

Andrzej Janocha

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Badania obniżania zawartości CO₂ w gazie ziemnym przy użyciu membrany poliimidowej

Na laboratoryjnej instalacji z modułową kapilarną membraną poliimidową (*hollow fiber*) przebadane zostały przepływy metanu, azotu, helu i dwutlenku węgla oraz trzy różne mieszanki gazowe, w zależności od ciśnienia. W artykule wykazano możliwość zastosowania membran poliimidowych do obniżania zawartości dwutlenku węgla w gazie ziemnym.

Słowa kluczowe: moduły membranowe, poliimidy, dwutlenek węgla, gaz ziemny.

Studies reducing the CO₂ content in natural gas using polyimide membrane

At a laboratory installation with a modular hollow fiber polyimide membrane were tested flows of methane, nitrogen, helium, carbon dioxide and three different gas mixtures, depending on the pressure. The article shows the possibility of using polyimide membranes to reduce carbon dioxide in natural gas.

Key words: membrane modules, polyimides, carbon dioxide, natural gas.

Wprowadzenie

Techniki membranowe mają szanse zastąpić lub uzupełnić niektóre stosowane dotychczas metody kriogeniczne lub sorpcyjne rozdzielania składników gazowych, w związku z zaletami konstrukcyjnymi, ekonomicznymi i brakiem uciążliwości dla środowiska. Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy podejmował już badania w tym zakresie w latach 80. XX wieku [5] i w okresie od 2013 do 2014 r. [4, 12]. Wykonano wówczas między innymi badania rozdzielania składników gazu ziemnego na membranie poliimidowej. Stwierdzono, że membrana ta posiada unikalną właściwość wyższej przepuszczalności dla azotu niż metanu. Oznacza to, że zawartość metanu w gazie po stronie wysokociśnieniowej będzie wyższa po kontakcie z membraną. Była to baza do dalszych badań w kierunku określenia własności membrany do rozdzielania innych balastowych (niepalnych) składników gazu ziemnego.

Możliwość zmian zawartości CO₂ w gazach, przy zastosowaniu technik membranowych, wykorzystywana jest w przemyśle chemicznym, gazownictwie, przy produkcji biogazu oraz do wydzielania CO₂ z gazów spalinowych, a także

wodoru z gazu syntezowego. W przemyśle naftowym zastosowanie membran wiąże się z możliwością korekty składu gazu dla potrzeb systemu gazowniczego lub lokalnego wykorzystania gazu [2, 3, 15].

Separacja membranowa składników gazowych prowadzona jest przede wszystkim przy użyciu membran nieporowatych. Mechanizmem opisującym transport substancji przez przegrody nieporowate jest dwuetapowy proces rozpuszczania i dyfuzji [3]. Gaz adsorbowany na powierzchni membrany następnie dyfunduje w poprzek przegrody i desorbuje po drugiej (niskociśnieniowej) stronie membrany jako permeat. Strumień wlotowy gazu (zwany nadawą) po kontakcie z membraną, zubożony o składniki przechodzące przez membranę, określany jest na wylocie jako retentat. Separacja dwóch lub kilku składników od siebie staje się możliwa dzięki temu, że w matrycy membrany poszczególne rodzaje gazów charakteryzują się różnymi współczynnikami rozpuszczania (sorpcji) oraz dyfuzji. Gęstość strumienia transportowanego gazu (permeatu) (N) poprzez membranę o grubości aktywnej (l), przy różnicy ciśnień Δp ,

jest opisywana równaniem wynikającym z praw Ficka i Henry'ego [9]:

$$N = P \Delta p / l \quad (1)$$

gdzie: P – jest przepuszczalnością membrany (współczynnik permeacji).

Powszechnie używaną jednostką przepuszczalności jest 1 barrer, który odpowiada $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{STP} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mm} \cdot \text{Hg}^{-1}$ [4].

Miara zdolności danej membrany do separacji mieszaniny dwóch składników A i B określana jest mianem „selektywności” (współczynnik selektywności) – definiowanej jako stosunek przepuszczalności obu składników:

$$\alpha_{A/B} = P_A / P_B \quad (2)$$

Na rzeczywisty rozdział składników mają też wpływ makroskopowe czynniki związane z konstrukcją modułów membranowych, takie jak czas kontaktu gazu po stronie wysokociśnieniowej z powierzchnią membrany. Strumień wpły-

wającego do modułu membranowego gazu (nadawy – F) zmniejsza się o strumień przechodzący przez membranę (permeatu – N). Stosunek objętości permeatu (N) do objętości nadawy (F) określany jest jako współczynnik podziału Θ (*Stage Cut*):

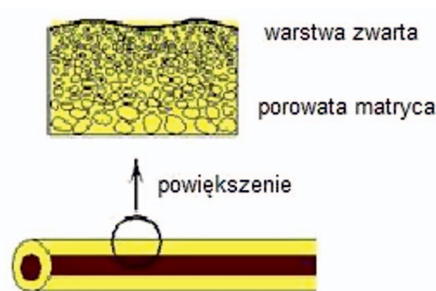
$$\Theta = N / F \quad (3)$$

Dobór membrany polega na zastosowaniu takiej, w której współczynnik separacji α wybranych składników gazu będzie możliwie wysoki, przy jednocześnie zadowalająco dużym strumieniu permeatu. Oczekiwany efekt rozdziału mieszaniny gazowej na dwa strumienie jest bardziej ekonomiczny, gdy osiąga się go przy niższym współczynniku podziału Θ .

Moduły zawierające nieporowate membrany stosowane do separacji gazów mogą posiadać różną konstrukcję. Wyróżnia się moduły membranowe ramowe, płytowe, spiralnie zwijane lub rurowe. W przemysłowych procesach rozdziału składników gazowych coraz częściej spotykane są moduły z membranami kapilarnymi typu *hollow fiber*.

Stanowisko badawcze

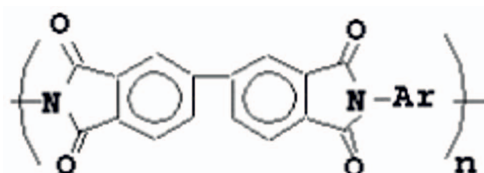
Badania obniżenia CO_2 w gazie ziemnym zostały przeprowadzone przy użyciu modułu zawierającego membranę kapilarną typu *hollow fiber* firmy UBE Industries (Japonia). Umieszczona w module membrana z poliimidu jest przykładem asymetrycznej membrany zwarto-porowatej, którą przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Przekrój przez membranę poliimidową firmy UBE badaną w ramach testów laboratoryjnych [8]

Membrany te charakteryzują się unikalną strukturą wynikającą z różnej długości łańcucha polimerowego ze zmienną porowatością w przekroju poprzecznym. Mają one istotne znaczenie praktyczne, będąc duromerami o szczególnie dużej odporności na działanie wysokich temperatur i o temperaturze przejścia w stan szklisty powyżej roboczej temperatury permeacji gazu. Zachowują dużą trwałość kształtu nawet przy długotrwałych obciążeniach w wysokich temperaturach; nie ulegają pęcznieniu. Niektóre poliimidy mają temperatury początku rozkładu powyżej 500°C [8, 13].

Zastosowany moduł z membraną poliimidową jest polimerem powstałym w wyniku polimeryzacji kondensacyjnej bis-bezwodnika kwasu difenylotetrakarboksylowego-*i*3,3',*i*4,4'-bisphenyltetracarboxylic acid dianhydride (BPDA) i diaminy aromatycznej. Skład chemiczny tego poliimidu ilustruje wzór strukturalny przedstawiony na rysunku 2.



Rys. 2. Wzór strukturalny meru łańcucha poliimidowego [8]

Polimery poliimidowe firmy UBE Industries cechują się wysoką jakością i trwałością, związaną z właściwościami wcześniej opisanych polimerów poliimidowych. Firma ta jednak nie ujawniła szczegółów dotyczących parametrów separacyjnych (informacji o powierzchni modułów, a także współczynnikach przepuszczalności dla poszczególnych gazów lub współczynnikach separacji). Zatem przy doborze membran z firmy UBE kierowano się danymi obliczeniowymi podanymi przez producenta oraz tolerancją na zanieczyszczenie gazu. Przykładowe wymagania (maksymalne stężenia składników, jakie mogą być w gazie wlotowym) dla membran firmy UBE są bardzo skromne, co przedstawiono w tabelicy 1.

Tablica 1. Maksymalne dopuszczalne stężenia składników w gazie (nadawie) dla membran poliimidowych firmy UBE [8]

Składnik	Maksymalna dopuszczalna zawartość
Para wodna	poniżej punktu nasycenia
Siarkowodór	3% (V/V)
Amoniak + aminy	100 ppm (V/V)
Metanol	5% (V/V)
Eter metylowy	5% (V/V)
Benzen	1% (V/V)
Toluen	2000 ppm (V/V)
C ₅₊ (węglowodory ciężkie)	poniżej punktu nasycenia

Jak wynika z tablicy 1, warunki wymagane przez producenta membran mogą być bez trudu spełnione dla większości gazów ziemnych przekazywanych do sieci gazowniczej w punktach zdawczo-odbiorczych w Polsce. Wrażliwość tych membran (UBE) na związki zawierające grupy amonowe nie powinna być przeszkodą do ich używania, nawet dla gazów, które uprzednio zostały poddane myciu aminowemu podczas odsiarczania.

Konfigurację stanowiska badawczego do separacji gazów, zawierającą moduł z membraną poliimidową, przedstawiono na zdjęciu (rysunek 3). Moduł membranowy stanowił główną część instalacji pomiarowej wyposażonej w filtrseparator,



Rys. 3. Zdjęcia laboratoryjnej instalacji do separacji gazów: 1 – filtrseparator, 2 – moduł membranowy

Badania separacji gazów na membranie poliimidowej

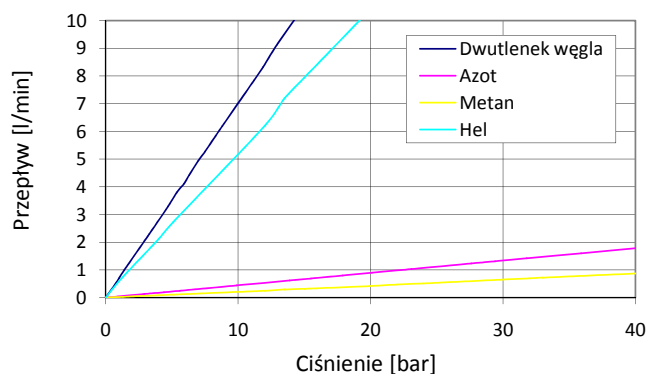
Materiał do badań na instalacji membranowej stanowiły gazy czyste (metan, azot, dwutlenek węgla i hel) oraz mieszanki gazu zawierające dwutlenek węgla. Do sporządzenia mieszanki I wykorzystano gaz ziemny z odwiertu I, a do mieszanki III – gaz ziemny z kopalni Rzeszów. Badania rozpoczęto od określenia wartości przepływów objętości permeatu od ciśnienia dla pojedynczych wybranych składników gazu ziemnego. Na rysunku 4 przedstawiono zależność przepływu czystych gazów przez moduł membranowy od ciśnienia nadawcy w temperaturze 22°C.

Górnym ograniczeniem wielkości ciśnienia w tych testach były parametry zakresu pomiarowego przepływomierza (do 12 l/min) oraz stabilności reduktora ciśnienia na butli powyżej 30 bar.

Pomiary przepływów prowadzono za pomocą przepływomierza D.5M.MIX M-12 l/min, natomiast pomiary w zakresie od 0 do 0,9 l/min sprawdzono przyrządem Alicat.

wymiennik ciepła, zawory regulujące przepływy strumieni i ciśnienia, termometry oraz przepływomierze. Gaz wprowadzany do modułu wpływał do przestrzeni pomiędzy membrany kapilarne. Wlot nadawy umiejscowiony był po stronie odbioru strumienia permeatu. Regulacja zaworem iglicowym wypływu retentatu pozwalała na uzyskiwanie różnych wartości współczynnika podziału (Θ), które wyliczane były dzięki jednoczesnym pomiarom przepływu permeatu i retentatu.

Szczelność instalacji badawczej sprawdzono dla ciśnienia 7 MPa. Całość wykonana została ze stali nierdzewnej.



Rys. 4. Zależność przepływu czystych gazów przez moduł membranowy od ciśnienia nadawcy w temperaturze 22°C

Na podstawie wyliczonych współczynników nachylenia krzywych przepływu gazów przez membranę poliimidową można wyliczyć idealne współczynniki selektywności dla poszczególnych par gazów, których wartości przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2. Obliczone idealne współczynniki selektywności badanej membrany poliimidowej

α_{N_2/CH_4}	2,06
α_{CO_2/CH_4}	32,40
α_{CO_2/N_2}	15,70
α_{He/CH_4}	24,80

Wartości idealnych współczynników selektywności dla gazów przedstawionych w tablicy 2 i membrany poliimidowej mieszczą się w zakresie danych publikowanych w literaturze [1, 6, 7, 9, 10, 11, 14].

Jak wynika z powyższych wartości i rysunku 4, membrana ta bardzo łatwo przepuszcza dwutlenek węgla i hel, które to „blokują” przechodzenie innych gazów. Słowo „blokują” nie jest precyzyjne, natomiast duża procentowa zawartość CO₂ w permeacie ma wpływ na stężenia pozostałych składników, zwłaszcza dla niskich wartości współczynnika podziału (Θ).

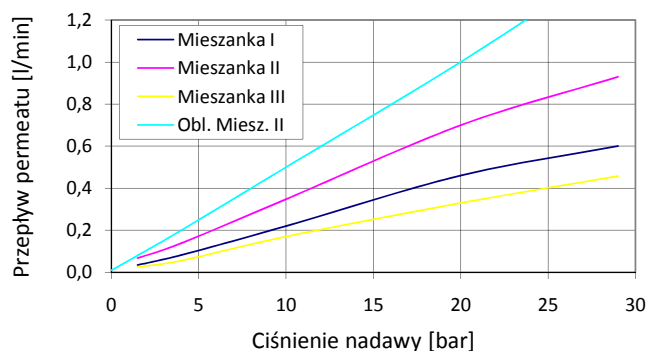
Każdy składnik gazu wlotowego w kontakcie z membraną wpływa na ogólną przepuszczalność i skład gazu za membraną. Im większa ilość tych składników, tym trudniej zaobserwować wpływ różnych zjawisk fizycznych na proces permeacji gazu. W tym celu przeprowadzono testy na mieszanekach kilkuskładnikowych (jako nadawy gazu wlotowego). Mieszanki przygotowano w butlach ciśnieniowych, a ich skład przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 3. Skład mieszanek gazowych

Gaz	Mieszanka I	Mieszanka II	Mieszanka III
	% (V/V)		
CO ₂	0,1308	3,3891	0,6735
N ₂	52,4603	27,2471	5,5540
CH ₄	46,3308	69,3632	93,5010
C ₂ H ₆	0,2824	0,0006	0,1540
C ₃ H ₈	0,0236		0,0559
C ₄ H ₁₀	0,0127		0,0616
C ₃ H ₁₂	0,0063		
C ₆ H ₁₄	0,0025		
He	0,7506		

Po zbadaniu przepuszczalności czystych gazów dla sporządzonych mieszanek wykonano pomiary zależności przepływów permeatów przez membranę od ciśnienia, co przedstawiono na rysunku 5. Pomiary prowadzono przy wysokim (około 20 l/min) natężeniu przepływu nadawy, aby w jak największym stopniu minimalizować wpływ zmiany stężeń w wysokociśnieniowym strumieniu gazu na przepływ permeatu.

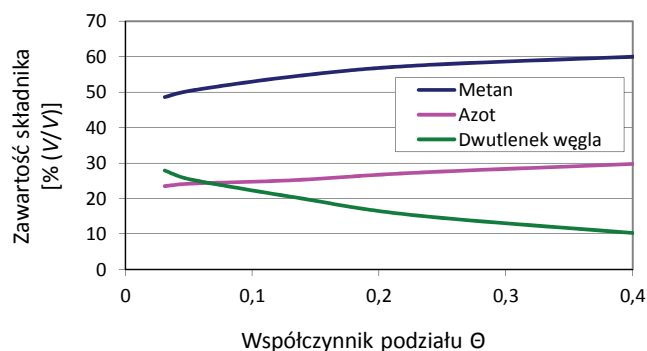
Jak wynika z porównania przebiegu zależności przepływu strumienia permeatów poszczególnych mieszanek, skład gazu w nadawie ma duży wpływ na wielkość strumienia permeatu.



Rys. 5. Zależność przepływu strumienia permeatu przez membranę mieszanek gazowych od ciśnienia (Obl. Miesz. II – obliczony teoretyczny przepływ mieszanki II z bilansu przepływów czystych składników)

Przepływ dla mieszanki II, oszacowany z bilansu składu i przepływu pojedynczych składników (Obl. Miesz. II), jest większy od rzeczywistego przepływu mieszanki II. Jest to związane z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi składników gazu w strukturze membrany oraz ze wspomnianym stosunkiem szybkości przepływu permeatu do szybkości przepływu nadawy w module membranowym. Wraz ze wzrostem ciśnienia rósł przepływ permeatu oraz wartość współczynnika podziału (Θ), który zwiększał się od bardzo małych wartości ($\ll 0,01$) do prawie 0,05 – w przypadku ciśnienia 30 bar dla mieszanki II. Wraz ze wzrostem czasu kontaktu gazu z membraną zmniejszało się stężenie CO₂ w retencji (zmniejsza się też nieznacznie zawartość azotu), więc niewątpliwie miało to znaczenie dla wartości przepływu całego strumienia permeatu w poszczególnych pomiarach dla wszystkich mieszanek (co ilustruje „spłaszczenie” się krzywych na rysunku 5). Efekt wpływu stosunku wielkości strumienia permeatu do strumienia nadawy widoczny jest też na przykładowym przebiegu składu permeatu (mieszanka II, ciśnienie nadawy 10 bar) zamieszczonym na rysunku 6.

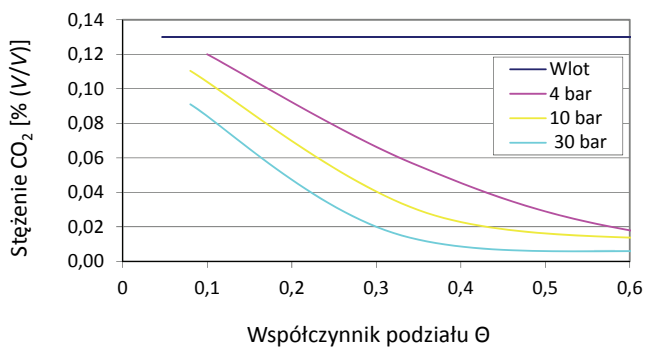
Rysunek 6 wskazuje, że dla niskich wartości współczynnika podziału ($\Theta < 0,05$) zawartość dwutlenku węgla w permeacie jest bardzo wysoka (>25%) w stosunku do jego



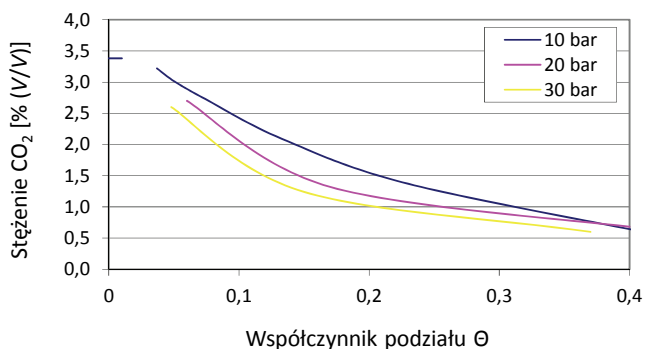
Rys. 6. Kształtowanie się składu gazu w permeacie w zależności od wartości współczynnika podziału (Θ) dla mieszanki II przy ciśnieniu 10 bar

zawartości w nadawie (3,39%), co przekłada się na ogólną wartość przepływu permeatu.

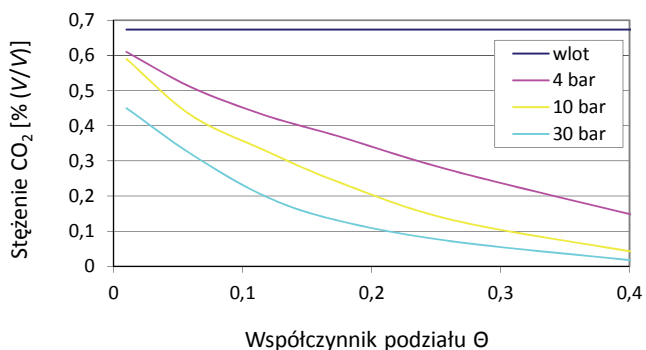
W dalszej części testów, zmieniając szybkość przepływu retentatu, prowadzono jego pomiary i pozyskiwano próbki do oznaczeń składu na chromatografie. Na rysunkach 7–9 przedstawiono dla poszczególnych mieszanek kształtowanie się zawartości dwutlenku węgla na wyjściu z wysokociśnieniowej części modułu (w retentacie).



Rys. 7. Zawartość dwutlenku węgla w retentacie mieszanki I



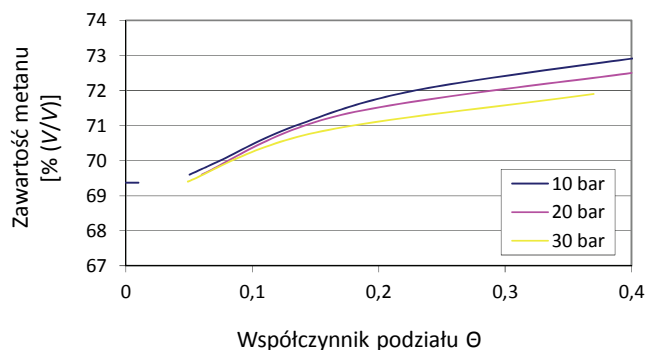
Rys. 8. Zawartość dwutlenku węgla w retentacie mieszanki II



Rys. 9. Zawartość dwutlenku węgla w retentacie mieszanki III

Jak wynika z rysunków 7–9, wraz ze wzrostem wartości współczynnika podziału (Θ) w głównym wysokociśnieniowym strumieniu gazu (retentacie) zmniejsza się zawartość CO_2 .

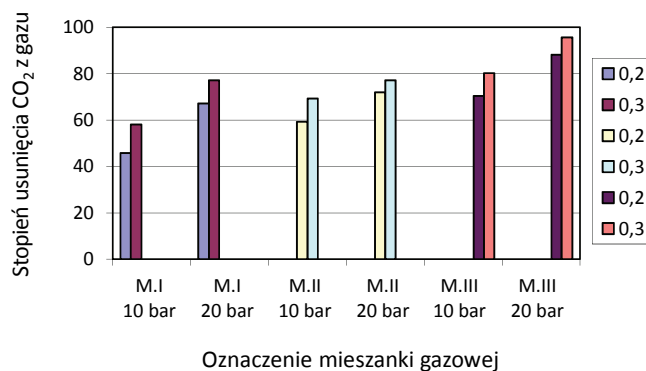
Zwiększeniu stopnia usunięcia dwutlenku węgla z gazu towarzyszy wzrost zawartości w retentacie metanu (rysunek 10), który znacznie wolniej przenika przez membranę.



Rys. 10. Zawartość metanu w retentacie mieszanki II w funkcji współczynnika podziału (Θ)

Podsumowując przeprowadzone badania, należy stwierdzić, że we wszystkich mieszanek nastąpił wzrost zawartości metanu w retentacie i obniżenie się koncentracji azotu i dwutlenku węgla. Na rysunku 11 zestawiono stopnie usunięcia CO_2 z gazu (w stosunku do stężeń wlotowych) w badanych mieszanek dla wartości współczynnika podziału 0,2 i 0,3, przy różnicy ciśnień 10 i 20 bar.

Jak wynika z rysunku 11, w prowadzonych badaniach uzyskano znaczny stopień obniżenia zawartości dwutlenku węgla, przy czym zróżnicowanie tego poziomu zależy od składu mieszanek wyjściowej. Najlepsze wyniki osiągnięto dla mieszanek III zawierającej na wlocie 0,674% CO_2 i zaledwie 5,5% azotu. Dla mieszanek I, gdzie zawartość dwutlenku węgla była najniższa (0,13%), a azotu najwyższa (52,5%) dla współczynnika podziału $\Theta = 0,2$ i $\Theta = 0,3$, stopień usunięcia CO_2 był najmniejszy, co mogło wynikać z konkurencyjności współczynnika sorpcji i współczynnika dyfuzji strumieni tych gazów w membranę oraz obecności helu, którego szybkość przenikania jest podobna do CO_2 . Przy dłuższym czasie kontaktu tej mieszaniny z membranę, czyli np. dla współczynnika podziału $\Theta = 0,5$, stopień usunięcia CO_2 sięga już 88,5% (dla 10 bar), co wynika z analizy rysunku 7.



Rys. 11. Poziom usunięcia CO_2 z głównego strumienia gazu (w stosunku do zawartości w nadawie) w mieszanek II, III, IV, dla współczynnika podziału $\Theta = 0,2$ i $\Theta = 0,3$ przy różnicy ciśnień 10 i 20 bar

Podsumowanie

W artykule opisano laboratoryjną instalację do badania modułowych poliimidowych membran kapilarnych (*hollow fibre*). W pracy przebadano przepływy permeatów w zależności od ciśnienia metanu, azotu, helu i dwutlenku węgla oraz trzy różne mieszanki gazowe, z których każda zawierała metan, azot i dwutlenek węgla. Dwutlenek węgla przenika przez membranę poliimidową kilkadziesiąt razy szybciej niż metan i azot. Wyznaczone idealne współczynniki rozdziálu CO_2/CH_4 i CO_2/N_2 wynoszą odpowiednio: 32,4 i 15,7. Wartość przepływu strumienia permeatu mieszanek gazowych jest

niższa od wyliczonej bilansowej wartości przepływu wynikającej ze składu gazu. Stężenie CO_2 w permeacie jest znacząco wyższe od jego stężenia w nadawie, szczególnie przy niskich wartościach współczynnika podziału (Θ). W prowadzonych badaniach uzyskano kilkadziesiątprocentowy stopień obniżenia zawartości dwutlenku węgla w gazie, przy czym zróżnicowanie tego poziomu zależy od składu mieszanki wyjściowej. W artykule wykazano możliwość zastosowania membrany poliimidowej do znacznego obniżenia zawartości dwutlenku węgla w gazie ziemnym.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2016, nr 3, s. 186–191, DOI: 10.18668/NG.2016.03.05

Artykuł przesłano do Redakcji 20.11.2015 r. Zatwierdzono do druku: 21.01.2016 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Określenie wpływu zawartości dwutlenku węgla w gazie na selektywność membrany poliimidowej* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia 0028/KE, nr archiwalny KE-4101-0028/15.

Literatura

- [1] Baker R. W.: *Future directions of membrane gas separation technology*. Industrial & Engineering Chemistry Research 2002, vol. 41, s. 1393–1411.
- [2] Baker R. W.: *Membrane technology and applications*. The McGraw-Hill, USA 2000, ISBN 0-07-135440, s. 301–353.
- [3] Holewa J., Szłek M.: *Ocena jakości gazów palnych*. Nafta-Gaz 2013, nr 6, s. 450–454.
- [4] Janocha A.: *Możliwości wzbogacania azotowanych gazów ziemnych w oparciu o modułowe instalacje membranowe*. Wiadomości Naftowe 2014, vol. 197, nr 9, s. 4–7.
- [5] Janocha A.: *Rozdział metanu i azotu na membranach poliimerych*. Nafta 1989, nr 4–5, s. 66–70.
- [6] Lin H., Van Wagner E., Raharjo R., Freeman B. D., Roman I.: *High-performance polymer membranes for natural gas sweetening*. Advances Materials 2006, vol. 18, s. 39–44.
- [7] Lokhandwada K. A., Pinnau I., He Zhenjie, Amo K. D., DaCosta A. R., Wijmans J. G., Baker R. W.: *Membrane separation of nitrogen gas: A case study from membrane synthesis to commercial deployment*. Journal of Membrane Science 2010, vol. 346, nr 2, s. 270–279.
- [8] Materiały informacyjne firmy UBE.
- [9] Matteucci S., Yampolskii Y., Freeman B. D., Pinnau I.: *Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers*. Journal Science of Membrane 2006, nr 47, s. 1–47.
- [10] Scholes C. A., Stevens G. W., Kentish S. E.: *Membrane gas separation applications in natural gas processing*. Fuel 2012, vol. 96, s. 15–28.
- [11] Stookey D. J.: *Gas Separation Membrane Applications in: Membrane Technology in the Chemical Industry*. [W:] Nunes S. P., Peinemann K.-V., Wiley-VCH Verlag GmbH 2001, s. 43–48.
- [12] Szwał M., Janocha A.: *Research on supported liquid membrane to adjust (reduce) the nitrogen content in natural gas*. Proceedings „The 6th Membrane Conference of Visegrad Countries”, Warszawa 15–19.09.2013, s. 252–255.
- [13] White L. S., Blinks T. A., Kloczewski H. A., Wang I.: *Properties of a polyimide gas separation membrane in natural gas streams*. Journal of Membrane Science 1995, vol. 103, s. 73–76.
- [14] Wind J. D., Paul D. R., Koros W. J.: *Natural gas permeation in polyimide membranes*. Journal of Membrane Science 2004, vol. 228, s. 227–230.
- [15] Wojtowicz R.: *Zagadnienia wymienności paliw gazowych, wymagania prawne odnośnie jakości gazów rozprwadzanych w Polsce oraz możliwe kierunki dywersyfikacji*. Nafta-Gaz 2012, nr 6, s. 359–367.



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