

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **036188**

(13) **B1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2020.10.13**

**(21)** Номер заявки  
**201891266**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2016.12.02**

**(51)** Int. Cl. **B01D 53/14** (2006.01)  
**B01D 53/26** (2006.01)  
**B01D 53/34** (2006.01)  
**B01D 53/46** (2006.01)  
**B01D 53/62** (2006.01)  
**B01D 53/72** (2006.01)  
**B01D 53/76** (2006.01)  
**B01D 61/36** (2006.01)  
**B01D 63/02** (2006.01)  
**B01D 63/08** (2006.01)

---

**(54) СПОСОБ И СИСТЕМА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
МЕМБРАН**

---

**(31)** 62/262,652; 14/984,615

**(32)** 2015.12.03; 2015.12.30

**(33)** US

**(43)** 2018.10.31

**(86)** PCT/US2016/064591

**(87)** WO 2017/096146 2017.06.08

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**ЕР ЛИКИД ЭДВАНСД  
ТЕКНОЛОДЖИС, Ю.С. ЛЛК (US)**

**(72)** Изобретатель:  
**Кародэ Сандип К., Дин Юн (US)**

**(74)** Представитель:  
**Харин А.В., Буре Н.Н., Стойко Г.В.  
(RU)**

**(56)** US-A-6053965  
US-A1-20120157743  
US-A1-20070006732  
US-A-5401300  
WO-A1-2015123257  
US-A1-20100186586  
US-A-4963165  
(YAMPOLSKII, et al.) Membrane Gas  
Separation; Wiley, 2010i; page 230, paragraphs 2-3;  
page 231, paragraph 3; page 231, figure 12.1(b)  
US-A1-20130111949  
US-A1-20140251897  
(NUNES et al.) Dense hydrophilic composite  
membranes for ultrafiltration; Journal of Membrane  
Science 106 (1995) 49-56; page 50, section 2  
US-A1-20150053079  
US-A1-20140345880  
US-A1-20130255490

---

**(57)** Природный газ может быть очищен путем удаления углеводородов C<sub>3+</sub> и CO<sub>2</sub> в соответствующих первой и второй газоразделительных мембранных ступенях с получением очищенного газа с пониженным содержанием углеводородов C<sub>3+</sub> и CO<sub>2</sub> по сравнению с неочищенным природным газом.

---

**B1**

**036188**

**036188  
B1**

## **Предпосылки создания изобретения**

### **Область техники, к которой относится изобретение**

Настоящее изобретение относится к очистке природного газа с использованием газоразделительных мембран.

#### **Уровень техники**

Распространенными загрязняющими примесями в природном газе являются вода, диоксид углерода, сероводород и тяжелые углеводороды. Данные загрязняющие примеси удаляют в ходе процесса газоочистки для того, чтобы природный газ можно было использовать на месте эксплуатации или транспортировать к трубопроводу. В зависимости от того, подпадают ли выбросы отводимого газа из такого процесса газоочистки под действие государственных нормативных актов, отводимый поток из процесса газоочистки может подвергаться факельному сжиганию. Вместо этого отводимый поток можно повторно нагнетать глубоко под землю, таким образом, получают практически нулевые выбросы в атмосферу.

Очищенный газ должен удовлетворять определенным требованиям трубопроводной транспортировки, таким как концентрация диоксида углерода - ниже 2% (об./об.), точка росы углеводородов  $C_{3+}$  - не более  $-4^{\circ}F$  ( $-20^{\circ}C$ ) и концентрация  $H_2S$  - не более 2 ppm. Концентрация воды должна составлять менее 7 фунтов на миллион стандартных футов<sup>3</sup> в день (11,2 кг на миллион стандартных м<sup>3</sup> в день) и иногда даже менее 5 фунтов на миллион стандартных футов<sup>3</sup> в день (8,0 кг на миллион стандартных м<sup>3</sup> в день). Кроме того, содержание углеводородов  $C_{3+}$  в очищенном газе следует ограничивать так, чтобы ВТУ/калорийность очищенного газа составляла приблизительно 950-1050 британских тепловых единиц (240-265 ккал).

В случае, когда отводимый поток повторно нагнетают глубоко под землю, он должен являться сухим во избежание коррозии линии нагнетания и образования углеводородных гидратов. Содержание воды для повторно нагнетаемого потока должно составлять менее 50 ppm (об./об.) и иногда не более 1 ppm (об./об.).

В процессе очистки природного газа для удаления диоксида углерода обычно используют газоразделительные мембраны по причине относительно небольшой занимаемой ими площади и малого веса, а также относительно высокой эффективности использования энергии. Газоразделительные мембраны могут генерировать очищенный газ с подходящим содержанием влаги. Однако отводимый газ находится под относительно менее высоким давлением и, разумеется, является обогащенным водой. Традиционное решение состоит, во-первых, в дегидратации неочищенного подаваемого газа при помощи молекулярного сита, а затем в обработке дегидратированного газа на этапе очистки при помощи газоразделительной мембраны. Гибридный процесс такого типа действительно может удовлетворять требованиям как для очищенного газа, так и для газа, подлежащего повторному нагнетанию. Однако относительно высокая занимаемая площадь, объем и масса в ходе процесса дегидратации молекулярным ситом являются проблемой для многих вариантов применения очистки природного газа, в особенности вариантов применения на шельфе, где очень важными являются занимаемая площадь, объем и способность выдерживать массивное оборудование.

Хорошо обосновано, что такие стеклообразные полимеры, как полиимид, полисульфон, полибензимидазол и т. д., проявляют исключительную высокую собственную селективность по  $CO_2$ /метану. Однако селективность и проницаемость мембран, изготовленных из данных материалов, зачастую быстро снижаются при их использовании для очистки природного газа в присутствии углеводородов  $C_{3+}$ . Потеря производительности мембраны вызывается конденсацией углеводородов  $C_{3+}$  на поверхности мембраны. Традиционное решение данной проблемы заключается в использовании системы, содержащей молекулярное сито и углеродную ловушку для удаления углеводородов  $C_{3+}$  выше по потоку относительно удаления  $CO_2$ . Несмотря на то, что благодаря данным системам предварительной очистки можно эффективно удалять тяжелые углеводороды из потока природного газа, себестоимость данной предварительной обработки может быть недопустимой. В действительности, себестоимость системы предварительной очистки может составлять до 50% суммарной себестоимости системы (предварительной очистки и мембраны).

#### **Сущность изобретения**

Раскрыт способ очистки природного газа, содержащего метан,  $CO_2$  и углеводороды  $C_{3+}$ . Данный способ включает следующие этапы. Подаваемый газ, состоящий из природного газа, подают на первую газоразделительную мембранную ступень, содержащую одну или несколько соединенных последовательно или параллельно мембран, содержащих селективный слой, являющийся селективным в отношении углеводородов  $C_{3+}$  относительно метана. Из мембраны(мембран) первой ступени отбирают первый поток пермеата, который обогащен углеводородами  $C_{3+}$  по сравнению с подаваемым газом. Из мембраны(мембран) первой ступени отбирают первый поток ретентата, обедненный по углеводородам  $C_{3+}$  по сравнению с подаваемым газом. Первый поток ретентата подают на вторую газоразделительную мембранную ступень, содержащую одну или несколько соединенных последовательно или параллельно мембран, содержащих селективный слой, являющийся селективным в отношении  $CO_2$  относительно метана. Из мембраны(мембран) второй ступени отбирают второй поток пермеата, который обогащен  $CO_2$  по сравнению с подаваемым газом. Из мембраны(мембран) второй ступени отбирают второй поток ре-

тентата, обедненный по  $\text{CO}_2$  по сравнению с подаваемым газом.

Также раскрыта система для очистки природного газа, содержащего метан,  $\text{CO}_2$  и углеводороды  $\text{C}_{3+}$ , которая содержит: источник природного газа; первую газоразделительную мембранную ступень, содержащую одну или несколько соединенных последовательно или параллельно мембран, сообщаемых по текучей среде с указанным источником, при этом каждая мембрана первой газоразделительной мембранной ступени содержит селективный слой, являющийся селективным в отношении углеводородов  $\text{C}_{3+}$  относительно метана; вторую газоразделительную мембранную ступень, содержащую одну или несколько соединенных последовательно или параллельно мембран, сообщаемых по текучей среде с выпускным(выпускными) отверстием(отверстиями) для ретентата мембран первой газоразделительной мембранной ступени для приема ретентата из первой газоразделительной мембранной ступени в виде подаваемого газа во второй газоразделительной мембранной ступени, при этом каждая мембрана второй газоразделительной мембранной ступени содержит селективный слой, являющийся селективным в отношении  $\text{CO}_2$  относительно метана.

Способ и/или система могут включать один или нескольких следующих аспектов:

воду удаляют из подаваемого газа перед подачей подаваемого газа на первую газоразделительную мембранную ступень;

указанное удаление воды включает подачу подаваемого газа в молекулярное сито, приспособленное и выполненное с возможностью удаления воды из текучих сред;

указанное удаление воды включает подачу подаваемого газа в дегидратационную газоразделительную мембрану;

первый и/или второй потоки пермеата сжигаются в виде факельного газа;

подаваемый газ получают из природного газа, извлеченного из подземной или подводной геологической формации, и указанный этап дополнительно включает нагнетание потоков пермеата первой и/или второй ступени в геологическую формацию;

первый и/или второй потоки пермеата перед нагнетанием в геологическую формацию подвергают дегидратации таким образом, что содержание воды в первом и/или втором потоках пермеата, нагнетаемых в геологическую формацию, составляет не более 50 ppm (об./об.);

каждая из одной или мембран первой газоразделительной мембранной ступени содержит разделительный слой, выполненный из сополимера или блок-сополимера тетраметиленаоксида и/или пропиленоксида или этиленаоксида;

перепад давления между давлением подаваемого газа и давлением газа-ретентата составляет менее 50 фунтов на квадратный дюйм (3,45 бара);

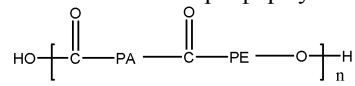
перепад давления между давлением подаваемого газа и давлением газа-ретентата составляет менее 30 фунтов на квадратный дюйм (2,07 бара);

перепад давления между давлением подаваемого газа и давлением газа-ретентата составляет менее 20 фунтов на квадратный дюйм (1,38 бара);

одна или несколько мембран первой газоразделительной мембранной ступени характеризуется проницаемостью по метану, составляющей менее 68 единиц газопроницаемости ( $22,4 \text{ моль/м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ ); одна или несколько мембран первой газоразделительной мембранной ступени характеризуются проницаемостью по метану, составляющей менее 34 GPU;

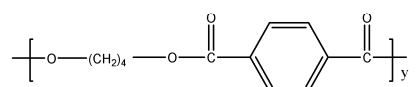
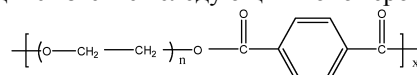
одна или несколько мембран первой газоразделительной мембранной ступени характеризуются проницаемостью по метану, составляющей менее 20 GPU;

одна или мембраны первой газоразделительной мембранной ступени содержат разделительный слой, выполненный из сополимера или блок-сополимера формулы:

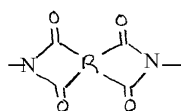


где PA представляет собой алифатический полиамид, содержащий 6 или 12 атомов углерода, и PE представляет собой один из поли(этиленаксид) поли(тетраметиленаксид);

одна или мембраны первой газоразделительной мембранной ступени содержат разделительный слой, выполненный из повторяющихся звеньев следующих мономеров:

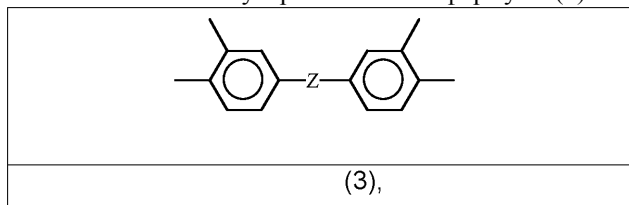


разделительный слой мембран второй газоразделительной мембранной ступени представляет собой полимер или сополимер, выбранный из ацетата целлюлозы, полисульфонов и полиимидов; разделительный слой мембран второй газоразделительной мембранной ступени представляет собой полиимид, по сути состоящий из повторяющихся звеньев, представляющих собой производные диангирида, формулы (I) и звеньев, представляющих собой производные диамина,



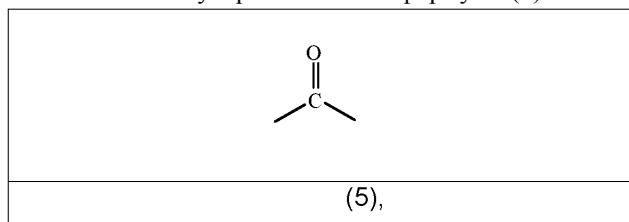
(1),

где каждый R представляет собой молекулярный сегмент формулы (3)



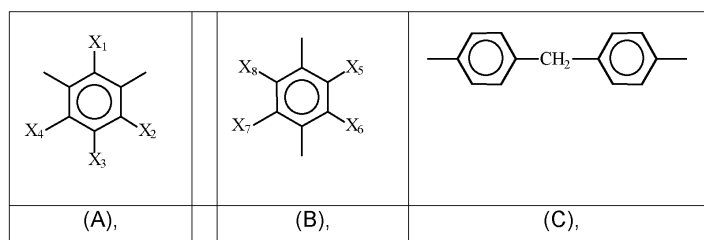
(3),

каждый Z представляет собой молекулярный сегмент формулы (5)



(5),

20% звеньев, представляющих собой производные диамина, представляют собой фрагмент, представляющий собой производное диамина, либо формулы (A), либо формулы (B), и 80% звеньев, представляющих собой производные диамина, представляют собой фрагмент, представляющий собой производное диамина, формулы (C), где в случае фрагмента, представляющего собой производное диамина, формулы (A) - лишь один из  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  и  $X_4$  представляет собой метильную группу, а остальные представляют собой водород, и где, в случае фрагмента, представляющего собой производное диамина, формулы (B) - лишь один из  $X_5$ ,  $X_6$ ,  $X_7$  и  $X_8$  представляет собой метильную группу, а остальные представляют собой водород:



каждая из одной или нескольких мембран первой газоразделительной мембранной ступени образована в виде плоских пленок или в виде множества полых волокон;

каждая из одной или нескольких мембран первой газоразделительной мембранной ступени содержит разделительный слой, поддерживаемый опорным слоем;

каждый из опорных слоев выполнен из полиимида, полисульфона или полиэфирэфиркетона;

каждый из опорных слоев является пористым и выполнен из полиэфирэфиркетона;

каждая из мембран второй газоразделительной мембранной ступени выполнена из ацетата целлюлозы, полисульфона или полиимида.

#### Краткое описание графических материалов

Чертеж представляет собой схему способа и системы согласно настоящему изобретению.

#### Описание предпочтительных вариантов осуществления

Природный газ может быть подвергнут очистке посредством газоразделительных мембран для соответствия необходимым уровням содержания углеводородов  $C_{3+}$ ,  $CO_2$  и необязательно  $H_2S$ . Неочищенный газ необязательно может быть подвергнут предварительной очистке при помощи молекулярного сита (или эквивалентной методики дегидратации) выше по потоку относительно газоразделительных мембран с целью высушивания неочищенного газа перед мембранным разделением. Процесс очистки включает подачу подаваемого газа (т. е. неочищенного природного газа, который необязательно был дегидратирован при помощи молекулярного сита или эквивалентной методики дегидратации) на первую газоразделительную мембранную ступень.

Подаваемый газ, состоящий из природного газа или очищенного (т. е. дегидратированного) природного газа, подают в качестве потока 1 подаваемого газа в одну или соединенные последовательно или параллельно газоразделительные мембраны первой газоразделительной мембранной ступени 3. Поток 5 пермеата первой ступени отбирают со стороны пермеата первой газоразделительной мембранной ступени 3, а со стороны подаваемого газа первой газоразделительной мембранной ступени 3 отбирают поток 7

ретентата первой ступени. Мембраны первой газоразделительной мембранной ступени 3 содержат селективный слой, являющийся селективным в отношении углеводородов  $C_{3+}$  относительно метана. Под "селективный в отношении углеводородов  $C_{3+}$  относительно метана" в целом подразумевается то, что углеводороды  $C_{3+}$  становятся обогащенными в потоке 5 пермеата по сравнению с подаваемым газом 1, и точка росы углеводородов  $C_{3+}$  из ретентата снижается. Специалисты в области технологии газоразделительных мембран поймут, что точка росы углеводородов  $C_{3+}$  представляет собой температуру, при которой охлаждение ретентата 7 будет вызывать конденсацию углеводородов  $C_{3+}$ .

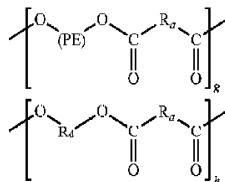
Поток 7 первого ретентата подают на вторую газоразделительную мембранную ступень 9, содержащую одну или несколько соединенных последовательно или параллельно газоразделительных мембран. Мембраны второй газоразделительной мембранной ступени 9 содержат селективный слой, являющийся селективным в отношении  $CO_2$  относительно метана. Поток 11 пермеата второй ступени отбирают со стороны пермеата второй газоразделительной мембранной ступени 9, а со стороны подаваемого газа второй газоразделительной мембранной ступени 9 отбирают поток 13 ретентата второй ступени.

Если факельное сжигание потоков 5, 11 пермеата из первой и/или второй ступени запрещено природоохранным законодательством, или, если по экономическим причинам или другим причинам желательно не подвергать факельному сжиганию такие потоки, они их можно повторно нагнетать глубоко под землю (или, в случае подводной добычи природного газа, глубоко под землю под морским дном). В случае если поток 5, 11 пермеата из первой и/или второй ступени имеет слишком высокое содержание влаги, для того чтобы сделать возможным повторное нагнетание как есть, такой поток может сначала быть подвергнут дегидратации при помощи любой подходящей методики дегидратации газов для достижения содержания влаги, составляющего не более 50 ppm (об./об.) и до 1 ppm (об./об.).

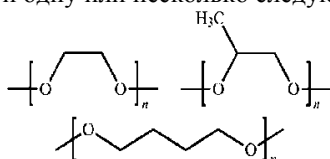
Наоборот, если допустимо и желательно факельное сжигание вместо повторного нагнетания, поток 5, 11 пермеата из первой и/или второй ступени можно подвергать сжиганию в виде факельного газа в присутствии или в отсутствие дополнительных отдельных факельных газов, связанных с другими газами, собранными в процессах добычи и очистки природного газа.

Разделительный слой каждой или по меньшей мере одной из газоразделительных мембран первой газоразделительной мембранной ступени 3 может быть выполнен из сополимера или блок-сополимера тетраметиленаоксида и/или пропиленоксида или этиленоксида. Полимеры данных типов проявляют умеренную пропускную способность (т. е. проницаемость) по метану и предпочтительную проницаемость по углеводородам  $C_{3+}$ . По причине умеренной пропускной способности данных полимеров по метану, в сравнении с полимерами на основе силикона, можно легко получить мембраны с низкой пропускной способностью по метану. За счет выбора разделительного слоя с умеренной пропускной способностью по метану и предпочтительной проницаемостью по углеводородам  $C_{3+}$  для мембраны(мембран) первой газоразделительной мембранной ступени 3 можно реализовать лишь сравнительно небольшой перепад давления (т. е. разность в давлении между подаваемым газом 1 и газом-ретентатом 7) в пределах первой газоразделительной мембранной ступени 3. Как результат, отсутствует необходимость в повторном сжатии первого ретентата 7 перед его подачей в газоразделительную(газоразделительные) мембрану(мембраны) второй газоразделительной мембранной ступени 9. Как правило, перепад давления между подаваемым газом 1 и газом-ретентатом 7 составляет менее 50 фунтов на кв. дюйм (3,45 бара). Данный перепад давления может составлять менее 30 фунтов на квадратный дюйм (2,07 бара) или даже менее 20 фунтов на квадратный дюйм (1,38 бара). Как правило, пропускная способность мембраны по метану должна быть ниже 68 GPU ( $22,4 \text{ моль/м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ ). Зачастую она составляет менее 34 GPU или даже менее 20 GPU.

Сополимеры или блок-сополимеры тетраметиленаоксида и/или пропиленоксида или этиленоксида можно легко синтезировать, как, например, сополимер сложного полиэфира и простого эфира, раскрытый в US 6860920, сополимеры сложного полиэфира и простого эфира из которого включены посредством ссылки:



где PE может представлять собой одну или несколько следующих структур:

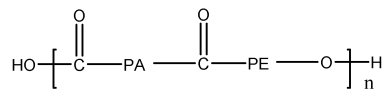


Другие сополимеры или блок-сополимеры тетраметиленаоксида и/или пропиленоксида или этиле-

ноксида можно легко синтезировать, как, например, эфир полиимида, раскрытый в US 5776990, эфиры полиимида из которого включены посредством ссылки.

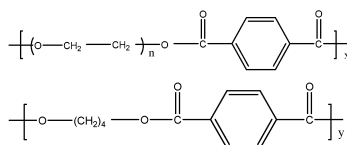
Сополимеры также могут быть получены путем сополимеризации акрированных мономеров, предусматривающих олигомерный пропиленоксид, этиленоксид или тетраметиленоксид. Коммерчески доступные сополимеры включают мультимодуль-сополимеры поли(эфир-б-амид), доступные от Arkema под торговой маркой РЕВАХ, и сополимер поли(бутилентерефталата) и этиленоксида, доступный под торговой маркой Polyactive.

Как правило, полимеры РЕВАХ от Arkema включают РЕВАХ 7233, РЕВАХ 7033, РЕВАХ 6333, РЕВАХ 2533, РЕВАХ 3533, РЕВАХ 1205, РЕВАХ 3000, РЕВАХ 1657 или РЕВАХ 1074. РЕВАХ 1657 проявляет проницаемость по метану, составляющую 5,12 баррер. Н. Rabiee, et al., J. Membrane Sci. vol. 476, pp. 286-302 (2015). Напротив, PDMS проявляет проницаемость по метану, составляющую 800 баррер. Stern, et al., J. Appl. Polym. Sci., Vol.38, 2131(1989). Полимеры РЕВАХ имеют следующую общую химическую структуру:



где РА представляет собой "жесткий" блок алифатического полиамида (наylon 6 [РА6] или наylon 12 РА12]), и РЕ обозначает полиэфирный "мягкий" блок, либо поли(этиленоксид) [РЕО], либо поли(тетраметиленоксид) [РТМЕО].

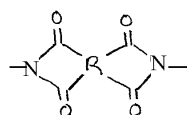
Коммерчески доступные мультимодуль-сополимеры PolyActive имеют следующую химическую структуру:



Несмотря на то, что газоразделительная(газоразделительные) мембрана(мембраны) первой газоразделительной мембранной ступени 3 может(могут) иметь любую конфигурацию, известную в области разделения газов, как правило, она(они) образована(образованы) в виде плоской пленки или в виде множества полых волокон. В одном варианте осуществления разделительный слой поддерживается опорным слоем, при этом разделительный слой обеспечивает выполнение необходимого разделения, при этом опорный слой обеспечивает механическую прочность. В контексте полых волокон разделительный слой выполнен в виде оболочки, окружающей сердцевину, выполненную из опорного слоя. Независимо от конфигурации мембраны опорный слой может представлять собой любую пористую подложку, известную в области газоразделительных мембран, и предусматривает без ограничения полиимиды, полисульфоны и полиэфирэфиркетоны. Типичными мембранными подложками из полых волокон являются волокна пористой подложки из РЕЕК, коммерчески доступные от AirLiquideAdvancedSeparations, подразделения AirLiquideAdvancedTechnologies, США.

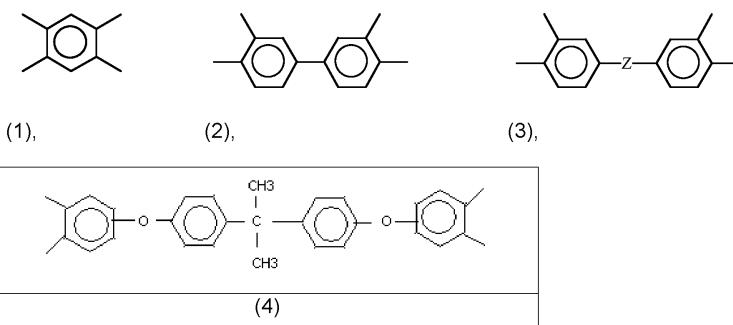
Как правило, газоразделительная(газоразделительные) мембрана(мембраны) первой газоразделительной мембранной ступени 3 предусматривает(предусматривают) мембраны, коммерчески доступные от Medal под торговым названием РЕЕК-SEP.

Разделительный слой мембраны(мембран) второй газоразделительной мембранной ступени 9 может быть выполнен из любого полимера или сополимера, известного в области газоразделительных мембран, являющегося селективными в отношении CO<sub>2</sub> относительно метана. Как правило, разделительный слой мембран второй газоразделительной мембранной ступени 9 выполнен из ацетата целлюлозы, полисульфона или полиимида. Как правило, полиимид по сути состоит из повторяющихся звеньев: звеньев, представляющих собой производные диангида, формулы (I) и звеньев, представляющих собой производные диамина.

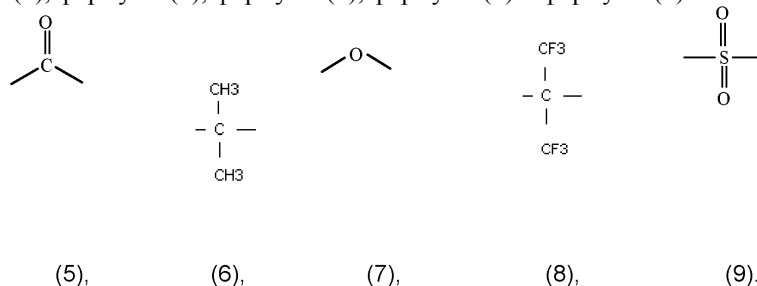


(I)

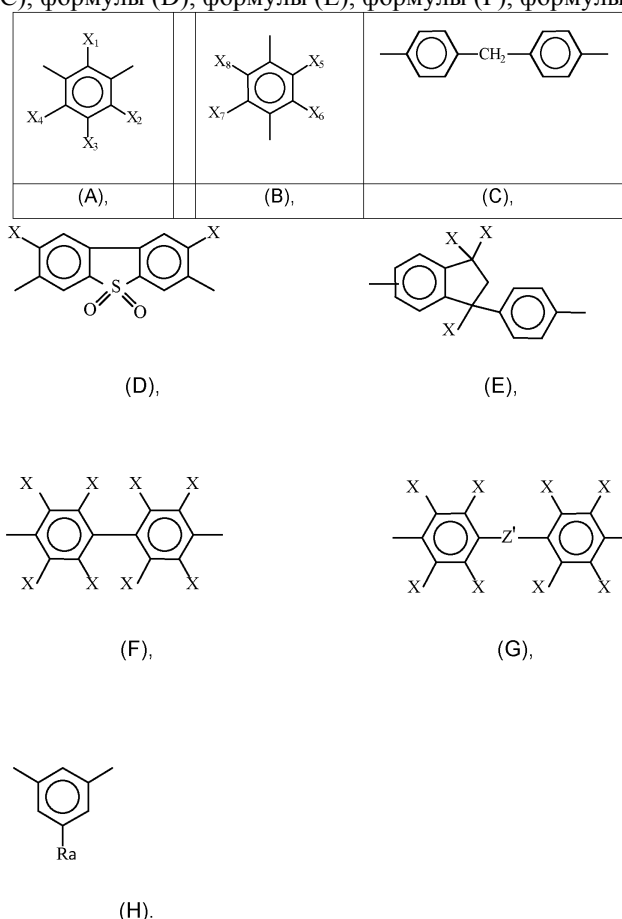
Каждый R представляет собой молекулярный сегмент, независимо выбранный из группы, состоящей из формулы (1), формулы (2), формулы (3) и формулы (4):



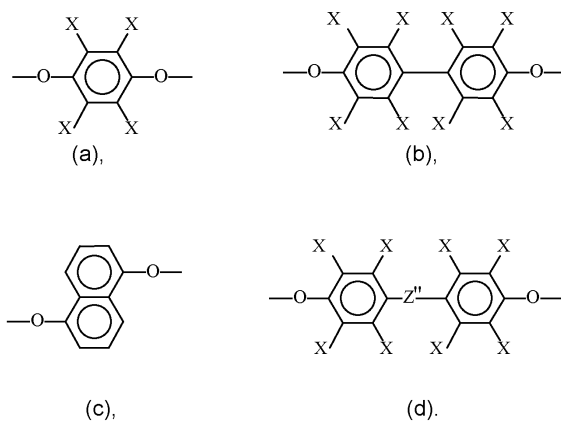
Каждый Z представляет собой молекулярный сегмент, независимо выбранный из группы, состоящей из формулы (5), формулы (6), формулы (7), формулы (8) и формулы (9):



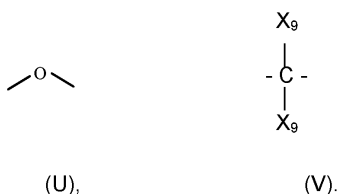
Каждое звено, представляющее собой производное диамина, представляет собой фрагмент, представляющий собой производное диамина, независимо выбранный из группы, состоящей из формулы (A), формулы (B), формулы (C), формулы (D), формулы (E), формулы (F), формулы (G) и формулы (H):



Каждый X, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub>, X<sub>6</sub>, X<sub>7</sub> и X<sub>8</sub> независимо выбран из группы, состоящей из водорода, ароматической группы и линейной или разветвленной C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкильной группы. Каждый R<sub>a</sub> представляет собой линейную или разветвленную C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкильную группу, содержащую либо концевую гидроксильную группу, концевую группу, представляющую собой остаток карбоновой кислоты, либо концевую двойную углерод-углеродную связь. Каждый Z' представляет собой молекулярный сегмент, выбранный из группы, состоящей из формулы (a), формулы (b), формулы (c) и формулы (d):

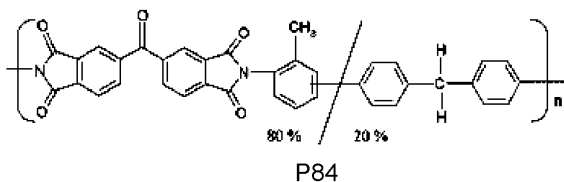


Каждый Z'' представляет собой фрагмент, выбранный из группы, состоящей из формулы (U) и формулы (V):



Каждый X<sub>9</sub> выбран из группы, состоящей из водорода, линейной или разветвленной алкильной группы, содержащей от 1 до 6 атомов углерода, и линейной или разветвленной перфторалкильной группы, содержащей от 1 до 6 атомов углерода.

В одном конкретном варианте осуществления полиимида: R представляет собой молекулярный сегмент формулы (3), Z представляет собой молекулярный сегмент формулы (5), 80% звеньев, представляющих собой производные диамина, представляют собой фрагмент, представляющий собой производное диамина, либо формулы (A), либо формулы (B), и 20% звеньев, представляющих собой производные диамина, представляют собой фрагмент, представляющий собой производное диамина, формулы (C). В случае фрагмента, представляющего собой производное диамина, формулы (A), лишь один из X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> и X<sub>4</sub> представляет собой метильную группу, а остальные представляют собой водород. В случае фрагмента, представляющего собой производное диамина, формулы (B), лишь один из X<sub>5</sub>, X<sub>6</sub>, X<sub>7</sub> и X<sub>8</sub> представляет собой метильную группу, а остальные представляют собой водород. Данный конкретный полиимид доступен на рынке от EvonikFibresGmbH под торговой маркой P84® (далее - полиимид P84®). P84 имеет растворимость CO<sub>2</sub> при 35°C и давлении 10 бар, составляющую >0,07 [см<sup>3</sup>(STP)/см<sup>3</sup>(полимер)-см рт. ст.], и температуру стеклования 316°C.



Несмотря на то, что газоразделительная(газоразделительные) мембрана(мембраны) второй газоразделительной мембранной ступени 9 может(могут) иметь любую конфигурацию, известную в области разделения газов, как правило, она(они) образована(образованы) в виде плоской пленки или в виде множества полых волокон. В одном варианте осуществления разделительный слой каждой или по меньшей мере одной из газоразделительных мембран второй газоразделительной мембранной ступени 9 поддерживается опорным слоем, при этом разделительный слой обеспечивает выполнение необходимого разделения, при этом опорный слой обеспечивает механическую прочность. В контексте полых волокон разделительный слой выполнен в виде оболочки, окружающей сердцевину, выполненную из опорного слоя. Независимо от конфигурации мембраны опорный слой может представлять собой любую пористую подложку, известную в области газоразделительных мембран. Мембраны, подходящие для второй газоразделительной мембранной ступени коммерчески доступны от AirLiquideAdvancedSeparations, подразделения AirLiquideAdvancedTechnologies, США.

#### Примеры возможного использования

Пример. С целью демонстрации способа согласно настоящему изобретению выполняли компьютерное моделирование. При моделировании подаваемый газ со следующим газовым составом подавали в композитную мембрану, содержащую разделительный слой РЕВАХ и опорный слой РЕЕК с проницаемостью по метану, составляющей 15 GPU, под давлением 1000 фунтов на квадратный дюйм абс. и при 30С. Мембранный патрон проявляет перепад давления, составляющий лишь 37 фунтов на квадратный дюйм.



	ПОДАЧА	RAFF	ПРОНИЦ.
F,MMSCFD(60F)	1,257	1	0,2567
ДАВЛЕН., фунтов на квадратный дюйм абс.	1000	963,88	26,3
КОНЦЕНТРАЦИИ	мол. %		
ВОДА	0,1991	0,0043	0,9582
ДИОКСИД_УГЛЕРОДА	44,9649	37,0415	75,8347
АЗОТ	0,4978	0,6132	0,0486
ЭТАН	5,5858	5,9936	3,9967
ПРОПАН	3,6243	3,7977	2,9486
н-БУТАН	1,613	1,4971	2,0646
н-ПЕНТАН	0,4978	0,3258	1,1681
н-ГЕКСАН	0,2091	0,1007	0,6313
МЕТАН	42,8082	50,6262	12,3492

Сравнительный пример 2. Также была предпринята попытка компьютерного моделирования с целью демонстрации способа, который не заявляется в соответствии с настоящим изобретением. Использовали мембрану на основе силикона с проницаемостью по метану, составляющей 120 GPU. Для вычислений использовали такие же условия подачи, как в примере. Перепад давления является столь значительным, что вычисления не сходятся.

Хотя настоящее изобретение было описано в сочетании с его конкретными вариантами осуществления, очевидно, что многие альтернативы, модификации и варианты будут очевидны для специалистов в данной области в свете вышеизложенного описания. Соответственно, предполагается охватить все такие альтернативы, модификации и варианты, которые подпадают под суть и широкий объем прилагаемой формулы изобретения. Настоящее изобретение может соответственно содержать, состоять из или состоять по сути из раскрытых элементов и может быть осуществлено на практике в отсутствие элемента, который не раскрыт. Кроме того, если присутствует словесное упоминание порядка, такое как первый и второй, его следует понимать в иллюстративном смысле, а не в ограничительном смысле.

Например, специалисты в данной области могут понять, что определенные этапы можно объединить в один этап.

Формы единственного числа включают ссылки на множественное число, если в контексте явно не указано иное.

"Содержащий" в пункте формулы изобретения является открытым переходным термином, который означает, что далее идентифицированные элементы пункта формулы изобретения являются неисключительным списком, т. е. что-либо другое может быть дополнительно включено и оставаться в рамках "содержащего". "Содержащий" определен в данном документе как обязательно охватывающий более ограниченные переходные термины "состоящий по сути из" и "состоящий из"; "содержащий" может, таким образом, быть заменен "состоящим по сути из" или "состоящим из" и оставаться в пределах явно определенного объема "содержащего".

"Обеспечивать" в пункте формулы изобретения определяется в значении предоставления, снабжения, обеспечения наличия или получения чего-либо. Этап может быть выполнен посредством любого участника, в отсутствие ясно выраженного языка в формуле изобретения, имеющего противоположный смысл.

Термин "необязательный" или "необязательно" означает, что описанное далее событие или обстоятельства могут произойти или не произойти. Описание включает случаи, когда событие или обстоятельство происходит и случаи, когда оно не происходит.

Диапазоны могут быть выражены в данном документе в качестве величин от приблизительно одного конкретного значения и/или до приблизительно другого конкретного значения. Когда выражен такой диапазон, следует понимать, что другой вариант осуществления представляет собой величину от одного конкретного значения и/или до другого конкретного значения наряду со всеми комбинациями в пределах указанного диапазона.

Все ссылки, идентифицированные в данном документе, включены в настоящее описание посредством ссылки в полном объеме, а также для конкретной информации, для которой они приведены.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ очистки природного газа, содержащего метан, CO<sub>2</sub> и углеводороды C<sub>3+</sub>, включающий этапы:

подачи подаваемого газа, состоящего из природного газа, на первую газоразделительную мембранную ступень, содержащую одну или несколько соединенных последовательно или параллельно мембран, содержащих селективный слой, являющийся селективным в отношении углеводородов C<sub>3+</sub> относительно

метана;

отбора из мембраны (мембран) первой ступени первого потока пермеата, который обогащен углеводородами  $C_{3+}$  по сравнению с подаваемым газом;

отбора из мембраны (мембран) первой ступени первого потока ретентата, обедненного по углеводородам  $C_{3+}$  по сравнению с подаваемым газом;

подачи первого потока ретентата во вторую газоразделительную мембранную ступень, содержащую одну или несколько соединенных последовательно или параллельно мембран, содержащих селективный слой, являющийся селективным в отношении  $CO_2$  относительно метана;

отбора из мембраны (мембран) второй ступени второго потока пермеата, который обогащен  $CO_2$  по сравнению с подаваемым газом; и

отбора из мембраны (мембран) первой ступени первого потока ретентата, обедненного по  $CO_2$  по сравнению с подаваемым газом,

при этом одна или несколько мембран первой газоразделительной мембранной ступени имеют проницаемость по метану, составляющую менее 68 единиц газопроницаемости (GPU);

при этом одна или мембраны первой газоразделительной мембранной ступени содержат разделительный слой, выполненный из: 1) сополимера или блок-полимера тетраметилоксида, 2) сополимера или блок-полимера тетраметилоксида и пропиленоксида, 3) сополимера или блок-полимера пропиленоксида или 4) сополимера или блок-полимера этиленоксида, терефталата и тетраметилтерефталата.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий удаление воды из подаваемого газа перед подачей подаваемого газа на первую газоразделительную мембранную ступень.

3. Способ по п.2, где указанный этап удаления воды включает подачу подаваемого газа в молекулярное сито, приспособленное и выполненное с возможностью удаления воды из текучих сред.

4. Способ по п.2, где указанный этап удаления воды включает подачу подаваемого газа в дегидратационную газоразделительную мембрану.

5. Способ по п.1, дополнительно включающий этап сжигания первого и/или второго потоков пермеата в виде факельного газа.

6. Способ по п.1, где подаваемый газ получен из природного газа, извлеченного из подземной или подводной геологической формации, и указанный этап дополнительно включает нагнетание потоков пермеата из первой и/или второй ступени в геологическую формацию.

7. Способ по п.6, дополнительно включающий дегидратацию первого и/или второго потоков пермеата перед нагнетанием в геологическую формацию таким образом, что содержание воды в первом и/или втором потоках пермеата, нагнетаемых в геологическую формацию, составляет не более 50 ppm (об./об.).

8. Способ по п.1, где перепад давления между давлением подаваемого газа и давлением газаретентата составляет менее 50 фунтов на квадратный дюйм (3,45 бара).

9. Способ по п.1, где перепад давления между давлением подаваемого газа и давлением газаретентата составляет менее 30 фунтов на квадратный дюйм (2,07 бара).

10. Способ по п.1, где перепад давления между давлением подаваемого газа и давлением газаретентата составляет менее 20 фунтов на квадратный дюйм (1,38 бара).

11. Способ по п.1, где одна или несколько мембран первой газоразделительной мембранной ступени характеризуются проницаемостью по метану, составляющей менее 34 GPU.

12. Способ по п.1, где одна или несколько мембран первой газоразделительной мембранной ступени характеризуются проницаемостью по метану, составляющей менее 20 GPU.

13. Способ по п.1, где одна или несколько мембран первой газоразделительной мембранной ступени образованы в виде плоских пленок или в виде множества полых волокон.

14. Способ по п.1, где каждая из одной или нескольких мембран первой газоразделительной мембранной ступени содержит разделительный слой, поддерживаемый опорным слоем.

15. Способ по п.14, где каждый из опорных слоев выполнен из полиимида, полисульфона или полиэфирэфиркетона.

16. Способ по п.15, где каждый из опорных слоев является пористым и выполнен из полиэфирэфиркетона.

17. Способ по п.1, где каждая из мембран второй газоразделительной мембранной ступени выполнена из ацетата целлюлозы, полисульфона или полиимида.

18. Система для осуществления способа по п.1 для очистки природного газа, содержащего метан,  $CO_2$  и углеводороды  $C_{3+}$ , содержащая источник природного газа;

первую газоразделительную мембранную ступень, содержащую одну или несколько соединенных последовательно или параллельно мембран, сообщающихся по текучей среде с указанным источником, при этом каждая мембрана из первой газоразделительной мембранной ступени содержит селективный слой, являющийся селективным в отношении углеводородов  $C_{3+}$  относительно метана; и

вторую газоразделительную мембранную ступень, содержащую одну или несколько соединенных последовательно или параллельно мембран, сообщающихся по текучей среде с выпускным (выпускны-

ми) отверстием (отверстиями) для ретентата мембран первой газоразделительной мембранной ступени для приема ретентата из первой газоразделительной мембранной ступени в виде подаваемого газа во второй газоразделительной мембранной ступени, при этом каждая мембрана второй газоразделительной мембранной ступени содержит селективный слой, являющийся селективным в отношении  $\text{CO}_2$  относительно метана,

при этом одна или несколько мембран первой газоразделительной мембранной ступени имеют проницаемость по метану, составляющую менее 68 единиц газопроницаемости (GPU);

при этом одна или мембраны первой газоразделительной мембранной ступени содержат разделительный слой, выполненный из: 1) сополимера или блок-полимера тетраметилоксида, 2) сополимера или блок-полимера тетраметилоксида и пропиленоксида, 3) сополимера или блок-полимера пропиленоксида или 4) сополимера или блок-полимера этиленоксида, терефталата и тетраметилтерефталата.

19. Система по п.18, дополнительно содержащая устройство для удаления воды, приспособленное и выполненное с возможностью удаления воды из подаваемого газа перед подачей подаваемого газа на первую газоразделительную мембранную ступень.

20. Система по п.19, где указанное устройство для удаления воды представляет собой молекулярное сито, приспособленное и выполненное с возможностью удаления воды из текучих сред.

21. Система по п.19, где указанное устройство для удаления воды представляет собой дегидратационную газоразделительную мембрану.

22. Система по п.18, где каждая из одной или нескольких мембран первой газоразделительной мембранной ступени проявляет перепад давления между давлением подаваемого газа и давлением газаретентата, составляющий менее 50 фунтов на квадратный дюйм (3,45 бара).

23. Система по п.18, где каждая из одной или нескольких мембран первой газоразделительной мембранной ступени проявляет перепад давления между давлением подаваемого газа и давлением газаретентата, составляющий менее 30 фунтов на квадратный дюйм (2,07 бара).

24. Система по п.18, где каждая из одной или нескольких мембран первой газоразделительной мембранной ступени проявляет перепад давления между давлением подаваемого газа и давлением газаретентата, составляющий менее 20 фунтов на квадратный дюйм (1,38 бара).

25. Система по п.18, где каждая из одной или нескольких мембран первой газоразделительной мембранной ступени проявляет проницаемость по метану менее 34 GPU.

26. Система по п.18, где каждая из одной или нескольких мембран первой газоразделительной мембранной ступени проявляет проницаемость по метану менее 20 GPU.

27. Система по п.18, где одна или несколько мембран первой газоразделительной мембранной ступени образована в виде плоских пленок или в виде множества полых волокон.

28. Система по п.18, где каждая из одной или нескольких мембран первой газоразделительной мембранной ступени содержит разделительный слой, поддерживаемый опорным слоем.

29. Система по п.28, где каждый из опорных слоев выполнен из полиимида, полисульфона или полиэфирэфиркетона.

30. Система по п.29, где каждый из опорных слоев является пористым и выполнен из полиэфирэфиркетона.

31. Система по п.18, где каждая из мембран второй газоразделительной мембранной ступени выполнена из ацетата целлюлозы, полисульфона или полиимида.

