

ALTERNATIVNÍ ZPŮSOB SUŠENÍ UHLOVODÍKOVÝCH PLYNŮ

Olga Prokopová, Lukáš Polák, Karel Ciahotný

VŠCHT-Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

Absorpce vody do triethylenglykolu (TEG) je v současné době nejběžnější a nejrozšířenější způsob sušení zemního plynu. Od roku 1960 byla ve světě přijata řada patentů a provedeno mnoho studií (i v poloprovozním měřítku) navrhujičích adsorpční způsob sušení zemního plynu. Přestože adsorpční sušení má několik podstatných výhod oproti klasickému sušení triethylenglykolem, používání adsorpčních technologií je u nás i ve světě ve výrazně menšině. Důvody jsou technické, ekonomické i historické. To se však může v budoucnu změnit. Předkládaná práce mapuje a předkládá dostupné znalosti v problematice adsorpčního sušení uhlovodíkových plynů.

Došlo 29. 11. 2010, přijato 12. 1. 2011

1. Úvod

Obsah vody v zemním plynu musí být minimalizován z hlediska prevence koroze (potrubí, armatur), možného selhávání regulačních prvků při redukci tlaku, zvyšování objemu zemního plynu balastní příměsí, případně zamrzání kryogenních zařízení. Hlavním důvodem k odstraňování vody ze zemního plynu je však riziko tvorby hydrátů reakcí vody a uhlovodíků za vysokých tlaků. Tyto bílé krystalické látky mohou snižovat nebo zcela zablokovat průchodnost dopravního potrubí. V současné době nejpoužívanější technologie k odstraňování vody ze zemního plynu je adsorpční čištění zemního plynu triethylenglykolem (TEG). TEG je po dehydrataci plynu regenerován v destilačních kolonách. Nicméně životnost TEGu je po určitém množství cyklů absorpce - regenerace limitována a znehodnocený TEG musí být zlikvidován a nahrazen novým. Kontaminovaný TEG (oxidy železa, oleje, vysokomolekulární organické sloučeniny vznikající po překročení přípustné teploty regenerace) se musí likvidovat jako nebezpečný odpad.

Přestože porovnání absorpce a adsorpce z hlediska energetické náročnosti mluví ve prospěch absorpce [1], existují snahy využít pro sušení zemního plynu adsorpční technologie. Jedním z hlavních důvodů je vyhnout se kroku regenerace, popřípadě likvidace degradovaného TEGu jako nebezpečného odpadu.

Při adsorpci jsou molekuly vody zachyceny na povrchu pevné látky - adsorbentu. Nedochází zde k žádné chemické reakci a vazba molekul vody (případně i jiných molekul dalších sorbujících se látek) na povrch adsorbentu je čistě fyzikální povahy. Stupeň nasycení adsorbentu, tedy množství zachycené vody, je funkcí provozní teploty a tlaku. Stupeň nasycení roste s rostoucím tlakem a klesá s rostoucí teplotou. Ve srovnání se systémy používajícími kapalná sušidla má adsorpční dehydratace několik výhod. Jsou to především: dosažení nižších hodnot rosného bodu sušeného plynu, možnost dehydratovat menší množství zemního plynu za nižších nákladů a nízká citlivost sušící jednotky na mírné změny teploty, tlaku a průtokové rychlosti plynu. Adsorpční jednotky nemají žádné problémy s korozi zařízení [2].

V dnešní době existuje celá řada obecných řešení pro výpočet adsorpce na pevném loži (GPSA data book, Aspen Hysys). Pomocí nich lze přesně specifikovat všechny potřebné parametry pro konkrétní zadání, tj. typ adsorbentu, vliv složení sušeného plynu, životnost adsorbentu, způsob regenerace adsorbentu, dobu průrazu, tlakovou ztrátu adsorpčního lože, apod. Nicméně přesnost a spolehlivost výpočtu závisí na reálnosti vstupních dat, které je možné získat pouze z technologií již existujících.

2. Dostupný přehled adsorpčních sušících technologií od roku 1960 do současnosti

Ve všech níže uvedených pracích, kde autoři udávají hodnoty rosných bodů a obsahu vody v plynu a neudávají příslušný tlak, předpokládáme, že se hodnoty vztahují na aktuální tlak v aparatuře.

V roce 1960 V. I. Ermakov a spol. testovali novou technologii pro sušení zemního plynu adsorpční metodou. Jednalo se o aparaturu obsahující 2 periodicky pracující adsorbéry s regenerací adsorbentu pomocí části vysušeného zemního plynu bez jeho předchozího ohřevu. Jeden cyklus představoval adsorpci vodní páry na jednom adsorbéru a zároveň desorpci - tedy aktivaci adsorbentu na adsorbéru druhém. Největší pozornost v této práci byla věnována optimalizaci délky jednoho cyklu, na němž závisela účinnost a efektivnost metody. Například pokud se snížil průtok plynu z $50 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ na $30 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ při délce cyklu 3 minuty, mělo to za následek snížení obsahu vlhkosti ve vysušeném plynu z 6 ppm na 4 ppm. Zároveň se snížením průtoku plynu došlo i ke snížení optima pro délku cyklu. Například při průtoku $30 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ a délce cyklu 2 minuty (spočítané optimum) bylo dosaženo obsahu vody ve výstupním plynu pouze 2.5 ppm (rosný bod $-70 \text{ }^\circ\text{C}$). Všechny dosažené výsledky byly uváděny při dosažení stabilního střídání period. Tohoto vyrovnaného stavu bylo dosaženo nejméně za 2 dny pro dané podmínky. Technické informace uvedené v článku jsou zmíněny v souhrnné tabulce 1 [3].

Dynamické charakteristiky adsorpčního lože zeolitu NaA pro hluboké sušení plynů na rosný bod až $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ jsou uvedeny v práci Shiryaeva [4]. Podmínky adsorpce jsou uvedeny v disertační práci Shiryaeva z roku 1966.

Tabulka 1 Technické parametry provozních a poloprovozních sušících adsorpčních jednotek – I. část

| Vstupní konc. separované látky a druh čistěného plynu | Průtok plynu | Teplota adsorpce [°C] | Tlak Adsorpce [MPa] | Průměr Adsorbérů [mm] | Výška Lože adsorbérů [cm]; literatura |
|--|--|-----------------------|---|-----------------------|---------------------------------------|
| H ₂ O, 900 ppm, ZP | 50 m ³ /h (za normálních podmínek) | 14 | 0,304 | 77 | 26; [3] |
| H ₂ O, 80% vlhkost, vzduch | 1,5 dm ³ /h cm ² | 25 | zřejmě atmosférický 5 - 7,5 | 30 | 24; [8] |
| H ₂ O z vrtu ZP | 150 - 300 tis. m ³ /h | 10 - 30 | (na vstupu adsorbéru tlak vyšší o 0,03-1 MPa) | | [10] |
| H ₂ O, pyrolýzní plyn | 1060 dm ³ /h nebo 1230 dm ³ /h | 40 | 3,040 | 32 | 100; [5] |
| H ₂ O, 250-400 ppm, syntézní plyn (H ₂ +N ₂) | 93750 m ³ /h (za normálních podmínek) | 3 - 5 | 2,5 | | [14] |
| H ₂ O, 0,4 g/m ³ nebo 0,23 g/m ³ | 10 m ³ /h (20 °C, 0.1 MPa) | 25 - 55 | 20 | 46 | 23,5; [9] |
| H ₂ O, 17 g/m ³ , dusík | 485,5 dm ³ /h | labor. teplota | 1 | 25 | 4; [17] (21 g) |
| H ₂ O; 423 mg/m ³ CH ₃ OH; 671 mg/m ³ ZP | 383600 m ³ /h (za normálních podmínek) | 36,6 | 6,6 | 2600 | 613,5; [20] |
| H ₂ O, sirmé sloučeniny, ZP | 65 000 m ³ /h (za normálních podmínek) | | 6-7,5 | | [21] |
| H ₂ O, ropný plyn | 1,5 mil m ³ /24h | 25 - 30 | 4 | 2000 | 600; [7] |
| H ₂ O, 0,36-0,96 g/m ³ , ZP | 1950 - 1980 m ³ /h | | | | 2 × 150; [6] |

Adsorpční sušení bylo rovněž testováno pro částečné sušení pyrolýzního plynu před jeho nízkoteplotní separací. S použitím aluminu bylo dosaženo rosného bodu vody v plynu -40 °C, dosušení plynu pak bylo provedeno na zeolitech typu NaA. Toto dosušení proběhlo za podmínek uvedených v tabulce 1 a za cíl mělo dosáhnout rosného bodu -70 °C (což testovaná technologie splnila). Doba průrazu vlhkosti byla při daných podmínkách regenerace zeolitu 150 h. Práce ukazují časový průběh závislosti hodnoty rosného bodu plynu (v délce 190 h) pro 2 různé průtoky, viz tabulka 1. Dynamická aktivita zeolitů se za dobu 10 cyklů (adsorpce - regenerace) nezměnila, což poukazuje na vysokou adsorpční kapacitu tohoto adsorbentu pro vodu a plyn daného složení. Volba proplachového plynu pro regeneraci zeolitů závisela na technologii průmyslového procesu. Nejdříve byl použit dusík jako regenerační médium. Protože při technologickém procesu bylo výhodné využít tepla uhlovodíkové plynné směsi z methanové kolony, byl tento plyn o teplotě 190 °C použit pro regeneraci adsorbentu za stejných podmínek jako předtím dusík. Ukázalo se, že tento druhý způsob (zřejmě vzhledem k vyšší teplotě) je výhodnější, a že umožňuje při tomto způsobu regenerace adsorbentu vysušit až 150 m³

pyrolýzního plynu bez zvýšení teploty rosného bodu vody v plynu nad -70 °C [5].

V roce 1971 vyšel článek, ve kterém autoři testují 4 adsorbenty NaA (bez pojiva), NaA (s pojivem), oxid hlinitý A-2 a adsorbent s názvem sferal IT pro adsorpční sušení zemního plynu [6]. Podávají informace o stavu jednotlivých adsorbentů po určitém počtu sušících cyklů. Ukázalo se, že během prvních 10 cyklů (délka cyklu není uvedena, odhadem z grafu a daných informací zřejmě 1 den) se adsorpční kapacita pro vodu u Al₂O₃ a u NaA (bez pojiva) snížila o 20 % a u NaA (s pojivem) o 30 % vzhledem k počáteční kapacitě. V dalších cyklech v následujících 6 měsících nepřetržitého provozu adsorpční kapacita již zůstávala konstantní. Např. adsorpční kapacita pro NaA (bez pojiva) byla 17,5 % hm. Dosažené hodnoty rosného bodu vody v zemním plynu v prvních 10 cyklech byly -66 až -62 °C a v dalších cyklech pak -55 až -50 °C. Hodnoty rosných bodů vody v plynu platí jak pro zeolity tak pro Al₂O₃. Článek ukazuje závislosti adsorpčních kapacit adsorbentů na použité teplotě regenerace (v rozmezí 150 – 300 °C), délce trvání regenerace (4, 7 nebo 10 hodin) a druhu použitého plynu pro regeneraci (surový a vysušený).

Tabulka 1 Technické parametry provozních a poloprovozních sušících adsorpčních jednotek – II. část

| Adsorpční čas | Typ adsorbentu | Teplota a tlak regenerace | Průtok plynu při regeneraci | Literatura |
|--|--|---|---|------------|
| 107 min - čas průrazu 146 min rovnovážný | Silikagel 0,98 kg 75% silikagelu | Bez ohřevu, atmos. tlak | 10 m ³ /h | [3] |
| | KSM+25% tufu s obsahem klinopt. 30% | 250 °C | | [8] |
| | silikagel | 180 – 200 °C | 2 – 50 % z vysušeného ZP | [10] |
| 150 h | NaA | 1) 110 °C, N ₂ nebo 2) 190 °C, CH ₄ Dvoustupňově | 3000 dm ³ /h 0,6 MPa | [5] |
| 6 - 7 dnů | 5A | 1) 240 °C, 0,45 MPa 2) 375 °C, 3,7 MPa, 60 h | 4300 m ³ /h | [14] |
| 500 min (dosáhnuto výstupní koncentrace cca 10 g/m ³) | Medium- pore silika gel KSS Nebo Fine-pore silica gel KSS | Při teplotách v rozmezí 20 - 80 °C, 0,1 - 1,4 MPa | 3 %, 5 %, 10 % nebo 20 % z vysušeného plynu | [9] |
| | Trockenperlen (na bázi silikagelu) | 1) 150 °C, účinnost desorpce 80%, po 270 min 2) 200 °C, účinnost desorpce cca 88 %, po 160 min 6,48-3,26 MPa (tlak na vstupu a výstupu adsorbé- ru), 220 °C, doba regenerace 5,6 h a doba chlazení na 37 °C 2,4 h 6 - 7,5 MPa, 250 °C | 200 m ³ /h 0,2 MPa v proudu dusíku | [17] |
| 16 h | MS 512 (molekulové síto 4 A, dodavatel Grace Davison) | 220 °C, doba regenerace 5,6 h a doba chlazení na 37 °C 2,4 h 6 - 7,5 MPa, 250 °C | 17200 m ³ /h (za nor- málních podmínek) | [20] |
| | klinoptilolit | 250 – 280 °C, 0,5 MPa, po dobu 6 h | 10 % celkového usu- šeného plynu | [7] |
| | NaA (bez pojiva) | | | [6] |

Negativní vliv na stupeň vysušení zemního plynu má malé množství zbytkové vody v adsorbentu (té, kterou téměř nelze desorbovat). Například v případě NaA (s pojivem) zvětšení zbytkové vody z hodnoty 1 % na 2 % vede ke zvýšení hodnoty rosného bodu vody v plynu z -62 °C na -50 °C. Článek také obsahuje data o změně velikosti částic adsorbentu v průběhu 6 měsíců nepřetržitého provozu, avšak bohužel neobsahuje informace o teplotě a tlaku adsorpce. Dostupné údaje pro vybraný zeolit NaA jsou uvedeny v tabulce 1.

V roce 1974 v Minibajevsku byly instalovány dva adsorbéry pro sušení plynu (není specifikováno jakého, patrně zemního) se směsí syntetických zeolitů (9 t silikagelu a 2 t NaA). Před vstupem do adsorbérů byl plyn částečně vysušen na rosný bod vody v plynu -10 °C a také odstraněn CO₂ a H₂S v absorbéru s diethylen glykolem a monoethylen glykolem. Poté byl obsah jednoho z adsorbérů nahrazen přírodním klinoptilolitem (18 t). Technické detaily jsou uvedeny v tabulce 1. Rosný bod vody v takto sušeném plynu se pohyboval v rozmezí od -40 do -60 °C. V okamžiku, kdy došlo k nárůstu vlhkosti, byly adsorbéry přepnuty na regeneraci. Po ukončení regenerace (při teplotě plynu

v rozmezí 250 – 280 °C) měl klinoptilolit teplotu 200 - 220 °C. Z této teploty byl chlazen suchým plynem o teplotě -22 °C po dobu 2 hodin. Průtok plynu potřebný k ochlazení zeolitu byl 6 tis. m³/h. Po jednom roce provozu byly odebrány vzorky klinoptilolitu. Na vakuové adsorpční jednotce byly proměřeny adsorpční izotermy vody v rozmezí teplot 25 – 150 °C jednak na použitém a jednak na čerstvém klinoptilolitu. Adsorpční kapacita použitého klinoptilolitu byla snížena o méně než 20 %. Např. při teplotě 25 °C a tlaku 3,33 kPa rovnovážná adsorpční kapacita čerstvého klinoptilolitu byla 12,6 g vody/100 g vzorku, zatímco na použitém klinoptilolitu to bylo 10,5 g vody/100 g vzorku. To přibližně odpovídá snížení adsorpční kapacity syntetického zeolitu NaA při cyklickém sušení zemního plynu. Stupeň vysušení plynu byl dán přirozeně jednak obsahem klinoptilolitu v přírodním tufu a dále jeho zrnitostí. Ukázalo se, že velikost částic by neměla převyšovat 5 - 10 mm. Co se týče regenerace, autoři doporučují teplotu plynu 350 - 400 °C. Množství plynu, které má být dostačující pro regeneraci adsorbentu a pro jeho následné chlazení, závisí na konkrétních podmínkách. Nicméně orientačně je možné se řídit údaji 1,5 m³/kg klinoptilolitu na rege-

renaci a $0,75 \text{ m}^3/\text{kg}$ zeolitu na jeho následné ochlazení. Práce udává i hodnoty závislosti maximálně dostupné rychlosti proudění plynu na tlaku v systému. Např. při tlaku 7 MPa je maximální dostupná rychlost $0,05 \text{ m/s}$. Při tlaku 1 MPa je rychlost $0,23 \text{ m/s}$. Dalšími faktory ovlivňujícími maximální možnou rychlost proudění plynu jsou hydrodynamické odpory v systému a kinetika sorpce [7].

N. V. Kel'tsev a spol. se zabývali účinností adsorpčního sušení v závislosti na složení adsorbentu. Používali směsi s různými poměry přírodního tufu s různým obsahem klinoptilolitu a syntetické silikagely KSK a KSM. Tato práce ukázala, že pokud přidáváme syntetický zeolit k přírodnímu tufu s nízkým obsahem klinoptilolitu (30 % hm), tak adsorpční kapacita tohoto směšného adsorbentu výrazně roste. Pokud ovšem přidáváme syntetický zeolit k přírodnímu tufu s vysokým obsahem klinoptilolitu (90 % hm), pak adsorpční kapacita této adsorpční směsi klesá. Např. čas průrazu pro směs 75 % hm. 90 % přírodního klinoptilolitu a 25 % silikagelu KSM při teplotě sorpce $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a vstupní vlhkosti vzduchu 60 % byl 264 min a doba vyrovnání vstupní a výstupní koncentrace byla rovna 314 min. Tato práce je spíše zaměřena na vlastnosti adsorbentu než na problematiku provozních charakteristik. Dostupné technické parametry testovací aparatury pro vybraný případ jsou uvedeny v tabulce 1 [8].

Zajímavé informace o sušení komprimovaného zemního plynu silikagelem jsou v článku [9]. Jedná se o sušení zemního plynu pro účely pohonu motorových vozidel ve dvou periodicky pracujících adsorbérech. Článek podrobně popisuje vliv tlaku, teploty a potřebné množství suchého plynu pro regeneraci na efektivnost sušení. Ve všech případech měl zemní plyn hodnotu rosného bodu $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ nebo menší (pro tlak 20 MPa). Ukázalo se, že pokud je teplota regenerace blízká teplotě adsorpce, pak potřebné množství plynu pro regeneraci je závislé na tlaku. Při vyšším tlaku regenerace bylo zapotřebí větší množství plynu. Při teplotě regenerace ($70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$) množství plynu potřebného k regeneraci kleslo (o 3 %) a v tomto případě tlak regenerace měl zanedbatelný vliv. Tato práce se rovněž zabývá podmínkami rovnovážného fungování cyklů adsorpce-regenerace. Za daných podmínek (viz tabulka 1) bylo maximálního sušícího efektu dosaženo po 4 dnech. Obecně lze říci, že s rostoucí teplotou regenerace a množstvím plynu se čas potřebný k nastolení optimálních podmínek zkracuje. V této práci rovněž najdeme informace o obsahu C_5 a vyšších uhlovodíků v adsorbentu. Ukázalo se, že při vysokých tlacích (20 MPa) se tyto látky v silikagelu neakumulují.

V roce 1996 byl patentován způsob sušení zemního plynu pro dálkový transport z vrtu. Jedná se o systém 2 paralelně pracujících adsorbérů. V jednom cyklu probíhá adsorpce – odstraňování vodní páry a v druhém adsorbéru regenerace adsorbentu. Část suchého zemního plynu (od 2 do 50 % suchého zemního plynu) před vstupem do regenerace je zkomprimována a ohřívá. Vylepšení patentu spočívá ve způsobu ochlazení regene-

rovaného adsorbentu. To je realizováno tak, že po dokončení regenerace se tento teplý adsorbér zapojí paralelně se studeným adsorbérem a nechá se jím procházet studený zemní plyn odebíraný ze vstupu do sušící jednotky. Dostupné detaily jsou uvedeny v tabulce 1 [10].

Další způsob vylepšení technologie čištění a sušení komprimovaných plynů předkládá ruský patent z roku 1999. Jedná se rovněž o systém dvou paralelně pracujících adsorbérů (adsorpce - regenerace). Ekonomické vylepšení systému spočívá v použití rychlopřepínacích ventilů (4 - 6 s), které minimalizují tlakové ztráty při vzájemném přepínání adsorbérů. Žádné další technické údaje patent neposkytuje [11].

Podobný patent z roku 2002, který rovněž udává systém 2 periodicky pracujících adsorbérů, se zaměřuje na systém regenerace. Patentován je zde způsob regenerace s předehřevem adsorbéru na teplotu $150 - 170 \text{ }^\circ\text{C}$ a pak začíná periodické otevírání vysokotlakého adsorbéru na dobu 5 - 10 minut přes úpustný ventil do sběrného systému. Rozdíl tlaků v ohříváném adsorbéru a sběrném systému urychluje desorpci odstraňovaných komponent z komprimovaného plynu. Zahřívání a periodické upouštění tlaku v adsorbéru pokračuje až do dosažení teploty adsorbéru $360 - 380 \text{ }^\circ\text{C}$. Žádné další technické údaje patent neposkytuje [12].

Ruský patent z roku 2010 předkládá technologii sušení a čištění petrochemických plynů. Jedná se o kombinaci adsorpčního sušení a chlazení plynu. Jedna (menší) část předsušeného plynu je obohacena parami inhibitoru tvorby hydrátů (methanol) a druhá část předsušeného plynu prochází výměníky tepla, kde dochází k jeho ochlazení na -30 až $-65 \text{ }^\circ\text{C}$. Zde dojde ke kondenzaci vyšších uhlovodíků. Dále je tato část ochlazována v nízkoteplotním separátoru, kde dojde k dalšímu oddělení uhlovodíkového kondenzátu. Obě části plynu jsou poté spojeny a postupují dále do hlubokoochlazujícího zařízení, kde je plyn ochlazen na konečnou teplotu -80 až $-110 \text{ }^\circ\text{C}$ s odloučením další frakce uhlovodíkového kondenzátu. Adsorpční jednotka této technologie v patentu není detailně popsána. Udává pouze informace, že obsahuje syntetické zeolity a plyn z ní vycházející má hodnotu rosného bodu vody -60 až $-70 \text{ }^\circ\text{C}$. Plyn vystupující z adsorpční jednotky má teplotu $40 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlak $3,45 \text{ MPa}$ [13].

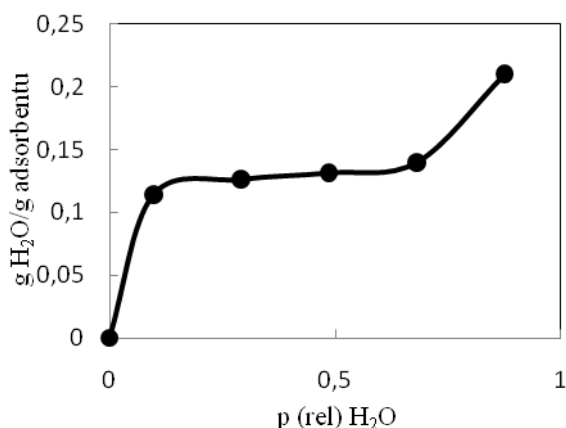
Adsorpční sušení synteziho plynu pro výrobu amoniaku bylo realizováno v Polsku v závodě Anwil, Włocławek. Plyn byl předchlazen na $3 - 5 \text{ }^\circ\text{C}$ za účelem snížení obsahu vody z 2000 ppm na 250 - 400 ppm a dále sušen na 2 různých typech molekulových sít na zbytkový obsah vody pod 1 ppm. Návrh investičních nákladů je méně než 15 měsíců. Jedná se o systém 2 adsorbérů s pevným ložem pracujících periodicky, délka jednoho cyklu je 7 dnů. Suchý plyn pro regeneraci se ohřívá spaliny z parních kotlů na $240 \text{ }^\circ\text{C}$ při tlaku $0,45 \text{ MPa}$ a ve druhém stupni se ohřívá přehřátou párou o tlaku $3,7 \text{ MPa}$ na $375 \text{ }^\circ\text{C}$ ve výměníku tepla. Vlhký plyn z regenerace se chladí, odseparuje se z kondenzovaná voda a dále se spaluje v kotlích na výrobu páry. Spotřeba páry pro regeneraci

je 300 kg/h, lože se po regeneraci chladí suchým plynem o průtoku 200 m³/h [14,15].

Přehledný článek o problematice sušení zemního plynu pro kompresní stanice ke stlačování plynu pro pohon motorových vozidel je z roku 1989 [16].

Testováním adsorbentů pro účely adsorpčního sušení zemního plynu pro pohon motorových vozidel se rovněž zabývala A. Procházková a spol. [17, 18]. Pro tyto účely se ukázal nejvhodnější adsorbent s komerčním názvem silikagel KC Trockenperlen, který vykazuje výborné adsorpční vlastnosti pro vodu, methanol i n-hexan ze zemního plynu za daných podmínek (viz tabulka 1). Získané výsledky byly použity pro návrh pilotní jednotky ARS-1 určené k sušení zemního plynu pro pohon motorových vozidel, která byla vyrobena ve firmě Ateko a.s. Hradec Králové.

V roce 2004 Škoda JS realizovala dodávku zařízení na adsorpční sušení a čištění zemního plynu v lokalitě Sosnogorsk v Rusku [20]. Zemní plyn je sušen a čištěn přímo z ložiska před transportem dálkovody. Technické parametry jsou uvedeny v tabulce 1. Po uvedení zařízení do provozu se objevily problémy s nízkou pevností použitého adsorbentu a jeho nízkou adsorpční kapacitou, zejména pro methanol. Tvar adsorpční izotermy vody na tomto adsorbentu je ukázán na obrázku 1. Ukázalo se, že při relativní vlhkosti plynu 10 % (druhý bod na izothermě) je adsorpční kapacita daného sorbentu mezi 11 – 12 % (při 30 °C). Výrobce však deklaruje 17,5 % (při 25 °C). Takovýto rozdíl v sorpčních kapacitách ukazuje na částečnou deaktivaci adsorbentu během provozu.



Obr. 1 Adsorpční izoterma H₂O na MS S12, 30 °C

Dále se ukázalo, že pevnost použitého adsorbentu výrazně klesá se stupněm nasycení adsorbentu vodní parou. Z hodnot mechanické pevnosti suchého adsorbentu kolem 80 N se po nasycení adsorbentu vodou hodnota sníží až na 18 N. Při celkové hmotnosti adsorbentu v adsorbéru (23 t) se tento nasycený adsorbent působením vlastní váhy u dna adsorbéru rozpadá. Všechny dostupné technické parametry jsou uvedeny v tabulce 1.

Z adsorpčních technologií sušení ZP je od roku 2003 v provozu technologie na podzemním zásobníku

plynu Kirchheilingen v Německu [21]. Jedná se o podzemní zásobník plynu kolektorového typu provozovaný společností Verbundnetzgas AG Lipsko. Až do začátku 90. let minulého století byl tento zásobník používán ke skladování svítiplynu a poté byl přebudován na skladování zemního plynu. Původně byl vybaven absorpčním sušením s použitím TEGu. Brzy se však ukázaly velké potíže s degradací TEGu, způsobené zejména vysokými koncentracemi sirmých sloučenin v plynu (které se do podzemí dostaly v podobě odorantů během skladování svítiplynu - k odorizaci se používal tzv. rektisolový benzín). Proto bylo v polovině devadesátých let rozhodnuto o přestavbě sušícího zařízení na adsorpční technologii. Používají se dva paralelně zapojené adsorbéry naplněné širokopórezním silikagelem, na kterém se adsorbují voda a částečně i sirmé sloučeniny. Adsorpce vodní páry z těžného plynu probíhá za tlaku 6 - 7,5 MPa. Po vysušení proudí plyn dalšími adsorbéry naplněnými speciálním aktivním uhlím, kde dochází k jeho dočištění od sloučenin síry. Regenerace silikagelu nasyceného vodou je pak prováděna jeho zahříváním v proudě zemního plynu předehřátého v trubkové peci (při stejném provozním tlaku) na teplotu až 250 °C. Regenerační plyn je po průchodu regenerovaným adsorbérem chlazen, přičemž zkondenzuje část vodní páry a další páry organických látek. Poté prochází regenerační plyn dalším adsorbérem naplněným speciálním aktivním uhlím, na kterém se zachytí desorbované sirmé sloučeniny. Takto vyčištěný plyn je přidáván k proudě hlavního vyčištěného plynu a odváděn do rozvodné sítě. Maximální výkon čistícího a sušícího zařízení je asi 65 tis. Nm³/h zemního plynu. Dostupné technické parametry jsou uvedeny v tabulce 1.

Existují rovněž práce, které se zabývají matematickým modelováním adsorpčního sušení zemního plynu. P. Gandhidasan a spol. navrhli jednoduchý matematický model pro dvě sušící věže s náplní silikagelu pro sušení 1 mil. m³ zemního plynu za den (hodnota platí pro normální podmínky) [19]. Model umožňuje sledovat změny sledovaných parametrů zařízení za různých pracovních podmínek. Model rovněž zahrnuje energetickou bilanci zařízení spjatou zejména s regenerací adsorbentu, která probíhá při zvýšené teplotě (TSA). Model například umožňuje spočítat potřebné množství adsorbentu v závislosti na teplotě a tlaku adsorpce, dále rozměry adsorbéru (výška, šířka, tloušťka stěny) v závislosti na provozním tlaku a teplotě. Model rovněž dokáže určit množství adsorbentu v závislosti na objemu průtoku plynu za den a teplo potřebné pro regeneraci adsorbentu (MJ) při různých teplotách plynu na výstupu z topného zařízení při různých tlacích.

3. Závěr

Přes všechny výše zmíněné výhody adsorpčního sušení uhlovodíkových plynů, které jednoznačně potvrzují zmíněné práce, je nutno také zmínit možné důvody, proč se adsorpční technologie nestaly rovno-

cenným konkurenčním partnerem glykolového absorpčního sušení. U glykolového sušení můžeme regulovat výstupní koncentraci vodní páry prostou změnou skrápěcího poměru triethylenglykolu, aniž bychom změnili celkový průtok plynu. U adsorpční technologie regulace tohoto typu principiálně není možná. Lze to řešit obtokem části sušeného plynu mimo adsorpční kolonu, čímž můžeme snižovat stupeň sušení. Je to ovšem celkově náročnější než řízení skrápěcího poměru. Další možnou námitkou může být zanesení adsorbentu případnými vyššími uhlovodíkovými frakcemi, které mohou být přítomny v zemním plynu. Tato možnost by mohla nastat, pokud by se například jednalo o zemní plyn odebíraný ze zásobníku zemního plynu vytěženého ropného naleziště.

Nelze popřít skutečnost, že již fungující adsorpční sušící technologie zmíněné v tomto přehledném článku dokazují, že adsorpční sušení je vhodnou alternativou k sušení glykolovou absorpcí.

Poděkování

Práce vznikla za finanční podpory MPO ČR jako součást řešení projektu FR-TI1/173 „Inovace a optimalizace technologií sušení a úpravy zemního plynu pro zvýšení kapacity stávajících a výstavbu nových zásobníků zemního plynu“. Autoři příspěvku děkují MPO ČR za poskytnutou finanční podporu. Rovněž děkují panu prof. Ing. Petru Buryanovi, DrSc. za podmětne připomínky.

Literatura

1. Netušil, M. Ditl, P., Metody sušení zemního plynu. In Procesní technika 2010. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, 61-71, 2010
2. Kohl A, Nielsen R., Gas purification. 5th ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1997
3. Ermakov V. I., Andreev Yu. K., Gromova K. I., Ivanov V. I., Kel'tsev N. V., Torocheshnikov N. S., Shumyatskii Yu. I., Short-cycle heating-free adsorption drying of natural gas, Trudy Instituta - Moskovskii Khimiko-Tekhnologicheskii Institut imeni D. I. Mendeleeva, 60, 132-5, 1969
4. Shiryaev A. N., Kurochkin Yu. Yu, Engineering calculation of the basic parameters of continuous adsorption processes for the exhaustive drying of gases, Zhurnal Prikladnoi Khimii (Sankt-Peterburg, Russian Federation), 46(11), 2506-2508, 1973
5. Bobrov L.A., Vyazovik N. Ya, Neftepererabotka i Neftekhimiya, 9, 46-48, 1968
6. Lakeev V. P., Zhdanova N. V., Klimushin A. M., Gudkov S. F., Experimental-industrial adoption of a process for the adsorption drying of natural gas, Edited by Dubinin, M. M From Adsorbenty, Ikh Poluch., Svoistva Primen., Tr. Vses. Soveshch. Adsorbentam.), 215-218, 3rd 1971
7. Kel'tsev N. V., Moiseichuk O. V., Pluzhnikov G. S., Use of natural zeolites for the thorough drying of hydrocarbon gases Neftepromyslovoe Delo, 8, 48-51, 1979
8. Kel'tsev N. V., Malkiman V. I., Shamrikov V. M., Tumanova I. N., Adsorption drying of gases by a charge made of silica gels and natural zeolites, Trudy Instituta - Moskovskii Khimiko-Tekhnologicheskii Institut imeni D. I. Mendeleeva, 119, 12-17, 1981
9. Vyalkina G. V., Nabutovskii Z. A., Popov V. I., Turevskii E. N., Drying of compressed natural gas with silica gel, Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel, 5, 9-10, 1985
10. Mikhajlov N.V., Zajnullin V. F., Odintsov N.D., Minigulov R.M., Salikhov Z. S., Adsorption drying of natural gas, (1996), RU 2063792 C1 19960720
11. Kuznetsov L. G., Efremov A. A., Kiselev V. K., Tropchenko Yu. V., Borokhovich V. L., Production of compressed dried and cleaned gas by adsorption drying, (1999), RU 2143588 C1 19991227
12. Kuznetsov L. G., Efremov A. A., Kiselev V. K., Borokhovich V. L., Abramov A. I., Tropchenko Yu. V., Orlov A. A., Drying of compressed gases, (2002), RU 2182513 C1
13. Adzhiev A. Yu., Kilinnik A. V., Moreva N. P., Khusnudinova A. A., Mel'chin V. V., Installation for preparing and treating of petroleum gas (2010), RU 2385181 C1 20100327
14. Cwalina J. Adsorption drying of ammonia synthesis gas on molecular sieves, Przemysly Chemiczny, 82, (8-9), 826-829, Part 1, 2003
15. Wasala T., Cwalina J., Jozwiak H., Pietronski Jozef, Reterska Z., Zak W., Hajduk J., Gawor G., Sebesta J., Adsorption drying of gas for ammonia synthesis with thermal regeneration of sorbents, (1997), PL 171072 B1 19970228
16. Turevskii E. N., Popov V. I., Khalif A. L., Vyalkina G. V., Saikin V. V., Zaitsev N. Ya., Drying of natural gas for automobile filling compressor stations, Gazovaya Promyshlennost, Seriya: Podgotovka i Pererabotka Gaza i Gazovogo Kondensata (Obzornaya Informatsiya), (4), 44 pp., 1989
17. Procházková A., Čiahotný K., Schustr P., Adsorpční sušení a čištění zemního plynu pro pohon motorových vozidel, Plyn, 5, 105-108, 2009
18. Procházková A. Adsorpční sušení zemního plynu pro pohon motorových vozidel, diplomová práce, vřcht-praha, FTOP, 2007
19. Gandhidasan P., Al-Farayedhi A.A., Al-Mubarak A.A., Dehydration of natural gas using solid desiccants, Energy, 26, 855-868, 2001
20. Projektová dokumentace zadavatele OOO Severgazprom, Přestavba výrobní jednotky na úpravu zemního plynu na sosnogorském GPZ, 2003
21. Schünzel H., VNG Lipsko; ústní sdělení, únor 2008

Summary

*Olga Prokopová, Lukáš Polák, Karel Cíahotný
Institute of Chemical Technology Prague,
Technická 5, 166 28 Praha 6
olga.prokopova@vscht.cz*

An alternative way of hydrocarbon gases drying

Water adsorption into triethylenglykol is the most common method for natural gas drying today and the only one used in the Czech Republic. Since 1960 many patents has been accepted, many studies has been done (even as a pilot plant experiments) suggesting adsorption way of natural gas drying. Despite the fact that adsorption drying has several cardinal advantages in comparison with absorption technology, only a few hydrocarbon gas drying adsorption technologies work in the world (Sosnogorsk, Kirchheilingen, Anwil-Wloclawek). The reasons can be just historical. The submitted work explores available knowledge and technological data on adsorption drying processes of hydrocarbon gases.