Oczyszczanie gazu ziemnego

Kriogeniczne instalacje odazotowania gazu ziemnego w instalacjach przemysłowych

mgr inż. Cezary Pokrzywniak

pod kierunkiem dr. hab. inż. Stanisława Nagy, prof. AGH

Na świecie występuje wiele złóż gazu ziemnego z naturalnie występującym azotem. W Polsce większość złóż znajdujących się w północnej i zachodniej części kraju stanowią złoża gazu zaazotowanego należącego do podgrup Lw, Ls, Ln a nawet Lm zgodnie z PN–C–04750:2002 Paliwa gazowe. Klasyfikacja, oznaczenie i wymagania. Zaliczają się do nich m.in. takie złoża jak: Kościan, Brońsko, Paproć, Wielichowo, Ruchocice, Elżbieciny, Jabłonna i Łęki. Z uwagi na uwarunkowania techniczne i ekonomiczne – w pełni opłacalna eksploatacja złóż gazu zaazotowanego możliwa jest po jego odazotowaniu. Zawartość azotu w gazie zwykle pozostaje stała w czasie całego cyklu eksploatacji złoża, czasem jednak łączy się kilka mniejszych źródeł gazu zaazotowanego o różnych zawartościach azotu w celu budowy jednej instalacji usuwania azotu (NRU – Nitrogen Removal Unit).

Instalacje usuwania azotu z gazu ziemnego dzieli się z uwagi na źródło jego powstawania na dwie kategorie: azot naturalnie występujący w gazie ziemnym (NON) oraz azot uzyskany z ropy naftowej (EOR). Wymagania technologiczne jak i procesowe dla tych instalacji znacząco się różnią.

Azot pozyskiwany w trakcie odazotowania gazu zwykle wypuszczany jest do atmosfery, ale może być wykorzystywany do zwiększenia wydobycia gazu/ropy poprzez jego zatłaczanie do złoża lub do regeneracji sit molekularnych w układach usuwania H_2O/CO_2.

Separacja pomiędzy azotem i metanem

Tam, gdzie azot i metan są głównymi komponentami gazu, prawdopodobieństwo separacji pomiędzy nimi na frakcje może być sprawdzone przy pomocy krzywych T–X–Y tych dwóch składników (zakres, w którym występuje frakcjonowanie azotu i metanu przy ciśnieniu 2,76MPa, przedstawiony jest na wykresie 1). Trudnością związaną z tą separacją jest niska temperatura chłodzenia, co wymaga zastosowania bardzo specjalistycznych materiałów i wysoce skomplikowanych urządzeń.

Jest wiele procesów umożliwiających separację azotu z gazu. Każdy z nich ma optymalne technicznie i ekonomicznie zakresy pracy dla konkretnych warunków oraz składów strumienia gazu wlotowego. Zwykle do tego celu wykorzystywane są technologie kriogeniczne, membrany lub też sita molekularne. W Polsce znajdują się obecnie dwie instalacje, których zadaniem jest usuwanie azotu z gazu ziemnego: w Odolanowie oraz Grodzisku Wlkp. Obie usuwają azot z rodzimych złóż gazu ziemnego i obie oparte są na procesie kriogenicznym.

Na świecie znanych i stosowanych jest kilka rozwiązań bazujących na wykorzystaniu kriogeniki do usuwania azotu, są to m.in.:

- technologia pojedynczej kolumny,
- technologia pojedynczej kolumny z instalacją chłodniczą,
- technologia pojedynczej kolumny z systemem Nitech,
- technologia podwójnej kolumny,
- technologia trójkolumnowa,
- technologia dwukolumnowa.

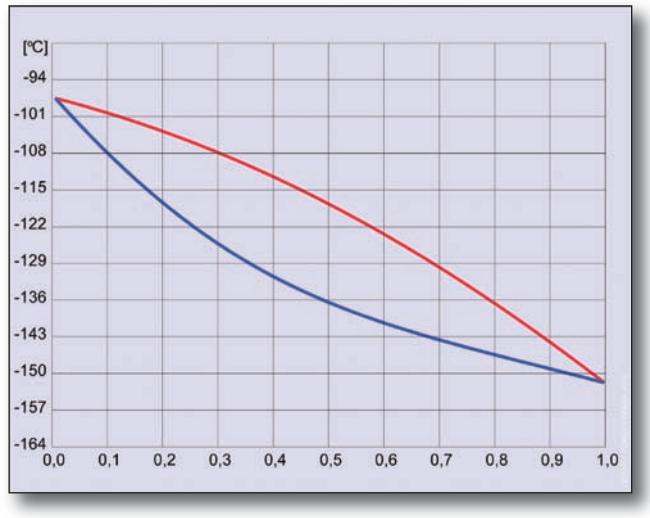
Typy kriogenicznych instalacji odazotowania gazu

Technologia pojedynczej kolumny (*Single Column*) – od wczesnych lat 70. jest stosowana jako standardowe rozwiązanie technologiczne usuwania azotu z gazu ziemnego. Najlepsze parametry pracy układu na bazie jednej kolumny uzyskuje się przy zawartości azotu w strumieniu wlotowym w granicach od 20–30% i tolerancji zawartości CO_2 w strumieniu wlotowym gazu do 0,5%. Proces usuwania azotu przy użyciu pojedynczej kolumny wykorzystuje efekt Joule'a–Thomsona.

Schemat działania instalacji NRU z pojedynczą kolumną przedstawia rys. 1: z powodu ciśnień krytycznych mieszaniny azotowo–metanowej, górna granica ciśnienia destylacji azot–metan wynosi 2,76MPa. Również minimalna temperatura metanu, po rozprężeniu efektem Joule'a–Thompsona odpowiada rozprężeniu bliskiemu ciśnieniu atmosferycznemu. Z powodu tych dwóch ograniczeń produkt odbierany ze szczytu kolumny jest trudny do skroplenia, a instalacja nie jest w stanie osiągnąć odzysku metanu powyżej poziomu 98% przy zawartości azotu w gazie wsadowym do 30%. Przy zawartości azotu w gazie wsadowym na poziomie 35%, odzysk metanu wynosi ok. 97,6%, a przy wzroście zawartości azotu z 35% do 55% odzysk azotu spada do poziomu 95%. Przy zawartości azotu powyższej 55% odzysk metanu w tej technologii staje się nieekonomiczny.

Technologia pojedynczej kolumny z instalacją chłodniczą (*Single Column with Refrigerant Compressor*) – stosowana od połowy lat 70. jest udoskonaloną wersją procesu wykorzystującego pojedynczą kolumnę dzięki wykorzystaniu układu chłodniczego. Najbardziej efektywna praca tej instalacji jest przy zawartości azotu w strumieniu gazu wlotowego w granicach od 20% do 30%, przy tolerancji zawartości CO_2 w strumieniu gazu wlotowego do 1,5%. Proces usuwania azotu używający pojedynczej kolumny destylacyjnej z układem chłodniczym także wykorzystuje efekt Joule'a–Thomsona. Schemat działania instalacji NRU z pojedynczą kolumną i układem chłodniczym przedstawia schemat 2.

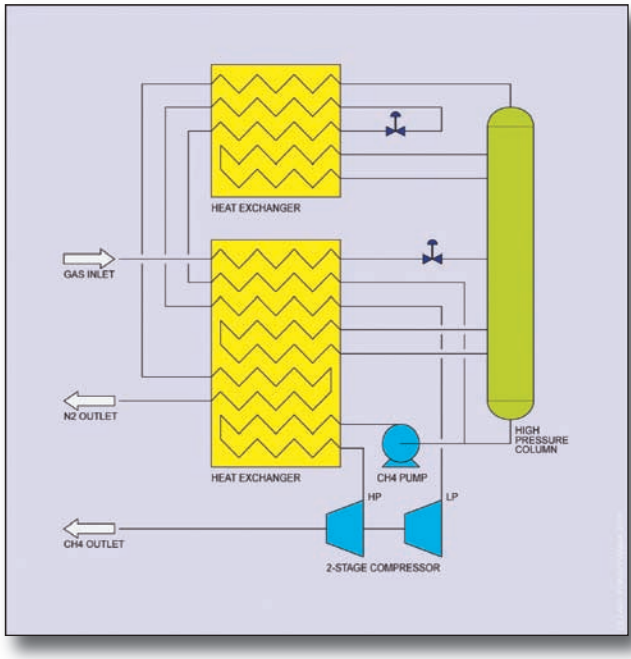
Wykres 1. Wykres T–X–Y



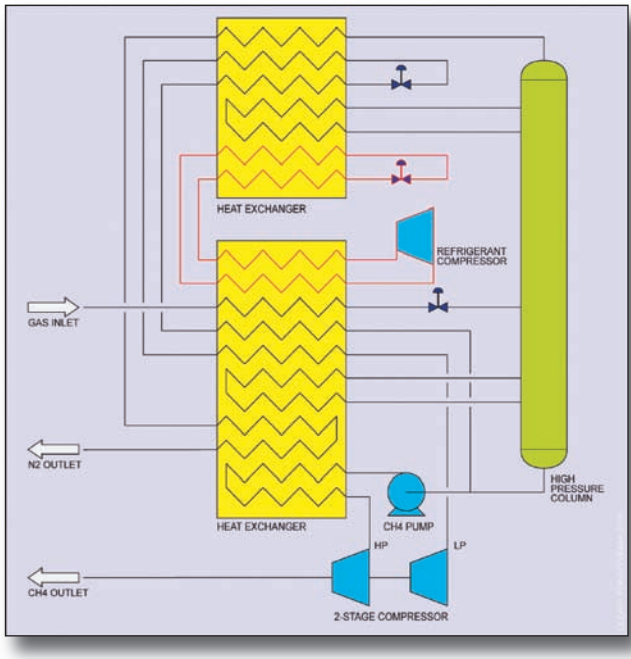
Moc układu chłodniczego w tym rozwiązaniu regulowana jest pracą kompresora chłodniczego, a medium chłodnicze zwykle stanowi CH4, N2 lub ich mieszaniny. Układ ten pracuje w obiegu zamkniętym. Tak jak w instalacji z pojedynczą kolumną, z powodu ciśnień krytycznych mieszaniny azotowo–metanowej górna granica ciśnienia destylacji wynosi 2,76Mpa, a minimalna temperatura metanu, po rozprężeniu metodą Joule'a–Thompsona odpowiada rozprężeniu bliskiemu ciśnieniu atmosferycznemu. Z powodu tych dwóch ograniczeń produkt odbierany ze szczytu kolumny jest trudny do skroplenia, a odzysk metanu jest porównywalny z procesem jednokolumnowym.

Technologia pojedynczej kolumny z systemem Nitech (*BCCK Nitech Process*) – stosowana jest od roku 1995. Układ technologiczny został opatentowany przez firmę BCCK – zastosowanie w górnej części kolumny wymiennika ciepła – przez co instalacja nie wymaga stosowania pomp. Instalacja może pracować przy zawartości azotu w strumieniu wlotowym w granicach od 5% do 70%. Tolerancja zawartości CO_2 w strumieniu wlotowym wynosi do 1,5%. Straty metanu w gazie odpadowym wahają się w zakresie od 3% do 5%. Możliwy jest też odzysk helu o czystości powyżej 75% oraz montaż układu do skraplania metanu (LNG). Schemat działania instalacji NRU typu BCCK Nitech przedstawia schemat 3.

Schemat 1. Technologia pojedynczej kolumny



Schemat 2. Technologia pojedynczej kolumny z instalacją chłodniczą



Instalacja wykorzystująca proces Nitech jest prostą i łatwą w użytkowaniu konstrukcją, jednakże nie pozwala ona na ograniczenia strat metanu w azocie poniżej wartości 3–5%, a dodatkowo charakteryzuje się dużymi mocami sprężarek gazu.

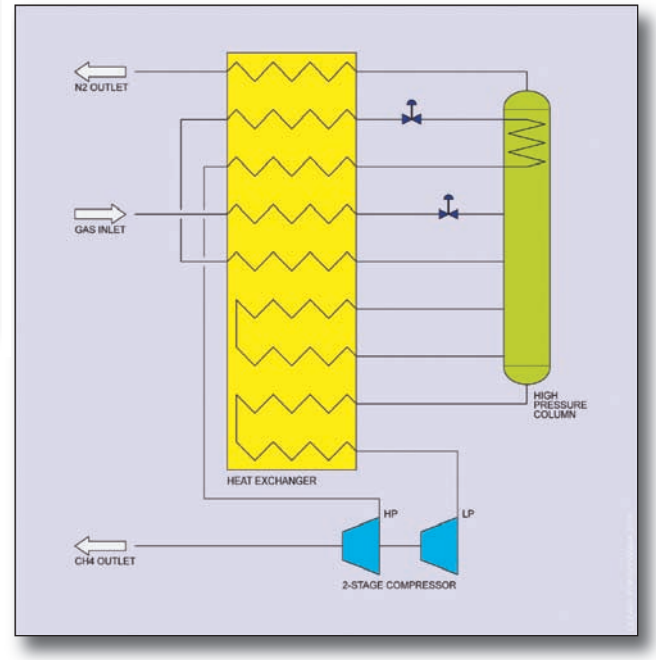
Technologia podwójnej kolumny (*Double Column*) – stosowana jest od końca lat 70. Bazuje na połączeniu termicznym dwóch kolumn o różnych ciśnieniach i temperaturach pracy. Zakres pracy kolumny wysokiego ciśnienia wynosi 2,62MPa, a kolumny niskiego ciśnienia 0,17MPa. Układ ten charakteryzuje się tolerancją pracy instalacji przy zawartości N_2 w strumieniu wlotowym w granicach od 6% do 55%, oraz zawartością CO_2 w strumieniu wlotowym do 0,5%. Schemat działania instalacji NRU z kolumną podwójną przedstawia schemat 4.

Zastosowanie procesu podwójnej kolumny jest najbardziej uzasadnione ekonomicznie, gdy zawartość azotu w gazie wlotowym występuje poniżej 50%. Optymalną zawartością azotu w gazie wsadowym są wartości do 45%, przy których odzysk metanu uzyskuje się na poziomie 98%. Jednakże przy zawartości azotu w gazie wsadowym poniżej 35%, drastycznie wzrasta moc sprężarek metanu, a przy zawartości N2 w gazie wsadowym poniżej 20% w strumieniu wlotowym występują wysokie straty CH_4 w instalacji.

Na początku lat 80. zmodyfikowano tę technologię o układ do prefrakcjonowania, który przyczynił się do zwiększenia elastycznością pracy oraz zwiększenia tolerancji pracy instalacji dla zawartości N_2 w strumieniu wlotowym nawet w granicach od 5% do 70%, oraz tolerancji zawartości CO_2 w strumieniu wlotowym do 1,5%. Technologia ta jest bardziej elastyczna od jednokolumnowej jednak charakteryzuje się także dużymi mocami sprężania.

Technologia trójkolumnowa (*Triple Column*) – stosowana jest od połowy lat 80. Jest kombinacją instalacji pojedynczej kolumny i instalacji podwójnej kolumny połączonych termicznie, gdzie pierwsza kolumna jest wstępnym separatorem do wypłukania CO_2 i służy do podnoszenia

Schemat 3. Technologia pojedynczej kolumny z systemem Nitech



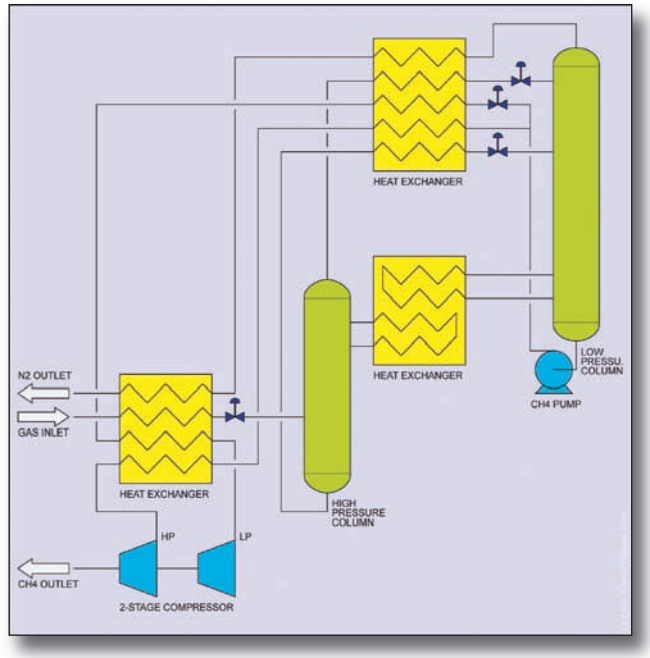
zawartości N_2 w gazie wsadowym. Układ umożliwia pracę instalacji przy zawartości N_2 w strumieniu wlotowym w granicach od 4% do 80%. Tolerancja zawartości CO_2 w strumieniu wlotowym wynosi, tak jak w przypadku pozostałych rozwiązań do 1,5%. Schemat działania instalacji NRU trójkolumnowej przedstawia schemat 5.

Zastosowanie pojedynczej kolumny pozwala na zredukowanie wymaganej mocy sprężania i zwiększenie tolerancji na CO_2 w gazie zasilającym. Wzrost zawartości azotu powyżej 50% w strumieniu gazu wlotowego znacznie ogranicza korzyści ze stosowania pierwszej kolumny z powodu obniżenia ilości oddzielonej cieczy bogatej w metan na jej dnie. Minimalna moc sprężarek metanu dla tego rozwiązania występuje przy zawartości azotu w gazie wlotowym do 30%.

Instalacja jest wykorzystywana efektywnie przy zawartości azotu w gazie wsadowym do 50% – odzysk metanu wynosi wtedy 98%. Proces ten w porównaniu do poprzednich rozwiązań charakteryzuje się bardzo szerokim zakresem możliwości przetworzenia gazu z zawartością azotu od 4% do 80%. Zaletą tego rozwiązania jest duża efektywność i małe potrzeby mocy sprężania metanu. Niewątpliwie dużą wadą tej metody jest wysoki koszt z uwagi na jej dużą złożoność oraz wynikające z tego problemy stabilności i sterowności pracy.

Technologia dwukolumnowa (*Dual Column*) – stosowana jest od początku lat 90. Jest to uproszczony system trójkolumnowy, w którym kolumna wysokociśnieniowa z układu podwójnej kolumny została zastąpiona separatorem oraz zostało wyeliminowane połączenie termicznie kolumn (co wpłynęło na prostotę działania procesu). Instalacja może pracować przy zawartości N_2 w strumieniu gazu wlotowego w granicach od 4% do 80%. Proces ten jest optymalny dla zawartości azotu w gazie wsadowym na poziomie do 60%. Tolerancja zawartości CO_2 w strumieniu wlotowym wynosi do 1,5% (w przypadku odzysku helu zawartość CO_2 w strumieniu wlotowym powinna być poniżej 1,5%). Straty metanu w gazie odpadowym wynoszą ok. 3%. Instalacja umożliwia rozbudowę o układ umożliwiający

Schemat 4. Technologia podwójnej kolumny



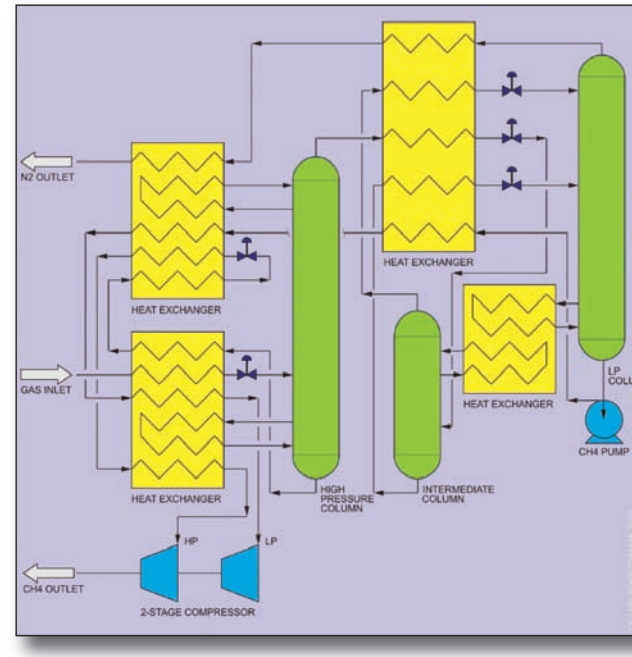
odzysk helu o czystości powyżej do 95,5% oraz instalację do skraplania metanu (LNG). Schemat działania instalacji NRU dwukolumnowej przedstawia schemat 6.

Proces składa się z wstępnego separatora (prefractionator), pośredniego ciśnieniowego separatora cieczowo–gazowego oraz kolumny niskociśnieniowej. Proces jest podobny do procesu trójkolumnowego, z tym, że tam wykorzystywany jest system dwukolumnowy połączony termicznie, podczas gdy w procesie podwójnej kolumny system dwukolumnowy zastąpiony jest przez separator cieczowo–gazowy oraz kolumnę destylacyjną. Instalacja wykorzystująca podwójną kolumnę jest prostsza od procesu trójkolumnowego. Również w porównaniu z procesem trójkolumnowym ma większy potencjał zwiększenia ciśnienia roboczego kolumny niskociśnieniowej przy spadku zawartości azotu w gazie wlotowym. Minimalna moc sprężarek metanu dla tego procesu występuje przy zawartości azotu w strumieniu gazu wlotowego o wartości do 35%. Metoda charakteryzuje się dużą elastycznością pracy instalacji, małymi stratami metanu w azocie oraz małymi potrzebami mocy sprężania.

Podsumowanie

Do kriogenicznego usuwania azotu wykorzystuje się cztery podstawowe procesy z zastosowaniem: pojedynczej kolumny, dwukolumnowy, trójkolumnowy i z podwójną kolumną. Każda z tych metod charakteryzuje się innymi parametrami pracy i uzyskiwanymi produktami, dlatego też budowa takiej instalacji musi być rozpatrywana indywidualnie. Mimo iż każda z metod mo-

Schemat 5. Technologia trójkolumnowa



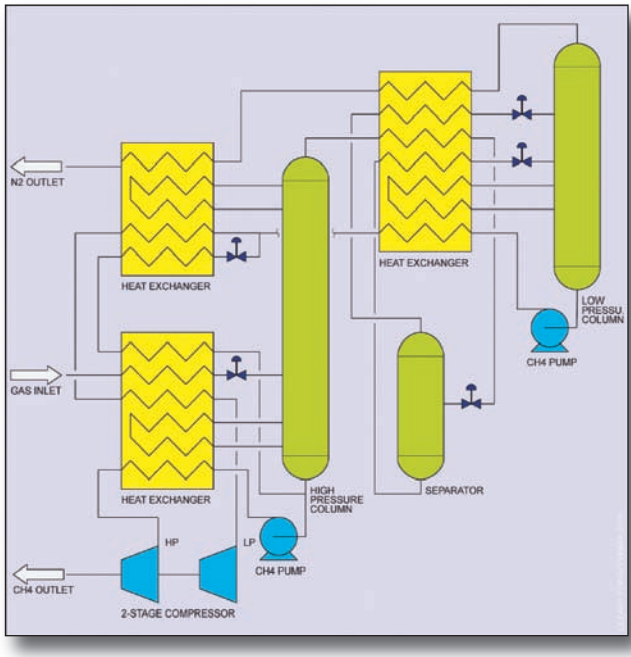
że być stosowana przy różnych zakresach azotu w gazie wsadowym, instalacje kriogeniczne z uwagi na swoją specyfikę pracy (niezwykłą czułość na zmiany parametrów) powinny być zoptymalizowane dla jednego konkretnego składu gazu wlotowego, dlatego najlepiej sprawdzają się w pracy, gdy zasilane są gazem z jednego złoża gazu zaazotowanego.

W procesie odazotowania bardzo istotne jest usunięcie ze strumienia wlotowego gazu: dwutlenku węgla, wody, rtęci oraz ciężkich węglowodorów i węglowodorów aromatycznych. Typowa zawartość CO_2 w strumieniu gazu kierowanego na NRU to 10 ppmv z uwagi na możliwość wymrażania CO_2 i tworzenia tzw. suchego lodu powodującego zatory i niedrożność instalacji. Zwykle zawartość wody w gazie wsadowym nie powinna przekraczać 0,1 ppmv z uwagi na możliwość tworzenia hydratów powodujących zatory instalacji czy wręcz jej uszkodzenie. Z uwagi, iż wymienniki ciepła stanowiące układy kriogeniczne zbudowane są zwykle z aluminium, nie mogą być one narażone na kontakt z rtęcią, która rozpuszcza aluminium i prowadzi do powstawania amalgamatu, dlatego też zawartość rtęci w gazie wsadowym powinna być bliska zeru a jej max zawartość nie może przekraczać 0,01µg/Nm^3. Węglowodory aromatyczne znajdujące się w gazie ziemnym, takie jak benzen, naftalen, antracen, fenantren, toulen, czy węglowodory ciężkie, takie jak oktan, nonan czy dekan, z uwagi na niską temperaturę krystalizacji mogą powodować niedrożność instalacji poprzez zarastanie wymienników ciepła. Dlatego niezbędne jest przeprowadzenie dokładnej analizy gazu wsadowego w celu prawidłowego dobrania procesu przygotowania gazu kierowanego do odazotowania na instalacji kriogenicznej.

Kolejnym ważnym aspektem jest ograniczenie strat węglowodorów w strumieniu azotu wylotowego. Typowa zawartość węglowodorów to 2% do 3%. Straty węglowodorów powyżej 5% oznaczają, że instalacja jest nieefektywna ekonomicznie i zanieczyszcza środowisko.

Przy wyborze metody odazotowania gazu ziemnego istotnym elementem jest dobór najbardziej efektywnej instalacji pod względem technicznym i ekonomicznym do wymaganych parametrów, tak aby dana technologia przy relatywnie niskich kosztach inwestycyjnych i eksploatacji mogła zagwarantować uzyskanie wszystkich wymaganych parametrów pracy oraz w sposób minimalny wpływać na środowisko.

Schemat 6. Technologia dwukolumnowa



Literatura

[1] Doug MacKenzie, Ilie Cheta, Darryl Durns, „Removing nitrogen", Gas Liquids Engineering, listopad 2002,

[2] Steve Ruehle, Lynn Coalmer, „New Hugonot gas plant start up", Oil&Gas Journal, sierpień 1998,

[3] Craig A. Pruitt, J. V. O'Brien, „Wyoming's Shute Creek plant uses NRU unit to separate methane, nitrogen and helium" Oil&Gas Journal, październik 1989,

[4] Sherry K. Looney, B. C. Price, C. A. Wilson, „NRU is onstream successfully at Block 31", Oil&Gas Journal, grudzień 1984,

[5] Chart, Air Products, BCCK – information materials of cryogenic technologies.

mgr inż. Cezary Pokrzywniak, PBG SA,
cezary.pokrzywniak@pbg–sa.pl