

Niepotrzebny siarkowodór czyli przegląd procesów odsiarczania gazu ziemnego



Eugeniusz Grynia



John Carroll

Gas Liquids Engineering Ltd.,
Calgary, Alberta, Kanada

W składzie eksploatowanych przez nasz Oddział złożach węglowodorów występuje często siarkowodór – trujący gaz, którego należy pozbyć się w procesie uzdatniania płynu złożowego. Artykuł zawiera przegląd różnych procesów odsiarczania gazu ziemnego. W niektórych z nich powstaje gaz kwaśny, który należy zneutralizować lub na przykład zatłoczyć do złoża. O zatłaczaniu gazu kwaśnego do złoża pisaliśmy już w listopadowym numerze Szejka z 2004 roku, tym razem prezentujemy szersze spojrzenie na temat odsiarczania.

Zasiarczony gaz

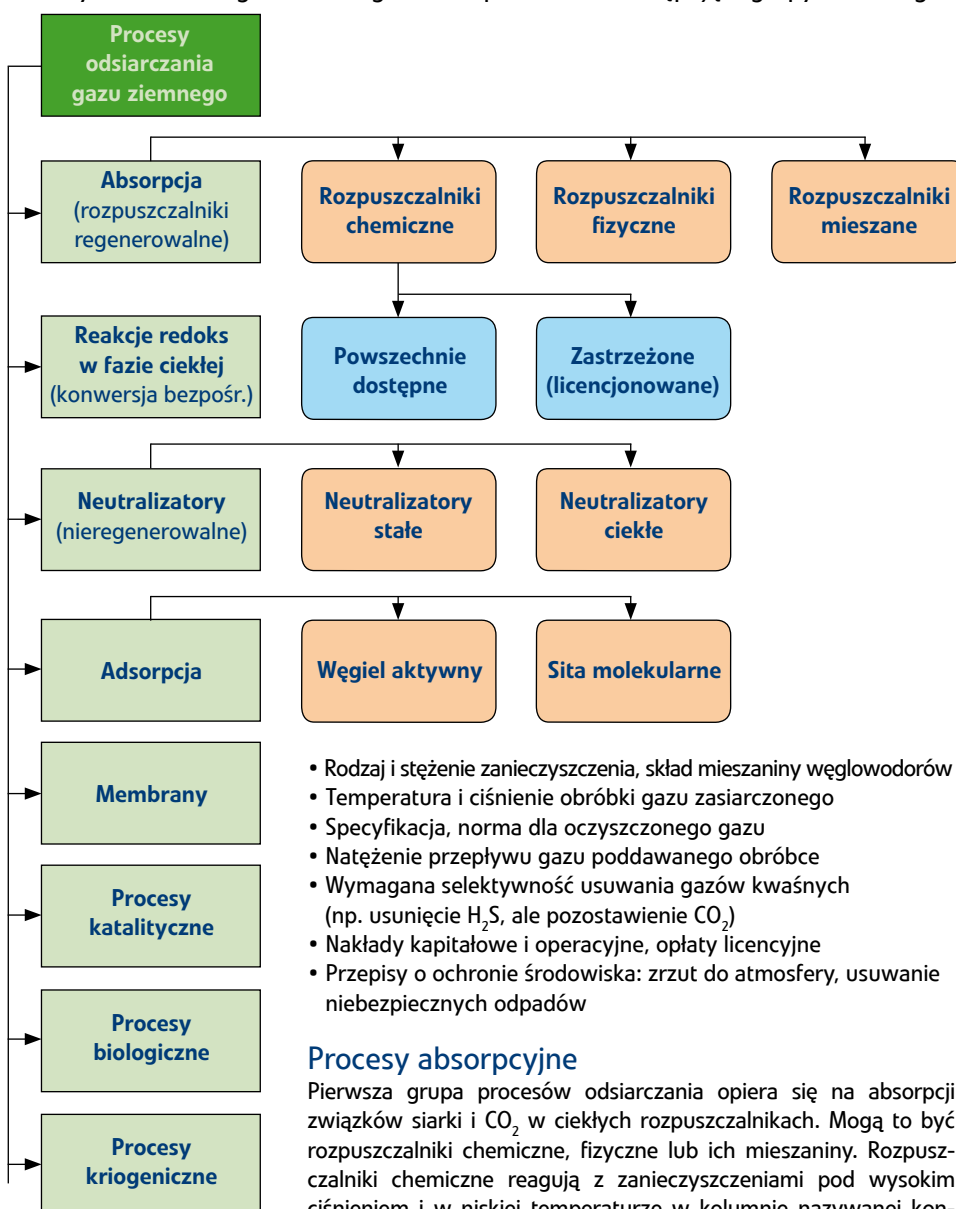
Gaz ziemny zawierający więcej niż 1% mol siarkowodoru (H_2S) nazywa się gazem zasiarczonym. Nawet przy zawartości siarkowodoru mniejszej niż 1%, musi być on usunięty z gazu ziemnego, aby spełnić wymogi specyfikacji gazu handlowego. H_2S jest wysoce toksyczny. W obecności wody tworzy kwas powodujący korozję stali. Dwutlenek węgla (CO_2) występujący często w gazie ziemnym jest balastem – nie ma wartości opałowej i również tworzy w obecności wody kwas powodujący korozję stali. W gazie zasiarczonym mogą być obecne inne związki siarki, takie jak siarczek karbonylu, dwusiarczki i merkaptany. Mają one swój udział w całkowitej zawartości siarki w gazie ziemnym, dlatego muszą być również z niego usunięte. Stężenia wszystkich tych związków nie mogą przekraczać wartości podanych w normach czy specyfikacjach gazu handlowego. W poniższej tabeli zestawiono najwyższe dopuszczalne wartości stężeń zanieczyszczeń określone przez normy polskie i północnoamerykańskie:

Zanieczyszczenie	Polska	Ameryka Płn.
H_2S	7 mg/Nm ³	4 – 16 ppm (6 – 23 mg/Sm ³)
CO_2	3 % mol.	2 – 3 % mol.
Siarka całkowita	40 mg/Nm ³	115 – 230 mg/Sm ³

Uwaga: 1 Sm³ (standardowy metr sześcienny) jest w przybliżeniu 5,49% większy od 1 Nm³ (normalny metr sześcienny) ze względu na różnie zdefiniowane warunki odniesienia: temperatura standardowa to 15°C, a temperatura normalna to 0°C.

Istnieje wiele procesów odsiarczania gazu ziemnego. Dobór odpowiedniej technologii nie jest łatwy, jako że pod uwagę należy wziąć następujące czynniki:

Procesy odsiarczania gazu ziemnego można podzielić na następujące grupy technologii:



- Rodzaj i stężenie zanieczyszczenia, skład mieszaniny węglowodorów
- Temperatura i ciśnienie obróbki gazu zasiarczonego
- Specyfikacja, norma dla oczyszczonego gazu
- Natężenie przepływu gazu poddawanego obróbce
- Wymagana selektywność usuwania gazów kwaśnych (np. usunięcie H_2S , ale pozostawienie CO_2)
- Nakłady kapitałowe i operacyjne, opłaty licencyjne
- Przepisy o ochronie środowiska: zrzut do atmosfery, usuwanie niebezpiecznych odpadów

Procesy absorpcyjne

Pierwsza grupa procesów odsiarczania opiera się na absorpcji związków siarki i CO_2 w ciekłych rozpuszczalnikach. Mogą to być rozpuszczalniki chemiczne, fizyczne lub ich mieszaniny. Rozpuszczalniki chemiczne reagują z zanieczyszczeniami pod wysokim ciśnieniem i w niskiej temperaturze w kolumnie nazywanej kon-

taktorem, a regenerowane są pod niskim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze w kolumnie nazywanej regeneratorem. W czasie regeneracji zaabsorbowane zanieczyszczenia są uwalniane z rozpuszczalnika. Tak uwolniony gaz nazywa się gazem kwaśnym. Obróbka gazu kwaśnego będzie omawiana dalej. Rozpuszczalnik krąży między dwiema kolumnami w obiegu zamkniętym. Zasiarczony gaz wpływa tylko do kontakta i wypływa z niego jako gaz słodki.

Najlepsze rozpuszczalniki to takie, które usuwają niepożądane zanieczyszczenia do pożądanego poziomu, prawie całkowicie usuwają H₂S, usuwają CO₂ do poziomu wymaganego przez specyfikację czy normę i nie usuwają węglowodorów. Wszystkie rozpuszczalniki dzięki regeneracji mogą być używane ponownie i to jest ich wielka zaleta.

Procesy absorpcyjne są zwykle stosowane wtedy, kiedy natężenie przepływu gazu zasiarczonego jest wysokie i stężenie gazów kwaśnych w gazie ziemnym jest stosunkowo wysokie.

Rozpuszczalniki chemiczne dzielą się na powszechnie dostępne i zastrzeżone. Rozpuszczalniki powszechnie dostępne to takie, które nie są chronione patentem lub nie są licencjonowane i które można swobodnie nabywać. Wszystkie rozpuszczalniki powszechnie dostępne należą do klasy związków chemicznych nazywanych aminami. Najbardziej popularnymi aminami powszechnie dostępnymi (pospolitymi) są:

Amina pospolita	Nazwa chemiczna
MEA	Monoetanolamina
DEA	Dietanolamina
MDEA	Metyldietanolamina
DGA	Diglikoloamina
DIPA	Diizopropanolamina

Aminy powszechnie dostępne są oferowane przez wielu dostawców chemikaliów, między innymi przez:

- BASF • Brenntag • Coastal Chemical • Dow
- Huntsman • Quadra Chemicals • Univar

Rozpuszczalniki zastrzeżone to takie, które są licencjonowane i za których stosowanie pobierane są opłaty licencyjne. Są one oparte na MDEA i różnych dodatkach, takich jak MEA, DEA, piperazyna czy kwasy nieorganiczne, takie jak kwas fosforowy. Dodatkowy koszt rozpuszczalników zastrzeżonych jest kompensowany zmniejszeniem wielkości urządzeń, niższą korozją i oszczędnością energii. Stosuje się je wtedy, kiedy stężenie CO₂ w gazie zasiarczonym jest wysokie i pożądanym jest maksymalne „wydostawanie się” CO₂ (czyli minimalne usuwanie), albo minimalne wydostawanie, albo stopień wydostawania się CO₂, który pozwala osiągnąć wymagania normy dotyczącej gazu handlowego.

Rozpuszczalnik zastrzeżony

Rozpuszczalnik zastrzeżony	Licencjodawca
GAS SPEC	Ineos Oxide
Ucarsol	Dow
AmineGuard (proces z Ucarsol)	UOP
Jeffreat	Huntsman
OASE (dawna nazwa: aMDEA)	BASF
AdvAmine	Prosernat
Adip	Jacobs Comprimo
Adip-X	Shell
Benfield, Benfield HiPure	UOP

Siłą napędową procesu odsiarczania za pomocą rozpuszczalników chemicznych jest powinowactwo chemiczne.

Ciężenie jest ważne

W przeciwieństwie do rozpuszczalników chemicznych, rozpuszczalniki fizyczne nie reagują

ze składnikami gazu ziemnego. Zamiast tego fizycznie rozpuszczają w sobie składniki gazu kwaśnego znacznie lepiej niż lekkie węglowodory. Siłą napędową procesu jest ciśnienie; im wyższe ciśnienie, tym lepsza rozpuszczalność gazów kwaśnych. Wysokie ciśnienie cząstkowe gazów kwaśnych (>3,5 bar) w strumieniu zasilającym instalację odsiarczania faworyzuje rozpuszczalniki fizyczne, niskie ciśnienie gazów kwaśnych faworyzuje rozpuszczalniki chemiczne.

Jeśli zmiesza się rozpuszczalnik chemiczny z rozpuszczalnikiem fizycznym otrzyma się rozpuszczalnik mieszany (hybrydowy), który będzie posiadał zalety obu składników. W zależności od wzajemnego stosunku obu rozpuszczalników można osiągnąć niemal całkowite usunięcie H₂S, CO₂ i COS, lub wysoki stopień usuwania H₂S i COS z możliwością wydostawania się CO₂.

Wadą rozpuszczalników fizycznych i hybrydowych jest wyższa współabsorpcja ciężkich węglowodorów, dlatego obecność w gazie ziemnym propanu i wyższych węglowodorów powoduje

Rozpuszczalnik fizyczny

Rozpuszczalnik fizyczny	Skład chemiczny	Dostawca lub licencjodawca
Selexol	Eter dimetylowy glikolu polietylenowego	Dow (dostawca) UOP (licencjodawca)
Coastal AGR	Eter dimetylowy glikolu polietylenowego	Coastal Chemical
Purisol	N-metylo-2-pirolidon (NMP)	Lurgi, Air Liquide
Fluor Solvent	Węglan propylenu	Fluor Daniel
Rectisol	Metanol	Linde
Morphysorb	N-formylomorfolina + N-acetylomorfolina	ThyssenKrupp Uhde
Ifpexol	Schłodzony metanol	Prosernat, SNC Lavalin



Instalacja odsiarczania z wykorzystaniem procesu biologicznego firmy Paqell, stan Teksas, USA

foto: René Bakker

spadek atrakcyjności rozpuszczalników fizycznych i mieszanych. Z drugiej strony obecność siarki organicznej w gazie zwiększa atrakcyjność rozpuszczalników fizycznych i mieszanych.

Rozpuszczalnik mieszany	Skład chemiczny	Licencjodawca
Sulfinol-D	Sulfolan + DIPA + woda	Shell
Sulfinol-M	Sulfolan + MDEA + woda	Shell
Sulfinol-X	Sulfinol-M + piperazyna	Shell
Selefining	Dimetyloetanolamina	Saipem
HySWEET	DEA lub MDEA + tiodiglikol	Prosernat

Sulfinol stosuje się do usuwania H_2S , CO_2 , COS , CS_2 , merkaptanów i polisarczków.

Sulfinol-D stosuje się do całkowitego usuwania H_2S , CO_2 i COS .

Sulfinol-M stosuje się do selektywnego usuwania H_2S w obecności CO_2 , przy czym częściowo usuwany jest COS .

Sulfinol-X stosuje się do całkowitego usuwania H_2S , CO_2 i innych związków siarki.

Procesy redoks w fazie ciekłej

Redoks to skrót oznaczający reakcję redukcji i utleniania, w której stopnie utlenienia atomów biorących udział w reakcji ulegają zmianie. Przykładem procesu redoks jest rdzewienie żelaza, w czasie którego stopień utlenienia żelaza wzrasta, a stopień utlenienia tlenu zmniejsza się. W procesach redoks w fazie ciekłej stosuje się wodne roztwory jonu metalu, zwykle żelaza lub wanadu. Żelazo czy wanad utrzymywane są w roztworze dzięki organicznym związkom chelatującym, takim jak np. EDTA, kwas etylenodiaminotetraoctowy, lub krócej kwas wersenowy. H_2S utleniany jest za pomocą jonu metalu do siarki elementarnej, a jon metalu zmniejsza swój stan utlenienia (redukuje się). Na etapie regeneracji, jon metalu jest z powrotem utleniany za pomocą tlenu z powietrza do swojego pierwotnego stanu utlenienia.

Nazwa	Proces	Dostawca lub licencjodawca
LO-CAT	Chelat żelaza	Merichem
Stredford	Sól wanadu	Joule Processing
SulFerox	Chelat żelaza	Shell Global Solutions
Sulfint-HP	Chelat żelaza	Prosernat
SweetSulf	Chelat żelaza	Prosernat
IGNiG-Chelate	Chelat żelaza	INiG
Crysta-Sulf	Reakcja Clausa w fazie ciekłej	URS Corp

Neutralizatory stałe	Skład chemiczny	Dostawca lub licencjodawca
Iron Sponge (żelazna gąbka)	Tlenek żelaza na drewnianych wiórach	Connelly-GPM, Inc.
SulfaTreat	$Fe_2O_3 + Fe_3O_4$	M-I SWACO
Sofnolime RG	$NaOH + Ca(OH)_2$	Molecular Products Ltd.
Puraspec	ZnO	Johnson Matthey
SulfurTrap	$Fe_2O_3 + Fe_3O_4$	Chemical Products Industries
SulfuSorb	CuO na węglu aktywnym (regenerowalny)	Calgon Carbon Corporation

Neutralizatory ciekłe	Skład chemiczny	Dostawca lub licencjodawca
H2S-20	Formaldehyd	Altachem Ltd.
RS 1513	Triazyna	Ritek
DTM	Triazyna	DThree Technology
Cansweet SX	Triazyna	Canwell Enviro-Industries
Sweet Complete, Zero Sour	Triazyna	Ultrafab Industries
	Glioksal	BASF
GasTreat	Akroleina	Champion Technologies
AcroClear	Akroleina	MultiChem
SulfaCheck	Roztwór wodny $NaNO_2$	Nalco
Thiolex – Fiber Film	NaOH	Merichem
Mycie ługowe	NaOH	Proces nielicencjonowany

Neutralizatory

Neutralizatory są stałymi lub ciekłymi związkami chemicznymi reagującymi w sposób nieodwracalny z H_2S , dlatego nie można ich zregenerować. Zużyty neutralizator należy usunąć. Zakres zastosowania neutralizatorów ogranicza się do odsiarczania strumieni gazu ziemnego, w których stężenie H_2S zwykle nie przekracza 200 ppm, a zawartość siarki jest mniejsza niż 100 kg/dobę. Większość neutralizatorów nie reaguje z CO_2 . Ciekłe neutralizatory mogą być dozowane do rurociągów. Neutralizatory ciekłe lub stałe mogą być wykorzystywane w układzie zbiornikowym.

Procesy adsorpcyjne

Adsorpcja to proces zagęszczania się substancji (adsorbentu) na powierzchni ciała stałego (adsorbentu) wskutek oddziaływań międzycząsteczkowych. Cząsteczki gazu kwaśnego adsorbują się w relatywnie niskiej temperaturze a usuwane są z adsorbentu w wysokiej. Adsorbentem

Węgiel aktywny	Dostawca
DARCO H_2S	Cabot (Norit Activated Carbon)
Centaur	Calgon Carbon Corp (Chemviron w Europie)
ADDSORB	Jacobi Carbons
Chemsorb 1202	Molecular Products

może być węgiel aktywny lub sita molekularne (glinokrzemiany, zeolity). Siłą napędową procesu odsiarczania za pomocą adsorpcji jest stosunek ciśnienia cząstkowego adsorbowanej substancji do jej prężności pary.

Sita molekularne	Dostawca
Zeochem	UOP, Axens
Siliporite	CECA (Arkema Group)
ZeoSorb	ZAN-TECH

Każdy rodzaj sit molekularnych charakteryzuje się różną wielkością porów. Sita o mniejszej wielkości porów adsorbują mniejsze cząsteczki, sita o dużej wielkości porów adsorbują duże cząsteczki. H_2S adsorbuje się na sitach 5A, a merkaptany na sitach 13X. Zastosowanie sit molekularnych w odsiarczaniu gazu ziemnego jest ograniczone, ponieważ woda wypiera gazy kwaśne ze złoża adsorbentu.

Procesy membranowe

Membrany są półprzepuszczalnymi stałymi materiałami polimerowymi używanymi do usuwania H_2S lub CO_2 lub obydwu gazów kwaśnych z gazu ziemnego. Siłą napędową procesu rozdzielania jest ciśnienie. Membrany nadają się najbardziej do zgrubnego usuwania gazów kwaśnych z gazu ziemnego.

Zalety membran

- Niskie nakłady kapitałowe w porównaniu z rozpuszczalnikami
- Praca nie wymagająca dozoru
- Brak ruchomych części
- Duży zakres przepustowości
- Nie wymagają stosowania chemikaliów
- Łatwość instalacji – montowane na skidach
- Mała powierzchnia montażu i mała waga

Wady membran

- Znaczne straty węglowodorów
- Nie tolerują cieczy węglowodorowych i wodnych
- Wymagane jest ponowne sprężenie gazu
- Nie można uzyskać wymaganej zawartości H₂S

Niektórzy dostawcy membran:

Membrany	Dostawca
SourSep (H ₂ S), membrany na CO ₂	Membrane Technology and Research
Gas Sweetening Membranes (H ₂ S, CO ₂)	ProSep
Generon (H ₂ S)	Innovative Gas Systems
Cynara (CO ₂)	Cameron
Separex (H ₂ S, CO ₂)	UOP



Skid membranowy FuelSep firmy Membrane Technology and Research w Newark w Kalifornii, zainstalowany w Indonezji. Odsiarczony gaz jest jeszcze doczyszczany za pomocą neutralizatora

Procesy katalityczne

Procesy katalityczne to takie, w których usuwanie H₂S jest wspomagane przez obecność katalizatora.

Proces	Katalizator	Dostawca
Oxorbon K 20J	KJ (jodek potasu) na węglu aktywnym	Donau Carbon
GT-DOS	Tlenek metalu	GTC Technology



Skid membranowy do uzdatniania gazu paliwowego firmy Membrane Technology and Research w Newark w Kalifornii, zainstalowany na platformie wiertniczej u wybrzeży Kataru

Procesy biologiczne

W procesie biologicznym H₂S jest absorbowany przez roztwór alkaliczny z utworzeniem siarczku sodu, który jest następnie utleniany do siarki elementarnej za pomocą występujących w naturze mikroorganizmów. Bakterie z rodzaju Thiobacillus używane w tym procesie wydają siarkę hydrofilową, która może być stosowana w rolnictwie jako nawóz. Ewentualnie można taką siarkę stopić i uzyskać produkt o wysokiej czystości, spełniający wymogi stawiane siarce w procesie Clausa. Proces biologiczny jest niezależny od ciśnienia i stężenia H₂S w gazie ziemnym. Stopień odzysku siarki wynosi 99,99%. Proces ten może zastąpić kombinację procesów aminowego, Clausa i doczyszczania gazu resztkowego, albo proces redoks w fazie ciekłej.

Proces biologiczny	Licencjodawca
Thiopaq O&G	Paqell, Cameron, Shell Global Solutions, Hofung, Paques

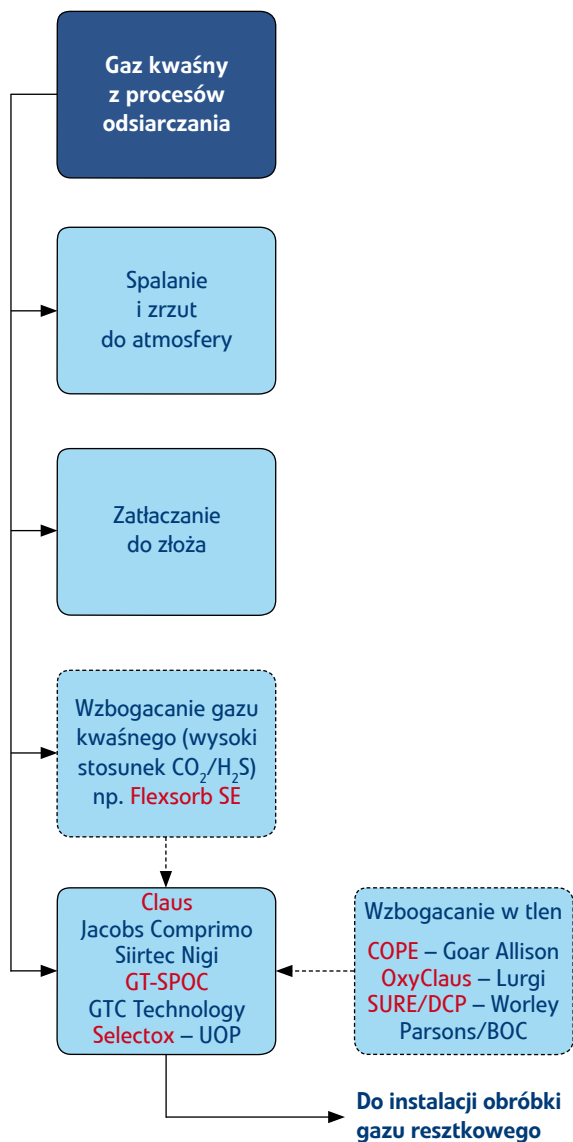
Procesy kriogeniczne

W procesach kriogenicznych wykorzystuje się niskie temperatury do zgrubej separacji H₂S i CO₂ z gazu zasiarczonego. Wstępnie oczyszczony gaz, o zmniejszonej zawartości gazów kwaśnych, może być poddany dalszemu odsiarczaniu. Uzyskany w procesie kriogenicznym ciekły strumień gazów kwaśnych można zatłoczyć do złoża.

Proces	Technologia	Zastosowanie	Licencjodawca
Sprex	Destylacja kriogeniczna	H ₂ S w gazie > 25%	Prosernat
Controlled Freeze Zone	Destylacja kriogeniczna	Dowolne stężenie H ₂ S, CO ₂	ExxonMobil
Ryan Holmes	Destylacja kriogeniczna	CO ₂ w gazie > 50%	Chart
CryoCell	Wymrażanie i separacja równowagowa	Usuwanie CO ₂	Cool Energy
Twister	Separacja naddźwiękowa	Usuwanie H ₂ S, i CO ₂	Twister, UOP

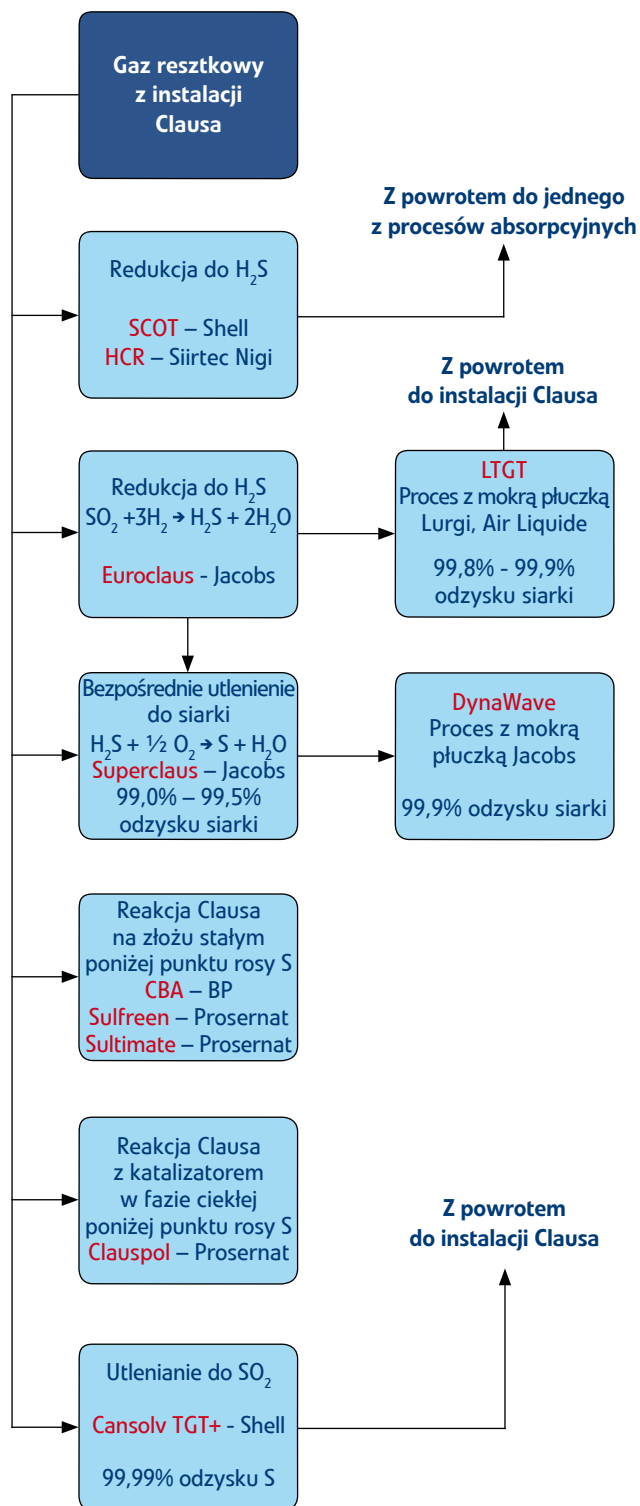
Metody obróbki gazu kwaśnego

W niektórych procesach odsiarczania, na przykład absorpcyjnych, powstaje produkt uboczny w postaci strumienia gazu kwaśnego. Strumień ten należy usunąć lub poddać dodatkowej obróbce, korzystając z poniższych metod:



Metody obróbki gazu resztkowego

Stożek odzysku siarki w procesie Clausa jest za niski, nie pozwala na spełnienie przepisów o ochronie środowiska w odniesieniu do gazu resztkowego, czyli gazu opuszczającego instalację Clausa. Gaz ten zawiera ciągle zbyt dużo siarki, aby go można było zrzucić do atmosfery albo spalić. Na szczęście istnieje pewna liczba procesów nazywanych uzdatnianiem gazu resztkowego (ang. TGT, Tail Gas Treatment), które zwiększają stopień odzysku siarki do pożądanego czy wymaganego przepisami poziomu:



SŁOWNICZEK

Absorpcja – pochłanianie gazu (absorbentu) przez ciecz lub ciało stałe (absorbent), zachodzące w całej objętości absorbentu.

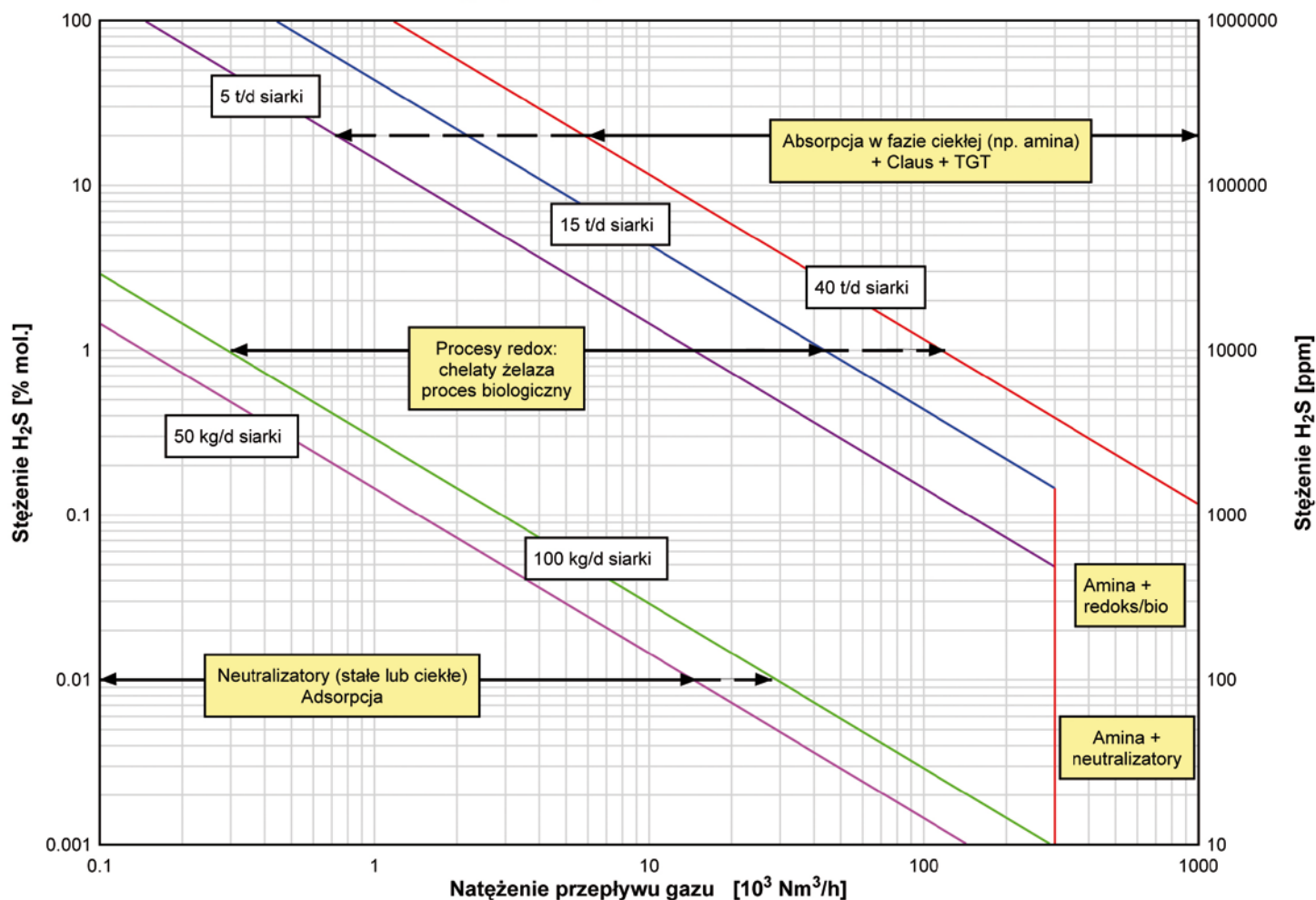
Adsorpcja – zagęszczanie się gazu lub cieczy (adsorbentu) na powierzchni ciała stałego (adsorbentu).

Gaz kwaśny – siarkowodór i dwutlenek siarki po usunięciu ich z gazu zasiarzonego w w procesie odsiarczania.

Gaz resztkowy – gaz opuszczający instalację Clausa.

Gaz zasiarzony – gaz ziemny zawierający siarkowodór lub dwutlenek węgla, lub obydwa gazy.

Wstępny dobór procesów odsiarczania



Jak już wspomniano, wybór odpowiedniej technologii odsiarczania gazu ziemnego nie jest łatwym zadaniem, jednak poniższa tabela i wykres pozwalają na dokonanie wstępnego wyboru technologii odsiarczania dla danego strumienia gazu ziemnego.

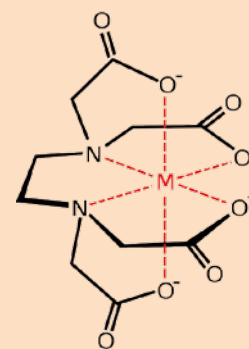
Skala usuwania H_2S	Zawartość siarki w gazie	Technologia usuwania H_2S	CAPEX	OPEX
Duża	> 15 t/d	Amina/Claus/TGTU	wysoki	niski
Średnia	0,1 – 15 t/d	Procesy redoks, utlenianie bezpośrednie	średni	średni
Mała	< 0,1 t/d	Neutralizatory	niski	wysoki

Powyższe jak i nowe technologie odsiarczania gazu ziemnego prezentowane są również każdego roku na międzynarodowych konferencjach poświęconych obróbce gazu ziemnego, takich jak SOGAT (Sour Oil and Gas Advanced Technology) w Abu Dhabi, GPA (Gas Processors Association) w Ameryce Północnej, LRGCC (Laurance Reid Gas Conditioning Conference) w Norman w stanie Oklahoma, czy GPS (Gas Processing Symposium) w Ad-Dausze w Katarze. Warto odnotować jest również Gas & Oil Expo w Calgary.

Wszelkie pytania dotyczące omawianego w artykule tematu można wysłać na adres egrynia@gasliquids.com lub jcarroll@gasliquids.com.

SŁOWNICZEK

Chelat – (z greckiego *chélē* – szpon, szczypce kraba) związek kompleksowy składający się z centralnego atomu metalu przyłączonego do dużej cząsteczki, nazywanej ligandem, tworzący pierścieniową strukturę.



Katalizator – substancja, która zwiększa szybkość reakcji chemicznej, ale sama nie ulega trwałej zmianie chemicznej.

Neutralizatory – związki chemiczne, stałe lub ciekłe, które reagują nieodwracalnie z H_2S . Zużyte neutralizatory są usuwane.

Reakcja redoks – (reakcja redukcji-utleniania) reakcja, w której następuje zmiana stopnia utlenienia atomów. Każdej reakcji redukcji towarzyszy reakcja utlenienia.