

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 034642

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.02

(21) Номер заявки
201791478

(22) Дата подачи заявки
2015.12.22

(51) Int. Cl. B01D 53/22 (2006.01)

(54) СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ СО СНИЖЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ РАСХОДАМИ

(31) 14200384.7

(32) 2014.12.29

(33) EP

(43) 2017.11.30

(86) PCT/EP2015/080925

(87) WO 2016/107786 2016.07.07

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭВОНИК ФИБРЕС ГМБХ (AT)

(72) Изобретатель:
Приске Маркус (AT)

(74) Представитель:
Носырева Е.Л. (RU)

(56) WO-A1-2014183977
WO-A1-2012000727
EP-A1-2735355
WO-A1-2014075850
WO-A1-0033949
US-B1-6565626
JP-A-2009242773
EP-A1-0799634

(57) Изобретение относится к конкретному способу и устройству для разделения смесей газов со сниженными эксплуатационными расходами.

034642

B1

034642

B1

Данное изобретение относится к конкретному способу и устройству для разделения смесей газов со сниженными эксплуатационными расходами.

Общеизвестно, что смеси газов можно разделять с помощью газоразделительных мембран ввиду различных значений пропускающей способности в отношении отдельных газов. Для изготовления таких газоразделительных мембран обрабатывают полимеры с получением как мембран из полых волокон, так и плоских мембран. Такие мембраны характеризуются очень тонким разделительным слоем, так что проницаемость мембраны является настолько высокой, насколько это возможно.

Также в предыдущем уровне техники были разработаны новые материалы для мембран, различные способы соединения мембран. В литературе известен ряд одноступенчатых или многоступенчатых соединений мембран для разделения газов. В качестве примера в данном документе можно упомянуть следующие литературные источники: Baker, IndEngChemRes, Natural Gas Processing with Membranes, 47 (2008); Bhide MemSci, Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas, 1998; Hhenar, MemSci Application of Cardo-type polyimide (PI) and polyphenylene oxide (PPO) hollow, 2008; EP 0603798; EP 0695574; US 5753011; EP 1634946; EP 0596268; US 6565626 B1; US 6168649 B1 и EP 0799634. Указанные способы имеют недостаток в том, что они включают в том числе большое количество стадий повторного сжатия, или в том, что можно достигать либо только высокой чистоты газа-пермеата, либо только высокой чистоты газа-ретентата.

В каждом из WO 2012/00727; WO 2013/098024; WO 2014/075850; KR 10-1327337; KR 10-1327338; US 6565626 B1; US 6168649 B1; JP 2009-242773 A раскрываются способы мембранного разделения с использованием трех ступеней мембранного разделения, где поток ретентата из ступени 3 и поток пермеата из ступени 2 рециркулируют в неочищенный газовый поток. В WO 2012/00727; WO 2013/098024 и WO 2014/075850 приводятся наиболее оптимизированные из всех этих способов. В указанных патентах описаны устройство и способ, которые оптимизируют с учетом чистоты продукта в сочетании с наиболее низким потреблением энергии. Иными словами, эти способы оптимизированным по энергетическим характеристикам образом обеспечивают два потока особо чистого продукта.

Однако в последнее время возникла новая проблема, которая не решается надлежащим образом с помощью устройств и способов из предыдущего уровня техники. Данная проблема состоит в том, что некоторые газоразделительные установки работают на участках, где энергия является очень дешевой. При таких местоположениях внимание операторов разделительных установок направлено скорее на капитальные и эксплуатационные расходы, чем на экономию энергии. Обоснованного решения данной проблемы в предыдущем уровне техники найдено не было.

Таким образом, целью настоящего изобретения является обеспечение устройств и способов для разделения и очистки смесей газов, которые имеют недостатки предыдущего уровня техники только в сниженной степени либо совсем их не имеют.

Более конкретно способы и устройства, с помощью которых можно было бы получать как газ-пермеат, так и газы-ретентаты, должны предусматривать высокие степени очистки.

В качестве дополнительной конкретной цели данные способы и устройства должны иметь преимущества в отношении расходов, в частности эксплуатационных расходов. В особенности расходы в отношении расходных материалов, таких как мембраны, должны быть настолько низкими, насколько это возможно.

В качестве следующей конкретной цели способ/устройство, пригодные к использованию с максимальной универсальностью, должны предусматриваться для любых требуемых смесей газов. Более конкретно должна быть обеспечена возможность разделять газовые потоки, которые получают при производстве биогаза и природного газа или которые содержат диоксид углерода и метан в присутствии других газов, таких как водород, сероводород.

Дополнительной конкретной целью настоящего изобретения является обеспечение способа или устройства, которые обеспечивают очистку метансодержащих неочищенных газовых потоков со сниженной эмиссией метана по сравнению со способами из предыдущего уровня техники при аналогичной пропускной способности, а следовательно со сниженным загрязнением окружающей среды данным газом, вызывающим сильный парниковый эффект.

Дополнительные цели, не изложенные в явной форме, очевидны из общего контекста формулы изобретения, описания, примеров и фигур, которые следуют далее.

Неожиданно было обнаружено, что с помощью способа по п.1 и устройства по п.2 можно получать чистые потоки пермеата и ретентата, не требуя при этом более одного компрессора, соответственно без дополнительной очистки потока пермеата или ретентата с помощью других способов. Таким образом, устройство по данному изобретению обеспечивает одновременное достижение потоков пермеата и ретентата высокой чистоты. Как показано в примерах, новый способ по сравнению со способами из предыдущего уровня техники, в частности WO 2012/00727, можно осуществлять со значительно сниженной полной мембранной емкостью с получением аналогичных результатов очистки. Таким образом, расходы на мембраны, которые являются расходными материалами и требуют замены время от времени, значительно снижались.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что помимо оптимальных условий в от-

ношении энергии, как раскрыто в WO 2012/00727, для трехступенчатого мембранного разделения имеют место оптимальные условия в отношении эксплуатационных расходов. Это может быть достигнуто с помощью

повышения общего рециркулируемого объема газа, в целом, со вторым потоком пермеата (9) и третьим потоком ретентата (10), в сочетании

с повышением значения общей мембранной емкости на ступени (2) разделения ретентата по сравнению со значениями общей мембранной емкости на ступени разделения (1) и предпочтительно также на ступени (3), и

конкретным результатом деления соотношений давлений на ступени (3) разделения пермеата на значения на ступени (1) разделения подаваемого потока.

Примеры ниже демонстрируют улучшение в отношении капитальных и эксплуатационных расходов по сравнению с WO 2012/00727.

Авторы данного изобретения дополнительно выявили, что с помощью способов и устройств по данному изобретению можно было получать продукты высокой чистоты даже в случае использования мембран с более низкой селективностью. В оптимизированном по энергетическим характеристикам способе согласно WO 2012/00727 требуются мембраны с более высокой селективностью, которые являются более дорогостоящими.

Следовательно, настоящее изобретение обеспечивает способ и устройство, заявленные в пп.1-15 и определенные подробно в описании, примерах и чертеже.

Перед подробным описанием настоящего изобретения далее в данном документе определены некоторые важные термины.

Выражение "мембранная емкость", используемое в настоящем изобретении, определяется как произведение поверхности мембраны и проницаемости мембраны при рабочей температуре, которая определена в отношении азота (марка 4.8) при стандартных условиях. "Стандартные условия" подробно описаны ниже, в разделе способов измерения. "Поверхность мембраны", соответственно площадь мембраны, представляет собой внешнюю поверхность мембраны как макроскопически видимую. Для ее определения предполагают, что мембрана не имеет пор, и ее внешняя поверхность является однородной и гладкой. Иными словами, поверхность мембраны у плоской мембраны рассчитывается как произведение длины и ширины плоского слоя, а поверхность мембраны у мембран из полых волокон рассчитывается как произведение длины и внешнего периметра полого волокна.

Если мембраны из идентичных материалов используются в различных ступенях разделения, и если рабочая температура является идентичной, то их проницаемость является идентичной. Как следствие, соотношение значений мембранной емкости, используемых в двух ступенях разделения, коррелирует с соотношением значений поверхности мембран. Однако в случае если мембраны из различных материалов используются на различных ступенях, и/или если различные мембраны используются на одной ступени, и/или если различные температуры используются на различных ступенях, то соотношение значений емкости обычно отличается от соотношения значений поверхности мембран. Поскольку такие "смешанные системы" также охвачены настоящим изобретением, то выражение "мембранная емкость" используется как отличительный признак вместо выражения "поверхность мембраны".

Также в настоящем изобретении возможно использовать более одной мембраны на ступени разделения. Таким образом, для общей мембранной емкости на ступень требуется расчет, который представляет собой сумму всех отдельных значений емкости мембран, используемых на данной ступени.

Проницаемость определяется как поток материала через мембрану за единицу времени в зависимости от площади и разности давлений. С другой стороны, пропускающая способность определяется как поток материала через мембрану за единицу времени в зависимости от площади, разности давлений и толщины слоя.

Термин "селективность", используемый и заявленный в настоящем изобретении для характеристики мембран, в каждом случае представляет собой селективность в отношении чистого газа, независимо от того, используются ли мембраны для разделения смеси двух газов или многокомпонентной смеси газов. Селективность для мембран из полых волокон рассчитывается как результат деления проницаемостей двух чистых газов, и таким образом определяет, насколько хорошо мембрана способна разделять смесь газов применительно к двум компонентам. Для плоскослойных мембран селективность рассчитывают с использованием значений пропускающей способности в отношении двух чистых газов вместо значений проницаемости.

Пермеат относится к общему потоку, полученному на стороне низкого давления мембраны, мембранного модуля или на стадии мембранного разделения. Газ-пермеат относится в каждом случае к компоненту(-ам), обогащенному(-ым) потоком пермеата относительно соответствующего подаваемого потока на мембране, на мембранном модуле или на стадии мембранного разделения.

Ретентат относится ко всему потоку, который получен на стороне высокого давления мембраны, мембранных модулей или на стадии мембранного разделения, и не проходит через мембрану.

Газ-ретентат относится к компоненту(-ам), обогащенному(-ым) в каждом случае в потоке ретентата относительно соответствующего подаваемого потока на мембране, на мембранном модуле или на стадии

мембранного разделения.

Неочищенный газ, или неочищенная смесь газов, или неочищенный газовый поток (17) относится к смеси двух или более газов, соответственно к потоку данной смеси газов, который подлежит разделению с помощью способа по настоящему изобретению и/или с помощью устройства по настоящему изобретению. Термины "неочищенный газ" и "сырой газ" используются в настоящем изобретении синонимически.

Подаваемый поток (5) относится к газовому потоку, который подается к подаваемому потоку на ступени разделения (1). Данный поток может соответствовать потоку (17) сырого газа, соответственно потоку (17) сырого газа, сжатому с помощью компрессора (4), в начале осуществления способа или работы устройства по настоящему изобретению. Иногда сырой газ поступает из источников, которые уже характеризуются давлением, достаточным для создания требуемой движущей силы через мембраны без дополнительного сжатия или создания иным образом дополнительной движущей силы, например с помощью вакуум-аппарата на стороне пермеата на ступени мембранного разделения или с использованием потока продувочных газов. Однако в большинстве случаев способы и устройства по настоящему изобретению сконфигурированы таким образом, что используются или создают движущую силу компрессор, выше по потоку относительно ступени (1) разделения подаваемого потока, и/или по меньшей мере один вакуум-аппарат по меньшей мере в одном потоке пермеата.

После рециркуляции второго потока (9) пермеата и/или третьего потока (10) ретентата подаваемый поток (5) состоит из газов неочищенного газового потока (17), второго потока (9) пермеата и третьего потока (10) ретентата. В данном случае подаваемый поток (5) можно получать либо посредством смешивания потоков (9) и/или (10) с несжатым неочищенным газовым потоком (17), либо смешивания любого из двух, или двух вместе, со сжатым неочищенным газовым потоком (17), или смешивания одного из них с несжатым неочищенным газовым потоком (17) и одного из них со сжатым неочищенным газовым потоком (17), или посредством смешивания потоков (9) и/или (10) с неочищенным газовым потоком (17) внутри компрессора. Настоящим изобретением также охвачены комбинации и явно не описанные варианты вышеописанных процедур смешивания.

Ступень (1) разделения подаваемого потока относится к ступени мембранного разделения для разделения подаваемого потока (5) на первый поток (6) пермеата и первый поток (7) ретентата.

Ступень (2) разделения ретентата относится к ступени мембранного разделения, которая может характеризоваться идентичной или отличной конструкцией по отношению к ступени (1) разделения подаваемого потока, для разделения первого потока (7) ретентата на второй поток (9) пермеата и второй поток (8) ретентата.

Ступень (3) разделения пермеата относится к ступени мембранного разделения, которая может характеризоваться идентичной или отличной конструкцией по отношению к ступени (1) разделения подаваемого потока и/или ступени (2) разделения ретентата, для разделения первого потока (6) пермеата на третий поток (11) пермеата и третий поток (10) ретентата.

Описанные в данном документе ниже предпочтительные и конкретные варианты осуществления способа в соответствии с настоящим изобретением, а также предпочтительные и особенно подходящие конструкции, а также графические материалы и описания графических материалов с данного момента будут использоваться для обеспечения лишь иллюстративного дополнительного объяснения данного изобретения; т.е. изобретение не ограничивается этими иллюстративными вариантами осуществления и областями применения или конкретными комбинациями признаков в пределах отдельных иллюстративных вариантов осуществления.

Отдельные признаки, указанные и/или отображенные с использованием конкретных иллюстративных вариантов осуществления, не ограничиваются этими иллюстративными вариантами осуществления или комбинациями с другими признаками этих иллюстративных вариантов осуществления, однако их можно комбинировать, если это технически возможно, с любыми другими вариантами, хоть даже и с такими, которые не описываются в настоящем документе отдельно.

Идентичные ссылочные позиции на отдельных фигурах и пояснениях к графическим материалам обозначают идентичные или сходные компоненты или компоненты, действующие идентичным или сходным образом. Изображения в графических материалах также иллюстрируют такие признаки без ссылочных позиций, независимо от того описаны ли такие признаки в дальнейшем или нет. С другой стороны признаки, которые включены в настоящее описание, однако не видимы или не отображены в графических материалах, также являются очевидно выраженными для специалиста в данной области техники.

Способ по настоящему изобретению представляет собой способ разделения газов, который осуществляют в устройстве, которое также является частью данного изобретения, предусматривающий следующее:

ступень (1) разделения подаваемого потока, ступень (2) разделения ретентата и ступень (3) разделения пермеата, а также

необязательно компрессор (4), расположенный выше по потоку относительно ступени разделения подаваемого потока, и/или по меньшей мере один вакуум-аппарат, предпочтительно вакуумный насос

или нагнетатель (15), который не показан на чертеже, расположенный по меньшей мере в одном потоке пермеата ступени разделения подаваемого потока, ступени разделения ретентата и/или ступени разделения пермеата. Что касается того, требуется ли компрессор или вакуум-аппарат, то это может зависеть от давления источника сырого газа. Если его давление уже является достаточно высоким для обеспечения достаточной движущей силы, т.е. разности парциальных давлений, через мембраны, то дополнительное устройство для создания движущей силы не требуется. В способе по настоящему изобретению поток продувочных газов, предпочтительно поток продувочных газов на стороне пермеата, также может использоваться отдельно или в комбинации с другими устройствами для создания требуемой разности парциальных давлений.

На ступени (1) разделения подаваемого потока происходит разделение подаваемого потока (5), содержащего по меньшей мере два компонента, на первый поток (6) пермеата и первый поток (7) ретентата. На ступени (2) разделения ретентата происходит разделение первого потока (7) ретентата на второй поток (9) пермеата и второй поток (8) ретентата, и при этом на ступени (3) разделения пермеата происходит разделение первого потока (6) пермеата на третий поток (10) ретентата и третий поток (11) пермеата.

Способ и устройство по настоящему изобретению сконфигурированы таким образом, что второй поток (8) ретентата можно извлекать в качестве первого продукта или можно дополнительно обрабатывать. Также возможно отводить второй поток (8) ретентата, но только в случае если третий поток (11) пермеата извлекают в качестве продукта или дополнительно обрабатывают. Аналогичным образом третий поток (11) пермеата можно извлекать в качестве второго продукта или можно дополнительно обрабатывать. Однако третий поток (11) пермеата также можно отводить, но только в случаях, когда второй поток (8) ретентата представляет собой требуемый продукт, который извлекают или дополнительно обрабатывают.

Устройство и способ по настоящему изобретению характеризуются следующим образом:

второй поток (9) пермеата и третий поток (10) ретентата подают в подаваемый поток (5), первый поток (6) пермеата предпочтительно не подвергают повторному сжатию,

ступень (1) разделения подаваемого потока, ступень (2) разделения ретентата и ступень (2) разделения пермеата представляют собой ступени мембранного разделения,

способ и устройство сконфигурированы таким образом, что объем газа, рециркулируемого во второй поток (9) пермеата и в третий поток ретентата (10), в целом, составляет от 60 до 200 об.% неочищенного газового потока (17),

способ и устройство сконфигурированы таким образом, что мембранная емкость, измеренная в отношении азота марки 4.8 при стандартных условиях, определенных в разделе способов измерения ниже, которые применяют на ступени (2) разделения ретентата, в целом, выше, чем общая мембранная емкость, измеренная в отношении азота марки 4.8 при стандартных условиях, определенных в разделе способов измерения ниже, которые применяют на ступени (1) разделения подаваемого потока, и

способ и устройство сконфигурированы таким образом, что результат деления соотношения давлений на ступени (3) разделения пермеата на соотношение давлений на ступени (1) разделения подаваемого потока находится в диапазоне от 0,5 до 8.

В данном контексте соотношение давлений на ступени (3) разделения пермеата определяется как давление газа на стороне ретентата, деленное на давление газа при выпускном отверстии пермеата на ступени (3) разделения пермеата. Соотношение давлений на ступени (1) разделения подаваемого потока определяется как давление газа на стороне ретентата, деленное на давление газа при выпускном отверстии пермеата на ступени (1) разделения подаваемого потока.

Способ и устройство по настоящему изобретению позволяют одновременно получать потоки газаретентата и газа-пермеата высокой чистоты. Однако обеспечивается также гибкость в отношении отделения только одного газового потока высокой чистоты, если требуется. Однако по сравнению с наилучшим способом из предыдущего уровня техники в соответствии с WO 2012/000727 способ по настоящему изобретению позволяет снизить значения емкости мембран, необходимых, в целом, для всех ступеней разделения в способе. Таким образом, капитальные расходы, и в частности, эксплуатационные расходы, можно значительно снизить.

Следует признать, что достигаемое снижение значений общей мембранной емкости осуществляется за счет увеличения объема газа, рециркулируемого в потоки (9) и (10), что увеличивает эксплуатационные расходы. Таким образом, способ и устройство по настоящему изобретению специально разработаны для производственных участков, где энергия, т.е. эксплуатационные расходы, является очень дешевой, и где капитальные расходы и эксплуатационные расходы представляют собой критическую проблему.

Как указано выше, способ и устройство по настоящему изобретению сконфигурированы таким образом, что достигается конкретная степень переработки потоков (9) и (10). Для ограничения вышеописанного увеличения эксплуатационных расходов объем газа, рециркулируемого во второй поток (9) пермеата и в третий поток (10) ретентата, предпочтительно составляет 61-180 об.% неочищенного газового потока (17), особо предпочтительно 61-150 об.%, особенно предпочтительно 62-100 об.%, еще более предпочтительно 63-85 об.% и наиболее предпочтительно 65-85 об.%.

Для настоящего изобретения является важным, что конкретная степень переработки достигается в

комбинации с общей мембранной емкостью на ступени (2) разделения ретентата, которая выше, чем таковая для ступени (1) разделения подаваемого потока, соответственно предпочтительно также выше, чем таковая для ступени (3) разделения пермеата. Это отличается от WO 2012/000727, где все ступени разделения характеризуются идентичными значениями мембранной емкости. Предпочтительно, чтобы соотношение общей емкости мембран, измеренной в отношении азота марки 4.8 при стандартных условиях, определенных в описании, которые применяют на ступени (2) разделения ретентата, и общей емкости, измеренной в отношении азота марки 4.8 при стандартных условиях, определенных в описании, мембран, которые применяют на ступени (1) разделения подаваемого потока, находилось в диапазоне от 1,05 до 10, особо предпочтительно от 1,1 до 8, более предпочтительно от 1,2 до 7 и наиболее предпочтительно от 1,5 до 6.

Кроме того, является предпочтительным, если соотношение общей емкости мембран, измеренной в отношении азота марки 4.8 при стандартных условиях, определенных в описании, которые применяют на ступени (2) разделения ретентата, и общей емкости, измеренной в отношении азота марки 4.8 при стандартных условиях, определенных в описании, мембран, которые применяют на ступени (3) разделения пермеата, также находится в диапазоне от 1,05 до 10, особо предпочтительно от 1,1 до 8, более предпочтительно от 1,2 до 7 и наиболее предпочтительно от 1,5 до 6.

Кроме того, предпочтительно, чтобы ступень (1) разделения подаваемого потока и ступень (3) разделения пермеата характеризовались значениями общей мембранной емкости, в каждом случае измеренными в отношении азота марки 4.8 при стандартных условиях, определенных в разделе способов измерения ниже, которые отличались бы не очень сильно. Предпочтительно результат деления общей емкости мембран, используемых на ступени (3) разделения пермеата, и общей емкости мембран, используемых на ступени (1) разделения подаваемого потока, находится в диапазоне от 0,5 до 3, особо предпочтительно от 0,6 до 2, особенно предпочтительно от 0,7 до 1,8, более предпочтительно от 0,8 до 1,2 и наиболее предпочтительно от 0,8 до 1.

Как указано выше, очень хороших результатов относительно требуемой полной мембранной емкости можно достичь, если способ, соответственно устройство по настоящему изобретению сконфигурированы таким образом, что соотношение соотношения давлений на ступени (3) разделения пермеата и соотношения давлений на ступени (1) разделения подаваемого потока находится в диапазоне от 0,6 до 7, предпочтительно от 0,7 до 6, особо предпочтительно от 0,9 до 5, особенно предпочтительно от 1 до 5, более предпочтительно от 1,05 до 4 и наиболее предпочтительно от 1 до 3.

Устройство по настоящему изобретению, соответственно использованное в способе по настоящему изобретению, с данного места будет описано более подробно.

Устройство по настоящему изобретению, см. в качестве примера чертеж, предусматривает взаимную связь по меньшей мере трех ступеней мембранного разделения. Каждая ступень включает в себя один или более модулей физического разделения газа, которые соединены прямо или опосредованно параллельно и/или последовательно в пределах одной ступени. Движущая сила разделения газа в модулях представляет собой разность парциальных давлений газа-пермеата, создаваемая между сторонами ретентата и пермеата на соответствующей ступени мембранного разделения. Как указано выше, движущую силу можно создавать с помощью потока (17) сырого газа как такового, соответственно подаваемого потока (5), т.е. объединенного потока (17) сырого газа и рециркулируемых потоков (9) и/или (10), если поток (17) сырого газа имеет достаточное давление. Однако в большинстве случаев разность парциальных давлений будет создаваться либо посредством компрессора (4), расположенного выше по потоку относительно ступени разделения подаваемого потока, т.е. на стороне подаваемого потока на ступени (1) разделения подаваемого потока, и/или посредством по меньшей мере одного, предпочтительно одного или двух вакуум-аппарата(ов) (15) (не показаны на чертеже), расположенных по меньшей мере в одном потоке пермеата на ступени (1) разделения подаваемого потока, ступени (2) разделения ретентата и/или ступени (3) разделения пермеата. Предпочтительно вакуум-аппараты (15) расположены во втором потоке (9) пермеата на стороне пермеата на ступени (2) разделения ретентата и/или в третьем потоке (11) пермеата на стороне пермеата на ступени (3) разделения пермеата. Необязательно может быть предпочтительным на одной или более ступенях мембранного разделения создавать или повышать разность парциальных давлений посредством продувания газового потока, предпочтительно продувания газового потока на стороне пермеата.

В предпочтительной конфигурации настоящего изобретения в компрессоре (4) неочищенный газовый поток (17) или смесь неочищенного газового потока (17) и второго потока (9) пермеата, полностью или частично, и/или третьего потока (10) ретентата, полностью или частично, приводятся к требуемому давлению в диапазоне от 5 до 100 бар, но предпочтительно к давлению от 9 до 75 бар. Сжатый поток представляет собой подаваемый поток (5) или объединяется ниже по потоку компрессора (4) с полным вторым потоком (9) пермеата или его частью и/или третьим потоком (10) ретентата с образованием подаваемого потока (5).

Поток (17) сырого газа в начале работы устройства или осуществления способа по настоящему изобретению или подаваемый поток (5) может вводиться на ступени (1) разделения подаваемого потока. Однако способ и устройство по настоящему изобретению также могут быть сконфигурированы таким

образом, что поток (17) сырого газа, и/или подаваемый поток (5), и/или поток на промежуточной ступени между потоком (17) сырого газа и конечным подаваемым потоком (5) подвергаются предварительной обработке выше по потоку ступени (1) разделения подаваемого потока. Предпочтительная стадия предварительной обработки может представлять собой стадию очистки; особо предпочтительно стадию поглощения влаги или стадию десульфурирования. Другая предпочтительная стадия предварительной обработки может представлять собой стадию регулирования температуры газового потока. Некоторые варианты стадий предварительной обработки выше по потоку ступени (1) разделения подаваемого потока известны из уровня техники и специалист в данной области техники легко может добавить их в способ или устройство. Например, такие стадии описаны в KR 10-1327337 и KR 10-1327338. В двух корейских патентах также описаны дополнительные варианты способа трехступенчатого мембранного разделения, где энергия или тепло, образующиеся, например, на ступени сжатия, используются на таких стадиях предварительной обработки или стадиях дополнительной обработки потоков (8) и/или (11). Также возможны аналогичные модификации способа и устройства по настоящему изобретению. Таким образом, данные документы включены посредством ссылки во всей своей полноте.

На ступени (1) разделения подаваемого потока достигается предварительное разделение смеси газов подаваемого потока (5) на легко проникающие компоненты (газ-пермеат А), которые проходят, главным образом, в пермеат на первой ступени, и компоненты, проникающие менее быстро (газ-ретентат В), которые преимущественно задерживаются мембраной и обогащаются ретентатом.

Способ в соответствии с настоящим изобретением или устройство по настоящему изобретению примечательны тем, что они предпочтительно сконфигурированы таким образом, что концентрация по меньшей мере одного газа-пермеата на ступени (1) разделения подаваемого потока после рециркуляции второго потока (9) пермеата и третьего потока (10) ретентата увеличивается в подаваемом потоке (5), предпочтительно по меньшей мере на 2-процентных пункта, особо предпочтительно на 2-40-процентных пунктов, более предпочтительно на 2-30-процентных пунктов и наиболее предпочтительно на 3-25-процентных пунктов в каждом случае по сравнению с концентрацией в неочищенном газовом потоке (17). Данное увеличение может зависеть от состава неочищенного газового потока (17) и является особенно высоким в случае низких концентраций газа-пермеата (10-20 об.%). Предпочтительно увеличение концентрации одного из газов-пермеатов составляет от 2 до 40-процентных пунктов, более предпочтительно от 4 до 25-процентных пунктов, если содержание газа-пермеата в неочищенном газовом потоке (17) составляет от 25 до 75 об.%, соответственно от 9 до 25-процентных пунктов, если содержание газа-пермеата в неочищенном газовом потоке (17) составляет от 25 до 55 об.%. Это происходит из-за того, что авторы данного изобретения обнаружили, что выход газа-ретентата в общем процессе увеличивается, а следовательно потеря газа-ретентата снижается, если увеличивается концентрация газа-пермеата на ступени (1) разделения подаваемого потока.

Снижение на ступени разделения концентрации 50% компонента А или газа-пермеата А в подаваемом потоке (5), подлежащих очистке, составляет от 10 до 60%, предпочтительно от 15 до 55% и более предпочтительно от 10 до 50%. Следовательно, в особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения способ в соответствии с настоящим изобретением или устройство по настоящему изобретению сконфигурированы таким образом, что содержание газа-пермеата (газов-пермеатов) на ступени (1) разделения подаваемого потока в подаваемом потоке (5) выше или равно 40 об.%, предпочтительно более 45 об.% и особенно предпочтительно более 50 об.% исходя из объема подаваемого потока (5) после рециркуляции второго потока (9) пермеата и третьего потока (10) ретентата.

Как уже пояснялось, увеличение концентрации газов-пермеатов в подаваемом потоке (5) приводит к увеличению производительности ступени (1) разделения подаваемого потока, что, в свою очередь, приводит в результате к тому, что меньше газа-ретентата В проходит в первый поток (6) пермеата. Это, в свою очередь, приводит к увеличению производительности ступени (3) разделения пермеата и обеспечивает, чтобы и здесь меньше нежелательного газа-ретентата проходило в третий поток (10) пермеата. Это приводит к тому преимуществу, особенно в случае разделения метансодержащих неочищенных газов, что нежелательные выбросы метана, который является вредным для климата, были значительно снижены.

В общем, можно утверждать, что на ступени (1) разделения подаваемого потока предпочтительно от 20 до 100%, более предпочтительно от 40 до 70% компонента А или газа-пермеата А поступает из подаваемого потока (5) к пермеату.

Ретентат из ступени (1) разделения подаваемого потока, необязательно со снижением давления не обязательно с помощью присутствующего редуccionного клапана (12), или с увеличением давления, подается посредством первого потока (7) ретентата на ступень (2) разделения ретентата, на которой осуществляется тонкая очистка. На стороне ретентата на ступени разделения (2) ретентата, т.е. во втором потоке (8) ретентата, предпочтительно находится редуccionный клапан (13), посредством которого основное давление в системе (рабочее давление на ступенях разделения (1) и (2)=давлению ретентата на ступенях (1) и (2)) можно поддерживать и сохранять постоянным. Содержание менее легко проникающих компонентов или газа-ретентата В дополнительно увеличивается на ступени (2) разделения ретентата таким образом, что содержание компонента В или газа-ретентата В во втором потоке (8) ретентата

может составлять более 90%, предпочтительно более 95% и более предпочтительно более 97%. Таким образом, в особенно предпочтительном варианте способ в соответствии с настоящим изобретением или устройство по настоящему изобретению примечательны тем, что по меньшей мере 95%, предпочтительно по меньшей мере 97%, более предпочтительно по меньшей мере 99% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 99,5% компонента ретентата на ступени (1) разделения подаваемого потока, который был введен в устройство с неочищенным газовым потоком (17), получают во втором потоке (8) ретентата.

Как указано выше, возможно что второй поток (8) ретентата можно дополнительно обрабатывать, например дополнительно очищать, или модифицировать, или смешивать с другими газами, или сжижать. Такие технические решения хорошо известны из уровня техники и комбинации таких технических решений со способом и устройством по настоящему изобретению также являются частью данного изобретения.

Доля проникшего через мембрану потока на ступени (2) разделения ретентата предпочтительно составляет от 10 до 80 об.% и более предпочтительно от 30 до 70 об.% для смеси газов, состоящей из 50 об.% компонента А и 50 об.% компонента В в потоке (17) сырого газа.

Пермеат на ступени (1) разделения подаваемого потока, который был значительно обогащен компонентом А или газом-пермеатом А, подается посредством первого потока (6) пермеата на ступень (3) разделения пермеата. В случае необходимости возможно посредством редукционного клапана (14) в потоке (10) ретентата на ступени (3) разделения пермеата, т.е. третьем потоке (10) ретентата, предотвратить снижение давления пермеата на ступени (1) разделения подаваемого потока до давления окружающей среды (см. чертеж). Результат деления соотношения давлений на ступени (1) разделения пермеата на соотношение давлений на ступени (3) разделения подаваемого потока предпочтительно регулируется посредством редукционного клапана (14) в потоке (10) ретентата. Предпочтительные значения указанного соотношения давлений приведены выше.

Таким образом, движущую силу на ступени (3) разделения пермеата можно поддерживать. На ступени (3) разделения пермеата предпочтительно получают пермеат с содержанием компонента А или газа-ретентата А выше 95%, предпочтительно выше 97% и более предпочтительно выше 99%. Газ-пермеат, обогащенный третьим потоком (11) пермеата, можно извлекать в качестве продукта из устройства или процесса по настоящему изобретению. В качестве альтернативы его можно дополнительно обрабатывать, например дополнительно очищать, или модифицировать, или смешивать с другими газами, или сжижать. Такие технические решения хорошо известны из уровня техники и комбинации таких технических решений со способом и устройством по настоящему изобретению также являются частью данного изобретения. Например, в KR 10-1327337; KR 10-1327338 и JP 2009-242773 А раскрыты способы дополнительной обработки третьего потока (11) пермеата, которые можно объединять со способом по настоящему изобретению.

В особенно предпочтительном варианте осуществления устройство по настоящему изобретению сконфигурировано таким образом, что не более 5%, предпочтительно не более 3%, более предпочтительно не более 1% и наиболее предпочтительно не более 0,5% компонента В ретентата на ступени (1) разделения подаваемого потока, вводимого в устройство с неочищенным газовым потоком (17), содержится в третьем потоке (11) пермеата.

Доля проникшего через мембрану потока для ступени (3) разделения пермеата предпочтительно составляет от 60 до 97% и особенно предпочтительно от 70 до 95% для смеси 50:50 компонентов А и В в потоке (17) сырого газа.

Второй поток (9) пермеата и третий поток (10) ретентата рециркулируют, подают в подаваемый поток (5) и повторно обрабатывают. Как уже пояснялось выше, это может осуществляться различными способами и может зависеть, например, от того, используется ли компрессор (4) или даже многоступенчатый компрессор (4). В случае одноступенчатого компрессора (4) потоки (9) и (10) предпочтительно подаются на всасывающую сторону компрессора (4) (см. чертеж). Если используется многоступенчатый компрессор, то предпочтительно, чтобы потоки (9) и (10) вводились в компрессор между двумя ступенями сжатия. В предпочтительном варианте осуществления потоки (9) и (10) рециркулируют без полного сброса давления на ступень повышенного сжатия компрессора (4) и/или пермеат из второй ступени рециркулируют на ступень повышенного сжатия компрессора (4).

Как уже пояснялось, особенно предпочтительно, если используется многоступенчатый компрессор (4). Дело в том, что в данном случае возможно избежать полного сброса давления ретентата на ступени (3) разделения пермеата, поскольку ретентат на ступени (3) разделения пермеата можно подавать между двумя ступенями сжатия компрессора (4).

Поскольку ступень (2) разделения ретентата в случае сброса давления до давления подачи, как правило, будет осуществляться в диапазоне ограниченной селективности, то может быть целесообразным сбросить давление второго потока (9) пермеата лишь до более высокого уровня давления установки для многоступенчатого повышения давления, т.е. многоступенчатого компрессора (4), поскольку это позволяет снизить эксплуатационные расходы на компрессорную установку без очевидного ухудшения результата разделения. Таким образом, в особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения используется многоступенчатый компрессор (4), и газовые потоки (9) и (10) подаются в

данный компрессор в каждом случае между двумя ступенями сжатия.

Способ по настоящему изобретению и устройство по настоящему изобретению являются особенно примечательными тем, что они сконфигурированы таким образом, что объем газа, рециркулируемого во второй поток (9) пермеата и в третий поток (10) ретентата, в целом, составляет от 60 до 200 об.% от объема неочищенного газового потока (17). Предпочтительные диапазоны приведены выше. Контроль объема газовых потоков, подлежащих рециркуляции, можно обеспечивать, например, посредством выбора соответствующих мембранных модулей на ступенях мембранного разделения (1)-(3), или за счет давлений в системе, или за счет потоков.

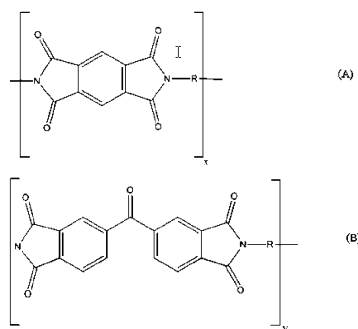
Первый поток (6) пермеата предпочтительно пропускают таким образом, что давление подачи на ступени (3) разделения пермеата, предпочтительно посредством редукционного клапана (14) на стороне ретентата на ступени (3) разделения пермеата, составляет от 1 до 30 бар, предпочтительно от 2 до 20 бар и более предпочтительно от 2 до 15 бар.

Как уже отмечалось выше, устройство по настоящему изобретению может содержать один или более редукционных клапанов (12), (13) или (14). В предпочтительном варианте осуществления предпочтительно посредством редукционного клапана (14) обеспечивается, что перепад давления на ступени (1) разделения подаваемого потока ограничивается до 1-30 бар, предпочтительно до 2-20 бар, более предпочтительно до 2-10 бар.

Одновременно или в качестве альтернативы предпочтительно посредством редукционного клапана (13) обеспечивается то, что перепад давления на ступени (1) разделения подаваемого потока и ступени (2) разделения ретентата ограничивается до 1-100 бар, предпочтительно до 5-80 бар и более предпочтительно до 10-70 бар.

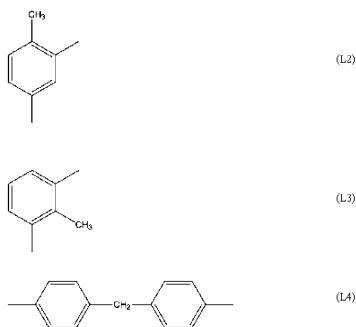
Устройство по настоящему изобретению или способ в соответствии с настоящим изобретением в принципе могут быть реализованы с использованием всех мембран, которые подходят для разделения двухкомпонентных смесей газов или многокомпонентных смесей газов. Используемые мембранные материалы предпочтительно без ограничения представляют собой полимеры. Подходящие для активного разделяющего слоя полимеры представляют собой более предпочтительно полиимиды, полиэфиримиды, полиарамида, полибензоксазолы, полибензотиазолы, полибензимидазолы, полиамиды, полисульфоны, ацетаты и производные целлюлозы, полифениленоксиды, полисилоксаны, полимеры со внутренней микропористостью, мембраны со смешанной матрицей, мембраны с облегченным транспортом, полиэтиленоксиды, полипропиленоксиды, углеродные мембраны или цеолиты или их смеси.

Особенно предпочтительные мембраны включают в качестве материалов для активного разделяющего слоя или в качестве материала для всей мембраны полиимид, состоящий из мономерных звеньев А и В, где



при этом $0 \leq x \leq 0,5$ и $1 \geq y \geq 0,5$, и где R соответствует одному или более идентичным или различным радикалам, выбранным из группы, состоящей из радикалов L1, L2, L3 и L4





Особенно предпочтительно для полимера, предназначенного для использования, где $x=0$, $Y=1$ и R состоит из 64 мол.% L2, 16 мол.% L3 и 20 мол.% L4. Данный полимер доступен от Evonik Fibres GmbH под наименованием P84 или P84 тип 70 (номера согласно CAS 9046-51-9). Другой особенно предпочтительный полимер представляет собой полимер, характеризующийся составом $x=0,4$, $y=0,6$ и R, состоящим из 80 мол.% L2 и 20 мол.% L3. Данный полимер доступен от Evonik Fibres GmbH под наименованием P84HT или P84 HT 325 (номера согласно CAS 134119-41-8). Подобным образом предпочтительно использовать смеси указанных полиимидов.

Мембраны, изготовленные из предпочтительных полиимидов, доступны от Evonik Fibres GmbH под наименованием Serupan. Способ получения этих предпочтительных мембран раскрыт в WO 2011/009919 A1. Мембраны, раскрытые в данном Offenlegungsschrift, всегда с предпочтением можно использовать в способе по настоящему изобретению. Во избежание повторения содержания данной заявки на патент, таким образом, включено посредством ссылки во всей своей полноте. Установлено, что эти мембраны дают очень хорошие результаты разделения.

Мембраны предпочтительно используются в форме мембран из полых волокон и/или плоских мембран. Мембраны собираются в модули, которые затем используются в операции разделения. Используемые модули могут представлять собой все модули для разделения газов, известные из предыдущего уровня техники, например без ограничения поволоконные модули для разделения газов, спирально-навитые модули для разделения газов, модули для разделения газов с буферным газом или многотрубчатые модули для разделения газов.

Предпочтительно газоразделительные мембранные модули характеризуются селективностью в отношении чистого газа для CO₂/CH₄, составляющей по меньшей мере 10, предпочтительно по меньшей мере 15, более предпочтительно по меньшей мере 20, особенно предпочтительно 20-100, еще более предпочтительно по меньшей мере 20-80 и наиболее предпочтительно 40-70. По сравнению со способом из предыдущего уровня техники в соответствии с WO 2012/000727, который осуществляют при условиях, оптимизированных по энергетическим характеристикам, способ и устройство по настоящему изобретению предусматриваются для использования при минимизированных аспектах капитальных и эксплуатационных расходов. Таким образом, в настоящем изобретении предпочтительно использовать мембраны с более низкими значениями селективности по сравнению с WO 2012/000727. В примерах 1.1 и 1.2 ниже показано, что данная концепция является применимой. Тем не менее, как показано в других примерах, в способе и устройстве по настоящему изобретению также возможно использовать мембраны с более высокими значениями селективности.

Способ в соответствии с настоящим изобретением/устройство по настоящему изобретению характеризуются особыми преимуществами для многих областей применения в том, что не требуется какая-либо дополнительная очистка потоков (11) или (8) пермеата и/или ретентата. Например, в случае очистки биогаза или природного газа (=извлечение диоксида углерода из метана) больше нет какой-либо необходимости в адсорбции с перепадом давления или аминовой очистке для тонкой очистки ретентата, и, таким образом, его можно подавать в распределительную сеть природного газа. Тем не менее, как указано выше, дополнительная очистка или стадии дополнительной обработки могут следовать после способа или устройства по настоящему изобретению. Как указано выше, тот факт, что дополнительная обработка потоков (8) и (11) не требуется, не исключает такие стадии из объема настоящего изобретения.

Способ/устройство по настоящему изобретению можно использовать для получения в одно и то же время чистого потока (8) ретентата и чистого потока (11) пермеата при очистке биогаза и природного газа. Следовательно, CO₂ можно выпускать в атмосферу без значительных потерь метана и без значительного ущерба для окружающей среды, без какой-либо необходимости в дополнительной обработке газа с помощью каталитического или термического дожигания или утилизации в теплоэлектроцентрали. Соответственно не требуются капитальные расходы на дополнительное заводское оборудование, что приводит к экономически более выгодному способу очистки биогаза и природного газа.

Дополнительным преимуществом считается то, что в способе в соответствии с настоящим изобретением/устройстве по настоящему изобретению необходимы значительно более низкий уровень сложности устройства и затраты энергии, чем в способах, известных из уровня техники.

В частности, за счет комбинации признаков по настоящему изобретению контроля объема рециркулируемых потоков (9) и (10) повышенной мембранной емкости на ступени (2) разделения ретентата по сравнению с таковой на ступени (1) разделения подаваемого потока и предпочтительно также с таковой на ступени (3) разделения пермеата, а также результата деления потерь давления на ступени (3) разделения пермеата и потерь давления на ступени (1) разделения подаваемого потока, могут обеспечиваться устройство или способ, намного превосходящие в отношении капитальных, и в частности, эксплуатационных расходов по сравнению со способами из предыдущего уровня техники.

В частности, устройство по настоящему изобретению или способ в соответствии с настоящим изобретением можно использовать для разделения биогаза, или природного газа, или воздуха, или других смесей газов, содержащих диоксид углерода и метан, водород и метан, монооксид углерода и метан, гелий и метан, гелий и азот, водород и монооксид углерода, перманентный газ, характеризующийся точкой кипения, составляющей менее 110°K при 1 атм., и газ, не являющийся перманентным, характеризующийся точкой кипения, составляющей 110°K или больше при 1 атм., диоксид углерода и углеводород или азот и углеводород.

Способы измерения.

Селективность мембран.

Значения пропускающей способности в отношении газов представлены в барьерах (10^{-10} см³·см²·см·с⁻¹·см рт. ст.⁻¹). Значения проницаемости мембран из полых волокон для газов приведены в GPU (единица проникновения газа, 10^{-6} см³·см²·с⁻¹·см рт. ст.⁻¹).

Плоские мембраны.

Для определения селективности плоских мембран значения пропускающей способности в отношении чистых газов измеряют с помощью способа повышения давления. Плоская листовая пленка толщиной 10-70 мкм находится под давлением чистого газа, поданного с одной ее стороны. На другой стороне, стороне пермеата, на момент начала испытания обеспечивают вакуум (приблизительно 10^{-2} мбар). Затем регистрируют повышение давления на стороне пермеата в течение определенного периода времени.

Пропускающую способность полимера можно вычислить с помощью следующей формулы:

$$P = \frac{V_{dead} \cdot MW_{gas} \cdot l}{\rho \cdot R \cdot T \cdot A \cdot \Delta p} \cdot \frac{dp}{dt} \cdot 10^{10}$$

где

P - пропускающая способность в барьерах (10^{-10} см³·см²·см·с⁻¹·см рт. ст.⁻¹);

V_{dead} - объем стороны пермеата в см³;

MW_{gas} - молярная масса газа в г·моль⁻¹;

l - толщина пленки в см;

ρ - плотность газа в г·м⁻³;

R - газовая постоянная в см³·см рт. ст.·К⁻¹·моль⁻¹;

T - температура в градусах Кельвина (комнатная температура, ~23°C);

A - площадь пленки в см² (~12 см²);

Δp - разность давлений между стороной подачи и пермеата в см рт. ст.;

dp/dt - повышение давления за период времени на стороне пермеата в см рт. ст. ·с⁻¹.

Селективность плоской мембраны в соответствии с настоящим изобретением в отношении различных пар газов представляет собой селективность в отношении чистых газов. Она вычисляется из отношения значений пропускающей способности в отношении чистых газов следующим образом:

$$S = \frac{P_1}{P_2}$$

где

S - селективность в отношении чистого газа;

P_1 - пропускающая способность в отношении газа 1;

P_2 - пропускающая способность в отношении газа 2.

Мембраны из полых волокон.

Проницаемость полых волокон измеряют с помощью метода повышения объема. Для этого измеряют интенсивность потока (при стандартной температуре и стандартном давлении) на стороне пермеата при постоянном давлении.

Для полых волокон необходимо измерять проницаемость P/l, поскольку толщина разделяемого слоя неизвестна. Проницаемость вычисляют с помощью следующей формулы:

$$P/l = \frac{Q(STP)}{R \cdot T \cdot A \cdot \Delta p} \cdot 10^6$$

где

P/l - проницаемость в GPU (единицы проникновения газа; 10^{-6} см³·см²·с⁻¹·см рт. ст.⁻¹);

Q - интенсивность газового потока на стороне пермеата в $\text{см}^3 \text{ (STP)/с}$;

R - газовая постоянная в $\text{см}^3 \cdot \text{см рт. ст. К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$;

T - температура в градусах Кельвина (комнатная температура, $\sim 23^\circ\text{C}$);

A - поверхность мембраны, т.е. определенная выше внешняя площадь полого волокна в см^2 (от 60 до 80 см^2);

Δp - разность давлений между стороной подачи и стороной пермеата в см рт. ст.

Селективность мембраны из полых волокон в соответствии с настоящим изобретением в отношении различных пар газов представляет собой селективность в отношении чистых газов. Она вычисляется из значений проницаемости в отношении чистых газов следующим образом:

$$S = \frac{P_1}{P_2},$$

где

S - селективность в отношении чистого газа;

P_1 - проницаемость в отношении газа 1;

P_2 - проницаемость в отношении газа 2;

Следующие примеры предназначены для иллюстрирования и подробного описания настоящего изобретения, но не ограничивают его каким-либо образом.

Мембранная емкость.

Способ вычисления, а также эталонный газ и стандартные условия описаны ниже.

Мембраны из полых волокон.

Мембранная емкость для мембраны из полых волокон (HFM) рассчитывается следующим образом:

$$\text{Емкость}_{(\text{HFM})} = \text{Проницаемость}_{(\text{HFM})} * \text{Поверхность}_{(\text{HFM})},$$

где проницаемость_(HFM) испытывают при следующих стандартных условиях:

эталонный газ: азот, марка 4.8;

температура: вместо комнатной температуры, применяемой выше для измерения проницаемости с целью вычисления значений селективности, для вычисления емкости проницаемость определяют при средней рабочей температуре мембраны, которая обычно соответствует рабочей температуре на ступени разделения;

давление ретентата: 11 бар;

давление пермеата: 1,1 бар;

и поверхность_(HFM) коррелирует с внешней площадью поверхности мембраны, определенной в данном раскрытии в разделе определений.

Плоские мембраны.

Мембранная емкость для плоских мембран (FM) рассчитывается следующим образом:

$$\text{Емкость}_{(\text{FM})} = \text{Проницаемость}_{(\text{FM})} * \text{Поверхность}_{(\text{FM})},$$

где пропускающую способность_(FM) испытывают при следующих стандартных условиях:

эталонный газ: азот, марка 4.8;

температура: вместо комнатной температуры, применяемой выше для измерения пропускающей способности с целью вычисления значений селективности, для вычисления емкости пропускающую способность определяют при средней рабочей температуре мембраны, которая обычно соответствует рабочей температуре на ступени разделения;

давление ретентата: 11 бар;

давление пермеата: 1,1 бар.

Проницаемость затем вычисляют посредством деления пропускающей способности на толщину FM. Поверхность_(FM) коррелирует с внешней поверхностью мембраны, определенной в данном раскрытии в разделе определений.

Примеры, приведенные ниже, предназначены для более подробного иллюстрирования данного изобретения с целью более полного понимания. Они не должны быть истолкованы в какой-либо мере как ограничивающие объем настоящего изобретения.

Примеры

Во всех примерах и справочных примерах мембранная емкость относится к азоту (марка 4.8) и была измерена при вышеописанных стандартных условиях.

Общее описание моделирования.

Моделирование основано на следующих предположениях:

стационарный режим;

идеальный газ;

идеальный противоток в мембранном модуле;

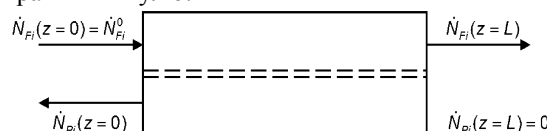
отсутствие влияния вязкости (отсутствие потерь давления в потоке ретентата или пермеата);

отсутствие продувочного газа;

постоянная температура на протяжении каждой ступени разделения, если не указано иное, то все ступени разделения в примерах осуществляли при идентичных температурах.

Моделирование выполняли следующим образом.

Для получения уравнений, необходимых для моделирования, использовали следующую схему двух проточных каналов, разделенных мембраной (двойная пунктирная линия). N_{Fi} представлял собой молярный расход компонента i на стороне высокого давления мембраны. N_{Pi} представлял собой молярный расход компонента i на стороне низкого давления мембраны. При рассмотрении данной схемы подача на входе в мембрану представляла собой сумму всех молярных расходов компонентов $N_{Fi} (z=0)$ на входе в мембрану. Следовательно поток ретентата на выходе из мембраны представлял собой сумму всех молярных расходов компонентов $N_{Fi} (z=L)$. Поток пермеата на выходе из мембраны представлял собой сумму всех молярных расходов компонентов $N_{Pi} (z=0)$. Поскольку продувочного потока на входе в мембрану не было, то на противоположной стороне выпускного отверстия пермеата данные молярные расходы компонентов $N_{Pi} (z=L)$ признаны равными нулю:



Локальный молярный расход компонента i через мембрану равен молярной проницаемости P_i для него, умноженной на площадь мембраны Udz , умноженной на его локальную движущую силу, локальную разность значений парциального давления между сторонами подачи и пермеата. При этом p_F и p_P представляли собой давление подачи и пермеата. Локальную молярную концентрацию компонента i на стороне подачи или пермеата можно получить делением локального молярного расхода или подачи ретентата компонента i на сумму всех локальных молярных расходов компонентов. Из этого можно получить следующую систему уравнений:

$$\frac{dN_{Fi}}{dz} = -\dot{P}_i \cdot U \left(\frac{N_{Fi}}{\sum_j N_{Fj}} \cdot p_F - \frac{N_{Pi}}{\sum_j N_{Pj}} \cdot p_P \right)$$

$$\frac{dN_{Pi}}{dz} = \dot{P}_i \cdot U \left(\frac{N_{Fi}}{\sum_j N_{Fj}} \cdot p_F - \frac{N_{Pi}}{\sum_j N_{Pj}} \cdot p_P \right)$$

Включая вышеописанные граничные условия, уравнения решали с помощью программного обеспечения Aspen Custom Modeler (ACM), однако можно также использовать другие виды программного обеспечения, такие как MATLAB, MathCad.

Справочный пример 1.

Повторяли сравнительный пример согласно WO 2012/000727 A1. Характеристиками данного примера являлись:

- рециркулируемый объем газа, в целом, составляющий 86,7%;
- идентичные значения мембранной емкости на всех трех ступенях разделения;
- результат деления соотношения давлений на ступени (3) разделения пермеата на соотношение давлений на ступени (1) разделения подаваемого потока, составляющий 1,0;
- селективность мембраны в отношении $\text{CO}_2/\text{CH}_4=20$ на всех ступенях разделения.

Таким образом, справочный пример отличался от настоящего изобретения тем, что значения мембранной емкости являлись идентичными на всех трех ступенях.

Пример 1.1.

Справочный пример 1 выбирали соответственно данному изобретению, т.е. "степень переработки", "мембранная емкость" в отношении ступени (2) разделения ретентата и "результат деления значений отношения давлений на ступени (3) разделения к значениям отношения давлений ступени разделения (1)" были выше. Однако степень переработки и значения степени чистоты потоков продуктов (8) и (11) выбирали идентично, соответственно приблизительно идентично таковым.

Более подробно:

неочищенную смесь газов 50 об.% метана и 50 об.% диоксида углерода, которая соответствовала приблизительно смеси биогаза, вводили в смесительную камеру (не показана на чертеже), подавали посредством потока (17) в компрессор (4) и сжимали. После первого цикла поток (17) объединяли с рециркулируемыми газовыми потоками (9) и (10), подавали в компрессор (4) и сжимали. После того как достигали стационарного режима, сжатый газовый поток (5), характеризующийся температурой 20°C, применяли на ступени (1) разделения подаваемого потока при значении расхода газа, составляющем 3,53 м³/ч. Степень переработки посредством потоков (9) и (10), в целом, составляла 98 об.% неочищенного газового потока (17). Рабочее давление системы составляло 18,2 бар.

Мембранная емкость на ступени (2) разделения ретентата была в 2,29 раза выше, чем таковая на ступени (1) разделения подаваемого потока, и в 2,19 раза выше, чем таковая на ступени (3) разделения пермеата. Результат деления соотношения давлений на ступени (3) разделения пермеата на соотношение давлений на ступени (1) разделения подаваемого потока составлял 2,2.

Эти параметры привели к ретентату (8) на ступени (2) разделения ретентата, характеризующемуся

содержанием 98,5 об.% метана и 1,5 об.% диоксида углерода, по аналогии со справочным примером 1. Направляли 0,892 м³/ч данной смеси на ступень (2) разделения ретентата посредством потока (8). Пермеат (9) на ступени (2) разделения ретентата характеризовался объемной скоростью потока, составляющей 1,631 м³/ч, с содержанием метана 19,7 об.% и содержанием диоксида углерода 80,3 об.%, и его рециркулировали посредством второго потока пермеата (9) в смесительную камеру и сжимали снова с помощью компрессора (4).

Ретентат (7) на ступени (1) разделения подаваемого потока характеризовался объемной скоростью потока, составляющей 2,52 м³/ч, с содержанием диоксида углерода 52,4 об.% и содержанием метана 47,6 об.%, и его подавали посредством первого потока (7) ретентата на ступень (2) разделения ретентата. Пермеат (6) на ступени (1) разделения подаваемого потока характеризовался объемной скоростью потока, составляющей 1,00 м³/ч, с содержанием диоксида углерода 93,1 об.% и содержанием метана 6,9 об.%, и его подавали посредством первого потока (6) пермеата на ступень (3) разделения пермеата.

Перепад давления на ступени (1) разделения подаваемого потока не доходил до давления окружающей среды, однако его ограничивали до 6,4 бар посредством редукционного клапана (14) на стороне ретентата на ступени (3) разделения пермеата. Таким образом, получали третий поток (11) пермеата, характеризующийся объемной скоростью потока, составляющей 0,888 м³/ч, с составом 98,7 об.% диоксида углерода и всего 1,3 об.% метана. Состав потока (11) пермеата был приблизительно идентичным справочному примеру 1, где содержание диоксида углерода составляло 99 об.%. Третий поток ретентата (10) на ступени (3) разделения пермеата характеризовался объемной скоростью потока, составляющей 0,113 м³/ч, с составом 51,3 об.% метана и 48,7 об.% диоксида углерода, и его рециркулировали.

Как указано выше, пример 1.1 отличался от справочного примера 1 тем, что "степень переработки", "отношение мембранной емкости на ступени (2) к мембранной емкости на ступени (1), соответственно мембранной емкости на ступени (2) к мембранной емкости на ступени (3)" и "результат деления соотношения давлений" были выше. Эффект заключался в том, что общая мембранная емкость, в целом, для всех трех ступеней разделения, из примера 1.1 была на 14,9% ниже, чем в справочном примере 1. Иными словами, в схеме устройства, соответственно способа по настоящему изобретению, капитальные затраты могли быть снижены, так как могла быть снижена необходимая общая мембранная емкость.

Пример 1.2.

Справочный пример 1 повторяли снова, однако в примере 1.2 выше были только параметры "соотношение мембранной емкости на ступени (2) и мембранной емкости на ступени (1), соответственно мембранной емкости на ступени (2) и мембранной емкости на ступени (3)" и "результат деления соотношения давлений". В противоположность этому в примере 1.1 "степень переработки" выбирали идентично справочному примеру 1 с целью показать, что происходит, если модифицировали только два параметра по настоящему изобретению.

Параметры процесса примера 1.2 кратко изложены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Номер потока	17	5	6	7	8	9	10	11
Давл. [бар]	1,01	18,2	6,1	18,2	18,2	1,01	6,1	1,01
Поток [м ³ /ч]	1,78	3,32	1,04	2,28	0,89	1,39	0,15	0,89
T [°C]		20						
CH ₄ [об. %]	50	38,2	7,9	52,1	98,5	22,2	46,6	1,4
CO ₂ [об. %]	50	61,8	92,2	47,9	1,5	77,8	53,4	98,7

Таблица 2

Общий объем газа, рециркулируемого в потоки (9) и (10), по сравнению с объемом неочищенного газового потока (17)	86,7%
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (1)	1,97
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (3)	1,92
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (1)	3,0
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (3)	6,0
Результат деления соотношения давлений на ступени (3) на соотношение давлений на ступени (1)	2,0
Степень чистоты CH_4 в потоке (8)	98,5
Степень чистоты CO_2 в потоке (11)	98,7

В примере 1.2 достигалась экономия относительно общей мембранной емкости, составляющая 14,5%, в целом, для всех трех ступеней разделения по сравнению со справочным примером 1.

Это демонстрирует, что увеличение мембранной емкости на ступени разделения (2) оказывало существенное влияние на снижение общей необходимой мембранной емкости. По сравнению с примером 1.1 в примере 1.2 показано, что дополнительное снижение общей необходимой мембранной емкости могло достигаться, в случае если повышалась также степень переработки.

Сравнительный пример 1.

В сравнительном примере 1 справочный пример 1 модифицировали способом, отличным от настоящего изобретения. В частности, "степень переработки" снижали до 49 об.% неочищенного газового потока (17). В дополнение мембранная емкость на ступени (2) разделения ретентата была снижена, т.е. была ниже, чем таковая на ступени (1) разделения подаваемого потока и на ступени (3) разделения пермеата. "Результат деления значений соотношения давлений" не изменялся, т.е. был идентичным справочному примеру 1.

Параметры процесса из сравнительного примера 1 кратко изложены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Номер потока	17	5	6	7	8	9	10	11
Давл. [бар]	1,01	18,2	4,2	18,2	18,2	1,01	4,2	1,01
Поток [$\text{м}^3/\text{ч}$]	1,78	2,65	1,33	1,31	0,88	0,43	0,44	0,90
T [$^{\circ}\text{C}$]		20						
CH_4 [об. %]	50	48,6	16,0	81,7	98,5	47,4	43,9	2,5
CO_2 [об. %]	50	51,4	84,0	18,3	1,5	52,6	56,1	97,5

Таблица 4

Общий объем газа, рециркулируемого в потоки (9) и (10), по сравнению с объемом неочищенного газового потока (17)	49%
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (1)	1,54
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (3)	1,66
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (1)	4,3
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (3)	4,2
Результат деления соотношения давлений на ступени (3) на соотношение давлений на ступени (1)	1,0
Степень чистоты CH_4 в потоке (8)	98,5%
Степень чистоты CO_2 в потоке (11)	97,5%

Как указано выше, сравнительный пример 1 представляет собой модификацию справочного примера 1, противоположно направленную по сравнению с настоящим изобретением. Было установлено, что мембранная емкость, в целом, для трех ступеней разделения, необходимая в сравнительном примере 1, была снижена на 7,5% по сравнению со справочным примером 1. В дополнение к примерам 1.1 и 1.2 показано, что схема по настоящему изобретению приводит к значительному снижению мембранной емкости, в сравнительном примере 1 показано, что модификация из предыдущего уровня техники способом, отличным от настоящего изобретения, даже увеличивает необходимую мембранную емкость, т.е. вместо экономии вызывает увеличение эксплуатационных расходов.

Справочный пример 2.

Пример 1 согласно WO 2012/000727 A1 повторяли. Характеристиками данного примера являлись: рециркулируемый объем газа, в целом, составляющий 31,2%; идентичные значения мембранной емкости на всех трех ступенях разделения; результат деления соотношения давлений на ступени (3) разделения пермеата на соотношение давлений на ступени (1) разделения подаваемого потока, составляющий 1,34; селективность мембраны в отношении $\text{CO}_2/\text{CH}_4=45$ на всех ступенях разделения.

Пример 2.

Справочный пример 2 модифицировали таким образом, что "степень переработки" повышалась до 71% и "мембранная емкость на ступени (2)", а также "результат деления значений соотношения давлений" также повышались. Рабочая температура на всех ступенях разделения составляла 20°C. Подробное изложение параметров процесса приведено в табл. 5 и 6.

Таблица 5

Номер потока	17	5	6	7	8	9	10	11
Давл. [бар]	1,01	18,4	5,95	18,4	18,4	1,01	5,95	1,01
Поток [$\text{м}^3/\text{ч}$]	1	1,707	0,536	1,171	0,506	0,665	0,042	0,494
T [°C]		20						
CH_4 [об. %]	50	35,2	3,3	49,8	98,5	12,7	38,3	0,3
CO_2 [об. %]	50	64,8	96,7	50,2	1,5	87,3	61,7	99,7

Таблица 6

Общий объем газа, рециркулируемого в потоки (9) и (10), по сравнению с объемом неочищенного газового потока (17)	71%
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (1)	2,38
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (3)	2,23
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (1)	3,1
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (3)	5,9
Результат деления соотношения давлений на ступени (3) на соотношение давлений на ступени (1)	1,9
Степень чистоты CH_4 в потоке (8)	98,5%
Степень чистоты CO_2 в потоке (11)	99,7%

За счет модификаций по настоящему изобретению общая мембранная емкость, необходимая в примере 2, могла быть снижена на 15% по сравнению со справочным примером 2.

Примеры 1.1 и 1.2 с селективностью мембраны в отношении CO_2/CH_4 , составляющей 20, и пример 2 с селективностью в отношении CO_2/CH_4 , составляющей 45, подтверждают, что схема устройства и способ по настоящему изобретению приводит к оптимизации в отношении требуемой полной мембранной емкости для мембран с низкой, а также с более высокой селективностью. В примере 5 ниже будет продемонстрировано, что в способе по настоящему изобретению в отношении CO_2/CH_4 можно использовать даже мембраны с селективностью 70. Во всех случаях достигалось снижение капитальных и эксплуатационных расходов по сравнению с трехстадийным способом разделения, отличным от данного изобретения.

Справочный пример 3.

Пример 3 согласно WO 2012/000727 A1 повторяли. Характеристиками данного примера являлись: рециркулируемый объем газа, в целом, составляющий 41,7%; идентичные значения мембранной емкости на всех трех ступенях разделения; результат деления соотношения давлений на ступени (3) разделения пермеата на соотношение давлений на ступени (1) разделения подаваемого потока, составляющий 1,33; селективность мембраны в отношении $\text{CO}_2/\text{CH}_4=45$ на всех ступенях разделения; в потоке пермеата (9) использовали вакуумный насос.

Пример 3.

Справочный пример 3 модифицировали таким образом, что "степень переработки" повышалась до 77% и "мембранная емкость на ступени (2)", а также "результат деления значений соотношения давлений" также повышались.

Рабочая температура на всех ступенях разделения составляла 20°C. Подробное изложение параметров процесса приведено в табл. 7 и 8.

Таблица 7

Номер потока	17	5	6	7	8	9	10	11
Давл. [бар]	1,01	14,5	5,15	14,5	14,5	0,2	5,15	1,01
Поток [$\text{м}^3/\text{ч}$]	1	1,772	0,531	1,241	0,506	0,735	0,037	0,494
T [°C]		20						
CH_4 [об. %]	50	32,5	3,0	45,1	98,5	8,4	38,9	0,3
CO_2 [об. %]	50	67,5	97,0	54,9	1,5	91,7	61,1	99,7

Таблица 8

Общий объем газа, рециркулируемого в потоки (9) и (10), по сравнению с объемом неочищенного газового потока (17)	77%
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (1)	1,84
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (3)	1,79
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (1)	2,8
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (3)	5,1
Результат деления соотношения давлений на ступени (3) на соотношение давлений на ступени (1)	1,8
Степень чистоты CH_4 в потоке (8)	98,5%
Степень чистоты CO_2 в потоке (11)	99,7%

В результате модификаций по настоящему изобретению достигали экономии относительно общей мембранной емкости, составляющей 8% по сравнению с сравнительным примером 3. Таким образом, способ по настоящему изобретению также является применимым с использованием вакуумного насоса в потоке пермеата.

Пример 4 и сравнительный пример 4.

Пример 4 и сравнительный пример 4 предназначены для демонстрации того, что способ и устройство по настоящему изобретению являются применимыми также с использованием смеси газов с высоким содержанием CH_4 и низким содержанием CO_2 . Рабочая температура на всех ступенях разделения составляла 25°C . В обоих примерах применяли устройство в соответствии с чертежом. Параметры имитационных моделей приведены в табл. 9.

Таблица 9

Признак	Пример 4	Сравн. прим. 4
Состав неочищенного газа [от CH_4 до CO_2 , каждый в об. %]	от 75 до 25	от 75 до 25
Селективность мембраны CO_2/CH_4	20 на всех ступенях	20 на всех ступенях
Рабочее давление [бар]	17	17
Устройство, создающее давление	Компрессор	Компрессор
Скорость потока в отношении потока (5) при стационарном режиме [$\text{м}^3/\text{ч}$.]	1,695	1,495
Степень переработки в целом для потоков (9) и (10)	70	49
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (1)	2,58	1,0
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (3)	2,38	1,0

Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (1)	3,9	5,0
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (3)	4,3	3,4
Результат деления соотношения давлений на ступени (3) на соотношение давлений на ступени (1)	1,1	0,7
Состав потока (8) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 97 до 3	от 97 до 3
Скорость потока в отношении потока (8) [м ³ /ч]	0,767	0,764
Состав потока (9) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 28,4 до 71,6	от 42,4 до 57,6
Скорость потока поток (9) [м ³ /ч]	0,611	0,297
Состав потока (7) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 66,6 до 33,4	от 81,75 до 18,25
Скорость потока поток (7) [м ³ /ч]	1,378	1,061
Состав потока (6) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 14,6 до 85,4	от 22,4 до 77,6
Скорость потока поток (6) [м ³ /ч]	0,317	0,434
Состав потока (10) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 48,4 до 51,6	от 44,7 до 55,3
Скорость потока в отношении потока (10) [м ³ /ч]	0,084	0,198
Состав потока (11) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 2,5 до 97,5	от 3,7 до 96,3
Скорость потока в отношении потока (11) [м ³ /ч]	0,233	0,236

Необходимая общая мембранная емкость в примере 4 была на 12,4% ниже, чем в справочном примере 4. Соответственно способ и устройство по настоящему изобретению имеют практическую значимость также для смеси газов с высоким содержанием метана.

Пример 5 и сравнительный пример 5.

Пример 5 и сравнительный пример 5 предназначены для демонстрации того, что способ и устройство по настоящему изобретению также являются применимыми с использованием мембран с высокой селективностью. Рабочая температура на всех ступенях разделения составляла 25°C. В обоих примерах применяли устройство в соответствии с чертежом. Параметры имитационных моделей приведены в табл. 10.

Таблица 10

Признак	Пример 5	Сравн. прим. 5
Состав неочищенного газа [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 45 до 55	от 45 до 55
Селективность мембраны CO ₂ /CH ₄	70 на всех ступенях	70 на всех ступенях
Рабочее давление [бар]	17	17
Устройство, создающее давление	Компрессор	Компрессор
Скорость потока в отношении потока (5) при стационарном режиме [м ³ /ч]	1,625	1,311
Степень переработки в целом для потоков (9) и (10)	62	31
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (1)	1,9	1,0
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (3)	1,9	1,0
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (1)	2,9	3,6
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (3)	5,8	4,6

Результат деления соотношения давлений на ступени (3) на соотношение давлений на ступени (1)	2	1,3
Состав потока (8) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 97 до 3	от 97 до 3
Скорость потока в отношении потока (8) [м ³ /ч]	0,463	0,463
Состав потока (9) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 92,8 до 7,2	от 13,7 до 86,3
Скорость потока поток (9) [м ³ /ч]	0,597	0,256
Состав потока (7) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 46,4 до 53,6	от 67,35 до 32,65
Скорость потока поток (7) [м ³ /ч]	1,060	0,718
Состав потока (6) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 1,9 до 98,1	от 3,6 до 96,4
Скорость потока поток (6) [м ³ /ч]	0,565	0,593
Состав потока (10) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 36,2 до 63,8	от 36 до 64
Скорость потока в отношении потока (10) [м ³ /ч]	0,028	0,056
Состав потока (11) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 0,13 до 99,87	от 0,21 до 99,79
Скорость потока в отношении потока (11) [м ³ /ч]	0,537	0,537

Общая мембранная емкость в примере 5 была на 8,4% ниже, чем в справочном примере 5. Это демонстрирует то, что способ и устройство по настоящему изобретению имеют практическую значимость в случае использования мембран с высокой селективностью.

Пример 6 и сравнительный пример 6.

Пример 6 и сравнительный пример 6 предназначены для демонстрации того, что способ и устройство по настоящему изобретению также являются применимыми при низком рабочем давлении. Рабочая температура на всех ступенях разделения составляла 25°C. В обоих примерах применяли устройство в соответствии с чертежом. Параметры имитационных моделей приведены в табл. 11.

Таблица 11

Признак	Пример 6	Сравн. прим. 6
Состав неочищенного газа [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 45 до 55	от 45 до 55
Селективность мембраны CO ₂ /CH ₄	45 на всех ступенях	45 на всех ступенях
Рабочее давление [бар]	7	7
Устройство, создающее давление	Компрессор	Компрессор
Скорость потока в отношении потока (5) при стационарном режиме [м ³ /ч]	1,851	1,353
Степень переработки в целом для потоков (9) и (10)	85	35
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (1)	3	0,73
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (3)	2,6	1,0
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (1)	2,6	2,6
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (3)	2,7	2,7
Результат деления соотношения давлений на ступени (3) на соотношение давлений на ступени (1)	1,04	1,04
Состав потока (8) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 97 до 3	от 97 до 3
Скорость потока в отношении потока (8) [м ³ /ч]	0,462	0,450

Состав потока (9) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 13,6 до 86,4	от 32,1 до 67,9
Скорость потока поток (9) [м ³ /ч]	0,808	0,265
Состав потока (7) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 44 до 56	от 73 до 27
Скорость потока поток (7) [м ³ /ч]	1,270	0,715
Состав потока (6) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 3 до 97	от 11,9 до 88,1
Скорость потока поток (6) [м ³ /ч]	0,581	0,638
Состав потока (10) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 36,4 до 63,6	от 70,9 до 29,1
Скорость потока в отношении потока (10) [м ³ /ч]	0,043	0,088
Состав потока (11) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 0,37 до 99,63	от 2,4 до 97,6
Скорость потока в отношении потока (11) [м ³ /ч]	0,538	0,550

Общая мембранная емкость в примере 6 была на 27,9% ниже, чем в справочном примере 6. Это демонстрирует то, что способ и устройство по настоящему изобретению имеют практическую значимость также в том случае, если применяются низкие значения рабочего давления.

Пример 7 и сравнительный пример 7.

Пример 7 и сравнительный пример 7 предназначены для испытания способа и устройства по настоящему изобретению при высоких значениях рабочего давления. Рабочая температура на всех ступенях разделения составляла 25°C. В обоих примерах применяли устройство в соответствии с чертежом. Параметры имитационных моделей приведены в табл. 12.

Таблица 12

Признак	Пример 7	Сравн. прим. 7
Состав неочищенного газа [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 45 до 55	от 45 до 55
Селективность мембраны CO ₂ /CH ₄	45 на всех ступенях	45 на всех ступенях
Рабочее давление [бар]	40	40
Устройство, создающее давление	Компрессор	Компрессор
Скорость потока в отношении потока (5) при стационарном режиме [м ³ /ч]	1,661	1,317
Степень переработки в целом для потоков (9) и (10)	66	32
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (1)	1,53	0,66
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (3)	1,48	0,66
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (1)	3,0	3,0
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (3)	13,1	13,1
Результат деления соотношения давлений на ступени (3) на соотношение давлений на ступени (1)	4,36	4,36
Состав потока (8) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 97 до 3	от 97 до 3
Скорость потока в отношении потока (8) [м ³ /ч]	0,462	0,455
Состав потока (9) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 7,8 до 92,3	от 13 до 87
Скорость потока поток (9) [м ³ /ч]	0,627	0,292

Состав потока (7) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 45,7 до 54,3	от 64,1 до 35,9
Скорость потока поток (7) [м ³ /ч]	1,089	0,747
Состав потока (6) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 2,7 до 97,3	от 5,9 до 94,1
Скорость потока поток (6) [м ³ /ч]	0,572	0,570
Состав потока (10) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 40,9 до 59,1	от 99,23 до 0,77
Скорость потока в отношении потока (10) [м ³ /ч]	0,034	0,025
Состав потока (11) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 0,23 до 99,77	от 1,65 до 98,35
Скорость потока в отношении потока (11) [м ³ /ч]	0,538	0,545

Общая мембранная емкость в примере 7 была на 18,6% ниже, чем в сравнительном примере 7. Таким образом, способ и устройство по настоящему изобретению являются применимыми при высоких значениях рабочего давления.

Пример 8 и сравнительный пример 8.

В примере 8 и сравнительном примере 8 продемонстрировано, что происходит в том случае, если "мембранная емкость на ступени (2)" выбрана в соответствии с настоящим изобретением, а "степень переработки" соответствует таковой в примере 7 и в сравнительном примере 7, не относящемуся к настоящему изобретению. Рабочая температура на всех ступенях разделения составляла 25°C. В обоих примерах применяли устройство в соответствии с чертежом. Параметры имитационных моделей приведены в табл. 13 ниже.

Таблица 13

Признак	Пример 8	Сравни. прим. 8
Состав неочищенного газа [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 75 до 25	от 75 до 25
Селективность мембраны CO ₂ /CH ₄	45 на всех ступенях	45 на всех ступенях
Рабочее давление [бар]	17	17
Устройство, создающее давление	Компрессор	Компрессор
Скорость потока в отношении потока (5) при стационарном режиме [м ³ /ч]	1,753	1,388
Степень переработки в целом для потоков (9) и (10)	75	39
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (1)	5,1	1,65
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (3)	5,1	1,65
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (1)	3,8	3,8
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (3)	4,4	4,4
Результат деления соотношения давлений на ступени (3) на соотношение давлений на ступени (1)	1,3	1,3
Состав потока (8) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 99 до 1	от 99 до 1
Скорость потока в отношении потока (8) [м ³ /ч]	0,756	0,747
Состав потока (9) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 19,3 до 80,7	от 33,65 до 66,35
Скорость потока поток (9) [м ³ /ч]	0,718	0,342

Состав потока (7) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 60,2 до 39,8	от 78,5 до 21,5
Скорость потока (7) [м ³ /ч]	1,474	1,089
Состав потока (6) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 5,8 до 94,2	от 17,3 до 82,7
Скорость потока (6) [м ³ /ч]	0,279	0,299
Состав потока (10) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 42,3 до 57,7	от 89,8 до 10,2
Скорость потока в отношении потока (10) [м ³ /ч]	0,035	0,046
Состав потока (11) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 0,51 до 99,49	от 4,1 до 95,9
Скорость потока в отношении потока (11) [м ³ /ч]	0,244	0,253

Общая мембранная емкость в примере 8 была на 21,1% ниже, чем в сравнительном примере 8. Таким образом, даже если "мембранная емкость на ступени (2)" выбрана по настоящему изобретению, а "степень переработки" - нет, то следует принять существенное повышение общей мембранной емкости. Это демонстрирует синергические эффекты выбора как "значений мембранной емкости на ступени (2)", так и "степени переработки" способом по настоящему изобретению.

Кроме того, в примере 8 продемонстрировано, что способ и устройство по настоящему изобретению также являются применимыми, если требуется, чтобы два потока (8) и (11) представляли собой продукты высокой чистоты.

Примеры 9, 10 и сравнительный пример 9.

В этих примерах, соответственно в сравнительном примере, способ и устройство по настоящему изобретению испытывали при использовании более сложных смесей газов. Снова использовали устройство в соответствии с чертежом. Рабочая температура на всех ступенях разделения составляла 25°C. Параметры имитационных моделей приведены в табл. 14.

Таблица 14

Признак	Пример 9	Пример 10	Сравн. прим. 9
Состав неочищенного газа [CH ₄ /CO ₂ /N ₂ /O ₂ , каждый в об. %]	61,2/37,6/1,0/0,2	61,2/37,6/1,0/0,2	61/38/1,0/0,2
Селективность мембраны CO ₂ /CH ₄	45 на всех ступенях	45 на всех ступенях	45 на всех ступенях
Рабочее давление [бар]	17	17	17
Устройство, создающее давление	Компрессор	Компрессор	Компрессор
Скорость потока в отношении потока (5) при стационарном режиме [м ³ /ч]	1,749	2,552	1,379
Степень переработки в целом для потоков (9) и (10)	75	155	38
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (1)	3, 5	6,7	1

Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (3)	3,2	6,6	1
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (1)	3,4	2,8	5,3
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (3)	5	6,1	3,2
Результат деления отношения давлений на ступени (3) к отношению давлений на ступени (1)	1,47	2,2	0,6
Состав потока (8) [CH ₄ /CO ₂ /N ₂ /O ₂ , каждый в об. %]	97,00/1,18/1,58/0,24	97,19/0,97/1,59/0,25	97,00/1,22/1,58/0,20
Скорость потока в отношении потока (8) [м ³ /ч]	0,629	0,629	0,628
Состав потока (9) [CH ₄ /CO ₂ /N ₂ /O ₂ , каждый в об. %]	15,5/83,6/0,4/0,5	8,8/90,6/0,2/0,4	38,6/59,6/0,95/0,85
Скорость потока в отношении потока (9) [м ³ /ч]	0,713	1,529	0,204
Состав потока (7) [CH ₄ /CO ₂ /N ₂ /O ₂ , каждый в об. %]	53,7/45/0,9/0,4	34,6/64,5/0,6/0,3	82,7/15,5/1,4/0,4
Скорость потока в отношении потока (7) [м ³ /ч]	1,343	2,158	0,832
Состав потока (6) [CH ₄ /CO ₂ /N ₂ /O ₂ , каждый в об. %]	4,3/95,3/0,1/0,3	2,1/97,7/0,05/0,15	10,9/88,4/0,3/0,4
Скорость потока в отношении потока (6) [м ³ /ч]	0,406	0,394	0,548
Состав потока (10) [CH ₄ /CO ₂ /N ₂ /O ₂ , каждый в об. %]	45,4/52,2/1,1/1,3	33,4/64,45/0,85/1,3	32,2/66,2/0,8/0,8
Скорость потока в отношении потока (10) [м ³ /ч]	0,035	0,023	0,176
Состав потока (11) [CH ₄ /CO ₂ /N ₂ /O ₂ , каждый в об. %]	0,42/99,42/0,02/0,14	0,20/99,70/0,01/0,09	0,81/98,96/0,03/0,20
Скорость потока в отношении потока (11) [м ³ /ч]	0,371	0,371	0,372

Общая мембранная емкость в примере 9 была на 19,4% ниже таковой из сравнительного примера 9 и общая мембранная емкость из примера 10 была на 9,4% ниже таковой из сравнительного примера 9. Это демонстрирует то, что способ и устройство по настоящему изобретению имеют практическую значимость также в том случае, если необходимо разделять более сложные смеси газов.

Выводы из примеров 1-10.

В примерах 1-10 изменяли различные параметры, сравниваемые и непосредственно сравниваемые с

соответствующими сравнительными примерами. Можно было продемонстрировать, что способ и устройство по настоящему изобретению являются применимыми в отношении широкого диапазона значений рабочего давления, значений селективности мембраны и в отношении различных смесей газов. Также было продемонстрировано, что комбинация по настоящему изобретению "значений степени переработки", "повышенной мембранной емкости на ступени (2)" и "результата деления соотношения давлений на ступени (3) на соотношение давлений на ступени (1)" во всех случаях приводила к экономии относительно полной мембранной емкости по сравнению с соответствующими сравнительными примерами. Экономия относительно общей мембранной емкости связана с экономией капитальных и эксплуатационных расходов и представляет значительную выгоду для областей применения в тех областях, где энергия является дешевой и капитальные, а соответственно эксплуатационные расходы, имеют решающее значение.

Примеры 11 и 12.

В примере 11 использовали мембраны с различными значениями селективности на различных ступенях разделения. В примере 12 параметры процесса были очень сходными с примером 11, однако использовали мембраны с идентичными значениями селективности на всех трех ступенях. В обоих примерах использовали устройство в соответствии с фиг. 1. Параметры имитационных моделей приведены в табл. 15.

Таблица 15

Признак	Пример 11	Пример 12
Состав неочищенного газа [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 50 до 50	от 50 до 50
Селективность мембраны CO ₂ /CH ₄	45 на ступени (1) 20 на ступени (2) 20 на ступени (3)	45 на всех ступенях
Рабочее давление [бар]	18,2	18,2
Устройство, создающее давление	Компрессор	Компрессор
Скорость потока в отношении потока (5) при стационарном режиме [м ³ /ч]	1,881	1,707
Степень переработки в целом для потоков (9) и (10)	88	71
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (1)	2,2	2,4
Соотношение мембранной емкости на ступени (2) по сравнению с мембранной емкостью на ступени (3)	2,1	2,2
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (1)	3,1	3,1
Соотношение давления ретентата и давления пермеата на ступени (3)	5,8	5,9
Результат деления соотношения давлений на ступени (3) на соотношение давлений на ступени (1)	1,9	1,9
Состав потока (8) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 98,5 до 1,5	от 98,5 до 1,5
Скорость потока в отношении потока (8) [м ³ /ч]	0,504	0,506

Состав потока (9) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 21 до 79	от 12,7 до 87,3
Скорость потока в отношении потока (9) [м ³ /ч]	0,843	0,665
Состав потока (7) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 50 до 50	от 49,8 до 50,2
Скорость потока в отношении потока (7) [м ³ /ч]	1,347	1,171
Состав потока (6) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 3,5 до 96,5	от 3,3 до 96,7
Скорость потока в отношении потока (6) [м ³ /ч]	0,534	0,536
Состав потока (10) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 40 до 60	от 38,3 до 61,7
Скорость потока в отношении потока (10) [м ³ /ч]	0,038	0,042
Состав потока (11) [от CH ₄ до CO ₂ , каждый в об. %]	от 0,68 до 99,32	от 0,29 до 99,71
Скорость потока в отношении потока (11) [м ³ /ч]	0,496	0,494

При сравнении примера 11 и примера 12 выявлено, что способ и устройство по настоящему изобретению являются применимыми при использовании мембран с различными значениями селективности на различных ступенях разделения, а также при использовании мембран с идентичными значениями селективности на всех ступенях разделения.

Описание чертежа

Чертеж - иллюстративная схема соединения нескольких мембранных модулей в соответствии с настоящим изобретением.

Список номеров позиций.

- 1 - ступень разделения подаваемого потока;
- 2 - ступень разделения ретентата;
- 3 - ступень 3 разделения пермеата;
- 4 - одноступенчатый или многоступенчатый компрессор;
- 5 - подаваемый поток;
- 6 - первый поток пермеата;
- 7 - первый поток ретентата;
- 8 - второй поток ретентата;
- 9 - второй поток пермеата;
- 10 - третий поток ретентата;
- 11 - третий поток пермеата;
- 12 - необязательный редукционный клапан в первом потоке 7 ретентата;
- 13 - необязательный редукционный клапан во втором потоке 8 ретентата;
- 14 - необязательный редукционный клапан в третьем потоке 10 ретентата;
- 15 - вакуум-аппарат (не воспроизведен на чертеже);
- 16 - смесительная камера (не воспроизведена на чертеже);
- 17 - неочищенный газовый поток.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ разделения газов, где
указанный способ осуществляют в устройстве, которое содержит
ступень разделения подаваемого потока, ступень разделения ретентата и ступень разделения пермеата,
где
на ступени разделения подаваемого потока подаваемый поток, содержащий по меньшей мере два компонента, разделяют на первый поток пермеата и первый поток ретентата, и
на ступени разделения ретентата первый поток ретентата разделяют на второй поток пермеата и второй поток ретентата, и
на ступени разделения пермеата первый поток пермеата разделяют на третий поток ретентата и третий поток пермеата, и
второй поток ретентата извлекают в качестве первого продукта, дополнительно обрабатывают посредством очищения, смешивания с другими газами или сжижения или отводят, в случае если третий поток пермеата извлекают или дополнительно обрабатывают, и
третий поток пермеата извлекают в качестве продукта, дополнительно обрабатывают посредством очищения, смешивания с другими газами или сжижения или отводят, в случае если второй поток ретен-

тата извлекают или дополнительно обрабатывают, и

второй поток пермеата и третий поток ретентата подают в подаваемый поток, и

ступень разделения подаваемого потока, ступень разделения ретентата и ступень разделения пермеата представляют собой ступени мембранного разделения, и

объем рециркулируемого газа во втором потоке пермеата и в третьем потоке ретентата составляет от 60 до 100 об.% неочищенного газового потока, и

общая емкость мембран, применяемых на ступени разделения ретентата, является более высокой, чем общая емкость мембран, применяемых на ступени разделения подаваемого потока, где общая емкость мембран определяется как произведение внешней поверхности мембраны и проницаемости мембраны при средней рабочей температуре мембраны, определенной в отношении азота марки 4.8, при давлении ретентата 11 бар и давлении пермеата 1,1 бар, и

коэффициент, рассчитанный посредством деления соотношения давлений на ступени разделения пермеата на соотношение давлений на ступени разделения подаваемого потока, находится в диапазоне от 0,5 до 8.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что устройство содержит компрессор, расположенный выше по потоку относительно ступени разделения подаваемого потока, и/или по меньшей мере один вакуум-аппарат, расположенный по меньшей мере в одном потоке пермеата ступени разделения подаваемого потока, ступени разделения ретентата и/или ступени разделения пермеата.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что первый поток пермеата не подвергают повторному сжатию.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов,

отличающийся тем, что

значение соотношения общей емкости мембран, которые применяют на ступени разделения ретентата, и общей емкости мембран, которые применяют на ступени разделения подаваемого потока, находится в диапазоне от 1,05 до 10.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов,

отличающийся тем, что

значение соотношения общей емкости мембран, которые применяют на ступени разделения пермеата, и общей емкости мембран, которые применяют на ступени разделения подаваемого потока, находится в диапазоне от 0,5 до 3.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов,

отличающийся тем, что

объем газа, рециркулируемого во второй поток пермеата и в третий поток ретентата, составляет от 62 до 100 об.% неочищенного газового потока.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов,

отличающийся тем, что

коэффициент, рассчитанный посредством деления соотношения давлений на ступени разделения пермеата на соотношение давлений на ступени разделения подаваемого потока, находится в диапазоне от 0,6 до 7.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов,

отличающийся тем, что,

по меньшей мере, на ступени разделения подаваемого потока используют газоразделительные мембраны с селективностью в отношении чистого газа для CO_2/CH_4 , составляющей по меньшей мере 10.

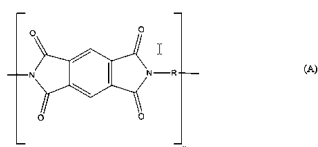
9. Способ по любому из предыдущих пунктов,

отличающийся тем, что

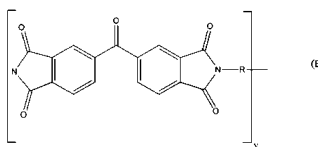
материал, используемый для активного разделяющего слоя мембран, представляет собой по меньшей мере один материал, выбранный из списка, состоящего из полиамида, полиэфиримида, полиарамид, полибензоксазола, полибензотиазола, полибензимидазола, полисульфона, ацетата целлюлозы, производного ацетата целлюлозы, полифениленоксида, полисилоксана, полимера с внутренней микропористостью, мембраны со смешанной матрицей, мембраны с облегченным транспортом, полиэтиленоксида, полипропиленоксида и полиимида.

10. Способ по п.9,

отличающийся тем, что материал, используемый для активного разделяющего слоя мембран, представляет собой полиимид, состоящий из мономерных звеньев А и В

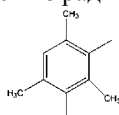


(A)

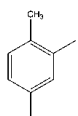


(B)

при этом $0 \leq x \leq 0,5$ и $1 \geq y \geq 0,5$, и где R в звене А и R в звене В представляют собой радикалы, независимо выбранные из группы, состоящей из радикалов L1, L2, L3 и L4



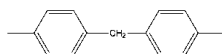
(L1)



(L2)



(L3)



(L4)

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что полиимид представляет собой полиимид, в котором $x=0$, $y=1$, и R состоит из 64 мол.% L2, 16 мол.% L3 и 20 мол.% L4, или полиимид, в котором $x=0,4$, $y=0,6$, и R состоит из 80 мол.% L2 и 20 мол.% L3.

12. Способ по пп.2-11, отличающийся тем, что второй поток пермеата и третий поток ретентата пропускают для повторной обработки на всасывающую сторону компрессора.

13. Способ по пп.2-12, отличающийся тем, что при этом используют многоступенчатый компрессор, и/или при этом второй поток пермеата и/или третий поток ретентата вводят в компрессор между двумя ступенями сжатия.

14. Способ по любому из предыдущих пунктов,

отличающийся тем, что

газоразделительный мембранный модуль(модули) состоит(состоят) из мембран из полых волокон.

15. Способ по любому из предыдущих пунктов,

отличающийся тем, что

давление ретентата на ступени разделения подаваемого потока и на ступени разделения ретентата регулируют с помощью редукционного клапана во втором потоке ретентата до 5-80 бар,

и/или

давление на стороне пермеата ступени разделения подаваемого потока регулируют с помощью редукционного клапана на стороне ретентата ступени разделения пермеата до 1-30 бар.

16. Способ по любому из предыдущих пунктов,

отличающийся тем, что

движущая сила, применяемая для операции разделения, представляет собой разность значений парциального давления газа-пермеата между стороной ретентата и стороной пермеата на соответствующей ступени мембранного разделения, разность значений парциального давления, создаваемую с помощью компрессора в подаваемом потоке, и/или с помощью вакуум-аппарата во втором и/или третьем потоках пермеата, и/или с помощью потока продувочных газов на стороне пермеата.

17. Способ по любому из предыдущих пунктов,

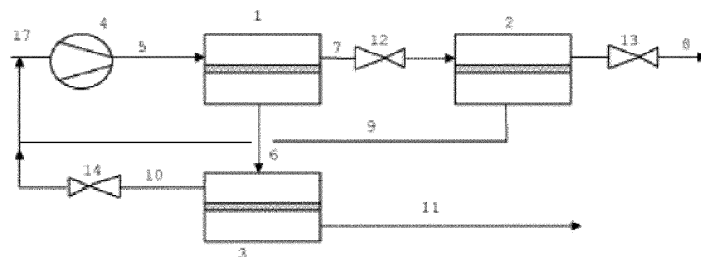
отличающийся тем, что

давление пермеата ступени разделения подаваемого потока является идентичным или повышенным по сравнению с давлением окружающей среды, что означает то, что разность значений парциального давления для газа-пермеата между ретентатом и пермеатом на ступени разделения пермеата и, следова-

тельно, движущая сила присутствуют в том случае, если пермеат на ступени разделения пермеата находится при давлении окружающей среды, или применяют давление ниже атмосферного.

18. Способ по любому из предыдущих пунктов для очистки неочищенного газа, отличающийся тем, что

неочищенный газовый поток представляет собой биогаз, или природный газ, или воздух, или другую смесь газов, содержащую диоксид углерода и метан, водород и метан, монооксид углерода и метан, гелий и метан, гелий и азот, водород и монооксид углерода, газ, характеризующийся точкой кипения, составляющей менее 110°K при 1 атм., и газ, характеризующийся точкой кипения, составляющей 110°K или больше при 1 атм., диоксид углерода и углеводород или азот и углеводород.



Иллюстративная схема соединения нескольких мембранных модулей в соответствии с настоящим изобретением



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2