianie lodem.

- Układ mieszania – mieszadła magnetyczne i mechaniczne w komorze reakcyjnej, miłośrodowe systemy mieszania, barbotaż (wymuszony przepływ gazu przez warstwę wody) czy mieszanie ultradźwiękowe.
- Inne układy: próżniowy (pompy próżniowe wraz z armaturą), odpowietrzający, pomp cyrkulacyjnych, suszenia czy separator.

Wymienione układy, z których zbudowana jest prawie każda aparatura do badania hydratów, są stałymi elementami jej konstrukcji. W celu poprawienia dokładności pomiarów lub weryfikacji wartości mierzonych niektóre aparaty posiadają zdublowane a nawet zmnożone urządzenia. Uproszczony poglądowy schemat ideowy do badania procesu hydratacji przedstawiono na rysunku 1.

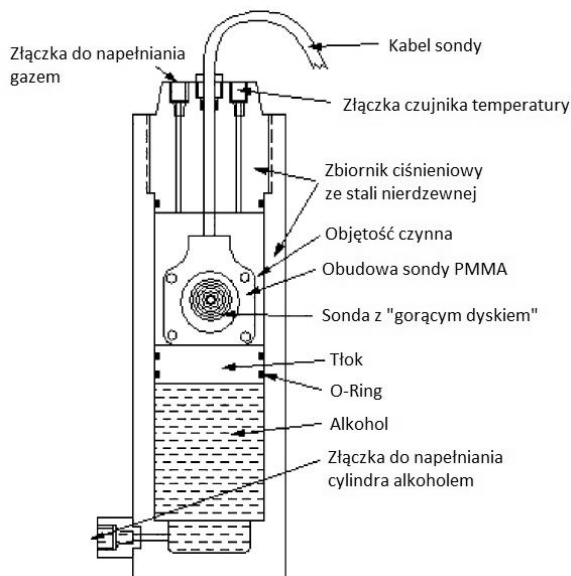


Rys. 1. Uproszczony schemat ideowy do badania procesu hydratacji: 1 – reaktor, 2 – układ termoregulacyjny, 3 – układ pomiarowy fazy, 4 – układ poboru próbki, 5 – chromatograf gazowy, 6 – pomiar p i T , 7 – układ przygotowania próbki, 8 – pomiar kontrolny p i T , 9 – substraty, 10 – układ rejestratorów, 11 – woda destylowana

W niniejszej pracy opisano wybrane metody pomiarowe z zastosowaniem dedykowanych konstrukcji aparaturowych. Pomiarów dzielimy na stacjonarne, dynamiczne i chwilowe. Pod pojęciem pomiarów stacjonarnych należy rozumieć układy pomiarowe nieposiadające układu mieszania substratów w reaktorze [1], które pozwalają badać parametry fizykochemiczne oraz strukturalne hydratów, a także wyznaczać równowagi fazowe poprzez obserwację momentu nukleacji w fazie wodnej. Mieszanie próbki badanej jest najczęściej stosowane, ponieważ pozwala osiągać znacznie krótsze czasy indukcji hydratacji, przez co proces aglomeracji i wzrostu hydratu jest szybszy.

2. POMIARY WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH I STRUKTURALNYCH

Do podstawowych badanych właściwości fizykochemicznych hydratów należy zaliczyć: ciepło właściwe, entalpię dysocjacji, prędkość dźwięku, moduł Younga, współczynnik rozszerzalności cieplnej i przewodnictwo cieplne. Ciepło właściwe i entalpię dysocjacji najczęściej mierzy się kalorymetrycznie [2]. Ciepło dysocjacji można również wyznaczyć pośrednio z równania Clausiusa–Clapeyrona z różniczek parametrów stanu $dp / dt = \Delta H / (T\Delta V)$ dla danych równowagi fazowej. Przewodnictwo cieplne badano w pracach cytowanych przez Sloana [2]. Do wyznaczenia przewodności cieplnej hydratu metanu metodą TPS (*Transient Plane Source*) [3] wykorzystano sondę termiczną umieszczoną w badanej próbce, która mierzyła czas wystąpienia zmiany temperatury wywoływanej przez podgrzewanie cienkiej spirali z drutu niklowego tworzącej zgodnie z techniką TPS „gorący dysk”. Schemat reaktora przedstawia rysunek 2 [3]. Pomiar prędkości dźwięku w hydracie i moduł Younga zostały wykonane za pomocą skomplikowanej konstrukcji reaktora [4], gdzie zastosowano piezoelektryczne przetworniki, generator impulsów oraz wzmacniacz sygnału wyjściowego.



Rys. 2. Reaktor z wykorzystaniem hydraulicznego mechanizmu zmiennej objętości komory pomiarowej wraz z zestawem do badania przewodności cieplnej hydratu z wykorzystaniem techniki TPS [3]

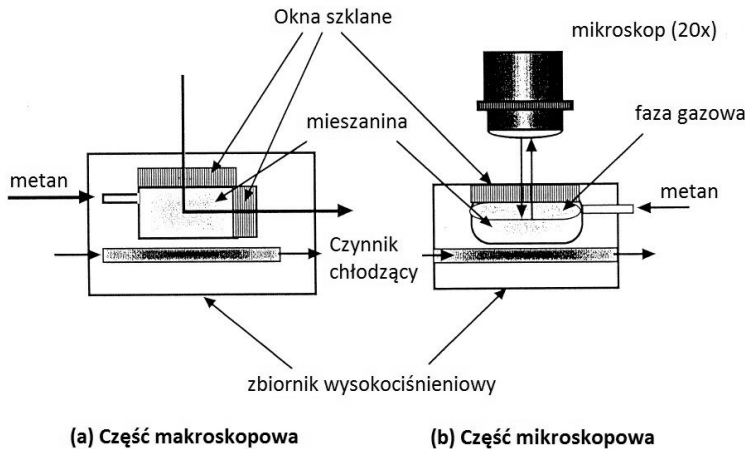
Rodzaje hydratów i ich strukturę krystaliczną dla podstawowych substancji przedstawiono w tabeli 1. Badania te opierają się głównie o metody wykorzystujące metody spektroskopowe (Ramana i rezonans magnetyczny NMR (*Proton Nuclear Magnetic Resonance*)), dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego XRD (*X-Ray Diffraction*), oraz obserwacje mikroskopowe.

Tabela 1
Najważniejsze cechy charakteryzujące struktury hydratów
dla podstawowych składników gazu ziemnego

Struktura	sI		sII		sH		
Sieć krystaliczna	sześcienna centrowana		sześcienna diamentowa		heksagonalna		
Typ klatek	małe	duże	małe	duże	małe	średnie	duże
Liczba klatek w komórce pierwotnej sieci	2	6	16	8	3	2	1
Średnica klatek w nm [2]	0.795	0.866	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)		$X \times 5^{2/3} \text{H}_2\text{O}$ (wypełnione wszystkie klatki)		$X' \times 5X'' \times 34\text{H}_2\text{O}$ wypełnione klatki duże i małe (niekoniecznie wszystkie)		
Formuła teoretyczna [5]	$X \times 7^{2/3} \text{H}_2\text{O}$ (wypełnione tylko duże klatki)		$X \times 17 \text{H}_2\text{O}$ (wypełnione tylko duże klatki)		wypełnione klatki duże i małe (niekoniecznie wszystkie)		
Niektóre substancje hydratotwórcze	CH ₄ CO ₂ N ₂ H ₂ S	CH ₄ C ₂ H ₆ CO ₂ N ₂ H ₂ S	CH ₄ CO ₂ N ₂ H ₂ S	CH ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₈ n-C ₄ H ₁₀ i-C ₄ H ₁₀ CO ₂ N ₂ H ₂ S			CH ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₈ n-C ₄ H ₁₀ i-C ₄ H ₁₀ CO ₂ N ₂ H ₂ S
Przypadki szczególne:							
<ol style="list-style-type: none"> 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) 							

Zastosowanie spektroskopii Ramana do pomiaru struktur hydratów okazało się doskonałym wyborem, ponieważ pozwoliło to obserwować w czasie tworzenie się hydratu oraz równocześnie wypełnianie różnych rodzajów klatek hydratów, przy jednoczesnym ubytku gazu w fazie wodnej [6]. Z danych spektroskopowych można otrzymać szereg informacji: kinetyczny obraz tworzenia się różnych struktur, umiejscowienie molekuł gazu w komórkach czy liczbę hydratową, która oznacza stosunek molekuł wody do molekuł gazu.

Konkretnym przykładem aplikacji z zastosowaniem spektroskopii Ramana może być aparatura do obserwacji mechanizmu tworzenia się hydratu metanu przedstawiona schematycznie na rysunku 3 [7]. W części makroskopowej eksperymentu wykorzystano źródło światła pochodzące z lasera argonowego oraz spektrometr wyposażony w kratkę o rozdzielczości 1800 rowków/mm. W części mikroskopowej wykorzystano mikroskop o 20-krotnym powiększeniu obrazu. W części makroskopowej dokonywano pomiaru promieni rozproszonych pod kątem 90° natomiast w części mikroskopowej rozproszonych pod kątem 180° .



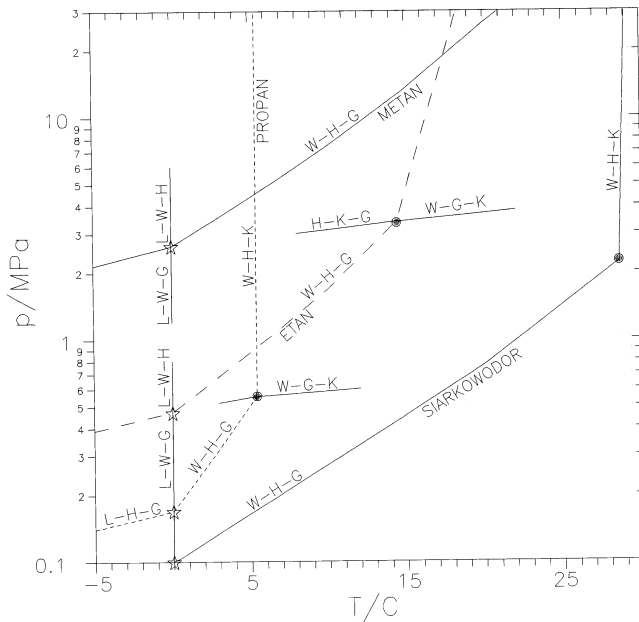
Rys. 3. Aparatura do badania mechanizmu tworzenia hydratów z wykorzystaniem spektroskopii Ramana [7]

3. RÓWNOWAGI FAZOWE HYDRATÓW

Wiele prac doświadczalnych rozpoczyna się od wyznaczenia krzywych równowagi fazowej hydratów dla substancji i/lub mieszanin w celu zweryfikowania poprawności działania aparatury pomiarowej oraz określenia punktów odniesienia do dalszych badań. Przykładem może być aparatura do określania równowagi trójfazowej roztworu wodnego dwutlenku węgla i metanu [8].

Często punktem wyjścia do badań doświadczalnych jest przeprowadzenie symulacji komputerowej procesu hydratacji korzystając z własnych modeli lub z gotowych pakietów obliczeniowych: HySYS, ChemCAD, CSMHYD, Aqualibrium [5]. Oprogramowania te pozwalają na wyznaczenie równowag fazowych hydratów czystych składników oraz krzywej równowagi fazowej mieszaniny gazowej sprężonej z krzywą hydratacji. W tej pracy do obliczeń punktu tworzenia hydratu wykorzystano program HySYS. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Rysunek 4 przedstawia równowagi fazowe hydratów gazowych i obszary sąsiadujące dla wybranych substancji czystych. Symbol G oznacza czystą substancję hydratotwórczą w fazie gazowej (węglowodór i siarkowodór), symbol H dotyczy hydratu tego gazu, L oznacza lód, W – wodę i K – węglowodory i siarkowodór

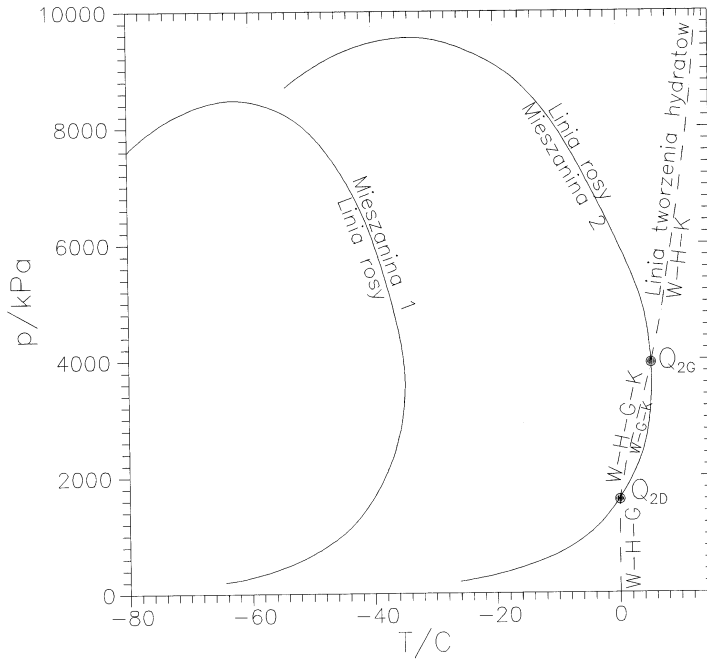
w fazie ciekłej (kondensaty). Obszary istnienia hydratów są na lewo od krzywych trójfazowych: L-H-G, W-H-G i W-H-K. W przemyśle gazowniczym, ze względu na zakres temperatur, najbardziej interesująca jest krzywa W-H-G ograniczona dwoma punktami poczwórnymi Q_1 (L-W-H-G – gwiazdki na rysunku 4) i Q_2 (W-H-G-K) oznaczone kółkiem na rysunku 4, będące przecięciem czterech krzywych trójfazowych. W punkcie Q_2 współistnieją dwie fazy ciekłe (woda i kondensat substancji hydratotwórczej), stały hydrat i faza gazowa, natomiast w punkcie Q_1 oznaczonym gwiazdką występują dwie fazy stałe (lód i hydrat), woda i czynnik hydratotwórczy w fazie gazowej. Punkty poczwórne charakteryzują i dostarczają identyfikacji równowagi fazowej dla każdego hydratu. Na prawo i lewo od linii trójfazowych występują równowagi dwufazowe. Dla przykładu na prawo od krzywej W-H-G znajdują się woda, węglowodory i siarkowodór w fazie gazowej, natomiast na lewo od linii W-H-K woda, węglowodory i siarkowodór w postaci ciekłej. Krzywa W-G-H jest odpowiednikiem klasycznej krzywej równowagi fazowej dla substancji czystej.



Rys. 4. Krzywe równowagowe hydratacji dla wybranych składników gazu ziemnego [9]
Objaśnienia w tekście

Dla mieszanin, w tym gazu ziemnego, odpowiednik wykresu nr 4 jest bardziej skomplikowany, gdyż punkt cztero-fazowy Q_2 przechodzi w krzywą pomiędzy punktami rosy Q_{2D} i Q_{2G} , przedstawioną na rysunku 5. Do obliczenia danych zobrazowanych przy pomocy rys. 5 wybrano dwie mieszaniny o składach symulujących gaz ziemny wysokometanowy (97,5% obj. metanu) i gaz ziemny zazotowany (72,0% metanu i 26,0% obj. azotu). Krzywą tworzenia się hydratów dla gazu wysokometanowego i krzywe równowagi fazowej rysunku 5

dla dwóch ww. mieszanin gazu ziemnego obliczono za pomocą kubicznego równania stanu Penga–Robinsona. Na rysunku 5 symbole dotyczą mieszanin, czyli G oznacza mieszaninę gazów, H – hydraty mieszane, W – ciekłą fazę wodną i K – ciekłą fazę węglowodorową.

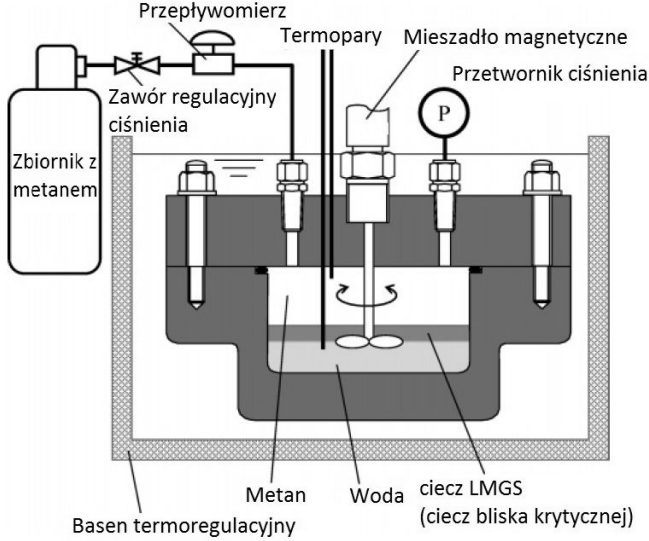


Rys. 5. Krzywe rosy i krzywa tworzenia hydratów dla gazu ziemnego wysokometanowego [9]
Objaśnienia w tekście

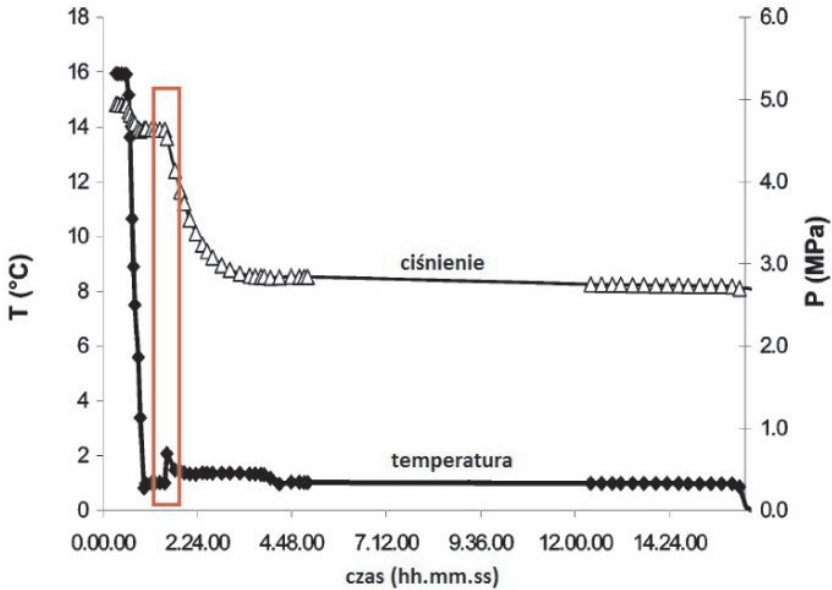
Wyznaczanie krzywej tworzenia/dysocjacji hydratów zarówno dla czystych składników (rys. 4) jak również dla mieszanin (rys. 5) odbywa się w równowagowych warunkach ciśnienia i temperatury określających możliwie precyzyjnie moment powstania pierwszych kryształów hydratu. Przykład aparatury służącej do wyznaczania krzywych równowagowych hydratacji przedstawiono na rysunku 6. Z uwagi na to, że hydrat jest lżejszy od wody pierwsze zauważalne kryształy tworzą się tuż przy powierzchni wody, najczęściej na ścianie zbiornika. Początek nukleacji ma miejsce jednakże wcześniej, w objętości cieczy pod jej powierzchnią tworzą się pierwsze niewidoczne gołym okiem załączki kryształów, które dopiero w dalszym etapie sklejają się i aglomerują przy ścianie naczynia.

Standardową procedurą stosowaną do wyznaczenia momentu nukleacji jest rejestracja spadku ciśnienia i niewielkiego wzrostu temperatury (tworzenie się hydratów jest egzotermiczne – wzrost temperatury otoczenia hydratu) w skali czasu. Przykład zjawiska nukleacji przedstawiono na rysunku 7, gdzie czerwoną ramką wskazano moment nukleacji, który w rzeczywistości nie jest momentem tworzenia się pierwszych kryształów hydratowych, ale momentem widocznego już przejścia gazu z otaczającego roztworu i początkiem aglomera-

cji hydratu. Rzeczywisty moment nukleacji odbywa się wcześniej w objętości cieczy poprzez tworzenie się pojedynczych niestabilnych kryształów hydratu, niepowodujących zmiany parametrów termodynamicznych mieszaniny.

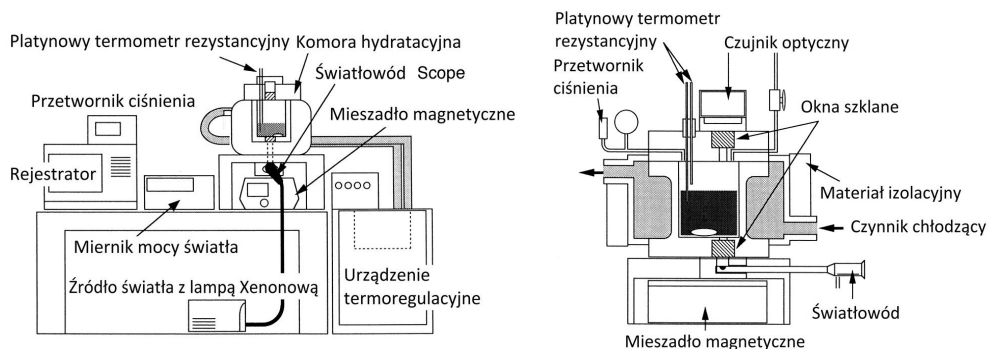


Rys. 6. Zestaw podstawowych urządzeń do wyznaczania krzywych równowagowych hydratacji gazowej metodą obserwacji parametrów termodynamicznych p , T [10,11]



Rys. 7. Wykres obserwacji momentu aglomeracji hydratu

Do wyznaczania rzeczywistego momentu nukleacji stosuje się metody optyczne z zastosowaniem światła laserowego i widzialnego [12], rzadziej z zastosowaniem metod XRD, NMR [6, 13] i spektroskopii Ramana [6, 7]. Przykład aparatury wykorzystującej światło białe lampy ksenonowej, przedstawiono na rysunku 8. Pomiar opiera się na detekcji przez czuły detektor momentu zmętnieniem roztworu i jego wzrostu w czasie, co związane jest z osłabieniem natężenia światła przechodzącego przez badany roztwór wodny, w wyniku tworzenia się hydratów. O precyzji tego pomiaru decyduje aparatura detekcyjna i dostosowanie rodzaju światła do badanej próbki.

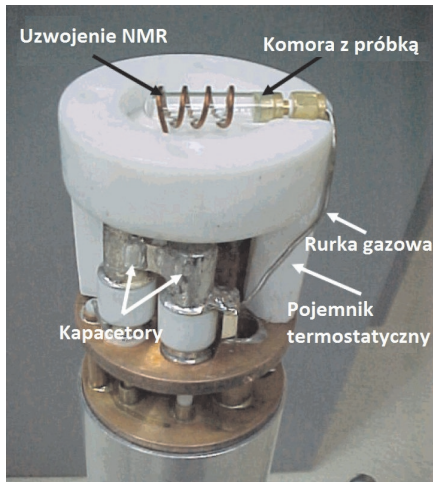


Rys. 8. Aparatura pomiarowa i układ optyczny zamontowany w reaktorze [12]

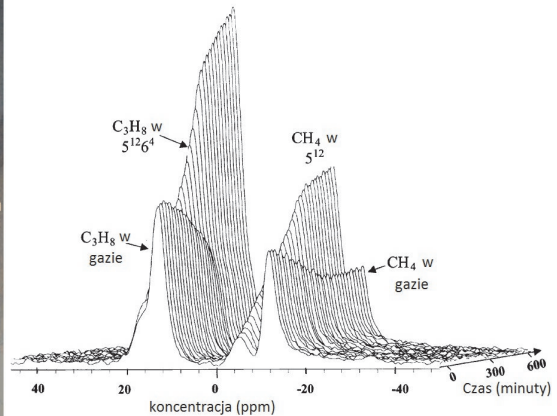
Również metoda rezonansu magnetycznego, podobnie jak spektroskopia Ramana jest doskonała w badaniach bezpośredniego pomiaru struktur krystalicznych oraz pomiaru kinetyki tworzenia hydratów. Między innymi metodę NMR wykorzystano w badaniach mechanizmu powstawania struktury sII mieszaniny metanu i propanu [13], której zaletą jest bieżący pomiar ilości molekuł zajmujących klatki, podczas procesu hydratacji. W doświadczeniu badano tworzenie się hydratów z lodu. Wykonana na potrzeby tego projektu głowica wyposażona była w urządzenia pozwalające jednocześnie napromieniowywać próbkę częstotliwościami rezonansowymi ^1H i ^{13}C . Komora próbki owinięta była uzwojeniem emitującym promieniowanie elektromagnetyczne. Temperatura całej głowicy utrzymywana była poprzez rozprężony azot w zbiorniku otaczającym próbkę w zakresie 153 – 373 K. Na rysunku 9 pokazano zdjęcie głowicy pomiarowej oraz wykres ilustrujący zmianę koncentracji metanu i propanu w trakcie tworzenia się hydratu (przejście obu składników mieszaniny z fazy gazowej do fazy hydratowej) [13]. Częstotliwości rezonansowe poszczególnych składników gazu zostały przetransformowane na stężenie wyrażone w jednostkach ppm. Wykres na rysunku 9 daje jednocześnie obraz jakościowy i ilościowy procesu hydratacji, ponieważ pole pod pikiem jest równe ilości molekuł w danej fazie.

Porównanie zmian stężenia izotopów tlenu i wodoru w fazie wodnej i stałej podczas tworzenia się lodu i hydratu zostało wykonane za pomocą aparatury wyposażonej w spektrometr masowy [14]. Badania takie są obarczone dużym błędem, dlatego wyniki dotyczące lodu i hydratu metanu były zbliżone. Nawet takie jakościowe badania doświadczalne podkreślają podobieństwo stechiometrycznego lodu i niestechiometrycznego hydratu metanu.

a)



b)



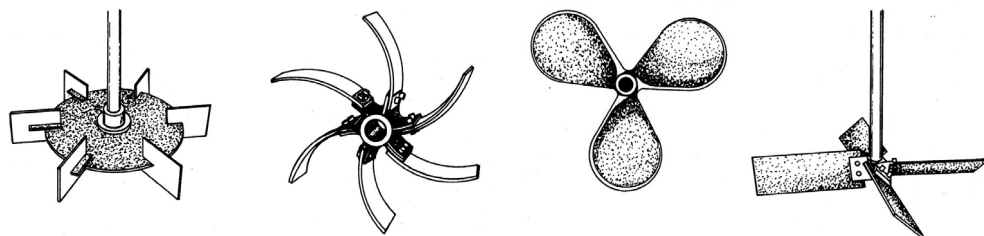
Rys. 9. Doświadczenie z wykorzystaniem rezonansu magnetycznego: a) głowica pomiarowa; b) wykres tworzenia się hydratów metanu i propanu [13]

Osobne doświadczenia przedstawiają prace określające obszar metastabilności hydratów, najlepiej widoczny na uzyskanych doświadczalnie diagramach fazowych tworzenia i dysocjacji hydratu wykonanych przez J. Lubasia w aparaturze PVT w Instytucie Nafty i Gazu w Krośnie [15]. Rozbieżności w przebiegu obu wykresów wskazują na obszar metastabilności hydratu, przy czym dla identycznych warunków doświadczalnych temperatura dysocjacji jest wyższa od temperatury tworzenia.

Oprócz omówienia wybranych aparatów do opisu termodynamicznych i kinetycznych procesów hydratacji, w dalszej kolejności przedstawiono wybiórczo niektóre elementy składowe aparatur, które wcześniej wzmiankowano w tekście: systemy mieszania, metody obserwacji procesu hydratacji, kontrola i pomiar temperatury oraz ciśnienia, iniekcja substratów, czy analiza chemiczna próbek.

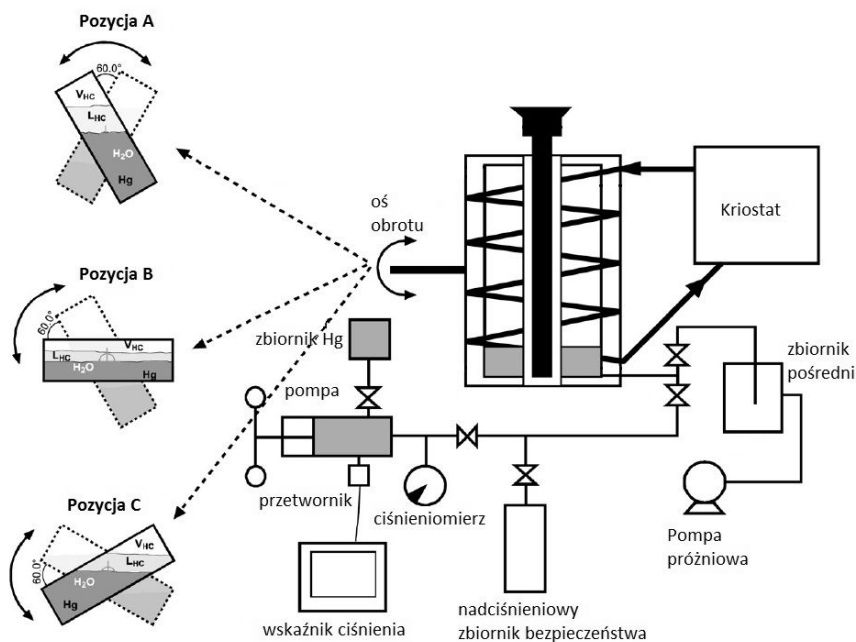
4. SYSTEMY MIESZANIA I ZMIANY OBJĘTOŚCI CZYNNEJ

Szybkość procesu hydratacji uzależniona jest głównie od efektywności mieszania próbki w reaktorze o odpowiedniej konstrukcji. Przebieg procesu hydratacji z udziałem mieszadeł charakteryzuje się znacznie krótszym czasem nukleacji i aglomeracji hydratu. Z uwagi na różnorodność układów mieszania oraz kształtu mieszadeł trudno jest porównać wyniki poszczególnych badań. Obszerną analizę procesu mieszania ze sprzęgłem mechanicznym można znaleźć w rozprawie doktorskiej Mork [16], gdzie w jednej konstrukcji reaktora zastosowano kilka rodzajów mieszadeł (rys. 10), a wyniki porównano ze sobą określając m.in. wpływ prędkości obrotowej oraz proporcji zbiornika i mieszadła.



Rys. 10. Wybrane rodzaje mieszadeł [16]

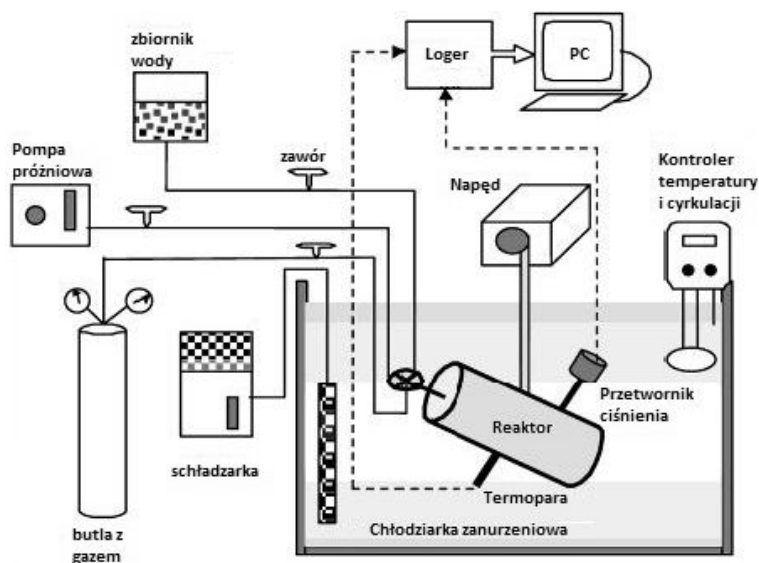
Do przeprowadzania badań w zamkniętych komorach gazowych powszechnie stosowane są mieszadła ze sprzęgłem magnetycznym, z uwagi na brak mechanicznego połączenia elementu mieszającego i napędu. Napędy te charakteryzują się niższą mocą oraz gorszymi parametrami mieszania a także węższym zakresem zastosowania. Szczególnie dotyczy to reaktorów ze stali nierdzewnej, której materiał stanowi ekran magnetyczny i uniemożliwia wydajne mieszanie próbki.



Rys. 11. Schemat aparatury badawczej wykorzystującej system mieszania oparty na wahanii reaktorem zawieszonym na osi [17, 18]

System mieszania dotyczący wahań oscylacyjnych reaktora zawieszony na osi przedstawiono na rysunku 11. Wysokociśnieniowy reaktor wyposażono w podgląd wizyjny wnętrza oraz system zmiany pojemności czynnej z użyciem rtęci. Efektywność takiego

mieszania nie jest wysoka, ale jego stosowanie zostało wymuszone przez wysokie ciśnienie oraz obecność rtęci będącej w bezpośrednim kontakcie z ciekłą próbką [17, 18]. Ciekawym sposobem mieszania próbki w reaktorze jest zastosowanie zewnętrznego napędu sprzężonego mimośrodowo z komorą (rys. 12) [19], gdzie wykonywane w ten sposób wstrząsy skutecznie przyspieszają aglomerację hydratów w objętości czynnej.

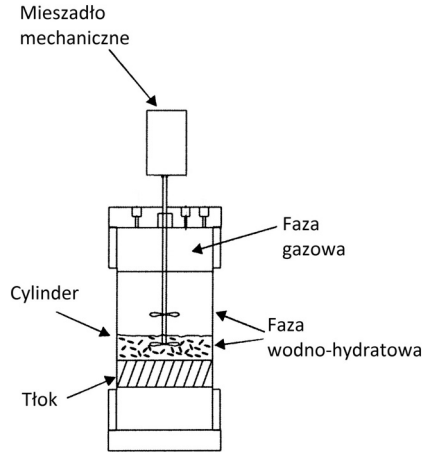


Rys. 12. Mieszanie próbki za pomocą zawieszenia mimośrodowego reaktora [19]

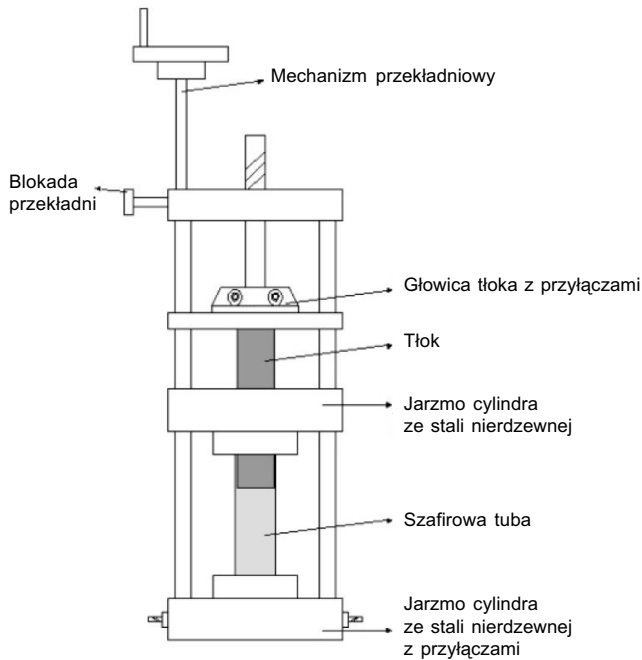
Podobne rozwiązanie do reaktora z wykorzystaniem hydraulicznego mechanizmu zmiennej objętości („pływający tłok”) [3] zastosowano do badań składu hydratu powstałego z wieloskładnikowych mieszanin gazowych [20]. Rysunek 13 przedstawia schemat użytej w tym celu aparatury. Zmienna objętość reaktora oraz układ mieszania ze sprzęgłem mechanicznym pozwoliły na szybsze uzyskiwanie wyników doświadczeń oraz bardziej precyzyjne ustalenie parametrów termodynamicznych.

Osobliwą konstrukcją z zastosowaniem systemu zmiany objętości jest aparatura przedstawiona na rysunku 11. Wysokociśnieniowy reaktor o ciśnieniu maksymalnym 69 MPa jest przystosowany do zmiany pojemności poprzez hydrauliczne wtlaczanie rtęci do jego wnętrza. Badania przeprowadzone przy użyciu tej aparatury miały na celu potwierdzić doświadczalnie możliwość wyznaczenia krzywych równowagowych tworzenia hydratów w wyższych ciśnieniach (np. złożowych), gdzie płynem złożowym jest ciecz bliska krytycznej NCF (*Near Critical Fluid*) [17]. Rzadziej stosowanym układem przemieszczającym tłok jest konstrukcja ze sprzęgłem mechanicznym. Układ realizowany jest przez zastosowanie silnika krokowego sprzężonego z przekładnią oraz mechanizmem śrubowym. Powodem małej popularności takiego rozwiązania jest niewątpliwie skomplikowany system sterowania i kontroli przesuwu tłoka, który jednak sprzężony z komputerem i odpowiednio

skalibrowany pozwala osiągnąć dużą precyzję zmiany objętości. Prostsza wersja mechanicznego przesuwu pokazana jest na rysunku 14. W tym przypadku manualny napęd (korba) sprzężony jest z tłokiem poprzez przekładnię i mechanizm śrubowy [21].



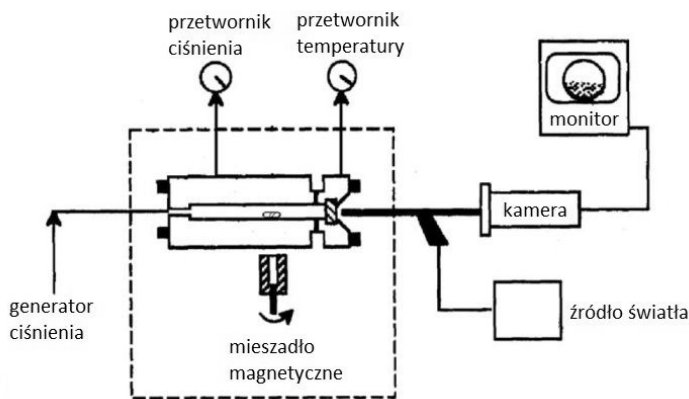
Rys. 13. Reaktor z wykorzystaniem zmiennej objętości reaktora i systemu mieszania ze sprzęgłem mechanicznym [20]



Rys. 14. Reaktor równowagowy i ręczny napęd przesuwu tłoka [21]

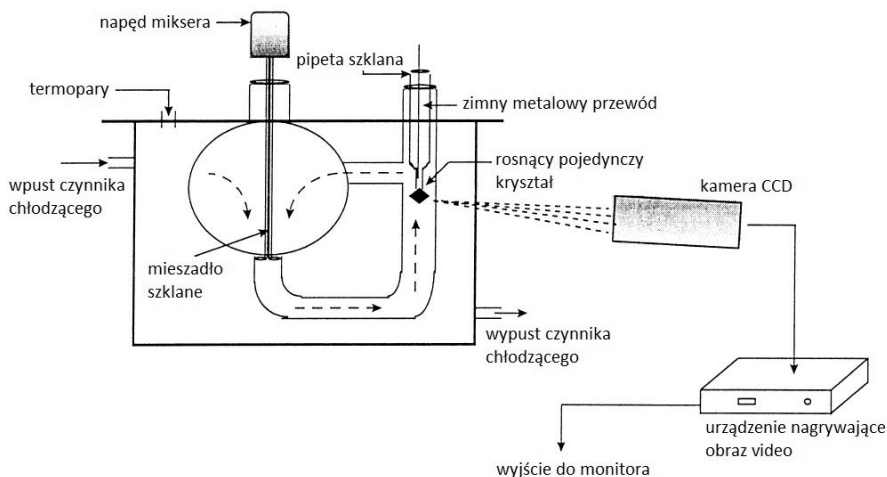
5. METODY OBSERWACJI PROCESU HYDRATACJI

W badaniach termodynamicznych często występującym elementem aparatury pomiarowej są okna kwarcowe lub szafirowe [22] umożliwiające wgląd do objętości czynnej reaktora. Szafir zastępuje kwarc w aparaturach, w których przewidziane jest wyższe ciśnienie pracy, lub większa powierzchnia okna. W niektórych badaniach okna te stanowią część głównego przyrządu pomiarowego składającego się z kamery połączonej bezpośrednio lub światłowodowo z komorą reaktora oraz urządzeniem video zapisującym materiał, wraz ze stemplem czasowym [17, 23, 24]. Niekiedy systemy wizyjne są mniej rozbudowane tak jak w przypadku aparatury stworzonej do badania procesu hydratacji i dysocjacji metanu w celu optymalizacji warunków magazynowania i transportu gazu ziemnego pod postacią hydratów NGH (rys. 15) [25]. Reaktor przezroczysty wykonany ze szkła boro-krzemianowego, z termostatem powietrznym, pozwala obserwować całą objętość czynną [26] wizualnie i za pomocą kamery.



Rys. 15. Schemat aparatury ze sprzężoną kamerą i monitorem [25]

Badania kinetyki wzrostu pojedynczego kryształu hydratu THF (*Tetrahydrofuran* – promotor hydratacji) zostały wykonane za pomocą dostosowanej w swojej konstrukcji aparatury pomiarowej (rys. 16), pozwalającej na obserwację w czasie wzrostu hydratu [27]. Obserwacje były monitorowane przy wykorzystaniu kamery CCD sprzężonej z rejestratorem obrazu. Budowa tej aparatury pozwoliła wyeliminować zarówno efekt przepływu masy i ciepła poprzez zastosowanie stałego obiegu roztworu przez objętość, w której następowała krystalizacja. Proces hydratacji (THF), jednego z lepiej przebadanych surfaktantów, badano doświadczalnie z wykorzystaniem metody rozpraszania neutronów pod małym kątem [28, 29]. Eksperyment miał na celu zbadanie mechanizmu działania (dokładniej – adsorpcji) polimerowego inhibitora kinetycznego na proces hydratacji THF. Odpowiednio spreparowana woda (przekształcenie H_2O na D_2O) pomogła w przekształceniu rozpuszczonego w niej THF na TDF. Doświadczenie przeprowadzono w NIST (*National Institute of Standards and Technology*) w Gaithersburgu.



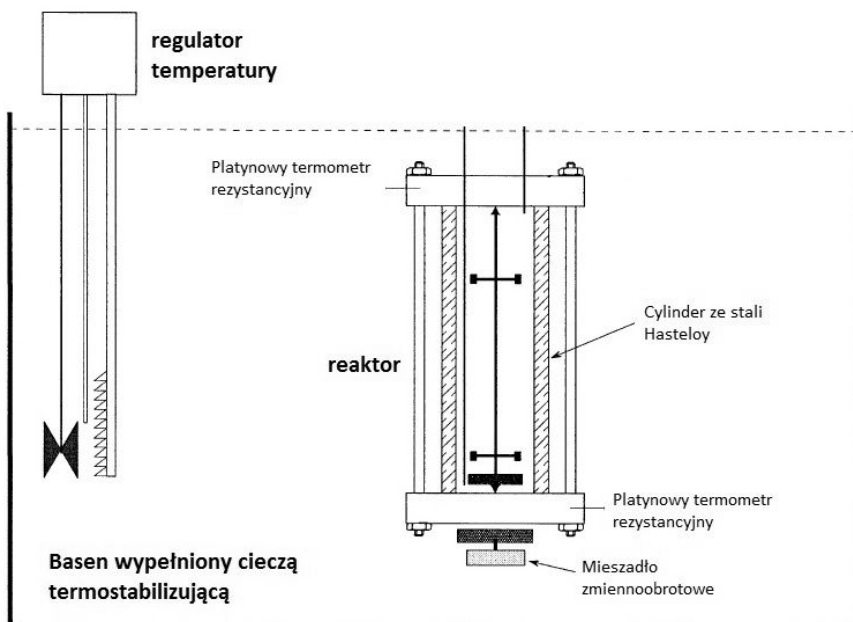
Rys. 16. Aparatura przeznaczona do obserwacji kinetyki wzrostu pojedynczego kryształu hydratu [27]

Gotowe próbki hydratu, jak w przypadku pracy [30] pozyskane z odwiertu z głębokości przekraczającej 900 m poddano rentgenowskiej wizualizacji wykorzystując tomografię komputerową. Badania miały na celu analizę dysocjacji próbki zawierającej rozproszony w niej hydrat oraz śledzenie rozkładu ziaren niejednorodnej próbki. Celem tych prac było znalezienie możliwości bezpiecznego pozyskania gazu poprzez częściowe rozprężenie powierzchni hydratu. Obserwacje wykazały jednak fakt, że próbka rozpręży się i dysocjuje w całej swojej objętości. Metodyka eksperymentu opierała się na umieszczeniu próbki we wcześniej schłodzonym rdzeniu, wypełnienie wolnej przestrzeni metanem a następnie umieszczenie rdzenia w tomografii komputerowym i skanowanie jego zawartości podczas dysocjacji hydratu.

6. KONTROLA ORAZ POMIAR TEMPERATURY I CIŚNIENIA

Podstawowym elementem aparatury badawczej jest system regulacji i kontroli temperatury próbki i układu termostatycznego, który powinien cechować się wysoką stabilnością zadanej wartości, czyli możliwie małym zakresem odchyłek oraz możliwie małą bezwładnością (szybka zmiana temperatury próbki). Przy zastosowaniu współczesnej automatyki kontrolno-pomiarowej stabilność nie jest trudno uzyskać, nawet na poziomie odchyłek od wartości zadanej 0,01 K lub mniejszej. Inaczej jest w przypadku bezwładności termicznej, gdzie podstawowe znaczenie ma rodzaj stosowanego układu kontroli temperatury. Powszechnie stosowanym układem jest stabilizacja temperatury komory poprzez stabilizację temperatury cieczy termostatycznej, w której zanurzony jest reaktor [31]. Przykład zastosowania zewnętrznego systemu stabilizacji temperatury, przedstawiony na rysunku 17, składa się z regulatora temperatury zanurzonego z reaktorem we wspólnym termostacie, wypełnio-

nym medium grzewczym (wodą, wodnym roztworem alkoholu lub glikolu), w zależności od zakresu temperatury. Zaletą takiego rozwiązania jest wysoka stabilność utrzymywanej temperatury natomiast wadą jest duża bezwładność, dlatego często stosuje się mieszalnie płynu w termostacie w celu poprawienia jednorodności termicznej otoczenia reaktora [32].



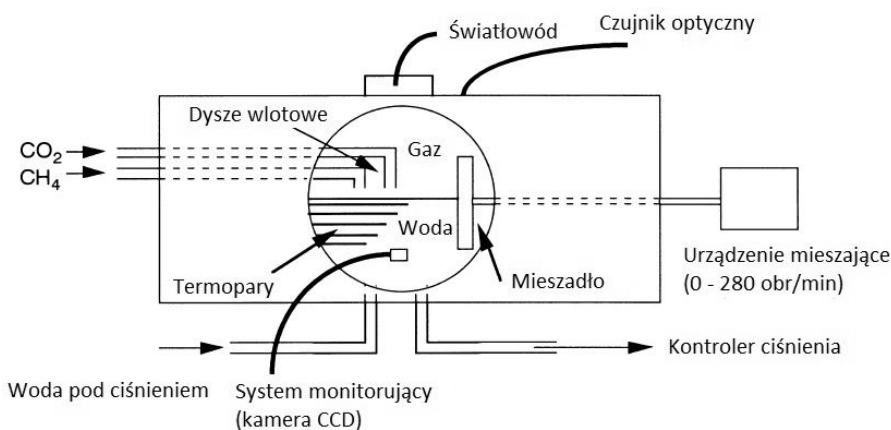
Rys. 17. Zewnętrzny układ stabilizacji temperaturowej [31]

Wewnętrzna stabilizacja i regulacja temperatury jest realizowana poprzez rurowy wymiennik ciepła zamontowany wewnątrz komory reaktora [33], połączony z zewnętrznym termostatem. W obiegu cyrkulacyjnym wymiennika, podobnie jak dla stabilizacji zewnętrznej, medium grzewczym w wężownicy jest najczęściej woda, wodny roztwór alkoholu lub glikolu. Zaletą tego rozwiązania jest minimalna bezwładność termiczna natomiast wadami są przede wszystkim niższa stabilność termiczna próbki (zależna od automatyki kontrolno-pomiarowej zamontowanej na termostacie zewnętrznym) oraz wężownica, jako element wewnątrz objętości czynnej reaktora (utrudnienie w przypadku aparatury badającej tworzenie się hydratów). Zatem, tego rodzaju układu nie stosuje się do stabilizacji termicznej próbki w przypadku określania momentu nukleacji, lecz z powodzeniem można stosować podczas badań dysocjacji hydratu.

Kompromisem pomiędzy przedstawionymi powyżej układami kontroli i regulacji temperatury jest „płaszczowa” stabilizacja temperatury, dla której zasadniczym elementem jest obudowa reaktora [34], będąca albo dwupłaszczowym zbiornikiem z przestrzenią, w której przepływa czynnik termostatujący, albo w litej ścianie reaktora są wydrążone kanały cyrkulacyjne. Zaletą takich rozwiązań jest niewątpliwie brak zakłóceń w jednorodności objętości

czynnej reaktora przy relatywnie małej bezwładności termicznej. W tym przypadku podobnie jak przy zastosowaniu wewnętrznego wymiennika ciepła stabilność termiczna zależy ściśle, od jakości termostatu zewnętrznego i parametrów przepływu cieczy termostatującej, chociaż dla masywnej stalowej konstrukcji reaktora czynnik ten ma mniejsze znaczenie. W celu dalszego poprawienia stabilności termicznej rozwiązanie z zastosowaniem wymiennika wewnętrznego oraz płaszcza termostatycznego można dodatkowo zanurzyć aparaturę w zewnętrznym systemie termostatycznym.

Pomiar temperatury próbki wykonuje się za pomocą termopar lub części układów czujnik – przetwornik PT100. Generalnie zasada pomiaru temperatury oparta jest o zmiany oporu termometru platynowego z wykorzystaniem mostka Wheatstone'a. W wielu pracach badawczych z wielokrotnia się punkty pomiarowe temperatury, szczególnie w reaktorach o dużej pojemności ze względu na niejednorodność termiczną w objętości czynnej oraz w badaniach dotyczących wymiany ciepła w objętości hydratu. W małych objętościach czynnych reaktorów stosuje się częściej zmultiplikowane termopary, jak na rysunku 18 [35], gdzie doświadczenie dotyczyło przemiany hydratu metanu w hydrat dwutlenku węgla bez utraty stabilności, co zostało dowiedzione przy pomocy gęsto zamontowanych czujników temperatury w objętości czynnej wypełnionej przez hydrat. Nieco inny rozkład termopar zastosowano w pracy [36], gdzie rozmieszczone wzdłuż osi reaktora oraz na obrzeżach wewnątrz termostatu pozwoliły kontrolować temperaturę wewnątrz i na zewnątrz cylindrycznej komory symulującej rurę przesyłową. Badania dotyczyły symulacji dysocjacji hydratu przez obustronne obniżenie ciśnienia w rurze przesyłowej, dlatego pomiar temperatury musiał być zrealizowany osiowo wzdłuż całej objętości czynnej.

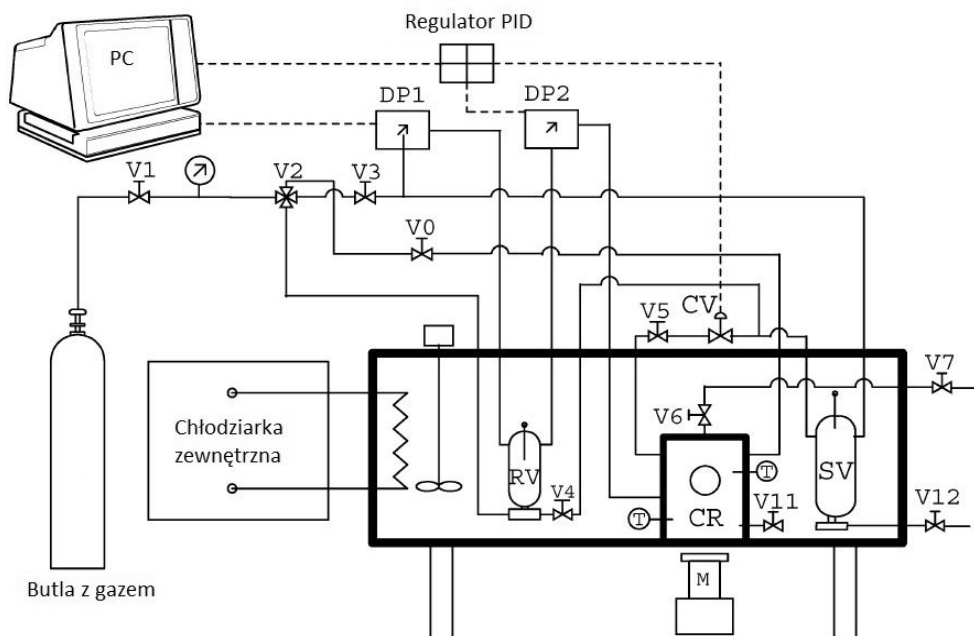


Rys. 18. Zmultiplikowany układ pomiaru temperatury w małej objętości czynnej reaktora [35]

Systemy regulacji i pomiaru ciśnienia w większości aparatur uzupełniają się wzajemnie. Najczęściej podwójne przetworniki ciśnienia stanowią razem referencyjny układ pomiarowy pozwalający wyeliminować znaczne błędy. Generalnie błędy pomiarowe uzyskiwane z zastosowaniem współczesnej automatyki są na poziomie 0,1% wartości zakresu po-

miarowego, a nawet poniżej tej wartości. Wartość ciśnienia próbki w reaktorze otrzymuje się kilkoma sposobami najczęściej, jako ciśnienie gazu podawanego z butli poprzez odpowiedni reduktor. W przypadku ciśnienia wyższego niż w butli wykorzystuje się gotowe lub przystosowane do projektu pompy/kompresory wysokiego ciśnienia (najczęściej ręczne). Odmianą metodą uzyskania wysokiego ciśnienia jest konstrukcja reaktora z zasilaniem wtryskowym wody, gdzie wykorzystuje się ciśnienie hydrauliczne wody w postaci mgły wtryskiwanej do objętości czynnej reaktora, wypełnionego wcześniej gazem. Kolejną metodą na uzyskanie wysokiego ciśnienia próbki jest konstrukcja reaktora ze zmianą objętości czynnej (rys. 2, 13, 14). Poza tym opisane powyżej zmiany objętości komory reaktora pozwalają również precyzyjnie równoważyć ciśnienie, podczas eksperymentu zachowując przy tym stałą temperaturę.

Dla zwiększenia dokładności pomiaru ciśnienia stosuje się bardziej rozbudowane układy, które składają się z dodatkowych zbiorników referencyjnych sprzężonych ze sobą z przetwornikami różnicy ciśnień [37]. Przykład takiego rozwiązania przedstawia rysunek 19. W tym konkretnym przypadku każda różnica ciśnienia pojawiająca się między zbiornikiem wstępnym a reaktorem lub zbiornikiem referencyjnym oraz między zbiornikiem referencyjnym a reaktorem jest automatycznie kompensowana za pomocą automatyki sterowanej komputerowo.



Rys. 19. Schemat aparatury z wykorzystaniem zbiornika referencyjnego wraz z regulatorem PID (regulator proporcjonalno-całkująco-różniczkujący) [37]: CR – krystalizator hydratów; SV – Zbiornik wstępny; RV – zbiornik referencyjny; CV – zawór bezpieczeństwa; M – mieszadło magnetyczne; DP – różnicowy przetwornik ciśnienia

7. INIEKCJA SUBSTRATÓW I ANALIZA CHEMICZNA PRÓBKII

W większości aparatów badawczych możliwe jest wtłaczanie gazu do wcześniej częściowo wypełnionego wodą reaktora, czego przykładem jest schemat przedstawiony na rysunku 12 [19]. Rozwiązanie takie pozwala na powtarzalność zawartości wody podczas kolejnych cykli pomiarowych oraz przewidywalność miejsce nukleacji hydratu, mającego postać zbliżoną do nagazowanego lodu. W celu zwiększenia ilości gazu w hydracie zastosowano wtryskową metodę iniekcji wody do nagazowanej komory reaktora, w której to metodzie osiągany stopień koncentracji gazu w hydracie jest kilkanaście lub nawet kilkadziesiąt procent wyższy niż w metodzie wtłaczania gazu do wody. W metodzie iniekcji wody zwykle rezygnuje się z układu mieszania próbki. Metoda ta pozwala uzyskać hydrat w postaci śniegu lub szronu. Aparaturę z zastosowaniem wtrysku wody, wymagającą zastosowania układu hydraulicznego i dyszy wtryskowej opisano w pracy [38]. Aparatura łącząca w sobie dwa typy iniekcji substratów opisano w pracy [39], w której badano m.in. porównanie wpływu sposobu łączenia substratów, na jakość hydratu. Wtłaczanie gazu do wcześniej wypełnionego częściowo wodą reaktora dla zadanego ciśnienia oraz użycie mieszadła mechanicznego powodowało tworzeniem się hydratów o większej zawartości wody w stosunku do metanu, natomiast w drugiej metodzie rozpylanie wody z zastosowaniem dyszy wtryskowej pod ciśnieniem do wcześniej wtłoczonego gazu powodowało wyższą koncentrację gazu w hydracie. Pierwsza metoda łączenia wody z gazem pozwala na uzyskanie bardziej stabilnego hydratu metanu, który w odróżnieniu od drugiej metody wykazuje szerszy obszar metastabilności i trudniej dysocjuje. Częstym elementem układu iniekcji próbki jest przepływomierz, czego przykładem jest aparatura wykorzystana w pracy [40]. Niestety ten element aparatury podwyższa niepewność pomiaru, ponieważ obciążony jest stosunkowo dużym błędem pomiaru, zwykle wynoszącym ok. 2% zakresu, co ma większe znaczenie w przypadku małych objętości reaktora i stosunkowo niskiego ciśnienia próbki.

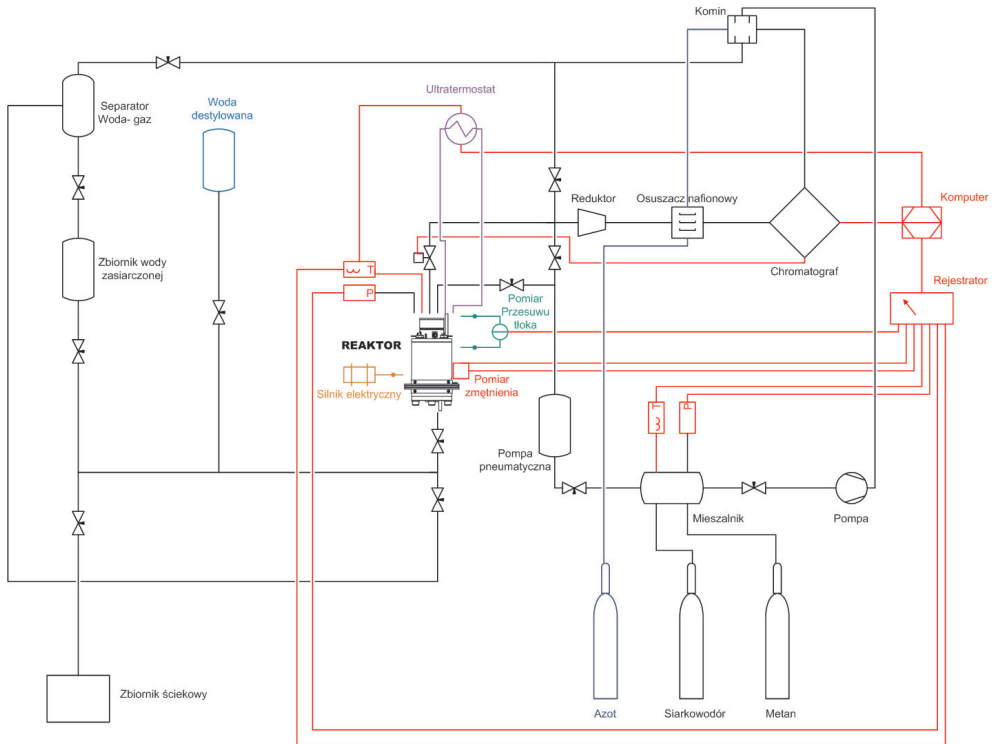
Doświadczenia przeprowadzane dla czystego gazu nie wymagają najczęściej do analizy chemicznej stosowania skomplikowanej aparatury. W tym przypadku próbka może ulec jedynie zawilgoceniu. Większość układów pomiarowych mieszanin gazowych opiera się na analizie chromatograficznej próbki gazowej. Skład gazu próbki pobieranej z objętości czynnej reaktora, w którym zachodzi proces tworzenia hydratu jest zwykle porównywany ze składem gazu wejściowego. W wyniku tej analizy można określić ilość (konsumpcję) poszczególnych składników mieszaniny ulegających hydratacji. Innym przypadkiem wykorzystania analizy chemicznej próbki jest badanie dysocjacji wieloskładnikowych hydratów, w wyniku, której pomiar składu uwalnianego gazu umożliwia śledzenie procesu dysocjacji, co w połączeniu z bilansem masowym procesu pozwala oszacować szybkość i stopień dysocjacji poszczególnych składników mieszaniny. Analizę chemiczną przeprowadza się na dwa sposoby: po zakończeniu doświadczenia oraz w trakcie jego trwania. Drugi sposób, mimo że posiada wiele zalet analitycznych, ma jedną zasadniczą wadę – pobieranie próbki gazu podczas procesu hydratacji zmienia warunki jego przebiegu, co może wprowadzić znaczący błąd, szczególnie w sporządzaniu bilansu masowego procesu. Jedną z metod kompensujących ubytek gazu podczas kolejnych cykli analizy jest automatyczny system zmiany objętości komory reaktora.

8. PROJEKT BADAWCZY REALIZOWANY W AGH

Na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH przy wsparciu PGNiG S.A. jest realizowany projekt badawczo-rozwojowy pod tytułem „Badanie procesu usuwania siarkowodoru z gazu ziemnego z wykorzystaniem zjawiska hydratacji”. Celem tego projektu są badania doświadczalne wspomagające opracowanie technologii oczyszczania gazu ziemnego z siarkowodoru poprzez jego hydratację. Nowa metoda wiąże się ze znacznie niższymi nakładami energii niż obecnie stosowane technologie odsiarczania. Proces oparty o hydratację składników gazu ziemnego wykorzystuje ich różnorodne właściwości hydratowocze w mieszaninie dla identycznych wartości temperatury i ciśnienia. W przypadku zasiarczonego gazu ziemnego charakterystyki hydratowocze siarkowodoru i metanu (główny składnik gazu ziemnego) są zdecydowanie różne. Poza tym siarkowódor, jako składnik gazu ziemnego jest substancją najłatwiej tworzącą hydraty (najwyższy zakres temperatury i najniższy zakres ciśnień), co pokazano na rysunku 4. Natomiast na zjawisko kinetyki hydratacji (szybkość procesu) mają dodatkowo wpływ: ilość dostępnej wody, stopień mieszania, konstrukcja reaktora czy obecność substancji towarzyszących, promujących lub osłabiających proces. W wielu przypadkach substancje towarzyszące określają typ klatek hydratowych i selektywność procesu. W celu poprawienia selektywności procesu separacji siarkowodoru z gazu ziemnego metodą hydratacji zostaną podjęte prace dotyczące stosowania substancji promujących (surfaktantów), co wymaga dopracowania i dostosowania możliwie najlepszych surfaktantów promujących proces hydratacji siarkowodoru w mieszaninie z gazem ziemnym. Powyższe informacje pozwolą na opracowanie modelu procesu odsiarczania o niższym zapotrzebowaniu energetycznym, bardziej ekonomicznym i proekologicznym.

W projekcie proponowanej własnej laboratoryjnej aparatury badawczo-pomiarowej wykorzystano doświadczenia własne oraz przede wszystkim informacje z wielu aktualnie pracujących aparatów w: USA, Japonii, Niemczech i Norwegii. Do wyznaczania warunków tworzenia się fazy hydratowej i procesu nukleacji zostanie wykorzystane zjawisko rozpraszania światła laserowego oraz metoda chromatograficzna online, do pomiaru składu fazy gazowej. Podstawowym elementem niniejszej aparatury jest reaktor hydratacji, będący wysokociśnieniowym tłokiem z mieszadłem magnetycznym, zanurzonym w płaszczu termostatującym. Dodatkowe uzupełniające elementy aparatury przedstawiono na schemacie ideowym rysunku 20, w tym automatyczny pobór próbek w szeregu z chromatografem gazowym ukierunkowanym na pomiar mieszaniny gazowej metan – siarkowódor i wyznaczający siarkowódor z dokładnością 20 ppb. Zaprojektowany tor pomiarowy będzie automatycznie przygotowywał próbkę do pomiaru (bez strat ubocznych) w chromatografie dzięki zastosowaniu wysokotemperaturowej redukcji i nafionowego osuszania gazu.

W pracy, poza parametrami p , T definiujących krzywe równowagi trójfazowej dla substancji czystych (rys. 4), w ramach testu, zostaną wyznaczone równowagi fazowe hydratów mieszanych dla określonych składów mieszaniny (rys. 5), parametry kinetyczne, wydajność i selektywność procesu hydratacji bez i z promotorem procesu i wpływ na zjawisko hydratacji: składu gazu, zawartości siarkowodoru, ilości wody czy prędkości mieszania.



Rys. 20. Schemat ideowy instalacji do badań termodynamicznych i kinetycznych hydratacji gazów powstającej na AGH w Krakowie

9. PODSUMOWANIE

Duża ilość i różnorodność metod badawczych w dziedzinie hydratów gazowych do-
 wodzi poziomu zainteresowania tematyką, tym bardziej że poszukuje się nowych źródeł
 energii i zasobów surowcowych. Takie wymagania mogą spełnić przeogromne światowe
 zasoby hydratów metanu, które szacuje się, jako wielokrotnie większe niż wszystkie zasoby
 paliw kopalnych i kopalnianych. Drugim kierunkiem zainteresowania hydratami jest wyko-
 rzystanie ich właściwości do różnych zastosowań technologicznych, w tym magazynowa-
 nanie i transport gazu ziemnego [41, 42] czy separacji składników, czego dotyczy aparatura
 budowana w AGH [43]. Poza tym hydraty są utrapieniem przemysłu naftowego i gazowni-
 czego związane między innymi z zatykaniem rur i armatury przesyłowej gazu ziemnego.
 Równolegle trwają badania naukowe związane między innymi z opisem kinetycznym pro-
 cesu, z klasyfikacją struktur krystalicznych, w tym teoretycznego opisu tworzenia się hy-
 dratów w oparciu o termodynamikę fenomenologiczną i statystyczną. Różnorodność pro-
 blematyki związanej z gazohydratami spowodowała powstawanie laboratoriów doświad-
 czalnych wyposażonych w wyspecjalizowane aparatury badawcze. Zatem niekompletna

wiedza o hydratách gazowych wymusza prowadzenie doświadczalnych badań naukowych i poznawczych, w tym wykorzystanie zjawiska hydratacji w przemyśle pod kątem ekonomicznym i środowiskowym. W niniejszej pracy w oparciu wybrane artykuły podjęto próbę systematyzacji tematyki związanej z aparaturami doświadczalnymi dotyczącymi procesu hydratacji gazów.

LITERATURA

- [1] Ding T.: *Gas Hydrates to Capture and Sequester CO₂*. Praca magisterska, Dave C. Swalm School of Chemical Engineering, Mississippi, 2004
- [2] Sloan Jr, E.D.: *Clathrate hydrates of natural gases*. Marcel Dekker, Inc., New York 1998
- [3] Huang, D., Fan S.: *Thermal Conductivity of Methane Hydrate Formed from Sodium Dodecyl Sulfate Solution*. J. Chem. Eng. Data, 49, 2004, 1479–1482
- [4] Waite W.F., Helgerud M.B., Nur A., Pinkston J.C., Stern L.A., Kirby S.H., Durham W.B.: *Laboratory measurements of compressional and shear wave speeds through methane hydrate*. Annals New York Academy of Sciences, Waite et.al.: Compressional and shear wave speeds, 1003–1010
- [5] Carroll J.J.: *Natural gas hydrates, a guide for engineers*. Gulf Professional Publishing, 2003
- [6] Sloan E.D. Jr.: *COMMENTARIES, Clathrate Hydrates: The Other Common Solid Water Phase*. Ind. Eng. Chem. Res., 39, 2000, 3123–3129
- [7] Uchida T., Okabe R., Mae S., Ebinuma T., Narita H., *In Situ Observations of Methane Hydrate Formation Mechanisms by Raman Spectroscopy*. Annals of the New York Academy of Sciences, (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 912, 2000, 593–601
- [8] Seo Y.-T., Lee H.: *Multiple-Phase Hydrate Equilibria of the Ternary Carbon Dioxide, Methane, and Water Mixtures*. J. Phys. Chem. B, 105, 2001, 10084–10090
- [9] Warowny W.: *Hydraty*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 75(3), 2001, 88–94
- [10] Ohmura R., Uchida T., Takeya S., Nagao J., Minagawa H., Ebinuma T., Narita H.: *Phase Equilibrium for Structure-H Hydrates Formed with Methane and either Pinacolone (3,3-Dimethyl-2-butanone) or Pinacolyl Alcohol (3,3-Dimethyl-2-butanol)*. J. Chem. Eng. Data, 48, 2003, 1337–1340
- [11] Ohmura R., Matsuda S., Uchida T., Ebinuma T., Narita H.: *Phase Equilibrium for Structure-H Hydrates at Temperatures below the Freezing Point of Water*. J. Chem. Eng. Data, 50, 2005, 993–996
- [12] Maekawa T., Imai N.: *Equilibrium conditions of methane and ethane hydrates in aqueous electrolyte solutions*. Annals New York Academy of Sciences, Maekawa & Imai: Equilibrium conditions, 932–939
- [13] Kini R.A., Dec S.F., Sloan E.D. Jr.: *Methane + Propane Structure II Hydrate Formation Kinetics*. J. Phys. Chem. A, 108, 2004, 9550–9556

- [14] Maekawa T., Imai M.: *Hydrogen and Oxygen Isotope Fractionation in Water during Gas Hydrate Formation*. Annals New York Academy of Sciences, Maekawa & Imai: Isotopic fractionation, 452–459
- [15] Lubaś J.: *Doświadczalno-teoretyczne stadium zjawisk powstawania i dysocjacji hydratów gazu ziemnego*. Prace Instytutu Górnictwa Naftowego i Gazownictwa, Nr 117, Kraków 2002
- [16] Mork M.: *Formation rate of natural gas hydrate – reactor experiments and models*, Rozprawa doktorska, Norwegian University of Science and Technology, Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics, 2002
- [17] Ostergaard K.K., Tohidi B., Burgass R.W., Danesh A., Todd A.C.: *Hydrate phase equilibria of a near critical fluid: Effect of inhibition and separation*, American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal, 47(7), ProQuest Science Journals, 2001, 1683
- [18] Østergaard K.K., Tohidi B., Danesh A., Burgass R.W., Todd A.C., Baxter T.: *A Novel Approach for Oil and Gas Separation by Using Gas Hydrate Technology*. Annals New York Academy of Sciences, Østergaard et al.: Oil and gas separation, 832–842
- [19] Karaaslan U., Parlaktuna M.: *Promotion Effect of Polymers and Surfactants on Hydrate Formation Rate*. Energy & Fuels, 16, 2002, 1413–1416
- [20] Ng H-J.: *Hydrate Phase Composition for Multicomponent Gas Mixtures*. Annals New York Academy of Sciences, Ng: Hydrate phase composition, 1034–1039
- [21] Eichholz C., Majumdar A., Clarke M.A., Oellrich L.R., Bishnoi P.R.: *Experimental Investigation and Calculation of Methane Hydrate Formation Conditions in the Presence of Ethylene Glycol and Sodium Chloride*. J. Chem. Eng. Data, 49, 2004 847–851
- [22] Kawamura T., Sakamoto Y., Ohtake M., Yamamoto Y., Komai T., Haneda H., Ji-Ho Yoon: *Dissociation Behavior of Pellet-Shaped Methane Hydrate in Ethylene Glycol and Silicone Oil. Part 1: Dissociation above Ice Point*. Ind. Eng. Chem. Res., 45, 2006, 360–364
- [23] Zhong Y., Rogers R.E.: *Surfactant effects on gas hydrate formation*. Pergamon, Chemical Engineering Science, 55, 2000, 4175–4187
- [24] Servio Ph., Englezos P.: *Morphology Study of Structure H Hydrate Formation from Water Droplets*. Crystal Growth & Design, 3(1), 2003, 61–66
- [25] Link D.D., Ladner E.P., Elsen H.A., Taylor Ch.E.: *Formation and dissociation studies for optimizing the uptake of methane by methane hydrates*. Elsevier, Fluid Phase Equilibria, 211, 2003, 1–10
- [26] Xie Y., Guo K., Liang D., Fan S., Gu J.: *Steady gas hydrate growth along vertical heat transfer tube without stirring*. Elsevier, Chemical Engineering Science, 60, 2005, 777–786
- [27] Bollavaram P., Devarakonda S., Selim M.S., Sloan E.D. Jr.: *Growth Kinetics of Single Crystal sII Hydrates Elimination of Mass and Heat Transfer Effects*. Annals of the New York Academy of Sciences, (www.blackwell-synergy.com – Gas Hydrates: Challenges For The Future), 912, 2000, 533–543

- [28] Hutter J.L., King H.E. Jr., Lin M.Y.: *Polymeric Hydrate-Inhibitor Adsorption Measured by Neutron Scattering*. *Macromolecules*, 33, 2000, 2670–2679
- [29] King H.E. Jr., Hutter J.L., Lin M.Y., Sund T.: *Polymer conformations of gas-hydrate kinetic inhibitors: A small-angle neutron scattering study*. *Journal Of Chemical Physics*, 112, 2000, 5
- [30] Mikami J., Masuda Y., Uchida T., Satoh T., Takeda H.: *Dissociation of Natural Gas Hydrates Observed by X-ray CT Scanner*. *Annals New York Academy of Sciences*, Mikami et al.: *Dissociation of NGH*, 1011–1020
- [31] Chapoy A., Coquelet Ch., Richon D.: *Measurement of the Water Solubility in the Gas Phase of the Ethane + Water Binary System near Hydrate Forming Conditions*. *J. Chem. Eng. Data*, 48, 2003, 957–966
- [32] Servio Ph., Englezos P.: *Measurement of Dissolved Methane in Water in Equilibrium with Its Hydrate*. *J. Chem. Eng. Data*, 47, 2002, 87–90
- [33] Fan S., Zhang Y., Tian G., Liang D., Li D.: *Natural Gas Hydrate Dissociation by Presence of Ethylene Glycol*. *Energy & Fuels*, 20, 2006, 324–326
- [34] Kamata Y. i inni: *Hydrogen sulfide separation using tetra-*n*-butyl ammonium bromide semi-clathrate (TBAB) hydrate*. *Energy & Fuels*, 19, 2005, 1717–1722
- [35] Komai T., Yamamoto Y., Ohga K.: *Dynamics of reformation and Replacement of CO₂ and CH₄ Gas Hydrates*. *Annals New York Academy of Sciences*, Komai et al.: *Reformation and Replacement of Gas Hydrates*, 272–280
- [36] Peters D., Selim M.S., Sloan E.D. Jr.: *Hydrate dissociation in pipelines by two-side depressurization*. *Annal New York Academy of Sciences*, Peters et al.: *Hydrate dissociation in pipelines*, 304–313
- [37] Lee J.D., Susilo R., Englezos P.: *Kinetics of Structure H Gas Hydrate*. *Energy & Fuels*, 19, 2005, 1008–1015
- [38] Tsuji H., Ohmura R., Mori Y.H.: *Forming Structure-H Hydrates Using Water Spraying in Methane Gas: Effects of Chemical Species of Large-Molecule Guest Substances*. *Energy & Fuels*, 18, 2004, 418–424
- [39] Giavarini C., Maccioni F.: *Self-Preservation at Low Pressures of Methane Hydrates with Various Gas Contents*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 2004, 6616–6621
- [40] Sun Z-G., Wang R., Ma R., Guo K., Fan S.: *Natural gas storage in hydrates with the presence of promoters*. *Pergamon, Energy Conversion and Management*, 44, 2003, 2733–2742
- [41] Lorenc M.: *Hydraty w transporcie gazu*, *Rurociągi*, 1(47), 2007, 3–11
- [42] Warowny W., Lorenc M.: *Hydraty w transporcie i magazynowaniu gazu ziemnego*. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 10, 2006, 24–31
- [43] Lorenc M.: *Separacja kwaśnych składników mieszanin gazowych z wykorzystaniem zjawiska hydratacji*. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 1, 2007, 2–9