

# Modifikacije i unapređenja procesa izdvajanja kiselih plinova iz prirodnog plina

---

**Mamić, Matko**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:039947>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-25**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET  
Diplomski studij naftnog rudarstva

**MODIFIKACIJE I UNAPREĐENJA PROCESA IZDVAJANJA KISELIH  
PLINOVA IZ PRIRODNOG PLINA**

Diplomski rad

Matko Mamić

N 350

Zagreb, 2022.

MODIFIKACIJE I UNAPREĐENJA PROCESA IZDVAJANJA KISELIH PLINOVA  
IZ PRIRODNOG PLINA

MATKO MAMIĆ

Diplomski rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu  
Rudarsko-geološko-naftni fakultet  
Zavod za naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Prirodni plin se smatra tranzicijskim energentom. Povećanjem njegove potražnje povećavaju se količine za obradu, a sastav plina koji je potrebno obraditi postaje sve složeniji. O složenosti sastava prirodnog plina (složena mješavina organskih i anorganskih komponenti) ovisi i broj procesa koje je potrebno primijeniti pri obradi kako bi plin bio spreman za transport, prodaju i korištenje. U radu je prikazan pregled procesa obrade prirodnog plina s naglaskom na procese izdvajanja kiselih plinova. Rastuća potreba za smanjenjem emisija i smanjenjem onečišćenja nameće izazove plinskoj industriji u pronalasku učinkovitijih i ekološki prihvatljivijih procesa. U radu je opisan odgovor industrije na povećane ekološke standarde u smislu unapređenja i poboljšanja nekih procesa za izdvajanje kiselih plinova.

Ključne riječi: obrada prirodnog plina, izdvajanje kiselih plinova, unapređenje procesa

Diplomski rad sadrži: 56 stranica, 24 slike, 7 tablica, 22 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Mentor: Dr. sc. Katarina Simon

Komentor: Dr. sc. Katarina Žbulj

Ocjenjivači: Dr. sc. Katarina Simon, redovita profesorica RGNf-a

Dr. sc. Nediljka Gaurina Međimurec, redovita profesorica RGNf-a

Dr. sc. Karolina Novak Mavar, docentica RGNf-a

Datum obrane: 11.03.2022., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

MODIFICATIONS AND ADVANCEMENT IN THE SWEETENING PROCESS OF  
NATURAL GAS

MATKO MAMIĆ

Thesis completed at: University of Zagreb  
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering  
Department of Oil and Gas Engineering and Energy  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

Natural gas is considered a transitional energy source. Higher natural gas demand causes the increase in the quantity and complexity of composition of natural gas that needs to be processed. The number of processes that need to be applied during natural gas treatment in order to transport, sell and use natural gas, highly depends on the complexity of the composition of natural gas (a complex mixture of organic and inorganic components). This thesis presents an overview of natural gas processing with an emphasis on gas sweetening methods. The growing need to reduce emissions and pollution poses challenges to the gas industry in finding more efficient and environmentally friendly solutions for processing of natural gas. Also, the thesis describes the industry's response to increased environmental standards in terms of improving some of the natural gas sweetening methods.

Keywords: natural gas processing, natural gas sweetening process, process improvement

Thesis contains: 56 pages, 24 figures, 7 tables, 22 references

Original in: Croatian

Archived at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Supervisor: Katarina Simon, PhD

Co-supervisor: Katarina Žbulj, PhD

Reviewers: Full Professor Katarina Simon, PhD

Full Professor Nediljka Gaurina Međimurec, PhD

Assistant Professor Karolina Novak Mavar, PhD

Date of defense: March 11, 2022, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,  
University of Zagreb

## SADRŽAJ

<b>I. POPIS SLIKA .....</b>	<b>I</b>
<b>II. POPIS TABLICA .....</b>	<b>II</b>
<b>III. POPIS KRATICA .....</b>	<b>III</b>
<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. PRIRODNI PLIN .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Ležišta prirodnog plina .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2. Klasifikacije prirodnog plina .....</b>	<b>6</b>
<b>2.3. Tržišna specifikacija plina .....</b>	<b>7</b>
<b>3. OBRADA PRIRODNOG PLINA .....</b>	<b>9</b>
<b>3.1. Separacija kapljevine od plina.....</b>	<b>11</b>
<b>3.2. Dehidracija plina.....</b>	<b>12</b>
3.2.1. <i>Apsorpcija - primjena glikola.....</i>	<i>12</i>
3.2.2. <i>Adsorpcija.....</i>	<i>13</i>
3.2.3. <i>Ostali procesi dehidracije .....</i>	<i>14</i>
<b>3.3. Izdvajanje visokomolekularnih ugljikovodika.....</b>	<b>15</b>
3.3.1. <i>Metoda odvođenja energije .....</i>	<i>15</i>
3.3.2. <i>Apsorpcija i adsorpcija .....</i>	<i>16</i>
3.3.3. <i>Primjena membrana .....</i>	<i>16</i>
<b>3.4. Izdvajanje žive i merkaptana.....</b>	<b>17</b>
3.4.1. <i>Izdvajanje žive .....</i>	<i>17</i>
3.4.2. <i>Izdvajanje merkaptana .....</i>	<i>17</i>
<b>4. IZDVAJANJE KISELIH PLINOVA .....</b>	<b>18</b>
<b>4.1. Ležišta kiselog prirodnog plina .....</b>	<b>18</b>
<b>4.2. Podjela procesa izdvajanja kiselih plinova.....</b>	<b>19</b>
<b>4.3. Proces kemijske apsorpcije .....</b>	<b>20</b>

4.3.1.	<i>Procesi apsorpcije s aminima</i> .....	20
4.3.2.	<i>Proces apsorpcije s vrućim kalijevim karbonatom</i> .....	23
<b>4.4.</b>	<b>Procesi fizičke apsorpcije</b> .....	<b>24</b>
4.4.1.	<i>Propilen karbonat (PC)</i> .....	24
4.4.2.	<i>Dimetil eter-polietilen glikol (DEPG)</i> .....	25
4.4.3.	<i>Metanol</i> .....	26
4.4.4.	<i>N-metil-2-pirolidon (NMP)</i> .....	26
<b>4.5.</b>	<b>Adsorpcija</b> .....	<b>27</b>
4.5.1.	<i>Molekularna sita</i> .....	27
<b>4.6.</b>	<b>Membrane</b> .....	<b>28</b>
<b>4.7.</b>	<b>Odabir metode izdvajanja kiselih plinova</b> .....	<b>29</b>
<b>5.</b>	<b>MODIFIKACIJE I UNAPREĐENJA PROCESA IZDVAJANJA KISELIH PLINOVA</b> .....	<b>30</b>
<b>5.1.</b>	<b>Problemi ležišta s visokim udjelom sumporovodika</b> .....	<b>31</b>
<b>5.2.</b>	<b>Tehnološke inovacije i integracije procesa izdvajanja kiselih plinova kompanije Shell</b> .....	<b>32</b>
5.2.1.	<i>Sulfinol-X</i> .....	32
5.2.2.	<i>Otapala velike sposobnosti upijanja kiselih plinova</i> .....	33
5.2.3.	<i>Sulfinol – M</i> .....	34
5.2.4.	<i>Cansolov TGT+</i> .....	35
<b>5.3.</b>	<b>HySWEET proces</b> .....	<b>36</b>
5.3.1.	<i>HySWEET-DEA proces</i> .....	36
5.3.2.	<i>HySWEET-MDEA proces</i> .....	38
<b>5.4.</b>	<b>Hibridni sustavi s primjenom membrana i apsorpcijom aminima</b> .....	<b>39</b>
5.4.1.	<i>Analiza slučaja – primjena hibridnog sustava u Teksasu, SAD</i> .....	39
<b>5.5.</b>	<b>Grubo izdvajanje H<sub>2</sub>S – SPREX proces</b> .....	<b>41</b>
<b>5.6.</b>	<b>Tehnološke inovacije procesa izdvajanja kiselih plinova kompanije kompanije ExxonMobil</b> .....	<b>42</b>

5.6.1.	<i>FLEXSORB SE i FLEXSORB SE+</i> .....	42
5.6.2.	<i>Tehnologija kontrole područja smrzavanja i cMIST tehnologija</i> .....	43
5.7.	<b>Specijalni amini</b> .....	44
5.8.	<b>Nanočestice u izdvajanju kiselih plinova</b> .....	46
6.	<b>CENTRALNA PLINSKA STANICA MOLVE</b> .....	48
6.1.	<b>Tehnološke jedinice Centralne plinske stanice Molve</b> .....	48
6.2.	<b>Izdvajanje kiselih plinova na CPS Molve</b> .....	50
6.3.	<b>Primjena procesa modifikacije i unapređenja na CPS Molve</b> .....	51
7.	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	52
8.	<b>LITERATURA</b> .....	54

## I. POPIS SLIKA

<b>Slika 2-1.</b> Prikaz faznog dijagrama .....	5
<b>Slika 2-2.</b> Fazna ravnoteža ležišta suhog i mokrog plina.....	6
<b>Slika 3-1.</b> Shema procesa obrade plina.....	10
<b>Slika 3-2.</b> Proces dehidracije plina apsorpcijom glikolom .....	13
<b>Slika 3-3.</b> Shema procesa adsorpcije.....	14
<b>Slika 4-1.</b> Ležišta i rezerve kiselog prirodnog plina.....	18
<b>Slika 4-2.</b> Proces izdvajanja kiselih plinova korištenjem otopine amina.....	22
<b>Slika 4-3.</b> Shematski prikaz Selexol procesa .....	25
<b>Slika 4-4.</b> Membranski sustav .....	28
<b>Slika 4-5.</b> Odabir metode izdvajanja kiselih plinova .....	29
<b>Slika 5-1.</b> Shema standardnog procesa koji koristi amine.....	32
<b>Slika 5-2.</b> Shema Sulfinol-X procesa.....	33
<b>Slika 5-3.</b> Usporedba konvencionalnih otopina s otapalima velike sposobnosti upijanja kiselih plinova .....	34
<b>Slika 5-4.</b> Integrirani Shellov proces koji koristi Sulfinol-M .....	35
<b>Slika 5-5.</b> Performanse HySWEET procesa tijekom industrijske primjene .....	37
<b>Slika 5-6.</b> Energetska efikasnost HySWEET-MDEA procesa.....	38
<b>Slika 5-7.</b> Shema hibridnog sustava .....	39
<b>Slika 5-8.</b> Shema hibridnog sustava u zapadnom Teksasu .....	40
<b>Slika 5-9.</b> Pojednostavljeni shematski prikaz SPREX procesa.....	41
<b>Slika 5-10.</b> Prikaz izdvajanja kiselih plinova CFZ tehnologijom .....	43
<b>Slika 5-11.</b> Mikro jedinica za obradu kiselog plina NASS tehnologijom .....	47
<b>Slika 5-12.</b> Model jedinice za izdvajanje kiselih plinova koja koristi NASS tehnologiju ..	47
<b>Slika 6-1.</b> Tehnološke jedinice CPS Molve.....	49
<b>Slika 6-2.</b> Dvostupanjski proces apsorpcije kiselog plina zasićenom i poluzasićenom otopinom amina .....	50



## II. POPIS TABLICA

<b>Tablica 2-1.</b> Tipični sastav prirodnog plina (Mokhatab et al., 2019) .....	2
<b>Tablica 2-2.</b> Kemijski sastav nekih plinova i fluida povezanih s eksploatacijom i obradom prirodnog plina (Simon, 2019) .....	3
<b>Tablica 2-3.</b> Klasifikacija prirodnog plina prema sastavu (Roje et al., 1997) .....	7
<b>Tablica 2-4.</b> Standardna kvaliteta prirodnog plina za Hrvatsku (HERA, 2018).....	8
<b>Tablica 4-1.</b> Procesi izdvajanja kiselih plinova .....	19
<b>Tablica 5-1.</b> Sastav kiselog prirodnog plina plinskih polja.....	30
<b>Tablica 6-1.</b> Sastav ležišnog fluida plinskih i plinsko-kondenzatnih polja Duboke Podravine i plinskih polja Vučkovec i Zebanec.....	48

### III. POPIS KRATICA

EPU – eksploatacijsko polje ugljikovodika

LPG (engl. *liquefied petroleum gas*) – ukapljeni naftni plin

LNG (engl. *liquefied natural gas*) – ukapljeni prirodni plin

NGL (engl. *natural gas liquid*) – teži tekući ugljikovodici izdvojeni iz plina

GOR (engl. *gas oil ratio*) – plinski faktor, omjer plina i nafte u proizvedenom fluidu

TEG - trietilen glikol

MEG - monoetilenglikol

DEG - dietilen glikol

TREG - tetraetilen glikol

MEA – monoetanolamin

DEA – dietanolamin

DIPA – diisopropanolamin

TEA – trietanolamin

MDEA – metildietanolamin

PC - propilen karbonat

DEPG - dimetil eter polietilen glikol

NMP - n-metil-2-pirolidon

TGD - amin thiodiglikol

EOR (engl. *enhanced oil recovery*) – metoda povećanja iscrpka

CFZ (engl. *Control Freeze Zone*) tehnologija - tehnologija kontrole područja smrzavanja

NASS (engl. *NanoActive Sulphur Scavanger*) – nanočestice za izdvajanje sumpornih spojeva

CPS Molve – Centralna plinska stanica Molve

## 1. UVOD

Prirodni plin je fosilno gorivo koje pruža razne energetske benefite kada se koristi umjesto nafte ili ugljena. Premda se uglavnom primjenjuje kao gorivo, također je izvor ugljikovodika za petrokemijsku industriju i značajan izvor elementarnog sumpora koji je važna energetska sirovina (Mokhatab et al., 2019).

Prirodni plin je složena mješavina organskih komponenti s manjim udjelom različitih anorganskih komponenti i nečistoća. Sastav plina varira od ležišta do ležišta s kojeg je proizveden. Kako bi se plin mogao koristiti kao energent, potrebno ga je obraditi na način da svojim sastavom zadovolji tržišnu specifikaciju kojom se definiraju sastav i neka svojstva plina, kao i zahtjeve transportnog sustava.

Slijedom navedenog prirodni plin, ovisno o vrsti i koncentraciji nečistoća, prolazi kroz različite procese obrade. S obzirom da smjesa proizvedena iz plinskih bušotina najčešće sadrži vlagu i visokomolekularne ugljikovodike prvi proces obrade je separacija. Separacijom nije moguće potpuno ukloniti vodu iz plina, odnosno dovesti sadržaj vode do željene i propisane koncentracije, pa se stoga plin suši primjenom nekog od procesa dehidracije. Ukoliko su u sastavu prirodnog plina prisutni visokomolekularni ugljikovodici, dio njih nakon opisanih procesa obrade ostaje raspršen u prirodnom plinu pa je potrebno provesti i postupak izdvajanja visokomolekularnih ugljikovodika. Osim navedenih primjesa, prirodni plin može sadržavati spojeve sumpora (sumporovodik, merkaptani, sumporni oksidi) i ugljikov dioksid koji se također trebaju izdvojiti iz plina, a uklanjaju se u dijelu postrojenja u okviru centralne plinske stanice namijenjenog izdvajanju kiselih plinova.

S obzirom da je plin tranzicijski energent, njegova potražnja se povećava. U 2021. godini potražnja za plinom je porasla za 3,6 %, dok je potražnja u prethodnim godinama rasla za oko 1,5% na godišnjoj globalnoj razini (IEA, 2022). Pronalaze se načini kako smanjiti emisije stakleničkih plinova, kao i količinu otpada koji se proizvodi te povećati učinkovitost sustava kako bi potrošnja energije bila manja.

U području obrade prirodnog plina i njegove pripreme za transport svakodnevno se provode istraživanja koja uključuju matematička modeliranja i pilot projekte da bi se pronašao način za unapređenje procesa obrade ili potpuno nova tehnologija koja će zadovoljiti sve strože kriterije kako sastava izlaznog plina, tako i količine izdvojenih primjesa zbog smanjenja emisija štetnih plinova, tj. nusprodukata obrade.

## 2. PRIRODNI PLIN

Prirodni plin složena je mješavina ugljikovodika s malim udjelom anorganskih spojeva. Može se sastojati od različitih komponenti čija koncentracija može varirati od ležišta to ležišta. Također, plin proizveden iz istog ležišta, ali različitih bušotina, može varirati u svom sastavu tijekom višegodišnje proizvodnje (Mohkatab et al., 2019).

Glavna komponenta prirodnog plina je metan ( $\text{CH}_4$ ) i njegov udio je uglavnom između 70-90% kao što je prikazano u tablici 2-1. S obzirom da je plin složena mješavina, udio metana može varirati ovisno o ležištu, odnosno području s kojeg se plin pridobiva. Tako u Hrvatskoj postoje velike razlike u sastavu plina pridobivenog iz ležišta Duboke Podravine i ležišta Sjevernog Jadrana.

Prirodni plin, osim  $\text{CH}_4$ , često sadrži plinove poput dušika ( $\text{N}_2$ ), ugljikova dioksida ( $\text{CO}_2$ ), sumporovodika ( $\text{H}_2\text{S}$ ) te drugih sumpornih komponenti poput merkaptana ( $\text{R-SH}$ ), karbonil sulfida ( $\text{COS}$ ) i ugljikovih disulfida ( $\text{CS}_2$ ). U tragovima mogu biti prisutni plinovi poput argona, helija i vodika, kao i metali u tragovima poput arsena, selenija, žive.

**Tablica 2-1.** Tipični sastav prirodnog plina (Mokhatab et al., 2019)

Komponenta	Udio (volumni %)
Metan, $\text{CH}_4$	70-90
Etan, $\text{C}_2\text{H}_6$	0-20
Propan, $\text{C}_3\text{H}_8$	
Butan, $\text{C}_4\text{H}_{10}$	
Ugljikov dioksid, $\text{CO}_2$	0-8
Sumporovodik, $\text{H}_2\text{S}$	0-5
Dušik, $\text{N}_2$	0-5
Kisik, $\text{O}_2$	0-0,2
Rijetki plinovi – Ar, He, Ne, Xe	U tragovima

Plin dobiven iz ležišta Duboke Podravine ( EPU Molve, EPU Kalinovac, EPU Stari Gradac i EPU Gola Duboka) ima vrlo složeni sastav i udio metana rijetko prelazi 70%, dok je udio nečistoća (ugljikov dioksid, sumporovodik, živa, merkaptani) iznimno visok pa npr. u plinu iz bušotina na EPU Gola Duboka udio ugljikovog dioksida prelazi 50%, a plin iz ležišta EPU Kalinovac i Molve ima udio žive i preko 15000 mg/m<sup>3</sup>. Plin iz ležišta EPU Sjeverni Jadran je vrlo čist plin koji se sastoji od oko 98% metana s vrlo malim udjelom nečistoća (dušik, ugljikov dioksid) (Kurešić, 2016).

Razlike u sastavu plina utjecat će na odabir procesa obrade potrebnog da bi vrijednosti volumnih udjela pojedinih komponenti u sastavu proizvedenog plina odgovarale onima propisanim važećom tržišnom specifikacijom, koja također varira od države do države. Plin s većom količinom nečistoća zahtijevat će složene sustave obrade koji će imati veći utjecaj na okoliš s obzirom na nusprodukte koji nastaju prilikom obrade i pripreme plina za tržište, a uz to će za obradu biti potrebna veća količina energije. Kemijski sastav nekih plinova i fluida povezanih s eksploatacijom i obradom prirodnog plina prikazan je u tablici 2-2.

**Tablica 2-2.** Kemijski sastav nekih plinova i fluida povezanih s eksploatacijom i obradom prirodnog plina (Simon, 2019)

	Komponente											
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	iC <sub>4</sub>	nC <sub>4</sub>	iC <sub>5</sub>	nC <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7+</sub>
Inertni plin	x		x									
Kiseli plin	x	x										
LNG			x	x	x	x	x	x				
Prirodni plin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
LPG					x	x	x	x				
Benzin						x	x	x	x	x	x	x
NGL					x	x	x	x	x	x	x	x
Kondenzat							x	x	x	x	x	x

Plin poput onoga dobivenog s polja Sjevernog Jadrana (98% metana) zahtijeva minimalnu količinu obrade. U takvom slučaju sama dehidracija plina može biti dovoljna kako bi plin zadovoljio tržišnu specifikaciju.

Kod ležišta Duboke Podravine, kao što je već spomenuto, proizvedeni fluid je složenog sastava pa sama dehidracija nije dovoljna za zadovoljenje tržišne specifikacije. Kod plinova s velikom količinom nečistoća potrebno je provesti i ostale procese obrade plina poput: izdvajana kiselih plinova, izdvajanja visokomolekularnih ugljikovodika te izdvajanje ostalih prisutnih nečistoća poput žive i dušika.

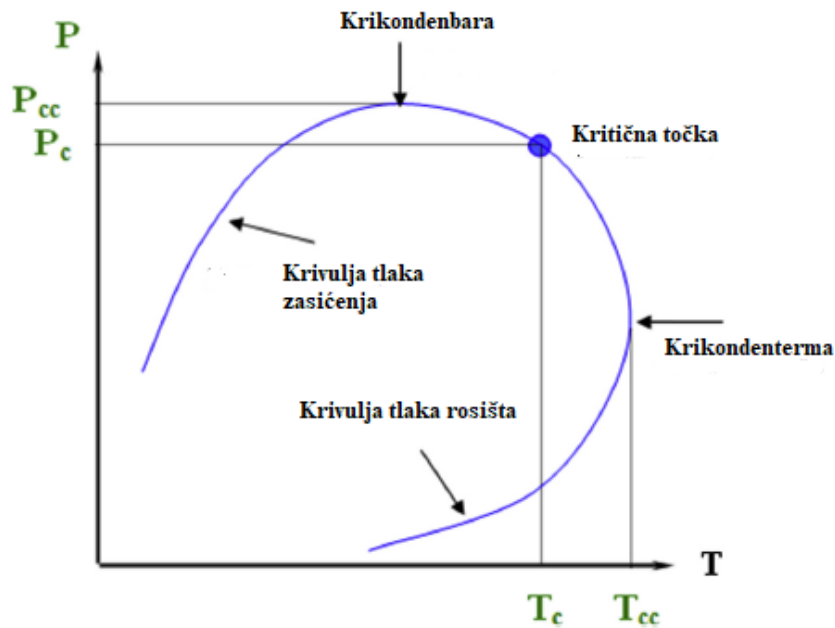
Odabir procesa za obradu temelji se na (Faramawy et al., 2016):

- sastavu, volumenu, tlaku i temperaturi plina,
- nečistoćama prisutnim u plinu i njihovoj koncentraciji,
- potrebnom stupnju izdvajanja nečistoća,
- selektivnosti kiselog plina koji se želi izdvojiti,
- količini ugljikovog dioksida – CO<sub>2</sub> i sumporovodika H<sub>2</sub>S u plinu,
- željenoj kvaliteti izdvajanja sumpora.

## **2.1. Ležišta prirodnog plina**

Prirodni plin je mješavina koja se prirodno pojavljuje ispod površine u području povišenih tlakova i temperatura. Stoga je potrebno znati kako će se smjesa ponašati u širokom rasponu tlakova i temperatura, s naglaskom na volumetrijske i termodinamičke parametre potrebne za simulaciju ležišta, procjenu rezervi i odabir proizvodnih postrojenja.

Fazno ponašanje prirodnog plina najčešće se prikazuje dijagramom čiji je primjer prikazan na slici 2-1. Lijeva strana krivulje predstavlja krivulju tlaka zasićenja i odvaja jednofaznu kapljevину od dvofaznog područja. Desna strana krivulje naziva se krivulja tlaka rosišta i odvaja dvofazno područje od jednofaznog područja plina. Krivulje se sijeku u točki koja se naziva kritična točka, a u kojoj nestaju razlike između plinske i kapljevite faze. Najveći tlak pri kojem postoji tekuća faza naziva se krikondenbara, a najveća temperatura pri kojoj postoji kapljevita faza krikondenterma (Mokhatab et al., 2019).



**Slika 2-1.** Prikaz faznog dijagrama (Mokhatab et al., 2019)

Na fazno ponašanje smjese prirodnog plina poglavito utječe koncentracija visokomolekularnih ugljikovodika (težih od heksana).

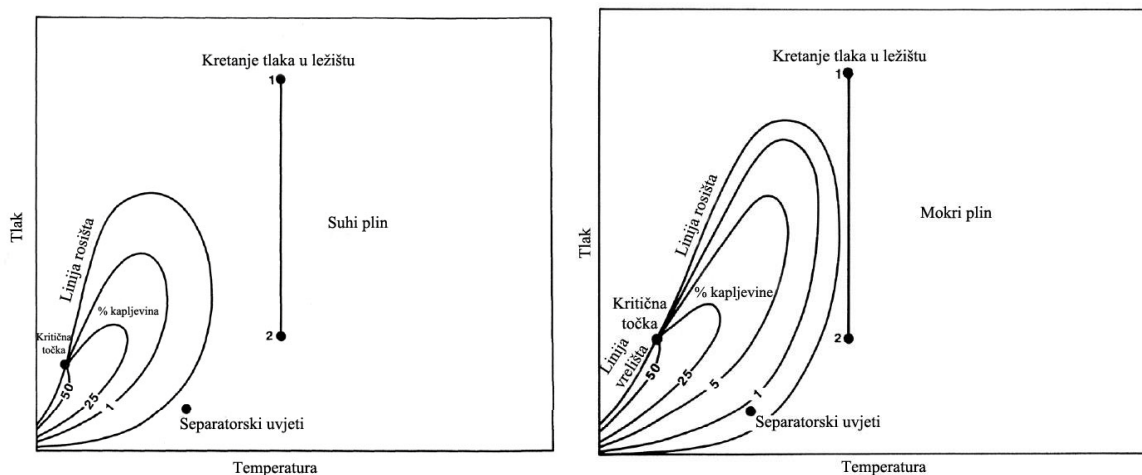
S obzirom na stanje fazne ravnoteže razlikuju se ležišta suhog (engl. *lean, dry gas*) i mokrog (engl. *rich, wet gas*) plina.

Ležište suhog plina (slika 2-2. lijevo) karakterizira postojanje samo plinovite faze, bez obzira na ležišne uvjete. Sadrži manju količinu visokomolekularnih ugljikovodika koje nije ekonomski isplativo izdvajati iz smjese. U takvim ležištima najzastupljeniji je metan (80 do 98%). Ležišna temperatura veća je od krikondeterme.

Ležište mokrog plina (slika 2-2. desno), osim metana, sadrži i ugljikovodike teže od metana (propan, butan, pentan i heksan), u količinama koje se mogu ekonomski isplativo izdvojiti ili se moraju izdvojiti kako bi se pridobiveni plin mogao uporabiti. Kod površinske opreme na proizvodnoj bušotini dolazi do formiranja dviju faza – kapljevina (kondenzat) i plin. Relativna gustoća proizvedenog fluida konstantna je tijekom proizvodnje.

Ako je ležišna temperatura manja od krikondeterme, ali veća od kritične temperature, a početni ležišni tlak je veći od tlaka u dvofaznom području, dolazi do pojave dvofaznog protjecanja prilikom smanjenja tlaka (proizvodnje). Takvi sustavi karakteristični su za

plinsko-kondenzatna ležišta. Plinski faktor (GOR) će se povećavati tijekom proizvodnje kada tlak u ležištu padne ispod tlaka koji karakterizira liniju zasićenja.



Slika 2-2. Fazna ravnoteža ležišta suhog i mokrog plina (Simon, 2019)

## 2.2. Klasifikacije prirodnog plina

Prema ležištima iz kojih dolazi plin se dijeli na: konvencionalni i nekonvencionalni. Konvencionalni plin obuhvaća: plin iz čistih plinskih ležišta, plin iz plinsko-kondenzatnih ležišta te plin koji se dobije s naftom iz naftnih ležišta (otopljen u nafti ili plin iz plinske kape). Nekonvencionalni plin obuhvaća: plin u šejlovima, metan iz naslaga ugljena, plin u ležištima s nad tlakom i plin u hidratima.

Konvencionalni plin prema načinu pojavljivanja može biti slobodni i vezani. Slobodni plin se javlja u konvencionalnim ležištima i nije u kontaktu sa sirovom naftom, dok je vezani plin u kontaktu s naftom (vezani) ili je u njoj otopljen (otopljeni).

Prema sadržaju ugljikovodika prirodni plin može biti mokri ili suhi plin. Mokri plin je plin koji sadrži ugljikovodike teže od metana u količinama koje se mogu ili moraju komercijalno izdvajati iz smjese (> od 10% etana i težih ugljikovodika). Suhi plin sadrži male količine ugljikovodika težih od metana te se ne zahtjeva njihovo izdvajanje (> od 10% etana i težih ugljikovodika) (Tablica 2-3).



Prema sadržaju sumporovodika i ugljikovog dioksida plin se dijeli na slatki i kiseli plin. Slatki plin ima manje od 1% sumporovodika i manje od 2% ugljikovog dioksida (Rojey et al., 1997). Plin se klasificira kao kiseli ukoliko su te vrijednosti za obje komponente veće od navedenih u tablici 2-3.

**Tablica 2-3.** Klasifikacija prirodnog plina prema sastavu (Rojey et al., 1997)

Tip plina	Slatki suhi plin (slobodni)	Kiseli suhi plin (slobodni)	Slatki mokri plin (vezani ili kondenzatni)	Kiseli mokri plin (vezani ili kondenzatni)
Etan i teži ugljikovodici (%)	<10	<10	>10	>10
Sumporovodik (%)	<1	>1	<1	>1
Ugljikov dioksid (%)	<2	>2	<2	>2

### 2.3. Tržišna specifikacija plina

Prirodni plin može se klasificirati i prema stupnju obrade i to na: sirovi (direktno iz ležišta) i tržišni (plin pogodan za potrošnju odnosno prodaju).

Cilj procesa obrade prirodnog plina je pripremiti ga za transportni sustav i njegovu prodaju. Transport i trgovina plinom mogući su ako plin zadovoljava tržišnu specifikaciju države na čijem se tržištu taj plin prodaje.

U Hrvatskoj standardna kvaliteta plina koju distributer mora zadovoljiti prema krajnjem kupcu propisana je Zakonom o tržištu plina (N.N. br. 18/18 i 23/20) i Općim uvjetima opskrbe plinom (N.N. br. 50/18, 88/19, 39/20 i 100/21).

U tablici 2-4. prikazana je tržišna standardna kvaliteta plina za prirodni plin u Republici Hrvatskoj. Sve vrijednosti odnose se na obujam plina od 1 m<sup>3</sup> pri apsolutnom tlaku plina 101.325 Pa (1,01325 bar) i temperaturi plina 288,15 K (15°C) (HERA, 2018).

**Tablica 2-4.** Standardna kvaliteta prirodnog plina za Hrvatsku (HERA, 2018)

<b>PRIRODNI PLIN</b>		
<b>A. Kemijski sastav, mol %</b>		
Metan (CH <sub>4</sub> )	minimalno	85
Etan (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	maksimalno	7
Propan (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ) i viši ugljikovodici	maksimalno	6
Inertni plinovi (N <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> )	maksimalno	7
Ugljikov dioksid (CO <sub>2</sub> )	maksimalno	2,5
Kisik (O <sub>2</sub> )	maksimalno	0,001
<b>B. Sadržaj sumpora, mg/m<sup>3</sup></b>		
Sumpor ukupni (S)	maksimalno	30
Sumporovodik i karbonil sulfid ukupno (H <sub>2</sub> S+COS)	maksimalno	5
Merkaptani (RSH)	maksimalno	6
<b>C. Gornja ogrjevna vrijednost Hg, kWh/m<sup>3</sup></b>		
	minimalno	10,28
	maksimalno	12,75
<b>D. Donja ogrjevna vrijednost Hd, kWh/m<sup>3</sup></b>		
	minimalno	9,25
	maksimalno	11,47
<b>E. Gornji Wobbe – indeks Wg, kWh/m<sup>3</sup></b>		
	minimalno	12,75
	maksimalno	15,81
<b>F. Donji Wobbe – indeks Wd, kWh/m<sup>3</sup></b>		
	minimalno	11,48
	maksimalno	14,23
<b>G. Relativna gustoća, d</b>		
	minimalno	0,56
	maksimalno	0,70
<b>H. Točka rosišta, °C pri tlaku od 70 bar</b>		
vode		-8
ugljikovodika		-2
<b>I. Plin neodoriziran (osim plina u distribucijskom sustavu), bez mehaničkih primjesa, smola ili spojeva koji tvore smolu</b>		

### 3. OBRADA PRIRODNOG PLINA

Proizvedeni plin, osim što je složena mješavina ugljikovodika sadrži i različite primjese koje mogu biti korisne ili beskorisne s obzirom na njihovu daljnju upotrebu, ali ih u svakom slučaju treba izdvojiti iz prirodnog plina. Stoga, prirodni plin mora biti obrađen kako bi zadovoljio standarde propisane od strane operatora transportnih sustava, odnosno mora biti u skladu sa zahtjevima kupca.

Ukoliko plin sadrži zanemarujuće količine nečistoća može biti obrađen na samom prostoru blizu bušotine (najčešće potrebna samo separacije i dehidracija) te otpremljen direktno u transportni sustav. No, plin često sadrži veću količinu nečistoća među kojima može biti i povećani udio kiselih plinova pa se takav plin sabire i transportira do jedinice za obradu prirodnog plina, odnosno centralne plinske stanice.

Zadaća postrojenja za obradu prirodnog plina je dobiti plin očišćen od kiselih plinova, teških ugljikovodika, dušika, vode i drugih nečistoća. Plin koji ne zadovoljava tržišne specifikacije može uzrokovati operacijske probleme povezane s korozijom i/ili čepljenjem cjevovoda.

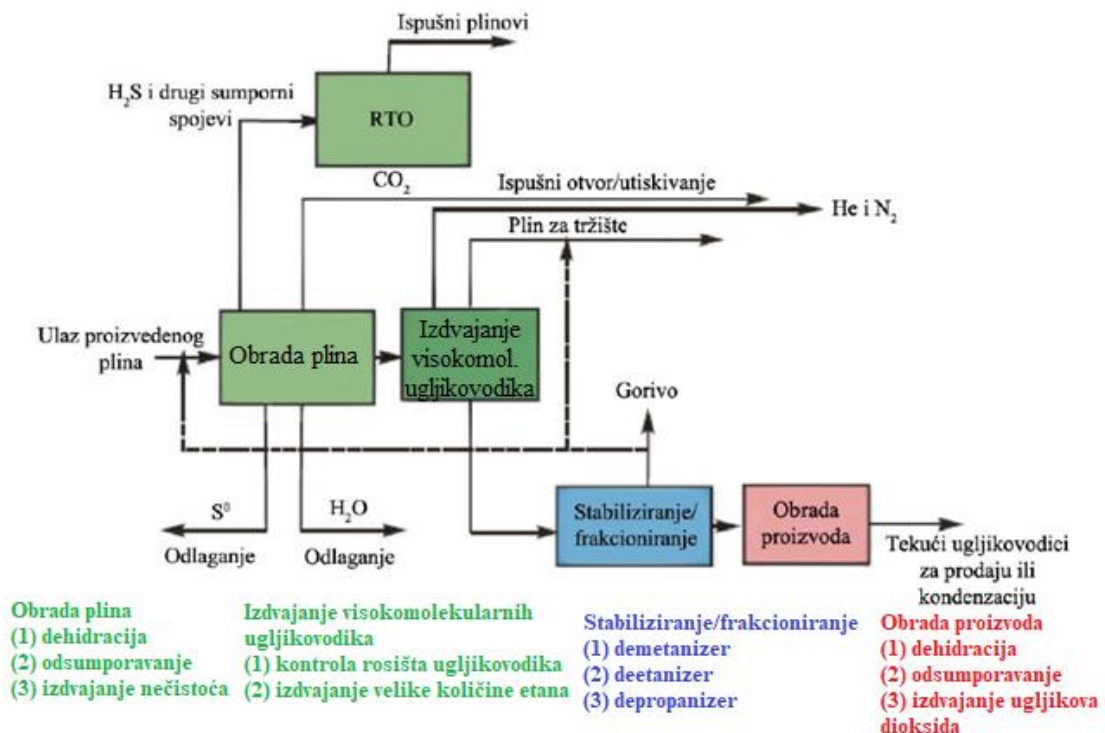
Osim zadovoljavanja tržišne specifikacije s aspekta zahtjeva transportnog sustava, plin mora zadovoljavati određenu ogrjevnu moć kako bi se osigurao optimalni rad plinskih trošila s minimalnim emisijama NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>. Prevelika količina visokomolekularnih ugljikovodika uzrokuje veće ogrjevne vrijednosti od optimalnih tako da je potrebno njihovo njihovo izdvajanje iz smjese. Izdvojeni propan i butan mogu se koristiti kao ukapljeni naftni plin (engl. *liquefied petroleum gas, LPG*), etan se može koristiti u petrokemijskoj industriji, a teži ugljikovodici C<sub>5+</sub> pri proizvodnji benzina (Mokhatab et al., 2019).

Mala razlika u zahtijevanoj specifikaciji plina, može imati značajan utjecaj na odabir odgovarajućeg procesa obrade, a samim time i utjecaj na cijenu i složenost postrojenja za obradu.

Proces obrade prirodnog plina i njegove pripreme za transport može biti jednostavan jednostupanjski, pa sve do složenog višestupanjskog procesa. Parametri na temelju kojih se proces odabire su: sastav ulaznog plina, volumen plina, tlak i temperatura plina, nečistoće prisutne u plinu te njihova koncentracija, potrebni stupanj izdvajanja nečistoća, selektivnost izdvajanja određenog kiselog plina, količina ugljikovog dioksida i sumporovodika u plinu te potrebna razina njihovog izdvajanja (Mokhatab et al., 2019).

Na slici 3-1. prikazana je shema procesa obrade prirodnog plina složenog sastava. Proizvedeni plin nakon separacije dolazi na postrojenje za obradu, izdvajanje kiselih plinova ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ), dehidraciju, izdvajanje nečistoća te izdvajanje visokomolekularnih ugljikovodika. Potrebni procesi i vrsta procesa ovisit će o ranije spomenutim parametrima odabira odgovarajućeg postrojenja. Izdvojene komponente iz prirodnog plina odlaze na daljnju obradu ili odlaganje. Tako sumpor i njegove komponente mogu biti obrađene kako bi se dobio elementarni sumpor koji će se koristiti kao sirovina u drugim industrijama ili može biti zbrinut na odgovarajući način. Dobiveni visokomolekularni ugljikovodici također odlaze na daljnju obradu koja uključuje stabilizacija/frakcioniranje (Hubbard, 2009).

Kod izbora postrojenja za obradu treba voditi računa o ekonomskim i okolišnim zahtjevima. Važno je odabrati postrojenje koje će najbolje funkcionirati kao cjelina, a ne promatrati svaki od procesa obrade zasebno kako bi se povećala fleksibilnost samog postrojenja i smanjili troškovi.



Slika 3-1. Shema procesa obrade plina (Hubbard, 2009)

### 3.1. Separacija kapljevine od plina

Separacija kapljevine od plina važan je dio svake jedinice za obradu proizvedenog plina. S obzirom da postoje tržišna specifikacija plina, separacija je jedan od ključnih procesa kondicioniranja prirodnog plina. Odabir procesa kojim će se odvajati kapljevina od plina zahtijeva poznavanje ne samo uvjeta u kojim se smjesa nalazi već i karakteristika svake pojedine komponente u proizvedenoj mješavini.

Tri su glavna principa koja se koristi kod fizičkog odvajanja tekuće i plinovite faze, a to su: primarna separacija pod djelovanjem centrifugalne sile, gravitacijsko odvajanje i koalescencija. Odvajanje kapljevine od plina odvija se u posudama pod tlakom nazvanim separatori (Ahmed et al., 2017).

Gravitacijski separatori često se klasificiraju prema geometrijskoj konfiguraciji (horizontalni i vertikalni) i prema funkciji (dvofazni i trofazni). Potom, prema radnom tlaku mogu biti: niskotlačni (1 – 15 bar), srednjetačni (15 – 50 bar), visokotlačni (50 – 100 bar) (Arnold i Stewart, 2008).

Svaki gravitacijski separator ima prostor u kojem se odvija primarna separacija plina i tekućine pomoću ulaznog divertera koji može biti izveden na više načina. U gravitacijskoj sekciji je omogućeno izdvajanje zaostale kapljevine iz plina uz odgovarajuće vrijeme zadržavanja u toj sekciji. Na izlazu za plin nalazi se sekcija u kojoj je omogućeno izdvajanje zaostale raspršene maglice tekuće faze iz plina pomoću koalescera. Separatori su opremljeni uređajima za kontrolu tlaka, uređajima za kontrolu razine i ventilima.

Horizontalni separatori se koriste kod velikih volumena plina i/ili tekućine i srednjih do većih plinskih faktora. Horizontalni separatori omogućuju obradu većih količina plina za isti promjer u usporedbi s vertikalnim. Cijena separatora raste s njegovim promjerom što znači da je za istu dobavu jeftiniji horizontalni separator. No, kod horizontalnih separatora teža je kontrola razine tekućine.

Vertikalni separatori se koriste kod manjih dotoka i vrlo visokog GOR (engl. *gas oil ratio*) faktora kada su ukupne količine plina manje i kada je količina slobodnog prostora na radilištu ograničena. Osim što imaju bolju kontrolu razine tekućine, vertikalni separatori bolje podnose nečistoće poput pijeska, blata, parafina u fluidu koji se obrađuje (Arnold i Stewart, 2008).

## 3.2. Dehidracija plina

Prirodni plin iz ležišta proizvodi se zajedno s vodenom parom koja kondenzira i dovodi do stvaranja hidrata ako temperatura plina padne ispod temperature pri kojoj dolazi do nastajanja hidrata (krutine u obliku leda koje otežavaju procese sabiranja i transporta plina). Osim stvaranja hidrata, voda u plinu ima korozivno djelovanje, a može i erodirati plinovod. Osim toga, može povećati volumen i smanjiti ogrjevnu moć plina. Dehidracija je postupak uklanjanja vode iz smjese prirodnog plina kako bi se smanjila temperatura pri kojoj dolazi do kondenziranja vode (mogućnost stvaranja hidrata). Ta temperatura se naziva temperaturom rosišta plina.

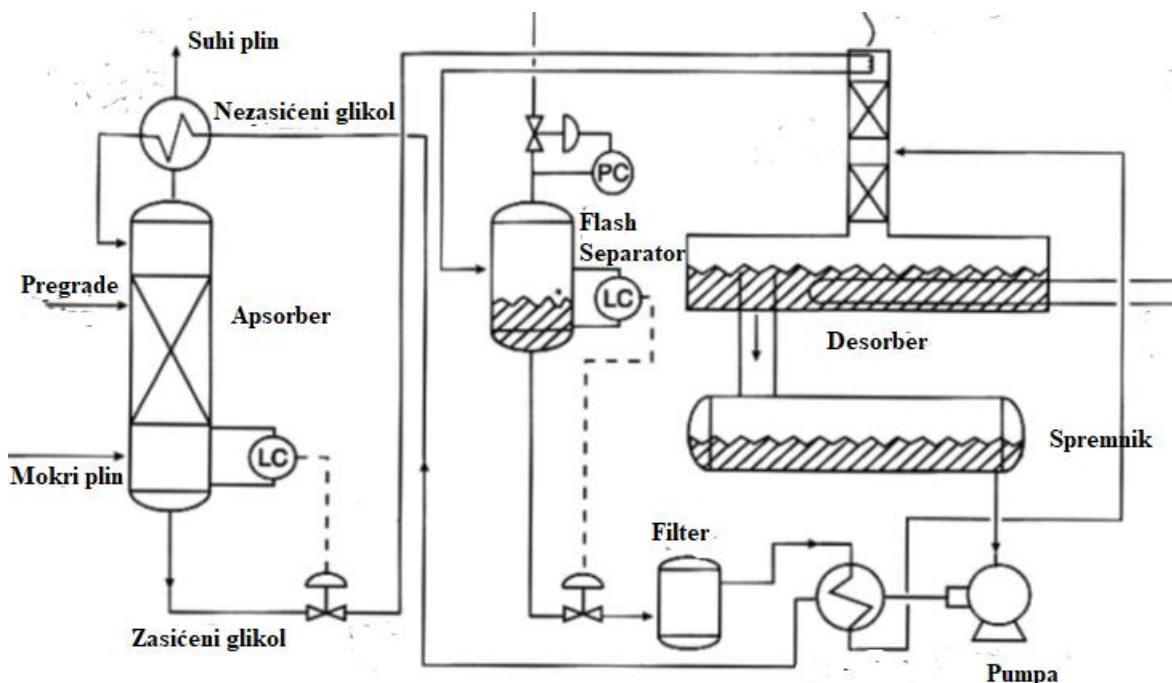
Prije odabira procesa dehidracije potrebno je odrediti količinu vode u plinu. Sadržaj vode kod slatkog plina ovisi o tlaku i temperaturi (koristi se metoda McKetta i Wehe), dok kod prirodnog plina koji sadrži i kisele plinove sadržaj vode, osim o tlaku i temperaturi, ovisi i o količini kiselog plina (koristi se metoda Wichert i Wichert). Prisutnost kiselih plinova, posebno sumporovodika, ubrzat će proces nastajanja hidrata. Procesu zajednički svim metodama sušenja prirodnog plina su adsorpcija (postupak izdvajanja nečistoća, u ovom slučaju vlage, u kojem se koriste otapala) i adsorpcija (postupak čišćenja neželjenih primjesa primjenom krutih tvari).

### 3.2.1. Adsorpcija - primjena glikola

Procesi temeljeni na adsorpciji podrazumijevaju izdvajanje vode primjenom otapala pa ova metoda uključuje kemijsku reakciju između otapala i vode. Adsorbent mora dobro vezati vodu, biti pristupačan i nekorozivan, stabilan pri visokim temperaturama, lako se regenerirati, biti slabo topljiv u ugljikovodicima. Najčešće korištena otapala su glikoli od kojih je najpoznatiji i najčešće korišten trietilen glikol (TEG). Ostali glikoli koji se koriste su etilen glikol (EG), monoetilenglikol (MEG), dietilen glikol (DEG), tetraetilen glikol (TREG) i propilen glikol (Mokhatab et al., 2019).

Proces adsorpcije prikazan je na slici 3-2. Plin koji sadrži vodu dolazi u adsorber (kontaktor) s donje strane i struji prema vrhu, a u suprotnom smjeru protječe nezasićena otopina glikola. Kako bi došlo do boljeg kontakta plina i glikola, unutar adsorbera postoje pregrade u obliku tanjura. Suhi plin izlazi na vrhu adsorbera, a glikol zasićen vodom odlazi u desorber gdje se

zagrijava i u čijem se gornjem dijelu izdvaja voda u obliku vodene pare koja izlazi iz desorbera, dok se čisti glikol nakuplja u zagrijaču na dnu desorbera iz kojeg se kasnije protiskuje u spremnik.



**Slika 3-2.** Proces dehidracije plina apsorpcijom glikolom (Mokhatab et al., 2019)

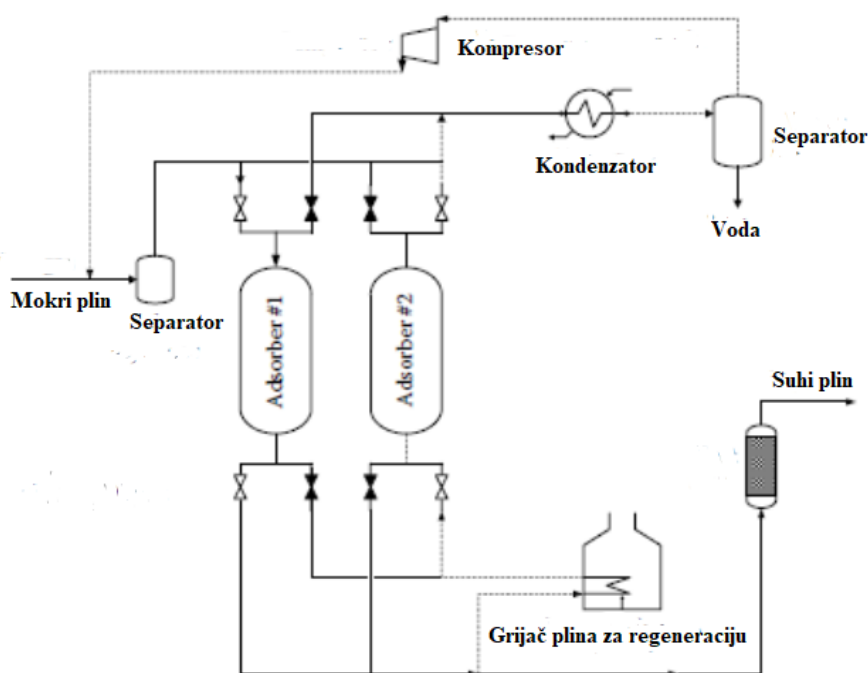
### 3.2.2. Adsorpcija

Adsorpcija je postupak izdvajanja vode iz smjese plina u kojem se kao sredstvo koristi kruta tvar. Adsorpcija je skuplji postupak i koristi se kada plin sadrži povećane količine sumporovodika. Krute tvari koje se koriste kao adsorbenti su (Mokhatab et al., 2019):

1. silikagel ( $\text{SiO}_2$ ),
2. aluminijski oksid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),
3. molekularna sita (sintetički zeoliti),
4. boksit.

Silikagel koristi se kada je u plinu prisutna velika količina vode, a nije potreban izrazito mali sadržaj vlage u izlaznom plinu, dok se aluminijev oksid koristi za plinove s umjerenom količinom vlage. Molekularna sita imaju najveću učinkovitost i veliku moć upijanja te se za proces dehidracije koriste na CPS Molve.

Smjesa plina dolazi do filter separatora gdje se odvaja određena količina vode. Plin zatim odlazi u adsorber gdje dolazi u kontakt sa sredstvom koje upija vlagu. Voda se veže na adsorbent, a suhi plin izlazi na vrhu adsorbera. Najčešće postoji više adsorbera jer ga je potrebno regenerirati dok se kruta tvar zasiti vodom. Regeneracija se vrši suhim zagrijanim plinom koji se usmjerava kroz adsorber. Cijeli postupak je automatiziran, a shema procesa prikazana je na slici 3-3.



**Slika 3-3.** Shema procesa adsorpcije (Mokhatab et al., 2019)

### 3.2.3. Ostali procesi dehidracije

Za izdvajanje vode iz proizvedenog plina mogu se još koristiti: niskotemperaturna separacija, sušenje plina kalcijevim kloridom i membrane (primjena opravdana ako se koriste i za izdvajanje kiselih plinova). Korištenje kalcijevog klorida objedinjuje procese apsorpcije i adsorpcije, sol veže vodu i otapa se. Sol je potrebno nadopunjavati svakih nekoliko tjedana. Problem predstavlja zbrinjavanje slane vode koja nastaje primjenom procesa.

Niskotemperaturna separacija je najučinkovitiji način obrade kondenzata i plina koji se proizvodi iz bušotine pod velikim tlakom.



### 3.3. Izdvajanje visokomolekularnih ugljikovodika

Izdvajanje visokomolekularnih komponenti podrazumijeva izdvajanje srednje teških ( $C_{2+}$ ) i teških ( $C_{5+}$ ) komponenti iz plina. Navedene komponente se izdvajaju iz plina jer je njihova cijena veća od cijene plina, zbog dovođenja ogrjevne moći plina u zadane vrijednosti (tržišna specifikacija tablica 2-4.), ali i iz razloga što mogu ukapljiti u transportnom sustavu i stvarati operativne poteškoće.

Izbor procesa ovisi o sastavu i volumenu plina, uzlaznom i izlaznom tlaku, zadanom volumenu iscrpka pojedine komponente te tehno-ekonomskim pokazateljima.

Metode koje se koriste za izdvajanje visokomolekularnih ugljikovodika iz proizvedene smjese plina su (Mokhatab et al., 2019):

1. odvajanje na principu odvođenja energije - kontrola tlaka, smanjenje temperature kroz: vanjsko (mehaničko) hlađenje (a), samohlađenje (b), kriogeno hlađenje (c),
2. apsorpcija,
3. adsorpcija,
4. primjena membrana.

#### 3.3.1. Metoda odvođenja energije

Vanjsko mehaničko hlađenje ugljikovodika najjednostavniji je način izdvajanja visokomolekularnih ugljikovodika. Koristi se rashladno sredstvo (najčešće propan) za hlađenje plina. Primjena je moguća kada je ulazni tlak plina mali te se najčešće kombinira s drugim metodama hlađenja plina.

Za metodu samohlađenja primjenjuje se J-T (Joule-Thomsonov) ventil. Promjena temperature primarno ovisi o padu tlaka. Plin se prethlađuje na izmjenjivaču topline te se dodatno hladi uslijed ekspanzije nakon prolaska kroz J-T ventil, što uzrokuje izdvajane visokomolekularnih ugljikovodika zbog smanjenja temperature. J-T ventil primjenjuje se kod niskotemperaturne separacije. Ta metoda je pogodna za obradu plinova pod visokim tlakom i s relativno velikim sadržajem visokomolekularnih ugljikovodika. Metoda omogućava izdvajanje vode (dehidracija) i ugljikovodika iz ulazne struje plina. Twister je novi uređaj za kontrolu rosišta koji djeluje na sličnom principu kao J-T ventil (uslijed

ekspanzije dolazi do pada temperature). Prednosti primjene Twistera su visoka izentropska učinkovitost, jednostavnost, male dimenzije i težina te relativno ukupni pad tlaka kroz uređaj (održava se 65-80% početnog tlaka) (Mokhatab et al., 2019).

Kriogeno hlađenje je najnapredniji tip procesa za izdvajanje visokomolekularnih ugljikovodika. Omogućava potpuno izdvajanje propana i ostalih visokomolekularnih ugljikovodika. U ovoj metodi hladnjak, odnosno J-T ventil, zamijenjen je ekspanzijskom turbinom, tj. turboekspanderom.

Na Centralnoj plinskoj stanici Molve koristi se kombinacija turboekspandera s niskotemperaturnom separacijom za izdvajanje visokomolekularnih ugljikovodika (Simon, 2019).

### *3.3.2. Apsorpcija i adsorpcija*

Postupci apsorpcije i adsorpcije za izdvajanje visokomolekularnih ugljikovodika su u procesu izvedbe vrlo slični kao i kod metode izdvajanja vode iz plina - dehidracije.

Apsorpcija se koristi za izdvajanje etana iz struje plina. To je najstarija i najneučinkovitija metoda izdvajanja visokomolekularnih ugljikovodika. Odvija se u dvije faze – u prvoj fazi ugljikovodici se otpaju u kapljivim otapalima (odvija se u apsorberu), dok se u drugoj fazi vrši odvajanje ugljikovodika i adsorbenta pomoću vodene pare (odvija se u desorberu/striperu).

U procesu adsorpcije se koriste krute tvari koje imaju sposobnost da na sebe vežu određene komponente ugljikovodika. Adsorbenti koji se koriste su silikagel, zeoliti i aktivni ugljen. Proces se kao i kod apsorpcije uključuje – vezanje ugljikovodika na adsorbent te kasniju obradu adsorbenta vodenom parom postupkom desorpcije.

### *3.3.3. Primjena membrana*

Primjena membrana u procesima izdvajanja visokomolekularnih ugljikovodika iz smjese proizvedenog plina trenutno je samo u istraživačkoj i testnoj fazi te se trenutno ne primjenjuje u praksi.

### 3.4. Izdvajanje žive i merkaptana

Plin je složena mješavina organskih i anorganskih komponenti koja u svom sastavu može sadržavati i živu i merkaptane koje je potrebno izdvojiti kako bi se zadovoljili tržišni uvjeti, odnosno standardna specifikacija plina.

#### 3.4.1. Izdvajanje žive

Živa u proizvedenom plinu može biti prisutna u različitim koncentracijama. Mora se ukloniti kako ne bi došlo do problema u radu postrojenja za obradu plina, posebno postrojenja koja koriste kriogene procese. Male koncentracije žive, osim što predstavljaju opasnost za zdravlje (zbog svoje toksičnosti), mogu oštetiti aluminijske izmjenjivače topline koji su podložni korozivnom djelovanju žive.

Najrasprostranjeniji proces izdvajanja žive (Hg) je reakcija s elementarnim sumporom (S) da bi nastao živin sulfid (HgS). Sumpor se impregnira na nosač (obično aktivni ugljen) te se postavlja u slojeviti reaktor. Reakcija se odvija relativno brzo i može adsorbirati veliku količina žive po svakom sloju. Nedostatak ovog procesa je nemogućnost regeneracije adsorbenta kao i potreba zbrinjavanja istog nakon zasićenja, na odgovarajući način.

#### 3.4.2. Izdvajanje merkaptana

Merkaptani su sumporni spojevi (R-SH) koji se često javljaju u kiselim plinovima. Metode izdvajanja merkaptana predstavljaju izazov u procesima obrade i dalje su u razvoju. Izdvajanje merkaptana je potrebno radi ispunjenja zahtjeve kvalitete plina o sadržaju sumpora.

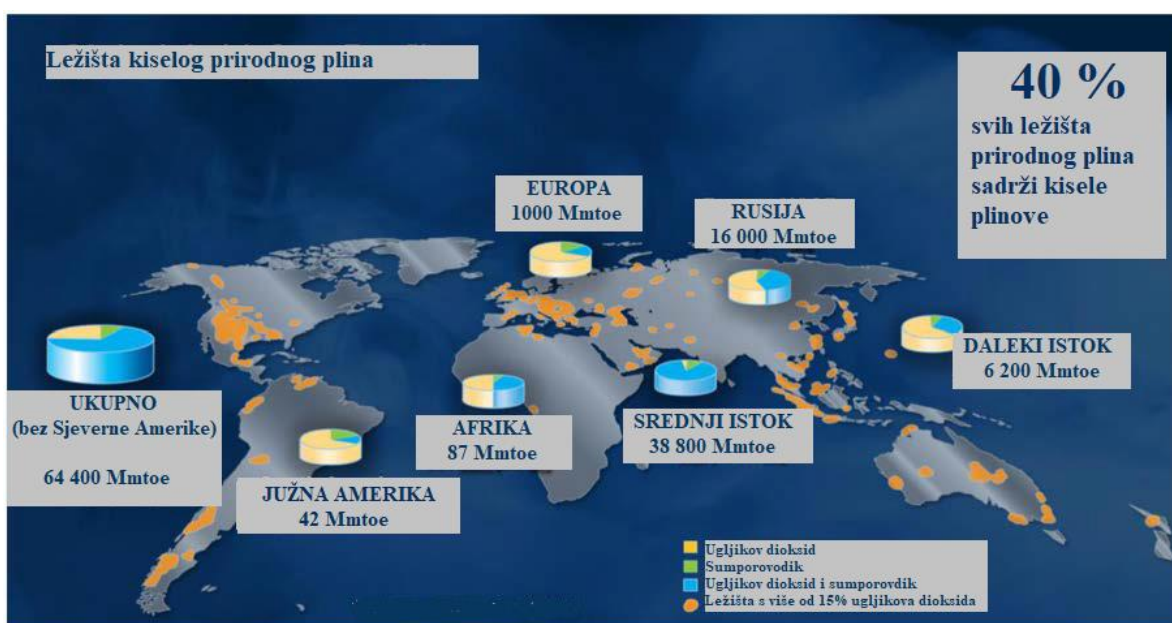
Na odabir metoda za uklanjanje merkaptana najveći utjecaj ima koncentracija prisutnih kiselih plinova te koncentracija samih merkaptana. Za uklanjanje merkaptana koriste se amini, fizička otapala, kombinacija amina i fizičkih otapala te posebno dizajnirana molekularna sita. Primjena amina često nije dovoljno učinkovita jer su merkaptani slabije kiseli od sumporovodika pa u reakciji s aminima stvaraju slabije veze (Verlaan i Zwet, 2012).

## 4. IZDVAJANJE KISELIH PLINOVA

U ovom poglavlju opisani su standardni proces izdvajanja kiselih plinova. Izdvajanje kiselih plinova može značajno utjecati na cijenu obrade plina stoga vrlo je važan pravilan odabir odgovarajućeg procesa kako bi bila zadovoljena ekonomičnost proizvodnje i obrade prirodnog plina.

### 4.1. Ležišta kiselog prirodnog plina

Na svijetu postoje određena ležišta povećane koncentracija  $H_2S$  u prirodnom plinu. Na slici 4-1. prikazana su takva područja te rezerve kiselog prirodnog plina. Oko 40% svih ležišta sadržava kisele plinove (Parekh, 2020). Na slici 4-1. je vidljivo kako su takva ležišta najzastupljenija na području Bliskoga Istoka (više od 50% rezervi kiselog plina se nalazi na Bliskom istoku) i kao kiseli plin prevladava sumporovodik. Na područjima Južne Amerike, Europe i Dalekog istoka kao kiseli plin prevladava ugljikov dioksid, dok su u Rusiji i Africi otprilike jednako prisutni  $CO_2$  i  $H_2S$  (Parekh, 2020).



Slika 4-1. Ležišta i rezerve kiselog prirodnog plina (Parekh, 2020)

## 4.2. Podjela procesa izdvajanja kiselih plinova

Kiselim prirodnim plinom smatra se plin koji u svom sastavu sadrži više od 1 % sumporovodika i/ili ostalih sumpornih komponenti poput merkaptana, ugljikovih sulfida i disulfida te ugljikovog dioksida (Roje et al., 1997). Sagorijevanjem sumpornih komponenti nastaju sumporni oksidi koji su veliki zagađivači okoliša te se njihova emisija mora ograničiti. Ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>) je inertni plin koji ne dodaje nikakvu ogrjevnu vrijednost prirodnom plinu te se smatra glavnim stakleničkim plinom koji je odgovoran za klimatske promjene.

Procesi izdvajanja kiselih plinova mogu se podijeliti na procese direktne konverzije u kojima se izdvaja elementarni sumpor te procese indirektne konverzije, gdje se izdvajaju kiseli plinovi. Podjela procesa izdvajanja kiselih plinova prikazana je u tablici 4-1.

Ukoliko je koncentracija sumpornih komponenti mala moguće je primijeniti neki od procesa direktne konverzije. Kod ovakvih procesa koristi se alkalna otopina za adsorpciju H<sub>2</sub>S te neku vrstu regeneracijskog fluida za stvaranje elementarnog sumpora.

Postoje dva načina indirektne konverzije: apsorpcija i adsorpcija (procesi zajednički svim postupcima obrade prirodnog plina). Adsorpcija je fizičko kemijski postupak u kojemu su nečistoće u plinu uklonjene fizički ili kemijskom reakcijom s površinom neke krute tvari. Apsorpcija je postupak u kojemu fizička kapljevina, u ovom slučaju kiseli plin, apsorbira ili kemijska reakcija između kiselog plina i kemijske alkalne otopine (Stewart, 2014.).

**Tablica 4-1.** Procesi izdvajanja kiselih plinova (Mokhatab et al., 2019)

Procesi direktne konverzije	Clausov proces		
	LO-CAT		
	Stretford, Sulferox		
Procesi indirektne konverzije	Apsorpcijski procesi	Kemijska otapala	Alkano-amini
			Vrući kalijev karbonat
	Adsorpcijski procesi	Fizička otapala	Selexol, Purisol, Sulfinol
		Adsorpcija na krute tvari	Molekularna sita
	Kemijska konverzija	Cinkov oksid	
Tehnologije separacije	Membranski sistemi		
	Kriogena separacija		

### 4.3. Procesi kemijske apsorpcije

Apsorpcijski procesi u kojima se koriste kemijska otpala mogu se podijeliti na one kod kojih se kao apsorvent koriste vodene otopine amina te one kod kojih se koriste anorganske soli (kalcijev karbonat). Regeneracija apsorbenta se u takvom procesu vrši smanjenjem tlaka i/ili primjenom visoke temperature gdje se kiseli plin izdvaja iz otopine/soli.

Kemijskom apsorpcijom izdvajaju se  $H_2S$ ,  $CO_2$  i određena količina  $CO$ , dok organske komponente kemijski ne reagiraju s apsorbentom. Kemijski apsorbenti teže izdvajaju merkaptane zbog manje kiselosti samih merkaptana koja je potrebna za stvaranje bolje kemijske veze između kiselog plina i otopine (Mokhatab et al., 2019).

Reakcije između kisele komponente i plina mogu biti nepovratne i povratne. Kod nepovratnih reakcija potrebno je stalno dodavanje otopine (apsorbenta) dok je kod reverzibilne reakcije moguća regeneracija apsorbenta u desorberu.

#### 4.3.1. Procesi apsorpcije s aminima

Procesi apsorpcije s aminima imaju najširu praktičnu primjenu u procesima čišćenja kiselih plinova iz prirodnog plina. Primijenjuju se kod malih parcijalnih tlakova kiselih plinova i kada su u plinu prisutni visokomolekularni ugljikovodici. Postoje amini koji mogu selektivno izdvojiti sumporovodik u prisustvu ugljikova dioksida.

Amini su spojevi amonijaka ( $NH_3$ ) u kojemu su jedan ili više vodikovih atoma zamijenjeni ugljikovodičnom komponentom. Amini se, prema stupnju zamjene vodikovog atoma organskom skupinom, dijele na (Stewart, 2014):

1. primarne – monoetanolamin (MEA) i diglikolamin (DGA);
2. sekundarne – dietanolamin (DEA) i diisopropanolamin (DIPA);
3. tercijarne – trietanolamin (TEA) i metildietanolamin (MDEA).

Kod primarnih amina jedan atom vodika je zamijenjen organskom skupinom, kod sekundarnih dva atoma vodika, a kod tercijarnih sva tri atoma vodika zamijenjena su organskom skupinom.

Monoetanolamin (MEA) je prvi alkaloamin korišten u procesu kemijske adsorpcije kod malih koncentracija kiselog plina i malog parcijalnog tlaka kiselog plina. Otapa i H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub>, odnosno nije selektivan. Nije pogodan kod plinova s merkaptanom jer s njima stvara spojeve koji se teško regeneriraju. Vrlo je reaktivan, hlapiv i korozivan (razrijeđene otopine – 15-20% težinski) te zahtijeva više topline za regeneraciju (Mokhatab et al., 2019).

Prednost diglikolamina u odnosu na monoetanolamin je to što se koristi u većoj koncentraciji pa je stoga manje osjetljiv na temperaturu okoline (korištenje u hladnijim predjelima).

Dietanolamin (DEA) se primjenjuje kada ulazni plin sadrži merkaptane i kada je taj plin pod visokim tlakom. Manje je korozivan u odnosu na monoetanolamin, pa se koristi u koncentraciji 20-30% težinski (Mokhatab et al., 2019). Diisopropanolamin (DIPA) omogućuje selektivno izdvajanje H<sub>2</sub>S pri nižim tlakovima.

Trietanolamin (TEA) ima manju sposobnost uklanjanja kiselih plinova. Zbog sposobnosti uklanjanja ugljikovog dioksida iz plina danas se još koristi na postrojenjima za proizvodnju amonijaka.

Metildietanolamin (MDEA) se najčešće koristi kao otapalo u procesima kemijskog izdvajanja kiselih plinova. Omogućava selektivno izdvajanje sumporovodika u prisustvu CO<sub>2</sub>. Za regeneraciju je potrebna manja količina energije što rezultira manjim operativnim troškovima, a zbog niske temperature smrzavanja moguće ga je koristiti i u hladnijim predjelima (Stewart, 2014).

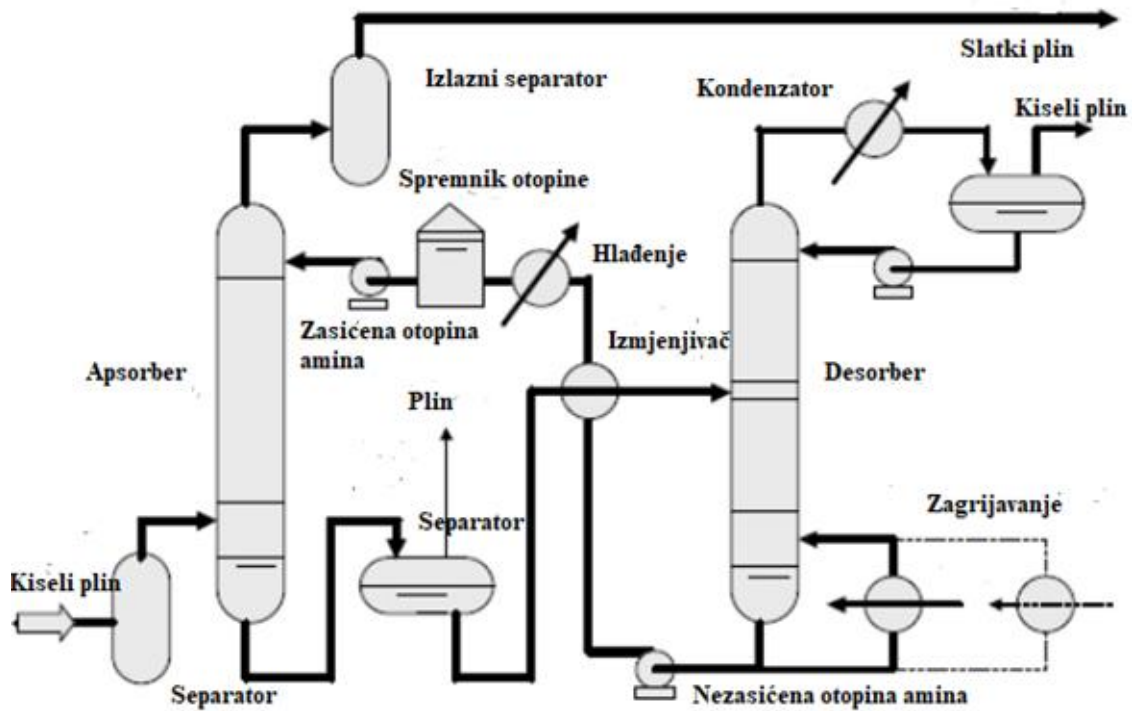
Kod procesa izdvajanja kiselog plina primjenom amina važna su dva postupka: međudjelovanje plina i otopine amina u apsorberu pod velikim tlakom te regeneracija otopine u sustavu niskog tlaka. Tipična shema procesa u kojem se koriste amini prikazana je na slici 4-2.

Ulazna struja kiselog plina dolazi do separatora gdje se iz plina odvaja tekuća faza. Plin iz separatora odlazi u apsorber s donje strane gdje u protustrujnom kretanju dolazi u kontakt s otopinom amina koja na sebe veže kisele plinove iz prirodnog plina. Pročišćeni plin izlazi na vrhu apsorbera i odlazi dalje u postupak obrade.

S donje strane apsorbera izlazi otopina amina zasićena kiselim plinom i ulazi u isplinjivač gdje joj se smanjuje tlak. Otopina zatim prolazi kroz izmjenjivač topline, gdje se zagrijava na oko 100°C i ulazi u regenerator odnosno, desorber, u kojem se iz nje izdvajaju kisele komponente propuhivanjem vrućom vodenom parom. Sada nezasićena otopina, vraća se u

spremnik otopine, uz predhlađenje u izmjenjivaču toplote gdje se hladni strujom zasićenog amina iz apsorbera. Zatim slijedi dodatno hlađenje u hladnjaku. Prije skladištenja u spremniku nezasićena otopina prolazi filtar koji čisti zaostale nečistoće u struji otopine.

Kiseli plin iz desorbera prolazi kroz kondenzator te ulazi u separator gdje se izdvajaju zaostala količina otopine amina. Tako dobiveni plin šalje se dalje na obradu.



**Slika 4-2.** Proces izdvajanja kiselih plinova korištenjem otopine amina (Yunitri, 2014)

Korištenja procesa izdvajanja kiselih plinovima aminima pokazuje određene prednosti kao što su: djelotvorno uklanjanje velikih koncentracija kiselih plinova pri velikim dobavama plina, mali trošak izdvajanja po kilogramu sumpora izdvojenog iz plina i mogućnost povećanja količine izdvojenog sumpora dodavanjem fizičkog otapala u otopinu amina. Nedostaci su u značajnim kapitalnim ulaganjima te nešto većim troškovima održavanja u odnosu na ostale procese izdvajanja kiselih plinova. Problem može predstavljati i pjenjenje otopine u apsorberu i desorberu do kojeg dolazi zbog povlačenja ugljikovodika u struju plina ili stvaranja soli koje nastaju raspadanjem amina. (Stewart, 2014).



#### 4.3.2. Proces apsorpcije s vrućim kalijevim karbonatom

Proces apsorpcije s vrućim kalijevim karbonatom jedan je od starijih procesa izdvajanja kiselih plinova. Proces se odvija pri visokim temperaturama 110 – 120°C i danas se većinom koristi za izdvajanje CO<sub>2</sub> u postrojenjima za obradu amonijaka. Ovakvo postrojenje podložno je koroziji zbog djelovanja samog kalijevog karbonata. Razni inhibitori korozije dodaju se u proces kako bi se smanjio zamor materijala djelovanjem korozije.

Kalijev karbonat dosta sporo apsorbira CO<sub>2</sub>. Dodavanjem katalitičkih ubrzivača, poput DEA i arsenov trioksida, ubrzava se proces apsorpcije. Ukoliko se želi poboljšati apsorpcija sumporovodika dodaje se trikalijev fosfat.

Proces apsorpcije vrućim kalijevim karbonatom koristi se kada je sadržaj kiselih plinova između 5 – 8% te za područje parcijalnih tlakova između 1 i 10 bar (Mokhatab et al., 2019).

Procesa obrade s vrućim kalijevim karbonatom razlikuje se prema aditivima koji se koriste (Stewart, 2014):

1. *Catacarb* proces – kao aditive za sprečavanje korozije koristi aminoborate te inhibitore na bazi vanadija (toksični elementi),
2. *Vetrocoke* proces – koristi organske i anorganske aditive kako bi se aktivirala otopina kao što je arsenov (III) oksid koji je također toksični spoj,
3. *Benfield* proces – koristi DEA kao aktivator i proces je s najvišom razinom čišćenja.

Prednosti ovakvih procesa je što koriste jeftine apsorbente, ista je temperatura u apsorberu i desorberu (nema potrebe za hladnjacima između kolona kao što je to slučaj korištenja otopine amina), manji je gubitak etana u procesu te je manje vodene pare potrebno za regeneraciju.

Nedostaci procesa za obradu primjenom apsorpcije vrućim kalijevim karbonatom su: proces je neprikladan za plinove pod malim tlakom (manji od 20 bar) te s malim parcijalnim tlakom kiselih plinova, ne može se primijeniti samo za čišćenje sumporovodika, dovodi do stvaranja pjene, korozivnost procesa te se često zahtijeva korištenje toksičnih katalizatora.

#### 4.4. Procesi fizičke apsorpcije

Fizička apsorpcija je proces koji omogućuje izdvajanje kiselih plinova i organskog sumpora bez odvijanja kemijske reakcije između apsorbenta i same tvari koja se izdvaja.

Prednost fizičkih apsorbentata u odnosu na kemijske je bolja obrada plinova s visokim udjelom kiselih plinova. Također, mogućnost zadržavanja kiselih komponenti poboljšava se s povećanjem parcijalnog tlaka kisele komponente te su zbog toga ekonomičniji pri čišćenju plinova visokog tlaka. Procesi fizičke apsorpcije se odvijaju pri okolišnoj temperaturi, što znači da su ekonomičniji od procesa s aminima koji se odvijaju na dvije temperature. U procesu fizičke apsorpcije regeneracija se odvija smanjenjem tlaka.

Fizički apsorbenti, u usporedbi s kemijskim, apsorbiraju više ugljikovodike te uzrokuju veće gubitke ugljikovodičnih komponenti što je razlog da se češće koriste u procesima obrade sintetskog plina koji ne sadrži teže ugljikovodike u svom sastavu.

Najčešći fizički apsorbenti koji se koriste u procesu obrade plina su: propilen karbonat (PC), dimetil eter i polietilen glikol (DEPG), metanol te n-metil-2-pirolidon (NMP) (Mokhatab et al., 2019).

##### 4.4.1. Propilen karbonat (PC)

Propilen karbonat ( $C_4H_6O_3$ ) polarno je otapalo. Od svih navedenih apsorbentata, ugljikovodici imaju najmanju topljivost u ovom otapalu. Propilen karbonat ima najmanju selektivnost prema sumporovodiku i nije toliko učinkovit pri izdvajanju  $H_2S$ .

Najpoznatiji proces koji koristi propilen karbonat naziva se fluorosolventni proces. Taj se proces često uspoređuje s kemijskim procesom adsorpcije koji koristi MDEA. Proces se odvija pri nižim temperaturama (od  $-10$  do  $-30^\circ C$ ) jer se u tim uvjetima sporije odvija cirkulacija apsorbenta što zahtijeva manje energije i smanjuje kapitalno ulaganje (Mokhatab et al., 2019).

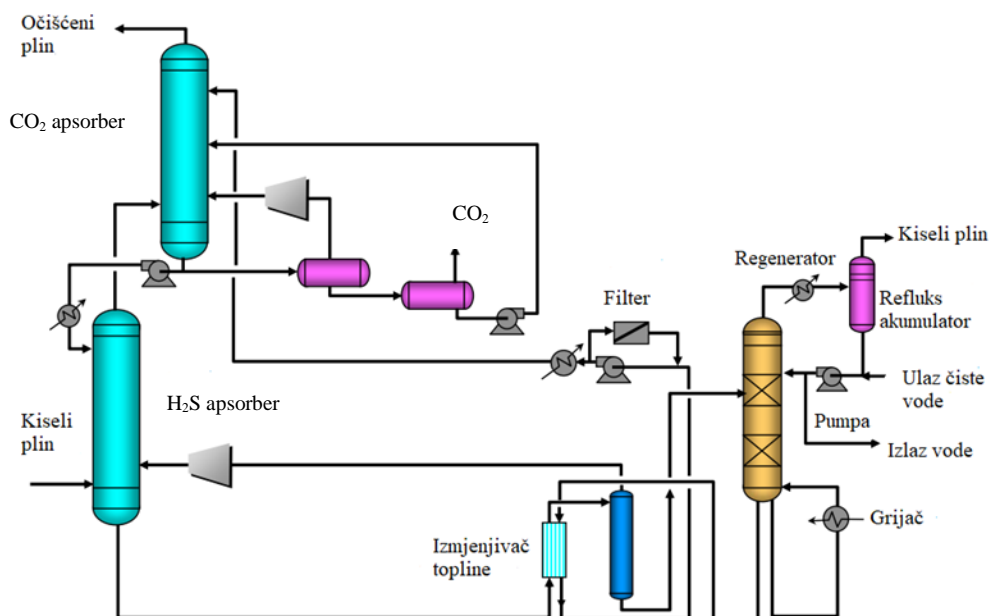
Florosolventni proces je dobar izbor kod prirodnog plina s povećanim udjelom  $CO_2$  (plinovi s manjim sadržajem  $H_2S$ ) zbog manje složenosti procesa i manje potrebe za nadzorom odvijanja procesa. Pronalazi primjenu na odobalnim postrojenjima kada je parcijalni tlak ugljikovog dioksida veći od 4 bar (Mokhatab, et al., 2019).

#### 4.4.2. Dimetil eter-polietilen glikol (DEPG)

DEPG je mješavina dimetil etera i polietilen glikola. Kao i kod fluorosolventnog procesa, DEPG je moguće regenerirati smanjenjem tlaka apsorbenta uz moguću veću regeneraciju uz primjenu propuhivanja zrakom ili duškom. Primjenom DEPG moguće je dehidrirati plin i iz njega ukloniti vodikov cijanid, merkaptane i teške ugljikovodike.

Primjenom DEPG moguće je postići selektivnost  $H_2S$  u odnosu na  $CO_2$ . DEPG je stabilna otopina te čak i u prisustvu kisika vrlo teško dolazi do njezinog raspadanja.

Jedan od najpoznatijih procesa koji koriste mješavinu dimetil etera i polietilen glikola naziva se Selexol i prikazan je na slici 4-3.



**Slika 4-3.** Shematski prikaz Selexol procesa (Honeywell UOP, 2014)

Proces se sastoji od dva stupnja – izdvajanja sumporovodika i izdvajanja ugljikovog dioksida. Prvi stupanj je dizajniran za selektivno uklanjanje  $H_2S$  kako bi se dobio čisti sumporovodik koji dalje odlazi u postrojenje za dobivanje elementarnog sumpora (npr. Claussov proces). U drugom stupnju uklanja se  $CO_2$  preostao u plinu nakon izdvajanja  $H_2S$ .

Za dobivanje elementarnog sumpora iz kiselog plina, koncentracija sumporovodika mora biti što veća. Zbog toga se provodi izdvajanje  $CO_2$  kroz poseban apsorber kako bi se spriječile emisije  $CO_2$ . Slično kao kod procesa apsorpcije kemijskim otapalima, plin dolazi u kontakt s nezasićenim fizičkim apsorbentom. Apsorbent zasićen sumporovodikom

regenerira se korištenjem pare. Izdvajanje CO<sub>2</sub> vrši se u posebnoj koloni, CO<sub>2</sub> apsorberu, snižavanjem tlaka otopine.

#### 4.4.3. *Metanol*

Metanol je prvi organski fizički apsorvent koji je pronašao svoju ulogu u inhibiciji hidrata, procesu izdvajanja kiselih plinova, dehidraciji i izdvajanju visokomolekularnih ugljikovodika. Proces u kojemu se kao fizički apsorbens koristi metanol naziva se Rectisol proces. Proces se primjenjuje za uklanjanje kiselih plinova pri visokom tlaku i vrlo niskim temperaturama (oko -20°C) (Mokhatab et al., 2019).

Kao i kod propilen karbonata, s obzirom da se proces odvija pri nižim temperaturama, potrebno je manje energije za cirkulaciju. Metanol je apsorvent na bazi alkohola koji se može koristiti na vrlo niskim temperaturama bez promjene svojih svojstava.

Princip rada postrojenja s Rectisolovim procesom je vrlo sličan postrojenju koje koristi Selexol proces. Metanol ima sličnu selektivnost za H<sub>2</sub>S kao i DEPG. Iz procesa izlazi izdvojeni H<sub>2</sub>S čija čistoća zadovoljava specifikacije postrojenja za dobivanje elementarnog sumpora. Također, kao i DEPG, metanol se može regenerirati korištenjem vruće vodene pare.

#### 4.4.4. *N-metil-2-pirolidon (NMP)*

NMP je tekućina visokog vrelišta s velikom mogućnošću otapanja H<sub>2</sub>S. Licencirani proces koji koristi NMP se naziva Purisol. Ima najveću sposobnost vezanja kiselih plinova, ali je lako hlapljiv. Omogućuje selektivno izdvajanje H<sub>2</sub>S i merkaptana.

## 4.5. Adsorpcija

Adsorpcija je proces u kojemu se koristi mogućnost adsorpcije kiselog plina na krutu tvar. Kod fizičkog vezanja adsorbenta na adsorber veza je slabija nego kod kemijskog vezanja. Regeneraciju moguće je provesti povećanjem temperature ili smanjenjem parcijalnog tlaka. Kod kemijskog vezanja desorpcija smanjenjem tlaka nije moguća. Glavna prednost adsorpcijskih procesa u odnosu na apsorpciju je manja potrošnja energije kod regeneracije.

Koristi se za izdvajanje manjih količina sumporovodika. Reakcija se temelji na reakciji između metalnog oksida i  $H_2S$  i stvaranja sulfidne komponente. Metalni oksidi koji se koriste najčešće su željezov i cinkov oksid te se regeneriraju propuhivanjem kisikom ili zrakom te sumpor proizlazi kao otpad ili sirovina.

Proces s željezovim oksidom prvi je proces izdvajanja sumporovodika iz plina i ima veliku selektivnost prema  $H_2S$ . Proces je moguće koristiti pri malim do srednjim količinama  $H_2S$  (300 ppm) u plinu te niskim i srednjim tlakovima (5 – 35 bar) (Mokhatab et al., 2019).

Cinkov oksid također je moguće koristiti pri izdvajanju  $H_2S$ . Moguće je dobiti čistoću plina i do 1 ppm  $H_2S$ , ali temperature regeneracije prelaze  $290^\circ C$ , za što je potrebna velika količina energije (Mokhatab et al., 2019).

### 4.5.1. Molekularna sita

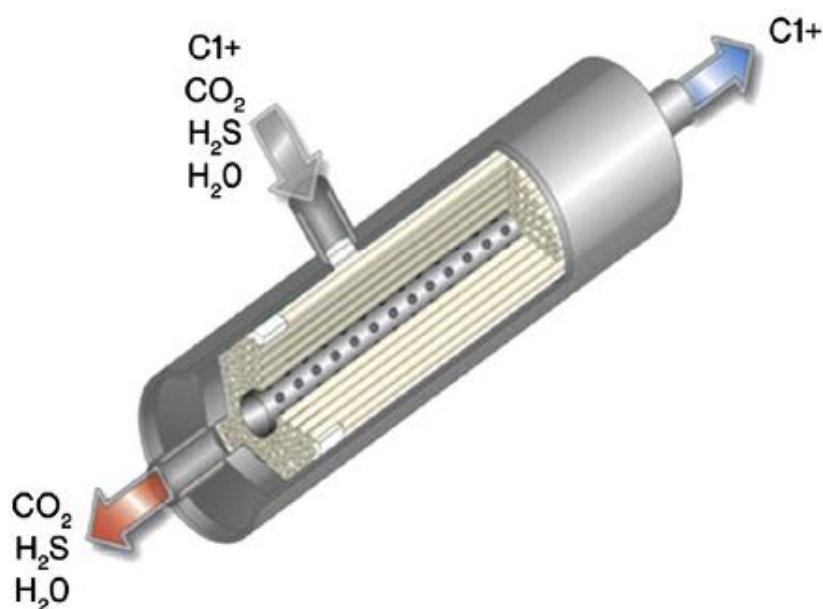
Molekularna sita su najčešći adsorbenti u obradi prirodnog plina. Molekularna sita su na bazi zeolita koji se koriste za uklanjanje  $CO_2$ ,  $H_2S$ , merkaptana i drugih sumpornih komponenti. Ta tehnologija se koristi za obradu nižih koncentracija sumpornih komponenti gdje se treba zadovoljiti visoka čistoća izlaznog plina.

Proces s molekularnim sitima sastoji se od dva ili više fiksnih adsorbera te regeneracijskog sustava. Kod procesa s dva adsorbera, jedan adsorber je u funkciji čišćenja plina, dok drugi regenerira. Proces je u potpunosti automatiziran, prebacivanje adsorbera iz postupka regeneracije u rad je potpuno digitalizirano i samostalno. Za vrijeme regeneracije, molekularna sita se zagrijavaju plinom i dolazi do oslobađanja kiselih komponenti s fizičkog adsorbera. Vrući regeneracijski plin se hladi i obrađuje aminima ili fizičkom otopinom te šalje na postrojenje za izdvajanje elementarnog sumpora (Stewart, 2014).

## 4.6. Membrane

Membranski sustavi se sastoje od nekoliko polupropusnih polimernih membrana i razdvajaju plinove na temelju propusnosti za svaku pojedinu komponentu. Plin se propušta kroz membranu zbog gradijenta parcijalnog tlaka koji se dobiva održavanjem visokog tlaka na jednoj strani membrane, a niskog tlaka na propusnoj strani. Membranski sustav prikazan je na slici 4-3.

Membrane odvajaju na temelju otapanja i difuzije. Manje i više topljive komponente poput H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S probijaju se brže, ostavljajući iza sebe manje topljive komponente poput CO, metana i dušika.



**Slika 4-4.** Membranski sustav (Mokhatab et al., 2019)

Prednosti primjene membrana su brojne, a odnose se na mala kapitalna ulaganja, jednostavnost rada, mala težina i dobra iskoristivost prostora, jednostavno pokretanje, bez pokretnih dijelova, jednostavnost postavljanja, fleksibilnost, mali utjecaj na okoliš, pouzdanost, jednostavna zamjena membrana.

Negativne strane su: struja plina se mora obratiti tako da ne sadržava nikakve primjese (čestice, kapljevine), potrebno je stlačivanje plina jer je za odvijanje procesa bitan visok tlak, membrane su osjetljive na visoke temperature i kemijski agresivno okruženje.

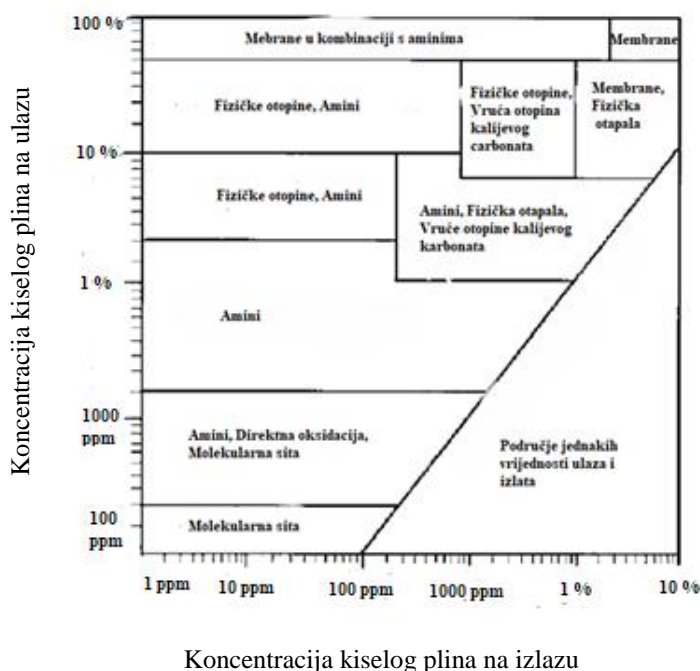
#### 4.7. Odabir metode izdvajanja kiselih plinova

Odabir metode izdvajanja kiselih plinova donosi se na temelju sastava plina, koncentracije kiselog plina kao i tržišne specifikacije koju kupac i operater transportnog sustava zahtijevaju.

Parametri koji se uzimaju u obzir pri odabiru metode su (Parekh, 2020):

- varijacije u dotoku, tlaku i temperaturi;
- koncentracija kiselih plinova i primjesama koje se trebaju izdvojiti ( $H_2S$ ,  $CO_2$ , merkaptani);
- kapacitet jedinice za obradu,
- lokacija jedinice i okolna temperatura;
- specifikacije za obrađeni plin, kiselu plin i kapljevite komponente;
- zahtjevi sa strane zaštite okoliša u smislu emisija i odlaganja krutog otpada;
- kapitalni i operativni troškovi.

Na slici 4-5. prikazan je graf s kojega se može procijeniti najbolja metoda za izdvajanje kiselih plinova na temelju koncentracije kiselog plina na ulazu i koncentracije koja se treba zadovoljiti na izlazu.



Slika 4-5. Odabir metode izdvajanja kiselih plinova (Parekh, 2020)

## 5. MODIFIKACIJE I UNAPREĐENJA PROCESA IZDVAJANJA KISELIH PLINOVA

Rastuća potreba za prirodnim plinom dovest će do značajnije eksploatacije sve više ležišta kiselog plina. U sljedećim godinama očekuje se obrada više od  $4.5 \times 10^{13}$  m<sup>3</sup> kiselog prirodnog plina (Verlaan i Zwet, 2012). S obzirom da je sumporovodik smrtonosan pri malim koncentracijama i vrlo korozivan u prisustvu CO<sub>2</sub> i/ili slane vode, sigurnost je glavna vodilja u procesima obrade plina ovakvog sastava. Uz to, važno je zadržati i integritet postrojenja za obradu.

Tržišne specifikacije prirodnog plina i visokomolekularnih ugljikovodika te zakonski okvir u sprječavanju emisija postaju sve stroži. Zahtijevane granice za uklanjanje H<sub>2</sub>S te ostalih sumpornih komponenti poput merkaptana i karbonilnog sulfida sve su zahtjevnije u smislu preostalih količina tih primjesa u prirodnom plinu. Tehnološke inovacije te dobra integracija procesa važne su za primjenu ekonomski isplativih procesa obrade kiselog plina, kao i zadovoljavanje zahtjeva na području emisija.

Na području Bliskog istoka postoji veliki broj postrojenja koja obrađuju plin s povećanim udjelom H<sub>2</sub>S. Države poput Kanade, Rusije, Kazahstana i Kine kao i Europa također imaju ležišta prirodnog plina s povećanim udjelom H<sub>2</sub>S (Verlaan i Zwet, 2012). Sastav kiselog prirodnog plina za određene navedene države i prostore prikazan je u tablici 5-1.

**Tablica 5-1.** Sastav kiselog prirodnog plina plinskih polja (Manuel et al., 2019)

Postrojenje	Lacq	Uthmaniyan	Astrakham	Caroline
Država	Francuska	Saudijska Arabija	Rusija	Kanada
Početak rada	1958.	1981.	1988.	1993.
Udio kiselih plinova	16% H <sub>2</sub> S 10% CO <sub>2</sub>	8-14% H <sub>2</sub> S 3-8% CO <sub>2</sub>	22% H <sub>2</sub> S 15% CO <sub>2</sub>	35% H <sub>2</sub> S 7% CO <sub>2</sub>
Postrojenje	Shute Creek	Shah Gas	Kashagan	Chuandongbei
Država	SAD	UAE	Kazahstan	Kina
Početak rada	2005.	2015.	2016.	2016.
Udio kiselih plinova	5% H <sub>2</sub> S 66% CO <sub>2</sub>	24% H <sub>2</sub> S 10% CO <sub>2</sub>	16-18% H <sub>2</sub> S 5% CO <sub>2</sub>	10-15% H <sub>2</sub> S 7-12% CO <sub>2</sub>



## 5.1. Problemi ležišta s visokim udjelom sumporovodika

Razrada ležišta prirodnog plina s visokim udjelom kiselih plinova složenija je od razrade polja sa slatkim plinom. To proizlazi ne samo iz složenijih ležišnih uvjeta nego i toksičnosti i korozivnosti H<sub>2</sub>S. Zahtjevi za uklanjanje kiselih komponenti iz plina čine takav plin skupljim za proizvodnju.

Toksičnost H<sub>2</sub>S za ljude ovisi o koncentraciji i vremenu trajanja izloženosti plinu. Oba parametra trebaju se procjenjivati kada se procjenjuje negativan utjecaj H<sub>2</sub>S. H<sub>2</sub>S se može detektirati po mirisu već pri koncentraciji od 0.1 ppm. Dozvoljena koncentracija H<sub>2</sub>S kojoj čovjek može biti izložen tijekom osam sati rada je 10 ppm, dok veće koncentracije uzrokuju zdravstvene probleme, a u koncentracijama iznad 1000 ppm po život opasne posljedice i moguću smrt (Verlaan i Zwet, 2012).

Postrojenja za obradu kiselih plinova izložena su opasnosti istjecanja. U slučaju istjecanja H<sub>2</sub>S pogođena područja su i do 20 puta veća nego što je to slučaj kod istjecanja ugljikovodika (Verlaan i Zwet, 2012).

Dozvoljene emisije sumporovog dioksida postaju sve strože, a donošenje još strožih zakona može se očekivati u budućnosti. To se ne odnosi samo na moguću emisiju prilikom proizvodnje, nego i na količinu spojeva sumpora koju može sadržavati tržišni plin.

S obzirom da su sumporne komponente, pogotovo u prisustvu vode i CO<sub>2</sub>, iznimno korozivne treba voditi računa o odabiru materijala od kojeg je napravljena procesna oprema te dodavati inhibitore korozije u takve sustave.

Osim smanjenja rizika, drugi važni parametar je odabir samog postrojenja za obradu takvog plina. Moguće je zadovoljiti sve zahtjeve s aspekta procjene opasnosti po ljude i okoliš, a da odabir postrojenja ne zadovoljava uvjete ostvarivanja profita.

U nastavku su prikazani inovativni procesi izdvajanja kiselih plinova dizajnirani s ciljem zadovoljavanja svih potrebnih parametara kao što su: povećani rizik obrade plina, povećanje obrađenih količina plina zbog povećanja potražnje, stroži zahtjevi u smislu zaštite okoliša (smanjenje emisija) te poboljšanje ekonomičnosti samih procesa.

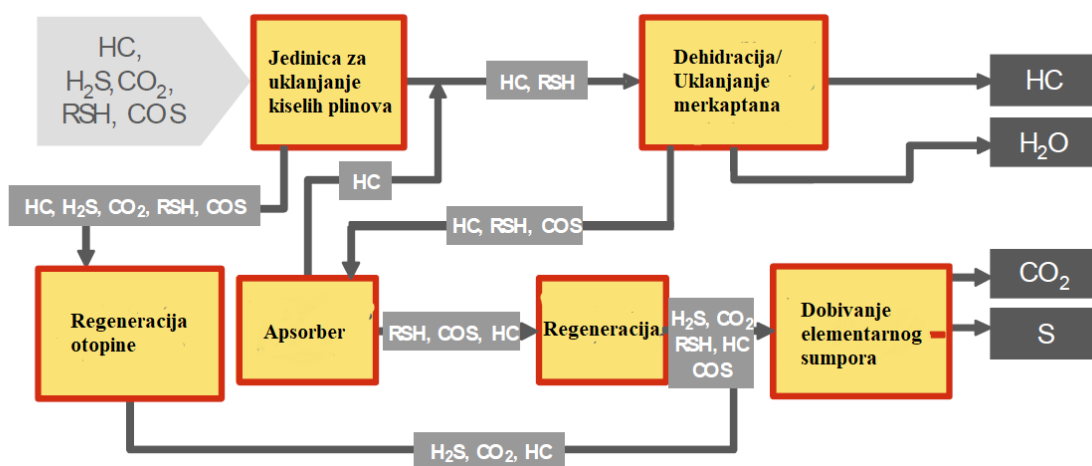
## 5.2. Tehnološke inovacije i integracije procesa izdvajanja kiselih plinova kompanije Shell

Kompanija Royal Dutch Shell Plc ima nekoliko inovacija na području izdvajanja kiselih plinova od kojih je najpoznatiji Sulfinol proces – izdvajanje kiselih plinova korištenjem otpala na bazi amina.

### 5.2.1. Sulfinol-X

Korištenje amina u procesima izdvajanja plinova najraširenija je metoda obrade. Poboljšanje procesa stavlja naglasak na povećanje učinkovitosti samog procesa, odnosno smanjenja potrošnje energije (energija koja se koristi za regeneraciju amina) i smanjenje gubitka visokomolekularnih ugljikovodika. Poboljšanje učinkovitosti proizlazi iz poboljšanja svojstava otapala i energetske zahtjeva procesa regeneracije (Nikolic et al., 2009).

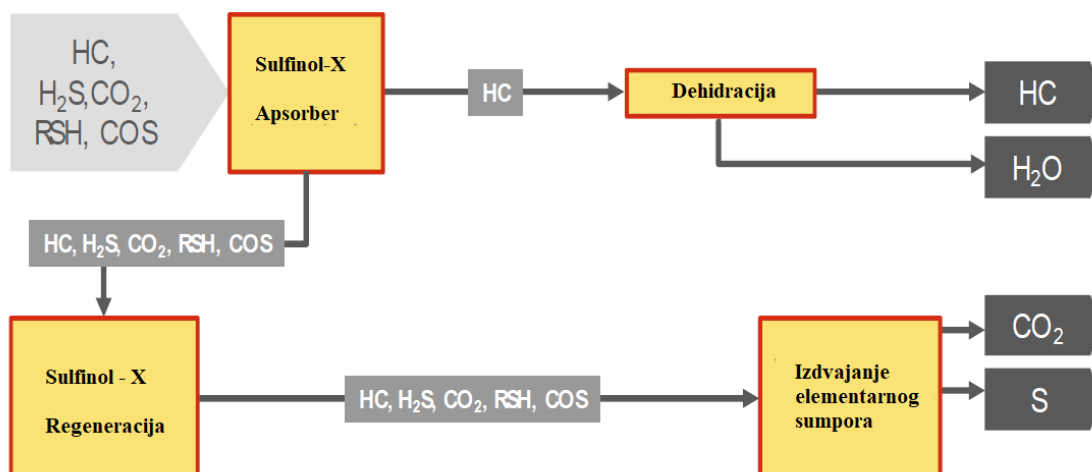
Sulfinol-X kombinira visoku učinkovitost u smislu uklanjanja merkaptana uz povećanu reaktivnost otapala s ugljikovim dioksidom i karboksilnim sulfidom. Na slici 5-1. prikazana je shema standardnog procesa izdvajanja kiselih plinova aminima.



Slika 5-1. Shema standardnog procesa koji koristi amine (Verlaan i Zwet, 2012)

Primjena Sulfinol-X procesa omogućuje minimalni gubitak ugljikovodika i eliminira potrebu uklanjanja merkaptana korištenjem molekularnih sita. Nadalje, nije potrebno

dodatno postrojenje za regeneraciju jer plin za regeneraciju sadrži malu količinu merkaptana i može se reciklirati na glavnom apsorberu za uklanjanje kiselih plinova (Verlaan i Zwet, 2012). Pojednostavljene izvedbe samog procesa (slika 5-2.) kroz smanjenje potrebnih jedinica u procesu rezultira manjom potrošnjom energije.



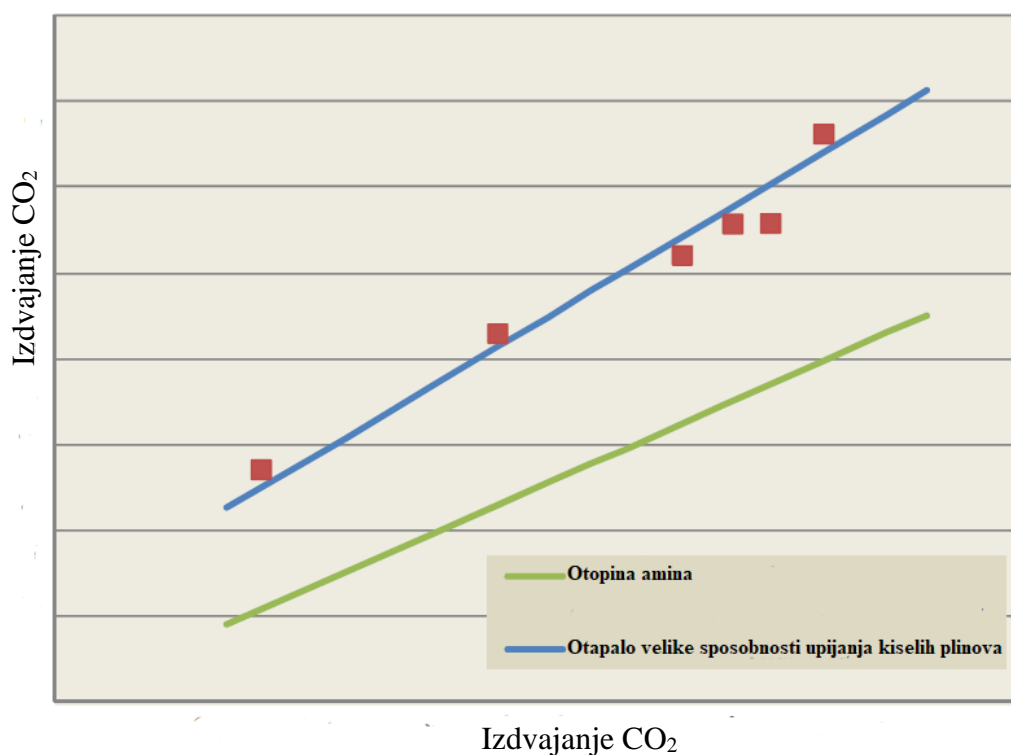
**Slika 5-2.** Shema Sulfinol-X procesa (Verlaan i Zwet, 2012)

### 5.2.2. Otapala velike sposobnosti upijanja kiselih plinova

Otapala velike sposobnosti upijanja kiselih plinova (engl. *high load solvents*) predstavljaju još jedan od primjera unapređivanja procesa izdvajanja kiselih plinova razvijenih od strane kompanije Shell Plc. Radi se također o otopinama amina koje imaju povećani kapacitet upijanja kiselih primjesa, što ih čini pogodnima za tretiranje vrlo zagađenih plinova s malim utjecajem izdvojenih primjesa na okoliš.

U usporedbi sa standardnim otopinama amina izdvajanje  $\text{CO}_2$  ovim tipom otapala poboljšano je za oko 30%, uz dokazanu stabilnost u prisustvu  $\text{H}_2\text{S}$  (slika 5-3.) (Verlaan i Zwet, 2012).

Trenutno su to otapala koja najviše obećavaju jer se očekuje da će omogućiti povećanje kapaciteta postojećih postrojenja uz minimalna ulaganja.



**Slika 5-3.** Usporedba konvencionalnih otopina s otapalima velike sposobnosti upijanja kiselih plinova (Verlaan i Zwet, 2012)

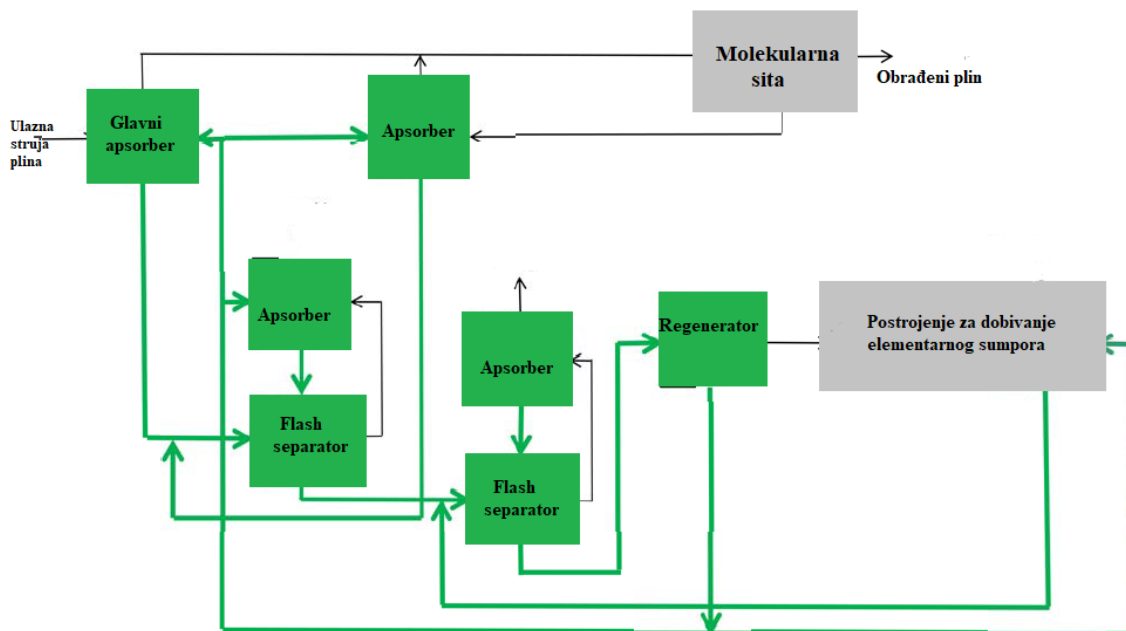
### 5.2.3. Sulfinol – M

Sulfinol – M je otapalo na bazi amina patentirano od strane kompanije Shell. Upotreba ovog otapala i Shellovog integriranog sustava obrade kiselih plinova prikazanog na slici 5-5. pokazuje dobre rezultate na postrojenju za obradu NAM Emmen u Nizozemskoj. Postrojenje ima ulazni kapacitet oko 350 000 m<sup>3</sup>/h prirodnog plina i može obrađivati prirodni plin s različitim primjesama u svom sastavu (volumni udio od H<sub>2</sub>S 0,1 do 1 %, volumni udio CO<sub>2</sub> od 2 do 5 % te udio merkaptana do 90 ppm) (Verlaan i Zwet, 2012).

Proces na NAM Emmen postrojenju je integriran. Sulfinol-M se, osim za obradu proizvedene struje prirodnog plina, koristi i za tretiranje kiselog plina iz „flash“ separatora te plina izdvojenog na molekularnim sitima. Sulfinol-M je selektivan za H<sub>2</sub>S.

Svi Sulfinol-M apsorberi za svoju regeneraciju koriste jedan desorber. Molekularna sita koja se nalaze u procesu koriste se za uklanjanje merkaptana i dehidraciju prirodnog plina. Otopina se regenerira u dvostupanjskom procesu za izdvajanje CO<sub>2</sub> i povećanje

koncentracije H<sub>2</sub>S koje odlazi dalje u proces dobivanja elementarnog sumpora. S obzirom da je cijeli sustav na taj način integriran nema potrebe za dodatnim desorberom. Shema takvog procesa prikazana je na slici 5-4.



**Slika 5-4.** Integrirani Shellov proces koji koristi Sulfinol-M (Verlaan i Zwet, 2012)

#### 5.2.4. Cansolov TGT+

Cansolov TGT+ (engl. *Cansolov Tail Gas Treating Plus*) predstavlja integrirani sustav obrade prirodnog plina, također razvijen od strane kompanije Shell Plc. Glavno poboljšanje ovog procesa se odnosi na količinu dobivenog elementarnog sumpora. Omogućuje dobivanje 99.9 % sumpora koji se nalazi u ulaznom toku prirodnog plina (Verlaan i Zwet, 2012).

Proces koristi Sulfinol-X u prvom stupnju te dodatno čišćenje od kiselih plinova pomoćuaminske otopine MDEA.

Sve sumporne komponente sagorijevaju kako bi se na izlazu dobio sumporov dioksid iz kojega se zatim kroz Claussov proces dobiva elementarni sumpor.

### 5.3. HySWEET proces

Uklanjanje merkaptana iz prirodnog plina postao je jedan od velikih problema zbog sve strožih specifikacija za tržišni plin. Otopine alkanoamina pronalaze široku upotrebu zbog sposobnosti uklanjanja sumporovodika do vrlo niskih koncentracija bez gubitaka ugljikovodika. Negativna strana amina je u limitiranoj mogućnosti uklanjanja merkaptana čija je dozvoljena koncentracija također propisana tržišnom specifikacijom (Zhao et al., 2012.).

Kompanija TotalEnergies SE je patentirala proces HySWEET koji omogućava simultanu apsorpciju kiselih plinova i merkaptana. Osim uklanjanja merkaptana, dodatna prednost HySWEET procesa je i smanjenje potrošnje energije. Postoje dvije modifikacije procesa: HySWEET-DEA i HySWEET-MDEA.

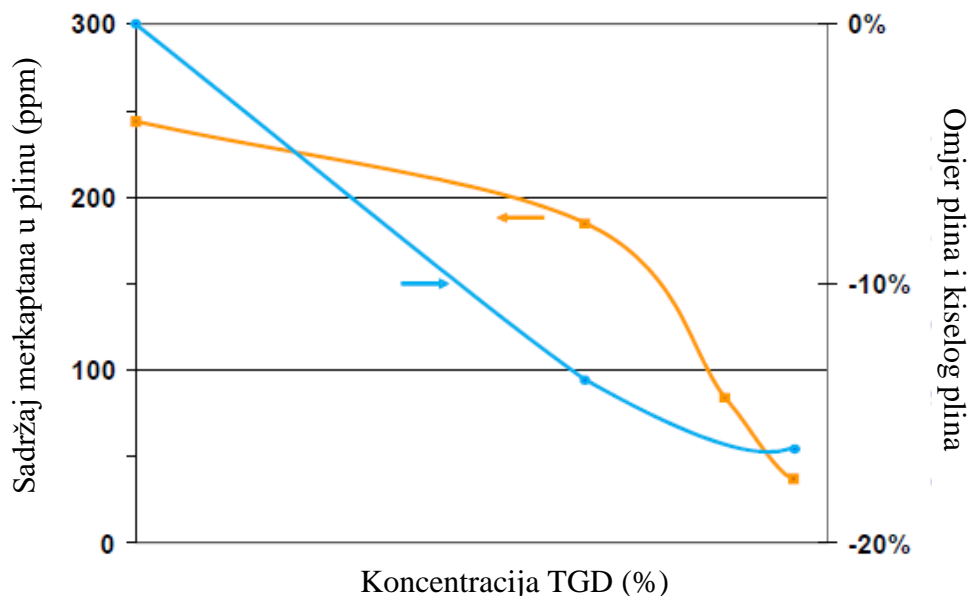
#### 5.3.1. HySWEET-DEA proces

Glavne poznanice kod dizajniranja procesa, odnosno odabira otapala, bile su kako postići dovoljno izdvajanje CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS i merkaptana, a spriječiti gubitak visokomolekularnih ugljikovodika. Nakon niza laboratorijskih istraživanja kao najučinkovitije otapalo odabran je vodeni amin thiodiglikol (TGD).

Nakon provedenih laboratorijskih testiranja za određivanje amina koji će zadovoljiti parametre uklanjanja sumporovodika, ugljikovog dioksida i merkaptana, provđen je pilot projekt kako bi se provjerila učinkovitost odabranog amina u stvarnom sustavu sa apsorberom i desorberom. Osim što su potvrđena laboratorijska ispitivanja da je takav amin bolji u izdvajanju merkaptana i ima odlične performanse u izdvajanju kiselih plinova, utvrđeno je da je potrebno manje energije za njegovu regeneraciju (Zhao et al., 2012).

HySWEET-DEA proces je prvi put implementirana na postrojenju Lacq u Francuskoj. Postojeće postrojenje za izdvajanje kiselih plinova pretvoreno je u HySWEET proces samo dodavanjem odabranog thiodiglikol amina u proces, bez modifikacije procesa ili dodavanja opreme. Pri optimalnoj koncentraciji uklonjeno je 35% više metilnog merkaptana nego u procesu s klasičnim DEA. Etilni merkaptan izdvojen je s povećanjem od 47%, a količina

pare potrebna za regeneraciju zasićene otopine smanjenja je za 15%, kao što je prikazano na slici 5-5. (Zhao et al., 2012).



**Slika 5-5.** Performanse HySWEET procesa tijekom industrijske primjene (Zhao et al., 2012)

HySWEET proces je primijenjen na još jednom postrojenju unutar Lacq postrojenja za izdvajanje kiselih plinova i dobiveni su sljedeći rezultati (Zhao et al, 2012):

- stabilna operacija bez značajnih promjena u usporedbi s postrojenjem s klasičnim aminima;
- povećana koncentracija izdvajanja merkaptana sa 40% na 95%;
- udio ugljikovodika koji su se izdvojili u procesu (gubitak ugljikovodika) zajedno s kiselim plinovima ostala je nepromijenjena i iznosi oko 0,6%;
- količina energije potrebna za regeneraciju zasićenog amina smanjena je za 10-15% u odnosu na prethodnu obradu standardnom otopinom amina.

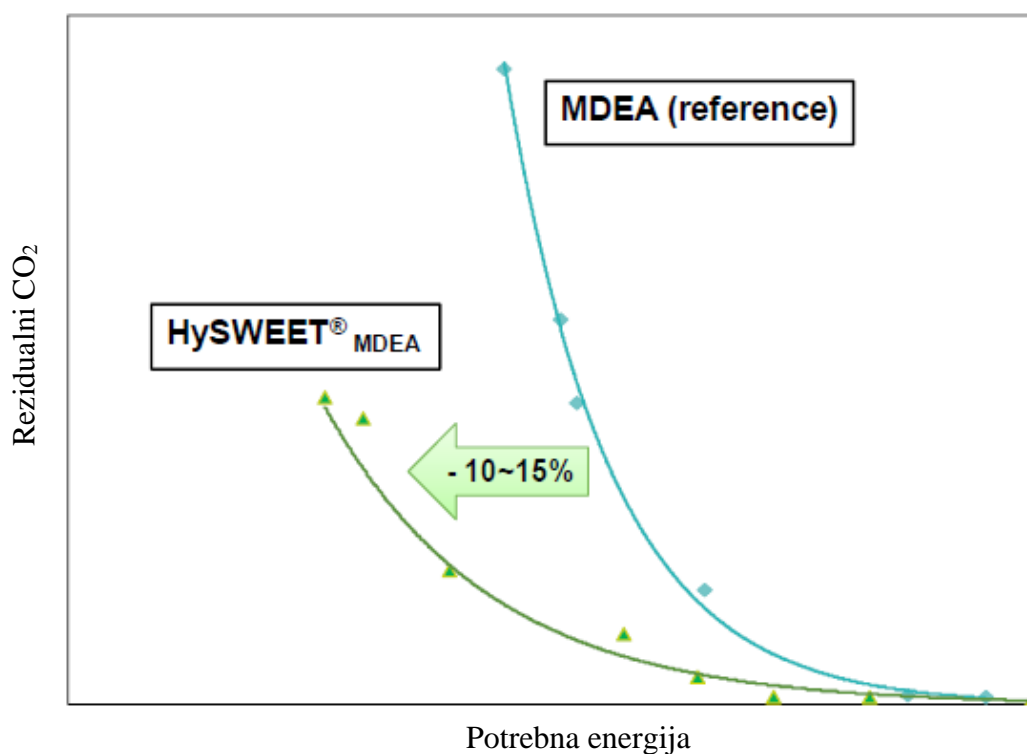
Kroz laboratorijska istraživanja, ali i praktičnu primjenu u pilot projektu i na terenu, dokazano je da je HySWEET proces poboljšao izdvajanje merkaptana i sumpornih komponenata te je smanjena potrošnja energije prilikom regeneracije otopine amina. Primjena procesa u praksi rezultirat će smanjenjem udjela sumpora u tržišnom plinu te smanjenju potrošnje energije u samom procesu.

### 5.3.2. HySWEET-MDEA proces

HySWEET-MDEA proces je razvijen kako bi se postigla selektivna apsorpcija  $H_2S$  u prisustvu  $CO_2$ . Kao i HySWEET-DEA formulacija se temelji na miješanju standardnih amina s vodenim aminom thiodiglikol (TGD). Ovaj proces se ne nalazi u komercijalnoj fazi, ali je s njim provedenim istraživanja, simulacija i pilot projekt.

Pilot projekt je dokazao sljedeće karakteristike otapala (Zhao et al., 2012):

- bolje uklanjanje merkaptana,
- određenu selektivnost  $H_2S/CO_2$ ,
- manja količina energije potrebna prilikom regeneracije otopine (slika 5-6.),
- ograničen gubitak visokomolekularnih ugljikovodika.

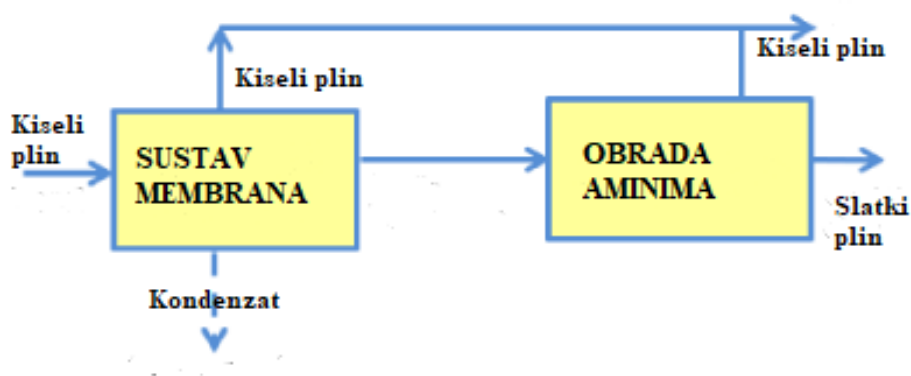


**Slika 5-6.** Energetska efikasnost HySWEET-MDEA procesa (Zhao et al., 2012)



#### 5.4. Hibridni sustavi s primjenom membrana i apsorpcijom aminima

Sustavi koji kombiniraju dva ili više sustava za izdvajanje kiselih plinova iz prirodnog plina nazivaju se hibridnim sustavima. Hibridni sustav čini klasično izdvajanje kiselih plinova aminima i mebranama, s tim da koristi membrane za grubo odvajanje kiselih plinova kako bi se smanjila njihova koncentracija prije ulaska u jedinicu za izdvajanje aminima. Aminskom obradom uklanja se preostala količina kiselih plinova kako bi se zadovoljila tržišna specifikacija (Parekh, 2020). Shema takvog procesa prikazana je na slici 5-7.



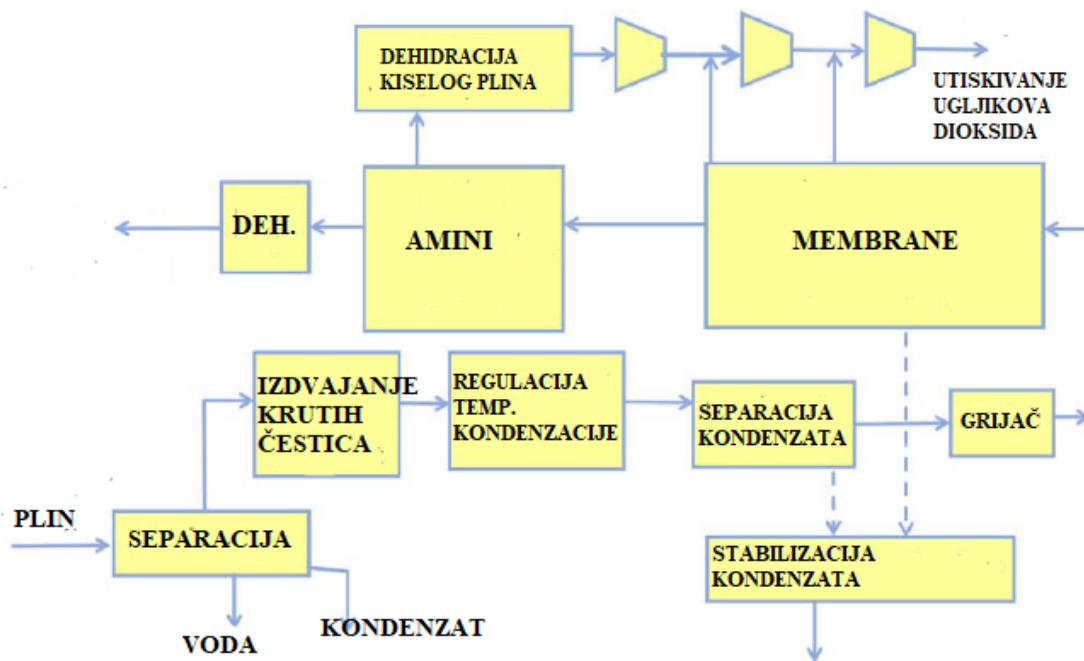
Slika 5-7. Shema hibridnog sustava (Parekh, 2020)

##### 5.4.1. Analiza slučaja – primjena hibridnog sustava u Teksasu, SAD

Hibridni sustav se već duže vrijeme primjenjuje za obradu plina na postrojenju u zapadnom Teksasu. Primjena membrana na promatranom postrojenju za obradu pokazuje da su membrane ekonomski isplative i pouzdane za grubo izdvajanje kiselih plinova.

Na slici 5-8. prikazana je shema hibridnog sustava koji se koristi na postrojenju za obradu u zapadnom Teksasu. Ulazni volumen plina iznosi oko  $28,3 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{d}$  sa 90%  $\text{CO}_2$ , dok se prolaskom kroz membrane taj udio smanjuje na svega 10%. Što se tiče sumporovodika, sustav membrana omogućava smanjenje količine sumporovodika s 1000 ppm na 100 ppm. Plin nakon izlaza iz membranskog sustava odlazi na obradu aminima. Obrada aminima omogućuje daljnje snižavanje koncentracija kiselih plinova i to  $\text{CO}_2$  na 2%, dok se koncentracija sumporovodika smanjuje na 4 ppm (Parekh, 2020). Na ovom primjeru

dokazana je uspješna primjena hibridnog sustava pri velikim koncentracijama CO<sub>2</sub> u stastavu. Izdvojeni CO<sub>2</sub> se dalje koristi u projektima povećanja iscrpka (engl. *enhanced oil recovery, EOR*).



**Slika 5-8.** Shema hibridnog sustava u zapadnom Teksasu (Parekh, 2020)

Prednosti hibridnih procesa su sljedeće (Parekh, 2020):

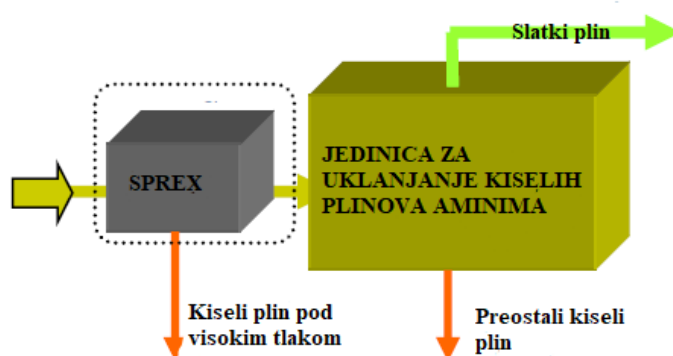
- smanjenje potrebne toplinske i električne energije za približno 50%;
- smanjenje troškova apsorbenta za otprilike 25% (polupropusni slojevi membrana jeftiniji od amina zbog dužeg korištenja);
- smanjenje kapitalnih toškova za oko 40% jer je moguće postavljanje manje jedinice za obradu aminima ;
- smanjenje troškova instalacije do 45% zbog manje jedinice za obradu amnima čiji troškovi instalacije ovise o veličini.

Glavni nedostatak ovakvog hibridnog sustava je povećan gubitak ugljikovodika kroz membranu. Potrebno je procijeniti da li ušteda energije, odnosno manji troškovi regeneracije, opravdavaju gubitak koji nastaje povećanim gubitkom ugljikovodika primjenom membrana u usporedbi s primjenom otopine amina (Parekh, 2020).

## 5.5. Grubo izdvajanje H<sub>2</sub>S – SPREX proces

SPREX proces je kriogeni proces grubog izdvajanja sumporovodika kod prirodnog plina s visokom koncentracijom H<sub>2</sub>S (> 40%) (Lallemand et al., 2005), koji još nije primijenjen u praksi.

Procesu izdvajanja kiselih plinova prethodi postupak kriogene destilacije koja smanjuje koncentraciju H<sub>2</sub>S u plinu, a plin se potom obrađuje u jedinici za izdvajanje kiselih plinova aminima. Ovakav proces zahtijeva manju jedinicu za obradu aminima, a s obzirom da su kapitalni troškovi aminske jedinice veliki, smanjuje se cijena obrade plina. Pojednostavljena shema procesa je prikazana na slici 5-9.



**Slika 5-9.** Pojednostavljeni shematski prikaz SPREX procesa (Lallemand et al., 2005)

Prethlađivanje u procesu kriogene destilacije limitirano je na -30°C kako bi se spriječilo stvaranje hidrata. Ukoliko se plin hladi na niže temperature potrebno je postaviti dehidracijsku jedinicu. Hlađenjem na nižoj temperaturi poboljšava se izdvajanje H<sub>2</sub>S, ali i dalje postoji ograničenje temperature hlađenja (do -65°C) jer može doći do kristalizacije CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S (Lallemand et al., 2005). Kroz pilot projekte dokazano je smanjenje troškova SPREX procesa u odnosu na samostalno postrojenje za izdvajanje kiselih plinova aminima. Kapitalni troškovi smanjeni su za 15%, potrošnja energije smanjena je za 42%, dok smanjenje potrošnje vruće vodene pare za 26% (Lallemand et al., 2005). SPREX proces je razvijen kako bi se omogućila ekonomski isplativa obrada kiselih plinova kod eksploatacijskih područja gdje se ostatak kiselih plinova nakon izdvajanja utiskuje u duboke geološke formacije i gdje nema daljnje obrade pridobivenog kiselog plina i proizvodnje elementarnog sumpora.

## 5.6. Tehnološke inovacije procesa izdvajanja kiselih plinova kompanije kompanije ExxonMobil

Kompanija Exxon Mobil Corporation također je razvila nekoliko procesa koji se koriste za obradu kiselih plinova kao što su FLEXSORB SE (otopina na bazi amina za izdvajanje kiselih plinova), CFZ (engl. *Control Freeze Zone*) - proces za separaciju značajnih koncentracija nečistoća iz prirodnog plina i cMIST tehnologija za dehidraciju plina i selektivno izdvajanje H<sub>2</sub>S.

### 5.6.1. FLEXSORB SE i FLEXSORB SE+

ExxonMobil je istraživanjem došao do zaključka da primjena steričkih amina može rezultirati smanjenjem potrebne energije i kapitalnog ulaganja u postrojenje za obradu kiselih plinova u okviru centralne plinske stanice u odnosu na upotrebu klasičnih amina.

FLEXSORB procesi podrazumijevaju primjenu otopina koje je moguće koristiti pri izdvajanju H<sub>2</sub>S pri manjim koncentracijama s velikim kapacitetom i u prisustvu CO<sub>2</sub>. Jedinice za obradu rade pri manjoj brzini cirkulacije od konvencionalnih, što rezultira manjim kapitalnim i operativnim troškovima (Northrop et al., 2019).

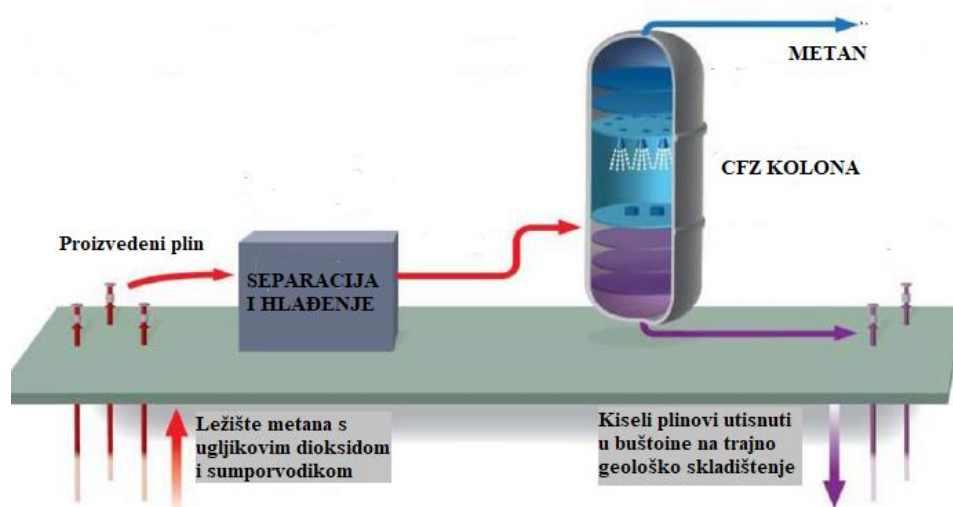
FLEXSORB SE je primijenjen na Exxonovom postrojenju za obradu plina u Sjedinjenim Američkim Državama. Klasična MDEA je zamijenjena FLEXSORB SE otopinom što je rezultiralo smanjenjem brzine cirkulacije za 50%. Zamjenom tanjurastih pregrada pločastim ulošcima u absorberu, kao i FLEXSORB SE otopine sa FLEXSORB SE+, postignuto je povećanje količine plina koja se mogla obraditi u promatranom vremenu od 35% (Northrop et al., 2019).

Primjena FLEXSORB otopina omogućila je postavljanje manje jedinice za obradu sumpora zbog bolje obrade kiselih komponenti, a samim time i uštedu zbog postavljanja manje jedinice. FLEXORB otopine su se pokazale učinkovitim za selektivno izdvajanje H<sub>2</sub>S u smjesi H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub>. Postignuta čistoća tako obrađenog CO<sub>2</sub> omogućuje njegovo utiskivanje direktno u bušotinu u okviru trajnog skladištenja ili EOR projekta. FLEXSORB tehnologija pokazala se iznimno učinkovitim i na aridnim područjima, kao npr. Bliski istok. Veliki

kapacitet obrade smanjuje veličinu opreme, što je bitno kod iznimno velikih jedinica za obradu kiselih plinova (Northrop et al., 2019)..

### 5.6.2. Tehnologija kontrole područja smrzavanja i cMIST tehnologija

Tehnologija kontrole područja smrzavanja (engl. *Control Freeze Zone*), CFZ tehnologija, se koristi kod plinova koji se sastoje pretežito od  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$ . Radi na principu konvencionalne destilacije, odnosno solidifikacije  $\text{CO}_2$ , kao što je prikazano na slici 5-10.



**Slika 5-10.** Prikaz izdvajanja kiselih plinova CFZ tehnologijom (Northrop et al., 2019)

U ulaznoj sekciji CFZ-a pothlađeni metan prelazi u plinovito stanje i hladi  $\text{CO}_2$  koji se smrzava i tone prema dnu CFZ sekcije gdje prolazi kroz grijač i završava na dnu sekcije dok čisti metan izlazi iz kolone na vrhu sekcije. Temperatura na dnu sekcije nakon grijača iznosi oko  $10^\circ\text{C}$ . Najhladnija točka u procesu u CFZ sekciji dostiže oko  $-70^\circ\text{C}$ . Proces se odvija jer se  $\text{CO}_2$  smrzava pri niskim temperaturama ukoliko je u koncentraciji većoj od 5% (Northrop et al., 2019). Potrebno je voditi računa o tome da sve lakše komponente poput helija i dušika dopijevaju u gornju sekciju jedinice te se neće izdvojiti iz plina koji se pretežito sastoji od metana.

cMIST tehnologija koristi se za selektivno izdvajanje  $\text{CO}_2$  u struji plina koja izlazi iz procesa apsorpcije aminima (MDEA ili FLEXSORB), odnosno smjesi  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{CO}_2$ . Zahtijeva manje brzine cirkulacije.

## 5.7. Specijalni amini

Rad Deshpande i suradnici, 2019, proučavali su amine posebnih svojstava, tzv. specijalni amini (engl. *speciality amines*) u usporedbi sa standardnim aminom MDEA koji se koristi u procesu uklanjanja kiselih plinova iz prirodnog plina. Rezultate istraživanja temeljili su na simulacijama u računalnom softveru HYSYS.

Specijalni amini korišteni su kako bi se poboljšao kapacitet i performanse postojećih jedinica za obradu kiselih plinova. Aktivne otopine na bazi standardnog amina MDEA imaju veću mogućnost izdvajanja H<sub>2</sub>S u prisustvu CO<sub>2</sub> od klasične otopine MDEA.

Specijalni amini su nova skupina otopina na bazi amina, formulirana da bi se dobila željena svojstva miješanjem različitih komponenti s bazičnim aminima poput MDEA. Svojstva specijalnih amina su (Deshpande et al., 2019):

- posjeduju sve prednosti MDEA,
- struktura amina je modificirana kako bi se dobila željena svojstva,
- njihova primjena omogućuje upotrebu manje opreme i uštedu energije,
- neke formulacije amina imaju visoku selektivnost za H<sub>2</sub>S u prisustvu CO<sub>2</sub> (propuštanje do 90% CO<sub>2</sub>), istovremeno uklanjajući H<sub>2</sub>S do čistoće od 4 ppm.

Kod korištenja ovakvih amina na novim postrojenjima omogućeno je (Deshpande et al., 2019):

- smanjenje korozije,
- smanjenje brzine cirkulacije otopine,
- smanjenje potrošnje energije,
- manje opreme zbog smanjenje brzine cirkulacije.

Kod korištenja ovakvih amina na postojećim postrojenjima omogućeno je (Deshpande et al., 2019):

- povećanje kapaciteta ili veća ulazna koncentracija H<sub>2</sub>S,
- smanjenje brzine cirkulacije za neke kapacitete,
- smanjenje korozije,
- smanjenje potrebne količine energije,
- smanjenje operativnih troškova.

S obzirom da imena specijalnih amina nisu navedena niti je poznat njihov sastav, označeni su slovima A, B i C.

Korištenjem specijalnog amina A smanjena je potrebna količina vodene pare za regeneraciju, te količina potrebne energije i vode za hlađenje. Manje su učestali problemi uzrokovani korozijom i potrebno je rjeđe mijenjati filter.

Specijalni amin B smanjuje mogućnost korozije i pjenjenja otopine.

Specijalni amin C omogućuje smanjenje količine pare, potrebne energije i vode, smanjuje koroziju i mogućnost pjenjenja (sadrži inhibitor za sprečavanje stvaranja pjene), te omogućuje veću fleksibilnost jedinice bez mijenjanja opreme.

Nakon provedene simulacije dobiveni rezultati u usporedbi sa standardnom otopinom amina (MDEA) su sljedeći (Deshpande et al., 2019):

- korištenje specijalnih amina omogućava povećanje kapaciteta za 30%,
- koncentracija H<sub>2</sub>S-a u izlaznom plinu manja je od 5 ppm (moguće i više uz modifikaciju opreme),
- smanjenje temperature u desorberu i manje utrošene energije za regeneraciju otopine.

Provedena je i ekonomska računica povrata sredstva. Specijalni amini skuplji su od MDEA. Zaključeno je da, ako se uzme u obzir prodaja plina dobivenog zbog povećanog kapaciteta postrojenja, povrat sredstava moguće je ostvariti kroz 4 do 13 dana, ovisno o primijenjenom aminu. Amin B je najskuplji, a amin A najjeftiniji.

## 5.8. Nanočestice u izdvajanju kiselih plinova

NASS (engl. *NanoActive Sulphur Scavenger – NASS*) je nanostrukturni materijal na bazi cinkovog oksida (ZnO) koji neutralizira manje količine sumporovodika iz nafte i prirodnog plina te smanjuje operativne rizike, utjecaj na okoliš i zagađenje, a povećava produktivnost i profitabilnost procesa izdvajanja i hvatanja ugljikovodika (Whittaker, 2018).

NASS je netoksičan i neopasan materijal koji se proizvodi naprednom kemijskom nanotehnologijom iz čega proizlaze njegova kemijska reaktivnost i selektivnost. Zbog svoje velike poroznosti materijal ima mogućnost apsorpiranja širokog raspona opasnih kemikalija.

NASS se temelji na dva postupka, tj. adsorpciji praćenju s nepovratnim kemijskim raspadanjem. Primjena NASS-a poboljšava učinkovitost izdvajanja i hvatanja kiselih komponenti od 4 do 6 puta u odnosu na konvencionalne čistače, ovisno o sastavu struje fluida (Whittaker, 2018).

Trenutno se NASS tehnologija može primijeniti kod koncentracije H<sub>2</sub>S od 10 000 ppm u tekućoj fazi te kod koncentracije H<sub>2</sub>S u plinovitoj fazi od 1 000 ppm pri protoku plina od 320 m<sup>3</sup>/h i do 10 000 ppm pri protoku od 30 m<sup>3</sup>/h. Pri ovim vrijednostima NASS uklanja sumporovodik do koncentracije od 0 ppm (Whittaker, 2018). Za veće koncentracije NASS se koristi u kombinaciji s postojećim tehnologijama.

Princip rada NASS tehnologije je u prvo „zarobi“ kiselu komponentu adsorpcijom u poru na poroznoj površini NASS molekule. Zatim se odvija neutralizacija koja pretvara toksin u neopasan materijal.

Konvencionalni sustavi za uklanjanje H<sub>2</sub>S nisu u mogućnosti postići čišćenje kakvo se može postići upotrebom NASS tehnologije (koncentracija H<sub>2</sub>S od 0 ppm). S obzirom da je u obliku suhog praha može se primijeniti za široki raspon temperatura i okolišnih utjecaja.

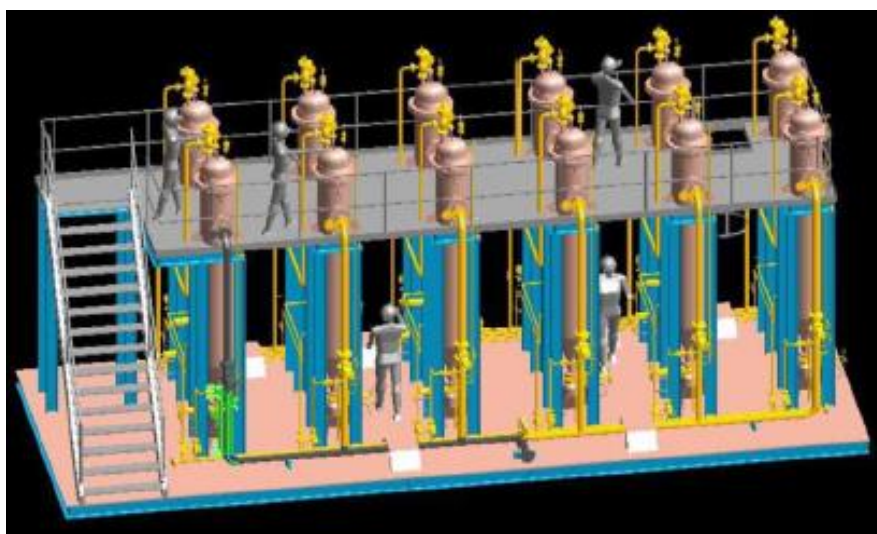
U praksi se primjenjuju mikro jedinice za izdvajanje kiselih plinova koja koristi NASS tehnologiju. Dizajnirana je za protoke od 250 m<sup>3</sup>/h do 500 m<sup>3</sup>/h za uklanjanje niskih koncentracija kiselog plina (do 300 ppm) (Whittaker, 2018). Na slici 5-11. je prikazana mikro jedinica za uklanjanje kiselih plinova nanotehnologijom.





**Slika 5-11.** Mikro jedinica za obradu kiselog plina NASS tehnologijom (Whittaker, 2018)

Na slici 5-12. je model budućeg većeg postrojenja za izdvajanje kiselih plinova kapaciteta 1 600 do 2 000 m<sup>3</sup>/h koje može smanjiti koncentraciju H<sub>2</sub>S na vrijednost od 0 ppm, odnosno potpuno izdvojiti sav sumporovodik. Zamjenu NASS materijala potrebno je obaviti svakih 30 do 180 dana, a vrijeme potrebno za zamjenu je maksimalno 4 sata.



**Slika 5-12.** Model jedinice za izdvajanje kiselih plinova koja koristi NASS tehnologiju (Whittaker, 2018)

## 6. CENTRALNA PLINSKA STANICA MOLVE

Na Centralnoj plinskoj stanici (CPS) Molve obrađuje se kiseli plin proizveden na poljima Duboke Podravine: EPU Molve, EPU Kalinovac, EPU Stari Gradac i EPU Gola Duboka, kao i plin proizveden iz plinskih ležišta Vučkovec i Zebanec u Međimurju.

### 6.1. Tehnološke jedinice Centralne plinske stanice Molve

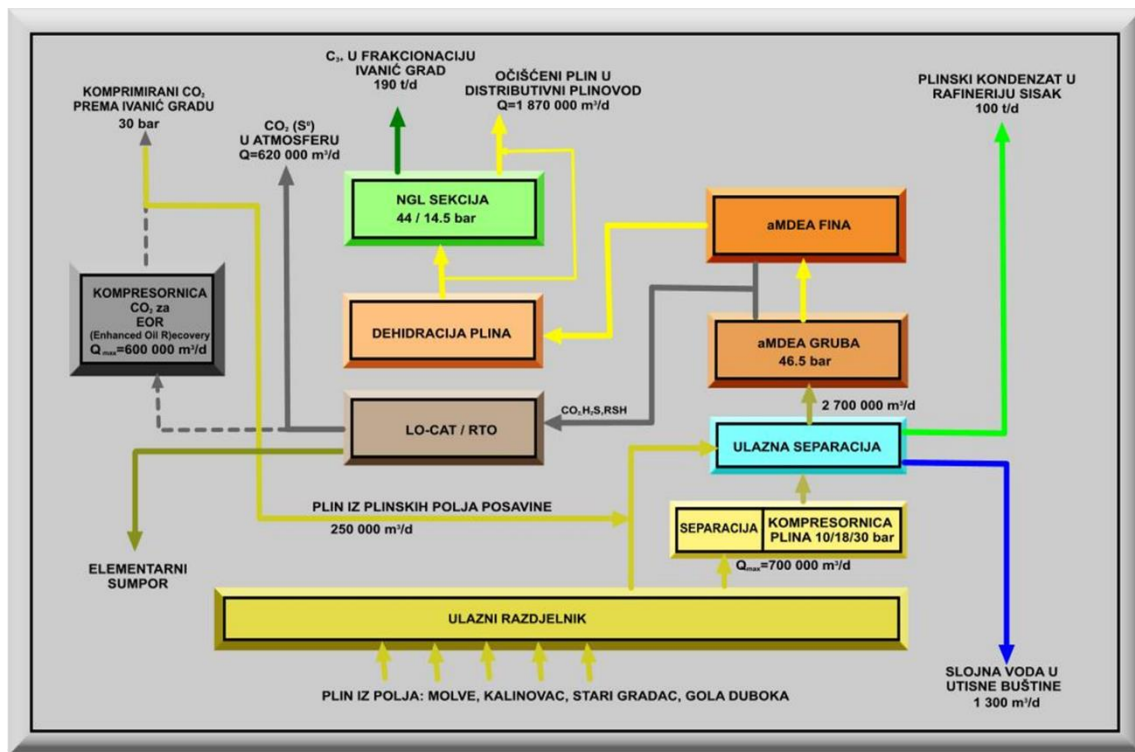
Plin proizveden na plinskim i plinsko-kondenzatnim poljima Duboke Podravine, kao i iz ležišta Vučkovec i Zebanec zbog svog kompleksnog sastava zahtijeva složeni proces obrade. Sastav plina prikazan je u tablici 6-1.

**Tablica 6-1.** Sastav ležišnog fluida plinskih i plinsko-kondenzatnih polja Duboke Podravine i plinskih polja Vučkovec i Zebanec (Kurešić, 2016)

molarni udio	Duboka Podravina			Međimurje	
	MOLVE	KALINOVAC	GOLA DUBOKA	VUČKOVEC	ZEBANEC
metan (%)	69,22	69,97	41,04	38,25	27,69
etan (%)	3,26	6,76	1,76	0,79	1,12
propan (%)	1,02	2,35	0,68	0,20	0,36
i-butan (%)	0,20	0,63	0,17	0,03	0,09
n-butan (%)	0,23	0,75	0,18	0,07	0,15
i-pentan (%)	0,09	0,39	0,05	0,02	0,07
n-pentan (%)	0,06	0,34	0,08	0,02	0,08
heksan + (%)	0,53	5,26	0,02	0,08	1,29
dušik (%)	1,64	1,37	2,38	3,53	3,73
CO <sub>2</sub> (%)	23,75	12,17	53,64	69,04	65,42
H <sub>2</sub> S (%)	171	137	1130	294,45	286,37

Proces obrade plina na CPS Molve je prikazan na slici 6-1., a sastoji se od sljedećih tehnoloških jedinica:

- ulazna separacija,
- kolona za grubo izdvajanje žive,
- aMDEA proces,
- dehidracija plina,
- LO-Cat postrojenje za izdvajanje elementarnog sumpora i jedinica regenerativne termičke oksidacije (RTO),
- fino uklanjanje žive,
- dio za izdvajanje visokomolekularnih ugljikovodika hlađenjem.

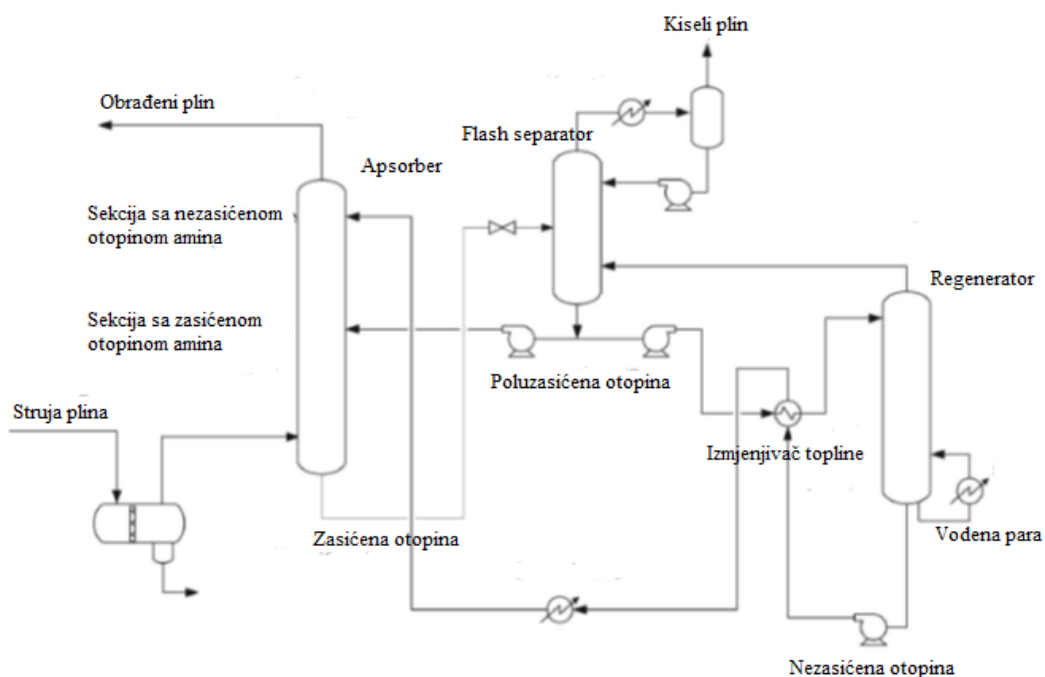


Slika 6-1. Tehnološke jedinice CPS Molve (Simon, 2019)

## 6.2. Izdvajanje kiselih plinova na CPS Molve

Za izdvajanje kiselih plinova na CPS Molve koristi se proces izdvajanja primjenom kemijske apsorpcije vodenom otopinom amina. Proces koristi vodenu otopinu amina metildietanolamin – aMDEA. Kao što je vidljivo na slici 6-1., nakon ulazne separacije (i grubog izdvajanja žive) plin prvo prolazi kroz proces grubog izdvajanja kiselih plinova apsorpcijskim procesom s aminom aMDEA te zatim kroz dodatni stupanj apsorpcije za fino izdvajanje kiselih plinova.

Proces je dvostupanjski, a shema procesa prikazana je na slici 6-2. U apsorberu struja plina prvo dolazi u kontakt s poluzasićenom otopinom amina koja djelomično izdvaja kisele plinove te zatim s nezasićenim aminom gdje se izdvajaju preostali kisel plinovi. Ovakav proces štedi energiju jer je potrebna manja količina pare za regeneraciju otopine. Poluzasićena otopina regenerira se parom dok se zasićena regenerira isplinjavanjem (Simon, 2019).



**Slika 6-2.** Dvostupanjski proces apsorpcije kiselog plina zasićenom i poluzasićenom otopinom amina (Simon, 2019)

### 6.3. Primjena procesa modifikacije i unapređenja na CPS Molve

Većini procesa opisanih u ovom radu je zajedničko to što se radi o modifikacijama procesa kemijske apsorpcije s klasičnim aminom, poput MDEA, koji se koristi i za izdvajanje kiselih plinova na Centralnoj plinskoj stanici Molve.

Dodavanjem posebno patentiranih specijalnih amina poput onih opisanih u radu Deshpande i suradnika, 2019., u već postojeći sustav apsorpcije može se utjecati na performanse procesa. Uz poboljšano izdvajanje kiselih plinova i merkaptana, te uz smanjenje energije potrebne za regeneraciju otopine postoji mogućnost smanjenja troškova i na CPS Molve. Potrebno je provesti računalnu simulaciju postojeće tehnološke jedinice za izdvajanje kiselih plinova u okviru centralne plinske stanice kao što je to opisano u radu Deshpande i suradnika, te na temelju poznatih ulaznih i izlaznih parametara utvrditi da li se specijalne otopine amina mogu primijeniti.

Vjerojatno bi bilo moguće primijeniti i patentirane otopine HySWEET koje se već komercijalno primjenjuje na postrojenjima za obradu prirodnog plina. Dodavanjem aditiva u već postojeći sustav apsorpcije na postrojenju Lacq u Francuskoj povećano je izdvajanje merkaptana i do 40% te su smanjeni troškovi obrade plina 10 do 15%.

U svom radu Parekh, 2020, pokazano je kako je primjena membrana kao procesa grubog odvajanja kiselih plinova smanjila operativne i kapitalne troškove te smanjila potrošnju energije. U radu je također uočeno da primjena membrana djelomično povećava gubitak visokomolekularnih ugljikovodika. S obzirom da su u plinu iz ležišta eksploatacijskih polja Duboke Podravine prisutni visokomolekularni ugljikovodici, membrane bi mogle biti primjenjive na našim naftnim ili plinskim poljima s manjim sadržajem sumporovodika u sastavu plina, dok bi primjena nanočestica bila moguća u slučajevima gdje se za izdvajanje malih količina sumporovodika koriste tzv. „scavengers“.

## 7. ZAKLJUČAK

Procesi obrade plina predstavljaju veliki kod prilikom proizvodnje plina s velikim udjelom nečistoća poput CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, merkaptana i ostalih sumporovih spojeva. Povećana potražnja za plinom kao tranzicijskim gorivom potaknula je razradu ležišta kiselog plina u svijetu. U želji da se smanje troškovi obrade plina te zadovolje sve strože specifikacije i zakoni koji su doneseni s ciljem smanjenja emisija i očuvanja okoliša, provode se razna istraživanja i razvijaju nove tehnologije s ciljem poboljšanja procesa obrade plina.

Kompanija Shell Plc je razvila proces koji koristi patentiranu Sulfinol-X otopinu koja je poboljšala mogućnost izdvajanja merkaptana (smanjenje ukupnog udjela sumpora u tržišnom plinu). Time je smanjena potrebna količina opreme na jedinici za izdvajanje kiselih plinova što se odražava na smanjenje troška obrade plina. Shell Plc provodi i istraživanja otpala visoke sposobnosti upijanja kiselih plinova kojima se poboljšava selektivno izdvajanje kiselih plinova.

HySWEET procesom, koji podrazumijeva dodavanje thiodiglikola (TGD) u otopinu amina u procesu klasične apsorpcije bez izmijene procesne opreme, omogućeno je 50%-tno povećanje izdvajanja merkaptana te smanjenje potrošnje energije za 10-15%.

Primjena hibridnih sustava, odnosno membrana koje prethode procesu apsorpcije aminima, rezultirala je značajnim smanjenjem energije potrebne za regeneraciju zasićene otopine amina, troškova nabave amina te kapitalnih i operativnih troškova.

Slično kao i kod hibridnih sustava, dodavanjem SPREX procesa za grubo izdvajanje kiselih plinova prije primjene apsorpcije aminima, omogućeno je smanjenje kapitalnih troškova za 15% te potrošnje vodene pare za 26%, pa samim time i smanjenje energije potrebne za regeneraciju.

Kompanija ExxonMobil je patentirala FLEXSORB SE i FLEXSORB SE+ procese. Primjenom tako patentirane otopine smanjena je brzina cirkulacije u postojećem procesu apsorpcije što povećava kapacitet postrojenja i smanjuje potrošnju energije potrebne za regeneraciju.

Također, provedena su mnoga istraživanja kako se modifikacijom postojećih otopina amina može povećati učinkovitost procesa apsorpcije te je utvrđeno da specijalni amini posjeduju

sve prednosti MDEA uz poboljšanu selektivnost za izdvajanje H<sub>2</sub>S te postizanja visoke razine izdvajanja H<sub>2</sub>S iz struje plina.

Primjena nanočestica kao absorbera kiselih plinova pokazala se vrlo učinkovitom u laboratorijskom istraživanju te primjenom na mikro postrojenjima u praksi. Razvoj ovakve tehnologije na većim postrojenjima uvelike bi pridonio postupku izdvajanja kiselih plinova jer omogućava izdvajanje H<sub>2</sub>S do koncentracije od 0 ppm u izlaznom plinu.

Centralna plinska stanica Molve desetljećima obrađuje kiseli plin proizveden iz plinskih i plinsko-kondenzatnih polja duboke Podravine, a u novije vrijeme i Međimurja. Od navedenih unapređenja postojećih procesa izdvajanja kiselih plinova, najjednostavnije bi i najjeftinije bilo implementirati one koji se temelje na procesima kemijske apsorpcije vodenim otopinama amina.

## 8. LITERATURA

1. AHMED, T., MAKWASHI, N., HAMEED, M., 2017. A Review of Gravity Three-Phase Separators. *Journal of Emerging Trend sin Engineering and Applied Sciences*, Scholarlink Research Institute Journals, pages 43-153
2. ARNOLD, K., STEWART, M., 2008. Surface Production Operations, Volume 1: third Edition, Design of Oil-Handling Systems and Facilities, USA: Gulf Professional Publishing
3. DESHPANDE, S., SUKANANDAN, J., SENGUPTA, P., 2019. Exploring Opportunities for Capacity Enhancement in Sour Gas Treatment Unit. International Petroleum Technology Conference, Beijing, China, March 2019.
4. FARAMAWY, S., ZAKI, T., SAKR, A., A., E., 2016. Natural gas origin, composition, and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering: Volume 34*, pages 34-54
5. HUBBARD, R., 2009. The Role of Gas Processing in the Natural-Gas Value Chain. *J Pet Technol* 61, 2009., pages 65–71
6. KUREŠIĆ, P., 2016. Modeliranje dehidracije i dehidracijskog i apsorpcijskog sustava s trietilen glikolom. Diplomski rad, RGN fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb
7. LALLEMAND, F., LECOMTE, F., STREICHER, C., 2005. Highly Sour Gas Processing: H<sub>2</sub>S Bulk Removal With the Splex Process. U: International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, January 2005.
8. MANUEL, J. , DAMIEN, M. , BLADANET, C., 2019. Highly Sour Gas: The Best Options to Process it. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Abu Dhabi, UAE, November 2019.
9. MOKHATAB, S., POE, W., A., MAK, J., Y., 2019. Handbook of natural gas transmission and processing: principles and practices. Gulf professional publishing
10. NIKOLIC, D., WIJNTJE, R., PATIL HANAMANT RAO, P., VAN DER ZWET, G., 2009. Sulfinol-X: Second-generation Solvent for Contaminated Gas Treating. International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, December 2009.
11. NORTHROP, S. , SEAGRAVES, J. , RAMKUMAR, S. , CULLINANE, T. , 2019. ExxonMobil's Experience with Sour Gas Treating and Acid Gas Handling. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Abu Dhabi, UAE, November 2019.



12. PAREKH, S., 2020. Hybrid System – An Emerging Solution to Sour Gas Treatment. International Petroleum Technology Conference, Dhahran, Saudi Arabia, January 2020.
13. ROJEY, A., JAFFRET, C., COMOT-GANDOLPH, S., DURAND, B., JUUIN, S., VALAIS, M., 1997. Natural Gas Production, Processing, Transport. Editions Technip, Pariz, Francuska
14. SIMON, K., 2019. Sabiranje i transport nafte i plina, materijali s predavanja, Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet
15. STEWART, M., 2014. Surface Production Operations: Vol 2: Design of Gas-Handling Systems and Facilities, 3rd edition, Gulf Professional Publishing
16. VERLAAN, C. , ZWET. G., 2012. Challenges and Opportunities in Sour Gas Developments. Abu Dhabi International Petroleum Conference and Exhibition, Abu Dhabi, UAE, November 2012.
17. WHITTAKER, S., L., 2018. Use of NanoActive® Sulphur Scavenger NASS for H<sub>2</sub>S Removal in the Oil and Gas Industry. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Abu Dhabi, UAE, November 2018.
18. ZHAO, J., WEISS, C., CADOURS, R. , SHAH, V., 2012. Hysweet® Technology: A Major Progress in Sour Gas Processing. Abu Dhabi International Petroleum Conference and Exhibition, Abu Dhabi, UAE, November 2012.

#### WEB IZVORI:

19. HERA, 2018. Opći uvjeti opskrbe plinom ("NN", broj 50/18, 88/19, 39/20 i 100/21),  
URL: <https://www.hera.hr/hr/docs/2018/Upitnik-2018-08-pregled.pdf> (pristupljeno: 28.02.2022.)
20. IEA, 2022. Natural gas demand growth set to slow in coming years, but strong policy actions still needed to bring it on track for net-zero emissions,  
URL: <https://www.iea.org/news/natural-gas-demand-growth-set-to-slow-in-coming-years-but-strong-policy-actions-still-needed-to-bring-it-on-track-for-net-zero-emissions> (pristupljeno 28.02.2022.)
21. HONEYWELL UOP SELEXOL™ TECHNOLOGY FOR ACID GAS REMOVAL, 2014.

URL: <https://www.uop.com/?document=uop-Selexol-technology-for-acid-gasremoval&download=1> (pristupljeno 25.02.2022.)

22. YUNITRI, N., 2014. Acid Gas Removal (Part 3: Amine Treating Unit),

URL: <http://anotheranengineer.blogspot.com/2014/04/acid-gas-removal-part-3-aminetreating.html> (pristupljeno 25.02.2022.)

## IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno na temelju znanja stečenih na Rudarsko-geološko-naftnom fakulteti služeći se navedenom literaturom.



---

Matko Mamić



KLASA: 602-01/22-01/27  
URBROJ: 251-70-12-22-2  
U Zagrebu, 02.03.2022.

**Matko Mamić, student**

## RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/22-01/27, URBROJ: 251-70-12-22-1 od 14.02.2022. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

### MODIFIKACIJE I UNAPREĐENJA PROCESA IZDVAJANJA KISELIH PLINOVA IZ PRIRODNOG PLINA

Za mentoricu ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada Prof.dr.sc. Katarina Simon nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i komentoricu Dr.sc. Katarina Žbulj.

(potpis)

Prof.dr.sc. Katarina Simon

(titula, ime i prezime)

Komentorica:

(potpis)

Dr.sc. Katarina Žbulj

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za  
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Luka Perković

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Borivoje  
Pašić

(titula, ime i prezime)