

Maciej SZWAST, Anna SOBCZAK

e-mail: m.szwast@ichip.pw.edu.pl

Katedra Procesów Zintegrowanych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Wzbogacanie gazu ziemnego – model numeryczny membranowego rozdzielania składników gazowych

Wstęp

Zapotrzebowanie na oczyszczanie i rozdzielanie gazów jest ściśle związane z różnymi gałęziami dzisiejszego przemysłu, m.in. rafineryjnym i chemicznym. Obecne zastosowanie membran do separacji gazów w skali przemysłowej obejmuje rozdział składników powietrza, gazu ziemnego, biogazu, gazu syntezowego i innych [Bernardo i in., 2009].

Gaz złożowy towarzyszący pokładom ropy naftowej, węgla kamiennego lub występujący samodzielnie (łupki) jest cennym surowcem ze względu na wysoką zawartość metanu. Po uprzednim oczyszczeniu i podwyższeniu wartości kalorycznej poprzez separację zbędnych składników gaz ten jest stosowany jako źródło energii w przemyśle, pojazdach mechanicznych i gospodarstwach domowych. Skład gazu ziemnego zależy od miejsca wydobycia. Ten wydobywany w Polsce zawiera często poniżej 50% obj. metanu, nieco ponad 50% azotu oraz w mniejszej ilości wyższe węglowodory, dwutlenek węgla i hel [Szwast i in., 2013]. W innych złożach na świecie w wydobywanym gazie dominującym składnikiem po metanie jest często dwutlenek węgla.

Jednym ze sposobów oczyszczania gazu złożowego jest stosowanie procesów membranowych. W procesach membranowych w celu otrzymania zróżnicowanych pod względem składu produktów rozdzielania mieszaniny stosuje się półprzepuszczalną przegrodę, przez którą składniki mogą przenikać z różną szybkością. Transport cząsteczek gazów zachodzi dzięki różnicy potencjałów chemicznych składników, co w tym przypadku sprowadza się do różnicy ciśnień cząstkowych składników po obu stronach przegrody. W związku z powyższym zwiększenie szybkości procesu transportu składników dla danego składu mieszaniny wejściowej uzyskuje się przez: podwyższenie ciśnienia po stronie nadawcy, obniżenie ciśnienia po stronie odbioru permeatu czy też stosowanie gazu inertnego odbierającego przenikające składniki.

Realizacja procesu separacji gazów na membranach odbywa się przez odpowiednie umieszczenie materiału półprzepuszczalnego w tzw. modułach. Znane są moduły kapilarne (*hollow fiber*), spiralne i płaskie. Duża gęstość upakowania kapilar membranowych w module typu *hollow fiber*, która zapewnia duży stosunek powierzchni wymiany masy do objętości aparatury, decyduje o przewadze tego rozwiązania w zastosowaniach przemysłowych.

W niniejszej pracy został przedstawiony model numeryczny separacji gazów na pojedynczej membranie kapilarnej. Model ten umożliwił określenie wyniku separacji trójskładnikowej mieszaniny gazowej, przy zadanych:

- wymiarach geometrycznych – długości i średnicy kapilary,
- grubości membrany,
- własności permeacyjnych, zależnych od rodzaju membrany (współczynnik permeacji różny dla każdego składnika),
- rodzaju gazów, definiowanych poprzez współczynnik dyfuzji, masę molową, lepkość i gęstość.

Model opiera się na równaniach charakterystycznych dla procesów transportu masy w układzie przepływowym, tj. równania: *Naviera-Stokesa*, równanie ciągłości oraz równania dyfuzji/konwekcji, z odpowiednimi warunkami brzegowymi. Symulacje zostały przeprowadzone przy użyciu komercyjnie dostępnego oprogramowania *Comsol Multiphysics*.

Model numeryczny

Układ równań

Układ opisany jest przez trzy równania rozwiązywane numeryczną metodą elementów skończonych:

1. *Równanie bilansu pędu* (tu przedstawione dla kierunku x)

$$\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial t} + v_x \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + v_y \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial y} + v_z \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) + \rho g_x \quad (1)$$

2. *Równanie ciągłości – zachowania masy w układzie*

$$\frac{\partial p}{\partial t} + v_x \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + v_y \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial y} + v_z \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial z} = 0 \quad (2)$$

3. *Równanie ciągłości składnika* (dyfuzji/konwekcji) opisujące zmianę stężenia składnika w układzie w przypadku braku reakcji chemicznych

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \left(\frac{\partial N_{ix}}{\partial x} + \frac{\partial N_{iy}}{\partial y} + \frac{\partial N_{iz}}{\partial z} \right) = 0 \quad (3)$$

z uwzględnieniem transportu składnika przez membranę, który jest opisywany przez model rozpuszczalnościowo-dyfuzyjny [Sadrzadeh i in., 2009]

$$N_i = \frac{P_i}{\delta} (p_{F,x_{F,i}} - p_{P,x_{P,i}}) \quad (4)$$

Współczynnik permeacji P_i jest parametrem charakterystycznym dla danego gazu i materiału membrany. Może zależeć od temperatury, ciśnienia i składu. W modelu rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnym, który dotyczy transportu składnika przez membranę litą, jest on wyrażony jako iloczyn współczynnika dyfuzji cząsteczek gazu w materiale membrany i rozpuszczalności danego gazu w materiale membrany:

$$P_i = D_i S_i \quad (5)$$

Zatem zależnie od wartości tego parametru dla poszczególnych gazów można uzyskać różny stopień rozdzielania mieszaniny.

Geometria

Obiektem modelowym jest pojedyncza kapilara o długości 1 m i promieniu 1 mm (Rys. 1) – wewnętrzna rurka wykazuje właściwości separacyjne w stosunku do składników gazowych, tzn. jest częściowo przepuszczalna i selektywna.



Rys. 1. Geometria siatki modelu numerycznego

Nadawa jest podawana pod ciśnieniem do przestrzeni wewnętrznej, natomiast w przestrzeni pierścieniowej przepływa gaz przemijający (*sweep gas*) i odbierany jest permeat. Przepływy w obu przestrzeniach są względem siebie współprądowe. Grubość membrany modelowana jest przez opór, jaki stawia membrana przepływającym składnikom.

Założenia i uproszczenia modelu

Przepływ gazu ze względu na niską wartość liczby *Reynoldsa* ma charakter laminarny, a zachodzący proces jest stacjonarny i odbywa się bez zmian temperatury. Przyjęto, że współczynnik permeacji ma wartość stałą, niezależną od ciśnienia i składu. Pominięto spadek ciśnienia wzdłuż kapilary.

Założono symetrię rozwiązania w kierunku kątowym oraz względem osi z przechodzącej wzdłuż środka kapilary, co pozwoliło sprowadzić problem do postaci dwuwymiarowej.

Wyniki symulacji

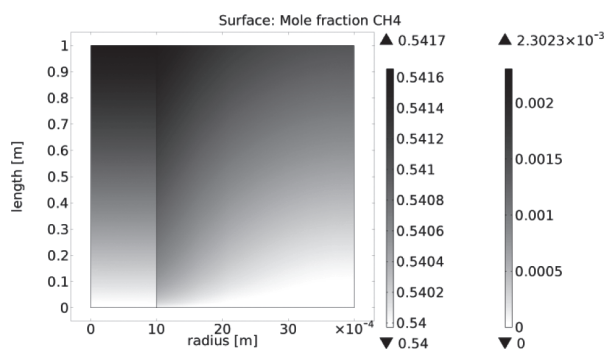
Przedstawiono wyniki obliczeń dla dwóch rodzajów membran o różnych właściwościach permeacyjnych (dane zaczerpnięto z literatury) dla mieszaniny o składzie: 54% metanu, 45% dwutlenku węgla i 1% azotu. Wykorzystano właściwości membran podane w tab. 1, grubość membrany ustalono na 10 μm , długość 1 m, prędkość przepływu 1 m/s, ciśnienie po stronie nadawy 1,5 MPa. Zmianę ułamka molowego metanu dla jednego i drugiego rodzaju membrany przedstawiono na rys. 2 i 3.

Membrana A zapewnia wzbogacenie retentatu w metan na poziomie dziesiątych procenta.

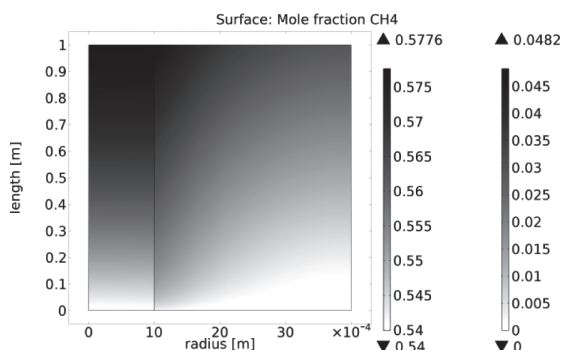
Membrana B o wyższych przepuszczalnościach gazów oraz selektywności umożliwia uzyskanie wyższego stężenia metanu w retentacie – o ponad 3,5%.

Tab. 1. Właściwości permeacyjne membran wykorzystane do przeprowadzenia symulacji

| Membrana | Polimer | P_{CH_4} [barrer] | P_{CO_2} [barrer] | Źródło |
|----------|------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| A | EC | 18,9 | 26,5 | [Scholz i in., 2013] |
| B | 6FDA-TeMPD | 28,4 | 455,8 | [Cecopieri-Gómez i in. 2007] |

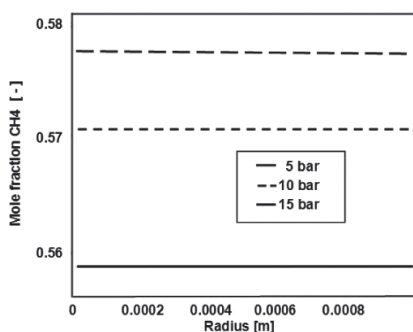


Rys. 2. Rozkład stężenia (ułamka molowego) metanu w retentacie (domena po lewej) i permeacie (domena po prawej) dla membrany A



Rys. 3. Zmiana stężenia metanu w retentacie (domena po lewej) i permeacie (domena po prawej) dla membrany B

Kolejna przedstawiona symulacja dotyczy wpływu ciśnienia podawania nadawy na wynik rozdziału mieszaniny (Rys. 4).



Rys. 4. Ułamek molowy metanu w retentacie dla trzech różnych wartości ciśnienia nadawy: 5, 10 i 15 bar

Jak wynika z równania na strumień składnika przenikającego przez membranę wzrost ciśnienia nadawy powoduje wzrost ciśnienia parcjalnego składników. Wpłyne to na wzrost siły napędowej procesu przenikania. Można się więc spodziewać, że zwiększy się transport składników przez przegrodę. W wyniku zwiększenia ilości płynącej mieszaniny, na tej samej długości kapilary uzyska się zwiększenie stężenia metanu w retentacie.

Ciśnienie nadawy na poziomie 5 bar umożliwia podwyższenie stężenia metanu w retentacie z 54% do prawie 56%, wyższe ciśnienie 10 bar – do około 57%. Z kolei ciśnienie po stronie nadawy o wartości 15 bar daje rezultat w postaci wzbogacenia mieszaniny w metan do poziomu prawie 58%.

Wnioski

Zaprezentowany model matematyczny separacji mieszaniny gazowej zaimplementowano do programu *Comsol* i przeprowadzono symulację przebiegu rozdziału gazu ziemnego na dwóch wybranych materiałach przegrody. Zgodnie z przewidywaniami membrana o wyższej przepuszczalności i wyższej selektywności umożliwiła lepszy rozdział składników, a co za tym idzie, lepsze wzbogacenie retentatu w metan.

Wykazano wpływ ciśnienia podawania nadawy na wynik rozdziału. Większa różnica ciśnień po obu stronach przegrody zapewnia większą siłę napędową procesu, co wpływa na uzyskanie wyższych stężeń składnika wolniej przenikającego w retentacie. Ograniczeniem stosowania wysokich ciśnień jest wytrzymałość przegrody membranowej oraz opłacalność ze względu na koszty kompresji gazu. Dodatkowo należy rozważyć wpływ zmiany ciśnienia na przepuszczalność membrany.

W celu uzyskania zawartości metanu na poziomie odpowiadającym normom wprowadzania do sieci gazociągowej należy stosować membrany o lepszych właściwościach permeacyjnych w stosunku do rozdzielanych gazów oraz retentat z pierwszego stopnia podawać na kolejny stopień separacyjny.

Oznaczenia

- ρ – gęstość [kg/m^3]
- v – prędkość [m/s]
- x, y, z – współrzędne położenia [m]
- t – czas [s]
- p – ciśnienie [Pa], indeks dolny: F – dot. nadawy, P – dot. permeatu
- g – przyspieszenie grawitacyjne [m/s^2]
- c – stężenie składnika [mol/m^3]
- N_i – strumień składnika i [$\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$]
- δ – grubość przegrody [m]
- x_F, x_P – ułamek molowy gazu i po stronie nadawy i permeatu [-]
- P_i – przepuszczalność membrany [barrer]
- D_i – współczynnik dyfuzji [m^2/s]
- S_i – rozpuszczalność gazu [$\text{mol}/(\text{m}^3\text{Pa})$]

LITERATURA

- Bernardo P., Drioli E., Golemme G., 2009. Membrane gas separation: A review/state of the art. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 4638–4663. DOI: 10.1021/ie8019032
- Cecopieri-Gómez M.L., Palacios-Alquisira J., Dominguez J.M., 2007. On the limits of gas separation in CO_2/CH_4 , N_2/CH_4 and CO_2/N_2 binary mixtures using polyimide membranes. *J. Membrane Sci.*, **293**, 53–65. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.01.034
- Sadrzadeh M., Amirilargani M., Shahidi K., Mohammadi T., 2009. Gas permeation through a synthesized composite PDMS/PES membrane. *J. Membrane Sci.*, **342**, 236–250, DOI: 10.1016/j.memsci.2009.06.047
- Scholz M., Melin T., Wessling M., 2013. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. *Ren. Sust. Energy Rev.*, **17**, 199–212. DOI: 10.1016/j.rser.2012.08.009
- Szwast M., Janocha A., 2013. *Research on supported liquid membrane to adjust (reduce) the nitrogen content in natural gas* [in:] Permea 2013 - Proceedings of the 6th Membrane Conference of the Visegrad Countries, September 15-19, 2013. Polish Membrane Society, Warsaw (ISBN 978-83-7789-227-5), 252-255)