

**Cezary Pokrzywniak\***

## **ANALIZA ROZWIĄZAŃ TECHNICZNYCH I EFEKTYWNOŚCI STOSOWANYCH PROCESÓW GLIKOLOWEGO OSUSZANIA GAZU ZIEMNEGO**

### **1. WPROWADZENIE**

Gaz wydobywany ze złoża zawiera różnego rodzaju zanieczyszczenia, dlatego też nie może być bezpośrednio wykorzystywany, lecz wymaga uzdatniania. Zanieczyszczenia te powodują spadek efektywności wykorzystania gazu, a czasami wręcz uniemożliwiają jego wykorzystanie. Jednym z podstawowych zanieczyszczeń gazu jest woda. Woda obok składników kwaśnych gazu ziemnego jest najbardziej niepożądanym składnikiem, a jej wartość nasycenia zależy od ciśnienia, temperatury i składu gazu.

Głównymi powodami usuwania wody z gazu ziemnego są [1, 3]:

- tworzenie hydratów, mogących powodować zatkanie rurociągów;
- korozja, szczególnie gdy gaz zawiera CO<sub>2</sub> i/lub H<sub>2</sub>S;
- kondensacja, mogąca przyczynić się od tworzenia tzw. korków i erozji, zwiększenie objętości i zmniejszenie wartości kalorycznej gazu.

W przemyśle istnieje wiele sposobów usuwania wody z gazu ziemnego, stosuje się m.in. następujące metody osuszania gazu:

- absorpcja przy użyciu ciekłych dysykantów (glikole);
- adsorpcja przy użyciu trwałych dysykantów (tlenek glinu, żel silikonowy, sita);
- dehydratacja przy użyciu chlorku wapnia (CaCl<sub>2</sub>);
- dehydratacja poprzez chłodzenie rozprężne (LTX);
- dehydratacja poprzez przedmuchiwanie gazem;
- dehydratacja poprzez przenikanie przez membranę;
- dehydratacja poprzez destylację.

Osuszanie gazu przy użyciu glikoli jest najbardziej rozpowszechnioną obecnie metodą, z uwagi na relatywnie niskie koszty instalacji w porównaniu z innymi metodami. Nie-

---

\* PBG S.A., Wysogotowo k. Poznania

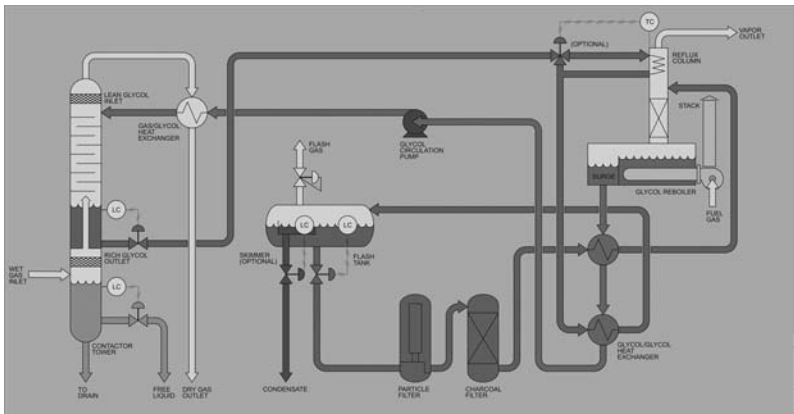
które inne metody stosowane są do głębokiego osuszania gazu. W normalnej praktyce przemysłowej osuszanie gazu metodą glikolową spełnia wszystkie podstawowe wymagania technologiczne w inżynierii gazowniczej.

## 2. TECHNOLOGIA OSUSZANIA GLIKOLOWEGO

Użycie glikoli do osuszania gazu zostało zaproponowane po raz pierwszy w 1958 roku [5]. Obecnie do dehydratacji gazu ziemnego używane są następujące glikole:

- glikol etylenowy EG (*Ethylene Glycol*),
- glikol dietylenowy DEG (*Diethylene Glycol*),
- glikol trietylenowy TEG (*Triethylene Glycol*),
- glikol tetraetylenowy TREG (*Tetraethylene Glycol*),
- glicerol,
- glikol propylenowy.

Ponieważ TEG najłatwiej ulega regeneracji do wartości 98%, jest on najczęściej stosowanym obecnie glikolem w instalacjach osuszania. Podstawowe parametry glikoli podane są w tabelach 1 i 2. Typowy schemat instalacji osuszania glikolowego został pokazany na rysunku 1.



Rys. 1. Typowy schemat instalacji osuszania gazu [6]

Gaz kierowany jest do dolnej sekcji kolumny kontaktowej (*Contactor Tower*), gdzie przepływa w kierunku górnym przez wypełnienie strukturalne lub półki. Równocześnie w górną sekcję kolumny (nad wypełnienie) pompowany jest ubogi glikol. Glikol ten grawitacyjnie sływa przez wypełnienie w kierunku dolnym. Przepływający glikol dzięki właściwościom absorpcyjnym oraz dużej powierzchni kontaktu na wypełnieniu pochłania wodę z gazu. Bogaty w wodę glikol gromadzony jest na płycie przelewowej w kolumnie, a odpuszczanie odbywa się w sposób automatyczny. Suchy gaz opuszcza instalację za szczytu kolumny bez zawartości wody. Bogaty w wodę glikol z kolumny przepływa przez wężownicę umieszczoną w górnej części kolumny regeneratora (*Reflux Column*), a później kierowany jest do odgazowacza (*Flash Tank*), gdzie następuje separacja gazu z glikolem.

Tak odgazowany glikol przepływa przez filtr cząsteczkowy (*Particle Filter*), a następnie przez filtr węglowy (*Charcoal Filter*) i wtryskiwany jest do rebojlera (*Glycol Reboiler*). W rebojlerze glikol podgrzewany jest do temp ok. 204°C, w której następuje odparowanie z niego wody. Ubogi w wodę glikol sływa do zbiornika magazynowego (*Surge Tank*), a dalej za pomocą pomp wtryskowych kierowany jest w górną sekcję kolumny kontaktowej.

**Tabela 1**

Podstawowe parametry technologiczne glikoli stosowanych do osuszania gazu [1]

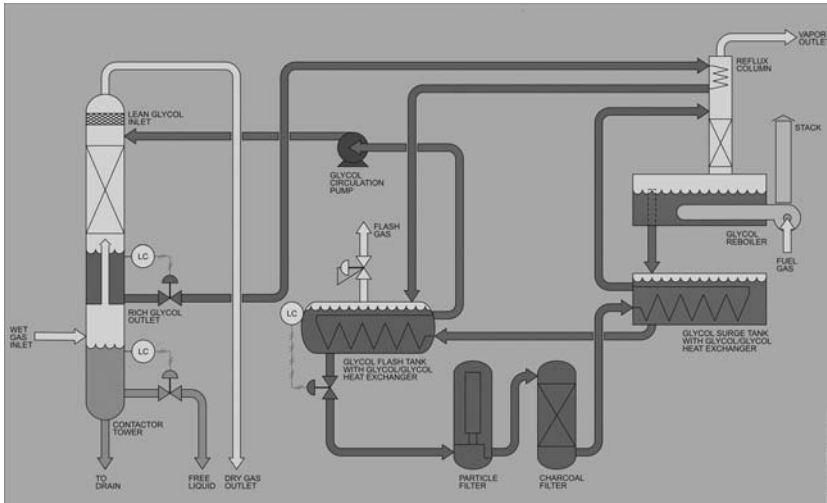
Glikol	Temperatura rozpadu [°C]	Koncentracja uboższego glikolu	Temperatura punktu rosy H <sub>2</sub> O (1 atm. w 38°C)
EG	165	96,0	3°C
DEG	164	97,1	3°C
TEG	206	98,7	-8°C
TREG	238	> 99	-18°C

**Tabela 2**

Podstawowe parametry termodynamiczne glikoli stosowanych do osuszania gazu [1]

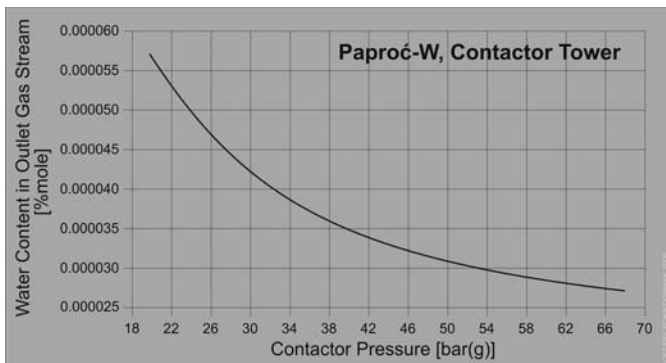
Wzór ogólny	Jednostka	EG	DEG	TEG	TREG
		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>
Temp. wrzenia w 1 atm.	[°C]	197,1	244,7	287,8	304,9
Temp. topnienia w 1 atm.	[°C]	-12,60	-7,80	-4,30	-4,10
Gęstość w 25°C	[g/ml]	1,111	1,114	1,119	1,122
Gęstość w 60°C	[g/ml]	1,085	1,089	1,092	1,096
Temp krzepnięcia	[°C]	-13,4	-8,7	-7,2	-4,1
Lepkość w 25°C	[cP]	14,06	30,42	31,43	33,66
Lepkość w 60°C	[cP]	5,00	8,92	9,93	9,94
Napięcie pow. w 25°C	[dyn/cm]	47,98	48,09	44,99	44,00
Ciepło parowania 25°C	[cal/g]	197,04	73,55	81,69	99,18
Ciepło właściwe 25°C	[cal/g·C]	0,571	0,559	0,500	0,562
Ciepło topnienia	[cal/g]	38,34	36,94	49,65	45,01
Ciepło spalania	[MJ/m <sup>3</sup> ]	126,2	237,2	495,0	495,0
Temp zapłonu	[°C]	115,5	137,8	160,0	204,0
Temp samozapłonu	[°C]	410	370	370	358
Granica wybuch. dolna	[% obj.]	3,2	2,0	0,9	0,5
Granica wybuch. górna	[% obj.]	53,0	22,0	9,2	3,4
Klasa wybuchowości	–	IIB	IIA	IIA	IIA
Klasa niebezpiecz. poż.	–	0	0	0	0
Klasa temperaturowa	–	2	2	2	5

W świecie stosowanych jest wiele odmian tego rozwiązania. Są one zależne od parametrów gazu wlotowego oraz wymaganego punktu rosy gazu osuszonego. Jedną z modyfikacji typowego rozwiązania przedstawiona jest na rysunku 2.

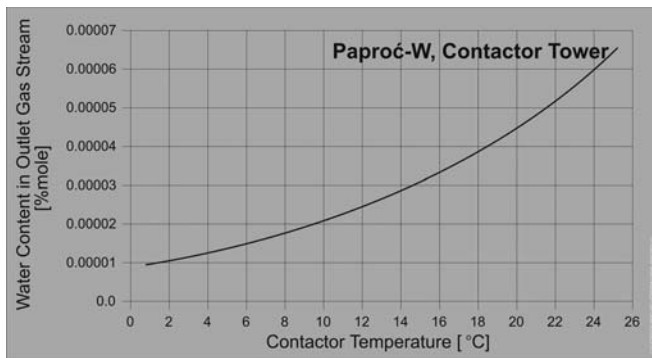


Rys. 2. Schemat glikolowej instalacji osuszania gazu – Kopalnia Gazu Ziemi Paproć [7]

Przedstawiony projekt został opracowany dla Kopalni Gazu Ziemi Paproć-W przez firmę PBG [7]. Dobór tak skonfigurowanej technologii został przeprowadzony na podstawie m.in. doboru parametrów określających zawartość wody w strumieniu wylotowym gazu z kolumny, mającej bezpośredni wpływ na wartość punktu rosy. Na dwóch wykresach (rys. 3 i 4) pokazano, jaki wpływ na zawartość  $H_2O$  w strumieniu wylotowym gazu z kolumny ma temperatura i ciśnienie w przypadku instalacji Paproć-W. Na podstawie tych wyników zostało określone ciśnienie pracy instalacji, a następnie temperatura, pod jaką gaz powinien być kierowany do kolumny.

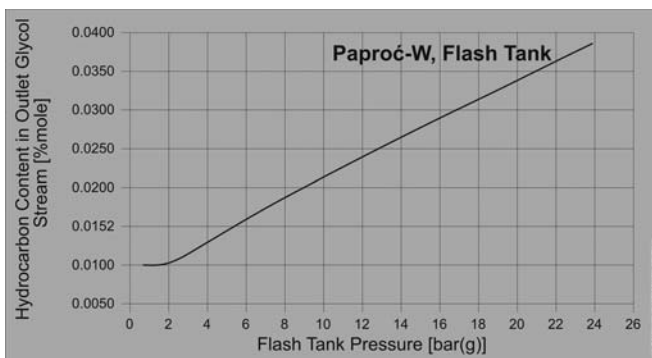


Rys. 3. Zawartość wody w strumieniu gazu wylotowego w zależności od ciśnienia [7]

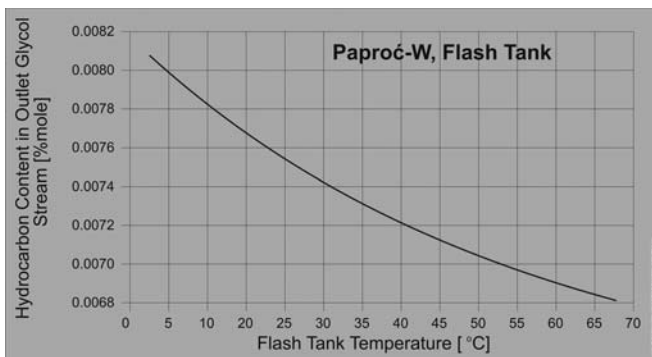


Rys. 4. Zawartość wody w strumieniu gazu wylotowego w zależności od temperatury dla ustalonego ciśnienia [7]

Dodatkowo zostały opracowane wykresy zależności odgazowania glikolu w odgazowaczach (rys. 5 i 6).



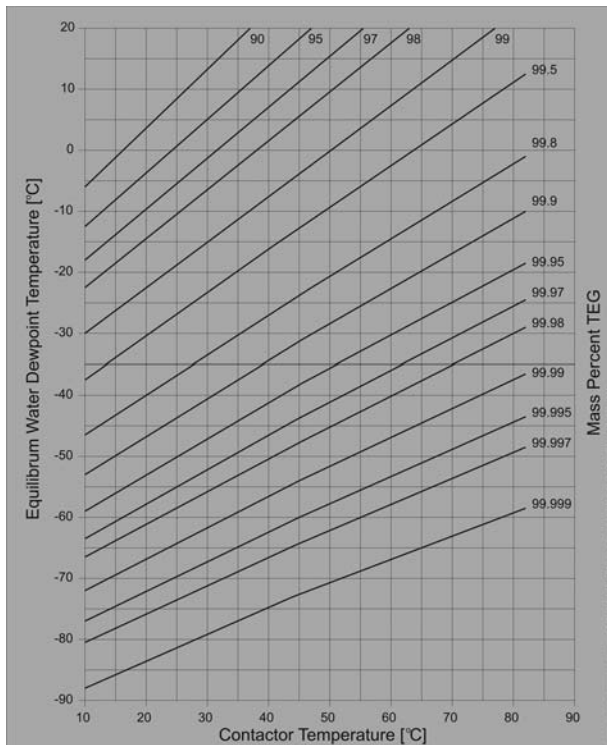
Rys. 5. Zawartość gazu w strumieniu wylotowym glikolu w zależności od ciśnienia [7]



Rys. 6. Zawartość gazu w strumieniu wylotowym glikolu w zależności od temperatury [7]

Wynika z nich, jaki wpływ na zawartość węglowodorów w strumieniu wylotowym glikolu z odgazowywacza ma temperatura i ciśnienie. Na podstawie tych wykresów zostało określone ciśnienie pracy odgazowywacza, a następnie temperatura, pod jaką glikol powinien podlegać separacji w odgazowywaczu.

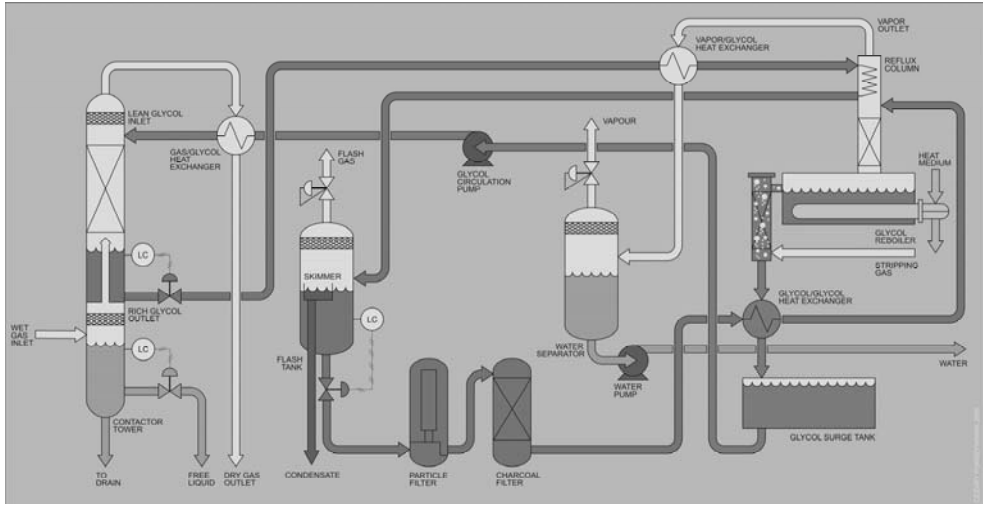
Tego typu instalacje zwykle stosowane są tam, gdzie wymagane jest osiągnięcie punktu rosy wody w zakresie od  $-12^{\circ}\text{C}$  do  $-28^{\circ}\text{C}$ . Wrzenie TEG przy  $204^{\circ}\text{C}$  i 1 atmosferze zapewnia regenerację glikolu do parametrów ok. 98,6% masy. Regeneracja przy wyższych temperaturach przy standardowym rozwiązaniu układu technologicznego skutkuje rozpadem TEG, natomiast przy niższych temperaturach – uzyskaniem niższego stopnia stężenia TEG. Istnieje kilka zasad i procesów pozwalających uzyskać wyższą czystość TEG niż 98,6% masy, a co za tym idzie, uzyskać niższy punkt rosy osuszane go gazu (rys. 7). Wszystkie te metody są oparte na zasadzie redukcji efektywnego ciśnienia cząsteczkowego  $\text{H}_2\text{O}$  w obszarze pary rebojlera glikolu.



Rys. 7. Temperatura rosy pary wodnej w funkcji koncentracji TEG [1, 2, 4]

Obniżenie tego ciśnienia pozwala uzyskać wyższe stężenia glikolu przy takiej samej temperaturze. Najczęściej stosowaną metodą poprawy stężenia glikolu jest wykorzystanie gazu strippingowego. Schemat instalacji z gazem strippingowym pokazano na rysunku 8. W metodzie gaz strippingowy standardowo wprowadzany jest do przewodu przelewowego łączącego rebojler ze zbiornikiem magazynowym, który zwykle wypełniony jest pierście-

niami Pall lub Intalox, tworząc kolumnę strippingową. W dolną sekcję tej kolumny wtryskiwany jest gaz, który przepływa do góry poprzez wypełnienie. W przeciwnym kierunku do gazu spływa zregenerowany glikol z rebojlera do zbiornika magazynowego. Wprowadzony do rebojlera gaz pozwala zwiększyć parowanie z powierzchni regenerowanego glikolu, co wpływa na możliwość uzyskania jego koncentracji powyżej 99,9% wagowo.



Rys. 8. Schemat glikolowej instalacji osuszania gazu z zastosowaniem gazu strippingowego [9]

W celu zwiększenia skuteczności działania tej metody, często wykorzystuje się ją łącznie z instalacją gazu strippingowego a także inne technologie, takie jak: pompy próżniowe, technologię Clodfinger®, Drigas®, Ecoteg® czy Drizo®<sup>1)</sup> [2, 8]:

- Jedną z metod poprawy stężenia glikolu jest zastosowanie podciśnienia w rebojlerze poprzez wykorzystanie pompy próżniowej. Proces z zastosowaniem pompy próżniowej polega na wytworzeniu podciśnienia w rebojlerze poprzez wypompowanie z niego oparów oraz gazu.
- Proces technologiczny – Coldfinger® – można określić z kolei jako ekshaustor wody śladowej dla cieczy hydrofilowej, jaką jest glikol. Proces ten polega na wprowadzeniu do zbiornika magazynowego glikolu uboższego – wiązki rur kondensacyjnych zwanych „zimnym palcem”. Jako czynnik schładzający używany do kondensacji par standardowo wykorzystywany jest bogaty glikol odprowadzany z kolumny kontaktowej.
- Technologia Drigas® jest metodą poprawy stężenia glikolu poprzez zastosowanie gazu odpadowego jako gazu strippingowego. Odparowana woda wraz z uwolnionym gazem z rebojlera kierowane są ze szczytu kolumny regeneracyjnej na chłodnicę gdzie ulegają kondensacji. Powstała ciecz jest oddzielana w separatorze, natomiast gaz z separatora podawany jest za pomocą dmuchawy w dolną sekcję kolumny atmosferycznej.

<sup>1)</sup> Drizo ® jest znakiem zastrzeżonym firmy OPC Engineering / Prosenat; Drigas ® i Ecoteg ® są znakami zastrzeżonymi firmy Siirtec Nigi S.p.A.; Coldfinger ® jest znakiem zastrzeżonym firmy GPI Inc.

Gaz przepływając w górę, jest częściowo osuszany bogatym glikolem odpuszczanym z kolumny kontaktowej oraz końcowo dosuszany glikolem ubogim wtryskiwanym w górną sekcję kolumny atmosferycznej, gaz podawany jest nad powierzchnię glikolu w zbiorniku magazynowym jako gaz strippingowy.

- Ecoteg® jest procesem, w którym do poprawy stężenia glikolu wykorzystywana jest mieszanka węglowodorów parafinowych i aromatycznych (BTEX).
- Proces Drizo® pozwala uzyskać wzbogacenie glikolu poprzez wykorzystanie jako czynnika odpędzającego tak jak w technologii Ecoteg® – BTEX, tj. mieszanki węglowodorów parafinowych i aromatycznych o zakresie wrzenia C5+, które są absorbowane przez glikol.

### 3. EFEKTYWNOŚĆ INSTALACJI GLIKOLOWYCH STOSOWANYCH W ŚWIECIE

W normalnie pracujących instalacjach glikolowych służących do usuwania wody z gazu ziemnego wystarczy standardowe rozwiązanie układu technologicznego. Pozwala on w pełni spełnić wymagania norm odnośnie do uzyskania punktu rosy wody w opuszczającym instalacje gazie. Istnieją jednak technologie obróbki gazu, gdzie wymagane jest uzyskanie dużo niższych parametrów odnośnie zawartości H<sub>2</sub>O w gazie. W takim przypadku konieczne jest zastosowanie zmodyfikowanych procesów, jak: gaz strippingowy, pompy próżniowe, Drigas, Coldfinger, Ecoteg, Drizo czy innych.

Porównanie tych procesów przedstawione jest w tabeli 3.

**Tabela 3**  
Efektywność stosowanych metod osuszania gazu ziemnego [7]

	Stężenie TEG [% mass]	Punkt rosy wody [°C]
Standardowa instalacja	95,0÷98,6	-12 ÷ -28
Coldfinger ®	99,2÷99,7	-32 ÷ -43
Pompy Próżniowe	99,2÷99,9	-32 ÷ -47
Stripping Gas	99,2÷99,9	-32 ÷ -47
Drigas ®	99,94÷99,985	-58 ÷ -70
Ecoteg ®	99,94÷99,985+	-58 ÷ -98
Drizo ®	99,99÷99,999+	-72 ÷ -139

### 4. WNIOSKI

- 1) Najchętniej stosowaną obecnie na świecie technologią regeneracji glikolu jest metoda wykorzystująca gaz strippingowy (*Stripping Gas*) (tab. 3). Charakteryzuje się ona prostą konstrukcją oraz nie wymaga opłat licencyjnych. Składa się to na relatywnie ni-



ski koszt wykonania instalacji w odniesieniu do uzyskiwanych efektów zwiększania koncentracji glikolu. Dodatkową zaletą tego rozwiązania jest jego łatwa obsługa, co wpływa na niską awaryjność tego typu rozwiązań.

- 2) Technologia wykorzystująca gaz stripingowy pozwala w pełni zapewnić wymagania normatywne obowiązujące w większości krajów na świecie co do zawartości wody w osuszonym gazie kierowanym do sieci dystrybucyjnej.
- 3) Skuteczność stosowanych technologii w bardziej zaawansowanych procesach osuszania podczas skraplania gazu ziemnego (Drigas®, Ecotecg®, Drizo®), nie przekłada się ekonomikę procesu dla typowej instalacji gazu ziemnego na kopalni gazu.

## LITERATURA

- [1] Campbell J.M.: *Gas Conditioning and Processing, Vol. 2. The Equipment Modules. Eighth Edition.* John M. Campbell and Company 2004
- [2] *Engineering Data Book. Vol. II.* 12th Edition. Gas Processors Association 2004
- [3] Guo B., Ghalambor A.: *Natural Gas Engineering Handbook.* Gulf Publishing Company 2005
- [4] Kohl A.L., Nielsen R.B.: *Gas Purifications. Fifth Edition.* Gulf Publishing Company 1997
- [5] Manning F.S., Tompson R.E.: *Oilfield Processing of Petroleum. Vol. 1. Natural Gas.* PennWell Publishing Company 1991
- [6] NATCO, Company catalogue, 1984
- [7] Pokrzywniak C.: *Glikolowe instalacje osuszania gazu ziemnego w instalacjach przemysłowych.* Pierwsza Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna w Poznaniu „Nowe technologie użytkowania gazu ziemnego w instalacjach przemysłowych i domowych”, Poznań, Politechnika Poznańska, 25–26.09. 2006
- [8] Sinnott R.K.: *Coulson & Richardson's Chemical Engineering. Vol. 6.* 3rd Edition. Chemical Engineering Design 2004
- [9] TDE, Company Catalogue, 2001