

*На правах рукописи*

*Нав-*

**ГАФАРОВА ЭЛИЗА БАГАУТДИНОВНА**

**ПОДБОР ЭФФЕКТИВНЫХ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ АДСОРБЕНТОВ  
ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ОСУШКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА  
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СПГ**

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва, 2024

Работа выполнена на кафедре оборудования нефтегазопереработки Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина»).

**Научный руководитель:** **Мельников Вячеслав Борисович**  
доктор химических наук, профессор  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

**Официальные оппоненты:** **Нестеренко Павел Николаевич**  
доктор химических наук, профессор  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

**Каратун Ольга Николаевна**  
доктор технических наук, профессор  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Астраханский государственный технический университет»

**Файзуллина Зульфия Рустамовна**  
кандидат технических наук  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Защита состоится «26» декабря 2024 года в 14 час. 00 мин. на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ПДС 2022.014 при Российском университете дружбы народов имени Патриса Лумумбы по адресу: г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, ауд. 368.

Отзывы направлять по адресу: 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6, ПДС 2022.014.

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Автореферат разослан « » ноября 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета ПДС 2022.014



В.М. Бутина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Согласно распоряжению Правительства Российской Федерации от 16 марта 2021 года № 640-р до 2035 г. объём производства сжиженного природного газа (СПГ) в России может увеличиться почти в три раза и достичь 140 млн т. В документе представлены различные мероприятия, направленные на повышение конкурентоспособности отрасли. Важнейшей предпосылкой для развития станет расширение использования российских технологий и оборудования, предназначенных для сжижения и очистки газа, специальных компрессоров, криогенных агрегатах, автономных СПГ-энергетических комплексах и интегрированных системах управления.

Особенно актуальным становится развитие производства СПГ, так как это будет способствовать реализации национальных проектов по ускорению газификации регионов, расположенных вдали от магистральных газопроводов.

В этом направлении глубокая адсорбционная осушка природного газа является одним из ключевых процессов в производстве СПГ, так как позволяет удалить из газа влагу, сероводород, углеводороды и другие примеси, которые могут негативно сказаться на качестве осуществления технологических процессов и долговечности оборудования, а также на безопасности процесса сжижения. Наличие в газе паров воды вызывает серьёзные проблемы при сжижении природного газа. При охлаждении газа в системе происходит конденсация водяных паров, которые с компонентами природного газа образуют газогидраты при определённых значениях давления и температуры. Отложения газогидратов при производстве СПГ уменьшают площадь поперечного сечения трубопроводов и препятствуют теплообмену, увеличивают гидравлические сопротивления. Отлагаясь на технологических трубопроводах, дросселях или попадая в детандер, они приводят к аварийным остановкам.

В связи с этим, использование отечественных адсорбентов при глубокой адсорбционной осушке природного газа имеет ряд преимуществ:

– *Независимость от импорта.* Значимость импортозамещения адсорбентов для производства СПГ в РФ значительно возрастает в связи с санкциями, наложенными на некоторые российские компании, ограничениями на импорт технологий и расходных материалов, которые могут оказывать негативное влияние на доступность и стоимость импортных адсорбентов для использования в производстве СПГ. В такой ситуации развитие отечественного производства адсорбентов является стратегически важным, поскольку это позволяет обеспечить независимость от импорта и снизить риски снабжения.

– *Экономическая эффективность.* Отечественные адсорбенты должны быть более доступны по цене, что позволяет снизить стоимость производства СПГ и повысить его конкурентоспособность на мировом рынке.

– *Высокое качество.* Несмотря на достаточно развитое отечественное производство адсорбентов, на многих предприятиях, включая заводы по сжижению природного газа, в процессе осушки газа используются зарубежные поглотители. Характеристики российских сорбентов практически не уступают по показателям адсорбционной ёмкости, насыпной массы и механической прочности их зарубежным аналогам и способны осушать газ до требуемой температуры точки росы по влаге, согласно нормативным документам по производству СПГ.

– *Развитие научно-технического потенциала.* Внедрение отечественных адсорбентов стимулирует развитие научно-технического потенциала в России, способствуя созданию новых технологий и разработке инноваций в области производства СПГ, а также развитию научно-прикладных исследований по созданию новых адсорбентов для различных технологических процессов.

В связи с изложенным использование отечественных адсорбентов в глубокой адсорбционной осушке природного газа становится актуальным для обеспечения импортозамещения при создании новых технологий и техники для производства СПГ.

**Степень разработанности темы исследования.** Значительную роль в развитии учения об адсорбционных процессах сыграли исследования отечественных учёных: Менделеева Д.И., Цвета М.С., Зелинского Н.Д., Дубинина М.М., Борескова Г.К., Фомкина А.А., Шумяцкого Ю.И., Кельцева Н.В., Киселева В.С., Щукина Е.Д., Ребиндера П.А., и др. и зарубежных учёных: Брека Д., Кемпбела Д.М., Байера А., Эммета П., Теллера Е., Де Бура Я., Брунауэра С., и др.

Вместе с тем, в современной российской и зарубежной научно-технической литературе крайне мало работ, в которых представлены результаты по подбору и исследованиям адсорбционных и физико-химических свойств существующих адсорбентов в глубокой осушке природного газа для производства СПГ и изучению закономерностей протекания процессов глубокой адсорбционной осушки природного газа. В работах, посвящённых адсорбции молекул воды и структуре цеолитов, информация о природе и механизме взаимодействий структуры молекул воды со структурными особенностями цеолитов ограничена.

Необходимость в практических рекомендациях по подбору эффективных отечественных адсорбентов для глубокой осушки природного газа при производстве СПГ с использованием импортозамещения, а также недостаточность теоретических разработок по данной тематике определили цель и задачи диссертационной работы.

**Цель диссертационной работы.** Подбор эффективных отечественных адсорбентов для глубокой осушки природного газа при производстве СПГ и других процессах, требующих аналогичной степени осушки, на основе комплексного изучения адсорбционно – десорбционных свойств, фазовой и пористой структуры, химического состава, термической стабильности структуры отечественных и зарубежных промышленных адсорбентов.

В данной работе для выполнения поставленной цели определены и решены следующие задачи:

1. Исследование влияния фазового и химического состава, параметров пористой структуры промышленных адсорбентов на показатели осушки газа;
2. Исследование термодесорбции влаги из промышленных адсорбентов;
3. Изучение состояния термодинамического равновесия при адсорбции влаги из газов;
4. Изучение кинетики адсорбции влаги из газов и регенерации адсорбентов;
5. Изучение процесса адсорбционной осушки в динамическом режиме;
6. Выбор наиболее эффективного адсорбента, а также условий его регенерации;
7. Разработка модельной схемы механизма адсорбции влаги и регенерации адсорбентов;
8. Определение оптимальных технологических режимов процесса адсорбционной глубокой осушки газа;
9. Обоснование и выбор технологической схемы процесса адсорбционной осушки газа.

**Научная новизна работы:**

1. Установлены особенности структуры и адсорбционных свойств адсорбентов на основе проведения комплексных сравнительных исследований современными физико-химическими методами состава, кристаллохимической и пористой структуры, термофазовых превращений, адсорбционных свойств промышленных отечественных и зарубежных адсорбентов, применяемых в осушке газов и показана эффективность использования отечественных промышленных адсорбентов при производстве СПГ;

2. Получены кинетические зависимости процесса глубокой осушки газа с использованием отечественных адсорбентов на основе цеолитов А и Х в сравнении с применяемыми зарубежными цеолитными адсорбентами и установлена эффективность использования отечественных промышленных адсорбентов;

3. Разработаны модельные схемы механизма адсорбции влаги и регенерации адсорбента на основе комплексных исследований кинетики адсорбции влаги и регенерации адсорбента, пористой структуры, термофазовых превращений адсорбентов и показана ведущая роль ОН-групп в структуре адсорбентов для образования межмолекулярных водородных связей и обеспечения высокой адсорбционной активности сорбентов глубокой осушки газа в сравнении с донорно-акцепторными центрами в адсорбентах;

4. Установлены особенности дегидроксилирования структуры отечественных и зарубежных адсорбентов на основе цеолитов А и Х методом дифференциально-термического анализа.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Установлена роль и значимость межмолекулярных водородных связей и донорно-акцепторных свойств на основе проведённых комплексных исследований структурных особенностей адсорбентов методами дифференциального термического и рентгенофазового анализов и их адсорбционной активности в осушке газа. Показана ведущая и значимая роль межмолекулярных водородных связей в обеспечении высокой адсорбционной активности сорбентов в глубокой осушке газа. При температурах регенерации адсорбентов более 350 °С доля ОН-групп в их структуре уменьшается за счёт дегидроксилирования структуры, адсорбционная активность по влаге снижается, а кристаллическая структура цеолитов сохраняется;

2. Предложены модельные схемы механизма осушки газа и регенерации адсорбента при одновременном участии межмолекулярных водородных связей и донорно-акцепторных центров в структуре адсорбентов на основе комплексных исследований кинетики адсорбции влаги и регенерации адсорбента, пористой и кристаллохимической структуры, термофазовых превращений адсорбентов;

3. Установлены особенности дегидроксилирования структуры отечественных и зарубежных адсорбентов на основе цеолитов А и Х, обусловленные различным количеством и распределением ОН-групп в их структуре по энергетическому состоянию методом дифференциально-термического анализа;

4. Адсорбционными кинетическими и технологическими исследованиями процесса глубокой осушки газа при производстве СПГ показано, что отечественные адсорбенты на основе цеолитов А и Х в сравнении с применяемыми зарубежными цеолитными адсорбентами (например, фирмы Линде, выпускаемые компанией BASF) могут эффективно использоваться в отечественной промышленности. Это обусловлено в основном меньшим удельным расходом адсорбента и более высокой активностью отечественных адсорбентов;

5. Установлено, что отечественные адсорбенты на основе цеолитов NaA и NaX по адсорбционной активности в осушке газа не только не уступают зарубежным цеолитным адсорбентам, выпускаемым компанией BASF, а в некоторых случаях превосходят их. Так, например, в интервале температур от 5 до 50 °С и объёмных скоростях осушаемого газа от 2000 ч<sup>-1</sup> до 12500 ч<sup>-1</sup> адсорбенты NaX-БС и NaA-БС проявляют более высокую динамическую адсорбционную активность в осушке воздуха и метана, чем остальные адсорбенты; незначительно меньшая сорбционная ёмкость отмечена для образцов 13X BASF и 4A BASF;

6. Установлено, что из всех исследованных отечественных и зарубежных адсорбентов, отечественный цеолитный адсорбент NaA-БС обладает наибольшей динамической активностью, его использование в технологической схеме глубокой адсорбционной осушки газа уменьшают энергетические затраты на осушку при производстве СПГ;

7. Проведёнными исследованиями установлено, что двухадсорберная технологическая схема адсорбционной осушки газа обладает в сравнении с трёхадсорберной схемой, применяемой в производстве СПГ, большей компактностью и более простой схемой управления, меньшим количеством технологических газопроводов обвязки между адсорберами в технологической схеме и соответственно меньшим числом необходимых приборов КИП для измерения температуры, давления, расходов и т.п. При её использовании меньше тепловые затраты даже без учёта тепловых потерь в газопроводах обвязки между адсорберами;

8. Установлены оптимальные технологические условия регенерации отечественных промышленных адсорбентов при их использовании в осушке газа при производстве СПГ;

9. Внедрены в ООО «Сахалинская Энергия» при проведении работ по анализу технологий глубокой осушки природного газа отдельные результаты научных исследований, а именно:

- рекомендации по подбору эффективных отечественных адсорбентов для глубокой осушки природного газа при производстве СПГ;
- рекомендации по оптимальным условиям регенерации адсорбентов для обеспечения максимальной эффективности и продления срока их службы, а также минимизации негативного влияния на их активность при проведении многократных стадий регенерации при высоких температурах.

**Методология и методы исследования.** Для выполнения поставленных цели и задач диссертационной работы был проведён анализ научной, технической и патентной литературы. Для проведения лабораторных исследований применялось современное научно-исследовательское оборудование, стандартные методы анализа и специальные известные исследовательские методики рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа, дифференциально-термического анализа, пористой структуры методом низкотемпературной адсорбции азота.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты комплексных сравнительных исследований современными физико-химическими методами состава и кристаллохимической и пористой структуры, термофазовых превращений и адсорбционных свойств промышленных отечественных и зарубежных адсорбентов, применяемых для осушки газов, в т. ч. в глубокой осушке природного газа при производстве СПГ;

2. Результаты исследования адсорбционного процесса глубокой осушки газа в статическом и динамическом режимах с использованием отечественных адсорбентов на основе цеолитов А и X в сравнении с применяемыми зарубежными цеолитными адсорбентами, показывающие эффективность использования отечественных промышленных адсорбентов при производстве СПГ;

3. Разработанные модельные схемы механизма адсорбции влаги и регенерации адсорбента на основе комплексных исследований, кинетики адсорбции влаги и регенерации адсорбента, пористой структуры, термофазовых превращений адсорбентов;

4. Результаты, показывающие ведущую и значимую роль ОН-групп в структуре адсорбентов для образования межмолекулярных водородных связей и обеспечения высокой адсорбционной активности сорбентов в глубокой осушке газа в сравнении с донорно-акцепторными центрами в адсорбентах;

5. Результаты оптимальных технологических условий регенерации отечественных промышленных адсорбентов при их использовании в осушке газа при производстве СПГ;

6. Результаты сравнительных исследований двухадсорбентной и трёхадсорбентной схем адсорбционной осушки газа, применяемой в производстве СПГ. Показано преимущество двухадсорбентной схемы в компактности и простоте управления, в меньшем количестве технологических газопроводов обвязки между адсорберами в технологической схеме и соответственно, меньшем числе необходимых контрольно-измерительных приборов для измерения температуры, давления, расходов и т.п., а также меньшем количестве тепловых затрат на регенерацию.

**Степень достоверности полученных результатов.** Основные научные положения, изложенные в работе, достаточно полно и убедительно подтверждены результатами экспериментальных исследований с использованием современного научно-исследовательского оборудования, воспроизводимостью результатов физико-химических методов анализа, корректной обработкой данных и апробацией полученных результатов. Выполненная исследовательская работа согласуется с опубликованными в литературе экспериментальными данными и является оригинальной.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на девяти региональных, всероссийских и международных конференциях, в том числе: Региональная научно-техническая конференция «Губкинский университет в решении вопросов нефтегазовой отрасли России» (РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва, 2019, 2020, 2022 г.), XII Российская конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии» (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, г. Грозный, 2021 г.); Всероссийская научно-практическая конференция «Сжиженный природный газ: проблемы и перспективы» (РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва, 2021, 2022, 2023 г.), Международная научно-практическая конференция «Переработка углеводородного сырья: проблемы и инновации – 2022» (Астраханский государственный технический университет, Астрахань), XXXIII Международная научно-практическая конференция «21 Век: фундаментальная наука и технологии» (2023 г., Bengaluru, Karnataka, India).

**Публикации по теме исследования.** По теме диссертации опубликован 21 научный труд, в том числе 12 статей в ведущих рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, индексируемых в Web of Science и RSCI, из которых 11 за последние пять лет; 9 научных тезиса в сборниках материалов региональных, всероссийских и международных конференций.

**Объём и структура работы.** Структурное построение, логика и последовательность изложения материала в диссертации определены её целью, задачами и отражают характер исследуемой проблемы. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы (162 ссылки) и приложения. Материал диссертации изложен на 170 страницах машинописного текста, включает 34 таблицы, 65 рисунков.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, показана новизна и практическая значимость проведённых исследований.

**В первой главе (литературный обзор)** рассмотрено современное состояние процесса адсорбционной осушки природного газа, основные виды адсорбентов, сущность процесса адсорбции и регенерации адсорбентов, закономерности осушки природного

газа, применение процесса адсорбции на действующих производствах СПГ в РФ.

**Во второй главе** представлены технические требования на качество СПГ и характеристики сырья и адсорбентов. Описаны методики определения и исследования химического и фазового состава, параметров пористой структуры, термогравиметрических исследований адсорбентов, изотерм адсорбции влаги из газов, кинетики сорбции влаги адсорбентами в статических и динамических условиях, оптимальных условий регенерации адсорбентов. В качестве адсорбентов для исследований были выбраны цеолиты типа А и Х (со связующим и без связующего (БС)) отечественного и зарубежного производства, активный оксид алюминия (АОА) и силикагели (GP-SORB WS и GP-SORB H).

**В третьей главе** приведены результаты физико-химических и адсорбционно-десорбционных исследований адсорбентов глубокой осушки природного газа. В таблице 1 приведён *химический состав некоторых промышленных адсорбентов*, который исследовали методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА). Примеси представляют собой оксиды Mg, K, Fe, Ti, Mn, P, S.

Таблица 1 – Химический состав некоторых образцов промышленных адсорбентов

Марка адсорбента	Содержание элементов, % масс. в пересчёте на оксиды				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Примеси
NaA-БС	41,80	36,12	19,95	0,49	1,64
NaX-БС	43,20	32,43	22,90	0,28	1,19
4A BASF	38,41	37,41	22,75	0,22	1,21
13X BASF	44,35	33,74	20,47	0,35	1,09
NaA	35,33	41,06	22,14	0,24	1,23
CaA	41,38	38,70	6,67	12,10	1,15
NaX	49,36	33,72	15,45	0,33	1,14
АОА	0,18	98,70	0,75	0,05	0,32
GP-SORB WS	83,34	15,62	0,81	0,05	0,18
GP-SORB H	95,05	3,91	0,26	0,45	0,33

У цеолитов основное количество составляют оксиды Si, Al, что отвечает кристаллохимической структуре цеолитов А и Х. Кроме катионов Na<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup>, остальные примеси обусловлены их присутствием в сырье, из которого синтезируются адсорбенты, а также в монтмориллонитовых или каолинитовых глинах, которые применяются в качестве связующего при формировании гранул адсорбента. В цеолите CaA содержится Ca<sup>2+</sup>, который путём ионного обмена вводится в состав предварительно синтезированного цеолита NaA. Глубина обмена составляет 64 %. Неполный обмен, вероятнее всего, обусловлен тем, что оставшая часть катионов Na<sup>+</sup> в структуре цеолита недоступна для катионов Ca<sup>2+</sup>, имеющих значительно больший размер. Состав силикагелей GP-SORB WS и GP-SORB H имеет различия в основном по содержанию оксидов кремния и алюминия.

Согласно исследованиям, в адсорбентах на основе цеолита А со связующим и без него содержится 80,6 и 99,1 % цеолита А, соответственно; в адсорбентах на основе цеолита Х со связующим и без него содержится 71,4 и 99 % цеолита Х, соответственно; в CaA содержание фазы цеолита А составляет 74 %. АОА представляет собой плохо окристаллизованный образец с высокой долей аморфной составляющей и кристаллической частью в основном из гидратированных оксидов Al. Силикагель GP-SORB H является полностью рентгеноаморфным, а проба влагостойкого силикагеля GP-SORB WS состоит из аморфной и кристаллической фаз, которая в незначительном количестве 10-15 % представлена гидратированными оксидами Al и оксидом Si.

Результаты проведённых *исследований пористой структуры некоторых промышленных адсорбентов* представлены в таблице 2. У цеолитных адсорбентов, в сравнении с АОА, GP-SORB H и GP-SORB WS значительно преобладают поры с размерами меньше 20Å, с преобладающим (эффективным) диаметром пор 10 Å и менее в



зависимости от типа цеолита, что является характерным для структуры цеолитов. В процентном соотношении у цеолитов со связующим превалирует содержание мезопор до 500 Å, что связано с содержанием в их составе связующего (основы). При этом для адсорбентов АОА и GP-SORB Н характерным является преобладание размеров пор в диапазоне до 500 Å, соответствующий мезопорам. По распределению мезопор по размерам наиболее однородная пористая структура и с меньшими диаметрами мезопор наблюдается для адсорбента GP-SORB Н в сравнении с АОА. Так, средний диаметр пор цеолитов составляет от 14,38 до 21,90 Å, а образцов АОА, GP-SORB WS и GP-SORB Н – соответственно 48,36, 25,14 и 26,77 Å. Анализ характеристик пористой структуры образцов цеолитов свидетельствует о достаточно близких значениях удельной поверхности, общего объема пор, среднего размера пор, распределения объема пор по размерам зарубежных и отечественных адсорбентов цеолитного типа.

Исследовано влияние влагосодержания адсорбента NaX-BC, как обладающего наибольшей величиной удельной поверхности из числа изученных промышленных образцов, на изменение характеристик его пористой структуры (рисунок 1).

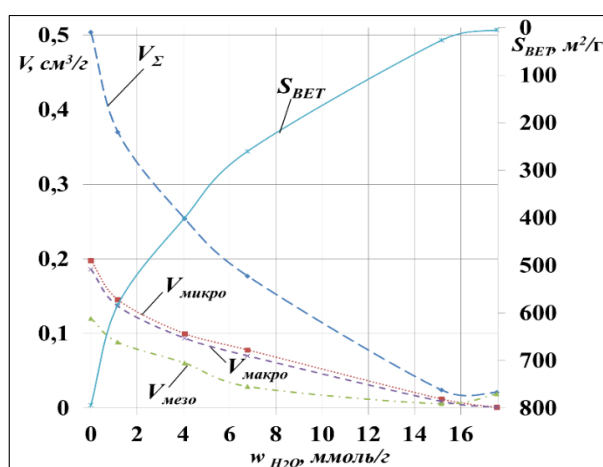


Рисунок 1 – Влияние влагосодержания на пористую структуру NaX-BC

Установлено, что уже при незначительном содержании сорбированной влаги значительно уменьшаются удельная поверхность, общий объем пор и объем макро- мезо- и микропор. При увеличении влагосодержания до 6 ммоль/г величина удельной поверхности, общего объема пор и объема микропор снижается ~ в 3 раза, объема мезопор ~ в 4 раза. Наиболее существенное снижение величин удельной поверхности (~ в 30 раз), общего объема пор, объема макро- и микропор (~ в 20 раз) у NaX-BC происходит при увеличении влагосодержания в нем до 15 ммоль/г.

Таблица 2 – Параметры пористой структуры некоторых исследуемых адсорбентов

Адсорбенты		NaA-BC	NaX-BC	13X BASF	GP-SORB WS				
Характеристики									
Удельная поверхность, $S_{ВЕТ}$ , м²/г		720	794	777	579				
Общий объем пор $V_{\Sigma}$ , см³/г		0,454	0,504	0,497	0,364				
Средний диаметр пор $D_n$ , Å		14,83	21,90	21,36	25,14				
Распределение объема пор ( $V_n$ , см³/г)									
		см³/г	%	см³/г	%	см³/г	%	см³/г	%
Объем микропор $V_{микро}$ , см³/г ( $< 20$ Å)		<b>0,175</b>	<b>38,5</b>	<b>0,198</b>	<b>39,29</b>	<b>0,183</b>	<b>36,82</b>	<b>0,027</b>	<b>7,41</b>
Объем мезопор $V_{мезо}$ , см³/г (20...500 Å)		<b>0,102</b>	<b>22,5</b>	<b>0,12</b>	<b>23,81</b>	<b>0,13</b>	<b>26,16</b>	<b>0,27</b>	<b>74,18</b>
Распределение объема мезопор по диаметрам пор (Å)	20 – 50	0,006	5,9	0,007	5,8	0,012	9,2	0,159	58,9
	50 – 200	0,038	37,3	0,045	37,5	0,046	35,4	0,105	38,8
	200 – 300	0,026	25,5	0,031	25,8	0,035	26,9	0,004	1,3
	300 – 400	0,019	18,6	0,022	18,3	0,023	17,7	0,002	0,9
	400 – 500	0,013	12,7	0,015	12,5	0,014	10,8	0,000	0,1
Объем макропор $V_{макро}$ , см³/г ( $> 500$ Å)		<b>0,177</b>	<b>39,0</b>	<b>0,186</b>	<b>36,90</b>	<b>0,184</b>	<b>37,02</b>	<b>0,067</b>	<b>18,41</b>

Исследование термодесорбции влаги из адсорбентов осуществляли методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Результаты некоторых образцов в виде дериватограмм, представлены на рисунке 2.

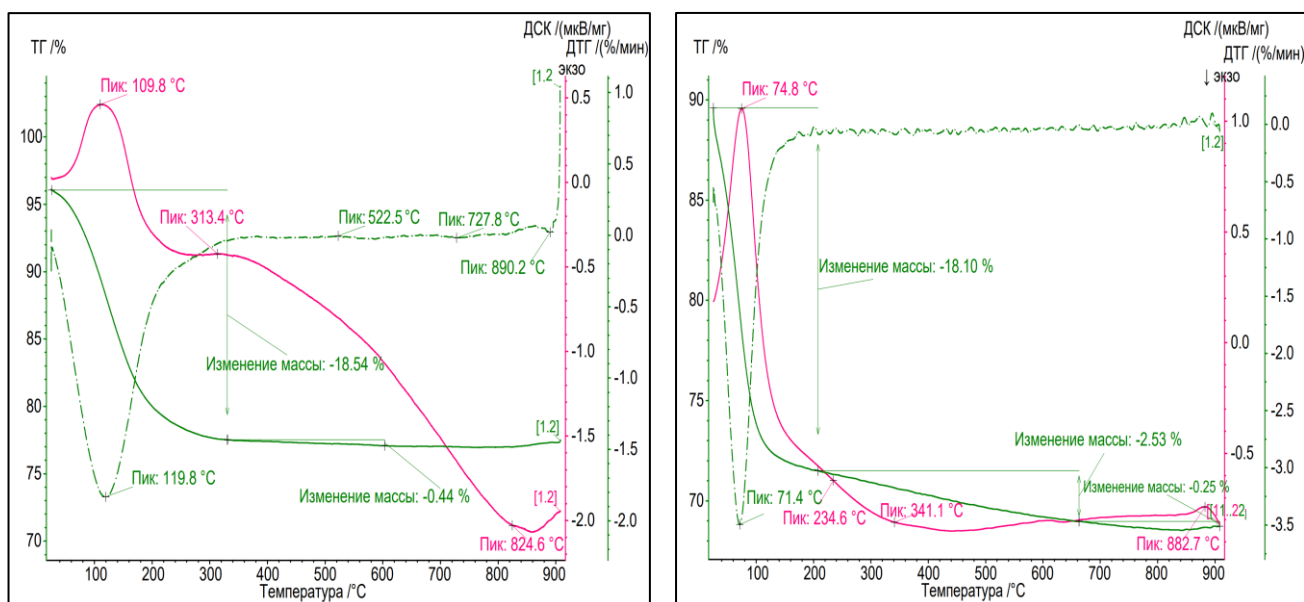


Рисунок 2 – Дериватограммы адсорбентов: слева – NaX; справа – GP-SORB H

Проведённый анализ дериватограмм цеолитных адсорбентов показывает, что, с одной стороны, можно отметить для всех типов цеолитов общий характер изменения термогравиметрических кривых (ТГ): основное количество воды выделяется при нагревании образцов в области 110-150 °С и при дальнейшем увеличении температуры нагревания количество выделяемой воды незначительное. А с другой стороны, наблюдаются различия в дегидроксилировании структуры цеолитных адсорбентов. Так, если для образцов NaX-BC, NaX и 13X BASF общее количество выделяемой воды соответственно составляет 16, 19 и 18 % и для образцов CaA, NaA-BC, NaA и 4A BASF соответственно 14, 14, 16 и 15 %, то при сравнении цеолитов типа X и A можно отметить следующие особенности: для цеолитов NaX-BC, NaX и 13X BASF основное выделение воды завершается при температуре 320-340 °С, а для NaA, NaA-BC, 4A BASF – при температуре 390-400 °С. При температурах более 850 °С происходит разрушение кристаллической структуры цеолитов, что согласуется с литературными данными о необратимости дегидратации цеолитов при нагревании выше указанных температур.

Для силикагелей тепловой эффект в области до 100 °С обусловлен выделением молекул воды, слабосвязанных со структурой силикагеля. В области 150-380 °С происходит дегидроксилирование структуры силикагеля вследствие разрушения межмолекулярных водородных связей структурных OH-групп. Нагревание от 380 °С до 800 °С приводит к последующему дегидроксилированию структуры силикагеля вследствие разрушения структурных OH-групп и спеканию структуры силикагеля по микропорам; тепловой эффект в области 890 °С обусловлен спеканием пор в структуре силикагеля.

У активного оксида алюминия до 440 °С существует два этапа потери массы. До температуры 124,7 °С происходит удаление физически адсорбированной воды, а в интервале от 235,5 до 435,1 °С наблюдается второй этап потери массы, который может быть обусловлен конденсацией гидроксильных групп на поверхности оксида алюминия. При повышении температуры выше 518,4 °С активный  $\gamma$ -оксид превращается в неактивную  $\alpha$ -модификацию.

Изучено состояние термодинамического равновесия при адсорбции влаги из газов на указанных адсорбентах при различных температурах. На рисунке 3 представлены

изотермы некоторых изученных адсорбентов. Подобные зависимости получены для всех исследованных адсорбентов.

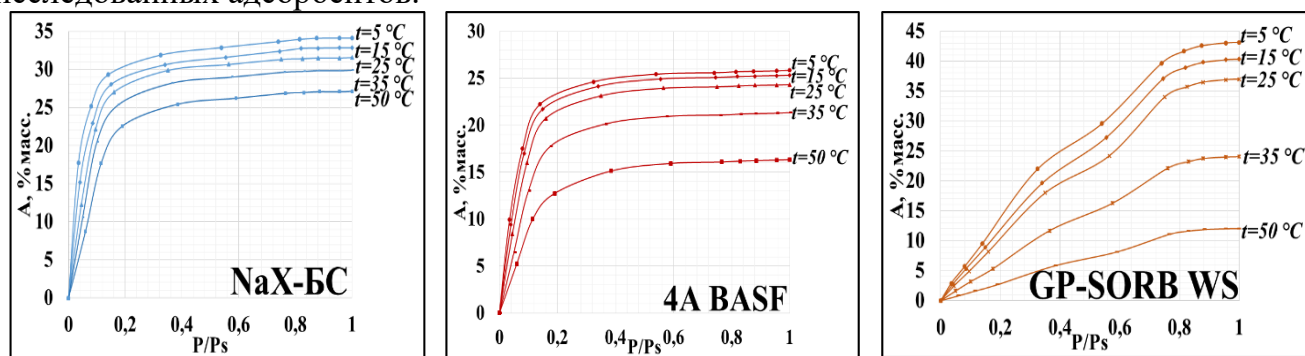


Рисунок 3 – Изотермы адсорбции воды из влажного воздуха при различных температурах

Следует отметить для изученных адсорбентов существенные отличия вида изотерм адсорбции во всём диапазоне относительных давлений до 0,1 P/P<sub>s</sub>. Так, наибольшей адсорбционной ёмкостью по парам воды в области низких относительных давлений до 0,1 P/P<sub>s</sub> имеет цеолит NaX-БС. Можно отметить, что все рассмотренные цеолиты характеризуются однородной микропористой структурой. Адсорбционная ёмкость по парам воды при относительных давлениях более 0,2 P/P<sub>s</sub> изменяется незначительно, что подтверждается видом изотермы I типа по классификации IUPAC.

Анализируя вид изотерм адсорбции во всём диапазоне относительных давлений силикагелей и АОА можно заметить наличие у них нескольких участков: первый, свидетельствующий о протекании мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции, и второй, свидетельствующий о наличии капиллярной конденсации в мезопорах. По виду кривых данные изотермы силикагелей и АОА можно отнести к изотермам IV и V типа соответственно. Выгнутый и вогнутый характер начального участка указывает, соответственно, на сильное и слабое взаимодействие адсорбат – адсорбент.

Исследования показали, что в области всех относительных давлений NaX-БС по значениям предельной адсорбционной ёмкости превосходит 13X, тогда как 4A и NaA-БС показывают примерно одинаковые значения предельной адсорбционной ёмкости в области всех относительных давлений.

Установлено, что даже при 50 °С цеолиты способны поглощать большое количество воды. При этой температуре адсорбционная способность силикагеля и оксида алюминия существенно меньше. Так, при проведении адсорбции при 50 °С адсорбционная ёмкость цеолитов снижается на 17-42 %, тогда как силикагелей и активного оксида алюминия снижается ~ на 49-72 %.

На рисунке 4 представлены *кинетические кривые адсорбции паров влаги на некоторых промышленных образцах адсорбентов при различных температурах.*

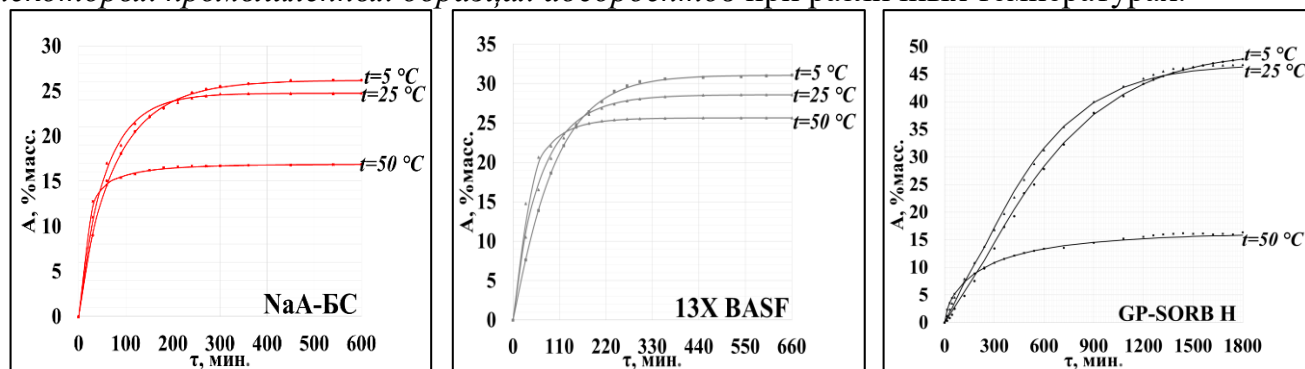


Рисунок 4 – Кинетические кривые адсорбции влаги из влажного воздуха при различных температурах на промышленных адсорбентах

Из представленных экспериментальных данных видно, что с увеличением температуры скорость достижения состояния термодинамического равновесия возрастает при использовании в осушке газа всех промышленных исследованных адсорбентов. Однако при этом величина предельной адсорбционной активности при равновесии будет меньше, чем при более низкой температуре.

Минимальное время достижения равновесия отмечается у цеолита NaX при 50 °С и составляет 240 минут, а максимальное, при 5 °С у силикагеля GP-SORB WS – 1780 минут. Стоит отметить, что в начале процесса в течение 30 минут при 25 °С наибольшее значение адсорбционной ёмкости имеет NaX-БС – 16,13 % масс., а наименьшую GP-SORB H – 2,4 % масс., несмотря на максимальное значение предельной адсорбции среди всех изученных адсорбентов.

Исследования динамической адсорбционной активности адсорбентов в осушке увлажнённого воздуха осуществляли при атмосферном давлении в температурном интервале от 5 до 50 °С и объёмных скоростях осушаемого газа от 2000 ч<sup>-1</sup> до 12500 ч<sup>-1</sup> (таблица 3). Исследования прекращали при увеличении значения влагосодержания газа на выходе из адсорбера до точки росы по влаге минус 70 °С.

Таблица 3 – Влияние температуры и объёмной скорости подачи воздуха на динамическую активность адсорбентов (% масс.).

Адсорбенты	Температура, °С	Объёмная скорость подачи воздуха, ч <sup>-1</sup>				
		2000	3600	5100	9000	12500
4A BASF	5	22,02	19,91	18,86	17,58	16,44
	25	20,43	18,21	16,28	15,86	14,16
	50	18,31	16,66	15,93	14,52	13,43
NaA-БС	5	23,11	21,12	19,18	18,05	17,68
	25	21,59	19,69	17,92	16,89	15,02
	50	19,23	17,66	16,14	15,25	14,23
GP-SORB WS	5	13,12	12,32	11,64	10,81	10,13
	25	11,41	10,62	10,27	9,36	9,19
	50	6,40	6,30	6,10	6,03	6,01

Результаты проведённых исследований показали, что в интервале температур от 5 до 50 °С и объёмных скоростях осушаемого газа от 2000 ч<sup>-1</sup> до 12500 ч<sup>-1</sup> NaA-БС проявляет наиболее высокую динамическую адсорбционную активность в осушке воздуха в сравнении с другими адсорбентами и, в частности, с зарубежным аналогом 4A BASF. У 4A BASF при объёмной скорости 2000 ч<sup>-1</sup>, динамическая ёмкость меньше ~ на 5 % по сравнению с NaA-БС, а при 12500 ч<sup>-1</sup> ~ на 7 %. При этом можно отметить характерную зависимость для всех исследованных адсорбентов: повышение температуры адсорбции и увеличение объёмной скорости осушаемого воздуха приводит к уменьшению динамической адсорбционной активности. Установлено, что на снижение динамической адсорбционной активности оказывает влияние тип использованного адсорбента. Так, например, проведение осушки воздуха с использованием всех цеолитных адсорбентов во всём интервале температур и увеличением объёмной скорости подачи воздуха с 2000 до 12500 ч<sup>-1</sup> приводит к снижению адсорбционной активности ~ в 1,3 – 1,6 раза.

Увеличение температуры адсорбции от 5 до 50 °С при одинаковой объёмной скорости подачи воздуха по-разному оказывает влияние на снижение динамической адсорбционной активности адсорбентов. Так, например, при объёмной скорости подачи воздуха 2000 ч<sup>-1</sup> увеличение температуры адсорбционной осушки воздуха от 5 до 50 °С приводит к уменьшению динамической адсорбционной активности цеолитов ~ в 1,1 – 1,4 раза, АОА ~ в 1,6 раза, а силикагелей GP-SORB WS ~ в 2,1 раз и GP-SORB H ~ в 1,9 раз. При этом увеличение температуры адсорбционной осушки воздуха от 5 до 50 °С при

объёмной скорости подачи воздуха  $12500 \text{ ч}^{-1}$  приводит к уменьшению динамической адсорбционной активности цеолитов  $\sim$  в 1,0 – 1,3 раза, АОА  $\sim$  в 1,2 раза, а силикагелей GP-SORB WS  $\sim$  в 1,7 раз и GP-SORB H  $\sim$  в 1,5 раз.

Также были проведены исследования динамической адсорбционной активности адсорбентов в осушке метана. Исследование сравнительной динамической адсорбционной активности адсорбентов в осушке метана проводили при атмосферном давлении, температуре 5 и 25 °С и объёмной скорости подачи увлажнённого метана 2000, 3100 и 5100  $\text{ч}^{-1}$  (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние температуры и объёмной скорости подачи метана на динамическую активность адсорбентов (% масс.).

Адсорбенты	Температура, °С	Объёмная скорость подачи метана, $\text{ч}^{-1}$		
		2000	3600	5100
13X BASF	5	22,46	19,99	19,13
	25	20,32	18,78	17,84
NaX-BC	5	22,27	20,25	18,35
	25	20,66	18,91	17,13
4A BASF	5	22,27	20,14	19,11
	25	20,70	18,51	16,44
NaA-BC	5	23,42	21,40	19,45
	25	21,78	19,95	18,19

В осушке метана динамическая активность молекулярного сита 13X BASF увеличилась  $\sim$  на 1 %, цеолита NaX и NaX-BC уменьшилась  $\sim$  на 1,5 – 2 % по сравнению с динамической активностью в осушке воздуха. Тогда как динамическая активность цеолитов 4A BASF, NaA, NaA-BC и CaA увеличилась  $\sim$  на 1,0 – 1,6 % по сравнению с динамической активностью в осушке воздуха.

Из экспериментальных данных также следует отметить, что в осушке метана наибольшей динамической адсорбционной активностью обладает NaA-BC и незначительно меньшая сорбционная ёмкость отмечена для всех остальных цеолитных образцов. Остальные сорбенты АОА, GP-SORB WS и GP-SORB H проявляют существенно меньшую динамическую адсорбционную активность как в осушке метана, так и в осушке воздуха.

Исследована стабильность динамической активности в 70 циклах адсорбция-регенерация в осушке воздуха при объёмной скорости 2000  $\text{ч}^{-1}$  (таблица 5).

Таблица 5 – Сорбционные свойства адсорбентов

Адсорбенты	Номер цикла	Динамическая активность, % масс.						
		1	5	10	15	30	50	70
NaA-BC		21,59	21,39	21,29	21,17	21,03	20,95	20,89
4A BASF		20,43	20,33	20,23	20,17	20,09	20,02	19,96
GP-SORB H		12,14	12,08	12,02	11,97	11,92	11,86	11,84

Установлено, что у всех адсорбентов за 70 циклов адсорбция-регенерация динамическая активность снижается  $\sim$  на 1,9 – 3 %.

В ходе исследований определены усреднённые значения показателей времени защитного действия за 70 циклов адсорбция-регенерация в осушке воздуха. Максимальное (121-125 мин.) значение времени защитного действия слоя адсорбента имеют образцы цеолитов NaA и NaA-BC, а минимальное (44 мин.) отмечено у силикагеля GP-SORB H.

Подобраны оптимальные условия регенерации адсорбентов. На рисунке 5 показана зависимость остаточного влагосодержания цеолитов, силикагелей и АОА от их температуры регенерации, а на рисунке 6 влияние продолжительности регенерации на содержание остаточной влаги в адсорбенте.

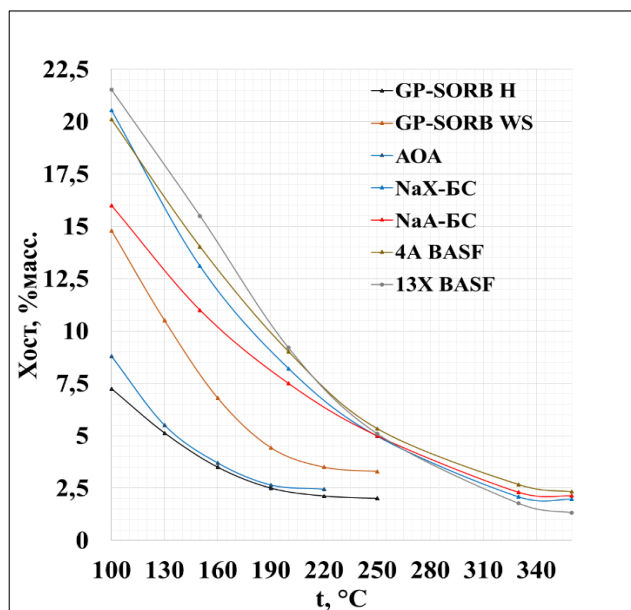


Рисунок 5 – Зависимость остаточного влагосодержания адсорбентов от температуры регенерации

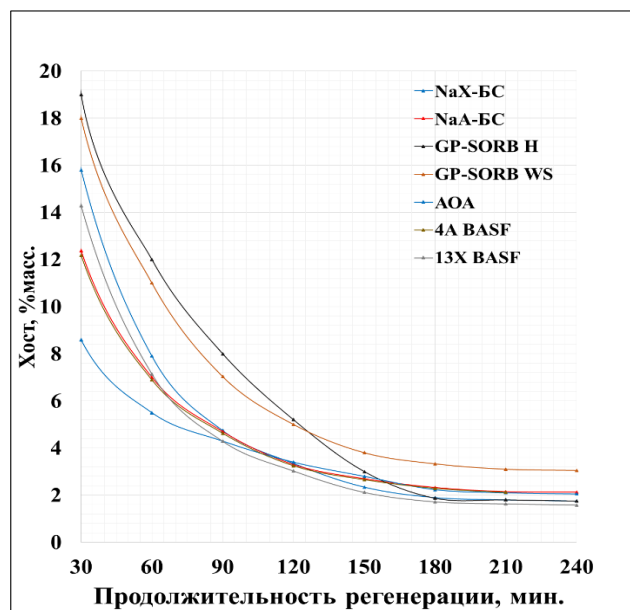


Рисунок 6 – Влияние продолжительности регенерации на содержание остаточной влаги в адсорбенте

Из экспериментальных данных можно отметить, что у всех сорбентов с повышением температуры регенерации заметно снижается остаточное содержание влаги. В процессе нагревания адсорбентов до 100 °С остаточное влагосодержание в зависимости от типа адсорбента составляет 7,25 – 22,11 %. Примечательно, что при нагревании до 100 °С молекулярные сита 4A BASF и 13X BASF теряют ~ 18 % и 25 % влаги соответственно. Отечественные цеолиты в зависимости от типа от 30 до 45 %, тогда как АОА ~ 50 %, а силикагели GP-SORB WS и GP-SORB H ~ 60 и 85 % соответственно. Последующее термическое воздействие при 200-220 °С для АОА, 230-250 °С для силикагелей и 330-360 °С для цеолитов позволяет достичь 87-96 % степени регенерации адсорбентов.

Быстрее всего отдают влагу цеолиты типа X, имеющие более крупные входные окна (0,8-1,0 нм), тогда как цеолиты типа А с диаметром входных окон от 3 до 5 нм сложнее поддаются дегидратации, степень ее не превышает 90%.

Как показано на диаграмме, дальнейшая термообработка адсорбентов нецелесообразна, так как степень удаления влаги уменьшается крайне незначительно.

Экспериментальные данные по исследованию влияния продолжительности регенерации на содержание остаточной влаги в адсорбенте показывают, что в течение 60 минут проведения регенерации из адсорбентов удаляется от 70,51 до 75,88 % поглощённой влаги в зависимости от типа поглотителя. Следует отметить, что через 210 минут из цеолитных адсорбентов удаляется от 88,15 до 94,57 %, из АОА – 87,77 %, а из силикагелей GP SORB WS и GP SORB H – 91,62 % и 96,16 % соответственно поглощённой влаги. Дальнейшее увеличение продолжительности регенерации цеолитов практически не влияет на эффективность удаления сорбированной влаги.

В результате проведённых исследований установлено, что для восстановления адсорбционной активности сорбентов и последующего их использования в осушке газа, регенерацию адсорбентов следует проводить продолжительностью не менее 210 минут при 330 °С (цеолиты), при 200 °С (оксид алюминия) и при 230 °С (силикагели).

На основании экспериментальных данных были определены константы скоростей адсорбции и десорбции (таблица 4). Для определения численных значений констант скорости адсорбции было использовано уравнение (1), описывающее изменение активности адсорбента во времени, а для констант скорости десорбции уравнение (2), описывающее изменение остаточного влагосодержания от времени регенерации:

$$A_{\tau} = A_{\text{равн}}(1 - e^{-K_a\tau}) \quad (1)$$

где  $A_{\tau}$  – активность адсорбента в момент времени  $\tau$ , % масс.;  $A_{\text{равн}}$  – равновесная активность ( $\tau \rightarrow \infty$ ), % масс.;  $K_a$  – константа скорости адсорбции,  $\text{мин}^{-1}$ .

$$X_{\text{ост}}(\tau) = Ae^{-K_d\tau} + B \quad (2)$$

где  $X_{\text{ост}}(\tau)$  – остаточное влагосодержание адсорбента в момент времени регенерации  $\tau$ , % масс.;  $A$  – разность начального (максимального) и конечного (минимального) значений остаточного влагосодержания, % масс.;  $B$  – конечное (минимальное) значение остаточного влагосодержания при больших  $\tau$ , % масс.;  $K_d$  – константа скорости десорбции,  $\text{мин}^{-1}$ .

Согласно результатам исследования, максимальную константу скорости адсорбции имеет цеолит NaX ( $0,020 \text{ мин}^{-1}$ ), а минимальную – силикагели GP-SORB WS ( $0,003 \text{ мин}^{-1}$ ) и GP-SORB H ( $0,003 \text{ мин}^{-1}$ ). У молекулярного сита 13X BASF константа скорости ( $0,014 \text{ мин}^{-1}$ ) ~ на 25% меньше, чем у отечественного аналога NaX-БС ( $0,019 \text{ мин}^{-1}$ ), а у 4А BASF ( $0,016 \text{ мин}^{-1}$ ) она примерно такая же, как и у NaA-БС ( $0,016 \text{ мин}^{-1}$ ).

Максимальные константы скорости десорбции имеют цеолиты NaA ( $0,027 \text{ мин}^{-1}$ ) и CaA ( $0,027 \text{ мин}^{-1}$ ), а минимальную – АОА ( $0,020 \text{ мин}^{-1}$ ). У молекулярного сита 13X BASF ( $0,026 \text{ мин}^{-1}$ ) константа скорости примерно такая же, как и у NaX-БС ( $0,026 \text{ мин}^{-1}$ ), а у 4А BASF ( $0,023 \text{ мин}^{-1}$ ) она на ~ 10% меньше, чем у отечественного аналога NaA-БС ( $0,025 \text{ мин}^{-1}$ ).

Несмотря на многочисленные исследования, посвящённые адсорбции молекул воды и структуре цеолитов, информация о природе и механизме взаимодействий структуры молекул воды со структурными особенностями цеолитов ограничена. С другой стороны, информация, посвящённая механизму регенерации цеолитных адсорбентов, используемых в осушке природного и других газов, отсутствует. Для понимания механизмов адсорбции влаги из газов и их регенерации целесообразно рассмотреть структуру воды и цеолита типа А, как одного из наиболее эффективных в осушке природного газа.

Молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода, которые между собой соединены ковалентной связью. Она является одновременно донором и акцептором протонов, в которой атом кислорода имеет две неподелённые пары электронов. Именно наличие неподелённых пар электронов и их смещение обуславливает возникновение водородных связей, которые способствуют ассоциации молекул воды в различные линейные и объёмные структуры. В молекуле воды ядро атома кислорода притягивает электроны сильнее, чем ядро атома водорода. Таким образом, атом кислорода является более электроотрицательным: электроны расположены ближе к атому кислорода, что обуславливает образование в молекуле воды двух диполей – по одному вдоль каждой связи О–Н. В итоге на атоме кислорода сосредоточивается частичный отрицательный, а на атоме водорода – частичный положительный заряд (рисунок 7).

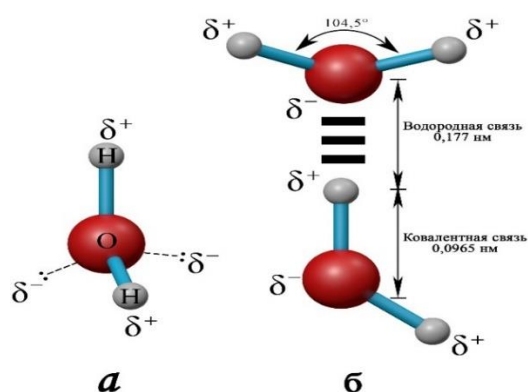


Рисунок 7 – Строение молекулы воды  
 а – Биполярная природа молекулы воды показана с помощью шаростержневой модели. Пунктирными линиями обозначены несвязывающие орбитали. Электронные пары, расположенные на внешних электронных орбиталях, образуют вокруг атома кислорода неправильный тетраэдр  
 б – Две молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  связаны водородной связью, соединяющей атом кислорода верхней молекулы и атом водорода нижней молекулы

Энергия водородных связей в молекуле воды значительно меньше энергии химической связи. Вследствие того, что водородные связи относительно слабы и

неустойчивы, то они могут легко возникать и исчезать в результате различных энергетических воздействий.

Структура цеолита типа А состоит из большой  $\alpha$ -полости диаметром 11,4 Å и малых  $\beta$ -полостей диаметром 6,6 Å. Две пересекающиеся трёхмерные системы каналов образуют каркас и при этом одна система состоит из  $\alpha$ -полостей, соединяющихся через окна диаметром 4,2 Å, а вторая система состоит из  $\beta$ -полостей, соединяющихся с  $\alpha$ -полостями через окна диаметром 2,2 Å (рисунок 8). Алюмосиликатный каркас цеолита А построен из усечённых кубооктаэдров (рисунок 9), образованных из 24 тетраэдров, представляющие  $\beta$ -полость. Соединение кубооктаэдров через простые кубы, образованные восемью тетраэдрами, образуют большую  $\alpha$ -полость.

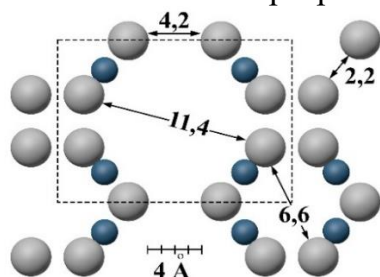


Рисунок 8 – Сечение элементарной ячейки цеолита А плоскостью (110)  
Синие кружки – иона натрия, серые кружки – атомы кислорода

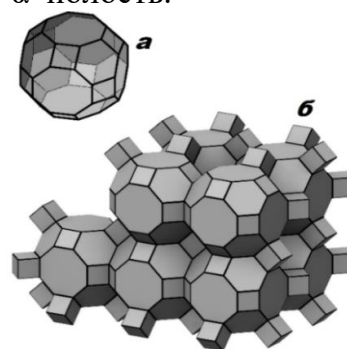


Рисунок 9 – Усечённый кубооктаэдр  
(а) каркас цеолита А из кубооктаэдров (б)

Элементарная ячейка цеолита А в зависимости от типа катиона содержит от 24 до 30 молекул воды, которые локализованы в  $\beta$ - и  $\alpha$ -полостях. В больших  $\alpha$ -полостях молекулы воды образуют объёмные структуры в виде пентагондодекаэдров. В цеолите NaA в расчёте на элементарную ячейку объём воды в полостях составляет 930 Å<sup>3</sup>. Дегидратация цеолита А приводит к уменьшению константы её элементарной ячейки только на 0,02 Å, что указывает на прочность кристаллического каркаса цеолита.

Рассмотрев структуры воды и цеолита А, далее предложен механизм адсорбции воды при осушке газа на примере использованного адсорбента цеолитного типа NaA.

Приготовленные цеолиты содержат значительное количество адсорбированной воды, локализованной как рядом со структурными ОН-группами цеолита по водородным связям, так и вокруг катионзамещённого иона в структуре цеолита, в нашем случае катион Na в цеолите NaA, образуя гидратную оболочку.

Дегидроксилирование (дегидратация) цеолита NaA протекает по следующей схеме (рисунок 10):

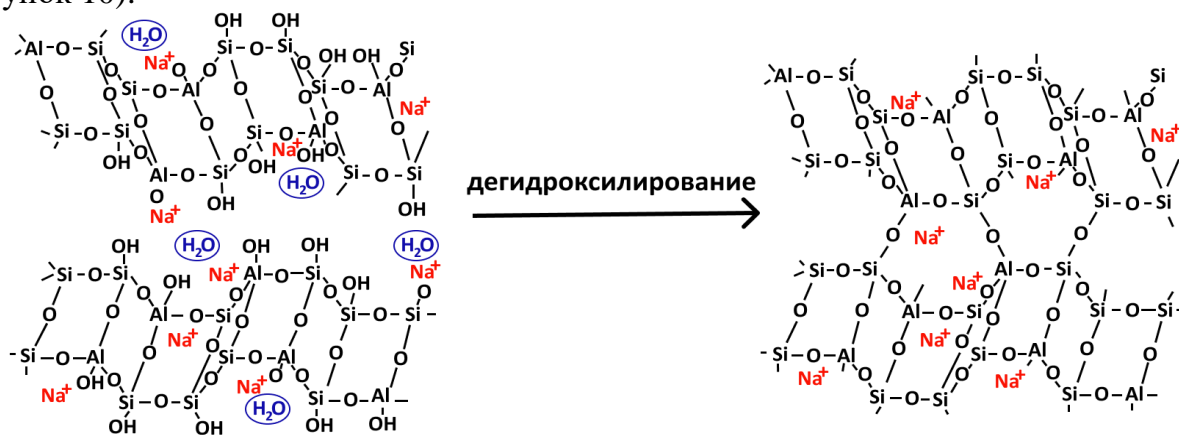


Рисунок 10 – Схема протекания дегидроксилирования в цеолите NaA



При дегидроксилировании (дегидратации) цеолита NaA в его структуре образуются следующие донорно-акцепторные центры адсорбции воды из природного газа (рисунок 11):

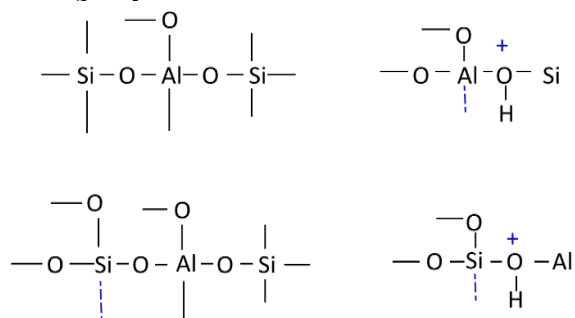
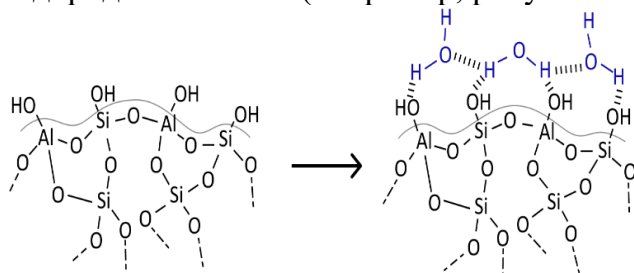


Рисунок 11 – Донорно-акцепторные центры в цеолите А, образованные при дегидроксилировании

Также при дегидроксилировании структуры цеолита NaA в его структуре сохраняются OH-группы, которые служат центрами адсорбции воды из природного газа по водородным связям (например, рисунок 12).



воображаемая поверхность цеолита А

Рисунок 12 – Схема адсорбции воды из газа по межмолекулярным водородным связям

Таким образом, адсорбция воды из газа осуществляется на трёх центрах: на донорно-акцепторных, на катионах в структуре цеолита А ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ) и на структурных гидроксильных группах по водородным связям.

Далее, для рассмотрения механизма процесса адсорбции воды из газа на цеолите типа NaA необходимо учитывать кристаллохимическую структуру цеолита, а также его пористую структуру, образованную с одной стороны множеством последовательных элементарных ячеек цеолита NaA, представляющие собой отдельные наноразмерные кристаллиты (микроразмерные кристаллиты), а с другой сросшимися наноразмерными кристаллитами (микроразмерными кристаллитами).

Учитывая, что процесс поглощения влаги из газа протекает до установления термодинамического равновесия, можно отметить, что адсорбция воды из природного газа на цеолите А связана с заполнением широкого диапазона пор (пустот, полостей), включающий микро-, мезо- и макропоры. При этом первичной стадией адсорбции на указанных центрах является образование монослоя из молекул воды на поверхности пор по межмолекулярным водородным связям между собой, начиная от образования димеров воды и далее три-, четыре- и т.д. полимеров воды поверхностной структуры. Об этом свидетельствует наглядное представление процесса прямого поглощения влаги на кинетических кривых адсорбции на исследованных образцах, а также изотермы адсорбции при исследовании их пористой структуры. Следующей стадией адсорбции является объёмное заполнение пор молекулами воды по межмолекулярным водородным связям с формированием второго, третьего и так далее слоёв и образованием в итоге различных объёмных структур воды, размеры которых будут определяться размерами порового пространства.

При регенерации цеолита глубокой осушки газа от поглощённой воды сначала будут разрываться слабые водородные связи между молекулами, входящими в состав её пространственной структуры, до монослоя воды на поверхности порового пространства адсорбента. Далее будут десорбироваться молекулы монослоя воды,

структурносвязанные по водородным связям с атомами кислорода алюмоокислородного и кремнекислородного тетраэдров структурного каркаса адсорбента, а также молекулы воды, сорбированные на донорно-акцепторных центрах и входящие в состав гидратной оболочки ионообменного катиона молекулы воды.

**В четвёртой главе** проведены сравнительные технологические исследования процесса адсорбционной осушки газа при производстве СПГ, для которых были выбраны наиболее эффективные адсорбенты из числа изученных.

При выполнении технологических исследований были приняты следующие характеристики адсорбционного процесса осушки природного газа, соответствующие практическим данным. Расход газа принимался равным 627854 кг/ч, или 858773  $\text{нм}^3/\text{ч}$ , что соответствует крупнотоннажному производству СПГ. Температура процесса адсорбции была принята равной 20 °С, давление процесса – 7,2 МПа. При этих условиях плотность газа при рабочих условиях составляла 55,77 кг/м<sup>3</sup>. Объёмный расход газа при рабочих условиях процесса 3,127 м<sup>3</sup>/с. При технологических исследованиях трёхадсорберной схемы принимали стадию осушки газа, равную 36 часам. Внутренний диаметр адсорбера – 3,6 м. Требуемая влажность газа, подаваемого в блок сжижения газа, должна быть в соответствии с требованиями к СПГ, не более 1 ppmv, т. е. концентрация влаги в потоке осушенного газа на выходе из адсорбционной установки не должна была превышать 0,0001 % масс.

Состав газа, поступающего на установку осушки (% масс.): метан – 97,6012; этан – 0,031; пропан – 0,0011; н-бутан – 0,0095; и – бутан – 0,0118; н – пентан – 0,0042; н – гексан – 0,0004; гелий – 0,0049; вода – 0,0476; метанол – 0,0012; азот – 2,2465; диоксид углерода – 0,0406.

Сравнительные исследования вначале проводились по трёхадсорберной схеме, которая чаще используется при выборе технологической схемы для высокопроизводительных установок СПГ (рисунок 13).

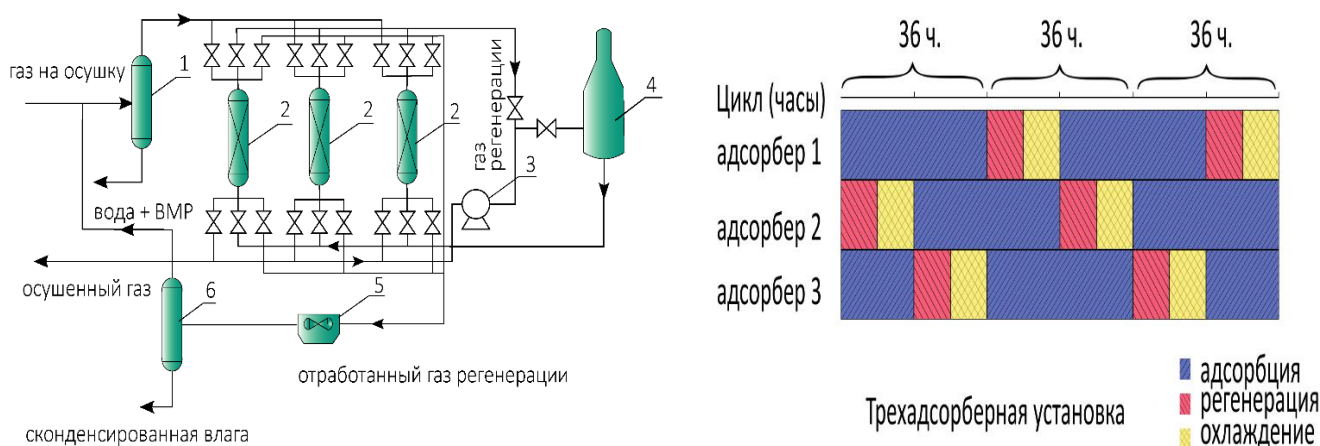


Рисунок 13 – Принципиальная трёхадсорберная схема осушки (слева) и циклограмма переключения адсорберов по стадиям

1 – сепаратор; 2 – адсорберы; 3 – компрессор; 4 – печь огневого подогрева;

5 – аппарат воздушного охлаждения газа регенерации; 6 – сепаратор газа регенерации

Результаты расчёта показали, что максимальное значение требуемой массы адсорбента достигается при использовании цеолита NaA (61 т), что ~ на 23 % выше, чем в случае применения NaA-BC (49,7 т). При применении цеолитов NaX (56,7 т) и NaX-BC (51 т) значения требуемой массы загрузки адсорбента ~ на 14 и 3 %, соответственно, а молекулярные сита 13X BASF (52,9 т) и 4A BASF (52,6 т) ~ на 6 % больше в сравнении с NaA-BC. Максимальное значение объёма слоя адсорбента, равное 41,7 м<sup>3</sup> из исследуемых поглотителей наблюдается при применении NaX, а минимальное – 33,2 м<sup>3</sup> у цеолита NaA-

БС. Минимальным значением по количеству теплоты для нагрева базовой части так же обладает NaA-БС (26,9 ГДж/схема), которое ~ на 12 % меньше аналогичного значения у NaA (30,4 ГДж/схема). Количество теплоты для нагрева десорбированной влаги равно 11,7 ГДж/схема, т.е. одинаковое для всех случаев, так как технологические исследования проводились при одинаковой массе адсорбированной влаги. Масса адсорберов в технологической схеме при использовании NaX равна 259,5 т, что ~ на 7 % больше по сравнению с использованием 13X, 4A, NaA, и NaX-БС (242,2 т) и на 15 % больше относительно NaA-БС (224,9 т). Среди исследованных поглотителей наименьшую высоту слоя адсорбента, составляющую 3,2 м, обеспечивает цеолит NaA-БС, в то время как максимальная высота слоя, достигающая 4 м, характерна для цеолита NaX. Наименьшие расходы газов регенерации и охлаждения наблюдаются при использовании NaA-БС, составляющие 72,7 и 69,8 т/схема соответственно. Это ~ на 11 % и 13 % меньше соответствующих показателей для NaX, которые составляют 80,3 и 80,2 т/схема.

Для сравнительного анализа технологии глубокой осушки газа в работе был произведён расчёт технологической схемы с двумя адсорберами на цеолите типа NaA-БС, который показал высокую эффективность при использовании трёхадсорберной схемы (рисунок 14).

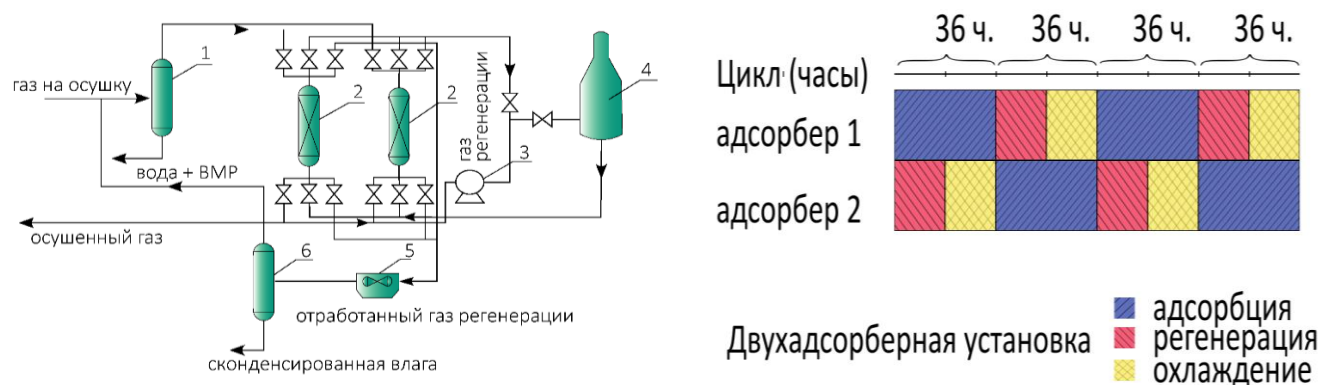


Рисунок 14 – Принципиальная двухадсорберная схема осушки (слева) и циклограмма переключения адсорберов по стадиям

Расчёт схем с разным числом адсорберов проводился при условии одинакового удельного расхода газа, поступающего на осушку, одинакового удельного расхода адсорбента ( $0,12 \text{ кг/м}^3$ ), необходимого для получения заданной концентрации влаги в газе на выходе, а также при условии одинакового времени стадии осушки и внутреннего диаметра адсорбера.

Результаты расчётов показали, что несмотря на одинаковую требуемую массу адсорбента, необходимую для достижения заданной концентрации влаги в газе на выходе, общая масса адсорбента в двухадсорберной установке составляет 99,5 т, что ~ на 33 % больше, чем в трёхадсорберной (74,6 т). Объём слоя и высота адсорбента на один аппарат при использовании двухадсорберной схемы составляют  $66,3 \text{ м}^3$  и 6,4 м соответственно, тогда как в трёхадсорберной эти показатели вдвое меньше. Высота цилиндрической части аппарата в двухадсорберной схеме достигает 10 м, что ~ на 55 % превышает аналогичный показатель в трёхадсорберной (6,5 м). Количество требуемой теплоты для нагрева адсорбера (22,9 ГДж/схема) ~ на 17 %, а расход газа охлаждения ( $65,2 \text{ т/схема}$ ) ~ на 11 % меньше в двухадсорберной установке, чем в трёхадсорберной (26,9 ГДж/схема и  $72,7 \text{ т/схема}$  соответственно). При двухадсорберной схеме меняются габариты адсорбционной колонны: масса как одного аппарата, так и в целом в технологической схеме (230,7 т) также становится больше ~ на 3 %, чем при сложении масс аппаратов при трёхадсорберной схеме (224,9 т). Несмотря на это, двухадсорберная схема обладает рядом

преимущества: она более компактна, проще в управлении, требует меньшего количества технологических трубопроводов и измерительных приборов для контроля параметров процесса (температуры, давления, расхода и др.). Кроме того, использование данной схемы позволяет снизить теплотраты, даже без учёта теплотерь в трубопроводах обвязки между адсорберами.

На основе проведённых комплексных исследований предложено *технологическое решение по регенерации адсорбентов*. Рассмотрена взаимосвязь термической обработки адсорбентов, результаты дифференциально-термического анализа и рентгенофазового анализа и их адсорбционную активность. Так, на примере наиболее активного адсорбента - цеолита NaA-БС можно отметить, что при нагревании адсорбента при температуре в диапазоне 110-140 °С происходит выделение воды за счёт протекающего процесса дегидроксилирования структуры путём разрыва межмолекулярных водородных связей между молекулами воды, входящими в состав пространственной структуры воды и находящимися преимущественно в макропорах. При температуре прокаливания адсорбента в диапазоне 260-400 °С (при начальном этапе дегидроксилирования 260 °С максимальном дегидроксилировании 315 °С) из мезо- и микропор за счёт дегидроксилирования происходит разрыв межмолекулярных водородных связей ОН-групп алюмоокислородного и кремнекислородного тетраэдров структурного каркаса. Также в данном температурном диапазоне происходит выделение молекул воды дегидроксилированием гидратной оболочки ионообменного катиона цеолита.

На сохранение кристаллической структуры каркаса цеолита после дегидроксилирования при температурах более 260 °С указывают проведённые исследования структуры цеолитных адсорбентов методами ДТА и РФА, представленные ранее. Так, из результатов, представленных на рисунке 15 видно, что при дегидратации цеолитного адсорбента при температуре до 800 °С кристаллическая структура цеолита А сохраняется и составляет 99 %, которая разрушается только при температуре более 850 °С.

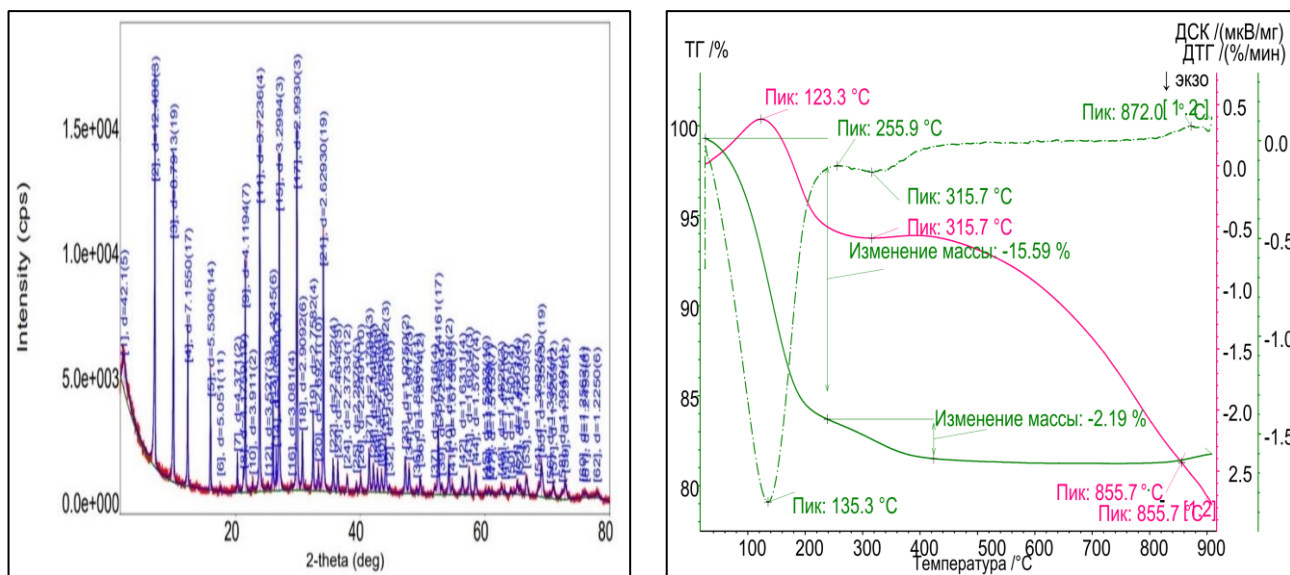


Рисунок 15 – Рентгенограмма (слева) и дериватограмма (справа)

Таким образом, при увеличении температуры прокаливания NaA-БС выше 260 °С количество донорно-акцепторных центров увеличивается, которые по своей природе являются менее активными в адсорбционной осушке газа, чем структурные ОН-группы адсорбента. Это объясняет снижение активности адсорбентов при проведении многократных стадий регенерации при высоких температурах. Поэтому целесообразно осуществлять процесс регенерации цеолитных адсорбентов осушки природного газа при

температурах не более 260-310 °С. Подобные изменения происходят и с другими адсорбентами.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые проведены комплексные сравнительные исследования состава, кристаллохимической и пористой структуры, термофазовых превращений, адсорбционных свойств промышленных отечественных и зарубежных адсорбентов компании BASF, применяемых в осушке газов современными физико-химическими методами. Показаны их особенности, достоинства и недостатки:

- установлено, что наибольшей величиной удельной поверхности обладают цеолитные адсорбенты в сравнении с другими исследованными типами адсорбентов;

- установлены особенности химического и фазового составов промышленных адсорбентов методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов;

- установлено, что уже при незначительном содержании сорбированной влаги в адсорбентах (на примере NaX-БС) значительно уменьшаются удельная поверхность, общий объём пор, а также объём макро-, мезо- и микропор;

- отмечено, что даже при 50 °С цеолитные адсорбенты способны поглощать большое количество влаги из газа. При этой температуре адсорбционная способность силикагеля и оксида алюминия незначительна;

- выявлено, что адсорбенты на основе цеолитов, в сравнении с силикагелевыми сорбентами, обладают более высокой величиной равновесной предельной адсорбции и меньшим временем её достижения при 50 °С. Силикагелевые адсорбенты в сравнении с цеолитными сорбентами при 5 и 25 °С обладают более высокой величиной равновесной предельной адсорбции, но время достижения равновесного состояния на силикагелевых сорбентах значительно больше;

- показано, что в интервале температур от 5 до 50 °С и объёмных скоростях осушаемого газа от 2000 ч<sup>-1</sup> до 12500 ч<sup>-1</sup> адсорбент NaA-БС проявляет наиболее высокую динамическую адсорбционную активность в осушке воздуха. В осушке метана наиболее высокую динамическую адсорбционную активность имеет 13X BASF и NaA-БС, чем остальные адсорбенты, и незначительно меньшую сорбционную ёмкость имеют образцы NaX, 4A BASF и NaA. Остальные сорбенты AOA, GP-SORB WS, GP-SORB H и CaA проявляют существенно меньшую динамическую адсорбционную активность в осушке метана;

- установлено, что максимальное значение времени защитного действия слоя адсорбента имеют образцы сорбентов NaA и NaA-БС, а минимальное – силикагель GP-SORB H;

- установлено, что для восстановления адсорбционной активности сорбентов и последующего их использования в осушке газа, регенерацию адсорбентов следует проводить продолжительностью не менее 210 минут при 260-310 °С (цеолитные адсорбенты), при 200 °С (оксид алюминия) и при 230 °С (силикагели);

- выявлено, что максимальную константу скорости адсорбции имеет цеолит NaX, а минимальную – силикагели GP-SORB WS и GP-SORB H. У молекулярного сита 13X BASF константа скорости ~ на 25% меньше, чем у отечественного аналога NaX-БС, а у 4A BASF она примерно такая же, как и у NaA-БС;

- установлено, что максимальные константы скорости десорбции имеют цеолиты NaA и CaA, а минимальную AOA. У молекулярного сита 13X BASF константа скорости схожа с NaX-БС, а у 4A BASF она на ~ 10% меньше, чем у отечественного аналога NaA-БС;

2. На основе проведённых комплексных исследований структурных особенностей адсорбентов методами дифференциального термического и рентгенофазового анализов и их адсорбционной активности в осушке газа выявлена роль и значимость

межмолекулярных водородных связей и донорно-акцепторных свойств. При этом показана ведущая и значимая роль межмолекулярных водородных связей в обеспечении высокой адсорбционной активности сорбентов в глубокой осушке газа. Так, при температурах регенерации адсорбентов более 260-310 °С доля ОН-групп в их структуре уменьшается за счёт дегидроксилирования структуры и адсорбционная активность по влаге снижается, а кристаллическая структура при этом цеолитов сохраняется;

3. Методом дифференциально-термического анализа установлены особенности дегидроксилирования структуры отечественных и зарубежных адсорбентов на основе цеолитов А и X, обусловленные различным количеством и распределением ОН-групп в их структуре по энергетическому состоянию;

4. Разработаны модельные схемы механизма адсорбции влаги и регенерации адсорбента на основе комплексных исследований кинетики адсорбции влаги и регенерации адсорбента, пористой структуры, термофазовых превращений адсорбентов при одновременном участии межмолекулярных водородных связей и донорно-акцепторных центров в структуре адсорбентов;

5. Установлено, что из всех исследованных отечественных и зарубежных адсорбентов, цеолит NaA-BC обладает наибольшей динамической активностью в глубокой осушке природного газа, а использование его в технологической схеме уменьшает затраты на осушку.

### СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Гафарова Э.Б.,** Мельников В.Б., Макарова Н.П., Федорова Е.Б. Роль и значение процесса адсорбции в газовой промышленности // Наука и бизнес: пути развития. – 2018.– № 4(82). – С. 67–76.

2. Мельников В.Б., Федорова Е.Б., **Гафарова Э.Б.** Сравнительная оценка адсорбентов для осушки газа при производстве сжиженного природного газа // Химия и технология топлив и масел. – 2020. – № 1(617). – С.23–25.

3. **Гафарова Э.Б.,** Мельников В.Б., Макарова Н.П., Федорова Е.Б. Исследование регенерации цеолитсодержащих адсорбентов // Нефтепромышленное дело. – 2021.– № 7(631). – С. 46–48.

4. **Гафарова Э.Б.,** Мельников В.Б. Сравнительный анализ основных показателей процесса адсорбционной осушки при производстве сжиженного природного газа // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2022.– № 2(150). – С. 31–41.

5. **Гафарова Э.Б.,** Мельников В.Б. Исследование пористой структуры промышленных адсорбентов осушки и очистки газов на основе изотерм адсорбции – десорбции азота // Южно-сибирский научный вестник. – 2022.– № 6(46). – С. 318–323.

6. **Гафарова Э.Б.,** Мельников В.Б., Макарова Н.П., Федорова Е.Б. Анализ основных показателей процесса адсорбционной осушки при производстве сжиженного природного газа // Нефтепромышленное дело. – 2022.– № 1(637). – С. 61–65.

7. Мельников В.Б., Федорова Е.Б., Макарова Н.П., **Гафарова Э.Б.** Исследование динамической адсорбционной активности силикагелей в осушке газов // Нефтепромышленное дело. – 2022.– № 5(641). – С. 51–53.

8. **Гафарова Э.Б.,** Мельников В.Б., Макарова Н.П. Исследование термической стабильности адсорбентов // Нефтепромышленное дело. – 2023.– № 2(650). – С. 52–57.

9. **Гафарова Э.Б.,** Мельников В.Б., Федорова Е.Б., Макарова Н.П. Исследование применения отечественных адсорбентов в процессе адсорбционной осушки газа при производстве сжиженного природного газа // Научный журнал российского газового общества. – 2023.– № 3(39). – С. 52–63.

10. Мельников В.Б., **Гафарова Э.Б.**, Макарова Н.П., Федорова Е.Б. Исследования отечественных и зарубежных адсорбентов в промышленной осушке нефтяного газа // Нефтяное хозяйство. – 2024. – № 2. – С. 112–116.

11. **Гафарова Э.Б.**, Мельников В.Б., Федорова Е.Б., Макарова Н.П. Комплексное исследование свойств отечественных и зарубежных адсорбентов для глубокой осушки природного газа // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. – 2024. – № 1(314). – С. 108–119.

12. Fedorova E.B., Mel'nikov V.B., **Gafarova E.B.**, Fedorova V.A Optimal thermobaric parameters determination of natural gas dehydration in LNG production // IOP conference series: materials science and engineering 27 – 29 november 2019 г. – Stavanger, Norway – 2019. – С. 012014.

13. **Гафарова Э.Б.**, Мельников В.Б., Федорова Е.Б. Определение оптимального режима эксплуатации систем осушки природного газа при производстве СПГ // Губкинский университет в решении вопросов нефтегазовой отрасли России: материалы Региональной научно-технической конференции 24 – 26 сентября 2019 г. – Москва – 2019. – С. 62.

14. Мельников В.Б., Макарова Н.П., **Гафарова Э.Б.** Исследование кинетики осушки газа цеолитными адсорбентами // Губкинский университет в решении вопросов нефтегазовой отрасли России: материалы Региональной научно-технической конференции 22 – 23 октября 2020 г. – Москва – 2020. – С. 138.

15. **Гафарова Э.Б.** Сравнительный анализ адсорбционной активности различных промышленных адсорбентов // Актуальные проблемы нефтехимии: материалы Российской конференции (с международным участием) 05 – 09 октября 2021 г. – Грозный – 2021. – С. 609 – 610.

16. **Гафарова Э.Б.** Сравнительный анализ основных показателей процесса адсорбционной осушки при производстве сжиженного природного газа // Сжиженный природный газ: проблемы и перспективы: материалы I Всероссийской научно-практической конференции 30 ноября – 01 декабря 2021 г. – Москва – 2021. – С. 82– 83.

17. **Гафарова Э.Б.** Глубокая осушка природного газа при производстве СПГ // Переработка углеводородного сырья: проблемы и инновации-2022: материалы Международной научно-практической конференции 10 ноября 2022 г. – Астрахань – 2022. – С. 31 – 34.

18. Мельников В.Б., Макарова Н.П., **Гафарова Э.Б.** Об активности цеолитных адсорбентов в осушке природного газа при производстве СПГ // Губкинский университет в решении вопросов нефтегазовой отрасли России: материалы VI Региональной научно-технической конференции 19 – 21 сентября 2022 г. – Москва – 2022. – С. 611– 612.

19. **Гафарова Э.Б.** Анализ пористой структуры на основе изотерм адсорбции-десорбции азота различными адсорбентами, применяемыми при производстве сжиженного природного газа // Сжиженный природный газ: проблемы и перспективы: материалы II Всероссийской научно-практической конференции 08 – 09 ноября 2022 г. – Москва – 2023. – С. 118–120.

20. **Гафарова Э.Б.**, Мельников В.Б. Исследование адсорбентов глубокой осушки газов // 21 век: фундаментальная наука и технологии: материалы XXXIII международной научно-практической конференции 02 – 03 октября 2023 г. – Bengaluru, Karnataka, India – 2023. – С. 122– 126.

21. **Гафарова Э.Б.** Исследование адсорбентов для осушки газов при производстве сжиженного природного газа // Сжиженный природный газ: проблемы и перспективы: материалы III Всероссийской научно-практической конференции 17 – 18 октября 2023 г. – Москва – 2024. – С. 35– 39.