Nafta-Gaz 2024, nr 3, s. 159–166, DOI: 10.18668/NG.2024.03.04

Określenie możliwości wykorzystania membran poliimidowych do wzbogacenia gazu ziemnego w składniki węglowodorowe

Determining the possibility of using polyimide membranes to enrich natural gas with hydrocarbon components

Andrzej Janocha, Piotr Jakubowicz, Teresa Steliga

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Znaczna część gazu ziemnego w Polsce jest zaazotowana oraz zawiera dwutlenek węgla, co niejednokrotnie rodzi problemy z jego zagospodarowaniem. Tymczasem nawet niewielkie zmniejszenie zawartości azotu i CO_2 w gazie wpływa na zwiększenie jego wartości energetycznych jako produktu handlowego. Celem pracy było zbadanie możliwości usunięcia części niepalnych składników z gazu ziemnego i gazu towarzyszącego wydobywanej ropie naftowej. Wiąże się to z jednoczesnym podwyższeniem ich jakości i kaloryczności. Można to uzyskać z wykorzystaniem separacyjnej technologii membranowej zastosowanej w najkorzystniejszych warunkach prowadzenia takiego procesu. Otrzymywany w ten sposób główny wysokociśnieniowy strumień gazu wzbogaconego (np. około 85% obj. strumienia gazu surowego) stanowiłby produkt handlowy. Niskociśnieniowy strumień gazu zubożonego (pozostałe 15% obj.) można wykorzystać na potrzeby własne kopalni gazu ziemnego. W ramach pracy dokonano przeglądu literatury w zakresie charakterystyki gazu ziemnego oraz separacji składników na membranach. Opracowano projekt instalacji, dobrano i skalibrowano przyrządy pomiarowe oraz utworzono stanowisko badawcze membranowego rozdziału gazów z wykorzystaniem membran poliimidowych. Wytworzono mieszanki gazowe na bazie rzeczywistego gazu ziemnego, które zawierały od 7% do 90% azotu oraz od 0,2% do 6% dwutlenku węgla. Przeprowadzono testy ich separacji na membranach w tanim jednostopniowym układzie pod kątem wydzielenia z gazu ziemnego części dwutlenku węgla i azotu. Badania na membranach były prowadzone w funkcji współczynnika podziału związanego ściśle ze stosunkiem ilości wysokociśnieniowego strumienia gazu wzbogaconego do gazu wlotowego. W artykule dokonano również porównania zmian wartości energetycznej (liczby Wobbego i wartości opałowej) uzyskiwanych produktów w stosunku do surowego gazu wlotowego. Badania usuwania dwutlenku węgla z gazu mogą mieć istotne znaczenie, gdyby doszło do znacznego wzrostu ilości tego składnika w strefie gazowej złoża podczas procesów intensyfikacyjnych.

Słowa kluczowe: moduły membranowe, poliimidy, gaz ziemny zaazotowany.

ABSTRACT: A significant part of natural gas in Poland is nitrogen-rich and contains carbon dioxide, which often causes problems with its management. Meanwhile, even a slight reduction in the nitrogen and CO_2 content of gas increases its energy value as a commercial product. The aim of the work was to investigate the possibility of removing some of the non-flammable components from natural gas and gas accompanying extracted crude oil. This involves a simultaneous increase in their quality and calorific value. This can be achieved using separation membrane technology and determining the most favorable conditions for conducting such a process. The main high-pressure enriched gas stream thus obtained (e.g. approximately 85 vol.% of the raw gas stream) would constitute a commercial product. The low-pressure stream of lean gas (the remaining 15% by volume) can be used for the needs of the natural gas mine. The study included a review of the literature on the characteristics of natural gas and the separation of components on membranes. An installation design was developed, measuring instruments were selected and calibrated, and a polyimide membrane gas separation research station was created. Gas mixtures based on real natural gas were produced, with nitrogen content ranging from 7 to 90% and carbon dioxide content ranging from 0.2 to 6%. Tests of their separation were carried out on membranes in a low-cost, single-stage system in order to separate some of the carbon dioxide and nitrogen from natural gas. Tests on the membranes were carried out as a function of the partition coefficient (stage cut) closely related to the ratio of the amount of high-pressure enriched gas stream to the inlet gas. The article also compares changes in the energy value (Wobbe number and calorific value) of the obtained products in relation to the raw inlet gas. Research on the removal of carbon dioxide from gas may be important if there was a significant increase in this component in the gas zone of the deposit during intensification processes.

Key words: membrane modules, polyimides, nitrogen-rich natural gas.

Autor do korespondencji: A. Janocha, e-mail: *andrzej.janocha@inig.pl*

Artykuł nadesłano do Redakcji: 08.01.2024 r. Zatwierdzono do druku: 01.03.2024 r.

Wprowadzenie

Wiele eksploatowanych złóż gazu ziemnego w Polsce zawiera, obok składników węglowodorowych, znaczne ilości azotu. Usunięcie części składników inertnych – azotu i dwutlenku węgla – może w znaczący sposób zwiększyć kaloryczność gazu ziemnego (Wojtowicz, 2012; Holewa i Szlęk, 2013). Brak zagospodarowania części złóż gazu ziemnego w Polsce wynika głównie z dużej zawartości azotu w gazie. Azot w gazie ziemnym stanowi balast obniżający opłacalność eksploatacji złóż, co jest problemem na całym świecie. W USA około 14% gazu ziemnego zawiera w swoim składzie ponad 4% azotu, co według norm amerykańskich uniemożliwia oddanie go do ogólnokrajowej sieci gazowniczej. Jedynym procesem stosowanym obecnie w dużej skali do oddzielania azotu od metanu jest metoda kriogenicznego skraplania i frakcjonowania gazu ziemnego. W Stanach Zjednoczonych działa 27 takich instalacji na dużych polach gazowych. Są one budowane na złożach, z których przez 20 lat wydobywane będzie co najmniej 1,5 mln m^3 gazu ziemnego dziennie (1000 m^3/min). W przypadku mniejszych złóż stosowane jest mieszanie z gazami metanowymi, a niekiedy także inne procesy: PSA (szybka adsorpcja zmiennociśnieniowa) i membranowe (tych ostatnich instalacji jest w USA kilkanaście) (Baker, 2002; Rufford et al., 2012; Dalane et al., 2017). Są to instalacje oparte w większości na membranach metano-selektywnych, co oznacza konieczność stosowania układów wielostopniowych i wielokrotnych kompresji gazu. Opłacalność takich rozwiązań w dużym stopniu zależy od zawartości azotu w gazie. Wiele złóż gazu zaazotowanego w USA, podobnie jak w Polsce, nadal jest niezagospodarowanych (Lokhandwala et al., 2010).

Separacja gazów opiera się na wykorzystaniu różnych właściwości cząsteczek gazu, takich jak wielkość, kształt, zdolność skraplania, polarność i kwasowość (Zou et al., 2018; Kan et al., 2019; Zhou et al., 2022); najczęściej realizowana jest za pomocą procesów sorpcji lub rozdziału na membranach. W niektórych przypadkach istnieje konieczność zastosowania kosztownych metod kriogenicznych. W separacji membranowej gaz pod wyższym ciśnieniem częściowo przechodzi przez membranę jako tzw. permeat, a pozostały strumień nazywany jest retentatem. Procesy pozwalające na selektywne usuwanie N_2 są korzystniejsze dla oczyszczania gazu ziemnego, a ponadto mają znacznie niższe koszty operacyjne niż procesy selektywne dla CH_4 (Ohs et al., 2016).

Zastosowanie niektórych rodzajów membran, w tym membran poliimidowych, umożliwia wzbogacenie mieszanin gazu ziemnego i zwiększenie ich potencjału kalorycznego, który jest uszczuplany przez obecność N_2 i CO_2 (Brunetti et al., 2010; Zong et al., 2016; Yong et al., 2021) w gazie wydobywanym i uzyskiwanym w wyniku operacji wtórnego odzyskiwania ropy (Cecopieri-Gómez et al., 2007).

Poliimidy (PI) cieszą się ostatnimi laty dużym zainteresowaniem jako podstawowe materiały do wytwarzania membran do separacji gazów. Ich zaskakująco wysoka selektywność wobec par gazów, takich jak między innymi CO_2/CH_4 i O_2/N_2, a także ich wysoka odporność chemiczna, stabilność termiczna i wytrzymałość mechaniczna uczyniły PI obiecującymi materiałami do różnych zastosowań (Sanders et al., 2013; Li et al., 2015; Smith et al., 2015; Madzarevic et al., 2022). Główne kryteria wyboru konkretnego poliimidu jako materiału membranowego do danego zastosowania komercyjnego są różnorodne i złożone, ale poza stabilnością mechaniczną i termiczną ważne są inne czynniki, takie jak powtarzalność produkcji, tolerancja na zanieczyszczenia i inne kwestie ekonomiczne, bez pominięcia szybkości przenikania i selektywności, które są najważniejszymi cechami (Ayala et al., 2003; Lokhandwala et al., 2010; Scholes et al., 2012; Falbo et al., 2014; Yong et al., 2021).

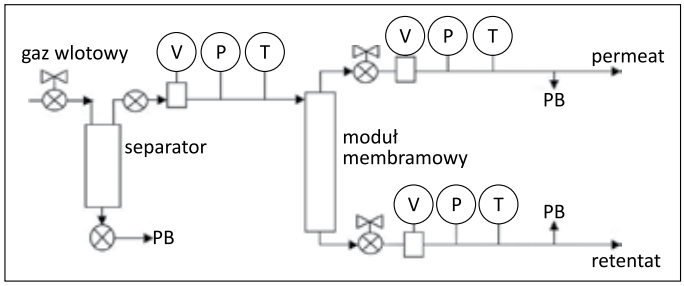
Po przeprowadzeniu szeroko zakrojonych badań firma UBE zainstalowała pierwsze membrany do odzyskiwania wodoru w skali przemysłowej już w 1986 roku, w rafinerii ropy naftowej (UBE, 2024). W następnych latach UBE stale poprawiało parametry swoich membran, oferując gotowe moduły dla różnych par gazów i o różnej wydajności, co zdecydowało o ich wyborze do testów opisanych w artykule.

Badania separacji membranowej

Badania separacji gazu ziemnego i jego mieszanek z azotem oraz dwutlenkiem węgla przeprowadzono przy użyciu techniki membranowej, tak aby uzyskać strumień gazu o kaloryczności wyższej niż gazu wlotowego.

Do wykonania badań wybrano moduł membranowy HH-A02 firmy UBE zawierający kapilarne membrany poliimidowe, o kształcie mikrokapilary (ang. *hollow fiber membrane*) i przekroju o asymetrycznej strukturze, które są opisane i zilustrowane w materiałach informacyjnych tej firmy (UBE, 2024) i w artykule Janochy i Jakubowicza (2023). Wszystkie testy prowadzono na tym samym module (HH-A02) o długości około 30 cm składającym się z kilkuset włókien z zewnątrzkapilarnym przepływem gazu wlotowego. Instalacja membranowa była zasilana gazem z butli pozwalającym na uzyskanie dowolnego ciśnienia w zakresie do 100 bar. Instalacja (rysunek 1) wyposażona została w reduktory ciśnienia, zawory kulowe (odcinające), zawory regulacyjne i przepływomierze z oprogramowaniem kalibracyjnym.

W pierwszym etapie badań przeprowadzone zostały testy przepuszczalności przez membranę czystych gazów: metanu, azotu i dwutlenku węgla (w tych samych warunkach PT).



Rysunek 1. Schemat instalacji do badania rozdziału mieszaniny gazów na module membranowym. Oznaczenia: PB – miejsce poboru próbek, V – przepływomierze, P – manometry, T – termometry

Figure 1. Scheme of the installation for testing the distribution of gas mixtures on the membrane module. Designations: PB – sampling point, V – flow meters, P – manometers, T – thermometers

Na podstawie uzyskanych wyników obliczono idealne współczynniki selektywności α, które definiuje się w uproszczeniu jako stosunek wartości poszczególnych przepływów objętościowych tych składników przez membranę.

Testy wykazały, że dwutlenek węgla przenika przez membranę poliimidową kilkadziesiąt razy szybciej niż metan i azot. Wyznaczone idealne współczynniki rozdziału $\alpha CO_2/CH_4$, $\alpha CO_2/N_2$ i $\alpha N_2/CH_4$ wynoszą odpowiednio 32,4, 15,7 i 2,06.

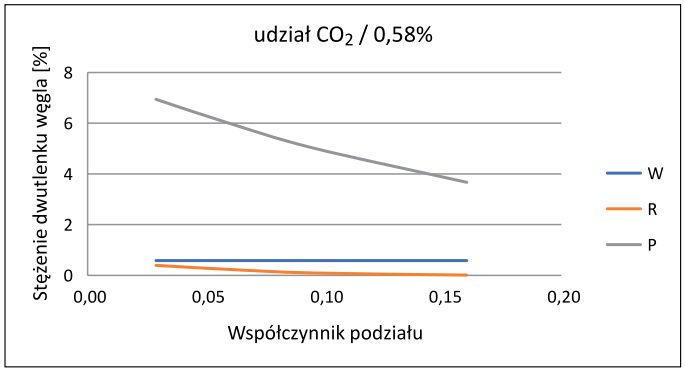
Jak wynika z przytoczonych powyżej wartości, membrana ta bardzo łatwo przepuszcza dwutlenek węgla, co może wpływać na rzeczywistą przepuszczalność dla innych gazów w badanych mieszaninach i na stężenia pozostałych składników w mieszance gazów w retentacie.

Zmiana składu strumienia gazu wlotowego wzdłuż drogi przepływu i wynikający z tego skład permeatu zależą od szybkości przepływu gazu w części wysokociśnieniowej modułu membranowego. Stosunek wielkości strumienia permeatu do strumienia nadawy (gazu wlotowego) definiuje się jako współczynnik podziału (ang. stage cut). Jest to wartość z jednej strony wykorzystywana jako parametr optymalizujący proces separacji, a z drugiej – pozwalająca na skalowanie procesu podczas projektowania większych instalacji.

Gazami używanymi do badań były gazy ziemne pobrane z KZG i KRNiGZ (Kościan, Petrobaltic i Cychry) oraz ich mieszanki z dodatkiem czystych gazów z butli CO_2, CH_4 lub N_2. Starano się tak użyć rzeczywistych gazów ziemnych oraz wytworzyć poszczególne mieszanki, aby ich składy miały zawartość azotu w przedziale od 7% do 90% oraz dwutlenku węgla w przedziale od 0,2% do 6%.

Pobrane gazy ziemne i wytworzone mieszanki gazów gromadzono w butlach pod ciśnieniem 60–70 bar, co wynikało z ciśnień miejsc napełniania butli w kopalniach gazu ziemnego oraz nawiązywało do standardów mieszalni gazów (Basiura i Rataj, 2022). Aby wykonać wszystkie testy separacji materiału badawczego w podobnych warunkach termobarycznych, ustalono ciśnienie wlotu na instalację na 30 bar (co zabezpieczało odpowiednią ilość gazu z butli w danej serii badań). We wszystkich testach utrzymywano temperaturę gazu wlotowego na instalację na poziomie 25°C. Warunki te pozwoliły na ocenę porównawczą wyników od 4. do 6. serii procesów separacji dla jednego składu gazu i jednocześnie na zapewnienie wystarczającej objętości gazów do przeprowadzenia serii badań dla przepływów gazu wlotowego (0,5–12 dm^3/min) pozwalających na uzyskanie różnych współczynników podziału.

Dla przykładu, przy zawartości CO_2 w gazie wlotowym na instalację membranową wynoszącej 0,58% uzyskano wyniki zilustrowane na rysunku 2.



Rysunek 2. Zależność stężenia dwutlenku węgla w retentacie (R) i permeacie (P) od współczynnika podziału strumieni na membranie dla gazu wlotowego (W) zawierającego 0,58% CO_2

Figure 2. Dependence of the carbon dioxide concentration in the retentate (R) and permeate (P) on the stream distribution coefficient on the membrane (stage cut) with the inlet gas (W) containing 0.58% CO_2

Dla uzyskania wyników przedstawionych na rysunku 2 wykonano serię testów, z których każdorazowo pobierano trzy próbki gazu (wlot, retentat i permeat) do analizy chromatograficznej. Analizy przeprowadzono na chromatografie PE Clarus 680 GC wyposażonym w pętlę dozującą próbkę, układ kolumn kapilarnych i zaworów wielodrożnych sterujących przepływem próbki (program temperaturowy pieca: temperatura 35°C przez 12 min, przyrost temperatury 8°C/min do 175°C, temperatura 175°C przez 10 min), detektory FID i TCD (temperatura detektorów 250°C) oraz metanizer (temperatura 400°C). Układ ten umożliwia oznaczenie zawartości węglowodorów od C_1 do C_8 oraz H_2, He, CO_2, N_2 w jednym przebiegu analizy.

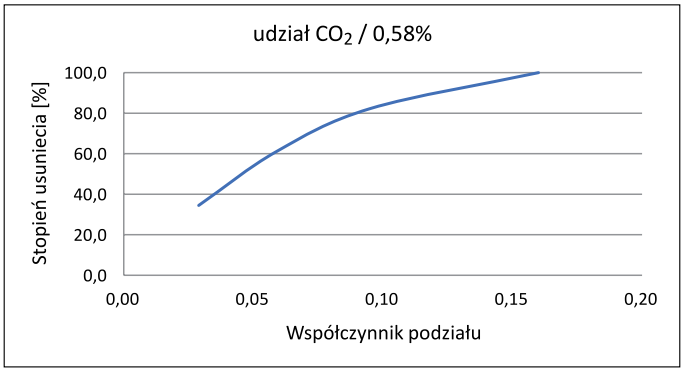
Przykładowe analizy chromatograficzne wykonane dla jednego testu przeprowadzonego przy współczynniku podziału 0,15 (przepływ gazu wlotowego 4 dm^3/min, przepływ permeatu 0,6 dm^3/min) przedstawiono w tabeli 1.

Na podstawie danych z tej i kolejnych analiz przy innych parametrach przepływu (dla tego samego składu gazu) wyliczono tzw. stopień usunięcia, czyli procentowy stosunek ilości dwutlenku węgla, który przeszedł do permeatu (został usunięty),

Tabela 1. Analizy chromatograficzne i wyliczone parametry pobranych próbek gazu z pojedynczego testu separacji membranowej

Table 1. Chromatographic analyzes and calculated parameters of collected gas samples from a single membrane separation test

Gaz	Wlot	Retentat	Permeat
	[% obj.]		
Metan	81,344	82,759	73,915
Etan	0,572	0,671	0,052
Propan	0,039	0,038	0,044
Butan ($\sum C_4$)	0,008	0,011	0,001
Pentan($\sum C_5$)	0,003	0,003	0,001
C_{6+}	0,004	0,005	0,000
CO_2	0,581	0,010	3,579
Azot	17,299	16,497	21,510
Hel	0,150	0,006	0,906
Razem	100	100	100
Parametry			
Gęstość [kg/m^3]	0,8207	0,8107	0,873
Gęstość względna	0,6347	0,627	0,6752
C spal. [MJ/m^3]	32,92	33,57	29,580
W opał. [MJ/m^3]	29,6	30,19	26,600
LWg [MJ/m^3]	41,33	42,4	36,000
LWd [MJ/m^3]	37,16	38,13	32,270



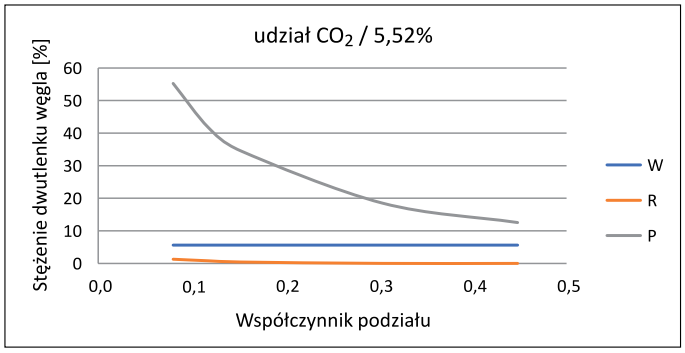
Rysunek 3. Zależność stopnia usunięcia CO_2 z gazu wlotowego zawierającego 0,58% CO_2 od współczynnika podziału

Figure 3. Dependence of the degree of CO_2 removal from the inlet gas containing 0.58% CO_2 on the stage cut

do jego ilości w gazie wlotowym. Obliczone wartości stopnia usunięcia odniesiono do wielkości współczynnika podziału, co przedstawiono na rysunku 3.

Jak wynika z wykresu (rysunek 3), już przy współczynniku podziału powyżej 0,15 (czyli wydzieleniu na membranie powyżej 15% strumienia gazu wlotowego) zawartości dwutlenku węgla w gazie produktowym (retentacie) są śladowe, a stopień jego usunięcia wynosi około 99%.

Wyniki badań dla gazu należącego do grupy gazów towarzyszących wydobyciu ropy naftowej, w którym zwiększono zawartość CO_2 do 5,62%, przedstawiono na rysunku 4.

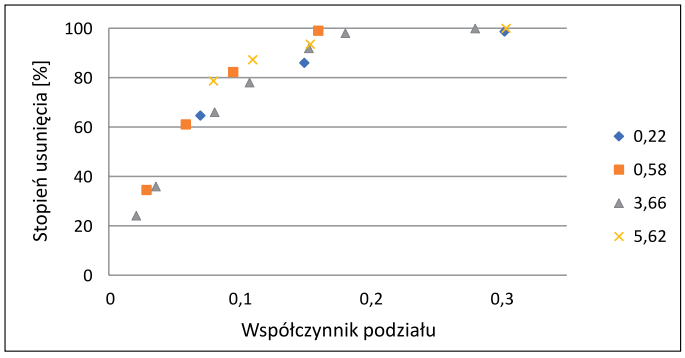


Rysunek 4. Zależność stężenia dwutlenku węgla w retentacie (R) i permeacie (P) od współczynnika podziału strumieni na membranie dla gazu wlotowego (W) zawierającego 5,62% CO_2

Figure 4. Dependence of the carbon dioxide concentration in the retentate (R) and permeate (P) on the stage cut on the membrane with the inlet gas (W) containing 5.62% CO_2

Jak wynika z danych przedstawionych na wykresie (rysunek 4), przy współczynniku podziału powyżej 0,18 (czyli wydzieleniu na membranie powyżej 18% strumienia gazu wlotowego) zawartości dwutlenku węgla w gazie produktowym (retentacie) są bardzo małe (poniżej 0,15%).

W wyniku analizy badań dotyczących stopnia usunięcia CO_2 z gazów wlotowych sporządzono zestawienie zaprezentowane na rysunku 5.

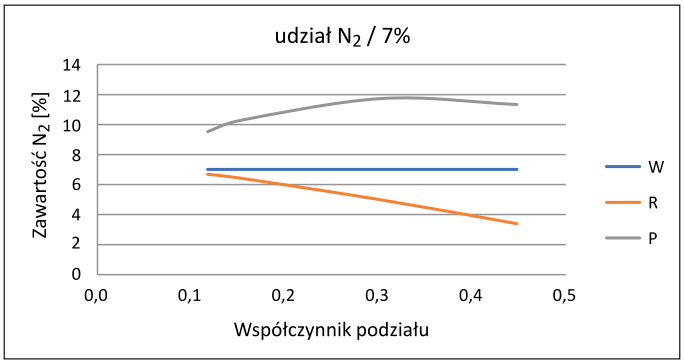


Rysunek 5. Zbiorcze zestawienie stopnia usunięcia CO_2 z analizowanych gazów o różnych stężeniach wlotowych w funkcji współczynnika podziału

Figure 5. A summary of the degree of CO_2 removal from the analyzed gases with various inlet concentrations on stage cut

Na podstawie przeprowadzonych serii badań dla sporządzonych mieszanek gazów zilustrowano zmiany zawartości azotu (mieszanki od 7% do 90%) w poszczególnych strumieniach procesu membranowego. Na rysunku 6 przedstawiono zależność stężenia azotu w retentacie i permeacie od współczynnika podziału strumieni na membranie przy gazie wlotowym zawierającym 7% N_2.

Jak wynika z uzyskanych danych, przy współczynniku podziału powyżej 0,4 (czyli wydzieleniu na membranie powyżej 40% strumienia gazu wlotowego) zawartość azotu w gazie



Rysunek 6. Zależność stężenia azotu w retentacie (R) i permeacie (P) od współczynnika podziału strumieni na membranie przy gazie wlotowym (W) zawierającym około 7% N_2

Figure 6. Dependence of the nitrogen concentration in the retentate (R) and permeate (P) on the stream distribution coefficient (stage cut) on the membrane with the inlet gas (W) containing about 7% N_2

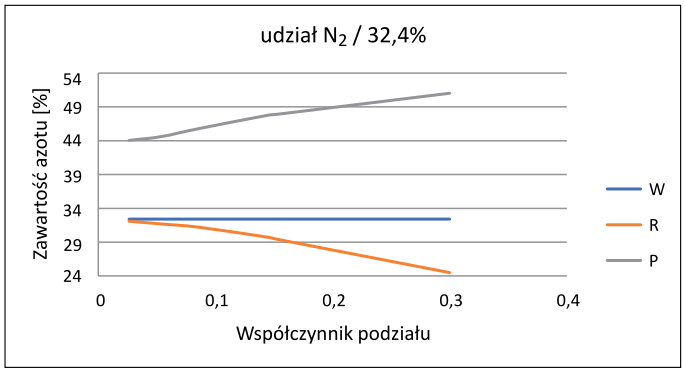
produktowym (retentacie) zmniejsza się o połowę. Przy współczynnikach podziału poniżej 0,15 rezultaty separacji są mniej efektywne.

W kolejnym gazie wlotowym na instalację membranową zawartość N_2 wynosiła 32,4% – wyniki badań przedstawiono na rysunkach 7–8.

Badania udowodniły, że przy współczynniku podziału 0,3 zawartość azotu w gazie produktowym (retentacie) zmniejsza się o kilka procent (około 8%).

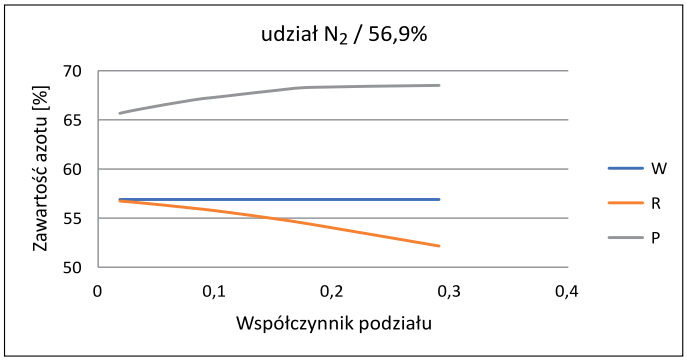
W kolejnym gazie wlotowym na instalację membranową zawartość N_2 wynosiła 56,9%. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 8.

Jak wynika z danych zamieszczonych na rysunku 8, przy współczynniku podziału 0,3 zawartość azotu w gazie produktowym (retentacie) zmniejsza się o 4,7%. Przy współczynniku podziału 0,15 rezultaty separacji są mniej efektywne (odpowiednio zmniejszenie zawartości azotu o 2%).



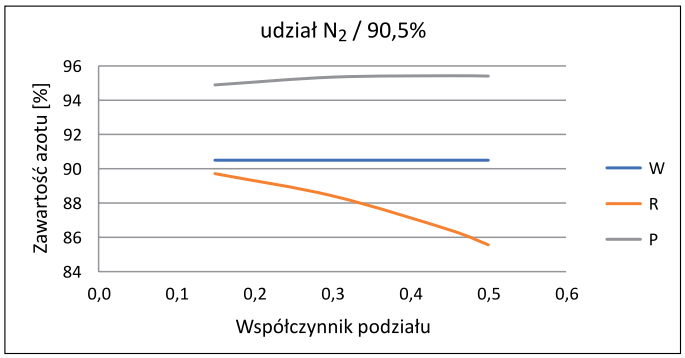
Rysunek 7. Zależność stężenia azotu w retentacie (R) i permeacie (P) od współczynnika podziału strumieni na membranie dla gazu wlotowego (W) zawierającego około 32,4% N_2

Figure 7. Dependence of the nitrogen concentration in the retentate (R) and permeate (P) on stage cut on the membrane with the inlet gas (W) containing approximately 32.4% N_2



Rysunek 8. Zależność stężenia azotu w retentacie (R) i permeacie (P) od współczynnika podziału strumieni na membranie dla gazu wlotowego (W) zawierającego około 56,9% N_2

Figure 8. Dependence of the nitrogen concentration in the retentate (R) and permeate (P) on stage cut on the membrane with the inlet gas (W) containing approximately 56.9% N_2



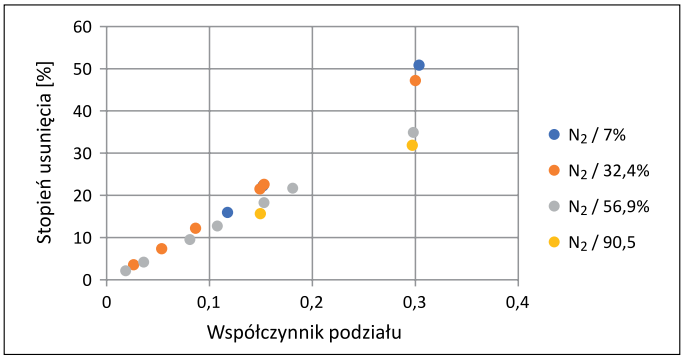
Rysunek 9. Zależność stężenia azotu w retentacie (R) i permeacie (P) od współczynnika podziału strumieni na membranie dla gazu wlotowego (W) zawierającego 90,5% N_2

Figure 9. Dependence of the nitrogen concentration in the retentate (R) and permeate (P) on stage cut on the membrane with the inlet gas (W) containing 90.5% N_2

W kolejnym gazie wlotowym na instalację membranową zawartość N_2 wynosiła 90,5%. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 9.

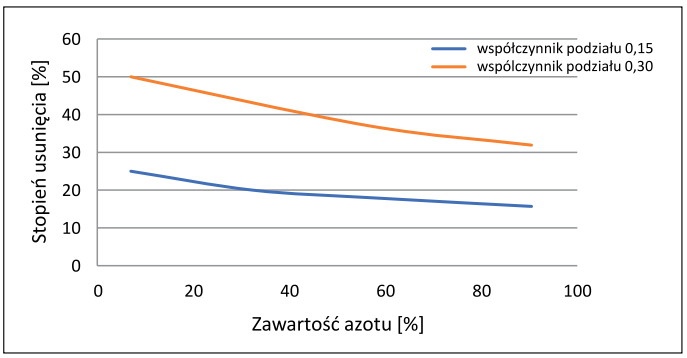
Jak wynika z rysunku 9, przy współczynniku podziału strumieni na poziomie 0,15 stopień usunięcia CO_2 z analizowanych gazów jest wysoki (ponad 90%). W przypadku azotu stopnie usunięcia są znacząco niższe, co zilustrowano na zbiorczym zestawieniu na rysunku 10 w funkcji współczynnika podziału oraz na rysunku 11 w zależności od zawartości azotu w gazie wlotowym.

Jak wynika z przedstawionych danych (rysunek 11), przy współczynniku podziału strumieni wynoszącym około 0,15 stopień usunięcia N_2 z analizowanych gazów kształtuje się na poziomie 18–25%, podczas gdy w przypadku większego udziału permeatu w procesie (współczynnik podziału – 0,3) stopień usunięcia wynosi od ponad 30% do 50%. Niski współczynnik selektywności membran dla N_2/CH_4 (Baker, 2002) wymaga – dla uzyskania wysokiego stopnia usunięcia azotu – zastosowania



Rysunek 10. Zbiorcze zestawienie stopnia usunięcia N_2 z analizowanych gazów o różnych stężeniach wlotowych w funkcji współczynnika podziału

Figure 10. A summary of the degree of N_2 removal from the analyzed gases with different inlet concentrations as a function of the stage cut



Rysunek 11. Zestawienie stopni usunięcia azotu z analizowanych gazów o różnych stężeniach wlotowych (od 7% do 90% N_2) dla wybranych współczynników podziału 0,15 i 0,3

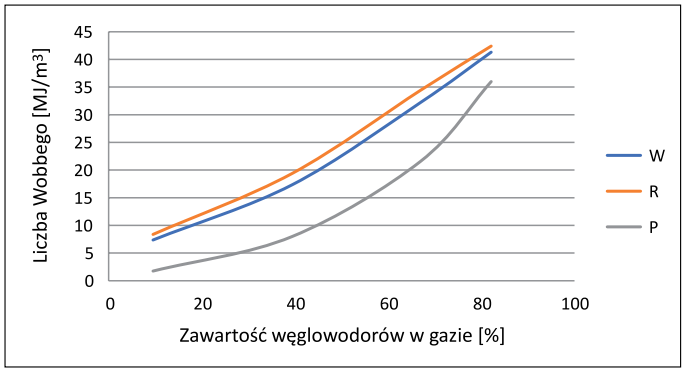
Figure 11. Dependence of the degree of nitrogen removal from the inlet gas (7–90%) on stage cut 0.15 and 0.3

bardzo wysokich współczynników podziału w procesie separacji membranowej, co pociąga za sobą znaczny wzrost kosztów.

Jak wynika z przeprowadzonych badań dotyczących zmian zawartości i stopnia usunięcia azotu z gazu ziemnego, im wyższe współczynniki podziału, tym efekty separacyjne są większe. Podwyższanie ilości przechodzącego przez membrany strumienia (czyli współczynnika podziału) w procesach przemysłowych może być jednak nieekonomiczne. Wiąże się to z uzyskiwaniem niskociśnieniowego permeatu, którego duża ilość może być trudna do zagospodarowania na potrzeby własne kopalni gazu. Dlatego do celów badań i wyliczeń efektów energetycznych przyjęto składy strumieni produktowych procesu jednostopniowej separacji membranowej dla współczynnika podziału 0,15 (±0,005).

W testowanym module z poliimidowymi membranami wersji HH-A02 uzyskano obniżenie zawartości gazów inertnych w stosunku do gazów wlotowych.

Na podstawie analiz chromatograficznych wykonanych dla składów gazu wlotowego, retentatu i permeatu obliczono ich



Rysunek 12. Zależność wartości liczby Wobbego (W – wlot, R – retentat, P – permeat) w strumieniach gazów od zawartości sumy węglowodorów w gazie wlotowym dla współczynnika podziału 0,15

Figure 12. Dependence of the Wobbe Number (W – inlet, R – retentate, P – permeate) values in gas streams depending on the hydrocarbon content in the inlet gas for a partition coefficient (stage cut) of 0.15

gęstości (d) oraz wartości opałowe (WO) i liczbę Wobbego (LW) w MJ/m^3 w warunkach normalnych, bez uwzględnienia ciepła kondensacji pary wodnej (dolna LW). Na rysunku 12 przedstawiono wartości liczby Wobbego:

$$LW = \frac{WO}{d \wedge 0{,}5} \tag{1}$$

odpowiadającej strumieniom gazu procesu separacji przy współczynniku podziału 0,15.

Podwyższenie wartości liczby Wobbego w strumieniach retentatów (dla tak niskiego współczynnika podziału) w stosunku do strumieni gazów wlotowych wynosi od około 1 MJ/m^3 do 2 MJ/m^3. W wartościach bezwzględnych dla analizowanych gazów nie jest to może efektowne, ale przy wielkoskalowych przedsięwzięciach daje wymierny pozytywny efekt, nie licząc innych, mniej wymiernych korzyści, omówionych pod koniec artykułu. Analogiczne zestawienie w stosunku do zawartości składników inertnych, ale w postaci przyrostu procentowego liczby Wobbego (LW) i wartości opałowej (WO) przedstawiono na rysunku 13.

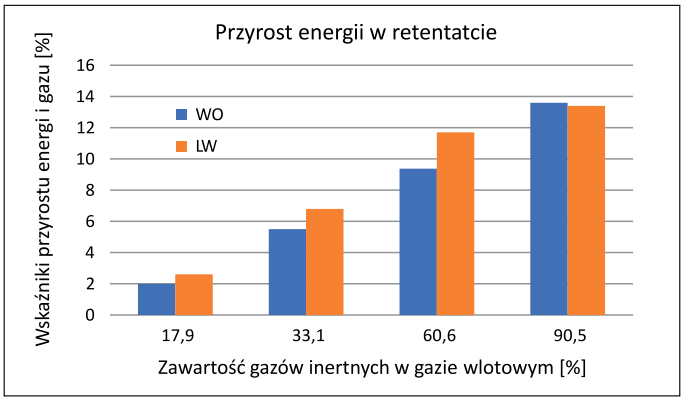
Ilustrację zmian tych wartości obliczono z zależności:

$$\%\mathrm{LW} = \frac{LW_{ret} - \mathrm{LW}_{wlot}}{LW_{wlot}} \cdot 100\% \tag{2}$$

i analogicznie

$$\%\mathrm{WO} = \frac{WO_{ret} - \mathrm{WO}_{wlot}}{WO_{wlot}} \cdot 100\% \tag{3}$$

Zestawienie obejmuje przykłady efektów przyrostu energetycznego w gazie produktowym (retentacie) w stosunku do gazu o różnych zawartościach gazów inertnych (N_2 + CO_2) i wskazuje, że im wyższy udział tych składników w gazie wlotowym, tym w strumieniu retentatu efekt ten jest większy.



Rysunek 13. Zależność zmian kaloryczności gazu (wartości opałowej (WO) i liczby Wobbego(LW)) pomiędzy retentatem a gazem wlotowym (w ujęciu procentowym) w zależności od stężeń składników inertnych w gazie wlotowym

Figure 13. Dependence of changes in gas calorific value (calorific value (WO) and Wobbe Number (LW)) between the retentate and the inlet gas (percentage), depending on the concentrations of inert components

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wykazały możliwość zastosowania technologii membranowej do korekty składu gazu pod kątem obniżenia zawartości składników inertnych o różnych stężeniach. Materiałem używanym do badań były mieszanki na bazie rzeczywistych gazów ziemnych zawierające od 7% do 90% azotu oraz od 0,2% do 6% dwutlenku węgla.

Obok przeanalizowania stopni usunięcia CO_2 i N_2 wcześniejsze badania INiG – PIB przeprowadzone z wykorzystaniem tych membran wykazały możliwość znaczącego obniżenia zawartości wilgoci, wodoru i siarkowodoru (składników będących czynnikami korozyjnymi w rurociągach) w składach wzbogaconych strumieni gazu wysokociśnieniowego (Janocha, 2017; Janocha i Jakubowicz, 2023). W rezultacie uzyskano znaczne ograniczenie korozyjności i wiążące się z tym obniżenie chropowatości rurociągów, umożliwiające zwiększenie ich przepustowości i wydłużenie czasu eksploatacji oraz likwidujące konieczność stosowania środków antykorozyjnych.

Na podstawie badań stwierdzono ponadto, że:

- obniżenie zawartości części niepalnych składników w gazie ziemnym z jednoczesnym podwyższeniem jego jakości i kaloryczności jest możliwe dzięki wykorzystaniu separacyjnej technologii membranowej;
- przy współczynniku podziału strumieni na poziomie 0,15 stopień usunięcia CO_2 z analizowanych gazów wynosi przeważnie ponad 90%;
- przy współczynniku podziału strumieni około 0,15 stopień usunięcia N_2 z analizowanych gazów kształtuje się na poziomie 18–25%, podczas gdy w przypadku większego udziału permeatu w procesie (współczynnik podziału 0,3) stopień usunięcia wynosi od 30% do 50%;
- dwutlenek węgla przenika przez membranę poliimidową kilkadziesiąt razy szybciej niż metan i azot. Wyznaczone idealne współczynniki rozdziału $\alpha CO_2/CH_4$, $\alpha CO_2/N_2$ i $\alpha N_2/CH_4$ wynoszą odpowiednio 32,4, 15,7 i 2,06;
- podwyższenie wartości liczby Wobbego w strumieniach retentatów w stosunku do strumieni gazów wlotowych wynosi od około 1 MJ/m^3 do 2 MJ/m^3, co przy wielkoskalowych przedsięwzięciach daje wymierny efekt w postaci kilkunastoprocentowego wzrostu energii możliwej do uzyskania z gazu.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Określenie możliwości wykorzystania membran do wzbogacenia gazu ziemnego w składniki węglowodorowe*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0035/KE/2023, nr archiwalny: DK-4100-0018/2023.

Literatura

Ayala D., Lozano A.E., Abajo J., Garcia-Perez C., Campa J.G., 2003. Gas separation properties of aromatic polyimides. *Journal of Membrane Science*, 215(1–2): 61–73. DOI: 10.1016/S0376-7388(02)00602-6.

Baker R.W., 2002 Future directions of membrane gas separation technology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(6): 1393–1411. DOI: 10.1021/ie0108088.

Basiura M., Rataj M., 2022. Mieszalnia gazów jako niezbędny element aparatury badawczej, w nowoczesnym laboratorium paliw gazowych. *Nafta-Gaz*, 78(5): 386–392. DOI: 10.18668/NG.2022.05.06.

Brunetti A., Scura F., Barbieri G., Drioli E., 2010. Membrane technologies for CO_2 separation. *Journal of Membrane Science*, 369: 115–125. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.11.040.

Cecopieri-Gómez M., Palcios-Alqusira J., Dominguez J.M., 2007. On the limits of gas separation in CO_2/CH_4, N_2/CH_4 and CO_2/N_2 binary mixtures using polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*, 293(1–2): 53–65. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.01.034.

Dalane K., Dai Z., Mogseth G., Hillestad M., Deng L., 2017. Potential applications of membrane separation for subsea natural gas processing. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 39: 101–117. DOI: 10.1016/j.jngse.2017.01.023.

Falbo F., Tasselli F., Brunetti A., Drioli E., Barbieri G., 2014. Polyimide hollow fiber membranes for CO_2 separation from wet gas mixtures. <https://link.springer.com/article/10.1007/s13203-016-0164-z> (dostęp: 16.11.2023).

Holewa J., Szlęk M., 2013. Ocena jakości gazów palnych. *Nafta-Gaz*, 69(6): 450–454.

Janocha A., 2017. Określenie możliwości odwadniania gazu ziemnego na membranach polimerowych. *Nafta-Gaz*, 73(7): 502–509. DOI: 10.18668/NG.2017.07.08 .

Janocha A., Jakubowicz P., 2023. Badania możliwości zmian składu mieszanek metanowo-wodorowych na membranach. *Nafta-Gaz*, 79(12): 786–795. DOI: 10.18668/NG.2023.12.04.

Kan B.S.Y., Chen X.F., Wu Z.M., Chen G.Q., 2019. Natural gas overview for world economy: From primary supply to final demand via global supply chains. *Energy Policy*, 124(C): 215–225. DOI: 10.1016/j.enpol.2018.10.002.

Li S., Zong Z., Zhou S.J., Huang Y., Song Z., Feng X., Zhou R., Meyer H.S., Yu M., Carreon M.A., 2015. SAPO-34 membranes

for N_2/CH_4 separation: Preparation, characterization, separation performance and economic evaluation. *Journal of Membrane Science*, 487: 141–151. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.03.078.

Lokhandwala K.A., Pinnau I., He Z., Amo K.D., DaCosta A.R., Wijmans J.G., Baker R.W., 2010. Membrane separation of nitrogen from natural gas: A case study from membrane synthesis to commercial deployment. *Journal of Membrane Science*, 346(12): 270–279. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.09.046.

Madzarevic Z., Seoane B., Gascon J., Hegde M., Dingemans T.J., 2022. Non-linear high Tg, polyimide-based membranes for separating CO_2/CH_4 gas mixtures. *Polymer*, 263: 125520. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125520.

Ohs B., Lohaus J., Wessling M., 2016. Optimization of membrane based nitrogen removal from natural gas. *Journal of Membrane Science*, 498: 291–301. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.10.007.

Rufford T.E., Smart S., Watson G.C.Y., Graham B.F., Boxall J., Diniz da Costa J.C., May E.F., 2012. The removal of CO_2 and N_2 from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 94–95: 123–154. DOI: 10.1016/j.petrol.2012.06.016.

Sanders D.F., Smith Z.P., Guo R., Robeson L.M., McGrath J., Paul D.R., Freeman B.D., 2013. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: a review. *Polymer*, 54: 4729–4761. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.05.075.

Scholes C.A., Stevens G.W., Kentish S.E., 2012. Membrane gas separation applications in natural gas processing. *Fuel*, 96: 15–28. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.12.074.

Smith Z.P., Hernández G., Gleason K.L., Anand A., Doherty C.M., Konstas K., Alvarez C., Hill A.J., Lozano A.E., Paul D.R., Freeman B.D., 2015. Effect of polymer structure on gas transport properties of selected aromatic polyimides and TR polymers. *Journal of Membrane Science*, 493: 766–781. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.06.032.

UBE, 2024. Ube Industries, Ltd. Gas separation membrane module. <https://www.ube.com/contents/en/chemical/separation/index.html> (dostęp: 1.12.2023).

Wojtowicz R., 2012. Zagadnienia wymienności paliw gazowych, wymagania prawne odnośnie jakości gazów rozprowadzanych w Polsce oraz możliwe kierunki dywersyfikacji. *Nafta-Gaz*, 68(6): 359–367.

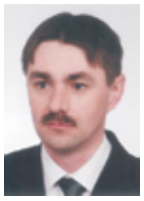
Yong W.F., Lau H.S., Zhang H., 2021. Composite hollow fibers for gas separation. *Hollow Fiber Membranes*, 385–405. DOI: 10.1016/B978-0-12-821876-1.00001-9.

Zhou Z., Yuan Y., Cong S., Liu X., Wang Z., 2022. N2-selective adsorbents and membranes for natural gas purification. *Separation and Purification Technology*, 300: 121808. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121808.

Zong Z., Feng X., Huang Y., Song Z., Zhou R., Zhou S.J., Carreon M.A., Yu M., Li S., 2016. Highly permeable N_2/CH_4 separation SAPO-34 membranes synthesized by diluted gels and increased crystallization temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*, 224: 36–42. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.11.014.

Zou C., Yang Z., He D., Wei Y., Li J., Jia A., Chen J., Zhao Q., Li Y., Yang S., 2018. Theory, technology and prospects of conventional and unconventional natural gas. *Petroleum Exploration and Development*, 45(4): 604–618. DOI: 10.1016/S1876-3804(18)30066-1.

Dr Andrzej JANOCHA
Adiunkt w Zakładzie Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: *andrzej.janocha@inig.pl*



Dr Piotr JAKUBOWICZ
Adiunkt w Zakładzie Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: *piotr.jakubowicz@inig.pl*

Dr hab. inż. Teresa STELIGA, prof. INiG – PIB
Kierownik Zakładu Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: *teresa.steliga@inig.pl*