

МЕМБРАННЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА

М. А. ГУЛЯНСКИЙ, С. В. ПОТЕХИН, Е. Г. КРАШЕНИННИКОВ,
М. Е. КУЗЬМЕНКО, Е. С. ЕРЕМИН, Н. Л. ДОКУЧАЕВ, А. А. КОТЕНКО, Д. М. АМИРХАНОВ – НПК «Грасис»

Мембранные газоразделительные технологии и установки на их основе интенсивно развиваются с семидесятых годов прошлого столетия и в настоящее время заняли свое прочное место среди других методов разделения газовых смесей. Принцип мембранного разделения газовой смеси основан на различной скорости проникания ее компонентов через полимерную мембрану за счет перепада парциальных давлений газа по обе стороны мембраны.

Мембранные газоразделительные установки обладают рядом технологических достоинств, благодаря которым пользуются большим спросом в различных отраслях промышленности. Основными преимуществами мембранных установок являются: отсутствие движущихся частей, масштабируемость, надежность, быстрый пуск и остановка, разделение при обычных температурах без фазовых превращений, гибкость характеристик и плавность регулировки технологических режимов, длительный срок службы, возможность работы в непрерывном и периодическом режимах, возможность полной автоматизации.

Традиционными мембранными газоразделительными процессами являются процессы получения азота из воздуха, извлечения водорода из водородосодержащих смесей, выделения двуокиси углерода из природного газа. Эти процессы реализуются с использованием «классических» мембран, для которых коэффициенты газопроницаемости изменяются в последовательности, схематически представленной на рис. 1.

Быстрые газы Медленные газы

H₂O H₂ N₂ NH₃ CO₂ O₂ CO Ar N₂ CH₄ C₂H₆ C₃H₈

Рис. 1. Последовательность коэффициентов проницаемости газов через «классические» мембраны

Быстрые газы Медленные газы

(H₂O, H₂S) C₃H₈ C₂H₆ C₄H₁₀ C₅H₁₂ CO₂ C₂H₄ H₂ CH₄ O₂ N₂

Рис. 2. Последовательность коэффициентов проницаемости газов мембраны CarboPEEK

В соответствии с этой последовательностью, каждый газ, стоящий в этом ряду левее, является легкопроницающим компонентом смеси (ЛПК) по отношению к стоящему правее – труднопроницающему компоненту (ТПК). Различие в коэффициентах проницаемости приводит к тому что, проникшие через мембрану газы обогащены легкопроницающими компонентами смеси, а непроникшая смесь газов обогащена труднопроницающими компонентами.

Сегодня широко использует полиимидные мембраны, обладающие описанной выше последовательностью коэффициентов проницаемости, для создания мембранных установок для получения технологического азота различной чистоты. За время существования компании было изготовлено и запущено в производство более 500 установок различной производительности (от 20 до 5000 н·м³/час).

В тоже время мембраны этого типа не пригодны для процессов подготовки природного и попутного нефтяного газов, так как основной компонент этих газовых смесей – метан – является легкопроницающим компонентом для этого типа мембран и при разделении концентрируется в проникающем потоке, т.е. при низком давлении, что требует его компримирования для дальнейшего использования.

НПК «Грасис» провела комплекс научных и прикладных исследований, в результате которых была разработана технология производства специальной мембраны для разделения углеводородных смесей.

Мембрана, получившая торговое название CarboPEEK, представляет собой полволоконную композитную мембрану с пористой кристаллической основой из полиэфирэфиркетона и газоразделительным слоем на основе блок сополимера силоксанового типа. Газоразделительный слой такой мембраны обладает «неклассической» последовательностью коэффициентов газопроницаемости, что и позволяет использовать ее для подготовки природного и попутного нефтяного газа. При этом все нежелательные примеси концентрируются в потоке низкого давления, а подготовленный газ выходит практически без потери давления. Мембрана CarboPEEK обладает прекрасной химической устойчивостью к воздействию любых компонентов попутного нефтяного газа (ПНГ), в том числе, к тяжелым углеводородам и сероводороду. Мембрана обладает хорошими механическими свойствами и исключительной термической устойчивостью (в частности, ее свойства сохраняются при нагревании до 150°C).

Для разделения углеводородных смесей НПК «Грасис» применяет мембраны CarboPEEK двух типов: с газоразделительным слоем из сшитого полидиметилсилоксана и из смеси полидиметилсилоксана с кристаллическим полимером. Первая мембрана обладает высокой газопроницаемостью (удельная газопроницаемость по метану при t=25°C превышает 100 л/м²·час·атм) и селективностью не ниже известных силоксановых мембран. Проницаемость второй мембраны несколько ниже, но селективные свойства значительно лучше.



Рис. 3. Мембранная газоразделительная установка МГБ-2.5-95.0-1500 на площадке Новоукраинской КС ООО «РН-Краснодарнефтегаз»

Наличие разных типов мембран позволяет гибко решать разнообразные задачи, связанные с осушкой газа, очисткой газа от высших углеводородов и сернистых соединений.

На основе мембраны CarboPEEK разработан ряд типоразмеров мембранных картриджей с различными площадями поверхности мембраны. Также разработаны корпуса мембранных модулей для различного диапазона рабочих давлений исходного газа (до 6,3 МПа). Проведенные работы позволили приступить к планомерному решению всего спектра задач подготовки ПНГ.

Попутный нефтяной газ на удаленных и небольших нефтяных месторождениях в России обычно сжигается в факелах из-за нерентабельности или невозможности его транспортировки на переработку и невозможности утилизации его на месте. Сложность утилизации ПНГ на месте добычи связана с нестабильностью состава и объема подлежащего переработке газа, высоким содержанием в нем тяжелых углеводородов, воды, сероводорода и других вредных примесей, требующих существенной предварительной подготовки, нерентабельностью переработки относительно небольших количеств такого газа традиционными классическими методами.

В России в 2010 году на факельных установках было сожжено 15,7 млрд м³ попутного газа (по данным Росстата), что соответствует примерно 25% всего добытого объема, хотя по данным других источников эта величина существенно больше и составила не менее 35,2 млрд м³. Сжигание ПНГ в факелах приводит не только к потерям ценного сырья, но и существенным выбросам в атмосферу парниковых газов (в первую очередь углекислого газа). В соответствии с постановлением Правительства РФ № 7 от 8 января 2009г. «О мерах по стимулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках» установлен целевой показатель утилизации ПНГ на уровне 95%. Достижение этого уровня стало одной из приоритетных задач нефтедобывающих компаний.

Проведены испытания опытных мембранных установок на различных промышленных площадках – Когалымской КС ТПП «Когалымнефтегаз» ООО «ЛУКОЙЛ-Западная Сибирь», Славянской НГДП-4 ООО «РН-Краснодарнефтегаз», УПГ «Ключевая» ООО «РН-Краснодарнефтегаз».

Результаты испытаний опытных установок подтвердили, что мембраны CarboPEEK позволяют:

- Снизить температуру точки росы (ТТР) по воде на 15–60°C относительно начального значения;
- Снизить ТТР по углеводородам на 10–40°C относительно начального значения;
- Снизить содержание сернистых соединений (сероводород, меркаптаны) в 10-150 раз;
- Снизить содержание CO₂ в 2–5 раз.

Важным достоинством, по сравнению с другими технологиями, является то, что все вышеперечисленные процессы реализуются в мембранном модуле одновременно, т.е. мембранные установки позволяют одновременно решить несколько задач подготовки ПНГ для дальнейшего его использования.

В 2010 г. на Новоукраинской компрессорной станции ООО «РН-Краснодарнефтегаз», входящей в ОАО «НК Роснефть», была запущена первая российская промышленная мембранная газоразделительная установка (МГБ-2.5-95.0-1500). Установка предназначена для подготовки влажного, серосодержащего (сероводород, меркаптаны) ПНГ для сдачи в ГТС Газпрома. Внешний и внутренний вид установки представлен на фотографиях (Рис. 3).

Установка размещена в стандартном контейнере, оснащенном всем необходимым технологическим и вспомогательным оборудованием (системами отопления и вентиляции, анализа воздушной среды, охранной и пожарной сигнализациями, системой/средствами пожаротушения).

Основным технологическим оборудованием являются два мембранных газоразделительных блока, соединенных последовательно по схеме с рециклом. Пермеатный поток с первого блока используется для питания компрессоров, пермеатный поток второго блока возвращается на всас компрессора. Таким образом, происходит переработка всего объема ПНГ, сброс газа на факел отсутствует. В установке использованы мембраны CarboPEEK.

Параметры подготовленного газа непрерывно контролируются по точке росы по воде и точке росы по углеводородам. С периодичностью один раз в неделю проводится хроматографический анализ исходного и подготовленного газа.

Таблица 1.

| Параметр | Сырьевой газ | Подготовленный газ | Требования ОСТ 51.40-93 по лимитирующим компонентам, не более |
|--|--------------|--------------------|---|
| Содержание компонентов, % мол. | | | |
| – метан | 88,9 | 89,1 | |
| – этан | 3,21 | 5,14 | |
| – пропан | 2,4 | 3,26 | |
| – бутаны | 1,39 | 0,97 | |
| – пентаны | 0,51 | 0,12 | |
| – гексаны и выше | 0,12 | 0,004 | |
| – CO ₂ | 3,23 | 0,8056 | |
| – азот | 0,235 | 0,60 | |
| – сероводород | 0,005 | 0,0004 | |
| Сероводород, мг/м ³ | 72 | 6 | 7 |
| Меркаптаны, мг/м ³ | 61 | 6,0 | 16 |
| Температура точки росы по воде (при рабочем давлении), °С | 12,7 | -30 | -5 |
| Температура точки росы по углеводородам (при рабочем давлении), °С | 7,2 | -30 | 0 |

При сезонных изменениях объемов ПНГ проводятся отключения/включения модулей на первом и втором газоразделительных блоках. Количество модулей в блоках выбирается таким образом, чтобы подготовленный газ соответствовал требованиям ОСТ 51.40-93 по лимитирующим компонентам: воде, тяжелым углеводородам, сероводороду и меркаптанам.

В таблице 1 для примера представлены типичные параметры процесса подготовки ПНГ в одном из режимов.

При эксплуатации установки в течение 20 месяцев каких-либо изменений в производительности мембран замечено не было. При этом были зафиксированы случаи превышения максимальной концентрации сероводорода в исходном ПНГ 250 мг/м³, величины ограниченной техническими требованиями на установку. Установка, как и в первые месяцы эксплуатации, обеспечивает очень глубокую осушку газа по воде, существенную очистку газа от высших углеводородов и необходимую очистку газа от серосодержащих соединений.

В целом, применительно к основным конкретным направлениям подготовки ПНГ мембранными установками с мембраной CarboPEEK, можно отметить следующие возможности:

■ При подготовке топливного газа для газопоршневых электростанций (ГПЭС) мембранные установки обеспечивают:

- Увеличение метанового числа на 15–40 единиц;
- Доведение низшей теплотворной способности до требуемой величины;
- Снижение содержания тяжелых углеводородов до требуемой величины;
- Снижение содержания сероводорода до требуемой величины.

■ При подготовке топливного газа для газотурбинных электростанций (ГТЭС) мембранные установки обеспечивают:

- Получение требуемых значений ТТР по воде и углеводородам;
- Снижение содержания тяжелых углеводородов до требуемой величины;
- Снижение содержания сероводорода до требуемой величины.

■ При подготовке газа для закачки в газотранспортную систему (ГТС) ОАО «Газпром» мембранные установки обеспечивают:

- Получение требуемых значений ТТР по воде и углеводородам, в том числе до требований СТО Газпром 089-2010 или ОСТ 51.40-93 для холодных климатических районов;
- Снижение содержания CO₂ до требуемой величины;
- Снижение содержания сероводорода и меркаптанов в 10–50 раз, в том числе до требований СТО Газпром 089-2010 или ОСТ 51.40-93.

Таким образом, углеводородные установки на основе мембранной технологии позволяют решать комплекс задач, связанных с подготовкой попутного нефтяного газа (ПНГ), регулированием состава газов, содержащих углеводороды, двуокись углерода, сероводород, азот и другие компоненты. Установки обладают малой массой и очень компактны по сравнению с традиционными технологиями. Все мембранные установки отличаются невысокими капитальными затратами, высокой энергоэффективностью, низкой металлоемкостью, небольшими эксплуатационными затратами, по сравнению с другими альтернативными технологиями.

ЛИТЕРАТУРА:

1. «Проблемы и перспективы использования попутного нефтяного газа в России», Ежегодный обзор 2011, WWF&KPMG.
2. Бочков Ф.А. и др. Применение мембранной технологии разделения газов для подготовки газа в ООО «РН-Краснодарнефтегаз», Нефтяное хозяйство, №8, 2010, с. 66–68.
3. Baker R.W. Future Directions of Membrane Gas Separations Technology, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 41, №6, 2002, 1393–1411. ■