

## Badania separacji siarkowodoru z gazu zasiarczonego przy różnych konfiguracjach modułów membranowych

### Investigation of hydrogen sulphide separation from sour gas at various configurations of membrane modules

Andrzej Janocha

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** W artykule zawarto studium przypadku zastosowania dwustopniowych układów membranowych w technologii separacji siarkowodoru z gazu. Zaprojektowano laboratoryjną instalację ciśnieniową, dostosowując ją do prowadzenia testów z dwoma modułami membranowym. Testy wykonano na mieszance wzorcowej o stężeniu 7,73% H<sub>2</sub>S w metanie przy różnych stosunkach przepływu permeatu do nadawy dla różnych konfiguracji modułów membranowych. Testy prowadzono w układzie jednomodułowym i w układach dwumodułowych w konfiguracji szeregowej i kaskadowej. Przedstawiono równania bilansowe charakteryzujące poszczególne układy modułowe. Obliczono i zbilansowano stężenia i przepływy strumieni pośrednich oraz produktowych w zależności od przepływu i współczynnika podziału. Stwierdzono, że moduły różnią się przepuszczalnością i selektywnością. Symulowano zawracanie sprężonych części strumieni produktowych o stężeniu równym nadawie w warunkach pomiarowych badanych modułów dla układu szeregowego i kaskadowego. W konfiguracji szeregowej dla ciśnienia 60 bar współczynniki podziału wynosiły odpowiednio:  $\Theta_1 = 0,15$ ;  $\Theta_2 = 0,52$ . W konfiguracji kaskadowej ciśnienia wlotowe na moduły wynosiły 76 bar i 16 bar, a współczynnik podziału  $\Theta_1 = 0,11$ ;  $\Theta_2 = 0,37$ . Stopień usunięcia H<sub>2</sub>S ze strumienia gazu wlotowego w układzie szeregowym jest wyższy (74%) niż w układzie kaskadowym (25%). Straty metanu w układzie szeregowym wynoszą 23% i są znacznie wyższe niż w układzie kaskadowym, w którym ubytek metanu wynosił 2,2%. Wypracowana metoda symulacji i prognoz na podstawie testów eksperymentalnych na membranach mieszanin CH<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>S umożliwi uzyskanie danych niezbędnych do praktycznego zastosowania technologii membranowej, w tym w hybrydowych procesach odsiarczania gazu ziemnego. Praca wykazała możliwość wykorzystania technologii membranowej do odsiarczania gazu ziemnego. Wyniki testów wykazały możliwość znaczących zmian w składach strumieni produktowych w prowadzonym procesie separacji membranowej.

**Słowa kluczowe:** moduły membranowe, separacja gazowa, siarkowodor, gaz ziemny.

**ABSTRACT:** The article contains a case study of the use of two-stage membrane systems in the technology of hydrogen sulphide separation from gas. A laboratory pressure system was designed to be used for testing with two membrane modules. The tests were carried out on a standard mixture with a concentration of 7.73% H<sub>2</sub>S in methane, at different permeate flow rates for feed for various membrane modules configurations. The tests were carried out in a one-module system and in two-module systems in a serial and cascade configuration. The concentrations and flows of intermediate and product streams were calculated and balanced, depending on the flow and stage cut. It was found, that the modules differ in their permeability and selectivity. The recycle of compressed parts of product streams at a concentration equal to the feed in the measurement conditions of the tested modules for the serial and cascade systems was simulated. Balance equations characteristic for individual modular systems were presented. Concentrations and flows of streams (intermediate and products) were calculated and balanced depending on the flow and partition coefficient. It was found that the tested modules displayed differences in their permeability and selectivity. The recycle of compressed parts of product streams at a concentration equal to the feed were simulated. Simulations were done for the measurement conditions of the tested modules and for the serial and cascade systems. In the serial configuration, for 60 bar inlet pressure, the value of partition coefficients  $\Theta_1$  and  $\Theta_2$  were 0.15 and 0.52 respectively. In the cascade configuration (inlet pressure for module 1<sup>st</sup> was 76 bar and for 2<sup>nd</sup> 16 bar) the partition coefficients were equal  $\Theta_1 = 0.11$ ,  $\Theta_2 = 0.37$ . The degree of H<sub>2</sub>S removal from the feed gas stream in the serial system was higher (74%) than in the cascade system (25%). Methane loss in the serial system was 23%, and it was much higher than in the cascade system (2.2%). The developed method of simulations and forecasts based on experimental tests on CH<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>S mixtures membranes will enable obtaining data necessary for the practical application of membrane technology, including hybrid processes of natural gas desulfurization. The work showed the possibility of using membrane technology for natural gas desulfurization. The test results showed the possibility of significant changes in the composition of product streams the membrane separation process.

**Key words:** membrane modules, gas separation, hydrogen sulphide, natural gas.

Autor do korespondencji: A. Janocha, e-mail: [andrzej.janocha@inig.pl](mailto:andrzej.janocha@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji 21.12.2018 r. Zatwierdzono do druku 21.03.2019 r.

## Wprowadzenie

W przemyśle naftowym pojęcie „gaz zasiarczony” rozumiane jest jako gaz zawierający związki siarki ponad dopuszczalny limit. W surowym gazie ziemnym zawartość siarkowodoru może sięgać nawet 30%. W obrocie handlowym zawartość siarkowodoru i całkowitą zawartość siarki w gazie określają normy w poszczególnych państwach. W Polsce gaz w sieciach gazowych nie powinien zawierać więcej  $\text{H}_2\text{S}$  niż  $7 \text{ mg/m}^3$ , a całkowita zawartość siarki (po wprowadzeniu substancji zapachowej) nie powinna przekraczać  $40 \text{ mg/m}^3$  (Polski Komitet Normalizacyjny, 2011; Piskowska-Wasiak, 2014). Najczęściej odsiarczanie gazu w warunkach przemysłowych prowadzi się metodami sorpcyjnymi, a uzyskany produkt w postaci gazów kwaśnych utylizowany jest w procesie Clausa lub po sprężeniu zatłaczany do chłonnych części złoża. Metody sorpcyjne są dość energochłonne, dlatego w przypadku wyższych zawartości  $\text{H}_2\text{S}$  w gazie surowym proponowane są procesy hybrydowe. W tym procesie w pierwszym etapie część siarkowodoru usuwana jest technologią membranową, następnie gaz doczyszczany jest klasyczną metodą sorpcyjną (Bhide i Stern, 1993). Proces hybrydowy polecany jest szczególnie wtedy, gdy zawartość  $\text{H}_2\text{S}$  w gazie surowym przekracza 5–6% oraz istnieje możliwość zatłaczania do złoża uzyskanych strumieni gazów kwaśnych (Bhide et al., 1998).

W niniejszym artykule rozważania dotyczą mieszanki metanu z siarkowodorem o stężeniu 7,73% jako gazu wlotowego na instalację membranową.

Badania laboratoryjne i pilotowe testy związane z rozdziałem  $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$  prowadzone są na świecie na wielu błonach polimerowych (Klass i Landahl, 2006; Bernardo et al., 2009; Scholes et al., 2012; Askari et al., 2014; Cnop et al., 2016), przy czym większość publikacji dotyczy membran: z octanu celulozy, poliuretanu (George et al., 2016), poliimidu (Kraftschik et al., 2013; Niknejad et al., 2017; Babu et al., 2018; Janocha i Wojtowicz, 2018). Prowadzone są także badania i testy komercyjne separacji membranowej dla gazów o wysokich stężeniach siarkowodoru (Chenar et al., 2011; Vaughan i Koros, 2014) przy stratach węglowodorów nieprzekraczających 10% (Boschee, 2014).

W celu ograniczenia strat metanu w procesie membranowej separacji pomocne wydaje się zastosowanie wielostopniowych konstrukcji membranowych modułów separacyjnych (Gabielli et al., 2017). Instalację dwustopniową ze sprężeniem i zawróceniem jednego ze strumieni produktowych wykorzystuje się często do obniżenia ogólnej objętości gazów kwaśnych (Lock et al., 2015; Alkatheri et al., 2017).

Prowadzono modelowanie regulowania koncentracji składników produktowych z instalacji membranowych z użyciem układów wielostopniowych (Hao et al., 2002; Ahmad et al., 2015).

Układy wielostopniowe opisywane są w literaturze w odniesieniu do różnych mieszanin gazowych (Baker, 2002), ale liczba doniesień o układach szczegółowo badanych eksperymentalnie dla gazów z większą zawartością siarkowodoru jest ograniczona (Cnop et al., 2016).

W tym artykule badania obniżenia  $\text{H}_2\text{S}$  w gazie ziemnym zostały przeprowadzone przy użyciu modułu zawierającego membranę kapilarną typu *hollow fiber* z poliimidu, która jest przykładem asymetrycznej membrany zwarto-porowatej. Membrany poliimidowe posiadają szereg zalet, takich jak odporność na plastyfikację, pęcznienie, a także wykazują się wysoką wytrzymałością mechaniczną na dużą różnicę ciśnień (White et al., 1995; Wind et al., 2004; Favvas et al., 2017).

Selektywność zarówno badanej, jak i innych dostępnych komercyjnie membran nie pozwala na uzyskanie w jednym stopniu separacji całkowitego odsiarczenia. Technologia separacji membranowej nadaje się przede wszystkim jako wstępna metoda masowego usunięcia znaczącej ilości  $\text{H}_2\text{S}$  ze strumienia gazu surowego, a następnie konieczne jest doczyszczanie go klasycznymi procesami sorpcyjnymi (wspomniana technologia odsiarczania hybrydowego) (Alcheikhhamdon, 2017). Ten proces częściowo uwzględniony został również w największym na świecie projekcie gazowym o wartości 10 miliardów dolarów w ZEA. Abu Dhabi Gas Development Company ma na celu wydobywanie około  $20\,000 \text{ m}^3/\text{min}$  gazu zawierającego 23%  $\text{H}_2\text{S}$  i 10%  $\text{CO}_2$  ze złoża Shah (Maameri, 2013; Alkatheri et al., 2017).

W niniejszym artykule przedstawiono badania eksperymentalne na układach membranowych i obliczenia symulacyjne przepływów i stężeń z uwzględnieniem zawracania wybranych strumieni produktowych oraz dokonane zostały porównania poszczególnych konfiguracji modułów membranowych. Należy wspomnieć, że prowadzone testy z bardzo toksycznymi i niebezpiecznymi gazami w skali wielkolaboratoryjnej (miniprzemysłowej) są unikalne w świecie i wymagały szeregu technicznych zabezpieczeń.

## Układ pomiarowy

W tym artykule rozważono możliwość korekty efektywności technologii membranowej z wykorzystaniem kombinacji dwóch stopni separacji. Można przypuszczać, że w stosunku do jednomodułowej konfiguracji zastosowanie układu dwumodułowego może ograniczyć straty metanu w ogólnym bilansie separacji. Badania prowadzono w układzie szeregowym i kaskadowym (w tym układzie zastosowane zostało dławienie permeatu po pierwszym stopniu separacji, co pozwoliło uzyskać wytworzenie strumienia zasilającego drugi moduł).

Na bazie istniejącej konstrukcji instalacji modułowej zaprojektowano zestaw do badań konfiguracji dwumodułowej w układzie szeregowym i kaskadowym.

Instalację zaopatrzone w reduktory, zawory kulowe (odcinające), zawory regulacyjne i przepływomierze – wszystkie ze stali nierdzewnej o jakości SS316 lub wyższej. Poglądowy schemat instalacji przedstawiono na rysunku 1.

Układ zaworów i reduktorów pozwala albo na testy tylko na module A, albo na przełączanie z modułu A na wlot modułu B strumieni gazu: a) retentatu (układ szeregowy), b) permeatu (układ kaskadowy), umożliwiając w tym drugim przypadku dławienie gazu pomiędzy modułami. Ciśnienie odbioru wszystkich permeatów dla obu układów wynosiło 0,08–0,1 bar, co wiązało się głównie z oporami przepływu przez urządzenia utylizujące siarkowodór za instalacją.

W pierwszej serii badań pomiary separacji membranowej mieszanki gazowej zawierającej 7,73% (119 g/l) siarkowodoru w metanie dla kilku ciśnień wlotowych przeprowadzono na dwóch modułach w układzie szeregowym, co przedstawiono na rysunku 2.

Dane niemierzone bezpośrednio można obliczyć i weryfikować z równań bilansowych przedstawionych poniżej:

$$V_{w1} = VR_2 + VP_1 + VP_2 \quad (1)$$

$$V_{w1} = VP_1 + VR_1 \quad (2)$$

$$VR_1 = VR_2 + VP_2 \quad (3)$$

$$V_{w1} \cdot N = VR_2 \cdot R_2 + VP_1 \cdot P_1 + VP_2 \cdot P_2 \quad (4)$$

$$V_{w1} \cdot N = VP_1 \cdot P_1 + VR_1 \cdot R_1 \quad (5)$$

$$VR_1 \cdot R_1 = VR_2 \cdot R_2 + VP_2 \cdot P_2 \quad (6)$$

Poza tymi parametrami (przepływy i stężenia) istotnymi wartościami we wstępnej ocenie procesu są stosunki przepływów (współczynniki podziału –  $\Theta$ ):

$\Theta$  – współczynnik podziału – stosunek przepływu permeatu do przepływu gazu wlotowego

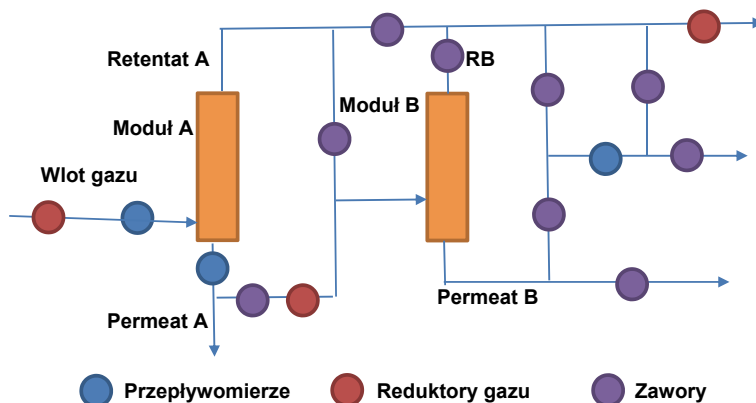
Dla modułu A:

$$\Theta_1 = VP_1/V_{w1} \quad (7)$$

Dla modułu B:

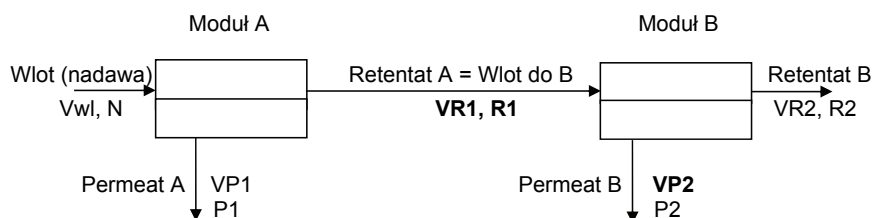
$$\Theta_2 = VP_2/VR_1 \quad (8)$$

Na podstawie równań (1)–(8) wykonano obliczenia i przedstawiono je zbiorczo z wynikami bezpośrednich testów



Rys. 1. Schemat membranowej instalacji dwumodułowej do badania rozdziału gazów z możliwością pomiarów w układzie szeregowym i kaskadowym. (RB – Retentat B)

Fig. 1. Scheme of a two-module membrane installation for testing gas distribution with the possibility of measurements in a serial and cascade configuration. (RB – Retentate B)



Rys. 2. Schemat układu szeregowego dla dwóch modułów. Oznaczenia: Vw1 – przepływ gazu wlotowego (nadawy); N – stężenie siarkowodoru w nadawie (w gazie wlotowym); VR1, VR2 – przepływy retentatu; VP1, VP2 – przepływy permeatu; R1, R2, P1 i P2 – stężenia H<sub>2</sub>S w retentacie i permeatach. Pogrubioną czcionką zaznaczono wartości niemierzone bezpośrednio

Fig. 2. Scheme of the serial system for two modules. Symbols: Vw1 – inlet gas flow (feed); N – concentration of hydrogen sulphide in the feed (in the inlet gas); VR1, VR2 – retentate flows; VP1, VP2 – permeate flows; R2, P1 and P2 – H<sub>2</sub>S concentrations in the retentate and permeates. The values in bold are not measured directly

w tabeli 1. Pomiary bezpośrednie prowadzono z wykorzystaniem: manometrów o klasie dokładności 0,6, przepływomierzy z certyfikatem dokładności  $\pm 0,3\%$  wartości odczytu, a niepewność oznaczeń stężeń siarkowodoru wynosiła  $\pm 0,2\%$ .

Wraz ze wzrostem przepływu gazu wlotowego rośnie stężenie H<sub>2</sub>S w obu permeatach i maleją wartości współczynników podziału. Z zestawienia w tabeli 1 wynika także, że współczynniki podziału dla modułu B są wyższe niż dla modułu A.

Kolejne badania przeprowadzono w układzie kaskadowym, w którym źródłem zasilania gazem modułu B był permeat z modułu A. Schemat tego układu przedstawiono na rysunku 3.

W tej serii testów ciśnienie wlotowe na moduł A wynosiło 76 bar i pod tym ciśnieniem odbierany był retentat. Ciśnienie permeatu, który był gazem wlotowym do modułu B, utrzymywano na poziomie 16 bar, co pozwoliło uzyskać efekt rozdzielczy na drugim stopniu separacji.

Do obliczeń brakujących danych w tym układzie wykorzystano równanie bilansowe (2) i

$$VR2 = VP1 - VP2 \quad (9)$$

$\Theta_1$  – współczynnik podziału dla modułu A obliczono według równania (7), a dla modułu B z:

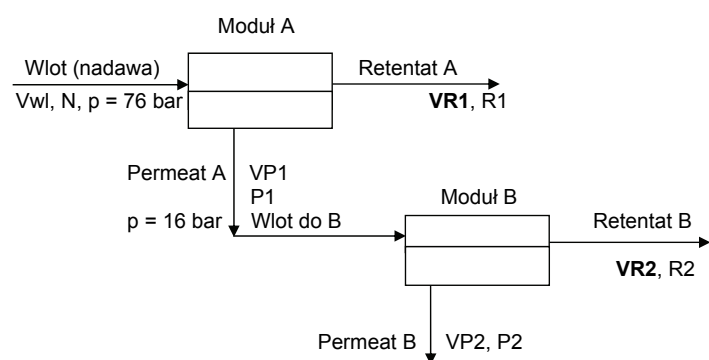
$$\Theta_2 = VP2/VP1 \quad (10)$$

Na podstawie równań (2), (7), (9) i (10) wykonano obliczenia brakujących do interpretacji danych, które przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 1.** Wyniki z badań bezpośrednich i obliczone na ich podstawie dane opisujące proces membranowej separacji gazów w szeregowym układzie modułów

**Table 1.** Results from direct tests and the data calculated on their basis describing the process of membrane separation of gases in the serial system of modules

pN	VP1	VR2	Vwl	P1	P2	R1	R2	VR1	VP2	$\Theta_1$	$\Theta_2$
[bar]	[l/min]			[%]				[l/min]		[-]	
20	0,35	0,65	1,97	22,22	6,82	4,59	1,241	1,62	0,97	0,178	0,599
20	0,37	1,42	2,78	26,42	9,98	4,91	1,345	2,42	1,00	0,133	0,413
20	0,37	1,58	2,95	26,52	10,79	5,05	1,382	2,58	1,01	0,125	0,391
20	0,38	2,05	3,46	27,42	11,96	5,32	1,962	3,08	1,03	0,110	0,334
20	0,39	4,75	6,24	30,86	19,08	6,19	3,242	5,85	1,10	0,063	0,188
38	0,70	2,09	4,74	23,13	8,21	5,07	2,154	4,04	1,95	0,148	0,483
38	0,70	3,20	5,86	24,79	9,96	5,42	2,647	5,16	1,96	0,119	0,380
38	0,70	5,23	7,90	26,70	12,81	5,89	3,285	7,20	1,97	0,089	0,273
60	1,12	1,23	5,50	19,30	5,94	4,77	1,786	4,38	3,15	0,204	0,719
60	1,14	2,20	6,54	20,86	6,91	4,97	2,157	5,40	3,20	0,174	0,593
60	1,18	5,33	9,88	23,39	9,42	5,61	3,202	8,70	3,37	0,119	0,387
60	1,20	6,97	11,60	24,84	10,53	5,76	3,404	10,40	3,43	0,103	0,330
60	1,23	10,47	15,26	26,25	12,33	6,11	3,988	14,03	3,56	0,081	0,254



**Rys. 3.** Schemat układu kaskadowego dla dwóch modułów.

Oznaczenia: Vwl – przepływ gazu wlotowego (nadawy), N – stężenie siarkowodoru w nadawie; VP1, VP2 – przepływy permeatu; VR1, VR2 – przepływy retentatu; R1, R2, P1 i P2 – stężenia H<sub>2</sub>S w retentatach i permeatach. Pogrubioną czcionką zaznaczono wartości niemierzone bezpośrednio

**Fig. 3.** Scheme of a cascade system for two modules. Designations: Vwl – inlet gas flow (N); N – concentration of hydrogen sulphide in feed; VP1, VP2 – permeate flows; VR1, VR2 – retentate flows; R1, R2, P1 and P2 – H<sub>2</sub>S concentrations in retentates and permeates. The values in bold are not measured directly

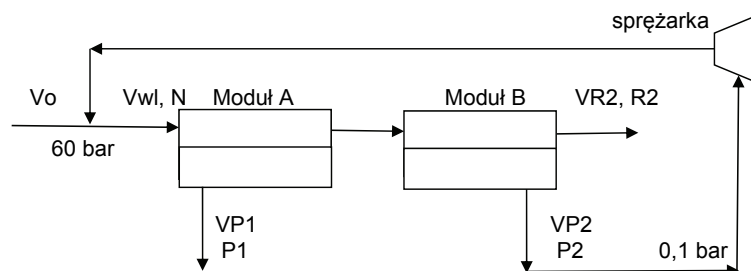
**Tabela 2.** Wyniki z badań bezpośrednich oraz obliczone na ich podstawie dane i wskaźniki opisujące proces membranowej separacji gazów w układzie kaskadowym

**Table 2.** Results from direct tests and calculated on their basis data and indicators describing the process of membrane separation of gases in a cascade system

Vwl	VP1	VR1	VP2	VR2	P1	P2	R1	R2	$\Theta_1$	$\Theta_2$
[l/min]					[%]				[-]	
4,51	1,09	3,42	0,40	0,69	17,45	38,1	4,69	5,5	0,242	0,367
5,70	1,10	4,60	0,41	0,66	18,10	39,2	5,30	6,0	0,193	0,368
8,49	1,13	7,36	0,42	0,71	19,83	41,5	5,94	7,0	0,133	0,372
11,18	1,18	10,0	0,44	0,75	21,75	45,6	6,16	7,5	0,106	0,373

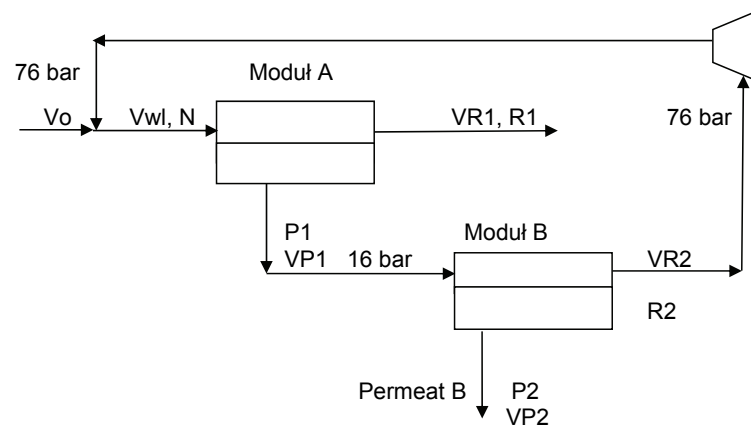
### Symulacje zawracania sprężonych strumieni produktowych

Celem uzyskania zwiększonego efektu separacji – dla obu analizowanych układów (szeregowego i kaskadowego) przeprowadzono symulację z powrotnym zawracaniem strumienia z drugiego stopnia separacji na wlot do instalacji. Zawrótzenie tych strumieni pozwala na uzyskanie zamiast trzech – dwóch strumieni produktowych o najbardziej zróżnicowanych stężeniach siarkowodoru. Jednocześnie założono dla ułatwienia obliczeń, że w symulacjach dobrane zostaną takie wartości przepływów, aby w zawracanych strumieniach stężenie



**Rys. 4.** Schemat dwumodułowej instalacji membranowej w układzie szeregowym z zawracaniem strumienia permeatu z modułu B. Oznaczenia: Vwl – przepływ gazu wlotowego (nadawy); N – stężenie siarkowodoru w nadawie (w gazie wlotowym); VR2 – przepływy retentatu; VP1, VP2 – przepływy permeatu; R2, P1 i P2 – stężenia H<sub>2</sub>S w retentacie i permeatach

**Fig. 4.** Scheme of the serial system for two modules membrane installation with the recycle of the permeate stream from module B. Symbols: Vwl – inlet gas flow (feed); N – concentration of hydrogen sulphide in the feed (in the inlet gas); VR2 – retentate flows; VP1, VP2 – permeate flows; R2, P1 and P2 – H<sub>2</sub>S concentrations in the retentate and permeates



**Rys. 5.** Schemat dwumodułowej instalacji membranowej z zawracaniem strumienia retentatu z modułu B w układzie kaskadowym. Oznaczenia: Vwl – przepływ gazu wlotowego (nadawy); N – stężenie siarkowodoru w nadawie; VP1, VP2 – przepływy permeatu; VR1, VR2 – przepływy retentatu; R1, R2, P1 i P2 – stężenia H<sub>2</sub>S w retentatach i permeatach

**Fig. 5.** Scheme of the cascade system for two modules membrane installation with the recycle of the retentate stream from module B. Symbols: Vwl – inlet gas flow (feed); N – concentration of hydrogen sulphide in the feed (in the inlet gas); VP1, VP2 – permeate flows; VR1, VR2 – retentate flows; R1, R2, P1 and P2 – H<sub>2</sub>S concentrations in the retentate and permeates

siarkowodoru było na poziomie jego stężenia w gazie wlotowym. Zastosowanie sprężarek nie zmienia warunków separacyjnych badanych eksperymentalnie układów przy zachowaniu odpowiedniej regulacji przepływu strumienia nadawy. W analizowanych układach zawracanymi strumieniami są: permeat z modułu B w przypadku układu szeregowego i retentat z modułu B w przypadku układu kaskadowego.

Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono schematy układu modułów z powrotnym zawracaniem strumieni drugiego stopnia separacji na wlot do instalacji.

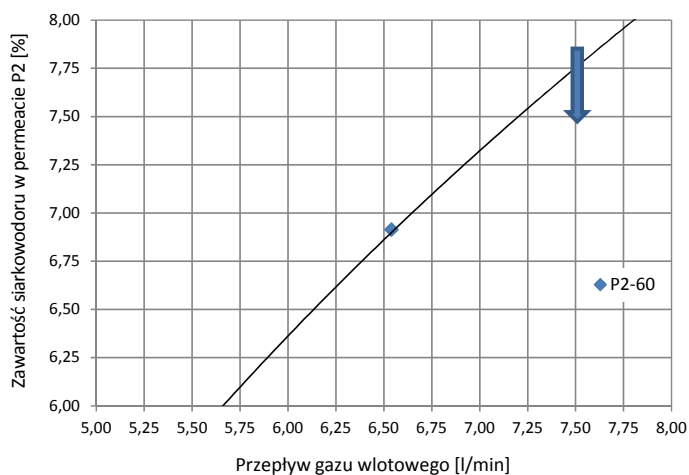
Aby w strumieniu zawracanym stężenie H<sub>2</sub>S odpowiadało wartości stężenia gazu wlotowego (nadawy), oszacowano odpowiadające im wielkości przepływów. Z tabeli 1 dla układu szeregowego (ciśnienie 60 bar) i tabeli 2 dla układu kaskadowego można w wyniku aproksymacji wyników oszacować, przy jakim przepływie odpowiednio w permeacie i w retentacie po module B uzyskujemy stężenie H<sub>2</sub>S równe 7,73%. Przykładowo, korzystając z danych w tabeli 1 (układ szeregowy), wykreślono zależności wartości stężenia permeatu (P2) od przepływu gazu wlotowego, co przedstawiono na rysunku 6.

Jak wynika z rysunku 6, przy przepływie około 7,6 l/min gazu wlotowego w permeacie P2 można uzyskać stężenie H<sub>2</sub>S na poziomie około 7,73%. Kolejne prowadzone w ten sposób analizy umożliwiają określenie dla strumieni produktowych: przepływów (VR2 i VP1) i stężenia H<sub>2</sub>S (R2 i P1) dla układu szeregowego (z zawracaniem strumienia VP2). Wartości te zostały następnie wykorzystane do obliczeń takich wskaźników efektywności jak stopień usunięcia H<sub>2</sub>S i straty metanu.

Na rysunku 7 przedstawiono przykładowe oszacowanie stężenia H<sub>2</sub>S w permeacie z modułu A.

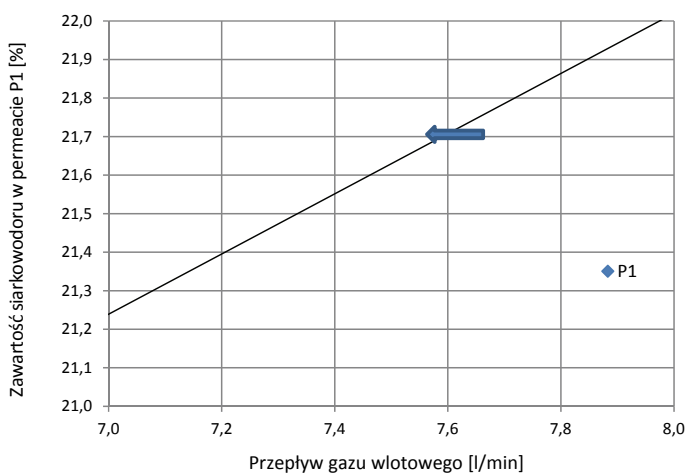
W układzie kaskadowym wymagana do zawrótzenia po sprężeniu do strumienia wlotowego zawartość siarkowodoru w retentacie R2 nie zawierała się w zakresie prowadzonych testów. Współczynnik podziału oszacowano poprzez aproksymację równaniem wielomianowym, ustalając odpowiadający mu przepływ gazu wlotowego. Kontynuując dalsze szacowania, uzyskujemy komplet wyników z obu układów (rys. 4 i 5), które zamieszczono w tabeli 3.

Wyniki te mogą być podstawą oceny, który układ jest bardziej wydajny, biorąc pod uwagę konieczność sprężania części gazów oraz uwzględniając jedno- lub dwustopniowy układ bez sprężania. Wstępna ocena może polegać na przyjęciu celu, do jakiego dążymy: czy chcemy osiągnąć jak najniższe stężenie H<sub>2</sub>S w gazie wchodzącym do dalszej obróbki (odsarczania), czy chcemy usunąć jak najwięcej siarkowodoru, uzyskując



**Rys. 6.** Zależność stężenia H<sub>2</sub>S w permeacie P2 od przepływu gazu wlotowego na podstawie prowadzonych testów. Strzałka odpowiada wartości przepływu nadawy w układzie szeregowym pozwalającej na uzyskanie stężenia H<sub>2</sub>S w permeacie modułu B równego stężeniu H<sub>2</sub>S w nadawie

**Fig. 6.** Dependence of the H<sub>2</sub>S concentration in P2 permeate from inlet gas flow based on conducted tests. The arrow corresponds to the serial feed flow value, allowing to obtain H<sub>2</sub>S concentration in the B module permeate equal to the H<sub>2</sub>S concentration in the feed



**Rys. 7.** Zależność zawartości H<sub>2</sub>S w permeacie P1 od przepływu gazu wlotowego z zaznaczeniem oszacowanej wartości stężenia siarkowodoru (21,7%)

**Fig. 7.** Dependence of the H<sub>2</sub>S content in the P1 permeate from the inlet gas flow, with an indication of the estimated value of hydrogen sulfide concentration (21.7%)

jak najniższą stratę pozostałych składników gazu ziemnego (w rozważanym przypadku jest to metan).

W badanym układzie szeregowym (z zawracaniem strumienia VP2) produktami są strumienie retentatu B i permeatu A, zawierające odpowiednio 2,6% H<sub>2</sub>S i 21,7% H<sub>2</sub>S przy konieczności sprężania (VP2/Vw1 · 100) około 84% równoważnika gazu wlotowego. W układzie kaskadowym produktami są strumienie retentatu A i permeatu B, zawierające odpowiednio 6,1% i 47,9% H<sub>2</sub>S przy konieczności sprężania około 6,7% równoważnika gazu wlotowego.

Obliczono wskaźniki usunięcia H<sub>2</sub>S z gazu wlotowego oraz straty metanu według następujących zależności:

Usunięcie H<sub>2</sub>S z gazu wlotowego jest równe stosunkowi przepływu siarkowodoru w strumieniu permeatu opuszczającego układ membranowy do przepływu siarkowodoru w nadawie zasilającej układ. Dla układu szeregowego stopień usunięcia H<sub>2</sub>S (SUszereg) wyrażony jest wzorem:

$$SUszereg = P1 \cdot VP1 / (Vw1 - VP2) / N \cdot 100\% \quad (11)$$

i analogiczne zależności dla układu kaskadowego i modułu A:

$$SUKaskada = P2 \cdot VP2 / (Vw1 - VR2) / N \cdot 100\% \quad (12)$$

$$SUmodu\text{ł}A = VP1 \cdot P1 / Vw1 / N \cdot 100\% \quad (13)$$

Straty metanu (SM) obliczane są podobnie:

$$SMszereg = (100 - P1) \cdot VP1 / (100 - N) / (Vw1 - VP2) \cdot 100\% \quad (14)$$

$$SMkaskada = (100 - P2) \cdot VP2 / (100 - N) / (Vw1 - VP2) \cdot 100\% \quad (15)$$

$$SMmodu\text{ł}A = (100 - P1) \cdot VP1 / (100 - N) / Vw1 \cdot 100\% \quad (16)$$

Usunięcie H<sub>2</sub>S z gazu wlotowego oraz straty metanu dla badanych przypadków przedstawiono na rysunku 8.

Stosunek stopnia usunięcia H<sub>2</sub>S do strat CH<sub>4</sub> wynosi 3,3 w przypadku układu szeregowego i modułu A oraz 11 w przypadku układu kaskadowego. Należy jednak pamiętać, że rozważane powyżej wyniki układów dwustopniowych z zawracaniem strumienia dotyczą przebadanych eksperymentalnie dwóch modułów, z których moduł B odznaczał się mniejszą selektywnością w stosunku do modułu A.

**Tabela 3.** Wartości stężeń i przepływów dla układu szeregowego i kaskadowego z zawracaniem wybranych strumieni do strumienia nadawy

**Table 3.** Values of concentrations and flows for the serial and cascade systems with the return of selected streams to the feed stream

Układ	Vw1	VP1	VR1	VP2	VR2	P1	R1	P2	R2
	[l/min]					[%]			
Szereg	7,60	1,150	6,455	3,279	3,176	21,70	5,24	7,73	2,60
Kaskada	11,22	1,182	10,040	0,413	0,770	21,77	6,07	47,9	7,73

Podsumowanie

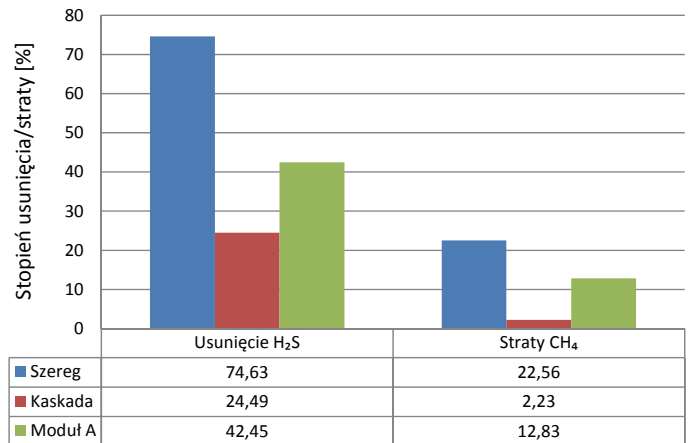
Wyniki testów separacji membranowej mieszanek CH<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>S na pojedynczym module prowadzonych przez autora (Janocha i Wojtowicz, 2018) oraz doniesienia literaturowe wykazały możliwość uzyskania znaczących zmian w składach strumieni produktowych w prowadzonym procesie. Realne możliwości zastosowania technologii odsiarczania gazu ziemnego na membranach mogą opierać się na założeniu, że jest to wstępny etap przed procesem dokładnego doczyszczenia innymi metodami (instalacje aminowe). Taki dwuetapowy (hybrydowy) proces odsiarczania gazu jest możliwy technicznie i uzasadniony ekonomicznie (Bhide et al., 1998), przy czym należy dążyć do jak najwyższego efektu separacyjnego.

W niniejszym artykule przedstawiono testy dla układów z dwoma modułami membranowymi (w układzie szeregowym i kaskadowym) z użyciem gazu wlotowego zawierającego 7,73% H<sub>2</sub>S. Stwierdzono, że moduły różnią się przepuszczalnością i selektywnością, co ma pewien wpływ na ocenę porównawczą analizowanych układów. Przedstawiono równania bilansowe charakteryzujące poszczególne układy modułowe. Obliczono i zbilansowano stężenia i przepływy strumieni pośrednich oraz produktowych w zależności od przepływu i współczynnika podziału. W celu dokonania porównań efektów separacyjnych układu szeregowego i kaskadowego wykonano symulację z powrotnym zawracaniem jednego ze strumieni produktowych (o stężeniu H<sub>2</sub>S jak w gazie wlotowym).

W badanym układzie szeregowym (z zawracaniem strumienia VP2) produktami są strumienie retentatu B i permeatu A, zawierające odpowiednio 2,6% H<sub>2</sub>S i 21,7% H<sub>2</sub>S, przy konieczności sprężania około 84% równoważnika gazu wlotowego. W układzie kaskadowym produktami są strumienie retentatu A i permeatu B, zawierające odpowiednio 6,1% i 47,9% H<sub>2</sub>S, przy konieczności sprężania około 6,7% równoważnika gazu wlotowego. W układzie z modułem A produktami są strumienie retentatu A i permeatu A, zawierające odpowiednio 5,24% i 21,7% siarkowodoru.

W układzie jednomodułowym uzyskano 42,5% usunięcia H<sub>2</sub>S z gazu, w układzie szeregowym w nadawie – blisko 75%, a w kaskadowym 22,56%. Straty metanu ze strumienia wlotowego wynoszą dla modułu A 12,83%, w układzie szeregowym 22,56%, a najniższe są dla układu kaskadowego – 2,23%.

Z dokonanych porównań analizowanych układów dwumodułowych i jednomodułowego wynika, że lepszy stopień usunięcia H<sub>2</sub>S występuje w układzie szeregowym, ale odzysk metanu jest znacznie wyższy w układzie kaskadowym. Wypracowana metoda symulacji i prognoz na podstawie testów eksperymentalnych umożliwi uzyskanie danych niezbędnych do praktycznego zastosowania technologii membranowej – w tym w hybrydowych procesach odsiarczania gazu ziemnego.



Rys. 8. Porównanie stopnia usunięcia H<sub>2</sub>S i straty CH<sub>4</sub> dla układów: szeregowego, kaskadowego i modułu A jako I stopnia z układu szeregowego

Fig. 8. Comparison of the H<sub>2</sub>S removal rate and CH<sub>4</sub> loss for serial, cascade and module A systems

Artykuł powstał na podstawie pracy badawczej pt.: *Badania rozdziału membranowego składników gazu o wysokiej zawartości siarkowodoru* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW, nr zlecenia 04/KE/18, KE-4101-0004/18.

Literatura

Ahmad F., Lau K.K., Lock S.S.M., Rafiq S., Khan A.U., 2015. Hollow fiber membrane model for gas separation: Process simulation, experimental validation and module characteristics study. *Journal of Industrial and Engineering*, 21: 1246–1257. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.05.041.

Alcheikhhamdon Y., Hoorfar M., 2017. Natural gas purification from acid gases using membranes. *Chemical Engineering and Processing. Process Intensification*, 120: 105–113.

Alkatheri M., Grandas R., Betancourt-Torcat A., Almansoori A., 2017. Process Design and Techno-Economic Analysis for Ultra Sour Natural Gas Sweetening Using Membranes/Amines Hybrid Systems. The 2017 Petroleum Institute R&D Conference and Exhibition, Abu Dhabi, United Arab Emirates. <<https://www.researchgate.net/publication/326572288>> (dostęp: 05.11.2018).

Askari M., Chua M.L., Chung T.S., 2014. Permeability, solubility, diffusivity and PALS data of cross-linkable 6FDA-based copolyimides. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(6): 2449–2460.

Babu V.P., Kraftschik B.E., Koros W.J., 2018. Crosslinkable TEGMC asymmetric hollow fiber membranes for aggressive sour gas separations. *Journal of Membrane Science*, 558: 94–105. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.04.028.

Baker R.W., 2002. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41: 1393–1411.

Bernardo P., Drioli E., Golemme G., 2009. Membrane Gas Separation: A review/State of the Art. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48: 4638–4663.

Bhide B.D., Stern S.A., 1993. Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. *Journal of Membrane Science*, 81: 209–223.

Bhide B.D., Voskericyan A., Stern S.A., 1998. Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas. *Journal of Membrane Science*, 140: 27–49.

Boschee P., 2014. Taking on the Technical Challenges of Sour Gas Processing Oil and Gas Facilities Senior Editor. <<https://www.spe.org/en/print-article/?art=51>> (dostęp: 05.11.2018).

- Chenar M.P., Savoji H., Soltanieh M., Matsuura T., Tabe-Mohammadi A., 2011. Removal of hydrogen sulfide from methane using commercial polyphenylene oxide and Cardo-type polyimide hollow fiber membranes. *Korean J. Chem. Eng.*, 28(3): 902–913.
- Cnop T., Dortmund D., Schott M., 2016. Continued development of gas separation membranes for highly sour service. Des Plaines: UOP LLC.
- Favvas E.P., Katsaros F.K., Papageorgiou S.K., Sapolidis A.A., Mitropoulos A.C., 2017. A review of the latest development of polyimide based membranes for CO<sub>2</sub> separations. *Reactive and Functional Polymers*, 120: 104–130.
- Gabrielli P., Gazzani M., Mazzotti M., 2017. On the optimal design of membrane-based gas separation processes. *Journal of Membrane Science*, 526: 118–130.
- George G., Bhorina N., AlHallaq S., Abdala A., Mittal V., 2016. Polymer membranes for acid gas removal from natural gas. *Separation and Purification Technology*, 158: 333–356.
- Hao J., Rice P.A., Stern S.A., 2002. Upgrading low-quality natural gas with H<sub>2</sub>S- and CO<sub>2</sub>-selective polymer membranes: Part I. Process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams. *Journal of Membrane Sci.*, 209(1): 177–206.
- Janocha A., Wojtowicz K., 2018. Studies reducing the H<sub>2</sub>S from natural gas of using polyimide membrane. *Nafta-Gaz*, 7: 511–517. DOI: 10.18668/NG.2018.07.04.
- Klass D.L., Landahl C.D., 2006. Gas sweetening by membrane permeation. US Patent 4561864, 1985.
- Kraftschik B., Koros W.J., Johnson J.R., 2013. Dense film polyimide membranes for aggressive sour gas feed separations. *Journal of Membrane Science*, 428(1): 608–619.
- Lock S.S.M., Lau K.K., Shariff A.M., 2015. Effect of recycle ratio on the cost of natural gas processing in countercurrent hollow fiber membrane system. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21: 542–551. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.03.017.
- Maameri A., 2013. Shah Gas Field: Defying the Environment. <[https://www.rigzone.com/news/oil\\_gas/a/125538/shah\\_gas\\_field\\_defying\\_the\\_environment/](https://www.rigzone.com/news/oil_gas/a/125538/shah_gas_field_defying_the_environment/)> (dostęp: 20.02.2019).
- Niknejad S.M.S., Savoji H., Pourafshari Chenar M., Soltanieh M., 2017. Separation of H<sub>2</sub>S from CH<sub>4</sub> by polymeric membranes at different H<sub>2</sub>S concentrations. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14(2): 375–384.
- Piskowska-Wasiak J., 2014. Uzdatnianie biogazu do parametrów gazu wysokometanowego. *Nafta-Gaz*, 2: 94–105.
- Scholes C.A., Stevens G.W., Kentish S.E., 2012. Membrane gas separation applications in natural gas processing. *Fuel*, 96: 15–28.
- Vaughan J.T., Koros W.J., 2014. Analysis of feed stream acid gas concentration effects on the transport properties and separation performance of polymeric membranes for natural gas sweetening: A comparison between a glassy and rubbery polymer. *Journal of Membrane Science*, 465(1): 107–116.
- White L.S., Blinks T.A., Kloczewski H.A., Wang I., 1995. Properties of a polyimide gas separation membrane in natural gas streams. *Journal of Membrane Science*, 103: 73–76.
- Wind J.D., Paul D.R., Koros W.J., 2004. Natural gas permeation in polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*, 228: 227–230.

### Akty prawne i normatywne

Polski Komitet Normalizacyjny, 2011. Gaz ziemny. Jakość gazu w sieci przesyłowej. PN-C-04752:2011.



Dr Andrzej JANOCHA

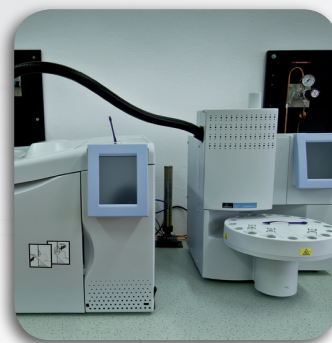
Adiunkt w Zakładzie Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [andrzej.janocha@inig.pl](mailto:andrzej.janocha@inig.pl)

### OFERTA

## ZAKŁAD TECHNOLOGII EKSPLOATACJI PŁYNÓW ZŁOŻOWYCH

Zakres działania:

- optymalizacja procesów wydobywania i przygotowania do transportu ropy i gazu;
- bioremediacja gruntów, odpadów wiertniczych i eksploatacyjnych zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi;
- rekultywacja terenów skażonych substancjami ropopochodnymi;
- opracowanie technologii oczyszczania ścieków eksploatacyjnych i wód złożowych z zanieczyszczeń ropopochodnych;
- badania i dobór inhibitorów parafinowo-hydratowych oraz deemulgatorów stosowanych w procesach eksploatacji złóż węglowodorów;
- monitorowanie zmian zawartości związków siarki w podziemnych magazynach gazu i opracowanie koncepcji działań zapobiegających powstawaniu siarkowodoru w złożu;
- monitorowanie jakości gazu w sieciach przesyłowych;
- wykonywanie kart katalogowych oraz opracowywanie opinii bezpieczeństwa użytkowania środków chemicznych stosowanych podczas zabiegów intensyfikacyjnych i eksploatacyjnych w warunkach otworowych;
- analizy płynów złożowych, zanieczyszczeń gleby i ścieków, odpadów wiertniczych i eksploatacyjnych.



**Kierownik:** prof. dr hab. inż. Teresa Steliga  
**Adres:** ul. Armii Krajowej 3, 38-400 Krosno  
**Telefon:** 13 436 60 29, 13 436 89 41 w. 5222  
**Faks:** 13 436 79 71  
**E-mail:** [teresa.steliga@inig.pl](mailto:teresa.steliga@inig.pl)

