

# Metody usuwania siarkowodoru i ditlenku węgla z gazu ziemnego i łupkowego

Mateusz KORPYŚ, Janusz WÓJCIK\* – Katedra Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego, Politechnika Śląska, Gliwice; Piotr Maria SYNOWIEC – Katedra Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego, Politechnika Śląska, Gliwice, Instytut Nawozów Sztucznych O. IChN Gliwice

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 3, 211–215

Gaz ziemny, to obok węgla i ropy naftowej najważniejszy surowiec energochemiczny. Światowe udokumentowane zasoby gazu ziemnego lokują go na drugiej pozycji za złożami węgla, przed ropą naftową. Największe konwencjonalne zasoby gazu ziemnego znajdują się zwykle w państwach dysponujących dużymi zasobami ropy naftowej. Duże udokumentowane zasoby gazu są w Rosji, USA, krajach Bliskiego Wschodu, Wenezueli oraz Nigerii. Kraje o największym wydobyciu tego surowca, to USA i Rosja, a w Europie – Norwegia oraz Holandia. Według danych udostępnianych przez EIA [1], światowa konsumpcja gazu wynosiła w 2011 r. 3,36 bln m<sup>3</sup>; w Europie w tym okresie zużyto 0,54 bln m<sup>3</sup>. Według danych zawartych w rocznym raporcie przygotowanym przez PGNiG [2], w Polsce w 2012 r. zużyto 14,9 mld m<sup>3</sup>, z czego 4,3 mld m<sup>3</sup> pochodziło z wydobycia krajowego. 2,3 mld m<sup>3</sup> gazu zostało wykorzystane przez zakłady azotowe; 1,5 mld m<sup>3</sup> przez elektrownie i ciepłownie; 1,6 mld m<sup>3</sup> zużyto w sektorze handlu i usług; 3,9 mld m<sup>3</sup> wykorzystali indywidualni odbiorcy; 5,6 mld m<sup>3</sup> przypada na innych odbiorców przemysłowych.

Gaz ziemny składa się głównie z metanu oraz niewielkiej domieszki wyższych węglowodorów. Poza składnikami organicznymi, złożom gazu ziemnego towarzyszą gazy nieorganiczne. Najważniejsze składniki niewęglowodorowe, to azot, ditlenek węgla, siarkowodor oraz hel. Obecność helu, i ewentualnie innych gazów szlachetnych, jest niezmiernie pożądana ze względu na różnorodność zastosowań tego gazu oraz jego wysoką wartość rynkową.

Typowy skład gazu ziemnego przedstawiono w Tabelcy 1 [3].

Tabelca 1

Typowy skład gazu ziemnego

Związek	Udział molowy
<b>Węglowodory</b>	
Metan	0,75–0,99
Etan	0,01–0,15
Propan	0,01–0,10
<i>n</i> -Butan	0,00–0,02
Izobutan	0,00–0,01
<i>n</i> -Pentan	0,00–0,01
Izopentan	0,00–0,01
Heksan	0,00–0,01
Heptan oraz wyższe węglowodory	0,00–0,001
<b>Związki nieorganiczne</b>	
Azot	0,00–0,15
Ditlenek węgla	0,00–0,30
Siarkowodor	0,00–0,30
Hel	0,00–0,05

Skład gazu jest cechą charakterystyczną złoża, z którego jest pozyskiwany. Występują gazy o stosunkowo dużej zawartości ditlenku węgla, np. w stanie Wyoming w USA oraz gazy o podwyższonej zawartości helu (nawet powyżej 1 %obj.). Niektóre złoża, jak np. Be-

arberry w Kanadzie, wykorzystywane są tylko do produkcji siarki ze względu na dużą zawartość H<sub>2</sub>S (ok. 90 %obj.). Obecnie jedynym ekonomicznie opłacalnym źródłem helu są złoża gazu ziemnego o przeciętnej zawartości ok. 0,1%. Helonośne złoża w zdecydowanej większości znajdują się w USA, głównie w środkowych stanach i regionie Gór Skalistych. Ponadto opłacalne zasoby helu występują w Algierii, Rosji i Polsce [4].

Oprócz udokumentowanych konwencjonalnych złóż gazu ziemnego na świecie, istnieją ogromne pokłady metanu uwięzionego w klatratkach (hydraty metanu) zlokalizowane na dnie oceanów. Natomiast szczególnie ważne dla polskiej gospodarki są pokłady gazu łupkowego (ang. *shale gas*) oraz ewentualne odzyskanie metanu z kopalń węgla kamiennego (obecnie 80% wydobycia węgla pochodzi z pokładów metanowych). Gaz łupkowy powstaje w skałach łupkowych zawierających dużo substancji organicznych. Jego skład zbliżony jest do składu gazu ziemnego pochodzącego ze złóż konwencjonalnych. Zawiera metan (75–95%) i azot, a czasami również śladowe ilości etanu, propanu, helowców, tlenu oraz tlenu węgla. Gaz łupkowy nie zawiera szkodliwego siarkowodoru [5]. Uśredniony skład gazu łupkowego wydobywanego w USA przedstawiono w Tabelcy 2 [6].

Tabelca 2

Skład gazu łupkowego w USA

Związek	%obj.
<b>Węglowodory</b>	
Metan	94,3
Etan	2,7
Propan	0,6
Butan	0,2
Pentan	0,2
<b>Związki nieorganiczne</b>	
Azot	1,5
Ditlenek węgla	0,5

Zanim wydobyty gaz trafi do odbiorców, musi zostać poddany procesowi oczyszczania, aby spełniał wymagania norm. Rodzaj stosowanych metod oczyszczania zależy od składu wydobywanego gazu. Usuwanie związków siarki i ditlenku węgla, to jeden z najważniejszych etapów oczyszczania gazu ziemnego [3, 7–9]. Usunięcie siarkowodoru i ditlenku węgla jest konieczne ze względu na ich korozyjne oddziaływanie w obecności wody na stal, z jakiej wykonane są rurociągi. Ponadto H<sub>2</sub>S, to silnie toksyczny gaz o bardzo nieprzyjemnym zapachu zgniłych jaj. Odsiarczanie gazu jest konieczne ze względu na wymagania ochrony środowiska naturalnego; H<sub>2</sub>S jest czynnikiem sprzyjającym tworzeniu się stałych hydratów z węglowodorami, które mogą doprowadzić nawet do zacopowania rurociągu. Bardzo głębokie usunięcie siarki z gazu jest realizowane w zakładach chemicznych, wykorzystujących jako surowiec gaz ziemny do syntez chemicznych, ze względu na zatrucie katalizatorów przez związki siarki. Ditlenek węgla, podobnie jak azot, zwykle jest balastem w cza-

Autor do korespondencji:  
Dr hab. inż. Janusz WÓJCIK, e-mail: Janusz.Wojcik@polsl.pl

sie transportu gazu na długich dystansach. Na przykład gazociąg Jarmal-Europa ma długość blisko 4200 km, a przez Polskę w ciągu doby przepływa ok. 50 mln m<sup>3</sup> gazu. Oddzielenie od metanu składników niepalnych przyczynia się do znacznych oszczędności w przypadku transportu surowca na długich odcinkach.

Podstawowe i najczęściej stosowane metody usuwania kwaśnych składników zaliczają się do procesów absorpcyjnych. W procesie absorpcji fizycznej, H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub> są fizycznie rozpuszczane w rozpuszczalniku, w tym przypadku nie zachodzi reakcja chemiczna. Do najczęściej stosowanych procesów absorpcyjnych usuwających jednocześnie H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub> należą:

- Proces Purisol opracowany przez firmę Lurgi AG, obecnie część korporacji Air Liquide [10]. W procesie tym jako rozpuszczalnik wykorzystuje się N-Metylopirolidon (NMP). Jest to wysokowrząca ciecz, w której bardzo dobrze rozpuszcza się H<sub>2</sub>S; rozpuszczalność CO<sub>2</sub> jest prawie 9 razy mniejsza od siarkowodoru. Ze względu na znaczne różnice rozpuszczalności, proces ten może być wykorzystany do selektywnego usunięcia H<sub>2</sub>S w obecności CO<sub>2</sub>. Gaz opuszczający absorber zawiera, poniżej 0,1% CO<sub>2</sub> oraz kilka ppm H<sub>2</sub>S
- Proces Selexol opracowany przez Allied Chemical Corporation; obecnie licencja jest udzielana przez firmę UOP LLC [11]. Początkowo był opracowany do usuwania CO<sub>2</sub> w zakładach produkujących amoniak, jednak bardzo szybko znalazł zastosowanie w instalacjach oczyszczających gaz ziemny. Obecnie jest to jedna z najpopularniejszych na świecie metod usuwania H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub> z gazu ziemnego. Jeśli instalacja oczyszczania gazu znajduje się w pobliżu pola naftowego, otrzymany stosunkowo czysty strumień ditlenku węgla może być wprowadzony do szybu naftowego w celu stymulowania wydobywania ropy naftowej. Jako rozpuszczalnik wykorzystywany jest dimetylowy eter polietylenoglikolu. Proces ten zapewnia bardzo dobre oczyszczenie gazu z CO<sub>2</sub> w przypadku gazów niezawierających siarkowodoru
- Proces Sepasolv MPE opracowany przez firmę BASF; obecnie nie jest licencjonowany. Jako rozpuszczalnik wykorzystywana jest mieszanina glikolu polietylenowego i eterów metyloizopropylowych o średniej masie molowej ok. 316. Proces ten jest podobny do procesu Selexol, zarówno jeśli chodzi o właściwości rozpuszczalnika jak i sposób prowadzenia procesu
- Proces firmy Fluor wykorzystujący jako rozpuszczalnik węglan propylenu. Jest to zwykle pierwszy stopień oczyszczania gazów bogatych w CO<sub>2</sub>. Desorpcję można prowadzić wykorzystując jedynie obniżenie ciśnienia, bez konieczności podgrzewania roztworu. Technologia ta znajduje zastosowanie w przypadku gazów zawierających nawet do 50 %obj. CO<sub>2</sub>, po opuszczeniu absorbera oczyszczany gaz zawiera jeszcze ok. 1–2 %obj. CO<sub>2</sub>
- Proces Rectisol początkowo opracowany przez firmę Lurgi a następnie rozwijany wspólnie z firmą Linde. W procesie tym jako rozpuszczalnik wykorzystuje się metanol. Proces prowadzony jest w temp. od -10 do -30°C. Pomimo tak niskiej temperatury, lepkość metanolu nie jest zbyt wysoka co nie utrudnia procesu rozpuszczania H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub>. Po oczyszczeniu gaz zawiera ok. 0,1 ppm H<sub>2</sub>S i kilka ppm CO<sub>2</sub>. Absorpcja może być prowadzona w jednej kolumnie wówczas H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub> absorbowane są równocześnie lub w dwóch kolumnach; wtedy możliwa jest selektywna absorpcja zanieczyszczeń.

Procesowi absorpcji fizycznej nie poddaje się gazów zawierających wyższe węglowodory, ze względu na ich stosunkowo dużą rozpuszczalność w stosowanych absorbentach. Najczęściej otrzymany w wyniku desorpcji gaz, bogaty w siarkowodor, kierowany jest do instalacji Clausa w celu wydzielenia siarki elementarnej.

Poza procesami absorpcji fizycznej, do oczyszczania gazu od lat 30. XX w. szeroko wykorzystywana jest absorpcja chemiczna z wykorzystaniem, jako rozpuszczalników, hydroksyamin. Najczęściej stosowane są wodne roztwory etanoloaminy (MEA), dietanoloaminy (DEA), diizopropylaminy (DIPA), diglikoloaminy (DGA) oraz N-metylodietanoloaminy (MDEA). Absorpcja chemiczna, ze względu na niższe nakłady inwestycyjne, znajduje zastosowanie zwłaszcza w przypadku mniejszych strumieni oczyszczanego gazu.

W przypadku gazów o zawartości ditlenku węgla powyżej 10 %obj., jako rozpuszczalnik w procesie absorpcji zwykle stosowany jest roztwór 25–35% roztwór węglanu potasu, zwykle dodatkowo aktywowany różnymi substancjami.

Można też wyróżnić procesy, w których mamy do czynienia zarówno z absorpcją fizyczną jak i chemiczną. W procesie Sulfinol [12] do absorpcji H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, COS oraz merkaptanów wykorzystuje się mieszaninę sulfolanu, DIPA lub MDEA oraz wody. Skład roztworu absorbującego zanieczyszczenia zależy od ich rodzaju i stężenia w gazie oczyszczanym. Proces ten jest szeroko stosowany, zwłaszcza w USA i Kanadzie. Obecnie coraz chętniej jest stosowany do oczyszczania gazów o dużej zawartości zanieczyszczeń związkami takimi jak H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, COS oraz merkaptany. Inne procesy zaliczające się do tej kategorii, to np. Selefining, Flexsorb PS oraz Amisol.

W przypadku małych strumieni gazu o niskiej zawartości siarkowodoru, zastosowanie znajdują procesy utleniania w roztworze. W tej kategorii metod oczyszczania można wyróżnić następujące etapy:

- Absorpcja H<sub>2</sub>S w zasadowym roztworze
- Utlenienie jonów rozpuszczonego H<sub>2</sub>S do siarki elementarnej z jednoczesną redukcją nośnika tlenu lub mikroorganizmów
- Ponowne utlenienie aktywnych składników tlenem z powietrza, w niektórych procesach z wykorzystaniem bakterii
- Wydzielenie siarki elementarnej w procesie filtracji, odwirowania, flotacji lub sedymentacji. Czasem zachodzi konieczność dalszego oczyszczania produktu.

Przykłady procesów w tej grupie, to np. procesy Unisulf oraz Hiperion.

Proces Unisulf wykorzystuje związki wanadu do utlenienia zaabsorbowanego H<sub>2</sub>S. Do ich ponownego utlenienia wykorzystuje się organiczne nośniki tlenu. W procesie Hiperion do utlenienia wykorzystywane są np. chelaty; w tym przypadku możliwe jest uniknięcie negatywnego wpływu związków wanadu na środowisko.

Procesy adsorpcyjne znajdują zastosowanie zwłaszcza w przypadku, kiedy gaz zawiera niewielkie ilości zanieczyszczeń. Adsorpcję wykorzystuje się również do głębokiego oczyszczenia gazu z wody oraz tlenu węgla przed jego skropleniem. Jako adsorbenty wykorzystywane są zeolity, sita molekularne oraz węgiel aktywny.

W ostatnich latach coraz częściej, na wszystkich etapach oczyszczania, zastosowanie znajdują procesy membranowe. Wykorzystywane są chętnie do usuwania azotu, ditlenku węgla w instalacjach na platformach wiertniczych oraz wyższych węglowodorów. Jednym z ważniejszych zastosowań membran jest ich wykorzystanie do oczyszczania gazu kierowanego do turbin gazowych [13].

Procesy kriogeniczne są stosowane we wszystkich przypadkach wydzielenia helu. Destylacja skroplonego gazu umożliwia dokładny rozdział gazu na poszczególne frakcje. Wadą tej metody jest przede wszystkim wysoki koszt prowadzenia procesu. Jeden z ciekawszych i ekonomiczniej korzystnych sposobów prowadzenia separacji kriogenicznej zaproponowała firma ExxonMobil Upstream Research Company [14]. W metodzie tej, w jednym stopniu usuwa się jednocześnie H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub> poprzez kontrolowanie krzepnięcia i topnienia CO<sub>2</sub>.

Wybór metody oczyszczania gazu ziemnego z ditlenku węgla i siarkowodoru, to trudne i złożone zadanie wymagające rozważenia wielu zagadnień [15]. Najważniejsze problemy do uwzględnienia przy wyborze technologii oczyszczania, to natężenie przepływu gazu, jego skład, ciśnienie i temperatura, zamierzony stopień czystości gazu, jego przeznaczenie oraz selektywność wydzielenia zanieczyszczeń. Nie można też uniknąć kwestii finansowych związanych z budową nowej instalacji lub próbą zaadaptowania już istniejących rozwiązań oraz kosztów li-

cencji. W przypadku dużych instalacji zwykle konieczne jest stosowanie procesów absorpcyjnych; jeśli zachodzi konieczność selektywnego wydzielenia  $H_2S$  absorpcja fizyczna jest szeroko stosowana. Natomiast, jeśli oczyszczany gaz zawiera duże ilości siarkowodoru i ditlenku węgla, absorpcja chemiczna z wykorzystaniem węglanów lub amin stosunkowo korzystnie ekonomicznie spełnia to zadanie. Należy przy tym pamiętać, że węglany nie mogą być używane do oczyszczania gazów z  $H_2S$ , jeśli nie zawierają także  $CO_2$ , ponieważ ditlenek węgla jest wykorzystywany do ich regeneracji. Zastosowanie amin zwykle pozwala osiągnąć satysfakcjonujący stopień oczyszczenia przy stosunkowo niskiej cenie. Poza wspomnianymi kryteriami, na wybór technologii oczyszczania, wpływ mają wymagania zleceńodawcy, normy ochrony środowiska na danym obszarze oraz doświadczenie projektantów i konstruktorów instalacji.

## Literatura

1. <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm?tid=3&pid=26&id=2> 30.01.2014.
2. Raport roczny PGNiG 2012.
3. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH 2001.
4. <http://www.odolanow.pgnig.pl/odolanow/produkty/ghe> 30.01.2014.
5. <http://www.lupkipolskie.pl/strefa-wiedzy/rodzaje-gazu-i-jego-wykorzystanie#2> 30.01.2014.
6. Darin L., Bowles G., Bowles E.B.: *Shale gas measurement and associated issues*. Pipeline & Gas Journal 2011, **238**, 7.
7. Praca zbiorowa pod redakcją, Taniowski M.: *Technologia chemiczna – surowce*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej 2010.
8. Kohl A.L., Nielsen R.: *Gas Purification*. Gulf Professional Publishing 1997.
9. Molenda J.: *Gaz ziemny*. WNT 1996.
10. <http://www.engineering-solutions.airliquide.com/en/about-us-global-engineering-and-construction-solutions/technologies-air-liquide-lurgi-cryo-zimmer/acid-gas-cleaning-and-co2-recovery.html> 30.01.2014.
11. <http://www.uop.com/?document=uop-selexol-technology-for-acid-gas-removal&download=1> 30.01.2014.
12. <http://www.jacobs.com/products.aspx?id=6290> 30.01.2014.
13. Baker R.W., Lokhandwala K.: *Natural Gas Processing with Membranes: An Overview*. Industrial & Engineering Chemistry 2008, **47**, 7, 2109–2121.
14. Patent Nr 4923493, USA, *Method and apparatus for cryogenic separation of carbon dioxide and other acid gases from methane*.
15. Mokhatab S., Poe W.A.: *Handbook of natural gas transmission and processing*. Gulf Professional Publishing 2012.

Mgr inż. Mateusz KORPYŚ jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (2010). Obecnie doktorant w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego. Jest autorem 1. artykułu w prasie naukowo-technicznej i autorem lub współautorem 4. referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych. Mateusz Korpys jest stypendystą projektu „DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska” współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego  
e-mail: mateusz.korpys@polsl.pl, tel.: +48 32 237 29 92

\* Dr hab. inż. Janusz WÓJCIK prof. nzw. Pol. Śl. jest absolwentem Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej (1978). Odbył staż w BP PROSYNCEM. Doktorat na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej (1987). Habilitacja na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej (2011). Był stypendystą DAAD na Uniwersytecie Karlsruhe, pracował na etacie naukowym na University College London. Zainteresowania naukowe: inżynieria chemiczna, metody separacji, krystalizacja, sedymentacja, metody numeryczne. Jest autorem monografii, 48 artykułów w prasie naukowo-technicznej i autorem lub współautorem 53 prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych, 7. podręczników akademickich oraz 5. patentów.  
e-mail: Janusz.Wojcik@polsl.pl, tel.: +48 32 237 14 61

Prof. dr hab. inż. Piotr Maria SYNOWIEC jest absolwentem wydziału Mechaniczno-Energetycznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach (1979). Doktorat na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej (1986). Stopień doktora habilitowanego na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej (1999). Tytuł profesora nauk technicznych (2009). Był stypendystą Fundacji Alexandra von Humboldta na Politechnice Monachijskiej, pracował na etacie naukowym na University College of London. Jest członkiem European Federation of Chem. Eng. Working Party on Industrial Crystallization. Obecnie pełni obowiązki kierownika Katedry Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej oraz profesora wizytującego w Instytucie Nawozów Sztucznych O. IChN Gliwice. Specjalność zawodowa – inżynieria chemiczna. Swoje zainteresowania zawodowe koncentruje na zagadnieniach związanych z inżynierią chemiczną i projektowaniem technologicznym ze szczególnym uwzględnieniem procesu krystalizacji z roztworu. Jest autorem 115. publikacji i 2. monografii książkowych. W swoim dorobku zawodowym posiada szereg patentów i wdrożeń przemysłowych.  
e-mail: piotr.synowiec@polsl.pl, tel.: +48 32 237 27 04

## Methods for sweetening natural and shale gas

Mateusz KORPYŚ, Janusz WÓJCIK\* – Department of Chemical and Process Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice, Poland; Piotr Maria SYNOWIEC – Department of Chemical and Process Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice, Poland; Fertilizer Research Institute Branch IChN-Gliwice, Poland

Please cite as: CHEMIK 2014, **68**, 3, 211–215

Natural gas is the most important fossil fuel next to coal and oil. World proven natural gas reserves locate it in the second position after coal and before crude oil. The largest conventional natural gas sources are typically located in countries with large crude oil resources. Large proven gas reserves are in Russia, the USA, the Middle East, Venezuela and Nigeria. Countries with the largest mining this material are the U.S. and Russia, and in Europe, Norway and Netherlands. According to data provided by the EIA [1] world gas consumption in 2011 amounted to 3.36 trillion  $m^3$ , in Europe during this period were used 0.54 trillion  $m^3$ . According to data contained in the annual report prepared by PGNiG [2] in Poland in 2012 were used 14.9 billion  $m^3$  of which 4.3 billion  $m^3$  came from domestic production; 2.3 billion  $m^3$  of gas was used by nitrogen plants; 1.5 billion  $m^3$  by power plants

and heating plants; 1.6 billion  $m^3$  were used in the trade and services sector; 3.9 billion  $m^3$  used individual customers; 5.6 billion  $m^3$  falls on other industrial customers.

Natural gas consists mainly of methane and a small addition of higher hydrocarbons. In addition to the organic components of natural gas deposits accompany the inorganic gases. The most important non-hydrocarbon components are nitrogen, carbon dioxide, hydrogen sulfide, and helium. The presence of helium or other noble gases are extremely desirable because of the versatility of this gas and its high market value.

A typical gas composition is shown in Table 1 [3].

The gas composition is a characteristic for the bed from which it is derived. Gases with relatively high carbon dioxide content are located in Wyoming, USA. Some natural gases contain above 1% vol of helium. A few deposits such as in Canada Bearberry are used only for the production of sulfur due to the high content of  $H_2S$  (90% vol).

Corresponding author:  
Janusz WÓJCIK – (D.Sc.) Eng, e-mail: Janusz.Wojcik@polsl.pl;