

# Sustavi za izdvajanje kiselih plinova iz plina proizvedenog na naftno-plinskim poljima u Hrvatskoj

---

Čorak, Patrik

Master's thesis / Diplomski rad

2023

*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:169:220925>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij naftnog rudarstva

**SUSTAVI ZA IZDVAJANJE KISELIH PLINOVA IZ PLINA  
PROIZVEDENOG NA NAFTNO-PLINSKIM POLJIMA U  
HRVATSKOJ**

Diplomski rad

Patrik Čorak

N378

Zagreb, 2023.

## SUSTAVI ZA IZDVAJANJE KISELIH PLINOVA IZ PLINA PROIZVEDENOG NA NAFTNO-PLINSKIM POLJIMA U HRVATSKOJ

Patrik Čorak

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu  
Rudarsko-geološko-naftni fakultet  
Zavod za naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku  
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

### Sažetak

Prirodni plin je energent s velikim potencijalom povećanja primjene u budućnosti. Opisuje se kao tranzicijski energent zbog manje štetnog utjecaja na okoliš u odnosu na ostala fosilna goriva (ugljen i nafta). Razvoj procesa obrade prirodnog plina omogućio je eksploataciju rezervi prirodnog plina u čijem su sastavu u manjoj ili većoj koncentraciji prisutni kiseli plinovi (ugljičkov dioksid i sumporovodik). U radu je dat pregled procesa obrade prirodnog plina s naglaskom na procesima izdvajanja kiselih plinova. Opisani su tehnologije i postrojenja izdvajanja kiselih plinova u Hrvatskoj, kao i rezultati najnovijih istraživanja tzv. hibridnih otapala.

Ključne riječi: obrada prirodnog plina, izdvajanje kiselih plinova, hibridna otapala

Završni rad sadrži: 45 stranica, 29 slika, 4 tablice i 22 reference

Jezik izvornika: Hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta  
Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Dr. sc. Katarina Simon

Ocjenjivači: Dr. sc. Katarina Simon, redovita profesorica RGN fakulteta

Dr. sc. Borivoje Pašić, izvanredni profesor RGN fakulteta

Dr. sc. Sonja Koščak Kolin, docentica RGN fakulteta

Ovaj diplomski rad je izrađen u okviru projekta „RGN START – Stručna pRaksa za živoT“ (UP.03.1.1.04).

Datum obrane: 13.01.2023., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

SYSTEMS FOR EXTRACTION OF ACID GASES FROM GAS PRODUCED IN OIL  
AND GAS FIELDS IN CROATIA

Patrik Čorak

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

Abstract

Natural gas is an energy source with a great potential that could be more used in the future. It is called a transitional energy source because it has less harmful effects on the environment compared to other fossil fuels (coal and petroleum). The development of the natural gas processing has allowed the exploitation of natural gas reserves containing acid gases (carbon dioxide and hydrogen sulphide) in smaller or larger concentrations. The thesis provides an overview of the natural gas processing process, focusing on acid gas separation processes. It also describes plants and technologies for acid gas recovery in Croatia and the results of recent hybrid solvent research.

Keywords: natural gas processing, natural gas sweetening process, hybrid solvent

Thesis contains: 45 pages, 29 figures, 4 tables and 22 references

Original in: Croatian

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

Supervisor: Katarina Simon, PhD

Reviewers: Full Professor Katarina Simon, PhD

Associate Professor Borivoje Pašić, PhD

Assistant Professor Sonja Koščak Kolin, PhD

This diploma thesis has been made within the project “RGN START – StručnA pRaksa za živoT“ (UP.03.1.1.04).

Date of defense: January 13, 2023, 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 KRATICA .....</b>	<b>IV</b>
<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. PRIRODNI PLIN .....</b>	<b>2</b>
<b>3. OBRADA PRIRODNOG PLINA .....</b>	<b>6</b>
3.1. Proces separacije kapljevine i plina .....	7
3.2. Proces dehidracije prirodnog plina .....	7
3.3. Izdvajanje visokomolekularnih ugljikovodika.....	9
3.4. Izdvajanje žive i merkaptana .....	10
3.5 Izdvajanje kiselih plinova .....	10
3.5.1 Izdvajanje kiselih plinova metodom adsorpcije .....	11
3.5.2 Izdvajanje kiselih plinova metodom apsorpcije .....	12
3.5.2.1 Postupak kemijske apsorpcije.....	14
<b>4. OBRADA I DISTRIBUCIJA KAPTAŽNOG PLINA NA MJERNO-OTPREMNOJ STANICI U HRVATSKOJ.....</b>	<b>16</b>
4.1 Kompresorska jedinica .....	18
4.2 Jedinica za snižavanje točke rosišta vode i ugljikovodika.....	23
4.3 Jedinica za izdvajanje H <sub>2</sub> S-a.....	28
<b>5. PREDNOSTI PRIMJENE HIBRIDNIH OTOPINA PRI IZDVAJANJU KISELIH PLINOVA APSORPCIJOM .....</b>	<b>33</b>
<b>6. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>42</b>
<b>7. LITERATURA .....</b>	<b>43</b>

## POPIS SLIKA

<b>Slika 2-1.</b> Zemlje s najvećim rezervama prirodnog plina na svijetu.....	3
<b>Slika 2-2.</b> Rezerve kiselog prirodnog plina.....	5
<b>Slika 3-1.</b> Proces dehidracije plina apsorpcijom glikolom.....	8
<b>Slika 3-2.</b> Proces dehidracije adsorpcijom.....	9
<b>Slika 3-3.</b> Metode izdvajanja kiselih plinova iz prirodnog plina.....	11
<b>Slika 3-4.</b> Proces kemijske apsorpcije aminima i regeneracija apsorbenta.....	15
<b>Slika 4-1.</b> Postrojenje za obradu i distribuciju kaptažnog plina na MOS .....	17
<b>Slika 4-2.</b> Kompresor .....	19
<b>Slika 4-3.</b> Zračni hladnjak kompresora.....	20
<b>Slika 4-4.</b> Prikaz vodova pojedinih stupnjeva komprimiranja s kompresora do hladnjaka .....	20
<b>Slika 4-5.</b> Frekvencijski pretvarač (lijevo); Sklop automatizacije i upravljanja postrojenjem (desno).....	21
<b>Slika 4-6.</b> PLC zaslon za upravljanje postrojenjem.....	22
<b>Slika 4-7.</b> Upravljački kontejner kompresora i ostatka postrojenja za izdvajanje kiselih plinova .....	22
<b>Slika 4-8.</b> Izmjenjivač topline plin/plin.....	23
<b>Slika 4-9.</b> Nisko temperaturni separator I.....	24
<b>Slika 4-10.</b> Hladnjak tj. izmjenjivač topline propan/plin (lijevo) i nisko temperaturni separator II (desno).....	25
<b>Slika 4-11.</b> MEG separator.....	26
<b>Slika 4-12.</b> Regeneracijska jedinica MEG-a.....	27

<b>Slika 4-13.</b> Pumpa MEG-a.....	27
<b>Slika 4-14.</b> Rashladna jedinica.....	28
<b>Slika 4-15.</b> Jedinica za izdvajanje H <sub>2</sub> S-a.....	29
<b>Slika 4-16.</b> Unutrašnjost adsorbera.....	30
<b>Slika 4-17.</b> Filter krutih čestica.....	31
<b>Slika 5-1.</b> Odnos koncentracije sulfolana i koncentracija H <sub>2</sub> S-a i CO <sub>2</sub> u ulaznom plinu...35	
<b>Slika 5-2.</b> Prikaz opterećenja rebojlera s različitim otapalima.....	38
<b>Slika 5-3.</b> Ovisnost količine CO <sub>2</sub> o tlaku apsorbera za različita otapala.....	39
<b>Slika 5-4.</b> Ovisnost koncentracije H <sub>2</sub> S-a o tlaku apsorbera za različita otapala .....	39
<b>Slika 5-5.</b> Prikaz potrebne energije za regeneraciju otapala u odnosu na protok .....	40
<b>Slika 5-6.</b> Prikaz opterećenja rebojlera u odnosu na protok .....	41

## **POPIS TABLICA**

<b>Tablica 2-1.</b> Standardna kvaliteta plina za Hrvatsku .....	3
<b>Tablica 4-1.</b> Sastav plina koji ulazi u obradu na mjerno otpremnu stanicu.....	16
<b>Tablica 5-1.</b> Sastav i svojstva ulaznog plina .....	36
<b>Tablica 5-2.</b> Energija potrebna za rad pojedinih dijelova postrojenja .....	37



## **POPIS KRATICA**

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

TEG - trietilen glikol

MEG - monoetilenglikol

DEG - dietilen glikol

TREG - tetraetilen glikol

MEA – monoetanolamin

DEA – dietanolamin

DIPA – diisopropanolamin

TEA – trietanolamin

MDEA – metildietanolamin

DEPG - dimetil eter polietilen glikol

NMP - n-metil-2-pirolidon

DGA-diglikoamin

CPS Molve – Centralna plinska stanica Molve

AEEA - aminoetiletanolamin

MOS– Mjerno otpremna stanica

RTK- Rezervoar tehnološke kanalizacije

## 1. UVOD

Izazovna vremena sveopćeg poskupljenja i inflacije, s kojima se svijet trenutno suočava izazvana su prvenstveno nesigurnošću i neizvjesnošću energetskog sektora. Energija je uvijek u prvom planu kada mogućnost njezine dobave i opskrbe postanu upitne. Većina svjetske populacije, izvore energije poput nafte, prirodnog plina i sigurnost opskrbe energijom, uzima „zdravo za gotovo“ i ne razmišlja o tome do osjetnog povećanja cijena. Porast cijene prirodnog plina s ustaljenih 15-ak eura po MWh krajem 2020. godine na današnju cijenu uglavnom preko 130 eura/MWh promijenio je opći pogled na energetski sektor (Central European Gas Hub, 2022).

Visoke cijene energenata direktan su udar na svjetsku populaciju sa stanovišta opće populacije dok proizvođačima energenata odnosno energije ovakav tijek događaja pruža priliku za veliki profit, a time na sreću i za ulaganja i istraživanja novih oblika energije.

S povećanjem potreba za energijom raste i potražnja za prirodnim plinom. Procjenjuje se da 40 % dokazanih rezervi plina sadrži komponente kiselog plina, što je oko  $75 \times 10^{12} \text{ m}^3$  kiselog prirodnog plina (British petroleum, 2021). Ta je količina prirodnog plina, prema današnjoj potrošnji, jednaka globalnoj potrošnji prirodnog plina za 20-ak godina. Iako se radi samo o procjeni, ove brojke pokazuju da postoji velika količina prirodnog plina u čijem se sastavu nalazi određeni udio kiselog plina ili plinova, a budući se trenutno dostupnim tehnologijama obrade taj plin može zadovoljavajuće obraditi, rezerve „kiselog“ prirodnog plina dostupne su potrošačima. Tehnologija odvajanja i složenost postrojenja za uklanjanje kiselog plina je uglavnom skupa te može iznositi i više od 50% ukupnih CAPEX troškova koji su uključeni u razvoj novog polja (Shell annual report , 2015).

Procesi obrade prirodnog plina kontinuirano se unapređuju kako bi se zadovoljili sve stroži zakonski kriteriji o sastavu izlaznog plina uz smanjenje emisija štetnih plinova kao nusprodukata obrade. Metode koje se koriste za obradu kiselog prirodnog plina su kemijska i fizička apsorpcija, adsorpcija, membranska separacija i kriogena destilacija. U praksi se najčešće primjenjuje kemijska apsorpcija, iako novija postrojenja uključuju više metoda upravo zbog zadovoljenja sve strožijih zahtjeva u smislu postizanja odgovarajuće kvalitete izlaznog plina kao i smanjenja emisija nusprodukata.

## 2. PRIRODNI PLIN

Prirodni ili zemni plin je smjesa nižih alifatskih ugljikovodika. U smjesi je najčešće najveći udio metana dok u manjem udjelu mogu biti prisutni etan, propan i viši ugljikovodici, ali i ugljikov dioksid, sumporovodik, dušik, helij, živa i dr. Prirodni plin se u geološkim formacijama može nalaziti u plinovitom stanju, otopljen u sirovoj nafti ili u kontaktu s naftom. Prema tome razlikuju se slobodni, otopljeni i vezani plin.

Prirodni plin ima široku primjenu u kućanstvu, gospodarstvu, petrokemijskoj i drugoj industriji. Gotovo je nezamjenjiv energent u velikom broju postrojenja. Smatra se „čišćim“ izvorom energije od nafte te se u skladu s politikama Europske unije opisuje kao glavni energent u energetskej tranziciji (engl. *Clean Energy Package*) s ciljem smanjenja emisija CO<sub>2</sub> iz sagorijevanja fosilnih goriva. Prirodni plin predstavlja čišći izvor energije u odnosu na ostala fosilna goriva jer njegovim sagorijevanjem dolazi do nastanka manjih količina stakleničkih plinova.

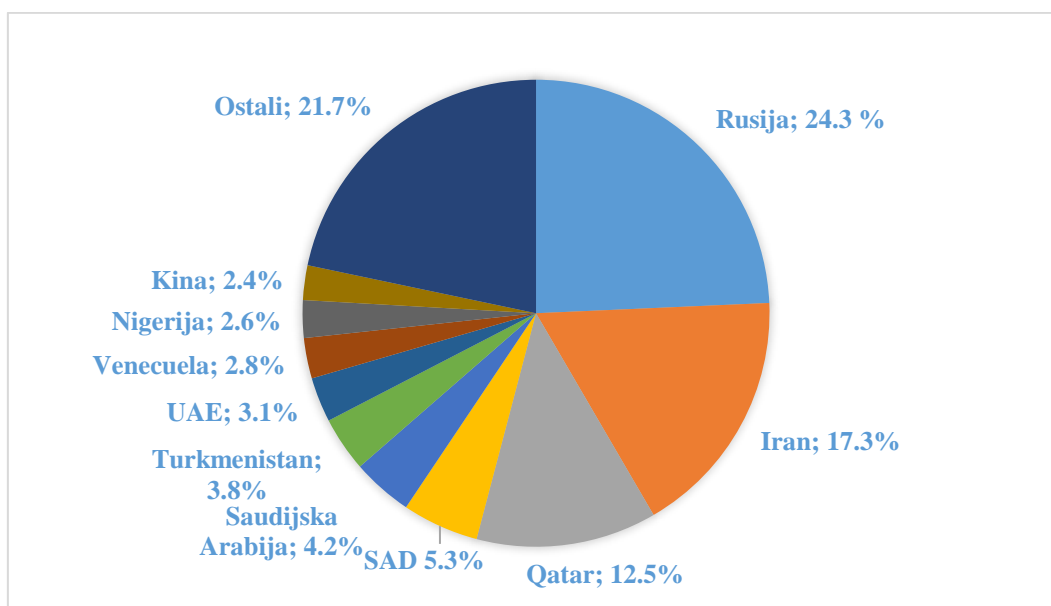
Sastav prirodnog plina ovisi o ležišnim uvjetima i okolnostima nastajanja. Kvaliteta plina se povećava s udjelom metana, a smanjuje s povećanjem udjela kiselih plinova (ugljikov dioksid i sumporovodik). S povećanjem udjela ugljikovodika težih od metana (etan, propan, butan) dolazi do povećanja ogrjevne vrijednosti plina pa se takav plin ne može, a i ne isplati prodavati po postojećim tržišnim cijenama. Sadržaj kiselih plinova u prirodnom plinu uvelike usložnjava odnosno poskupljuje proizvodnju i obradu takvog plina. Cijena prirodnog plina na tržištu se temelji na propisanoj kvaliteti plina koji izlazi iz postrojenja za obradu i ulazi u transportni sustav. Plin koji se isporučuje u hrvatski plinski distribucijski sustav mora zadovoljavati standardnu kvalitetu plina propisanu *Zakonom o tržištu plina* (Narodne novine [N.N.] br. 18/18 i 23/20) i *Općim uvjetima opskrbe plinom* (N.N. br. 50/18, 88/19, 39/20 i 100/21). U Tablici 2-1. prikazana je propisana standardna kvaliteta plina za prirodni plin u Republici Hrvatskoj.

**Tablica 2-1.** Standardna kvaliteta plina za Hrvatsku (HERA, 2021.)

<b>PRIRODNI PLIN</b>		
(Sve vrijednosti u tablici se odnose na obujam plina od 1m <sup>3</sup> pri apsolutnom tlaku plina 101325 Pa (1,01325 bar) i temperaturi plina 288,15 K (15 °C))		
Kemijski sastav, mol %		
Ugljikov dioksid (CO <sub>2</sub> )	Maksimalno	2,5
Kisik (O <sub>2</sub> )	Maksimalno	0,001
Sadržaj Sumpora, mg/m <sup>3</sup>		
Sumpor ukupni (S)	Maksimalno	30
Sumporovodik i karbonil sulfid ukupno (H <sub>2</sub> S+COS)	Maksimalno	5
Merkaptani	Maksimalno	6
Gornja ogrjevna vrijednost H <sub>g</sub> , kWh/m <sup>3</sup>		
	Minimalno	10,40
	Maksimalno	12,09
Donja ogrjevna vrijednost H <sub>d</sub> , kWh/m <sup>3</sup>		
	Minimalno	9,37
	Maksimalno	10,89
Gornji Wobbe – Indeks W <sub>g</sub> , kWh/m <sup>3</sup>		
	Minimalno	12,90
	Maksimalno	15,00
Donji Wobbe – Indeks W <sub>d</sub> , kWh/m <sup>3</sup>		
	Minimalno	11,62
	Maksimalno	13,51
Relativna gustoća, d		
	Minimalno	0,555
	Maksimalno	0,70
Točka rosišta, °C pri tlaku od 70 bar		
Vode		-8
Ugljikovodika		-2
Metanski broj		
	Minimalno	75

Ugljikovodici se proizvode iz konvencionalnih i nekonvencionalnih ležišta. Konvencionalna ležišta podrazumijevaju ona ležišta s ugljikovodicima u poroznim i propusnim stijenama. Ugljikovodike iz takvih ležišta je isplativo eksploatirati pri nižim tržišnim cijenama, jer se pri eksploataciji primjenjuju konvencionalne tehnologije istraživanja i proizvodnje. U slučaju nekonvencionalnih ležišta ugljikovodici su „zarobljeni“ u slabo propusnim stijenama (npr. šejlovi, škriljavci) te se u takvim stijenama istraživanje i proizvodnja moraju provoditi modernim i skupim metodama. Sukladno tome, ulaganje u eksploataciju takvih ležišta je znatno veće u odnosu na konvencionalna ležišta te se provodi pri visokim cijenama nafte i prirodnog plina na tržištu kako bi proizvodnja iz njih bila ekonomski opravdana.

Najveće rezerve konvencionalnog prirodnog plina nalaze se u Rusiji, Iranu i Qataru. Sjedinjene Američke Države posjeduju velike količine nekonvencionalnog prirodnog plina čiju je eksploataciju omogućio upravo nagli razvoj tehnologije u posljednjih desetak godina (izrada i frakturiranje vodoravnih bušotina). Uz to, poticaj takvoj proizvodnji daju i trenutno povijesno visoke cijene prirodnog plina na tržištu. Na Slici 2-1. prikazani su udjeli rezervi prirodnog plina u pojedinim zemljama u ukupnim svjetskim rezervama.



**Slika 2-1.** Udio postojećih rezervi prirodnog plina u pojedinim zemljama u ukupnim svjetskim rezervama (Worldometer info, 2022)

Sastav prirodnog plina koji ulazi u proces obrade i zahtijevana kvaliteta izlaznog plina diktiraju proces obrade prirodnog plina. Ležišta s povećanim udjelom kiselih plinova čine 40 % svjetskih rezervi plina (Parekh, 2020). Raspored rezervi ležišta s povećanim udjelom kiselog plina u svijetu prikazan je na Slici 2-2.



**Slika 2-2.** Rezerve kiselog prirodnog plina u svijetu (Parekh, 2020)

### 3. OBRADA PRIRODNOG PLINA

Sastav prirodnog plina ovisi o mnogo čimbenika. Proizvedeni prirodni plin može biti skoro čisti metan, bez primjesa, ali može često biti onečišćen raznim primjesama. U primjese spadaju ugljikovodici veće molekularne mase od metana, merkaptani, kiseli plinovi ( $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$ ), živa, dušik i kisik. Sumporovodik ( $\text{H}_2\text{S}$ ) i ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ) se nazivaju kiselim plinovima jer u vodi ili vodenoj otopini disociraju i tvore slabe kiseline.

U slučaju kada plin sadrži neznatne količine nečistoća, takav plin može biti obrađen u blizini bušotine (jednostavna obrada; uglavnom potrebna samo separacija i dehidracija) te otpremljen direktno u transportni sustav. Kada plin sadrži veću količinu primjesa među kojima može biti i povećani udio kiselih plinova, takav plin se transportira do jedinice za obradu prirodnog plina, odnosno centralne plinske stanice.

Kiseli plinovi predstavljaju problem jer uzrokuju povećano trošenje materijala s kojim su u kontaktu, na način da uzrokuju i pospješuju koroziju metala. Odabir metode izdvajanja kiselih plinova ovisi o primjesama koje se trebaju izdvojiti, te njihovim koncentracijama na ulazu i izlazu iz sustava, tlaku, temperaturi i dobavi plina, parcijalnom tlaku  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{CO}_2$ , prisustvu težih ugljikovodika, važećim zakonskim propisima o zaštiti okoliša i naravno o ekonomičnosti (Kingma, 2015).

Osim što kvaliteta plina mora zadovoljavati tržišne specifikacije s aspekta zahtjeva transportnog sustava, plin mora imati odgovarajuću ogrjevnu moć kako bi se osigurao optimalan rad plinskih trošila sa što manjim emisijama  $\text{NO}_x$ , CO,  $\text{CO}_2$  (Mokhatab et al., 2019).

Mala razlika u traženoj specifikaciji plina, može imati dalekosežan utjecaj na izbor odgovarajućeg procesa obrade, što za posljedicu ima utjecaj na cijenu i složenost postrojenja za obradu.

U procesu obrade prirodnog plina, sumporovodik se izdvaja iz kiselog plina i pretvara u elementarni sumpor te se kao takav uklanja iz sustava. Kod primjene nekih procesa pretvorbe sumporovodika dobiveni sumpor može biti sirovina pogodna za plasman na tržište kao sirovina za proizvodnju sumporne kiseline ili kao elementarni sumpor. Pritom je proizvodnja sumporne kiseline najprihvatljivija opcija jer je tražena sirovina na tržištu, a relativno se jednostavno skladišti (Özcubukcu et al., 2020).

### 3.1. Proces separacije kapljevine i plina

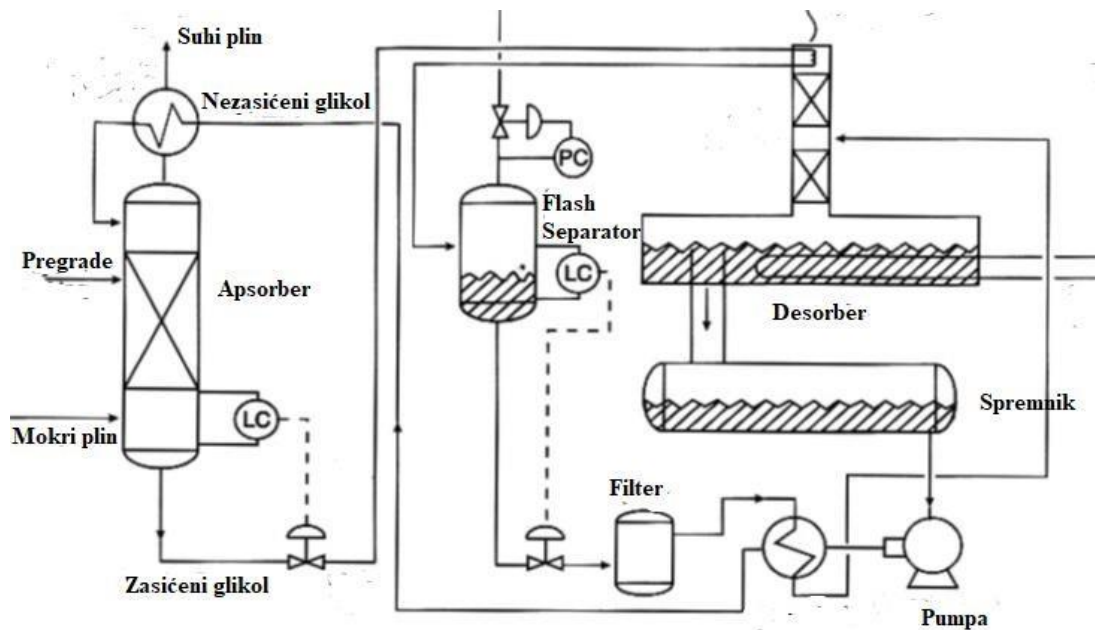
Prvi korak u obradi prirodnog plina onečišćenog primjesama je separacija kapljevine od plina. Kapljevina u protoku plina stvara otpor kretanju i može uzrokovati čepljenje cjevovoda zbog čega ju je potrebno izdvojiti odmah na ulazu plina u proces obrade. Odabir metode odvajanja plina i kapljevine zahtijeva poznavanje uvjeta u kojima se smjesa nalazi te karakteristika svake pojedine komponente koja se nalazi u plinu. Proces odvajanja tekuće i plinovite faze odvija se u posudama pod tlakom tzv. separatorima. Tip, oblik i veličina separatora ovise o količinama i vrstama fluida koje treba odvojiti.

### 3.2. Proces dehidracije prirodnog plina

Sljedeći korak u obradi plina je dehidracija. Dehidracija je postupak u kojem se iz prirodnog plina izdvaja voda odnosno vodena para koja u procesu obrade ili pri transportu može kondenzirati i dovesti do stvaranja hidrata (krutina u obliku leda) ako temperatura postane pogodna za to. Voda u plinu ima više štetnih učinaka, a neki od njih su: korozija cjevovoda i opreme, erodiranje plinovoda, povećanje volumena plina te smanjenje ogrjevne moći. Proces dehidracije moguće je izvesti metodom apsorpcije, adsorpcije i metodom nisko temperaturne separacije.

Metoda apsorpcije podrazumijeva izdvajanje vode korištenjem otapala, što uključuje kemijsku reakciju između vode i otapala. Najčešće korišteno otapalo je trietilen glikol (TEG). Ostali glikoli koji se koriste su etilenglikol (EG), monoetilenglikol (MEG), dietilenglikol (DEG), tetraetilenglikol (TREG) i propilenglikol (Mokhatab et al., 2019). Proces dehidracije plina apsorpcijom je prikazan na Slici 3-1.



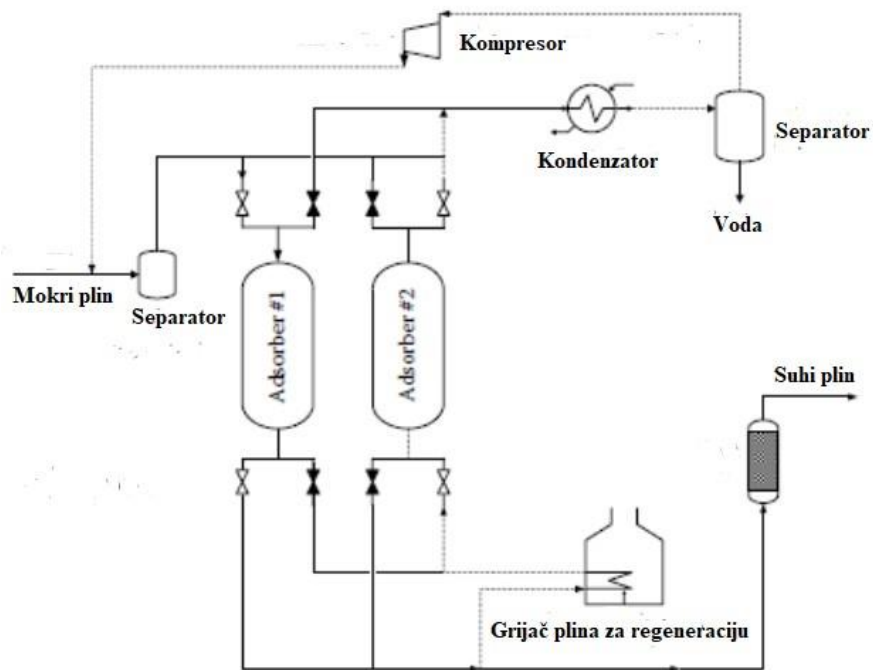


**Slika 3-1.** Proces dehidracije plina apsorpcijom primjenom glikola (Mokhatab et al., 2019)

Dehidraciju plina metodom adsorpcije karakterizira vezanje vode na krutu tvar. Krute tvari koje se u procesu adsorpcije mogu koristiti su (Mokhatab et al., 2019):

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

Proces dehidracije adsorpcijom je prikazan na Slici 3-2. Plin ulazi u adsorber gdje dolazi u kontakt sa sredstvom koje upija vlagu iz plina. Vлага se veže na adsorbent, a suhi plin izlazi na vrhu adsorbera. Svaki sustav je opremljen s dva ili više adsorbera jer adsorbent nakon zasićenja treba podvrgnuti procesu regeneracije. Regeneracija se obavlja zagrijanim plinom koji isušuje adsorbent.



**Slika 3-2.** Proces dehidracije adsorpcijom (Mokhatab et al., 2019)

### 3.3. Izdvajanje visokomolekularnih ugljikovodika

Izdvajanje visokomolekularnih komponenti iz struje plina podrazumijeva izdvajanje srednje teških ( $C_{2+}$ ) i teških ( $C_{5+}$ ) komponenti iz plina. Izbor procesa ovisi o sastavu i volumenu plina, uzlaznom i izlaznom tlaku plina, zadanom volumenu iscrpka pojedine komponente te tehno-ekonomskim pokazateljima. Metode izdvajanja visokomolekularnih ugljikovodika iz plina su (Mokhatab et al., 2019):

- odvajanje na principu odvođenja energije (kontrola tlaka, smanjenje temperature),
- apsorpcija,
- adsorpcija,
- primjena membrana.

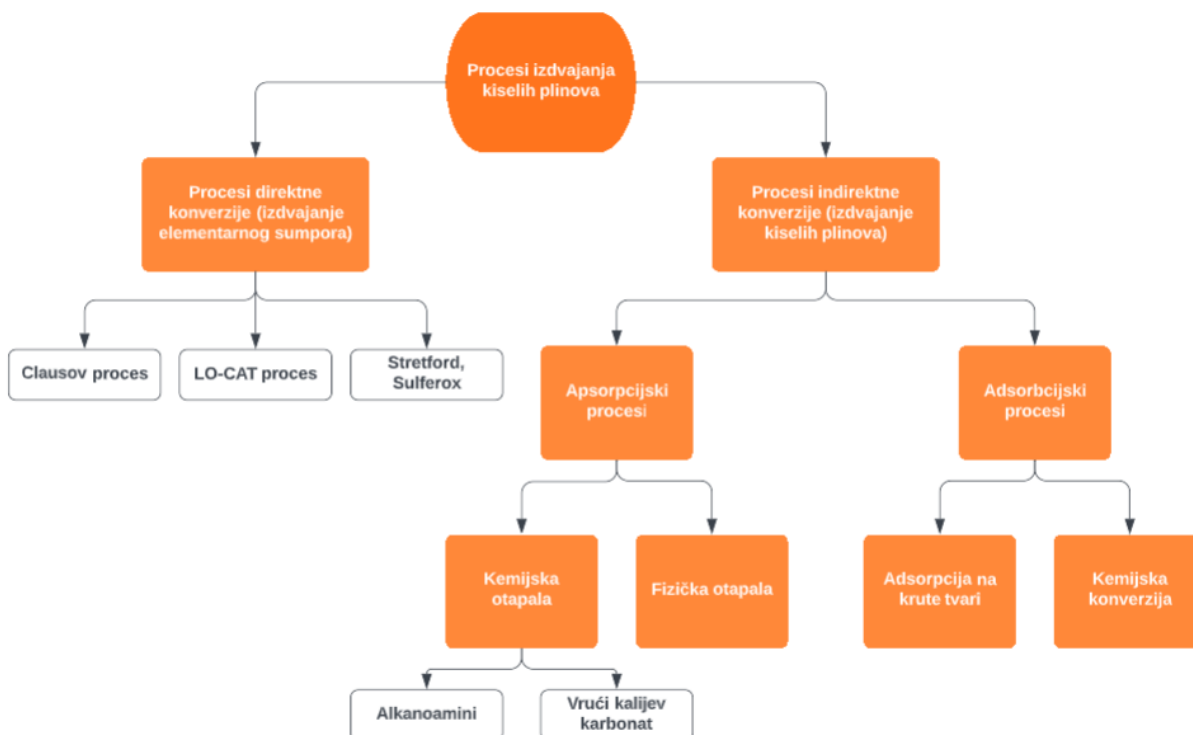
### 3.4. Izdvajanje žive i merkaptana

Živa u sastavu prirodnog plina dodatno usložnjava proces njegove obrade. Treba je ukloniti iz proizvedenog plina iz razloga jer je opasna po ljudsko zdravlje, uzrokuje probleme u radu postrojenja, može uzrokovati oštećenje aluminijskih izmjenjivača topline itd. Najpoznatija i najkorištenija metoda izdvajanja žive je reakcija žive s elementarnim sumporom vezanim na aktivni ugljen pri čemu nastaje živin sulfid. Glavni nedostatak ovog procesa je nemogućnost regeneracije adsorbenta te potreba za njegovim zbrinjavanjem nakon međudjelovanja sa živom.

Merkaptani su različiti sumporni spojevi koji se javljaju u kiselim plinovima. Merkaptane je potrebno izdvojiti iz plina kako bi se ispunili traženi zahtjevi za kvalitetom plina. Izdvajanje merkaptana iziskuje kombinacije različitih metoda izdvajanja. Uklanjanje merkaptana iz plina se ostvaruje primjenom amina, fizičkih otapala te njihovom kombinacijom. Mogu se primjenjivati i posebno dizajnirana molekularna sita.

### 3.5. Izdvajanje kiselih plinova

Izdvajanje kiselih plinova iz prirodnog plina moguće je procesom direktne i indirektno konverzije. Rezultat procesa direktne konverzije je elementarni sumpor, dok se procesom indirektno konverzije iz prirodnog plina izdvajaju kiseli plinovi. Neki od procesa direktne konverzije su: Clausov proces (najčešći), LO-CAT proces i Sretford proces. Proces indirektno konverzije izdvajanja kiselih plinova može biti apsorpcijski i adsorpcijski. Adsorpcijski procesi se dijele na adsorpciju na krute tvari (molekularna sita) i na kemijsku konverziju (metalni oksid). Apsorpcijski procesi mogu biti procesi kemijske apsorpcije gdje kiseli plin kemijski reagira s vodenom otopinom amina ili kalijevog karbonata ili procesi fizičke apsorpcije gdje se kiseli plin otapa u otapalu. Neki od komercijalnih procesa fizičke apsorpcije su Selexol, Purisol, fluorosolventni procesi, itd. Metode izdvajanja kiselih plinova iz prirodnog plina prikazane su na Slici 3-3.



**Slika 3-3.** Metode izdvajanja kiselih plinova iz prirodnog plina (Mokhatab et al., 2019)

Primarni cilj jedinice za izdvajanje kiselih plinova je postizanje zadovoljavajućeg sastava pročišćenog plina, a sekundarni cilj je izbor odgovarajućeg amina kako bi se optimizirala količina i veličina opreme i smanjili operativni troškovi postrojenja.

### 3.5.1. Izdvajanje kiselih plinova metodom adsorpcije

Izdvajanje kiselih plinova metodom adsorpcije odvija se na način da se kiseli plinovi fizički vežu na krutu tvar ili se kemijski pretvaraju u drugi spoj. Budući da se kod kemijske adsorpcije ostvaruje jača veza između kiselog plina i adsorbensa, adsorbens nije moguće regenerirati. Proces se odvija u zatvorenim posudama. Obično su na postrojenju dvije ili više. Sve posude su ispunjene istom aktivnom tvari. Bitno je napomenuti da se proces odvija samo kroz jednu posudu sve do potpunog zasićenja adsorbensa kiselim plinom, odnosno gubitka sposobnosti adsorpcije. Nakon što se izgubi sposobnost adsorpcije, potrebno je regeneracijom ili zamjenom tvari u posudi vratiti početne tražene uvjete kako bi se proces mogao ponovno odvijati. Najbitnija prednost izdvajanja kiselih plinova adsorpcijom u odnosu na apsorpciju je manja potrošnja energije kod regeneracije.

Kod izdvajanja na principu kemijske konverzije, reakcija se temelji na reakciji metalnog oksida i  $H_2S$  što uzrokuje nastanak sulfidnih spojeva. Ova metoda se koristi za izdvajanje manjih količina sumporovodika iz procesa, te je sukladno tome proces pogodan za manje količine plina s malim sadržajem kiselih plinova. Uglavnom se kao metalni oksidi koriste cinkov i željezov oksid. Pri izdvajanju  $H_2S$  korištenjem željezovog oksida, oksid ima veliku selektivnost prema  $H_2S$  što znači da ga je moguće izdvajati pri različitim ulaznim koncentracijama. Proces se koristi kod malih do srednjih koncentracija  $H_2S$ -a u ulaznom plinu (do 300 ppm) te pri niskim i srednjim tlakovima (5 – 35 bar) (Mokhatab et al., 2019). Osim željezovog, koristi se i cinkov oksid pri čemu je moguće ostvariti čistoću izlaznog plina i do 1 ppm  $H_2S$ , ali problem predstavlja temperatura regeneracije koja iznosi preko 290 °C, što iziskuje veliku količinu energije (Mokhatab et al., 2019).

### *3.5.2 Izdvajanje kiselih plinova metodom apsorpcije*

Metoda apsorpcije se odnosi na proces prijenosa plinovite faze kiselog plina iz prirodnog plina u apsorvent u kojem je topljiva (fizička apsorpcija) ili s kojim kemijski reagira (kemijska apsorpcija). Prednost kemijske apsorpcije je učinkovito uklanjanje velikih koncentracija kiselih plinova pri velikim dobavama plina uz mali utrošak reagensa te samim time relativno mali trošak po kilogramu izdvojenog plina u odnosu na ostale postupke (Kucka et al., 2003).

Najčešće korišteni apsorbenti su vodene otopine amina i anorganskih soli.

Apsorpcija vodenim otopinama amina se primjenjuje kod malih parcijalnih tlakova kiselih plinova, kada su u plinu prisutni visokomolekularni ugljikovodici te za selektivno izdvajanje sumporovodika u prisustvu  $CO_2$ . Amini se dijele na primarne, sekundarne i tercijarne. Primarni su; monoetanolamin (MEA) i diglikolamin (DGA), sekundarni; dietanolamin (DEA) i diisopropanolamin (DIPA), a terijcirani; trietanolamin (TEA) i metildietanolamin (MDEA) (Özcubukcu et al., 2020).

Monoetanolamin (MEA) je amin koji u primjeni već 50-ak godina. Koristi se u otopinama s vodom u koncentracijama od 10 do 20%. Zbog korozivnog djelovanja, kapacitet apsorpcije mu je ograničen na 0,35 mola kiselog plina po molu amina. MEA sama po sebi nije jako korozivna, ali su produkti njenog međudjelovanja s kiselim plinom izrazito

korozivni. Apsorpcija  $H_2S$  i  $CO_2$  uzrokuje smanjenje pH vrijednosti otopine pa u slučaju velikog udjela kiselih plinova u ulaznom plinu, nastaje kisela otopina. Nedostatak monoetanolamina je i velika količina energije potrebna za regeneraciju otopine, pa se danas najčešće koristi u procesima izdvajanja ugljikovog dioksida iz otpadnog plina za potrebe projekata povećanja iscrpka nafte ili njegovog trajnog zbrinjavanja.

Dietanolamin (DEA) je sekundarni amin čija je koncentracija u vodenoj otopini od 25 do 35% težinskog udjela. Produkti razgradnje DEA-e nastali kod međudjelovanja s kiselim plinovima su bitno manje korozivni od onih koji nastaju kod reakcije s MEA-om.

Diglikoamin (DGA) je amin čija je koncentracija u vodenoj otopini od 50 do 70% težinskog udjela. DGA prvenstveno reagira s  $CO_2$ , a tek zatim s  $H_2S$ -om. Njegova prednost u odnosu na ostale amine su što veća koncentracija DGA u otopini omogućava sporiju cirkulaciju kroz sustav i tako smanjuje temperaturu smrzavanja otopine. Nedostatak DGA je velika količina topline potrebna za reakciju s  $CO_2$  i  $H_2S$ -om.

Amin koji se u posljednje vrijeme sve više primjenjuje za izdvajanje kiselih plinova je metildietanolamin (MDEA). Prednost ovog amina je u manjoj energiji potrebnoj za regeneraciju u odnosu na prethodne, uz minimalne gubitke u sustavu. Nedostatak mu je što kod tlaka pogodnog za izdvajanje  $H_2S$ -a,  $CO_2$  prolazi kroz sustav uz minimalno izdvajanje (Mehta et al., 2010).

Kako bi se povećala brzina reakcije između MDEA i kiselih komponenti plina, u vodenu otopinu amina se dodaju različiti aktivatori, kao što su piperazin (PZ), monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA) i aminoetiletanolamin (AEEA). Njihovim dodavanjem, utječe se na povećanje kinetičke brzine reakcije što poboljšava sposobnost apsorpcije  $H_2S$ -a u prisustvu  $CO_2$  (Farooqi et al., 2022).

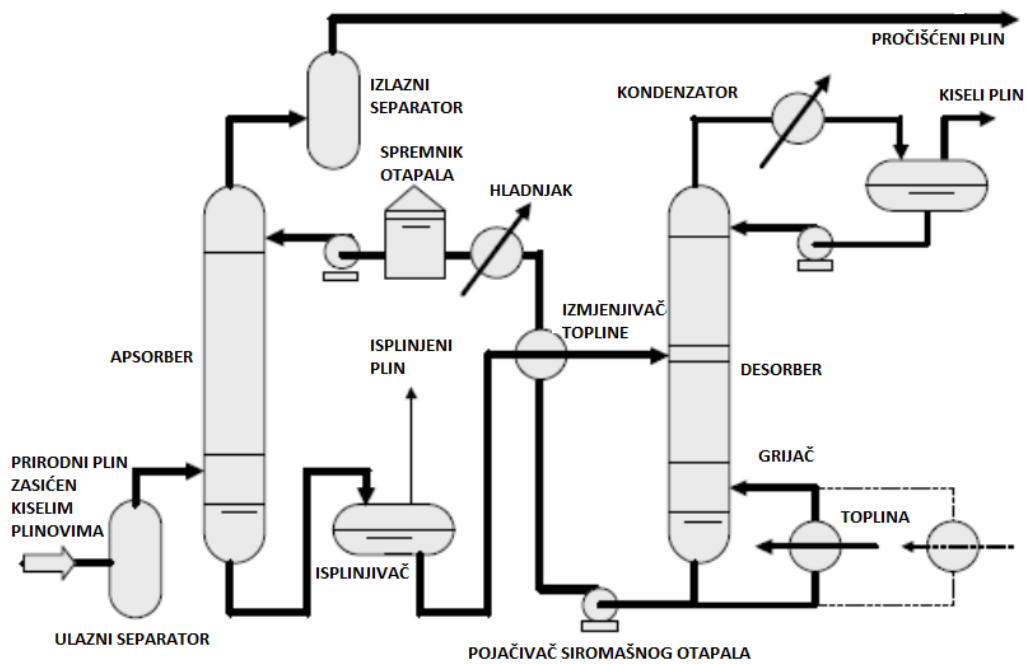
Karakteristika vodene otopine MDEA je puno manja sklonost apsorpiranja metana iz toka plina. Rezultat toga je smanjenje količine metana u izdvojenom kiselom plinu, odnosno manje emisije  $CO_2$  ako se taj plin spaljuje.

Kapacitet vezanja CO<sub>2</sub> u vodenoj otopini primarnih amina, kao što su monoetanolamin (MEA) i dietanolamin (DEA), je 0,5 mola po molu amina. Tercijarni amin, MDEA, može postići kapacitet ravnotežnog opterećenja od 1 mol CO<sub>2</sub> po 1 molu amina (Cadour et al., 2014).

Kemijske reakcije između kiselih komponenata u plinu i otopine mogu biti reverzibilne i nereverzibilne. Razlika je u tome što se kod reverzibilne reakcije, apsorbent može u desorberu odvojiti od kiselih plinova te se pročišćen vratiti u sustav dok je kod nereverzibilne reakcije potrebno stalno dodavanje novih količina apsorbenta.

#### *3.5.2.1 Postupak kemijske apsorpcije*

Prirodni plin zasićen kiselim plinovima prolazi kroz ulazni separator i ulazi u apsorber pri njegovu dnu. U apsorberu dolazi do kontakta apsorbenta, koji struji odozgo prema dolje, i plina koji struji prema gore. Otopina amina nakon kontakta i reakcije s plinom u apsorberu postaje zasićena kiselim komponentama te slijedi njena regeneracija. Stoga iz apsorbera otopina amina zasićena kiselim plinovima ulazi u isplinjivač gdje dolazi do isplinjavanja lakših ugljikovodika. Nakon toga zasićena otopina amina prolazi kroz izmjenjivač topline u kojem se zagrijava koristeći toplinu nezasićene otopine koja izlazi iz desorbera i protječe prema apsorberu. Otopina amina zasićena kiselim plinom zatim ulazi u desorber, u kojemu se zagrijava uz pomoć grijača, kako bi se iz nje izdvojili H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub>. Kiseli plinovi izlaze na vrhu desorbera i odlaze u dio postrojenja za izdvajanje elementarnog sumpora, dok se nezasićena, zagrijana otopina s dna desorbera odvodi u izmjenjivač topline u kojem se hladi na temperaturu desetak °C nižu od temperature ulaznog plina i odvodi na vrh apsorbera. Proces kemijske apsorpcije prikazan je na Slici 3-4.



Slika 3-4. Proces kemijske apsorpcije aminima (Mokhatab et al., 2019)



#### 4. OBRADA I DISTRIBUCIJA KAPTAŽNOG PLINA NA MJERNO-OTPREMNOJ STANICI U HRVATSKOJ

Mjerno-otpremna stanica je centralni tehnološki objekt na kojem se obavlja prihvata pridobivenih količina kapljevine (nafta i slojna voda) i plina s eksploatacijskih polja ugljikovodika. Mjerno otpremna stanica ima funkciju prihvata, separacije, dehidracije nafte, pripreme za transport i otpreme proizvedenih fluida (nafta, plin, i slana (slojna) voda). Sastav kaptažnog plina proizvedenog na spomenutim eksploatacijskim poljima koji ulazi na obradu na mjerno-otpremnoj stanici prikazan je u Tablici 4-1. Taj plin ne zadovoljava propisane kriterije ulaska u transportni sustav jer ukupna količina H<sub>2</sub>S(+COS) u plinu prelazi dopuštenu granicu koja iznosi 5 mg/m<sup>3</sup> sukladno Standardnoj kvaliteti plina za Hrvatsku prikazanoj u Tablici 2-1.

**Tablica 4-1.** Sastav plina koji ulazi u obradu na mjerno-otpremnu stanicu (RGN, 2018)

Sastav	Molarni udio (%)
N <sub>2</sub>	0,41
CO <sub>2</sub>	0,37
C <sub>1</sub>	87,82
C <sub>2</sub>	3,81
C <sub>3</sub>	3,91
i-C <sub>4</sub>	0,92
n-C <sub>4</sub>	1,56
i-C <sub>5</sub>	0,44
n-C <sub>5</sub>	0,24
C <sub>6</sub>	0,22
C <sub>7</sub>	0,17
C <sub>8</sub>	0,08
C <sub>9</sub>	0,04
C <sub>10</sub>	0,007
C <sub>11</sub>	0,002
C <sub>12</sub>	0,001
Sastav	Koncentracija (mg/m <sup>3</sup> )
H <sub>2</sub> S	16,72 (12 ppm)
Merkaptani	2,13

Kako bi se postigla zadovoljavajuća kvaliteta plina, na MOS je izgrađeno postrojenje za obradu plina, tj. za izdvajanje težih ugljikovodika i sumporovodika iz kaptažnog plina, te za smanjenje točke rosišta ugljikovodika i vode. Veličina postrojenja ovisi o protoku plina kroz sustav, dok složenost postrojenja ovisi o sastavu ulaznog plina kojeg treba obraditi.

Sukladno odabranoj tehnologiji obrade plina, postrojenje za obradu plina, prikazano na Slici 4-1., se sastoji od:

- Kompresorske jedinice koja podiže tlak s oko 2,7 bar<sub>g</sub> na 50 bar<sub>g</sub> što je razina potrebna za obradu plina;
- Jedinice za snižavanje točke rosišta ugljikovodika i vode, tj. nisko temperaturne separacije za izdvajanje viših ugljikovodika, vodene pare i vode iz struje plina, pothlađivanjem ispod temperature kondenzacije komponenti plina koje moraju biti izdvojene;
- Jedinice za izdvajanje H<sub>2</sub>S-a na izlazu iz postrojenja;
- Kontejnera za smještaj upravljačkih panela;
- Razvodnog ormara instrumentacije i elektro ormara.



**Slika 4-1.** Postrojenje za obradu kaptažnog plina na MOS

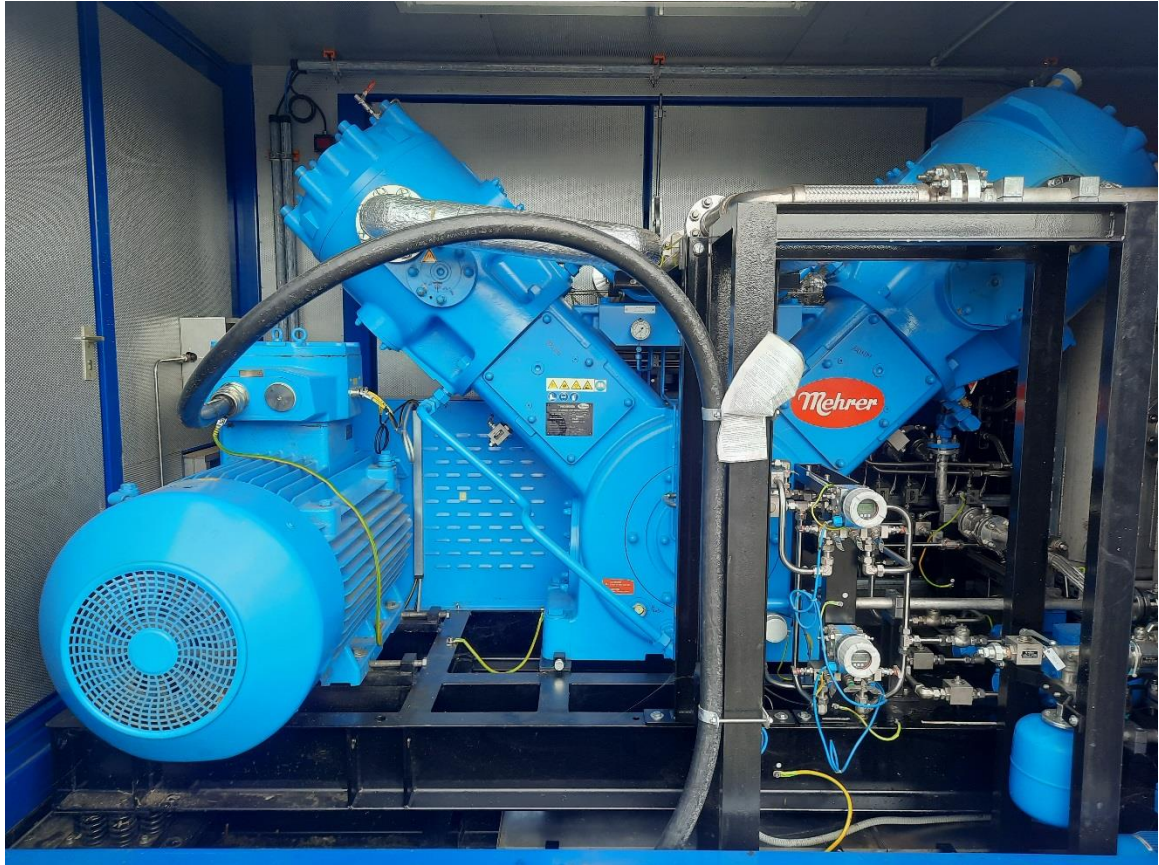
Kako bi se izbjeglo stvaranje hidrata i leda, predviđeno je konstantno injektiranje inhibitora u struju toplog plina, prije pothlađivanja. Kao inhibitor za izbjegavanje stvaranja hidrata odabran je monoetilenglikol (MEG).

Obrađeni plin, na izlazu iz postrojenja ulazi u transportni sustav distributera plina te distributer određuje daljnji tijek toka pročišćenog plina. Sva eventualno izdvojena kapljiva faza iz struje plina se izdvaja i vraća nazad na daljnju obradu. Vodom zasićeni MEG se izdvaja iz struje kondenzata i regenerira u MEG regeneraciji, kako bi se mogao ponovno koristiti kao inhibitor. Sav plin koji isplini u procesu regeneracije preusmjeren je na kolektor interne potrošnje na MOS ili na rasteretni vod prema baklji.

U nastavku će biti opisani osnovni dijelovi sustava za pročišćavanje kaptažnog plina na mjerno-otpremnoj stanici.

#### 4.1 Kompresorska jedinica

Stlačivanje plina na tlak potreban za obradu i transport obavlja se kompresorskom jedinicom s klipnim kompresorima (Slika 4-2.). Kompresori su pogonjeni elektromotorima. Plin se komprimira s tlaka od 3 do 5 bara na 49 bara. Podizanje tlaka odvija se pomoću dva kompresora odnosno u dva stupnja. Ulazni tlak plina u kompresor je postavljen na najviše 3 bar-a te ako tlak nije unutar granica, kompresor se automatski zaustavlja, te to uzrokuje zastoje u procesu. Kompresor je smješten u kontejner kako bi se izbjegao utjecaj atmosferilija i postigli idealni uvjeti rada koji su korišteni prilikom projektiranja. Kako količine koje se obrađuju nisu velike, ali nisu zanemarive, kapacitet kompresora je manji od onog na ostalim postrojenjima za obradu kiselih plinova. Takva izvedba je veoma praktična jer se sve nalazi na jednom mjestu, međutim skučenost prostora i maksimalna iskoristivost prostora pri projektiranju, uzrokuje smanjenju preglednost i otežan pristup prilikom popravaka odnosno redovnih servisa. Kompresor je opremljen raznim mjernim i nadzornim sensorima i instrumentima što omogućuje daljinsko upravljanje njime. Dnevni kapacitet kompresorske jedinice ovakvog tipa iznosi 20 000 m<sup>3</sup>.



**Slika 4-2.** Kompresorska jedinica na mjerno-otpremnoj stanici

Komprimiranjem plina dolazi do povećanja njegove temperature stoga se nakon svakog stupnja komprimiranja plin hladi prolaskom kroz zračni hladnjak (Slika 4-3.). Izlaznu temperaturu plina potrebno je održavati konstantnom zbog mogućnosti zapaljenja kompresorskog ulja koje hladi i podmazuje pokretne dijelove kompresora. Odgovarajuće hlađenje ujedno sprječava eventualno habanje kompresora zbog pregrijavanja. Isto tako, izuzetno je važno osigurati ulazak isključivo plinovite faze struje plina u kompresor zbog radnih uvjeta samog kompresora. To se postiže usisnim separatorom s demister filterom koji se postavlja neposredno prije mjesta ulaska plina u kompresor. Prilikom hlađenja plina u hladnjaku, također je moguća pojava tekuće faze u struji plina koja se mora izdvojiti prije povratka struje plina u kompresor. Sve izdvojene tekuće faze se odvede u postojeći rezervoar tehnološke kanalizacije (RTK) na mjerno otpremnoj stanici. Kompresor je opremljen mjernim pretvornicima tlaka i temperature koji su povezani na upravljački sustav kompresorske jedinice i omogućuju daljinsko praćenje parametara procesa.





**Slika 4-3.** Zračni hladnjak kompresora

Zračni hladnjak je postavljen neposredno do kompresora kako bi se postiglo što učinkovitije hlađenje. Izlaz plina nakon svakog stupnja komprimiranja je cjevovodom spojen na hladnjak (Slika 4-4.). Plin nakon 1. stupnja komprimiranja odlazi u hladnjak 1. stupnja, te zatim plin odlazi na 2. stupanj komprimiranja i isto tako za svaki sljedeći stupanj.



**Slika 4-4.** Spojevi vodova pojedinih stupnjeva komprimiranja kompresora i hladnjaka

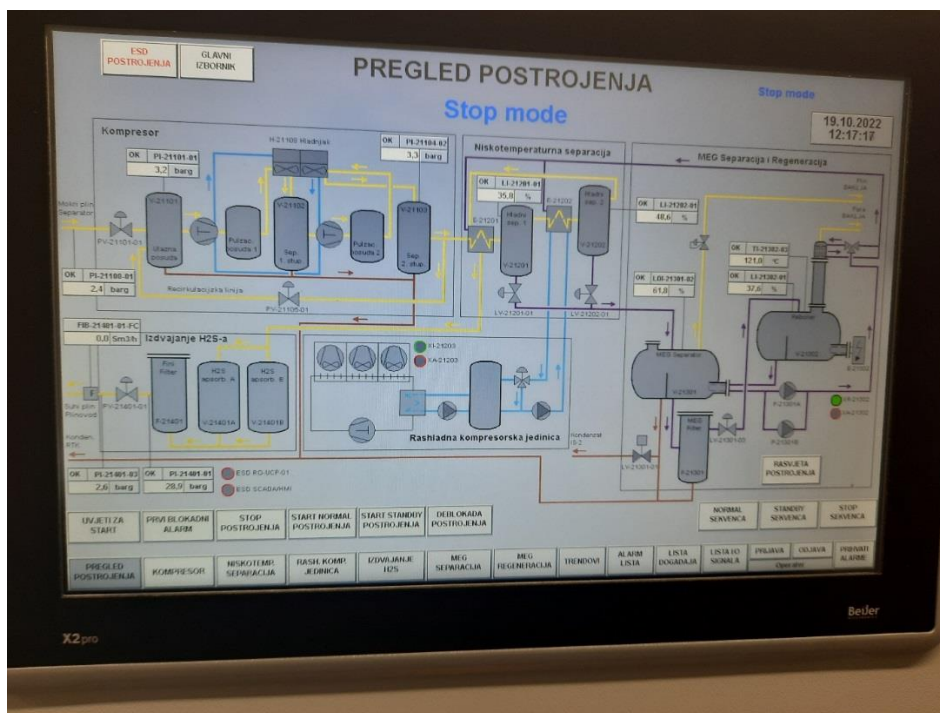
Regulacija brzine vrtnje glavnog elektromotora kompresora omogućena je ugradnjom frekvencijskog pretvarača (Slika 4-5.). Frekvencijski pretvarač omogućuje mjerenje varijabli i dijagnostiku, te samim time osigurava zaštitu, nadzor i daljinsko upravljanje. Također, omogućuje sinkronizaciju s daljnjim sustavom obrade plina, u slučaju promjene kapaciteta pojedinih segmenata sustava obrade. Frekvencijski pretvarači zaslužni su za automatizaciju velikog broja procesa.



**Slika 4-5.** Frekvencijski pretvarač (lijevo); Sklop automatizacije i upravljanja postrojenjem (desno)

Digitalni pregled stanja postrojenja omogućen je na PLC zaslonu (Slika 4-6.) koji se nalazi na ormariću glavnih sklopki i osigurača. Postoji mogućnost pregleda svih dijelova postrojenja i njihovih zadanih parametara. Isto tako, svi parametri se mogu podešavati s njega uz ovlašteni pristup, osobe osposobljene za rad na tom sustavu. U slučaju zastoja, odnosno poremećaja nekog od proizvodnih procesa, na monitoru će biti označeno mjesto koje uzrokuje zastoj i uz to će biti naznačena pripadajuća greška koja opisuje razlog zaustavljanja. Isti takav zaslon je postavljen u dispečerskom centru na otpremnoj stanici, kako bi bilo što kraće vrijeme od nastanka problema do reakcije na rješavanje problema.





Slika 4-6. PLC zaslon za upravljanje postrojenjem

Sva upravljačka kontrolna oprema smještena je u upravljačkom kontejneru (Slika 4-7.). Kontejner je opremljen klimatizacijom jer su elektronički uređaji, unutar njega, opremljeni hladnjacima što izaziva zagrijavanje prostorije. Upravljački kontejner je udaljen 20-ak metara od samog postrojenja za uklanjanje kiselih plinova.



Slika 4-7. Upravljački kontejner kompresora i postrojenja za izdvajanje kiselih plinova

## 4.2 Jedinica za snižavanje točke rosišta vode i ugljikovodika

Nakon komprimiranja ulaznog plina potrebno je sniziti točku rosišta vode i ugljikovodika uz pomoć izmjenjivača topline plin/plin, hladnjaka, trofaznog nisko temperaturnog separatora, jedinice za regeneraciju monoetilenglikola (MEG-a) i rashladne jedinice. Do izdvajanja viših ugljikovodika, vodene pare i vode doći će pothlađivanjem struje plina ispod temperature kondenzacije komponenti koje se žele izdvojiti. Konstantnim utiskivanjem inhibitora u struju plina za sprječavanje stvaranja hidrata prije pothlađivanja plina, spriječiti će se nastanak hidrata i problemi koje oni mogu izazvati u sustavu. Kao inhibitor koristi se monoetilenglikol (MEG) ili trietilenglikol (TEG).

Izmjenjivač topline plin/plin je prvi korak u procesu snižavanja točke rosišta. Izmjenjivač topline plin/plin je prikazan na Slici 4-8. u nastavku. Plin ulazi u cijevni snop gdje se protusmjerno hladi sa strujom ohlađenog plina koji izlazi iz nisko temperaturnog separatora.



**Slika 4-8.** Izmjenjivač topline plin/plin



Nakon izlaska iz izmjenjivača topline plin/plin, potrebno je odvojiti tekuću od plinovite faze, što se obavlja u nisko temperaturnom separatoru I prikazanom na Slici 4-9.



**Slika 4-9.** Nisko temperaturni separator I

Sljedeći korak u nizu je prolazak plina kroz hladnjak tj. izmjenjivač plin/propan (Slika 4-10.) gdje se plin hladi na  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  što je temperatura određena točkom rosišta. Hladi se rashladnim medijem koji dolazi iz rashladne kompresorske jedinice. Nakon hladnjaka, plin ulazi u trofazni nisko temperaturni separator u kojem se iz njega odvajaju ukapljeni ugljikovodici i smjesa monoetilenglikola i vode. Nakon cijelog procesa snižavanja točke rosišta, plin prolazi kroz jedinicu kontrole točke rosišta. Nakon toga plin je spreman za ulazak u jedinicu za uklanjanje  $\text{H}_2\text{S}$ -a.



**Slika 4-10.** Hladnjak tj. izmjenjivač topline propan/plin (lijevo) i nisko temperaturni separator II (desno)

MEG zasićen vodom se regenerira u desorberu zagrijavanjem na temperaturu regeneracije. Zagrijavanjem na 126 °C dolazi do isparavanja vode iz MEG-a te djelomičnog otplinjavanja plina preostalog u struji MEG-a. Plin koji isplini u procesu regeneracije može se upotrijebiti u internoj potrošnji, a ako za tim nema potrebe, spaljuje se na baklji. MEG separator u kojem dolazi do odvajanja MEG-a, vode i isplinjenog plina prikazan je na Slici 4-11.



**Slika 4-11.** Separator za izdvajanje monoetilenglikola

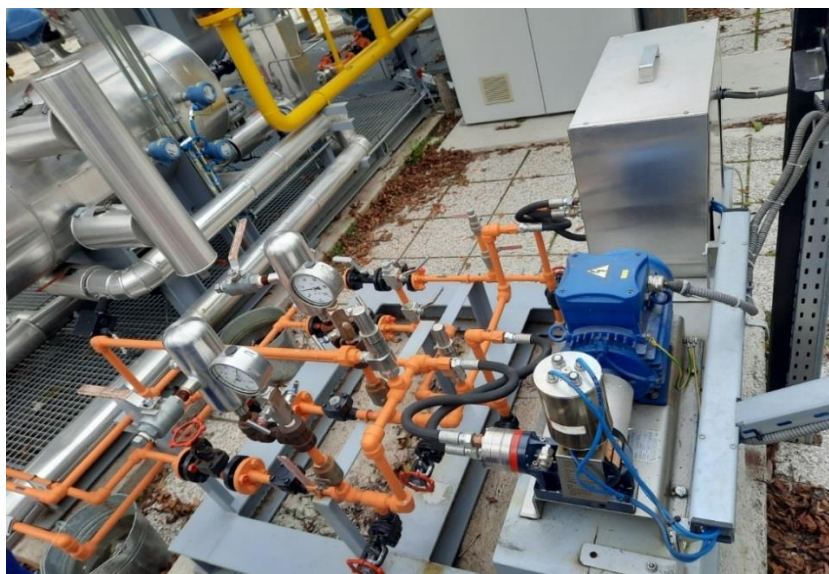
Isparavanjem vode iz monoetilenglikola dobije se nezasićeni monoetilenglikol koji se skuplja na dnu regeneracijske jedinice (desorbera) (Slika 4-12.). Takav nezasićeni MEG se pumpama sa dna desorbera ponovno utiskuje u struju plina prije početka procesa pothlađivanja plina. Izdvojena voda se kondenzira i zajedno s ostalim odvojenim težim ugljikovodicima odvodi u RTK. Gubitak MEG-a u procesu je minimalan, ali postoji, tako da regeneracijska jedinica treba sadržavati i spremnik MEG-a radi nadopunjavanja zbog potencijalnih gubitaka.





**Slika 4-12.** Regeneracijska jedinica MEG-a

Protiskivanje MEG-a kroz sustav omogućeno je klipnom pumpom pogonjenom elektromotorom (Slika 4-13). Kapacitet pumpe je 50-60 litara/sat. Bitno je kontinuirano dodavanje točno određene količine MEG-a kako ne bi došlo do stvaranja hidrata u nekom od dijelova sustava. Sustav je potrebno mjesečno nadopuniti s oko 80 litara MEG-a.



**Slika 4-13.** Pumpa MEG-a

Rashladna jedinica (Slika 4-14.) služi za hlađenje plina ispod temperature ukapljivanja kako bi se izdvojili teži ugljikovodici. To je zatvoreni sustav instaliran kao zasebna jedinica. Sastoji se od kompresora, zračnog hladnjaka (kondenzatora), ekspanzijskog ventila, izmjenjivača topline (chillera) te usisnog separatora kompresora. Kao rashladni medij uglavnom se koristi propan.



**Slika 4-14.** Rashladna jedinica

#### 4.3 Jedinica za izdvajanje H<sub>2</sub>S-a

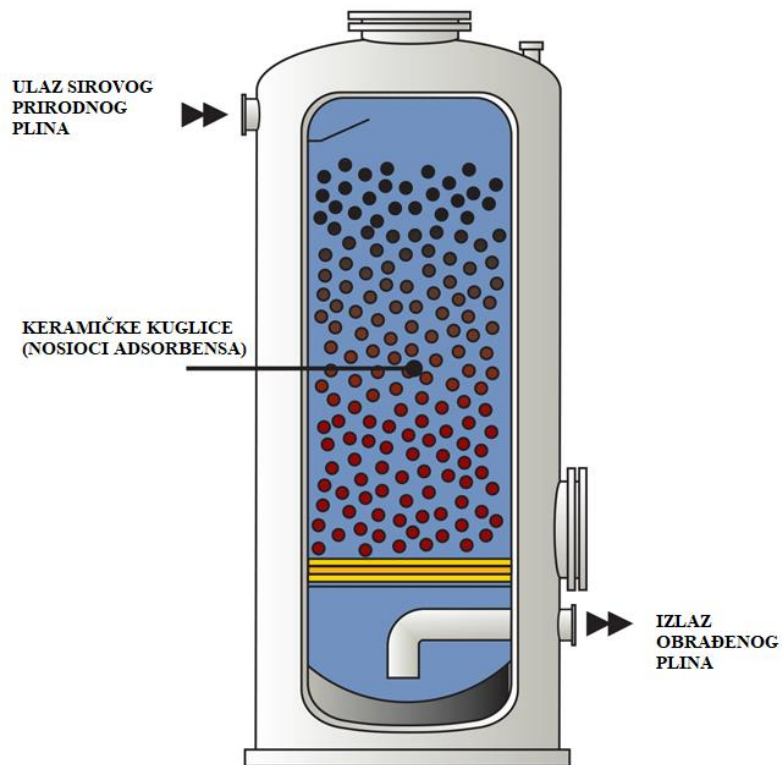
Nakon dehidracije, izdvajanja težih ugljikovodika, te prolaska kroz jedinicu za kontrolu točke rosišta plina, iz plina treba izdvojiti H<sub>2</sub>S. Odabir aktivne tvari i tehničkog rješenja procesa adsorpcije ovisi o tipu plina koji se obrađuje, količini kontaminata, uvjetima tlaka i temperature te o specifikaciji kvalitete plina za krajnjeg korisnika (Northrop et al., 2019) Na mjerno-otpreмноj stanici proces izdvajanja H<sub>2</sub>S-a odvija se u posudama ispunjenim aktivnom tvari (željezov oksid). Proces izdvajanja sumporovodika iz plina korištenjem željezovog oksida ima veliku selektivnost prema H<sub>2</sub>S. Proces je moguće koristiti pri malim do srednjim količinama H<sub>2</sub>S-a u plinu (300 ppm) te pri niskim i srednjim tlakovima (5 – 35 bar) (Mokhatab et al., 2019). Postrojenje (Slika 4-15.) je opremljeno s dvije procesne posude s istom aktivnom tvari - željezovim oksidom. Postupak se izvodi



protiskivanjem plina kroz jednu procesnu posudu dok se otprilike nakon šest mjeseci tok plina prebacuje u drugu procesnu posudu jer je zbog zasićenja kiselim plinom aktivne tvari u prvoj posudi, aktivnu tvar potrebno zamijeniti. Takav sustav s dvije posude omogućava kontinuiran rad. U procesnim posudama (adsorberima) se nalaze keramičke kuglice koje služe kao nosilac adsorbensa. Reakcijom  $H_2S$ -a s aktivnim metalnim (željezovim) oksidom nastaje metalni sulfid. Na Slici 4-16. je prikazan izgled unutrašnjosti adsorbera.



**Slika 4-15.** Jedinica za izdvajanje  $H_2S$ -a



**Slika 4-16.** Unutrašnjost adsorbera (Chemical product - sulfurtrap, 2022)

Ostali dijelovi sustava su: filter krutih čestica, pripadajući manipulativni cjevovodi, mjerno-regulacijska oprema, nosiva čelična konstrukcija, pristupna platforma i ljestve.

Filter krutih čestica (Slika 4-17.) je vertikalna ili horizontalna cilindrična posuda koja se postavlja nakon adsorbera u smjeru strujanja medija. Koristi se nakon puštanja pojedinog adsorbera u rad i nakon punjenja adsorbera s adsorbensom. Filter je u uporabi svega nekoliko dana nakon puštanja u rad adsorbera iz razloga što se pretpostavlja da prašine, koja je nastala prilikom punjenja adsorbensom, nema više u mediju.



**Slika 4-17.** Filter krutih čestica

Mjerno-regulacijska oprema omogućava kontinuirano praćenje svih parametara procesa.

Pod mjerno-regulacijsku opremu spadaju:

- indikatori tlaka i indikatori diferencijalnog tlaka,
- indikatori temperature,
- mjerni pretvornik protoka te mjerilo protoka
- mjerni pretvornik diferencijalnog tlaka, mjerni pretvornik tlaka i mjerni pretvornik temperature
- pneumatski ventil za održavanje pretlaka

Kroz opisani sustav dnevno prođe oko 13 000 m<sup>3</sup> kaptažnog plina. Na izlazu iz postrojenja je to oko 12 500 m<sup>3</sup> (približno 115 MWh energije) pročišćenog prirodnog plina. Uz današnju prosječnu cijenu plina u iznosu od 130 eura/MWh, vrijednost dnevno obrađenog plina je oko 15 000 eura.



U Republici Hrvatskoj se za izdvajanje kiselih plinova iz prirodnog plina primjenjuje i proces kemijske apsorpcije s vodenom otopinom amina. Takav proces u primijeni je više desetaka godina na Objektima obrade plina Molve. Predmetni sustav za obradu plina je detaljno opisan u prijašnjim diplomskim radovima i stručnoj literaturi pa će se u nastavku na temelju pregleda recentne literature razmotriti istraživanja koja se danas provode s ciljem unaprjeđenja procesa obrade prirodnog plina apsorpcijom kako bi se utvrdilo kako razvoj novih otopina ili otapala kao i njihovo miješanje utječe na kvalitetu procesa izdvajanja kiselih plinova.

## **5. PREDNOSTI PRIMJENE HIBRIDNIH OTOPINA PRI IZDVAJANJU KISELIH PLINOVA APSORPCIJOM**

Prirodni plin iz ležišta duboke Podravine (polja Molve, Kalinovac, Stari Gradac i Gola Duboka) proizveden je većinom iz ležišta nepovoljnih prirodnih uvjeta (visok tlak i temperatura), a uz to je plin onečišćen različitim primjesama ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , Hg,...) (Lukić et al., 2019). Takav sastav plina zahtijeva složen sustav obrade pa je Centralna plinska stanica Molve izgrađena i kroz vrijeme nadograđivana, u skladu s potrebama tehnoloških procesa obrade takvog prirodnog plina.

Postrojenje je opremljeno jedinicama za čišćenje i pripremu plina za transport te jedinicama za energetska opskrbu i pripremu instrumentalnog zraka. Zbog smanjenja rezervi, odnosno trenutno manje proizvodnje od prvotno projektirane, plin se obrađuje uglavnom samo na dijelu postrojenja nazvanom CPS III. Proces obrade plina na CPS III uključuje sljedeće procese:

- Ulazna separacija - odvajanje faza ulaznog fluida na plin, slojnu vodu i plinski kondenzat;
- Dvostupanjsko izdvajanje žive adsorpcijom aktivnim ugljenom;
- Uklanjanje  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$  iz plina kemijskom apsorpcijom pomoću aMDEA otopine
- Uklanjanje vlage dehidracijom plina molekularnim sitima
- Izdvajanje visokomolekularnih ugljikovodika (težih od etana) hlađenjem plina
- Oksidacija  $\text{H}_2\text{S}$  u elementarni sumpor – Lo-Cat postrojenje
- Proces spaljivanja otpadnog plina – Jedinica za regenerativnu termičku oksidaciju (RTO jedinica)
- Postrojenje za komprimiranje, dehidraciju i otpremu izdvojenog  $\text{CO}_2$  prema Ivanić Gradu za potrebe EOR projekta.

Među metodama izdvajanja kiselih plinova iz prirodnog plina ističe se metoda kemijske apsorpcije kao najpouzdanija i najčešće primjenjivana metoda u svijetu. Međutim, potreba za korištenjem velike količine energije pri regeneraciji vodene otopine amina predstavlja njezin veliki nedostatak. Stoga se u poboljšavanju procesa ide i u smjeru miješanja različitih otopina amina odnosno miješanja otopina amina i otapala karakterističnih za fizičku apsorpciju, a s ciljem postizanja boljih svojstva nastalog hibridnog

sredstva za izdvajanje kiselih plinova, te u konačnici boljih rezultata izdvajanja uz minimalni utrošak energije. Postoji čitav niz objavljenih znanstvenih radova koji se bave prednostima i nedostacima miješanja različitih amina s ciljem unaprjeđenja procesa izdvajanja kiselih plinova. Utvrđeno je da su ove mješavine poželjne za masivno uklanjanje CO<sub>2</sub>, budući da kombiniraju veliku brzinu apsorpcije između CO<sub>2</sub> i primarnih ili sekundarnih amina s nižom energijom regeneracije i visokim kapacitetom apsorpcije tercijarnih amina.

Prisustvo ugljikovog dioksida u smjesi dodatno usložnjava proces izdvajanja kiselih komponenti. Odabir određenog amina (jednog ili miješanog) uglavnom se oslanja na potencijal apsorpcije, kinetiku reakcije, energiju regeneracije, razgradnju i moguće nedostatke primjene aminske otopine, kao što su korozija cijevi i visoki operativni troškovi. Potpuno razumijevanje mehanizma reakcije temeljno je u traženju amina koji su prikladni za uklanjanje kiselih plinova.

U praksi se dugi niz godina primjenjuju i neke mješavine amina i organskih tvari koje se koriste kao fizička otapala. U takvim mješavinama otapalo koje karakterizira fizičku apsorpciju uklanja najveći udio kiselog plina ili plinova, dok otopina karakteristična za kemijsku apsorpciju djeluje na preostali udio kiselog plina i smanjuje ga na zahtijevanu koncentraciju (Özcubukcu et al., 2020). Takva hibridna otapala osiguravaju zadovoljavajuću kvalitetu obrađenog plina, zahtijevaju manju brzinu protoka otapala i potrebno im je manje energije za regeneraciju od kemijskih. Uz to eliminiraju potrebu za uporabom inhibitora korozije čije korištenje u kombinaciji s aminima može rezultirati pjenjenjem.

Osim poboljšanja procesa kombiniranjem različitih otapala u različitim omjerima odnosno primjenom, hibridnog otapala, mogućnost simulacije procesa rezultira daljnjim poboljšanjima performansi procesa što omogućava uočavanje mjesta gubitka energije i optimizaciju procesa.

Hibridno otapalo koje se dugi niz godina primjenjuje za izdvajanje kiselih plinova je Sulfinol. To je mješavina sulfolana i diisopropanol amina (komercijalnog naziva Sulfinol-D) odnosno sulfolana i metildietanol amina (Sulfinol-M).

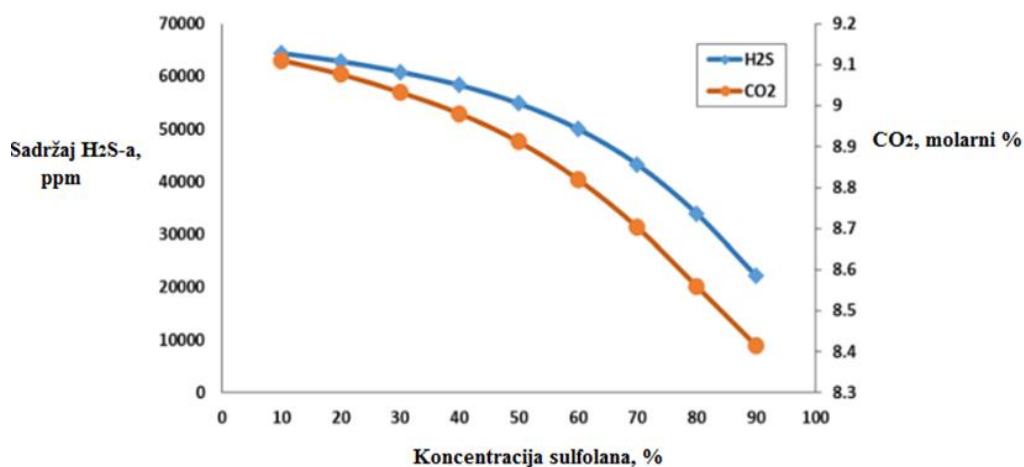
Sulfolan se klasificira kao sulfon koji spada u skupinu organskih spojeva koji sadrže sumpor, a karakterizira ga atom sumpora povezan dvostrukom vezom s dva atoma kisika i jednostrukom vezom s atomima ugljika. Razvila ga je kompanija Shell 60-tih godina prošlog stoljeća. Kapacitet sulfolana za kisele plinove je gotovo osam puta veći od vode pri svim

parcijalnim tlakovima. Prednost korištenja vodenog sulfolan-aminskog postupka za izdvajanje kiselih plinova je njegova sposobnost istovremenog uklanjanja merkaptana i karbonilnih sulfida koji se ne uklanjaju kemijskim otapalima.

Wang et al. (1991) su proučavali mješavinu sulfolana i vodene otopine MEA i otkrili da takva mješavina istovremeno potiče brzinu apsorpcije i smanjuje potrebnu količinu energije za regeneraciju. Dokazali su da je sulfolan olakšao apsorpciju CO<sub>2</sub> što je rezultiralo 2,7 puta većom brzinom apsorpcije od one kod konvencionalnog MEA postupka. Izvijestili su da je ova mješavina smanjila toplinu regeneracije za 31 % u usporedbi s konvencionalnom otopinom MEA-e.

Mješavina sulfolana i MDEA-e (Sulfinol-M) daje vidljivo bolje rezultate od klasičnih pojedinačnih otapala. Problem kod ove kombinacije otapala je u učinkovitosti recirkulacije amina. Takva vrsta problema nije primijećena kod miješanja sulfolana s diizopropanolaminom (Sulfinol-D).

Chukwugozie et al. (2020) ispitivali su učinkovitost otopine sulfolana i diisopropanol amina na učinkovitost procesa izdvajanja kiselih plinova pri rasponu različitih temperatura (od 5 do 210 °C) i tlakova (od 20 do 250 bar). Koncentracija ugljikovog dioksida u ulaznom plinu bila je 0,094 % mol, a sumporovodika 0,075 % mol. Na Slici 5-1. je prikazan utjecaj koncentracije sulfolana u mješavini s vodom kao otapala na promjene udjela H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub> u ulaznom plinu. Vidljivo je da povećanje koncentracije sulfolana ne pridnosi linearnom smanjenju količine H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub> i da samo povećanjem koncentracije sulfolana nije moguće postići zahtijevanu kvalitetu izlaznog plina.



**Slika 5-1.** Odnos koncentracije sulfolana i koncentracija H<sub>2</sub>S-a i CO<sub>2</sub> u ulaznom plinu (Chukwugozie, 2020.)

Nakon toga, ispitana je učinkovitost različitih koncentracija sulfolana i diisopropanol amina uz zadržavanje istog udjela vode (15 %). Zaključeno je da je optimalna formulacija mješavine, u smislu izdvojenih količina kiselih plinova, 15 % vode, 15 % sulfolana i 70 % diisopropanol amina, ali pri nižim temperaturama od 50 °C i tlakovima od 45 bara koji karakteriziraju radne uvjete u apsorberu.

Farooqi et al. (2022) u svom radu simuliraju učinkovitost izdvajanja kiselih plinova hibridnim otapalom koje je mješavina metildietanolamina (MDEA), aminoetiletanolamina (AEEA) i N-metil 2-pirolidona (NMP). U sastavu ulaznog plina pretpostavljaju velike udjele CO<sub>2</sub> (45 %) i H<sub>2</sub>S (1 %). Sastav ulaznog plina i neki radni parametri korišteni u simulaciji prikazani su u Tablici 5-1.

**Tablica 5-1.** Sastav ulaznog plina i radni parametri sustava za obradu (Farooqi et al., 2022.)

Sastav plina i radni parametri sustava za obradu	
Metan, mol %	47
Etan, mol %	3,2
Propan, mol %	1,8
CO <sub>2</sub> , mol %	45
H <sub>2</sub> S, mol %	1
Temperatura ulaznog plina (°C)	51
Ulazni tlak plina (kPa)	7140
Protok plina (kg mol/sat)	3894

Proces izdvajanja kiselih plinova opisan je u poglavlju 3.5.1 ovog rada.

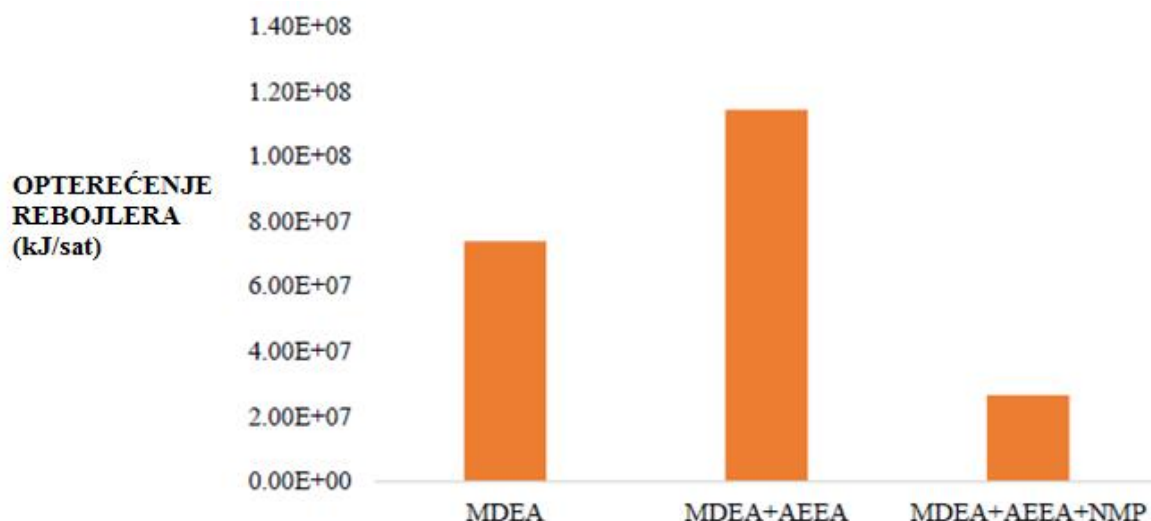
## 5.1. Analiza potrošnje energije u procesu

Pri utvrđivanju potrošnje energije u sustavu ispitani su slučajevi kada se za izdvajanje kiselih plinova koristi samo vodena otopina metildietanol amina, mješavina vodene otopine metildietanol amina i aminoetiletanolamina (AEEA) te vodene otopine metildietanol amina, aminoetiletanolamina (AEEA) i N-metil 2-pirolidona (NMP). Utvrđeno je da se najviše energije gubi u rebojleru. Potrošnja energije u pojedinim dijelovima sustava za izdvajanje kiselih plinova, ovisno o otapalu, prikazana je u Tablici 5-2.

**Tablica 5-2.** Energija potrebna za rad pojedinih dijelova postrojenja (Farooqi et al., 2022)

OPREMA	OTAPALO	MDEA	MDEA i AEEA	MDEA, AEEA i NMP
Rebojler (kJ/sat)		$7,38 \times 10^7$	$11,4 \times 10^7$	$2,64 \times 10^7$
Kondenzator (kJ/sat)		15,57	4,267	71,59
Pumpa nezasićenog amina (kJ/sat)		$2,3 \times 10^6$	$2,21 \times 10^6$	$2,07 \times 10^6$
Hladnjak amina (kJ/h)		$2,67 \times 10^7$	$4,89 \times 10^7$	$0,8 \times 10^7$

Dokazano je da dodavanje AEEA u MDEA poboljšava performanse apsorpcije MDEA, ali se potrebna energija regeneracije povećava za oko 15 % (Bonenfant, 2005.).



**Slika 5-2.** Prikaz opterećenja rebojlera s različitim otapalima (Farooqi et al., 2022.)

Najmanja potrošnja energije vidljiva je u slučaju kada je korištena hibridna mješavina MDEA, AEEA i NMP (Slika 5-2.). Kod hibridne mješavine za njenu regeneraciju je bilo potrebno 64,2 % manje energije u odnosu na primjenu samo vodene otopine MDEA odnosno 76,8 % manje energije u slučaju primjene mješavine MDEA i AEEA. Razlog tome je dodavanje fizičkog otapala koje se regenerira smanjenjem tlaka, bez potrebe za povećanjem temperature odnosno dovođenja topline pa se može zaključiti da se korištenjem NMP umjesto dijela vode u vodenoj otopini, smanjuje potreba za energijom.

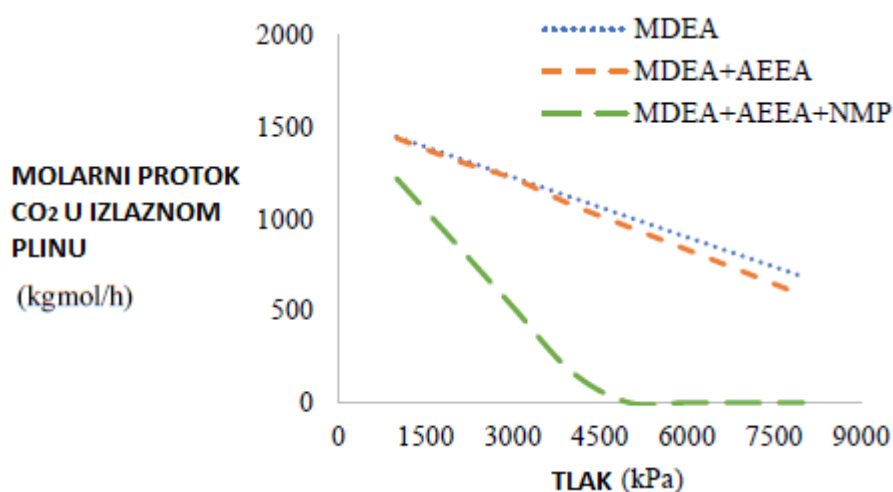
## 5.2. Utjecaj temperature otapala

Utjecaj temperature kiselog plina na ulazu u apsorber može utjecati na sposobnost apsorpcije kiselog plina otapalom. Plin koji ulazi na dnu kolone i nezasićeni amin koji ulazi na vrhu kolone mogu, ali ne moraju biti iste temperature. Njihovom temperaturom se može manipulirati ovisno o željenoj temperaturi otopine u apsorberu. Temperatura može značajno utjecati na dinamiku reakcije kiselih plinova s otapalom. Smanjenjem temperature u apsorberu može se povećati učinkovitost samog procesa. Poželjno je da temperaturna razlika između ulaznog plina i otapala amina bude 5 °C, i da je se održava kako bi se izbjegla kondenzacija ugljikovodika u apsorpcijskoj koloni.

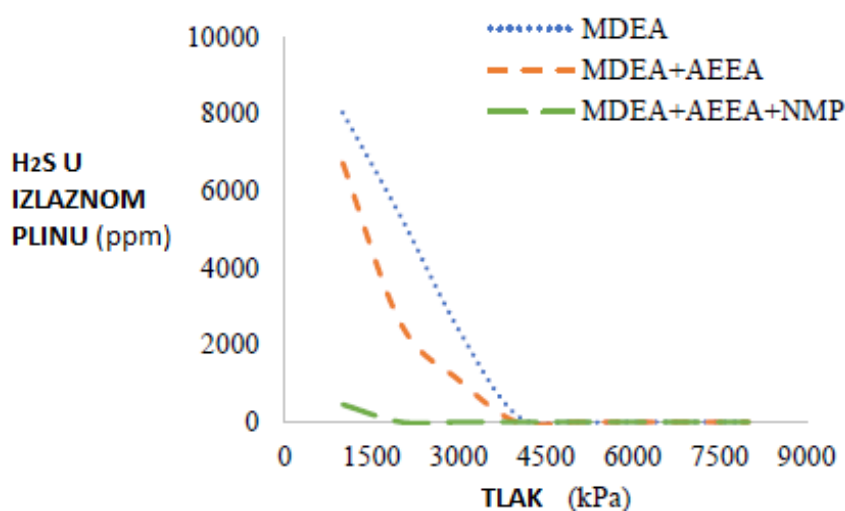
### 5.3. Utjecaj tlaka apsorbera

Prirodni plin do mjesta obrade u većini slučajeva, dolazi pod ležišnim tlakom. To znači da se tijekom redovnog rada tlak ne bi trebao znatno mijenjati. Naravno, s eksploatacijom ležišta smanjuje se i ležišni tlak. Posljedično tome, smanjuje se i tlak u sustavu obrade o kojemu ovisi učinkovitost postrojenja.

Utjecaj promjene tlaka u apsorberu na uklanjanje CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S iz plina prikazan je na Slici 5-3. i Slici 5-4. Iz prikaza je vidljivo da povećanje tlaka u apsorberu (sustavu) uz primjenu hibridnog otapala rezultira pozitivnim rezultatima u apsorpciji CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S.



**Slika 5-3.** Ovisnost količine CO<sub>2</sub> o tlaku apsorbera za različita otapala (Farooqi et al., 2022)



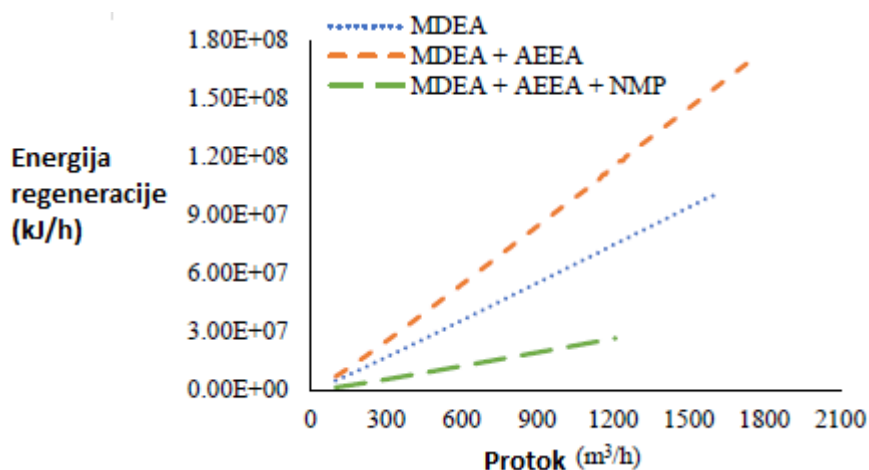
**Slika 5-4.** Ovisnost koncentracije H<sub>2</sub>S-a o tlaku apsorbera za različita otapala (Farooqi et al., 2022)



Kod povećanja tlaka u apsorberu, dolazi do bolje difuzije kiselih plinova i otapala amina, čime se povećava kapacitet apsorpcije hibridnog otapala. Padom tlaka ulaznog plina, koncentracija CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S u izlaznom plinu se povećava zbog smanjenja njihovog parcijalnog tlaka.

#### 5.4. Utjecaj brzine protoka otapala

Brzina protoka je varijabla pomoću koje se najčešće regulira sustav te se njome može utjecati na sastav izlaznog plina. U zavisnosti o volumenu plina koji se obrađuje, a ujedno i brzinama protjecanja plina kroz sustav, projektira se veličina postrojenja, uključujući sve njegove dijelove (apsorber, striper, pumpe, cjevovodi, izmjenjivač(i) topline). Brzina protoka otapala najveći utjecaj ima na rad rebojlera za regeneraciju otapala jer se u ovisnosti o brzini mijenja efektivna kontaktna površina između rebojlera i otapala. Toplina regeneracije se povećava s povećanjem brzine protoka otapala, jer se smanjuje vrijeme zadržavanja otapala u rebojleru. Smanjenjem brzine protoka povećava se učinkovitost prijenosa topline jer je otapalo duže u kontaktu s rebojlerom. Većom brzinom protjecanja poboljšava se topljivost kiselog plina u otapalu.

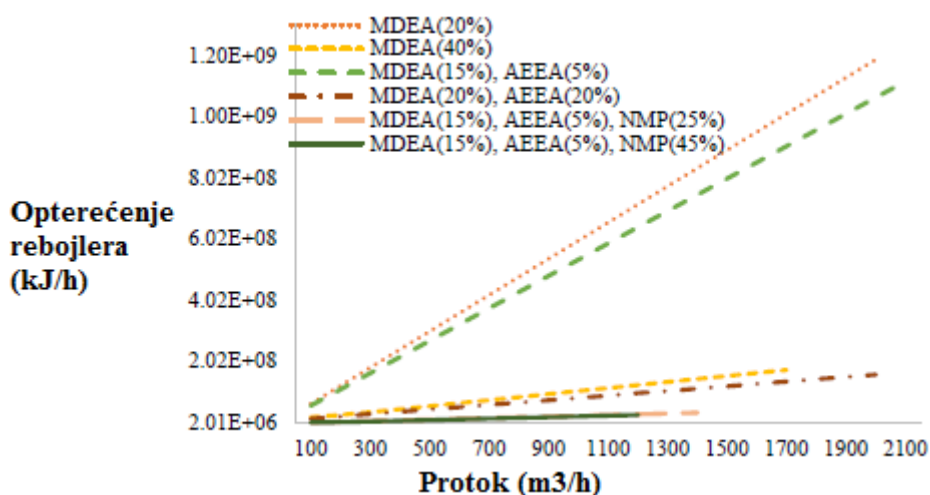


**Slika 5-5.** Prikaz potrebne energije za regeneraciju otapala u odnosu na protok (Farooqi et al., 2022)

Hibridno otapalo (MDEA, AEEA, NMP) bitno je učinkovitije u uklanjanju CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S pri niskim brzinama protoka. Slika 5-5. pokazuje da povećanje brzine protoka otapala povećava potrošnju energije sustava.

### 5.5. Učinci ovisni o koncentraciji otapala

Koncentracija pojedinih vrsta otapala u sustavu ovisi o sastavu ulaznog plina kojeg treba obraditi. Sastav i koncentracije se određuju s ciljem da se postigne što bolji rezultat pročišćavanja uz što manju potrebu za energijom. Koncentracija otapala je varijabla koja ima značajan utjecaj na toplinski učinak rebojlera. Povećanje koncentracije otapala smanjuje opterećenost rebojlera što omogućava nižu brzinu protoka za zadovoljavajuću čistoću plina.



**Slika 5-6.** Prikaz opterećenja rebojlera u odnosu na protok (Farooqi et al., 2022)

Zamjena sadržaja vode u otopini s NMP otapalom značajno doprinosi smanjenju opterećenja rebojlera čak i pri niskim protocima. Opterećenje rebojlera pri različitim protocima ispitivanih otopina prikazano je na Slici 5-6. Hibridna otapala odnosno otapala s povećanim sadržajem NMP (>45 %), pokazala su se najučinkovitijim izborom sa stanovišta potrošnje energije.

## 6. ZAKLJUČAK

Kako potreba za prirodnim plinom u svijetu raste, tako i potreba za proizvodnjom prirodnog plina onečišćenog kiselim komponentama postaje prijeko potrebna. Načini i metode obrade takvog prirodnog plina unaprjeđuju se svakodnevno kako bi se uspjeli ispuniti traženi tržišni i regulatorni kriteriji. Trenutna pogodnost za razvoj novih metoda i tehnologije je visoka cijena energenata na tržištu. Ulaganja u povećanje učinkovitosti procesa obrade prirodnog plina su od izuzetne važnosti kako bi se smanjile emisije i pokušao očuvati okoliš, a uz to utrošilo što manje energije. Kao najčešće zastupljena metoda izdvajanja kiselih plinova pokazala se kemijska apsorpcija. Kemijska apsorpcija je vrlo praktična metoda iz razloga što se na jednostavne načine proces može prilagoditi trenutnim radnim uvjetima. Razvoj novih otopina i njihovo međusobno miješanje osiguravaju zadovoljavanje odgovarajuće kvalitete izlaznog plina.

Proizvodnja prirodnog plina iz naftno-plinskih polja u Hrvatskoj trenutno predstavlja značajnu sigurnost u „domaćoj“ opskrbi. Dio plina proizveden s tih polja ne zadovoljava propisane kriterije ulaska u transportni sustav jer ukupna količina kiselih plinova u plinu prelazi dopuštenu granicu te se izgradnjom novih postrojenja za obradu osigurala mogućnost obrade i daljnje korištenje takvog plina.

Razvoj hibridnih mješavina, na način da se od svake umiješane komponente iskoristi najbolje svojstvo, rezultirao je drastično smanjenom potrebom za energijom pri regeneraciji zasićene otopine amina. Mnogobrojnim istraživačkim radovima se pokušava pronaći najbolja mješavina otopine amina i otapala korištenih za fizičku apsorpciju uz praćenje svih radnih parametara kroz sustav. U radu su prikazani rezultati nekih istraživanja koja se danas provode upravo s tim ciljem.

## 7. LITERATURA

1. BONENFANT D., MIMEAULT M., HAUSLER R., 2005. Comparative Analysis of the Carbon Dioxide Absorption and Recuperation Capacities in Aqueous 2-(2-Aminoethylamino) ethanol (AEE) and Blends of Aqueous AEE and N-Methyldiethanolamine Solutions, American Chemical Society
2. BRITISH PETROLEUM: Statistical Review of World Energy, 2021  
URL: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-natural-gas.pdf> (27.11.2022.)
3. CADOURS R., TURNER A., SUAREZ Y., 2014. Amine Unit Optimization with High Performance Solvent, Abu Dhabi International Petroleum Exhibitions & Conference
4. CEGH, Central European Gas Hub, Gas price, 2022.  
URL: <https://www.cegh.at/en/exchange-market/market-data/2022> (1.12.2022.)
5. CHEMICAL PRODUCT INDUSTRIES, Acid Gas Adsorber Unit  
URL: <https://www.chemicalproductsokc.com/sulfurtrap-st1/> (10.12.2022.)
6. CHUKWUGOZIE J. E., GOH PRINCE-HENRY M., RANSFORD A., 2020. Sulfolane and di-iso-propanol lean amine blend operating temperature and pressure effect to natural gas sweetening using process simulation, SN Applied Science
7. FAROOQI SALAM ABID, FAROOQI AHMAD SALAM, HUSSEINA NOORHIDAYAH, LOCK SOW MUN SERENE, RAIHAN MAHIRAH RAMLI, SHAHID ZUBAIR MUHAMMAD, 2022. Simulation of Natural Gas Treatment for Acid Gas Removal Using the Ternary Blend of MDEA, AEEA and NMP, published by MDPI, Basel, Switzerland
8. HERA, 2021. Opći uvjeti opskrbe plinom („NN“, broj 50/18, 88/19, 39/20),  
URL: [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2021\\_09\\_100\\_1815.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2021_09_100_1815.html) (1.12.2022.)
9. KINGMA ARJEN, 2015. Understanding the equilibrium behaviour of a novel phase splitting solvent in the presence of high pressure CO<sub>2</sub>, Energy Science master, Utrecht University, The Netherlands
10. KUCKA LARS, MÜLLER IVO, KENIG Y. EUGENY, GÓRAK ANDREJ, 2003. On the modeling and simulation of sour gas absorption by aqueous amine solutions, published by Elsevier

11. LUKIĆ M., KUPSJAK L., TIŠLJAR V., HEMETEK-POTROŠKO I. : Projekt Podravina – okosnica proizvodnje plina u Republici Hrvatskoj, 2019.  
URL: <https://hrcak.srce.hr/file/330843> (25.11.2022.)
12. MEHTA KUNAL, JAIN P. K., PATHAK S. K., PANWAR M. L., 2010. Impact of Changing MDEA Parameters on Absorption of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> and its Implications—A Case Study of Hazira Plant, Oil and Gas India Conference and Exhibition
13. MOKHATAB, S., POE, W., A., MAK, J., Y., 2019. Handbook of natural gas transmission and processing: principles and practices. Gulf professional publishing
14. NARODNE NOVINE br. 18/18 i 23/10. Zakon o tržištu plina. Zagreb: Narodne novine d.d.
15. NARODNE NOVINE br. 50/18, 88/19, 39/20 i 100/21. Opći uvjeti opskrbe plinom. Zagreb: Narodne novine d.d.
16. NORTHROP, S. , SEAGRAVES, J. , RAMKUMAR, S. , CULLINANE, T. , 2019. ExxonMobil's Experience with Sour Gas Treating and Acid Gas Handling. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Abu Dhabi, UAE, November 2019.
17. ÖZCUBUKCU KADIR KAGAN; JELINEK WOLFGANG; FINKE JAN; HAN WOLFGANG, 2020. Methods and Concepts to Economically Improve Sour Gas Processing by Reducing the Complexity of the Plant, Abu Dhabi International Petroleum Exhibitions & Conference
18. PAREKH S., 2020. Hybrid System – An Emerging Solution to Sour Gas Treatment. International Petroleum Technology Conference, Dhahran, Saudi Arabia, January 2020.
19. ROYAL DUTCH SHELL: Shell anual report 2015, 2015.  
URL:<https://www.slideshare.net/sazzad128/shell-annual-report-2015-75345072>  
(1.12.2022.)
20. RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU, 2018. Elaborat o zaštiti okoliša za ocjenu o potrebi procjene utjecaja na okoliš za zahvate na eksploatacijskom polju ugljikovodika „Deletovci“, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu
21. WANG Y. W., XU S., OTTO F.D., MATHER A. E., 1991. Rate of Absorption of CO<sub>2</sub> in a Mixed solvent, Ind. Eng. Chem

22. WORLDOMETER, Natural Gas left in the world, 2022

URL: <https://www.worldometers.info/gas/>, 2022 (15.11.2022.)

## IZJAVA

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

Patrik Čorak

---

Patrik Čorak



KLASA: 602-01/22-01/221  
URBROJ: 251-70-12-22-2  
U Zagrebu, 05.01.2023.

Patrik Čorak, student

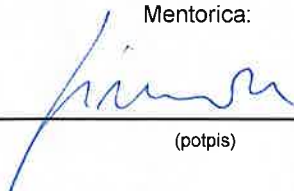
## RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/22-01/221, URBROJ: 251-70-12-22-1 od 19.12.2022. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

### SUSTAVI ZA IZDVAJANJE KISELIH PLINOVA IZ PLINA PROIZVEDENOG NA NAFTNO- PLINSKIM POLJIMA U HRVATSKOJ

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:

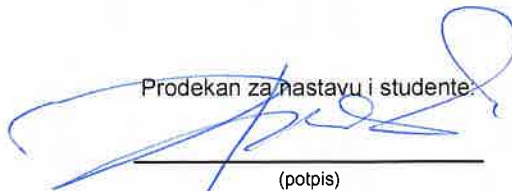


(potpis)

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)