



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

ΙΩΑΝΝΑ ΞΑΝΘΟΠΟΥΛΟΥ ΑΕΜ:5159

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΑΝΔΡΕΑΣ ΓΕΩΡΓΑΚΟΠΟΥΛΟΣ

ΕΤΟΣ 2017



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	3
Abstract.....	4
Εισαγωγή.....	5
Κεφάλαιο 1: Φυσικό αέριο.....	6
1.1 Γένεση και χημική σύσταση φυσικού αερίου.....	6
1.2 Γεωλογία φυσικού αερίου.....	10
1.3 Αποθέματα φυσικού αερίου.....	13
1.4 Θερμογόνος δύναμη.....	15
1.5 Αγορά φυσικού αερίου.....	16
Κεφάλαιο 2: Επεξεργασία φυσικού αερίου.....	19
2.1 Η σημασία της επεξεργασίας.....	19
2.2 Διαχωρισμός φάσεων.....	20
2.3 Διαχωρισμός νερού.....	26
2.4 Αφαίρεση όξινων αερίων.....	31
2.5 Αφαίρεση αζώτου.....	37
2.6 Αφαίρεση ηλίου και υδραργύρου.....	39
Κεφάλαιο 3: Μεταφορά φυσικού αερίου.....	42
3.1 Σύστημα αγωγών.....	42
3.2 Σύστημα συμπιεσμένου αερίου (CNG).....	44
3.3 Σύστημα υγροποιημένου αερίου (LNG).....	44
Κεφάλαιο 4: Αποθήκευση φυσικού αερίου.....	46
4.1 Υπόγεια αποθήκευση.....	47
4.2 Επιφανειακή αποθήκευση.....	51
Βιβλιογραφία.....	55

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη που διαθέτει το φυσικό αέριο αποτελούν τα κύρια πλεονεκτήματα που οδηγούν στην αύξηση της προτίμησης του ως ενεργειακό καύσιμο. Έτσι, υπάρχει επιτακτική ανάγκη συνεχής έρευνας για τα στάδια παραγωγής, επεξεργασίας και μεταφοράς του. Ο σκοπός της πτυχιακής εργασίας είναι η αναφορά αρχικά ορισμένων χαρακτηριστικών του φυσικού αερίου και στην συνέχεια η ανάλυση των σταδίων επεξεργασίας, μεταφοράς και αποθήκευσης του που αποσκοπούν στη προετοιμασία του τελικού προϊόντος ώστε να συναντά τις απαραίτητες προδιαγραφές της αγοράς. Το πρώτο κεφάλαιο περιλαμβάνει χαρακτηριστικά του φυσικού αερίου που μελετούνται στο στάδιο αναζήτησης όπως η χημική σύσταση, ο τρόπος δημιουργίας, τα γεωλογικά χαρακτηριστικά των ταμιευτήρων που το φιλοξενούν, τα παγκόσμια αποθέματα, τη θερμογόνο δύναμη και την αγορά του. Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται ανάλυση των σταδίων επεξεργασίας του φυσικού αερίου. Η επεξεργασία ξεκινά με την απομάκρυνση κάθε υγρής και στερεής φάσης καθώς και των μορίων νερού. Έπειτα, ακολουθούν οι μέθοδοι αφαίρεσης ενώσεων και στοιχείων επικίνδυνων τόσο για το περιβάλλον όσο και για την υγεία του ανθρώπου. Οι ενώσεις και τα στοιχεία είναι CO_2 , H_2S , N_2 , He , Hg . Το τρίτο κεφάλαιο επικεντρώνεται στους τρόπους μεταφοράς του φυσικού αερίου τόσο από το σημείο παραγωγής στο σημείο επεξεργασίας αλλά και στο σημείο διανομής. Η μεταφορά γίνεται με σύστημα αγωγών ή CNG όπου το φυσικό αέριο είναι σε αέρια μορφή ή με σύστημα LNG όπου το αέριο μετατρέπεται σε υγρή μορφή. Τέλος, στο τέταρτο κεφάλαιο αναφέρονται οι μέθοδοι αποθήκευσης του φυσικού αερίου. Η αποθήκευση του μπορεί να είναι υπόγεια ή επιφανειακή και εξυπηρετεί την καλύτερη χρήση και αξιοποίηση του φυσικού αερίου όσο αφορά της εποχιακές διακυμάνσεις ζήτησης του.

ABSTRACT

The environmental and economic benefits of natural gas are the main advantages that make it the most desirable energy fuel. Thus, the continuous research for the development in the areas of production, processing and transportation of natural gas is urgent. The purpose of this paper is to review the main characteristics of natural gas, followed by the analysis of the processing, transportation and storage stages that aim to prepare the final product in order to meet the necessary standards in the market. The first chapter discusses the characteristics of the natural gas been studied at the stage of research such as the chemical composition, the mechanisms for the formation, the geological characteristics of the reservoirs that host it, the global reserves, the calorific value and the markets. The second chapter analyzes all the processing stages. The processing begins with the removal of all hydrocarbon liquid and solid phases and water molecules followed by the removal of elements and compounds hazardous not only for environmental and health reason but also for the complications that they cause to the processing and transportation equipment. The elements and compounds are CO₂, H₂S, N₂, He, Hg. The third chapter focuses on the ways of transportation of the natural gas from the production point to the processing and distribution point. The natural gas is transferred with pipeline system, compressed (CNG) system or with liquefied (LNG) system. Finally, the fourth chapter refers to the storage of natural gas. The options can be either underground or on ground and serve the better use and exploitation of natural gas regarding the seasonal fluctuations in the demand.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην αρχή της βιομηχανίας πετρελαίου το φυσικό αέριο ήταν ένα εξαιρετικά ανεπιθύμητο προϊόν και συχνά καιγόταν και απελευθερωνόταν στην ατμόσφαιρα πριν από την παραγωγή του πετρελαίου. Όμως με το πέρασμα των χρόνων γινόταν περισσότερο γνωστό για τις πολλαπλές χρήσεις του και πλέον έχει φτάσει στο σημείο να παρέχει το 1/5 των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών. Η πρώτη χρήση του φυσικού αερίου ως ενεργειακό καύσιμο έχει καταγραφεί πριν από 2400 χρόνια στην Κίνα όπου και η μεταφορά του γινόταν με σωλήνες από μπαμπού. Το φυσικό αέριο καιγόταν πάνω από μεγάλα σκεύη με θαλασσινό νερό για την παραγωγή αλατιού. Οι επόμενες επίσημες καταγραφές έγιναν από Αμερικάνους και Βρετανούς στον 17^ο και 18^ο αιώνα και αφορούσαν κυρίως την φωταγωγήση δρόμων. Η μεγαλύτερη έξαρση στην χρήση του φυσικού αερίου έγινε μετά το τέλος του ΈΒ Παγκοσμίου Πολέμου όπου ξεκίνησε και η μεταφορά του με αγωγούς.

Βέβαια, εκτός από τις πολλαπλές χρήσεις όχι μόνο ως καύσιμο αλλά και ως τη πρωταρχική ουσία για την παραγωγή πετροχημικών, καθαρού θείου και άλλων προϊόντων, το φυσικό αέριο έχει θεωρηθεί επίσης ως το «καθαρό καύσιμο» με τις λιγότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις, κάνοντας το την καλύτερη δυνατή επιλογή στην ενεργειακή βιομηχανία.^{10,11}

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

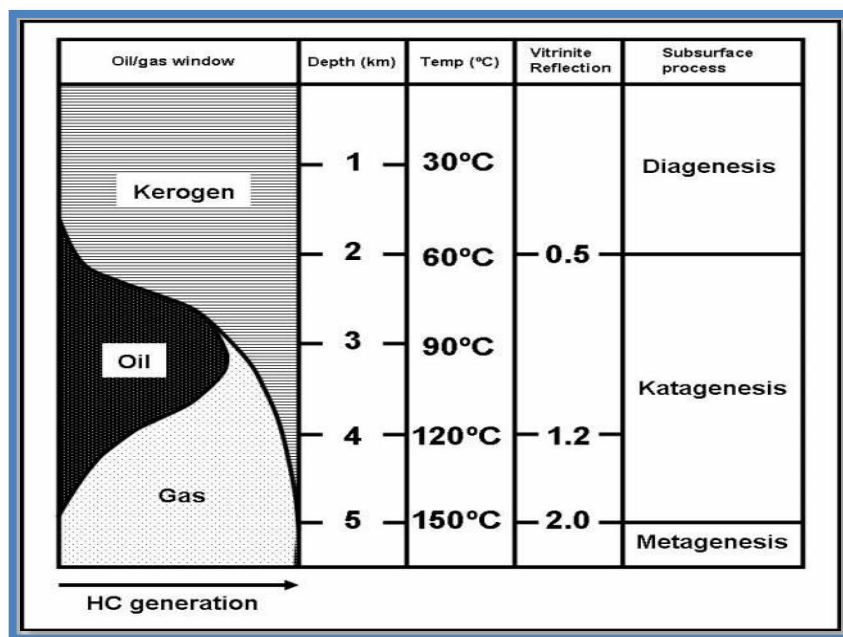
1.1 ΓΕΝΕΣΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Η δημιουργία του φυσικού αερίου προϋποθέτει την αποσύνθεση της οργανικής ύλης που προέρχεται από χερσαίους και θαλάσσιους φυτικούς μικροοργανισμούς οι οποίοι αποτέθηκαν τα τελευταία 550 εκ. χρόνια και μπορεί να είναι βακτήρια, φυτοπλαγκτόν, ζωοπλαγκτόν και φυτά. Πιο συγκεκριμένα, οι οργανισμοί αφού θαφτούν κάτω από στρώματα ιζημάτων σε βάθος χρόνου και εγκλωβιστούν σε περιβάλλον χαμηλού O_2 και υψηλών συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης περνούν από μια διαδικασία θερμικής διάσπασης με την οποία μετατρέπονται σε υδρογονάνθρακες. Σημειώνεται ότι για την μετατροπή σε φυσικό αέριο απαιτούνται πολύ υψηλές συνθήκες θερμοκρασίας, περίπου $120^{\circ}C$ μέχρι $200^{\circ}C$. Αυτό το εύρος θερμοκρασιών ονομάζεται παράθυρο αερίου⁷.

Κατά την δημιουργία των υδρογονανθράκων το πρώτο στάδιο είναι ο σχηματισμός του κηρογόνου, ένα μείγμα οργανικών ουσιών που βρίσκεται στους ιζηματογενείς σχηματισμούς. Στην συνέχεια ακολουθούν τα τρία βασικά στάδια διαγένεσης, καταγένεσης και μεταγένεσης⁷.

Διαγένεση

Είναι η πρώτη διαδικασία ωρίμανσης της οργανικής ύλης που λαμβάνει χώρα σε μικρό βάθος και σε θερμοκρασιακό εύρος $50^{\circ}-60^{\circ}C$ από την δράση βακτηρίων. Κατά το στάδιο αυτό παράγονται CO_2 , H_2S , CH_4 και στο τέλος της διαδικασίας υφίστανται ως βιτουμένιο, κηρογόνο και αέριοι υδρογονάνθρακες⁷.



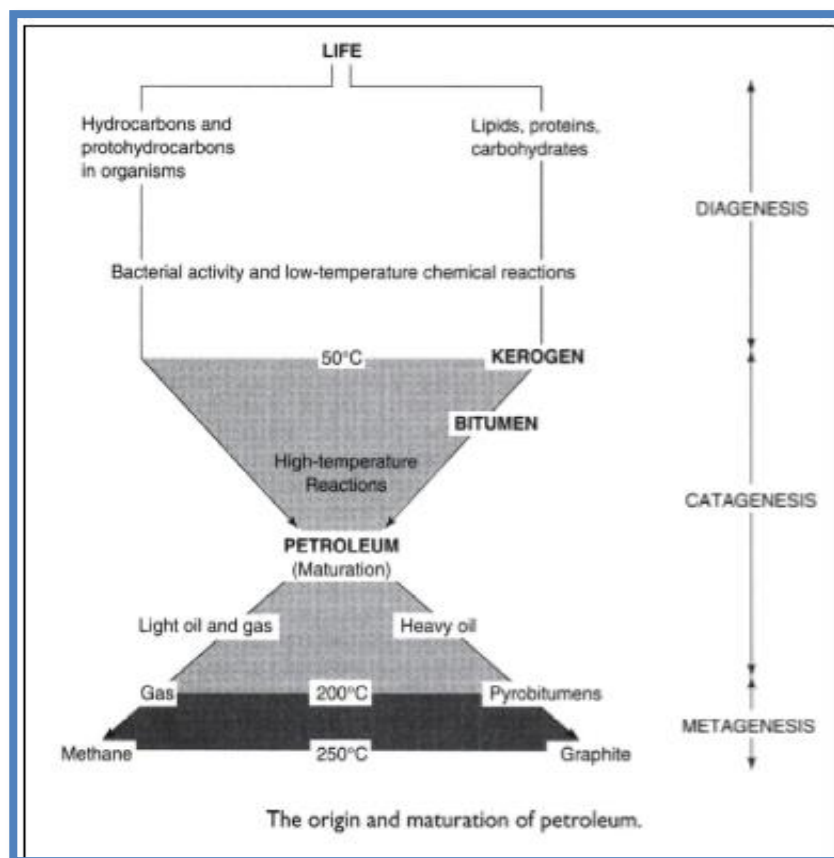
Εικόνα 1 Παράθυρα πετρελαίου και αερίου⁷

Στο στάδιο αυτό οι συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και βάθους έχουν αυξηθεί. Έτσι, σε θερμοκρασίες 50°C έως 150°C μέσα από τη διάσπαση των μορίων του κηρογόνου, του βιτουμενίου και την απελευθέρωση CO₂, H₂S και H₂O σχηματίζονται το πετρέλαιο και το υγρό αέριο ⁷.

Μεταγένεση

Είναι το τελικό στάδιο δημιουργίας υδρογονανθράκων που συμβαίνει στις υψηλότερες συνθήκες και συγκεκριμένα σε θερμοκρασίες 150°C έως 200°C. Στο στάδιο αυτό σχηματίζετε το καθαρό ξηρό αέριο καθώς και οι μη οργανικές ουσίες CO₂, H₂S και N₂ από την διάσπαση των μορίων των υγρών υδρογονανθράκων ⁷.

Σύσταση φυσικού αερίου Το φυσικό αέριο είναι ένα μείγμα αέριων υδρογονανθράκων. Το αέριο που



Εικόνα 2 Στάδια ωρίμανσης οργανικής ύλης⁷

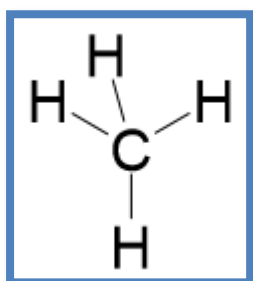
καταναλώνει το μεγαλύτερο ποσοστό είναι το μεθάνιο και ακολουθούν το αιθάνιο και το προπάνιο σε λιγότερες περιεκτικότητες. Βέβαια είναι πιθανόν να εντοπιστούν και άλλοι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες σε ίχνη όπως βουτάνιο, πεντάνιο, εξάνιο κλπ. Όμως τα κοιτάσματα υδρογονανθράκων μπορεί να περιέχουν και άλλες σημαντικές μη οργανικές ουσίες όπως νερό, άζωτο, υδρόθειο διοξείδιο του άνθρακα, υδράργυρο και ήλιο. Μια τυπική σύσταση κοιτάσματος φυσικού αερίου δίνεται στον πίνακα 1⁵.

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	Baldonnel (Μεσοζωικός) (moles %)	Kaybob south (Παλαιοζωικός) (moles %)
Μεθάνιο	CH ₄	85,34	56,53
Αιθάνιο	C ₂ H ₆	4,50	7,69
Προπάνιο	C ₃ H ₈	1,50	3,38
Ίσο-βουτάνιο	C ₄ H ₁₀	0,25	0,87
n-βουτάνιο	C ₄ H ₁₀	0,48	1,73
Ίσο-πεντάνιο	C ₅ H ₁₂	0,15	0,71
n-πεντάνιο	C ₅ H ₁₂	0,21	0,76
Εξάνιο	C ₆ H ₁₄	0,47	1,48
Άζωτο	N ₂	0,32	0,94
Διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂	2,41	3,42
Υδρόθειο	H ₂ S	4,37	17,89

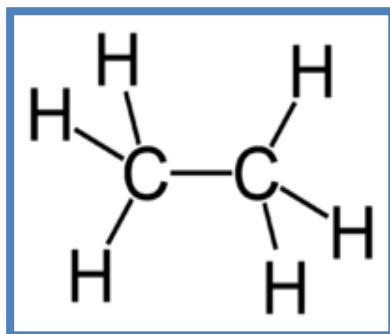
Πίνακας 1 Τυπική σύσταση φυσικού αερίου⁵

Πρέπει να επισημανθεί ότι τα κοιτάσματα φυσικού αερίου διαφέρουν σε σύσταση ανάλογα με τις συνθήκες δημιουργίας τους αλλά και την ποιότητα της αρχικής οργανικής ύλης. Επίσης διαφέρει ακόμα και το φυσικό αέριο που μπορεί να παράγεται από δυο διαφορετικές γεωτρήσεις που αντλούν από το ίδιο ταμιευτήρα¹.

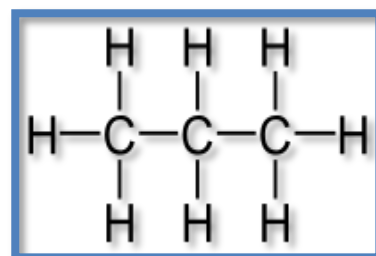
Υδρογονάνθρακες



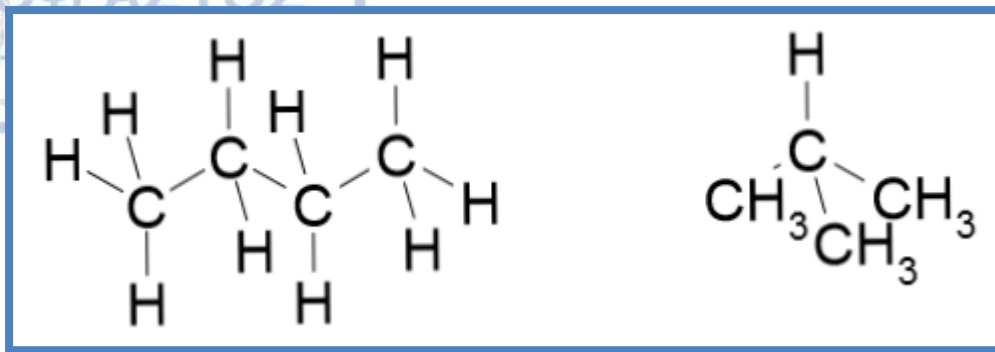
Εικόνα 3 Μεθάνιο⁵



Εικόνα 4 Αιθάνιο⁵



Εικόνα 5 Προπάνιο⁵

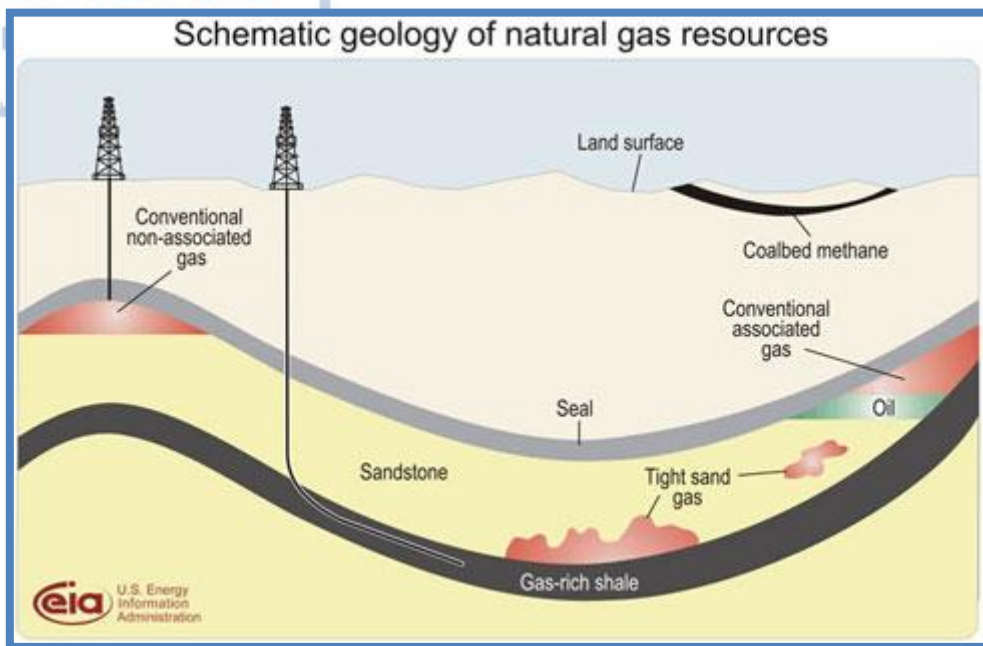


Εικόνα 6 Ίσο-βουτάνιο και κανονικό βουτάνιο⁵

Στις παραπάνω εικόνες παρουσιάζεται η δομή των μορίων των κυριότερων αερίων υδρογονανθράκων με το μεθάνιο να είναι το πρωτεύον και το αιθάνιο το δεύτερο σε ποσοστό αλλά και αυτό που έχει την μεγαλύτερη θερμική αξία. Επίσης, υπογραμμίζεται ότι το αιθάνιο και οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες επεξεργάζονται και παράγονται ως NGL (Natural Gas Liquids) ¹.

Μη οργανικές ενώσεις

- Άζωτο: Είναι ένα αδρανές αλλά και τοξικό στοιχείο που μπορεί να εντοπιστεί σε κοιτάσματα φυσικού αερίου σε πολύ μικρές ποσότητες. Αναφέρεται ότι τα κοιτάσματα με υψηλό άζωτο επίσης εμφανίζουν περιεκτικότητες σε ήλιο ⁵.
- Υδρόθειο: Είναι επίσης ένα από τα πιο επικίνδυνα στοιχεία που μπορεί να υπάρχει στο φυσικό αέριο. Είναι θανατηφόρο για όποιον εκτεθεί σε μικρή ποσότητα (0,06%) αυτού για πάνω από 2 λεπτά. Πλέον είναι πολύ σημαντικό κατά την επεξεργασία του φυσικού αερίου να μειωθεί σε τουλάχιστον 4ppm⁵
Τα κοιτάσματα φυσικού αερίου ανάλογα με την ποσότητα τους σε θείο διακρίνονται σε δυο κατηγορίες: Α) γλυκό ή sweet όταν ισχύει $S < 0,5\%$ και Β) ξινό ή sour όταν ισχύει $S > 0,5\%$ ⁷
- Διοξείδιο του άνθρακα: Είναι από τα σχετικά λιγότερο επικίνδυνα στοιχεία που μπορεί να περιέχει το φυσικό αέριο και γίνεται αποδεκτό σε ποσοστό 2% ⁵.
Σε κοιτάσματα με υψηλές περιεκτικότητες σε υδρόθειο μπορεί επίσης να εντοπιστεί και COS ⁵
- Υδράργυρος: Ο εντοπισμός και η αφαίρεση του από το φυσικό αέριο είναι πολύ σημαντικός ειδικότερα στο στάδιο της μεταφοράς διότι έχει την ικανότητα να καταστρέψει το εσωτερικό των αγωγών μεταφοράς. ⁵
- Νερό: Μπορεί να βρεθεί σε αέρια μορφή μέσα στο φυσικό αέριο αλλά είναι ιδιαίτερα σημαντικό να παραμένει σε αέρια μορφή εφόσον η αντίδραση του με μόρια αερίου σε κατάλληλες συνθήκες δημιουργεί υδρίτες και προβλήματα διάβρωσης και καταστροφής εξοπλισμού. ⁵



Εικόνα 7 Δομή υπόγειων ταμιευτήρων ¹⁴

1.2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Το φυσικό αέριο ως άοσμο και άχρωμο μπορεί να εντοπιστεί σε ταμιευτήρες μεγάλου βάθους είτε παρουσία πετρελαίου και νερού (associated gas) είτε μόνο με την παρουσία νερού (non-associated gas).

Στο χώρο του ταμιευτήρα το νερό ως το βαρύτερο από τα τρία ρευστά καταλαμβάνει το κατώτερο του τμήμα ενώ το αέριο ως το πιο ελαφρύ, το ανώτερο ⁷.

Το φυσικό αέριο καθώς δημιουργείται από το μητρικό πέτρωμα (source rock) που διέθετε την οργανική ύλη, διαφεύγει από αυτό και περνά σε γειτονικά πετρώματα όπου κυκλοφορούν μέσα από τους πόρους. Τα πετρώματα αυτά αντιπροσωπεύουν τον ταμιευτήρα (reservoir) του κοιτάσματος. Όλη αυτή η διαδικασία ονομάζεται μετανάστευση. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα πετρώματα που φιλοξενούν το φυσικό αέριο καλύπτονται από άλλα αδιαπέραστα πετρώματα, τα καλύμματα (cap rock) και έτσι δημιουργείται μια παγίδα για το κοίτασμα όπου αυτό δεν έχει δυνατότητα διαφυγής ⁷. Όμως δεν είναι απίθανο να μην εντοπίζεται κάλυμμα που να εμποδίζει αυτήν την κίνηση διαφυγής και το φυσικό αέριο να ανέρχεται στην επιφάνεια του εδάφους όπου και δημιουργεί μια φυσική πηγή διαρροής ¹².

Στη δημιουργία αλλά και την αποθήκευση των κοιτασμάτων φυσικού αερίου μεγάλο ρόλο παίζουν δυο χαρακτηριστικά των πετρωμάτων. Αυτά είναι:

- **Πορώδες** : ο λόγος του όγκου των πόρων προς το συνολικό όγκο του πετρώματος. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι μεγαλύτερο ενδιαφέρον

στην γεωλογία πετρελαίου και φυσικού αερίου έχει το ενεργό πορώδες που αφορά τους πόρους του πετρώματος που επικοινωνούν μεταξύ τους ⁷.

- Διαπερατότητα : αντιπροσωπεύει την δυνατότητα ροής των ρευστών στο πέτρωμα και προσδιορίζει την πιθανή παραγωγή του κοιτάσματος ⁷.

Έτσι, πέτρωμα με υψηλό πορώδες είναι ικανό να δεχτεί μεγαλύτερες ποσότητες φυσικού αερίου αλλά και πέτρωμα υψηλής διαπερατότητας επιτρέπει την καλή ροή των υδρογονανθράκων κάτι που βοηθάει στην ανάκτηση του κοιτάσματος ⁷.

Μια ακόμα ταξινόμηση των κοιτασμάτων φυσικού αερίου είναι η εξής⁷:

- Συμβατικά κοιτάσματα (conventional resources): κοιτάσματα φυσικού αερίου που βρίσκονται μέσα σε πορώδη ταμιευτήρες καλυμμένους με αδιαπέραστα πετρώματα
- Μη συμβατικά κοιτάσματα (unconventional resources): κοιτάσματα φυσικού αερίου σε χαμηλής περατότητας ταμιευτήρες.

Τα μη συμβατικά κοιτάσματα όπως tight gas και shales gas αφορούν υδρογονάνθρακες που μετά την παραγωγή τους παρέμειναν στο μητρικό πέτρωμα επειδή δεν υπήρχε δυνατότητα μετανάστευσης σε κατάλληλο σχηματισμό. Στην περίπτωση αυτή οι μεγάλες πιέσεις που έχουν τα πετρώματα καθιστούν αδύνατη την κατασκευή γεωτρήσεων χωρίς να προηγηθεί θραύση του πετρώματος είτε με εκρηκτικά είτε με υδραυλική πίεση ⁷.

Σημαντικοί συντελεστές

Αρχικά είναι σκόπιμο να αναφερθεί ο όρος Gas In Place που χρησιμοποιείται για την αναφορά της ολικής ποσότητας των αποθεμάτων του φυσικού αερίου στο ταμιευτήρα. Η ποσότητα αυτή όμως δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια, πάρα μόνο να εκτιμηθεί με την χρήση διαφόρων γεωλογικών παραμέτρων όπως το πορώδες και ο κορεσμός σε υδρογονάνθρακες, κατά την διάνοιξη των γεωτρήσεων και την διαδικασία της παραγωγής ¹⁵.

Το προτιμότερο από τους μεγαλύτερους παράγοντες στην βιομηχανία του πετρελαίου θα ήταν η πλήρης ανάκτηση του κοιτάσματος, έτσι ώστε να υπάρξει και η επιθυμητή αύξηση στην αξία του. Αυτό όμως είναι αδύνατον αφού μόνο ένα ποσοστό των υδρογονανθράκων μπορεί να αντληθεί από τον ταμιευτήρα και αυτό ονομάζεται ποσοστό ανάκτησης ή *recovery factor*.

Ο συντελεστής recovery factor διαφέρει σε κοιτάσματα πετρελαίου και φυσικού αερίου. Συγκεκριμένα, είναι μεγαλύτερος για το φυσικό αέριο όπου μπορεί να φτάσει το ποσοστό 50-80%, ενώ για το πετρέλαιο δεν ξεπερνά το 30-35%.

Κάτι επίσης αξιοσημείωτο είναι η διαφορά που παρατηρείται στο όγκο του πετρελαίου και του φυσικού αερίου πριν και μετά την παραγωγή λόγω μεταβολής της θερμοκρασίας και της πίεσης ¹⁶. Βέβαια για να γίνουν οι απαραίτητες εκτιμήσεις πρέπει να ληφθούν υπόψη δυο νόμοι στους οποίους υπακούν τα αέρια:

- Νόμος του Boyle: $\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$ ή $P_1 * V_1 = P_2 * V_2$ ή $V_2 = V_1 * \frac{P_1}{P_2}$, όπου V_1 = αρχικός όγκος, V_2 =τελικός όγκος, P_1 = αρχική πίεση, P_2 =τελική πίεση. Το συμπέρασμα του νόμου αυτού δίνει αύξηση του όγκου με μείωση της πίεσης.¹
- Νόμος του Charles: υπό σταθερή πίεση ισχύει $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$ ή $\frac{T_1}{V_1} = \frac{T_2}{V_2}$ ή $V_2 = V_1 * \frac{T_2}{T_1}$, όπου T_1 =αρχική θερμοκρασία και T_2 =τελική θερμοκρασία. Το συμπέρασμα του νόμου αυτού δίνει αύξηση του όγκου με αύξηση της θερμοκρασίας.¹

Γενικά, στα κοιτάσματα υδρογονανθράκων, το πετρέλαιο καταλαμβάνει μεγαλύτερο όγκο όταν είναι στον υπόγειο ταμιευτήρα από όταν ανακτηθεί και ανέλθει στην επιφάνεια, ενώ για το φυσικό αέριο ισχύει το αντίθετο, δηλαδή μόλις ανέλθει στην επιφάνεια αυξάνει σε όγκο ¹⁶.

Ο λόγος του όγκου του φυσικού αερίου στον ταμιευτήρα προς τον όγκο στην επιφάνεια ονομάζεται *Volume factor*, B_{gi} . Ο προσδιορισμός του είναι απαραίτητος για την απαραίτητη μετατροπή των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας από επιφανειακές συνθήκες σε υπόγειες ¹⁶.

$$B_{gi} = \frac{V_{reservoir}}{V_{surface}}$$

Εκτιμήσεις όγκου ¹⁶

Μια από τις βασικές εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για την μετατροπή του όγκου είναι:

$$N = 43560 * A * h * \Phi * (1 - S_w) / B_{gi}$$

G=OGIP (SCF)

A=area of reservoir (acres) from map data

h=height or thickness of pay zone (ft) from log and/or core data

Φ =porosity (decimal) from log and/or core data

S_w = connate water saturation (decimal) from log and/or core data

B_g=formation volume factor for gas
43560=conversion factor from acre-ft to ft³

Ανακτήσιμα αποθέματα¹⁶

Με τον συνδυασμό των παραπάνω παραγόντων είναι δυνατόν να εκτιμηθούν τα ανακτήσιμα αποθέματα (SCF), με την χρήση των παρακάτω εξισώσεων:

Recovery factor: $RF = RF_s + RF_p$

RF_s=primary recovery factor, estimated from the type of drive mechanism

RF_p= secondary recovery factor, $RF_p = E_D + E_A + E_V$

Recoverable gas reserves (SCF):

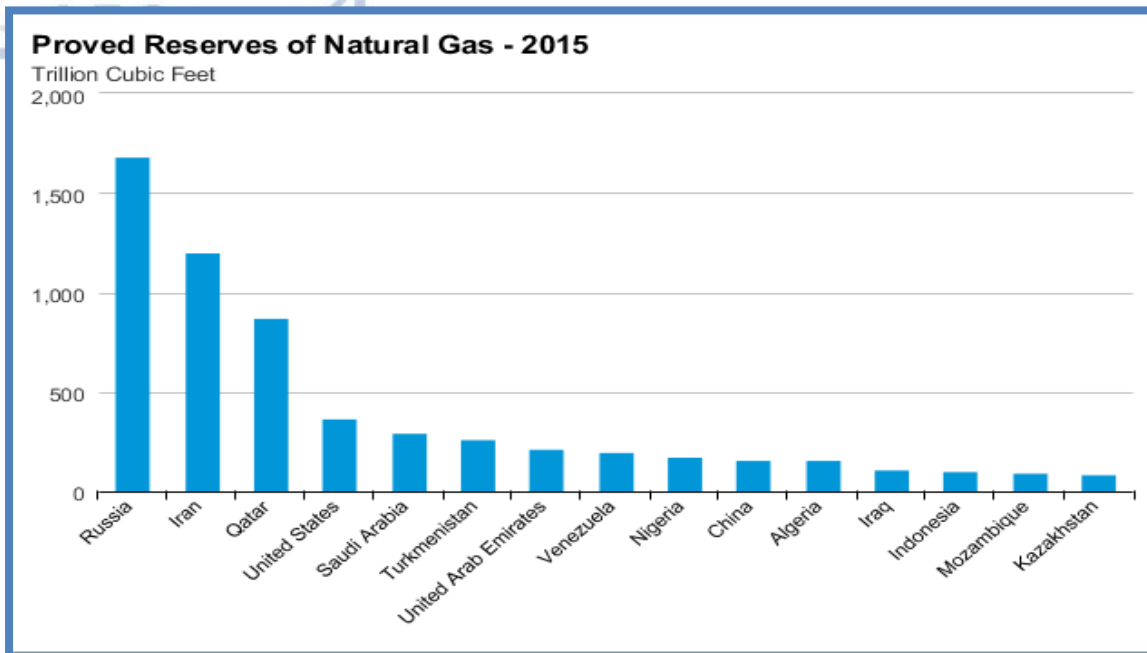
$$SCF = OGIR * RF$$

1.3 ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ

Αρχικά, είναι πολύ σημαντικό να διευκρινιστεί ο διαχωρισμός μεταξύ των δυο εννοιών <<φυσικός πόρος>> (recourse) και <<βεβαιωμένα αποθέματα>> (reserves). Ο όρος φυσικός πόρος αναφέρεται στις συνολικές ποσότητες φυσικού αερίου που βρίσκονται σε γνωστά αλλά και σε κοιτάσματα που δεν έχουν ανακαλυφθεί, μαζί με όλες τις ποσότητες που έχουν ήδη παραχθεί. Από την άλλη βεβαιωμένα αποθέματα ονομάζονται οι ποσότητες που έχουν παραχθεί, παράγονται ή θα παραχθούν από γνωστά κοιτάσματα παγκοσμίως⁷.

Είναι κατανοητό ότι υπάρχει δυσκολία στην εκτίμηση των ανακτήσιμων αποθεμάτων του πλανήτη, διότι αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί μετά το πέρας της παραγωγής του κοιτάσματος. Φυσικά με την εξέλιξη της τεχνολογίας υπάρχουν τρόποι για ορισμένες αρχικές εκτιμήσεις όπου φυσικά δεν μπορούν να είναι απόλυτα ακριβείς¹⁸. Συγκεκριμένα με έρευνα του 2015, τα παγκόσμια βεβαιωμένα αποθέματα ανέρχονται στα 216 tcm και αντιστοιχούν σε 60 χρόνια παραγωγής σύμφωνα με τους σημερινούς ρυθμούς κατανάλωσης¹⁹.

Αν και αμφισβητείται συχνά η χώρα με τα περισσότερα αποθέματα φυσικού αερίου, είναι σίγουρο ότι οι 3 χώρες Ρωσία, Ιράν, Κατάρ διαθέτουν το 50% των παγκόσμιων αποθεμάτων. Σήμερα η Ρωσία κατέχει τη πρωτιά με περισσότερα από 1688 tcf, ενώ το Ιράν έχει 1201 tcf και το Κατάρ 866 tcf. Επίσης, σημαντικά κοιτάσματα έχουν βρεθεί και στις χώρες Η.Π.Α, Σαουδική Αραβία, Βενεζουέλα, Αλγερία, Νιγηρία, Ιράκ, Κίνα, Καναδάς κ.α.¹⁸

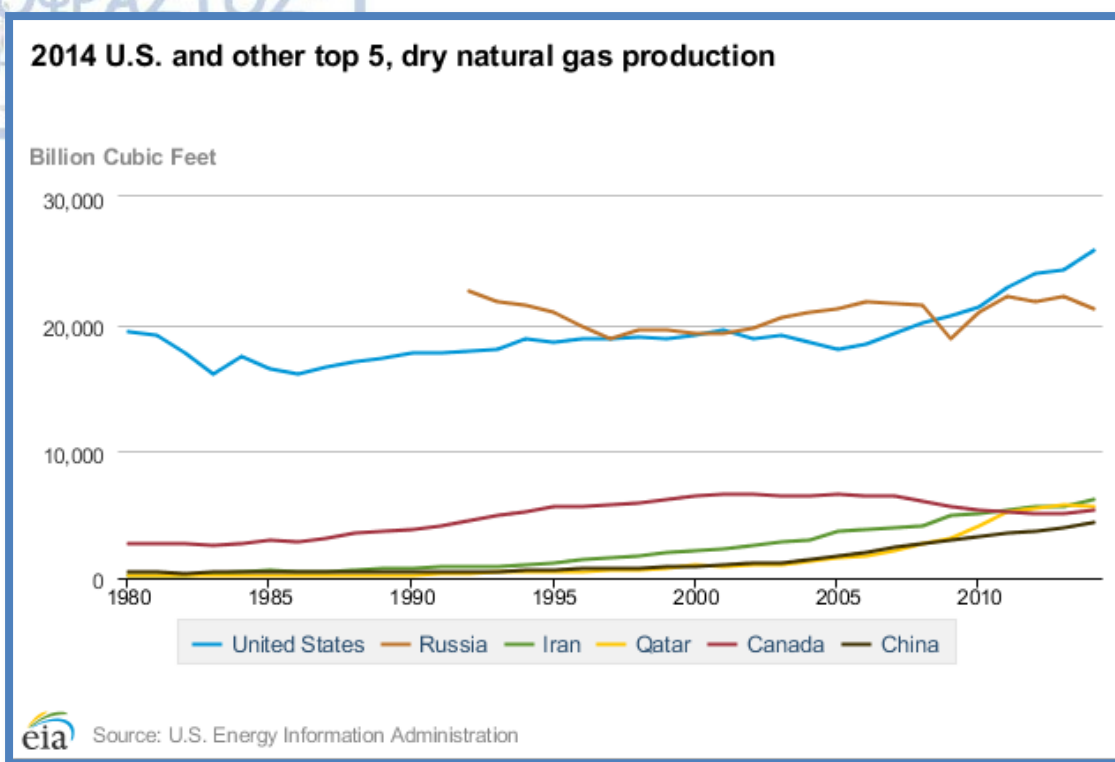


Εικόνα 8 Παγκόσμια βεβαιωμένα αποθέματα φυσικού αερίου¹⁸

Φυσικό αέριο έχει βρεθεί ως συνοδό ρευστό σε κοιτάσματα πετρελαίου και συνδέεται άμεσα με την παραγωγή του. Με έρευνα του 2003 εκτιμήθηκε ότι 5,3 tcf χάθηκαν με καύση κατά τη διαδικασία παραγωγής πετρελαίου. Όμως υπολογίζεται ότι μέχρι σήμερα το 45% των παγκόσμιων κοιτασμάτων φυσικού αερίου δεν έχει ανακαλυφθεί, κάτι που θα κάνει τα αποθέματα φυσικού αερίου να φτάσουν αυτά του πετρελαίου¹⁷.

Οι μεγαλύτερες χώρες παραγωγής φυσικού αερίου είναι: Η.Π.Α, Ρωσία, Ιράν, Κατάρ, Καναδάς, Κίνα, Νορβηγία, Ολλανδία, Σαουδική Αραβία και Αλγερία. Όλες οι παραπάνω χώρες κατέχουν τα 3.590 bcm της παγκόσμιας παραγωγής, όπου σημειώνεται αύξηση 1,6% από τις τιμές του 2014²⁰. Φυσικά, λόγω της αυξανόμενης ζήτησης σε όλο τον κόσμο προβλέπεται αύξηση της παραγωγής κατά περίπου 2,1%. Η αύξηση αυτή κυρίως οφείλεται στα οικονομικά και περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα που διαθέτει το φυσικό αέριο έναντι του πετρελαίου.⁷

Έκτος από τα πλεονεκτήματα που έχει το φυσικό αέριο όσο αφορά την καλύτερη ενεργειακή απόδοση και το χαμηλότερο κόστος για τους καταναλωτές, έχει και πολλά περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα. Η μικρότερη εκπομπή των ενώσεων CO, CO₂, H₂S και NO_x το καθιστά λιγότερο επιβλαβές για το περιβάλλον και για την καταστροφή της ατμόσφαιρας.⁷



Εικόνα 9 Παραγωγή φυσικού αερίου¹⁸

1.4 ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ

Ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά του φυσικού αερίου που είναι σημαντικό να προσδιοριστεί είναι η θερμογόνος δύναμη (heating value or calorific value). Σύμφωνα με τον ορισμό, η θερμογόνος δύναμη είναι η θερμότητα που απελευθερώνεται κατά την καύση αφυδατωμένου αερίου κάτω από εξακριβωμένες συνθήκες. Μετριέται σε μονάδες ενέργειας.¹

Υπάρχουν δυο κατηγορίες θερμογόνων δυνάμεων^{1,3}:

- Συνολική ή μεικτή θερμογόνος δύναμη (Gross/Higher heating value): αφορά την θερμογόνο αξία του φυσικού αερίου όταν το νερό παραμένει σε υγρή μορφή
- Καθαρή θερμογόνος δύναμη (Net/Lower heating value): αφορά την θερμογόνο αξία του φυσικού αερίου όταν το νερό παραμένει σε αέρια μορφή

Είναι κατανοητό ότι η διαφορά των δυο παραπάνω τιμών είναι η θερμότητα που προκύπτει από την συμπύκνωση του νερού. Συνήθως στην βιομηχανία χρησιμοποιείται κυρίως ο όρος της συνολικής θερμογόνου αξίας, αν και οι δυο τιμές είναι υποκειμενικές εφόσον οι διαδικασίες μέτρησης του γίνεται σε συνθήκες $T = 60^{\circ} \text{F}$ ($15,6^{\circ} \text{C}$) και $P = 1 \text{ atm}$, όπου το νερό βρίσκεται και σε υγρή και σε αέρια μορφή.³

Ο υπολογισμός της θερμογόνου δύναμης στηρίζεται στην θεωρία των ιδανικών αερίων με βάση τον όγκο τους, και έτσι οι τιμές που προκύπτουν αν και δεν είναι ακριβείς, είναι αρκετά αντιπροσωπευτικές.³

Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται είναι³:

$$H_v^{id}(dry) = \sum_{i=1}^n x_i H_{vi}^{id}$$

$$H_v^{id}(sat) = (1 - x_w) \sum_{i=1}^n x_i H_{vi}^{id}$$

Το γραμμομοριακό κλάσμα του νερού δίνεται από τον τύπο³: $X_w = \frac{P_w^{Sat}}{P_b}$

Συστατικό	HHV [MJ/Kg]	HHV [Btu/lb]	LHV [KJ/mol]	LHV [MJ/Kg]
Μεθάνιο	55.50	23,900	889	50.00
Αιθάνιο	51.90	23,400	1,560	47.622
Προπάνιο	50.35	21,700	2,220	46.35
Βουτάνιο	49.50	20,900	2,877	45.75
Πεντάνιο	48.60	21,876	3,507	45.35

Πίνακας 2 Θερμογόνος δύναμη αερίων³⁰

1.5 ΑΓΟΡΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Το φυσικό αέριο εκτιμάται ότι θα διαδεχτεί το αργό πετρέλαιο ως ο σημαντικότερος ενεργειακός πόρος του πλανήτη τα επόμενα χρόνια, λόγω της υψηλότερης απόδοσης του και των πλεονεκτημάτων τόσο οικονομικά όσο και περιβαλλοντικά. Έτσι, προβλέπεται αύξηση της αγοράς φυσικού αερίου μέχρι και 20% έως το 2030⁸.

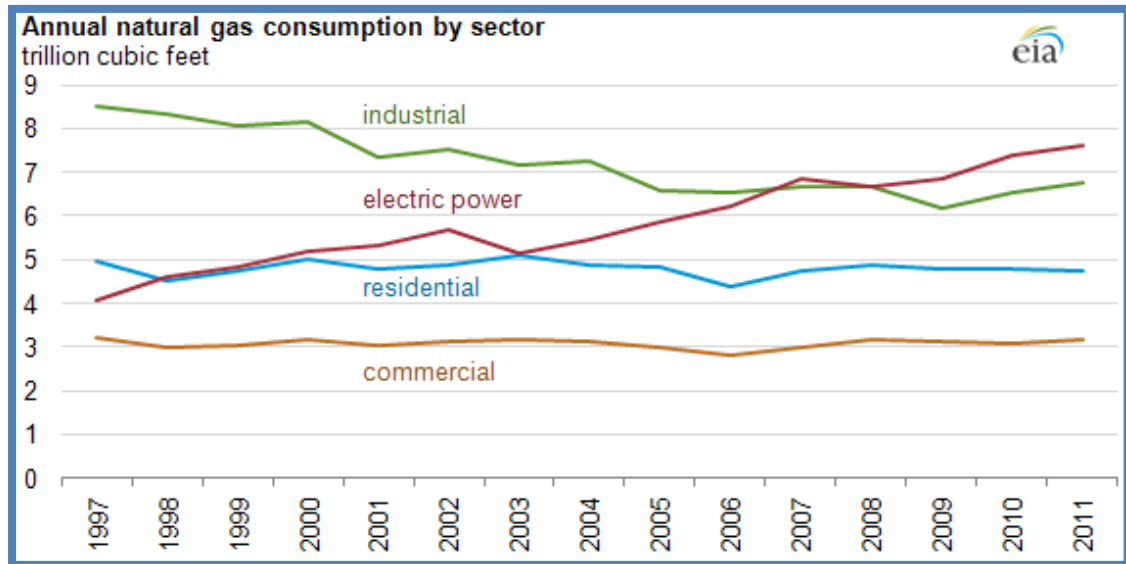
Οι πολλαπλές χρήσεις του το καθιστούν το πλέον καθαρό καύσιμο που θα μονοπωλήσει την αγορά και θα μειώσει τη χρήση του πετρελαίου σε πολλούς τομείς. Κατά το 19^ο και 20^ο αιώνα η χρήση του περιοριζόταν αποκλειστικά στην φωταγωγήση δρόμων και διαφόρων κτιρίων έπειτα όμως εξαπλώθηκε σε σπίτια και εργοστάσια παγκοσμίως. Ως παράδειγμα αναφέρεται η αύξηση της κατανάλωσης στις Η.Π.Α το 2012 από 24 tcf σε 26 tcf²¹.

Οι κυριότεροι τομείς στους οποίους χρησιμοποιείται το φυσικό αέριο ως ενεργειακό καύσιμο είναι²¹:

- Τομέας ηλεκτρικής ενέργειας, όπου χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρισμού
- Βιομηχανικός τομέας, όπου αξιοποιείται ως καύσιμο θέρμανσης, συνδυασμένης παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρισμού και ως πρώτη

υλη για την παραγωγή χημικών προϊόντων, λιπασμάτων και υδρογόνου

- Οικιακός τομέας, με χρήση ως καύσιμο θέρμανσης σπιτιών και νερού.
- Τομέας μεταφορών
- Τομέας οχημάτων

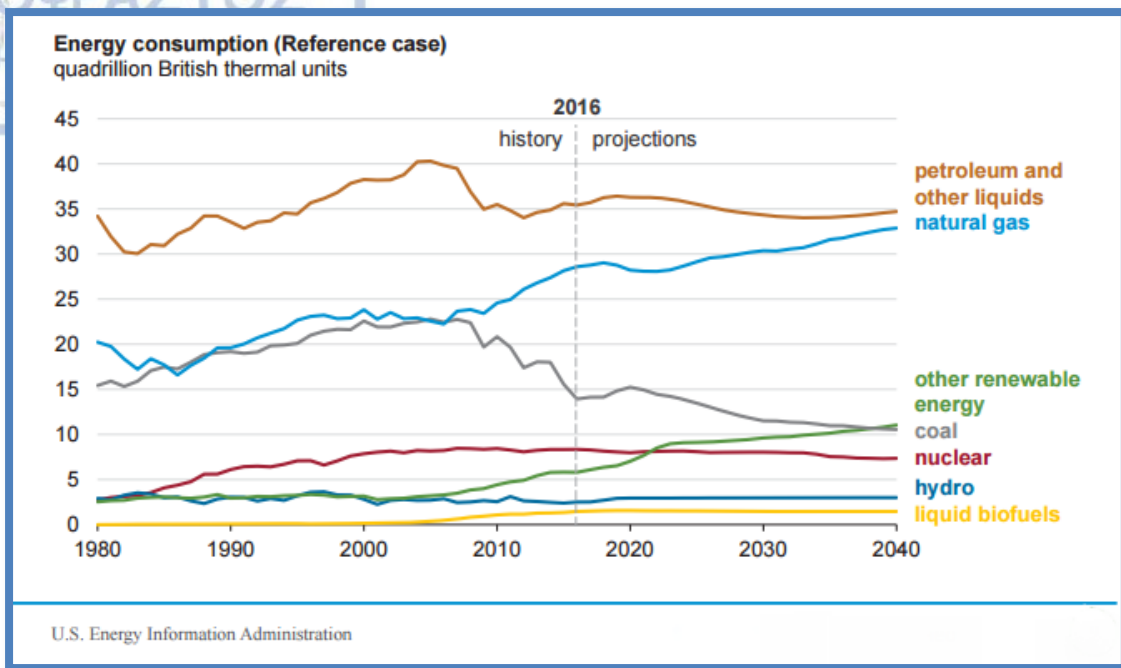


Εικόνα 10 Κατανάλωση φυσικού αερίου ανάλογα με τους τομείς χρήσης του²²

Αν και η ζήτηση σε φυσικό αέριο ποικίλει σε κάθε περιοχή, η παγκόσμια ζήτηση άρχισε να αυξάνει από το 2009. Συγκεκριμένα το 2011 καταγράφηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες ανάγκη 30.000 Bcf ενώ σε Ευρώπη και Ασία 20.000 Bcf.³¹

Παγκοσμίως και ιδιαίτερα στη Ευρώπη μέχρι και σήμερα οι τιμές του φυσικού αερίου ήταν συνδεδεμένες με αυτές του πετρελαίου, κάτι που οφείλεται στη μη ανταγωνιστικότητα του φυσικού αερίου. Όμως, προβλέπεται αλλαγή όσο η παραγωγή και κατανάλωση του φυσικού αερίου αυξάνεται σε βάρος του πετρελαίου και δημιουργούνται νέα συστήματα αγωγών μεταφοράς του. Τότε το φυσικό αέριο θα αποτελεί τον κυριότερο ενεργειακό πόρο στην παγκόσμια αγορά⁷. Επίσης το 2012 καταγράφηκε ότι η ανάπτυξη του φυσικού αερίου ξεπέρασε αυτήν των ανθράκων.

Φαίνεται αν και η περίοδο χρήσης των ορυκτών καυσίμων βρίσκεται σε κρίση, η <<χρυσή εποχή του φυσικού αερίου>> θα έλθει τα επόμενα χρόνια με την εμπορία του να φτάνει τα 4700 bcm μέχρι το 2030. Φυσικά την μεγαλύτερη ανάπτυξη πιστεύεται ότι θα έχουν η Ασία και η Κίνα λόγω της συνεχής ραγδαίας επέκτασης τους. Είναι προφανές ότι σε λίγα χρόνια το φυσικό αέριο θα μονοπωλήσει τις τιμές της παγκόσμιας αγοράς⁸.

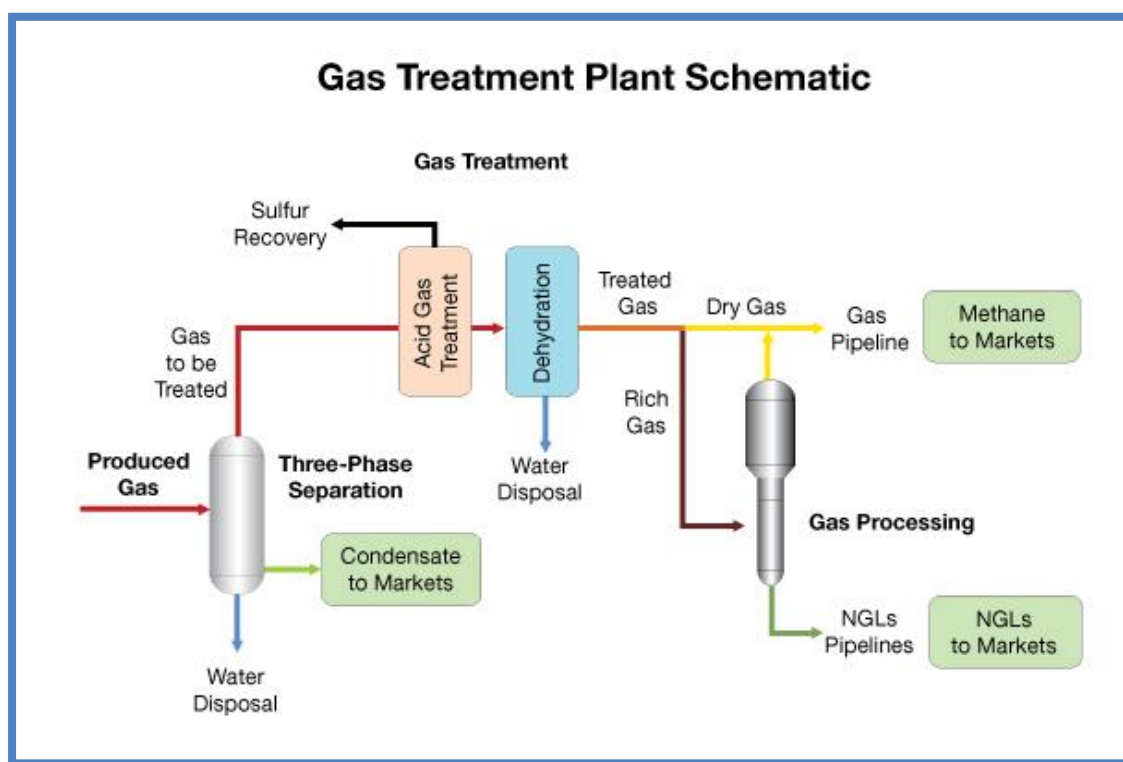


Εικόνα 11 Κατανάλωση ενεργειακών πόρων³²

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

2.1 ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η επεξεργασία του φυσικού αερίου εξαρτάται από την ποιότητα και την σύσταση του κατά το στάδιο της παραγωγής. Έτσι το φυσικό αέριο υψηλής ποιότητας που αποτελείται σχεδόν εξολοκλήρου από μεθάνιο και όλα τα βαρύτερα στοιχεία βρίσκονται στα επιτρεπτά όρια χρειάζεται να υποστεί μόνο την διαδικασία της αφυδάτωσης (dehydration). Όμως τυπικά το φυσικό αέριο αποτελείται από μια πληθώρα χημικών συστατικών κάποια από τα οποία για περιβαλλοντικούς λόγους πρέπει να απομακρυνθούν, έτσι ώστε το τελικό προϊόν να είναι ικανοποιητικό για την αγορά.



Εικόνα 12 Στάδια επεξεργασίας φυσικού αερίου³⁸

Γενικά τα στάδια αφορούν τα εξής^{1,5}:

- Αφυδάτωση – Dehydration and water removal: Το φυσικό αέριο συνήθως περιέχει και μόρια νερού τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν έτσι ώστε το φυσικό αέριο να ικανοποιεί τις προϋποθέσεις μεταφοράς με το σύστημα αγωγών . Η απομάκρυνση του είναι επίσης σημαντική για την αποφυγή δημιουργίας υδριτών λόγω συμπύκνωσης τους και αντίδρασης με μόρια των υδρογονανθράκων κατά την μεταφορά.
- Διαχωρισμός ρευστών: Υπάρχει μεγάλη πιθανότητα το αέριο να βρίσκεται ως συνοδό ρευστό σε κοίτασμα με ελαφρύ πετρέλαιο

(condensate) και αέριο. Σε αυτήν την περίπτωση στο αρχικό στάδιο γίνεται ο διαχωρισμός τους και κάθε ρευστό ακολουθεί τα στάδια επεξεργασίας του.

- Απομάκρυνση CO₂: Το μέγιστο επιτρεπτό ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα είναι 2%. Αν βρεθεί σε μεγαλύτερο πρέπει να απομακρυνθεί κάτι που επηρεάζει και την διαδικασία <<γλύκανσης>> του αερίου.
- Απομάκρυνση H₂S: Είναι το πιο τοξικό συστατικό που μπορεί να περιέχει το φυσικό αέριο. Έχει γίνει γνωστό ότι η έκθεση ενός ανθρώπου στην ελάχιστη ποσότητα 0,06% πάνω από δυο λεπτά μπορεί να τον σκοτώσει. Η απομάκρυνση του γίνεται με διαδικασίες προσρόφησης ή απορρόφησης και στην συνέχεια μετατρέπεται σε elemental sulfur.
- Απομάκρυνση νιτρικών οξέων: Το φυσικό αέριο μπορεί να εμφανίζει ποσοστό νιτρικών οξέων που απομακρύνεται με κρυογονικό διαχωρισμό ή με χρήση τεχνολογίας απορρόφησης.
- Απομάκρυνση ηλίου και υδραργύρου: Σε μερικές περιπτώσεις το φυσικό αέριο μπορεί να περιέχει ήλιο και υδράργυρο όπου λόγω υψηλού περιβαλλοντικού κινδύνου πρέπει να απομακρυνθούν. Το όριο είναι 0,5 vol% . Ο υδράργυρος απομακρύνεται και λόγω προβλημάτων που προκαλεί στο σύστημα των αγωγών.
- Έλεγχος σημείου δρόσου: Τόσο το σημείο δρόσου του νερού όσο και των υδρογονανθράκων πρέπει να ελέγχονται για να αποφευχθεί η συμπύκνωση κατά την διαδικασία της μεταφοράς. Η ρύθμιση τους γίνεται μετά την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα και του υδρόθειου.

ΕΝΩΣΗ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΠΟΣΟΣΤΟ
Μεθάνιο	CH ₄	91.37
Εθάνιο	C ₂ H ₆	5.52
Προπάνιο	C ₃ H ₈	0.6
Βουτάνιο	C ₄ H ₁₀	0.03
Πεντάνιο	C ₅ H ₁₂	0.01
Διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂	1.89
Άζωτο	N ₂	0.54

Πίνακας 3 Προδιαγραφές φυσικού αερίου⁹

2.2 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΦΑΣΕΩΝ

Η πρώτη διαδικασία την οποία υφίσταται το προϊόν παραγωγής ενός κοιτάσματος, και μια από της σημαντικότερες, είναι ο διαχωρισμός των φάσεων (υγρή, στερεή, αέρια). Αναφέρεται ως ιδιαίτερα σημαντική διότι αν κατά την διαδικασία γλύκανσης του φυσικού αερίου υπάρχουν ποσότητες

υγρών υδρογονανθράκων θα προκύψει άφρισμα (foaming) του γλυκαντικού παράγοντα⁶.

Οι λειτουργίες των διαχωριστών είναι^{4,6}:

- 1) Πλήρης διαχωρισμός των υγρών σωματιδίων από την αέρια φάση
- 2) Πλήρης διαχωρισμός των αέριων σωματιδίων από την υγρή φάση
- 3) Συλλογή και απομόνωση αέριας/υγρής φάσης για περεταίρω επεξεργασία
- 4) Παρεμπόδιση διέλευσης υγρών σωματιδίων (ή αέρια) και να δημιουργίας προβλημάτων στην επεξεργασία του αερίου (ή του πετρελαίου)

Η επιλογή του τύπου και του μεγέθους διαχωριστή εξαρτάται αρχικά από την σύσταση των υγρών σωματιδίων που εντοπίζονται στο φυσικό αέριο. Επίσης σημαντικό ρόλο παίζει ο ρυθμός ροής, το ειδικό βάρος, οι προδιαγραφές του τελικού προϊόντος, οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του διαχωριστή, ο χώρος εγκατάστασης του εξοπλισμού και το κόστος.

Οι αρχές της κατασκευής ανεξάρτητες του τύπου και του μεγέθους ενός διαχωριστή είναι^{4,6}:

- 1) Φυγοκεντρική συσκευή εισόδου για τον πρωταρχικό διαχωρισμό
- 2) Τμήμα καθίζησης ικανοποιητικού μήκους και ύψους που επιτρέπει στα σταγονίδια να καθιζάνουν μετά την διαφυγή από τη αέρια φάση
- 3) Απορροφητής ομίχλης (mist extractor) στον σωλήνα εξόδου του αερίου, για να συλλέγει τα σωματίδια υγρών που δεν καθιζάνουν λόγω βαρύτητας
- 4) Συστήματα έλεγχου: βαλβίδα στάθμης, liquid dump valve, gas back pressure valve, safety relief valve, pressure gauge, gauge glass, instrument, gas regulator, piping

Οι γενικοί τύποι διαχωριστών είναι⁶:

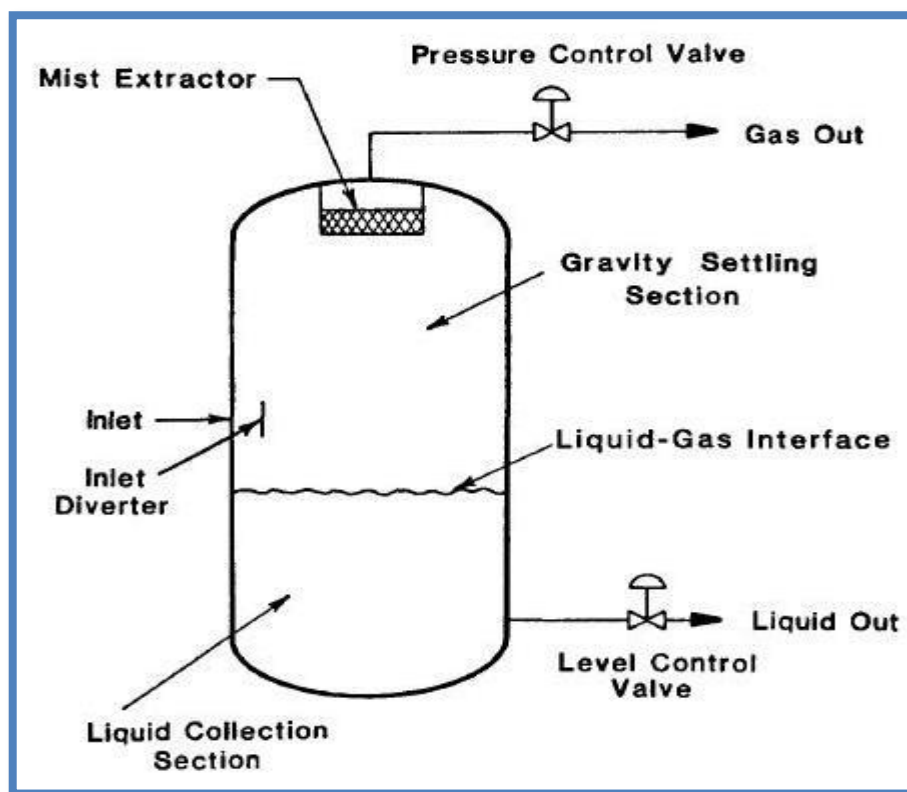
- Διαχωριστής βαρύτητας (gravity separator), όπου κύρια δύναμη διαχωρισμού των φάσεων είναι η βαρύτητα.
- Διαχωριστής πρόσκρουσης (impingement-type separator), όπου τα σωματίδια διαχωρίζονται μετά από πρόσκρουση σε εμπόδιο και καθίζηση λόγω βαρύτητας.
- Διαχωριστής φυγόκεντρου (centrifugal separator), όπου ο διαχωρισμός των φάσεων εξαρτάται αποκλειστικά από την φυγόκεντρο δύναμη.

Διαχωριστές βαρύτητας

Χρησιμοποιούνται στο πρώτο στάδιο διαχωρισμού των φάσεων και εκτελούν τρεις διεργασίες: Αρχικά το αέριο περνά από τον εκτροπέα εισόδου (inlet

diverter) όπου οι μεγαλύτερου μεγέθους (10micron) σταγόνες προσκολλούνται στον εκτροπέα και στην συνέχεια πέφτουν λόγω βαρύτητας. Έπειτα, το αέριο ρέει από το τμήμα vapor disengagement, όπου οι μικρότερες σταγόνες καθιζάνουν λόγω βαρύτητας. Τέλος, γίνεται ο διαχωρισμός του εξαιρετικά μικρού μεγέθους σωματιδίων σε μορφή ομίχλης, στην κορυφή της συσκευής. Αυτός γίνεται με συγχώνευση τους δημιουργώντας μεγαλύτερες και καθίζησης τους.

- Κάθετος διαχωριστής (vertical separators)^{4,6}: Τον μεγαλύτερο ρόλο σε αυτόν τον τύπο έχουν η δύναμη βαρύτητας και η κατεύθυνση ροής. Χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό σταγονιδίων μεγάλου όγκου και είναι περισσότερο συνήθης σε γεωτρήσεις πετρελαίου ενώ σπάνια σε αερίων. Τα πλεονεκτήματα είναι το μη απόλυτο επίπεδο στάθμης των υγρών στον πυθμένα της συσκευής και η ανθεκτικότητα του σε συσσώρευση μεγάλων ποσοτήτων στερεών υλικών . Τα μειονεκτήματα είναι το υψηλό κόστος, η μικρή χωρητικότητα και η δύσκολη τεχνικά προσαρμογή της μονάδας⁶.

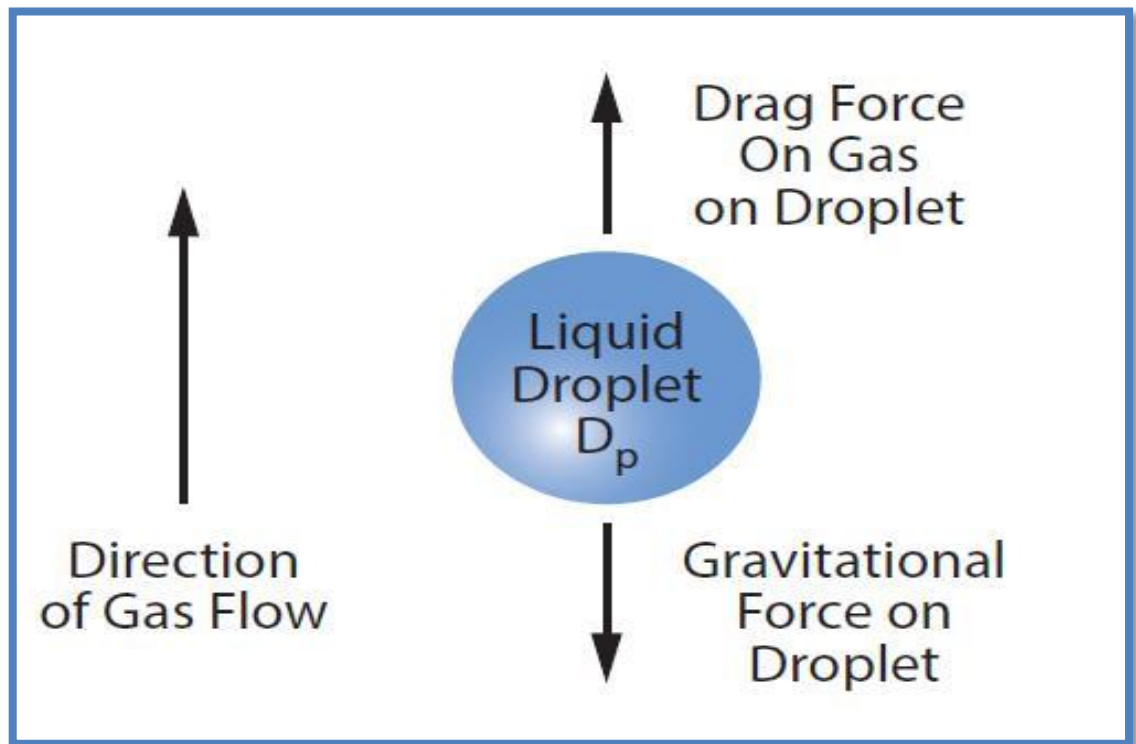


Εικόνα 13 Κάθετος διαχωριστής²⁷

Κατά την διάρκεια της διαδικασίας ασκούνται στις σταγόνες οι έξης δυνάμεις: βαρύτητας, άνωσης και αντίστασης-τριβής. Το άθροισμα των δυνάμεων αντίστασης και άνωσης κατά τον διαχωρισμό είναι μικρότερο από την δύναμη βαρύτητας. Αποτέλεσμα είναι οι σταγόνες να διαχωριστούν.

Δύναμη βαρύτητας⁴: $F_G = \frac{M_p(\rho_l - \rho_g)g}{\rho_l g_c}$, F_G =δύναμη βαρύτητας, M_p =βάρος σταγόνας [lb], ρ_l =πυκνότητα υγρού [lb/ft³], ρ_g =πυκνότητα αερίου [lb/ft³], g =επιτάχυνση της βαρύτητας [ft/s²], g_c =dimension proportionality constant [lbf/lbm-ft/s²]

Δύναμη αντίστασης-τριβής⁴: $F_D = \frac{(\pi/8)C_D d_p^2 v_v^2 \rho_g}{g_c}$, F_D =δύναμη αντίστασης, C_D =συντελεστής αντίστασης, d_p =διάμετρος σταγόνας [ft], v_v =κάθετη ταχύτητα [ft/s]



Εικόνα 14 Οι δυνάμεις που ασκούνται σε μια σταγόνα²⁶

Η τελική ταχύτητα της σταγόνας δίνεται από τον τύπο⁴: $v_t = K \sqrt{\frac{(\rho_l - \rho_g)}{\rho_g}}$ με

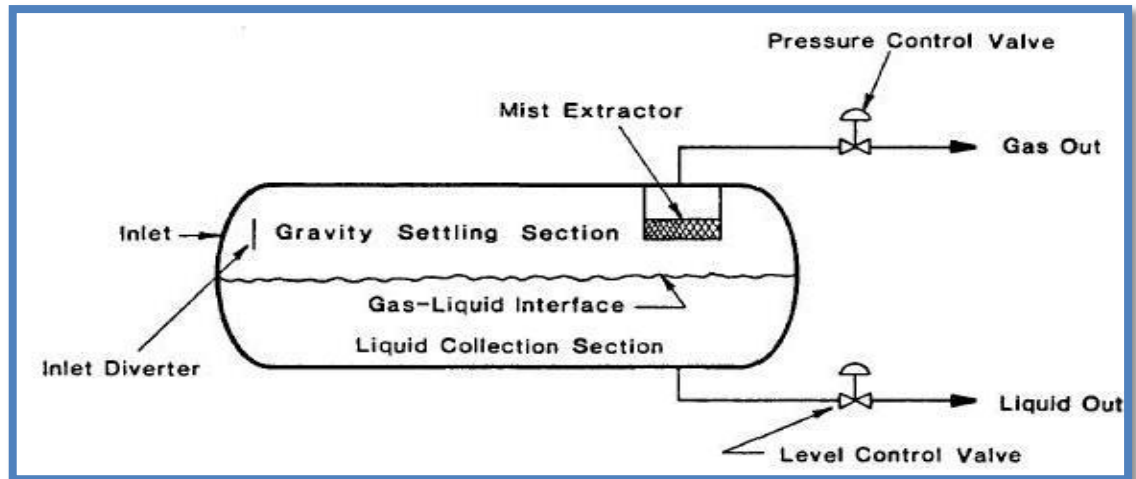
$K = \sqrt{\frac{4gd_p}{3C_D}}$. Για να καθιζάνει η σταγόνα πρέπει η τελική ταχύτητα v_t να είναι μεγαλύτερη από την κάθετη ταχύτητα, παράλληλα στην κατεύθυνση της ροής.

- Οριζόντιος διαχωριστής (horizontal separator)^{4,6}: Χρησιμοποιείται για την εξαγωγή μικρών υγρών σωματιδίων από μεγάλο όγκο αερίου και συχνά εγκαθίσταται σε γεωτρήσεις αερίων. Τα πλεονεκτήματα που διαθέτει είναι το μικρότερο κόστος, η μεγαλύτερη χωρητικότητα κατά 1,5 φορές και η εύκολη προσαρμογή του στο χώρο εγκατάστασης. Από την άλλη τα μειονεκτήματα αφορούν το κρίσιμο σημείο στάθμης των υγρών

και τη δυσκολία καθαρισμού της συσκευής σε περίπτωση που στερεά υλικά, π.χ. άμμος, περάσει μαζί με το αρχικό προϊόν διαχωρισμού⁶.

Η διαφορά από τον κάθετο διαχωριστή εντοπίζεται στην ελκτική δύναμη που πρέπει να ασκηθεί στις σταγόνες, κάθετα στην βαρύτητα, έτσι ώστε να υπάρξει διαχωρισμός.

Το αέριο εισέρχεται από το σωλήνα εισόδου χτυπά στην πλάκα εκτροπής και γίνεται ο διαχωρισμός των μεγαλύτερων σταγόνων. Στην συνέχεια το προϊόν περνά από τον mist extractor. Σε όλη την διαδικασία επιδρά και η δύναμη της βαρύτητας



Εικόνα 15 Οριζόντιος διαχωριστής²⁵

Οι οριζόντιοι διαχωριστές χρησιμοποιούνται και για τον διαχωρισμό τριών φάσεων, αέριας-βαριάς υγρής-ελαφριάς υγρής. Στην περίπτωση αυτή η τελική ταχύτητα των βαρύτερων σταγόνων υπακούει στον νόμο άνωσης του Stoke, και τελικά δίνεται από την εξίσωση: $v_t = \frac{k_s(\rho_{HL} - \rho_{LL})}{\mu}$, με $k_s = 2.06151 \cdot 10^{-5} d_p^2$. Φαίνεται ότι η ταχύτητα είναι αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους της συνεχής φάσης. Άρα συμπεραίνεται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τελική ταχύτητα της σταγόνας τόσο δυσκολότερη θα είναι η καθίζηση της.

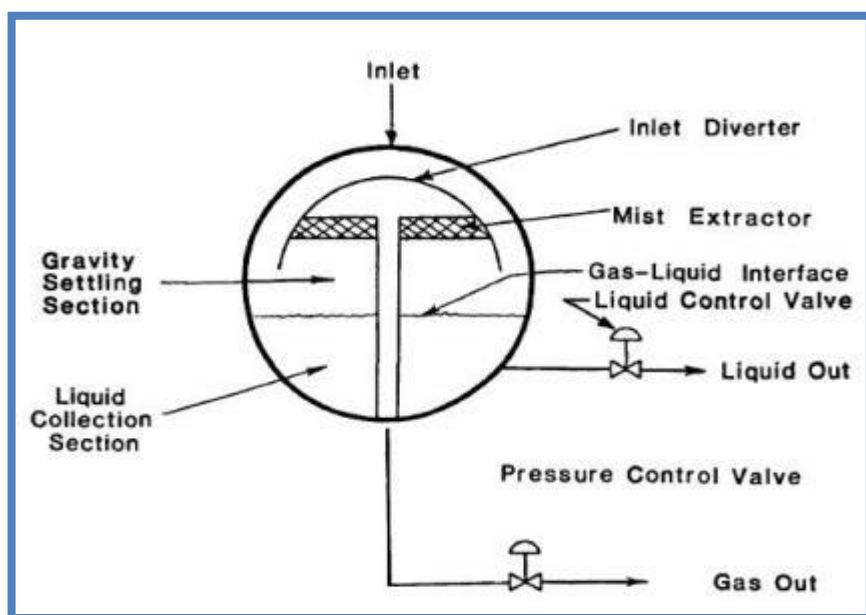
- Σφαιρικός διαχωριστής (Spherical separator)⁶:

Χρησιμοποιείται για διαχωρισμό μεγάλου όγκου αερίου από εξαιρετικά μικρό όγκο υγρού και λειτουργεί περισσότερο ως καθαριστής (scrubber). Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα είναι ο πολύ μικρός χώρος που καταλαμβάνει ως εγκατάσταση.

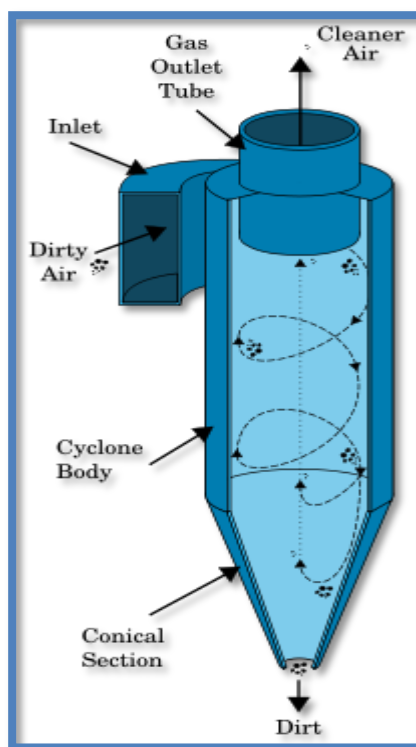
Διαχωριστές φυγόκεντρου

Αποτελούν έναν νέο τύπο διαχωριστή που βασίζεται στην φυγόκεντρο δύναμη. Αλλιώς λέγετε και cyclone separator. Χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό μικρής ποσότητας υγρής φάσης από μεγάλο όγκο αερίου. Το κυριότερο πλεονέκτημα είναι το μικρότερο κόστος λόγω μικρής διαμέτρου⁶.

Η γεώτρηση συνδέεται με το σωλήνα εισόδου στην κορυφή της συσκευής με την κατασκευή να επιτρέπει την περιστροφή του αερίου στο εσωτερικό δοχείο. Η φυγόκεντρος δύναμη που ασκείται στα σταγονίδια τα αναγκάζει να



Εικόνα 16 Σφαιρικός διαχωριστής²⁴



Εικόνα 17 Κυκλώνας²³

προσκολληθούν στα τοιχώματα της συσκευής και να κυλίσουν λόγω βαρύτητας στον πυθμένα. Από εκεί το υγρό συλλέγεται μέσω βαλβίδας (liquid level operated dump valve)⁶.

Επίσης, σημειώνεται ότι σε ένα διαχωριστή φυγοκέντρου τη θέση του mist extractor την καταλαμβάνει ένα σύστημα ανακύκλωσης. Λόγω περιστροφικής κίνησης η πίεση που ασκείται εξωτερικά του σωλήνα εξόδου στο εσωτερικό του διαχωριστή είναι μικρότερη από την πίεση εσωτερικά. Με αυτόν τον τρόπο οι μικρότερες σταγόνες καθιζάνουν στον πυθμένα του διαχωριστή όπου και συλλέγονται⁶.

2.3 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΝΕΡΟΥ

Κατά την παραγωγή ενός κοιτάσματος αερίου - νερού ή αερίου – πετρελαίου - νερού ένα ποσοστό νερού εξέρχεται ανεξάρτητα της παραγωγικής ζώνης του ταμειυτήρα. Το νερό βρίσκεται ως επί το πλείστον με την μορφή υδρατμών παρά με υγρή μορφή και τείνει να θεωρηθεί ως το πιο ανεπιθύμητο συστατικό του μη επεξεργασμένου φυσικού αερίου^{1,3}.

Η παρουσία του νερού κατά την επεξεργασία και μεταφορά με σύστημα αγωγών του φυσικού αερίου έχει σημαντικά μειονεκτήματα^{1,3}:

- 1) Σχηματισμός υδριτών (Hydrate formation): Σε ψυχρότερες συνθήκες από τον χημικό συνδυασμό φυσικού αερίου και νερού σε υγρή μορφή υπό πίεση είναι δυνατόν να σχηματιστούν στερεά κρυσταλλικά συστατικά, γνωστά ως υδρίτες. Η παρουσία τους παρομοιάζεται με αυτή του πάγου ή του χιονιού αλλά διαφέρει λόγω μικρότερης πυκνότητας. Ο σχηματισμός τους απαιτεί θερμοκρασία υψηλότερη από την θερμοκρασία πήξης του νερού. Επίσης, η παρουσία H_2S ή CO_2 ευνοεί την δημιουργία υδριτών λόγω της υψηλότερης διαλυτότητας των όξινων αερίων. Το μειονέκτημα αυτού του σχηματισμού είναι ότι φράζει τον εξοπλισμό και εμποδίζει την σωστή λειτουργία του.
- 2) Διάβρωση (corrosion): Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό νερού με κάθε μορφή του, στο φυσικό αέριο τόσο μεγαλύτερη είναι και η διαβρωτική του ικανότητα. Αυξάνει με την παρουσία H_2S ή CO_2 και δημιουργεί πρόβλημα στην συντήρηση του εξοπλισμού.
- 3) Αποκλεισμός ροής: Η συμπύκνωση του νερού στους αγωγούς μπορεί να επηρεάσει την ροή του φυσικού αερίου λόγω της συσσώρευσης του στο κάτω μέρος των αγωγών και τον αποκλεισμό της γραμμής ροής.
- 4) Μείωση θερμαντικής αξίας: Η μεγαλύτερη ποσότητα νερού επηρεάζει και την θερμική αξία του τελικού προϊόντος λόγω της αύξησης όγκου που προσδίδει στο φυσικό αέριο.
- 5) Άλλα: Το νερό παίζει επίσης πολύ μεγάλο ρόλο στην εμπορία του φυσικού αερίου εφόσον οι προδιαγραφές του απαιτούν την αφαίρεση

του νερού, καθώς και στην ανάκτηση των υδρογονανθράκων για την επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου.

Στενά συνδεδεμένη έννοια με την διαδικασία αφαίρεσης του νερού είναι το σημείο δρόσου του νερού (dew point), διότι η περιεκτικότητα του νερού υπολογίζεται μέσω αυτού. Σημείο δρόσου είναι η θερμοκρασία στην οποία το φυσικό αέριο είναι κορεσμένο σε υδρατμούς σε δεδομένη πίεση. Στο σημείο δρόσου το φυσικό αέριο είναι σε ισορροπία με το νερό, ενώ με μείωση της θερμοκρασίας ή αύξηση της πίεσης οι υδρατμοί αρχίζουν να συμπυκνώνονται¹.

Για την εκτίμηση της περιεκτικότητας των κορεσμένων υδρατμών (saturation water vapor content) χρησιμοποιούνται οι παρακάτω τρόποι¹:

- 1) Νόμος συσχέτισης των McCarthy, Boyd, Reid.
- 2) Νόμος συσχέτισης των McKetta, Wehe.
- 3) Νόμος μερικής πίεσης του Dalton.
- 4) Μέθοδος χρήσης δεδομένων Weibe, Gabby και Selleck, Carmichael, Sage CO₂ και H₂S.
- 5) Τεχνικές φυσικοχημείας των Sharma και Campbell.

Μέθοδοι Αφυδάτωσης

✓ Απορρόφηση (Absorption)^{3,6}

Είναι μια από της πιο κοινές επιλογές για την αφυδάτωση του φυσικού αερίου σε περιπτώσεις αφαίρεσης μεγάλων ποσοτήτων νερού και βασίζεται στην προσθήκη υγρού διαλύτη για την απορρόφηση του νερού σε επίπεδο μέχρι και 10 ppmv.

Οι ιδιότητες του απορροφητή (absorbent) είναι³:

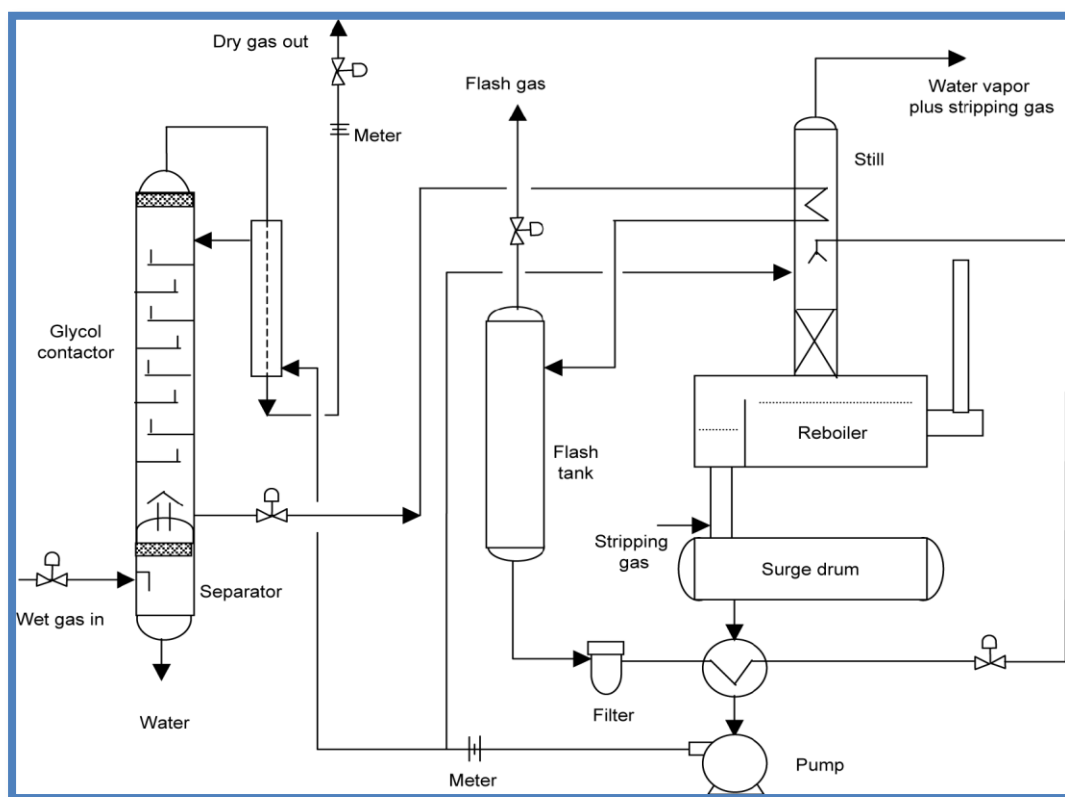
- Υψηλή συγγένεια με το νερό και χαμηλή με τους υδρογονάνθρακες
- Χαμηλή μεταβλητότητα στη θερμοκρασία απορρόφησης
- Χαμηλό ιξώδες
- Θερμική σταθερότητα

Ως απορροφητές χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες γλυκόλες (glycols)³:

- Αιθυλενογλυκόλη - ethylene glycol EG
- Διαιθυλενογλυκόλη - diethylene glycol DEG
- Τριαιθυλενογλυκόλη - triethylene glycol TEG
- Τετραθυλενογλυκόλη – tetrathylene glycol TREG

Η πιο κοινή γλυκόλη είναι η TEG λόγω του εξαιρετικά χαμηλού σημείου κορεσμού των υδρατμών, της εύκολης ανακύκλωσης για επαναχρησιμοποίηση και το χαμηλό κόστος. Επίσης, η EG έχει ως

πλεονέκτημα την κατακράτηση των αλάτων, με διαλυτότητα NaCl περίπου 20 wt% ενώ το φυσιολογικό βρίσκεται στα 5 wt%. Η DEG χρησιμοποιείται πιο συχνά σε ψυχρότερα κλίματα λόγω του χαμηλότερου ιξώδους³.



Εικόνα 18 Διάγραμμα ροής απορρόφησης³

Η διαδικασία της απορρόφησης διακρίνεται σε φυσική, που αφορά μίγματα αερίου και υγρού και σε χημική, που αφορά την χρήση απορροφητικού διαλύματος για την αφαίρεση νερού από το αέριο βάση μιας χημικής αντίδρασης.

Το σύστημα αποτελείται από τον καθαριστή εισόδου (inlet scrubber), τον εναλλακτή θερμότητας (heat exchanger), τις αντλίες γλυκόλης (pumps), τη στήλη αναγέννησης της γλυκόλης (regenerator), τον ψύκτη (cooler) και τους πύργους απορρόφησης (absorber towers). Υπάρχουν δυο τύποι πύργων. Ο πρώτος αποτελείται στο εσωτερικό του από στήλες με δίσκους (tray column) μέσα από τους οποίους ρέει το αέριο. Ο δεύτερος τύπος αποτελείται από στήλες με κλίνες (packed bed column) οι οποίες πληρώνονται με κεραμικό υλικό. Στο δεύτερο τύπο οι κλίνες μπορούν να τοποθετηθούν με μορφή σωλήνων ή κυματοειδών πλακών. Η επιλογή του πύργου με κλίνες δίνει την δυνατότητα μεγαλύτερης επιφάνειας επαφής αερίου και απορροφητικού διαλύματος κατά την ροή τους.

Κατά την διαδικασία της απορρόφησης το κορεσμένο σε νερό φυσικό αέριο εισέρχεται αρχικά από τον καθαριστή εισόδου για να αφαιρεθούν οι μεγάλες

ποσότητες ελεύθερου νερού. Στην συνέχεια περνά από το κάτω μέρος στο πύργο απορρόφησης ενώ ταυτόχρονα η γλυκόλη εισέρχεται από το πάνω μέρος. Έτσι τα δυο μέσα ρέουν αντίρροπα και όταν βρίσκονται σε επαφή η γλυκόλη απορροφά τα μόρια νερού και ξεραίνει το αέριο.

Η γλυκόλη κατά την είσοδο της αναφέρεται ως φτωχή (lean), ενώ κατά την έξοδο της αφού κορεστεί σε νερό ονομάζεται πλούσια (rich). Στην συνέχεια η πλούσια γλυκόλη περνά στον εναλλακτή θερμότητας όπου θερμαίνεται στους 200° C, μειώνεται η περιεκτικότητα σε νερό και έπειτα περνά στη στήλη αναγέννησης (flash tank) για τον διαχωρισμό αέριας και υγρής φάσης. Η διαδικασία περνά στη στήλη απογύμνωσης (stripping) όπου ρεύμα ξηρού αέρα ρέει αντίθετα και απορροφά τους υδρατμούς. Η γλυκόλη μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί μετά από ψύξη της στον εναλλακτή θερμότητας.

✓ Προσρόφηση (adsorption)^{3,6}

Η προσρόφηση διακρίνεται σε χημική (χημειορόφηση – chemisorption) και φυσική (physical adsorption). Χρησιμοποιεί στερεά υλικά που έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν στη επιφάνεια τους ξένες ουσίες όπως τα μόρια νερού, και ονομάζονται προσροφητικά μέσα. Κατά την χημική προσρόφηση οι ξένες ουσίες συγκρατούνται με χημικούς δεσμούς, ενώ στην φυσική από δυνάμεις Van der Waals.

Ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιούνται τα παρακάτω:

- Ενεργή αλουμίνα (activated alumina)
- Διοξείδιο του πυριτίου (silica gel)
- Μοριακά κόσκινα (molecular sieves)

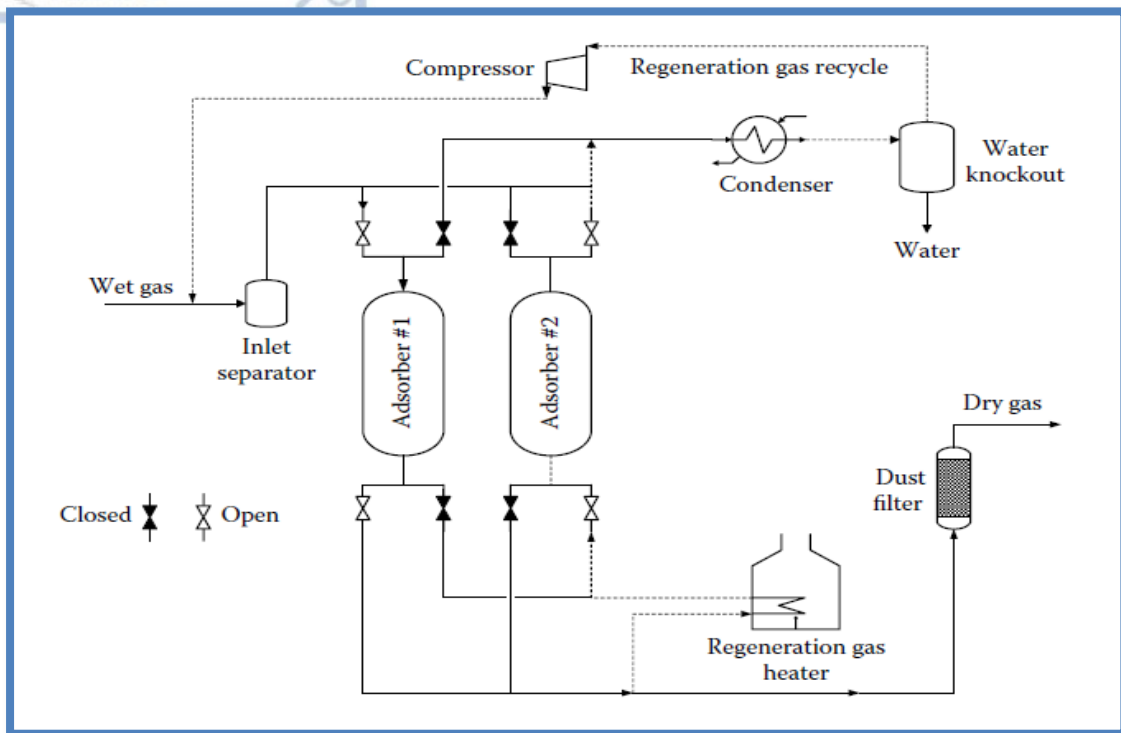
Οι ιδιότητες των προσροφητικών είναι:

- Μεγάλη επιφάνεια
- Καλή δραστικότητα απορρόφησης
- Υψηλή ταχύτητα
- Χαμηλό κόστος
- Χαμηλή αντίσταση στη ροή
- Υψηλή μηχανική αντοχή
- Χαμηλή επικινδυνότητα

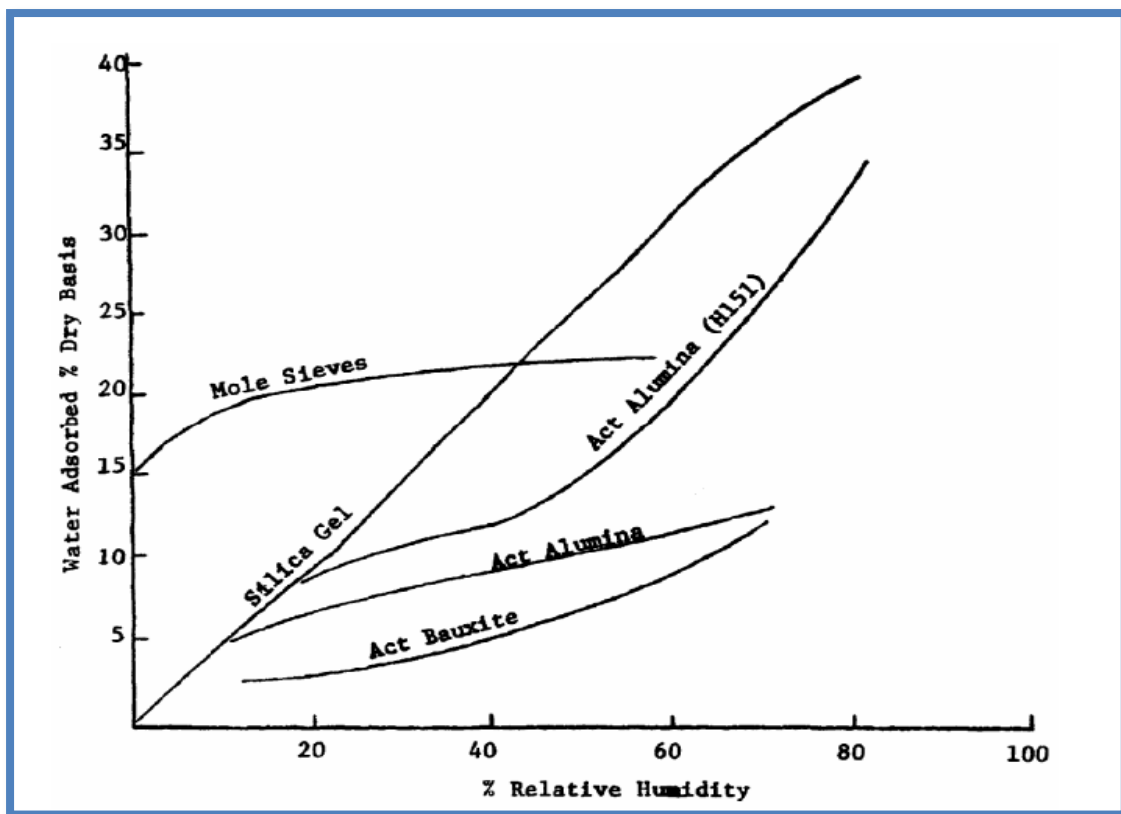
Ο εξοπλισμός προσρόφησης αποτελείται από δυο πύργους κλίνης πληρωμένους με στερεό προσροφητικό υλικό, έναν εναλλακτή θερμότητας. Ο ένας πύργος χρησιμοποιείται για την ξήρανση του αερίου, ενώ ο δεύτερος για την αναγέννηση του προσροφητικού μέσου.

Η διαδικασία ξεκινά όταν το πλούσιο σε νερό αέριο εισέρχεται στο πρώτο πύργο αφυδάτωσης όπου εκεί προσροφάτε το νερό από την επιφάνεια των

προσροφητικών . Στο δεύτερο επίπεδο το προσροφητικό μέσο περνά στο δεύτερο πύργο για να υποστεί την διαδικασία αναγέννησης.



Εικόνα 19 Διάγραμμα ροής προσρόφησης³



Εικόνα 20 Διάγραμμα ισορροπίας προσροφητικών μέσων⁶

✓ Αφυδάτωση ψύξης (the chilling process)^{2,6}

Με την διαδικασία ψύξης η θερμοκρασία πέφτει στους 5° F ή 3° C, δηλαδή θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο δρόσου. Αυτό επιτυγχάνεται με χρήση εναλλακτών θερμότητας. Η τελική ψύξη γίνεται από ψυκτικό συγκρότημα (refrigerated chiller) με χρήση προπανόλης.

Με την μείωση της θερμοκρασίας διακόπτεται η περαιτέρω συμπύκνωση του νερού, το νερό υγροποιείται, αναμειγνύεται με την μεθανόλη και απομακρύνεται από το ρεύμα του φυσικού αερίου αφού πέσει λόγω βαρύτητας στον πυθμένα του εξοπλισμού. Για την αποφυγή σχηματισμού υδριτών προστίθεται EG.

2.4 ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΟΞΙΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Στην πλειοψηφία των κοιτασμάτων φυσικού αερίου περιέχονται και τα συστατικά H₂S, CO₂. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται και όξινα αέρια, εφόσον με την παρουσία νερού σχηματίζουν οξέα. Είναι ανεπιθύμητα εκτός και αν βρίσκονται σε ελάχιστες ποσότητες εντός των επιτρεπτών ορίων, και για αυτό πρέπει να αφαιρεθούν ή να μειωθούν.

Η αφαίρεση του υδρόθειου είναι από τα σημαντικότερα στάδια στην επεξεργασία του φυσικού αερίου λόγω της τοξικότητας του που το καθιστά από τα πιο δηλητηριώδη αέρια. Είναι εξαιρετικά διαβρωτικό, ειδικά όταν συνδυάζεται με την παρουσία διοξειδίου του άνθρακα, και μπορεί να προκαλέσει πολλά προβλήματα στον εξοπλισμό. Το επιτρεπόμενο όριο είναι 0,25 g/100 cu ft ή 4 ppm.

Το διοξείδιο του άνθρακα, αδρανές αέριο χωρίς θερμαντική αξία, δεν θεωρείται τόσο επικίνδυνο όσο το υδρόθειο και η αφαίρεση του σε ορισμένες περιπτώσεις δεν είναι αναγκαία. Με εξαίρεση την περίπτωση όπου το αέριο πρόκειται να υποστεί κρυογονική διαδικασία, στην οποία υπάρχει ο κίνδυνος στερεοποίησης του. Μπορεί να εμφανίσει προβλήματα διάβρωσης με την παρουσία νερού. Το εμπορεύσιμο φυσικό αέριο πρέπει να περιέχει διοξείδιο του άνθρακα σε ποσοστό λιγότερο του 2%.¹

Γενικά, υπάρχουν 4 κατηγορίες αφαίρεσης των όξινων αερίων³:

- Αποκλειστική αφαίρεση διοξειδίου του άνθρακα
- Αποκλειστική αφαίρεση υδρόθειου
- Ταυτόχρονη αφαίρεση υδρόθειου και διοξειδίου του άνθρακα
- Επιλεκτική αφαίρεση υδρόθειου

Σε όλες τις διαδικασίες που θα αναλυθούν παρακάτω σημαντικό ρόλο παίζουν και οι συγκεντρώσεις άλλων προσμίξεων όπως COS, CS₂,

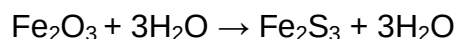
mercaptans, που μπορούν να προκύψουν από αντιδράσεις μεταξύ των όξινων αερίων και των βαρύτερων υδρογονανθράκων. Επίσης η πίεση και η θερμοκρασία των όξινων αερίων όπως και ο όγκος του πρέπει να καθορίζονται με προσοχή πριν την έναρξη της διαδικασίας. Φυσικά πριν την επιλογή λαμβάνονται υπόψη το κόστος της κάθε διαδικασίας καθώς και τα περιβαλλοντικά προβλήματα που μπορεί να προκύψουν, σύμφωνα με τις ιδιότητες του φυσικού αερίου προς επεξεργασία και τις προδιαγραφές του τελικού προϊόντος.³

Διεργασίες

- ✓ Διεργασία σφουγγαριού σιδήρου (Iron-sponge method) ^{1,4,6}:

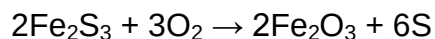
Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται σε μικρό όγκο φυσικού αερίου με μικρή περιεκτικότητα σε υδρόθειο. Επίσης, είναι αποτελεσματικότερη σε συνθήκες χαμηλής πίεσης, αν και έχει χρησιμοποιηθεί και σε υψηλές πιέσεις.⁴

Κατά την διαδικασία το φυσικό αέριο περνά μέσα από κλίνη με οξειδίο του σιδήρου. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι¹:



Η παραπάνω αντίδραση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς την παρουσία νερού. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται είναι περίπου 120° F.¹

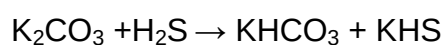
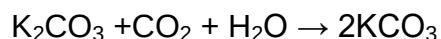
Η αναγέννηση λαμβάνει χώρα με προσθήκη οξυγόνου σύμφωνα με την αντίδραση¹:



Η αναγέννηση στο στάδιο αυτό πρέπει να γίνεται προσεκτικά εφόσον η κλίνη θα πρέπει να αντικατασταθεί διότι μια ποσότητα του θείου παραμένει¹. Η θερμοκρασία της αντίδρασης δεν πρέπει να ξεπερνά τους 114° F.⁶

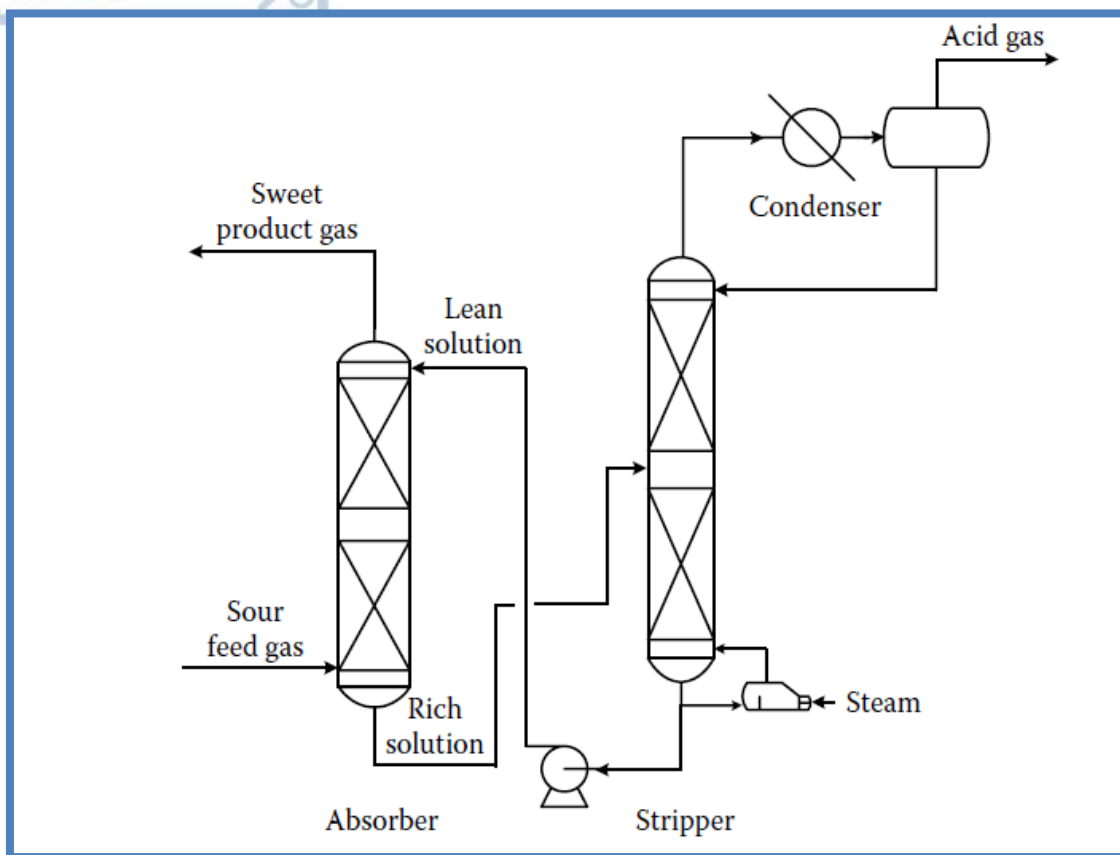
- ✓ Διεργασία ανθρακικού καλίου ⁶:

Σύμφωνα με την διαδικασία αυτή τα όξινα αέρια απορροφούνται από διάλυμα καυστικού ανθρακικού καλίου σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Οι παραπάνω αντιδράσεις απαιτούν υψηλή θερμοκρασία, για αυτό αρχικά το φυσικό αέριο περνά από έναν εναλλακτή θερμότητας εισόδου για να θερμανθεί. Στη περίπτωση αυτή το διάλυμα δεν μπορεί να υποστεί

αναγέννηση. Είναι μια αρκετά αποτελεσματική διαδικασία και χρησιμοποιείται για αέρια με γενικά υψηλή περιεκτικότητα σε όξινα αέρια.



Εικόνα 21 Διάγραμμα απορρόφησης διεργασίας ανθρακικού καλίου³

✓ Διεργασίες φυσικής απορρόφησης:

Η διαδικασία της φυσικής απορρόφησης χρησιμοποιείται περισσότερο για την επιλεκτική αφαίρεση του υδρόθειου με χρήση φυσικών διαλυτών, από φυσικό αέριο με υψηλή περιεκτικότητα σε όξινα αέρια. Χρησιμοποιείται και για την αφαίρεση του διοξειδίου του άνθρακα.

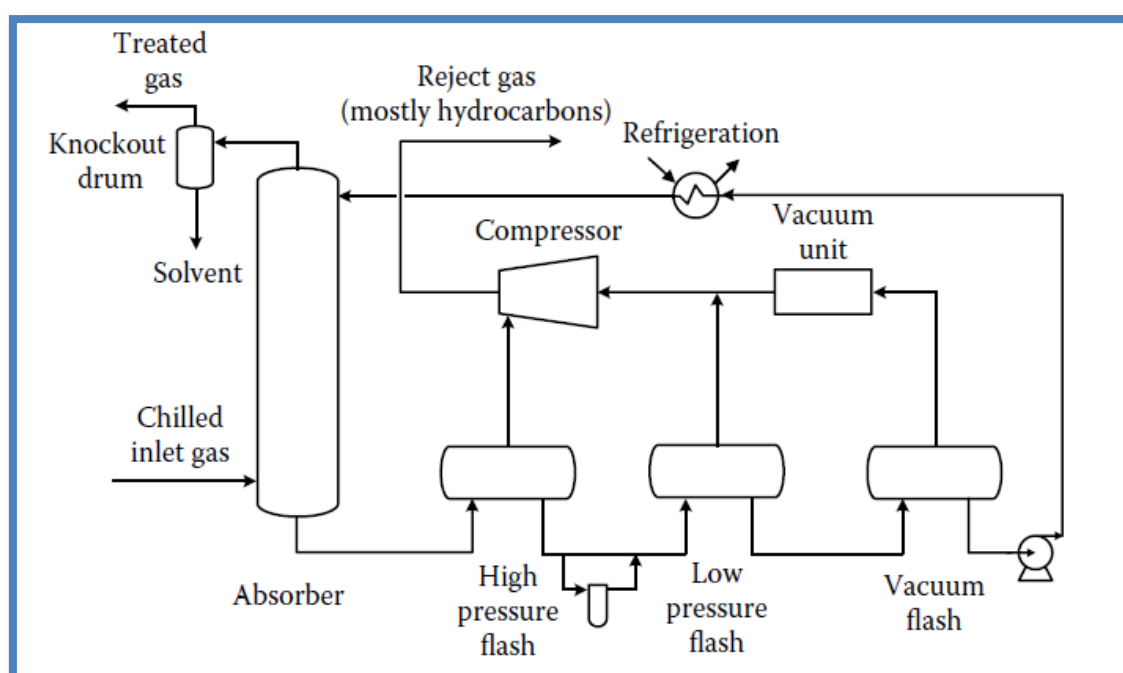
Ορισμένες διαδικασίες είναι οι εξής:

- Sulphinol, με διαλύτη ενός μίγματος σουλφολάνης, διισοπροπυλαμίνης και νερού
- Purisol, με διαλύτη N- μεθυλοπυρρολιδόνη
- Selexol, με διαλύτη διμεθυλαιθέρα
- Rectisol, με διαλύτη ψυχρή μεθανόλη

Στην διαδικασία Sulphinol, κάθε συστατικό του διαλύτη έχει διαφορετικό ρόλο. Η σουλφολάνη λειτουργεί ως ένας φυσικός διαλύτης ενώ η διισοπροπυλαμίνη (DIPA) ως χημικός. Η διαδικασία χρησιμοποιείται για εκλεκτική απορρόφηση του υδρόθειου. Τα πλεονεκτήματα της είναι το

χαμηλό ποσοστό κυκλοφορίας του διαλύτη, ο μικρότερος εξοπλισμός, τα χαμηλά ποσοστά διάβρωσης, η χαμηλή τάση αφρίσματος και το χαμηλότερο κόστος. Από την άλλη υπάρχει περίπτωση απορρόφησης βαρύτερων υδρογονανθράκων και αρωματικών, όπως και των COS, CS₂, όπου είναι ένα σημαντικό μειονέκτημα. Η διαδικασία συνιστάται για φυσικό αέριο με χαμηλή περιεκτικότητα βαρύτερων υδρογονανθράκων. Παρόμοια είναι και η διαδικασία Purisol.^{1,4}

Για φυσικό αέριο με πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα και χαμηλή σε υδρόθειο προτείνεται και η διαδικασία Selexol. Με αυτήν εξασφαλίζετε η αφαίρεση των H₂S, CO₂ mercaptans, COS, και οι πολύ λίγες απώλειες του διαλύτη.³



Εικόνα 22 Διάγραμμα ροής διεργασίας Selexol³

Η διαδικασία Rectisol χρησιμοποιείται περισσότερο για την αφαίρεση του υδρόθειου λόγω μεγαλύτερης συγγένειας και εφαρμόζεται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.³

✓ Διαδικασία χημικής απορρόφησης:

Οι πιο κοινές και αποτελεσματικές διεργασίες αφαίρεσης των όξινων αερίων είναι οι διεργασίες χημικής απορρόφησης. Οι χημικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι:

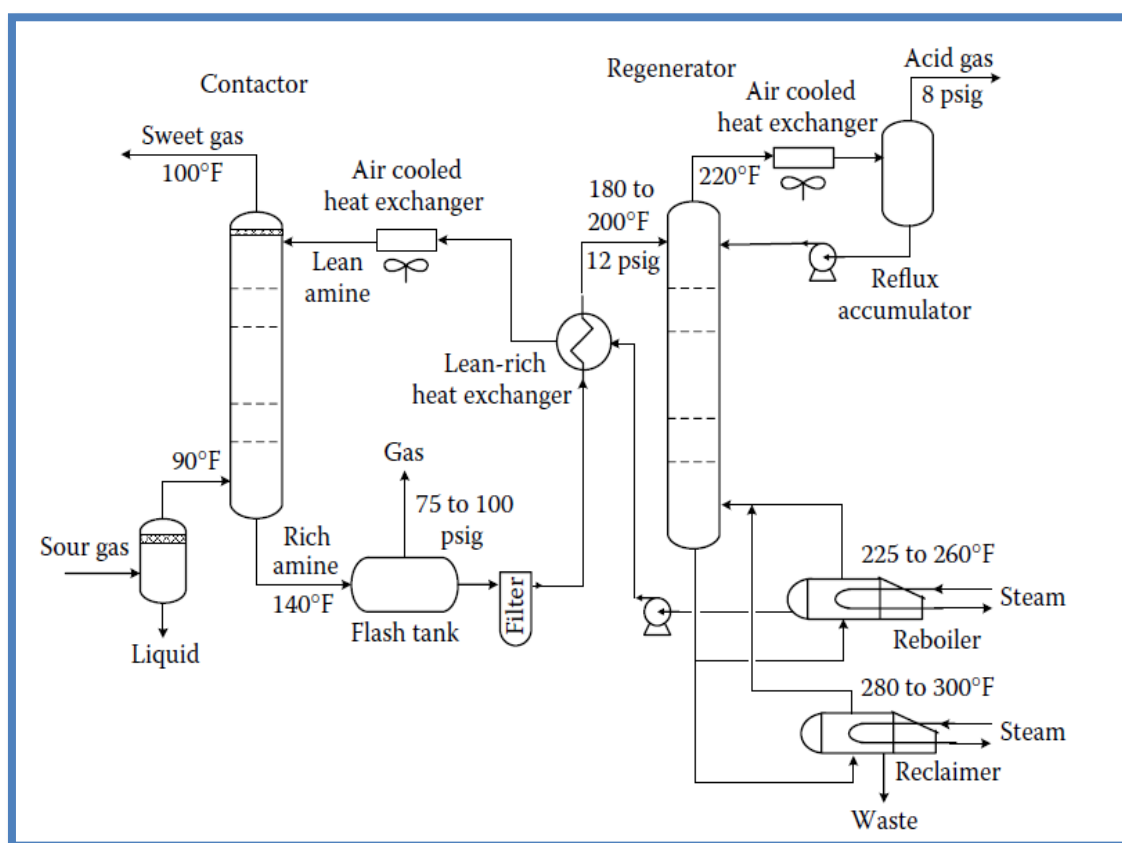
- Μονοαιθανολαμίνη (MEA)
- Διαιθανολαμίνη (DEA)
- Δισοπροπυλαμίνη (DIPA)
- Διγλυκολαμίνη (DGA)

- Μεθυλ- δισουλφοναμίνη

Η διαδικασία της MEA αλκαλολαμίνης προτιμάται σε σχέση με της υπόλοιπες λόγω της μεγαλύτερης αντιδραστικότητας της και το χαμηλό μοριακό της βάρος¹. Επίσης έχει μεγαλύτερη σταθερότητα και ανακτάται ευκολότερα για επαναχρησιμοποίηση. Η διαδικασία βασίζεται στις εξής αντιδράσεις¹:



Το φυσικό αέριο πλούσιο σε όξινα αέρια σε συνθήκες υψηλής πίεσης περνά σε πύργο απορρόφησης που περιέχει διάλυμα με 20% MEA και νερό. Το διάλυμα απορροφά τα όξινα αέρια και στην συνέχεια περνά στο πύργο flash όπου αφαιρούνται τυχόν υδρογονάνθρακες. Έπειτα η πλούσια αμίνη θερμαίνεται και διαχωρίζεται από τα όξινα αέρια. Η φτωχή αμίνη (lean) ψύχεται, ανακυκλώνεται και επιστέφει για να επαναχρησιμοποιηθεί.⁶

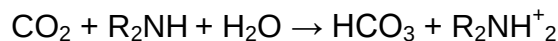
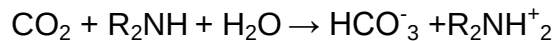
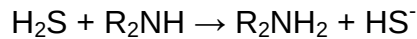


Εικόνα 23 Διάγραμμα ροής διεργασίας MEA³

Τα προβλήματα που μπορεί να δημιουργηθούν από αυτήν την διαδικασία είναι⁶ : α) αφρισμα του διαλύματος που μπορεί να αποφευχθεί με καλό φιλτράρισμα, β) διάβρωση όπου μπορεί να αποφευχθεί με διατήρηση χαμηλής ταχύτητας, προσθήκη αναστολέων διάβρωσης και χρήση

επιστρώσεων, γ) απώλεια διαλύματος δ) υψηλό ποσό ενέργειας αναγέννησης.

Η διαδικασία DEA είναι κατά πολύ παρόμοια με την προηγούμενη με της διαφορά ότι δεν υπάρχει στις εγκαταστάσεις ανοικοδομητής, όμως χρησιμοποιείται φίλτρο που απορροφά τα προϊόντα ανοικοδόμησης. Η διαδικασία βασίζεται στις εξής αντιδράσεις⁶:



Κάποια από τα πλεονεκτήματα της διαδικασίας είναι παρόμοια με τη MEA διαδικασία, όμως η DEA δεν απορροφά COS και τα προβλήματα αφρίσματος είναι λιγότερα. Επίσης, η θερμότητα που απαιτείται για τις αντιδράσεις είναι χαμηλότερη από τις υπόλοιπες διεργασίες.⁶

Η διαδικασία της DGA χρησιμοποιεί ως διαλύτη ένα μίγμα με 10-30 wt% MEA, 45-85% glycol, 5-25% H₂S. Με την διαδικασία αυτή γίνεται πλήρης αφαίρεση των όξινων αερίων ταυτόχρονα. Ο εξοπλισμός που απαιτείται είναι παρόμοιος με την MEA διαδικασία και προστίθεται ένας διαχωριστής γλυκόλης. Όμως υπάρχουν κάποια μειονεκτήματα που δεν μπορούν να παραληφθούν. Αυτά είναι α) οι αυξημένες απώλειες MEA β) διάβρωση. Η διαδικασία επίσης επιλέγεται και για απορρόφηση των COS, mercaptans.^{1,6}

Επιλογή διεργασίας

Για την καταλληλότερη επιλογή της μεθόδου που θα χρησιμοποιηθεί λαμβάνονται υπόψη η μερική πίεση των όξινων αερίων, οι προδιαγραφές του τελικού προϊόντος, οι βαρύτερες ενώσεις που υπάρχουν στο αρχικό φυσικό αέριο, και ο συνολικός όγκος των όξινων αερίων.^{1,3}

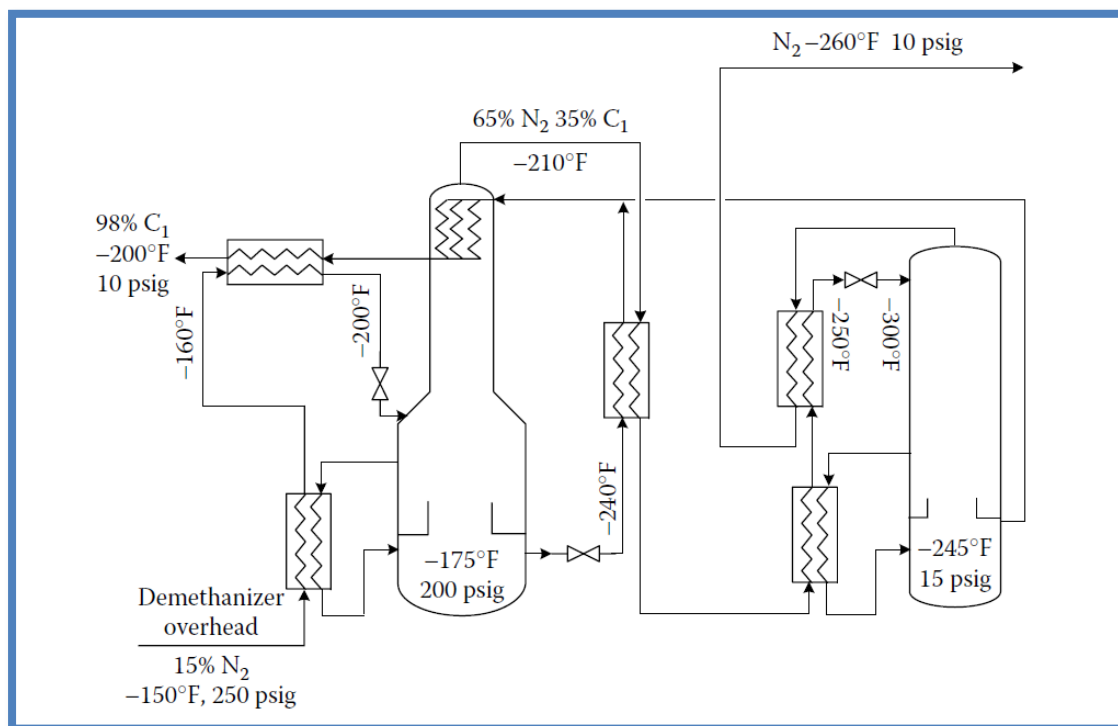
Σε περίπτωση όπου το αέριο έχει υψηλή περιεκτικότητα σε βαρύτερους υδρογονάνθρακες, τότε επιλέγονται οι χημικές διεργασίες και ειδικότερα η DEA διεργασία. Οι φυσικοί διαλύτες σε αυτήν την περίπτωση θα διέλυαν πλήρως τους υδρογονάνθρακες και δεν θα ήταν δυνατή η αφαίρεση των όξινων αερίων.⁶

Εφόσον στο φυσικό αέριο υπάρχουν οι ενώσεις COS, CS₂, mercaptans, HCN, NH₃, οι χημικές διεργασίες είναι δύσκολο να επιτύχουν διότι οι χημικοί διαλύτες αντιδρούν με αυτές τις ενώσεις και δημιουργούν διαβρωτικά προϊόντα.⁶

Η διαδικασία αφαίρεσης αζώτου δεν είναι πάντα απαραίτητη διότι συνήθως βρίσκεται σε ελάχιστες ποσότητες που δεν αποτελούν πρόβλημα για την εμπορία του φυσικού αερίου. Όμως υπάρχουν περιπτώσεις που βρίσκεται σε περιεκτικότητες πάνω από το επιτρεπτό όριο και επειδή μειώνει την αξία Btu του αερίου πρέπει να απομακρυνθεί. Συγκεκριμένα η διαδικασία απαιτείται σε αέρια που προορίζονται για αγωγούς ή την διεργασία αύξησης της παραγωγής πετρελαίου (EOR= enhanced oil recovery) και της αφαίρεσης του ηλίου. Γενικά το όριο του αζώτου στο φυσικό αέριο είναι 4-6%, για τους αγωγούς είναι 3%.

Αφαίρεση αζώτου για μεταφορά μέσω αγωγών

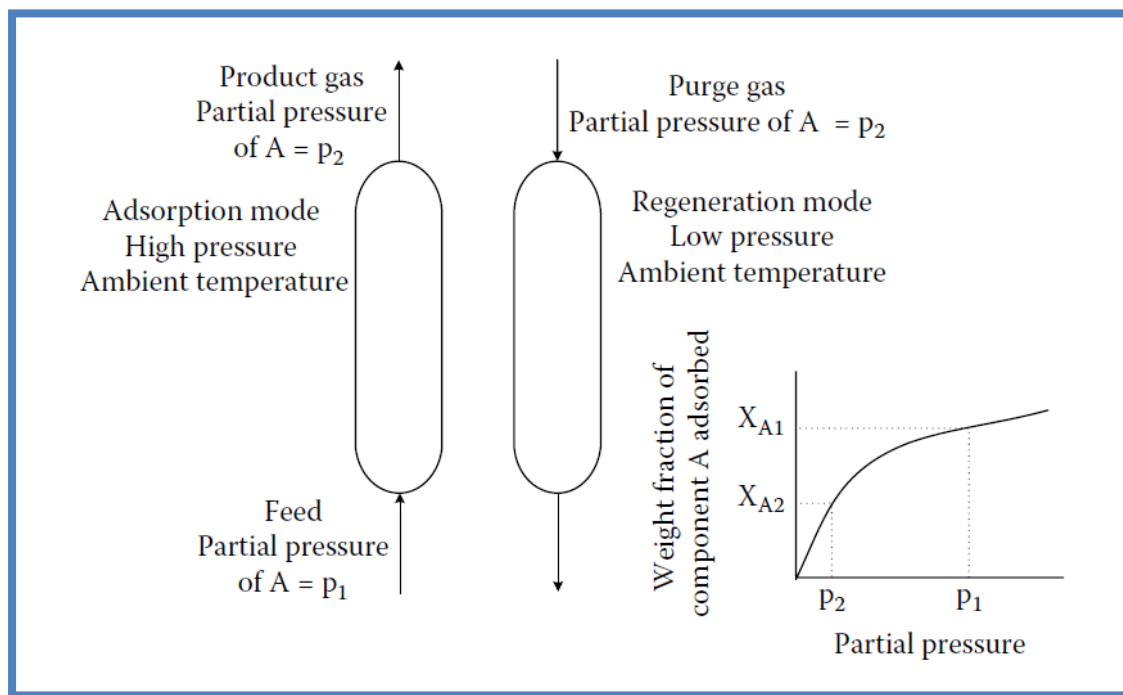
Στη περίπτωση αυτή υπάρχουν τρεις πιθανοί τρόποι για την αφαίρεση του αζώτου. Η πιο κοινή διαδικασία είναι η κρυογονική απόσταξη (cryogenic distillation) και προτιμάται λόγω χαμηλού κόστους και υψηλής αποτελεσματικότητας. Η δεύτερη διαδικασία είναι η προσρόφηση PSA (pressure swing adsorption) με χαρακτηριστική την παρουσία βαρύτερων υδρογονανθράκων στο φυσικό αέριο. Τέλος η τρίτη διαδικασία είναι η χρήση μεμβρανών, μια νέα διεργασία με πολύ καλά αποδεδειγμένα αποτελέσματα.



Εικόνα 24 Διάγραμμα ροής κρυογονικής απόσταξης³

Για την πρώτη διαδικασία το πρώτο στάδιο αφορά την επιλογή του εξοπλισμού που εξαρτάται από την ποσότητα του αζώτου. Ο εξοπλισμός μπορεί να διαθέτει μια στήλη αφαίρεσης ή δυο. Το αέριο ψύχεται σε

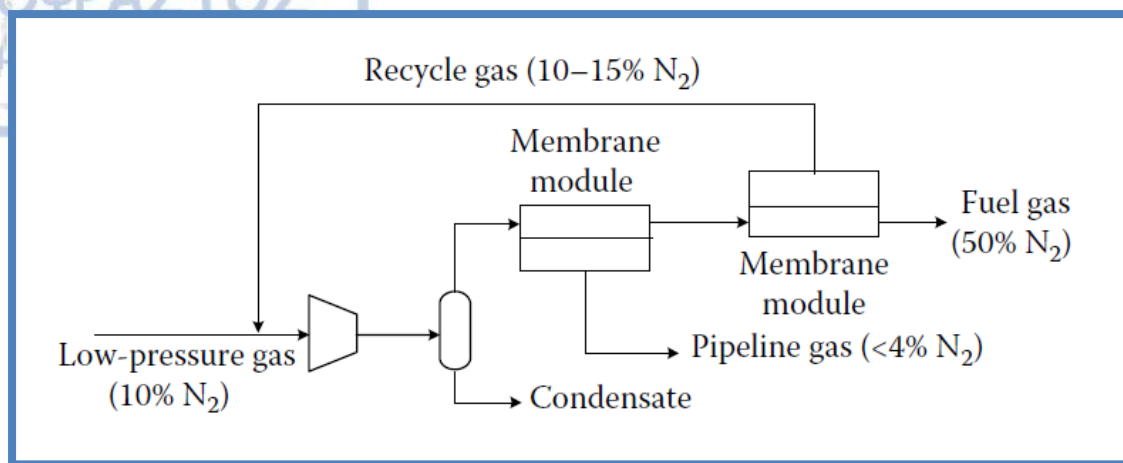
εναλλακτική θερμότητας υπό συνθήκες χαμηλής πίεσης και περνά σε στήλη απόσταξης με πίεση 200 psig (14 barg). Το αέριο που συγκεντρώνεται στον πυθμένα της στήλης ψύχεται στους -240°F (-151°C) ενώ η πίεση μειώνεται. Το αέριο στην συνέχεια ρέει πάλι μέσα από τον εναλλακτική θερμότητας για την απαραίτητη αναρροή. Στο τέλος η θερμοκρασία της στήλης φτάνει στους -300°F (-184°C) σε συνθήκες πολύ χαμηλής πίεσης και το τελικό προϊόν που βρίσκεται στον πυθμένα της στήλης είναι σχεδόν εξολοκλήρου απαλλαγμένο από το άζωτο.



Εικόνα 25 Διάγραμμα ροής προσρόφησης PSA³

Η δεύτερη διαδικασία της προσρόφησης χρησιμοποιείται επίσης για την διαδικασία αφαίρεσης του ηλίου. Η διαδικασία χρησιμοποιεί δυο κλίνες για τον διαχωρισμό του αζώτου από το φυσικό αέριο. Φυσικά ο διαχωρισμός βασίζεται στο γεγονός ότι επιλέγεται προσροφητικό μέσο ισχυρά συγγενικό με το άζωτο. Το αέριο εισέρχεται από την πρώτη κλίνη πλήρη σε προσροφητικό μέσο και το άζωτο αμέσως προσροφάτε από αυτόν. Η διαδικασία περνά έπειτα στο στάδιο της αναγέννησης με χαμηλή πίεση.

Η τρίτη διαδικασία των μεμβρανών ξεκινά με την συμπίεση του αερίου χαμηλής πίεσης με σκοπό την αφαίρεση των συμπυκνωμάτων που θα δημιουργηθούν. Στην συνέχεια το αέριο περνά από την μονάδα των μεμβρανών όπου οι διαλυτές ενώσεις ρέουν μέσα από τις μεμβράνες ενώ οι μη διαλυτές παραμένουν πίσω. Φυσικά στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται μεμβράνες που επιτρέπουν την διέλευση των αέριων υδρογονανθράκων και συγκρατούν το άζωτο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται σίγουρα δυο φορές.



Εικόνα 26 Διάγραμμα ροής διαδικασίας μεμβρανών³

Αφαίρεση αζώτου για αύξηση της παραγωγής πετρελαίου

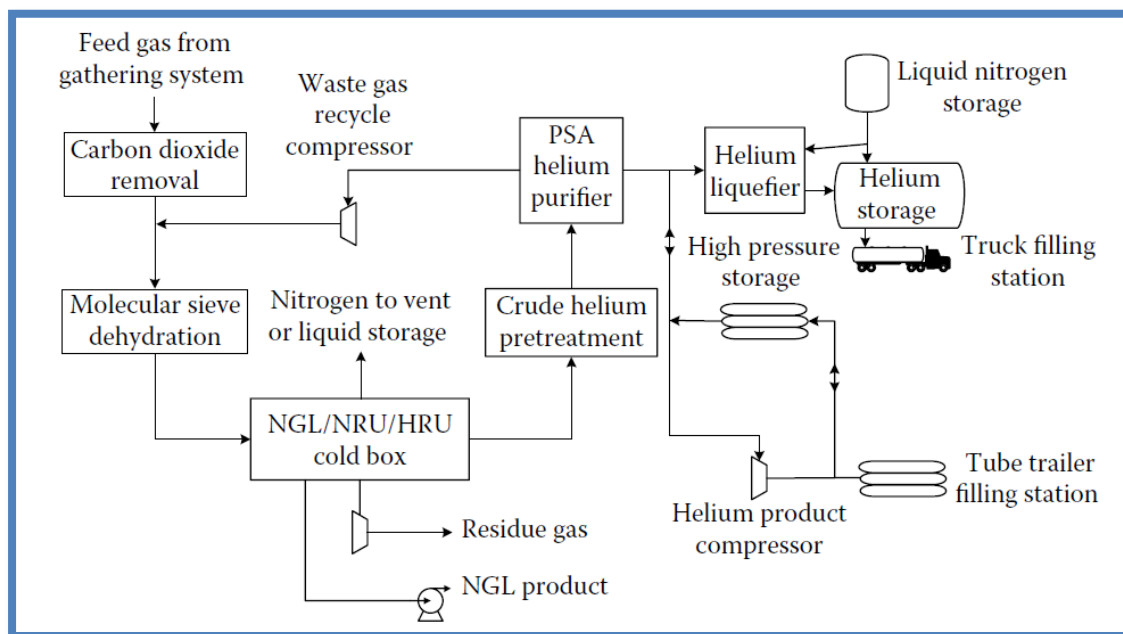
Για τον σκοπό αυτό ο διαχωρισμός του φυσικού αερίου και του αζώτου γίνεται με ρεύμα αέρα. Το άζωτο συγκεντρώνεται και αφού συμπιεστεί σε πίεση 4900 psig (340 barg) με χρήση διαδοχικών συμπιεστών διοχετεύεται σταδιακά στον ταμιευτήρα πετρελαίου. Η περιεκτικότητα του συνεχώς αυξάνεται μέχρι το οικονομικά αποδεκτό όριο, όπου πέρα από αυτό η διαδικασία σταματά. Μαζί με το άζωτο παράγεται και μικρή ποσότητα οξυγόνου η οποία απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα.

2.6 ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΗΛΙΟΥ ΚΑΙ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ³

Το ήλιο είναι ίσως το μόνο επιθυμητό στοιχείο στο φυσικό αέριο και προτιμάται σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Έχει ως πλεονέκτημα την χημική αδράνεια και το χαμηλό σημείο βρασμού, κάτι που το ευνοεί σε ένα εύρος χρήσεων. Αναφέρεται ότι ένα αέριο πλούσιο σε ήλιο περιέχει περισσότερο από 0,3% ήλιο. Βεβαία η ανάκτηση του είναι εξαιρετικά δύσκολη.

Σε αρχικό στάδιο για να είναι δυνατή η ανάκτηση του ηλίου είναι αναγκαίο να γίνει βελτίωση των χαμηλών συγκεντρώσεων όπως και η αφαίρεση του διοξειδίου του άνθρακα και εισαγωγής του αερίου σε μοριακά κόσκινα. Η πρώτη διεργασία για την αφαίρεση του ηλίου ήταν η κρυογονική διεργασία. Μετά από ψύξη και συμπύκνωση γίνεται απόσταξη για την αφαίρεση του ηλίου σε ποσοστό 65-80%. Σήμερα οι πιο διαδεδομένες διεργασίες είναι η προσρόφηση pressureswing (PSA), κατάλληλη διαδικασία προσρόφησης για υψηλές συγκεντρώσεις με χαμηλή θερμοκρασία προσρόφησης και οι μεμβράνες.

Πιο συγκεκριμένα στην διαδικασία των μεμβρανών το φυσικό αέριο εισέρχεται με χαμηλή πίεση, συμπιέζεται και τα συμπυκνώματα απομακρύνονται. Στην συνέχεια το αέριο τροφοδοτείται στην μονάδα των μεμβρανών. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία κατάλληλου αερίου για μεταφορά με το σύστημα των αγωγών και ενός ρεύματος βαρύτερων υδρογονανθράκων.

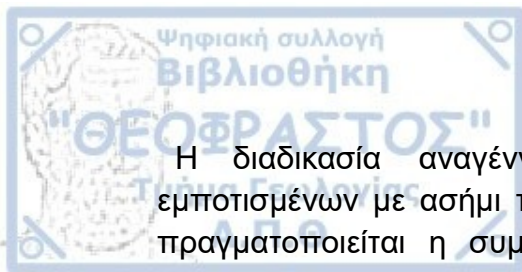


Εικόνα 27 Διάγραμμα ροής αφαίρεσης ηλίου³

Από την άλλη ο υδράργυρος είναι ένα πολύ επικίνδυνο στοιχείο που πρέπει να αφαιρεθεί λόγω της τοξικότητάς του, των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλεί καθώς και του σχηματισμού amalgam που καταστρέφουν τον εξοπλισμό λόγω διάβρωσης του αλουμινίου στους εναλλακτές θερμότητας και στον εξοπλισμό των εγκαταστάσεων της κρυογονικής διεργασίας. Ο υδράργυρος υπάρχει κύριος σε στοιχειακή μορφή, αλλά μπορεί να βρεθεί ως οργανική ή ανόργανη ένωση. Η αφαίρεση του πρέπει να γίνει χαμηλότερα από $0,01 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$.

Σε ορισμένες περιπτώσεις η αφαίρεση του υδράργυρου γίνεται στο στάδιο της αφυδάτωσης. Γενικά πριν την αφαίρεση του γίνεται ανάγωση του σε στοιχειακή μορφή και έπειτα επεξεργασία του με χημική και φυσική προσρόφηση.

Η διαδικασία της χημειορρόφησης, η οποία είναι μη αναγεννήσιμη, μπορεί να μειώσει την συγκέντρωσή του σε $0,01 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Χρησιμοποιεί σταθερή κλίνη ενεργού άνθρακα εμποτισμένο με θείο. Στην διαδικασία ο υδράργυρος αντιδρά σε το θείο προς σχηματισμό σταθερής ένωσης που παραμένει στην επιφάνεια του προσροφητή.



Η διαδικασία αναγέννησης αφορά τη χρήση μοριακών κόσκινων εμποτισμένων με ασήμι παράλληλα με την διαδικασία αφυδάτωσης. Αρχικά πραγματοποιείται η συμπύκνωση του υδράργυρου με το νερό και στη συνέχεια η απομάκρυνση τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Κατά κύριο λόγο υπάρχουν τρεις τρόποι μεταφοράς του φυσικού αερίου και φυσικά η επιλογή του καταλληλότερου εξαρτάται από τον όγκο του αερίου που πρόκειται να μεταφερθεί καθώς και από την απόσταση που θα διανύσει. Συγκεκριμένα η μεταφορά γίνεται με το σύστημα αγωγών, το σύστημα υγροποιημένου αερίου (LNG) και το σύστημα συμπιεσμένου αερίου (CNG).⁴

3.1 ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΓΩΓΩΝ (PIPELINES)



Εικόνα 28 Το Νορβηγικό σύστημα μεταφοράς φυσικού αερίου με αγωγούς⁹

Η μεταφορά με αγωγούς είναι η πιο διαδομένη (70%) και η πιο αξιόπιστη από τις τρεις ειδικότερα για μεταφορά μεγάλων όγκων αερίων σε μεγάλες αποστάσεις. Μπορεί να γίνει εγκατάσταση είτε σε ξηρά είτε υποθαλάσσια, αν και η δεύτερη περίπτωση αποφεύγεται λόγω μεγάλου κόστους. Πρωταρχική μέριμνα σε αυτήν την περίπτωση είναι η άριστη επεξεργασία του φυσικού

αερίου έτσι ώστε το αέριο να συναντά τις απαραίτητες προδιαγραφές στην σύσταση του και να μην υπάρχουν προβλήματα καταστροφής του εξοπλισμού.^{3,4}

Στην αρχή της διαδικασίας δημιουργίας ενός συστήματος αγωγών σημαντικό είναι η απόκτηση των δικαιωμάτων διέλευσης της περιοχής. Η γραμμή διέλευσης των αγωγών επηρεάζει το κόστος της εργασίας. Ο προσδιορισμός της γίνεται αρχικά με αεροφωτογραφίες και τοπογραφικούς χάρτες και έπειτα με υπαίθρια εκτίμηση των τοπικών δυσκολιών. Φυσικά η ευθεία γραμμή διευκολύνει το έργο. Επισημαίνεται ότι κατά την εγκατάσταση των τμημάτων του αγωγού ελικόπτερο ελέγχει συνεχώς την διαδικασία⁶.

Στην συνέχεια ο σχεδιασμός της γραμμής ροής καθώς και η διάμετρος των αγωγών εξαρτάται πρωτίστως από την επιτρεπόμενη πτώση της πίεσης. Είναι κατανοητό ότι σε όλη την διαδρομή ροής η πίεση δεν μπορεί να διατηρηθεί υψηλή. Η πτώση πίεσης δίνεται από των τύπο⁶:

$$Q = \frac{5634d^{2.5}(T_b + 460)}{P_b(STIZ)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{\sqrt{f}} (P_1^2 - P_2^2)^{1/2}$$

Q=ροή, d=διάμετρος, l=μήκος, P1=πίεση upstream, P2=πίεση downstream, Z=συντελεστής συμπίεσης, S=ειδική βαρύτητα αερίου, f=συντελεστής τριβής, T=λειτουργική θερμοκρασία

Όμως η πτώση αυτή μπορεί να αποκατασταθεί από τους συμπιεστές που εγκαθίστανται ανά 50 ή 100 μέτρα και επαναφέρουν την πίεση στο επιτρεπτό όριο. Οι συμπιεστές λειτουργούν κυρίως με γεννήτριες οι οποίες τροφοδοτούνται με το αέριο που μεταφέρουν οι αγωγοί με σκοπό το μικρότερο κόστος λειτουργίας του έργου. Επίσης εγκαθίστανται και ψύκτες για την μείωση της θερμοκρασίας μετά την υπερθέρμανση λόγω αύξησης την πίεσης.

Το πιο σημαντικό στάδιο είναι το τεστ πίεσης. Το μέσο που χρησιμοποιείται συνήθως είναι το νερό αν και κατάλληλο είναι και το συμπύκνωμα φυσικού αερίου. Κατά την χειμερινή περίοδο χρησιμοποιείται επίσης και αντιψυκτικό υγρό. Επόμενο στάδιο είναι η εκκαθάριση (purging) των αγωγών που πραγματοποιείται με χρήση αδρανούς αερίου. Στο στάδιο αυτό πρέπει η ταχύτητα του αερίου να παραμένει χαμηλή 5-6 ft/sec, ο έλεγχος των συνδέσεων των τμημάτων των αγωγών να είναι λεπτομερής και να μην μπει το σύστημα συμπίεσης σε λειτουργία. Για μεγαλύτερη ασφάλεια και αποφυγή τυχόν διαρροών γίνεται και δεύτερος έλεγχος πίεσης.⁶

Οι αγωγοί πρέπει να προστατεύονται εξωτερικά από οποιονδήποτε κίνδυνο αλλοίωσης, έτσι επικαλύπτονται είτε με πίσσα άνθρακα είτε με ταινίες πολυαιθυλενίου. Επίσης, στην διάρκεια του καλοκαιριού η δυναμικότητα του συστήματος μειώνεται και αυτό εξηγείται από τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες

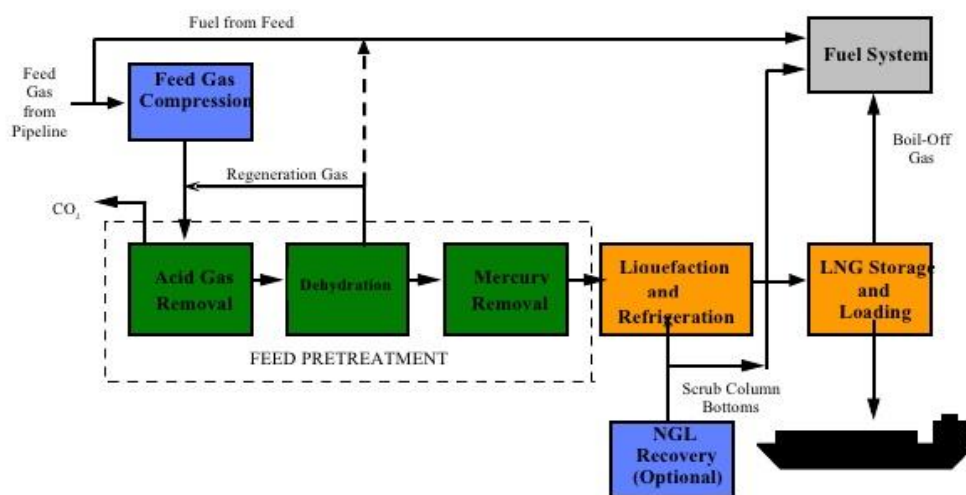
που επικρατούν και μειώνουν την απόδοση των συμπιεστών. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με την εγκατάσταση περισσότερων συμπιεστών κατά μήκος της γραμμής των αγωγών ή την ένωση των αγωγών σε βρόγχους.^{4,6}

3.2 ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΥΜΠΙΕΣΜΕΝΟΥ ΑΕΡΙΟΥ (CNG)

Ένας αρκετά οικονομικός αλλά μη διαδεδομένος τρόπος μεταφοράς είναι το σύστημα συμπιεσμένου αερίου. Προτιμάται για περιπτώσεις μεταφορών μικρών όγκων αερίων σε μικρές αποστάσεις σε θαλάσσιες περιοχές, έτσι ώστε να αποφευχθεί η εγκατάσταση υποθαλάσσιων αγωγών. Η πίεση που χρησιμοποιείται είναι 2000 έως 3000 psi σε θερμοκρασία -40°F (-40°C). Η μεταφορά του γίνεται κυρίως με φορηγίδες, πλοία, φορηγά. Το κόστος της διαδικασίας αυτής είναι μεγάλο μόνο όσο αφορά την κατασκευή των οχημάτων μεταφοράς. Σημειώνεται ότι το κόστος αυτό είναι μεγαλύτερο από την περίπτωση του συστήματος LNG, όμως δεν παίζει ρόλο διότι το συνολικό κόστος παραμένει μικρό.⁴

3.3 ΣΥΣΤΗΜΑ ΥΓΡΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΑΕΡΙΟΥ (LNG)

Typical LNG Liquefaction Flow Diagram



Εικόνα 29 Γενική διαδικασία προς παραγωγή LNG²⁹

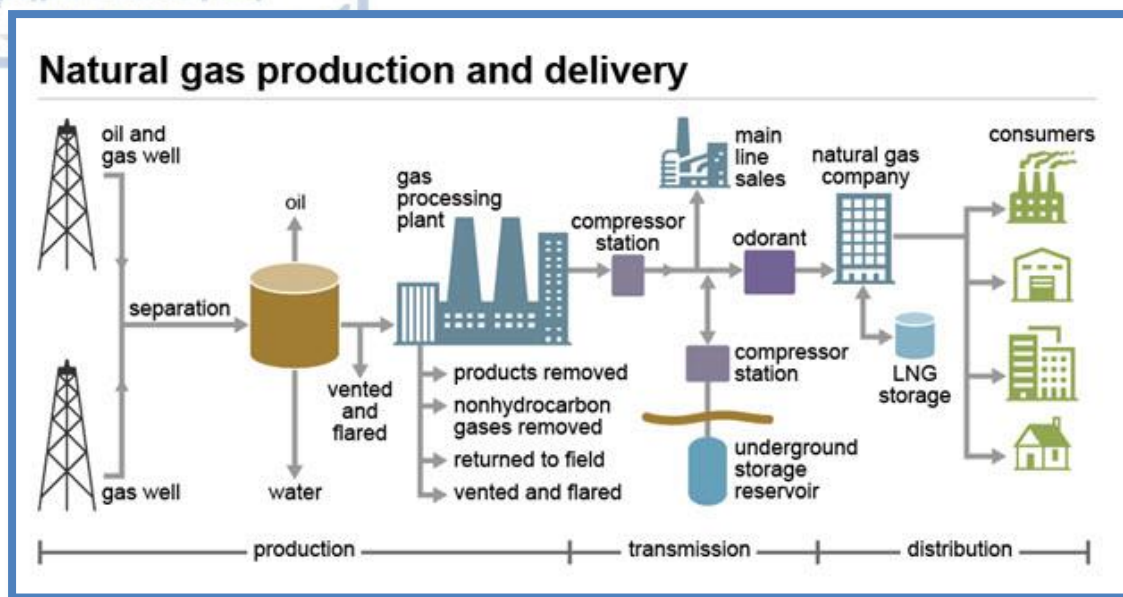
Σε περίπτωση που ο σχηματισμός ενός συστήματος αγωγών δεν είναι δυνατός η επόμενη επιλογή είναι η δημιουργία ενός συστήματος μεταφοράς LNG. Αποτελεί το 30% των μεταφορών του φυσικού αερίου και τεχνολογικά είναι μια αρκετά ασφαλής μέθοδος αν και είναι πολύ υψηλού κόστους. Προτιμάται κατά κύριο λόγο για την αποφυγή των υποθαλάσσιων αγωγών.⁴

Η μεταφορά των LNG γίνεται με φορτηγά, αγωγούς LNG ή πλοία. Η επιλογή των αγωγών δίνει φυσικά το πλεονέκτημα μεγαλύτερου όγκου όπου αυτό μειώνει κατά πολύ το κόστος της διαδικασίας που είναι είδη αυξημένο.

Ο σχηματισμός των LNG απαιτεί συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας, χαμηλότερη από -258°F (161°C). Σημαντικό επίσης είναι και η απομάκρυνση όλων των ανεπιθύμητων συστατικών που μειώνουν την ποιότητα του αερίου σε μεγαλύτερο ποσοστό από κάθε άλλη διεργασία, με εξαίρεση το άζωτο και του βαρύτερους υδρογονάνθρακες που δίνουν μεγαλύτερη σταθερότητα στο τελικό προϊόν μέχρι φυσικά ένα επιτρεπτό όριο.³

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι επεξεργασίας του αερίου με σκοπό την παραγωγή LNG. Η κύρια διαδικασία όλων αφορά την χρήση ενός συμπιεστή και στη συνέχεια ενός εναλλακτή θερμότητας για την μείωση του όγκου και της θερμοκρασίας στο επιθυμητό επίπεδο. Επόμενο στάδιο είναι η ροή του αερίου από την βαλβίδα εκτόνωσης. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται συνεχώς για συνεχή μείωση της θερμοκρασίας. Τελικό αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός του υγροποιημένου φυσικού αερίου LNG. Τα συστατικά που χρησιμοποιούνται στις διάφορες διεργασίες ψύξης είναι: μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο, άζωτο.³

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ



Εικόνα 30 Σχηματική απεικόνιση από την παραγωγή στη κατανάλωση³³

Μετά τον Β' παγκόσμιο πόλεμο λόγω της αλλαγής στην ζήτηση του φυσικού αερίου αυξήθηκε η ανάγκη για αποθήκευση του και μετέπειτα χρήση του. Η ζήτηση του φυσικού αερίου φαίνεται ότι είναι υψηλότερη το χειμώνα από ότι το καλοκαίρι λόγω της ευρείας χρήσης του για θέρμανση. Έτσι ήταν πολύ σημαντικό να βρεθεί ο τρόπος κάλυψης των αναγκών υψηλής ζήτησης κατά την χειμερινή περίοδο. Η αποθήκευση του φυσικού αερίου όμως χρησιμοποιείται και για εμπορικούς σκοπούς, εφόσον οι εταιρίες αποθηκεύουν το φυσικό αέριο όταν οι τιμές του είναι χαμηλές και το ανακτούν ξανά όταν οι τιμές αυξάνονται. Επίσης, ένας ακόμα λόγος για αυτήν την διαδικασία είναι η προστασία των αποθεμάτων φυσικού αερίου από καταστροφή τους λόγω καιρικών συνθηκών. Στην τελευταία περίπτωση κατάλληλη είναι μόνο η υπόγεια αποθήκευση. Απαραίτητο είναι η εγκατάσταση να βρίσκεται κοντά στις περιοχές αγοράς.^{3,4,34}

Μια αρχική σκέψη αποθήκευσης του φυσικού αερίου αφορούσε την προσωρινή του αποθήκευση στο σύστημα μεταφοράς με αγωγούς αλλά κάτι τέτοιο φυσικά δεν ήταν δυνατόν λόγω υψηλού κόστους αλλά και ελλιπής τεχνολογίας για την αύξηση του μεγέθους των αγωγών.³⁴

Υπάρχουν δυο είδη ζήτησης που μπορεί να καλύψει το αποθηκευμένο φυσικό αέριο^{3,4}:

- Base load. : αφορά την αποθήκευση φυσικού αερίου για την κάλυψη των εποχιακών διακυμάνσεων ζήτησης του φυσικού αερίου λόγω καιρικών αλλαγών. Ο χρόνος ανάκτησης στη περίπτωση αυτή είναι

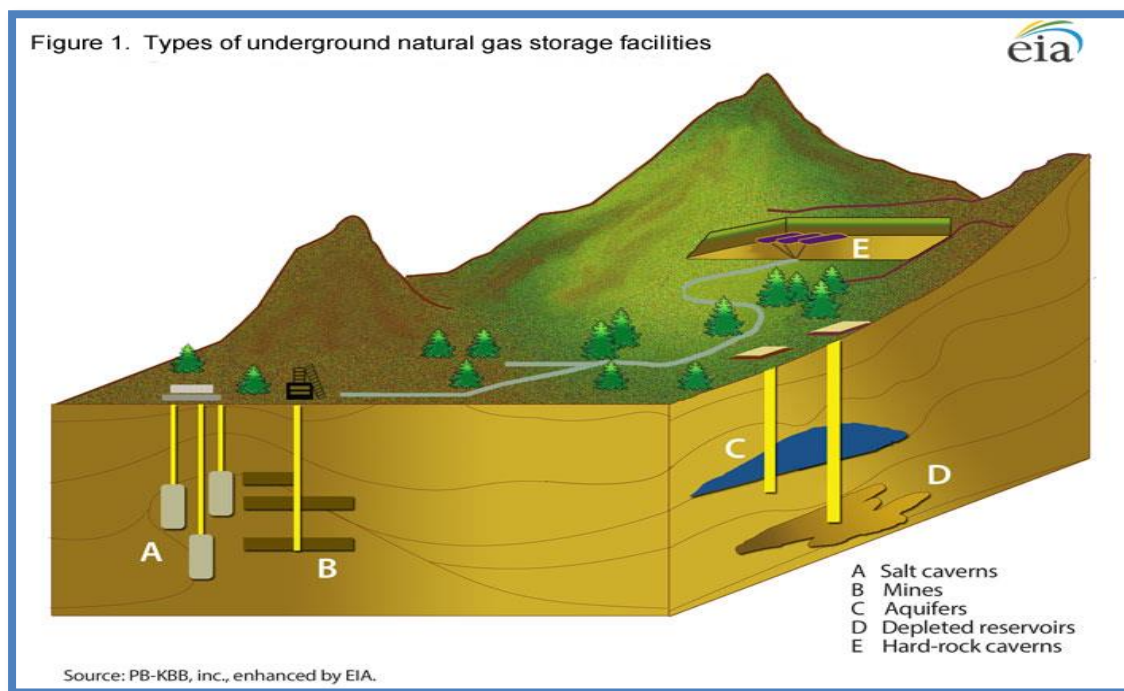
σταθερός και παρόμοιος με τον χρόνο ανάκτησης ενός αυτόχθονου κοιτάσματος.

- Peak load. : αφορά την αποθήκευση φυσικού αερίου για την κάλυψη των μέγιστων απροόπτων αλλαγών στην ζήτηση του φυσικού αερίου, που απαιτούν γρήγορη ανάκτηση μεγάλου όγκου φυσικού αερίου. Ο όγκος αερίου που αποθηκεύεται είναι πολύ μικρότερος αλλά δίνεται η δυνατότητα ανάκτησης μικρών ποσοτήτων φυσικού αερίου σε μικρότερο χρόνο.

Η αποθήκευση μπορεί να γίνει είτε υπόγεια σε underground δομές είτε επιφανειακά. Η μορφή του φυσικού αερίου μπορεί επίσης να είναι είτε αέρια είτε και υγρή μετά από μετατροπή του σε LNG. Οι επιλογές αποθήκευσης είναι οι έξης^{3,4,35}:

- Υπόγεια αποθήκευση (underground storage) :
 - 1) Εξοφλημένα κοιτάσματα φυσικού αερίου
 - 2) Υπόγειοι υδροφόροι ορίζοντες
 - 3) Υπόγεια σπήλαια άλατος
- Επιφανειακή αποθήκευση (aboveground storage) :
 - 1) Δεξαμενές από ατσάλι (Steel)
 - 2) Δεξαμενές από προεντεταμένο σκυρόδεμα (Prestressed concrete)
 - 3) Δεξαμενές με υλικό συνδυασμένο από τα παραπάνω (Hybrid)

4.1 ΥΠΟΓΕΙΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ (UNDERGROUND STORAGE)



Εικόνα 31 Υπόγειες δομές αποθήκευσης³⁵

Οι δομές υπόγειας αποθήκευσης έχουν πολύ μεγαλύτερη χωρητικότητα σε σύγκριση με τις επιφανειακές και λειτουργούν σε μεγαλύτερες πιέσεις. Η πρώτη αναφορά για την δημιουργία τέτοιων δομών έγινε στις Η.Π.Α το 1909, όμως η πρώτη χρήση υπόγειας αποθήκευσης έγινε στο Welland County, Ontario, Canada, όπου χρησιμοποιήθηκε ένας υπόγειος εξοφλημένος ταμιευτήρας κοιτάσματος το 1915. Ενώ, η πρώτη χρήση σπηλαίων άλατος αναφέρεται πολύ αργότερα το 1961 στο Marysville, Michigan³. Σήμερα οι περισσότερες δομές αποθήκευσης υπάρχουν στις Η.Π.Α αλλά ορισμένες βρίσκονται σε Ευρώπη και Ιαπωνία. Μέχρι το 2007 είχαν καταγραφεί 400 εγκαταστάσεις υπόγειας αποθήκευσης στις Η.Π.Α με χωρητικότητα περίπου 4,100 Bcf⁴.

Ανεξάρτητα από το τύπο της υπόγειας αποθήκευσης το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό είναι η πίεση που απαντάται στη δομή. Η πίεση είναι αυτή που φέρνει το αέριο στην επιφάνεια και για αυτό πρέπει να διατηρείται σταθερή. Για το σκοπό αυτό ένα μέρος του φυσικού αερίου που υπάρχει στη δομή αποθήκευσης δεν μπορεί να ανακτηθεί (physically unrecoverable gas). Αυτή η ποσότητα φυσικού αερίου ονομάζεται cushion gas ή base gas. Υπάρχουν τρόποι φυσικά να ανακτηθεί και αυτό το ποσοστό του αερίου με ειδικό εξοπλισμό συμπίεσης αλλά κάτι τέτοιο δεν προτιμάται εφόσον θα καταστρέψει τη δομή.^{4,34}

Από τις πρώτες εργασίες που πρέπει να γίνουν είναι να βρεθεί η καταλληλότητα του πεδίου αποθήκευσης για το σκοπό αποθήκευσης που χρησιμοποιείται. Έτσι, πρέπει να εκτιμηθούν το πορώδες, η διαπερατότητα, το κόστος προετοιμασίας του πεδίου, τα ποσοστά διαθεσιμότητας και η ικανότητα ανακύκλωσης (ο χρόνος εισαγωγής και εξαγωγής του αερίου). Φυσικά μια κατάλληλη υπόγεια δομή πρέπει να έχει υψηλό πορώδες και διαπερατότητα για να αποδίδει στο μέγιστο και την αποθήκευση του αερίου αλλά και την ανάκτηση του.^{2,3,34}

Οι απαραίτητες μετρήσεις που πρέπει να γίνουν αφορούν τα εξής⁴:

- Συνολική χωρητικότητα (Total gas storage capacity): ο μέγιστος όγκος αερίου που μπορεί να αποθηκευτεί στη δομή
- Συνολικός όγκος αερίου (Total gas volume in storage): ο όγκος αερίου που αποθηκεύεται στη δομή σε συγκεκριμένο χρόνο
- Μη ανακτήσιμο ποσό αερίου (Base gas cushion gas): ο όγκος αερίου που πρέπει να παραμείνει στη δομή ως μη ανακτήσιμο για να διατηρείται η πίεση σταθερή
- Working gas capacity: ο όγκος αερίου που μπορεί να ανακτηθεί και βρίσκεται πάνω από το επίπεδο του μη ανακτήσιμου αποθέματος
- Injection volume: ο όγκος αερίου που εκχύνεται στη δομή αποθήκευσης

- Απόληψη ή ρυθμός απόληψης (Deliverability): η ποσότητα φυσικού αερίου που μπορεί να ανακτηθεί από την δομή αποθήκευσης σε συγκεκριμένο χρόνο. Η ποσότητα αυτή είναι μεγαλύτερη όσο πιο πλήρης είναι η δομή σε φυσικό αέριο.
- Injection capacity or rate: η ποσότητα φυσικού αερίου που εκχύνεται στη δομή σε συγκεκριμένο χρόνο

Ένας τρόπος μέτρησης της ποσότητας αερίου του συνολικού αερίου είναι⁴:

$$G_S = G - G_i \text{ ή } G = G_i \frac{B_{gi}}{B_g} - G_i = G_i \left(\frac{B_{gi}}{B_g} - 1 \right)$$

G = συνολικός όγκος αερίου προς αποθήκευση

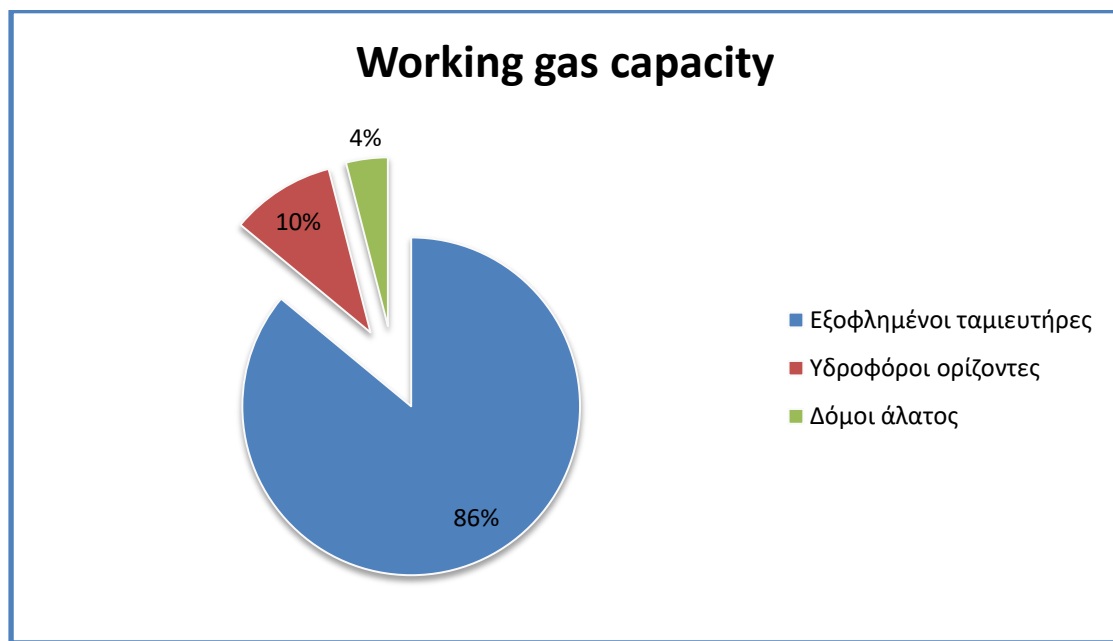
G_i = αρχικός «gas in place» όγκος

G_S =όγκος αερίου που εκχύνεται στη δομή αποθήκευσης

B_g = volume factor

i = για αρχικές συνθήκες

Είναι επίσης κατανοητό ότι πολύ σημαντική είναι και η δομή του πεδίου αποθήκευσης όσο αφορά το κάλυμμα που πρέπει να διαθέτει έτσι ώστε να αποφευχθούν τυχόν περιπτώσεις μετανάστευσης του αερίου. Επιπρόσθετα, πρέπει να ληφθούν υπόψη και όλες οι απαραίτητες εγκαταστάσεις εξοπλισμού που πρέπει να γίνουν στο πεδίο όπως γεωτρήσεις, μηχανισμοί συμπίεσης, εναλλακτές θερμότητας και εγκαταστάσεις αφυδάτωσης.^{2,3,4}



Εικόνα 32 Working gas capacity, ανά τύπο δομής αποθήκευσης³⁴

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα στη χρήση ενός εξοφλημένου ταμιευτήρα είναι ο ήδη υπάρχων εξοπλισμός που απαιτείται για την διεκπεραίωση του έργου. Οι γεωτρήσεις, οι συνδέσεις με τα συστήματα μεταφορών που υπάρχουν στο πεδίο μειώνουν κατά πολύ το τελικό κόστος του έργου. Επίσης το γεγονός ότι το πεδίο έχει μελετηθεί και τα χαρακτηριστικά του είναι γνωστά βοηθάει κατά πολύ τόσο στο κόστος όσο και στην εκτίμηση της καταλληλότητας του πεδίου.^{3,4,34,35}

Όπως αναφέρθηκε ένα μέρος του φυσικού αερίου θα πρέπει να παραμένει ως base gas στην δομή ακόμα και μετά την ανάκτηση του αερίου για την συνεχή διατήρηση της πίεσης. Το ποσοστό αυτό του αερίου φτάνει μέχρι το 50% το συνόλου. Σε έναν εξοφλημένο ταμιευτήρα όμως αυτό το ποσοστό αερίου υπάρχει ήδη από το προηγούμενο κοίτασμα ως το μη ανακτήσιμο ποσοστό. Αυτό είναι ένα ακόμα μεγάλο πλεονέκτημα τόσο για το κόστος του έργου αλλά και για τους ρυθμούς έκχυσης και απόληψης του αερίου.³⁴

Κατά την έκχυση του αερίου στο ταμιευτήρα χρησιμοποιείται ένα σύστημα συμπίεσης έτσι ώστε να μειωθεί ο όγκος του και να σταθεροποιηθεί στις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του ταμιευτήρα. Επειδή κατά την διαδικασία συμπίεσης αυξάνεται και η θερμοκρασία χρησιμοποιείται ένας εναλλακτής θερμότητας για να την επαναφέρει στο αρχικό επίπεδο.³⁶

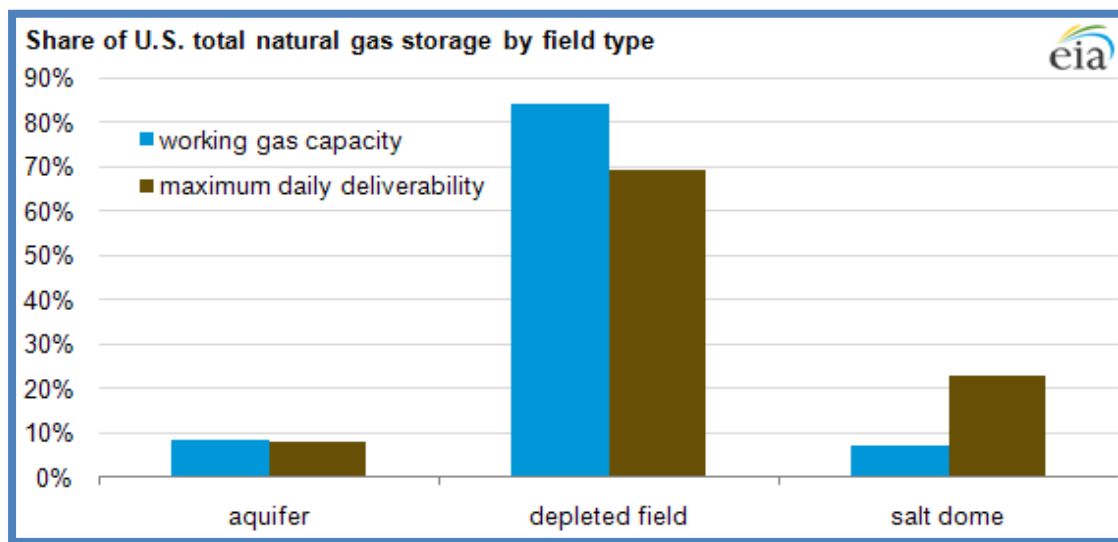
Υπόγειοι υδροφόροι^{3,4,34,36}

Από τον ορισμό τους οι υπόγειοι υδροφόροι είναι ταμιευτήρες (πορώδη και διαπερατά πετρώματα) που καλύπτονται από αδιαπέρατα πετρώματα που λειτουργούν ως καλύμματα. Έτσι, αποτελούν μια καλή δομή για την αποθήκευση του φυσικού αερίου. Όμως το νερό που περιέχουν μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα τόσο στην έκχυση του αερίου εντός του ταμιευτήρα αλλά και στη απόληψη του εφόσον μετά θα πρέπει να ξανά υποστεί διαδικασία αφυδάτωσης.

Είναι κατανοητό ότι τα χαρακτηριστικά του υδροφόρου σχηματισμού δεν είναι γνωστά και θα πρέπει να γίνουν όλες οι απαραίτητες εργασίες υπαίθρου και εργαστηρίων για να βρεθούν. Επίσης, θα πρέπει να εγκατασταθεί όλος ο εξοπλισμός για τις διεργασίες έκχυσης και απόληψης του αερίου. Όλα τα παραπάνω κάνουν την επιλογή αυτού του τύπου πιο δαπανηρή.

Κατά την έκχυση του αερίου μέσα στον ταμιευτήρα η πίεση διαμορφώνεται σε τέτοιο επίπεδο έτσι ώστε να εκτοπίζεται το νερό στα χαμηλότερα επίπεδα του ταμιευτήρα. Από το αέριο που θα εκχυθεί περίπου το 80% θα παραμείνει ως base gas διότι ο ταμιευτήρας δεν διαθέτει καθόλου αέριο αρχικά για την διατήρηση της πίεσης κατά την απόληψη.

Ο τύπος αυτός αν και είναι χρονοβόρος και ακριβός χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου κοντά στην αγορά δεν υπάρχει εξοφλημένος ταμειυτήρας παλαιότερου κοιτάσματος και η έκχυση γίνεται σε περίοδο όπου οι τιμές του φυσικού αερίου είναι εξαιρετικά χαμηλές. Όμως πολύ σημαντικό ειδικότερα στην χρήση των υπόγειων υδροφόρων είναι η κάλυψη όλων των περιβαλλοντικών νόμων για την προστασία του πόσιμου νερού.



Εικόνα 33 Working gas capacity σύμφωνα με τον τύπο αποθήκευσης³⁷

Σπήλαια άλατος^{3,4,2,34,36}

Τα σπήλαια αλάτων σχηματίζονται σε δόμους άλατος και διαθέτουν αρκετά πλεονεκτήματα. Τα πιο σημαντικά είναι ο μεγάλος ρυθμός απόληψης και έκχυσης του αερίου κάτι που δίνει την δυνατότητα για γρήγορους και συχνούς ανεφοδιασμούς, καθώς και το ότι χρειάζεται ελάχιστο ποσοστό αερίου που θα παραμείνει στη δομή ως base gas. Το μέγεθος τους είναι γενικότερα μικρότερο από τους δυο άλλους τύπους και άρα μπορεί να αποθηκευτεί μικρότερος όγκος αερίου, όμως το γεγονός ότι μπορούν να αναπληρωθούν γρήγορα μειώνει το συνολικό κόστος του έργου. Όπως και στη περίπτωση των υπόγειων υδροφόρων στο κόστος του έργου συμπεριλαμβάνονται και οι δαπάνες των εργασιών εκτίμησης των γεωλογικών χαρακτηριστικών καθώς και τις εγκαταστάσεις του εξοπλισμού.

Για την δημιουργία των σπηλαίων χρησιμοποιείται η τεχνική του Solution mining. Μετά την εγκατάσταση γεώτρησης νερό εκχύνεται μέσα από αυτήν στο δόμο άλατος. Το νερό διαλύει τον σχηματισμό και όταν αποσύρεται μέσο της γεώτρησης μαζί με το υλικό που έχει διαλύσει αφήνει κενό. Η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι το σπήλαιο να έχει το επιθυμητό μέγεθος. Χαρακτηριστικό είναι ότι τα σπήλαια άλατος σχηματίζονται σε μικρότερα βάθη συγκριτικά με τους άλλους δυο τύπους υπόγειας αποθήκευσης και ότι τα τοιχώματά τους έχουν την ανθεκτικότητα του χάλυβα.

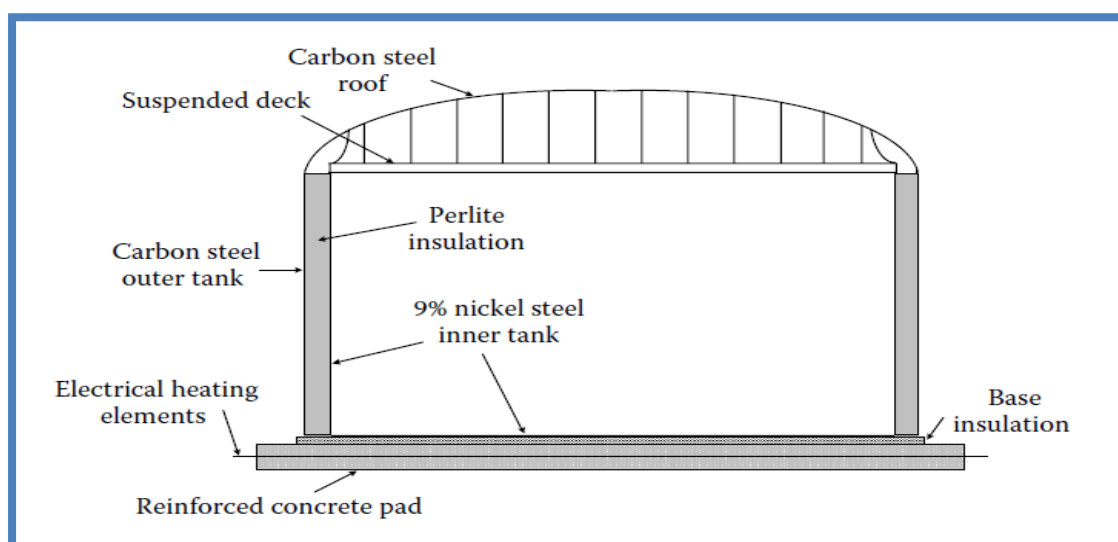
4.2 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ (ABOVEGROUND STORAGE)

Η επιφανειακή αποθήκευση αφορά μικρό όγκο αερίου κυρίως σε μορφή LNG και λειτουργεί σε ατμοσφαιρικές πιέσεις. Οι εγκαταστάσεις είναι δοχεία είτε στην επιφάνεια της γης, είτε θαμμένα σε πολύ μικρό βάθος.

Η αποθήκευση του αερίου σε μορφή LNG έχει πολλά πλεονεκτήματα. Το κυριότερο είναι ότι σε υγρή μορφή (στους -163°C) καταλαμβάνει πολύ λιγότερο χώρο, η διαθεσιμότητα του είναι άμεση και η εγκατάσταση του μπορεί να γίνει κοντά στις περιοχές αγοράς. Όμως σημειώνεται ότι η δημιουργία των δοχείων αποθήκευσης έχει υψηλό κόστος.^{3,34}

Η κρυογονική aboveground αποθήκευση διαθέτει³:

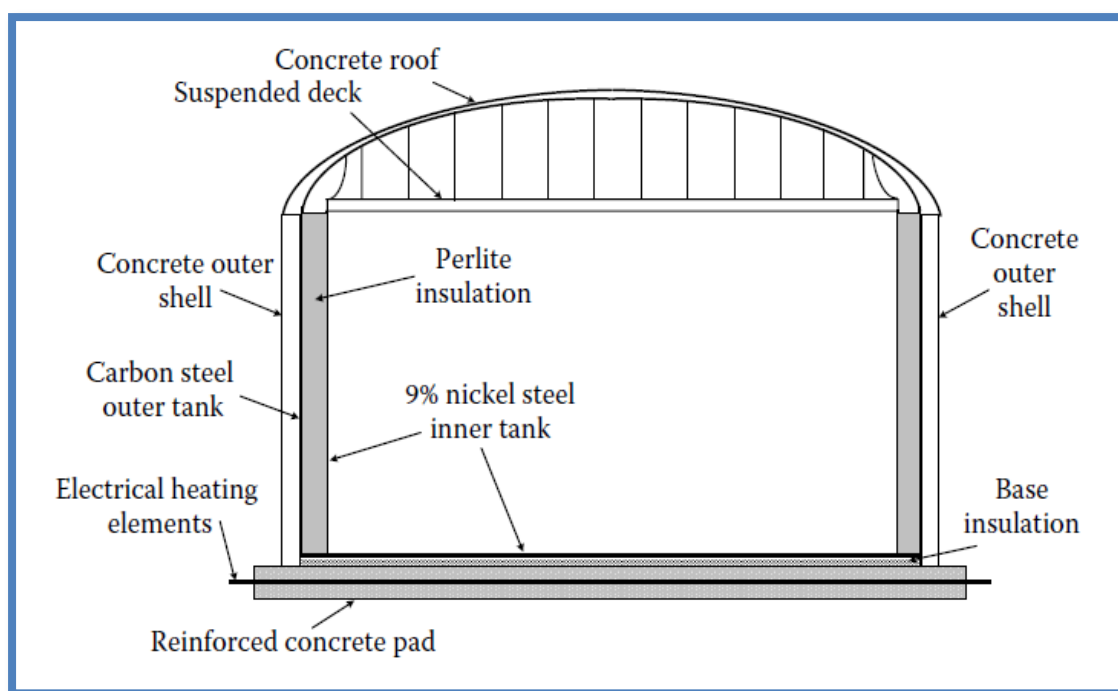
- Δεξαμενές από ατσάλι (Steel): για την δημιουργία χρησιμοποιείται ατσάλι εμπλουτισμένο με 9% νικέλιο. Είναι μια ικανοποιητική επιλογή και για βασικό εποχιακό εφοδιασμό αλλά και για αιφνίδιο. Ο ανοξείδωτος χάλυβας χρησιμοποιείται για μικρότερες εγκαταστάσεις.
- Δεξαμενές προεντεταμένου σκυροδέματος (Prestressed concrete): ο τύπος αυτός λειτουργεί κυρίως πάνω από το έδαφος, όμως είναι δυνατόν να εγκατασταθεί θαμμένος γύρω από γαιώδη υλικά. Οι δεξαμενές αυτές χρησιμοποιούν μόνωση των τοιχωμάτων στο εσωτερικό τους από πολυουρεθάνη καθώς και μια λεπτή μεμβράνη για την μόνωση του LNG.
- Συνδυαστικές δεξαμενές (Hybrid construction): για την δημιουργία τους χρησιμοποιείται τόσο προεντεταμένο σκυρόδεμα όσο και ατσάλι. Πιο συγκεκριμένα αποτελούνται από μια εσωτερική δεξαμενή νικελιούχου 9% χάλυβα και μια εξωτερική δεξαμενή από σκυρόδεμα. Μεταξύ των δυο δεξαμενών υπάρχει κρυογονική μόνωση.



Εικόνα 34 Ατσάλινη δεξαμενή αποθήκευσης LNG³

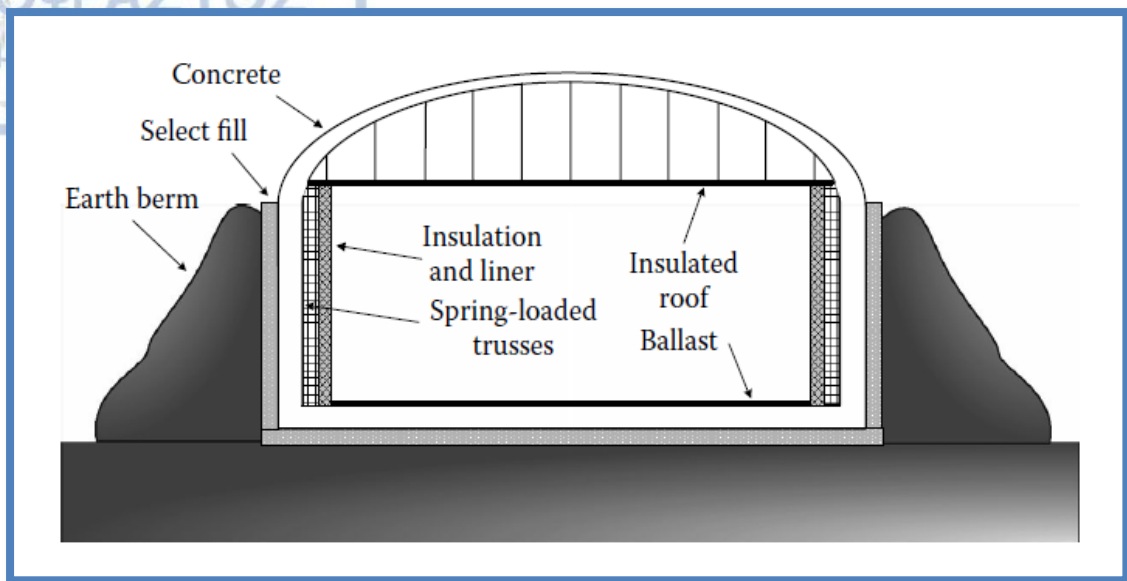
Η κρυογονική in ground αποθήκευση διαθέτει³:

- Συμβατικές δεξαμενές σκυροδέματος σε υπόγεια εγκατάσταση (conventional tankage): η κατασκευή χρησιμοποιεί τα περιβάλλοντα πετρώματα για την διαμόρφωση της κατάλληλης πίεσης. Δημιουργείται κυλινδρική δεξαμενή από σκυρόδεμα. Χαρακτηριστικό είναι ότι οι δεξαμενές είναι ολοκληρωτικά θαμμένες στο έδαφος και για αυτό η στέγη της δεξαμενής είναι κατασκευασμένη για να συγκρατεί και το βάρος του εδάφους. Επίσης χρησιμοποιούνται και εναλλακτές θερμότητας για την διατήρηση της θερμοκρασίας σταθερή. Εσωτερικά η μόνωση των δεξαμενών αποτελείται από κρυογονική μόνωση καθώς και μεμβράνες ανοξειδωτου χάλυβα.
- Δεξαμενές σχηματισμένες γύρω από frozen earth cavity: στο τύπο αυτό δεξαμενές τοποθετούνται μέσα σε κοιλότητες του εδάφους που πρώτα έχουν ψεκαστεί με LNG. Στόχος είναι η κοιλότητα να διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία, κάτι που φυσικά εξαρτάται από το περιβάλλον σχηματισμό και την περιεχόμενη υγρασία.

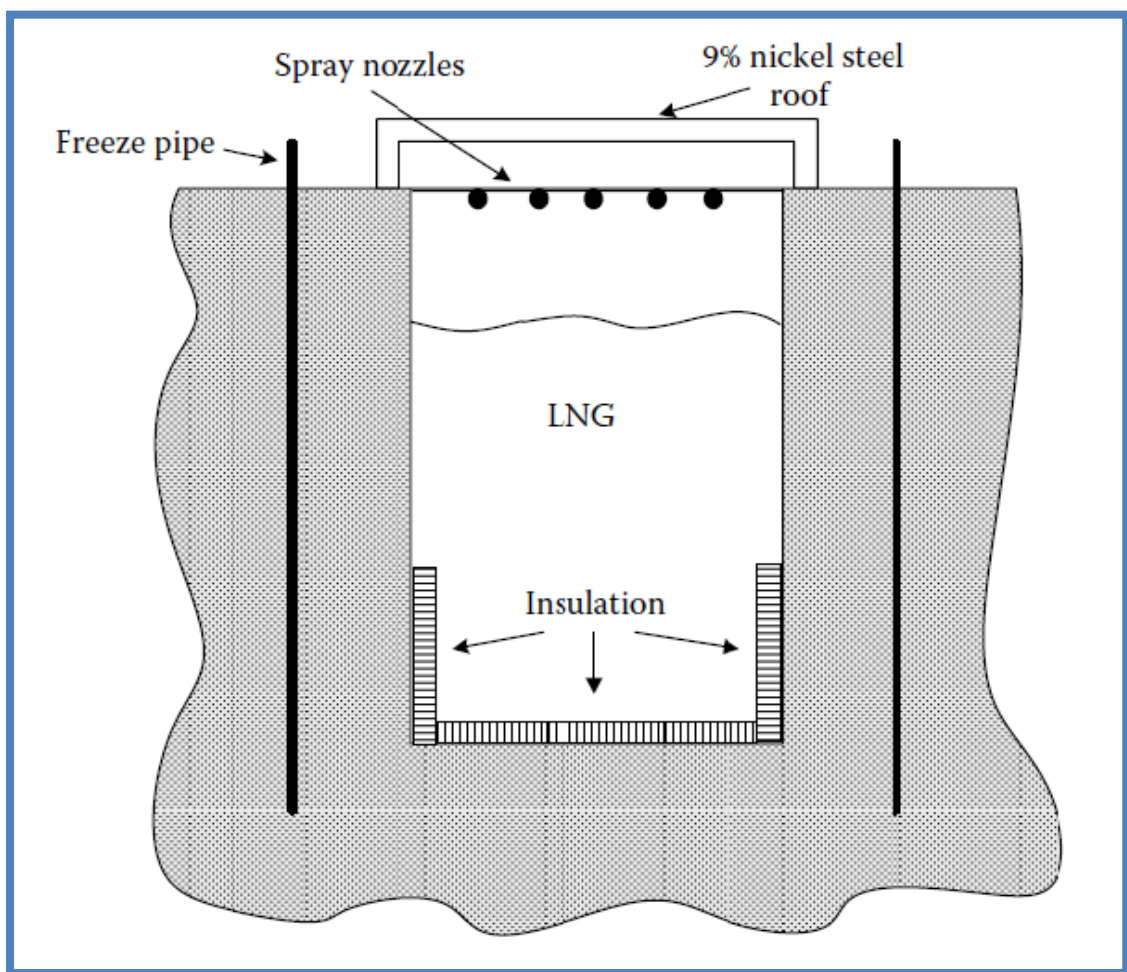


Εικόνα 35 Συνδυαστική δεξαμενή LNG³

- Mined caverns : οι δεξαμενές αυτές χρησιμοποιούνται για αποθήκευση LNG το οποίο μονώνεται από τα εξωτερικά τοιχώματα με πλάκες χάλυβα ενώ εσωτερικά από πλάκα σκυροδέματος. Χαρακτηριστικό είναι ότι βρίσκονται θαμμένες στο έδαφος ολοκληρωτικά.

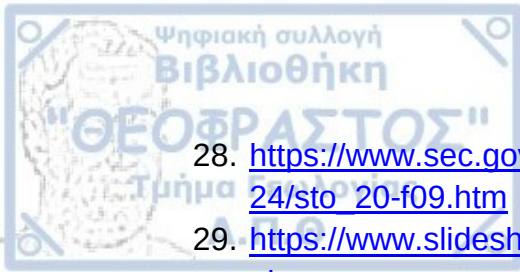


Εικόνα 36 Δεξαμενή προεντεταμένου σκυροδέματος LNG³



Εικόνα 37 Frozen earth LNG storage³

1. [Chi U. Ikoiku] Natural Gas production Engineering
2. [Katz D. L. , Lee R.L.] Natural Gas Engineering – Production & Storage
3. [Kidnay J. , Parrish W. R.] Fundamentals of Natural Gas Processing
4. [Wang X., Economides M.] Advanced Natural Gas Engineering
5. [Dr. A. H. Younger, P. Eng] Natural Gas Processing Principles and Technology - Part I
6. [Dr. A. H. Younger, P. Eng] Natural Gas Processing Principles and Technology - Part II
7. Κοιτασματολογία Πετρελαίου, Ανδρέας Γεωργακόπουλος
8. Natural Gas, World Energy Resources: Natural Gas, World Council 2013
9. Natural Gas Processing "Gas Quality from reservoir to market" Dr. Stathis Skouras, Gas Processing and LNG, RDI Center Trondheim, Statoil, Norway
10. https://en.wikipedia.org/wiki/Natural_gas
11. https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BA%CF%8C_%CE%B1%CE%AD%CF%81%CE%B9%CE%BF
12. <http://www.adventuresinenergy.org/What-are-Oil-and-Natural-Gas/How-Are-Oil-Natural-Gas-Formed.html>
13. <http://oilandgasgeology.com/>
14. <http://www.ucsusa.org/clean-energy/coal-and-other-fossil-fuels/shale-gas-unconventional-sources-natural-gas#.WGkxbfi97IU>
15. https://en.wikipedia.org/wiki/Oil_in_place
16. http://wiki.aapg.org/Reserves_estimation
17. <http://naturalgas.org/overview/resources/>
18. <https://www.eia.gov/beta/international/>
19. <https://www.iea.org/about/faqs/naturalgas/>
20. <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyNaturalGasTrends.pdf>
21. http://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=natural_gas_use
22. <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=6290>
23. https://en.wikipedia.org/wiki/Cyclonic_separation
24. http://www.industrialseparation.com/20120919_spherical-separator-operating-principle.html
25. http://www.industrialseparation.com/20120918_horizontal-separator-basic-operation-principle.html
26. https://www.petroskills.com/blog/entry/00_totm/gas-liquid-separators-sizing-parameter#.WK2b9zuLTIV
27. http://www.industrialseparation.com/20120919_vertical-separator-basic-operating-principle.html



28. https://www.sec.gov/Archives/edgar/data/1140625/000114062510000024/sto_20-f09.htm
29. <https://www.slideshare.net/BPfanpage/physical-gas-trading-orlando-alvarez>
30. https://en.wikipedia.org/wiki/Heat_of_combustion
31. https://www.eia.gov/workingpapers/pdf/global_gas.pdf
32. <https://www.eia.gov/outlooks/aeo/>
33. https://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=natural_gas_delivery
34. https://en.wikipedia.org/wiki/Natural_gas_storage
35. <https://www.eia.gov/naturalgas/storage/basics/>
36. <http://naturalgas.org/naturalgas/storage/>
37. <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=3190>
38. https://www.ihrdc.com/els/po-demo/module14/mod_014_01.htm