

降低油田伴生气水露点与烃露点的膜分离技术

冯海东¹ 肖尤明¹ 徐烈¹ 朱云光²

(1.上海交通大学机械与动力工程学院 2.上海孚宝港务有限公司)

冯海东等.降低油田伴生气水露点与烃露点的膜分离技术.天然气工业,2005;25(7):123~125

摘要 由于油田气含有较高的 C_3^+ 和水分,在低环境温度下,其凝液易凝析,降低管道的输运能力;同时其水分易凝结,形成水合物,造成冰堵,还对管线和其他设备造成腐蚀。因此在油田气输送前,需要降低其烃露点与水露点。与传统的降低烃露点与水露点技术相比,膜气体分离技术具有投资少、低能耗、环境友好和结构紧凑等优点,正在得到广泛地应用。为此,总结了膜技术用于降低油田气水露点与烃露点的研究历史与现状;指出了可用于低压下从油田气中分离出轻烃和水分的两种无机膜分离技术:无形无机膜中的选择吸附 Carbon 膜(ASCM)和晶状无机膜中的选择吸附 Zeolite 膜;提出了这两种膜技术在从油田气中分离轻烃和水分的实验研究中,尚需对水分通过膜的渗透特性与选择结果,以及水分与轻烃通过膜的竞争吸附的结果等问题进行进一步研究,应用研究中应解决如何大幅降低膜的制造成本的问题。

关键词 油田 伴生气 水露点 烃露点 无机成因 膜 气体 分离 技术

油田伴生气与气田气相比,它含有较高的 C_3^+ 和水分,其水露点、烃露点均较高,同时其输送压力较低。在低环境温度下要析出凝液并形成水合物,造成冰堵;另一方面与天然气中的酸性气体结合,对管线、阀门和其他设备造成腐蚀。为此必须降低其烃露点与水露点。在不降低输气压力的情况下降低油田气的水露点和烃露点就必须对其中的水分和轻烃进行部分分离。

传统的方法虽然可以解决以上问题,但投资大,耗能高,工艺复杂。在边远地方,在采油平台上,或在伴生气量不是很大的情况下,这些方法很不经济。膜气体分离法具有投资少、低能耗、维修费用低、环境友好以及结构紧凑等,适合于海上采油平台等对空间要求较严的地方^[1]。

目前在天然气工业中,膜分离技术一般用于气田气的脱水、酸性气体的脱除和轻烃的分离。由于气田气的压力较高,分离较为容易。而油田气的压力很低,能用于气田气的脱水和分离轻烃的膜分离技术在不进行压缩的情况下难以用于油田气。因此需要进行低压下从油田气中分离轻烃与水分的膜技术研究。

一、研究历史与现状

1.膜用于天然气的脱水

膜法脱除天然气水分有诸多优点,具有良好的市场前景,但至今成功用于现场的范例不多。美国的 Separex 公司开发了醋酸纤维素膜用于海上采油平台的天然气脱水,可将水露点由 $38\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $-48\text{ }^\circ\text{C}$ 。美国的 Grace 公司开发了天然气水分和酸性气体的脱除方法,并在现场进行了应用。Air Products 公司的 Prism 天然气脱水系统,是针对气田气设计的,其操作压力一般为 $3.5\sim 5.0\text{ MPa}$ 。中国科学院大连化学物理研究所也于 1994 年在长庆油田研制出中空纤维膜天然气脱水装置^[2]。

上述膜分离需要在高压下进行,较适合于来气压力较高的气田气的脱水和 CNG 的脱水。如果用于油田气,首先需对它进行压缩,分离后再进行减压,这样就会造成能量的极大浪费。因此这些技术不适用于伴生气的脱水且所采用的膜材料是聚合物膜,在有烃类物质存在时易产生塑化现象,从而大大降低脱水效果。因此需要研制低压下能持久进行伴生气脱水的膜以降低水露点。

作者简介:冯海东,1966 年出生,高级工程师,在读博士研究生;1985 年毕业原华东石油学院储运专业,现从事天然气液化与分离技术研究。地址:(200030)上海市华山路 1954 号上海交通大学 102 号信箱。电话:(021)62934217,13916530481。E-mail:fhdhd@situ.edu.cn

2. 膜用于天然气轻烃的分离

目前用于天然气中轻烃分离的膜是橡胶态聚合物膜,它需要很高的操作压力。而伴生气在不加压的情况下无法满足。目前低压下用于有机气体分离的膜主要用在从炼油厂的催化裂解尾气(含 $C_1 \sim C_4$)和某些变压吸附(PSA)尾气(含有 CO_2 、 CH_4)回收氢气^[3]。对于在低压下用膜法分离伴生气中的轻烃还少有研究。

二、可用于降低油田气烃露点与水露点的膜及其特性

用于气体分离的膜的分类见图1。

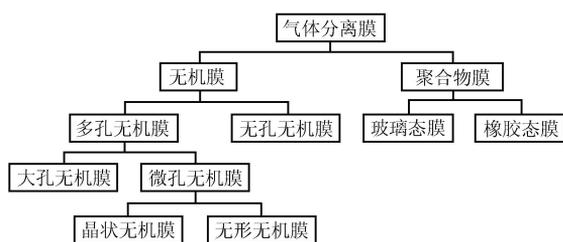


图1 气体分离膜的分类图

尽管橡胶类聚合物膜是首先透过有机蒸气的,但目前它的 $n-C_4H_{10}$ 和 CH_4 混合气体的分离因子较低,通常为 $5 \sim 10$ ^[4],并且需在高压下进行分离。所以它不适合在不压缩的情况下从油田气中分离水和轻烃。

传统的低自由体积的玻璃类聚合物膜是首先透过甲烷等小的,不易凝结气体的,不能用于从油田气中分离轻烃。能透过轻烃和水分的是个别的高自由体积的玻璃类聚合物膜,主要是聚三甲基硅基丙炔,简称 PTMSP 膜,它的轻烃和水分渗透率是已知的玻璃态膜中最高的,比一般的玻璃态膜高 $1 \sim 3$ 个数量级,其轻烃/ CH_4 、 H_2O/CH_4 分离因子也很高。但是在有较重碳氢化合物的情况下,易被污染,易老化,易被塑化,从而影响其性能与使用寿命^[5]。稠密无机膜由于其结构的特殊性,不能用于低压气体的分离。大孔无机膜也是首先透过甲烷的,也不能用于从油田气中分离轻烃和水分。

目前研制的无形无机膜主要是:分子筛分 Carbon 膜(MSCM)和选择吸附 Carbon 膜(ASCM)。MSCM 是首先透过甲烷的,无法从油田气中分离轻烃和水分。ASCM 则可以。

目前研制的晶状无机膜主要是 Zeolite 膜:分子筛分的 Zeolite 膜和选择吸附 Zeolite 膜。与 Carbon 膜相似,分子筛分的 Zeolite 膜不能用于从油田气分

离轻烃和水分,而选择吸附 Zeolite 膜可以。

综上所述,能从油田气中分离轻烃和水分的,较有发展潜力的膜是两种无机膜:无形无机膜中的选择吸附 Carbon 膜和晶状无机(沸石)膜中的选择吸附 Zeolite 膜。

1. MSCM 膜

由于聚合物膜存在老化等较难克服的问题,极大地限制了它的广泛应用。而无机膜则具有在高温、高压和酸性气体中性能稳定、易清洗和较好的渗透与分离特性等优点。目前在市场上无机膜每年以 30% 左右的速度递增,估计至 2003 年底,它可占整个膜市场的 15% 。与聚合物膜相比,ASCM 的优点是:良好的耐久性;良好的机械、热和化学稳定性,因此可在高温高压和酸性气体的环境下使用;良好的渗透与分离特性。其缺点是:很脆,易碎;气体的渗透率和分离因子并不能同时达到很好;价格昂贵,比聚合物膜贵一至两个数量级。其中价格昂贵是该膜商业化的最大障碍。

20 世纪 90 年代以来人们开始了对 ASCM 膜的研究,但至今文献中只有两种 ASCM:SSF 膜和源自酚醛树脂 Carbon 膜。1993 年, M. B. Rao, S. Sircar 等人研制出纳米级孔支撑的 Carbon 膜^[3],它可以进行轻烃/氢气的分离。由于这种膜是基于表面吸附和竞争吸附原理,所以又称为表面选择吸附流动(SSF)膜。近几年, A. B. Fuertes 等人对源自酚醛树脂 Carbon 膜进行了研究^[6~7]。

2. ASCM 的实验研究现状

(1) SSF 膜

表面选择流动(SSF)膜由 Air Products and Chemicals 公司的科研人员 M. B. Rao, S. Sircar 等人研制的。分别用炼厂的催化裂解尾气(FCC)(含 $C_1 \sim C_4$)和回收氢气的变压吸附(PSA)尾气(含有 CO_2 、 CH_4)对 SSF 膜的性能进行测试,发现 SSF 膜具有很好的渗透性和很高的 $C_1 - C_3/H_2$ 、 CO_2/H_2 分离因子(拒率),比聚合物分离特性最好的聚合物膜——PTMSP 膜还要好^[3]。

(2) 源自酚醛树脂的 Carbon 膜

A. B. Fuertes 等人研究了源于酚醛树脂 Carbon 膜进行了研究^[6~7],得出了以下结果。①这种膜的轻烃渗透率很高,远远高于聚合物膜,轻烃对 N_2 的分离因子也很高。②不同的处理方法得到的 Carbon 膜的分离因子相差较大;在有轻烃的环境下,时间对 Carbon 膜的分离特性几乎没有影响。③膜的分离因子除了主要取决于碳膜的孔径大小还与操作

条件有关。④压力的影响:进气压力对分离效果几乎没有影响。⑤温度的影响:温度升高,各成分的渗透率提高,但其分离因子降低,随着温度的升高,吸附性越强的成分的分离因子降低越快,因此,当此类的 ASCM 用于油田气的分离时,应尽量在低温下运行。⑥成分的影响:强吸附气体浓度增加时,二元混合气体中各成分的渗透率有所下降,但由于弱吸附气体的渗透率被明显遏制,所以分离因子有了明显的提高;分离因子随碳氢化合物的分子量的增加而增加,强吸附气体浓度增加时,多元混合气体中各种成分的渗透性有所下降,分离因子有了明显的提高;当存在 $n-C_4H_{10}$ 时, C_3H_8/N_2 和 C_2H_6/N_2 的分离因子比无 $n-C_4H_{10}$ 时增大;随着 $n-C_4H_{10}$ 的含量的增加,各成分的渗透率有所下降,但分离因子有了一定提高且吸附性越强的成分其分离因子提高越多。

ASCM 透过轻烃是基于选择吸附机理。由于 ASCM 在低压下具有很好的轻烃/ H_2 、轻烃/ N_2 的分离特性,而与轻烃相比, CH_4 、 N_2 和 H_2 都是弱吸附物质,所以该膜可用于油田气中轻烃的分离。由于水蒸气在膜中渗透的特殊性,其渗透率既高于轻烃等强吸附物质,又高于 CH_4 、 N_2 和 H_2 等弱吸附物质,因此 ASCM 也可以在分离轻烃的同时,分离油田气中的水分。

3. Zeolite 膜

除了 Carbon 膜外,另一类很有发展前景的用于油田气中轻烃分离的无机膜是 Zeolite 膜。选择吸附 Zeolite 膜主要有 2 种: Silicalite-1 膜和 ZSM5 膜,其微孔直径分别是 0.55 nm 和 0.58 nm。

M. Arruebo 等做了 Silicalite 膜分离轻烃和甲烷实验^[8],得出了以下结果。①单一气体渗透率大小的顺序: $CH_4 > C_2H_6 > C_3H_8 > n-C_4H_{10}$,混合气体则正好相反。这反映了竞争吸附特性,吸附性强的的大分子气体抑制了吸附性弱的小分子气体。并且其轻烃渗透率远远高于聚合物膜。②压力的影响:在有清扫气的情况下,进气压力增加,渗透率增加,但分离因子降低。③温度的影响:增加温度,各成分的分离因子变化较小。④浓度的影响:当增加丁烷浓度时, C_4/C_3 和 C_4/C_2 增加 300% 左右, C_4/C_1 只增加 200% 左右,这是因为丁烷浓度高时,虽然通过 silicalite 膜中的微孔 CH_4 渗透量因竞争吸附变小,但是通过 silicalite 膜晶粒间的缺陷或孔(2~4 nm)中的非分离因子渗透量(Knudsen 扩散)变化不大。

与 ASCM 相似, Zeolite 膜透过轻烃也是基于选

择吸附机理,它可在低压下进行分离,并且进气压力降低,分离因子增加。因此可用于油田气中轻烃的分离。同样,由于水蒸气渗透的特殊性, Zeolite 膜也可以在分离轻烃的同时,分离油田气中的水分。但是价格昂贵也是该无机膜商业应用的最大障碍。

三、存在与需要解决的问题

①研究的混合气是炼厂排出的尾气,而不是天然气;②对混合气中的 H_2O 的渗透率没有做充分的研究;比如 H_2O/CH_4 的分离因子与轻烃/ CH_4 分离因子的比较; H_2O 与轻烃的竞争吸附的结果;水含量等操作条件对 H_2O/CH_4 的分离因子与轻烃/ H_2O 分离因子的影响;③如何大幅度降低膜的制造成本。

由此可见,在油田气轻烃与水分的无机膜分离实验研究中需要解决的问题是:油田气通过膜时,轻烃/ CH_4 和 H_2O/CH_4 的分离效果与规律;轻烃和 H_2O 的竞争吸附结果。应用研究应主要解决如何大幅降低膜的制造成本的问题。

参 考 文 献

- 1 Sukhtej S D. Doctoral dissertation, mixed gas transport study through polymeric membranes: a Novel Study. the Virginia Polytechnic Institute and State University
- 2 刘丽. 聚合物膜中水蒸气渗透行为及脱湿过程研究. 中国科学院大连化学物理研究所博士论文, 2001
- 3 Rao M B *et al.* Nanoporous carbon membrane for gas separation. *Gas Sep Purif* 1993; (7): 279, *Membr Sci* 1997; (133): 195
- 4 Matsumoto K *et al.* Membrane process for organic vapor recovery from air. *Polym J*, 1991; (23): 491
- 5 Pinnau I. *et al.* Transport of organic vapors through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne). *J Membrane Sci.*, 1996; 116(2): 199—209
- 6 Fuentès Antonio B *et al.* Separation of hydrocarbon gas mixtures using phenolic resin-based carbon membranes. *Separation and Purification Technology*, 2002; 28(1): 29—41
- 7 Centeno T A. *et al.* Influence of separation temperature on the performance of adsorption-selective carbon membranes. *Carbon*, 2003; 41(10): 2016—2019
- 8 Arruebo M. *et al.* Separation of hydrocarbons from natural gas using silicalite membranes. *Separation and Purification Technology*, 2001; 25(1—3): 275—286

(修改回稿日期 2005-05-26 编辑 居维清)