

TECHNOLOGIE SUŠENÍ A ČIŠTĚNÍ ZEMNÍHO PLYNU POUŽÍVANÉ V PRŮMYSLVÉM MĚŘÍTKU

KAREL CIAHOTNÝ a ONDŘEJ PROKEŠ

*Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší,
VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
Karel.Ciahotny@vscht.cz, Ondrej.Prokes@vscht.cz*

Klíčová slova: zemní plyn, sušení, čištění, absorpce, adsorpce

Úvod

Zemní plyn po vytěžení z ložiska obsahuje některé nežádoucí příměsi, které způsobují komplikace při jeho dálkové přepravě či v některých případech jeho následného použití. Mezi tyto nežádoucí příměsi patří především voda, methanol a vyšší uhlovodíky.

Voda se v zemním plynu vyskytuje jako doprovodná složka již v jeho nalezištích, nebo se do plynu dostává při jeho skladování v podzemních zásobnících. Při poklesu teploty plynu na hodnotu rosného bodu může dojít ke kondenzaci vodní páry a následné tvorbě pevných hydrátů zemního plynu, které mohou zcela ucpat přepravní potrubí. Proto se zemní plyn před dopravou v dálkovodech většího suší.

Methanol se v ložiscích zemního plynu nevyskytuje. Je však někdy přidáván do zemního plynu již na těžebních sondách jako inhibitor tvorby hydrátů, zejména v období s nízkými venkovními teplotami. Jeho odstraňování ze zemního plynu je nutné v případech, používá-li se plyn k chemickým účelům, např. získávání vyšších uhlovodíků.

Vyšší uhlovodíky jsou obvykle přirozenou součástí zemního plynu, někdy se však do plynu dostávají také při jeho skladování v podzemních zásobnících, které jsou vytvořeny ve vytěženém ropném ložisku nebo v zásobnících, které se dříve používaly k jiným účelům (např. skladování svítiplynu) a jsou znečištěny vyššími uhlovodíky.

Metody sušení a čištění zemního plynu

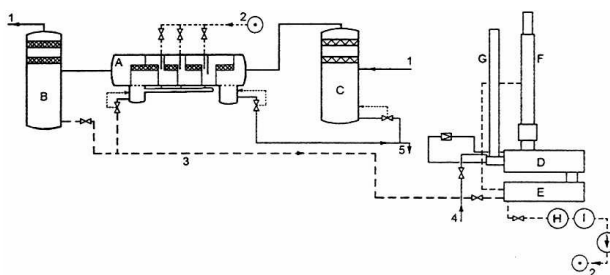
Pro sušení zemního plynu se dají použít jak metody pracující na principu absorpce vodní páry ve vhodném činidle (např. vodné roztoky hygroskopických látek, jako jsou chlorid lithný nebo chlorid vápenatý, nebo prací kapaliny na bázi ethylenglykolů), tak metody pracující na principu adsorpce vodní páry na vhodných adsorbentech (silikagel, molekulová síta). Do provozní plynárenské praxe byly v minulosti zavedeny především absorpční postu-

py pracující s ethylenglykoly (hlavně TEG). Použití těchto sušidel v technické praxi je však spojeno s řadou problémů daných zejména malou teplotní stabilitou ethylenglykolu a jeho rozpadem během procesu tepelné regenerace. Proto jsou v poslední době vyvíjeny a již byly v mnoha případech také provozně úspěšně aplikovány postupy sušení zemního plynu založené na procesu adsorpce na pevných adsorbentech. Tyto postupy umožňují nejen účinné odstraňování vodní páry ze zemního plynu, ale i dalších nežádoucích látek, jako jsou např. methanol nebo vyšší uhlovodíky.

Absorpční postupy sušení

Tyto postupy jsou aplikovány především na podzemních zásobnících plynu a dále na některých těžebních ložiscích plynu nebo některých předávacích stanicích. Jako prací roztoky se používají triethylenglykol nebo někdy diethylenglykol. Technologie umožňuje vysušení zemního plynu až na teplotu rosného bodu minus 30 °C. V provozních podmínkách se většinou plyn suší na vyšší teploty rosného bodu, obvykle kolem minus 5 až minus 10 °C. Sušení plynu probíhá v rozstřikovacích, výplňových nebo patrových kolonách s protiproudem plynu a absorpční kapaliny. Roztok použitého ethylenglykolu je následně zbavován vody destilací a poté opětovně používán k sušení. Klasické uspořádání technologie absorpčního sušení zemního plynu pomocí ethylenglykolů¹ je znázorněno na obr. 1.

Triethylenglykol použitý k sušení plynu obsahuje obvykle 1–5 % zbytkového obsahu vody. Tento zbytkový obsah vody v glykolu ovlivňuje účinnost sušení plynu. Při zbytkovém obsahu vody 2–4 % je maximálně dosažitelný rosný bod vysušeného plynu minus 20 °C. Je-li potřeba plyn sušit ještě na nižší teploty rosného bodu, je zapotřebí používat glykol se zbytkovým obsahem vody do 1 %.



Obr. 1. Absorpční technologie sušení zemního plynu; A – sušící kolona, B – odlučovač glykolu, C – odlučovač lehkých uhlovodíků, D – kotel, E – zásobník glykolu, F – destilační kolona, G – komín, H – chladič, I – průtokoměr; 1 – sušený plyn, 2 – regenerovaný glykol, 3 – glykol k regeneraci, 4 – zemní plyn pro otop, 5 – lehké uhlovodíky

Regenerace triethylenglykolu nasyceného vodou se provádí destilací za sníženého tlaku při teplotách kolem 190–200 °C. Je-li zapotřebí dosáhnout nízkého zbytkového obsahu vody v regenerovaném triethylenglykolu, provádí se následně odhánění zbytkového podílu vody pomocí zahřátého suchého zemního plynu.

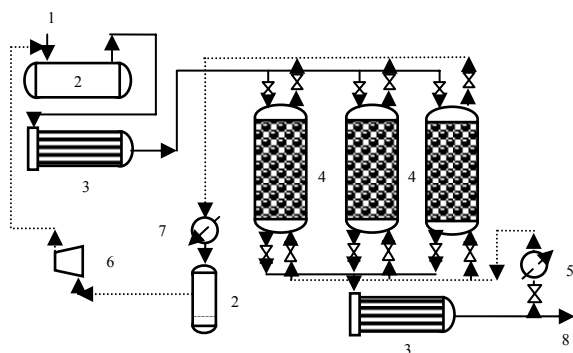
Některá technologická uspořádání sušicího procesu pracují s dvoustupňovým sušením plynu s oddělenými okruhy sušící kapaliny v prvním a druhém stupni. Druhý stupeň používá sušící kapalinu s nízkým zbytkovým obsahem vody po regeneraci¹.

Nevýhodou sušících postupů používajících ethylenglykoly jsou pění sušící kapaliny, částečný tepelný rozklad ethylenglykolu v procesu destilace a korozivní účinky produktů tohoto rozkladu na zařízení. Dochází také k únosu ethylenglykolu do proudu sušeného plynu i do proudu brýdových par z regenerace sušící kapaliny. Proto musí být sušící kapalina pravidelně vyměňována nebo čištěna speciálními metodami.

Adsorpční postupy sušení

Problémy s rozkladem sušící kapaliny a korozivními účinky rozkladných produktů na sušící zařízení vedou k hledání nových způsobů sušení zemního plynu. Nově se v posledních letech začínají v provozních podmínkách objevovat také technologie sušení pracující na principu adsorpce vodní páry a dalších nežádoucích složek plynu na vhodném polárním adsorbentu (silikagel, molekulové síto). Provozní rozšíření těchto metod sušení plynu bylo umožněno mimo jiné také zahájením průmyslové výroby nových typů adsorpčních materiálů vhodných pro sušení a čištění zemního plynu. Schématické znázornění adsorpční technologie sušení zemního plynu² je na obr. 2.

Plyn přicházející k sušení vstupuje za vysokého tlaku (až 8 MPa) nejdříve do oddělovače kondenzátu, ve kterém se odlučují kapičky vody, lehké uhlovodíky a další látky.



Obr. 2. Adsorpční technologie sušení zemního plynu; 1 – vstup vlhkého plynu, 2 – oddělovač kondenzátu, 3 – prachový filtr, 4 – adsorbéry, 5 – předehřivač regeneračního plynu, 6 – kompressor regeneračního plynu, 7 – chladič plynu z regenerace, 8 – výstup vysušeného plynu

Následně je plyn v keramickém filtru zbavován pevných částic (především prach z přepravního potrubí) a poté již veden do sušících adsorbérů naplněných vhodným adsorbentem. Používá se více adsorbérů zařazených vedle sebe, z nichž některé se nacházejí ve fázi adsorpce a jiné ve fázi regenerace adsorbentu nebo jeho chlazení. Adsorbéry jsou navrženy tak, že adsorpční perioda trvá několik hodin (obvykle 10–20 h). Pracuje-li současně více adsorbérů ve fázi adsorpce, bývá obvykle jejich adsorpční cyklus navzájem časově posunut. V průběhu adsorpčního cyklu dochází k postupnému sycení adsorbentu vodní parou a ostatními složkami zachycovanými ze zemního plynu a koncentrace vodní páry na výstupu z adsorbéru postupně stoupá. V počáteční fázi adsorpčního cyklu je obvykle dosahováno rosného bodu plynu nižšího než minus 60 °C, ke konci adsorpčního cyklu může rosný bod vystoupit až na hodnoty kolem 0 °C. Překročí-li rosný bod plynu vystupujícího z adsorbéru maximální přípustnou hodnotu, adsorpce se přeruší a sušený plyn se zavede do jiného adsorbéru. Adsorbent nasycený vodou se regeneruje přímo v adsorpčním zařízení zahřátím na teploty v rozmezí 200–250 °C. Regenerace adsorbentu se provádí za nižšího tlaku, než je tlak plynu během adsorpce (při regeneraci se tlak plynu snižuje obvykle na polovinu až třetinu ve srovnání s adsorpčním tlakem, tedy zhruba 2–3,5 MPa). Pro zahřátí adsorbentu na požadovanou regenerační teplotu se používá zemní plyn předehřátý spaliny na vysokou teplotu. Plyn vystupující z adsorbéru s regenerovaným adsorbentem je následně chlazen (dochází ke kondenzaci desorbované vody), prochází oddělovačem kondenzátu a po kompresi na původní tlak je vracen na začátek sušicího zařízení.

Dosavadní zkušenosti ze sušících zařízení zemního plynu pracujících na principu adsorpce ukazují, že tato zařízení jsou sice investičně podstatně náročnější, než zařízení pracující na principu absorpce, jejich provoz je však méně problematický (zatím se ojediněle objevují problémy s nižší mechanickou pevností adsorbentu v adsorbérech velkých rozměrů) a je možné za srovnatelných provozních nákladů účinnější sušení plynu.

V poslední době technologie adsorpčního sušení zemního plynu našla uplatnění při sušení plynu používaného jako palivo pro motorová vozidla (CNG). Zemní plyn tankovaný do vozidel se stlačuje na 20–25 MPa. Kompresí plynu se zvýší rosný bod vodní páry i vyšších uhlovodíků, které jsou v plynu obsaženy a hrozí jejich kondenzace, zejména v období s nízkými venkovními teplotami. Proto je komprimovaný plyn sušen a čištěn za použití adsorpční technologie. Protože se jedná o malé objemy čištěného plynu, je použití této technologie velmi výhodné (z důvodu malých objemů adsorpčních zařízení v tomto případě nejsou investiční nároky na zařízení tak vysoké). Většina sušících zařízení používaných pro sušení zemního plynu tankovaného do motorových vozidel pracuje bez regenerace nasyceného adsorbentu (po nasycení se provádí jeho výměna za nový); na trhu však jsou i zařízení s integrovanou regenerací adsorbentu přímo v adsorpčním zařízení.

Výzkum problematiky sušení plynu na VŠCHT Praha

Výzkumné aktivity Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší VŠCHT Praha v oblasti sušení zemního plynu jsou v současné době zaměřeny jednak na optimalizaci provozu absorpčních sušicích zařízení pracujících na podzemních zásobnících plynu v ČR, jednak na vývoj nové technologie adsorpčního sušení plynu použitelné pro sušení zemního plynu tankovaného do motorových vozidel. V lednu letošního roku byla v Praze podepsána „Dohoda o rozšíření zemního plynu jako alternativního paliva v dopravě“³. Tato dohoda předpokládá zvýšení podílu zemního plynu na celkové spotřebě pohonných hmot ze současných několika promile na 10 %, kterých by mělo být dosaženo do roku 2020. Plynárenské společnosti se budou mimo jiné spolupodílet na výstavbě plnicích stanic stlačeného zemního plynu, kterých by mělo být vybudováno jedno sto do roku 2020. Stát se naopak zavázal, že zemní plyn používaný pro pohon vozidel bude zatížen do roku 2020 pouze minimální spotřební daní dle směrnice EU.

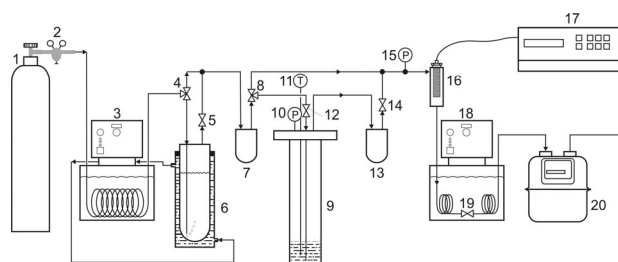
V současné době je v ČR k dispozici pouze 16 plnicích stanic na CNG. Některé plnicí stanice bohužel nebyly z ekonomických důvodů vybaveny zařízením na sušení a čištění zemního plynu, což působí problémy vozidlům používajícím toto nevyčištěné palivo, zejména v zimních měsících. Vznikla tedy velká podnikatelská příležitost na trhu zařízení pro čištění a sušení zemního plynu komprimovaného na velmi vysoký tlak (až 25 MPa). Technické řešení této příležitosti je hledáno v rámci výzkumných aktivit ústavu ve spolupráci s firmou ATEKO a.s. Hradec Králové (budoucí dodavatel sušicích zařízení).

Optimalizace technologie absorpčního sušení zemního plynu

Výzkumné práce prováděné v této oblasti jsou zaměřeny především na sledování účinnosti sušení plynu při použití různých absorpčních roztoků. Pozornost je dále věnována také možnostem omezení tepelného rozkladu ethylenglykolů používaných jako sušidel hledáním šetrnějších možností ohřevu glykolů během jejich regenerace. Jsou zkoušeny také různé postupy čištění sušicích kapalin znečištěných produkty jejich tepelného rozkladu a dalšími cizorodými látkami obsaženými v plynu.

Laboratorní tlaková aparatura použitá ke sledování účinnosti absorpčního sušení plynu za zvýšeného tlaku za použití různých sušidel je znázorněna na obr. 3.

Testování různých ethylenglykolů při tlakovém sušení na této aparatuře bylo prováděno tzv. vsádkovým způsobem (bez regenerace sušící kapaliny). Během jednotlivých testů byla sledována účinnost sušení plynu při použití jednotlivých sušicích kapalin (monoethylenglykol – MEG, diethylenglykol – DEG, triethylenglykol – TEG, tetraethylenglykol – TREG) v závislosti na objemu prošlého plynu a stupni saturace sušící kapaliny vodou za shodných experimentálních podmínek. Výsledky testů znázorňuje obr. 4.



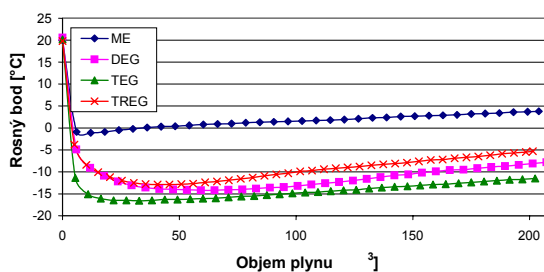
Obr. 3. Laboratorní aparatura pro sledování účinnosti sušení zemního plynu za použití různých sušidel; 1 – tlak. láhev s plynem, 2 – regulátor tlaku plynu, 3, 18 – vodní termostaty, 4, 5, 8, 12, 14 – ventily, 6 – saturátor, 7, 13 – odlučovače kapek, 9 – absorbér, 10, 15 – manometry, 11 – termočlánek pro měření teploty, 16, 17 – měření vlhkosti plynu, 19 – škrťací ventil, 20 – plynoměr

Laboratorní testy prokázaly nejlepší účinnost sušení plynu při použití triethylenglykolu, který se také v praxi nejčastěji používá. Tlak plynu při sušení prakticky neovlivňuje účinnost sušení, tedy dosažitelný nejnižší rosný bod plynu. Stejně tak záměna zemního plynu za dusík nepřinesla žádné změny účinnosti sušení plynu.

Vývoj technologie adsorpčního sušení zemního plynu

Výzkumné aktivity v této oblasti jsou zaměřeny na vývoj nové technologie současného sušení a čištění zemního plynu používaného pro tankování do motorových vozidel. Výzkumné práce probíhají v rámci řešení grantového projektu MPO Impuls (projekt č. FI-IM/049), jehož řešitelem je firma ATEKO a.s. Hradec Králové. Technologie, která je v rámci projektu vyvíjena, by měla umožnit nejen účinné sušení zemního plynu komprimovaného na tlak 25 MPa (na rosný bod pod minus 25 °C), ale také účinné odstranění vyšších uhlovodíků z plynu a odstranění dalších látek (např. par methanolu), které by mohly po kompresi plynu na výše uvedený tlak za nízkých teplot okolí z plynu kondenzovat.

Cílem řešení projektu MPO je vyvinout a vyrobit zařízení pro současné sušení a čištění zemního plynu tankovaného do motorových vozidel, které by umožňovalo



Obr. 4. Účinnost sušení zemního plynu při použití různých sušidel za tlaku 1 MPa

regeneraci nasyceného adsorbentu přímo v adsorpčním zařízení. Výkonově by čističí zařízení mělo odpovídat potřebám připravovaných plnicích stanic (průtok čistěného plynu do $250 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$). Úkolem VŠCHT Praha při řešení projektu je vybrat na základě laboratorních testů vhodný adsorpční materiál zaručující účinnou sorpci vodní páry, methanolu a vyšších uhlovodíků ze zemního plynu za vysokého tlaku, co nejvyšší sorpční kapacitu adsorbentu pro odstraňované látky a možnost účinné regenerace nasyceného adsorbentu přímo v adsorpčním zařízení zvýšením teploty. Firma ATEKO zajišťuje vývoj strojní části zařízení (konstrukce adsorbéru, systém regenerace a následného chlazení adsorbentu, řízení procesu).

Výběr vhodného adsorpčního materiálu splňujícího výše uvedené požadavky vycházel z nabídky komerčně vyráběných adsorpčních materiálů. Pro sorpci vodní páry a methanolu jsou vhodné polární adsorbenty na bázi silikagelu či zeolitických molekulových sít, naopak nepolární vyšší uhlovodíky se lépe sorbují na nepolárních adsorbentech typu aktivního uhlí. S ohledem na tyto skutečnosti byly k testování vybrány následující adsorbenty: syntetický zeolit Baylith, směsný adsorbent silikagel + akt. uhlí Envisorb B+, široceporézní silikagel KC Trockenperlen H, molekulové síto 13 X a molekulové síto 5 Å. Dodavatelé a základní vlastnosti těchto adsorbentů (BET-povrch a objem ads. pórů stanovené na základě adsorpce dusíku při 77 K) uvádí tabulka I.

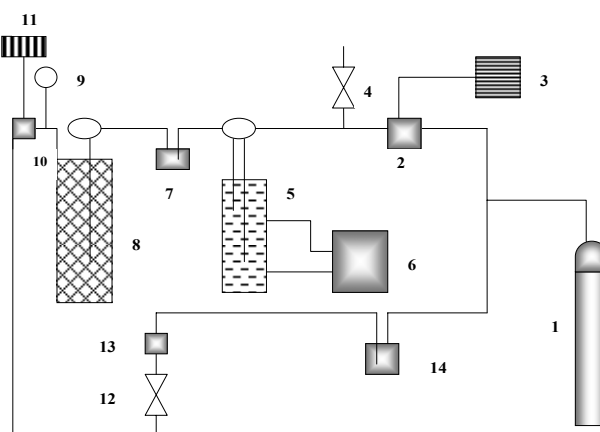
Laboratorní testy vybraných adsorbentů na odstraňování vodní páry a dalších látek z komprimovaného plynu probíhaly na tlakové aparatuře schématicky znázorněné na obr. 5.

Na dané aparatuře byla sledována adsorpce vodní páry a methanolu z plynu (methan) za zvýšeného tlaku (do 4 MPa). Pro jednotlivé adsorbenty byla sledována účinnost adsorpce vodní páry (resp. par methanolu) a byly proměřeny průnikové křivky těchto látek za různých experimentálních podmínek. Z nich pak bylo vypočteno adsorbované množství vody (methanolu) pro jednotlivé konkrétní případy. Výpočty byly kontrolovány sledováním hmotnostního přírůstku adsorbentů během adsorpce. Příklad získaných výsledků uvádí tabulka II.

Tabulka I

Adsorbenty použité k testování, jejich dodavatelé a základní vlastnosti

Adsorbent	Dodavatel	BET-povrch [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	Objem ads. pórů [ml g^{-1}]
Baylith	Bayer	8	0,033
Envisorb B+	Engelhard	725	0,804
KC-Trockenperlen	Engelhard	596	0,401
Mol. síto 13 X	Sigma-Aldrich	485	0,340
Mol. síto 5 Å	Axens	449	0,264



Obr. 5. Laboratorní aparatura pro testování adsorbentů;

1 – tlaková láhev s methanem, 2 – booster, 3 – kompresor (stlačený vzduch pro pohon boosteru), 4 – ventil, 5 – saturátor plynu, 6 – vodní termostat, 7 – lapač kapek, 8 – adsorbér s adsorbentem, 9 – tlakoměr, 10, 11 – sonda a přístroj pro měření vlhkosti plynu, 12 – ventil pro regulaci průtoku plynu, 13 – tlakový rotametr, 14 – tlumič pulsů

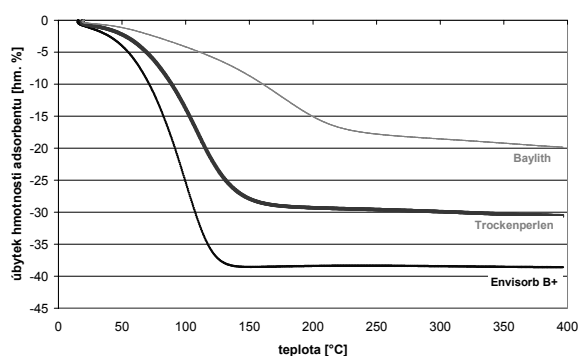
Tabulka II

Adsorpční kapacity testovaných adsorbentů^a pro vodu a methanol při nasycení do rovnovážného stavu

Adsorbent	Adsorpční kapacita pro adsorptiv [hm. %]	
	voda	methanol
Baylith	13,8	–
Envisorb B+	17,3	33,0
KC-Trockenperlen	25,3	34,7
Mol. síto 13 X	14,3	15,6
Mol. síto 5 Å	16,6	–

^a Podmínky testů: laboratorní teplota, průtok plynu $4,9 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$, tlak plynu 1 MPa, koncentrace vodní páry $1,6 \text{ g Nm}^{-3}$, koncentrace methanolu 19 g Nm^{-3} , objem adsorbentu 30 cm^3 , hmotnost adsorbentu dle sypané hmotnosti cca 15 až 25 g

U adsorbentů nasycených vodou byla následně s použitím termováh sledována účinnost desorpce vody v závislosti na teplotě při zahřívání adsorbentů na vyšší teploty. Příklad desorpčních charakteristik pro některé z adsorbentů je uveden na obr. 6.



Obr. 6. Příklad desorpčních charakteristik pro desorpci vody z vybraných adsorbentů

Závěr

Pro sušení zemního plynu za vysokého tlaku se v provozní praxi uplatňují hlavně technologie pracující na principu absorpce vody v sušicích kapalinách na bázi ethylenglykolů. Pracují však s řadou provozních problémů, jako jsou nadměrné pění sušící kapaliny, její tepelný rozklad během regenerace a korozní účinky produktů vzniklých tímto rozkladem na sušící zařízení. Proto se do provozní praxe nově začínají zavádět technologie pracující na principu adsorpce na vhodných adsorbentech. Tyto technologie, které byly vybudovány např. na podzemním zásobníku plynu Kirchheilingen v Německu, nebo v závodě Sosnogorsk na zpracování zemního plynu v Rusku, jsou sice investičně mnohem náročnější, jejich

provoz však probíhá bez větších potíží. Je dosahováno lepšího vysušení plynu a současného odstranění dalších látek z plynu, které mohou za určitých podmínek kondenzovat. Užití adsorpční technologie čištění plynu se začíná uplatňovat v širokém měřítku při čištění plynu komprimovaného na velmi vysoký tlak používaného pro pohon motorových vozidel.

Práce vznikla za podpory grantu MPO ČR, projekt č. FI-IM/049.

LITERATURA

1. Prokeš P., Tenkrát D., Buryan P.: Plyn 3, 53 (2003).
2. Projektová dokumentace „Zařízení na sušení zemního plynu Sosnogorsk“; ŠKODA JS a.s. (2006).
3. Tománek J.: Plyn 4, 76 (2006).

K. Ciahotný and O. Prokeš (*Department of Gas, Coke and Air Protection, ICT, Prague*): **Technologies for Natural Gas Drying and Purification used in Industrial Scale**

In the paper there are described technologies of natural gas drying commonly used in an industrial scale. There are compared the advantages and difficulties of different technologies using absorption of water steam from gas in ethylenglycole or its adsorption on suitable adsorbents. Some results of research activities of Department of Gas, Coke and Air Protection ICT Prague on this field are following presented.