

APSORPCIJA VLAGE IZ PRIRODNOG GASA POMOĆU TRIETILENGLIKOLA

NATURAL GAS DEHYDRATION WITH TRIETHYLENE GLYCOL

Branislava NIKOLOVSKI^{1*}, Svetlana KUZMINAC¹, Nevena BLAGOJEVIĆ¹,
Biljana MILJKOVIĆ², Momčilo SPASOJEVIĆ², Milan SOVILJ¹

¹ University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad;

² University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences Novi Sad

Prirodni gas koji se predaje potrošačima mora da ispuni uslove u pogledu sastava, toplotne vrednosti, pritiska, Wobbe indeksa i drugih svojstava utvrđenih propisima. Voda u gasu nije poželjna jer povećava rizik od oštećenja gasovoda usled korozije u kontaktu sa vodoniksulfidom i ugljendioksidom, ali i zbog stvaranje hidrata (formacije slične ledu), prilikom transporta gasa kroz cevi na niskim temperaturama i visokom pritisku. Voda iz sirovog prirodnog gasa uklanja se u separatorima, a vodena para sadržana u gasu uklanja se operacijama dehidracije, kao što su adsorpcija ili apsorpcija. Cilj ovog rada je prikaz simulacije, odnosno matematičkog modelovanja rada jedinice za apsorpciju vlage iz prirodnog gasa pomoću trietilenglikola (TEG) kao apsorbensa. Za simulaciju je korišćen programski paket Aspen HYSYS, a ravnoteža gas-tečno opisana je Peng Robinson jednačinom stanja. U ovom radu ispitivan je uticaja promene protoka TEG-a, na sadržaj vlage u izlaznom gasu. Za proračun protoka TEG-a za dehidraciju gasa iskorišćeni su kao ulazni podaci sistemski pritisak, temperatura u apsorpcionoj koloni, proizvodni kapacitet po danu, specifičan recirkulacioni protok TEG [kg TEG/kg uklonjene vode], pri čemu je standardna praksa da se za ovu vrednost uzima 35kg TEG/uklonjene vode. Utvrđeno je da se sa povećanjem protoka TEG-a smanjuje sadržaj vlage u gasu. Granica isplativosti je vrednost protoka TEG-a od oko 0.4 m³/h, jer se daljim povećanjem protoka neznatno smanjuje sadržaj vlage u gasu. Takođe, na osnovu simulacije ispraćen je i uticaj promene pritiska gasne struje na količinu vlage u izlaznoj struji gasa, odnosno vrednosti tačke rose gasa pre transporta u magistralne gasovode. Utvrđeno je da se sa povećanjem pritiska smanjuje sadržaj vlage u gasu. Granica isplativosti je vrednost pritiska od oko 40 bar-a, jer se daljim povećanjem pritiska neznatno smanjuje sadržaj vlage u gasu na račun velikog opterećenja kompresora. Treba napomenuti da na kvalitet gasa za otpremu utiču i drugi parametri kao što su način odvijanja regeneracije TEG-a (naročito temperatura regeneracije i protok striping gasa koji nosi sa sobom vlagu izdvojenu iz zasićenog TEG-a).

Ključne reči: prirodni gas; dehidratacija; trietilenglikol; Aspen HYSYS; simulacija; matematičko modelovanje

Natural gas delivered to consumers must meet the requirements for composition, heat value, pressure, Wobbe index and other properties defined by the regulations. Water in the gas is not desirable because it increases the risk of damage to the gas pipeline due to corrosion in contact with hydrogen sulphide and carbon dioxide, but also because of the formation of hydrates (formation similar to ice) when transporting gas through pipes at low temperatures and high pressure. The free water from the raw natural gas is removed in the separators, and the water vapor contained in the gas is removed by dehydration operations such as adsorption or absorption. The aim of this paper is to illustrate the mathematical modeling of the moisture absorption unit from natural gas using triethyleneglycol (TEG) as an absorbent. For the simulation, the Aspen HYSYS software package was used, and the vapour-liquid equilibrium was described by Peng Robinson's equation of state. In this paper, the influence of the change in the TEG flow rate on the moisture content of the outgoing gas is examined. For the calculation of the TEG flow rate, the system pressure, the temperature in the absorption column, the production capacity per day, the specific recirculation flow of TEG [kg TEG / kg of water removed] were used as the input, whereby it is a standard practice for this value takes 35kg of TEG / kg of removed water. It was found that the increase in TEG flow decreases the moisture

* Corresponding author, e-mail: barjakk@uns.ac.rs

content of the output gas. The payback limit is the TEG flow rate values of about $0.4 \text{ m}^3 / \text{h}$, as further increase of the flow only slightly decreases the moisture content of the gas. Also, based on the simulation, the influence of the change in the pressure of the gas stream on the amount of moisture in the output gas stream, that is, the dew point values of the gas before transport into the main gas pipes was also analyzed. It was found that an increase in pressure reduces the moisture content of the gas. The payback limit is a pressure value of about 40 bar, as further pressure increases only slightly reduce the moisture content of the gas and substantially increases the compressor load. It should be noted that the quality of the dispensing gas is influenced by other parameters such as the way of regenerating the TEG (especially the regeneration temperature and the flow of stripping gas that carries the moisture extracted from the saturated TEG).

Key words: natural gas; dehydration; triethyleneglycol, Aspen HYSYS; simulation, mathematical modelling;

1. Uvod

Iako u poslednjih desetak godina u globalnoj proizvodnji energije vlada trend zamene fosilnih goriva obnovljivim izvorima energije, prirodni gas i nafta će svakako ostati značajan izvor energije i sirovine za hemijsku industriju i u godinama koje dolaze. Prirodni gas koristi se u industriji kao gasovito gorivo koje sagoreva u gorionicima u okviru peći, bojlera ili električnih generatora, odnosno koristi se i za dobijanje električne energije, ali i indirektno za dobijanje pare i subkritične vode, za upotrebu u petrohemijskoj i prehrambenoj industriji, industriji papira i, naravno, u rafinerijama. Kao sirovina, prirodni gas koristi se za dobijanje metanola, đubriva i plastičnih materijala, ali i za proizvodnju vodonika i tečnih goriva, kao i u postupcima termičke obrade čelika (cementiranje) [1]. Trenutno se upotrebom prirodnog gasa obezbeđuje oko 20% od osnovnih energetske potreba u svetu, (21% u 2010.), a prema predviđanjima do 2040. godine, značaj prirodnog gasa će rasti i oko jedne četvrtine osnovnih energetske potreba biće zadovoljavane upravo ovim energentom (24% u 2040.) [2]. Prema pojedinim izvorima (EIA - Energy Information Administration) smatra se da će do 2035. godine 80% električne energije dobijati iz prirodnog gasa. Dakako, prirodni gas se smatra ekološkim gorivom, s obzirom da u poređenju sa ostalim fosilnim gorivima ima najmanji koeficijent emisije ugljendioksida (CO_2) po jedinici oslobođene energije, ali i najmanju emisiju oksida azota (NO_x), sumpora (SO_x), kao i emisiju čestica prašine (PM) [1]. S druge strane, u srpskoj strukturi proizvodnje električne energije, udeo elektrana na uglj je oko 70% dok se ostatak proizvodi u hidroelektranama. S obzirom na tendencije u EU, koja uključuju, između ostalog, prestanak gradnje novih elektrana na uglj od 2020., inicijative sa kojom su se složili uglavnom svi proizvođači električne energije u EU (izuzev Poljske i Grčke), kao i postepeno gašenje postojećih elektrana na uglj, i to tako da bi trebalo da se 25% do postojećeg broja zatvori do 2020., i da taj broj poraste na 72% do 2025., pre nego što sve elektrane na uglj ne budu zatvorene 2030., zamena zastarelih termokapaciteta na uglj u Srbiji mogla bi da se bazira upravo na izgradnji više elektrana na prirodni gas. U elektranama na prirodni gas, pokretanje električnih generatora može se ostvariti gasnim turbinama ili gasnim motorom, odnosno u energetske sistemima zasnovanim na gasnom procesu, na parno-gasnom procesu (kombinovni ciklus), kao i kogeneracijskim energetske sistemima, u koje spadaju i kogeneracijski sistemi sa gorivim ćelijama [3].

Prirodni gas je gasna smeša koja se prevashodno sastoji od ugljovodonika, a u prirodi se uglavnom nalazi zarobljen u poroznim stenama. Sastav prirodnog gasa i njegova toplotna moć zavise od geografskog porekla, i toga da li potiče iz gasnih, kondenzatnih ili naftnih ležišta [4]. Sastoji se od kombinacije alkana (metana - C_1 ; etana - C_2 ; propana - C_3 ; butana - C_4 (n-butan; izo-butan); pentana - C_5) i pratećih komponenata kao što su inertni gasovi (ugljendioksid CO_2 i azot - N_2), gorive primese (vodonik i ugljenmonoksid), sumporvodonik (H_2S), voda/ vodena para (H_2O), a može biti prisutan i kiseonik. Većina prirodnih gasova se sastoji od 60-80 vol% metana, 5-9 vol% etana, 3-18 vol% propana i 2-4 vol% viših ugljovodonika [5, 6], pri čemu sadržaj metana u prirodnom gasu namenjenom tržištu treba da bude najmanje 80%, bez obzira na geografsko poreklo gasa. Veći sadržaj alkana u gasu znači veću energetske vrednost gasa. Takođe, toplotna moć gasa veća je ukoliko je udeo gasovitih ugljovodonika sa većim brojem ugljenikovih atoma u gasu veći [4, 5].

Prirodni gas koji se predaje potrošačima mora ispuniti uslove u pogledu sastava, toplotne vrednosti, pritiska, Wobbe indeksa, kao pokazatelja toplotnog opterećenja gorionika, i drugih svojstava prirodnog gasa utvrđenih propisima i pravilima, a neka od tih svojstava prikazana su u Tabeli 1 [6]. Donja toplotna moć prirodnog gasa je orijentaciono oko 34 MJ/m^3 , pri čemu nekada može da dostigne i vrednost od 41 MJ/m^3 [6].

Ukoliko u prirodnom gasu ima više od 2% ili 3% ugljendioksida, gas je nepodesan za tržište. S jedne strane, CO_2 smanjuje toplotnu vrednost gasa, a sa druge strane, u kombinaciji sa vodom, stvara ugljenu kiselinu koja je korozivna. Posebna pažnja posvećuje se uklanjanju jedinjenja sumpora, npr. sumporvodonika (H_2S), koji je toksičan, korozivan i krajnje nepoželjan. Uklanjanje CO_2 i H_2S , ali i vode, primesa prirodnog gasa koje mogu da prave problem prilikom skladištenja i transporta gasa, izvodi se procesima pripreme gasa u blizini samog ležišta (na gasnim ili naftno-gasnim sabirnim stanicama), ili naknadno u toku rafinerijske prerade. Procesom aminskog pranja, koji je u osnovi operacija apsorpcije, uklanjaju se CO_2 i H_2S . U praksi, veoma uspešnom za uklanjanje CO_2 pokazala se tehnologija uklanjanja gasa nazvana HiPACT (*High Pressure Acid gas Capture Technology*), tehnologija uklanjanja kiselog gasa na visokom pritisku, kojom se ostvaruju uštede od 25% u odnosu na ranije korišćen proces [7].

Tabela 1. Uslovi koje mora da ispuni prirodni gas namenjen potrošačima [7].

Svojstvo	Propisana vrednost	
Hemijski sastav	C_1	min 90 mol%
	C_2	max 4 mol%
	C_3, C_4	max 2 mol%
	$N_2 + \text{CO}_2$	max 5 mol%
	H_2S	max 5 mg/m ³
Sadržaj sumpora	Sumpor iz merkaptana	max 5,6 mg/m ³
	Ukupni sumpor	max 20 mg/m ³
Tačka rose vode	-5 (na 40 bar)	
Donja toplotna vrednost	$33500 \pm 100 \text{ kJ/Nm}^3$	

Voda u gasu nije poželjna jer povećava rizik od oštećenja gasovoda usled stvaranja korozije u kontaktu sa CO_2 (slatka korozija) i H_2S (kisela korozija) [8], ali i zbog stvaranje hidrata [9, 10]. Korozija je direktno odgovorna za skraćenje veka upotrebe gasovoda [8], a hidrati, ukoliko se formiraju, nagomilavaju se na unutrašnjim zidovima gasovoda, ometaju ili zaustavljaju transport gasa i mogu izazvati oštećenja filtera, ventila i kompresora, a u krajnjoj instanci, i pucanje cevovoda [9]. Gasni hidrati formiraju se fizičkim vezivanjem molekula vode i gasa (metana, etana, propana ili ugljendioksida), na način da molekuli gasa bivaju zarobljeni u šupljinama formiranim od molekula vode pri specifičnim uslovima temperature i pritiska [10]. To su kristalne formacije slične ledu i kada postoje uslovi za njihovo formiranje nastaju veoma brzo. Nastanak hidrata u vlažnom gasu pri određenim uslovima temperature i pritiska izvestan je ukoliko izostane kontrola tačke rose, odnosno ako temperatura gasa bude niža od tačke rose [9].

Sirov prirodni gas sadrži slobodnu vodu koju je jednostavno ukloniti separatorima. Međutim, vodena para sadržana u gasu uklanja se operacijama dehidracije, i to najčešće adsorpcijom na molekulskim sitima i apsorpcijom, a koriste se još i hlađenje i permeacija gasa [9]. Dehidracija prirodnog gasa operacijom apsorpcije, koja podrazumeva kontakt gasa sa tečnošću koja ima veliki afinitet ka vodi, zasniva se na činjenici da je voda jako polarna supstanca, te se može ukloniti iz prirodnog gasa nekom tečnošću, apsorpcijom, u ovom slučaju, izrazito polarnim jedinjenjem, koje lako rastvara, apsorbuje, vodu. Apsoberbi bi trebalo da može da formira vodonične veze (kao i voda), dok bi

istovremeno trebalo da slabo privlači nepolarne molekule ugljovodonika. U početku, kao glavni hemijski agens za uklanjanje vode iz vlažnog prirodnog gasa korišćen je monoetilenglikol (*MEG* - $HOCH_2CH_2OH$), ali su, sa napretkom tehnologije, u procesima dehidratacije prirodnog gasa glikolom počeli da se koriste i vodeni rastvori derivata glikola, i to dietilenglikola (*DEG*), ili trietilenglikola (*TEG* - $C_6H_{14}O_4$). Za dehidrataciju prirodnog gasa u ulozu apsorbensa mogu se naći i rastvori hlorida, i to rastvor soli kalcijumhlorida ($CaCl_2$), litijumhlorida ($LiCl$) i kalijumhlorida (KCl). Ipak, najčešće korišćen u praksi jeste trietilenglikol zbog svojih brojnih prednosti kao što su: izuzetna higroskopnost, mogućnost lake regeneracije, do 99 mas. %, uz male gubitke (zbog relativno visoke temperature ključanja od 285 C), veliko sniženje tačke rose, stabilnost na radnoj temperaturi u prisustvu prisustvu sumpora, kiseonika i ugljendioksida, kao i činjenica da ne kristališe iz koncentrovanih rastvora (tačka topljenja - 7 C) [4]. Nedostatak primene glikola jeste da prilikom regeneracije, glikoli mogu da ispuštaju u atmosferu otrovne materije (benzen, toluen, ksilen, etilbenzen) što utiče na lokalni kvalitet vazduha, a samim tim doprinosi globalnom zagrevanju [11].

Cilj ovog rada je prikaz simulacije, odnosno matematičkog modelovanja rada jedinice za apsorpciju vlage iz prirodnog gasa pomoću trietilenglikola (*TEG*) kao apsorbensa. U radu je simuliran proces pripreme gasa niskog i srednjeg pritiska na gasnom delu jedne sabirne gasno-naftne stanice. Na kompresorskoj stanici u koju se dopremaju gas niskog pritiska (kaptažni gas) i gas srednjeg pritiska (prirodni gas iz bušotine, slobodni gas) vrši se separacija i komprimovanje gasa, a zatim i njegovo sušenje. Nakon sušenja u apsorpcionoj koloni, gas se otprema u magistralni cevovod. Akcenat u radu stavljen je na proces dehidratacije prirodnog gasa, koji je smeša slobodnog i rastvorenog gasa, u apsorpcionoj koloni u postupku u kome se koristi trietilenglikol (*TEG*) kao apsorbens. Na osnovu simulacije u programskom paketu Aspen HYSYS uz primenu *Peng Robinson* jednačine stanja, u radu će biti ispitan uticaj promene protoka *TEG*-a na količinu vlage u izlaznom gasu, koji se dalje isporučuje potrošačima magistralnim gasovodima. Takođe, na osnovu simulacije ispitan je i uticaj promene pritiska gasne struje na količinu vlage u izlaznoj struji gasa, odnosno vrednosti tačke rose gasa pre transporta u magistralne gasovode.

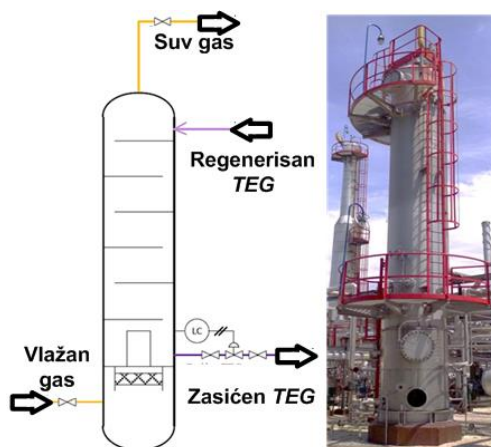
2. Apsorpcija valge iz prirodnog gasa trietilenglikolom

2.1. Apsorpcija - Metrijalni bilans i ravnoteža

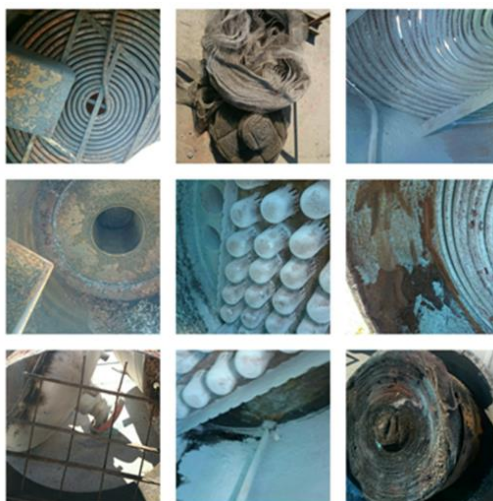
Dehidratacija prirodnog gasa izvodi se u specijalnim uređajima namenjenim za ostvarivanje što boljeg kontakta vlažnog prirodnog gasa i apsorbensa (glikola), kontaktorima, odnosno, apsorberima (Slika 1). Kontakt apsorbensa i gasa ostvaruje se protivstrujno. Gas struji od donjeg prema gornjem delu apsorpcione kolone, dok se apsorbens polako kreće od gornjeg prema donjem delu kolone. Rastvor glikola će "upiti", apsorbovati, vodu iz vlažnog prirodnog gasa i pasti na dno kontaktora, dok će se prirodni gas iz koga je uklonjena gotovo sva voda izvoditi na vrhu kontaktora. Rastvor glikola koji u sebi sadrži vodu uklonjenu iz prirodnog gasa regeneriše se u bojleru, koji se konstruiše tako da obezbeđuje uklanjanje vode iz rastvora glikola, a regenerisan rastvor glikola vraća se na vrh kontaktora (Slika 1).

Apsorbens može da se rasprši u struji gasa, što je slučaj kod kolonskih apsorbera sa raspršivanjem tečnosti. U cilju povećanja površine za međufazni kontakt gasa i tečnosti, u unutrašnjost kolone ubacuju se elementi na kojima se ostvaruje kontakt, odnosno ubacuju se punjenje, ili se ugrađuju pregrade, podovi, sa specijalnim elementima (otvorima, ventilima, zvonima), a između podova postoje prelivnici za tečnost. Kod kolona sa punjenjem, punjenje može činiti veliki broj prstenova ili elemenata drugih oblika, koji mogu biti različitih veličina, i napravljeni od različitih materijala, i stoje na odgovarajućem nosaču u koloni, formirajući nepokretni sloj, ili punjenje može biti formirano od valovitih ploča od perforiranog metala, plastike ili fine žičane mreže, kada je reč o strukturalnom punjenju. Kod kolona sa podovima, pri kretanju apsorbensa sa jednog poda na drugi ne dolazi do kontakta sa gasom. U procesu sušenja prirodnog gasa najčešće se upotrebljava apsorpciona kolona sa zvonastim podovima. Na slici 1. može se videti šematski prikaz kolone sa podovima, kao i spoljni izgled kolone. Na Slici 2. prikazani su unutrašnji elementi apsorpcione kolone sa podovima sa zvonima (razmenjivač toplote, demister, rešetka, zvona). Gas se uvodi u apsorpcionu kolonu preko odvajачa kapljica kako bi se izdvojile kapljice kondenzata koje eventualno zaostaju u gasu na ulazu u apsorber. Stalan nivo

tečnosti (*TEG-a*) na podu ostvaruje se prelivom preko izlazne brane, a gas se usmerava u zvono tako da teče kroz tečnost, čime je omogućeno izdvajanje vodene pare iz gasa. Gas pre izlaska iz apsorpcione kolone struji preko cevi izmenjivača toplote, smeštenog na vrhu kolone, čime se povećava efikasnost apsorpcije, kao i kroz mrežasti filter, čime se smanjuju gubici *TEG-a*.



Slika 1. Prikaz Apсорpciona kolona sa podovima.



Slika 2. Unutrašnji elementi apсорpcione kolone sa podovima (razmenjivač toplote, demister, rešetka, zvona).

Da bi došlo do apsorpcije vlage u rastvoru *TEG-a*, napon vodene pare iznad apsorpcione tečnosti na datoj temperaturi treba da je manji od parcijalnog pritiska vodene pare u prirodnom gasu, tako da voda prelazi iz gasne struje u apsorpcionu tečnost, sa težnjom da se postigne fazna ravnoteža. U idealnom slučaju, na svakom podu uspostaviće se ravnoteža između gasa i apsorbensa.

Za opisivanje ravnoteže para-tečnost u sistemu korišćena je *Peng-Robinson* jednačina stanja, data jednačinama 1-5.

$$P = \frac{R \cdot T}{v_m - b} - \frac{a \cdot \alpha}{v_m(v_m + b) + b \cdot (v_m - b)} \quad (1)$$

$$a = \frac{0,45724 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad (2)$$

$$b = \frac{0,07780 \cdot R \cdot T_c}{P_c} \quad (3)$$

$$\alpha = \left(1 + (0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2)(1 - T_r^{0,5}) \right)^2 \quad (4)$$

(5)

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

gde su: P – pritisak; R – univerzalna gasna konstanta; T – temperatura; v_m – molarna zapremina; P_c i T_c – kritični pritisak i temperatura, T_r – redukovana temperatura; i ω – faktor acentričnosti.

Na realnom podu, za razliku od idealnog, ne uspostavlja se ravnoteža između gasa i apsorbensa u potpunosti, odnosno raspodela komponenata prisutnih u sistemu između gasa i tečnosti nije onakva kakvu bi bilo moguće proračunati iz ravnotežnih podataka. Efikasnost podova za razdvajanje u praksi je manja od 100%, tako da, za ostvarivanje željenog razdvajanja, realna kolona treba da se projektuje tako da ima više podova od teoretski potrebnog broja idealnih podova. Za apsorber za dehidrataciju prirodnog gasa, relativno konzervativna preporuka jeste da efikasnost podova treba da bude u opsegu od 25 do 40%. Ipak, opšta preporuka prilikom projektovanja apsorbera za dehidrataciju prirodnog gasa na uslovima uobičajeno visokog pritiska, kada se raspolaže tačnim podacima o faznoj ravnoteži, jeste da se uzima da je efikasnost 50% (Murphree-jeva efikasnost) [12]. Između molekula *TEG*-a i molekula vode deluju fizičke Van der Waals-ove sile, a postoji i mogućnost uspostavljanja vodonične veze, tako da je u pitanju fizička apsorpcija. Kod hemisorpcije veza između molekula apsorbeta i apsorbovane komponente ostvarena je prvenstveno stvaranjem novog hemijskog jedinjenja, što kod dehidratacije prirodnog gasa glikolom nije slučaj.

Apsorbovana količina vodene pare iz prirodnog gasa nalazi se rastvorena u apsorbensu koji napušta apsorpcionu kolonu. Apsorbovana količina vodene pare jednaka je razlici mase apsorbeta posle izlaska iz kolone i mase apsorbeta pre ulaska u kolonu. Gas ulazi u donji deo kolone, prolazi kroz nju, predaje vodenu paru apsorbertu i napušta gornji deo umanjen za apsorbovanu količinu vodene pare. Pri tom je količina vodene pare koju gas izgubi jednaka količini vode koju apsorbert primi.

Masa vode koja se uklanja iz gasa izračunava se iz masenog bilansa za vodu, preko sledeće jednačine:

$$\dot{m}_w = \dot{V}_G(c_{w,ul} - c_{w,iz}) = \dot{m}_L(g_{w,iz} - g_{w,iz}) \quad (6)$$

gde su: \dot{m}_w – masa vode apsorbovana u glikolu [kg/dan]; \dot{V}_G – ulazni protok gasa [m^3/dan]; $c_{w,ul}$ – sadržaj vlage u vlažnom, ulaznom gasu [$kg/10^6 Nm^3$ gasa]; $c_{w,iz}$ – sadržaj vlage u dehidriranom gasu na izlazu [$kg/10^6 Nm^3$ gasa]

Maseni i zapreminski protok trietilenglikola izračunavaju se, redom, preko jednačina: 7 i 8.:

$$\dot{m}_L = \dot{m}_w \cdot l_w \quad (7)$$

gde su: \dot{m}_L – maseni protok trietilenglikola [kg/dan]; i l_w -specifičan recirkulacioni protok *TEG* [$kg TEG/kg$ uklonjene vode].

$$\dot{V}_L = \dot{m}_L / \rho \quad (8)$$

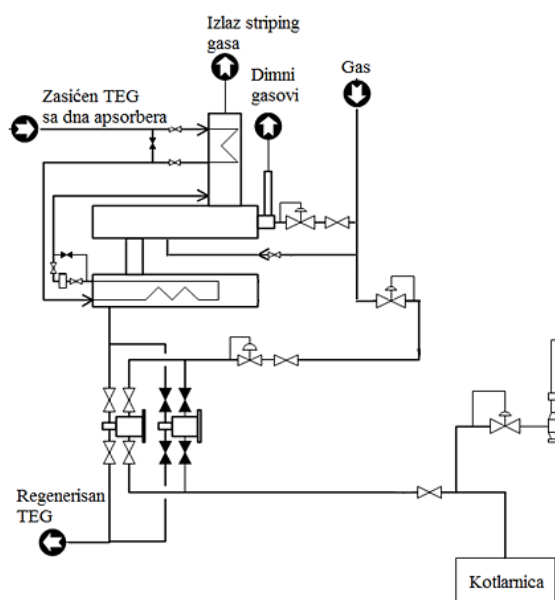
gde su: \dot{V}_L – zapreminski protok trietilenglikola [l/dan]; i ρ -gustina *TEG* [$kg TEG/l$]

2.2. Regeneracija *TEG*-a

Glikol koji napušta apsorpcionu kolonu sadrži u sebi vodu koju je apsorbovao iz prirodnog gasa. Usled apsorpcije vode dolazi do promene koncentracije glikola, a samim tim i do promene njihovih apsorpcionih sposobnosti. Operacija izdvajanja viška vode iz rastvora glikola naziva se regeneracija, a kolona u kojoj se regeneracija izvodi naziva se striping kolona (Slika 3). Regeneracijom se rastvor *TEG*-a ponovo dovodi do koncentracije koja je predviđena za *TEG* na ulazu u apsorber. U procesu regeneracije, vlažan glikol, sa 2-6 % vlage, sa dna apsorpcione kolone šalje se do predgrejača, smeštenog u gornjem delu *TEG* regeneratora, gde mu se podiže temperatura sa 40 do 60°C. Temperatura *TEG*-a u toku procesa regeneracije ne prelazi vrednost od 204°C kako bi se izbeglo razlaganje glikola. Isparena voda koja se oslobađa iz glikola napušta regenerator *TEG*-a na vrhu striping kolone zajedno sa gasom za stripovanje. Osušeni *TEG*, nakon hlađenja, vraća se u apsorpcionu kolonu sa 0,5 mol % vlage. Šematski prikaz regeneratora *TEG*-a može se videti na Slici 4.



Slika 3. Kolona za regeneraciju TEG-a.



Slika 4. Šematski presek regeneratora TEG-a [13].

3. Simulacija procesa dehidracije prirodnog gasa TEG-om softverskom paketu ASPEN HYSYS

3.1. Opis sistema za dehidraciju prirodnog gasa

U programskom paketu Aspen Hysys simuliran je proces pripreme gasa niskog i srednjeg pritiska na gasnom delu jedne sabirne gasno-naftne stanice. Na kompresorskoj stanici vrši se separacija i komprimovanje gasa, koji se nakon sušenja u apsorpcionoj koloni otprema u magistralni cevovod, prema rafineriji gasa. Na kompresorsku stanicu dopremaju se gas niskog pritiska (kaptažni gas) i gas srednjeg pritiska (prirodni gas iz bušotine).

Gas niskog pritiska (rastvoreni gas) izdvaja se u otkapljivaču gasa naftnog dela u sklopu sabirne stanice i sopstvenim pritiskom od oko 2 do 3 bar, nakon merenja u zbirnom merачu, gasovodom transportuje prema kompresorskoj stanici. Ovo je kaptažni gas. U izdvojenom gasu je rastvoren gas iz naftnih bušotina i gas iz gasne bušotine, koja je povezana na automatski merni uređaj. Kaptažni gas na ulazu u kompresorsku stanicu prvo se usmerava prema primarnim vertikalnim dvofaznim separatorima u kojima se vrši se dodatno izdvajanje tečne faze iz gasa, kako bi se sprečio ulaz tečne faze bušotinskog fluida do usisa kompresora. Gasna faza izdvojena u primarnim separatorima uvodi se u kompresorsku jedinicu na komprimovanje, gde se pritisak gasa podiže na približno 40 bar.

Kompresor ima tri stepena kompresije sa međuhlađenjem nakon svakog stepena i prolaskom gasa kroz separator. Zaostala tečna faza koja se izdvojila iz komprimovanog gasa, uvodi se u horizontalni dvofazni separator, a zatim u verteks separator. Višestepeni kompresori se koriste u cilju sabijanja veće količine gasa na više pritiske. Pri kompresiji gasa oslobađa se toplota, tj. gas se zagreva. Zbog toga, gas se, posle svakog stupnja sabijanja, mora hladiti, kao i odgovarajući delovi kompresora, koji se takođe zagrevaju pri radu kompresora. Klip kompresora hladi se pomoću ulja pod pritiskom. Cilindri kompresora hlade se pomoću vode. Voda i ulje koji se koriste za hlađenje, kao i gas koji se komprimuje, hlade se u kombinovanom hladnjaku, gde se intenzivno hlađenje postiže pomoću specijalno ugrađenog ventilatora. Iskustvo je pokazalo da izlazna temperatura može da se kreće do 135°C. Na taj način izbegava se degradacija ulja za podmazivanje i obezbeđuje željeni radni vek klipnih kompresora. Dodatni stepen kompresije dovodi do povećanja efikasnosti komprimovanja, ali i do povećanja cene kompresora zbog uvođenja dodatne opreme. Svaki dodatni stepen komprimovanja zahteva dodatni prečistač gasa, cilindar ili kućište, kao i složeniji sistem upravljanja [5].

Gas srednjeg pritiska čine tokovi gasa proizvedeni u gasnoj bušotini (slobodan gas) kao i gas niskog pritiska komprimovan do srednjeg pritiska.

Ukupan gasni tok se preko zbirnog, odnosno mernog kolektora usmerava ka horizontalnom zbirnom separatoru i vertikalnom mernom separatoru u cilju uklanjanja dispergovanih tečnih čestica iz komprimovanog gasa, odnosno razdvajanja tečne i gasne faze pre ulaza gasa u apsorber. Gas izdvojen u separatoru suši se u apsorberu trietilenglikolom do udela vlage ispod 200 mg/Sm³ u posudi apsorber-separatoru, a zatim komprimuje u kompresoru na pritisak potreban za transport do magistralnog gasovoda.

Uloga apsorbera jeste da odvoji vodenu paru iz već separisanog gasa, kako bi se transport gasa obavljao bez pojave kondenzata. Gas se uvodi u apsorpcionu kolonu preko odvajачa kapljica kako bi se izdvojile kapljice kondenzata koje eventualno zaostaju iz separatorskog dela. Na taj način smanjuje se prljanje TEG-a ugljovodonicima i olakšava regeneracija glikola. Kondenzat (izdvojene kapljice iz gasa), se ispušta iz sepracione kolone preko pneumatskog ventila pod kontrolom regulatora nivoa. Kontakt gasa i TEG-a ostvaruje se na podovima sa zvonima. Osušen i pripremljen gas se nakon merenja protoka i količine gasa odvodi u magistralni cevovod.

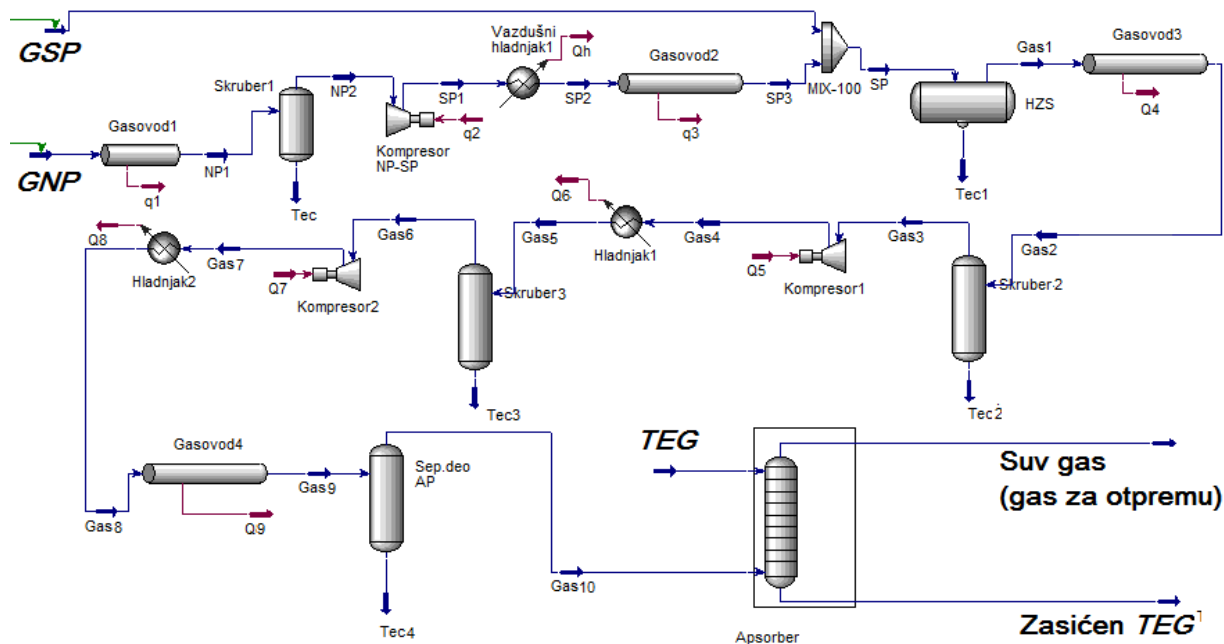
3.2. Studija slučaja - uticaj promene protoka TEG-a na dehidraciju gasa

Za proračun uticaja promene protoka TEG-a na dehidraciju gasa iskorišćeni su kao ulazni podaci sistemski pritisak, temperatura u apsorpcionoj koloni, proizvodni kapacitet po danu, specifičan recirkulacioni protok TEG [kg TEG/kg uklonjene vode], pri čemu je standardna praksa da se za ovu vrednost uzima 35 kg TEG/ kg uklonjene vode. Podaci koji su takođe korišćeni prilikom simulacije su komponentni sastav i ulazni protok struja rastvorenog gasa, odnosno gasa niskog pritiska, GNP, i slobodnog gasa, odnosno gasa srednjeg pritiska, GSP. Vrednosti osnovnih parametara i komponentni sastav materijalnih struja GNP i GSP, korišćenih u simulaciji dati su u Tabeli 2. Prema projektnim specifikacijama gas zasićen vodom GAS10 (Slika 5) ulazi blizu dna kolone za sušenje na temperaturi oko 40°C i manometarskom pritisku oko 35 bar (max.) i teče na gore kroz unutrašnje punjenje. Regenerisani TEG, sa sadržajem vode od 0,05 mol % (40°C i 35 barg), ulazi na vrhu kolone kao bočna struja i teče na dole kroz pakovanje, dolazeći u kontakt sa tokom gasa koji se kreće na gore. Prirodni gas koji se otprema u magistralni cevovod treba da zadovolji zahteve u pogledu sadržaja vode i CO₂, koji treba da budu manji, redom, od 100 ppmw i 3 mol %, a vrednosti temperature i manometarskog pritiska gasa ne smeju da prelaze, redom, 50°C i 33 bar

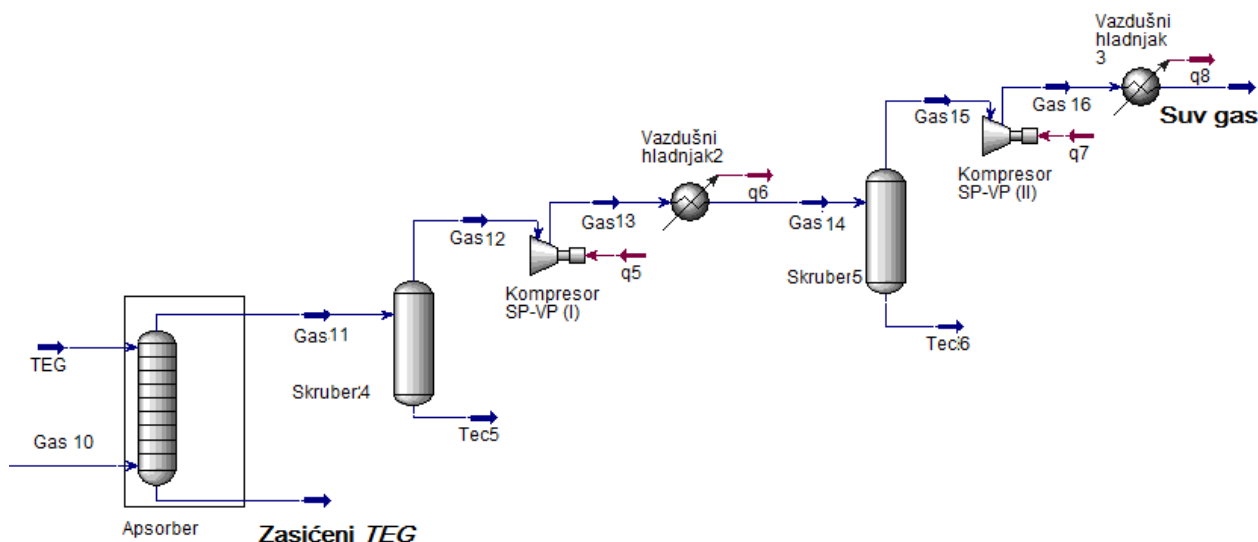
Kako bi bilo moguće ispitati uticaj protoka TEG-a na sadržaj vode u dehidratisanom prirodnom gasu i na srednjim pritiscima, šema procesnih tokova je modifikovana (Slika 6), tako da su iza apsorpcione kolone postavljeni delovi opreme kako bi se dehidratisani prirodni gas komprimovao sa srednjih na visoke pritiske, odnosno da bi gas zadovoljio uslove potrebne za transport magistralnim cevovodom.

Tabela 2. Vrednosti osnovnih parametara i komponentni sastav materijalnih struja gasa niskog pritiska, GNP, i gasa srednjeg pritiska, GSP.

ULAZNI PODACI	GNP	GSP
Temperatura [°C]	30	30
Pritisak (manometarski) [bar]	2	7
Zapreminski protok [$m^3/dan_{(gas)}$]	8995,7	43425,7
Maseni protok [kg/h]	317,6	1299,7
Zapreminski protok H ₂ O [$m^3/dan_{(gas)}$]	3995,7	13425,7
Maseni protok H ₂ O [kg/h]	126,9	426,2
Sastav		
C ₁	43,89	66,94
C ₂	2,34	1,44
C ₃	3,03	0,02
<i>i</i> -C ₄	0,48	0,01
<i>n</i> -C ₄	1,25	0,00
<i>i</i> -C ₅	0,42	0,00
<i>n</i> -C ₅	0,36	0,00
CO ₂	0,73	0,25
<i>n</i> -C ₆	0,34	0,00
N ₂	2,74	0,42
H ₂ O	44,42	30,92

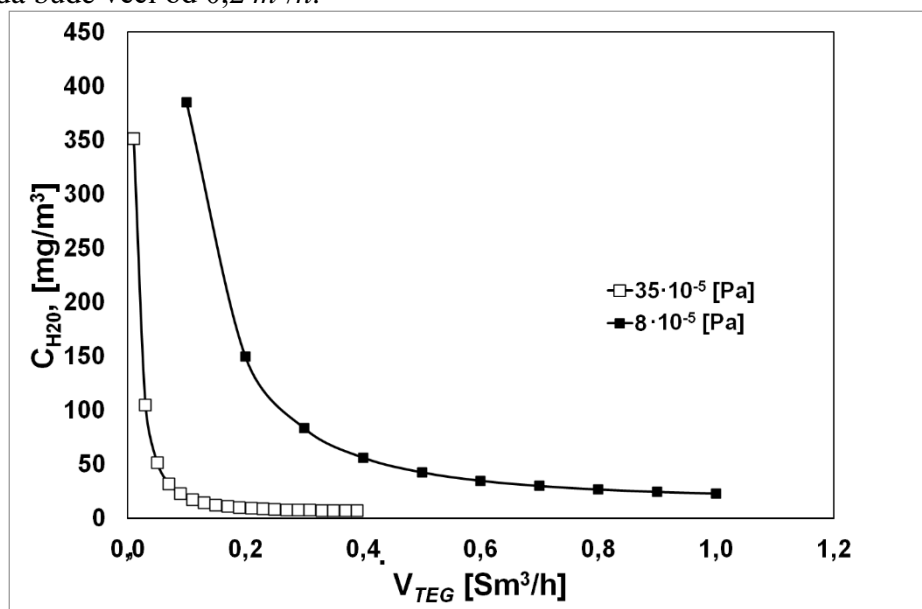


Slika 5. Prikaz šeme procesnih tokova u Aspen HYSYS. Proces pripreme gasa niskog (GNP) i srednjeg pritiska (GSP) na gasnom delu sabirne gasno-naftne stanice, koji podrazumeva separaciju i komprimovanje gasa, a zatim i njegovo sušenje u apsorpcionoj koloni TEG-om.



Slika 6. Prikaz dela šeme procesnih tokova Aspen HYSYS, kada se operacija apsorpcije izvodi na srednjim pritiscima.

Rezultati ispitivanja uticaja protoka TEG-a na sadržaj vlage u izlaznom gasu (koristeći opciju Aspen Hysys-a Case Study), prikazani na Slici 7, potvrđuju očekivanje da se sa povećanjem protoka TEG-a sadržaj vlage u gasu smanjuje, odnosno da je kvalitet gasa za otpremu bolji. Za apsorpciju na srednjim pritiscima (8 bar), ono što se može primetiti jeste drastičan pad vlage u gasu pri protoku TEG-a od 0,1 do 0,4 m³/h. Svakako važi da se sa daljim povećavanjem protoka TEG-a sadržaj vlage i dalje smanjuje, ali neznatno spram povećanja utroška TEG-a. Uticaj porasta protoka TEG-a na smanjanje sadržaja vlage u osušenom gasu na izlazu iz apsorbera primećen je i na visokim pritiscima, ali su na višim pritiscima potrebne mnogo manje količine apsorbensa. Sadržaj vlage u dehidriranom gasu spušta se na vrednost ispod 100 ppmw na pritisku apsorpcije od 35 · 10⁵ Pa (35 bar), pri protoku TEG-a od 0,04 m³/h, dok na pritisku od 8 · 10⁵ Pa (8 bar), za postizanje iste izlazne vlažnosti gasa protok TEG-a treba da bude veći od 0,2 m³/h.



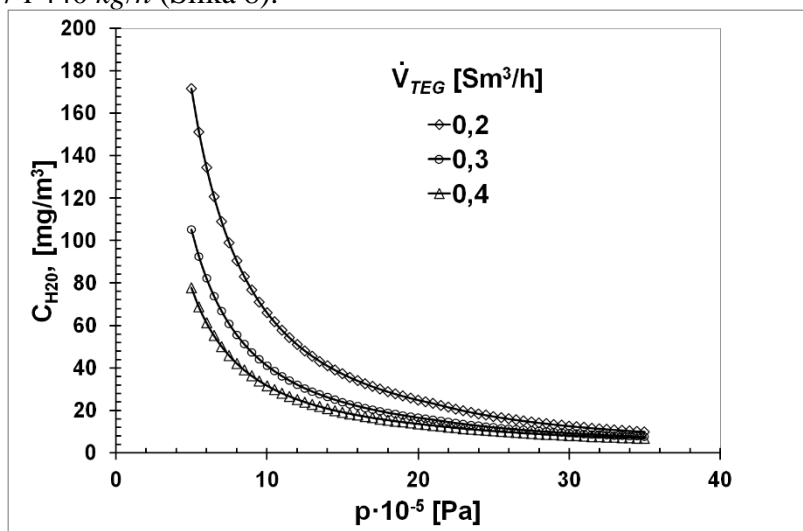
Slika 7. Sadržaj vlage u izlaznoj struji gasa sa promenom protoka TEG-a na srednjim pritiscima (8 bar) i na visokim pritiscima (35 bar)

1.1 3.3. Studija slučaja-uticaj promene pritiska na dehidraciju gasa

Kompresori se postavljaju na gasovode kako bi se povećao pritisak transportovanog gasa, s obzirom da prilikom transporta gasa na velike udaljenosti, dolazi do pada pritiska usled podužnog trenja i mesnih otpora. Takođe, kompresore je neophodno koristiti i na gasnim poljima da bi se

povećala vrednost pritiska i omogućio nesmetani transport gasa u slučaju kada je pritisak gasa iz eksploatisanog ležišta opao toliko da se ne može ležišnim pritiskom (tj. pritiskom koji vlada u ležištu) transportovati gas do najbližih potrošača.

Rezultat ispitivanja uticaja pritiska struje gasa (*Gas10* na Slici 5) na sadržaj vlage izlaznog gasa prikazan je na Slici 8. Na grafiku su date vrednosti sadržaja vode u osušenom prirodnom gasu za različite vrednosti protoka *TEG*-a, 0,2, 0,3 i 0,4 m^3/h , koji odgovaraju, redom, masenim protocima *TEG*-a od 215, 327 i 440 kg/h (Slika 8).



Slika 8. Sadržaj vlage u izlaznoj struji gasa sa promenom pritiska (na apscisi je prikazana vrednost manometarskog pritiska). Krive na slici dobijene su za različite protoke *TEG*-a.

Rezultati ispitivanja uticaja pritiska potvrđuju očekivanja da se sa povećanjem pritiska gasa sadržaj vlage u izlaznom gasu smanjuje, odnosno da je tačka rose gasa bolja. Uticaj promene pritiska je značajniji pri manjim protocima *TEG*-a. Ono što možemo da primetimo je da se drastičan pad vlage u gasu uočava pri manometarskom pritisku gasa do $14 \cdot 10^5 Pa$, pri svim protocima *TEG*-a. Daljim povećavanjem pritiska sadržaj vlage se i dalje smanjuje, ali neznatno naspram opterećenja kompresora koje on treba da podnese.

4. Zaključak

Proces dehidracije prirodnog gasa u okviru pripreme gasa niskog i srednjeg pritiska na gasnom delu jedne sabirne gasno-naftne stanice uspešno je simuliran u programskom paketu Aspen Hysys. Ispitan je uticaj porasta protoka *TEG*-a na smanjanje sadržaja vlage u osušenom gasu na izlazu iz apsorbera, na srednjem ($8 \cdot 10^5 Pa$) i visokom pritisku ($35 \cdot 10^5 Pa$). Rezultat pokazuje da su na višim pritiscima potrebne mnogo manje količine apsorbensa za postizanje istog sadržaja vlage u dehidriranom gasu. Na pritisku apsorpcije od $35 \cdot 10^5 Pa$, vlaga u dehidriranom gasu spušta na vrednost ispod 100 *ppmw* pri protoku *TEG*-a od 0,04 m^3/h ; a na pritisku $8 \cdot 10^5 Pa$ pri protocima *TEG*-a većim od 0,2 m^3/h , što je oko 5 puta veća potrošnja *TEG*-a. Sa povećanjem pritiska gasa sadržaj vlage u izlaznom gasu se smanjuje, a uticaj promene pritiska značajniji je pri manjim protocima *TEG*-a. Drastičan pad vlage u gasu uočava se pri manometarskom pritisku gasa do $14 \cdot 10^5 Pa$, pri svim protocima *TEG*-a.

5. Literatura

- [1] **International gas union, Gas Utilization Committee Study group: industrial utilization committee**, Natural gas: the essential fuel for industry in a sustainable future, Triennium Work Report June 2018, 27th World Gas conference, International gas union, Washington DC, USA, June 25-29, 2018. WGC2018.com. <https://www.igu.org/publication/301693/34>
- [2] **ФГБУН «Институт энергетических исследований Российской академии наук», ФГБУ «Аналитический центр при Правительстве Российской Федерации», Прогноз**

развития энергетики мира и России до 2040 года, Москва, 2014. https://www.eriras.ru/files/forecast_2040.pdf

- [3] **Milovanovic, Z., D. Milicic**, *Postrojenja za kogeneracijsku proizvodnju energije – šeme i izvedbe*, u Knjizi *Energetske mašine – Parne turbine za kogeneracijsku proizvodnju energije*, Biblioteka: Monografije "Energetske mašine 3", Edition: I, Chapter: II, Editors: M. Rogic, Univerzitet u Banjoj Luci Mašinski fakultet Banja Luka, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina, pp.53-98, 2012.
- [4] **Škrbić, B.**, *Tehnologija proizvodnje i primene gasa*, Tehnološki fakultet Novi Sad, Novi Sad, 2002.
- [5] **Škrbić, B.**, *Transport nafte i gasa*, Tehnološki fakultet Novi Sad, Novi Sad, 2006.
- [6] Priprema gasa za operatere 4. i 5. kategorije, Naftna Industrija Srbije, Gazprom Neft.
- [7] **Tanaka, K., Y. Fujimura, T. Komi, T. Katz, O. Spuhl, E. Contreras**, Demonstration test result of High Pressure Acid gas Capture Technology (HiPACT), *Energy Procedia*, 37 (2013), pp. 461-476.
- [8] **Petronić, S., R. Jovičić, A. Sedmak, A. Petrović, A. V. Birdeanu, D. Vasalić**, Inspekcija cevovoda u eksploataciji i analiza uzroka otkaza, *Procesna tehnika*, 30 (2018), 1, pp. 32-39, ISSN 2217-2319, <https://izdanja.smeits.rs/index.php/procteh/article/view/3501>
- [9] **Anyadiegwu, C.I.C., A. Kerunwa, P. Oviawelw**, Natural gas dehydration using Triethylene glycol (TEG), *Petroleum & Coal*, 56 (2014), 4, pp. 407-417. ISSN 1337-7027, www.vurup.sk/petroleum-coal
- [10] **E. P. Zaporozhets, N. A. Shostak**, Calculating the Parameters of Formation and Dissociation for Hydrocarbon Gas Hydrates, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 89 (2015), 4, pp. 624–629. DOI: 10.1134/S0036024415040299 Original Russian Text © **E.P. Zaporozhets, N.A. Shostak**, published in *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 89 (2015), 4, pp. 638–643.
- [11] **The Dow Chemical Company**, Gas Dehydration with PELADOW DG Calcium Chloride, pp. 1-36, Dow Chemical Company, USA, 1998. <https://www.magnumsolvent.com//productdata/Product%20Literature/Dehydration%20and%20Acid%20Gas%20Removal/Gas%20Dehydration%20with%20Peladow%20DG%20Calcium%20Chloride.pdf>
- [12] **Øi, L. E.**, Estimation of tray efficiency in dehydration absorbers, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 42 (2003), 11, pp. 867-878.
- [13] **DEP 20.04.10.10-Gen**, Manual glycol-type gas dehydration and hydrate inhibition systems, Design and engineering practice used by companies of the royal dutch/shell group, 1994.