

SAVAS KARAKTERŰ GÁZOK SZELEKTÍV KÉN-HIDROGÉN- MENTESÍTÉSE

SELECTIVE REMOVAL OF HYDROGEN-SULFIDE FROM ACID GASES

Bobek Janka¹, Molnár Éva², Rippelné Pethő Dóra³, Bocsi Róbert⁴

¹⁻⁴Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Vegyipari Művelési Intézet Tanszék, H-8200, Magyarország, Veszprém, Egyetem utca 10.

¹bobek.janka@gmail.com

²molnare@almos.uni-pannon.hu

³pethod@almos.uni-pannon.hu

⁴bocsirobert@almos.uni-pannon.hu

Abstract

Natural gas is a primary energy source which contains mainly methane, but there are several components (H_2S , CO_2 , NH_3 , H_2O) which are undesirable. In our study selective hydrogen-sulfide removal from acid gases with caustic alkali absorption was researched. Because of the competition between H_2S and CO_2 in NaOH solution our aim was found those parameters which support the H_2S removal instead of CO_2 . Our experiments were carried out in a special designed jet reactor. The operation parameters of all model gases were tested at 30 bar pressure to reach minimum 50 % hydrogen-sulfide removal efficiency with the lowest specific alkaline.

Keywords: carbon-dioxide, caustic-alkali chemisorptions, competition, residence time, selectivity.

Összefoglalás

A földgáz természetes primer energiaforrás, mely legnagyobb mennyiségben metánt tartalmaz, azonban jelen vannak kedvezőtlen hatású komponensek is (H_2S , CO_2 , NH_3 , H_2O). Munkánkban savas karakterű gázok szelektív kén-hidrogén-mentesítésével foglalkozunk alkáli lúgos közegben. Az alkalmazott NaOH abszorbenssel a H_2S mellett a CO_2 is reakciót mutat, így kerestük azokat a paramétereket, melyekkel a H_2S megkötődést támogatjuk. A kísérleti berendezést egy speciális kialakítású jet reaktor volt. Az általunk vizsgált különböző CO_2 tartalmú modell gázok mindegyikére kerestük azokat az üzemeltetési paramétereket, melyekkel 30 bar nyomáson legalább 50 % kén-hidrogén-mentesítési hatásfokot érhetünk el a legalacsonyabb lúg fajlagos mellett.

Kulcsszavak: szén-dioxid, alkáli-lúgos kemisorpció, kompetíció, tartózkodási idő, szelektivitás.

1. Bevezetés

A földgáz legnagyobb mennyiségben metánt tartalmaz, azonban mellette számos

olyan komponens (H_2S , CO_2 , NH_3 , H_2O , stb) is jelen van, mely a földgáz feldolgozása, szállítása és tárolása során kedvezőtlenül hatnak [1].

Savas gázoknak nevezzük azokat a gázokat, melyekben bármilyen savas komponens jelen van, ilyenek például a H_2S vagy a CO_2 . [2].

A H_2S az egészségre és környezetre gyakorolt hatása alapján fokozottan veszélyes. A kén-hidrogén égésterméke a kén-dioxid, mely a H_2S -nél jóval szigorúbban szabályozott légszennyező komponens [3]. A SO_2 az egyik fő okozója a Londoni szmognak, mely egészségügyi károsodás mellett savas esőt okoz. A savas gázok vízzel érintkezve savas karakterű, erősen korrózív közeget eredményeznek [4].

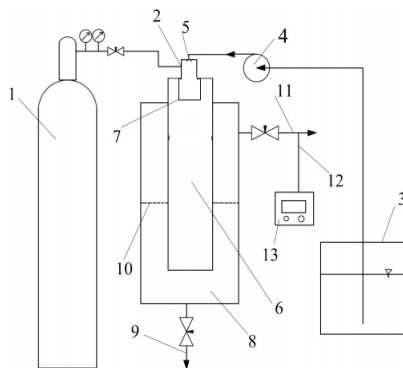
A fent leírt okok miatt a kén-hidrogén eltávolítása nélkülözhetetlen lépése a földgáz feldolgozásának. Munkánk során szelektív kén-hidrogén-mentesítéssel foglalkozunk olyan gázokban, melyek CO_2 -ot is tartalmaznak. Célunk egy olyan eljárás fejlesztése, mely szelektíven köti a H_2S -t, így az oldószer gazdaságosan használható. Az iparban és az irodalomban számos kén-hidrogén-mentesítési eljárás (membrán technika, adszorpció, abszorpció) ismert. A legelterjedtebbnek mégis az adszorpció valamint az abszorpció mondható. Abszorpció esetén széles körben alkanolaminokat (pl: mono-, di-, tri- etanol-amin) alkalmaznak szorbensként, azonban az oldószer szelektivitása megkérdőjelezhető, továbbá használata során habzás problémájával számos irodalomban találkozhatunk [5]. Az általunk választott eljárás alkáli-lúgos abszorpció, NaOH oldószerrel. A NaOH -al végzett kén-hidrogén-mentesítés a megfelelő üzemeltetési paramétereket megválasztva nagy hatékonysággal, szelektíven képes megkötni a kén-hidrogént. Az eljárás további előnye, hogy rugalmasan követi a kezelendő gáz kén-hidrogén tartalmában bekövetkező változást.

Az alkáli-lúgos abszorpció során a H_2S és a CO_2 között kompetitív szorpció zajlik le. A CO_2 erősebb sav, azonban nagyobb molekula, így lassabb, mint a H_2S . Megfelelő paraméterek tartásával kihasználhatjuk

azt, hogy a H_2S gyorsabban képes reagálni a NaOH -al, mint a CO_2 . A H_2S szelektív megkötése továbbá a tartózkodási idő csökkentésével támogatható. A műveletet 9-11 pH-jú oldószerrel kell végezni, alacsony hőmérsékleten [5].

2. Anyag és módszer

Célul tűzve ki a H_2S szelektív megkötését, a kísérleteinket egy speciális kialakítású jet reaktorban (**1. ábra**) végeztük. A berendezés lehetőséget ad a légáram, lúg koncentráció, gáztérfogatáram valamint a gáz nyomás változtatására.



Szennyezett lúg elvétel 10: Csepp fogó 11:
Tisztított gáz kilépése 12: Gáz mintavétel

1. ábra. Laboratóriumi kísérleti jet berendezés

A kísérletekhez H_2S - CO_2 - N_2 modellgáz keveréket (**1. táblázat**) használtunk, melyek összetételét minden mérés előtt DrägerX-am 7000 készülékkel ellenőriztünk. A H_2S tartalom béli különbség a bemérés pontatlanságából fakad, azonban az eredmények összehasonlíthatóságát ez nem befolyásolja.

1 táblázat. Vizsgált modellgáz összetételek

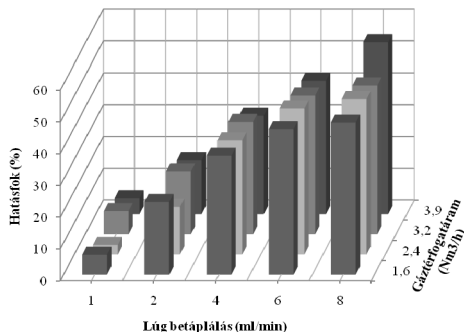
Minta sorszáma	CO_2 (v/v%)	H_2S ppmv	N_2 (v/v%)
1.	0	100	99,999
2.	23	90	76,999
3.	41	80	58,999
4.	60	90	39,999
5.	76	85	23,999

Méréseinket minden esetben 30 bar nyomáson végeztük. Az általunk alkalmazott NaOH koncentrációk 0,5; 1,5; 2,5 w/w%-ok voltak. A beállított 3,9; 3,2; 2,4; 1,6 Nm³/h gáztérfogatáramok 0,05; 0,06; 0,09 és 0,13 s tartózkodási időnek felelnek meg ebben a típusú berendezésben. A mérések során a tisztított gáz H₂S és CO₂ tartalmát DrägerX-am 7000 analízátorral folyamatosan nyomon követtük.

3. Eredmények

A 2. ábrán a lúgbetáplálás és a gáztérfogatáram függvényében ábrázoltuk a kén-hidrogén-mentesítés hatásfokát. Az abszorbens koncentráció mellett ezek azok a paraméterek, melyek az adott CO₂ tartalmú gáz kén-hidrogén-mentesítési hatásfokát befolyásolják.

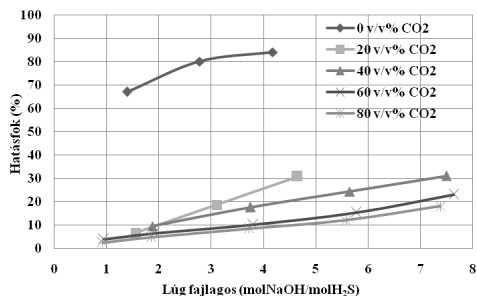
A H₂S és a CO₂ között fellépő kompetíció a 3. ábrán szemléletesen látható. A vizsgálat során minden paraméter azonos volt a CO₂ tartalmat kivéve. A CO₂ tartalom növelésével a H₂S-mentesítés hatásfoka azonos paraméterek mellett jelentősen csökken.



2. ábra. A kén-hidrogén-mentesítés hatásfokának alakulása a gáztérfogatáram és a lúg betáplálás függvényében (60 v/v% CO₂, 90 ppmv H₂S tartalmú modellgáz esetén, 2,5 w/w%-os NaOH mellett, 30 bar-on)

Vizsgálataink során CO₂ megkötődést nem tapasztaltunk, azonban meg kell je-

gyeznünk, hogy az általunk alkalmazott analízátor százalékos nagyságrendben képes a CO₂ tartalmat mérni.



3. ábra. Hatásfok változása a CO₂ tartalom függvényében (0,5 w/w%-os NaOH, 30 bar, 0,08 s (2,5 Nm³/h) tartózkodási idő

Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy a NaOH koncentráció és NaOH betáplálás növelésével a H₂S-mentesítés hatásfoka egy pontig jelentősen nő, majd a hatásfok közel állandósul (2. ábra). Az alkalmazott abszorbens mennyiségének növelésével a lúg fajlagos jelentősen nő. Vizsgálataink során továbbá tapasztaltuk, hogy állandó lúg fajlagos mellett a kén-hidrogén-mentesítés hatásfoka a tartózkodási idő csökkentésével jelentősen nő, míg a lúg fajlagos csökken.

Célunk volt minden gázösszetétel esetén meghatározni az optimális gáztérfogat áramot, lúg betáplálást és lúg koncentrációt úgy, hogy a hatásfok elérje az 50 %-ot a lehető legalacsonyabb lúg fajlagos mellett (2. táblázat). A fent leírt tapasztalatok alapján a kén-hidrogén-mentesítés hatásfokának növelését az alkalmazott lúg koncentráció és betáplálás növelésével javítottuk, míg a lúg fajlagost a gáztérfogatáram növelésével csökkentettük.

0,5 w/w%-os NaOH abszorbenssel egyik gáz összetétel esetén sem kaptunk megfelelő hatásfokot, így ennek a lúg koncentrációnak az alkalmazását alacsony CO₂ tartalmú gáz esetén sem javasoljuk ebben a berendezésben.

2 táblázat. Különböző CO₂ tartalmú, közel 100 ppmv H₂S tartalmú modellgáz kén-hidrogén-mentesítésére kapott legjobb eredmények és az alkalmazott paraméterek 30 bar nyomáson

CO ₂ tartalom (v/v%)	Lúg koncentráció (w/w%)	Lúg fajlagos (mol NaOH /molH ₂ S)	Hatásfok (%)	Tartózkodási idő (s)	Gáztérfogató-áram (Nm ³ /h)
23	0,5	15	44	0,20	1,0
	1,5	14	51	0,08	2,5
	2,5	19	51	0,10	2,0
41	0,5	12	44	0,20	1,0
	1,5	15	50	0,08	2,5
	2,5	20	50	0,10	2,0
60	0,5	6	27	0,06	3,0
	1,5	24	41	0,09	2,3
	2,5	24	55	0,05	3,8
76	0,5	6	20	0,07	3,0
	1,5	16	47	0,05	3,8
	2,5	22	56	0,05	3,8

Abban az esetben, mikor a CO₂ koncentráció 50 v/v% alatt van, akkor 1,5 w/w%-os koncentrációjú NaOH oldatot javasunk 6 ml/min betáplálással. 30 bar nyomáson 0,08 s tartózkodási időt ajánlunk ebben a konstrukciójú berendezésben.

Olyan savas gázokban, melyben a CO₂ tartalom meghaladja az 50 v/v%-ot 2,5 w/w%-os NaOH koncentrációt célszerű használni, ezt meghaladni azonban nem javallott, mivel a lúg fajlagos megnő, míg a hatásfok nem javul. Ebben a konstrukciójú berendezésben 30 bar nyomáson 0,05 s tartózkodási időt és legalább 8 ml/min lúgbetáplálást javasunk.

4. Következtetések

Munkánk során H₂S-CO₂-N₂ modellgázokon vizsgáltuk a szelektív kén-hidrogén-mentesítést.

Vizsgálataink során megtapasztaltuk, hogy a CO₂ tartalom növelésével a kén-hidrogén-mentesítés hatásfoka csökken.

Kerestük azokat a paramétereket, melyekkel a H₂S megkötődés támogatható a CO₂-al szemben.

Célunk volt, hogy az általunk vizsgált modell gázok mindegyikére megkeressük azokat az üzemeltetési paramétereket, me-

lyekkel a legalább 50 % kén-hidrogén-mentesítési hatásfokot érhetünk el a legalacsonyabb lúg fajlagos mellett.

A bemutatott eljárás nagy hatékonysággal, megbízhatóan alkalmazható különböző CO₂ tartalmú gázok szelektív kén-hidrogén-mentesítésére.

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Balogh, K.: *Szedimentológia III.* Akadémia Kiadó, Budapest, 1992, 268-269.
- [2] Wu, Y.; Carroll, J.J.; Zhu, W: *Sour gas and related technologies*, Scrivener Publishing LLC., Salem (MA), 2012, xiv-xvii.
- [3] Vidékfejlesztési M.: 4/2011. (I.14.) VM rendelet a levegőterheltségi szint határértékeiről és a helyhez kötött légszennyező pontforrások kibocsátási határértékeiről, Magyar Közlöny, Budapest, 2011, 490-508.
- [4] Bánhegyiné Dr. Tóth Á.: *Munkabiztonság: 2.5 Savas gázok által okozott korrózió biztonsági problémái*, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2005, 1-5.
- [5] Kohl, A.; Nielsen R: *Gas purification*, Gulf Publishing Company, Huston (TX), 1997, 40-466.

Köszönetnyilvánítás: MOL Magyar Olaj- és Gázipari Nyrt. által támogatott „PEREGRINATIO I.” (VVE) Alapítványnak