https://doi.org/10.48368/bgs-2023.1.N9

Why a thermodynamic approach for CO_2 disposal and H_2 or CH_4 extraction from marine gas hydrate deposits

Atanas Vasilev[1], Bjørn Kvamme[2], Rositsa Pehlivanova[1], Eva Marinovska[3], Ivan Genov[1]

[1] Institute of Oceanology – Bulgarian Academy of Sciences, PO Box 152, Varna 9000, Bulgaria, gasberg@io-bas.bg
[2] Strategic Carbon LLC, 20 Ladd St., Suite 200, Portsmouth, NH 03801, USA, bkvamme@strategic-carbonllc.com
[3] Sofia University „St. Kliment Ohridski", Sofia 1504, Bulgaria, evarmarinovska@gmail.com

Key words: thermodynamics, CCS, CO_2, hydrates, H_2

Abstract: If 1% of the methane in gas hydrate deposits escapes to the atmosphere, global warming will become catastrophic, but H_2 or methane can be extracted from hydrates with reliable CO_2 burial in quantities that make the extracted fuel the only energy source with a significant negative carbon footprint in the atmosphere. The analysis of the problems registered during the test extraction of methane from hydrates which stop the development of efficient technologies for the exploitation of both permafrost and marine gas hydrate deposits, proves the failure of the simplified approach based on equilibrium P-T phase curves supported by laboratory experiments. They are also the basis for wrong conclusions about gas hydrates in the Black Sea, as unpromising for the extraction of CH_4 by its replacement in the hydrate with CO_2, due to the high temperature of the deep-sea bottom of 9 °C. The consistent application of a thermodynamic approach shows the injection of which gas mixtures make it possible the exothermic process from the formation of CO_2-hydrate to release CH_4, and the Gibbs energy analysis proves the high stability of the newly formed hydrate. The released gas can be converted to H_2 and CO_2 using steam, a standard process first patented by Norsk Hydro in 1913.

Защо термодинамичен подход за погребване на CO_2 и добив на CH_4 и/или H_2 от морски газхидратни находища

Атанас Василев[1], Бьорн Кваме[2], Росица Пехливанова[1], Ева Мариновска[3], Иван Генов[1]

[1] Институт по океанология – Българска Академия на Науките, пк 152, Варна 9000, България, gasberg@io-bas.bg
[2] Strategic Carbon LLC, 20 Ladd St., Suite 200, Portsmouth, NH 03801, USA, bkvamme@strategic-carbonllc.com
[3] Софийски университет „Св. Климент Охридски", София 1504, България, evarmarinovska@gmail.com

Ключови думи: термодинамика, улавяне и съхранение на въглерод (CCS: carbon capture and storage), CO_2, хидрати, H_2

Въведение

Последният доклад (IPCC, 2022) на Междуправителствения панел по изменение на климата обсъжда пет възможни бъдещи сценария в които действието и бездействието на човечеството определят бъдещето от по-добро до апокалиптично. В най-оптимистичния сценарий, светът намалява незабавно емисиите и избягва най-лошата катастрофа, но климатът продължава да се затопля най-малко още 30 години, поради наличието на парникови газове в атмосферата. Solomon et al. (2009) оценяват дългосрочните климатични ефекти от емитирания CO_2 от стотици до хиляди години. Ключова задача за избягване на нарастващото въздействие на глобалното затопляне е улавянето и особено съхранението на въглерод, основно CO_2.

Актуални примери за съхранение на CO_2

Норвегия е пионер в подземното съхранение на CO_2 във водоносен хоризонт. Един милион тона въглероден диоксид (CO_2) годишно от добива на нефт и газ от находище Sleipner се инжектира във формацията Utsira от 1996 г. (Lloyd et al., 2021). Като продължение на проекта стартира мащабен проект „Northern Lights" от норвежкото правителство с индустриални партньори, като Equinor, Shell и TotalEnergies (ccsnorway.com, 2023). Ние разглеждаме една нова и двойно печеливша концепция – възможността за съхраняване на CO_2 като твърд CO_2-хидрат в морски газхидратни находища/резервоари (ГХН) с едновременен добив на метан. А в съчетание с крекинг с пара на добития метан е възможен производствен цикъл с единствен краен продукт водород (H_2), една много

https://doi.org/10.48368/bgs-2023.1.N9

екологична и ориентирана към бъдещето концепция. Пара-крекингът на CH_4 е добре познат промишлен процес, патентован през 1913 г. от Norsk Hydro в Норвегия като част от производството на амоняк за производство на торове.

Едни от най-високите стойности на порова наситеност с ГХ са в пермафрост регионите. Рядко >85%, средната им стойност за Аляска е ~75%. Т.е., дори и там, в ГХН има свободна вода в порите за образуване на нови хидрати при инжектиране на CO_2. По-подходящи са морските ГХН, защото са 90% от световните ресурси и са със значително по ниска хидратна наситеност.

Пример е пилотният добив Ignik Sikumi в Аляска. Инжектираният газ е съдържал твърде много N_2, за да може да се образува нов хидрат със свободната вода в порите (Kvamme, 2022). В резултат само 40% от инжектирания CO_2 е уловен (Kvamme, 2022a) и добивът става невъзможен, защото кинематично ефективен механизъм е бързото образуване на хидрат от инжектирания газ, който да служи като източник на топлина за дисоциация на *in situ* CH_4-хидрат (Schoderbek et al., 2013).

Нова цялостна концепция за безопасното съхранение на CO_2 с производството на H_2

Kvamme and Vasilev (2023) формулират метод за оценка/подбор на инжектирания газ, основан на набор от термодинамични критерии от комбинираните първи и втори закон. Четирите критерия са:

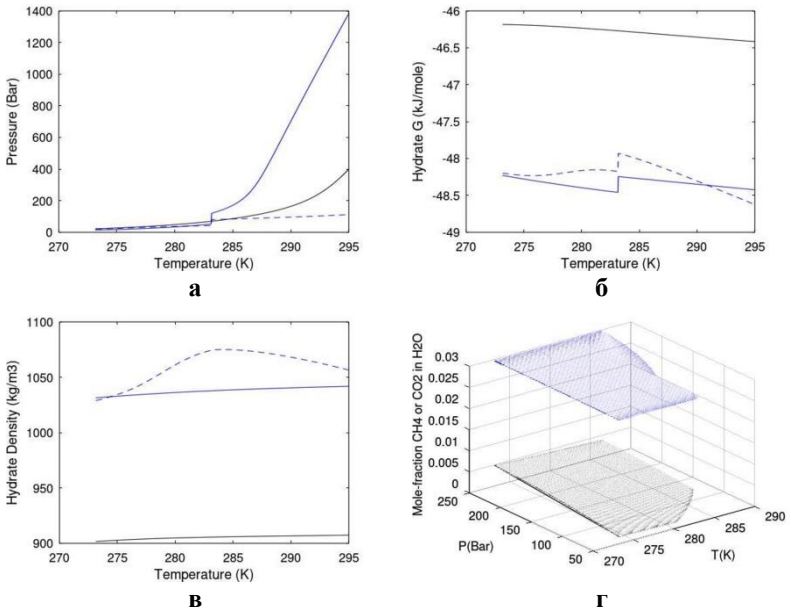
1. Инжектираният газ трябва да може да образува нов хидрат поне в същия диапазон от налягане и температура (P-T) като *in situ* хидрата;

2а. Новият хидрат трябва да бъде по-стабилен от *in situ* хидрата;

2б. Химическият потенциал на водата в новия хидрат трябва да бъде по-нисък от химичния потенциал на течната вода;

3. Енталпията на образуване на новия хидрат трябва да е достатъчна, за да дисоциира *in situ* хидрата.

4. Температурата от топлината на образуването на нов хидрат трябва да бъде достатъчно висока, за да разкъса ефективно водородните връзки и да увеличи ентропията на *in situ* хидратната система до това на съответните количества газ и течна вода.



Фигура 1 (а) P-T граници на стабилност за CH_4-хидрат (черен), CO_2-хидрат (син) и хидрат от 70 mole% CO_2 и 30 mole% N2; (б) свободни енергии на Гибс за CH_4-хидрат (черен), CO_2-хидрат (син) и хидрат от 70 mole% CO_2 и 30 mole% N2. (в) Плътности на CH_4 хидрат (черен), CO_2 хидрат (син) и хидрат, образуван от 70 mole% CO_2 и 30 mole% N2. (г) Разтворимост на CH_4 (черен), CO_2 (син) във вода.

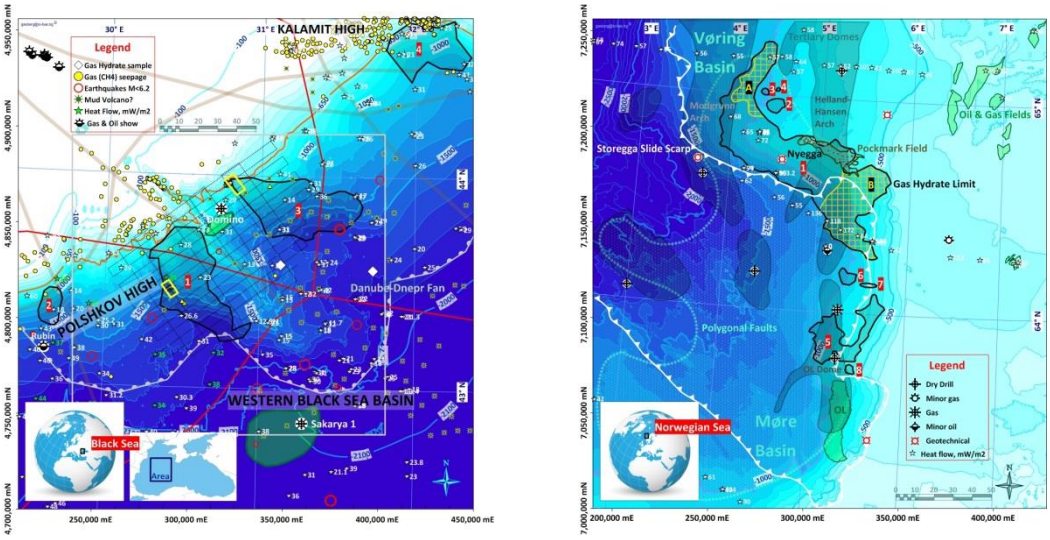
Важен въпрос е съотношението на мол-фракцията на въглеводородите в *in situ* хидрата и тази на CO_2 в инжектираната газова смес. В идеалния случай (със 100% преобразуване) това отношение е мол-числата CO_2, произведени на мол инжектиран CO_2. Нетните мол-числа за H_2 са два пъти повече от произведените мол-числа CO_2.

https://doi.org/10.48368/bgs-2023.1.N9

В по-широк контекст е желателно да се оцени екранирането на резервоари с разломи и потоците изтичащи въглеводороди, какъвто е случаят Nyegga. За това е важно да се подчертаят разликите между CH_4 и CO_2 по отношение на водата: 1) разтворимостта на CO_2 във вода е значително по-висока от разтворимостта на CH_4; 2) плътността на водата, наситена с CO_2, е по-висока от плътността на самата вода; 3) плътността на CO_2 хидрата е по-висока от плътността на водата. 4) плътността на CH_4-хидрата е по-малка от плътността на водата. Това е илюстрирано на Фигура 1 за условията на Nyegga и за Черно море (Kvamme and Vasilev, 2023). Фигура 1(a) и (b) също са част от критериите за термодинамична осъществимост. Фигура 1(a) илюстрира, че добавянето на N2 в допълнение към увеличаването на пропускливостта на инжекционния газ, спомага и за разширяване на P-T областта на стабилност на инжекционния газ. От Фигура 1(b) се вижда, че има стабилността на хидрата намалява в сравнение с чистия CO_2-хидрат за повечето P-T условия на Фигура 1(a). Фигура 1(c) илюстрира, че хидратът, образуван от инжектирания газ е по-тежък от поровата вода и ще потъва в седиментите. Минималната плътност за чист CO_2-хидрат на Фигура 1(c) е 1,031.4 kg/m^3 и се увеличава до 1,041.8 kg/m^3 с увеличаване на налягането. За сравнение, плътността на морската вода обикновено варира между 1,027 kg/m^3 и 1029 kg/m^3 т.е. CO_2-хидратът също ще измести евентуален нов хидрат, образуван от издигащ се газ, чиято плътност е по-ниска от плътността на водата в порите. Разликите в разтворимостта във вода между CO_2 и CH_4 са илюстрирани на Фигура 1(d).

Цел на тази работа е да се изследват последствията от инжектиране на CO_2 с добавки в недобре екранирани резервоари с природни ГХ. Интересно е дали може едновременно да се съхранява безопасно CO_2 и да се намалят потоците на CH_4 към океаните и потенциално към атмосферата.

Осъществимостта на комбинирано съхранение на CO_2 и обмен на CO_2/CH_4 в динамични хидратни системи е друга цел. Като най-подходящи за илюстрация на концепцията сме избрали 2 района с BSR – Nyegga в Норвежко море и Дунавски Фан в Черно море, като най-перспективни европейски райони за съществени ресурси и с най-контрастни P-T условия. Така, ако даден процес е възможен и за двете области, той е възможен за всеки европейски GHD, както и за повечето по света.



а **б**

Фигура 2. Карти в еднакъв мащаб на ГХН в (а) Дунавски фан след Tari and Simmons (2018) и (б) Nyegga след Senger, Bünz и Mienert (2010). Картите са с илюстративен характер и затова подробна легенда отсъства.

Накрая, ние обсъждаме нова цялостна концепция, която съчетава безопасното съхранение на CO_2 с производството на H_2 като единствен краен продукт. Механично получаването на H_2 става на 2 етапа, при което първият етап разлага CH_4 до CO и H_2, а вторият етап преобразува CO в CO_2 и отделя H_2. При 100% ефективност 1 мол CH_4 води до 1 мол CO_2 и 2 мола H_2.

Трябва да подчертаем, че концепцията не изисква нови технически решения и може да бъде въведена в употреба веднага след детайлизиращи изследвания и разработки.

В обобщение важат следните твърдения:

- инжектираният CO_2 ще образува хидрат, ако са изпълнени критериите, формулирани от Kvamme and Vasilev (2023);

https://doi.org/10.48368/bgs-2023.1.N9

- не е вероятно инжектираният CO_2 да достигне морското дъно, тъй като новият хидрат е по-плътен от околната вода и ще потъва;
- крайният ефект от инжектирания CO_2 е намаляване на въглеводородните потоци към морското дъно.

Очакваме пара-крекингът и разделянето на H_2 и CO_2 да бъдат провеждани в ГХН. Освободеният H_2 може да се използва за производство на електроенергия или да се пренасочи по тръбопроводи.

Изводи

В тази работа предложихме да съхраняваме CO_2 в седименти с непълно екраниране (глина, шисти), но с условия, които улесняват образуването на хидрат от инжекционен газ, доминиран от CO_2. Поради високата плътност на хидрата, доминиран от CO_2, той ще потъва. Инжектирането на CO_2 над местата на изтичане на CH_4 от дисоциация на хидрат на природен газ може да помогне за блокиране на потоците CH_4. За региони с концентриран *in situ* природен ГХ е осъществим механизъм на заместване CO_2/CH_4, базиран на пренос на топлина от образуването хидрат от инжектиран газ. За илюстрация са използвани контрастни примери от Черно и Норвежко морета. Освен за инжектиране на CO_2 за съхранение и намаляване на потоците от изтичане на CH_4, тези хидратни системи са перспективни за производство на енергия. Това се постига чрез улавяне на освободения CH_4 от размяната, но още по-добра е комбинацията с парен крекинг на освободените въглеводороди. Въз основа на балансите на масата, свързани с инжектирането на CO_2, съдържащ N2 (<30 mole%) и други добавки, могат да бъдат произведени 3,4 до 4 mol H_2 на мол CO_2, съхраняван като хидрат.

Благодарности

Изследването е в рамките на два проекта:

- Фонд „Научни изследвания“ проект КР-06-ОПР04/7 ГЕОХидрат: Геотермична еволюция на морски находища на газови хидрати – палеоделтата на Дунав, Черно море (2018–2023);
- EC H2020 project 101000518 DOORS: Developing Optimal and Open Research Support for the Black Sea (2021–2025).

Литература

https://ccsnorway.com/no/prosjektet/ (accessed May 15, 2023)

IPCC, 2022. Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, UK; New York, NY, USA, 2022; p. 3056. https://doi.org/10.1017/9781009325844.

Kvamme, B., 2022. Mechanisms for CH_4/CO_2 Swapping in Natural Sediments. Fluids, 7, 260. https://doi.org/10.3390/fluids7080260.

Kvamme, B., 2022. Thermodynamics and kinetic mechanisms for CH_4/CO_2 swapping in natural sediments. Energy Fuels, 36, 12, 6374–6396.

Kvamme, B., A. Vasilev. 2023. Thermodynamic Feasibility of the Black Sea CH_4 Hydrate Replacement by CO_2 Hydrate, Energies, 16, 1223. https://doi.org/10.3390/en16031223

Lloyd, C., M. Huuse, B. J. Barrett, M. A. Stewart, A. M. W. Newton. 2021. A regional CO_2 containment assessment of the northern Utsira Formation seal and overburden, northern North Sea. Basin Res., 33, 1985–2017.

Schoderbek, D., H. Farrell, J. Howard, K. Raterman, S. Silpngarmlert, K. Martin, B. Smith, P. Klein. 2013. ConocoPhillips Gas Hydrate Production Test Final Technical Report Oct. 1, 2008–June 30, 2013. July 20, 2013, DOE Award No.: DE-NT0006553; ConocoPhillips Co. for US DOE Nat. En. Tech. Lab.: Houston, TX, USA, p. 1123878.

Senger, K., S. Bünz, J. Mienert, 2010. First-Order Estimation of In-Place Gas Resources at the Nyegga Gas Hydrate Prospect, Norwegian Sea. Energies, 3(12), 2001–2026. doi:10.3390/en3122001

Solomon, S., G.-K. Plattner, R. Knutti, P. Friedlingstein. 2009. Irreversible Climate Change Due to Carbon Dioxide Emissions. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 106, 1704–1709. https://doi.org/10.1073/pnas.0812721106.

Tari, G. C., M. D. Simmons. 2018. History of deepwater exploration in the Black Sea and an overview of deepwater petroleum play types. Geol. Soc. Lond. Spec. Publ., 464, 439. https://doi.org/10.1144/SP464.16.