

Maciej SZWAST, Michał ZALEWSKI, Ramin NIKPOUR, Anna SOBCZAK

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

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

Pozyskiwanie helu z gazu ziemnego za pomocą technik membranowych

Wstęp

Hel jest gazem niezwykle ważnym dla gospodarki. Wykorzystywany jest w wielu gałęziach przemysłu: w produkcji półprzewodników i nadprzewodników, światłowodów, w pracach analitycznych, do spawania i do napełniania balonów i sterowców. Szacuje się, że roczne zużycie helu na świecie wynosi około 140 mln Nm³. Przy obecnym zużyciu helu światowe zasoby wystarczą na zaspokojenie potrzeb przez około 25–30 lat. Obecnie największe zasoby helu posiadają USA (20600 mln m³), Katar (10100 mln m³), Algeria (8200 mln m³), Rosja (6800 mln m³) oraz Polska (30 mln m³) [Peplow, 2013]. Jedynym, ekonomicznie uzasadnionym, źródłem helu jest gaz ziemny, w którym stężenie helu jest większe niż 0,1%.

Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo jest jednym z nielicznych producentów helu na świecie. Swoją produkcją zaspokaja ok. 9% światowego zapotrzebowania na hel [PGNiG, 2014a]. Planuje się roczne wydobycie gazu ziemnego na poziomie 1,7 mld m³ rocznie (okolice Zielonej Góry), co przy założeniu stężenia helu w gazie 0,37% pozwoli uzyskać ok. 6,3 mln m³ helu rocznie. Obecne metody pozyskiwania helu są kosztowne. Alternatywę stanowią techniki membranowe. Z punktu widzenia rozwoju polskiej gospodarki jest zatem istotne prowadzenie prac nad wykorzystaniem technik membranowych w celu zateżenia helu w strumieniu gazu ziemnego.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań komercyjnych modułów kapilarnych oraz modułów własnej produkcji.

Produkcja helu

Jednym ze sposobów pozyskiwania helu jest zastosowanie instalacji niskiego i wysokiego ciśnienia. Po wstępnym oczyszczeniu gazu ziemnego z dwutlenku węgla i z cięższych węglowodorów oraz po odwodnieniu, gaz ziemny jest mieszaniną trzech głównych składników: metanu, azotu oraz helu. Wykorzystując własne ciśnienie złoża w pierwszym etapie rozdziela się na kolumnie rektyfikacyjnej metan od azotu i helu. Następnie mieszaninę azotu i helu spręża się do ciśnienia około 20 MPa, po czym następuje rozdział azotu od helu poprzez schłodzenie przy użyciu ciekłego azotu. W tym procesie (metoda kriogeniczna) możliwe jest uzyskanie helu technicznego o stężeniu 97–99%, który następnie doczyszczany się do czystości 99,99% [Nuttall, i in. 2012].

Inną metodą jest odzyskiwanie helu w procesie niskotemperaturowego skraplania, podczas którego z cieczy następuje wydzielenie helu surowego. Hel surowy zostaje oczyszczony z azotu w procesie PSA, polegającym na wykorzystaniu różnych szybkości adsorpcji poszczególnych składników helu surowego. W wyniku procesu spalania wodoru powstaje mieszanina helu i pary wodnej, którą usuwa się w procesie dehydratacji [PGNiG, 2014b].

Wydajność wymienionych procesów zależy od stężenia początkowego helu w gazie ziemnym. Dlatego w produkcji helu coraz większą rolę odgrywają procesy separacji membranowej, które pozwalają na wzbogacenie gazu ziemnego w hel. Gaz ziemny ulega rozdzielowi w membranie na strumień retentatu zubożonego w hel i strumień permeatu wzbogaconego w hel. Następnie permeat wykorzystywany jest do produkcji helu w obecnie istniejących technologiach.

Procesy membranowe w produkcji helu

Prace badawcze prowadzono dwutorowo: przebadano dostępne na rynku komercyjne moduły membranowe oraz podjęto próbę wytworzenia własnych membran.

Obecnie na rynku nie istnieją moduły dedykowane do wzbogacania gazu ziemnego w hel. Przeanalizowano dwa komercyjne moduły mem-

branowe, proponowane przez producentów do rozdzielania składników powietrza. Z uwagi na zastrzeżenia producentów o poufności, nie podano nazw producentów ani modeli modułów. W tab. 1 i 2 przedstawiono wyniki uzyskane w procesie wzbogacania gazu ziemnego w hel. Wyniki zostały uzyskane przez producentów tych modułów.

Tab. 1. Wzbogacanie gazu ziemnego w hel przy użyciu komercyjnego modułu membranowego (1)

Dane	Nadawa	Retentat	Permeat
Ciśnienie MPa	6,4	6,2	0,16
Przepływ kNm ³ /h	100	93,6	6,4
Metan %	76,5	78,4	73,4
Azot %	21,7	21,9	18,9
Hel %	0,14	0,04	1,6

Tab. 2. Wzbogacanie gazu ziemnego w hel przy użyciu komercyjnego modułu membranowego (2)

Dane	Nadawa	Retentat	Permeat
Ciśnienie MPa	6,4	6,36	0,15
Przepływ kNm ³ /h	100	90,4	9,6
Metan %	76,5	78,2	60,8
Azot %	21,7	20,6	32,1
Hel %	0,14	<0,01	1,2

W wyniku procesu separacji membranowej uzyskano wielokrotne zateżenie helu w permeacie.

W ramach własnych prac badawczych przygotowano membrany kapilarne. W tym celu pozyskano kapilary polipropylenowe z firmy *Polymemtech*, które stanowiły warstwę nośną dla warstwy separacyjnej, składającej się z polimeru nałożonego metodą *dip coating*. Do wytworzenia warstwy separacyjnej użyto polimery: *Matrimid* oraz *Pebax 2533* (Membrana A) oraz *Pebax 2533* (Membrana B).

W tab. 3 i 4 przedstawiono wyniki uzyskane w procesie wzbogacania gazu ziemnego w hel przy użyciu membran własnej produkcji.

Tab. 3. Wzbogacanie gazu ziemnego w hel przy użyciu modułu membranowego A

Dane	Nadawa	Retentat	Permeat
Ciśnienie MPa	6,4	6,3	0,15
Przepływ kNm ³ /h	100	92	8
Metan %	76,5	75,5	88
Azot %	21,7	22,3	14,2
Hel %	0,14	0,141	0,12

Tab. 4. Wzbogacanie gazu ziemnego w hel przy użyciu modułu membranowego B

Dane	Nadawa	Retentat	Permeat
Ciśnienie MPa	6,4	6,3	0,15
Przepływ kNm ³ /h	100	92	8
Metan %	76,5	75,5	88
Azot %	21,7	22,6	11
Hel %	0,14	0,13	0,18

Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że membrana wytworzona z polimeru *Pebax 2533* (Membrana B) pozwala na otrzymanie nieco lepszych rezultatów od membrany wyprodukowanej w oparciu o mieszaninę polimerów *Matrimid* – *Pebax*, jednakże, w porównaniu z membranami komercyjnymi, otrzymano znacznie gorsze wyniki. Zdecydowano się na przebadanie membran typu *Mixed Matrix* wytworzonych z polimeru *Pebax 2533* zawierającego cząstki stałe.

Membrany typu Mixed Matrix

Membrany typu *Mixed Matrix* powstają w wyniku połączenia polimeru z odpowiednimi cząstkami nieorganicznymi, co powoduje że jedne składniki mieszaniny gazowej łatwiej przechodzą przez membranę, natomiast transport innych jest utrudniony [Goh *in. in.*, 2011]. Nieorganiczne cząstki powinny mieć strukturę porowatą lub nanoporowatą [Chung *in. in.*, 2007]. Cząstki te zachowują się jak sita molekularne i rozdzielają cząsteczki gazów ze względu na wielkość molekuł oraz ich kształt [Jiang *in. in.*, 2004]. Dodane do polimerowej membrany nieorganiczne cząstki, zaczynają przepuszczać przez pory wybrane cząsteczki gazów w sposób selektywny, powodując że taka membrana osiąga dużo lepsze własności rozdzielcze, w porównaniu do membrany bez wypełnienia [Moore *in. in.*, 2004; Zimmerman *in. in.*, 1997]. Najczęściej stosowane są zeolity i węglowe sita molekularne, które ze względu na swoją określoną porowatą strukturę potencjalnie mogą zwiększyć selektywność membrany względem rozdzielanych gazów [Goh *in. in.*, 2011]. Wytworzenie membrany *Mixed Matrix* jest bardzo problematyczne, co wynika z tego, że cząsteczki wypełnienia mają tendencję do agregacji. Wady w strukturze mogą całkowicie zmienić własności membrany [Chung *in. in.*, 2007; Moore *in. in.* 2005].

W niniejszej pracy przeprowadzono badania przy użyciu kapilar membranowych pokrytych polimerem *Pebax 2533* zawierającym nanocząstki SiO₂ o rozmiarze 10÷20 nm. W tab. 5 przedstawiono wyniki badań uzyskanych dla modułu membranowego typu *Mixed Matrix*. Również i w tym przypadku uzyskane wyniki są dalece niezadowalające.

Analiza własnych badań skierowała uwagę na membrany wykonane z polimerów szklistych. Moduł membranowy według wytycznych wynikających ze wcześniejszej analizy dostarczyła firma *Polymemtech*. Wyniki badań dla tego modułu przedstawiono w tab. 6.

Tab. 5. Wzbogacanie gazu ziemnego w hel przy użyciu modułu membranowego *Mixed Matrix*

Dane	Nadawa	Retentat	Permeat
Ciśnienie MPa	6,4	6,3	0,15
Przepływ kNm ³ /h	100	92	8
Metan %	76,5	75,9	82,7
Azot %	21,7	22,1	17
Hel %	0,14	0,13	0,18

Tab. 6. Wzbogacanie gazu ziemnego w hel przy użyciu komercyjnego modułu membranowego *Polymemtech*

Dane	Nadawa	Retentat	Permeat
Ciśnienie MPa	6,4	6,3	0,15
Przepływ kNm ³ /h	100	92	6,4-8
Metan %	76,5	77,3	67,3
Azot %	21,7	21,1	29,1
Hel %	0,14	<0,01	1,8-2,2

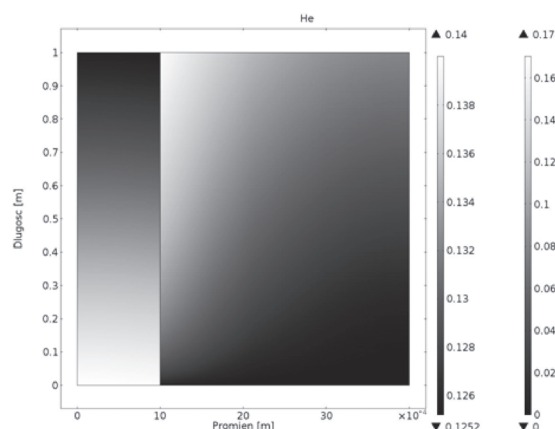
Dla modułu membranowego *Polymemtech* uzyskano wyniki porównywalne z innymi komercyjnie dostępnymi modułami. Ponadto wyniki te są nieznacznie lepsze, a jedynym ograniczeniem wzbogacenia jest zawartość helu w nadawie.

Modelowanie CFD

Przeprowadzono również symulacje CFD (*Computational Fluid Dynamics*), przy użyciu komercyjnego programu *Comsol*, procesu wzbogacania gazu ziemnego w hel. W tym celu przygotowano na potrzeby symulacji wzorzec kapilary (długość 1 m, promień 1 mm oraz grubość warstwy separacyjnej 11 μm), który zaimplementowano do programu obliczeniowego.

Otrzymane wyniki obliczeń (wzbogacanie gazu w hel z poziomu 0,14% do poziomu 0,17%) pokrywają się z danymi doświadczalnymi uzyskanymi w trakcie prowadzenia prac badawczych. Membrany typu *Mixed Matrix* pozwalają uzyskać większe stężenie helu w permeacie w stosunku do membran pokrytych wyłącznie samym polimerem, jednakże uzyskane wyniki są gorsze od uzyskanych na modułach komercyjnych.

Przykładowy wynik symulacji CFD przedstawiono na rys. 1. Widoczna jest w przestrzeni nadawy zmiana stężenia helu z 0,14% na wlocie na 0,12% na wylocie. Jednocześnie strumień gazu opuszczający przestrzeń permeatu zawiera 0,17% helu. Oznacza to wzbogacenie strumienia gazu w hel porównywalne z doświadczalnymi.



Rys. 1. Wynik przeprowadzonej symulacji wzbogacania gazu ziemnego w hel przy użyciu membrany *Mixed Matrix*

Podsumowanie i wnioski

W trakcie prac przebadano moduły komercyjne dostępne na rynku oraz podjęto próbę wytworzenia własnych modułów membranowych, w których jako warstwę separacyjną zastosowano polimery: *Matrimid* oraz *Pebax*. Dodatkowo przebadano moduły membranowe typu *Mixed Matrix* oraz przeprowadzono symulację komputerową CFD.

Wyniki otrzymane dla membran własnych były gorsze od wyników uzyskanych na modułach komercyjnych, co było prawdopodobnie spowodowane różnicą w strukturze polimeru: membrany komercyjne miały strukturę szklistą zaś membrany własnej produkcji strukturę elastyczną.

Dodatkowo przebadano szklisty moduł membranowy firmy *Polymemtech*. W zależności od sposobu prowadzenia procesu otrzymywano różne stężenia helu, w zakresie od 1,8÷2,2%. Uzyskane wyniki są nieznacznie lepsze od wyników uzyskanych przy zastosowaniu modułów komercyjnych innych producentów.

LITERATURA

- Chung T.S., Ying Jiang L., Lia Y., Kulprathipanja S., 2007. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Prog. Polymer Sci.*, **32**, 483-507. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.01.008
- Goh P.S., Ismail A.F., Sanip S.M., Ng B.C., Aziz M., 2011. Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membranes for gas separation. *Separ. Purif. Tech.*, **81**, 243-264. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.07.042
- Jiang L.Y., Chung T.S., Cao C., Huang Z., Kalprathipanja S., 2005. Fundamental understanding of nano-sized zeolite distribution in the formation of the mixed matrix single and dual-layer asymmetric hollow fiber membranes. *J. Membrane Sci.*, **252**, 89-100. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.12.004
- Moore T.T., Mahajan R., Vu D.Q., Koros W.J., 2004. Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases. *AIChE J.*, **50**, 311-321. DOI: 10.1002/aic.10029
- Moore T.T., Koros W.J., 2005. Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes. *J. Mol. Struct.*, **739**, 87-98. DOI: 10.1016/j.molstruc.2004.05.043
- Nuttall W.J., Clarke R.H., Głowacki B.A., 2012. Resources: Stop squandering helium. *Nature* **485**, 573-575. DOI: 10.1038/485573a
- PGNiG, 2014a. *Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo S.A., Oddział w Odolanowie* (05.2014) <http://www.pgnig.pl/pgnig/216/2171/odolanow>
- PGNiG, 2014b. *Hel ciekły Lhe* (05.2014) <http://www.odolanow.pgnig.pl/odolanow/produkty/lhe>
- Peplow M., 2013. US bill would keep helium store afloat. *Nature*, **497**, 168-169. DOI: 10.1038/497168a (05.2014) http://www.nature.com/polopoly_fs/1.129331/menu/main/topColumns/topLeftColumn/pdf/497168a.pdf
- Zimmerman C.H., Singh A., Koros W.J., 1997. Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations. *J. Membrane Sci.*, **137**, 145-154. DOI: 10.1016/S0376-7388(97)00194-4