

# Izdvajanje kiselih plinova iz prirodnog plina primjenom membrana

---

**Franjo, Alen**

**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:169:096317>

*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

**IZDVAJANJE KISELIH PLINOVA IZ PRIRODNOG PLINA PRIMJENOM  
MEMBRANA**

Diplomski rad

Alen Franjo  
N359

Zagreb, 2022.

## IZDVAJANJE KISELIH PLINOVA IZ PRIRODNOG PLINA PRIMJENOM

### MEMBRANA

ALEN FRANJO

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

#### Sažetak

Proizvedeni prirodni plin često se ne može izravno koristiti jer osim metana sadrži i primjese koje je potrebno ukloniti. Jedna od takvih primjesa su i kiseli plinovi ( $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$ ). Kisele plinove potrebno je izdvojiti iz prirodnog plina kako bi plin bio spreman za tržišnu upotrebu (transport i prodaju). Za njihovo izdvajanje, osim konvencionalni metoda (apsorpcija, adsorpcija i kriogena destilacija), primjenjuje se i membranska separacija. Razvoj i primjena membrane za izdvajanje kiselih plinova traju dulje od tri desetljeća. Svaka tehnologija, pa tako i primjena membrana, pokazuje određene prednosti i nedostatke. Prednosti se očituju kroz niže kapitalne i operativne troškove, jednostavnost procesa, fleksibilnost i pouzdanost, dok se kao nedostatak izdvaja potreba za prethodnom obradom prirodnog plina. Za izdvajanje kiselih plinova najraširenija je primjena polimernih membrana u obliku šupljih vlakana ili spiralno namotane membrane. Osim polimera, za proizvodnju membrana, mogu se koristiti i anorganski materijali te njihova mješavina. U radu je prikazan i detaljno opisan standardni proces primjene membrana za izdvajanje kiselih plinova s naglaskom na razvoj i primjenu novijih membranskih sustava u okviru hibridnog procesa.

Ključne riječi: prirodni plin, izdvajanje kiselih plinova, membrana, izdvojeni plin (permeat), pročišćeni plin (retentat)

Diplomski rad sadrži: 63 stranice, 39 slika, 9 tablica i 30 referenci.

Jezik izvornika: hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Dr. sc. Katarina Simon, redovita profesorica RGNF-a

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: 15.07.2022., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

## SEPARATION OF ACID GASES FROM NATURAL GAS APPLYING MEMBRANES

ALEN FRANJO

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

### Abstract

The produced natural gas often cannot be used directly because, in addition to methane, it contains impurities that must be removed. One of these impurities is acid gases (CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S). The acid gases must be separated from the natural gas to make the gas suitable for market use (transportation and sale). Membrane separation is used to separate acid gases in addition to conventional methods (absorption, adsorption, and cryogenic distillation). The development and application of a membrane for acid gas separation takes more than three decades. Each technology, including the use of membranes, shows certain advantages and disadvantages. The advantages are lower capital and operating costs, simplicity of the process, flexibility, and reliability, while the disadvantage is the need for pretreatment of the natural gas. Polymeric membranes in the form of hollow fibres or spiral wound membranes are most commonly used for acid gas separation. In addition to polymers, inorganic materials and their mixtures can also be used for the production of membranes. The paper presents and describes in detail the standard process for the application of membranes for the separation of acid gases, focusing on the development and application of newer membrane systems in terms of the hybrid process.

Keywords: natural gas, separation of acid gases, membrane, separated gas (permeate),  
purified gas (retentate)

Thesis contains: 63 pages, 39 figures, 9 tables and 30 references.

Original in: Croatian

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

Supervisor: Full Professor Katarina Simon, PhD

Reviewers: Full Professor Katarina Simon, PhD  
Full Professor Nediljka Gaurina-Međimurec, PhD  
Associate Professor Karolina Novak Mavar, PhD

Defense date: July 15, 2022., Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,  
University of Zagreb

## SADRŽAJ

<b>POPIS SLIKA .....</b>	<b>I</b>
<b>POPIS TABLICA.....</b>	<b>III</b>
<b>POPIS KORIŠTENIH KRATICA .....</b>	<b>IV</b>
<b>POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA.....</b>	<b>V</b>
<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. PRIRODNI PLIN.....</b>	<b>3</b>
2.1. Izdvajanje kiselih plinova.....	4
2.1.1. Odabir membranskog procesa za izdvajanje kiselih plinova .....	7
<b>3. MEMBRANSKA TEORIJA .....</b>	<b>9</b>
3.1. Osnovni mehanizmi prijenosa plina u membranama .....	10
3.1.1. Molekularno prosijavanje.....	10
3.1.2. Knudsenova difuzija.....	12
3.1.3. Površinska difuzija.....	12
3.1.4. Kapilarna kondenzacija.....	13
3.1.5. Model „otopina-difuzija“ .....	14
<b>4. MEMBRANE ZA IZDVAJANJE KISELIH PLINOVA .....</b>	<b>18</b>
4.1. Membranski elementi i pakiranje .....	21
4.1.1. Spiralno namotane membrane .....	24
4.1.2. Membrane od šupljih vlakana.....	26
4.2. Struktura membrane .....	28
4.3. Konfiguracija membranskog sustava .....	30
4.4. Predobrada ulaznog plina .....	33
<b>5. PODJELA MEMBRANA PREMA MATERIJALU IZRADE .....</b>	<b>35</b>
5.1. Polimerne membrane.....	35
5.1.1. Kombinirani proces gumene i staklene membrane za izdvajanje kiselih plinova .....	39

5.2. Anorganske membrane .....	42
5.3. Mješovite matrične membrane .....	43
<b>6. HIBRIDNI MEMBRANSKI PROCES ZA IZDVAJANJE KISELIH PLINOVA.</b>	<b>45</b>
6.1. Primjer primjene hibridnog procesa na SACROC postrojenju u Texasu.....	47
<b>7. MEMBRANSKI KONTAKTOR.....</b>	<b>49</b>
7.1. Primjer membranskog kontaktora .....	51
<b>8. PRIMJER PRIMJENE SEPAREX MEMBRANSKOG SUSTAVA U HRVATSKOJ</b>	<b>54</b>
.....	
<b>9. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>60</b>
<b>10. LITERATURA .....</b>	<b>61</b>

## POPIS SLIKA

<b>Slika 1-1.</b> Sažetak razvoja membranske tehnologije.....	2
<b>Slika 2-1.</b> Shematski prikaz izbora procesa za izdvajanje kiselih plinova.....	8
<b>Slika 3-1.</b> Shematski prikaz membranskog odvajanja plinova .....	9
<b>Slika 3-2.</b> Molekularno prosijavanje .....	11
<b>Slika 3-3.</b> Knudsenova difuzija .....	12
<b>Slika 3-4.</b> Površinska difuzija .....	13
<b>Slika 3-5.</b> Kapilarna kondenzacija .....	14
<b>Slika 3-6.</b> Model „otopina-difuzija“ .....	15
<b>Slika 4-1.</b> Separex membransko postrojenje instalirano na odobalnoj platformi .....	19
<b>Slika 4-2.</b> Separex membransko postrojenje instalirano u Egiptu .....	19
<b>Slika 4-3.</b> Membranski elementi od šupljih vlakana.....	22
<b>Slika 4-4.</b> Membranska tlačna cijev (kućište) s dva spiralno namotana membranska elementa.....	23
<b>Slika 4-5.</b> Membranska tlačna cijev (kućište) s četiri membranska elementa od šupljih vlakana.....	23
<b>Slika 4-6.</b> Membranski skid s horizontalnim tlačnim cijevima i membranskim elementima .....	24
<b>Slika 4-7.</b> Spiralno namotana membrana .....	25
<b>Slika 4-8.</b> Membrana od šupljih vlakana s bočnim dovodom plina .....	27
<b>Slika 4-9.</b> Presjek membrane od šupljih vlakana .....	28
<b>Slika 4-10.</b> Anizotropna Loeb-Sourirajanova membrana i kompozitna membrana .....	30
<b>Slika 4-11.</b> Jednostupanjski membranski sustav .....	31
<b>Slika 4-12.</b> Dvostupanjski membranski sustav s ciljem potpunog pročišćavanja ulaznog plina .....	32
<b>Slika 4-13.</b> Dvostupanjski membranski sustav s ciljem smanjenja gubitka metana .....	33
<b>Slika 4-14.</b> Predobrada ulaznog plina .....	34
<b>Slika 5-1.</b> Brzina strujanja pojedinih komponenti plina u staklenoj membrani .....	36
<b>Slika 5-2.</b> Brzina strujanja pojedinih komponenti plina u gumenoj membrani .....	38
<b>Slika 5-3.</b> Brzina strujanja pojedinih komponenti plina u gumenoj membrani koja izdvaja i neke teške ugljikovodike .....	38
<b>Slika 5-4.</b> Shema kombiniranog sustava PEEK gumenih i staklenih membrana.....	40

<b>Slika 5-5.</b> Membranski skid-sustav s PEEK membranama za predobradu plina.....	41
<b>Slika 5-6.</b> Sustav PEEK membrana za kondicioniranje plina kao goriva.....	42
<b>Slika 5-7.</b> Shema mješovite matične membrane.....	44
<b>Slika 6-1.</b> Hibridni proces membrane i kemijske apsorpcije amina.....	46
<b>Slika 6-2.</b> Shema povijesne primjene procesa za izdvajanje kiselih plinova na SACROC postrojenju.....	47
<b>Slika 6-3.</b> Membranske skid-jedinice na Kinder Morganovom SACROC postrojenju za izdvajanje kiselih plinova.....	48
<b>Slika 7-1.</b> „Nemoćivi“ način rada membranskog kontaktora.....	50
<b>Slika 7-2.</b> Shema procesa membranskog kontaktora plin-tekućina.....	50
<b>Slika 7-3.</b> Skid membranskog kontaktora i skid jedinice za regeneraciju otapala na Petronas postrojenju za preradu plina.....	53
<b>Slika 8-1.</b> Shema sustava za predobradu ulaznog plina.....	54
<b>Slika 8-2.</b> Membranska sekcija za izdvajanje kiselih plinova.....	55
<b>Slika 8-3.</b> Separex membranski skid.....	56
<b>Slika 8-4.</b> Membranska sekcija za izdvajanje kiselih plinova izrađena u softveru Symmetry.....	56



## POPIS TABLICA

<b>Tablica 2-1.</b> Tipični sastav prirodnog plina.....	3
<b>Tablica 2-2.</b> Specifikacije prirodnog plina za plinovodnu mrežu Republike Hrvatske.....	6
<b>Tablica 3-1.</b> Molarna masa i kinetički promjer plinova koji se susreću u membranskoj separaciji.....	11
<b>Tablica 4-1.</b> Usporedba spiralno namotane membrane i membrane od šupljih vlakana ....	21
<b>Tablica 5-1.</b> Proizvođači polimernih membrana za izdvajanje CO <sub>2</sub> iz prirodnog plina.....	36
<b>Tablica 7-1.</b> Rezultati izlazne koncentracije CO <sub>2</sub> dobiveni primjenom membranskog kontaktora .....	52
<b>Tablica 8-1.</b> Upotreba membranskih tlačnih cijevi za pojedini skid-sustav .....	57
<b>Tablica 8-2.</b> Prikaz sastava ulaznog, pročišćenog i izdvojenog plina primjenom membranskog sustava Separex .....	58
<b>Tablica 8-3.</b> Prikaz sastava ulaznog, pročišćenog i izdvojenog plina primjenom membranskog sustava Separex .....	59

## POPIS KORIŠTENIH KRATICA

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

EOR (engl. *enhanced oil recovery*) – metoda za povećanje iscrpka nafte

PDMS– polidimetilsiloksan

PEEK – polieter eter keton

FPSO (engl. *floating production storage and offloading*) – pomorski objekt za proizvodnju, skladištenje i istovar

MEG – monoetilenglikol

TEG – trieten glikol

MMM (engl. *mixed matrix membrane*) – mješovite matrične membrane

CMS (engl. *carbon molecular sieves*) – molekularno sito od ugljika

MEA – monoetanolamin

DEA – dietanolamin

MDEA – metildietanolamin

PP– polipropilen

PTFE – politetrafluoroeten

PVDF – polivinilidenfluorida

DICP (engl. *Dalian Institute of Chemical Physics*) – Dalian institut za kemijsku fiziku

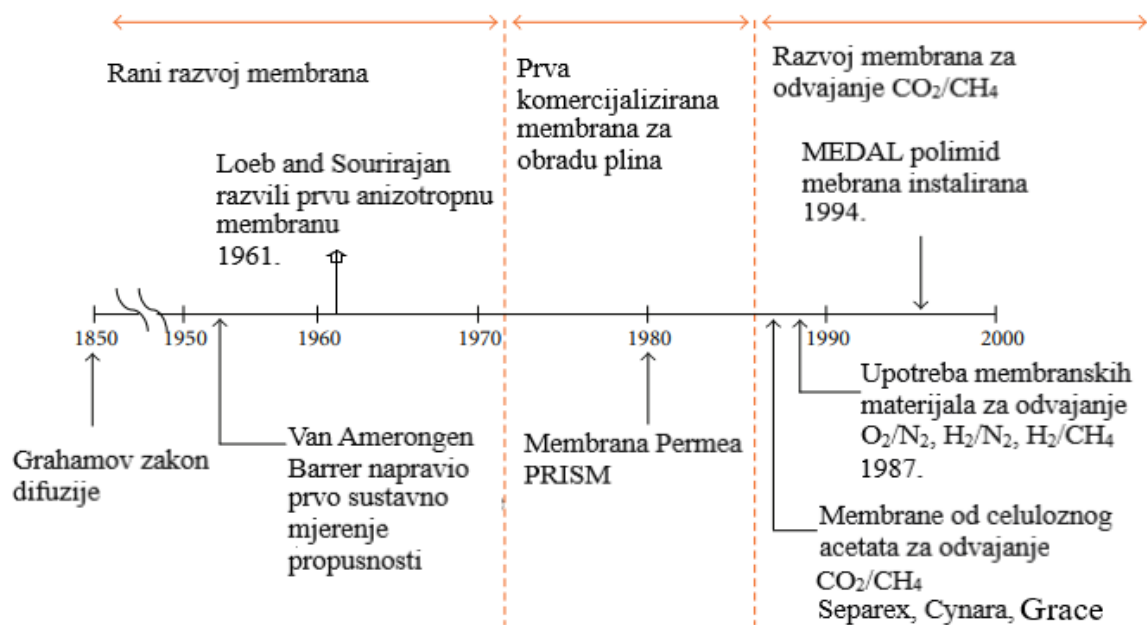
## POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA

<u>Oznaka</u>	<u>Jedinica</u>	<u>Opis</u>
$\lambda$	m	- srednji slobodni put
$d$	m	- promjer pora
$\lambda/d$	-	- Knudsenov broj
$J_i$	$\text{cm}^3_{\text{STPi}}/(\text{cm}^2\text{s})$	- volumni (molarni) protok kroz membranu
$l$	cm	- debljina membrane
$p_{io}$	cmHg	- parcijalni tlak na ulazu u membranu
$p_{il}$	cmHg	- parcijalni tlak na izlazu permeata
$D_i$	$\text{cm}^2/\text{s}$	- koeficijent difuzije komponente i
$K_i$	$\text{cm}^3_{\text{STPi}}/(\text{cm}^3/\text{cmHg})$	- koeficijent topljivosti komponente i
$P_i$	$(10^{-10} \text{ cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm})/(\text{cm}^2\text{s} \cdot \text{cmHg})$	- koeficijent propusnosti membrane za komponentu i
$\alpha_{i/j}$	-	- selektivnost membrane
$P_j$	$(10^{-10} \text{ cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm})/(\text{cm}^2\text{s} \cdot \text{cmHg})$	- koeficijent propusnosti membrane za komponentu j
$D_j$	$\text{cm}^2/\text{s}$	- koeficijent difuzije komponente j
$K_j$	$\text{cm}^3_{\text{STPi}}/(\text{cm}^3/\text{cmHg})$	- koeficijent topljivosti komponente j
$\eta$	%	- efikasnost izdvajanja
$Y_{\text{CO}_2, \text{ IZLAZ}}$	mol %	- izlazna koncentracija CO <sub>2</sub>
$Y_{\text{CO}_2, \text{ ULAZ}}$	mol %	- ulazna koncentracija CO <sub>2</sub>

## 1. UVOD

Prirodni plin se nakon ugljena i nafte smatra energentom koji se danas, osim u industriji i kućanstvu, u velikoj mjeri troši i na proizvodnju električne energije i transport. Međutim, netom proizvedeni prirodni plin često se ne može izravno koristiti jer osim metana (engl. *methane-CH<sub>4</sub>*) i lakih ugljikovodika (engl. *light hydrocabons*) može sadržavati primjese kao što su kiseli plinovi (ugljkov dioksid (engl. *carbon dioxide-CO<sub>2</sub>*) i sumporovodik (engl. *hydrogen sulfide-H<sub>2</sub>S*)) koje je potrebno ukloniti. Osim kiselih plinova, prirodni plin može sadržavati i druge primjese (npr. živa, dušik, visokomolekularni ugljikovodici) koje je također potrebno ukloniti. Glavni izazov u današnjim postrojenjima za obradu prirodnog plina je uklanjanje visokih koncentracija ugljikovog dioksida, a ponekad i sumporovodika. Postoji nekoliko konvencionalnih metoda odvajanja kiselih plinova kao što su fizička i kemijska apsorpcija, adsorpcija i kriogena destilacija (engl. *cryogenic distillation*). Kemijska apsorpcija primjenom vodenih otopina amina je najčešće primjenjivana tehnologija uklanjanja kiselih plinova. Primjenu navedenih metoda izdvajanja kiselih plinova karakteriziraju visoki troškovi zbog procesa regeneracije, velikog broja potrebne opreme kao i površine potrebne za postavljanje sustava. Međutim, u posljednjih nekoliko desetljeća za obradu prirodnog plina razvijena je membranska tehnologija, i to posebno u dijelu izdvajanja kiselih plinova odnosno izdvajanja ugljikovog dioksida. Uz prednosti manjih kapitalnih ulaganja, jednostavnijeg procesa i visoke učinkovitosti, membranska tehnologija postaje u nekim slučajevima prvi izbor obrade prirodnog plina (Mohshim et al., 2013). Štoviše, potrebna procesna oprema za membransko odvajanje je vrlo jednostavna i bez pokretnih dijelova, relativno laka za rukovanje i kontrolu, a također se lako nadograđuje. Membrane se, osim za izdvajanje kiselih plinova, mogu koristiti i za izdvajanje teških ugljikovodika, dušika i vode iz prirodnog plina. Također, mogu se koristiti i za odvajanje dušika (N<sub>2</sub>) ili kisika (O<sub>2</sub>) iz zraka, odvajanje vodika (H<sub>2</sub>) iz dušika i metana, odvajanje metana i kiselih plinova iz bioplina (engl. *biogas*), obogaćivanje zraka s kisikom za medicinske ili metalurške primjene, uklanjanje hlapljivih organskih tekućina (engl. *volatile organic liquids*) iz ispušnih plinova itd. (Ebadi Amooghin et al., 2016). Membranska tehnologija započela je svoj razvoj još 1850. godine kada je Graham uveo u praksu Grahamov zakon difuzije. PRISM membrana, proizvedena i predstavljena 1980. godine od strane kompanije Permea (danas dio kompanije Air Products), bila je prva komercijalizirana membrana za izdvajanje vodika iz struje plina za propuhivanje (engl. *purge gas*). Sažetak

razvoja membranske tehnologije prikazan je na slici 1-1. Razvoj membrane za selektivno odvajanje ugljikovog dioksida u odnosu na metan započeo je krajem 1980-ih (Mohshim et al., 2013). U toj ranoj fazi razvoja, za proizvodnju membrana, korišteni su različiti materijali. U odvajanju kiselih plinova koriste se dva tipa membrana, a to su polimerna membrana i anorganska membrana. U novije vrijeme primjenu nalazi i kombinacija navedenih membrana. Upravo je proizvodnja membrana od polimera bila jedno od najbrže rastućih područja membranske tehnologije. Polimerne membrane pokazuju prednosti u smislu povoljne cijene proizvodnje, ponovljivosti i jednostavnosti u odnosu na anorganske membrane. Prednosti skuplje, anorganske membrane u odnosu na polimerne membrane su visoka propusnost i selektivnost te toplinska i kemijska stabilnosti (Jusoh et al., 2016). Danas se razvijaju membranski materijali koji kombiniraju karakteristike i polimernih i anorganskih membrana s ciljem povećanja učinkovitosti odvajanja. Jedna od takvih je razvoj mješovite matrične membrane. Ovaj tip membrane tek treba komercijalizirati jer je kombinacija materijala još uvijek u fazi istraživanja. U ovom diplomskom radu bit će opisana membranska teorija te prikazani i opisani svi bitni elementi membranskog procesa za izdvajanje kiselih plinova uz njihovu primjenu u praksi.



**Slika 1-1.** Sažetak razvoja membranske tehnologije (Mohshim et al., 2013)

## 2. PRIRODNI PLIN

Prirodni plin se ističe kao resurs vrijedne alternativne energije za zamjenu sirove nafte s predviđenim rastom potrošnje u razdoblju od 2001. do 2025. od prosječno 2,3% godišnje s procijenjenom konačnom potrošnjom od 4,3 trilijuna m<sup>3</sup> (Jusoh et al., 2016). Prirodni plin ne proizvode sve zemlje u svijetu, ali ga većina zemalja troši i to u različitim količinama. Sastav sirovog prirodnog plina (engl. *raw natural gas*) ovisi o uvjetima nastanka i tipu ležišta. Osim metana, koji je u pravilu glavni sastojak prirodnog plina, prirodni plin sadrži lake (etan i propan) i teške ugljikovodike (nC<sub>4+</sub>), ali i nepoželjne primjese kao što su voda, kiseli plinovi (CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S), helij i dušik (Alaslai, 2013). Osim H<sub>2</sub>S-a, prirodni plin može sadržavati i druge spojeve sumpora, kao što su merkaptani (engl. *mercaptans*), karbonil sulfid (engl. *carbonyl sulfide-COS*) i ugljikov disulfid (engl. *carbon disulfide-CS<sub>2</sub>*) (Gas processing & LNG, 2022). Tipični sastav prirodnog plina prikazan je u tablici 2-1. Iako sastav sirovog prirodnog plina uvelike varira, sastav plina koji se isporučuje u magistralni transportni sustav i kupcima strogo je kontroliran. Stoga se sirovi prirodni plin proizveden iz bušotina ne može izravno transportirati plinovodom već ga je prije toga potrebno obraditi u smislu uklanjanja primjese. Osim uklanjanja kiselih plinova, potrebno je ukloniti dušik i ostale zagađivače koji smanjuju ogrjevnu vrijednost prirodnog plina.

**Tablica 2-1.** Tipični sastav prirodnog plina (Alaslai, 2013)

Komponenta	Kemijska formula	Koncentracija (mol %)
Metan	CH <sub>4</sub>	75-90
Etan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5-19
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2-11
Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,5-4
n-Pentan	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,5-1,5
Heksan+	C <sub>6+</sub>	0,5-1,3
Ugljikov dioksid	CO <sub>2</sub>	0-10
Kisik	O <sub>2</sub>	0-0,2
Dušik	N <sub>2</sub>	0-10
Sumporovodik	H <sub>2</sub> S	0-5
Voda	H <sub>2</sub> O	0,5-2
Ostali plinovi	Ar, Ne, He, Xe	-

## 2.1. Izdvajanje kiselih plinova

Uklanjanje kiselih plinova općenito se odnosi na uklanjanje CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S iz prirodnog plina. Iako je sumporov dioksid (engl. *sulfur dioxide-SO<sub>2</sub>*) također kisel plin, njegovo uklanjanje se ponekad postiže zasebnom tehnologijom koja se naziva odsumporavanje (engl. *desulfurization*). Uklanjanje kiselih plinova važno je iz razloga zaštite zdravlja i okoliša, sigurnosti te ograničenja korozije tijekom transporta i distribucije (Sridhar et al., 2007).

Nadalje, prisutnost CO<sub>2</sub> u sastavu prirodnog plina može smanjiti kapacitet plinovoda te energetski sadržaj prirodnog plina, što u konačnici za posljedicu ima smanjenje ogrjevne vrijednosti prirodnog plina i njegove prodajne cijene. CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S moraju se ukloniti do određenih razina kako bi se zadovoljile cjevovodne i komercijalne specifikacije (propisani parametri kvalitete plina). Cjevovodna specifikacija napravljena je kako bi se osigurao radni vijek cjevovoda, odnosno izbjeglo pretjerano ulaganje u zamjenu ili popravak cjevovoda. Budući da CO<sub>2</sub> u prisutnosti slobodne vode stvara ugljičnu kiselinu, uzrokuje koroziju cjevovoda, ali i opreme za obradu prirodnog plina (Mohshim et al., 2013). U postrojenjima za ukapljeni prirodni plin (engl. *liquefied natural gas-LNG*), CO<sub>2</sub> se mora ukloniti kako bi se spriječilo stvaranje suhog leda u rashladnim uređajima pri ekstremnim uvjetima tlaka i temperature. Uklanjanjem CO<sub>2</sub> prije ukapljivanja sprječava se ograničavanje performansi opreme (Quintino i Stock, 2014).

CO<sub>2</sub> je inertni plin koji nema nikakvu toplinsku vrijednost. Globalne emisije CO<sub>2</sub> glavni su čimbenik koji uzrokuje klimatske promjene i globalno zatopljenje (Gas processing & LNG, 2022). Nema boje i mirisa u plinovitom, ali ni u tekućem stanju. Ne podržava život i može dovesti do stvaranja opasne atmosfere jer u koncentracijama većim od normalne, 0,03% vol. u zraku, utječe na brzinu disanja dok u koncentracijama većim od 3% može dovesti do trovanja i nesvjestice. H<sub>2</sub>S je bezbojan i vrlo otrovan plin. Prisutnost u malim koncentracijama, od 30,67 mg/m<sup>3</sup> (22 ppm), izaziva iritaciju i brojne nuspojave (glavobolja, vrtoglavica, povraćanje). Dok u većim koncentracijama može dovesti i do smrti.

Osim emisija CO<sub>2</sub>, izgaranjem sumpornih spojeva u prirodnom plinu, kao što su merkaptani, COS i CS<sub>2</sub>, također nastaju onečišćivači zraka (sumporni oksid-SO<sub>x</sub>) koji se moraju ograničiti kako bi se zaštitio okoliš i spriječili zdravstveni problemi. Merkaptani, COS i CS<sub>2</sub>, koji stvaraju emisije sumpora, obično se moraju ukloniti do razine od 30 ppm ukupnog sumpora (Gas processing & LNG, 2022).

Dozvoljene koncentracije CO<sub>2</sub> za transport cjevovodom su od 2 do 4%, a za postrojenje za ukapljivanje 36 mg/m<sup>3</sup> (20 ppm). Dozvoljene koncentracije H<sub>2</sub>S-a za transport

cjevovodom približno iznose  $5,7 \text{ mg/m}^3$  ( $\approx 4 \text{ ppm}$ ), a za postrojenje za ukapljivanje  $2,8 \text{ mg/m}^3$  ( $2 \text{ ppm}$ ) (Simon, 2020).

Tablica 2-2 prikazuje zahtijevane specifikacije prirodnog plina za plinovodnu mrežu Republike Hrvatske. Sve vrijednosti odnose se na obujam plina od  $1 \text{ m}^3$  pri apsolutnom tlaku plina  $101325 \text{ Pa}$  ( $1,01325 \text{ bar}$ ) i temperaturi plina  $288,15 \text{ K}$  ( $15^\circ\text{C}$ ). 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) (HERA, 2021).



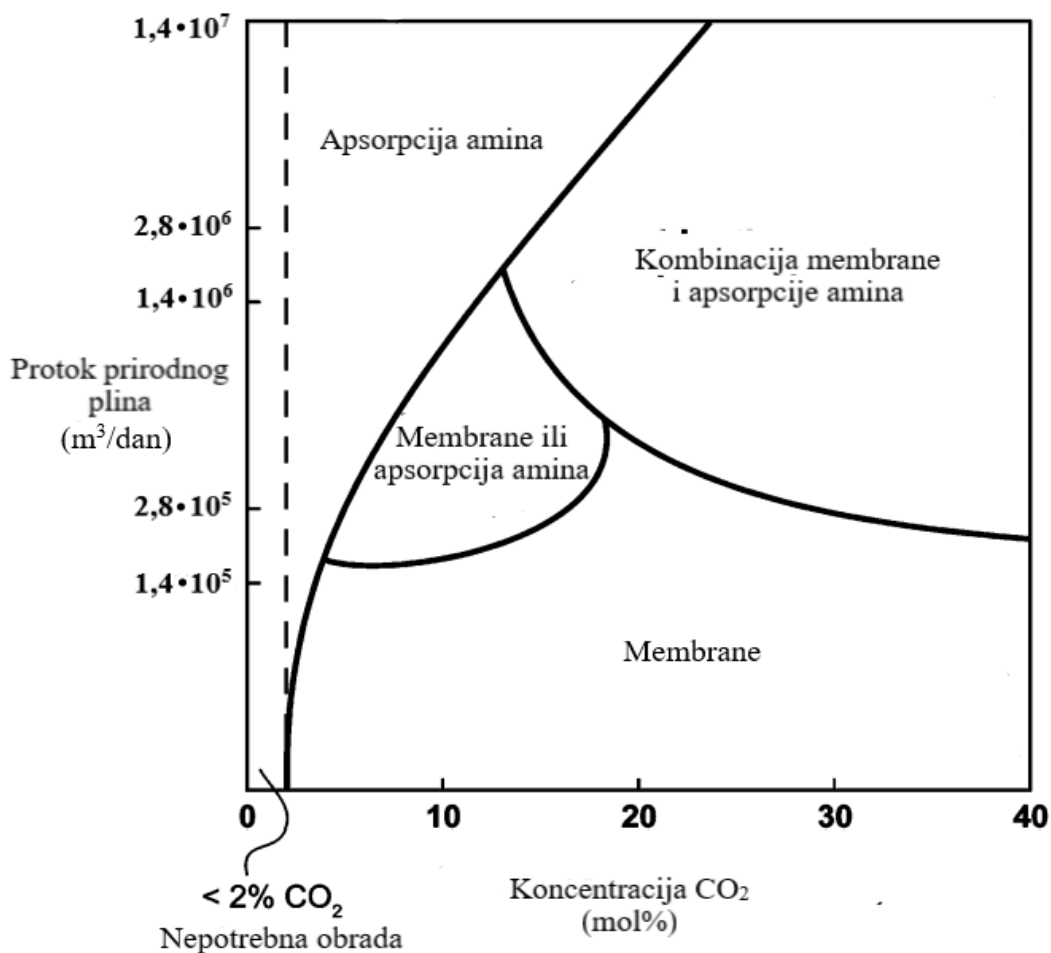
**Tablica 2-2.** Specifikacije prirodnog plina za plinovodnu mrežu Republike Hrvatske (HERA, 2021)

Prirodni plin	Referentni uvjeti	
	25/0 °C	15/15 °C
<b>A. Kemijski sastav, mol %</b>		
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	10,96
	maksimalno	12,75
<b>D. Donja ogrjevna vrijednost Hd, kWh/m<sup>3</sup></b>		
	minimalno	-
	maksimalno	9,37
<b>E. Gornji Wobbe – indeks Wg, kWh/m<sup>3</sup></b>		
	minimalno	13,60
	maksimalno	12,90
<b>F. Donji Wobbe – indeks Wd, kWh/m<sup>3</sup></b>		
	minimalno	-
	maksimalno	11,62
<b>G. Relativna gustoća d</b>		
	minimalno	0,555
	maksimalno	0,70
<b>H. Točka rosišta, °C pri tlaku od 70 bar</b>		
Vode		-8
Ugljikovodika		-2
<b>I. Metanski broj</b>		
	minimalno	75
<b>J. Plin neodoriziran (osim plina u distribucijskom sustavu), bez mehaničkih primjesa, smola ili spojeva koji tvore smolu</b>		

Za uklanjanje kiselih plinova iz prirodnog plina postoji niz procesa (apsorpcija, adsorpcija, kriogena destilacija i membrana). Izbor procesa ovisi o potrebnim specifikacijama prirodnog plina, veličini i ekonomičnosti projekta, posebno kada izvorni plin sadrži visok postotak (npr. >15%) kiselog plina (Gas processing & LNG, 2022). Svaki proces ima svoje prednosti i nedostatke. Membrane postaju sve češći izbor kod novih projekata izdvajanja kiselih plinova, posebno u slučaju visokog sadržaja CO<sub>2</sub> ili na udaljenim lokacijama (Dortmundt i Doshi, 2003). Donedavno se većina komercijalnih membrana primjenjivala za odvajanje CO<sub>2</sub>, a danas su one učinkovite i u odvajanju H<sub>2</sub>S-a, sve dok zahtjevi za uklanjanjem nisu prestrogi. Uklanjanje H<sub>2</sub>S-a često je poseban izazov. Ovisno o koncentraciji, rukovanje H<sub>2</sub>S-om često zahtijeva posebne materijale, konstrukcije i sigurnosne postupke (Gas processing & LNG, 2022).

### *2.1.1. Odabir membranskog procesa za izdvajanje kiselih plinova*

Do uvođenja membranske tehnologije, najraširenija tehnika za izdvajanje kiselih plinova bila je kemijska apsorpcija aminima. Tom tehnologijom postiže se gotovo potpuno izdvajanje CO<sub>2</sub> iz prirodnog plina uz vrlo mali postotak gubitka metana koji se izdvaja iz plina zajedno s CO<sub>2</sub>. Dio metana se troši i kao pogonsko gorivo za zagrijavanje desorbera zbog regeneracije otopine amina. Premda je na samom početku razvoja membrana, glavni problem predstavljao gubitak prevelikih količina metana, daljnjim razvojem materijala membrana i poboljšanjem procesa, poboljšana je i njihova konkurentnost. Osim o zahtijevanim specifikacijama prirodnog plina, veličini i ekonomičnosti projekta, odabiraminskog i/ili membranskog procesa za izdvajanje CO<sub>2</sub>, ovisi i o brzini protoka ulaznog prirodnog plina i koncentraciji CO<sub>2</sub>, što je vidljivo na slici 2-1. Prema slici 2-1 može se zaključiti da membranska postrojenja učinkovitije obrađuju prirodni plin od aminskih kod manjih protoka prirodnog plina i visokih koncentracija CO<sub>2</sub>.

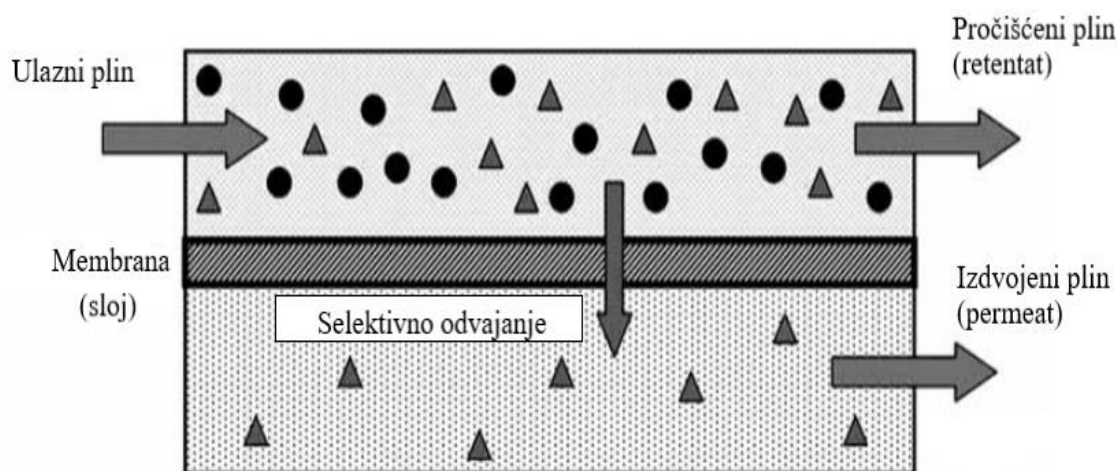


**Slika 2-1.** Shematski prikaz izbora procesa za izdvajanje kiselih plinova (Baker i Lokhandwala, 2008)

Prema tome, postizanje učinkovitosti i ekonomičnosti projekta kod membranskih postrojenja zahtijeva nižu dobavu plina s visokom koncentracijom CO<sub>2</sub>. Dobru potvrdu navedenog predstavlja činjenica da bi membransko postrojenje za obradu 141 000 m<sup>3</sup>/dan (≈5 MMscfd) plina s udjelom od 20% CO<sub>2</sub> bilo više nego upola manje od membranskog postrojenja za obradu 565 000 m<sup>3</sup>/dan (≈20 MMscfd) plina s udjelom CO<sub>2</sub> od 5%. Membranska postrojenja za obradu plina u količini manjoj od 565 000 m<sup>3</sup>/dan (≈20 MMscfd) obično su projektirana za rad bez nadzora operacija. Za razliku od membrana, za kemijsku apsorpciju amina poželjniji je veliki protok ulaznog plina s niskom koncentracijom CO<sub>2</sub>, najčešće u rasponu od 5-20%. Aminska postrojenja su složenija i zahtijevaju kontinuirani nadzor pri radu. Iz slike 2-1 proizlazi da, u slučaju velike dobave prirodnog plina s visokim udjelom CO<sub>2</sub>, treba primijeniti membrane i kemijsku apsorpciju amina kao hibridno postrojenje (Baker i Lokhandwala, 2008).

### 3. MEMBRANSKA TEORIJA

Materijali membrane za odvajanje plinova su tanki „filmovi“ koji selektivno propuštaju plinove na temelju razlika u propusnosti membrane za pojedine komponente koje protječu kroz membranu. Jednostavno, membrane rade na principu selektivne propusnosti (Shimekit i Mukhtar, 2012). To znači da se neke komponente unutar ulaznog prirodnog plina kreću kroz membranu brže i lakše od druge. Pokretačka snaga protjecanja neke komponente je razlika u tlaku dane komponente između membranske strane ulaznog plina (visoki tlak) i membranske strane izdvojenog plina (niski tlak). Najopćenitiji proces membranskog odvajanja, u kojem se ulazni plin odvaja u pročišćeni plin-retentat (engl. *retentate*) i izdvojeni plin-permeat (engl. *permeate*), prikazan je na slici 3-1. Retentat je spori plin koji ne prolazi kroz membranu (sloj) i sakuplja se u visokotlačnom toku, dok je permeat brzi plin koji se selektivno izdvojio kroz membranu (sloj) i sakuplja se u niskotlačnom toku (Baumgarner i Ryden, 2009).



**Slika 3-1.** Shematski prikaz membranskog odvajanja plinova (Kentish et al., 2008)

Na performanse membrane utječu propusnost, odnosno tok specifičnog plina kroz membranu, i selektivnost, odnosno sposobnost membrane da propušta jednu komponentu u odnosu na druge (Kentish et al., 2008). Propusnost membrane za pojedine komponente u sastavu prirodnog plina ovisi o fizičkoj i kemijskoj strukturi membrane, prirodi pojedine komponente od kojih su najbitnija veličina, oblik i polaritet, te o interakciji između membrane i pojedine komponente. Upravo svojstva membrane i priroda pojedine

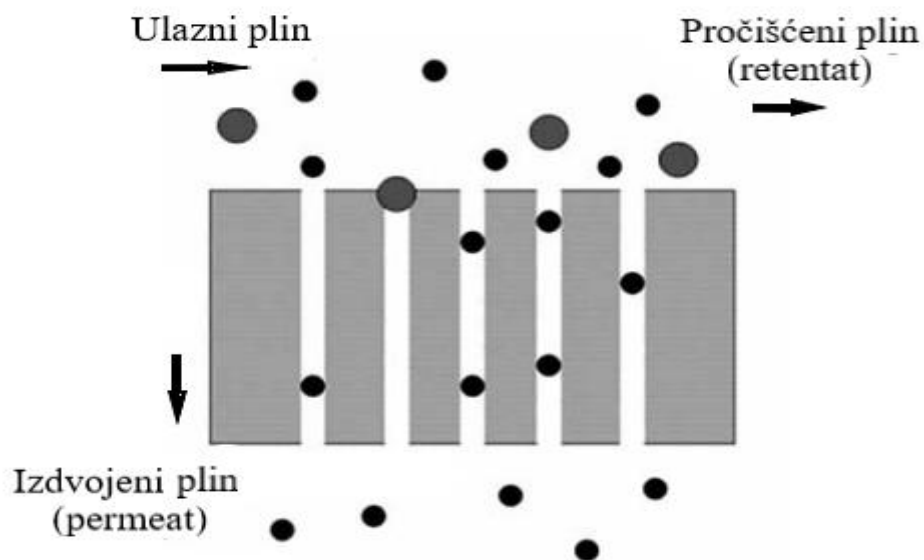
komponente određuju difuzijske karakteristike te komponente kroz membranu. Membrane koje se koriste u obradi ulaznog plina moraju posjedovati visoku selektivnost (engl. *high selectivity*) i visoku propusnost (engl. *high permeation*). Što je veća propusnost membrane, potrebna je manja površina membrane za odvajanje, a time su niži i troškovi membranskog sustava, dok veća selektivnost membrane smanjuje gubitke pročišćenog plina, povećavajući količinu konačnog izlaznog proizvoda (Shimekit i Mukhtar, 2012).

### 3.1. Osnovni mehanizmi prijenosa plina u membranama

Postoji nekoliko mogućih mehanizama za membransko odvajanje. Mehanizam ovisi o tome radi li se o gustim neporoznim ili poroznim membranama. Izdvajanje kiselih plinova kroz porozne membrane (engl. *porous membrane*) može se odvijati putem molekularnog prosijavanja (engl. *molecular sieving*), Knudsenove difuzije (engl. *Knudsen diffusion*), površinske difuzije (engl. *surface diffusion*) i kapilarne kondenzacije (engl. *capillary condensation*) (Shimekit i Mukhtar, 2012). Navedeni mehanizmi u poroznim membranama mogu djelovati pojedinačno ili u kombinaciji, ovisno o raspodjeli veličina pora, poroznosti, prirodi materijala, koncentraciji adsorbiranih komponenti i njihovoj razlici u molarnoj masi te o afinitetu između pojedinih komponenti koje protječu i stijenke pora materijala membrane (Shimekit et al., 2009). Molekularno prosijavanje smatra se glavnim mehanizmom za gotovo sve porozne membrane (Kentish et al., 2008). Guste neporozne membrane (engl. *nonporous dense membrane*) kao glavni mehanizam za izdvajanje kiselih plinova koriste model „otopina-difuzija“ (engl. *solution-diffusion*) (Shekhawat et al., 2003).

#### 3.1.1. Molekularno prosijavanje

Prema mehanizmu molekularnog prosijavanja, razdvajanje je uzrokovano prolaskom manjih molekula plinske smjese kroz pore membrana, dok veće molekule plina ne mogu ući u te pore (slika 3-2). Na taj način odvija se selektivno razdvajanje temeljeno na tzv. „isključivanju po veličini“ (engl. *size exclusion*) (Shekhawat et al., 2003). Glavna pokretačka snaga u molekularnom prosijavanju osim razlike tlaka je i gradijent sastava plina (Shimekit i Mukhtar, 2012).



**Slika 3-2.** Molekularno prosijavanje (Kentish et al., 2008)

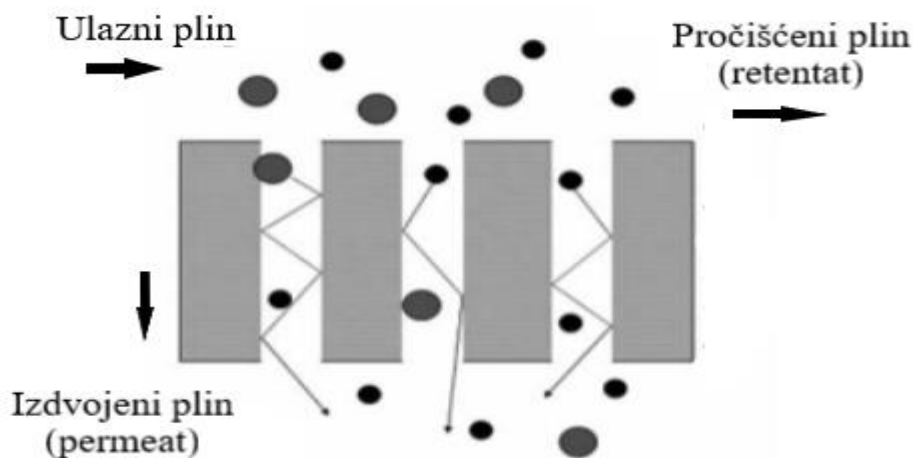
Pore unutar membrane su pažljivo kontrolirana veličina u odnosu na kinetički promjer molekula plina. Stoga se visoka selektivnost i propusnost te željena učinkovitost odvajanja za manje molekule plina u smjesi može postići uz fino podešavanje veličine pora membrane (Shekhawat et al., 2003). Prema tablici 3-1, u slučaju izdvajanja kiselih plinova u odnosu na  $\text{CH}_4$  prema ovom modelu, selektivnost izdvajanja kiselih plinova je veća jer molekule  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$  imaju manji kinetički promjer od molekula  $\text{CH}_4$ . Ova vrsta mehanizma je dominantna u mikroporoznim anorganskim membranama (Kentish et al., 2008).

**Tablica 3-1.** Molarna masa i kinetički promjer plinova koji se susreću u membranskoj separaciji (Kentish et al., 2008)

Molekule	Molarna masa (g/mol)	Kinetički promjer (m)
$\text{CO}_2$	44	3,3E-9
$\text{O}_2$	32	3,46E-8
$\text{N}_2$	28	3,64E-8
$\text{H}_2\text{O}$	18	2,65E-8
$\text{CH}_4$	16	3,8E-9
$\text{H}_2$	2	2,89E-8
$\text{H}_2\text{S}$	34	3,6E-9

### 3.1.2. Knudsenova difuzija

Knudsenova difuzija događa se u plinskoj fazi prolaskom kroz pore gdje je srednji slobodni put molekula plina ( $\lambda$ ) veći od veličine pora ( $d$ ), Knudsenov broj ( $\lambda/d$ ) veći je od 1. Srednji slobodni put definira se kao prosječna udaljenost koju molekula prijeđe između dva sudara. Kretanjem molekula plina unutar uskih kanala pora, sudari molekula plina češći su sa stijenkom pora nego sa samim molekulama (slika 3-3). Budući da je za difuziju pokretačka sila parcijalni tlak komponente plina, Knudsenova difuzija može biti uzrokovana koncentracijom ili gradijentom tlaka (Shekhawat et al., 2003). Selektivno odvajanje za bilo koji plinski par u ovom mehanizmu određeno je inverznim omjerom kvadratnog korijena njihove molarne mase (Kentish et al., 2008). Prema molarnoj masi  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{CH}_4$  iz tablice 3-1, selektivnost za  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$  u odnosu na  $\text{CH}_4$  Knudsenovom difuzijom iznosi 0,6, odnosno 0,69 što je vrlo malo i nije prihvatljivo za izdvajanje kiselih plinova u mikroporoznim anorganskim membranama. Stoga ovaj mehanizam često prevladava u makroporoznim i mezoporoznim anorganskim membranama (Shimekit et al., 2009).

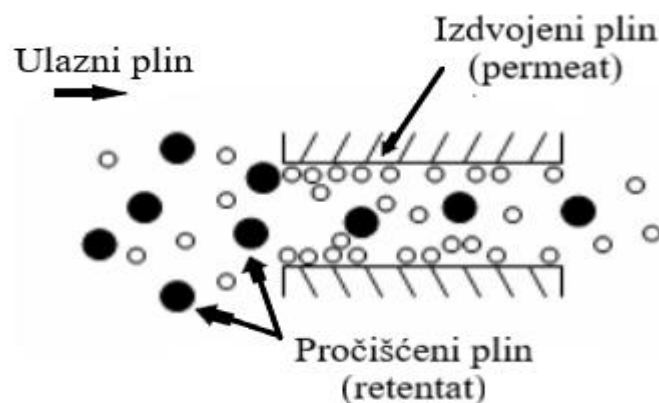


**Slika 3-3.** Knudsenova difuzija (Kentish et al., 2008)

### 3.1.3. Površinska difuzija

Površinska difuzija događa se kada molekule plina pokazuju jak afinitet za površinu membrane i adsorbiraju se duž stijenki pora, a zatim se lako transportiraju po površini u smjeru smanjenja površinske koncentracije. Do razdvajanja dolazi zbog razlike u količini adsorbiranih molekula ulazne plinske smjese (slika 3-4). Površinska difuzija je pretežno

proces niske temperature i visokog tlaka i često se događa paralelno s Knudsenovom difuzijom (Shimekit et al., 2009). Membrane u kojima se odvija površinska difuzija nazvane su membrane sa selektivnim površinskim tokom (engl. *selective surface flow membrane*). Prednost ovakvih membrana je to što se molekule veće molarne mase i veće polarosti (engl. *polarity*) selektivno adsorbiraju na površini membrane. Također, adsorbirane molekule na membranskim porama mogu drastično smanjiti ili eliminirati prijenos neadsorbiranih molekula kroz pore, smanjenjem veličine preostalog šupljeg prostora unutar pora. Koncentracija adsorbiranih komponenti ovisi o temperaturi, tlaku i prirodi površine (Shekhawat et al., 2003). Interakcija između molekula plina i pora postiže se odgovarajućim slojevima adsorbenata, a brzina površinske difuzije je određena upravo razinom te interakcije (Kentish et al., 2008). Koncentracija adsorbiranih molekula i tok smanjuju se s povećanjem temperature, dok povećanje difuzivnosti ovisi upravo o povećanju površinske koncentracije (Shimekit i Mukhtar, 2012).



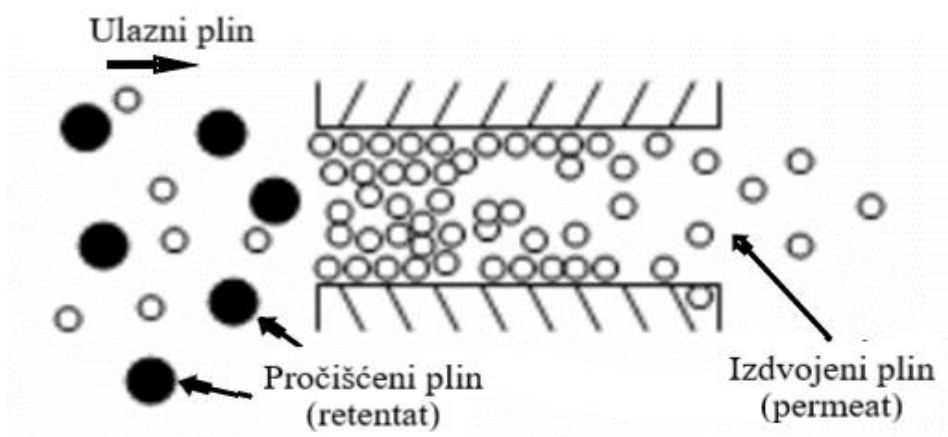
**Slika 3-4.** Površinska difuzija adsorbiranih molekula (Shekhawat et al., 2003)

#### 3.1.4. Kapilarna kondenzacija

Kapilarna kondenzacija jedan je od oblika površinskog strujanja u kojem jedan od adsorbiranih plinova kondenzira. U mezoporama i manjim makroporama, pri određenom kritičnom relativnom tlaku odnosno pri tlaku nižem od tlaka zasićenja na danoj temperaturi, pore se potpuno popunjavaju kondenziranim plinom. Kondenzirani plin brže difundira kroz pore nego ostali plinovi, uzrokujući tako odvajanje kondenziranog plina (slika 3-5). Kapilarna kondenzacija može se koristiti za postizanje vrlo visoke selektivnosti, budući da



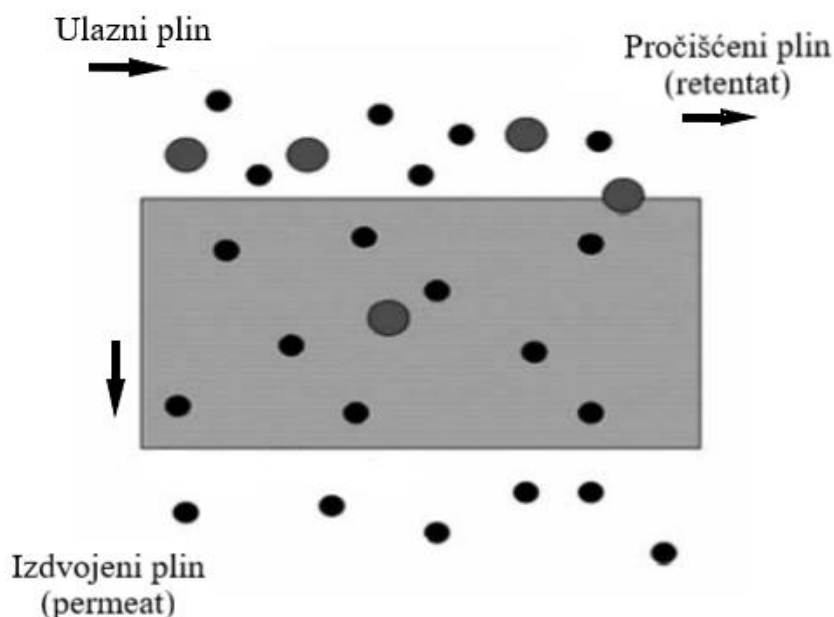
će formiranje tekućeg sloja kondenzirajućeg plina blokirati i spriječiti protok nekondenziranog plina (Shimekit i Mukhtar, 2012).



**Slika 3-5.** Kapilarna kondenzacija (Shekhawat et al., 2003)

### 3.1.5. Model „otopina-difuzija“

Model „otopina-difuzija“ prihvaćen je kao glavni mehanizam prijenosa za guste neporozne membrane, a posebno za neporozne polimerne membrane. U ovom modelu, proces prijenosa mase sastoji se od tri koraka. U prvom koraku, nakon ulaska plina u membranu pri visokom tlaku, dolazi do otapanja pojedinih molekula plina u materijalu membrane. Otopljena količina izravno je proporcionalna tlaku. Nakon toga slijedi difuzija molekula plina kroz gustu membransku matricu. U trećem koraku dolazi do desorpcije, odnosno isparavanja molekula plina pri niskom tlaku, iz membrane na izlaznoj strani izdvojenog plina (Shekhawat et al., 2003). Izdvajanje neke od komponenti plinova iz ulazne smjese ne ovisi samo o gradijentu parcijalnog tlaka i difuziji nego i o fizikalnoj i kemijskoj interakciji između komponente plina i materijala membrane. Stoga i materijal membrane određuje količinu izdvojenog plina koja se može akumulirati odnosno otopiti u membranskoj matrici. Slika 3-6 prikazuje način izdvajanja kiselih plinova u modelu „otopina-difuzija“ (Kentish et al., 2008).



**Slika 3-6.** Model „otopina-difuzija“ (Kentish et al., 2008)

Transport plina kroz guste neporozne membrane u modelu „otopina-difuzija“ opisan je Fickovim zakonom:

$$J_i = (D_i \times K_i \times (p_{i0} - p_{il})) \div l \quad (3-1)$$

Gdje su:

- $J_i$  - volumni (molarni) protok kroz membranu,  $\text{cm}^3_{\text{STPi}}/(\text{cm}^2\text{s})$
- $l$  - debljina membrane, cm
- $p_{i0}$  - parcijalni tlak komponente  $i$  na ulazu u membranu, cmHg
- $p_{il}$  - parcijalni tlak komponente  $i$  na izlazu izdvojenog plina, cmHg
- $D_i$  - koeficijent difuzije komponente  $i$ ,  $\text{cm}^2/\text{s}$
- $K_i$  - koeficijent topljivosti ili sorpcije komponente  $i$ ,  $\text{cm}^3_{\text{STPi}}/(\text{cm}^3/\text{cmHg})$

Odnos između difuzivnosti, topljivosti i propusnosti u modelu „otopina-difuzija“ može se prikazati kao umnožak koeficijenta difuzije (engl. *diffusion coefficient*) i koeficijenta topljivosti (engl. *solubility coefficient*) koji se može zamijeniti s koeficijentom propusnosti (engl. *permeability coefficient*). Navedeno znači da je koeficijent propusnosti membrane za izdvojeni plin funkcija njegove topljivosti u membrani i njegove difuzije kroz membranu:

$$P_i = D_i \times K_i \quad (3-2)$$

Gdje su:

- $P_i$  - koeficijent propusnosti membrane za komponentu  $i$ , Barrer -  $(10^{-10} \text{ cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$
- $D_i$  - koeficijent difuzije komponente  $i$ ,  $\text{cm}^2/\text{s}$
- $K_i$  - koeficijent topljivosti ili sorpcije komponente  $i$ ,  $\text{cm}^3_{\text{STP}i} / (\text{cm}^3/\text{cmHg})$

Barrer je mjerna jedinica za koeficijent propusnosti membrane za plin (koeficijent plinopropusnosti membrane) (engl. *gas permeability of membrane*) nazvana po kemičaru Richardu Barreru. To nije SI jedinica, ali se koristi u membranskoj tehnologiji. Koeficijent difuzije pokazuje pokretljivost molekula plina u materijalu membrane, dok koeficijent topljivosti pokazuje broj molekula plina otopljenih u materijalu membrane. Sposobnost membrane da odvoji jedan plin u odnosu na drugi karakterizira se kao selektivnost membrane ili faktor idealnog odvajanja (engl. *ideal separation factor*). Idealna selektivnost izražava se kao omjer propusnosti dvaju plinova (komponente  $i$  i  $j$ ), koja se dalje može raspisati prema formuli 3-2:

$$\alpha_{i/j} = P_i \div P_j = (D_i \times K_i) \div (D_j \times K_j) \quad (3-3)$$

Gdje su:

- $\alpha_{i/j}$ - selektivnost membrane
- $P_i$  - koeficijent propusnosti membrane za komponentu  $i$ , Barrer -  $(10^{-10} \text{ cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$
- $P_j$  - koeficijent propusnosti membrane za komponentu  $j$ , Barrer -  $(10^{-10} \text{ cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$
- $D_i$  - koeficijent difuzije komponente  $i$ ,  $\text{cm}^2/\text{s}$
- $D_j$ - koeficijent difuzije komponente  $j$ ,  $\text{cm}^2/\text{s}$
- $K_i$  - koeficijent topljivosti ili sorpcije komponente  $i$ ,  $\text{cm}^3_{\text{STP}i} / (\text{cm}^3/\text{cmHg})$
- $K_j$  - koeficijent topljivosti ili sorpcije komponente  $j$ ,  $\text{cm}^3_{\text{STP}j} / (\text{cm}^3/\text{cmHg})$

Prema tome, selektivno odvajanje dvaju plinova u ovom modelu postiže se razlikom u topljivosti i/ili difuziji. Razlika koeficijenata difuzije pojedinih komponenti postiže se veličinom molekula tih komponenti. Prema tome, komponente plina s većim molekulama imaju manju difuzivnost u odnosu na komponente s manjim molekulama jer veće molekule

stupaju u interakciju s više segmenata unutar membrane. Stoga difuzijska selektivnost upravo pogoduje prodiranju plinova s manjim molekulama. Prema tablici 3-1, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S imaju manji kinetički promjer u odnosu na CH<sub>4</sub>, a time i veću difuzijsku selektivnost. Razlika koeficijenata topljivosti ili sorpcije pojedinih komponenti postiže se njihovom kondenzabilnosti (engl. *condensability*) i afinitetom prema materijalu. Navedeno znači da je topljivost pojedine komponente proporcionalna njenoj kondenzaciji. H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub> su više skloniji kondenzaciji od metana, koji se najmanje kondenzira od gotovo svih ostalih komponenti unutar prirodnog plina, a time i selektivniji prema topljivosti (Baker i Lokhandwala, 2008).

#### 4. MEMBRANE ZA IZDVAJANJE KISELIH PLINOVA

Membrane se široko primjenjuju pri izdvajanju kiselih plinova iz prirodnog plina zbog zadovoljenja specifikacija kvalitete plina za transport plinovodom, ukapljivanje i za utiskivanje CO<sub>2</sub> zbog povećanja iscrpka nafte (engl. *enhanced oil recovery-EOR*) (Dortmundt i Doshi, 2003). Membrane se za izdvajanje kiselih plinova prvi put spominju prije više od 30 godina. Tehnologija obrade prirodnog plina primjenom membrana (ili kraće membranska tehnologija) predstavlja veliku promjenu u procesu izdvajanja kiselih plinova iz prirodnog plina u odnosu na konvencionalne metode. Kompanije koje su, u drugoj polovici 1980-ih do početka 1990-ih, prve predstavile membranski sustav za izdvajanje CO<sub>2</sub> iz prirodnog plina bile su Separex (sada dio kompanije Honeywell UOP (engl. *Honeywell Universal Oil Products- Honeywell UOP*)), Cynara (sada dio kompanije Schlumberge) i Grace Membrane Systems (dio W.R. Grace & Co. (engl. *William Russell Grace & Company-W.R. Grace & Co*)). Ove kompanije su za izdvajanje CO<sub>2</sub> iz prirodnog plina koristile anizotropnu celulozno acetatnu membranu (engl. *anisotropic cellulose acetate membrane*). Celulozno acetatna membrana i danas se široko primjenjuje za izdvajanje CO<sub>2</sub> iz prirodnog plina. Inovacije u području membranskih materijala od 1990-ih rezultirale su poboljšanjima u učinkovitosti i trajnosti membrane i omogućile su membranskoj tehnologiji konkurentni položaj s ostalim tehnologijama izdvajanja kiselih plinova (Baker i Lokhandwala, 2008).

Membranski sustavi iznimno su prilagodljivi različitim protocima ulaznog plina i sadržaju CO<sub>2</sub>. Separex membranska postrojenja za uklanjanje CO<sub>2</sub> mogu se dizajnirati za protoke do 28 000 000 m<sup>3</sup>/dan ( $\approx 1$  Bscfd), dok membranski sustav Cynara može prihvatiti protok prirodnog plina i do 33 900 000 m<sup>3</sup>/dan ( $\approx 1200$  MMscfd) (Honeywell UOP, 2011; Schlumberger, 2022). Na slici 4-1 prikazano je Separex membransko postrojenje kapaciteta 19 211 452 m<sup>3</sup>/dan (680 MMscfd) instalirano na platformi u Južnom kineskom moru, a na slici 4-2, dio Separex membranskog postrojenja instaliranog u pustinji u Egiptu i proširen na kapacitet od 15 821 196 m<sup>3</sup>/dan (560 MMscfd). Membranska tehnologija ima značajnu primjenu u uklanjanju CO<sub>2</sub> na udaljenim i odobalnim lokacijama (Honeywell UOP, 2011).



**Slika 4-1.** Separex membransko postrojenje instalirano na odobalnoj platformi (Honeywell UOP, 2011a)



**Slika 4-2.** Separex membransko postrojenje instalirano u Egiptu (Honeywell UOP, 2011b)

Membrane za izdvajanje kiselih plinova djeluju na temelju selektivne propusnosti za  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$  u odnosu na propusnost za metan i ostale komponente te na temelju razlike parcijalnog gradijenta tlaka komponenti plina koje protječu kroz membranu. Prema tome  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$  brže protječu kroz membranu od metana koji kao pročišćeni plin (retentat) izlazi

na visokotlačnoj strani membrane, dok CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S, koji se iz prirodnog plina izdvajaju kroz membranu (sloj), izlaze kao izdvojeni plin (permeat) na niskotlačnoj strani membrane (Baker i Lokhandwala, 2008). Visok tlak ulaznog prirodnog plina omogućava viši parcijalni tlak kiselog plina za danu koncentraciju komponente. U većini slučajeva tlak ulaznog prirodnog plina odgovara tlaku na ušću bušotine ili je definiran od pojedinog membranskog sustava za efikasno izdvajanje kiselih plinova. Ako je ulazni plin dostupan pri nižem tlaku od zahtijevanog tlaka za cjevovod i membranski sustav, potrebno ga je komprimirati prije ulaska u membranski sustav. Nakon prolaska kroz membranu, izdvojeni kiseli plin je pod niskim tlakom i zahtijeva kompresiju kako bi se zadovoljili zahtjevi tlaka u cjevovodu (Gas processing & LNG, 2022).

Brzina toka kiselog plina kroz membranski sloj (stopa permeacije) i selektivnost za CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S u odnosu na metan dvije su radne osobine koje određuju učinkovitost membranske separacije odnosno količinu i čistoću konačnog proizvoda. Osim radnih osobina, postoje i radni parametri koji utječu na izdvajanje kiselih plinova primjenom membrane. Parametri uključuju sastav ulaznog plina, razliku tlaka ulaznog plina i izdvojenih kiselih plinova te temperaturu plina. Sastav ulaznog plina i razlika tlaka blisko su povezani s brzinama strujanja kiselih plinova. Povećanjem razlike tlaka između ulaznog i izdvojenog plina, brzina strujanja kiselih plinova raste, što dovodi do povećanja čistoće pročišćenog plina, ali i smanjenja protoka, odnosno proizvodnje. S druge strane, smanjenjem razlike tlaka između ulaznog i izdvojenog plina, brzina strujanja kiselih plinova se smanjuje te dolazi do veće proizvodnje pročišćenog plina uz smanjenju čistoću. Povećanjem temperature sposobnost probijanja plinova općenito raste. Propusnost za CO<sub>2</sub> povećava se s temperaturom, ali pri manjoj brzini nego za metan i druge ugljikovodike. To znači da selektivnost za CO<sub>2</sub> u odnosu na metan pada kako radna temperatura raste. Optimalna radna temperatura membranskog postrojenja određuje se za vrijeme puštanja u rad te ona iznosi od 45 do 65 °C. Ovakav raspon temperature bitan je zbog kondenzacije teških ugljikovodika i utjecaja na vijek trajanja membrane. Osim radne temperature, na vijek trajanja membrane utječe i radni tlak, razina čestica, kondenzacija tekućine (uključujući i teške ugljikovodike). Kako bi se povećao vijek trajanja membrana ulazni plin prije membranske separacije prolazi postupak predobrade kako bi se smanjilo štetno djelovanje nečistoća iz ulaznog plina na membranu (SCAN, 2022). Ostali čimbenici koji utječu na uspješno izdvajanje kiselih plinova primjenom membrane su membranski elementi, struktura membrane i konfiguracija membranskog procesa.

#### 4.1. Membranski elementi i pakiranje

Najbitniji dio svakog membranskog postrojenja (engl. *membrane plant*) su membranski elementi-moduli (engl. *membrane element or module*). Značajke koje je potrebno uzeti u obzir prilikom dizajniranja membranskih elemenata su gustoća pakiranja (engl. *packing density*), isplativost proizvodnje, jednostavan pristup za čišćenje te jednostavna i isplativa zamjena (Sridhar et al., 2007).

Membrane za izdvajanje kiselih plinova mogu se pakirati u membranski element, kao ravni listovi (engl. *flat sheets*) ili kao šuplja vlakna (engl. *hollow fibers*). Ravni listovi obično se kombiniraju u spiralno namotan element te tako nastaju spiralno namotane membrane (engl. *spiral wound membrane*), dok se šuplja vlakna pakiraju u snop ili element stvarajući membrane od šupljih vlakana (engl. *hollow fiber membrane*) (Gas processing & LNG, 2022). Usporedba karakteristika spiralno namotane membrane i membrane od šupljih vlakana prikazana je u tablici 4-1. Kao bitna razlika navodi se gustoća pakiranja, gdje membrane od šupljih vlakana nude puno veće mogućnosti. Postoje još i cjevasti element (engl. *tubular element*) i kapilarni element (engl. *capillary element*), ali oni nisu primjenjivi za visoke radne tlakove pa stoga nisu pogodni za izdvajanje kiselih plinova (Sridhar et al., 2007).

**Tablica 4-1.** Usporedba spiralno namotane membrane i membrane od šupljih vlakana (Baumgarner i Ryden, 2009)

Karakteristike membrane	Spiralno namotana membrana	Membrana od šupljih vlakana
Gustoća pakiranja, m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	200-800	500-9,000
Otpornost na onečišćenje	Visoka	Niska
Jednostavnost čišćenja	Visoka	Niska
Troškovi izrade	Visoki	Niski

Spiralno namotane membrane i membrane od šupljih vlakana proizvode se u cilindričnom obliku zbog praktičnijeg rukovanja. Za komercijalne primjene membranski elementi se proizvode u promjerima od 0,1524 m (6 in.) do 0,3048 m (12 in.) ili većim. Najčešće se koriste elementi promjera 0,2032 m (8 in) i 0,3048 m (12 in.), iako postoje i membranski elementi promjera 0,762 m (30 in.). Svaki element varira u duljini od 0,9144 m (3 ft) do 1,524 (5 ft) m te ima masu oko 23 kg (50 lb) da s njim lakše rukuje jedna osoba.



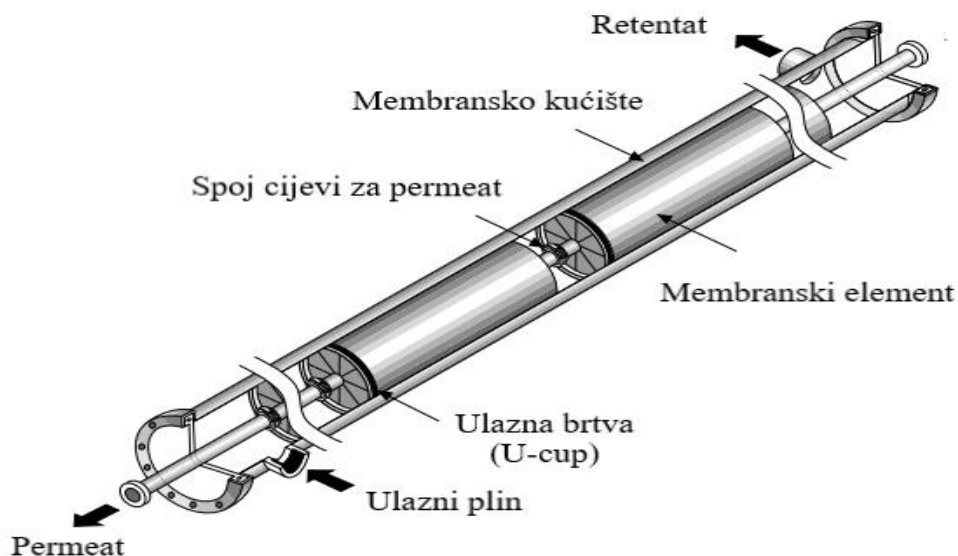
Slika 4-3 prikazuje različite membranske elemente od šupljih vlakana (Gas processing & LNG, 2022).



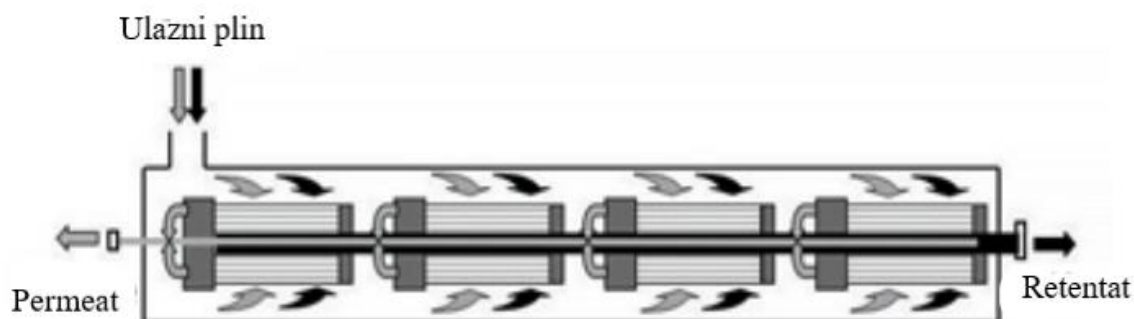
**Slika 4-3.** Membranski elementi od šupljih vlakana (Morisato, 2017)

Spiralno namotani membranski elementi ili membranski elementi od šupljih vlakana postavljaju se u membranske tlačne cijevi odnosno kućišta. Broj membranskih elemenata unutar tlačnih membranskih kućišta (engl. *membrane housing*) ovisi o koncentraciji kiselih plinova, veličini protoka (dobave) i smještajnom kapacitetu postrojenja. Uobičajena je praksa da se više membranskih elemenata u membranska kućišta postavljaju serijski i to u horizontalnom smjeru. Međutim, elemente je moguće postavljati i vertikalno, i u slučaju kondenzacijskog načina rada zbog izdvajanja teških ugljikovodika (Gas processing & LNG, 2022). Membranska kućišta su izolirana kako bi se sačuvala toplina. Svako membransko kućište sadrži tri ulaza-mlaznice: mlaznica za ulaz ulaznog plina, mlaznica za izlaz pročišćenog plina i mlaznica za izlaz izdvojenog kiselog plina. Spiralno namotani membranski elementi za razliku od elemenata od šupljih vlakana brtve se unutar kućišta „U-cup“ brtvom na uzvodnoj strani svakog elementa kako bi se spriječilo protjecanje ulaznog plina prostorom između elementa i kućišta. Time se „prisiljava“ protjecanje ulaznog plina kroz element (SCAN, 2022). Membranska kućišta mogu sadržavati različit broj membranskih elemenata, pa stoga postoje membranska kućišta s jednim membranskim elementom, dva membranska elementa (slika 4-4) ili kućišta s više elemenata (slika 4-5). Troškovi membranskih elemenata su fiksni, ali korištenjem više elemenata unutar jednog kućišta može se smanjiti ukupni trošak sustava za izdvajanje kiselih plinova. Smanjenjem

veličine postrojenja smanjuju se troškovi i površina potrebna za smještaj sustava, što je posebno izraženo kod odobalne primjene (Gas processing & LNG, 2022).



**Slika 4-4.** Membranska tlačna cijev (kućište) s dva spiralno namotana membranska elementa (Simon, 2020)



**Slika 4-5.** Membranska tlačna cijev (kućište) s četiri membranska elementa od šupljih vlakana (Gas processing & LNG, 2022)

Kako se membranski elementi mogu postavljati horizontalno ili vertikalno u membranske tlačne cijevi, to znači da se i membranske tlačne cijevi postavljaju na postolja unutar membranskih skid-sustava u horizontalnom (slika 4-6) ili vertikalnom smjeru, ovisno o kompaniji proizvođaču ili kondenzacijskom načinu rada. Membranski skid osim membranskih tlačnih cijevi sadrži i različite dovodne cijevi (engl. *pipes*), ventile (engl.

*valve*) i priрубnice (engl. *flange*). Membranski elementi predstavljaju najmanji trošak prilikom izrade membranskog skida u odnosu na ostatak opreme, jer čine samo oko 10-25% ukupne cijene postrojenja. Stoga se smanjenjem troškova membranskih elemenata neće značajno smanjiti ukupni troškovi postrojenja. Kako bi se smanjila cijena membranskog skida, proizvođači nastoje povećati propusnost membrane smanjenjem površine membrane, a time i veličine skida, za obradu istog volumena plina. Jedna od opcija je i povećanje tlaka ulaznog plina, čime se također smanjuje potrebna površina membrana, a i veličina skida, ali na račun većih kompresora i povećane potrošnje energije. Treća opcija odnosi se na razvoj većih membranskih elemenata i novi dizajn membranskog skida (Baker i Lokhandwala, 2008).

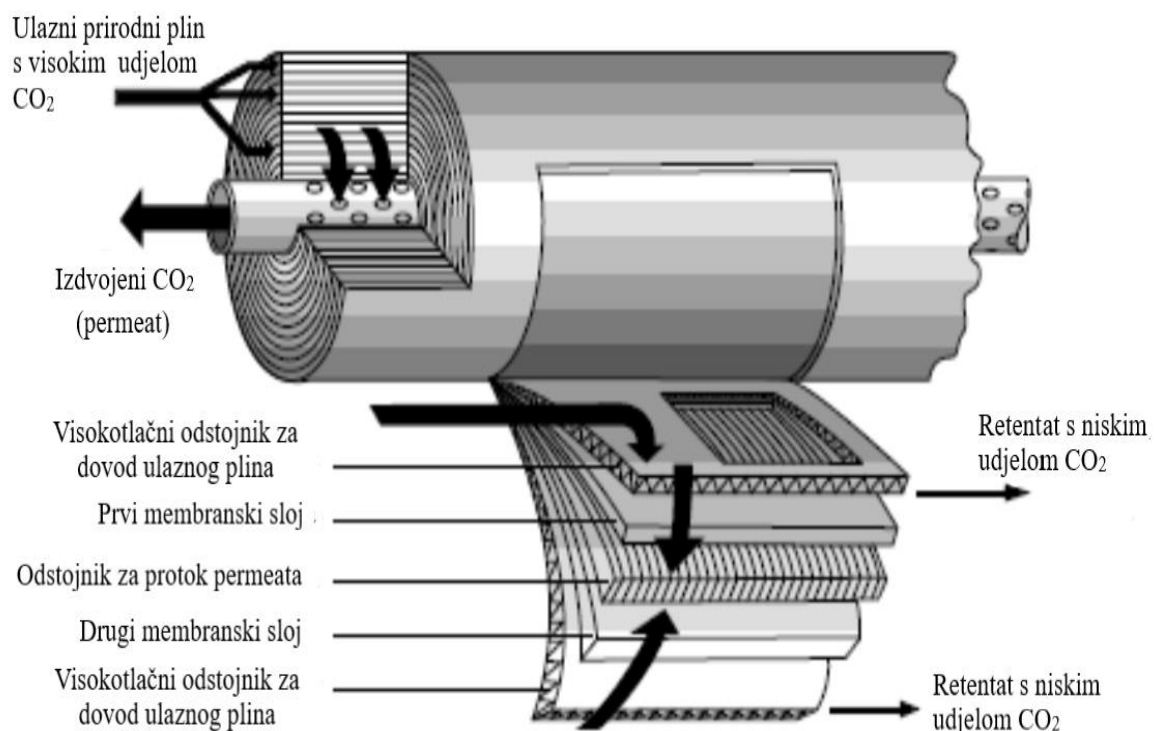


**Slika 4-6.** Membranski skid s horizontalnim tlačnim cijevima i membranskim elementima (Baker i Lokhandwala, 2008)

#### 4.1.1. *Spiralno namotane membrane*

Spiralno namotani membranski element široko se koristi za izdvajanje kiselih plinova. Sastoji se od jednog ili više membranskih „listova“ koji su spiralno namotani oko centralno smještene perforirane cijevi koja služi za sakupljanje izdvojenog kiselog plina. Membranski listovi unutar membrane odvojeni su čvrstim visokotlačnim odstojnikom za dovod (engl. *feed spacer*) (porozni mrežni sloj), koji predstavlja prostor za dovod ulaznog plina i protok pročišćenog plina duž membranskog elementa. Pročišćeni plin izlazi na suprotnoj strani od dovoda kroz porozni mrežni sloj odnosno visokotlačni odstojnik i odlazi

u sabirnik pročišćenog plina. Svaki list sastoji se od dva membranska sloja koji su odvojeni čvrstim poroznim potpornim slojem koji se naziva odstožnik permeata (engl. *permeate spacer*). Kiseli plin, prolazeći kroz membranski sloj, ulazi u odstožnik permeata i protječe spiralnim putem sve dok ne dođe do centralno smještene perforirane cijevi kroz koju struji do sabirnika izdvojenog plina. Obično je nekoliko takvih spiralno namotanih membranskih elemenata (slika 4-7) postavljeno u membransko kućište pod tlakom (Sridhar et al., 2007).



**Slika 4-7.** Spiralno namotana membrana (Baumgarner i Ryden, 2009)

Moguća optimizacija za spiralno namotane membranske elemente uključuje broj i duljinu membranskih listova te promjer elementa. Izdvojeni kiseli plin mora protjecati „spiralnom“ duljinom poroznog sloja za protok permeata, tako da više smisla ima upotreba većeg broja kraćih membranskih listova nego nekoliko dužih jer je pad tlaka u prvom slučaju znatno manji. Veći promjeri membranskih elemenata omogućuju veću gustoću pakiranja, ali povećavaju veličinu membranskih tlačnih cijevi, a time i cijenu. Također povećavaju težinu elementa, što otežava rukovanje elementima tijekom ugradnje i zamjene. Spiralno namotani membranski elementi mogu podnijeti veći tlak i otporniji su na onečišćenje (Dortmundt i Doshi, 2003). Imaju mogućnost korištenja širokog spektra materijala u usporedbi s membranama od šupljih vlakana. Također pokazuju i otpornost na plastifikaciju (engl.

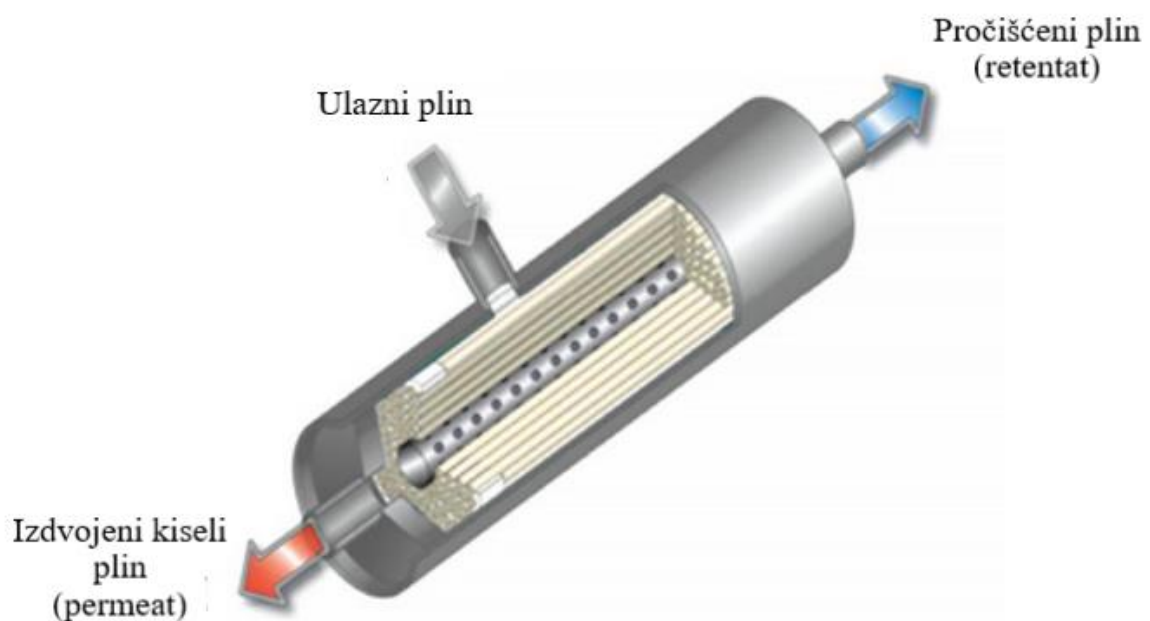
*plasticization*), što u konačnici rezultira dužim radnim vijekom. Nedostatak spiralno namotane membrane je viša cijena (10-100 USD/m<sup>2</sup>) koja se nadoknađuje prednostima membrane tog tipa (velikim protokom i propusnošću) (Baumgarner i Ryden, 2009).

#### 4.1.2. Membrane od šupljih vlakana

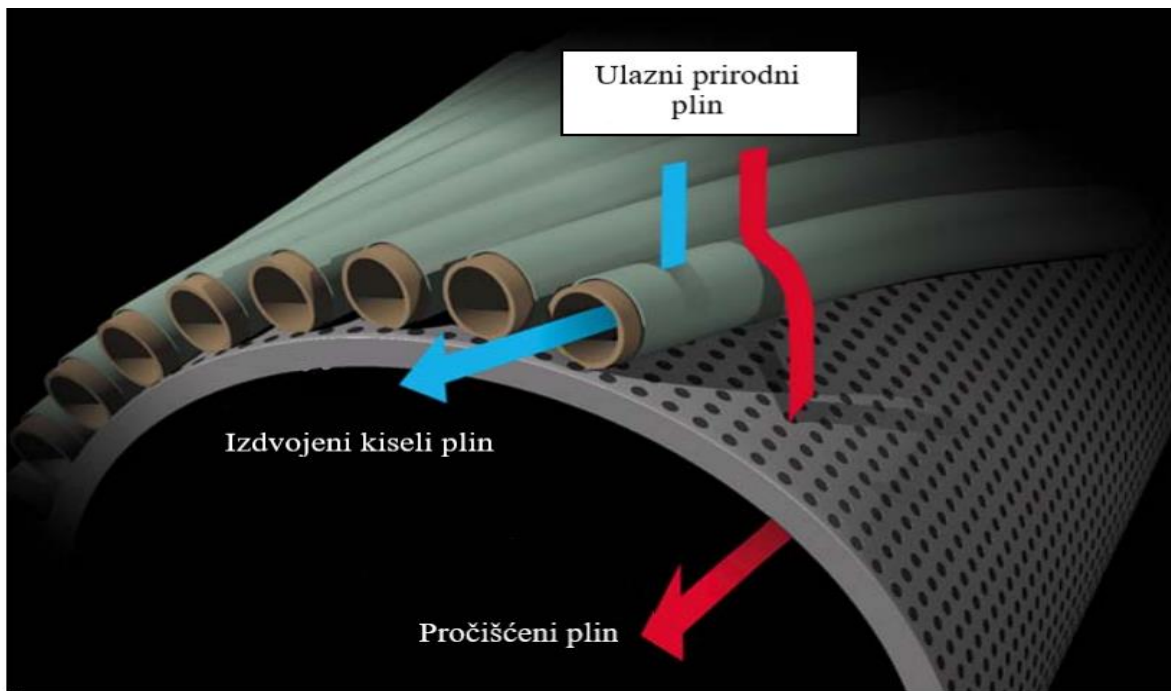
Membrane od šupljih vlakana najčešći su tip membrana koje se koriste u membranskom postrojenju za izdvajanje kiselih plinova. Membranski element od šupljih vlakana sastoji se od velikog broja pojedinačnih šupljih vlakana raspoređenih oko središnje cijevi. Prema tablici 4-1, membrane od šupljih vlakana imaju veću gustoću pakiranja, tj. veću površinu po jedinici volumena od spiralno namotanih membrana. Zbog veće gustoće pakiranja veća površina membrane može se upakirati u isti volumen membranskog elementa, čime se značajno smanjuje njihov broj. Veća gustoća pakiranja postiže se s finijim vlaknima (engl. *fine fiber*) odnosno vlaknima malog promjera, ali debljih stijenki što omogućuje više vlakana unutar membrane (Baumgarner i Ryden, 2009). Unutarnji promjer vlakana obično iznosi  $5 \cdot 10^{-5}$  m (50  $\mu$ m), dok vanjski promjer varira između  $1 \cdot 10^{-4}$  m (100  $\mu$ m) i  $2 \cdot 10^{-4}$  m (200  $\mu$ m) (Rackley, 2017). Veća gustoća pakiranja rezultira potrebom za manjim brojem membranskih elemenata, ali i smanjuje propusnost. Kao rezultat toga, membranska postrojenja s elementima od šupljih vlakana obično su manja od postrojenja sa spiralno namotanim membranama, čime se smanjuje prostor potreban za smještaj postrojenja. Niska cijena (2-5 USD/m<sup>2</sup>) također im je prednost u odnosu na spiralno namotane membrane. Najvećim nedostatkom membrana od šupljih vlakana smatra se povećana mogućnost onečišćenja česticama ulaznog plina koje mogu blokirati ili začepiti vlakna, stoga je potrebno provesti postupak predobrade ulaznog plina. Također, membrane od šupljih vlakana obično imaju manji protok od spiralno namotanih membrana jer je sloj, odnosno stijenka vlakna kroz koju izdvojeni plin protječe, deblja (Baumgarner i Ryden, 2009).

S obzirom na dovod ulaznog plina, postoje dvije mogućnosti projektiranja membranskih elemenata od šupljih vlakana. Prvi način odnosi se na dovod ulaznog plina s prednje strane membranskog elementa unutar kućišta (engl. *bore side feed*) odnosno u unutrašnjost vlakna, koja su otvorena na oba kraja. Ulazni plin protječe kroz unutrašnjost vlakna, kiseli plin (permeat) se izdvaja prolazeći kroz membranski sloj odnosno stijenku vlakna i protječe prema bočnoj izlaznoj strani membranskog kućišta (engl. *shell side*), dok pročišćeni plin nastavlja protjecati kroz šuplja vlakna prema svojoj izlaznoj strani. Međutim,

zbog niske otpornosti unutrašnjosti vlakna na visoke radne tlakove, ovakav tip membranskog elementa od šupljih vlakana se ne koristi za izdvajanje kiselih plinova. Drugi način odnosi se na dovod ulaznog plina na bočnu stranu membranskog elementa unutar kućišta (engl. *shell side feed*) odnosno na vanjsku površinu vlakna. Na taj način, vlakna su mehanički sposobna izdržati puno veće tlakove koji se primjenjuju na nju izvana nego iznutra. Stoga se za izdvajanje kiselih plinova koriste membrane dizajnirane s bočnim dovodom plina (slika 4-8) koje su primjenjive za radne tlakove i do 70 bara. Moguće izvedbe vlakna su s otvorom na jednom ili oba kraja. Nakon ulaska plina na bočni dio membranskog elementa, kiseli plin se izdvaja tako da protječe kroz membranski sloj odnosno stijenkku vlakna i ulazi u unutrašnjost vlakna. Kiseli plin tada struji unutar vlakna te izlazi kroz otvorene krajeve koji su usmjereni prema sabirnoj cijevi kiselog plina na jednoj strani membranskog elementa gdje se miješa s kiselim plinom iz ostalih vlakana. Pročišćeni plin protječe između vlakana i sakuplja se u središnjoj perforiranoj cijevi te struji prema sabirniku pročišćenog plina (Rackley, 2007). Slika 4-9 prikazuje presjek membranskog elementa od šupljih vlakana s izdvajanjem permeata kroz otvorene krajeve vlakana.



**Slika 4-8.** Membrana od šupljih vlakana s bočnim dovodom plina (Gas processing & LNG, 2022)



**Slika 4-9.** Presjek membrane od šupljih vlakana (Honeywell UOP, 2009)

Kao i kod spiralno namotanih membranskih elemenata, optimizacija je moguća i kod membranskih elemenata od šupljih vlakana. Ona uključuje podešavanje promjera vlakana. Finija vlakna rezultiraju većom gustoćom pakiranja, dok je kroz vlakna većeg promjera manji pad tlaka izdvojenog plina zbog čega se učinkovitije koristi pogonska sila pada tlaka od ulazne strane do strane izlaza izdvojenog plina (Quintino i Stock, 2014).

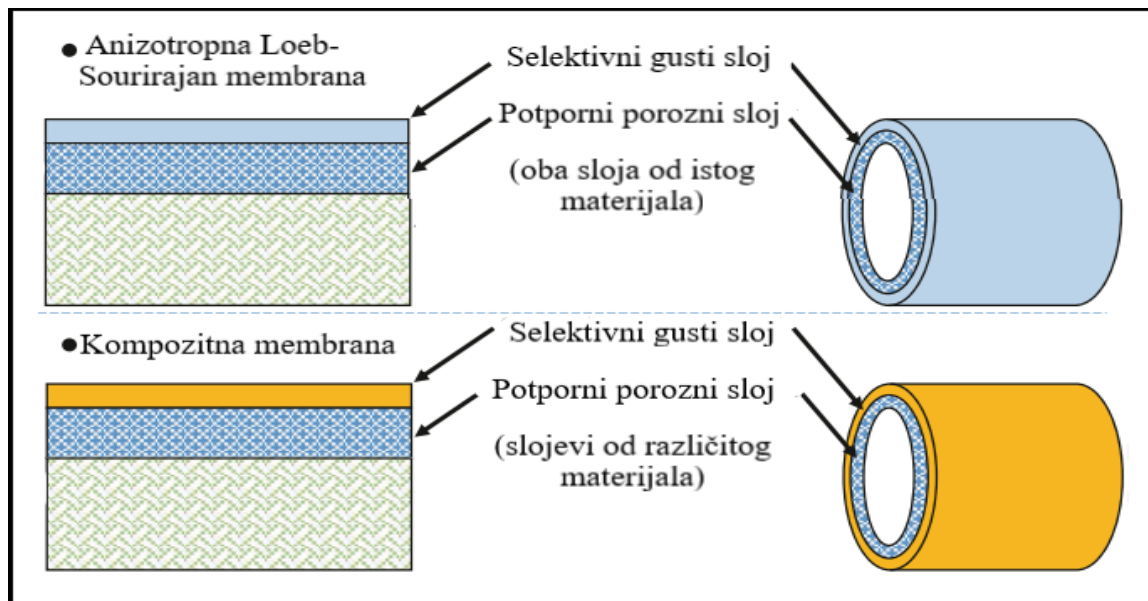
#### 4.2. Struktura membrane

Struktura membrane podrazumijeva strukturu membranskog sloja ili stijenke vlakna kod spiralno namotanih membrana i membrana od šupljih vlakana. Prema strukturi membrane se dijele na izotropne ili simetrične membrane (engl. *isotropic or symmetric membrane*) i anizotropne ili asimetrične membrane (engl. *anisotropic or asymmetric membrane*). Izotropne (simetrične) membrane mogu se podijeliti na porozne i neporozne guste membrane u kojima je poroznost više-manje ujednačena po cijelom membranskom sloju. Međutim, zbog krhkosti i nedostatka mehaničke čvrstoće, spiralno namotane membrane i membrane od šupljih vlakana izrađuju se kao anizotropne (asimetrične) membrane. Anizotropne membrane predstavljaju kombinaciju tankog gustog sloja i čvrste porozne strukture, što znači da ih karakterizira slojevita struktura, što podrazumijeva

promjenu poroznosti i veličine pora po cijelom presjeku membranskog sloja. Anizotropne membrane imaju vrlo tanak i gust površinski sloj, koji se koristi za selektivno odvajanje pojedinih komponenti ulaznog plina, oslonjen na potporni porozni sloj koji pruža mehaničku čvrstoću. Na taj način se omogućuje visok protok uz zadržavanje mehaničke čvrstoće (Basile et al., 2020).

Loeb i Sourirajan razvili su 1961. godine prvu anizotropnu membranu (Alaslai, 2013). Ta se membrana sastoji od gustog tankog sloja koji je koekstrudiran s debljim potpornim poroznim slojem, gdje se gusti površinski i potporni porozni sloj istovremeno izrađuju od istog materijala metodom fazne inverzije (Sridhar et al., 2007). Takav način izrade ograničava broj materijala koji se mogu koristiti zbog zadovoljavajuće selektivnosti i mehaničke čvrstoće, a predstavlja i ekonomsku prepreku ukoliko je materijal koji se koristi za izradu visokih performansi skup. Prema tome, svojstva sloja za selektivno odvajanje često mogu biti kompromitirana kako bi se napravile membrane s dovoljnom mehaničkom čvrstoćom. S obzirom na anizotropnu Loeb-Sourirajan membranu, alternativno je razvijena kompozitna membrana. Kompozitna membrana (engl. *composite membrane*) nastaje premazivanjem poroznog potpornog sloja s jednim ili više tankih gustih slojeva za selektivno odvajanje. Za kompozitne membrane karakteristično je da se jedan ili više slojeva za odvajanje i potporni sloj izrađuju od različitih materijala. Na taj se način svaki sloj može zasebno optimizirati te se može koristiti najprikladniji materijal s obzirom na svojstva i cijenu pojedinog sloja. Uz navedeno, kompozitna membrana omogućuje korištenje specijaliziranih i skupljih materijala za sloj za selektivno odvajanje u odnosu na potporni porozni sloj (Baker i Lokhandwala, 2008). Kompozitne strukture koriste se u većini novijih membrana za uklanjanje kiselih plinova jer se svojstva sloja za selektivno odvajanje mogu lako prilagoditi bez prevelikog povećanja cijene membrane (Dortmundt i Doshi, 2003). Slika 4-10 prikazuje anizotropnu strukturu prema Loebu i Sourirajanu te kompozitnu strukturu za spiralno namotane membrane i membrane od šupljih vlakana.





**Slika 4-10.** Anisotropna Loeb-Sourirajanova membrana i kompozitna membrana (Chen et al., 2021)

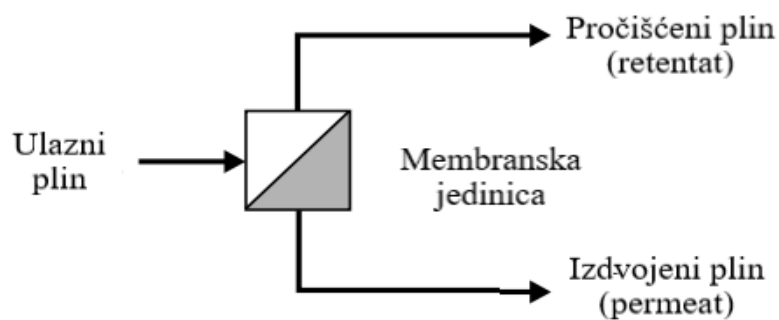
Fokus istraživanja upravo je na sloju za selektivno odvajanje, budući da taj sloj osigurava performanse membrane. Vrlo je bitan i potporni porozni sloj jer čini veliku većinu membrane. Različiti potporni slojevi mogu tolerirati tekuću vodu, parnu fazu, kondenzirane teške ugljikovodike, arome i kisele plinove u različitoj mjeri. Potporni sloj ili sloj za selektivno odvajanje mogu se oštetiti zbog nečistoća prisutnih u plinu. Iz tih razloga, radni uvjeti i nečistoće trebaju biti dobro definirani kako bi se mogao odabrati odgovarajući materijal membrane. Na taj način može se predvidjeti tolerancija membrane na nečistoće i vijek njezinog trajanja (Gas processing & LNG, 2022).

#### 4.3. Konfiguracija membranskog sustava

Dizajn membranskog sustava za uklanjanje kiselih plinova ovisi o nekoliko čimbenika (Baker i Lokhandwala, 2008):

- selektivnosti i propusnosti korištenih membrana,
- koncentraciji CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S u ulaznom plinu i zahtjevima njihovog izdvajanja,
- cijeni plina na tržištu,
- lokaciji postrojenja (ograničenja težine i veličine sustava na odobalnim postrojenjima).

Membranski sustav za izdvajanje kiselih plinova može se dizajnirati kao jednostupanjski ili višestupanjski. Svaki stupanj obrade spaja se serijski u jednu cjelinu, a može se sastojati od nekoliko paralelno spojenih skid jedinica kako bi se protok raspodijelio na manje ulazne tokove i održala pokretačka sila. Na taj način, membrana je izložena manjim ulaznim protocima što smanjuje zasićenost membrana i produžuje joj vijek trajanja. Jednostupanjski membranski sustav najjednostavniji je sustav za izdvajanje kiselih plinova iz prirodnog plina. Na slici 4-11 je shematski prikaz tipičnog jednostupanjskog membranskog sustava. Prethodno obrađeni ulazni plin, ulazi u jednostupanjski membranski sustav po mogućnosti pod visokim tlakom i visokim parcijalnim tlakom CO<sub>2</sub>. Visokotlačni pročišćeni plin odlazi na daljnju obradu ili u prodajni plinovod. Niskotlačni izdvojeni plin s visokim udjelom CO<sub>2</sub> se spaljuje, utiskuje ili se koristi kao goriv plin niske do srednje toplinske vrijednosti (Sridhar et al., 2007).

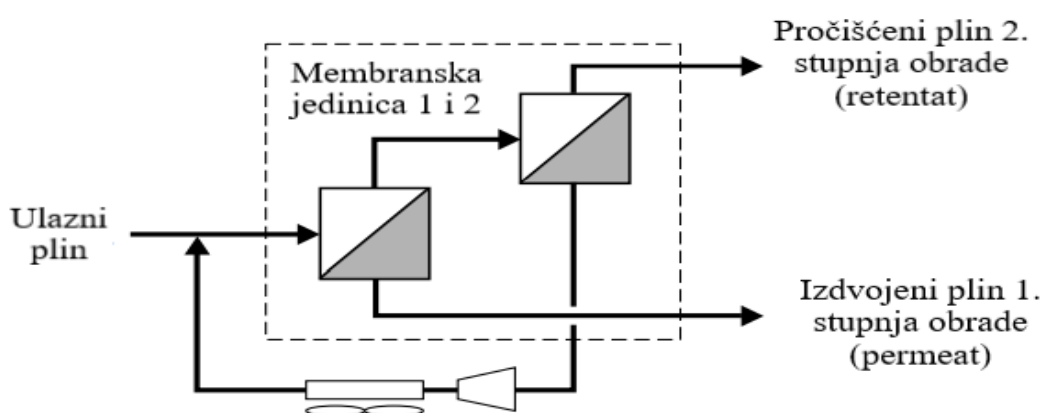


**Slika 4-11.** Jednostupanjski membranski sustav (Sridhar et al., 2007)

Jednostupanjski membranski sustav nema pokretnih dijelova i zahtijeva minimalno održavanje što znači da sustav može raditi s minimalnom pažnjom operatera. Poželjan je za vrlo male protoke ulaznog plina s malim kapitalnim i operativnim troškovima te s niskim zahtjevima za izdvajanje kiselih plinova (Baker i Lokhandwala, 2008). Sve dok je ulazni plin bez zagađivača (čestice, tekućine), membranski elementi traju i do 5 godina ili dulje što sustav čini vrlo pouzdanim i ekonomičnim. Budući da nijedan membranski element ne djeluje kao savršen separator, dio sporijih plinova (metan) prodire kroz membranu zajedno s kiselim plinovima (Sridhar et al., 2007). Povećanjem ulaznog protoka dolazi do značajnog gubitka metana (minimalno 10% ili više) što predstavlja glavni nedostatak jednostupanjskog membranskog sustava i negativno utječe na njegovu ekonomičnost. Kako bi se povratio metan koji bi inače bio izgubljeni u toku permeata ili kako bi se retentat pročistio do

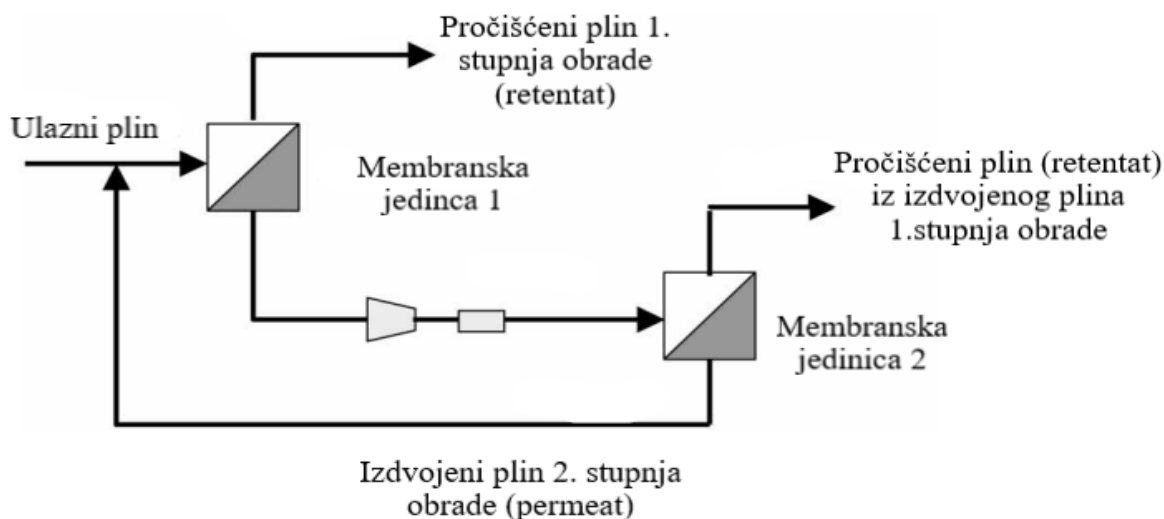
zahtijevane razine, može se primijeniti dvostupanjski ili višestupanjski membranski sustav (Gas processing & LNG, 2022).

Dvostupanjski membranski sustav sastoji se od dva stupnja obrade ulaznog plina, s time da drugi stupanj obrađuje izdvojeni ili pročišćeni plin prvog stupnja, ovisno o zahtjevima pojedinog projekta. U slučaju u kojem se pročišćeni plin prvog stupnja obrađuje u drugom stupnju (slika 4-12), nastoji se ulazni plin u potpunosti pročistiti do zahtijevane razine. U tom slučaju gubi se metan iz izdvojenog plina prvog stupnja obrade, dok se izdvojeni plin drugog stupnja komprimira i reciklira ponovno u prvi stupanj obrade. Izdvojeni plin prvog stupnja sadrži visok udio CO<sub>2</sub> uz gubitak metana od minimalno 10% ili više (Dortmudnt i Doshi, 2003).



**Slika 4-12.** Dvostupanjski membranski sustav s ciljem potpunog pročišćavanja ulaznog plina (Dortmudnt i Doshi, 2003)

U slučaju u kojem se izdvojeni plin iz prvog stupnja obrađuje u drugom stupnju obrade (slika 4-13), nastoji se gubitak metana u izdvojenom plinu prvog stupnja od 10% ili više smanjiti na manje od 2%. Prije ulaska u drugi stupanj obrade izdvojeni plin prvog stupnja se komprimira. Izdvojeni plin drugog stupnja obrade ima veći sadržaj CO<sub>2</sub>, a minimalan udio metana u odnosu na izdvojeni plin prvog stupnja. Prema potrebama projekta, izdvojeni plin drugog stupnja, može se još dodatno reciklirati usmjeravanjem u tok ulaznog plina ukoliko je to ekonomski opravdano.



**Slika 4-13.** Dvostupanjski membranski sustav s ciljem smanjenja gubitka metana (Sridhar et al., 2007)

Dvostupanjski ili višestupanjski membranski sustav osigurava veće iskorištavanje metana ili potpuno pročišćivanje ulaznog plina na zahtijevane specifikacije. Nedostatak predstavlja upotreba kompresora za recikliranje plina. Stoga je potrebno izraditi ekonomsku analizu kako bi se osiguralo da trošak ugradnje i rada kompresora za recikliranje ne premašuje uštede u povratu metana ili opravdava ekonomičnost u pročišćivanju ulaznog plina na zahtijevane specifikacije (Sridhar et al., 2007).

#### 4.4. Predobrada ulaznog plina

Performanse membrana vrlo su osjetljive na prisutnost raznih zagađivača kao što su tekućine (uključujući teške ugljikovodike) ili čestice u ulaznoj struji plina koji dovode do oštećenja membranskih elemenata. Kako bi se produžio vijek trajanja membranskih elemenata, minimizirale poteškoće u radu i spriječilo smanjenje učinkovitosti, potrebno je ulazni plin prije ulaska u membranski sustav prethodno obraditi i pravilno zagrijati. U protivnom se, membranski elementi mogu oštetiti što zahtijeva česte izmjene i uvelike povećava operativne troškove rada (Gas processing & LNG, 2022).

Prisustvo tekućina u ulaznom plinu uzrokuje bubrenje membrane te narušava njezin integritet. Čestice pak mogu blokirati područje protoka unutar membrane. Mogućnost začepljenja je mnogo manja za spiralno namotane membrane nego za membrane od šupljih vlakana, koje imaju malo područje protoka. Međutim, dugotrajni protok čestica u bilo koju

membranu mogao bi je na kraju potpuno blokirati. Nedovoljna temperatura ulaznog plina, membrana djeluje kao Joule-Thomsonov efekt (hlađenje plina), te uzrokuje kondenzaciju teških ugljikovodika unutar membrane što može uzrokovati bubrenje i plastifikaciju membrane te tako smanjiti njezinu selektivnost (Dortmundt i Doshi, 2003).

Standardna preodbrada ulaznog plina (slika 4-14) uključuje koalescentni filtar, izmjenjivač topline, odvajač kondenzata (engl. *guard bed*) i čestični filtar. Koalescentni filtar za cilj ima uklanjanje bilo kakvih kapljica i čestica (ulje za podmazivanje kompresora, voda, kondenzat, pijesak, kamenac). Izmjenjivač topline osigurava potrebnu temperaturu ulaznom plinu kako bi se spriječila kondenzacija teških ugljikovodika unutar membrane. Odvajač kondenzata je vertikalna posuda koja pomoću adsorbera uklanja moguće prisutne teške ugljikovodike. Ovisno o sastavu plina može se koristiti regenerirajući ili neregenerirajući sustav adsorbera. Za plinove male gustoće (manji udio teških ugljikovodika), stabilnog sastava i bez neočekivanih promjena sadržaja teških ugljikovodika, prikladan je neregenerativni sustav adsorbera. Za uklanjanje visokih koncentracija teških ugljikovodika i ostalih zagađivača (žive i merkaptana) koristi se regenerativni sustav adsorbera, što u konačnici predstavlja veći trošak predobrade. Adsorbent se mijenja u skladu s vremenskim planom održavanja. Zadnji stupanj predobrade predstavlja čestični filtar za uklanjanje sitnih čestica prašine sakupljenih u prethodnim elementima obrade te čestica iz adsorbera odvajača kondenzata. Membranski sustav nikako ne smije raditi ako je onemogućen rad bilo kojeg od opisanih elemenata predobrade, jer skupljanje čvrstih tvari, tekućina i/ili zagađivača na površini membranskog elementa dovodi do brzog smanjenja njegove učinkovitosti. Oštećenje membrane može nastati bilo u potpornom sloju ili u sloju za odvajanje. Nijedan sustav za prethodnu obradu nije u potpunosti učinkovit, ali se koriste kako bi se zaštitilo membranske elemente i produžio vijek njihovog trajanja (Gas processing & LNG, 2022).



**Slika 4-14.** Predobrada ulaznog plina (Dortmundt i Doshi, 2003)

## 5. PODJELA MEMBRANA PREMA MATERIJALU IZRADE

Postoji nekoliko važnih kriterija za odabir membranskih materijala za izdvajanje kiselih plinova:

- unutarnja selektivnost membrane,
- sposobnost materijala membrane da odoli plastifikaciji (engl. *plasticization*),
- mogućnost obrade materijala membrane u korisnu asimetričnu (kompozitnu) strukturu s dobrom mehaničkom čvrstoćom,
- cijena,
- trajnost.

Za odvajanje plinova razvijeno je mnogo različitih tipova membrana koji su klasificirani prema materijalima izrade, a to su polimerne, anorganske i mješovite membrane (Shimekit i Mukhtar, 2012).

### 5.1. Polimerne membrane

Polimerne membrane najviše se komercijalno koriste za izdvajanje kiselih plinova ( $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$ ) iz tokova prirodnog plina. Polimerne membrane dominiraju na tržištu zbog niske cijene materijala i lakoće masovne proizvodnje. Polimerne membrane slijede mehanizam odvajanja „otopina-difuzija“. Polimerne membrane izrađuju se od polimernih materijala te postoje dvije vrste polimernih membrana, a to su staklene membrane (engl. *glassy membrane*) i gumene membrane (engl. *rubbery membrane*). Staklene membrane izrađene su od polimera s temperaturom staklenog prijelaza višom od sobne temperature, dok su gumene membrane izrađene od polimera s temperaturom staklenog prijelaza nižom od sobne temperature. Staklene membrane su krute i nalik staklu te pokazuju nisku propusnost, ali visoku selektivnost. Gumene membrane su fleksibilne i meke te pokazuju visoku propusnost, ali nisku selektivnost. Zbog visoke selektivnosti staklene polimerne membrane dominiraju u procesu odvajanja kiselih plinova. Općenito su polimerne membrane poznate po svojim izvrsnim unutarnjim svojstvima prijenosa, visokoj obradivosti i niskoj cijeni (Shimekit i Mukhtar, 2012). Tablica 5-1 prikazuje najvažnije proizvođače polimernih membrana za izdvajanje  $\text{CO}_2$  iz prirodnog plina.

**Tablica 5-1.** Proizvođači polimernih membrana za izdvajanje CO<sub>2</sub> iz prirodnog plina (Baker i Lokhandwala, 2008).

Naziv membrane (kompanija)	Komponenta	Membranski element	Materijal
Medal (Air Liquide)	CO <sub>2</sub>	Šuplja vlakna	Poliimid
Separex (Honeywell UOP)	CO <sub>2</sub>	Spiralno namotane	Celulozni acetat
Cynara (Schlumberger)	CO <sub>2</sub>	Šuplja vlakna	Celulozni acetat
MTR	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , C <sub>3+</sub>	Spiralno namotane	Perfluoropolimer

Staklene polimerne membrane u mehanizmu „otopina-difuzija“ odvajaju plinove prvenstveno na temelju veličine molekula (tablica 3-1). Manje i bolje topive komponente kao što su voda, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S brže prodiru iz područja visokog tlaka u područje niskog tlaka, ostavljajući iza sebe veće i manje topive komponente, kao što je metan, teži ugljikovodici i dušik. Veći ulazni tlak ili niži tlak izdvojenog plina i viša koncentracija kiselih plinova mogu olakšati prijenos kiselih plinova i povećati njihovu koncentraciju u izdvojenom plinu (Dengel et al., 2019). Brzina strujanja različitih komponenti za tipičnu staklenu membranu prikazana je na slici 5-1. CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S prodiru brže i završavaju u niskotlačnom toku izdvojenog plina u odnosu na sporiji CH<sub>4</sub> koji protječe u visokotlačnom toku pročišćenog plina. Također, iz slike je vidljivo da je CO<sub>2</sub> nešto brži od H<sub>2</sub>S, što je tipično, iako neke staklene membrane imaju sličnu propusnost za CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S (Gas processing & LNG, 2022).



**Slika 5-1.** Brzina strujanja pojedinih komponenti plina u staklenoj membrani (Gas processing & LNG, 2022)

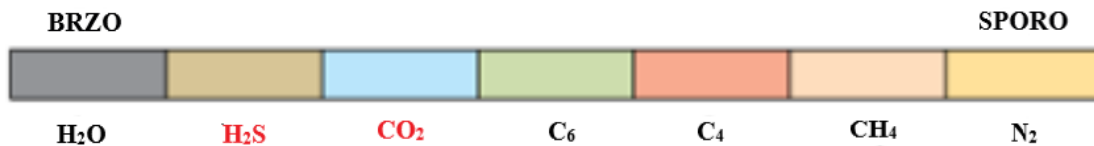
U praksi se CO<sub>2</sub> najbolje odvajaju staklenim polimernim membranama zbog selektivnosti prema veličini molekula. Unutar mnogih dostupnih staklenih polimera, propusnost za H<sub>2</sub>S je prilično varijabilna. Kao primarni stakleni polimeri za odvajanje CO<sub>2</sub> najčešće se koriste celulozni acetat (engl. *cellulose acetate*) (najraširenija primjena), celulozni triacetat (engl. *cellulose triacetat*) te poliimid (engl. *polyimide*). Od ostalih

staklenih polimera koji pokazuju komercijalno prihvatljivu selektivnost za kisele plinove u odnosu na metan, a mogu se upotrijebiti u membranama, su polisulfon (engl. *polysulfone*), polibenzimidazol (engl. *polybenzimidazole*) i perfluoropolimer (engl. *perfluoro polymer*). Poliimidne membrane nude neke prednosti u odnosu na celulozno acetatne membrane kao što je: veća unutarnja selektivnost za CO<sub>2</sub> u odnosu na metan, neosjetljivost na vodu, manji gubitak selektivnosti tijekom vremena i manji gubitak metana (Dengel et al, 2019).

Glavni nedostatak staklenih polimernih membrana koje se koriste za izdvajanje kiselih plinova je plastifikacija. Plastifikacija membrane može biti izazvana umjerenim do visokim sadržajem CO<sub>2</sub> pri visokim operativnim tlakovima. Pri visokim tlakovima stakleni polimer apsorbira određenu količinu CO<sub>2</sub> (5-10%) koji bubri, širi i plastificira polimer. Posljedično dolazi do smanjenja selektivnosti membrane i značajnih gubitaka metana jer se njegovo prodiranje kroz membranu (sloj) ubrzava plastifikacijom. Plastifikacija također može biti izazvana i prisustvom teških ugljikovodika u ulaznom plinu. Sve navedene vrste polimera od kojih se izrađuju staklene membrane osjetljive su na prisutnost teških ugljikovodika (C<sub>3</sub>+), a neke su osjetljive na vodu i druge zagađivače. S obzirom na to da prirodni plin može biti zasićen teškim ugljikovodicima pri relativno visokim temperaturama, primjena staklenih membrana gotovo uvijek zahtijeva prethodnu obradu ulaznog plina kako bi se izbjegla kondenzacija, a samim time i plastifikacija membrane. Starenje i zbijanje membrane su drugi problemi koji s vremenom rezultiraju gubitkom propusnosti i selektivnosti (Alaslai, 2013).

Za proizvodnju gumenih membrana koriste se silikonski polimeri (engl. *silicone polymers*), posebno polidimetilsiloksan (engl. *polydimethylsiloxane-PDMS*). Posljednjih godina komercijalizirane su gumene membrane u kojima se neporozni gusti sloj za odvajanje izrađuje od polietar eter keton (engl. *polyether ether ketone-PEEK*) polimera, koji je iznimno otporan na razgradnju. Poznat je po svojoj otpornosti na otapala te kemijskoj i toplinskoj stabilnosti. Za razliku od staklenih membrana, u gumenim membranama sama obrada plina više ovisi o topljivosti molekula plina. (Dengel et al, 2019). Gumene membrane se, osim za izdvajanje kiselih plinova, koriste za dehidraciju, za izdvajanje teških ugljikovodika (podešavanjem točke rosišta) i uklanjanje dušika. Razlika u parametrima odvajanja, između staklenih (veličina molekula) i gumenih (topljivost molekula) membrana, rezultira različitim brzinama prodiranja, kao što je prikazano na slici 5-2. Iz slike proizlazi da je H<sub>2</sub>S brži od CO<sub>2</sub>, i doista je brži nego što je to prikazano za staklenu membranu, što gumenu membranu čini prikladnijim za izdvajanje H<sub>2</sub>S-a.

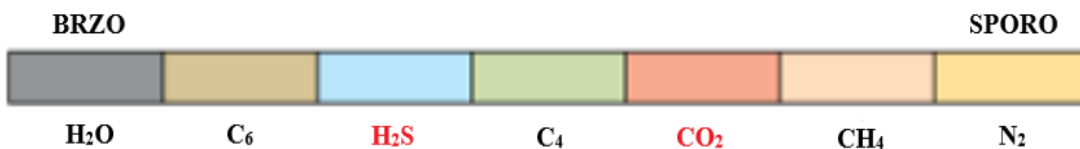




**Slika 5-2.** Brzina strujanja pojedinih komponenti plina u gumenoj membrani (Gas processing & LNG, 2022)

Upravo zbog kondenzacije i otapanja teških ugljikovodika u gumenom polimeru postoje dvije opcije primjene gumenih membrana:

1. Membrana prilagođena uklanjanju kiselih plinova H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub> uz zaostajanje teških ugljikovodika u visokotlačnom toku kao što je prikazano na slici 5-2.
2. Membrana koja, osim uklanjanja kiselih plinova H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub> i zaostajanja određenih teških ugljikovodika u visokotlačnom toku, uklanja i visokomolekularne ugljikovodike (C<sub>6+</sub>) (slika 5-3) uz istovremeno prilagođavanje točke rosišta visokotlačnog proizvoda.



**Slika 5-3.** Brzina strujanja pojedinih komponenti plina u gumenoj membrani koja izdvaja i neke teške ugljikovodike (Gas processing & LNG, 2022)

Gumene membrane mogu se u procesu izdvajanja kiselih plinova iz prirodnog plina koji sadrži teške ugljikovodike kombinirati sa staklenim membranama, kako bi se produžio njihov vijek trajanja. Kod takvog rješenja, gumena membrana se može koristiti za uklanjanje prvog dijela kiselih plinova, zajedno s teškim ugljikovodicima. Nakon nje, kao drugi završni stupanj obrade, slijedi staklena membrana, gdje se uklanjaju kiseli plinovi na zahtijevane specifikacije. Membrana drugog stupnja obrade je membrana maksimalne selektivnosti, zaštićena od kondenzacije teških ugljikovodika gumenom membranom prve faze. Gumene membrane se mogu koristiti i za uklanjanje merkaptana. Merkaptani su spojevi ugljika, vodika i sumpora i prilično su topljivi u određenim gumenim membranama. Merkaptani se velikim dijelom izdvajaju i koncentriraju u niskotlačni tok izdvojenog plina. Na taj način

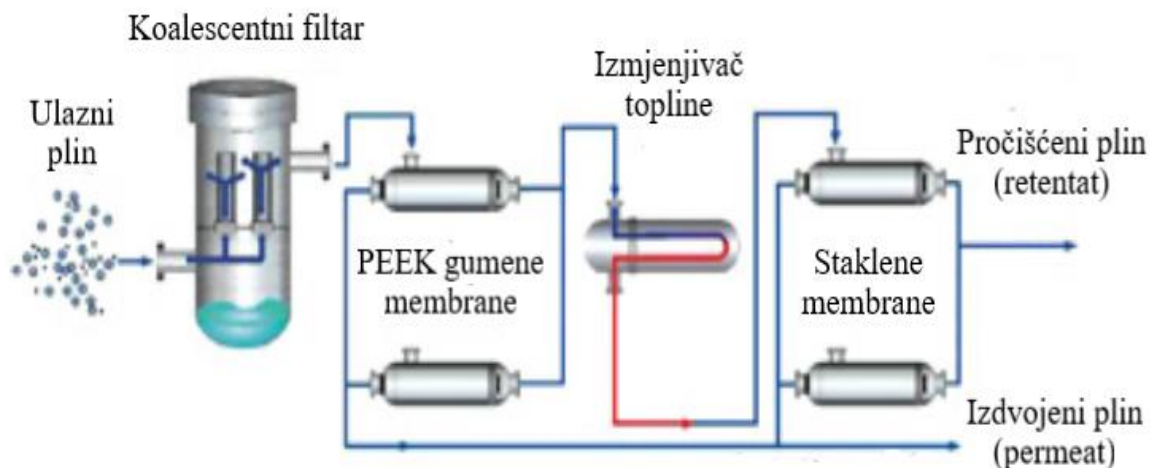
omogućuje se još jedan način za izdvajanje merkaptana ukoliko su prisutni u ulaznom plinu (Gas processing & LNG, 2022)

#### 5.1.1. Kombinirani proces gumene i staklene membrane za izdvajanje kiselih plinova

Plin proizveden na platformama i plutajućim postrojenjima za proizvodnju, skladištenje i iskrcaj nafte (engl. *floating production storage and offloading-FPSO*) zahtijeva obradu kako bi se postigli uvjeti za otpremu plina ili za proizvodnju električne energije na samoj platformi. Obrada plina na platformama i FPSO postrojenjima suočava se s ograničenjem prostora pa je stoga razvijen novi membranski sustav za izdvajanje kiselih plinova i ostalih onečišćenja u odnosu na konvencionalni. Konvencionalni membranski sustav za izdvajanje kiselih plinova uključuje sustav za standardnu predobradu i jednostavnu membransku sekciju. Iako standardni sustav za predobradu može učinkovito ukloniti različita onečišćenja iz prirodnog plina, on predstavlja značajan trošak te zauzima veliki dio površine i značajno opterećuje platformu. Općenito, troškovi standardne predobrade mogu biti veći od 50% ukupnog troška konvencionalnog membranskog sustava. Standardna predobrada na platformi i FPSO postrojenju uključuje apsorpciju glikola (MEG i TEG) i molekularna sita za uklanjanje vode, Joule-Thomsonov efekt za hlađenje i uklanjanje teških ugljikovodika te neregnerativni adsorpcijski proces za izdvajanje H<sub>2</sub>S.

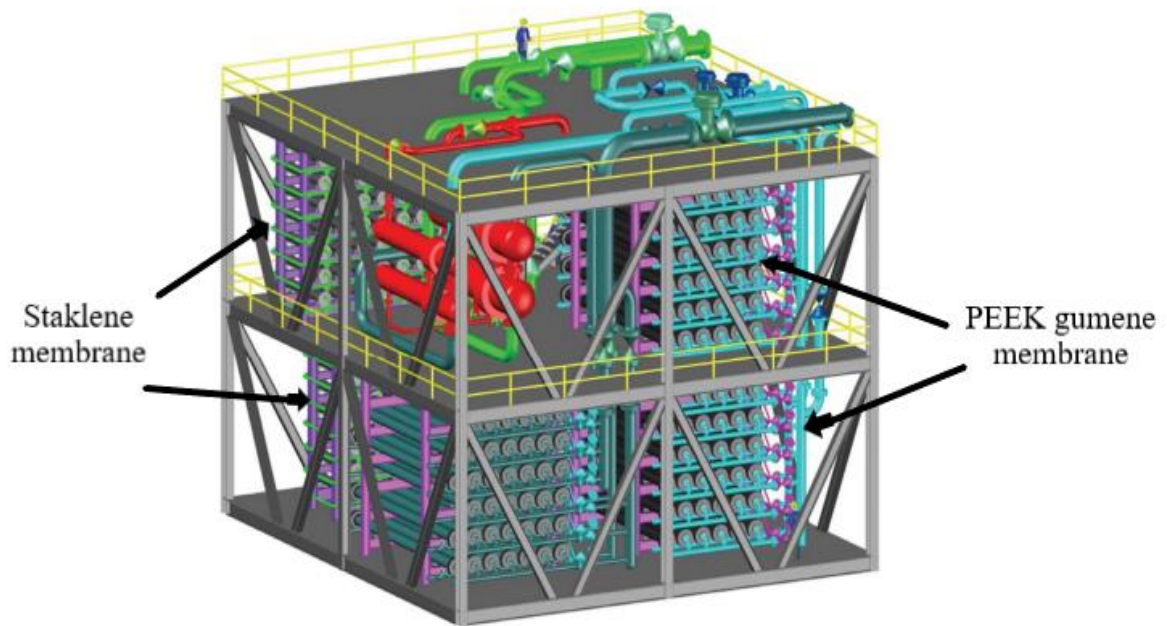
Kako bi se smanjili troškovi, dimenzije i težina konvencionalnih sustava, razvijen je novi sustav predobrade plina (slika 5-4) koji uključuje kombinaciju PEEK gumene i staklene membrane. PEEK gumena membrana zamjenjuje standardan sustav za predobradu plina. Obično se izrađuje od šupljih vlakana i može raditi bez opsežne predobrade i u kondenzacijskim okruženjima. U većini slučajeva potreban je samo koalescentni filter, iako se može koristiti i izmjenjivač topline za optimizaciju učinka membrane. Potrebno prethodno zagrijavanje je relativno malo, obično 6 °C iznad ulazne temperature. Pri višim temperaturama membrane povećavaju protok, a time i kapacitet, ali gube na selektivnosti. PEEK gumenu membranu karakterizira dobra propusnost, otpornost na teške ugljikovodike (uključujući i aromatske spojeve (benzen, toluen i ksilen)), vodu, merkaptane i kisele plinove te dug radni vijek. Prema tome, PEEK gumena membrana od šupljih vlakana može istovremeno ukloniti vodu, teške ugljikovodike, dušik, merkaptane kao i dio kiselih plinova (H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub>) iz prirodnog plina. Takav prethodno obrađeni plin odlazi u staklenu membranu

na završno pročišćivanje, odnosno izdvajanje kiselih plinova ( $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$ ) (Dengel et al., 2019).



**Slika 5-4.** Shema kombiniranog sustava PEEK gumenih i staklenih membrana (Gas processing & LNG, 2022)

Na slici 5-5 prikazan je membranski skid-sustav za izdvajanje kiselih plinova proizvođača Air Liquide. Sustav uključuje PoroGen PEEK gumene membrane za prethodnu obradu te Medal staklene membrane za završno pročišćivanje od kiselih plinova s međustupanjskim izmjenjivačem toplote. Medal membranski elementi izrađuju se kao asimetrična šuplja vlakna na bazi poliimida, promjera 0,3048 m, i postavljaju se u horizontalnom smjeru na skid-sustave. Broj vlakana unutar elemenata varira između 0,5 i jedan milijun. Ovakav tip skid-sustava ugrađuje se na platforme i FPSO postrojenja (Air Liquide, 2016).



**Slika 5-5.** Membranski skid-sustav s PEEK membranama za predobradu plina (Air Liquide, 2016)

Glavne prednosti ovakvog membranskog sustava za izdvajanje kiselih plinova su jednostavnost i pouzdanost rada, smanjena veličina i težina te smanjenje kapitalnih i operativnih troškova (eliminacija zamjene adsorbenta). Nedostatak sustava očituje se u stvaranju niskotlačne struje izdvojenog plina, koji u slučaju ponovnog utiskivanja u bušotinu zahtjeva komprimiranje, kao i u većem gubitku metana u odnosu na standardni sustav za predobradu. Ukoliko je moguće, platforme svoju energiju proizvode iz prirodnog plina. U nekim slučajevima sastav dostupnog plina nije prikladan kao gorivo za plinske turbine ili plinske motore zbog visoke razine onečišćenja ili neadekvatne ogrjevne vrijednosti te se za kondicioniranje plina kao goriva također koriste PEEK gumene membrane (slika 5-6) (Dengel et al., 2019).



**Slika 5-6.** Sustav PEEK membrana za kondicioniranje plina kao goriva (Dengel et al., 2019)

## 5.2. Anorganske membrane

Anorganske membrane (engl. *inorganic membranes*), poznate još i kao keramičke membrane (engl. *ceramic membranes*), koriste se za odvajanje plinova zbog njihove izvrsne toplinske, mehaničke i kemijske stabilnosti, dobre otpornosti na eroziju, te neosjetljivosti na djelovanje bakterija i dugog radnog vijeka. Anorganske membrane skuplje su od polimernih jer su otporne na povišenu temperaturu i habanje, imaju stabilnu strukturu pora, kemijski su inertne te imaju bolju selektivnost od polimernih membrana. Međutim, komercijalna primjena im je još uvijek ograničena zbog još uvijek nedovoljno razvijene tehnologije izrade, visokih troškova izrade i krhkosti prilikom rukovanja, ali imaju ogroman potencijal kao uspješna tehnologija budućnosti. Prema strukturi, anorganske membrane, mogu se podijeliti u dvije grupe: guste neporozne i porozne membrane.

Guste neporozne anorganske membrane izrađene su od polikristalnog keramičkog materijala, posebice od perovskita, paladija i njegovih legura, srebra, nikla i cirkonija. Uglavnom su korištene za odvajanje plinovitih komponenti u laboratorijskom radu s ciljem određivanja svojstava membrane. Pripremaju se kao gusti tanki filmovi na poroznim podlogama (asimetrične membrane). Guste neporozne anorganske membrane propusne su

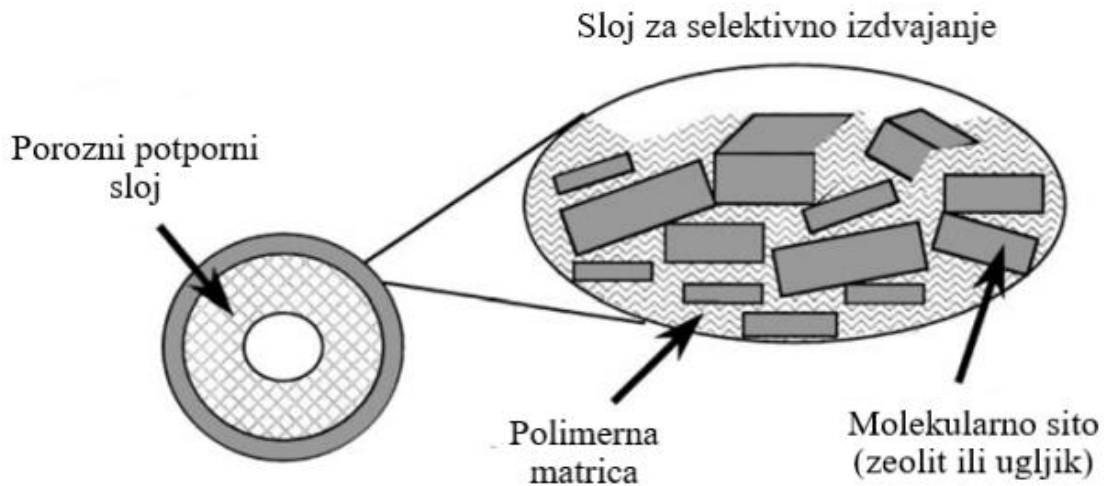
za vrlo ograničen broj plinova koji mogu prodrijeti materijal i zatim se transportirati unutar membrane. Obično imaju dobru selektivnost za CO<sub>2</sub> u odnosu na metan, ali ih karakterizira niska propusnost za CO<sub>2</sub> pa se stoga rijetko koriste u procesima membranskog odvajanja kiselih plinova. Uglavnom se koriste za izdvajanje kisika i vodika (Shimekit i Mukhtar, 2012).

Porozne anorganske membrane mogu se klasificirati na temelju veličine pora na: mikroporozne (<2·10<sup>-9</sup> m), mezoporozne (od 2·10<sup>-9</sup> do 50·10<sup>-9</sup> m) ili makroporozne (>50·10<sup>-9</sup> m). Stoga se u poroznim anorganskim membranama prijenos molekula plina može odvijati putem molekularnog prosijavanja, Knudsenove difuzije, površinske difuzije i kapilarne kondenzacije (Shekhawat et al., 2003). Porozne anorganske membrane najčešće se izrađuju od stakla, metala, glinice, cirkonija, zeolita i ugljika. Od ostalih anorganskih materijala, za proizvodnju poroznih anorganskih membrana mogu se koristiti i kordierit, silicij karbid, silicij nitrid, titanij, mulit, kositrov oksid i liskun. Mikroporozne membrane od zeolita najprikladnije su za izdvajanje kiselih plinova. Otpornije su na plastifikaciju i pokazuju bolje performanse u pročišćavanju od polimernih membrana, međutim nedostatak im predstavlja visoka cijena obrade. Mikroporozne anorganske membrane (engl. *microporous inorganic membranes*) općenito se sastoje od makroporoznog potpornog sloja (keramičkog ili metalnog), poroznih međuslojeva i na kraju od visoko selektivnog, tankog poroznog glavnog sloja (engl. *top layer*). Potporni sloj osigurava mehaničku čvrstoću membrane. Međuslojevi predstavljaju prepreku između velikih pora potpornog sloja i malih pora na glavnom sloju koji ima sposobnost odvajanja. Porozne anorganske membrane izrađuju se najčešće kao asimetrične jer se razlikuju po veličini pora i potpornom materijalu u svojoj strukturi (Shimekit i Mukhtar, 2012).

### 5.3. Mješovite matrične membrane

Mješovite matrične membrane (engl. *mixed matrix membrane-MMM*) predstavljaju kombinaciju anorganskih membrana, koje posjeduju izvrsna svojstva za izdvajanje, s polimerima. Na taj način razvijaju se mješovite matrične membrane s visoke propusnosti i selektivnosti. Smatraju se najpraktičnijim i s velikim potencijalom za buduću primjenu. Mješovite matrične membrane (slika 5-7) predstavljaju kombinaciju homogenih polimernih matrica, radi lakše obradivosti plina, i umetnutih molekularnih sita od anorganskih materijala za visoku propusnost i selektivnost. Molekularna sita, koja se koriste u mješovitim

matričnim membranama za izdvajanje, najčešće su od zeolita ili ugljika. Zeolitno i ugljikovo molekularno sito (engl. *carbon molecular sieves- CMS*) mogu razlikovati različite molekule prisutne u ulaznom plinu na temelju veličine i oblika molekula. Prijenos plina kroz mješovitu matričnu membranu smatra se složenim procesom koji se temelji na procesima difuzije kroz polimernu fazu i difuzije kroz propusne anorganske čestice. Mješovite matrične membrane područje su istraživanja od velikog interesa (Shimekit i Mukhtar, 2012).



**Slika 5-7.** Shema mješovite matrične membrane (Shekhawat et al., 2003)

## 6. HIBRIDNI MEMBRANSKI PROCES ZA IZDVAJANJE KISELIH PLINOVA

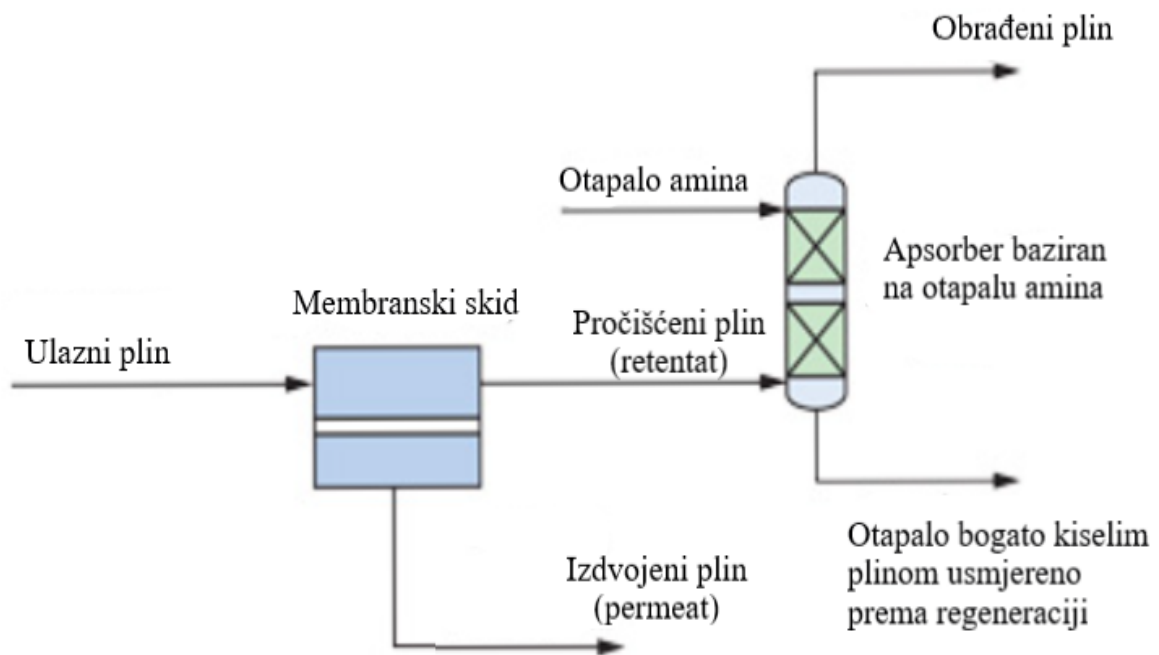
Primjena membrana u odvajanju kiselih plinova pokazuje veliki potencijal uklanjanja CO<sub>2</sub> u slučaju njegovih visokih koncentracija u visokotlačnim protocima prirodnog plina. S druge strane, kod niskog sadržaja CO<sub>2</sub> u sastavu prirodnog plina ova tehnologija pokazuje određena ograničenja u usporedbi s drugim procesima odvajanja (Shimekit i Mukhtar, 2012). Membranska postrojenja mogu se koristiti za zajedničko uklanjanje CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S, ali samo kada je koncentracija sumporovodika u ulaznom plinu relativno mala. U slučaju kada su u ulaznom plinu prisutne velike količine kiselih plinova, zadovoljavanje tržišne specifikacije izlaznog plina zahtijeva posebno učinkovitu metodu uklanjanja kiselog plina ili obradu u više koraka. Posljednjih godina razvijene su alternativne tehnologije za smanjenje troškova obrade prirodnog plina s visokim sadržajem kiselih plinova. U mnogim slučajevima, gdje je u ulaznom plinu prisutna ili značajna količina H<sub>2</sub>S i/ili CO<sub>2</sub> ili se u sastavu izlaznog plina moraju postići vrlo niske koncentracije CO<sub>2</sub>, ekonomičnim se pokazala primjena hibridnog procesa. Hibridni proces je kombinacija primjene membranskog sustava i apsorpcijske metode uklanjanja kiselog plina (Gas processing & LNG, 2022).

Pravilno dizajnirani hibridni proces uravnotežit će nedostatke svakog uključenog pojedinačnog procesa odvajanja kiselih plinova i povoljno kombinirati njihove prednosti. Na taj način omogućuje se učinkovitije odvajanje kiselih plinova te se smanjuju kapitalni i operativni troškovi. Jedan od uobičajenih hibridnih sustava za izdvajanje kiselih plinova je sustav membrana u kombinaciji s kemijskom apsorpcijom primjenom vodenih otopina amina. Kao otapala u kemijskoj apsorpciji amina najčešće se koriste MEA (monoetanolamin), DEA (dietanolamin) i MDEA (metildietanolamin). Takav hibridni sustav pokazuje veću ekonomičnost i učinkovitost u usporedbi samo s aminskim ili membranskim sustavom. Nedostatak ovakvih sustava je složenost postrojenja zbog kombinacije dvaju procesa. Membransko postrojenje pogodno je za jednostavnu naknadnu ugradnju na postojeće aminsko postrojenje za izdvajanje kiselih plinova (Shimekit i Mukhtar, 2012).

Hibridni sustav membrana i kemijske apsorpcije aminima smatra se učinkovitim i vrlo fleksibilnom metodom izdvajanja kiselih plinova gdje se značajan udio kiselih plinova (70-90%) uklanja pomoću membranske jedinice. Membranska jedinica je uglavnom jednostupanjska (ali može biti i dvostupanjska) što pojednostavljuje proces odvajanja bez potrebe za kompresorom za recikliranje. Ulazni plin pod visokim tlakom protječe kroz



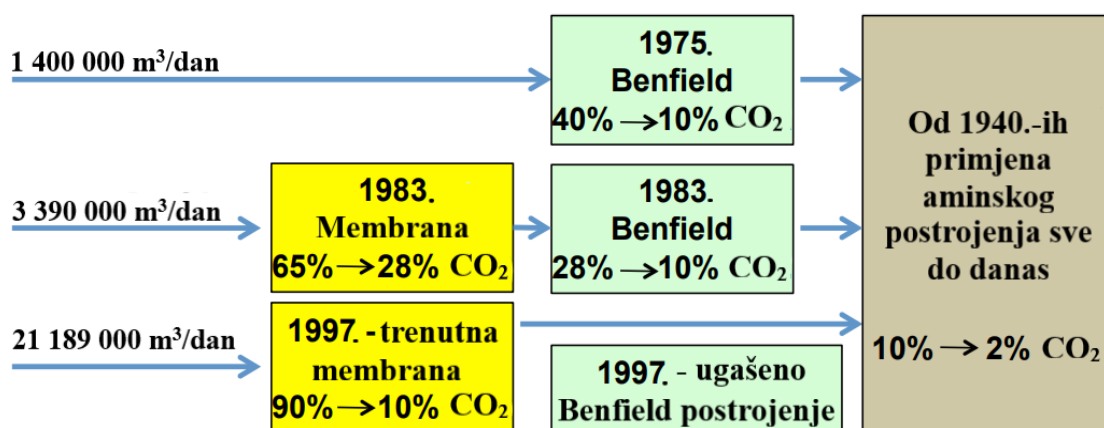
membransku jedinicu u kojoj se struja plina dijeli na nedovoljno pročišćeni visokotlačni plin i niskotlačni tok kiselog plina (permeat). Nedovoljno pročišćeni visokotlačni plin se zatim završno obrađuje u aminskom dijelu postrojenja kako bi se postigle potrebne koncentracije kiselih plinova prema specifikacijama cjevovoda ili specifikacijama za ukapljivanje. Izdvojeni plin s velikim udjelom H<sub>2</sub>S-a iz membranskog sustava može se ponovno utiskivati u podzemlje, ukoliko je projekt takav, izbjegavajući proizvodnju elementarnog sumpora i time smanjujući ukupne kapitalne i operativne troškove. Izdvojeni plin bogat CO<sub>2</sub> može se usmjeriti na atmosfersku baklju na spaljivanje (što se nastoji izbjeći), koristiti za utiskivanje u naftno ležište za povećanje iscrpka nafte (EOR) ili se može koristiti kao gorivo za aminski reboiler ukoliko ne sadrži preveliku količinu H<sub>2</sub>S-a. Ukoliko se koristi kao gorivo za aminski reboiler, izdvojeni plin bogat CO<sub>2</sub> šalje se u atmosferski kotao (engl. *atmospheric boiler*) za izgaranje i za proizvodnju pare. Proizvedena para se može koristiti za regeneraciju otopine amina u aminskoj jedinici odnosno desorberu (Gas processing & LNG, 2022). Shema hibridnog procesa membrane i kemijske apsorpcije aminima prikazana je na slici 6-1.



**Slika 6-1.** Hibridni proces membrane i kemijske apsorpcije aminima (Gas processing & LNG, 2022)

## 6.1. Primjer primjene hibridnog procesa na SACROC postrojenju u Texasu

Hibridni sustav membrane i kemijske apsorpcije aminima korišten je na brojnim postrojenjima za obradu plina i dokazan je u industriji prerade plina. Jedan od primjera je i sustav na Kinder Morganovom postrojenju za izdvajanje kiselih plinova SACROC, koje je smješteno u zapadnom Teksasu. Na shemi prikazanoj na slici 6-2 vidljiva je primjena procesa za izdvajanje kiselih plinova na SACROC postrojenju od trenutka početka korištenja postrojenja (1975. godina) do danas. Godine 1997. instaliran je membranski sustav koji se i danas koristi u sklopu hibridnog procesa zajedno s aminskim sustavom (Morisato, 2017).



**Slika 6-2.** Shema povijesne primjene procesa za izdvajanje kiselih plinova na SACROC postrojenju (Morisato, 2017)

Membranski sustav (slika 6-3) na SACROC postrojenju koristi Cynara membrane od šupljih vlakana za preradu preko 28 000 000 m<sup>3</sup>/dan ( $\approx 1$  Bscfd) ulaznog prirodnog plina koji sadrži približno 90% CO<sub>2</sub> i 1394 mg/m<sup>3</sup> (1000 ppm) H<sub>2</sub>S-a. Većina CO<sub>2</sub> (80%) i H<sub>2</sub>S izdvoji se primjenom membrane. Međutim, pročišćeni visokotlačni tok plina još uvijek sadrži približno 10% CO<sub>2</sub> i 125 mg/m<sup>3</sup> (90 ppm) H<sub>2</sub>S-a. Stoga, pročišćeni plin membranskog sustava struji prema aminskoj jedinici, koja koristi otapalo MEA, na završno pročišćavanje kako bi se postigle specifikacije plina za transport cjevovodom na manje od 2 mol % CO<sub>2</sub> i 5,575 mg/m<sup>3</sup> (4 ppm) H<sub>2</sub>S-a (Gas processing & LNG, 2022). Dobar dio izdvojenog CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S-a koristi se u EOR projektima za povećanje iscrpka sirove nafte, a ostali dio se prodaje trećim stranama (Gas Liquids Engineering, 2021).

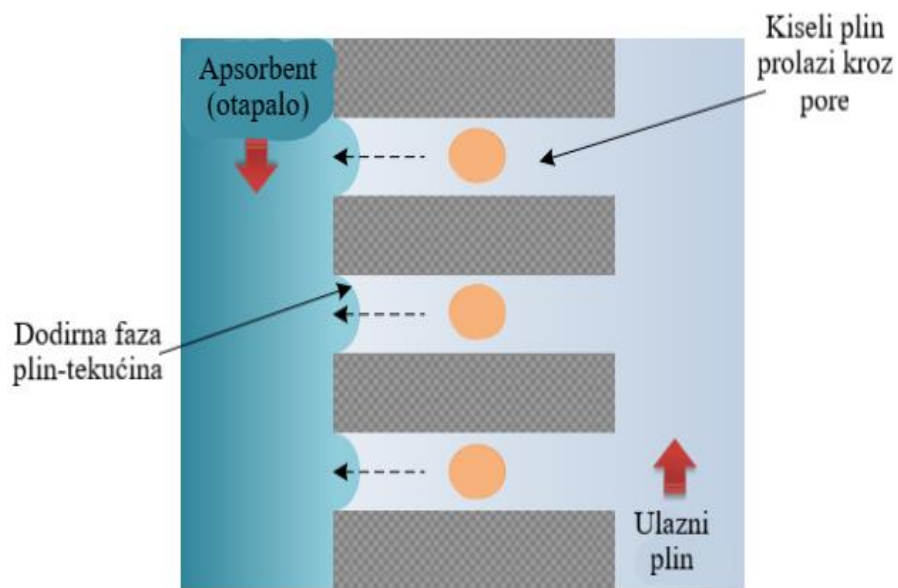


**Slika 6-3.** Membranske skid-jedinice na Kinder Morganovom SACROC postrojenju za izdvajanje kiselih plinova (Gas Liquids Engineering, 2021)

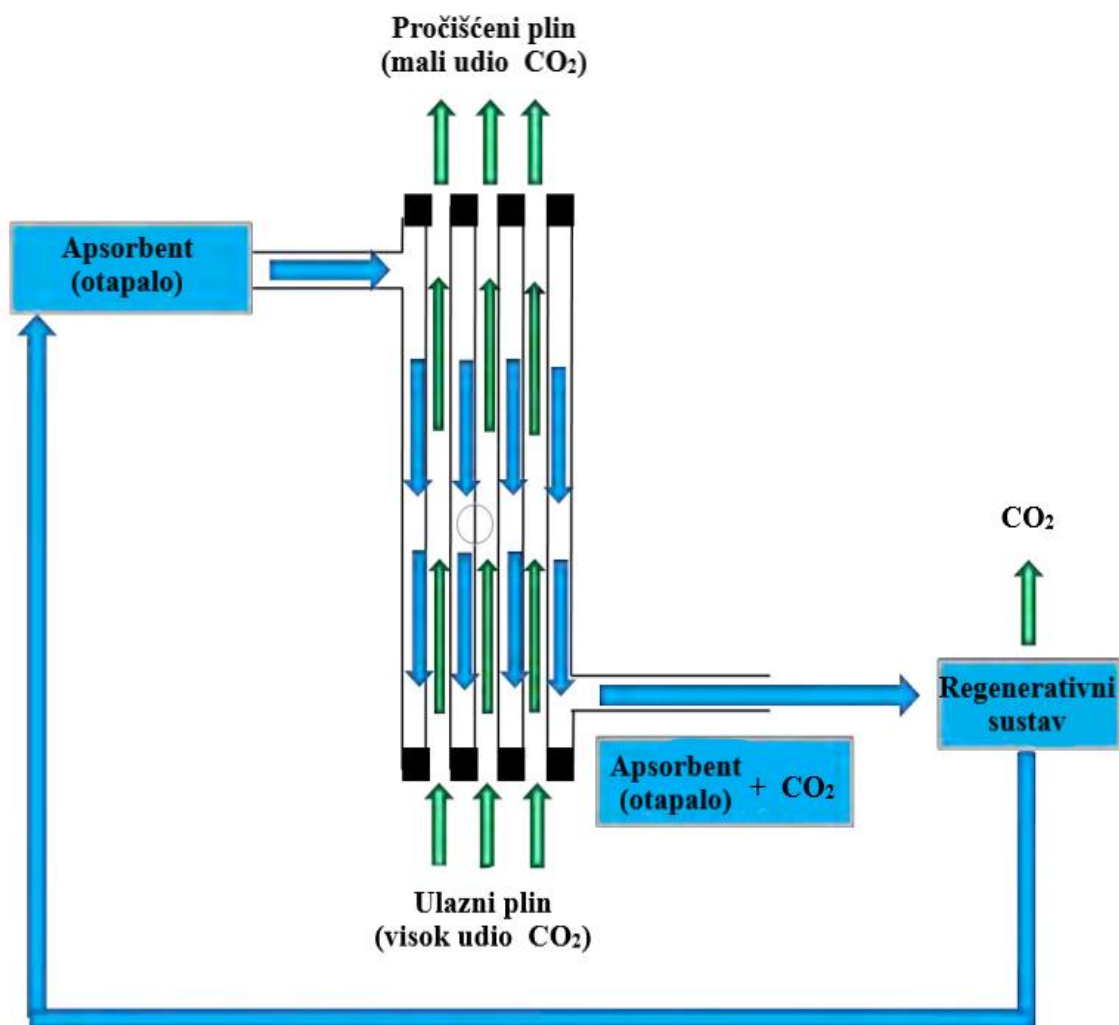
## 7. MEMBRANSKI KONTAKTOR

Membranski kontaktor je potencijalno nova hibridna tehnologija za izdvajanje kiselih plinova. U membranskom kontaktoru odvija se proces koji kombinira konvencionalnu apsorpciju kiselog plina u tekućem otapalu i membransku separaciju u zajedničkom membranskom kućištu. Membransko kućište omogućuje kontakt izdvojenog (kiselog) plina i tekućeg otapala. Prednost ovog sustava je u mogućnosti korištenja poroznih membrana jer selektivnost za kisele plinove ovisi o apsorbentu (otapalu), a ne o veličini pora i materijalu membrane kao u konvencionalnim membranama za izdvajanje kiselih plinova. Selektivnost za kisele plinove koju daje apsorbent mnogo je veća u odnosu na selektivnost koju daje konvencionalna membrana, što uvelike smanjuje gubitak metana. Otapala mogu biti kemijska, fizička i miješana. MEA je kemijsko otapalo koje se obično koristi za apsorpciju CO<sub>2</sub> zbog svoje sposobnosti apsorpcije pri niskom parcijalnom tlaku CO<sub>2</sub> i niske cijene. Od ostalih otapala može se koristiti MDEA i destilirana voda. U ovom procesu membrana se ugrađuje u kućište te služi za izdvajanje kiselog plina koji zatim dolazi u kontakt s apsorbentom. Poželjno je koristiti membranu od šupljih vlakana s malom gustoćom pakiranja (100-800 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>).

Postoje dva načina rada membranskog kontaktora plin-tekućina: „močivi“ (hidrofilna membrana) i „nemočivi“ (hidrofobna membrana) način rada. Razlika između dva načina rada je u materijalu membrane, ali i u tome što su pore membrane kod „močivog“ načina rada ispunjene apsorbentom, a kod „nemočivog“ nisu. Preferencijalno se koristi „nemočivi“ način rada (slika 7-1) zbog nižeg otpora prijenosu mase. Sam proces funkcionira tako da ulazni plin teče s jedne strane kroz šuplja vlakna, a apsorbirajuće otapalo međuprostorom s druge strane membrane. Prijenos mase se događa kada izdvojeni (kisele) plin difundira kroz membranu (sloj) i apsorбира se u tekućem otapalu. Apсорbent s visokom koncentracijom CO<sub>2</sub> odlazi u regenerativnu jedinicu (desorber) gdje se odvajaju CO<sub>2</sub> i apсорbent. Shema procesa membranskog kontaktora može se vidjeti na slici 7-2.



Slika 7-1. „Nemoćivi“ način rada membranskog kontaktora (Himma i Wenten, 2017)



Slika 7-2. Shema procesa membranskog kontaktora plin-tekućina (Chan et al., 2014)

Svojstva korištenih membranskih materijala uvelike određuju performanse membranskog kontaktora. U slučaju „nemoćivog“ načina rada općenito se koriste hidrofobne polimerne membrane od polipropilena (PP), politetrafluoroetilena (PTFE) i polivinilidenfluorida (PVDF). Ove membrane su komercijalno dostupne. Iako ove membrane karakterizira intenzivna hidrofobnost (otporne na močenje), apsorbenti (MEA, MDEA i dr.) ipak mogu prodrijeti djelomično u njihove pore. Djelomično močenje može promijeniti strukturu membrane, smanjiti njezinu učinkovitost i vijek trajanja. Stoga se fenomen močenja i njegova prevencija u kontaktoru u posljednje vrijeme široko istražuju. Membrane od anorganskih materijala (aluminij, zeolit, cirkonij i dr.) su hidrofilne prirode. Stoga im je potrebno modificirati površinu kako bi im se poboljšala hidrofobnost i kako bi bile prikladnije za membranski kontaktor. Prednosti u odnosu na postojeće sustave odvajanja kiselih plinova su modularni dizajn, manja veličina i težina te niža kapitalna ulaganja, dok su nedostaci močenje pora te potreba za regeneracijom apsorbenta što povećava složenost i cijenu sustava (Himma i Wenten, 2017).

### 7.1. Primjer membranskog kontaktora

Primjer jednog membranskog kontaktora razvile su naftna kompanija Petronas i institut DICP (engl. *Dalian Institute of Chemical Physics-DICP*). Oni su predstavili studiju membranskog kontaktora koji može izdvojiti CO<sub>2</sub> iz ulaznog plina u rasponu koncentracija od 10-70% na čak manje od 1%. Tehnologija je potencijalno sposobna za daljnje uklanjanje CO<sub>2</sub> do razine mg/m<sup>3</sup> u ispunjavanju LNG specifikacija. Eksperiment je izveden u laboratorijskom membranskom kontaktoru pri radnim tlakovima od 1·10<sup>5</sup> do 6·10<sup>6</sup> Pa (1-60 bar). Sastav ulaznog plina sadržavao je koncentraciju CO<sub>2</sub> u rasponu od 10-70%. Protok ulaznog plina kroz membranu od šupljih vlakana varirao je između 1,67·10<sup>-6</sup> i 1,67·10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>/s (0,1-1 l/min), dok je protok otapala iznosio između 1,67·10<sup>-7</sup> i 1,67·10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/s (10-100 g/min). Plinovita i tekuća ulazna strana održavana je pod istim tlakom. Dobiveni rezultati pročišćenog plina s izlaznom koncentracijom CO<sub>2</sub> prikazani su u tablici 7-1. Prema tablici 7-1 može se vidjeti da je efikasnost izdvajanja CO<sub>2</sub> za ulazne plinove s visokom koncentracijom CO<sub>2</sub>, iznad 45%, vrlo dobra i iznosi oko 90%. Za ulazni plin s koncentracijom CO<sub>2</sub> od 10%, efikasnost izdvajanja iznosi iznad 98%.

**Tablica 7-1.** Rezultati izlazne koncentracije CO<sub>2</sub> dobiveni primjenom membranskog kontaktora (Chan et al., 2014)

Ulazna koncentracija CO <sub>2</sub> (mol %)	Izlazna koncentracija CO <sub>2</sub> (mol %)	Efikasnost izdvajanja, $\eta$ (%)
70,11	19,44	89,71
68,19	16,96	90,47
48,37	8,04	90,67
45,58	8,09	89,48
10,39	0,13	98,85

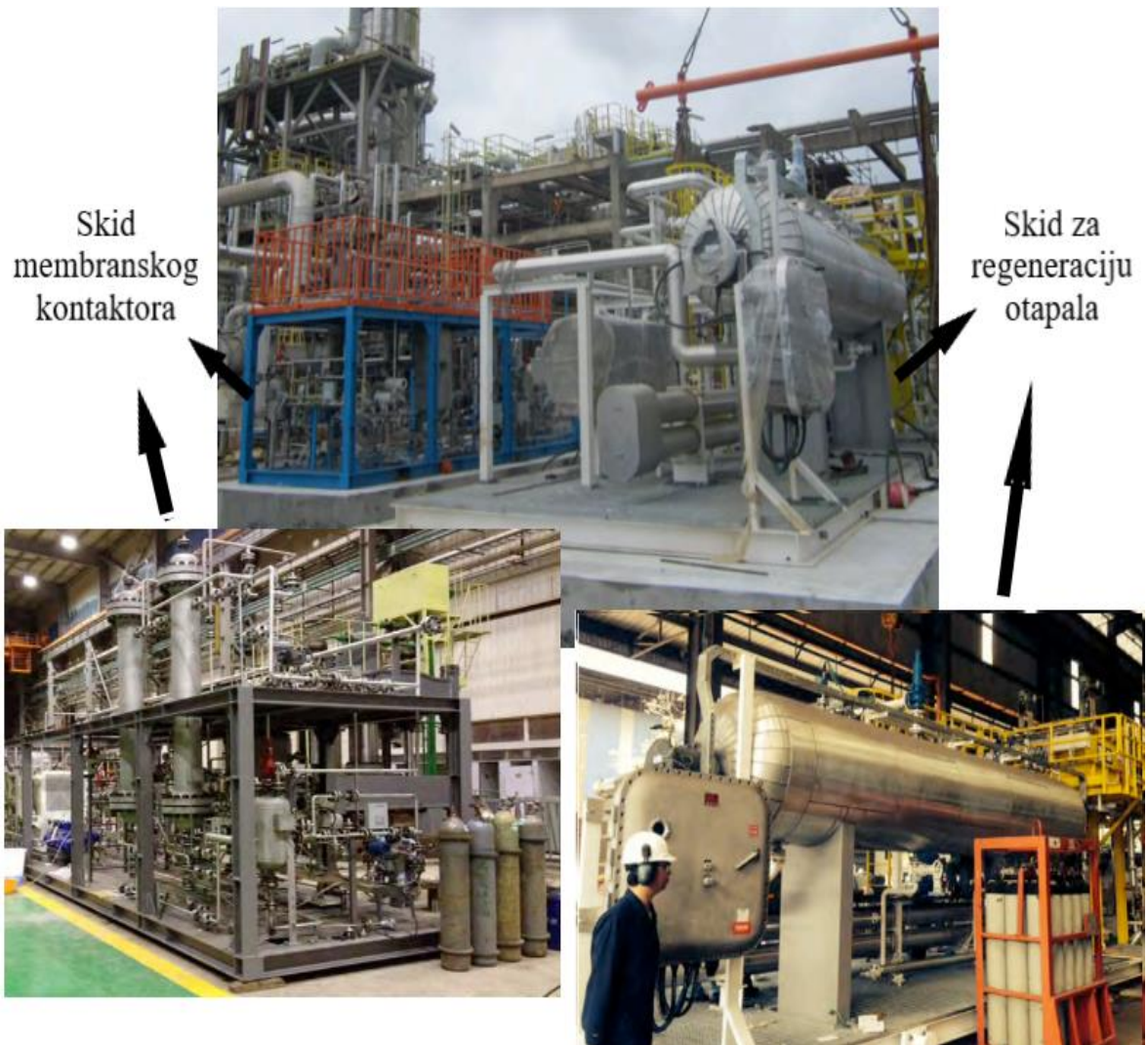
Učinkovitost izdvajanja CO<sub>2</sub> definirana je kao razlika između količine CO<sub>2</sub> koja ulazi i izlazi iz membranskog kućišta i izračunata je prema formuli:

$$\eta = \left[ 1 - \left( \frac{Y_{CO_2, IZLAZ}}{1 - Y_{CO_2, IZLAZ}} \right) \times \left( \frac{1 - Y_{CO_2, ULAZ}}{Y_{CO_2, ULAZ}} \right) \right] \times 100 \quad (7-1)$$

Gdje su:

- $\eta$  – efikasnost izdvajanja, %
- $Y_{CO_2, IZLAZ}$  – izlazna koncentracija CO<sub>2</sub>, mol %
- $Y_{CO_2, ULAZ}$  – ulazna koncentracija CO<sub>2</sub>, mol %

Ovisno o ulaznoj i željenoj koncentraciji CO<sub>2</sub> može se razmotriti jednostupanjsko ili višestupanjsko uklanjanje. Izvedba membranskog kontaktora može se dodatno poboljšati optimizacijom kombinacije veličine membrane i modularnog dizajna. Godine 2013. na postrojenju za predu plina Petronas pušten je u rad njihov pilot-skid sustav membranskog kontaktora i jedinice za regeneraciju otapala na daljnju procjenu rada u realnim uvjetima postrojenja, slika 7-3. Duljina i promjer dviju korištenih membrana u ovom pilot skid-sustavu membranskog kontaktora iznosi 2 m i 0,24 m (Chan et al., 2014)

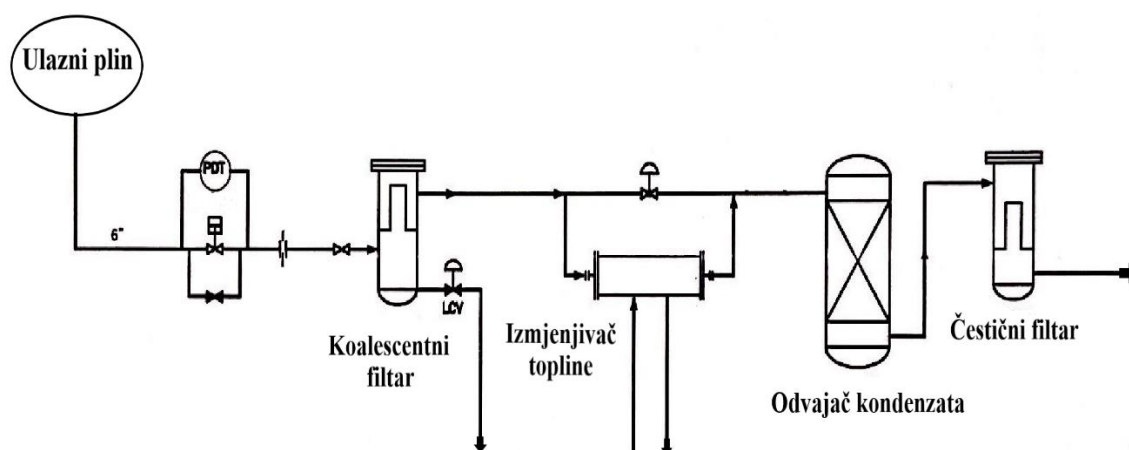


**Slika 7-3.** Skid membranskog kontaktora i skid jedinice za regeneraciju otapala na Petronas postrojenju za preradu plina (Chan et al., 2014)



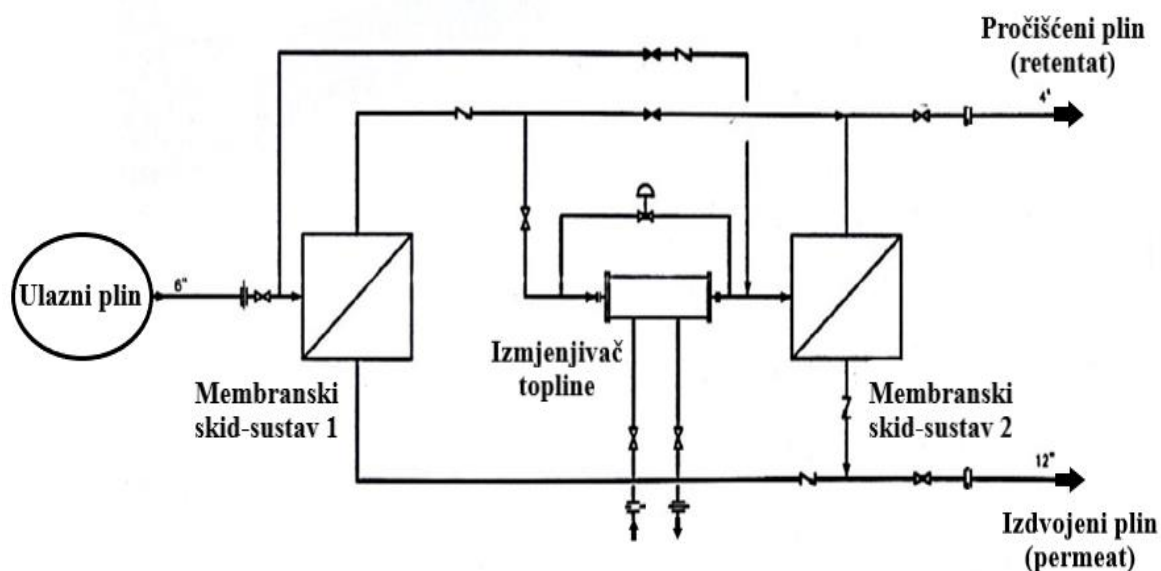
## 8. PRIMJER PRIMJENE SEPREX MEMBRANSKOG SUSTAVA U HRVATSKOJ

U projektu izdvajanja kiselih plinova ( $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$ ) iz sastava kaptažnog plina proizvedenog iz naftnog polja „A“ u Hrvatskoj primijenjen je membranski sustav Separex. Kompletan sustav za izdvajanje kiselih plinova iz prirodnog plina u ovom primjeru sastoji se od dvije sekcije. Prva sekcija odnosi se na standardnu predobradu ulaznog plina, a druga na izdvajanje kiselih plinova primjenom spomenutog membranskog sustava. Ulazni plin prije izdvajanja kiselih plinova prolazi kroz standardnu jedinicu za predobradu plina koja se sastoji od koalescentnog filtra, izmjenjivača topline, odvajača kondenzata i čestičnog filtra. Ulazni plin prvo prolazi kroz koalescentni filter s ciljem uklanjanja tekućih i čestičnih zagađivača. Filtar je vertikalna posuda sa sedam koalescentnih filter elemenata kroz koje prolazi plin. Filtrirani plin se nakon toga zagrijava pomoću prvog parnog predgrijača (izmjenjivač topline) te struji prema separatoru, odnosno odvajaču kondenzata, kako bi se uklonili tragovi moguće prisutnih ugljikovodika. Izmjenjivač topline je izmjenjivač s dvostrukom cijevi u kojem se za zagrijavanje plina od  $40\text{ }^\circ\text{C}$  do  $60\text{ }^\circ\text{C}$  kao medij koristi vodena para, dok je odvajač kondenzata vertikalna posuda ispunjena adsorbentom (H-2-5) kojeg podupiru keramičke kuglice. Zadnji stupanj predobrade predstavlja čestični filter, koji sadrži pet filter elemenata. Njegova je namjena uklanjanje uvučene prašine i čestica iz zaštitnog sloja iz prethodno opisanih elemenata sustava te čestica iz adsorbera odvajača kondenzata. Shema sustava za predobradu ulaznog plina na polju „A“ prikazana je na slici 8-1.



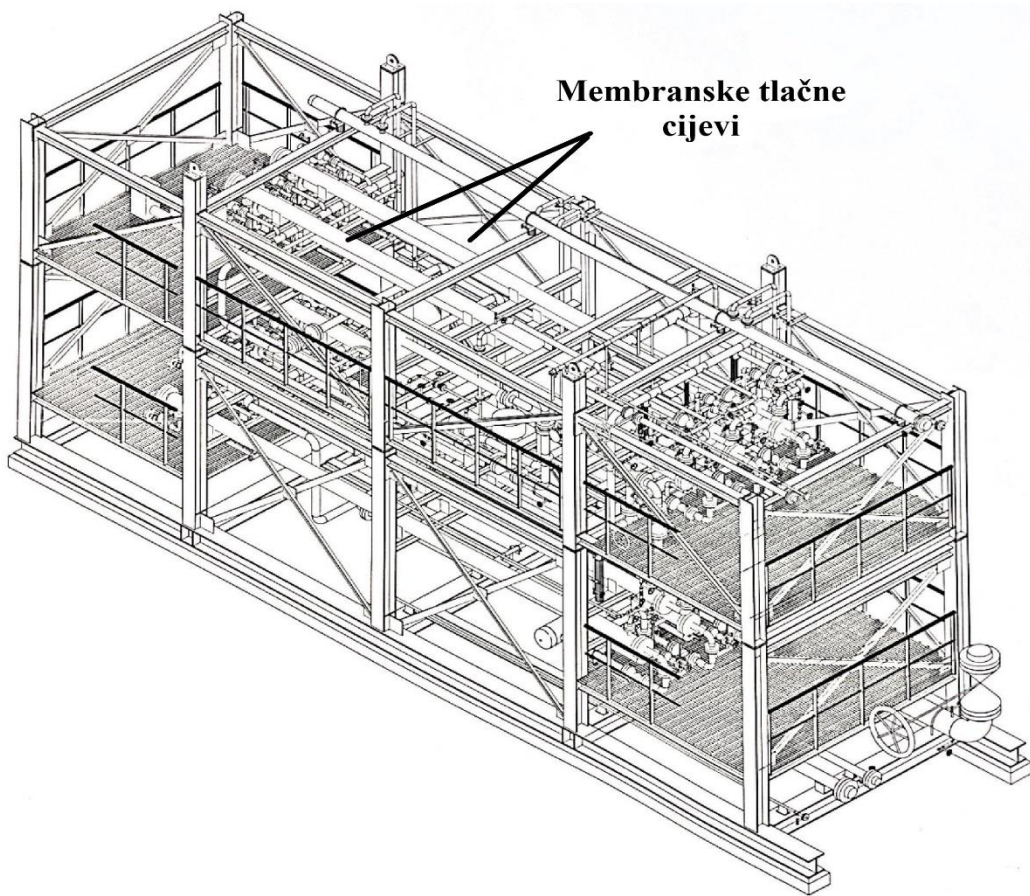
Slika 8-1. Shema sustava za predobradu ulaznog plina (SCAN, 2022)

Nakon obrade ulaznog plina u sekciji za predobradu, procesni plin struji prema dvostupanjskoj membranskoj sekciji koja se sastoji od dva membranska skid-sustava. Između njih je smješten dodatni parni predgrijač (izmjenjivač topline) za zagrijavanje plina. Shema membranske sekcije za izdvajanje kiselih plinova prikazana je na slici 8-2.

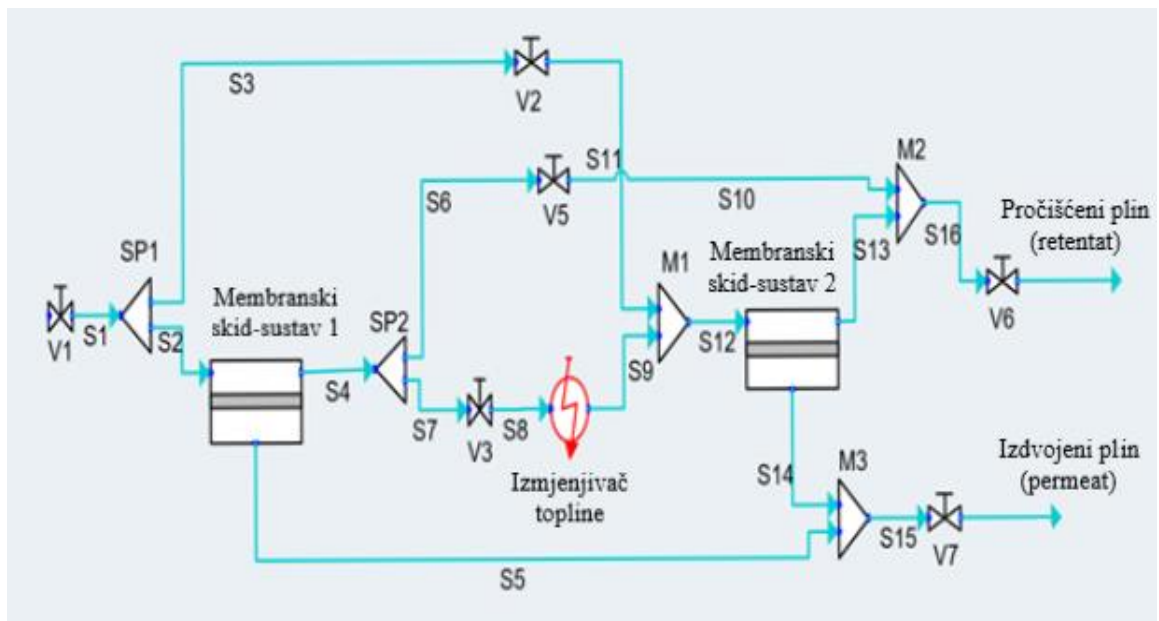


**Slika 8-2.** Membranska sekcija za izdvajanje kiselih plinova (SCAN, 2022)

Prvi membranski skid-sustav sastoji se od sedam tlačnih paralelno spojenih cijevi, dok se drugi sastoji od šest tlačnih cijevi spojenih na isti način. Separex membranski skid-sustav prikazan je na slici 8-3. Svaka tlačna cijev sastoji se od membranskih elemenata Separex, a unutar tlačnih cijevi može biti maksimalno osam elemenata. Duljina tlačnih cijevi iznosi 9,237 m s varijacijom unutarnjeg promjera od 0,203 do 0,204 m. Membranski elementi Separex su spiralno namotanog tipa izrađeni od celulozno acetatnog polimera. Membranski sustav projektiran je u skladu s uvjetima tlaka plina na ulazu u skid jedinicu te za prihvaćanje različitih protoka ulaznog plina i različitih koncentracija CO<sub>2</sub>. Dva membranska skid-sustava rade serijski, ali se mogu koristiti i paralelno. Strujanjem kroz membranske tlačne cijevi prvog i drugog sustava, ulazni plin prolazi kroz membranske elemente te se odvoja u visokotlačni pročišćeni plin s niskim udjelom CO<sub>2</sub> i niskotlačni izdvojeni plin s visokim udjelom CO<sub>2</sub>. Pročišćeni plin iz membranske sekcije, je plin koji sadrži udio CO<sub>2</sub> manji od 3% i upućuje se na postrojenje za frakcionaciju. Izdvojeni plin, odnosno plin koji prolazi kroz membranu, sadrži visok udio CO<sub>2</sub> i usmjerava se prema atmosferskoj baklji ili se može koristiti za EOR projekt. Na slici 8-4 prikazana je shema membranske sekcije (prikazana na slici 8-2) izrađene u softveru Symmetry.



Slika 8-3. Separex membranski skid (SCAN, 2022)



Slika 8-4. Membranska sekcija za izdvajanje kiselih plinova izrađena u softveru Symmetry

U ovom primjeru će biti prikazani simulacijski podaci o izdvojenim kiselim plinovima primjenom navedenog membranskog sustava Separex za očekivani ulazni plin u prvoj i desetoj godini obrade. U tablici 8-1 naveden je broj membranskih tlačnih cijevi koje su primijenjene za čišćenje ulaznog plina u prvoj i desetoj godini obrade.

**Tablica 8-1.** Upotreba membranskih tlačnih cijevi za pojedini skid-sustav (SCAN, 2022)

	Membranske tlačne cijevi u radu	
	Skid-sustav 1	Skid-sustav 2
1. godina	6	0
10. godina	4	6

Dobiveni rezultati prikazani su u tablicama 8-2 i 8-3. U tablici 8-2 prikazani su sastav i svojstva ulaznog prirodnog plina u prvoj godini obrade te sastav pročišćenog i izdvojenog plina unutar membranske sekcije. U prvoj godini obrade korišten je samo jedan skid-sustav (Skid 1, tablica 8-1). Iz tablice 8-2 je vidljivo da se u sastavu ulaznog plina u prvoj godini obrade nalazi 5% CO<sub>2</sub> i 0,01% H<sub>2</sub>S-a. Nakon strujanja ulaznog plina kroz jedan membranski skid-sustav, koncentracija CO<sub>2</sub> se smanjila na zahtijevanu razinu (<3%), dok se u izdvojenom plinu nalazi povećana koncentracija CO<sub>2</sub> (≈31%) uz visok gubitak metana (≈64%). Također može se vidjeti da je količina izdvojenog plina vrlo mala u odnosu na količinu pročišćenog plina s obzirom da je udio CO<sub>2</sub> u ulaznom prirodnom plinu bio 5%. Izdvojeni plin se u ovom slučaju, zbog manje količine i koncentracije CO<sub>2</sub> usmjerava na atmosfersku baklju.

**Tablica 8-2.** Prikaz sastava ulaznog, pročišćenog i izdvojenog plina primjenom membranskog sustava Separex (SCAN, 2022)

<b>1. godina</b>	<b>Ulazni plin</b>	<b>Pročišćeni plin (retentat)</b>	<b>Izdvojeni plin (permeat)</b>
Maseni protok (kg/h)	10373,5	9535,8	835
Molarni protok (kmol/h)	464,82	431,98	32,76
Volumni protok (Nm <sup>3</sup> /h)	10416,7	9682,1	734,6
Tlak (bar)	45	43,3	2,4
Temperatura (°C)	40	58	59
<b>Sastav (mol %)</b>			
Metan	0,7495	0,7577	0,6407
Etan	0,091	0,0958	0,0276
Propan	0,0548	0,0587	0,0027
n-Butan	0,0199	0,0214	0,0005
i-Butan	0,0086	0,0092	0,0002
n-Pentan	0,0047	0,0051	0,0001
i-Pentan	0,0045	0,0048	0,0001
Heksan	0,0029	0,0031	-
Dušik	0,014	0,014	0,0133
Ugljikov dioksid	0,05	0,03	0,3135
Sumporovodik	0,0001	0,000053	0,000717

U tablici 8-3 prikazani su sastav i svojstva ulaznog plina u desetoj godini obrade te sastav pročišćenog i izdvojenog plina. Prema tablici 8-1, u 10. godini obrade koristio se prvi i drugi membranski skid-sustav kao dvostupanjski proces obrade. Iz tablice 8-3 može se vidjeti da se u sastavu ulaznog plina u desetoj godini obrade nalazi  $\approx 71\%$  CO<sub>2</sub>. Nakon strujanja kroz membransku sekciju, ulazni plin se pročistio na zahtijevanu koncentraciju CO<sub>2</sub> (<3%), dok se plin s visokim udjelom CO<sub>2</sub> ( $\approx 87\%$ ) izdvojio kroz membranu, ali uz manji gubitak metana ( $\approx 11\%$ ). Prema tome, zbog većeg udjela CO<sub>2</sub> ( $\approx 71\%$ ) u ulaznom plinu, manji je gubitak metana u izdvojenom plinu i sama količina izdvojenog plina je puno veća u odnosu na pročišćeni plin. Izdvojeni plin je u ovom slučaju, zbog velike količine i koncentracije CO<sub>2</sub>, prikladan za primjenu u okviru EOR projekta.

**Tablica 8-3.** Prikaz sastava ulaznog, pročišćenog i izdvojenog plina primjenom membranskog sustava Separex (SCAN, 2022)

<b>10. Godina</b>	<b>Ulazni plin</b>	<b>Pročišćeni plin (retentat)</b>	<b>Izdvojeni plin (permeat)</b>
Maseni protok (kg/h)	24399,8	2977,5	21414
Molarni protok (kmol/h)	650,84	125,34	525,37
Volumni protok (Nm <sup>3</sup> /h)	14583,3	2809	11774,3
Tlak (bar)	45	45	48
Temperatura (°C)	40	43,7	2,4
<b>Sastav (mol %)</b>			
Metan	0,2254	0,7029	0,1113
Etan	0,0274	0,113	0,0069
Propan	0,0165	0,0808	0,0011
n-Butan	0,006	0,0302	0,0002
i-Butan	0,0026	0,013	0,0001
n-Pentan	0,0014	0,0072	0,0000
i-Pentan	0,0014	0,0069	0,0000
Heksan	0,0009	0,0045	0,0000
Dušik	0,0042	0,0114	0,0025
Ugljikov dioksid	0,7143	0,03	0,8778
Sumporovodik	0,00003	0,00000	0,000037

## 9. ZAKLJUČAK

Proizvedeni prirodni plin ne može se izravno koristiti zbog različitih neželjenih primjesa. Stoga ga je potrebno obraditi na razinu dozvoljenih koncentracija nečistoća specificiranih zakonskim aktima o kvaliteti tržišnog plina koji se isporučuje u transportni plinovodni sustav. Jedna od nečistoća koju je potrebno ukloniti su i kiselih plinovi. Plinovodne specifikacije za transport i distribuciju prirodnog plina u Republici Hrvatskoj dozvoljavaju koncentraciju CO<sub>2</sub> od maksimalno 2,5%, a koncentraciju H<sub>2</sub>S+CO<sub>S</sub> od maksimalno 5 mg/m<sup>3</sup>. Osim konvencionalnih metoda izdvajanja kiselih plinova (apsorpcija, adsorpcija i kriogena destilacija) u širokoj primjeni je i membranska separacija. Primjena membrana temelji se na selektivnoj propusnosti za pojedine komponente u sastavu plina, što znači da se CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S kreću kroz membranu brže i lakše u odnosu na metan. Tehnologija je pogodna za protoke s visokim sadržajem CO<sub>2</sub> te za obradu plina na odobalnim postrojenjima zbog ograničenog prostora potrebnog za smještaj sustava. Membrane za izdvajanje kiselih plinova se izrađuju ili kao spiralno namotane ili u obliku šupljih vlakana. Najčešće se, zbog veće gustoće pakiranja i manje cijene, koriste membrane od šupljih vlakana, čiji je nedostatak mala otpornost na onečišćenje kapljicama i čvrstim česticama eventualno sadržanim u ulaznoj struji plina koji se obrađuje. Zbog moguće visoke koncentracije kiselih plinova u ulaznom plinu i strogih kriterija za uklanjanje kiselih plinova, najčešće se primjenjuju dvostupanjski membranski sustavi, a moguća je i kombinacija membrane s konvencionalnom apsorpcijom u hibridnom procesu. U hibridnom procesu membrane se koriste za izdvajanje većeg sadržaja CO<sub>2</sub> dok se apsorpcija koristi za fino podešavanje sadržaja CO<sub>2</sub> na zahtijevanu zakonom dozvoljenu vrijednost. Hibridni sustavi prikladniji su i za velike protoke ulaznog plina. Većina membrana koje se koriste u izdvajanju kiselih plinova zahtijeva određenu predobradu prirodnog plina kako bi im se produžio vijek trajanja i smanjili operativni troškovi. Iznimka su gumene membrane izrađene od PEEK polimera koje su otporne na vodu, teške ugljikovodike i ostale primjese. Membrane se najčešće izrađuju od polimera celuloznog acetata, a moguće ih je izrađivati i od anorganskih materijala. U fazi istraživanja su i mješovite matrične membrane koje se izrađuju kao kombinacija polimernog i anorganskog materijala. Anorganski materijal poželjan je zbog svoje velike otpornosti i dugog radnog vijeka. Glavnim prednostima primjene membranskih sustava smatraju se mala kapitalna ulaganja, jednostavnost rada i instaliranja te manji broj opreme. Nedostaci su potreba za prethodnom obradom i komprimiranjem ulaznog plina.

## 10. LITERATURA

1. Alaslai, N.Y. 2013. *Gas Sorption, Diffusion and Permeation in a Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-7)*. Disertacija.
2. Bagajewicz, M., Baumgarner, H., Ryden, C. 2009. *Use of Membranes in Gas Conditioning*. Disertacija.
3. Baker, R.W., Lokhandwala, K. 2008. *Natural Gas Processing with Membranes: An Overview*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, str. 2109–2121.
4. Basile, A., Cassano, A., Rastogi, N.K. 2020. *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*. Elsevier.
5. Chan, Z.P., M Yusop, N., Abai, M., M Shariff, S., Ishak, M.A. 2014. *CO<sub>2</sub> Removal from Natural Gas Using Membrane Contactor*. Studija. Kuala Lumpur, Malaysia: Offshore Technology Conference-Asia, OTC.
6. Chen, X., Liu, G., Jin, W. 2021. *Natural gas purification by asymmetric membranes: An overview*. *Green Energy Environ*, 6 (2), str. 176–192.
7. Dengel, U., Karode, S., Ding, Y. 2019. *Streamlined Natural Gas Treatment by Membranes Only*. Offshore Technology Conference, OnePetro.
8. Dortmund, D., Doshi, K. 2003. *Recent Developments in CO<sub>2</sub> Removal Membrane Technology*, 38, str. 1-32.
9. Ebadi Amooghini, A., Sanaeepur, H., Pedram, M., Omidkhah, M., Kargari, A. 2016. *New advances in polymeric membranes for CO<sub>2</sub> separation*. *Formatex Research*. Str. 354-368.
10. Himma, N.F., Wenten, I.G. 2017. *Superhydrophobic Membrane Contactor for Acid Gas Removal*. *Journal of Physics: Conference Series*, 877, str. 1-11.
11. Jusoh, N., Yeong, Y.F., Chew, T.L., Lau, K.K., Shariff, A.M. 2016. *Current Development and Challenges of Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation*. *Separation & Purification Reviews*, 45, str. 321–344.
12. Kentish, S.E., Scholes, C.A., Stevens, G.W. 2008. *Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications*. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1, str. 52–66.
13. Mohshim, D.F., Mukhtar, H. bin, Man, Z., Nasir, R. 2012. *Latest Development on Membrane Fabrication for Natural Gas Purification: A Review*. *Journal of Engineering*, 2013, str. 1-7.



14. Morisato, A. 2017. *Membrane Gas Separation Applications for CO<sub>2</sub> EOR Natural Gas Processing Plant*. Membrane, 42, str. 11–20.
15. Quintino, E.F. de A., Stock, J. de A. 2014. *A study about CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation using polymeric membranes*. Diplomski rad. Rio de Janeiro: Escola Politécnica,
16. Rackley, S.A. 2017. *Carbon Capture and Storage*. Drugo izdanje. Oxford: Butterworth-Heinemann.
17. SCAN - Automatika, informatika i procesno upravljanje. Svibanj 2022.
18. Shekhawat, D., Luebke, D., Pennline, H. 2003. *A Review of Carbon Dioxide Selective Membranes: A Topical Report*.
19. Shimekit, B., Mukhtar, H. 2012. *Natural Gas Purification Technologies - Major Advances for CO<sub>2</sub> Separation and Future Directions*. *Advances in Natural Gas Technology*.
20. Shimekit, B., Mukhtar, H., Ahmad, F., Maitra, S. 2009. *Ceramic Membranes for the Separation of Carbon Dioxide—A Review*. Transactions of the Indian Ceramic Society, 68, str. 115–138.
21. Sridhar, S., Smitha, B., Aminabhavi, T.M. 2007. *Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes—A Review*. Separation & Purification Reviews, 36, str. 113–174.  
Universidade Federal do Rio de Janeiro.

#### WEB IZVORI:

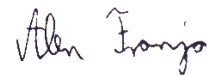
22. Air Liquide. 2016. *Membrane Solutions for Natural Gas Treatment*. URL: <https://www.airliquideadvancedseparations.com/membrane-solutions-natural-gas-treatment> (15.6.2022.)
23. Gas Liquids Engineering. 2021. *Kinder Morgan – CO<sub>2</sub> Plant Increase & Expansion*. URL: <https://www.gasliquids.com/portfolio-item/kinder-morgan-co2-plant-increase-expansion/> (8.6.2022.)
24. Gas processing & lng. 2022. *Efficient acid gas removal using membrane systems— Part 1*. URL: [http://gasprocessingnews.com/features/201806/efficient-acid-gas-removal-using-membrane-systems%E2%80%94part1.aspx?fbclid=IwAR39fsqhWzK\\_AcZcEvVpRt6B8cStgpUj8zCRvaTKEyeUwvnUf6VSpvLO76E](http://gasprocessingnews.com/features/201806/efficient-acid-gas-removal-using-membrane-systems%E2%80%94part1.aspx?fbclid=IwAR39fsqhWzK_AcZcEvVpRt6B8cStgpUj8zCRvaTKEyeUwvnUf6VSpvLO76E) (10.6.2022.)

25. Gas processing & Ing. 2022. *Efficient acid gas removal using membrane systems— Part 2*. URL: <http://www.gasprocessingnews.com/features/201808/efficient-acid-gas-removal-using-membrane-systems%E2%80%94part-2.aspx?fbclid=IwAR1Lz9PcmTmniJKNQzqdtoK0CM3pfcwKDPgY6VGbzJcL8SsSdwpDhwQ6y3s> (1.6.2022.)
26. Hrvatska energetska regulatorna agencija (HERA). 2021. *Opći uvjeti opskrbe plinom ("NN", broj 50/18, 88/19, 39/20 i 100/21)*. URL: <https://www.hera.hr/hr/docs/SPKP/OUOP-2018.pdf> (25.6.2022.)
27. Schlumberger. 2022. *CYNARA Acid Gas Removal Membrane System*. URL: <https://www.slb.com/well-production/processing-and-separation/gas-treatment/cynara-acid-gas-removal-membrane-systems> (20.6.2022.)
28. Simon, K. 2020. *Izdvajanje kiselih plinova iz prirodnog plina*. (Power Point prezentacija). Posjećeno 15.6.2022. putem sustava za e-učenje Merlin: <https://moodle.srce.hr/2019-2020/mod/folder/view.php?id=1072476>
29. UOP, A Honeywell Company. 2009. *UOP Separex<sup>TM</sup> Membrane Technology*. (Power Point prezentacija). Posjećeno 14.6.2022. putem internet preglednika: [file:///C:/Users/Korisnik/Downloads/UOP-Separex-Membrane-Technologytech-presentation%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Korisnik/Downloads/UOP-Separex-Membrane-Technologytech-presentation%20(1).pdf)
30. UOP, A Honeywell Company. 2011. *UOP Separex<sup>TM</sup> Membrane Systems; Efficient bulk removal of acid gases and water*. URL: <https://uop.honeywell.com/en/industry-solutions/gas-processing/gas-treating/acid-gas-removal> (14.6.2022.)

## **IZJAVA**

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

Alen Franjo

---



KLASA: 602-01/22-01/157  
URBROJ: 251-70-12-22-2  
U Zagrebu, 12.07.2022.

**Alen Franjo, student**

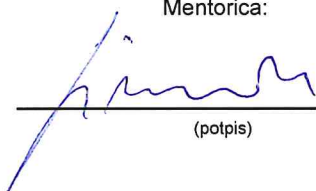
## RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/22-01/157, URBROJ: 251-70-12-22-1 od 12.07.2022. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

### IZDVAJANJE KISELIH PLINOVA IZ PRIRODNOG PLINA PRIMJENOM MEMBRANA

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.

Mentorica:

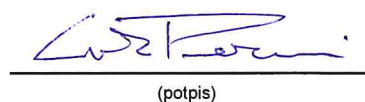


(potpis)

Prof.dr.sc. Katarina Simon

(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)