

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

На правах рукописи

ГАФАРОВА ЭЛИЗА БАГАУТДИНОВНА

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

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор
Мельников Вячеслав Борисович

Москва - 2024

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1. Сущность процесса адсорбционной осушки газа	14
1.2. Основные характеристики газа при адсорбционной осушке	14
1.3. Структура и свойства адсорбентов осушки газа	16
1.4. Обзор отечественных и зарубежных адсорбентов	24
1.5. Пористая структура адсорбентов и адсорбционное равновесие	31
1.6. Сопоставление характеристик адсорбентов	35
1.7. Сущность процесса регенерации адсорбентов	38
1.8. Применение процесса адсорбции на действующих производствах СПГ в Российской Федерации	43
Выводы по первой главе	51
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	54
2.1. Технические требования на качество сжиженного природного газа	54
2.2. Характеристики сырья и адсорбентов	54
2.3. Методика определения химического состава адсорбентов	60
2.4. Методика определения фазового состава адсорбентов	61
2.5. Методика определения параметров пористой структуры адсорбентов ...	63
2.6. Методика термогравиметрических исследований адсорбентов	64
2.7. Методика определения изотерм адсорбции влаги из газов	66
2.8. Исследование кинетики сорбции влаги адсорбентами в статических условиях	67
2.9. Исследование динамической адсорбционной активности адсорбентов ...	68
2.10. Методика определения оптимальных условий регенерации адсорбентов	69

Выводы по второй главе	73
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЕНТОВ И ПРОЦЕССА АДсорбЦИОННОЙ ОСУШКИ ГАЗОВ.....	74
3.1. Исследование химического состава промышленных адсорбентов.....	74
3.2. Исследование фазового состава промышленных адсорбентов	75
3.3. Исследование пористой структуры адсорбентов.....	81
3.4. Исследование термодесорбции влаги из промышленных адсорбентов...	91
3.5. Изучение состояния термодинамического равновесия при адсорбции влаги из газов.....	98
3.6. Изучение кинетики адсорбции влаги из газов	102
3.7. Определение констант скорости адсорбции	105
3.8. Изучение процесса адсорбционной осушки в динамическом режиме...	108
3.9. Исследование процесса регенерации адсорбентов.....	113
3.10.Определение констант скорости десорбции	116
3.11.Механизмы адсорбции и десорбции влаги на адсорбентах.....	118
Выводы по третьей главе	128
ГЛАВА 4. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА АДсорбЦИОННОЙ ОСУШКИ ГАЗА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СПГ	131
4.1. Выбор адсорбентов для исследований.....	131
4.2. Выбор принципиальной схемы адсорбционной установки для проведения исследований	131
4.3. Выбор параметров процесса	133
4.4. Сравнительный анализ основных показателей процесса адсорбционной осушки при использовании трёхадсорберной схемы.....	134
4.5. Сравнительный анализ основных показателей процесса адсорбционной осушки при использовании двух- и трёхадсорберной схем	141
4.6. Технологическое решение по регенерации адсорбентов	145

Выводы по четвёртой главе.....	148
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	150
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	153
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	170

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Согласно распоряжению¹ 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 как крупнотоннажного, так и малотоннажного производства СПГ, так как это будет способствовать реализации национальных проектов по ускорению газификации и обеспечению энергоресурсами регионов, расположенных вдали от магистральных газопроводов.

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 технологических процессах и долговечности оборудования, а также на безопасности процесса сжижения [1-3]. 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 и представляющие собой кристаллические твёрдые соединения включения, состоящие из молекул воды и газа [4-7]. Отложения газогидратов при производстве СПГ уменьшают площадь поперечного сечения трубопроводов и препятствуют теплообмену, увеличивают гидравлические сопротивления.

¹ Распоряжение правительства России. Дата публикации 16 марта 2021 года. Источник: <http://government.ru/docs/41790/>

Отлагаясь на технологических трубопроводах, дросселях или попадая в детандер, они приводят к аварийным остановкам.

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

Независимость от импорта: Значимость импортозамещения адсорбентов для производства СПГ в Российской Федерации значительно возрастает в связи с санкциями, наложенными на некоторые российские компании, ограничениями на импорт технологий и расходных материалов. Эти санкции 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. Кроме того, импортозамещение способствует укреплению национальной экономики и созданию новых рабочих мест.

Подбор отечественных адсорбентов позволит снизить зависимость от импортных материалов и обеспечить независимость в процессе производства. Отечественные адсорбенты могут быть разработаны и оптимизированы под специфические требования процесса производства СПГ, что позволяет повысить его эффективность и конкурентоспособность. Выбор отечественных адсорбентов должен быть основан на ряде факторов, включая их эффективность, стабильность, стоимость, доступность и соответствие требованиям качества. Для реализации данного подхода необходимо провести исследования и тестирование различных адсорбентов, чтобы определить их пригодность для использования в процессе глубокой осушки природного газа при производстве СПГ.

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: Д.И. Менделеева, М.С. Цвета, Н.Д. Зелинского, М.М. Дубинина, Г.К. Борескова, 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 данного исследования.

Целью настоящей диссертационной работы являлся 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.

Поставленная в работе цель включала решение следующих задач:

- Исследование влияния фазового и химического состава, параметров пористой структуры промышленных адсорбентов на показатели осушки газа;
- Исследование термодесорбции влаги из промышленных адсорбентов;
- Изучение состояния термодинамического равновесия при адсорбции влаги из газов;
- Изучение кинетики адсорбции влаги из газов и регенерации адсорбентов;
- Изучение процесса адсорбционной осушки в динамическом режиме;
- Выбор наиболее эффективного адсорбента, а также условий его регенерации;
- Разработка модельной схемы механизма адсорбции влаги и регенерации адсорбентов;
- Определение оптимальных технологических режимов процесса адсорбционной глубокой осушки газа;
- 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⁻¹ до 12500 ч⁻¹ 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.

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 Х 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 двухадсорберной и трёхадсорберной схем адсорбционной осушки газа, применяемой в производстве СПГ. Показано преимущество двухадсорберной 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.

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.

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.

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.

Апробация результатов. 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).

Объём и структура работы. Структурное построение, логика и последовательность изложения материала в диссертации определены ее 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.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Сущность процесса адсорбционной осушки газа

Процесс адсорбционной осушки газа сводится к избирательному поглощению и концентрированию молекул воды на адсорбционных центрах поверхности в объёме пор твёрдых тел (адсорбентов) и последующему извлечению их с помощью внешнего воздействия, например, регулируя такие показатели, как температура и давление, либо воздействуя другими видами энергии. Преимуществом адсорбционной осушки является возможность достижения температуры точки росы по влаге до минус 90 °С, что является крайне важным условием при производстве СПГ [8-10].

Адсорбционные процессы находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Они используются при промысловой подготовке газа для удаления влаги, углекислого газа и сероводорода перед подачей его в магистральный трубопровод. Также адсорбция играет ключевую роль в производстве СПГ, где она обеспечивает глубокую осушку газа для предотвращения образования гидратов [1, 11, 12, 15].

Эффективность реализации процесса адсорбционной осушки, состоящего из стадий адсорбции, регенерации и охлаждения адсорбента, в большой степени зависит от технологической схемы и технологии процесса, используемого адсорбента, применяемого оборудования и т.д. Выбор технологии и техники адсорбционной переработки газа определяется главным образом объёмами извлекаемого и поступающего на переработку газа, его компонентным составом и физико-химическими свойствами, а также требованиями к качеству получаемого товарного газа [13, 14].

1.2. Основные характеристики газа при адсорбционной осушке

Наличие того или иного количества влаги в природном газе объясняется контактом газа с водой и углеводородным конденсатом в условиях пласта [3, 4, 11].

Существуют показатели, характеризующие свойства газа в отношении содержащейся в нём влаги [16, 17].

Влажность газа определяется концентрацией воды в паровой фазе системы газ-вода. Как правило, эта характеристика равна массе паров воды, приходящейся на единицу массы сухого газа (массовая влажность, г/кг), или на единицу объёма сухого газа (массово-объёмная влажность, г/м³ или кг/1000 м³). Выражается также количеством молей паров воды, приходящимся на моль сухого газа (молярная влажность, моль/кмоль) [11, 12, 15, 18].

Влагосодержание (или влагоёмкость) газа – это значение количества водяных паров в состоянии насыщения при определённых термобарических условиях: значениях температуры и давления, а также при заданном составе газа.

Кроме того, влажность газа характеризуется *абсолютной* и *относительной* влажностью. *Абсолютная влажность* определяется количеством водяного пара в единице объёма газа, приведённой к нормальным условиям (температура равна 273 К, давление 0,1 МПа), и, как правило, измеряется в г/м³ или в кг/1000м³. *Относительная влажность* равна отношению массы паров воды, находящихся в газовой смеси, к массе насыщенного пара, который мог бы находиться в этом объёме при тех же значениях давления и температуры. Относительная влажность при данных значениях температуры и давления выражается отношением абсолютной влажности к максимально возможной при полном насыщении водяными парами. Кроме того, относительную влажность можно рассчитать, как отношение парциального давления водяных паров в газе к давлению насыщенного пара при одинаковой температуре [14, 17, 19, 20].

Очевидно, что осушка газа снижает его абсолютную и относительную влажность. Остаточное количество влаги, содержащейся в газе после проведения процесса осушки, оценивается и регламентируется показателем температуры точки росы по влаге. Температура точки росы по влаге – это значение температуры при определённом давлении, при котором пары влаги становятся насыщенными, т.е. это та наибольшая температура, при которой при данном составе газа и при данном давлении капли влаги начинают конденсироваться. Аналогично показатель точки росы по влаге можно определить через давление, при

котором водяные пары начинают конденсироваться при заданных составе газа и температуре. В таком случае оно будет называться точкой росы газа по давлению.

Существует и иной показатель, называемый точкой росы по углеводородам. В этом случае происходит конденсация, соответственно, углеводородов из газа при данном давлении и составе, либо при данной температуре и составе.

1.3. Структура и свойства адсорбентов осушки газа

В адсорбционной осушке газа при производстве СПГ чаще всего применяются следующие адсорбенты с развитой поверхностью: активный оксид алюминия, силикагели и молекулярные сита [15, 21].

Активный оксид алюминия (АОА) (или алюмогель, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $0 < n < 0,6$) – разновидность адсорбента, который давно и широко применяется в промышленных целях. Данный поглотитель имеет несколько марок, выпускаемых в различных геометрических формах: гранулы, цилиндры, шарики и другие. Алюмогель является одним из самых недорогих адсорбентов. Несмотря на то, что его адсорбционная способность относительно невысока, АОА обладает высокой стойкостью по отношению к капельной влаге и углеводородам C_{5+} . Благодаря этому он получил широкое применение в качестве защитного слоя для других адсорбентов, например, цеолитов и силикагеля, которые подвержены растрескиванию при контакте с капельной влагой, а также обеспечение глубокой степени осушки – до точки росы $-60\text{ }^\circ\text{C}$ в области высокого влагосодержания осушаемого газа [23-27].

Существует несколько модификаций оксида алюминия: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Все модификации различаются по своему кристаллохимическому строению, т.е. по соотношению содержания тетраэдрических AlO_4 и октаэдрических AlO_6 координаций и их сочетанием. Модификация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ нашла наибольшее применение в качестве осушителей (рисунок 1) [28-30] и обладает высокими значениями удельной поверхности ($200 - 550\text{ м}^2/\text{г}$), внушительным набором поверхностных гидроксильных групп и стабильностью в широком

интервале температур, что позволяет использовать его в качестве осушителя в процессах химических и нефтехимических производств [24, 29, 31-33].

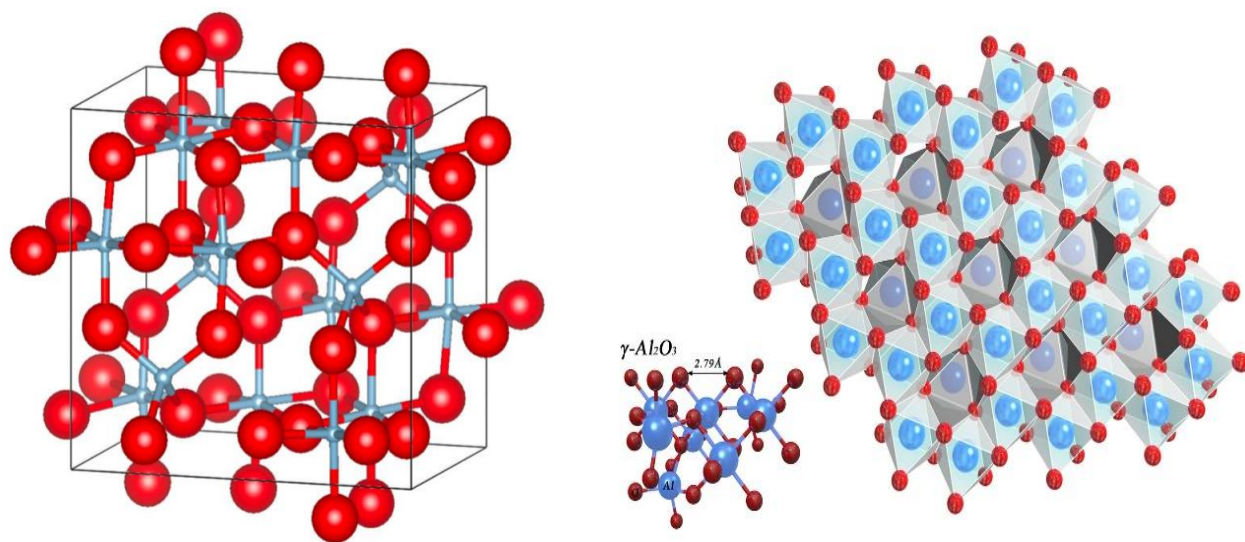


Рисунок 1 – Кристаллохимическая структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(Источник: составлено автором по материалам [34-37])

Решётка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ очень близка по строению к решётке шпинели (MgAl_2O_4), представляющей собой кубическую плотную упаковку 32 атомов кислорода с 16 атомами алюминия в половине октаэдрических пустот и 8 атомами магния в тетраэдрических пустотах [6]. В $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по 24 позиции катионной подрешётки распределено всего $21\frac{1}{2}$ атомов алюминия, причем из них 30-37 % находятся в тетраэдрических пустотах, и около 6 % – в нешпинельных позициях [38]. Это объясняет деформированность и разупорядоченность решётки (рисунок 2) [23, 24, 39, 40]. В случае $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ вакансии в количестве $2\frac{2}{3}$ на одну ЭЯ необходимы для того, чтобы удовлетворить стехиометрии Al_2O_3 . При этом нет традиционного представления о расположении вакансии – в октаэдрических или тетраэдрических пустотах, конкретная ситуация немного отличается для разных образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кристаллическая структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ состоит приблизительно на 70 % из октаэдров AlO_6 и на 30 % из тетраэдров AlO_4 [41].

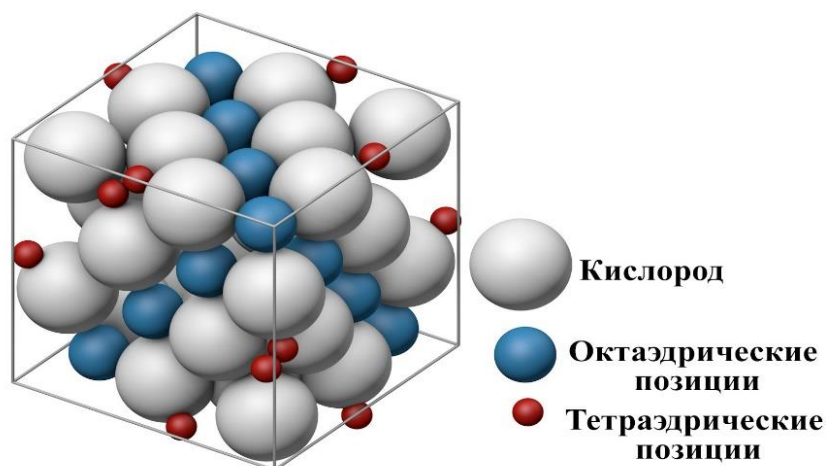


Рисунок 2 – Элементарная ячейка γ -оксида алюминия

(Источник: составлено автором по материалам [42])

Силикагель – адсорбент, являющийся обезвоженным гидрогелем кремниевой кислоты разной степени обводнения $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (содержание оксида кремния составляет 85-95 %). Получают его путём поликонденсации ортокремниевой кислоты с образованием линейных и разветвлённых структур (рисунок 3).

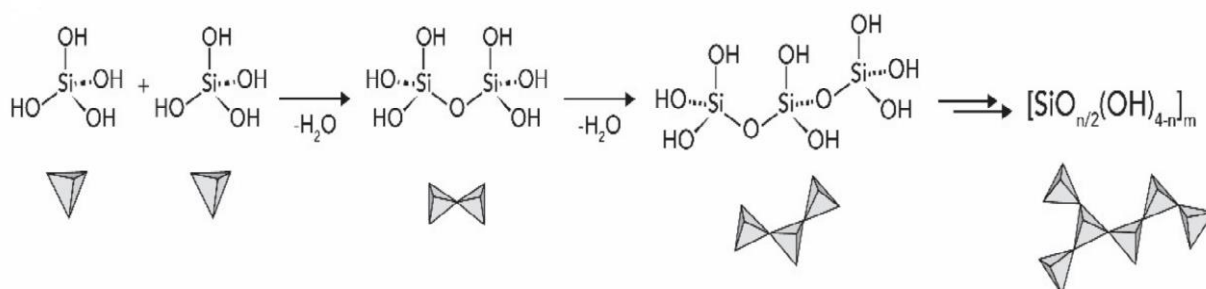


Рисунок 3 – Образование кремнезема [43]

Конденсация ортокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ в
(гидратированные) полимеры SiO_2

Согласно современным взглядам скелет силикагеля образован сеткой сферических частиц коллоидных размеров диаметром $2 \cdot 10^{-9} - 2 \cdot 10^{-8}$ м, сросшимися в местах их контактов [11, 43-48]. При таком строении силикагеля поры представляют собой совокупность пустот и каналов между различным образом упакованными частицами. Зазоры между сферическими частицами и есть поры. Структура силикагеля построена из тетраэдров SiO_4 (рисунок 4) [45].

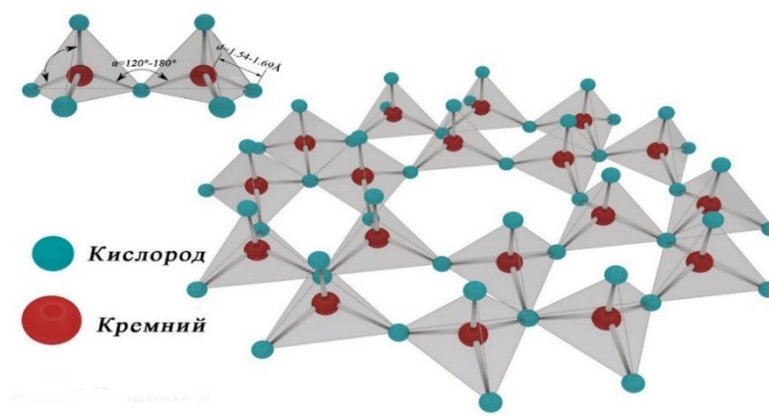


Рисунок 4 – Структура силикагеля

(Источник: составлено автором)

Полимеры, вырастающие при конденсации кремневой кислоты в виде цепочек и сеток кремнекислородных тетраэдров, срастаются в частицы сферической формы (глобулы). Поверхность этих частиц покрыта гидроксильными группами, сохранившимися при конденсации ортокремниевой кислоты (рисунок 5).

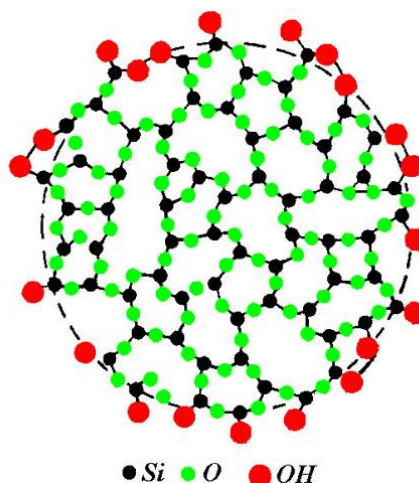


Рисунок 5 – Схематическое строение глобулы силикагеля [49]

Силикагель относится к мезопористым (превалирующий радиус пор от $2 \cdot 10^{-9}$ – $5 \cdot 10^{-8}$ м) адсорбентам. Мелкопористые силикагели состоят из малых частиц с плотной упаковкой, средний радиус пор в них составляет 1 – $1,5 \cdot 10^{-9}$ м. Крупнопористые силикагели состоят из агрегатов большего размера, срастающихся в цепочки и образующих рыхлую упаковку. Они содержат поры радиусом 5 – $10 \cdot 10^{-9}$ м.

Геометрические характеристики этого адсорбента, такие как форма зёрен, размер и распределение пор обуславливаются технологией производства силикагеля. Этот адсорбент имеет более высокую адсорбционную активность по сравнению с АОА благодаря значительному присутствию в его структуре групп $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ [45, 46, 49].

Цеолиты принадлежат к группе каркасных, кристаллических алюмосиликатов. В своем составе цеолиты содержат катионы, представляющие собой элементы первой и второй периодической системы, таких как Na, Ca, K, Ba, Sr, Mg и другие. Их алюмосиликатный каркас формируется путём соединения через общие вершины тетраэдров $[\text{AlO}_4]^{5-}$ и $[\text{SiO}_2]^{4-}$, образуя различные полиэдры, из которых, в свою очередь, после упаковки образуется элементарные ячейки цеолитов. В общем виде, состав цеолитов может быть выражен следующей эмпирической формулой ([51-53]):

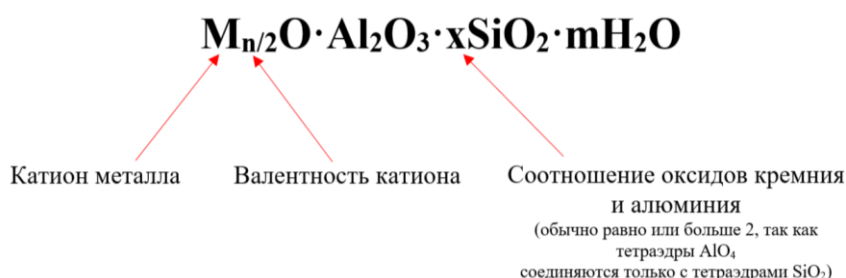


Рисунок 6 – Эмпирическая формула цеолита

Цеолиты являются пористыми материалами. Поры цеолита представляют собой сферические полости, соединённые каналами. Диаметр пор цеолитов определяется мольным соотношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ и размерами атома катиона и составляет от 0,3 до 1,3 нм. Таким образом, цеолиты можно отнести к нанопористым кристаллическим твёрдым телам [51, 55-57].

Цеолиты обладают рядом свойств: высокой ионообменной, сорбционной, каталитической и другими способностями. Это объясняется наличием у них внутри кристаллической решётки полостей, каналов и окон. Эта «рыхлая» структура, позволяет сорбировать в себя молекулы воды, а также молекулы сероводорода, диоксида углерода, аммиака и многих других веществ. Благодаря этому достоинству, цеолиты применяются не только как адсорбенты осушки газа от

влаги, но и как адсорбенты при очистке, разделении газов и других процессах [51, 55-57].

В настоящее время насчитывается более сорока природных и около сотни разновидностей синтетических цеолитов. Однако, в практическом применении используются только некоторые из них (таблица 1). Это объясняется тем, что после дегидратации в структуре некоторых цеолитов образуется большое количество не сообщающихся между собой узких каналов, диффузия по которым затруднена из-за структурных нарушений. Другие же в результате нагревания претерпевают частичное разрушение структуры с изменением каркаса, при этом процесс дегидратации становится необратимым. Для практического использования подходит только тот тип цеолита, у которого структура остаётся неизменной после полной дегидратации [51, 56, 58].

Таблица 1 – Химические формулы оксидов некоторых природных и синтетических цеолитов

Природные цеолиты		Синтетические цеолиты	
Название	Типичная формула элементарной ячейки	Название	Типичная формула элементарной ячейки
Анальцим	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Цеолиты А	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$
Шабазит	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Цеолиты N-A	$(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.8\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Клиноптилолит	$(\text{Na}, \text{K})_6(\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Цеолиты H	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Эрионит	$\text{NaK}_2\text{MgCa}_{1.5}(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	Цеолиты L	$(\text{K}_2\text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Фожазит	$\text{Na}_{20}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_8(\text{Al}_{60}\text{Si}_{132}\text{O}_{384}) \cdot 235\text{H}_2\text{O}$	Цеолиты X	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ферриерит	$(\text{Na}, \text{K})\text{Mg}_2\text{Ca}_{0.5}(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Цеолиты Y	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.8\text{SiO}_2 \cdot 8.9\text{H}_2\text{O}$
Гейландт	$(\text{Na}, \text{K})\text{Ca}_4(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Цеолиты W	$\text{K}_5\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}[\text{Al}_9\text{Si}_{23}\text{O}_{64}]$
Ломонтит	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Цеолиты O	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$
Морденит	$\text{Na}_3\text{KCa}_2(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	Цеолиты P	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 - 5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Натролит	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Цеолиты Ω	$\text{Na}_{20} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Филлипсит	$\text{K}_2(\text{Ca}_{0.5}\text{Na})_4(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Цеолиты ZK-4	$0.85\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.15(\text{TMA}^a)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Вайрацит	$\text{Ca}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	ZSM-5	$\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 27$)

В зависимости от соотношения $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ синтетические цеолиты делятся на типы А, Х и Y и другие (рисунок 7).

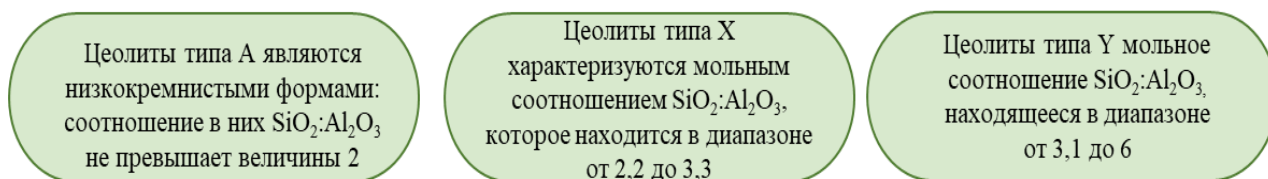


Рисунок 7 – Соотношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ для различных цеолитов [51, 56, 58]

Цеолиты типов А и Х являются наиболее распространёнными сорбентами при осушке и очистке газов от кислых компонентов. Они имеют различные обозначения, такие как КА, NaA, СаА, NaX, СаХ, где последняя буква указывает на тип решетки (А или Х), а первая часть обозначает преобладающий в цеолите катион (K^+ , Na^+ , Ca^{+2}).

Структура цеолитов типа А состоит из больших и малых (содалитовых) адсорбционных полостей (рисунок 8). Большая полость имеет сферическую форму, диаметр которой составляет $11,4 \text{ \AA}$ (единица измерения длины, равная 10^{-10} м). Она соединена с шестью соседними большими полостями восьмичленными кислородными кольцами диаметром $4,2 \text{ \AA}$ и с восемью малыми полостями шестичленными кислородными кольцами диаметром $2,2 \text{ \AA}$. Объём большой полости составляет $V_6 = 776 \text{ \AA}^3$, которая при полном заполнении вмещает 24 молекулы воды. Малая полость также сферической формы, ее диаметр $6,6 \text{ \AA}$, объём $V_M = 150 \text{ \AA}^3$ [51, 56].

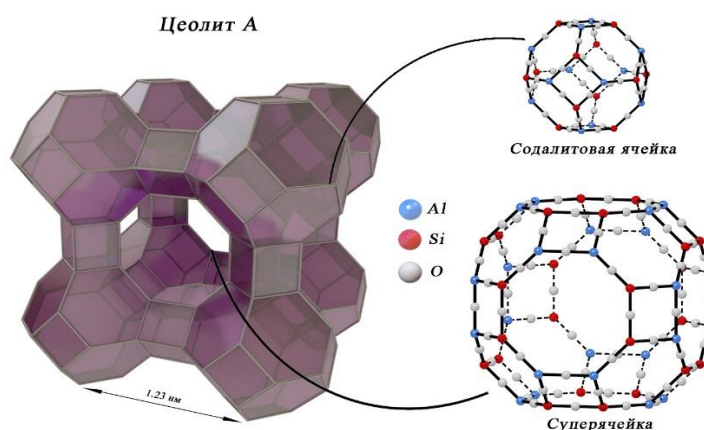


Рисунок 8 – Структура цеолита типа А

(Источник: составлено автором на основании [51])

Доля объёма больших полостей составляет 0,84. Это связано с тем, что на каждую большую адсорбционную полость приходится одна малая полость. Пористость кристалла составляет 50,2 %. Входы в малые адсорбционные полости цеолитов типа А настолько малы, что практически в них не проникают молекулы адсорбируемых веществ (кроме воды). Поэтому предельный адсорбционный объём кристаллита типа А, вычисленный из изотерм адсорбции паров, только в случае воды ($0,325 \text{ см}^3/\text{г}$) соответствует теоретическому объёму кристаллов ($0,334 \text{ см}^3/\text{г}$). Адсорбционный объём, заполняемый азотом, близок к суммарному объёму больших полостей цеолитов ($0,280 \text{ см}^3/\text{г}$) [51, 56, 59].

Объём большой адсорбционной полости цеолита NaX незначительно отличается от объёма соответствующей полости в цеолите NaA и равен $822 \text{ \AA}^3$. Малые полости имеют тот же объём, т.е. $150 \text{ \AA}^3$. Комплексы больших и малых полостей составляют ЭЯ (рисунок 9). Каждая ЭЯ цеолита NaX содержит по 8 больших и 8 малых полостей и включает в себя 192 иона алюминия и кремния, а также 384 иона кислорода; ее объём равен $777,6 \text{ \AA}^3$. При полном заполнении ЭЯ вмещает 256 молекул воды [51, 56, 59]. Этим объясняется большая адсорбционная способность цеолитов типа X по сравнению с цеолитами типа А, достигаемая при относительно высоких степенях заполнения [11].

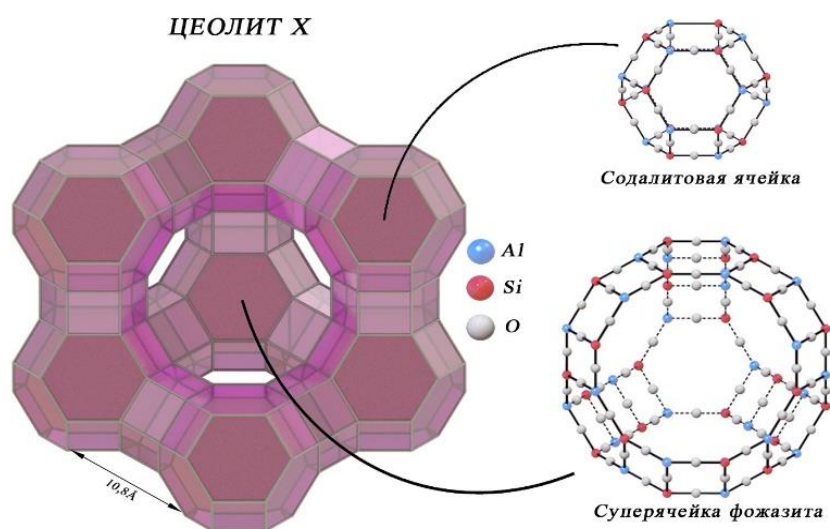


Рисунок 9 – Структура цеолита типа X

(Источник: составлено автором на основании [51])

Структура цеолитов типа Y идентична структуре цеолита типа X. Однако в ЭЯ цеолита типа Y содержится вдвое меньше тетраэдров AlO_4 и катионов по сравнению с цеолитом типа X [51, 56, 59].

Ниже представлены характеристики основных выпускаемых промышленностью адсорбентов (таблица 2).

Таблица 2 – Основные свойства синтетических цеолитов [51, 56]

Цеолиты	Наименование показателя		
	Диаметр входного окна, Å	Внутренняя удельная поверхность, м ² /г	Адсорбируемые вещества
NaA ¹ (4A) ²	около 4	750–800	вода, аммиак, сероводород, углекислый газ, метан, а также низшие (C ₂ -C ₃) алкановые, диеновые и ацетиленовые углеводороды нормального строения и низшие спирты
CaA (5A)	5	750–800	вода, аммиак, сероводород, углекислый газ, метан, метил- и этилмеркаптаны, окись этилена, этиламин, диборан, а также нормальные углеводороды и спирты до C ₂₀
NaX (13X)	9–10	1030	вода, аммиак, сероводород, углекислый газ, метан, метил-, этилмеркаптаны, окись этилена, этиламин, диборан, изопарафины и олефины, одноядерные, многоядерные простейшие и сложные нафтеновые и ароматические углеводороды и их производные, меркаптаны, тиофен, фуран, хинолин, пиридин, хлороформ, четыреххлористый углерод, фреоны, пентаборан, декаборан
CaX (10X)	8	1030	вода, аммиак, сероводород, углекислый газ, метан, метил-, этилмеркаптаны, окись этилена, этиламин, диборан, изопарафины и олефины, одноядерные и некоторые многоядерные простейшие нафтеновые и ароматические углеводороды, меркаптаны, тиофен, фуран, хинолин, пиридин, хлороформ, четыреххлористый углерод, фреоны, пентаборан, декаборан

¹ Классификация цеолитов в РФ

² Классификация цеолитов в США и ряде других стран предусматривает указание определяющего размера цеолита (диаметра входного окна)

1.4. Обзор отечественных и зарубежных адсорбентов

В настоящее время в России существуют несколько основных производителей адсорбентов для осушки газа:

– ООО «Салаватский катализаторный завод» является крупнейшим в России производителем катализаторов и адсорбентов для предприятий нефтегазового сектора. Наличие собственного научно-исследовательского центра позволяет ООО

«СкатЗ» оказывать услуги по научному сопровождению нефтегазохимических процессов [60];

- Компания «КНТ Групп» (KNT Group), которая включает два производственных центра: ООО «Стерлитамакский завод катализаторов» (СЗК) и ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (ИСХЗК) [61];

- ООО «Реал Сорб» (г. Ярославль) – производство эффективных адсорбентов и катализаторов; основным видом деятельности предприятия является оказание услуг по проведению термической регенерации адсорбентов [62];

- ЗАО «Нижегородские сорбенты» [63];

Основные производители адсорбентов за рубежом:

- Calgon Carbon Corporation (США) - один из крупнейших мировых производителей активированного угля и других адсорбентов.

- Cabot Corporation (США) - компания, специализирующаяся на разработке и производстве различных химических продуктов, включая адсорбенты.

- BASF SE (Германия) - один из крупнейших химических концернов в мире, который также производит адсорбенты для различных отраслей промышленности.

- Kuraray Co., Ltd. (Япония) - компания, специализирующаяся на разработке и производстве различных химических продуктов, включая адсорбенты.

- Zeochem AG (Швейцария) - производитель адсорбентов на основе молекулярного сита, используемых в различных отраслях промышленности.

Ниже приведён сравнительный анализ основных характеристик адсорбентов на примере адсорбентов Салаватского катализаторного завода, начиная с АОА (таблица 3, 4) и заканчивая цеолитами различных марок. Этот адсорбент обладает достаточно высоким значением адсорбирующей способности, достаточно низкой температурой регенерации, высокой термической стабильностью, практически нулевой токсичностью, высокой механической прочностью, высокой влагоёмкостью, а также высоким значением стойкости и сопротивления к капельной влаге, вследствие чего часто используется как защитный слой.

Таблица 3 – Основные свойства АОА [60];

Физико-химические свойства	АОА
Диаметр гранул	2,8 – 8,0
Массовая доля гранул заданного диаметра, %, не менее	96,0
Насыпная плотность, г/см ³ , в пределах	0,65 – 0,9
Массовая доля потерь при прокаливании (ППП) при 800 °С, %, не менее	7,0
Удельная поверхность, м ² /г, не менее	280,0
Механическая прочность при раздавливании, МПа, не менее	6,0
Скорость истирания, % масс. пыли в минуту, не более	
- поверхностного слоя	0,5
- средняя	0,3
Общий объем пор, см ³ /г, не менее	0,5
Массовая доля Al ₂ O ₃ , % масс, не менее	99,0

Таблица 4 – Характеристика АОА BASF F-200 ECOFIL [64]

Физико-химические свойства	АОА BASF F-200 ECOFIL
Химический состав, % масс.	Al ₂ O ₃ (93,1%) + SiO ₂ + Fe ₂ O ₃ + Na ₂ O
Площадь поверхности, м ² /г	340
Объем пор, см ³ /г	0,5
Равновесная емкость при 25 °С, при относительной влажности 10 %, % масс.	8
Равновесная емкость при 25 °С, при относительной влажности 80 %, % масс.	22
Равновесная емкость при 25 °С, при относительной влажности 97 % масс.	42
Насыпная плотность, кг/м ³	769
Прочность на сжатие, Н	120
Стандартный размер зерен, мм	2,0-5,0

Промышленные силикагели, производимые на территории РФ классифицируют по ГОСТ 3956-76 по следующим критериям:

- по форме зёрен (кусковые или гранулированные). Кусковые силикагели делят на 4 марки (7,0-2,7; 3,5- 1,5; 2,0-0,25; 0,5-0,2 мм), а гранулированные – на 2 марки (7,0-2,7 и 3,5-1,0 мм),
- по размерам зерен (мелкие или крупные),
- по размерам пор (мелкопористые или крупнопористые). По характеру пористой структуры классифицируют по размеру среднего радиуса пор на крупно- (свыше $5 \cdot 10^{-9}$ м), средне- (от $5 \cdot 10^{-9}$ до $1,5 \cdot 10^{-9}$ м) и мелкопористые (от $1,5 \cdot 10^{-9}$ до $1,0 \cdot 10^{-9}$ м).

Ниже приведены характеристики отечественных силикагелей, марок АСМ и АСМ-ВС, производимых Салаватским катализаторным заводом (таблица 5).

Таблица 5 – Основные свойства силикагеля АСМ и АСМ-ВС [60];

Физико-химические свойства	АСМ	АСМ-ВС
Внешний вид:	Стекловидные прозрачные или матовые зёрна овальной, сферической или неправильной формы, цвет от бесцветного до тёмно-коричневого с чёрными включениями	
Удельная поверхность, м ² /г, в пределах	600-800	495
Массовая доля фракции размером 2,8 – 7,0 мм, %, не менее	90	82,5
Насыпная плотность, г/см ³ , не менее	0,6	0,69
Механическая прочность при раздавливании, МПа, не менее	3,8	95,6 %
Динамическая емкость, мг/см ³ , не менее	7,0	-
- по парам воды	6,0	
- по парам н-гептана		
Общий объем пор, см ³ /г, не менее	0,5	-
Точка росы по влаге, °С, не менее	-60	-
Влагоемкость, %, при относительной влажности:		1,9
- 20%	-	4,7
- 40%		10,5
- 60%		52,3
- 100%		
Потери при высушивании, %, не более	-	3,1

Силикагель АСМ – адсорбент силикагелевый микропористый – является высушенным алюмосиликатным гелем пористого строения. Этот адсорбент имеет высокие адсорбционные способности поглощения воды, а также углеводородов С₅₊ за счёт особого сочетания пор: внутри твёрдого тела присутствуют как микропоры, так и мезопоры.

Марка силикагеля АСМ-ВС – адсорбента силикагелевого микропористого влагостойкого – была специально разработана в целях защиты основного слоя адсорбента. АСМ-ВС сохраняет высокие адсорбционные свойства, но при этом ещё и обладает повышенной устойчивостью к капельной влаге, тогда как предыдущая марка силикагеля – АСМ – разрушается. Данный адсорбент не относится к взрыво-

и пожароопасным веществам.

На

различных производствах для осушки газов находят широкое применение гранулированные силикагели (шариковая форма) фирмы «BASF» (таблица 6).

Таблица 6 – Характеристика силикагелей фирмы BASF [64]

Характеристики	Сорт силикагеля			
	N стандартный	N+ улучшенный	WS влагостойкий	WS+ улучшенный
Площадь поверхности, м ² /г	750	750	650	650
Объем пор, см ³ /г	0,4	0,4	0,45	0,45
Равновесная емкость при 25 °С, при относительной влажности 97 % масс.				
При Rh 10 %	6,5	6,5	4	4
При Rh 80 %	42	42	42	42
Насыпная плотность, кг/л	0,8	0,8	0,7	0,7
Прочность на сжатие, Н	230	230	120	150
Отсев на износ, %(вес.)	0,05	0,03	0,05	0,03

Мелкопористый силикагель марок N и N+ используется в качестве адсорбента основного осушающего объёмного слоя, а защита основного объёмного слоя адсорбента от разрушения капельной влагой осуществляется с помощью силикагеля марок WS и WS+.

Цеолиты, применяемые в процессах адсорбционной осушки газа, обладают рядом преимуществ по сравнению с другими адсорбентами: имеют более высокую динамическую активность, в том числе и при низких парциальных давлениях водяного пара, что позволяет проводить осушку газов с низким содержанием влаги; поддерживают высокую активность и адсорбционную способность при различных вариациях термобарических условий протекания процесса; имеют более высокие значения скорости адсорбции до момента установления заданной степени влагосодержания газа, что обеспечивает возможность увеличивать скорость газа без заметной потери динамической активности адсорбента [54, 58]. Они особенно эффективны при использовании для глубокой осушки и очистки газов.

Ниже приведены свойства некоторых цеолитных адсорбентов, произведённых фирмой «BASF» и Салаватским катализаторным заводом (таблица 7, 8 и 9).

Таблица 7 – Основные свойства молекулярного сита BASF 4A [64]

Наименование показателя	Ед. изм.	Норма по спецификации	
Размер гранул	мм	1,6 – 2,5	2,5 – 5,0
Насыпная плотность с утряской	г/л	725 – 795	725 – 795
Истираемость	масс. %	Max 0,2	Max 0,2
Прочность на раздавливание	Н/гран	Min 25	Min 50
Влажность при поставке	масс. %	Max 1,0	Max 1,0
Ёмкость по воде при 55% относительной влажности, 20 °С	масс. %	Min 20	Min 20

Таблица 8 – Основные свойства молекулярного сита BASF 13X [64]

Наименование показателя	Ед. изм.	Норма по спецификации			
Размер гранул	мм	1,2 – 2,0	1,6 – 2,5	2,5 – 3,5	2,5 – 5,0
Насыпная плотность с утряской	г/л	680 – 725	680 – 725	680 – 725	680 – 725
Истираемость	масс. %	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Прочность на раздавливание	Н/гран	> 10	> 25	> 40	> 50
Влажность при поставке	масс. %	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Ёмкость по воде при 55 % относительной влажности, 20 °С	масс. %	> 26,5	> 26,5	> 26,5	> 26,5

Таблица 9 – Основные свойства синтетических цеолитов

Физико-химические свойства	NaX	NaX-БС	NaX-БСО	NaA-БС	КА-БС	CaA-БС
Насыпная плотность, г/см ³ , не менее	0,6 – 0,7	0,65 – 0,8	0,65 – 0,68	0,70 – 0,95	0,7-0,85	0,65-0,85
Размер гранул по среднему диаметру, мг/см ³ , не менее	ø4,5±0,5 ø3,6±0,4 ø2,9±0,3 ø2,4±0,2 ø2,0±0,2	ø4,5±0,5 ø3,6±0,4 ø2,9±0,3 ø2,4±0,2 ø2,0±0,2	ø4,5±0,5 ø3,6±0,4 ø2,9±0,3 ø2,4±0,2 ø2,0±0,2	ø4,5±0,5 ø3,6±0,4 ø2,9±0,3 ø2,4±0,2 ø2,0±0,2	ø2,9±0,3 ø2,2±0,3 ø1,6±0,3	ø2,9±0,3 ø2,2±0,3 ø1,6±0,2
Механическая прочность (на раздавливание), кг/мм ² , не менее	1,0	2,0	2,0	2,4	1,8	2,0
Массовая доля водостойкости, %, не менее	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0
Динамическая емкость по парам воды для размеров гранул по среднему диаметру, мг/см ³ , не менее	ø4,5±0,5 ø3,6±0,4 ø2,9±0,3 ø2,4±0,2 ø2,0±0,2	104,0 106,0 108,0 110,0 112,0 150,0	120,0 126,0 135,0 140,0 150,0 150,0	120,0 126,0 135,0 140,0 150,0	130,0	135,0
Динамическая емкость по углекислому газу для размеров гранул по среднему диаметру, мг/см ³ , не менее	ø4,5±0,5 ø3,6±0,4 ø2,9±0,3 ø2,4±0,2 ø2,0±0,2	15,0 20,0 27,0 30,0 32,0 50,0	50,0 50,0	-	0,6	-
Динамическая емкость по парам меркаптанов для размеров гранул по среднему диаметру, мг/см ³ , не менее		105,0		-	60,0	60,0
Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	4,0	2,5	2,5	5,0	4,0	4,0

NaX-БС отличается тем, что наряду с высокими значениями ёмкости по влаге, имеет также и хорошие способности к поглощению таких компонентов как углекислый газ, меркаптаны и сероводород. Таким образом, этот осушитель подходит как для осушки, так и для очистки природного газа. NaX-БС может успешно использоваться для осушки газа от воды даже в высокосернистой среде. NaX-БСО – осушитель, выпускающийся специально в целях использования в криогенной промышленности. Синтетический осушитель NaA-БС – молекулярные сита 4А –обеспечивает глубокую осушку природного газа и имеет цилиндрическую форму. Цеолиты KA-БС и CaA-БС получают путём обмена катиона с Na^+ на K^+ и Ca^+ адсорбента NaA-БС. Все они применяются для глубокой осушки природного газа от влаги. Синтетические цеолиты CaA – молекулярные сита 5А – применяются одновременно и для осушки, и для очистки газа от кислых компонентов. Этот адсорбент имеет форму черенков – цилиндрических экструдатов [60].

1.5. Пористая структура адсорбентов и адсорбционное равновесие

«Присутствие поверхности у любого твёрдого материала означает, что он потенциально может быть адсорбентом. Однако в технике применяются специальные твёрдые поглотители с сильно развитой внутренней поверхностью (объёмом пор) [65].

Пористая структура определяет доступность поверхности для адсорбата, а также скорость диффузии молекул внутри адсорбента. Пористость – это доля объёма твёрдого тела, занимаемая порам, которые образуют непрерывную открытую структуру внутри твёрдого тела. Большая поверхность пористой структуры обеспечивает большую площадь для взаимодействия с адсорбатом, что увеличивает её эффективность. Поры в адсорбентах могут быть различных размеров и форм; они могут быть открытыми или закрытыми [66-70].

Структура гранул сорбента представляет собой скопление множества микропористых зон, которые организованы в хаотическом порядке и соединены в транспортную систему. Несвязанные напрямую зоны заполняются в зависимости от изменения концентрации сорбата в транспортных зонах. В процессе

перемещения адсорбата в микропористые зоны и его диффузии внутри гранулы через транспортные поры одновременно происходят два взаимосвязанных процесса [66].

Существуют два подхода к классификации пор. Первый подход основан на принципе относительности размера пор и принципе основных элементов скелетной структуры пористого материала [70].

Академиком Дубининым М.М. был предложен другой подход (для высокопористых систем), который основан на различиях в механизмах явлений в адсорбции, которые протекают в порах значительно отличающихся по размерам [71]». Эта классификация была официально принята Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) [73]. Согласно этой классификации, поры делятся на три группы по размерам: микропоры (<2 нм); мезопоры (2-50 нм); макропоры (>50 нм). «В целом, пористость дисперсных систем складывается из макропор, мезопор и микропор. В зёрнах адсорбента макропоры выполняют роль крупных транспортных артерий.

Мезопоры имеют достаточно развитую площадь поверхности, на которой происходит сначала мономолекулярная адсорбция, а затем полимолекулярная адсорбция, заканчивающаяся заполнением пор по механизму капиллярной конденсации [66].

Поскольку размеры микропор и молекул адсорбата одного порядка, систему адсорбент-адсорбат можно считать однофазной. Адсорбционные поля генерируются во всех объёмах микропор с протеканием адсорбции по механизму объёмного заполнения при любом взаимодействии с поверхностью молекулы [74-78]. Нижний предел радиуса микропор принят равным 0,13 нм, что представляет собой наименьший диаметр молекулы гелия, равный 0,26 нм, проникающей во все поры твёрдого тела. Как правило, преобладающий объём микропор находится в диапазоне эквивалентных радиусов от 0,5 до 2,0 нм.

Все адсорбенты по размеру преобладающих пор можно разделить на три категории: макропористые, мезопористые и микропористые [71]».

Адсорбционное равновесие является важным этапом при описании процесса взаимодействия между поглощаемым газом и адсорбентом. Изотермы адсорбции, которые строят на базе экспериментальных данных, обычно представляются в координатах от относительного давления [11, 79, 80]. Это связано с тем, что в лабораторных исследованиях крайне затруднительно поддерживать постоянство содержания обеих фаз в отличие от температуры, которую можно зафиксировать посредством лабораторного инструментария.

Важным аспектом в «реальных процессах очистки и осушки является воздействие адсорбции сопутствующих веществ. Однако в практике использования адсорбционного метода изотерма процесса адсорбции является основной характеристикой сорбента и определяет оптимальные условия процесса [11, 65, 100].

На основании изучения различных твёрдых тел изотермы физической адсорбции разделены на шесть типов. Однако существуют изотермы, которые сложно отнести к определенному типу.

На основании полученных изотерм можно оценить удельную поверхность адсорбентов с использованием теории изотерм Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) [79-81]. Возможно проанализировать также распределение пор по размерам, используя методы, основанные на уравнении Кельвина [71]».

Для описания условий равновесия на микропористых адсорбентах часто используются уравнения Ленгмюра [11, 82], Фрейндлиха и Ленгмюра-Фрейндлиха [83]. Эти уравнения применяются в системах, где процесс не осложнён полимолекулярной адсорбцией, адсорбцией в микропорах и капиллярной конденсацией.

Теория объёмного заполнения микропор (ТОЗМ). Адсорбция в микропорах является особой формой адсорбционных процессов, которая требует специального подхода для её описания и анализа. Микропоры можно представить, как маленькие области пространства внутри твёрдого тела, размеры которых сопоставимы с размерами адсорбируемых молекул. Это означает, что внутри каждой микропоры

возникает адсорбционное поле, вызванное взаимодействием молекул с твёрдым телом [83-86].

Идея ТОЗМ сводится к «понятию о предельной величине адсорбции, которая соответствует адсорбции пара при давлении, равном давлению насыщенного пара.

При изучении адсорбционного равновесия используются термодинамические функции, такие как энтальпия, энтропия и энергия Гиббса, так как ТОЗМ основана на термодинамических закономерностях. Для расчёта изменений данных функций принимается стандартное состояние, которым является объёмная жидкая фаза, находящаяся в равновесии с её насыщенным паром при текущей температуре.

В ТОЗМ, разработанной академиком Дубининым М.М., используется термодинамическое уравнение адсорбции, основанное на уравнении состояния Ван-дер-Ваальса, которое связывает между собой свободную характеристическую энергию адсорбции с текущими термобарическими параметрами. Движущая сила при этом создаётся варьированием температуры и давления газовой смеси, что, в свою очередь, позволяет вносить изменение в термодинамическое равновесие, обеспечивая протекание процесса в прямом или обратном направлении (адсорбция или десорбция).

Для определения равновесной адсорбции в случае микропористых цеолитов используется уравнение Дубинина-Радушкевича [90-93].

Существует два основных типа методов исследования изотерм адсорбции: статические и динамические. В статических методах исследования изотерм адсорбции адсорбент помещается в атмосферу газа или пара. После достижения термодинамического равновесия измеряются равновесные давления, температуры и количество поглощённого адсорбтива. Адсорбционную ёмкость можно определить двумя способами: изменением массы адсорбента (весовой метод) или измерением разницы количества адсорбтива, введённого в измерительную ячейку, и оставшегося в газовой фазе после контакта с адсорбентом (объёмный метод) [11].

Как правило, объёмный метод применяется при изучении изотермы на крупнопористых адсорбентах с относительно невысокой адсорбционной ёмкостью. В промышленных и лабораторных (исследовательских) условиях применяют также эксикаторный метод, который заключается в насыщении помещённой в бюксу навески адсорбента парами адсорбтива.

Динамические методы основаны на измерении концентрации адсорбтива в потоке несорбирующегося газа - носителя на входе и выходе из адсорбера (хроматографический метод) [71]».

1.6. Сопоставление характеристик адсорбентов

Так как свойства адсорбентов-осушителей различны, их в каждом случае выбирают исходя из требуемых условий осушки [11,14, 94-99].

Достаточно распространённым адсорбентом в промышленности, как уже было отмечено ранее, является силикагель, который несмотря на активное использование в последние десятилетия в адсорбционных процессах цеолитов, не потерял своей актуальности [4, 99-102]. Основным преимуществом силикагеля является относительно низкая температура регенерации (110...250 °C), а это, в свою очередь, обуславливает существенное снижение энергозатрат.

Исследования [11, 54] указывают на то, что для процессов сушки газа на промышленных объектах более предпочтительно использовать мелкопористый силикагель. Стоит отметить, что при наличии капельной влаги в очищаемом или осушаемом газе мелкопористый силикагель подвержен быстрому износу. Наличие влаги оказывает существенную нагрузку на структуру адсорбента при проведении стадий адсорбции и регенерации.

Авторы работы [11], опираясь на проведённые исследования, отмечают, что в случае присутствия в газе ненасыщенных углеводородов применение силикагеля нецелесообразно. Это связано с тем, что при проведении стадии регенерации эти углеводороды полимеризуются. Хотя лёгкие углеводороды до бутанов полностью выводятся при регенерации силикагеля и практически не оказывают влияния на его адсорбционные свойства в последующих циклах.

Установлено [101], что значения динамической активности силикагеля по влаге меняются в зависимости от размера зерна, температуры, скорости, давления, содержания влаги в газе, а также от полноты регенерации. Увеличение температуры регенерации более чем на 250 °С ведет к разрушению структуры силикагеля.

В работе [102] впервые использовался силикагель для осушки сжатого природного газа при давлениях от 18 до 25 МПа, а динамическая активность силикагеля составляла 4 % масс.

Активный оксид алюминия широко используется в адсорбционных процессах. Высокая активность АОА при взаимодействии с полярными адсорбтивами (прежде всего парами воды) обеспечивает глубокую осушку газа до точки росы минус 60 °С.

Для глубокой осушки обычно применяют мелкопористый оксид алюминия с удельной поверхностью 350-400 м²/г. Объём мезопор оксида алюминия позволяет обеспечить интенсивный транспорт адсорбата внутрь гранул адсорбента [11, 54].

Важной положительной особенностью оксида алюминия является его водостойкость. Этот показатель зачастую определяет выбор данного адсорбента для осушки газов, в которых присутствует капельная влага.

Что касается цеолитов, то для них характерен очень крутой подъём изотерм в области малых концентраций паров воды. Адсорбционная способность цеолитов при температурах 20-25 °С и давлении 1-2 мм. рт. ст. близка к адсорбционной способности при максимальном насыщении

Изотермы адсорбции цеолитов имеют свои особенности, так в области малых концентраций паров воды наблюдается крутой подъём кривых. Адсорбционная ёмкость данных адсорбентов при температурах 20-25 °С и давлении 1-2 мм. рт. ст. стремится к значениям при максимальном насыщении [103].

Существенной отличительной особенностью адсорбции паров воды на цеолитсодержащих адсорбентах является то, что их активность велика при повышенных температурах [104]. Так, при 100 °С и 200 °С их адсорбционная ёмкость составляет примерно 16 % масс., и 4 % масс., соответственно. В этом

интервале температур поглотительная способность силикагелей и активного оксида алюминия стремится к нулю. Этот факт особенно важен при проведении осушки и очистки технологического газа, который выводится из узлов повышенных температур.

Достоинством цеолитсодержащих адсорбентов является большая скорость поглощения влаги [11, 54, 100, 106-109], которая поддерживается в течение всего цикла адсорбции. Увеличение влагосодержания газа в конце стадии наступает резко и быстро, а не постепенно, как это наблюдается в случае применения других адсорбентов. Вследствие такого характера выходных кривых удаётся практически полностью отработать ёмкость слоя цеолита. Динамическая активность даже небольшого слоя цеолитов близка к равновесной статической активности. Разница между этими величинами в цеолитсодержащих адсорберах не превышает 10-15 %.

В работах [102, 106] проводились исследования на пилотной установке, где при давлении 20 МПа динамическая активность NaA по воде составляла 8 % масс.

Как упоминалось ранее, цеолитсодержащие адсорбенты по сравнению с другими твёрдыми поглотителями обеспечивают самую высокую степень осушки: температура точки росы по влаге осушенного газа может достигать минус 90 °С.

Анализ широкого использования цеолитов в осушки газа показал, что в сравнении с другими осушителями они обладают рядом преимуществ. Во-первых, им свойственна высокая поглотительная способность в области малых парциальных давлений паров воды, что позволяет осушать газ даже при небольшом содержании влаги. Во-вторых, возможностью осушки при высоких температурах, не меняя своих адсорбционных свойств. В-третьих, обладают высокой и стабильной степенью осушки и достаточно хорошими механическими свойствами, что делает их устойчивыми в различных условиях эксплуатации. На основании всего отмеченного можно сделать вывод о том, что выбор адсорбента определяется надёжностью его работы и требуемым качеством осушаемого газа.

При выборе осушителя необходимо учитывать не только его эффективность, но и стоимость. В этом аспекте АОА является одним из самых дешёвых

адсорбентов, тогда как синтетические цеолиты – самые дорогостоящие адсорбенты.

Степень поглотительной способности адсорбента напрямую влияет на его стоимость, хотя пропорциональность здесь не всегда соблюдается. При выборе адсорбента важно учитывать стоимость оборудования, срок его службы и эффективность применения в конкретном процессе. Ошибкой будет сосредоточиться только на стоимости, не учитывая другие важные факторы. Каждый из сорбентов имеет свои особенности и применяется в зависимости от требований процесса. В итоге, выбор адсорбента должен основываться на комплексном анализе всех факторов, включая адсорбционные свойства, механическую прочность, стоимость и эффективность.

1.7. Сущность процесса регенерации адсорбентов

Процесс регенерации адсорбентов заключается в выделении из их структуры сорбированных веществ (стадия десорбции), поглощённых на стадии адсорбции.

Практически важным является выбор таких условий регенерации, чтобы достичь эффективного восстановления активности адсорбента, не повредив при этом его структуру и эксплуатационные свойства. Слишком высокая температура регенерации адсорбента может вызвать разрушение его структуры, спекание пор и снижение его активности. Поэтому для конкретного адсорбента необходимо проводить исследования, направленные на определение оптимальных условий регенерации.

Эффективность работы цеолитных адсорбентов в осушке газов определяется как типами используемых цеолитов, так и условиями их регенерации для восстановления адсорбционной активности [51, 94, 110]. Регенерация адсорбентов имеет большое значение, так как позволяет повторно использовать адсорбенты, что снижает затраты на их закупку. Это также способствует устойчивому использованию ресурсов и сокращению отходов. Регенерация позволяет восстановить эффективность адсорбента, удаляя поглощённые вещества и

восстанавливая его поверхность. Важность условий регенерации адсорбентов заключается также в том, чтобы не повредить их структуру или свойства.

Из имеющихся методов регенерации адсорбентов можно выделить термогазовую, вытеснительную (с использованием вытеснителя, который обладает большей аффинностью к поглощённым компонентам, чем сам цеолит) и вакуумную [11, 112, 113].

Как показывает проведённый анализ литературных источников [112, 114], все вышеперечисленные методы применяются при осуществлении адсорбционных процессов. Выбор того или иного способа регенерации зависит от поставленной задачи конкретного адсорбционно-десорбционного процесса [52].

В некоторых случаях, когда поглощаемое вещество не является целевым продуктом и требования к чистоте десорбата не столь строги, можно применять различные методы для проведения десорбции. Одним из таких методов является проведение десорбции при повышенных температурах. Этот подход основывается на принципе, что при повышении температуры поглощённые вещества могут испаряться или выделяться из поглотителя. При этом важно контролировать температуру, чтобы избежать повреждения сорбента или изменения его свойств. Другой метод – это десорбция с пониженным давлением в системе. Этот метод особенно пригоден, когда поглощённые вещества имеют высокую термическую стабильность и не испаряются при обычных температурах и давлениях. Можно использовать также продувку слоя азотом, водяным паром или углекислым газом. Это позволяет создать поток газа, который помогает выделять поглощённые вещества из материала. Продувка газами может быть эффективным методом десорбции, особенно если поглощённые вещества имеют хорошую растворимость в газах. «Важно отметить, что от свойств вещества, которое поглощается адсорбентом и от требований к чистоте десорбата зависит выбор метода десорбции. При использовании любого метода необходимо контролировать процесс, чтобы учесть потенциальные риски, связанные с повышенными температурами, пониженным давлением или использованием газов. Таким образом, проведение процесса десорбции при пониженном давлении, повышенных температурах, или

продувке газами являются эффективными методами удаления поглощённых веществ из адсорбентов» [53, 115].

Регенерация цеолитов. Из проведённых авторами [116] исследований можно сделать вывод, что на скорость десорбции оказывают влияние структурные особенности цеолитов, и, как правило, она возрастает при переходе от цеолита А к цеолиту Х. Однако в другом исследовании, которое было проведено Д.П. Тимофеевым и О.В. Кабановой [117] не было обнаружено значительной разницы в скорости десорбции воды из цеолитов NaX и NaA.

Также важное влияние на регенерацию цеолитов оказывает природа адсорбата. Например, как это было отмечено в работе [118], углекислый газ легче десорбируется из цеолита А по сравнению с парами воды. Это может быть связано с различием в сродстве молекул углекислого газа и воды к поверхности цеолита. Такие выводы позволяют лучше понять процессы адсорбции и десорбции в цеолитах и оптимизировать их использование в различных технологических процессах. Исследователями в работе [119] было отмечено, что в интервале температур 25...210 °С скорость десорбции молекул воды из цеолитного адсорбента NaX увеличивается. В [120] учёными установлено, что в ряду Ar, N₂, CH₄, CO, CO₂, H₂O происходит увеличение силы адсорбционных взаимодействий.

Существенную роль при термогазовой регенерации на десорбцию поглощённых веществ из цеолитов оказывает удельный расход десорбирующего агента. В ряде экспериментальных исследований авторы подтверждают, что увеличение удельного расхода десорбирующего агента приводит к улучшению десорбции молекул из цеолита [117, 121, 122]. Другие исследователи [123, 124] обнаружили, что если внешний массообмен не является ограничивающим фактором, то изменение расхода десорбирующего агента в широком диапазоне не влияет на скорость десорбции. В работе [119] авторами не было замечено увеличения скорости десорбции водяного пара из цеолитов CaA и NaX при увеличении скорости десорбирующего агента (воздуха) от 3,9 до 9,2 м³/с.

Исследования, проведённые авторами и отражённые в работах [125, 126], указывают на важность оптимизации процесса регенерации цеолитов для

эффективной десорбции влаги. Они показывают, что при повышении температуры до определённого уровня, в зависимости от типа адсорбента, происходит практически полное удаление влаги из цеолитов, однако при этом возникает риск образования «коксоподобных» веществ, что может привести к уменьшению адсорбционной ёмкости цеолита.

Для оптимальной стадии десорбции необходимо найти баланс между эффективностью удаления влаги и минимизацией образования «коксоподобных» веществ. Это можно достичь путём определения наиболее подходящего интервала температур, который позволил бы провести регенерацию в заданный промежуток времени при минимальном «коксообразовании».

Такие исследования могут помочь определить оптимальные условия регенерации цеолитов для максимальной эффективности процесса десорбции влаги при минимальном образовании нежелательных продуктов.

В [127-129] авторы предлагают десорбировать цеолиты при температуре 200...400 °C.

Исходя из анализа изложенных литературных источников, изложенных выше, можно сделать вывод, что интервал изменений расхода десорбирующего агента, температуры десорбции и скорости нагрева цеолитсодержащих адсорбентов достаточно широкий. Поэтому для каждого конкретного случая необходимо определить оптимальный режим, чтобы обеспечить эффективную регенерацию адсорбента в заданных условиях.

Регенерация силикагелей. Глубина извлечения влаги и других компонентов из природного газа определяется, в первую очередь, температурой регенерации адсорбента, а также влажностью пропускаемого газа [11]. При полном насыщении силикагеля и нагревании до 200 – 220 °C [130] происходит удаление физически адсорбированной воды с одновременным восстановлением его адсорбционных свойств. При дальнейшем повышении температуры происходит выделение влаги за счёт присутствия в структуре силикагеля ОН-групп [11].

Анализ научной литературы показывает, что при извлечении паров воды и других веществ, молекулы которых характеризуются присутствием дипольного и

квадрупольного моментов, дегидратация силикагелевого адсорбента приводит к снижению адсорбционной активности [54, 131, 132].

Снижение парциального давления поглощённого компонента в адсорбенте вызывает снижение его содержания [11], но при этом возможно разрушение гранул любого адсорбента, в частности силикагеля. В работе [133] анализировалась роль снижения парциального давления в процессе регенерации и то, как оно приводит к разрушению силикагелей КСМГ и BASF "А". Насыщенный влагой до состояния равновесия силикагелевый адсорбент при снижении парциального давления больше разрушается, чем предварительно регенерированный под давлением. В связи с этим десорбцию ведут в два этапа. На первом, который заканчивается при достижении температуры газа регенерации на выходе из адсорбера на 15 – 20 °С ниже, чем на входе, процесс осуществляют под давлением. Затем в адсорбере медленно снижают давление и регенерацию завершают в течение следующих 3 – 4 ч. В этом случае сначала десорбируется основная масса поглощённых адсорбентом компонентов природного газа, а затем происходит более глубокая десорбция при заметно меньшей опасности разрушения гранул силикагеля.

В работе [134] автором была исследована осушка и отбензинивание бессернистого газа силикагелями. По завершению адсорбционного цикла регенерацию силикагеля проводили при температуре 100 – 180 °С.

Регенерация активного оксида алюминия. Регенерацию адсорбента АОА проводят разными методами. Безнагревная регенерация с колебаниями давления, проводится путём сброса давления части осушаемого воздуха (около 15 % при 7 бар) до атмосферного в результате расширения. При снижении давления, воздух становится крайне сухим, так как парциальное давление воды, содержащейся в нём, резко падает. Затем сухой воздух пропускается через осушитель, вызывая десорбцию влаги и вынося десорбированную влагу из адсорбера. Термическая регенерация является ещё одним распространённым методом. В этом случае, обводненный осушитель пропускается потоком горячего газа. Обычно используются температуры от 160 °С до 220 °С, в зависимости от состава газа регенерации и содержания в нём влаги.

Важно отметить, что каждый метод регенерации имеет свои преимущества и недостатки, и выбор конкретного метода зависит от требований и условий процесса. Некоторые факторы, которые могут влиять на выбор метода, включают энергетическую эффективность, стоимость оборудования и потерю продукта. Поэтому рекомендуется провести тщательное исследование и выбрать наиболее подходящий метод регенерации для конкретного случая.

1.8. Применение процесса адсорбции на действующих производствах СПГ в Российской Федерации

По состоянию на 2024 г. на территории РФ расположены двадцать три малотоннажных (менее 160 тыс. т./год), три среднетоннажных (менее 2 млн т./год) и два крупнотоннажных (более 2 млн т./год) завода по производству СПГ (таблица 10).

Таблица 10 – Действующие заводы СПГ в РФ [135]

Проект	Цикл сжижения	Установленная мощность, тыс т./год	Год
МАЛОТОННАЖНЫЕ ПРОЕКТЫ			
КСПГ «Петергоф»	дроссельный	8,1	1997
КСПГ «Первоуральск»	дроссельный	5,6	2001
КСПГ «Кингисепп»	дроссельный	7	2008
КСПГ «Екатеринбург ГРС-4»	детандерный	21	2011
КСПГ «Калининград»	дроссельный	21	2013
КСПГ «ГСПГТ-Канюсята»	азотный	12,6	2014
МКСПГ «Невьянск»	дроссельный	2	2014
КСПГ «Криогаз-Псков»	дроссельный	21	2016
КСПГ «Нижний Бестях»	дроссельный	6,4	2016
КСПГ «Сибирь-Энерго»	MRC	12	2017
КСПГ «МГПЗ»	дроссельный	4,8	2019
КСПГ «Криогаз-Калининград»	азотный	50	2019
КСПГ «ПСК Сахалин»	дроссельный	12,75	2019
КСПГ «Нижний Бестях»	дроссельный	8	2020
КСПГ «НОВАТЭК-Магнитогорск»	детандерный	40	2020
Владивосток КСПГ «Газпром гелий сервис»	дроссельный	3,35	2021

Продолжение Таблицы 10

КСПГ ООО «Южно-Уральский СПГ»	дроссельный	12,5	2022
КСПГ «Садилово»	азотный	12,6	2022
Амурская область КСПГ «Газпром гелий сервис»	дроссельный	12,6	2023
КСПГ «Шахты»	дроссельный	4	2024
Волгоградская область КСПГ «Газпром гелий сервис»	дроссельный	12,6	2024
КСПГ «Тобольск»	детандерный, частичное сжижение	42	2024
ЛСПГ «Конаково»	дроссельный	6,3	2024
СРЕДНЕТОННАЖНЫЕ ПРОЕКТЫ			
Криогаз-Высоцк	смесевой хладагент Smartfin (Air Liquide-Франция)	895	2019
Ямал СПГ Т4 (четвёртая линия)	Арктический каскад (ПАО «НОВАТЭК»)	950	2021
КСПГ «Портовая»	Смесевой хладагент LIMUM3(Linde-Германия)	2 × 750	2022
КРУПНОТОННАЖНЫЕ ПРОЕКТЫ			
Сахалин-2	Технология DMR (Shell)	2 × 5500 (производство 10,2 млн т в 2023 году)	2009
Ямал СПГ	Технология AP-C 3MR (Air Products)	18,2	2018

КСПГ «ПСК Сахалин» стал первым малотоннажным производством на Сахалине, которое было введено в эксплуатацию в ноябре 2019 г. Блок осушки осуществляет с помощью молекулярных сит осушку газа, подаваемого в компрессорные агрегаты АГНКС средней и высокой производительности, а также очищение газа от механических примесей и влаги.

Типовая упрощённая технологическая схема подготовки природного газа на КСПГ «Канюсята» с указанием точек отбора проб, подключения поточных анализаторов показана на рисунке 10.

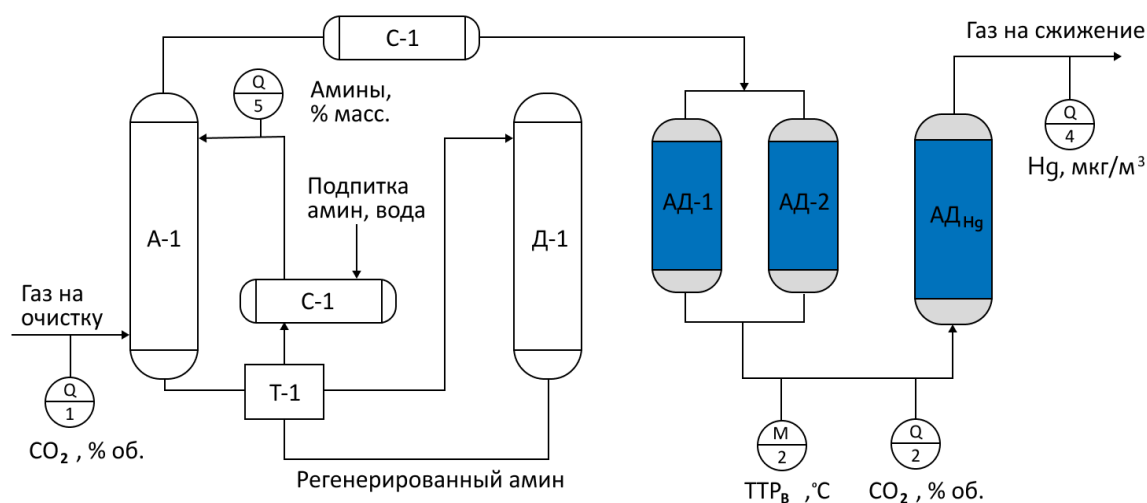


Рисунок 10 – Упрощённая структурная схема подготовки природного газа на КСПГ «Канюсята» [136]

«А – абсорбер; Т – теплообменник; С – сепаратор; Д – десорбер; Ад – адсорбер (АД-1 и АД-2 – блока осушки природного газа, АД_{Нг} – блока удаления ртути). Точки отбора проб и подключения поточных анализаторов: 1 – определение содержания CO_2 в природном газе на входе в систему аминовой очистки; 2 – определение содержания CO_2 в природном газе на выходе блоков очистки и осушки; 3 – определение содержания влаги в природном газе на выходе блоков очистки и осушки; 4 – определение содержания ртути в природном газе на выходе блока удаления ртути; 5 – определение содержания МДЭА и пиперазина в регенерированном растворе аминов» [136]

Перед сжижением последовательно выполняется входная сепарация и фильтрация для удаления высококипящих углеводородов (C_{5+}), затем удаление кислых компонентов методом химической абсорбции с помощью растворов аминов, а далее осуществляется осушка газа адсорбцией на молекулярных ситах и удаление соединений ртути на комбинированных молекулярных ситах [137].

Блок осушки на КСПГ «Екатеринбург» включает в себя два попеременно работающих адсорбера с загруженным в них цеолитом, блок арматуры, четыре фильтра-сепаратора. Он предназначен для осушки природного газа до остаточного содержания воды $0,00204 \text{ г/м}^3$, что соответствует точке росы около -75°C . Вначале предполагалось, что в состав блока осушки будет входить вакуумный насос, так как регенерация адсорбента должна была происходить в режиме термовакuumирования. Однако позже было принято решение отказаться от этого технического решения. В настоящее время регенерация осуществляется по

стандартной схеме с использованием сжатого природного газа, который уже прошел блок осушки. Для термической регенерации адсорберов осушки газа используется тот же нагревательный узел с расчётной температурой 350 °С, что и для регенерации блока очистки.

Блок очистки на КСПГ «Екатеринбург» включает в себя два попеременно работающих адсорбера, блок арматуры, блок обратных клапанов и блок фильтрации, предназначенный для очистки природного газа от диоксида углерода до остаточного содержания 50 ppm CO₂. При этом габариты адсорберов аналогичны адсорберам осушки, а их адсорбционный слой включает в себя слой цеолита и вышележащий слой фарфоровых шаров тех же размеров, что и в адсорберах осушки.

Единственной действующей в настоящее время малотоннажной установкой получения сжиженного природного газа на смешанном хладагенте (СХА) мощностью 12 тыс. т/год является комплекс сжижения природного газа КСПГ «Сибирь-Энерго», запущенный в 2017 г. Он основан на импортной технологии от компании Aerosun Corporation (Китай). Вначале компримированный природный газ проходит через блок аминовой очистки для удаления кислых примесей, затем проходит через блок адсорбционной осушки, где в качестве поглотителей используются молекулярные сита китайского производства. Затем очищенный и осушенный газ идет на многопоточные теплообменники, где он охлаждается с использованием смешанного хладагента, который представляет собой смесь из метана, этана, изобутана и н-пентана в различном процентом соотношении.

На ныне реализуемых мтСПГ проектах ЛСПГ на ГРС Конаково ООО "Газпром трансгаз Москва" и ЛСПГ на ГРС Обская ООО "Газпром трансгаз Сургут" установлены блоки адсорбционной очистки природного газа от CO₂. В качестве адсорбента используется цеолит NaX-БКО («Завод молекулярных сит РеалСорб»). На блок подаётся компримированный газ с температурой не выше +45 °С и давлением не более 25 МПа. Для обеспечения непрерывной подачи газа предусмотрены две линии адсорберов. Одна работает в режиме осушения, вторая может находиться в режиме регенерации или готовности (рисунок 11). Предельное

насыщение (соответствующее 50 ppm) задается на газоанализаторе в выходном трубопроводе. После достижения указанного значения производится регенерация насыщенного CO_2 адсорбера. При насыщении адсорбента в рабочих адсорберах CO_2 проводится его регенерация. Для этого происходит переключение в режим очистки газа другой линии адсорберов, сброс избыточного давления из насыщенных влагой адсорберов на потребителя, и их регенерация путём выноса CO_2 очищенным и нагретым азотом другой линии адсорберов.

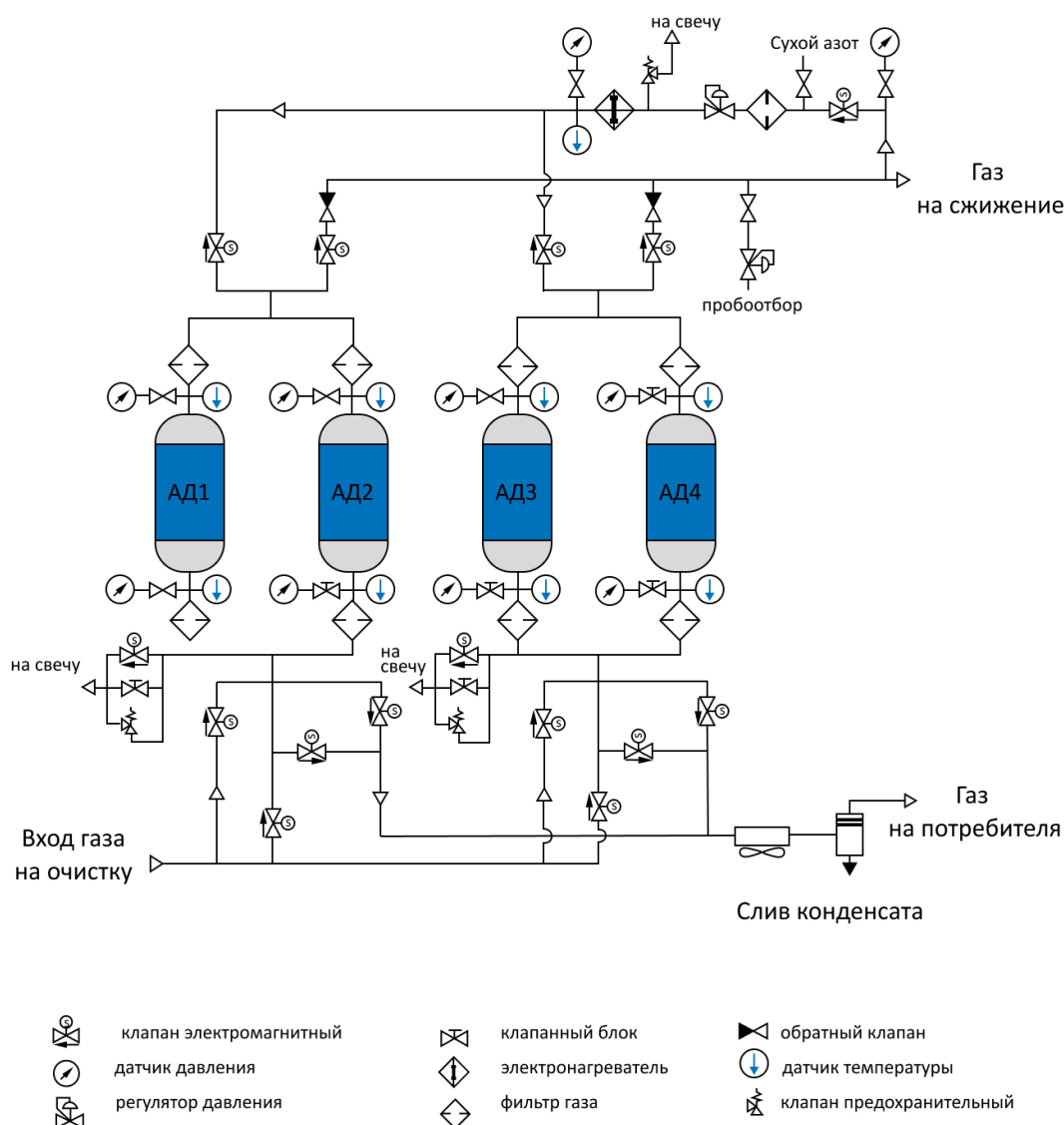


Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема блока очистки природного газа от углекислого газа на ГСПГТ Конаково» и «ГСПГТ Обская»

Следует отметить, что установка работает по циклу высокого давления. Важно понимать, что чем выше давление, тем меньше объём (в случае идеального

газа, объём обратно пропорционален давлению). Соответственно, чем выше давление потока, тем меньше объёмная скорость. Таким образом, во-первых, чем выше давление, тем меньше диаметр адсорберов. Во-вторых, в процессе адсорбционной осушки с повышением давления (уменьшением объёма) снижается нагрузка по влаге (относительная влажность максимальная, а объём минимален), так как предполагается однофазность сырьевого потока. В-третьих, в случае очистки потока от CO_2 при повышении давления газа повышается парциальное давление CO_2 , что приводит к повышению адсорбционной ёмкости сорбента по углекислому газу.

Плюсы высокого давления:

- уменьшаются габариты аппаратов;
- при осушке снижается нагрузка по воде;
- увеличивается адсорбционная ёмкость сорбента.

Минусы высокого давления:

- изготовление и стоимость аппаратов;
- стоимость комплектующих (кранов, клапанов, фитингов и проч.);
- износ материалов и оборудования (набор/сброс давления приводит к «гидравлическим ударам» по сорбенту, приборам, оборудованию);
- проведение процесса регенерации (давление на регенерации нужно сбрасывать не менее, чем в 5 раз).

Плюсы низкого давления:

- более простое оборудование (адсорберы, арматура и проч.);

Минусы низкого давления:

- увеличенный более, чем в 2,3 раза внутренний диаметр сосудов;
- увеличивается объём сорбента;

Крупнотоннажный проект «Сахалин-2» был запущен в 2009 г. Проектная мощность завода, входящего в состав проекта, составляет 9,6 млн. тонн (2 технологические линии), в 2019 году завод произвёл 11,2 млн. тонн СПГ. Технологические линии включают блоки осушки и очистки с использованием

процесса адсорбции, входящие в цикл сжижения по технологии DMR (рисунок 12) [138, 139].

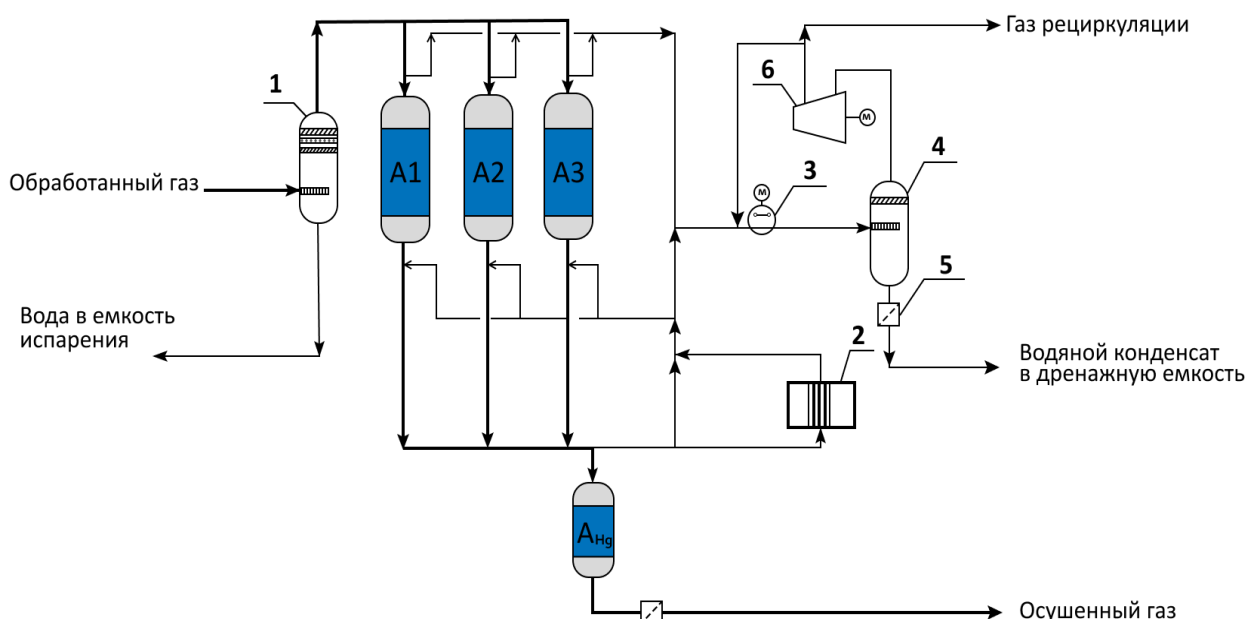


Рисунок 12 – Технологическая схема осушки и удаления ртути на заводе по производству СПГ «Сахалин-2»

1 – сепаратор; 2 – нагреватель; 3 – холодильник; 4 – сепаратор; 5 – фильтр; 6 – компрессор

Насыщенный водой газ после установки удаления кислых газов и охлаждения смешанным хладагентом предварительного охлаждения, т.е. до температуры, при которой исключено образование гидратов поступает в сепаратор **1**. Выделенная в виде конденсата вода отводится из сепаратора сырьевого газа **1**, в ёмкость испарения установки удаления кислых газов. Влажный газ из сепаратора поступает в адсорберы **A1**, **A2**, **A3**. Установка осушки включает три адсорбера: два находятся одновременно в режиме влагопоглощения и один в режиме регенерации. В каждом адсорбере имеется уплотненный слой молекулярного сита типа 4A (BASF, Германия). Осушенный газ после слоя адсорбента направляется в адсорбер **A_{Hg}** для удаления ртути, где в качестве адсорбента используют насыщенный серой активированный уголь (Calgon HGR 4X10, sulfur impregnated Activated Carbon, США). Часть осушенного газа используется для регенерации адсорбента. Газ регенерации нагревается в нагревателе газа регенерации **2**, который установлен в

стояке газотурбины компрессора смешанного хладагента предварительного охлаждения, отработанные газы которой используются в качестве теплоносителя для нагрева газа регенерации. Из нагревателя 2 нагретый газ регенерации направляется в тот адсорбер влаги, который находится в режиме регенерации. Горячий сухой газ регенерации проходит восходящим потоком через слой адсорбента, десорбируя влагу с поверхности и из пор адсорбента. После адсорберов влаги газ регенерации охлаждается посредством холодильника газа регенерации 3. Водяной конденсат и возможное небольшое количество захваченных в процессе адсорбции углеводородов отделяются в сепараторе газа регенерации 4, а затем направляются через фильтр воды 5 в дренажную ёмкость. Газ из сепаратора газа регенерации 5 сжимается центробежным компрессором газа регенерации 6 и подаётся обратно на вход холодильника сырьевого газа/смешанного хладагента предварительного охлаждения высокого давления, где смешивается с основным потоком газа.

Ещё одним примером использования процесса адсорбции при получении СПГ является завод «Ямал СПГ». Адсорбционное оборудование располагается в цикле сжижения по технологии APCI (технология смешанного хладагента с предварительным пропановым охлаждением). Установка адсорбционной осушки и очистки от ртути расположена в технологической линии после установки очистки газа [140-142].

На среднетоннажном заводе «Криогаз Высоцк» используется технология производства СПГ, предлагаемая фирмой «Air Liquide», которая основана на холодильном цикле со смешанным хладагентом, а также осушкой и очисткой сырьевого газа от ртути, CO_2 и метанола перед подачей в отделения сжижения. Удаление ртути осуществляется нерегенерируемым адсорбентом PURASPEC (США). На выходе из слоя адсорбента происходит снижение содержания ртути в природном газе. После удаления из сырьевого газа кислых компонентов (главным образом, CO_2) с помощью МДЭАмс, содержание воды в газе снижают до 1 ppmv с помощью адсорбции на молекулярном сите.

ООО «Газпром СПГ Портовая» является эксплуатирующей организацией среднетоннажного Комплекса по производству, хранению и отгрузке сжиженного природного газа в районе КС «Портовая» (Комплекс СПГ КС «Портовая»). В состав СПГ КС «Портовая» входит адсорбционная установка подготовки газа. В качестве твёрдых поглотителей используются силикагели (марки Sorbead H и Sorbead WS) фирмы BASF. Марка Sorbead H была разработана специально для извлечения тяжелых углеводородов из газовых смесей. Влагостойкий силикагель Sorbead WS, для получения которого требуются дополнительные технологические операции, обладает особенно высокой устойчивостью и находит своё применение в качестве защитного слоя, предотвращающего разрушение основного, рабочего слоя адсорбента при попадании капельной влаги в адсорберы [143-145].

Проведённый анализ использования различных адсорбентов в производстве СПГ в РФ показал, что на данный момент на существующих производствах превалирует использование импортных адсорбентов, в то время как на реализуемых проектах внедряется использование отечественных адсорбентов, не уступающим по своим свойства зарубежным. В связи с программой, утверждённой правительством в свете санкций, импортозамещение адсорбентов для производства СПГ в России становится не только стратегически важным, но и необходимым для обеспечения стабильности и независимости в этой отрасли.

Выводы по первой главе

Очевидно, что удаление влаги из газа является необходимой и неотъемлемой частью процесса производства СПГ, причём на промышленных технологических установках как малой, так и высокой производительности. С помощью адсорбционной осушки возможно снижение точки росы газа по влаге ниже отметки -70°C . Такая осушка гарантирует сведение к минимуму возможность образования газовых гидратов и исключения отказа оборудования и аварий вследствие их вредоносного влияния. Этот момент особенно важен с учётом того, что больше всего негативным последствиям образования твёрдых газовых гидратов

подвергаются теплообменники, являющиеся одним из самых металлоёмких, сложных по конструкции и обслуживанию, а также дорогостоящих оборудованиях всей технологической цепочки производства СПГ.

Как показывает практика, схемы организации установки адсорбционной осушки газа, применяемые адсорбенты, количество адсорбционных колонн, их конструкции могут быть самыми разнообразными. Выбор при этом зависит от многих факторов. Климатические условия, местоположение установки, состав природного газа, идущего на установку, текущее количество влаги в нём, требования к содержанию влаги в осушенном газе, производительность установки и аппаратов, входящих в нее, назначение технологического процесса, его место во всей цепи производства СПГ – всё это определяет эффективность и целесообразность выбора.

Глубина и эффективность прохождения процесса осушки в большой степени зависит от адсорбента, применяемого в процессе. При осушке газа перед производством СПГ в большинстве случаев используются цеолиты. Цеолиты типа NaA не только подходят для глубокой осушки газа, но и эффективны при удалении метанола, который в остаточном количестве даже после отбивки в скруббере может присутствовать в потоке газа, подающегося в адсорбер. При работе адсорбера необходимо обеспечить защиту слоя основного адсорбента – цеолита от растрескивания и разрушения при контакте с капельной влагой, поэтому чаще всего применяется дополнительный защитный слой силикагеля, либо комбинированный слой, состоящий из нескольких цеолитов или адсорбенты, заранее предусматривающие влагостойкость – влагостойкие цеолиты.

В связи с санкциями, наложенными на некоторые российские компании, и ограничениями на импорт технологий и расходных материалов возросла значимость импортозамещения адсорбентов для производства СПГ в Российской Федерации. Эти санкции 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. Кроме того, импортозамещение способствует укреплению национальной экономики и созданию новых рабочих мест.

Отечественная промышленность имеет большой потенциал в области расширения и развития производства и продажи собственных адсорбентов для осушки газа при производстве СПГ. Отечественные адсорбенты не уступают в свойствах зарубежным и способны обеспечивать глубокую осушку газа перед сжижением согласно требованиям процесса и нормативной документации. Кроме того, отечественными производителями ведётся активная научная деятельность, направленная на сбор актуальных данных, разработку методик и программного обеспечения, рассчитывающего процесс осушки, проведения экспериментов, направленных на разработку улучшенных сорбентов, обладающих повышенными адсорбционными свойствами, для наиболее полного удовлетворения своевременных запросов современной промышленности.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Технические требования на качество сжиженного природного газа

Сырьевой газ, поступающий на комплекс сжижения с месторождения или из магистрального газопровода, содержит в составе легкие углеводороды, влагу, кислые газы и другие компоненты. Для предотвращения эксплуатационных проблем в блоке сжижения (образование льда и газогидратов, коррозия оборудования) концентрация этих веществ на входе в блок сжижения должна быть снижена до следующих значений [146]:

- Концентрация по влаге – не более 1 ppmv² (1 мл/1 м³);
- Концентрация по CO₂ – не более 50 ppmv (50 мл/м³);
- Концентрация по H₂S – не более 4 ppmv (4 мл/м³);
- Содержание ртути (Hg) – не более 10⁻⁶ мг/м³ ($\approx 10^{-7}$ мл/1 м³);
- Содержание (S) – не более 30 мг/м³ (22,5 мл/ 1 м³);

Высококипящие углеводороды (C₅₊ и более) должны отсутствовать

2.2. Характеристики сырья и адсорбентов

Ниже приведён в качестве примера покомпонентный состав газа в % масс., поступающего на осушку (таблица 11).

Таблица 11 – Состав газа, поступающего на осушку

Компонент	Концентрация, % масс.
Вода	0,0476
Метанол	0,0012
Азот	2,2465
Диоксид углерода	0,0406
Метан	97,6012
Этан	0,031
Пропан	0,0011
и-Бутан	0,0118
н-Бутан	0,0095
н-Пентан	0,0042
н-Гексан	0,0004
Гелий	0,0049

² ppm (от англ. *parts per million* – «частей на миллион»), млн⁻¹

1 ppm = 0,001 ‰ = 0,0001 % = 0,000001

1 ppmv = 1 см³/1м³ = 1 мл/1 м³

В качестве адсорбентов использовали: цеолиты NaX-BC, CaA-Y (улучшенный) и NaA-Y (улучшенный) – ООО «Ишимбайские сорбенты»; NaX, NaA – ООО «Нижегородские сорбенты»; Оксид алюминия активный – ООО «Ишимбайские сорбенты»; цеолиты NaX-BC, NaA-BC – ООО «КНТ Групп»; адсорбент силикагелевый GP-SORB H, Влагостойкий силикагель GP-SORB WS – ООО «СкатЗ» (Салаватский катализаторный завод) и молекулярные сита 4A и 13X фирмы BASF. Физико-химические показатели некоторых адсорбентов приведены в таблицах 12 – 19.

Таблица 12 – Физико-химические показатели цеолита NaX (ТУ 38.10281-88 с изм. 1-11 - ООО «Ишимбайские сорбенты»)

№ п/п	Наименование показателей	Норма по ТУ Марка А	Фактические показатели
1.	Внешний вид гранул	Экструдат цилиндрической формы	Экструдат цилиндрической формы
2.	Насыпная плотность г/см ³ , не менее	0,60	0,74
3.	Размер гранул по среднему диаметру, мм	4,5±0,5 3,6±0,4 2,9±0,3 2,4±0,2 2,0±0,2	2,84
4.	Механическая прочность на раздавливание, кг/мм ² , не менее	1,0	2,8
5.	Водостойкость гранул, %, не менее	99,0	99,8
6.	Динамическая емкость по парам воды для размера гранул по среднему диаметру 4,5±0,5 мм, мг/см ³ , не менее 3,6±0,4 мм, мг/см ³ , не менее 2,9±0,3 мм, мг/см ³ , не менее 2,4±0,2 мм, мг/см ³ , не менее 2,0±0,2 мм, мг/см ³ , не менее	115 120 125 130 135	159
7.	Динамическая емкость по парам бензола для размера гранул по среднему диаметру 4,5±0,5 мм, мг/см ³ , не менее 3,6±0,4 мм, мг/см ³ , не менее 2,9±0,3 мм, мг/см ³ , не менее 2,4±0,2 мм, мг/см ³ , не менее 2,0±0,2 мм, мг/см ³ , не менее	53 66 67 68 69	84
8.	Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	5,0	5,0

Таблица 13 – Физико-химические показатели цеолита СаА-У (ТУ 2163-004-05766557-97 с изм. 1-19 - ООО «Ишимбайские сорбенты»)

№ п/п	Наименование показателей	Норма по ТУ Марка А	Фактические показатели
1.	Насыпная плотность г/см ³ , не менее	0,68	0,86
2.	Размер гранул по среднему диаметру, мм	3,6±0,4 2,9±0,3 1,6±0,2	1,54
3.	Механическая прочность на раздавливание, кг/мм ² , не менее 3,6±0,4 мм, мг/см ³ , не менее 2,9±0,3 мм, мг/см ³ , не менее 1,6±0,2 мм, мг/см ³ , не менее	1,8 2,0 2,0	3,1
4.	Массовая доля водостойкости, %, не менее	99	99,9
5.	Динамическая емкость по парам воды для размера гранул по среднему диаметру 3,6±0,4 мм, мг/см ³ , не менее 2,9±0,3 мм, мг/см ³ , не менее 1,6±0,2 мм, мг/см ³ , не менее	115 120 130	147
6.	Динамическая емкость по парам н-гептана для размера гранул по среднему диаметру 3,6±0,4 мм, мг/см ³ , не менее 2,9±0,3 мм, мг/см ³ , не менее 1,6±0,2 мм, мг/см ³ , не менее	50 60 65	76
7.	Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	5,0	5,0
8.	Внешний вид гранул	Экструдат цилиндрической формы	Экструдат цилиндрической формы

Таблица 14 – Физико-химические показатели цеолита NaA-У (ТУ 2163-003-15285215-2006 с изм. 1-6 - ООО «Ишимбайские сорбенты»)

№ п/п	Наименование показателей	Норма по ТУ Марка А	Фактические показатели
1.	Насыпная плотность г/см ³ , не менее	0,66	0,81
2.	Размер гранул по среднему диаметру, мм	4,5±0,5 3,6±0,4 2,9±0,3 2,4±0,2 2,0±0,2	2,77
3.	Механическая прочность на раздавливание, кг/мм ² , не менее 4,5±0,5 мм, мг/см ³ , не менее 3,6±0,4 мм, мг/см ³ , не менее 2,9±0,3 мм, мг/см ³ , не менее 2,4±0,2 мм, мг/см ³ , не менее 2,0±0,2 мм, мг/см ³ , не менее	1,8 1,8 2,0 2,0 2,0	3,40

Продолжение таблицы 14

4.	Массовая доля водостойкости, %, не менее	99	99,8
	Динамическая емкость по парам воды для размера гранул по среднему диаметру 4,5±0,5 мм, мг/см ³ , не менее 3,6±0,4 мм, мг/см ³ , не менее 2,9±0,3 мм, мг/см ³ , не менее 2,4±0,2 мм, мг/см ³ , не менее 2,0±0,2 мм, мг/см ³ , не менее	125 135 140 145 150	162
5.	Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	5,0	5,0
6.	Внешний вид гранул	Экструдат- черенок	Экструдат -черенок

Таблица 15 – Физико-химические показатели цеолита АОА (ТУ 2163-015-94262278-2009 с изм. 1-6- ООО «Ишимбайские сорбенты»)

№ п/п	Наименование показателей	Норма по ТУ Марка Б	Фактические показатели
1.	Внешний вид	Сферические гранулы белого, кремового или розового цвета	Сферические гранулы белого цвета
2.	Насыпная плотность г/см ³	0,70-0,80	0,78
3.	Размеры гранул по среднему диаметру, мм	1,5-3,0 3,0-5,0 4,0-6,0 6,0-8,0 2,8-8,0	3,07
4.	Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	7,0	5,9
5.	Прочность при истирании, %, не менее	95,0	99,5
6.	Массовая доля пыли и мелочи размером менее 1,0 мм, %, не более	0,5	0,1
7.	Удельная поверхность, м ² /г, не менее	200	322
8.	Общий объем пор, см ³ /г, не менее	0,50	0,54
9.	Статическая активность по адсорбции водяного пара из воздуха при (20-25) ⁰ С, г. воды на 100 г. осушителя, не менее: -при относительной влажности 10% -при относительной влажности 60%	4,5 14,0	4,8 14,7

Таблица 16 – Физико-химические показатели адсорбента силикагелевого GP SORB H (СТО 61182334-060-2017 – ООО «Скат3»)

№ п/п	Наименование показателей	Нормируемые значения	Фактические значения
1.	Внешний вид	Стекловидные прозрачные или матовые зерна овальной, сферической или неправильной формы.	Соотв.
2.	Насыпная плотность г/см ³	0,65	0,72
3.	Объем пор, см ³ /г, не менее	0,43	0,49
4.	Массовая доля фракции 2,0-7,0 мм, %, не менее	90,0	99,2
5.	Удельная поверхность, м ² /г, не менее	700	708
6.	Механическая прочность при раздавливании, Н/гранула, не менее	170	210
7.	Влагоемкость, %, не менее -при относительной влажности 10% -при относительной влажности 60%	5,0 38,0	5,8 47,2

Таблица 17 – Физико-химические показатели влагостойкого силикагеля GP-SORB WS (СТО 61182334-036-2016 с изм. 1 – ООО «Скат3») Марка А

№ п/п	Наименование показателей	Нормируемые значения	Фактические значения
1.	Внешний вид	Гранулы сферической или овальной формы от белого до темного до коричневого цвета	Соотв.
2.	Размер гранул, мм	2,8-7,0	2,8-7,0
3.	Насыпная плотность г/см ³	0,65-0,80	0,76
4.	Удельная поверхность (БЕТ), м ² /г, не менее	550	558
5.	Влагоемкость, при относительной влажности 100%, %масс., не менее	36	36,4
6.	Массовая доля потерь при высушивании, % масс., не более	5,0	1,8
7.	Устойчивость к воздействию воды/капельной влаги	Устойчив	Устойчив
8.	Массовая доля фракции 2,8-7,0 мм, %, не менее	90,0	98,8
9.	Механическая прочность, МПа, не менее	6,0	6,9

Таблица 18 – Физико-химические показатели цеолита NaA (ТУ 2163-096-47539605-2008 с изм. 1-6– ООО «Нижегородские сорбенты»)

№ п/п	Наименование показателей	Нормируемые значения	Фактические значения
1.	Внешний вид	черенок	Соотв.
2.	Размер гранул по среднему диаметру, мм	в пределах $3,0 \pm 0,4$	3,1
3.	Насыпная плотность г/см ³	в пределах 0,70-0,85	0,84
4.	Механическая прочность на раздавливание, кг/мм ²	не менее 1,0	2,1
5.	Динамическая активность по парам воды, мг/см ³	не менее 120	136
6.	Массовая доля водостойкости, %	98,0	98,9
7.	Массовая доля потерь при прокаливании, %	не более 10	6,2

Таблица 19 – Физико-химические показатели цеолита NaX (ТУ 2163-096-47539605-2008 с изм. 1-6– ООО «Нижегородские сорбенты»)

№ п/п	Наименование показателей	Нормируемые значения	Фактические значения
1.	Внешний вид	черенок	Соотв.
2.	Размер гранул по среднему диаметру, мм	$3,5 \pm 0,5$	4,1
3.	Насыпная плотность г/см ³	не более 0,75	0,68
4.	Механическая прочность на раздавливание, кг/мм ²	не менее 0,8	1,1
5.	Динамическая емкость по парам воды, мг/см ³	не менее 110	123
6.	Динамическая емкость по парам бензола, мг/см ³	не менее 70	72
7.	Водостойкость, %	не менее 98,0	98,8
8.	Массовая доля потерь при прокаливании, % масс.	не более 10	6,1

Основные свойства молекулярных сит BASF 4A и BASF 13X приведены в разделе 1.4.

Выбранные цеолитсодержащие адсорбенты способны не только к глубокой осушке природного газа, но и к очистке от остаточного метанола, что является важным при подготовке газа к производству СПГ. Данные адсорбенты имеют размер гранул по среднему диаметру $\varnothing 2,9 \pm 0,3$ мм.

2.3. Методика определения химического состава адсорбентов

Методика рентгеноспектрального флуоресцентного анализа

Определение концентрации главных оксидов и некоторых микроэлементов в пробах выполнено методом анализа (XRF) на вакуумном спектрометре последовательного действия (с дисперсией по длине волны), модель Axios mAX производства компании PANalytical (Нидерланды). Спектрометр снабжен рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с Rh – анодом. Макс. напряжение на трубке 60 кВ, макс анодный ток 160 мА (рисунок 13).

При градуировке спектрометра использованы отраслевые и государственные стандартные образцы химического состава горных пород.

Идентификация элементов (качественный анализ) выполнен способом непрерывного сканирования рентгеновского спектра в диапазоне элементов от кислорода до урана с последующей ручной расшифровкой.



Рисунок 13 – Вакуумный спектрометр последовательного действия Axios mAX

Количественный анализ выполнен по методикам НСАМ ВИМС обеспечивающих получение результатов III категории точности количественного анализа по ОСТ РФ 41-08-205-04. Данная категория точности применяется для массового анализа проб минеральных веществ, подсчёте запасов МПИ и контрольных анализов.

Проведение испытания

Пробы измельчались в дисковой вибрационной мельнице с помольной гарнитурой из карбида вольфрама-кобальта, не содержащей анализируемых химических элементов. Далее из порошка проб изготавливались препараты путём холодного прессования с пластиковым наполнителем под давлением 30 тонн в таблетки диаметром 32 мм, которые подвергались анализу в спектрометре.

2.4. Методика определения фазового состава адсорбентов

Рентгенофазовый анализ адсорбентов

Структура образцов адсорбентов оценивалась методом рентгенофазного анализа на рентгеновском порошковом дифрактометре XRD-7000 («Shimadzu») с излучением $\text{Cu K}\alpha$ (рисунок 14). Съёмка рентгенограмм проводилась при больших временах накопления (2с) и шаге сканирования $0,02^\circ$. Начальный угол составлял $3,00^\circ$, а конечный – 70° . Уточнение параметров кристаллической решётки адсорбентов осуществлялось с использованием метода Ритвельда – полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов.



Рисунок 14 – Рентгеновский дифрактометр XRD-7000 («Shimadzu»)

На сравнении рентгенограмм исследуемого и эталонного образцов по положению аналитических дифракционных пиков, их количеству и относительной эффективности основан данный метод.

Проведение испытания

1-2 грамма образца адсорбента измельчались в фарфоровой ступке до получения однородной массы. Затем к образцу добавляли каплю дистиллированной воды с помощью пипетки и проводили перемешивание. Полученную смесь запрессовывали в кювету и устанавливали в держатель для прохождения рентгеновских лучей. После подготовки образца была проведена съёмка его рентгенограммы. Тем же самым процессам подвергался и эталонный образец. Затем рентгенограммы исследуемого и эталонного образцов сравнивались.

Фазовая чистота определялась по отсутствию неспецифических пиков, отличных от эталонных. Если исследуемый образец не содержал посторонних пиков, а интенсивности его пиков были близки к эталонным (принимаемым за 100 %), то можно сделать вывод о его фазовой чистоте. Для более точного определения фазовой чистоты адсорбента на рентгенограмме измеряли высоты 15-20 пиков с наибольшей интенсивностью.

О фазовой чистоте судили по отсутствию неспецифичных пиков, которые отличались от эталонных. Если исследуемый образец не содержал посторонних пиков, а интенсивности пиков были близки к эталонным (принимали за 100 %), то можно сделать вывод о его фазовой чистоте. На рентгенограмме измеряли высоты 15...20 пиков с наибольшей интенсивностью для более точного определения фазовой чистоты адсорбента.

Степень кристалличности (K) в % рассчитывали по формуле (1):

$$K = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{I_u}{I_s} \right)}{n} \cdot 100 \% \quad (1)$$

где

I_u – интенсивность исследуемого пика, мм;

I_s – интенсивность эталонного пика, мм;

N – количество измеряемых пиков.

2.5. Методика определения параметров пористой структуры адсорбентов

Удельную поверхность по теории БЭТ, объём микро и мезопор измеряли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе ASAP 2020 («Micromeritics», США) (рисунок 15). Расчёты удельной поверхности проводили методом многоточечной БЭТ. Объём микропор в присутствии мезопор оценивали методом t-Plot. Распределение пор по размеру рассчитывали по модели Баррета-Джойнера-Халенды по ветви десорбции.

Анализатор газовый адсорбционный ASAP 2020 предназначен для измерения удельной поверхности (сорбционной ёмкости) с использованием физически и химически сорбирующихся газов для дисперсных и пористых материалов, и дальнейшего определения их характеристик: интегральной удельной площади поверхности, объёма и размера пор, распределения объёма и поверхности пор по их эффективным размерам при физической сорбции по стандартным методам измерений.



Рисунок 15 – Анализатор Micromeritics ASAP 2020

Проведение испытания

Перед проведением измерений исследуемый образец адсорбента помещали в ампулу, устанавливали на порт предварительной подготовки и дегазировали в вакууме при 350 °С в течение 5 часов при остаточном давлении не более 0,1 Па, с целью удаления с поверхности исследуемого материала поглощённых им газов и паров. Далее ампулу с образцом закрепляли на измерительном порту, охлаждали до температуры кипения жидкого азота (77K) и заполняли сорбирующимся

газом – сорбатов, в качестве которого использовали азот (газообразный высокой чистоты 99,999% и жидкий ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73). Из полученных в результате измерений изотерм физической адсорбции и десорбции по специально разработанным методам измерений определяли текстурные характеристики пористых материалов, в том числе, объём пор, размер пор, распределение пор по размерам и др. Ошибка измерений составляет 2-4%.

Суммарный объём макропор размером от 50 нм и более оценивали методом ртутной порометрии на приборе Carlo Erba Porozimetr-2000.

2.6. Методика термогравиметрических исследований адсорбентов

Изучение термической стабильности образцов адсорбентов проводилось в неизотермических условиях на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter® фирмы NETZSCH (Германия) (рисунок 16). Этот метод позволяет фиксировать так называемые кривые нагревания исследуемого образца, т.е. изменение температуры последнего во времени. Чем больше масса образца, тем интенсивнее сигнал, фиксируемый калориметром, тем выше отношение сигнал/шум и меньше погрешность, вносимая внешними факторами, однако следует учитывать, что чем больше количество исследуемого вещества, тем выше в его объёме градиент температур, тем более размыты на кривых ДСК наблюдаемые термические аномалии, и тем меньше точность измерения температуры и теплоты.



Рисунок 16 – Прибор для синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter® фирмы NETZSCH

Технические характеристики:

- Диапазон температур - до 1500 °С.
- Скорость нагрева до 1200 °С - от 0.1 до 50 °С/мин.
- Скорость нагрева до 1500 °С - от 0.1 до 20 °С/мин.
- Скорость охлаждения печи - от 0 до 50 °С/мин.
- Масса образца - до 200 мг (35 г вместе с держателем образца).
- Разрешение прибора по массе во всем диапазоне - 1 мкг.
- Калориметрическая точность/воспроизводимость - $\pm 2\%$ (по металлическим стандартам).
- Чувствительность по ДСК сигналу- 1мкВт.
- Диапазон значений потока продувочных газов, от 5 до 250 мл/мин.
- Используемые газы аргон, азот, воздух.
- Термопары - Pt / Pt-Rh (тип R).
- Тигли:
 - платиновые: 40 мкл, 110 мкл;
 - керамические (Al_2O_3): 40 мкл, 90 мкл.

Методика проведения анализа

Исследования проводились на азоте при атмосферном давлении в температурном интервале от 25 до 900 °С. Температуру регистрировали с точностью до 0,01 °С, изменения массы образцов фиксировали с точностью до 0,01 мг. Для измерения использовались два тигля, в один из которых помещался исследуемый образец, а другой тигель (пустой) использовался как эталонный тигель. Пустой тигель взвешивали на весах с точностью не менее 0,1 мг и тарировали весы. После этого в тигель помещался исследуемый образец адсорбента при полном насыщении с последующим взвешиванием. Образец равномерно распределялся на дне тигля. Масса образцов составляла от 10-30 мг и дисперсностью 3 - 6 мкм, что обеспечивает равномерность прогрева навески в ходе проведения анализа, а это, в свою очередь, исключает наличие на выходных кривых эффектов, отвечающих переходу из неравновесного состояния в равновесное и способных оказать влияние на корректность полученных результатов [147-149].

Анализ проводился при скорости нагрева от 5 до 10 °С/мин. Данная скорость нагрева обеспечивает постоянство температур по всему объёму изучаемых образцов при проведении эксперимента. При скорости нагрева образцов

меньше 5 °С/мин и выше 12 °С/мин наблюдается существенное отклонение кривой изменения температуры Т от прямой линии.

2.7. Методика определения изотерм адсорбции влаги из газов

Определение изотерм сорбции воды из воздуха проводили эксикаторным методом. Сущность этого метода заключается в насыщении адсорбента влагой над гигростатическим раствором и гравиметрическом определении величины сорбции.

Изотермы сорбции определяли по 10 точкам концентраций паров воды. В качестве гигростатов использовали насыщенный раствор серной кислоты определённой концентрации с целью поддержания заданной концентрации паров воды в эксикаторе.

Концентрацию растворов кислоты определяли денсиметрическим методом. В таблице 20 представлены значения относительной влажности воздуха над водными растворами серной кислоты при температуре от 5 до 50 °С

Таблица 20 – Относительная влажность воздуха над водными растворами серной кислоты при температуре от 5 до 50 °С

№ Эксикатора	Концентрация серной кислоты H ₂ SO ₄ , масс. %	Относительная влажность, %, при температуре, °С				
		5	15	25	35	50
1	0	100	100	100	100	100
2	10	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5
3	20	87,5	88,0	88,0	88,0	88,5
4	25	81,5	82,0	82,5	83,0	83,0
5	30	74,0	74,5	75,0	76,0	76,5
6	40	54,0	55,5	56,5	57,5	59,0
7	50	32,5	34,0	35,0	36,5	38,5
8	60	14,0	15,0	16,0	17,5	19,0
9	65	8,0	8,5	9,5	10,0	11,5
10	70	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0

Проведение испытания

Исследованию подвергались образцы промышленных адсорбентов, характеристики которых приведены в п. 2.2. Десорбцию проводили путём отбора пробы поглотителя с определённым весом в стеклянных бюксах с последующим высушиванием проб до постоянного веса в течение 3-4 часов при температуре 350-

400 °С для цеолитов, при температуре 220-250 °С для оксида алюминия и при температуре 180-220 °С для силикагеля. Затем адсорбенты пересыпали в бюксы, плотно закрывали притертой крышкой и охлаждали до комнатной температуры с последующим взвешиванием.

Далее бюксы с загруженными в них с образцами без крышек помещали в эксикатор на специальные фарфоровые подставки с гигростатическими растворами различной концентрации, после чего его плотно закрывали крышкой до полного насыщения (термодинамического равновесия). Для создания необходимой (постоянной) температуры процесса адсорбции эксикаторы помещали в термостат.

Равновесную адсорбционную ёмкость (активность) рассчитывали по формуле (2):

$$A = \frac{(m - m_c)}{m_c} \cdot 100\% \quad (2)$$

Где m , m_c – соответственно масса сырого и сухого адсорбента, г.

2.8. Исследование кинетики сорбции влаги адсорбентами в статических условиях

Сущность метода основывается на измерении изменения массы навески адсорбента во времени за счёт поглощения им влаги.

Навеску испытуемого твёрдого поглотителя помещали в эксикаторы с различной относительной влажностью, рассчитанной в методике 2.7. при температурах (5-50 °С). Через определённые промежутки времени навеску взвешивали на аналитических весах. За фиксированный промежуток времени определяли количество поглощённого вещества (A , % масс.) по формуле (3):

$$A = \frac{(m_i - m)}{m} \cdot 100\% \quad (3)$$

где m_i – масса навески за фиксированный промежуток времени, г;

i – время от начала опыта, мин;

m – масса исходной навески, г;

На основании полученных экспериментальных данных строили кинетические кривые адсорбции влаги из влажного воздуха при различных условиях.

2.9. Исследование динамической адсорбционной активности адсорбентов

Исследования испытуемых образцов адсорбентов по парам воды проводили в адсорбере при следующих условиях: объёмные расходы осушаемого газа 0,1; 0,17; 0,24; 0,43; 0,6 м³/ч, атмосферное давление, температура 5 – 50 °С; загрузка адсорбента ≈ 50 см³. Схема установки представлена на рисунке 17.

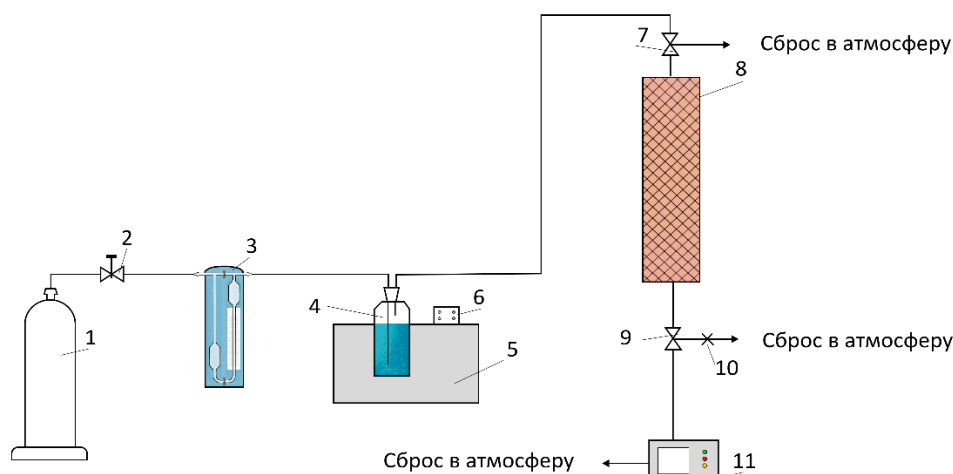


Рисунок 17 – Схема установки для определения динамической ёмкости адсорбентов по парам воды

1 – баллон с метаном (или воздух из окружающей среды, нагнетаемый компрессором); 2 – двухходовой кран; 3 – реометр; 4 – барботер; 5 – термостат; 6 – терморегулятор; 7, 9 – трехходовые краны; 8 – адсорбер; 10 – винтовой зажим, 11 – прибор для определения точки росы

Проведение испытания

Поток воздуха (метана из баллона) пропускали через барботёр, заполненный дистиллированной водой и термостатированный при температурах 5 – 50 °С, где воздух (метан) насыщался парами воды. Затем увлажнённый поток подавался в адсорбер с образцом, выполненный из прозрачного стекла с водяной рубашкой для

создания необходимой температуры адсорбции. Точку росы увлажнённого газового потока (на входе в адсорбер) измеряли влагомером «Байкал» перед началом опыта и после его окончания. Направление газа при адсорбции – сверху вниз. В слое отрегенерированного сорбента происходит осушка газового потока. После адсорбера часть осушенного газового потока постоянно поступала на влагомер для определения точки росы осушенного газа. С момента подачи газовой смеси в адсорбер регистрировалось время начала испытания. Испытания прекращали при увеличении значения влагосодержания газа на выходе из адсорбера до точки росы по влаге минус 70 °С. При проведении исследования адсорбер до и после испытания взвешивали.

Динамическую адсорбционную активность адсорбента (A , % масс.) определяли по формуле (4):

$$A = \frac{G_a}{g_a} \cdot 100\% \quad (4)$$

где G_a - количество поглощённой влаги, г., g_a - количество адсорбента, г.

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⁻¹ до 12500 ч⁻¹, а метана в температурном интервале от 5 до 50 °С и объёмных скоростях осушаемого газа от 2000 ч⁻¹ до 5100 ч⁻¹.

2.10. Методика определения оптимальных условий регенерации адсорбентов

Для определения оптимальных условий термической регенерации, образцы адсорбентов продували в токе азота при температурах в диапазоне 100-360 °С (в зависимости от типа адсорбента) с шагом 20-40 °С в течение 15-240 мин., на установке, представленной на рисунке 18. Объёмная скорость подачи азота составляла 250...1000 ч⁻¹. Требуемая температура устанавливалась подачей напряжения на обмотку адсорбционной колонки с образцом 8. Для контроля температуры в слое адсорбента устанавливали термометр. Расход устанавливали с

помощью реометра 4. В ходе регенерации было установлено, что скорость подачи азота не отражается на глубине регенерации адсорбентов, поэтому в дальнейшем азот подавали со скоростью 250 ч^{-1} .

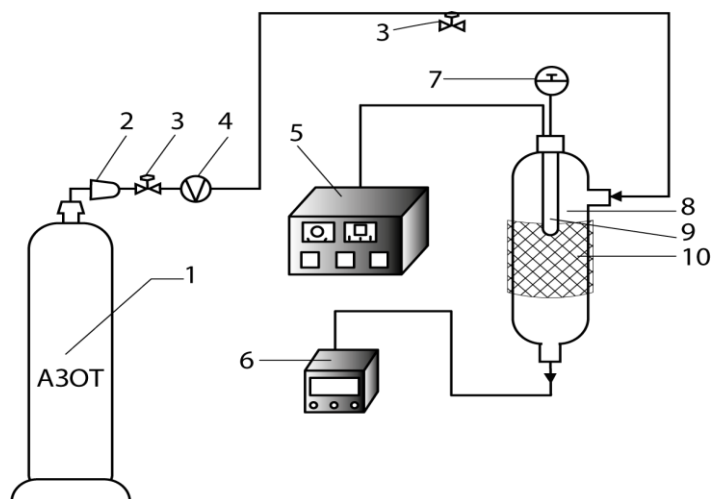


Рисунок 18 – Схема активации цеолитов

1 – баллон с азотом, 2 – редуктор, 3 – кран игольчатый, 4 – реометр, 5 – терморегулятор, 6 – газоанализатор, 7 – термометр, 8 – колонка из кварца с исследуемым образцом, 9 – термонара, 10 – электрообмотка колонки.

Для определения остаточного содержания влаги в адсорбентах образец в количестве 2-3 г прокачивали в муфельной печи при различных температурах в течение 3-4-х часов. После этого тигель с образцом взвешивали. По разнице массы адсорбента до и после прокачивания, отнесённой к массе адсорбента после прокачивания находили содержание остаточной влаги в поглотителе. Затем осуществляли насыщение влагой из воздуха в эксикаторе при 25°C и атмосферном давлении до установления термодинамического равновесия.

2.11. Обработка данных и анализ погрешностей измерений

Задачей эксперимента является нахождение истинного значения адсорбционной ёмкости адсорбентов, которое находится из имеющейся совокупности всех значений искомой величины A . Однако, в связи с тем, что количество наблюдений в выборке конечно, в опыте находят некоторое приближённое истинное значение A , называемое оценкой истинного значения, и указывают интервал, в который истинное значение A попадает с заданной

вероятностью P . Этот интервал называют доверительным интервалом, а вероятность P – доверительной вероятностью.

За результат определения значений адсорбционной ёмкости принимают среднее арифметическое результатов пяти последовательных измерений, расхождение между которыми не превышает 5 % отн.

На примере цеолита NaX-БС в табл.1 и 2 представлены результаты оценки погрешностей измерений равновесной адсорбционной ёмкости при исследовании кинетики адсорбции влаги из газов в начальный момент времени и при достижении равновесия.

Таблица 21 – Оценка погрешностей измерений адсорбционной ёмкости NaX-БС при исследовании кинетики адсорбции влаги из газов в начальный момент времени

Оценка погрешностей	Номер пробы, n				
	1	2	3	4	5
Значение адсорбционной ёмкости в начальный момент времени, A_i ,	11,34	12,27	11,73	11,59	11,37
Среднее арифметическое значение всех результатов, $\bar{A} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_i$	11,66				
Среднеквадратическое отклонение, $S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n - 1}}$	0,38				
Абсолютная погрешность измерений адсорбционной ёмкости, $\Delta A = t \frac{S_n}{\sqrt{n}}$ где t – 2,776 при доверительной вероятности (надежности) $P=0,95$	0,5				
Доверительный интервал значений адсорбционной ёмкости, $A = \bar{A} \pm \Delta A$	$11,66 \pm 0,5$				
Относительная ошибка $\delta = \frac{\Delta A}{A} 100\%$	4,01 %				

Таблица 22 – Оценка погрешностей измерений равновесной адсорбционной ёмкости NaX-БС при исследовании кинетики адсорбции влаги из газов

Оценка погрешностей	Номер пробы, n				
	1	2	3	4	5
Значение равновесной адсорбционной ёмкости, A_i ,	31,36	30,42	32,08	32,76	31,18
Среднее арифметическое значение всех результатов, $\bar{A} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_i$	31,56				
Среднеквадратическое отклонение, $S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n - 1}}$	0,89				
Абсолютная погрешность измерений адсорбционной ёмкости, $\Delta A = t \frac{S_n}{\sqrt{n}}$ где t – 2,776 при доверительной вероятности (надежности) P=0,95	1,1				
Доверительный интервал значений адсорбционной ёмкости, $A = \bar{A} \pm \Delta A$	$31,56 \pm 1,1$				
Относительная ошибка $\delta = \frac{\Delta A}{A} 100\%$	3,52 %				

Выводы по второй главе

В данной главе приведено описание методик исследования адсорбентов и их испытаний. Для проведения лабораторных исследований в работе 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. Объекты исследования и методики, описанные в данной главе, позволяют всесторонне изучить закономерности процессов глубокой адсорбционной осушки природного газа и регенерации адсорбентов при производстве СПГ с использованием отечественных и зарубежных промышленных адсорбентов.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЕНТОВ И ПРОЦЕССА АДсорбЦИОННОЙ ОСУШКИ ГАЗОВ

Параметры пористой структуры, а также химический и фазовый составы имеют первостепенное значение в определении адсорбционных свойств сорбентов. Эти характеристики определяют адсорбционную активность и селективность сорбентов, а также такие эксплуатационные свойства, как механическая прочность и насыпная плотность и в целом области применения промышленно выпускаемых сорбентов. Изучение этих характеристик является предметом данной главы.

3.1. Исследование химического состава промышленных адсорбентов

В таблице 23 приведён химический состав образцов промышленных адсорбентов, который исследовали методом рентгено-флуоресцентного анализа. Примеси представляют собой оксиды Mg, K, Fe, Ti, Mn, P, S.

Таблица 23 – Химический состав образцов промышленных адсорбентов

Адсорбент	Содержание элементов, % масс. в пересчёте на оксиды				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Примеси
	Цеолиты				
NaA	35,33	41,06	22,14	0,24	1,23
NaA-BC	41,80	36,12	19,95	0,49	1,64
CaA	41,38	38,70	6,67	12,10	1,15
NaX	49,36	33,72	15,45	0,33	1,14
NaX-BC	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
	Активный оксид алюминия				
AOA	0,18	98,7	0,75	0,05	0,32
	Силикагели				
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

Видно, что у адсорбентов на основе цеолитов основное количество составляют оксиды Si, Al, что отвечает кристаллохимической структуре данных цеолитов А и Х [51]. Кроме катионов Na⁺ и Ca²⁺ все остальные примеси обусловлены их присутствием в сырье, из которого синтезируются адсорбенты, а также в монтмориллонитовых или каолинитовых глинах, или оксиде алюминия, которые применяются в качестве носителя (связующего) при формировании гранул

адсорбента для обеспечения заданной формы и механической прочности. Кроме того, связующий материал способствует формированию пористой структуры адсорбента. Поры в них играют важную роль в процессе адсорбции, так как они обеспечивают поверхность для взаимодействия с адсорбируемыми веществами.

Указанные цеолиты синтезируют в большинстве своём в натриевой катионообменной форме.

Изучив химический состав цеолитных адсорбентов, можно отметить, что наибольшим содержанием обменных натриевых катионов (22,90 %) в переводе на оксиды обладает NaX-БС, что указывает на то, что в его гранулах содержится максимальная концентрация фазы цеолита NaX. В цеолите СаА кроме катионов Na^+ содержится Ca^{2+} , который путём ионного обмена вводится в состав предварительно синтезированного цеолита NaА.

Как видно из таблицы 23, глубина обмена при этом, составляет 64 %. Неполный обмен, обусловлен тем, что оставшаяся часть натриевых катионов в кристаллической решетке цеолита недоступна для кальциевых катионов, которые имеют существенно больший размер.

Таким образом, изучив химический состав цеолитов можно сделать вывод, что NaX-БС содержит максимальное количество обменных катионов Na^+ . Исследование элементного состава цеолитов методом рентгено-флуоресцентного анализа показало, что все цеолиты содержат только алюмосиликаты с характерными для таких адсорбентов примесями.

Состав силикагелей GP-SORB WS и GP-SORB H, как видно из таблицы 23, имеет существенные различия, в основном, по содержанию оксидов кремния и алюминия, что, вероятно, обусловлено технологией их приготовления.

3.2. Исследование фазового состава промышленных адсорбентов

Фазовый состав образцов промышленных адсорбентов изучали методом РФА. На рисунках 19-25 представлены рентгенограммы исследуемых промышленных адсорбентов.

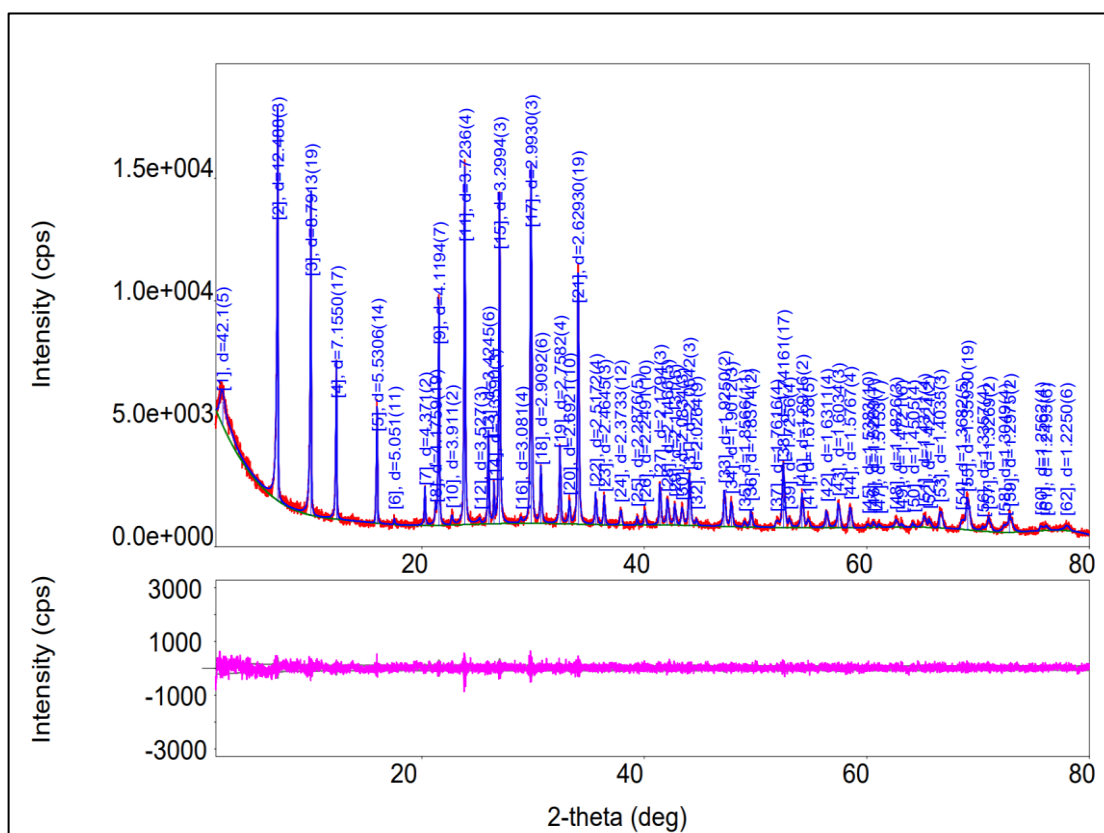


Рисунок 19 – Рентгенограмма промышленного адсорбента NaA-БС

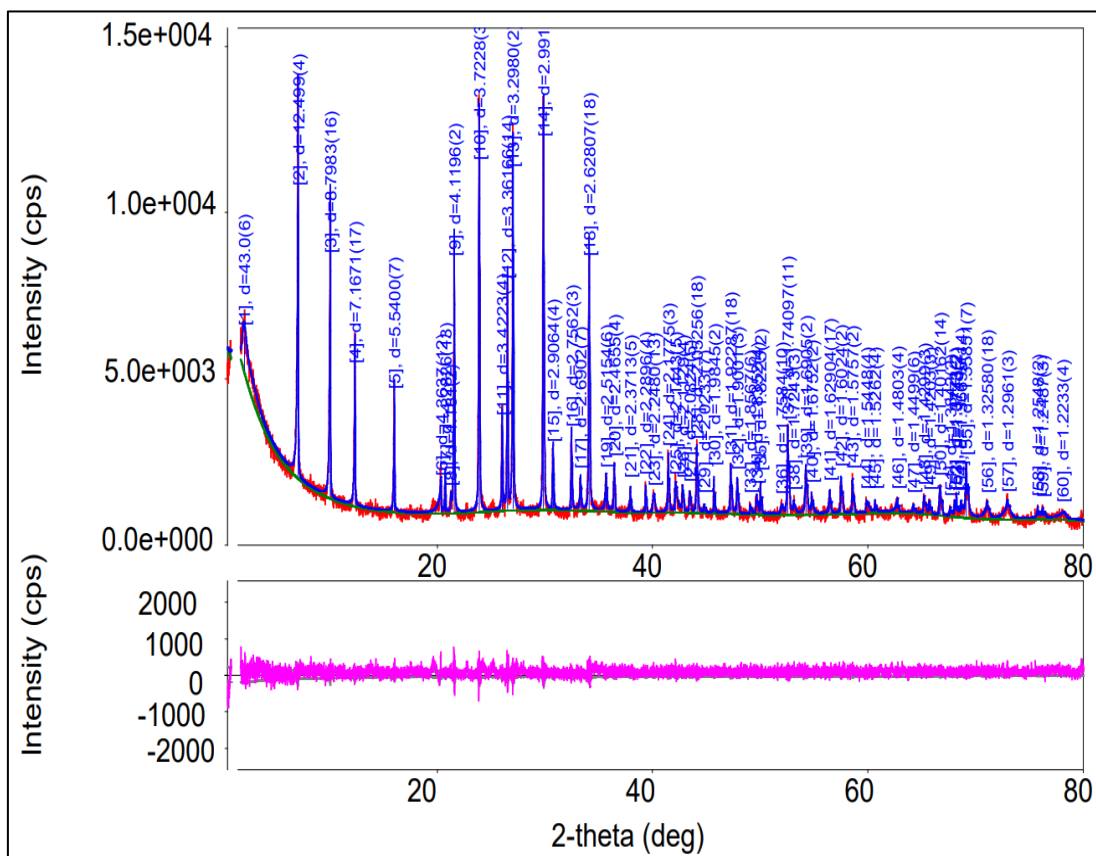


Рисунок 20 – Рентгенограмма промышленного адсорбента NaA

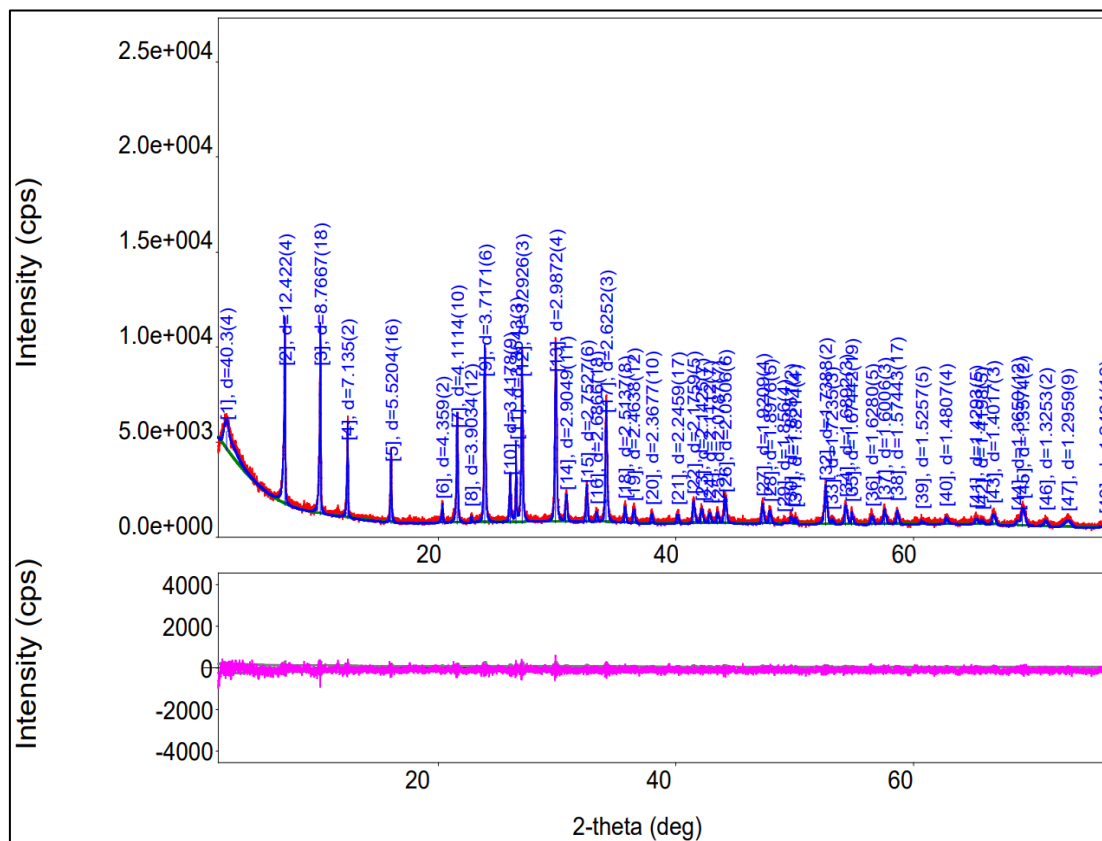


Рисунок 21 – Рентгенограмма промышленного адсорбента 4A BASF

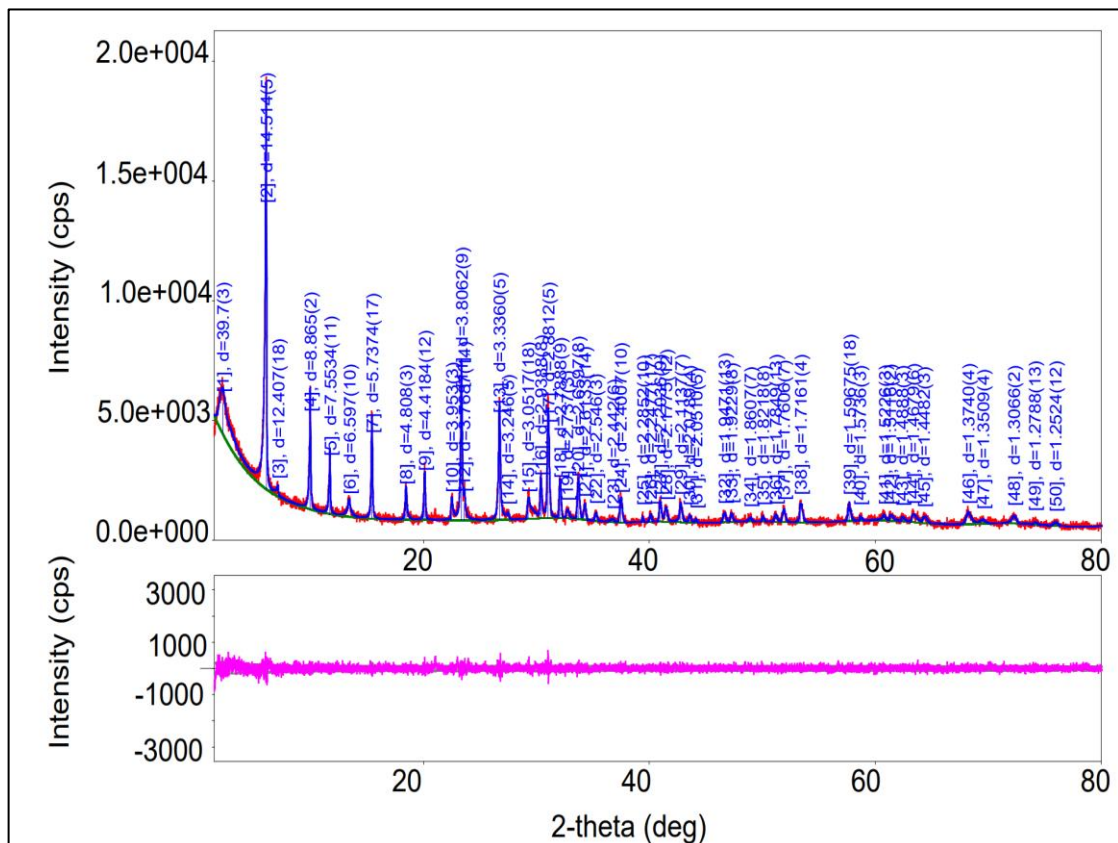


Рисунок 22 – Рентгенограмма промышленного адсорбента NaX-BC

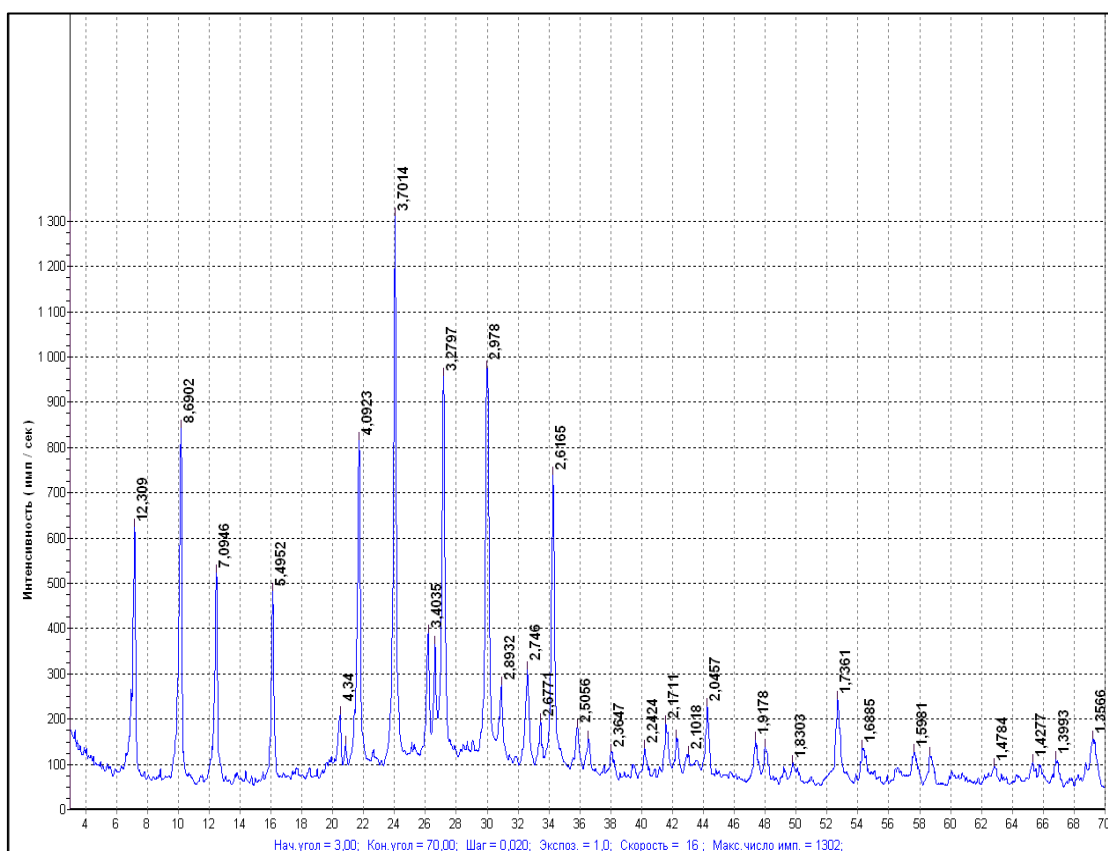


Рисунок 23 – Рентгенограмма промышленного адсорбента 13X BASF

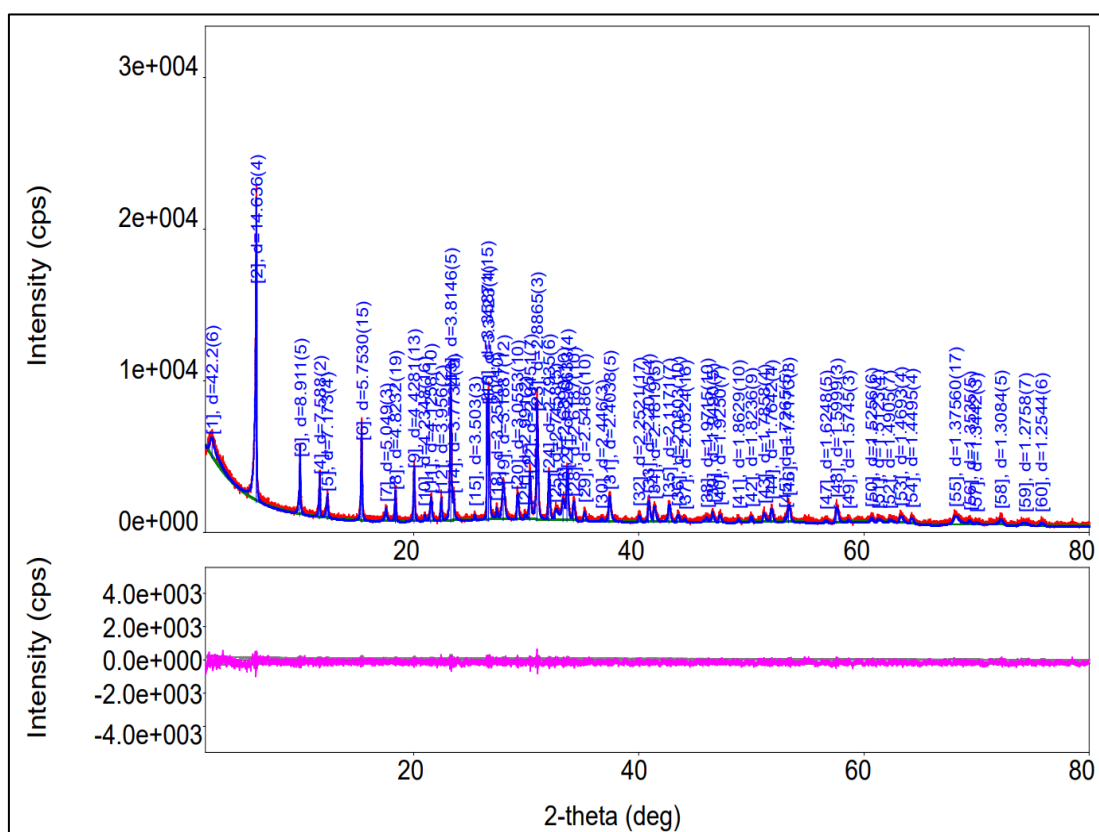


Рисунок 24 – Рентгенограмма промышленного адсорбента NaX

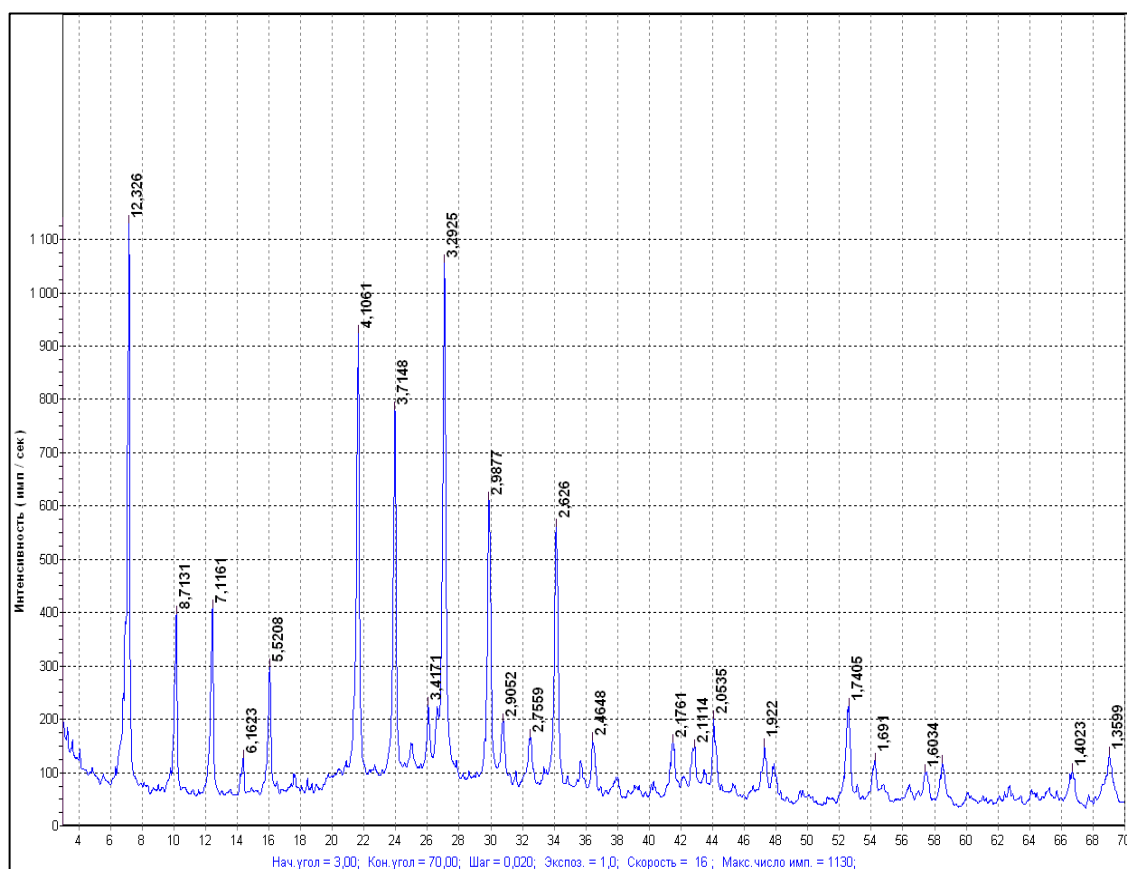


Рисунок 25 – Рентгенограмма промышленного адсорбента CaA

Из результатов исследований методом РФА можно отметить следующее: в адсорбентах на основе цеолита А со связующим и без него содержится 80,6 и 99,1 % цеолита А, соответственно; в адсорбенте NaX со связующим содержится 71,4 % цеолита типа X, а в цеолите без связующего 99 % цеолита X; в CaA содержание фазы цеолита А составляет 74 %.

Как видно из рисунков 19–25, на рентгенограммах практически полностью отсутствуют уширения линий пиков и диффузное гало, характеризующее рентгеноаморфную фазу. На основании литературных данных [51] можно сделать вывод, что по величине межплоскостных расстояний при углах отражения рентгеновских лучей, соответствующих 2θ и относительной интенсивности линии отражения в рентгенограммах идентичны рентгенограммам цеолита данного типа.

На рисунке 26 представлена рентгенограмма активного оксида алюминия.

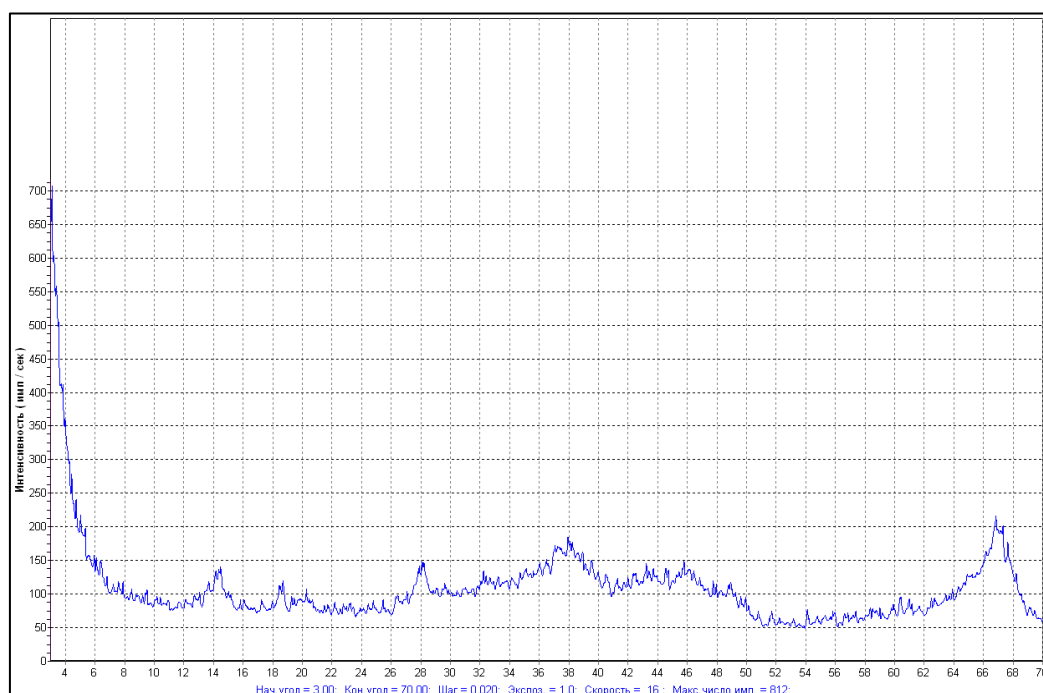


Рисунок 26 – Рентгенограмма промышленного адсорбента АОА

Анализ рентгенограммы, представленной на рисунке 26 позволил установить, что промышленный адсорбент АОА представляет собой плохо окристаллизованный образец с высокой долей аморфной составляющей и кристаллической частью в основном из гидратированных оксидов алюминия.

На рисунке 27 и 28 представлены рентгенограммы влагостойкого силикагеля GP-SORB WS и силикагелевого адсорбента GP-SORB H.

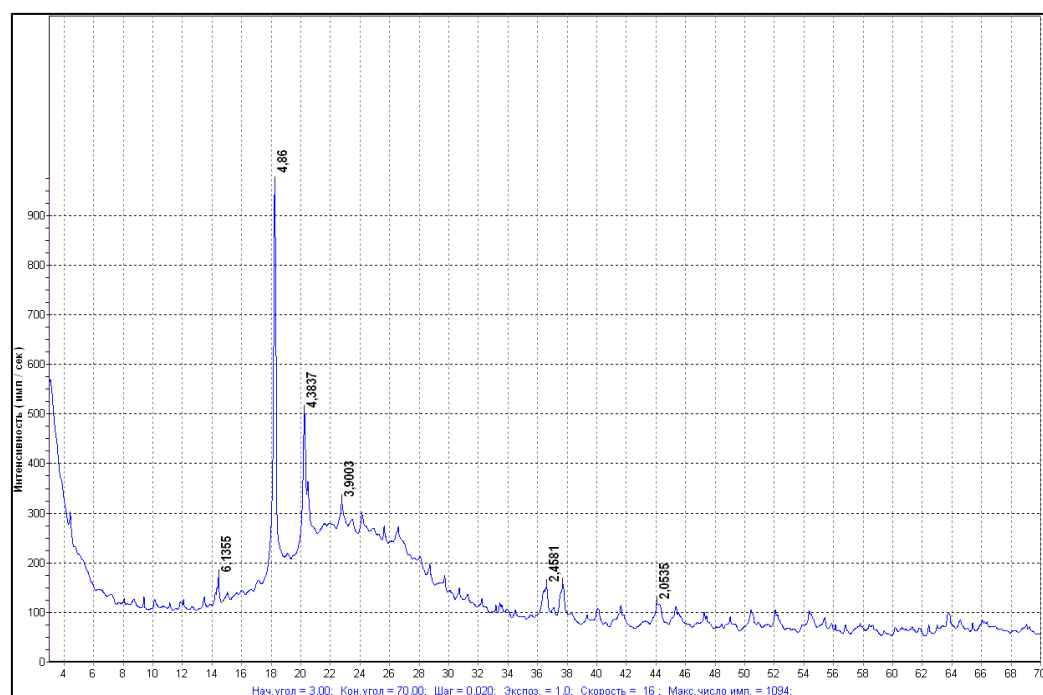


Рисунок 27 – Рентгенограмма влагостойкого силикагеля GP-SORB WS

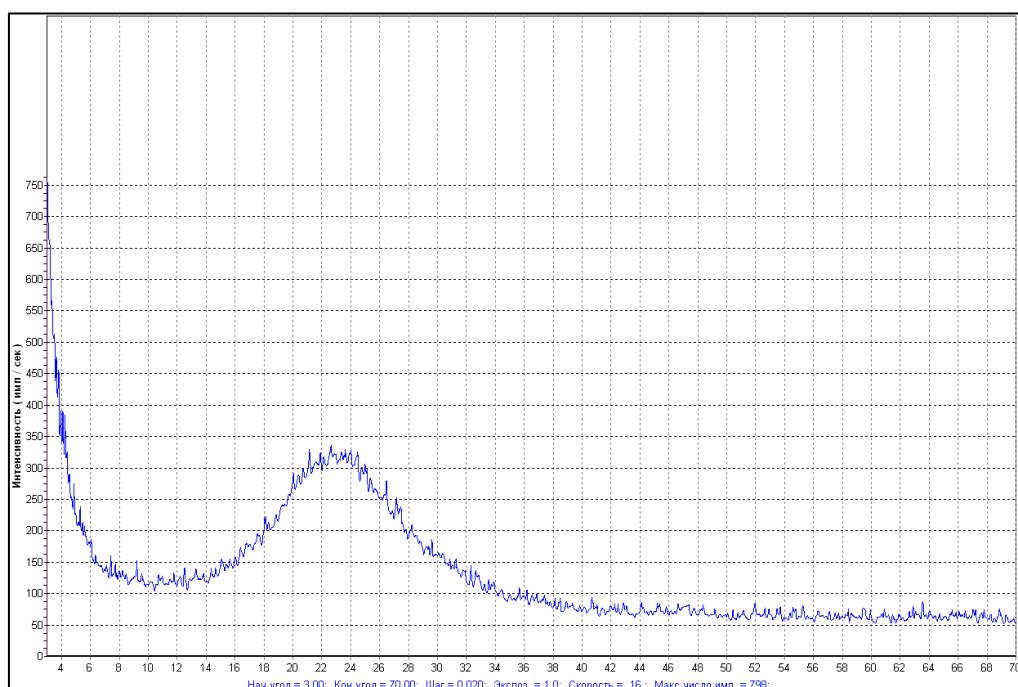


Рисунок 28 – Рентгенограмма силикагелевого адсорбента GP-SORB H

Установлено, что представленный промышленный образец силикагелевого адсорбента GP-SORB H является полностью рентгеноаморфным, а проба влагостойкого силикагеля GP-SORB WS состоит из аморфной и кристаллической фаз. Кристаллическая часть в незначительном количестве 10-15% представлена гидратированными оксидами Al и оксидом Si.

3.3. Исследование пористой структуры адсорбентов

Как уже отмечалось, адсорбционная активность и другие эксплуатационные свойства сорбентов (механическая прочность, насыпная масса, скорость поглощения компонентов из газовой фазы, регенерируемость и другие) в значительной мере определяются их пористой структурой. Поэтому определение характеристик пористой структуры адсорбентов имеет первостепенное значение, т.к. эти характеристики определяют многие свойства, а, следовательно, и области их применения. Характеристиками пористой структуры являются: удельная поверхность, объём пор, размер пор и распределение пор по размерам.

Результаты проведённых исследований пористой структуры промышленных адсорбентов с использованием анализатора ASAP 2020 «Micromeritics» представлены на рисунке 29.

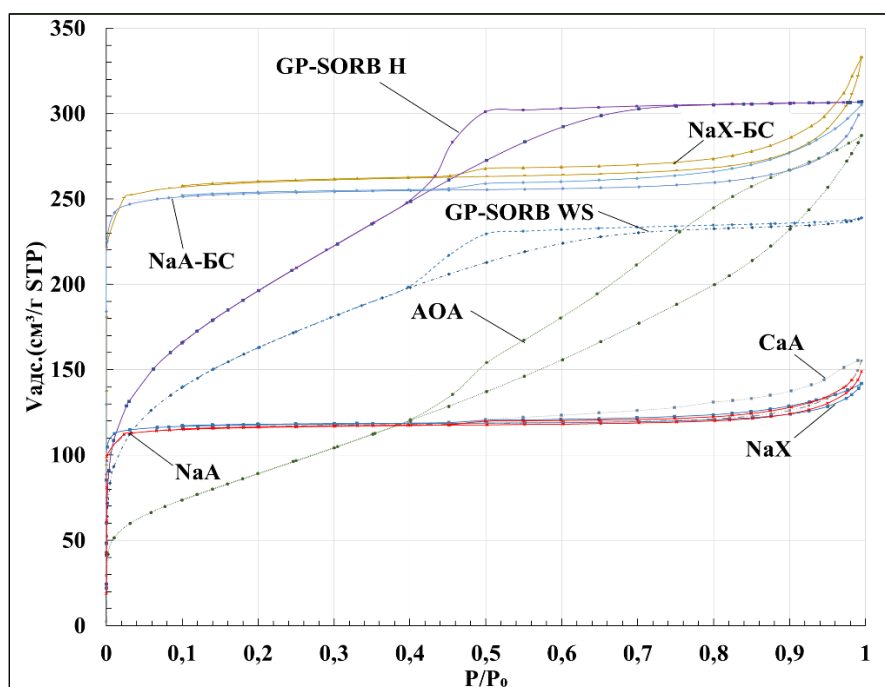


Рисунок 29 – Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77К исследуемыми адсорбентами

Изотермы адсорбции характеризуют пористую структуру данных адсорбентов и позволяют определить их особенности. Прежде всего следует отметить для изученных адсорбентов существенные отличия вида кривых адсорбции-десорбции и количества адсорбированных молекул азота во всем диапазоне относительных давлений до 0,1 P/P_0 .

Так, наибольшей адсорбционной ёмкостью по азоту в области низких относительных давлений до 0,1 P/P_0 имеет цеолит NaX-BC и NaA-BC, что свидетельствует о более высоких значениях величин удельных поверхностей по сравнению с другими адсорбентами. Можно отметить также, что данные цеолиты характеризуются однородной микропористой структурой, что подтверждается видом изотермы I типа по классификации IUPAC.

Анализируя вид кривых адсорбции – десорбции азота во всём диапазоне относительных давлений до 0,1 P/P_0 силикагелями GP-SORB WS, GP-SORB H и AOA можно заметить наличие у них ярко выраженной петли гистерезиса в отличие от цеолитов, которые отражают протекание процесса капиллярной конденсации в мезопорах. По виду кривых адсорбции – десорбции азота силикагели GP-SORB WS, GP-SORB H и AOA можно отнести к изотермам IV и V типа соответственно.

Выгнутый и вогнутый характер начального участка указывает, соответственно, на сильное и слабое взаимодействие адсорбат-адсорбент [151].

На рисунках 30 и 31 представлено дифференциальное распределение пор по размерам в широком диапазоне диаметров пор в образцах исследуемых адсорбентов, а на рисунке 32 – в узком.

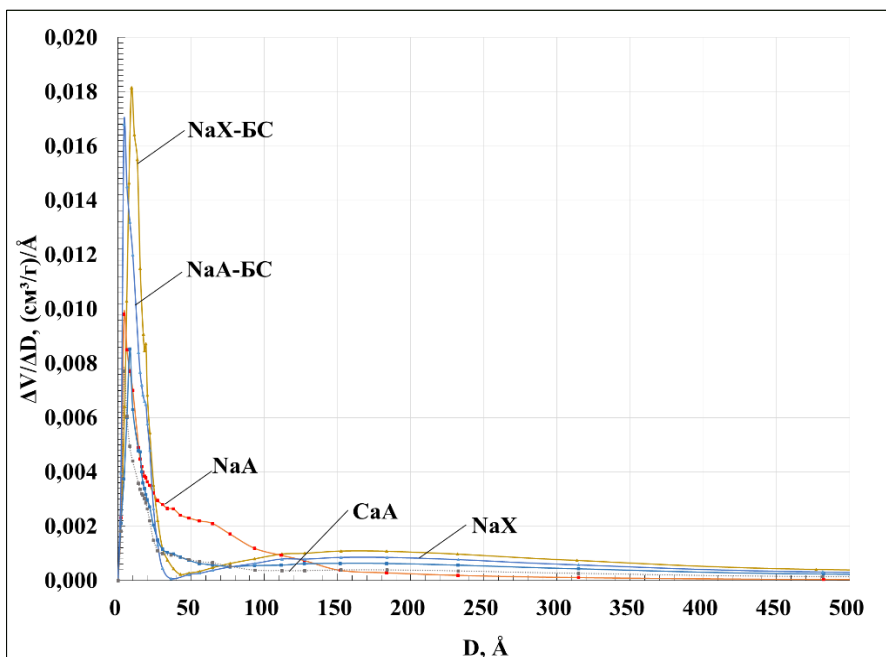


Рисунок 30 – Дифференциальное распределение объёма пор по размерам в цеолитах

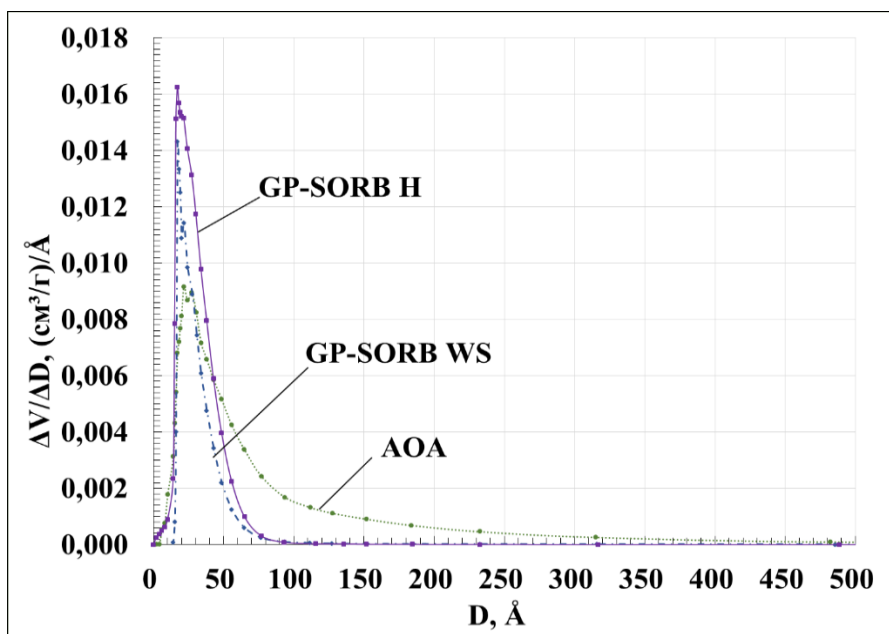
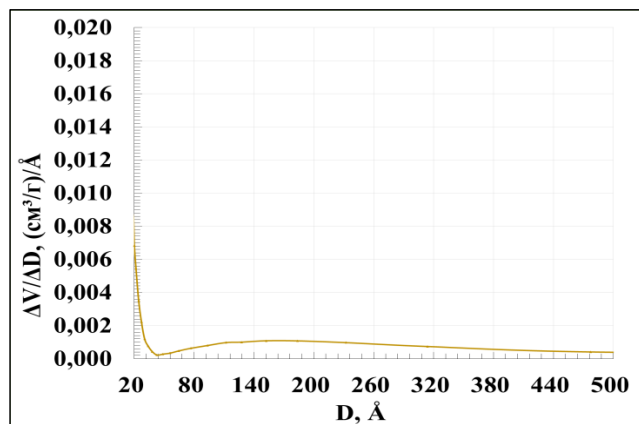
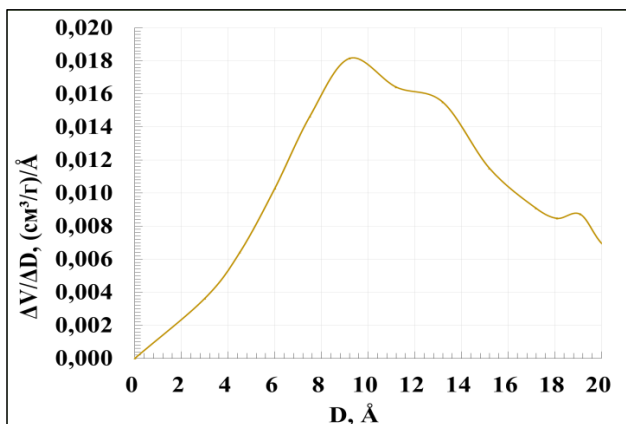
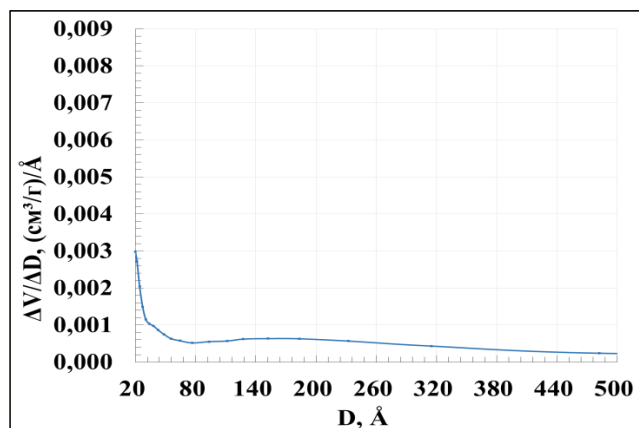
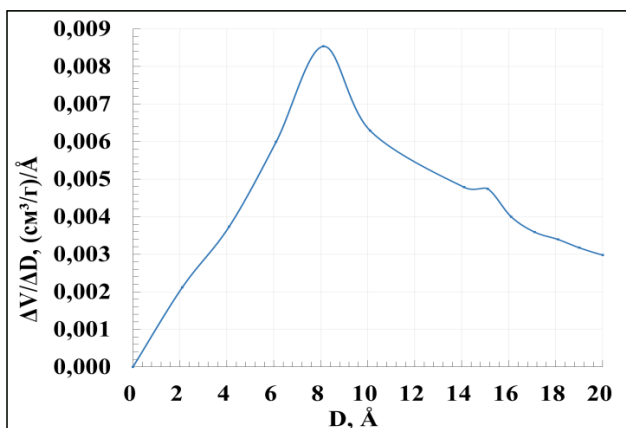


Рисунок 31 – Дифференциальное распределение объёма пор по размерам в силикагелях и активной окиси алюминия

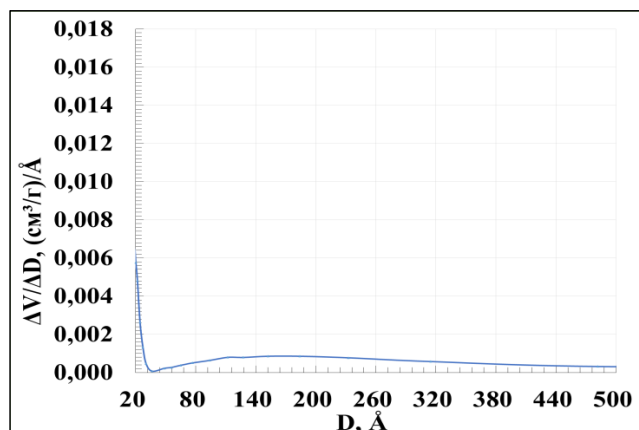
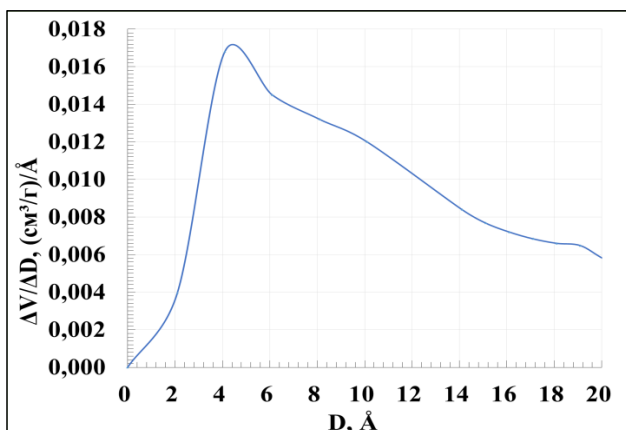
NaX-BC



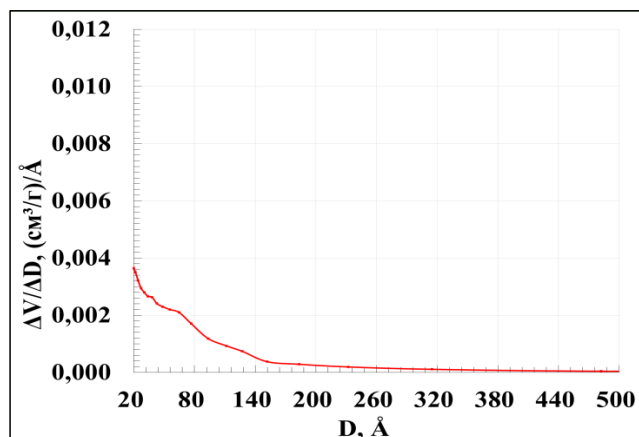
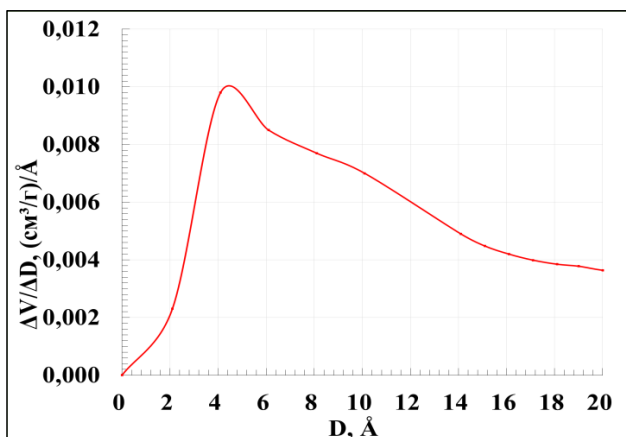
NaX



NaA-BC



NaA



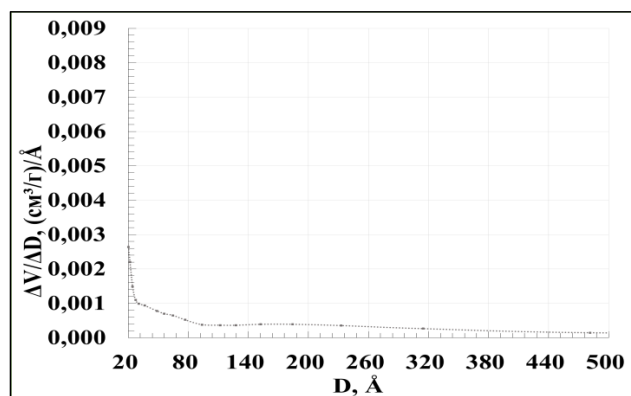
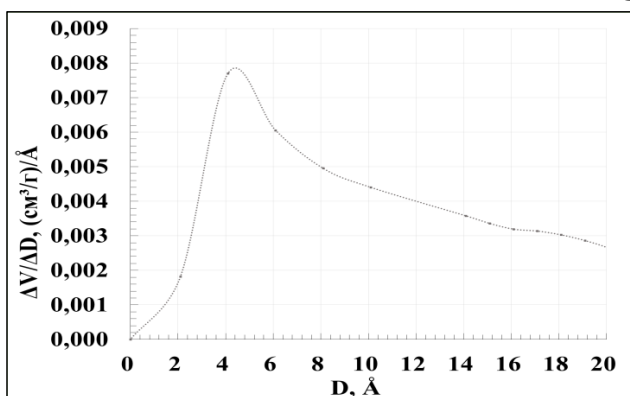
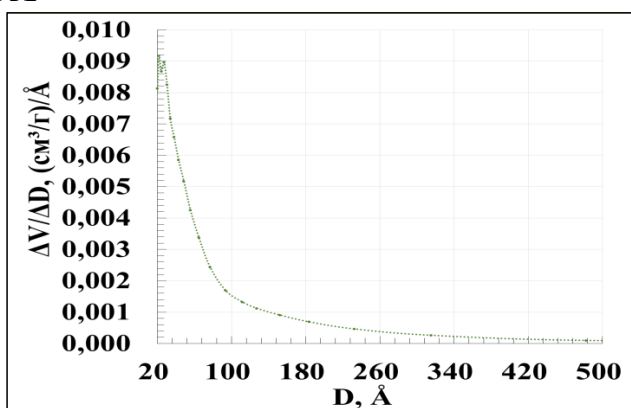
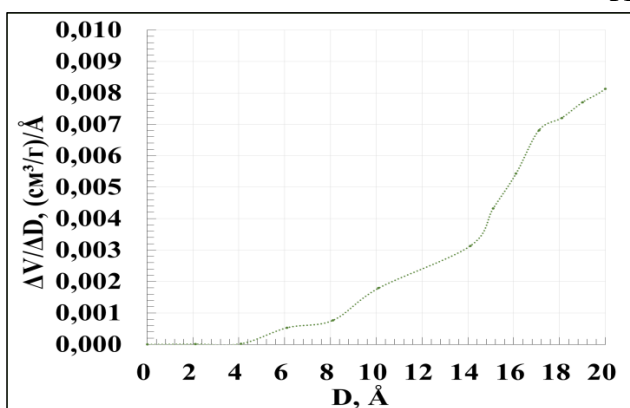
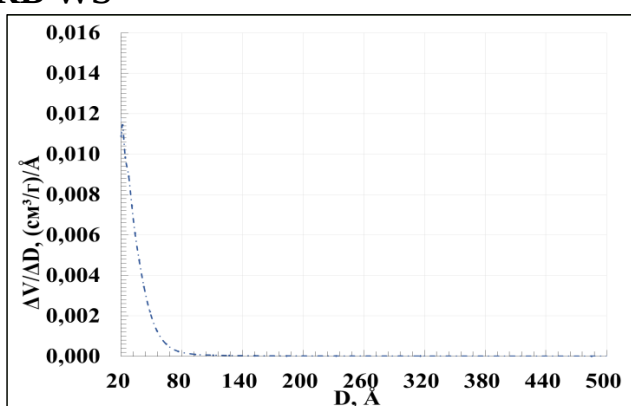
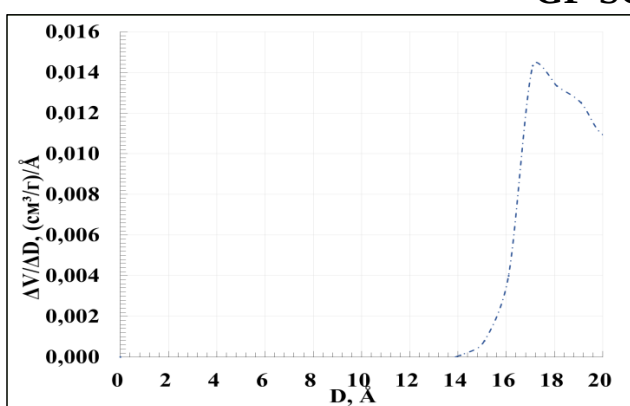
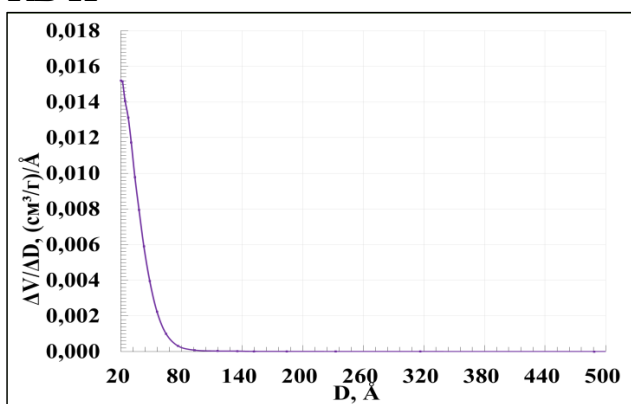
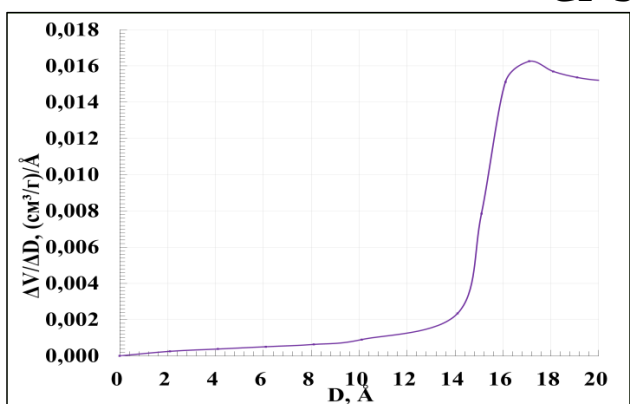
CaA**AOA****GP-SORB WS****GP-SORB H**

Рисунок 32 – Дифференциальное распределение объёма микро- и мезо- пор по размерам в исследуемых адсорбентах

Согласно представленным результатам по дифференциальному распределению объёма пор по размерам в диапазоне до 500 Å у цеолитов в сравнении с АОА, GP-SORB Н и GP-SORB WS значительно преобладают поры с размерами меньше 20Å с превалирующим (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), в которую был введён цеолит в дисперсном состоянии на стадии приготовления адсорбента. 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 [151].

Рассматривая характеристики пористой структуры адсорбентов (таблица 24), можно также отметить, что наибольшей величиной удельной поверхности обладают цеолиты без связующего в сравнении с другими адсорбентами, что обусловлено их более тонкопористой структурой. 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 [151].

Анализ характеристик пористой структуры образцов цеолитов свидетельствует о достаточно близких значениях удельной поверхности, общего объёма пор, среднего размера пор, распределения объёма пор по размерам зарубежных и отечественных адсорбентов цеолитного типа.

Таблица 24 – Параметры пористой структуры исследуемых адсорбентов

Адсорбенты		NaA-BC		NaA		CaA		NaX-BC		NaX	
Характеристики											
Удельная поверхность, S_{BET} , m^2/g		720		471		478		794		487	
Общий объём пор V_{Σ} , cm^3/g		0,454		0,203		0,223		0,504		0,221	
Средний диаметр пор D_n , Å		14,83		14,38		16,14		21,90		21,36	
Распределенный объём пор (V_n , cm^3/g)											
		cm^3/g	%	cm^3/g	%	cm^3/g	%	cm^3/g	%	cm^3/g	%
Объём микропор $V_{\text{микро}}$, cm^3/g (< 20 Å)		0,175	38,5	0,088	43,1	0,063	28,3	0,198	39,29	0,06	27,15
Объём мезопор $V_{\text{мезо}}$, cm^3/g (20...500 Å)		0,10	22,5	0,074	36,2	0,083	37,2	0,12	23,81	0,09	40,81
Распределение объёма мезопор по диаметрам пор (Å)	20 – 50	0,006	5,8	0,003	4,0	0,005	6,0	0,007	6,1	0,008	8,9
	50 – 100	0,009	9,2	0,037	50,9	0,018	21,7	0,011	9,1	0,010	11,1
	100 – 150	0,014	13,3	0,010	13,9	0,009	10,8	0,016	13,6	0,011	12,4
	150 – 200	0,015	15,0	0,005	6,2	0,009	10,8	0,018	15,1	0,013	14,0
	200 – 250	0,014	14,2	0,003	3,9	0,008	9,6	0,017	13,8	0,012	13,2
	250 – 300	0,012	11,7	0,002	3,2	0,007	8,4	0,014	11,8	0,008	9,3
	300 – 350	0,010	10,0	0,002	2,8	0,008	9,6	0,012	9,9	0,008	9,3
	350 – 400	0,009	8,3	0,009	11,6	0,009	10,8	0,010	8,1	0,007	7,8
	400 – 450	0,007	6,7	0,001	1,8	0,006	7,2	0,008	6,7	0,006	7,1
	450 – 500	0,006	5,8	0,001	1,6	0,004	4,8	0,007	5,8	0,006	7,0
Объём макропор $V_{\text{макро}}$, cm^3/g (>500 Å)		0,177	39,0	0,042	20,7	0,077	34,5	0,186	36,90	0,071	32,04

Продолжение таблицы 24

Адсорбенты		AOA		GP-SORB WS		GP-SORB H		4A BASF		13X BASF	
Характеристики											
Удельная поверхность, $S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$		328		579		708		749		777	
Общий объём пор V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$		0,439		0,364		0,474		0,462		0,497	
Средний диаметр пор D_n , Å		48,36		25,14		26,77		16,39		21,36	
Распределенный объём пор (V_n , $\text{см}^3/\text{г}$)											
		$\text{см}^3/\text{г}$	%	$\text{см}^3/\text{г}$	%	$\text{см}^3/\text{г}$	%	$\text{см}^3/\text{г}$	%	$\text{см}^3/\text{г}$	%
Объём микропор $V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$ ($< 20 \text{ Å}$)		0,015	3,42	0,027	7,41	0,008	1,69	0,185	40,21	0,183	36,82
Объём мезопор $V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$ ($20 \dots 500 \text{ Å}$)		0,23	52,39	0,27	74,18	0,318	67,09	0,12	26,22	0,13	26,16
Распределение объёма мезопор по диаметрам пор (Å)	20 – 50	0,083	35,9	0,159	58,9	0,214	67,4	0,012	10,0	0,012	9,2
	50 – 100	0,069	30,2	0,010	35,7	0,095	29,8	0,018	15,0	0,015	11,5
	100 – 150	0,027	11,7	0,001	2,0	0,001	0,4	0,015	12,5	0,016	12,3
	150 – 200	0,017	7,3	0,000	1,1	0,003	0,9	0,016	13,3	0,015	11,5
	200 – 250	0,012	5,1	0,000	0,7	0,002	0,6	0,014	11,7	0,022	16,9
	250 – 300	0,008	3,3	0,000	0,6	0,001	0,3	0,011	9,2	0,013	10,0
	300 – 350	0,005	2,3	0,000	0,5	0,001	0,3	0,007	5,8	0,009	6,9
	350 – 400	0,004	1,8	0,000	0,3	0,001	0,2	0,011	9,2	0,014	10,8
	400 – 450	0,003	1,4	0,000	0,1	0,000	0,1	0,008	6,7	0,008	6,2
	450 – 500	0,003	1,1	0,000	0,0	0,000	0,0	0,008	6,7	0,006	4,6
Объём макропор $V_{\text{макро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$ ($> 500 \text{ Å}$)		0,194	44,19	0,067	18,41	0,148	31,22	0,155	33,57	0,184	37,02

Практически важным является выявить влияние содержания сорбированных молекул воды на пористую структуру адсорбентов (влажностное содержание адсорбентов). Это обусловлено тем, что остаточное содержание влаги в адсорбентах после регенерации оказывает влияние на их адсорбционную активность в процессах осушки газа, которая в значительной мере определяется пористой структурой адсорбентов. С этой целью было исследовано влияние влажностного содержания адсорбента NaX-БС как обладающего наибольшей величиной удельной поверхности из числа изученных промышленных образцов на изменение характеристик его пористой структуры. Изучение пористой структуры влажностного адсорбента NaX-БС осуществляли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при 77 К на образцах с известным влажностным содержанием по методике, описанной во 2 главе. Изотермы адсорбции-десорбции азота влажностного адсорбента NaX-БС представлены на рисунке 33, а результаты расчёта характеристик пористой структуры – на рисунке 34.

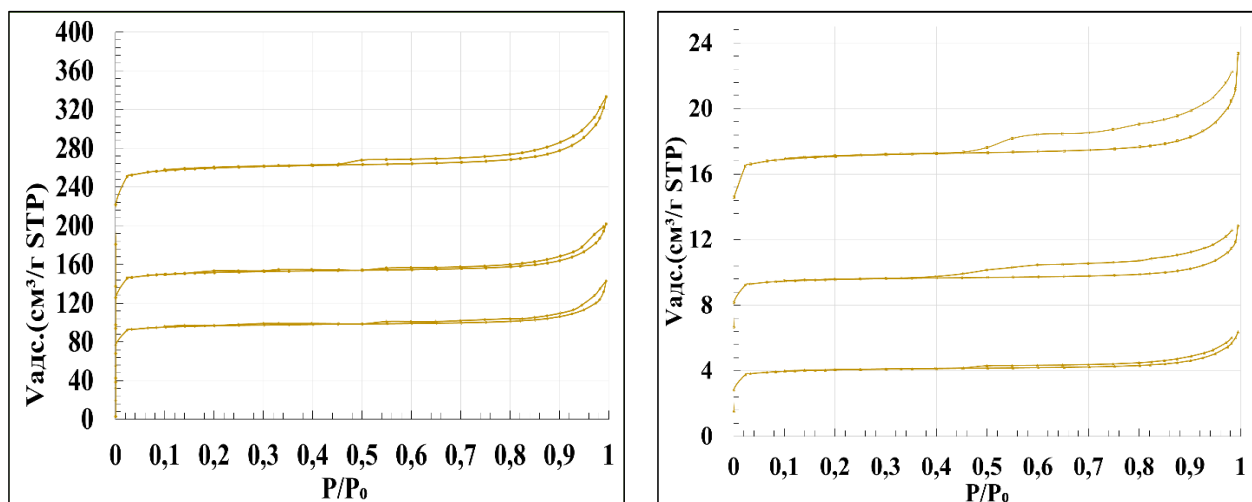


Рисунок 33 – Изотермы адсорбции-десорбции азота влажностного адсорбента NaX-БС

*Слева: Образцы цеолита (сверху вниз) с влажностным содержанием 0; 1,167; 4,056 ммоль/г
Справа: Образцы цеолита (сверху вниз) с влажностным содержанием 6,778; 15,167; 17,556 ммоль/г*

Рассматривая изотермы адсорбции-десорбции азота влажностного адсорбента NaX-БС в сравнении с исходным образцом данного адсорбента можно

отметить, что с увеличением влагосодержания адсорбента количество адсорбированного азота уменьшается, однако при этом, для образцов NaX-БС с увеличением влагосодержания в интервале от 6,778 до 15,167 ммоль адсорбированной воды на 1 г сухого цеолита характерным является наличие на изотермах адсорбции-десорбции более широкого диапазона гистерезисной петли.

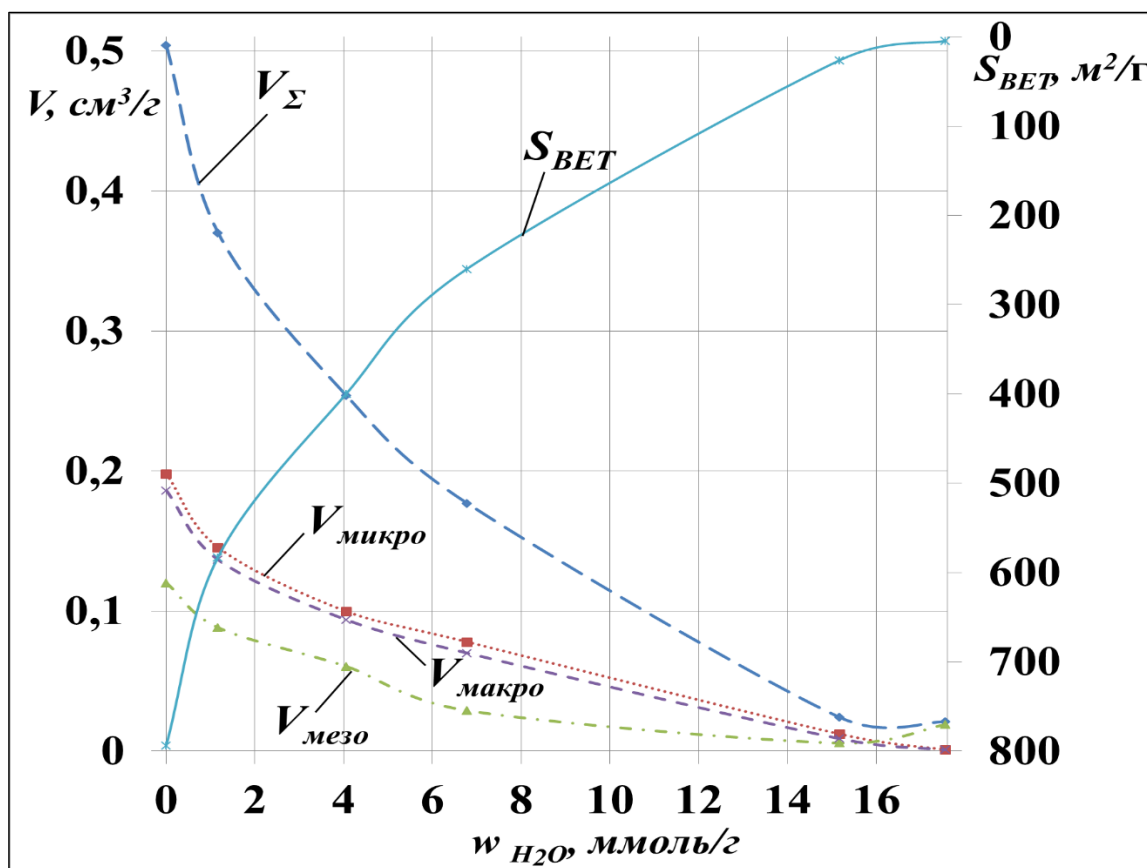


Рисунок 34 – Влияние влагосодержания на пористую структуру NaX-БС

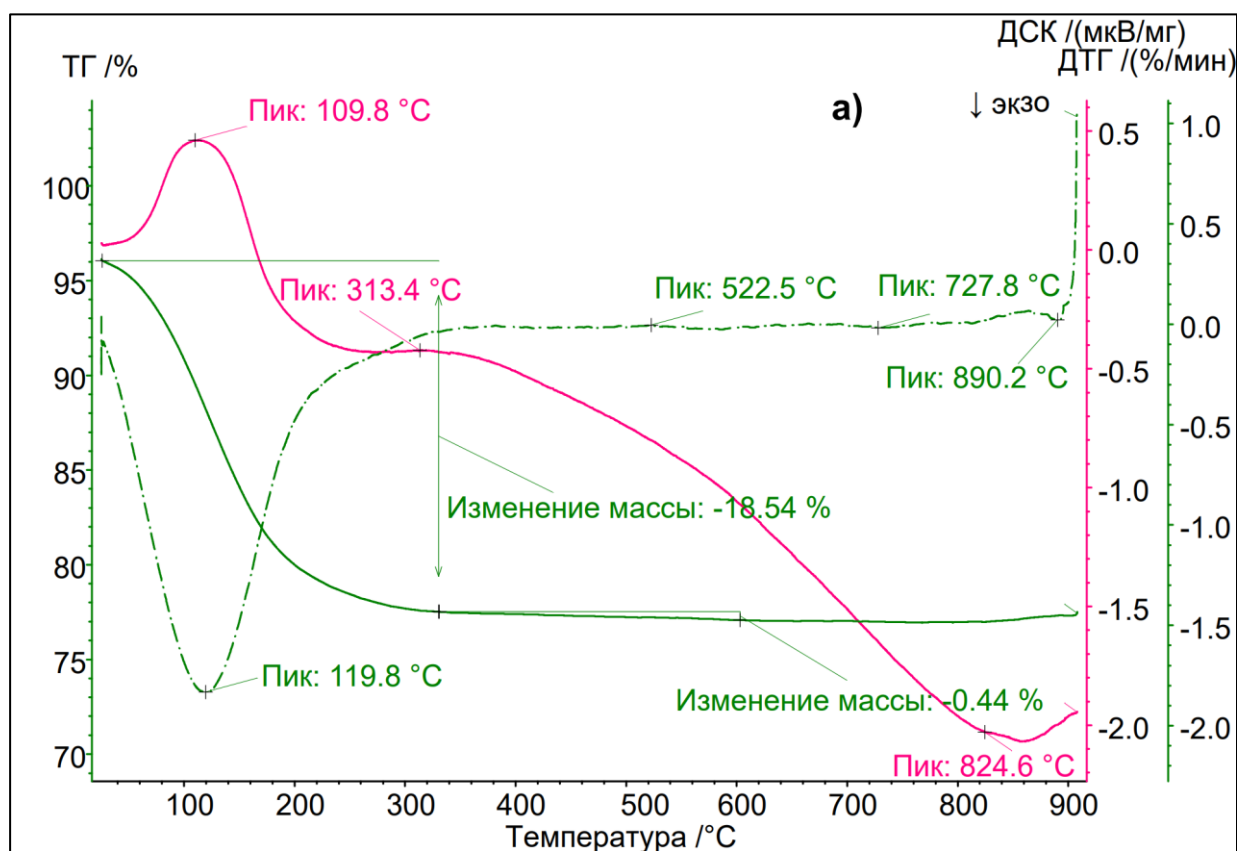
Результаты расчёта характеристик пористой структуры адсорбента NaX-БС в зависимости от его влагосодержания, представленные на рисунке 34, показывают, что уже при незначительном содержании сорбированной влаги значительно уменьшаются удельная поверхность, общий объём пор, а также объём макро- мезо и микропор. При увеличении влагосодержания до 6 ммоль/г, величина удельной поверхности, общего объёма пор и объёма микропор снижается ~ в 3 раза, объёма мезопор ~ в 4 раза. Наиболее существенное снижение величин удельной поверхности (~ в 30 раз), общего объёма пор, объёма макро- и микропор (~ в 20 раз)

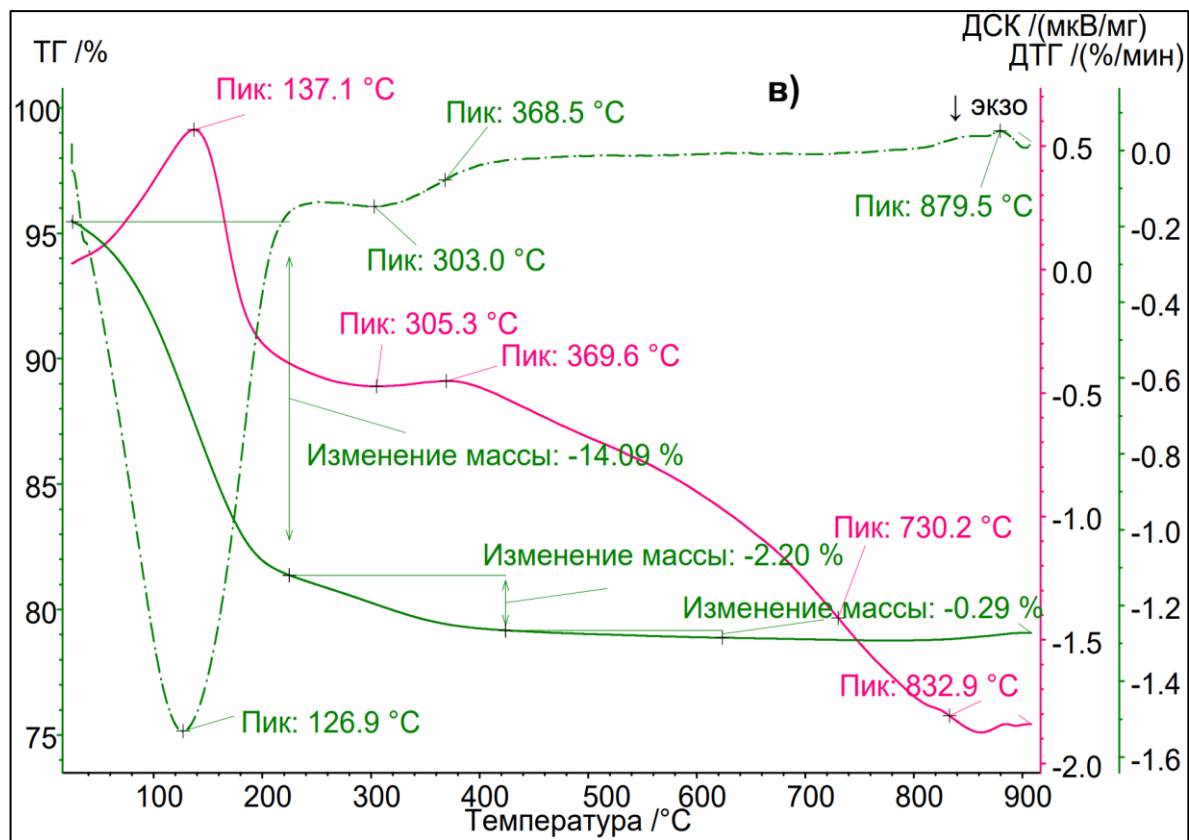
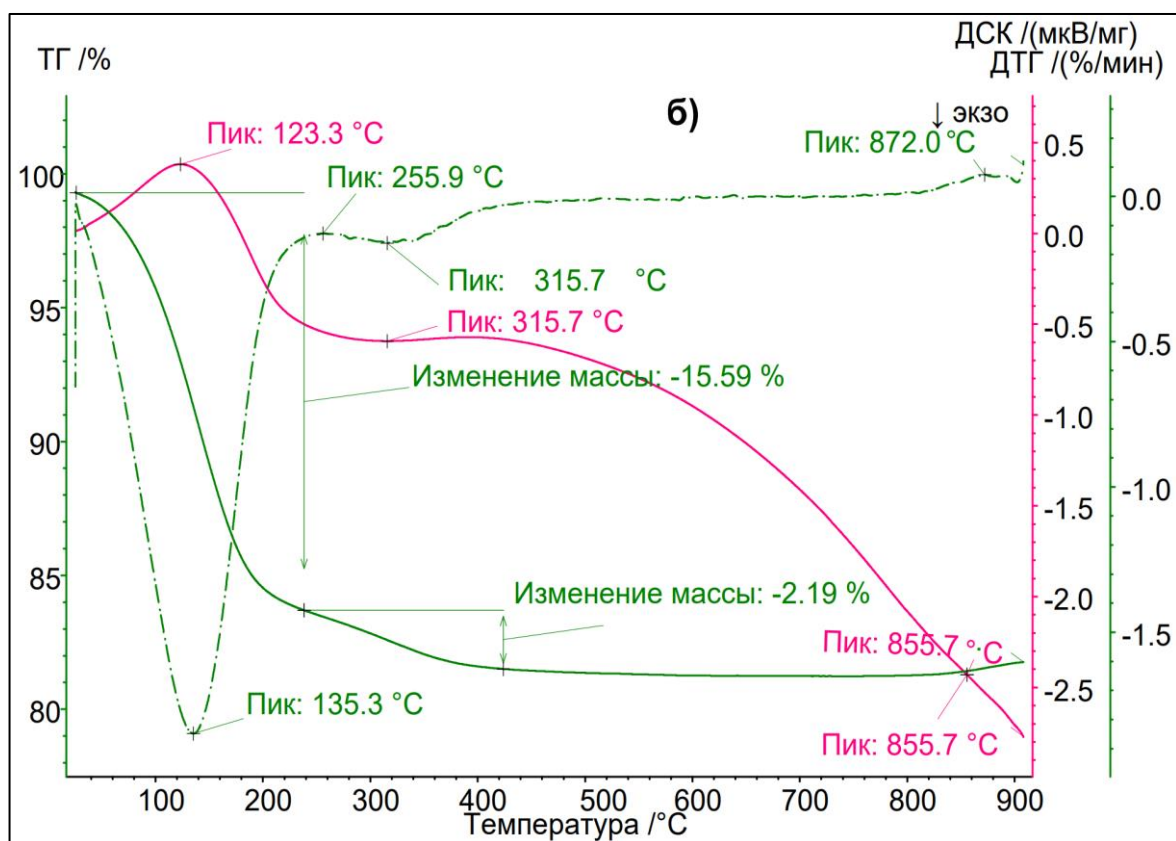
адсорбента NaX-БС происходит при увеличении влагосодержания в нем до 15 ммоль/г [151].

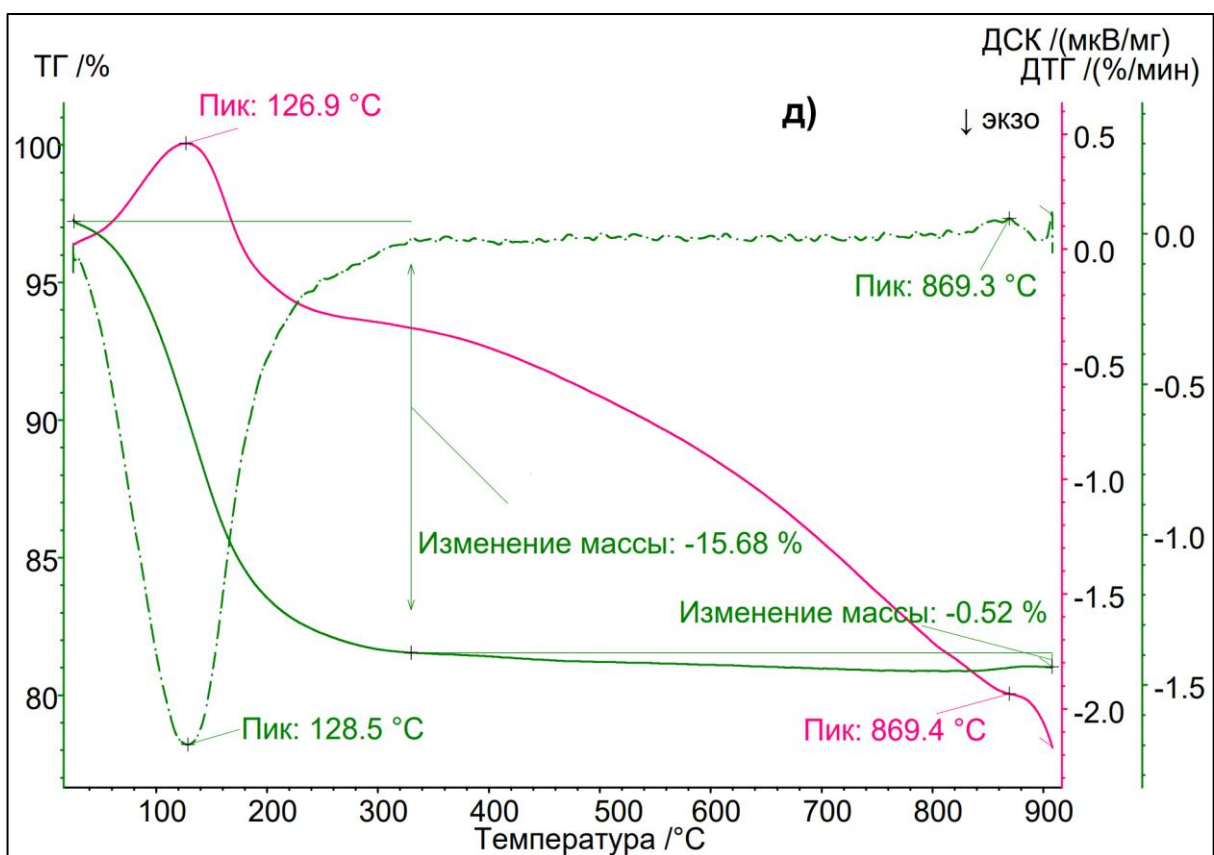
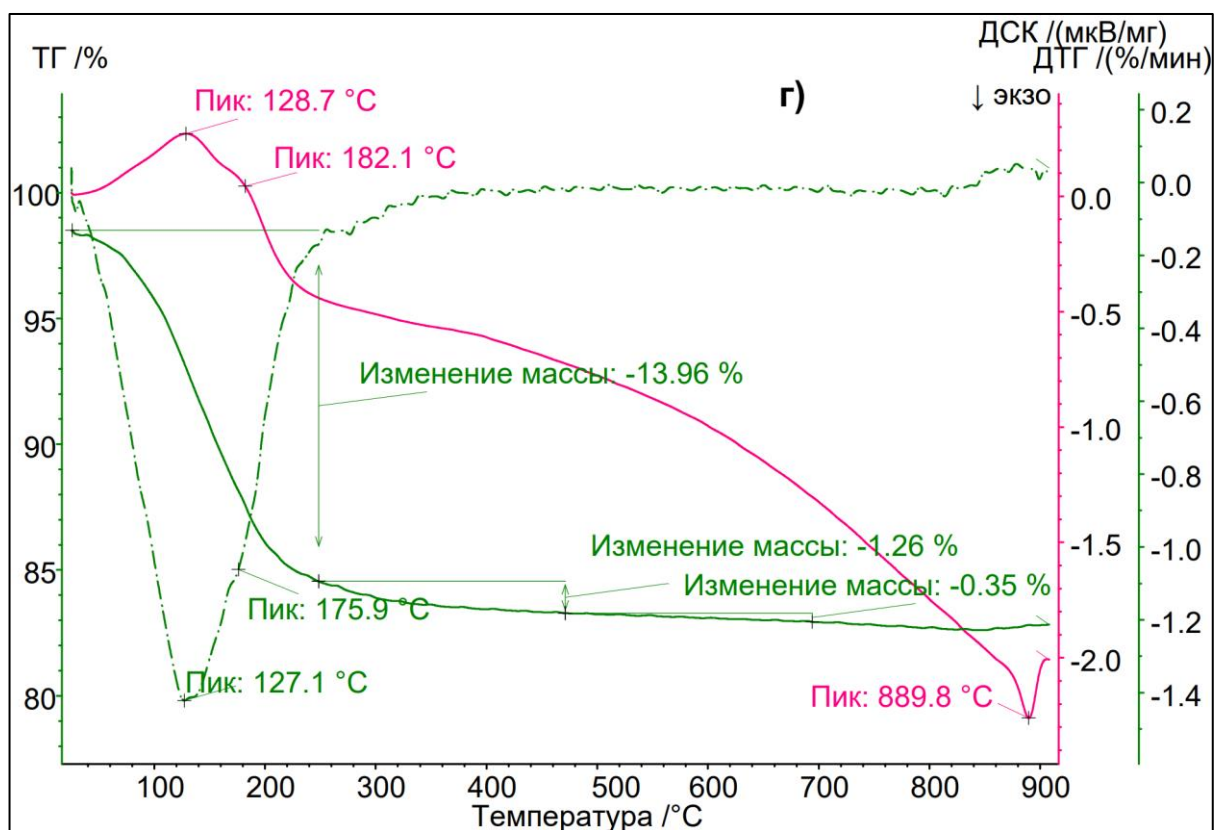
3.4. Исследование термодесорбции влаги из промышленных адсорбентов

Поглотительная способность адсорбентов в значительной мере зависит от условий их предварительной термической обработки, которая осуществляется в период загрузки адсорбентов в установку и на стадии его регенерации. Целью термической регенерации адсорбента является приведение адсорбента в состояние, при котором он проявляет достаточно высокую активность. Для поиска оптимальных условий регенерации адсорбентов в работе изучена термодесорбция влаги из адсорбентов [152].

Исследование термодесорбции влаги из адсорбентов осуществляли методом дифференциально-термического анализа (методика представлена в главе 2) результаты которых в виде дериватограмм, представлены на рисунках 35- 38.







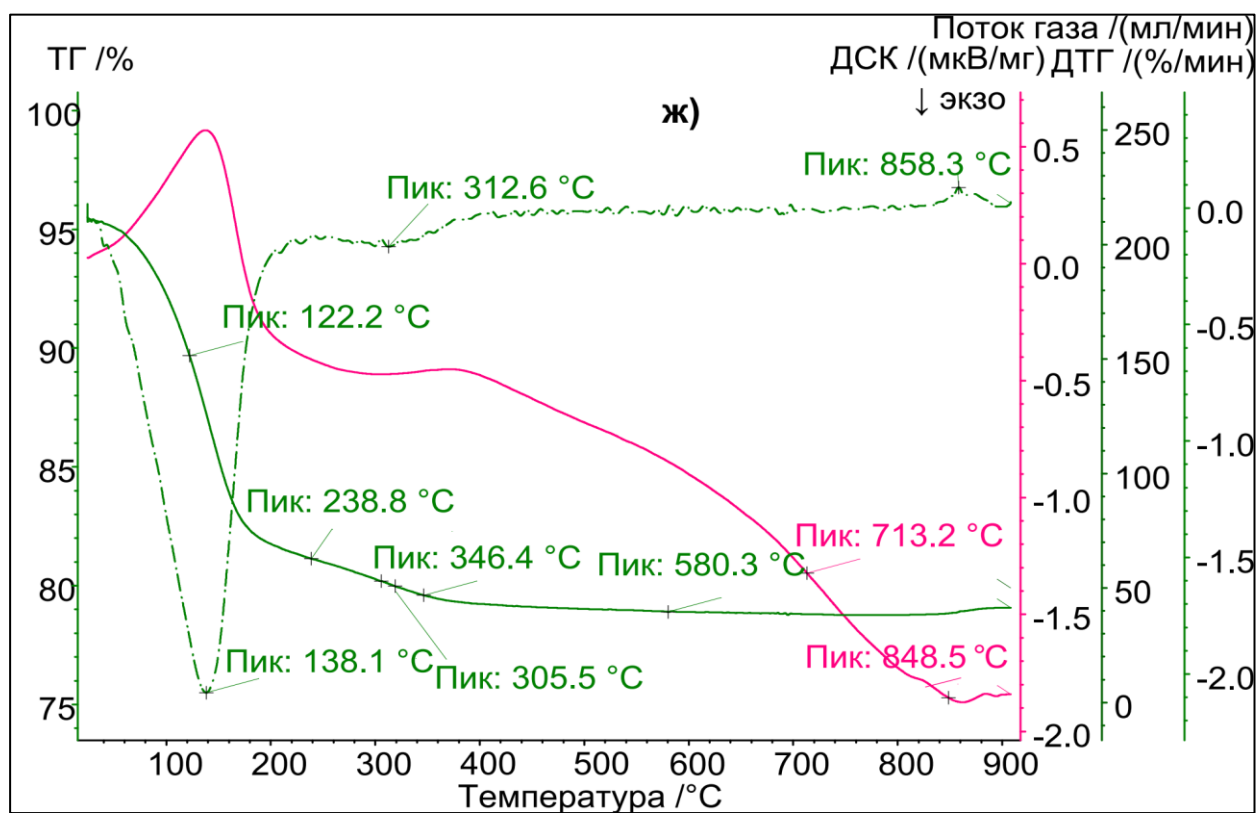
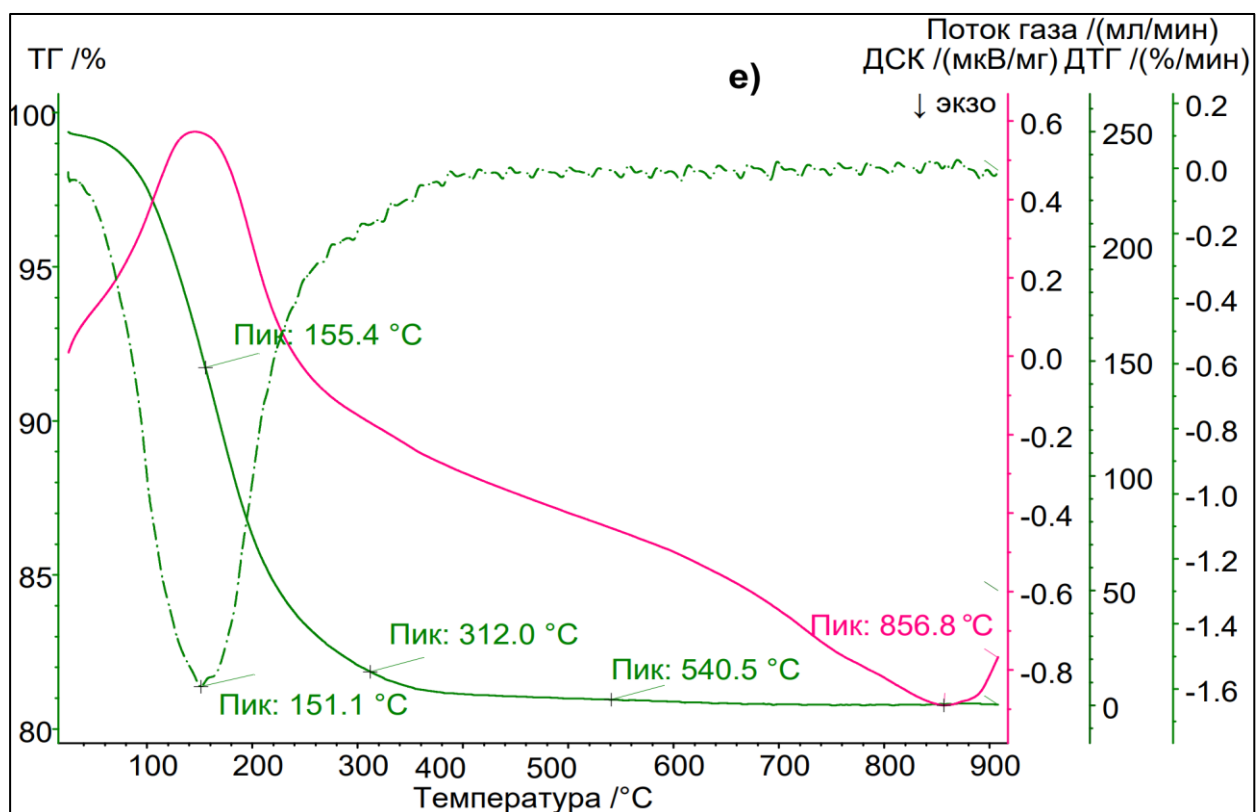


Рисунок 35 – Дериватограммы цеолитов:

а) NaX, б) NaA-BC, в) NaA, г) CaA, д) NaX-BC, е) 4A BASF, ж) 13X BASF

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, можно отметить следующие особенности дегидроксилирования структуры цеолитных адсорбентов. Так, если для образцов NaX-БС, NaX и 13X BASF общее количество выделяемой воды соответственно составляет 16, 19 и 18 % и для образцов и CaA, NaA, NaA-БС и 4A BASF соответственно 14, 14, 16 и 15 %, то при сравнении цеолитов типа X и A можно отметить следующие особенности – для цеолитов NaX-БС, NaX и 13X BASF основное выделение воды завершается при температуре 320-340 °С, а для NaA, NaA-БС, 4A BASF при температуре 390-400 °С. Наиболее значительные отличия в изменении кривых ТГ наблюдаются для цеолитов NaX и NaA: для цеолитов NaX наблюдается только один температурный интервал основного дегидроксилирования структуры цеолита, а для цеолитов NaA – таких интервалов два. Можно заметить также отличие в изменении хода кривых ДТГ с повышением температуры для цеолитов типа NaX и NaA [152].

При температурах более 850 °С происходит разрушение кристаллической структуры цеолитов, что согласуется с литературными данными о необратимости дегидратации цеолитов при нагревании выше указанных температур.

Дериватограммы силикагелевых адсорбентов представлены на рисунках 36 и 37.

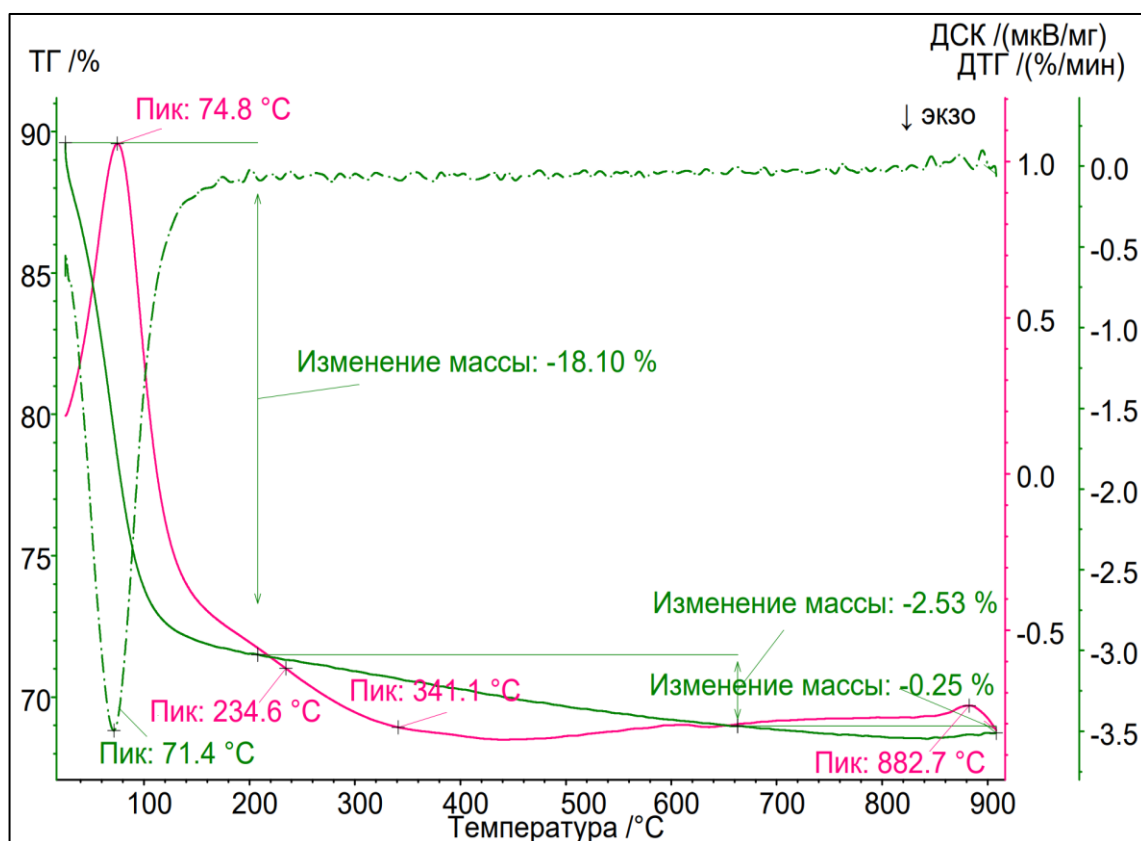


Рисунок 36 – Дериватограмма силикагелевого адсорбента GP-SORB H

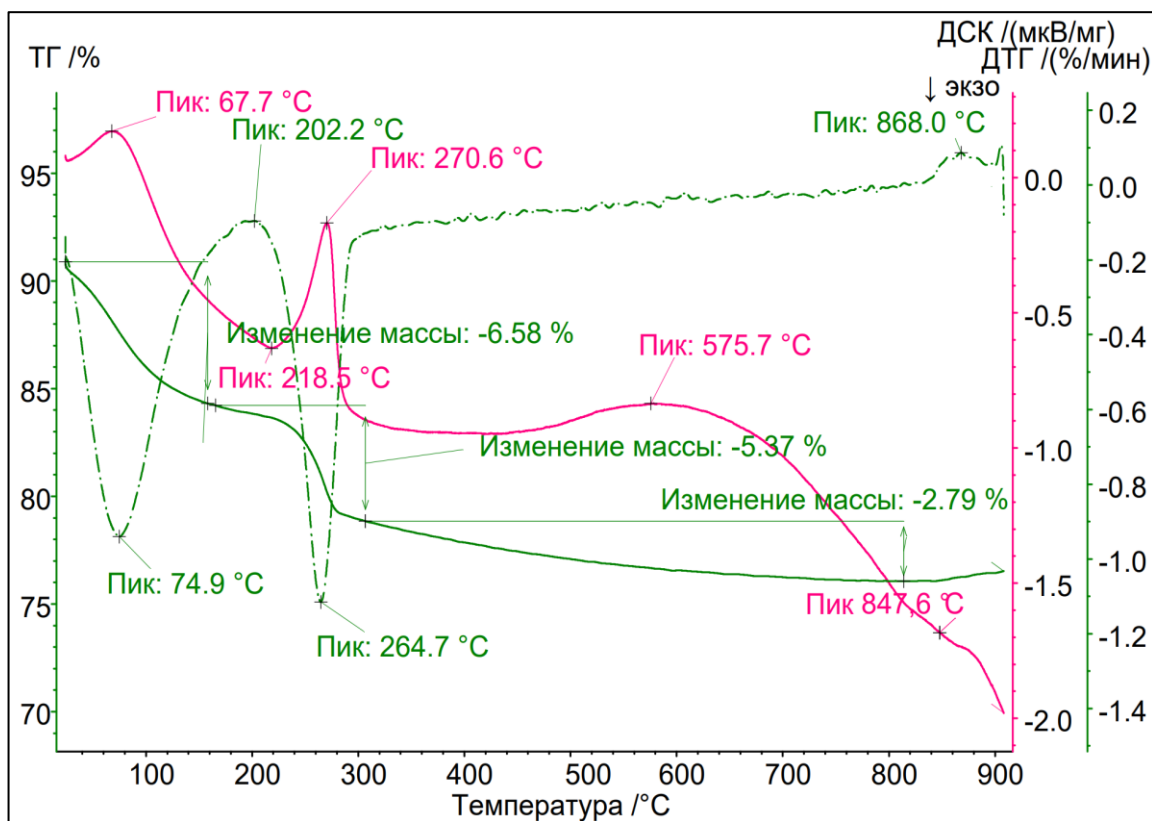


Рисунок 37– Дериватограмма влагостойкого силикагеля GP-SORB WS

Из экспериментальных данных, представленных на рисунке 36 можно отметить следующее: 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 ОН-групп, а нагревание от 380 °С до 800 °С приводит к последующему дегидроксилированию структуры силикагеля как вследствие разрушения структурных ОН-групп, так и со спеканием структуры силикагеля по микропорам; тепловой эффект в области 890 °С обусловлен спеканием пор в структуре силикагеля.

Сравнивая дериватограммы силикагеля GP-SORB Н и влагостойкого силикагеля GP-SORB WS, представленного на рисунке 37, можно заметить их значительное отличие. На дериватограмме влагостойкого силикагеля GP-SORB WS тепловой эффект в области до 100 °С, обусловленный выделением молекул воды, слабосвязанных со структурой силикагеля, существенно меньше, чем для силикагеля GP-SORB Н [152].

Кроме того, на дериватограмме влагостойкого силикагеля GP-SORB WS, в отличии от силикагеля GP-SORB Н, в области 270 °С наблюдается ярко выраженный тепловой эффект, связанный с дегидратацией структуры гиббсита, как в χ - Al_2O_3 , так и в смесь оксидов χ - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 . Содержание гиббсита в силикагеле было определено методом рентгенофазового анализа.

Имеется также ярко выраженный тепловой эффект в области от 450 до 800 °С, обусловленный дальнейшим термическим превращением χ - Al_2O_3 в γ - Al_2O_3 . Следует отметить, что в адсорбенте GP-SORB WS в этом же диапазоне температур осуществляется дегидроксилирование структуры силикагеля подобно образцу силикагеля GP-SORB Н.

На рисунке 38 представлена дериватограмма активной окиси алюминия.

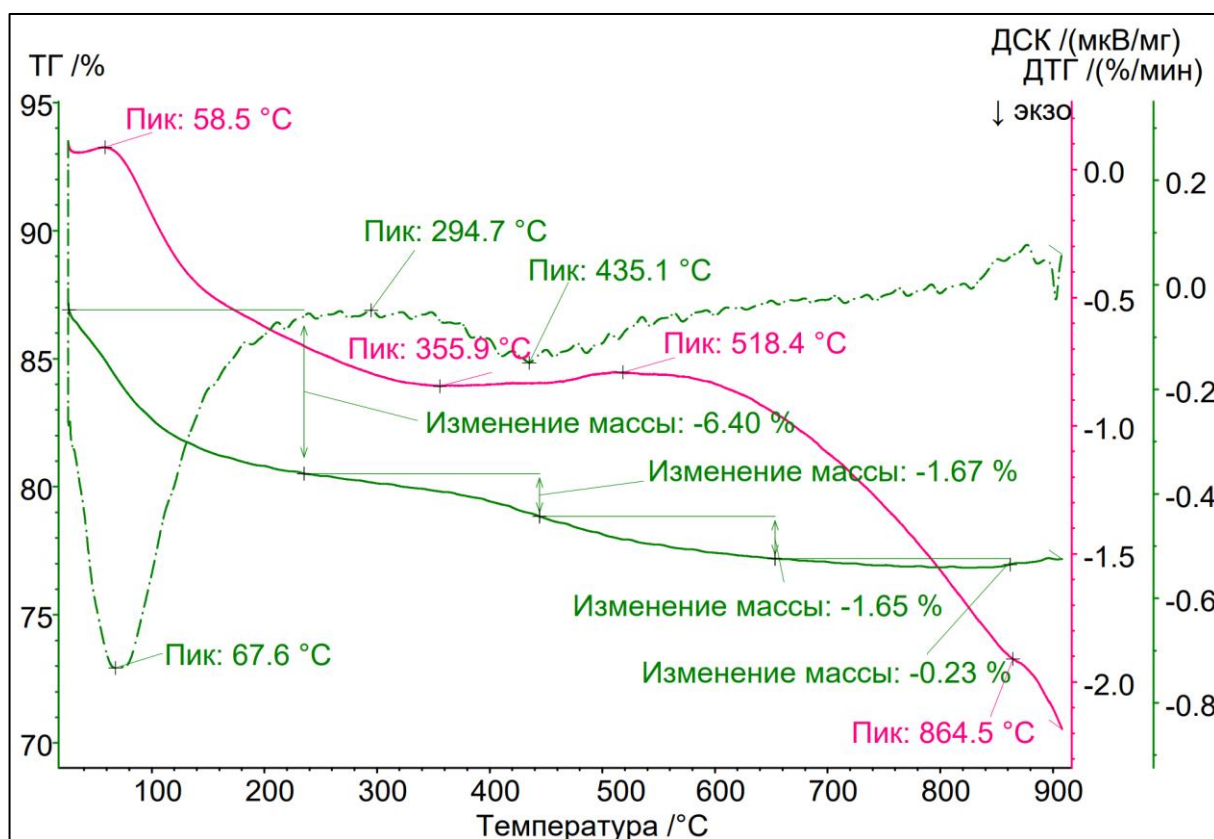


Рисунок 38 – Дериватограмма активного оксида алюминия

На представленных выходных кривых активного оксида алюминия показано, что до 440 °C существуют два этапа потери массы. До температуры 124,7 °C происходит удаление физически адсорбированной воды, а в интервале от 235,5 до 435,1 °C наблюдается второй этап потери массы, который может быть обусловлен конденсацией гидроксильных групп на поверхности оксида алюминия. При повышении температуры выше 518,4 °C активный γ -оксид превращается в неактивную α -модификацию [152].

3.5. Изучение состояния термодинамического равновесия при адсорбции влаги из газов

Адсорбционная ёмкость является главным показателем адсорбентов для их практического использования. От данной характеристики адсорбента зависят размеры адсорберов и эффективность технологического процесса осушки газов. Для нахождения предельной адсорбционной ёмкости исследуемых адсорбентов с

использованием эксикаторного метода (методика представлена в главе 2) были определены изотермы адсорбции паров воды из её смеси с воздухом при различных температурах. На рисунке 39 представлены изотермы паров воды для исследуемых адсорбентов.

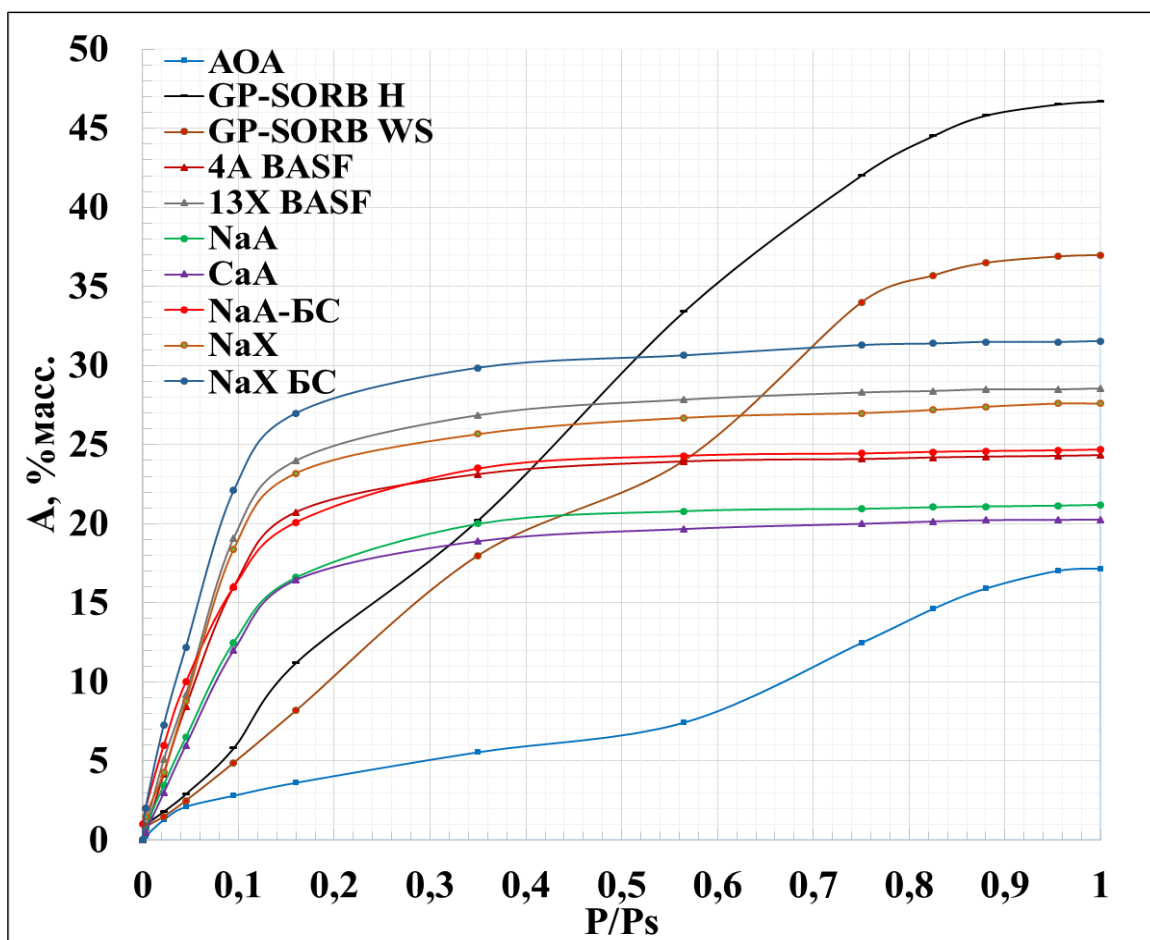


Рисунок 39 – Изотермы адсорбции влаги из воздуха при $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Проведённый анализ изотерм адсорбции влаги, представленных на рисунке 39 позволил установить следующее. Прежде всего следует отметить для изученных адсорбентов существенные отличия вида изотерм адсорбции во всем диапазоне относительных давлений до $0,1\text{ }P/P_s$.

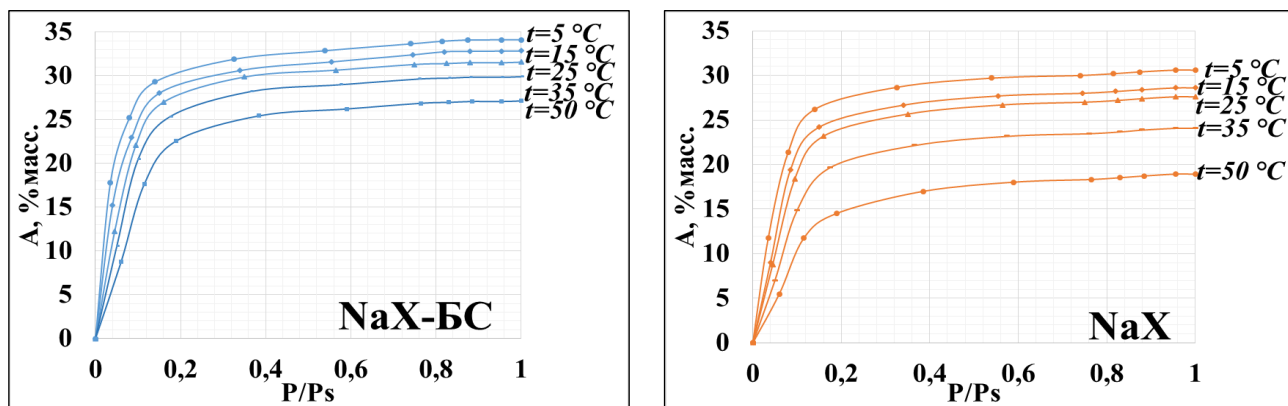
Так, наибольшей адсорбционной ёмкостью по парам воды в области низких относительных давлений до $0,1\text{ }P/P_s$ имеет цеолит NaX-BC. Можно отметить, что все рассмотренные цеолиты характеризуются однородной микропористой структурой - адсорбционная ёмкость по парам воды при относительных давлениях

более 0,2 P/P_s изменяется незначительно, что подтверждается видом изотермы I типа по классификации IUPAC.

Анализируя вид изотерм адсорбции во всём диапазоне относительных давлений силикагелями GP-SORB Н, GP-SORB WS 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 GP-SORB Н, GP-SORB WS 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 [151].

Следует обратить внимание на разницу в значениях предельной адсорбционной ёмкости между молекулярными ситами 4А и 13Х фирмы BASF и их отечественными аналогами – цеолитами NaX-БС и NaA-БС. Так, в области всех относительных давлений NaX-БС по значениям предельной адсорбционной ёмкости превосходит 13Х, тогда как 4А и NaA-БС показывают примерно одинаковые значения предельной адсорбционной ёмкости в области всех относительных давлений.

Изучено состояние термодинамического равновесия при адсорбции влаги из газов на указанных адсорбентах при различных температурах (рисунок 40).



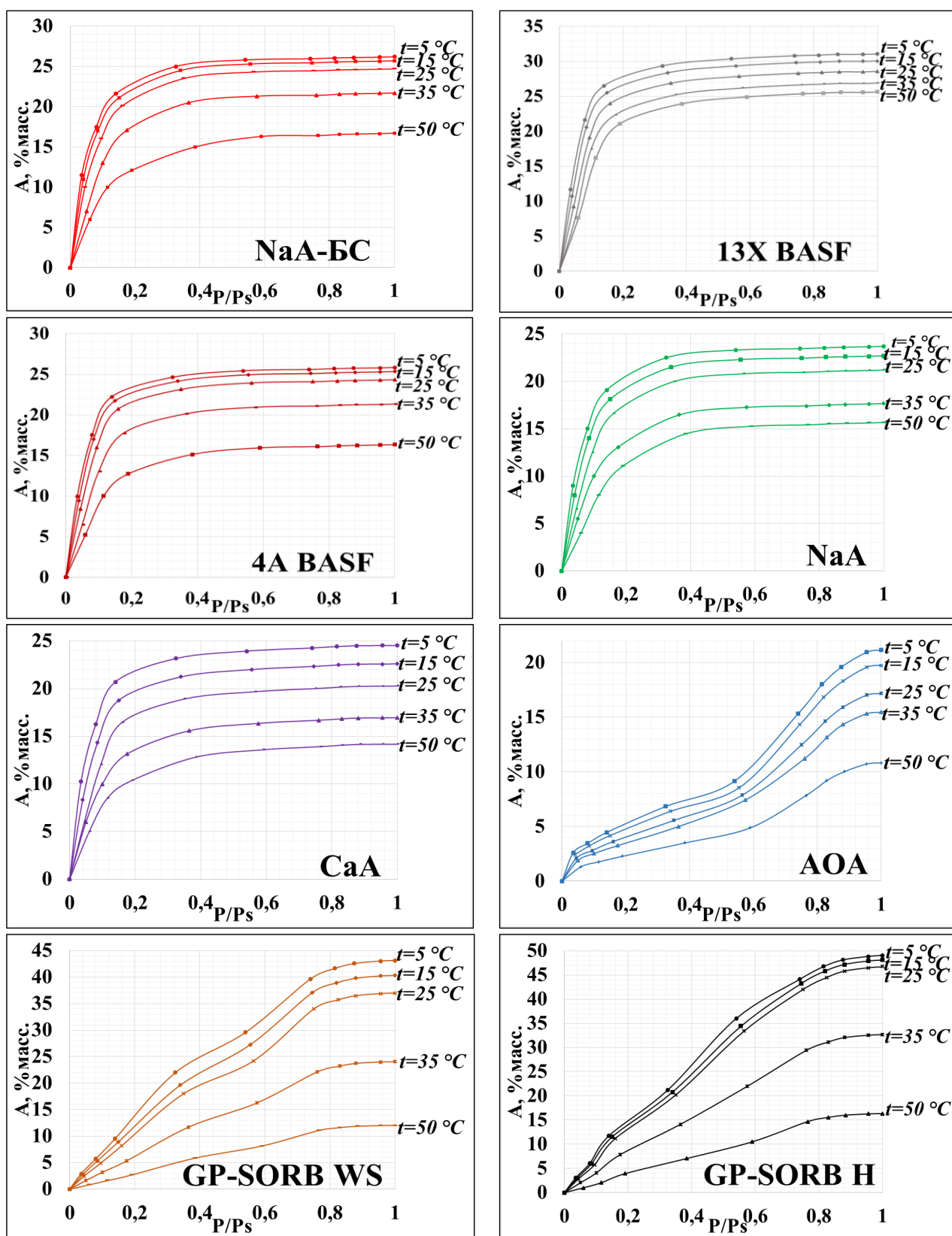
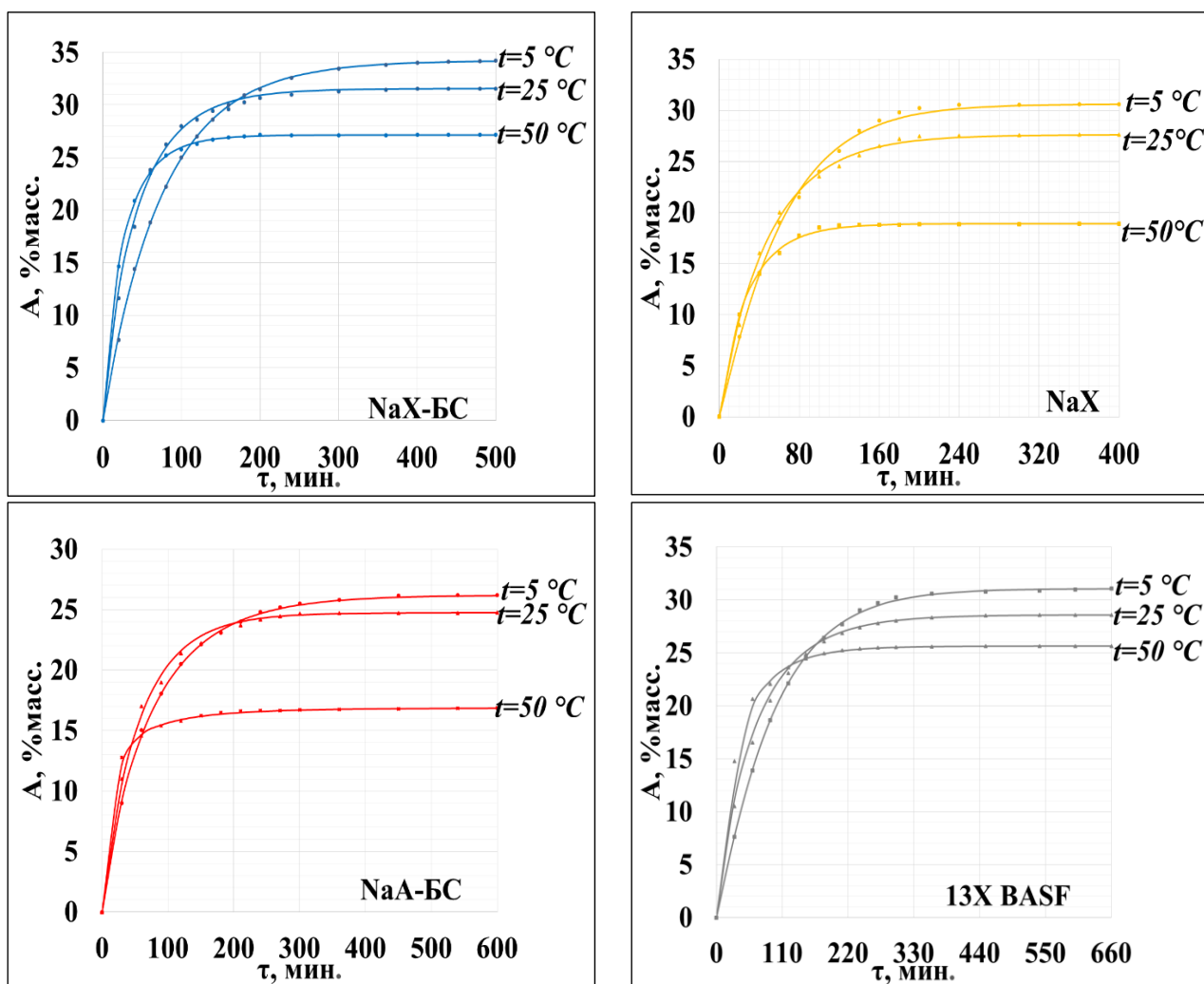


Рисунок 40 – Изотермы адсорбции воды из влажного воздуха при различных температурах

Стоит отметить, 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 %.

3.6. Изучение кинетики адсорбции влаги из газов

По методике, изложенной в главе 2 была изучена кинетика сорбции влаги адсорбентами в статических условиях. На рисунке 41 представлены кинетические кривые адсорбции паров влаги на промышленных образцах адсорбентов при различных температурах. Кривые были построены в пределах ошибок по средним значениям.



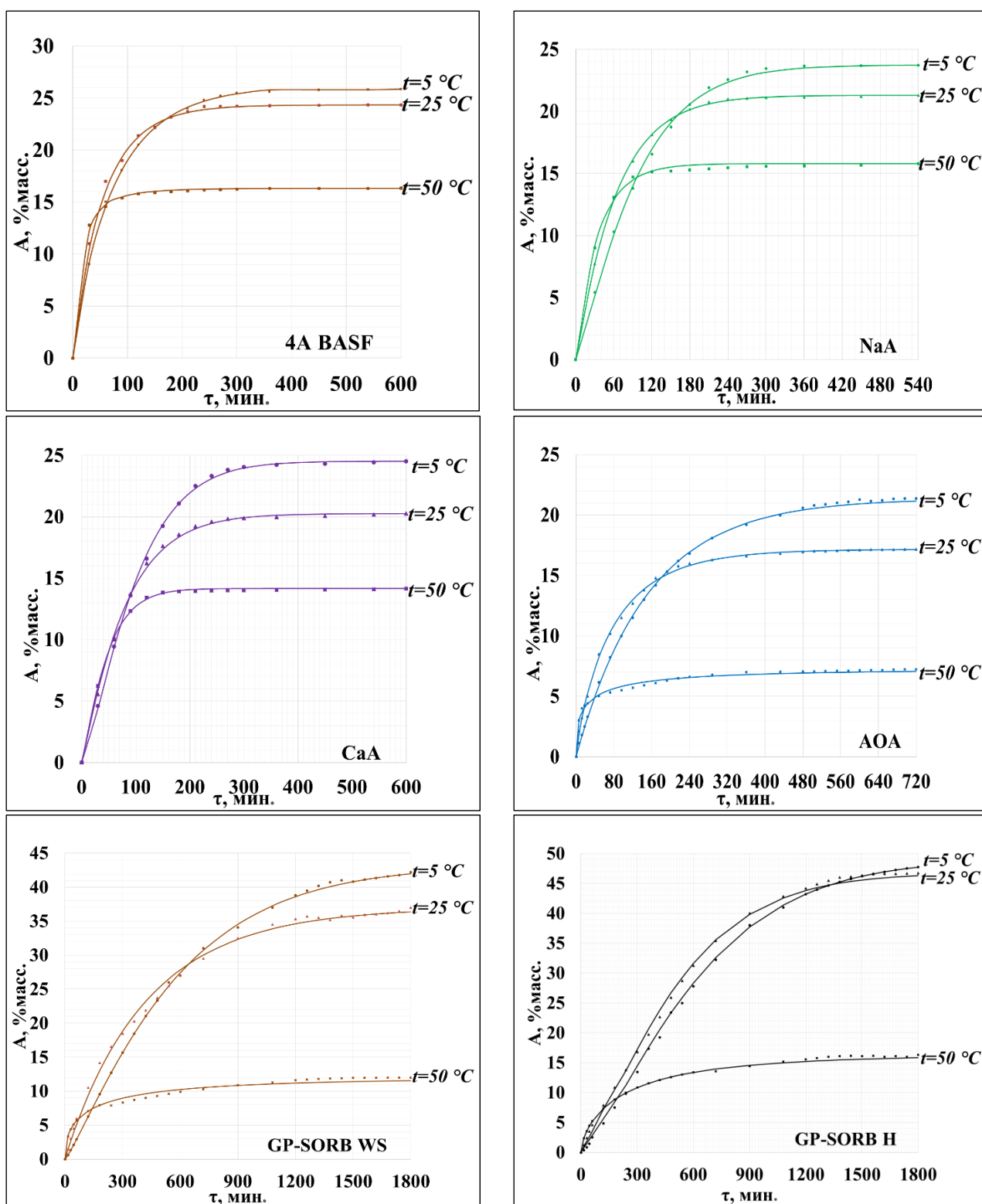


Рисунок 41 – Кинетические кривые адсорбции влаги из влажного воздуха при различных температурах на промышленных адсорбентах

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. В таблице 25 для исследованных адсорбентов представлены данные по величине предельной адсорбции при различных температурах и время достижения термодинамического равновесия, а на рисунке 42 – зависимости изменения величины скоростей адсорбции от продолжительности адсорбции.

Таблица 25 – Значения и время достижения предельной адсорбции

Наименование адсорбента	Значения предельной адсорбции, α_{∞} , %масс.			Время достижения предельной адсорбции, τ , мин.		
	$t = 5^{\circ}\text{C}$	$t = 25^{\circ}\text{C}$	$t = 50^{\circ}\text{C}$	$t = 5^{\circ}\text{C}$	$t = 25^{\circ}\text{C}$	$t = 50^{\circ}\text{C}$
NaX-BC	34,21	31,56	27,15	500	400	360
13X BASF	31,06	28,54	25,79	660	540	450
NaX	30,59	27,60	18,90	360	300	240
NaA-BC	26,20	24,74	16,88	540	450	360
4A BASF	25,87	24,35	16,33	480	400	360
NaA	23,74	21,30	15,80	420	360	300
CaA	24,52	20,26	14,17	580	480	400
AOA	21,37	17,18	7,24	650	580	500
GP-SORB WS	42,20	37,01	12,03	1780	1700	1500
GP-SORB H	47,74	46,71	16,35	1700	1560	1440

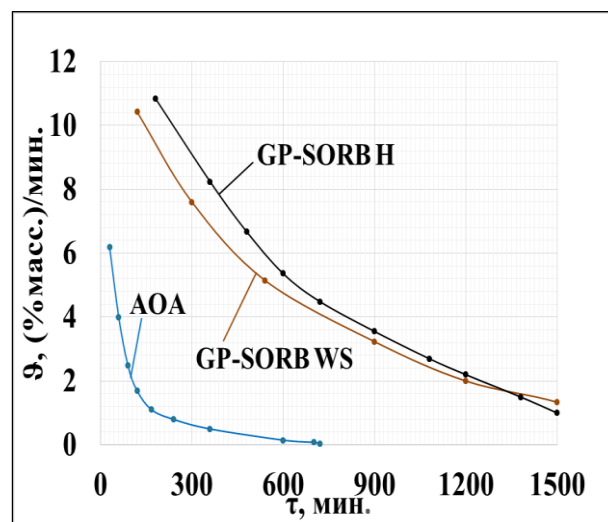
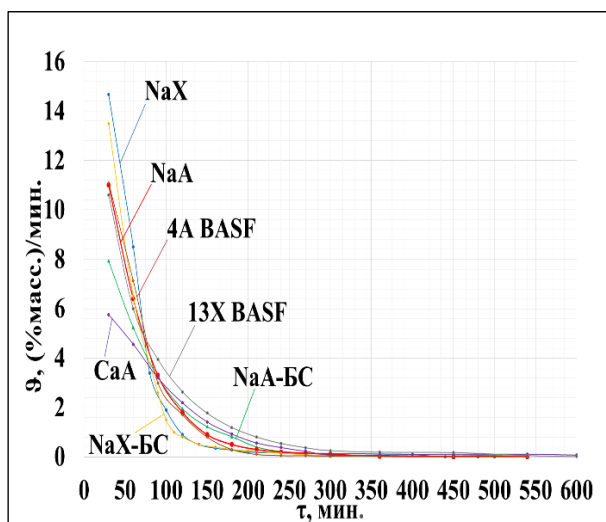


Рисунок 42 – Зависимости скоростей адсорбции от продолжительности при температуре 25 °C и 1 атм.

Проведённый анализ экспериментальных данных, представленных на рисунке 42 и таблице 25 позволил установить, что 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 Н – 2,4 % масс, несмотря на максимальное значение предельной адсорбции среди всех изученных адсорбентов.

Из экспериментальных данных, представленных в таблице 25, можно отметить следующее: адсорбенты на основе цеолитов в сравнении с силикагелевыми сорбентами обладают более высокой величиной предельной адсорбции и более меньшим временем её достижения при 50 °С; но силикагелевые адсорбенты в сравнении с цеолитными сорбентами при 5 и 25 °С обладают более высокой величиной предельной адсорбции, но время достижения равновесного состояния на силикагелевых сорбентах значительно больше.

3.7. Определение констант скорости адсорбции

Определение константы скорости адсорбции является важным для понимания процесса кинетики адсорбции. Она позволяет оценить скорость, с которой компоненты поглощаются адсорбентом, и может быть использована для оптимизации процессов адсорбции. Кроме того, знание константы скорости адсорбции может помочь в прогнозировании поведения материалов в различных условиях и в разработке новых материалов с улучшенными свойствами адсорбции.

Процесс адсорбции, как это наглядно показано в разделе 3.6. в одних случаях может протекать очень быстро, в других – сравнительно медленно. Под кинетикой процесса адсорбции понимается изменение адсорбционной активности A со временем τ :

$$A = f(\tau) \qquad \frac{\partial A}{\partial \tau} = f'(\tau) \qquad (5)$$

Производная характеризует скорость адсорбции. Эти уравнения называют уравнениями кинетической кривой в интегральной и дифференциальной форме, общий вид которой представлен на рисунке 43.

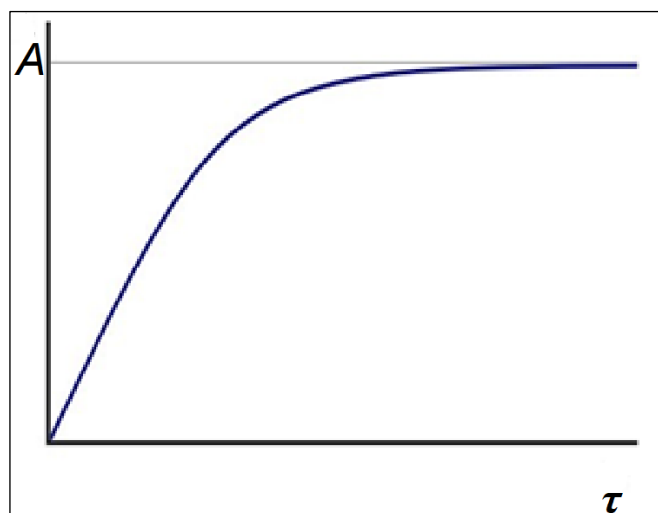


Рисунок 43 – Общий вид кинетической кривой процесса адсорбции

«Скорость адсорбции на однородной поверхности с образованием монослоя складывается из скоростей адсорбции и десорбции. Первая скорость пропорциональна числу столкновений молекул адсорбата с единицей поверхности адсорбента, доле свободной поверхности и доле молекул, способных к закреплению на поверхности, а вторая скорость пропорциональна числу уходящих молекул с единицы площади насыщенной поверхности и степени заполнения поверхности» [153].

«С учётом вышеописанного и после решения дифференциального уравнения получается общеизвестное уравнение, которое в большинстве случаев удовлетворительно описывает изменение активности адсорбента во времени следующим уравнением» [153]:

$$A_{\tau} = A_{\text{равн}}(1 - e^{-K_a\tau}) \quad (6)$$

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

Согласно уравнению (6), полученные в результате исследований кинетические данные имеют следующие общие закономерности:

- а) A_τ – возрастающая функция, график выходит из начала координат;
- б) поведение A в начале наблюдений сравнительно близко к прямой пропорциональной зависимости от τ ;
- в) при больших τ значения A практически перестают изменяться.

Для определения численного значения константы скорости адсорбции выполним линеаризацию уравнения (6), при этом получим:

$$K_a \tau = -\ln\left(1 - \frac{A_\tau}{A_{\text{равн}}}\right) \quad (7)$$

Искомый коэффициент пропорциональности (константа скорости) K_a в уравнении (3) определяли по методу наименьших квадратов. Она представляет собой тангенс угла наклона прямых. Линеаризованный вид уравнения кинетики и полученные константы скорости адсорбции представлены на рисунке 44 и таблице 26 соответственно.

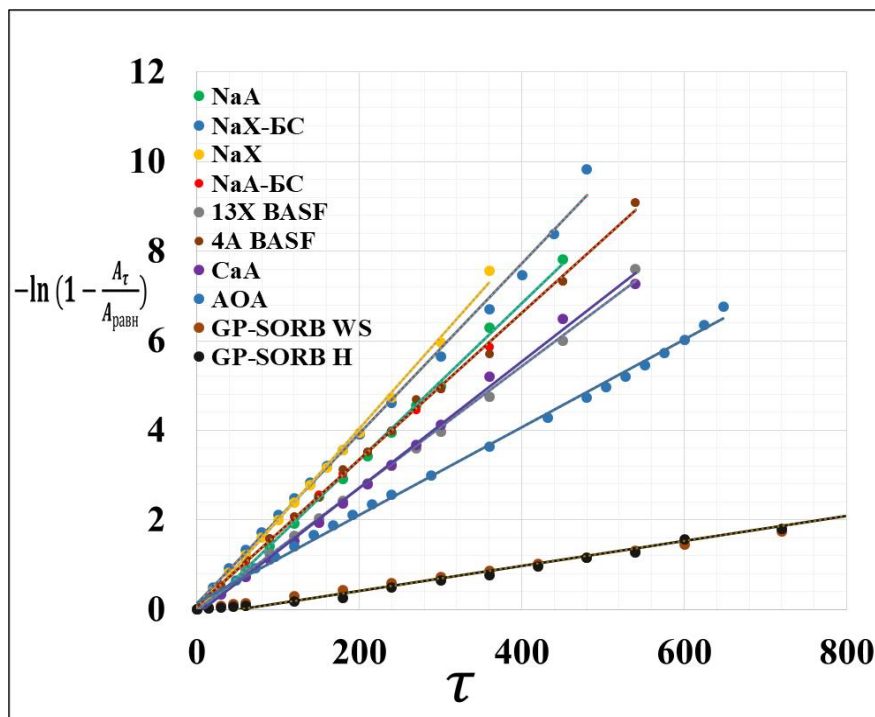


Рисунок 44 – Линеаризованный вид уравнения кинетики адсорбции

Таблица 26 – Константы скорости адсорбции для исследуемых адсорбентов

№	Адсорбенты	Константа скорости адсорбции, мин ⁻¹
1.	NaX-BC	0,019
2.	13X BASF	0,014
3.	NaX	0,020
4.	NaA-BC	0,016
5.	4A BASF	0,016
6.	NaA	0,017
7.	CaA	0,014
8.	AOA	0,009
9.	GP-SORB WS	0,003
10.	GP-SORB H	0,003

Согласно результатам исследования, максимальную константу скорости адсорбции имеет цеолит NaX, а минимальную силикагели GP-SORB WS и GP-SORB H. Стоит отметить, что у молекулярного сита 13X BASF константа скорости $\sim$ на 25% меньше чем у отечественного аналога NaX-BC, а у 4A BASF она примерно такая же, как и у NaA-BC.

3.8. Изучение процесса адсорбционной осушки в динамическом режиме

Исследования динамической адсорбционной активности адсорбентов в осушке увлажнённого воздуха осуществляли при атмосферном давлении, в температурном интервале от 5 до 50 °C и объёмных скоростях осушаемого газа от 2000 ч⁻¹ до 12500 ч⁻¹ по методике, изложенной в главе 2.

Результаты проведённых исследований, представленные в таблице 27 показывают, что в интервале температуры от 5 до 50 °C и объёмных скоростях осушаемого газа от 2000 ч⁻¹ до 12500 ч⁻¹ NaA-BC проявляет наиболее высокую динамическую адсорбционную активность в осушке воздуха, чем остальные адсорбенты [150]. 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 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⁻¹ приводит к снижению адсорбционной активности ~ в 1,3 – 1,6 раза.

Анализируя также результаты, можно отметить следующее. 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⁻¹ 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 Н ~ в 1,9 раз. При этом, увеличение температуры адсорбционной осушки воздуха от 5 до 50 °С при объёмной скорости подачи воздуха 12500 ч⁻¹ приводит к уменьшению динамической адсорбционной активности цеолитов ~ в 1,0 – 1,3 раза, АОА ~ в 1,2 раза, а силикагелей GP-SORB WS ~ в 1,7 раз и GP-SORB Н ~ в 1,5 раз.

Таблица 27 – Влияние температуры и объёмной скорости подачи воздуха на динамическую активность адсорбентов (% масс.).

Адсорбенты	Температура, °С	Объёмная скорость подачи воздуха, ч ⁻¹				
		2000	3600	5100	9000	12500
13X BASF	5	22,24	19,79	18,94	17,73	16,79
	25	20,31	18,59	17,66	16,51	13,91
	50	18,33	16,54	15,81	14,87	13,28
NaX-БС	5	22,71	20,64	18,68	17,55	17,16
	25	21,06	19,19	17,44	16,39	14,52
	50	18,73	17,16	15,64	14,74	13,73
NaX	5	19,51	17,70	15,88	14,56	13,40
	25	18,93	17,18	15,46	14,15	13,04
	50	13,63	12,46	11,29	10,44	10,21
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

Продолжение Таблицы 27

NaA	5	19,32	17,26	16,32	13,83	13,01
	25	17,60	15,68	15,05	12,74	12,23
	50	14,54	13,46	12,79	11,07	10,45
CaA	5	19,12	17,10	16,48	14,83	14,26
	25	19,03	17,01	16,39	14,75	14,18
	50	18,53	16,62	16,04	14,49	13,72
AOA	5	11,34	10,10	8,53	7,29	6,19
	25	10,40	9,16	7,59	6,35	5,25
	50	7,12	6,68	6,11	5,54	5,42
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
GP-SORB H	5	14,20	11,72	11,10	10,60	10,21
	25	12,14	10,13	9,72	9,20	8,91
	50	7,50	7,27	7,20	7,06	6,78

Стоит отметить, что NaA-БС показывает большее значение динамической ёмкости во всём диапазоне температур и объёмной скорости подачи воздуха в сравнении с другими адсорбентами и, в частности с зарубежным аналогом 4А BASF. У 4А BASF при объёмной скорости 2000 ч^{-1} , динамическая ёмкость меньше ~ на 5 % по сравнению с NaA-БС, а при 12500 ч^{-1} ~ на 7 %.

Были проведены исследования вышеуказанных 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 ч^{-1} по методике, аналогичной адсорбционной осушке воздуха [150]. Результаты проведённых исследований представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Влияние температуры и объёмной скорости подачи метана на динамическую активность адсорбентов (% масс.).

Адсорбенты	Температура, °С	Объёмная скорость подачи метана, ч^{-1}		
		2000	3600	5100
13X BASF	5	22,46	19,99	19,13
	25	20,32	18,78	17,84
NaX-БС	5	22,27	20,25	18,35
	25	20,66	18,91	17,13

Продолжение Таблицы 28

NaX	5	19,17	17,39	15,62
	25	18,75	16,90	15,22
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
NaA	5	19,54	17,45	16,52
	25	17,78	15,86	15,22
CaA	5	19,37	17,37	16,70
	25	19,28	17,27	16,59
AOA	5	11,11	9,86	8,30
	25	10,17	8,92	7,36
GP-SORB WS	5	13,35	12,45	11,87
	25	11,64	10,85	10,53
GP-SORB H	5	14,53	12,25	11,53
	25	12,47	10,56	10,15

Анализируя результаты, представленные в таблице 28 можно отметить, что в осушке метана динамическая активность молекулярного сита 13X BASF увеличилась ~ на 1 %, цеолита NaX и NaX-BC уменьшилась ~ 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 ~ на 1,0 – 1,6 % по сравнению с динамической активностью в осушке воздуха.

Из экспериментальных данных 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 AOA, GP-SORB WS и GP-SORB H проявляют существенно меньшую динамическую адсорбционную активность как в осушке метана, так и в осушке воздуха.

В работе также была исследована стабильность динамической активности в 70 циклах адсорбция-регенерация в осушке воздуха по вышеизложенной методике. В таблице 29 представлены сравнительные сорбционные свойства адсорбентов при разных циклах адсорбция-регенерация при объёмной скорости подачи воздуха 2000 ч⁻¹.

Из полученных данных следует, что с увеличением циклов адсорбция-регенерация у всех адсорбентов уменьшается динамическая активность. У всех адсорбентов за 70 циклов динамическая активность снижается ~ на 1,9 – 3 %.

Таблица 29 – Сорбционные свойства адсорбентов

Адсорбент	Номер цикла	Динамическая активность, %масс.	Адсорбент	Номер цикла	Динамическая активность, %масс.
13X BASF	1	20,31	NaA	1	17,60
	5	20,01		5	17,51
	10	19,91		10	17,42
	15	19,80		15	17,33
	30	19,67		30	17,28
	50	19,55		50	17,25
	70	19,73		70	17,22
NaX-BC	1	21,06	CaA	1	19,03
	5	20,95		5	18,93
	10	20,85		10	18,84
	15	20,73		15	18,78
	30	20,68		30	18,69
	50	20,59		50	18,62
	70	20,52		70	18,58
NaX	1	18,93	AOA	1	10,40
	5	18,84		5	10,35
	10	18,74		10	10,24
	15	18,64		15	10,18
	30	18,51		30	10,15
	50	18,40		50	10,11
	70	18,38		70	10,09
4A BASF	1	20,43	GP-SORB WS	1	11,41
	5	20,33		5	11,35
	10	20,23		10	11,28
	15	20,17		15	11,24
	30	20,09		30	11,19
	50	20,02		50	11,15
	70	19,96		70	11,13
NaA-BC	1	21,59	GP-SORB H	1	12,14
	5	21,39		5	12,08
	10	21,29		10	12,02
	15	21,17		15	11,97
	30	21,03		30	11,92
	50	20,95		50	11,86
	70	20,89		70	11,84

В таблице 30 представлены усреднённые результаты значений показателей времени защитного действия за 70 циклов адсорбция-регенерация в осушке воздуха.

Таблица 30 – Усреднённые результаты показателей времени защитного действия

Адсорбент	13X BASF	NaX-BC	NaX	4A BASF	NaA-BC	NaA	CaA	AOA	GP-SORB WS	GP-SORB H
Усреднённое значение времени защитного действия за 70 циклов, мин.	91	89	92	115	121	125	105	62	53	44

Результаты проведённых исследований показывают, что максимальное (121-125 мин.) значение времени защитного действия слоя адсорбента имеют образцы сорбентов NaA и NaA-BC, а минимальное (44 мин.) – отмечено у силикагеля GP-SORB H.

3.9. Исследование процесса регенерации адсорбентов

В работе были подобраны оптимальные условия регенерации адсорбентов по методике, описанной во второй главе. На рисунке 45 показана зависимость остаточного влагосодержания цеолитов, силикагелей и АОА от их температуры регенерации (активации).

Из экспериментальных данных можно отметить, что у всех сорбентов с повышением температуры активации заметно снижается остаточное содержание влаги. Из представленных экспериментальных данных следует, что 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, 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 на адсорбенты при 220 °С для активного

оксида алюминия, 250 °С для силикагелей и до 360 °С для цеолитов позволяет достичь 87-96 % степени регенерации адсорбентов.

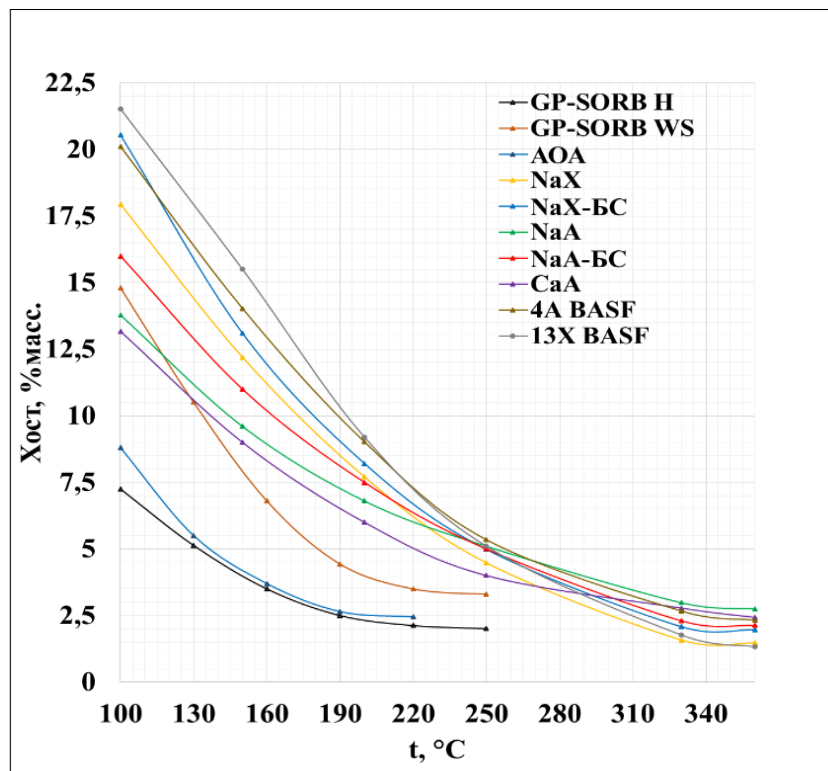


Рисунок 45 – Зависимость остаточного влагосодержания адсорбентов от температуры регенерации

Быстрее всего отдают влагу цеолиты типа X, имеющие более крупные входные окна (0,8-1,0 нм) тогда как цеолиты типа A 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.

Известно, что не только температура, но и продолжительность оказывает влияние на степень регенерации адсорбентов. С этой целью были проведены экспериментальные исследования влияния продолжительности регенерации адсорбентов на их остаточное влагосодержание, которые отражены на рисунке 46. Адсорбенты регенерировали при 200 °С (оксид алюминия), при 230 °С (силикагели) и 260-310 °С (цеолиты).

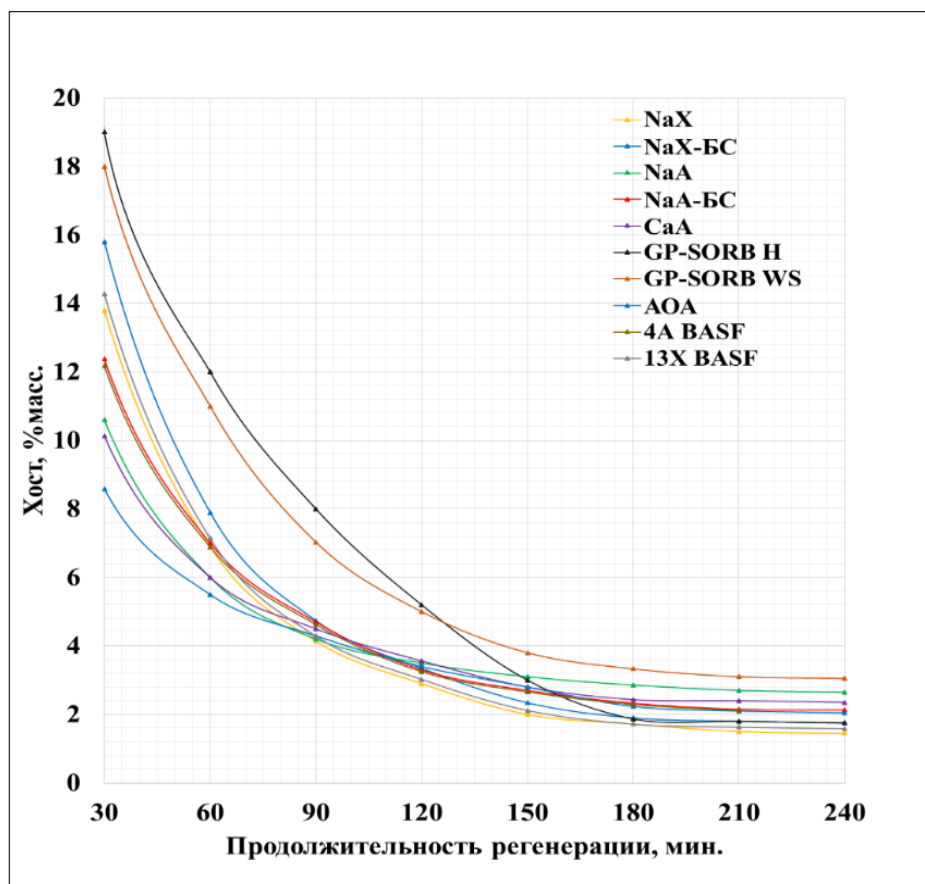


Рисунок 46 – Влияние продолжительности регенерации на содержание остаточной влаги в адсорбенте

Экспериментальные данные 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 удаляется 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 260-310 °С (цеолиты), при 200 °С (оксид алюминия) и при 230 °С (силикагели).

3.10. Определение констант скорости десорбции

На основании полученных экспериментальных данных, изложенных в пункте 3.9. были рассчитаны скорости десорбции исследуемых адсорбентов.

В качестве уравнения для расчёта константы скорости десорбции, которое в большинстве случаев удовлетворительно описывает изменение остаточного влагосодержания от времени регенерации было выбрано уравнение (8):

$$X_{ост}(\tau) = Ae^{-K_d\tau} + B \quad (8)$$

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

Согласно уравнению 8) полученные в результате исследований кинетические данные имеют следующие общие закономерности:

- а) $X_{ост}(\tau)$ – убывающая функция;
- б) поведение $X_{ост}$ в начале наблюдений сравнительно близко к прямой пропорциональной зависимости от τ ;
- в) при больших τ значения $X_{ост}$ практически перестают изменяться.

Для определения численного значения константы скорости десорбции выполним линеаризацию уравнения (8), при этом получим:

$$K_d\tau = -\ln\left(\frac{X_{ост}-B}{A}\right) \quad (9)$$

Искомый коэффициент пропорциональности (константа скорости) K_d в уравнении (9) определяли по методу наименьших квадратов. Она представляет собой тангенс угла наклона прямой. Линеаризованный вид уравнения кинетики и полученные константы скорости адсорбции представлены на рисунке 47 и таблице 31 соответственно.

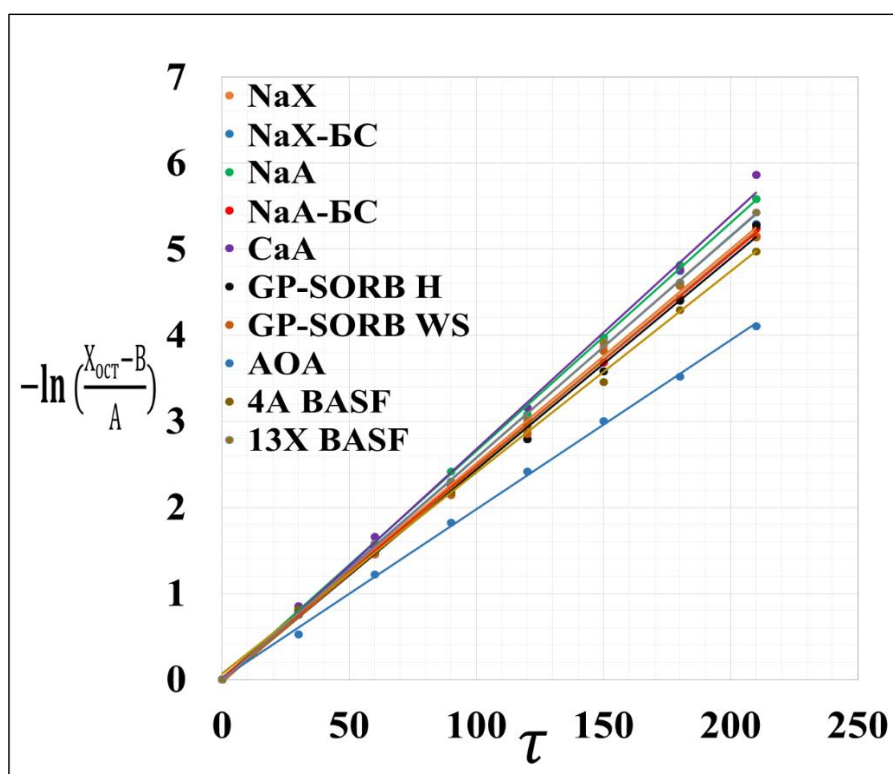


Рисунок 47 – Линеаризованный вид уравнения кинетики десорбции

Таблица 31 – Константы скорости десорбции для исследуемых адсорбентов

№	Адсорбенты	Константа скорости десорбции, мин ⁻¹
1.	NaX-BC	0,026
2.	13X BASF	0,026
3.	NaX	0,025
4.	NaA-BC	0,025
5.	4A BASF	0,023
6.	NaA	0,027
7.	CaA	0,027
8.	AOA	0,020
9.	GP-SORB WS	0,024
10.	GP-SORB H	0,025

Согласно результатам исследования, максимальные константы скорости десорбции имеют цеолиты NaA и CaA, а минимальную AOA. Стоит отметить, что у молекулярного сита 13X BASF константа скорости схожа с NaX-BC, а у 4A BASF она на ~ 10% меньше, чем у отечественного аналога NaA-BC.

3.11. Механизмы адсорбции и десорбции влаги на адсорбентах

Для понимания механизмов адсорбции влаги из газов и регенерации адсорбентов целесообразно рассмотреть на современном состоянии структуру воды и цеолита типа А, как одного из наиболее эффективных в осушке природного газа [154-156].

Молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода, которые между собой соединены ковалентной связью. Молекула воды является одновременно донором и акцептором протонов, в которой атом кислорода имеет две неподелённые пары электронов (рисунок 48).

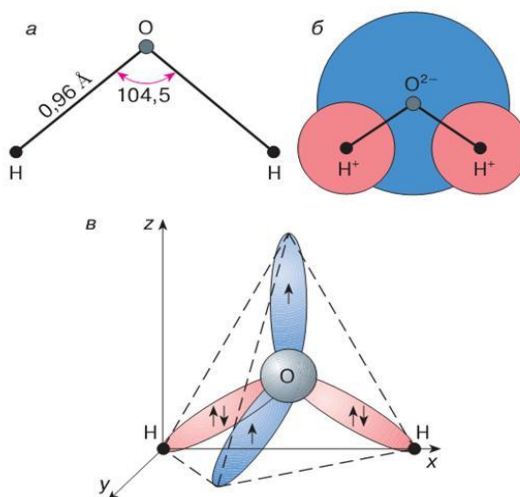


Рисунок 48 – Электронная и геометрическая модель структуры молекулы воды

Установлено, что в молекуле воды в идеальном состоянии расстояние между ядрами атомов водорода равно 0,15 нм, угол между связями Н–О–Н составляет 104,5°, а межъядерные расстояния О–Н приблизительно составляет 0,1 нм. Молекула воды в идеальном стабильном энергетическом состоянии имеет пространственную структуру в виде правильного тетраэдра, в котором при изменении агрегатного состояния воды и в контакте с катионами и анионами длина сторон и угол между ними меняются [154-156]. По [154] длина молекулы воды составляет 0,39 нм, а ширина 0,315 нм.

В молекуле воды с одним атомом кислорода соединены два атома водорода двумя ковалентными связями $O - H$. Неподелённые пары электронов атома кислорода таким образом воздействуют на электроны, образующие ковалентные связи, что может:

- отталкивать их, вызывая уменьшение валентного угла от 109° до 105° градусов;
- увеличивать дипольный момент молекулы воды из-за несимметричности распределения зарядов (так, значение дипольного момента гидроксильной $O - H$ связи обычно равно 1,7 D, то дипольный момент молекул воды увеличивается до значения 1,84 D и это способствует образованию водородных связей одной молекулы воды с другими молекулами);
- повышать прочность водородной связи с другими молекулами воды из ближнего окружения, ориентируя данные молекулы воды таким образом, чтобы между атомами кислорода находился только один атом водорода по типу связей $O - H \cdots O$ [157].

Именно существование неподелённых пар электронов у атома кислорода 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 $O-H$. В итоге на атоме кислорода сосредоточивается частичный отрицательный (δ^-), а на атоме водорода сосредоточивается частичный положительный заряд (δ^+) (рисунок 49)» [158].

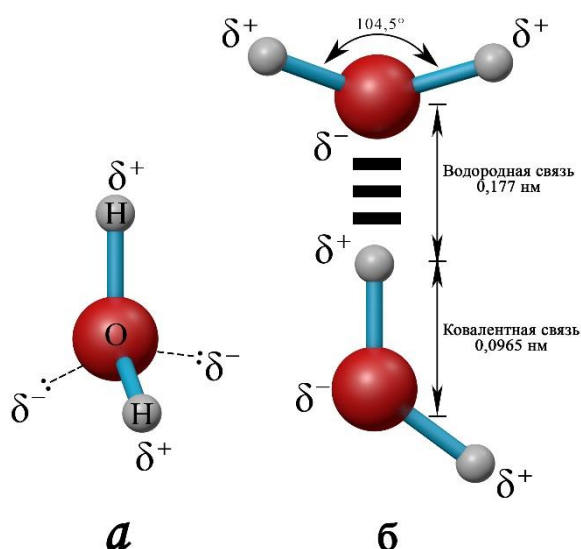


Рисунок 49 – Строение молекулы воды [158]

«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. Каждый атом водорода несет частичный положительный (δ^+), а атом кислорода – частичный отрицательный заряд (δ^-).

б – Две молекулы H_2O связаны водородной связью, соединяющей атом кислорода верхней молекулы и атом водорода нижней молекулы. Водородные связи длиннее и слабее, чем ковалентные связи $O-H$ » [158]

«Водородные связи длиннее и слабее ковалентных связей $O-H$. Энергия, необходимая для разрыва водородной связи в молекуле воды в её жидком состоянии составляет 23 кДж/моль, в то время как энергия диссоциации ковалентной связи $O-H$ воды составляет 470 кДж/моль, а ковалентной $C-C$ – связи – 348 кДж/моль. Таким образом, в образование водородной связи только 10 % вносят ковалентные взаимодействия, связанные с перекрыванием электронных орбиталей, а 90 % – электростатические взаимодействия» [158].

Энергия водородных связей в молекуле воды приблизительно равна 18,9 кДж/моль (4,5 ккал/моль) и она значительно меньше энергии химической связи, которая составляет более 100 кДж/моль. Вместе с тем, энергия водородных связей превышает энергию ван-дер-ваальсовых сил (9,6 кДж/моль), а также энергию

теплового движения молекул (около 2,5 кДж/моль при 27 °С). Энергия образования молекул воды из водорода и кислорода равна 242 кДж/моль, что обуславливает высокую устойчивость структуры молекул воды.

Согласно современным физико-химическим исследованиям и представлениям, наличие водородных связей между молекулами воды приводит к образованию «водных кластеров» простейшим примером которого является димер воды $(\text{H}_2\text{O})_2 = \text{H}_2\text{O} \cdots \text{HOH}$ [159, 160]

Молекулы воды за счёт образования водородных связей могут находиться в паровом, жидком и твёрдом агрегатном состоянии. Вследствие того, что водородные связи относительно слабы и неустойчивы, они могут легко возникать и исчезать в результате различных энергетических воздействий. Известно, что в жидком состоянии при комнатной температуре и при атмосферном давлении каждая молекула воды связана водородными связями приблизительно с 3,4 молекул воды [155-158]. Вода в жидком состоянии представляется как протяжённая пространственная сеть молекул воды, неупорядоченно соединённых водородными связями (рисунок 50).

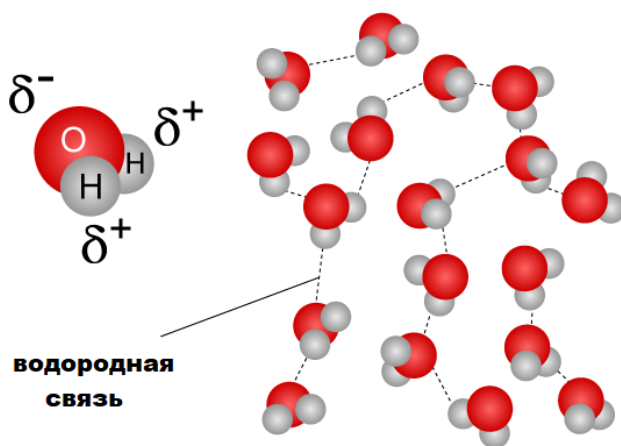


Рисунок 50 – Образование водородных связей между молекулами воды [161]

Атомы кислорода (красный цвет) и водорода (серый цвет)

Далее, для рассмотрения механизмов адсорбции влаги из газов и регенерации цеолитных адсорбентов необходимо рассмотреть на современном состоянии структуру воды в цеолитах типа А. 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 в этом же направлении регенерации цеолитных адсорбентов, используемых в осушке природного и других газов, отсутствует.

Рассмотрим структуру цеолита типа А (рисунок 51)

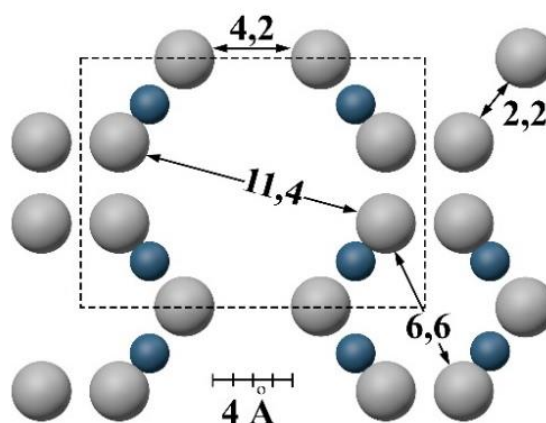


Рисунок 51 – Сечение элементарной ячейки цеолита А плоскостью (110)

Синие кружки – иона натрия, серые кружки – атомы кислорода

(Источник: Составлено автором на основании [51])

Как уже упоминалось в первой главе, структура цеолита типа А состоит из большой α -полости диаметром 11,4 Å и малых β -полостей диаметром 6,6 Å. Две пересекающиеся трёхмерные системы каналов образуют каркас и при этом одна система состоит из α -полостей, соединяющихся через окна диаметром 4,2 Å, а вторая система состоит из β -полостей, соединяющихся с α -полостями через окна диаметром 2,2 Å.

Алюмосиликатный каркас цеолита А построен из усечённых кубооктаэдров, образованных из 24 тетраэдров, представляющие β -полость. Соединение кубооктаэдров через простые кубы, образованные восемью тетраэдрами, образуют большую α -полость (рисунок 52).

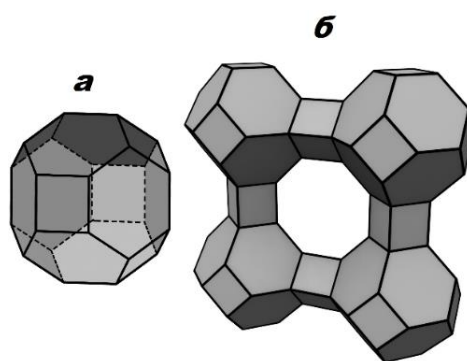


Рисунок 52 – Усечённый октаэдр

(a) и их расположение (б) в каркасе цеолита А, соединённых через двойные 4-членные кольца

(Источник: Составлено автором на основании [51])

Объёмная структура цеолита А представлена на рисунке 53.

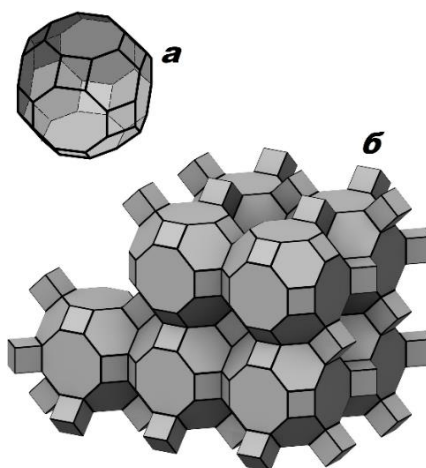


Рисунок 53 – Усечённый кубооктаэдр

(a) и каркас цеолита А из кубооктаэдров (б)

(Источник: Составлено автором на основании [51])

Элементарная ячейка цеолита А в зависимости от типа катиона калия, натрия и кальция содержит от 24 до 30 молекул воды, которые локализованы в β - и α -полостях. При этом в больших α -полостях молекулы воды образуют объёмные структуры в виде пентагон-додекаэдров. В цеолите NaA в расчёте на элементарную ячейку объём воды в β - и α -полостях составляет $930 \text{ \AA}^3$. Дегидратация цеолита А приводит к уменьшению константы её элементарной ячейки только на $0,02 \text{ \AA}$, что указывает на прочность кристаллического каркаса цеолита [51]. Об этом также

свидетельствуют проведённые исследования структуры цеолитных адсорбентов методами ДТА и РФА, представленные в разделах 3.2 и 3.4. Установлено, 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.

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

Приготовленные цеолиты типа А, X и Y 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.

Известно, что поликристаллическая пористая структура цеолита состоит из микро- и мезопор [51].

Дегидроксилирование (дегидратация) цеолита NaA протекает по следующей схеме (рисунок 54):

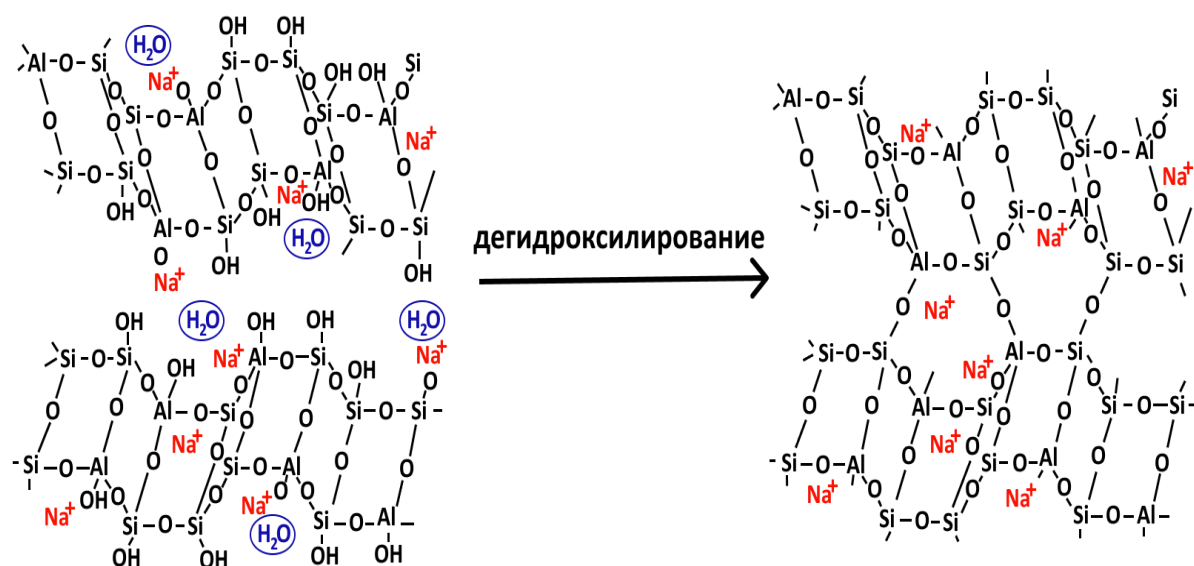


Рисунок 54 – Схема протекания дегидроксилирования в цеолите NaA

При дегидроксилировании (дегидратации) цеолита NaA в его структуре образуются следующие донорно-акцепторные центры адсорбции воды из природного газа (рисунок 55):

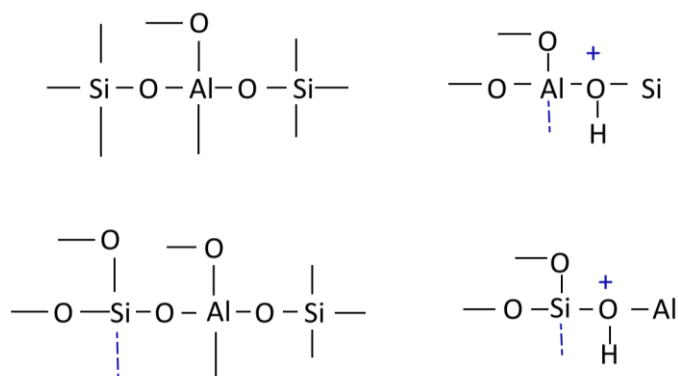


Рисунок 55 – Донорно-акцепторные центры в цеолите А, образованные при дегидроксилировании

Как уже отмечалось ранее, электронное строение молекулы воды указывает на её одновременные свойства быть донором и акцептором электронов, что позволяет молекулам воды из природного газа адсорбироваться на донорно-акцепторных центрах структуры цеолита, образовавшихся при дегидроксилировании его структуры.

При дегидроксилировании структуры цеолита NaA в его структуре сохраняются OH-группы, которые служат центрами адсорбции воды из природного газа по водородным связям (например, рисунок 56):

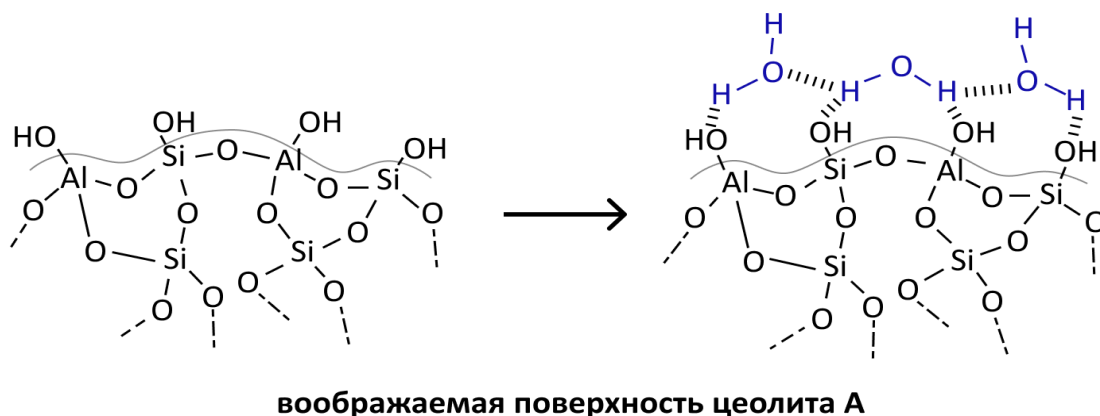


Рисунок 56 – Схема адсорбции воды из газа по межмолекулярным водородным СВЯЗЯМ

Таким образом, адсорбция воды из газа осуществляется на трёх центрах: на донорно-акцепторных, на катионах в структуре цеолита А (Na^+ , K^+ , 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 (микрористаллиты), а с другой – сросшимися наноразмерными кристаллитами (микрористаллитами).

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), включающие 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 слоев адсорбированных молекул воды и образованием в итоге различных объёмных структур воды (рисунок 57), размеры которых будут определяться размерами порового пространства. Такой механизм адсорбции молекул влаги при осушке природного газа осуществляется на поверхности порового пространства как в наноразмерных кристаллитах, состоящих из набора элементарных ячеек цеолита А и в сросшихся

наноразмерных кристаллитах, так и в поровом пространстве, образованном сросшимися наноразмерными кристаллитами.

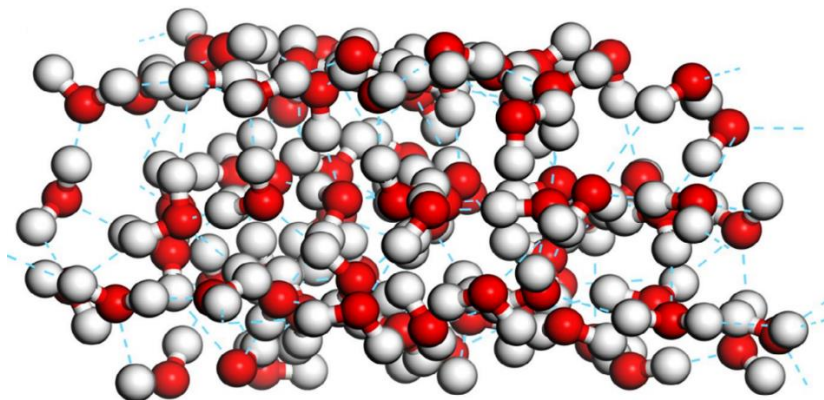


Рисунок 57 – Пространственная структура адсорбированных молекул воды

При регенерации цеолитного адсорбента глубокой осушки газа от поглощённой воды сначала будут разрываться слабые водородные связи между молекулами воды, входящими в состав пространственной структуры воды до монослоя воды на поверхности порового пространства адсорбента. Далее будут десорбироваться молекулы монослоя воды, структурносвязанные по водородным связям с атомами кислорода алюмокислородного 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. Об этом свидетельствуют результаты исследований цеолитных адсорбентов методом дифференциального термического анализа (раздел 3.4): так, например, при нагревании адсорбента при температуре в диапазоне 110-140 °С происходит выделение воды за счёт разрыва слабых водородных связей между молекулами воды, входящими в состав пространственной структуры воды, а при температуре в диапазоне 320-400 °С за счёт разрыва водородных связей молекул воды с атомами кислорода алюмокислородного и кремнекислородного тетраэдров структурного каркаса адсорбента и молекул воды, сорбированных на донорно-акцепторных центрах, а

также десорбируются молекулы воды, входящие в состав гидратной оболочки ионообменного катиона цеолита.

Выводы по третьей главе

1. Установлено методами рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа следующее: в адсорбентах на основе цеолита А со связующим и без него содержится 80,6 и 99,1 % цеолита А соответственно; в адсорбенте NaX со связующим содержится 71,4 % цеолита типа X, а в цеолите без связующего 99 % цеолита X; в CaA содержание фазы цеолита А составляет 74 %; промышленный адсорбент АОА представляет собой плохо окристаллизованную структуру, состоящую в основном из гидратированных оксидов Al с высокой долей аморфной фазы; промышленный образец силикагелевого адсорбента GP-SORB Н является полностью рентгеноаморфным, а влагостойкий силикагель GP-SORB WS состоит из аморфной и кристаллической фаз, которая в незначительном количестве 10-15% состоит из смеси гидратированных оксидов Al и Si;

2. Установлено методом низкотемпературной адсорбции азота, что наибольшей величиной удельной поверхности обладают цеолиты без связующего в сравнении с другими адсорбентами, что обусловлено их более тонкопористой структурой. 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. Согласно представленным результатам по дифференциальному распределению объёма пор по размерам в диапазоне до 500 Å у цеолитов в сравнении с АОА, GP-SORB Н и GP-SORB WS значительно преобладают поры с размерами меньше 20 Å с (эффективным) диаметром пор 10 Å и менее в зависимости от типа цеолита. При этом, для адсорбентов АОА и GP-SORB характерным является преобладание размеров пор в диапазоне до 500 Å соответствующий мезопорам;

3. Установлено, что уже при незначительном содержании сорбированной влаги в NaX-БС значительно уменьшаются удельная поверхность, общий объём пор, а также объём макро- мезо и микропор;

4. Отмечено, что даже при 50 °С цеолиты и молекулярные сита способны поглощать большое количество влаги из газа. При этой температуре адсорбционная способность силикагеля и оксида алюминия существенно меньше. Так, при проведении адсорбции при 50 °С адсорбционная ёмкость цеолитных адсорбентов снижается ~ на 17-42 %, тогда как силикагелей и активной окиси алюминия снижается ~ на 49-72 %;

5. 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; но 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;

6. Показано, что в интервале температур от 5 до 50 °С и объёмных скоростях осушаемого газа от 2000 ч⁻¹ до 12500 ч⁻¹ NaA-БС проявляет наиболее высокую динамическую адсорбционную активность в осушке воздуха и метана. Сорбенты AOA, GP-SORB WS, GP-SORB H и CaA проявляют существенно меньшую динамическую адсорбционную активность в осушке метана;

7. Отмечено, что с увеличением циклов адсорбция-регенерация у всех адсорбентов уменьшается динамическая активность. У всех адсорбентов за 70 циклов динамическая активность снижается ~ на 1,9-3 %;

8. Установлено, что максимальное (121-125 мин.) значение времени защитного действия слоя адсорбента имеют образцы сорбентов NaA и NaA-БС, а минимальное (44 мин.) – отмечено у силикагеля GP-SORB H;

9. Установлено, что для восстановления адсорбционной активности сорбентов и последующего их использования в осушке газа, регенерацию адсорбентов

следует проводить продолжительностью менее 210 минут при 260-310 °С (цеолитные адсорбенты), при 200 °С (оксид алюминия) и при 230 °С (силикагели);

10. 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 4А BASF она примерно такая же, как и у NaА-БС;

11. Установлено, максимальные константы скорости десорбции имеют цеолиты NaА и СаА, а минимальную АОА. У молекулярного сита 13X BASF константа скорости схожа с NaX-БС, а у 4А BASF она на ~ 10% меньше, чем у отечественного аналога NaА-БС;

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

ГЛАВА 4. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА АДсорбЦИОННОЙ ОСУШКИ ГАЗА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СПГ

4.1. Выбор адсорбентов для исследований

На основе полученных результатов исследований адсорбционных свойств промышленных отечественных и зарубежных типов адсорбентов, представленных в главе 3, были выбраны наиболее эффективные образцы адсорбентов для проведения технологических исследований в процессе глубокой осушки газа при производстве СПГ.

Физико-химические свойства адсорбентов для сравнительной оценки технологических показателей эффективности в процессе адсорбционной осушки газа при производстве СПГ представлены в таблице 32:

Таблица 32 – Характеристики адсорбентов

№	Адсорбенты	Динамическая ёмкость по парам воды, %масс.	Насыпная плотность, г/см ³
1	13X BASF	20,31	0,73
2	NaX-BC	21,06	0,74
3	NaX	18,93	0,68
4	4A BASF	20,43	0,76
5	NaA-BC	21,59	0,75
6	NaA	17,60	0,84

4.2. Выбор принципиальной схемы адсорбционной установки для проведения исследований

Как показал обзор литературных источников, описанных в первой главе, при выборе технологической схемы для высокопроизводительных установок СПГ предпочтение отдается трёхадсорберной и двухадсорберной схемам установки адсорбционной осушки газа. Хотя на некоторых производствах этот процесс осуществляется и по большему количеству адсорберов. Наиболее частое упоминание относится к трёхадсорберной схеме установки осушки газа, принципиальная схема которой представлена на рисунке 58.

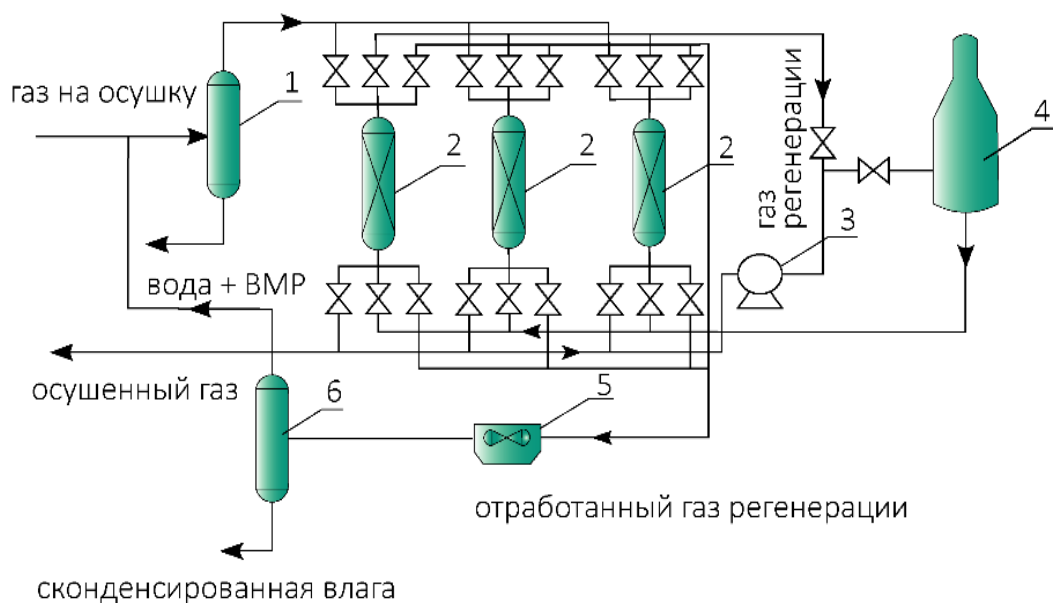


Рисунок 58 – Принципиальная трёхадсорберная схема осушки газа [107-109]

1 – сепаратор; 2 – адсорберы; 3 – компрессор; 4 – печь огневого подогрева; 5 – аппарат воздушного охлаждения газа регенерации; 6 – сепаратор газа регенерации

Сначала поток сырьевого газа поступает во входной сепаратор 1, в котором из газа удаляются водометанольный раствор и газовый конденсат, а также механические примеси. Затем поток газа поступает в первый адсорбер. В рассматриваемой принципиальной схеме два аппарата работают в режиме (цикле) адсорбции, третий – на регенерации и охлаждения.

Газ поступает в адсорберы осушки сверху вниз, где, проходя через слой адсорбента, освобождается от влаги и приобретает требуемое значение концентрации влаги (температура точки росы по влаге) на выходе с установки.

При достижении заданной температуры точки росы по влаге адсорбер переключается на технологические циклы регенерации и охлаждения. Регенерация осуществляется потоком частью осушенного газа, предварительно подающего компрессором в печь для нагрева до необходимой температуры. Поток осушенного и нагретого газа поступает в адсорбер на регенерацию адсорбента снизу-вверх, в котором при определённых термобарических условиях осуществляется

десорбирование влаги с поверхности и из пор адсорбента. Выходящий из адсорбера газ регенерации, проходит через АВО, где охлаждается, и поступает далее в сепаратор 6, в котором из газа отделяются продукты десорбции. Затем отсепарированный газ смешивается с потоком сырого газа и подаётся во входной сепаратор 1. Таким образом, технологический цикл осушки газа замыкается.

Стадия охлаждения адсорбента осуществляется потоком газа, являющегося также частью уже осушенного газа. Процесс охлаждения заканчивается при достижении температуры потока газа внизу адсорбера до значения приблизительно 50 °С.

При технологических исследованиях указанной трёхадсорберной схемы принимали стадию осушки газа равную 36 часам, соответствующим практическим данным, технологическая циклограмма которого представлена рисунке 59.

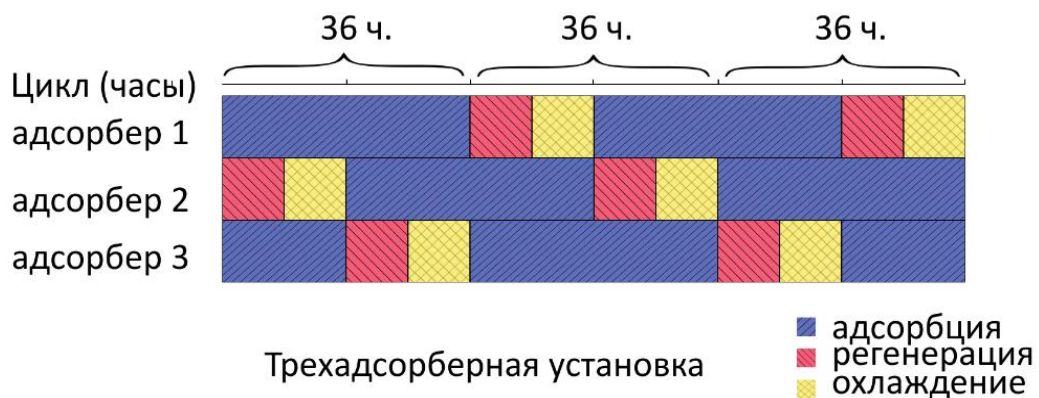


Рисунок 59 – Циклограмма переключения адсорберов по стадиям

4.3. Выбор параметров процесса

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 м³/ч, что соответствует крупнотоннажному производству СПГ (5,5 млн т/год, так же как на заводе «Ямал СПГ»). Температура процесса адсорбции была принята равной 20 °С, давление процесса равным 7,2 МПа. При этих условиях плотность газа при рабочих условиях составляла 55,77 кг/м³.

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.

Основные характеристики рассмотренного процесса адсорбционной осушки газа и состав газа, вводимого в процесс осушки представлены и в таблице 33 и в таблице 34 соответственно.

Таблица 33 – Основные характеристики процесса

Расход поступающего газа, кг/ч	627854
Расход поступающего газа, нм ³ /ч	858773
Рабочая температура, °С	20
Рабочее давление, МПа	7,2
Температура газа на входе, °С	20
Температура газа на выходе, °С	20
Давление процесса сжижения газа, МПа Определяется давлением газа в установке ожижения	4,5
Плотность газа при нормальных условиях, кг/м ³	0,7252
Плотность газа при рабочих условиях, кг/м ³	55,77
Относительная плотность газа по воздуху	0,5634
Объёмный расход газа при рабочих условиях процесса, м ³ /с	3,127

Таблица 34 – Состав газа, поступающего на установку осушки

Компонент	Концентрация, % масс.	Компонент	Концентрация, % масс.
Вода	0,0476	Пропан	0,0011
Метанол	0,0012	и-Бутан	0,0118
Азот	2,2465	н-Бутан	0,0095
Диоксид углерода	0,0406	н-Пентан	0,0042
Метан	97,6012	н-Гексан	0,0004
Этан	0,031	Гелий	0,0049

4.4. Сравнительный анализ основных показателей процесса адсорбционной осушки при использовании трёхадсорберной схемы

В соответствии с исходными данными:

1. Содержание влаги при входе на установку осушки составляет:

$$W_{\text{вх}} = 0,000476 \cdot 55,77 = 0,0265465 \text{ кг/м}^3$$

2. Содержание влаги на выходе с установки осушки:

$$W_{\text{вых}} = 0,000001 \cdot 55,77 = 0,00005577 \text{ кг/м}^3$$

3. Минимальное количество влаги, которое необходимо удалить из газа в процессе осушки:

$$\Delta W = 0,0265465 - 0,00005577 = 0,02649073 \text{ кг/м}^3$$

Для того, чтобы избежать образования газогидратов, необходимо, чтобы количество влаги в газе на выходе из установки осушки было существенно меньше минимального равновесного содержания влаги в газовом потоке. В данном расчёте условие $W_{\text{вых}} \leq W_{\text{равн}}$ выполняется.

4. Количество влаги, удаляемое из потока газа за 1 час:

$$M_{\text{в}} = Q_{\text{г}} \cdot \Delta W$$

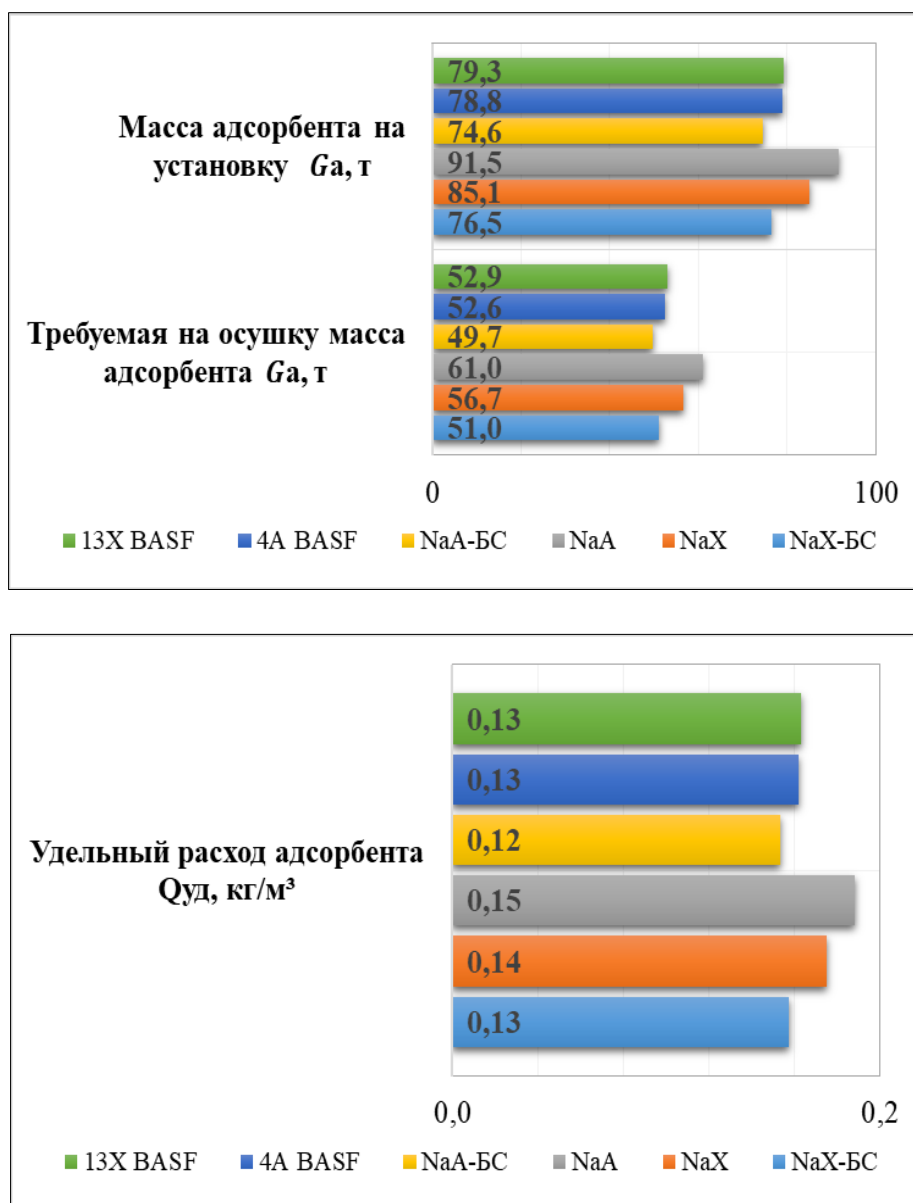
$$M_{\text{в}} = 11257,9293 \cdot 0,02649073 = 298,2 \text{ кг/ч}$$

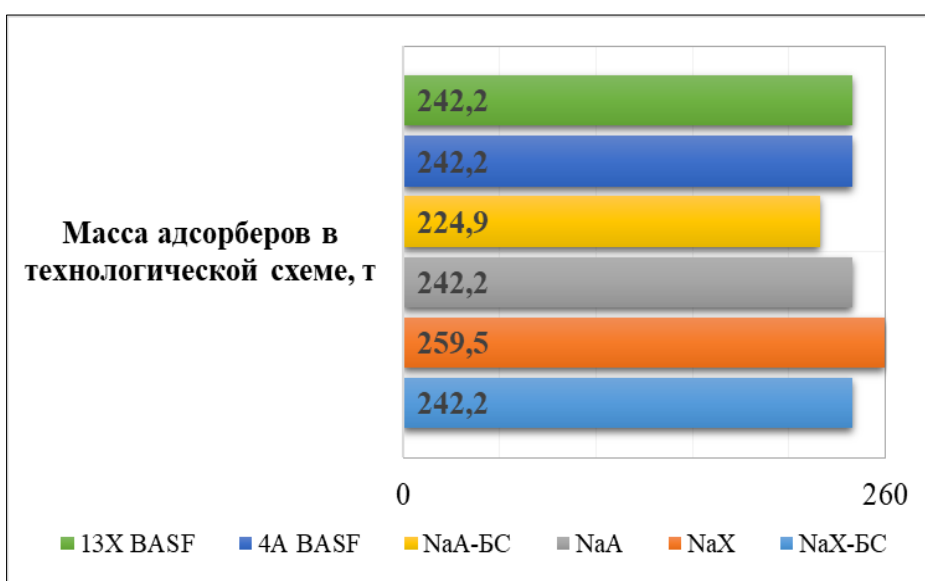
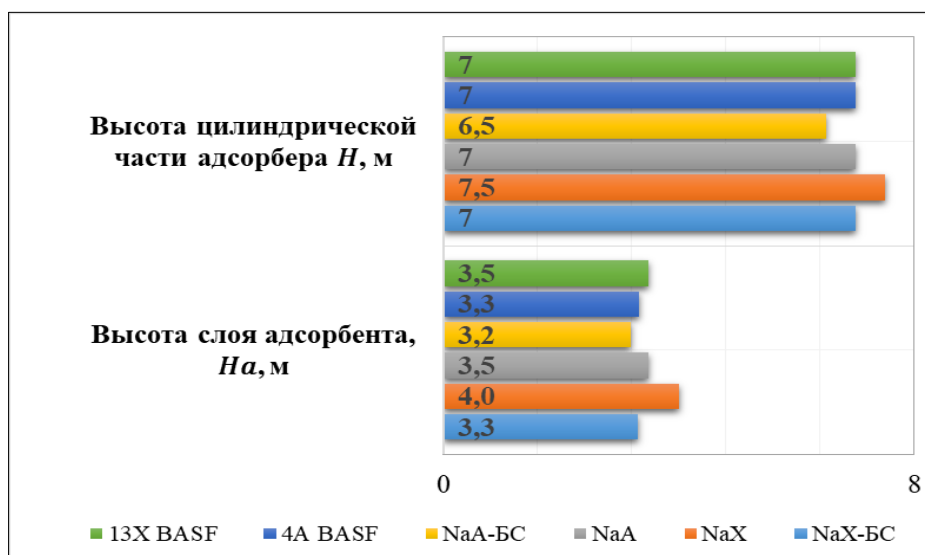
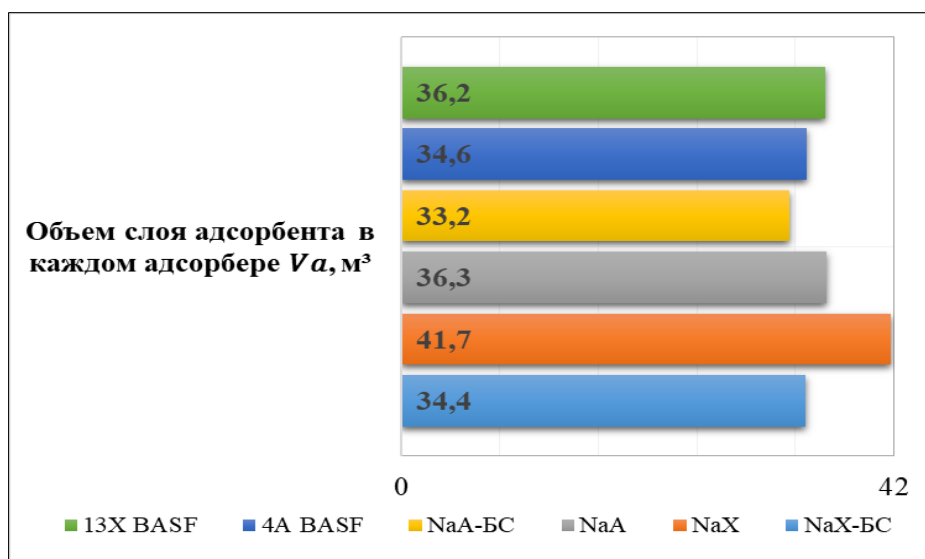
Технологический расчёт процесса адсорбционной осушки производился по методике, описанной в работе [162], основные формулы которого представлены на рисунке 60.

Требуемая масса адсорбента G_a, кг $G_a = \frac{\Delta W \cdot Q_r}{(A \cdot n)}$ где A – динамическая емкость по парам воды, % масс.; n – количество аппаратов, одновременно работающих на стадии адсорбции
Объем слоя адсорбента V_a, м³ $V_a = \frac{G_a}{\rho_{\text{нас}}}$
Высота слоя адсорбента, H_a, м $H_a = \frac{4V_a}{\pi \cdot D_{\text{вн}}^2}$
Расчетный внутренний диаметр адсорбера $D_{\text{вн}}$, м $D_{\text{вн}} = \sqrt{\frac{4Q_{\text{гр}}}{\pi \cdot w_{\text{гр}}}}$ где $w_{\text{гр}}$ – средняя допустимая скорость потока газа, м/с, значение которой принимаем равным 0,3 м/с; $Q_{\text{гр}}$ – расход газа в рабочих условиях, м³/с
Количество теплоты для нагрева базовой части одного аппарата Q_1, кДж/цикл $Q_1 = (g_k \cdot c_k + g_{\text{и}} \cdot c_{\text{и}} + g_{\text{ад}} \cdot c_{\text{ад}}) \cdot (t_2 - t_1)$ где $g_k, g_{\text{и}}, g_{\text{ад}}$ – массы аппарата, изоляции и адсорбента соответственно, кг; $c_k, c_{\text{и}}, c_{\text{ад}}$ – средняя удельная теплоемкость О9Г2С, изоляции и адсорбента в интервале температур $(t_1 - t_2)$, кДж / (кг · °С); $(t_2 - t_1)$ – разность между конечной и начальной температурами стадии регенерации; °С
Количество теплоты для нагрева десорбированной влаги Q_2, кДж/цикл $Q_2 = m_{\text{в}} \cdot c_{\text{в}} \cdot (t_2 - t_1)$ где $m_{\text{в}}$ – масса адсорбированной влаги, кг/цикл; $c_{\text{в}}$ – средняя удельная теплоемкость воды при $(t_1 - t_2)$, кДж / (кг · °С)
Количество теплоты для нагрева всей системы десорбированной влаги Q_r, кДж/цикл $Q_r = Q_1 + Q_2$
Количество теплоты, расходуемое на десорбцию поглощенной влаги $Q_{\text{п}}$, кДж/цикл $Q_{\text{п}} = m_{\text{в}} \cdot q_{\text{ад}}$ где $m_{\text{в}}$ – масса адсорбированной влаги, кг/цикл
Расход газа регенерации $Q_{\text{рег}}$, кг/цикл $G_{\text{рег}} = \frac{Q_{\text{п}} - Q_r}{(c_{\text{рег}} \cdot (t_1' - t_2'))}$ где $c_{\text{рег}}$ – средняя удельная теплоемкость газа регенерации при температурах $(t_1' - t_2')$, кДж / (кг · °С); $t_1' - t_2'$ – разность между значениями температур газа регенерации при входе и при выходе из аппарата, °С
Расход газа охлаждения $G_{\text{охл}}$, кг/цикл $G_{\text{охл}} = \frac{Q_1'}{(c_{\text{охл}} \cdot (t_1'' - t_2''))}$ где Q_1' – теплота, которая нужна для охлаждения аппарата и адсорбента, кДж/цикл; $c_{\text{охл}}$ – средняя удельная теплоемкость газа охлаждения при температурах $(t_1'' - t_2'')$, кДж / (кг · °С); $t_1'' - t_2''$ – температура газа охлаждения на входе и выходе из адсорбера соответственно, °С
Тепловая нагрузка печи, $Q_{\text{печи}}$, МДж/цикл $Q_{\text{печи}} = G_{\text{рег}} \cdot c_{\text{г}} \cdot (t_2 - t_1)$ где $c_{\text{г}}$ – средняя удельная теплоемкость газа при температурах $(t_2 - t_1)$, кДж/(кг · °С); t_1, t_2 – температуры газа при входе и выходе в печь

Рисунок 60 – Основные формулы технологического расчёта

Результаты проведённых расчётов трёхадсорберной технологической схемы адсорбционной осушки газа на указанных в пункте 4.1. адсорбентах по основным показателям представлены на рисунке 61 в виде гистограмм. Внутренний диаметр адсорбера – 3,6 м.





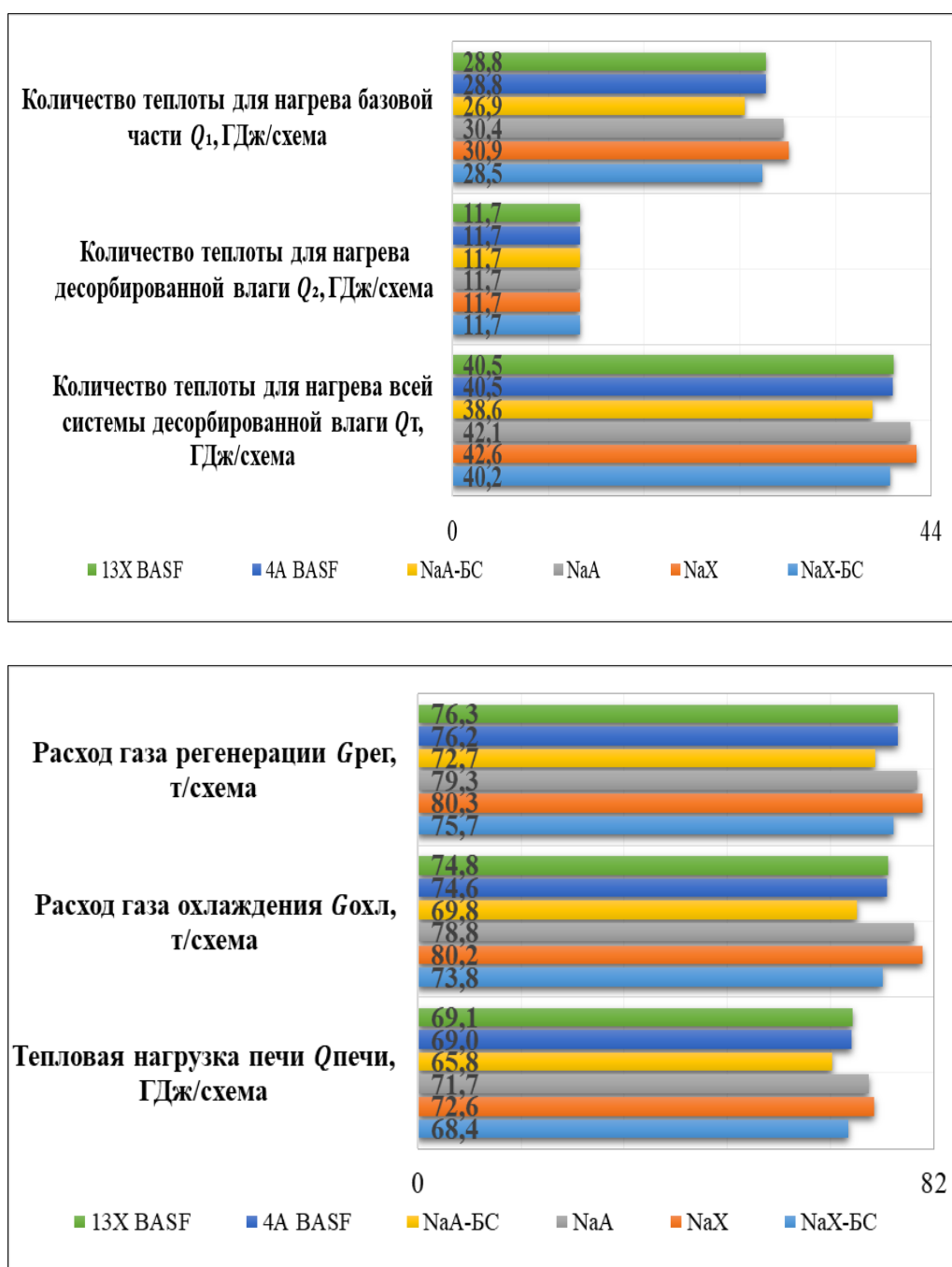


Рисунок 61 – Сравнительные результаты технологических расчётов осушки газа на различных адсорбентах с использованием трёхадсорберной схемы

Из представленных результатов технологических расчётов на рисунке 61 можно проследить и проанализировать, как работают все шесть адсорбентов в условиях трёхадсорберной схемы установки осушки газа при производстве СПГ.

Следует отметить, что из всех исследуемых адсорбентов цеолит NaA-BC

обладает наибольшей динамической активностью, а использование его в технологической схеме уменьшает затраты на осушку. От динамической активности адсорбента существенно зависят технологические показатели процесса осушки, его тепловые затраты, материалоемкость, нагрузки на оборудование и так далее.

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-БС (49,7 т). При применении цеолитов NaX (56,7 т) и NaX-БС (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-БС. Максимальное значение объёма слоя адсорбента, равное 41,7 м³ из исследуемых поглотителей наблюдается при применении NaX, а минимальное – 33,2 м³ 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 приблизительно 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 примерно на 11 % и 13 % меньше соответствующих показателей для NaX, которые составляют 80,3 и 80,2 т/схема.

4.5. Сравнительный анализ основных показателей процесса адсорбционной осушки при использовании двух- и трёхадсорберной схем

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

На рисунках 62 и 63 приведена двухадсорберная технологическая схема процесса и циклограмма переключения адсорберов.

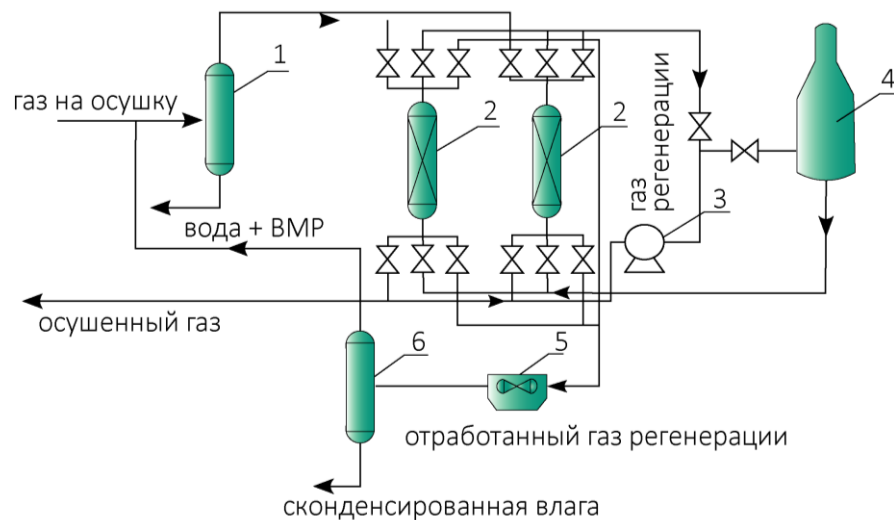


Рисунок 62 – Принципиальная двухадсорберная схема осушки газа [107-109]

1 – сепаратор; 2 – адсорберы; 3 – компрессор; 4 – печь огневого подогрева; 5 – аппарат воздушного охлаждения газа регенерации; 6 – сепаратор газа регенерации

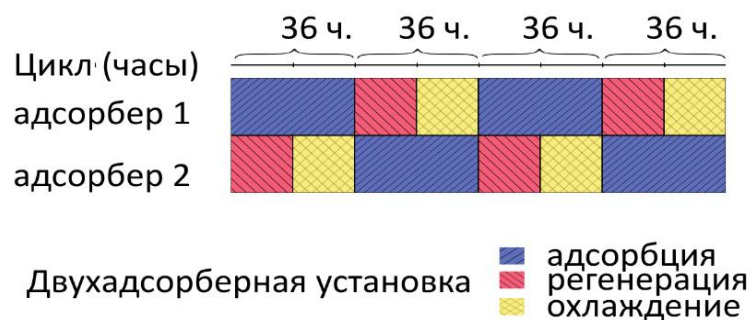
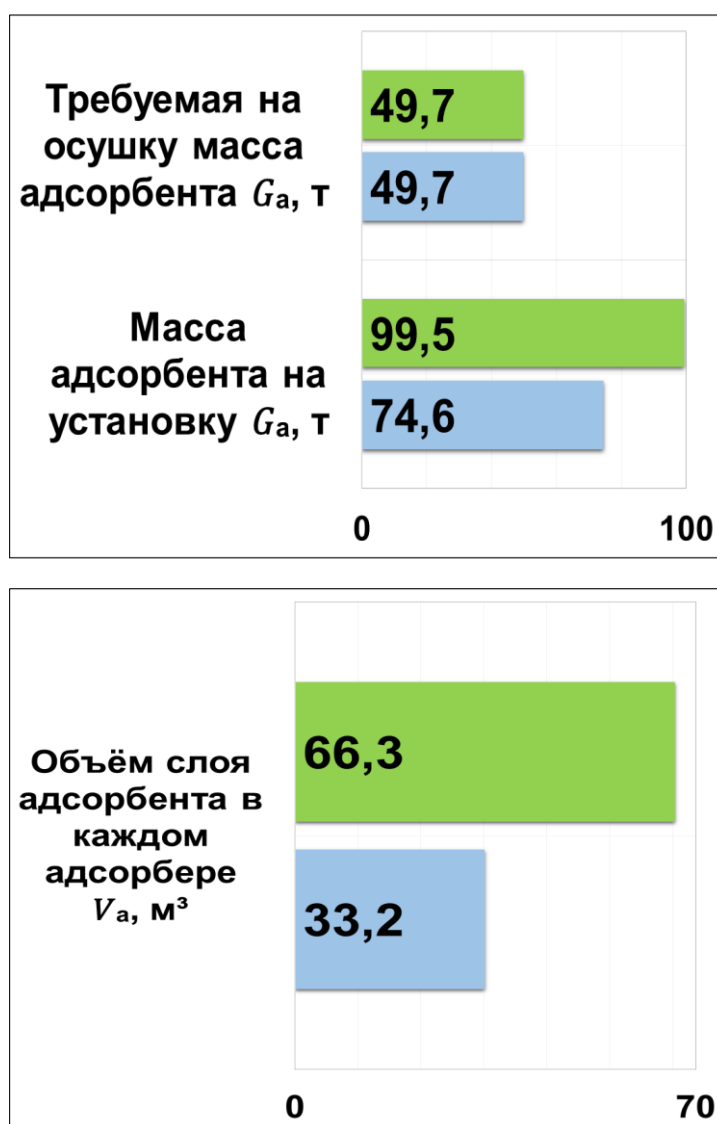
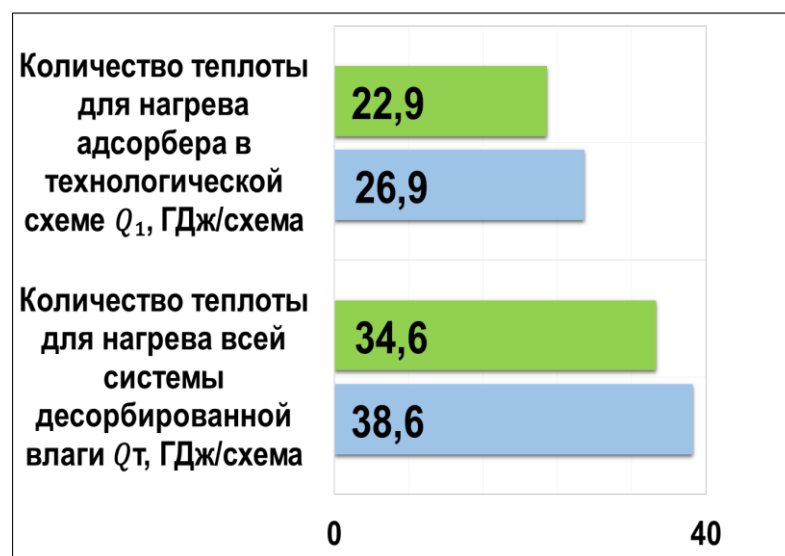
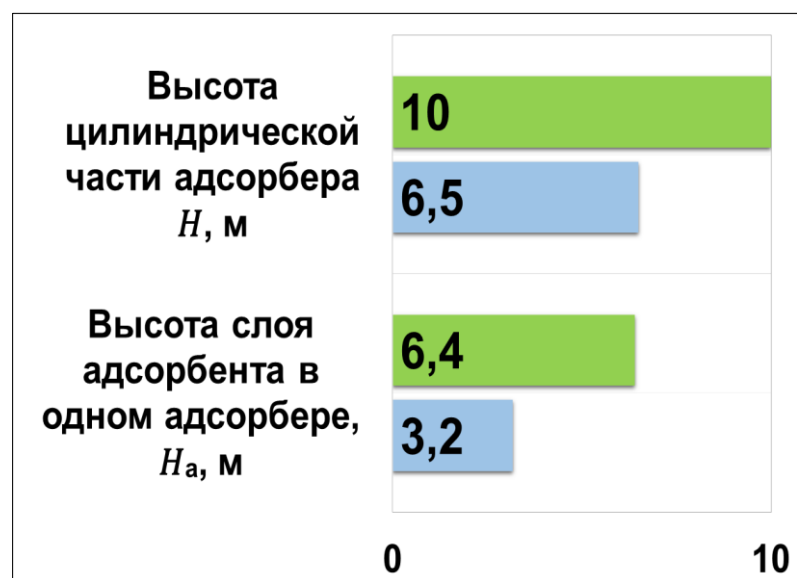
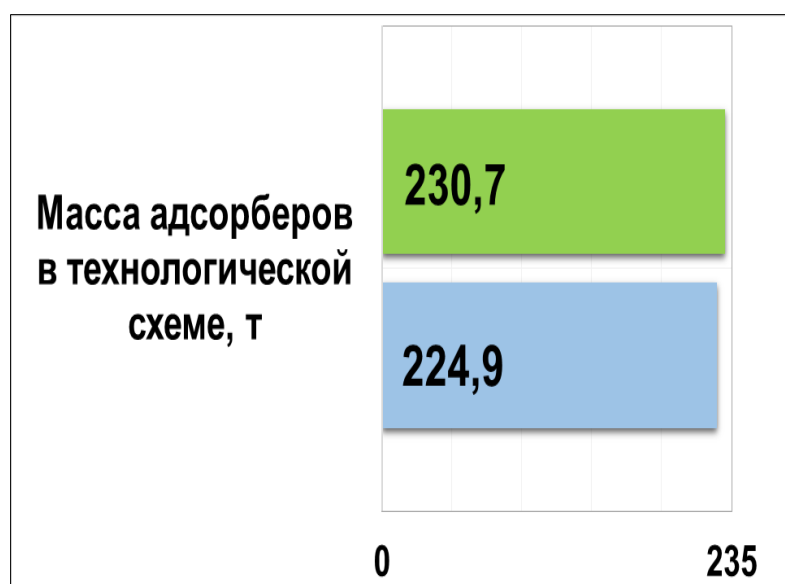


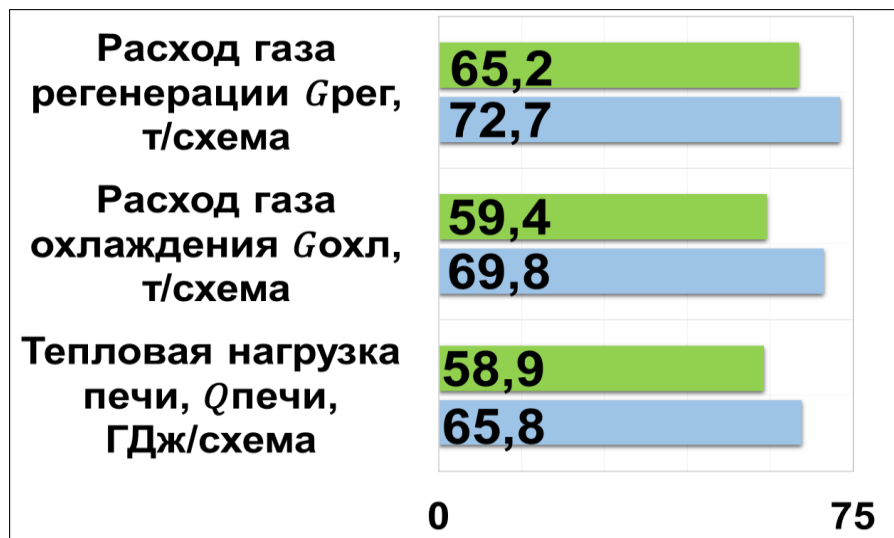
Рисунок 63 – Циклограмма переключения адсорберов по стадиям

Расчёт схем с разным числом адсорберов проводился при условии одинакового расхода газа, поступающего на осушку, одинакового удельного расхода адсорбента, необходимого для получения заданной концентрации влаги в газе на выходе, а также при условии одинакового времени стадии осушки, равном 36 часов. Внутренний диаметр адсорбера – 3,6 м.

Сравнительные результаты расчёта, полученные по установкам с тремя и двумя аппаратами на цеолите типа NaA-БС представлены на рисунке 64.







■ Двухадсорберная схема ■ Трёхадсорберная схема

Рисунок 64 – Сравнительные результаты расчётов установок с двумя и тремя адсорберами

Стоит отметить, что удельный расход адсорбента, необходимого для получения заданной концентрации влаги в газе на выходе одинаковый в двух схемах ($0,12 \text{ кг/м}^3$), но при этом отличается масса адсорбента в адсорберах в зависимости от технологической схемы.

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 $\sim$ 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 $\sim$ на 55 % превышает аналогичный показатель в трёхадсорберной (6,5 м). Количество требуемой теплоты для нагрева адсорбера ($22,9 \text{ ГДж/схема}$) $\sim$ на 17 %, а расход газа охлаждения ($65,2 \text{ т/схема}$) $\sim$ на 11 % меньше в двухадсорберной установке, чем в трёхадсорберной ($26,9 \text{ ГДж/схема}$ и $72,7 \text{ т/схема}$ соответственно) [108]. 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 преимуществ: 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 теплопотерь в трубопроводах обвязки между адсорберами.

Таким образом, проведённые исследования позволяют отметить, что энергетическая эффективность проведения процесса адсорбционной осушки и металлоёмкость основного технологического оборудования в большой степени зависит от технологической схемы процесса, состава используемого адсорбента, применяемого оборудования.

4.6. Технологическое решение по регенерации адсорбентов

Рассмотрим 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 кремнеокислородного 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 в разделах 3.2 и 3.4. Так, из результатов, представленных на рисунке 54 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.

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 (рисунок 65). Подобные изменения происходят и с другими адсорбентами.

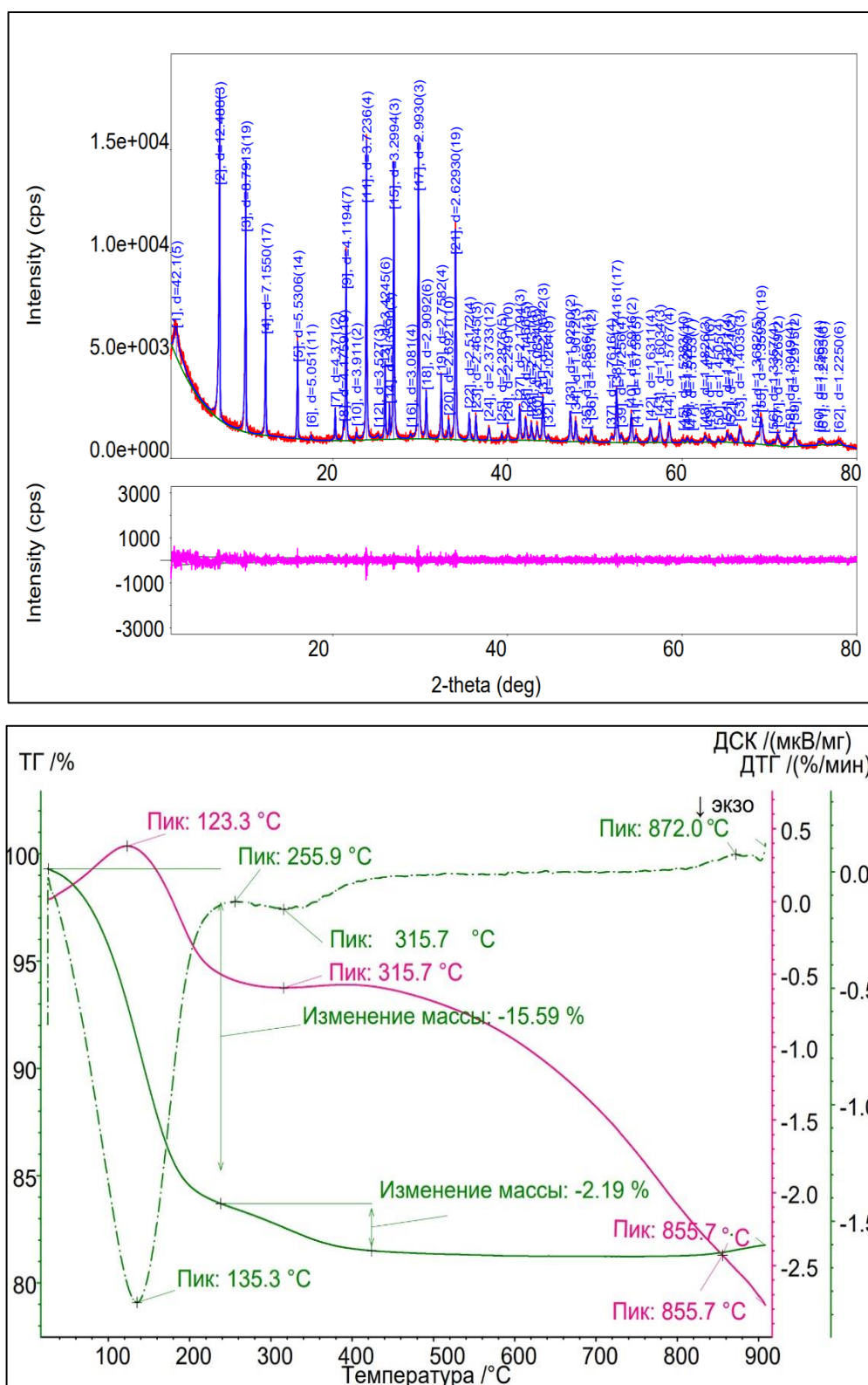


Рисунок 65 – Рентгенограмма (сверху) и дериватограмма (снизу)
 (Источник: Результаты исследования)

Выводы по четвёртой главе

1. Установлено, что из всех исследованных отечественных и зарубежных адсорбентов цеолит NaA-БС обладает наибольшей динамической активностью, а использование его в технологической схеме уменьшает затраты на осушку;

2. Показано, что при одинаковой производительности адсорбционной установки по газу максимальное значение требуемой массы адсорбента до одинаковой температуры точки росы по влаге имеет цеолит NaA, и этот показатель превышает ~ на 23 % аналогичный показатель у NaA-БС. При этом при применении цеолитов NaX и NaX-БС значения требуемой массы загрузки адсорбента ~ на 14 и 3 %, соответственно, а молекулярные сита 13X BASF и 4A BASF ~ на 6 % больше в сравнении с NaA-БС. Максимальное значение объёма слоя адсорбента, равное из исследуемых поглотителей наблюдается при применении NaX, а минимальное – у цеолита NaA-БС. Минимальным значением по количеству теплоты для нагрева базовой части так же обладает NaA-БС, которое ~ на 12 % меньше аналогичного значения у NaA. Масса адсорберов в технологической схеме при использовании NaX ~ на 7 % больше по сравнению с использованием 13X, 4A, NaA, и NaX-БС и на 15 % больше относительно NaA-БС;

3. Определено, что при двухадсорберной технологической схеме габариты и масса аппаратов-адсорберов больше, чем аппаратов при трёхадсорберной схеме;

4. Показано, что количество требуемой теплоты для нагрева адсорбера ~ на 17 %, а расход газа охлаждения ~ на 11 % меньше в двухадсорберной установке, чем в трёхадсорберной;

5. Показано, что двухадсорберная схема адсорбционной осушки газа более компактная и сравнительно более простая в управлении, имеет меньшее количество технологических газопроводов обвязки между адсорберами в технологической схеме и, соответственно, меньшее число необходимых приборов КИП для измерения температуры, давления, расходов и т.п. Также при её

использовании меньше тепловые затраты на проведение процесса адсорбционной осушки газа даже без учёта тепловых потерь в газопроводах обвязки между абсорберами;

6. Выявлено, что при увеличении температуры прокаливанию 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.

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⁻¹ до 12500 ч⁻¹ 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 Н и СаА 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 Н;

- 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 Н. 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 СаА, 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 Х, 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-БС обладает наибольшей динамической активностью в глубокой осушке природного газа, а использование его в технологической схеме уменьшает затраты на осушку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федорова, Е. Б. Современное состояние и развитие мировой индустрии сжиженного природного газа: технологии и оборудование / Е.Б. Федорова. - М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2011. - 159 с.
2. Вовк, В.С. Крупномасштабное производство сжиженного природного газа: учеб. пособие для вузов / Вовк В.С., Никитин Б.А., Новиков А.И., Гречко А.Г., Удалов Д.А. - М.: ООО "Издательский дом Недра", 2011. - 243 с.
3. Гуревич И. Л. Технология переработки газа. Ч. 1. Общие свойства и первичные методы переработки нефти / Гуревич И. Л. М.: Химия, 1972. – 360 с.
4. Мельников В. Б. Промысловый сбор и переработка газа и газового конденсата: Учебник. – М.: Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 2017 – 464 с.
5. Sloan E.D., jr. Clathrate Hydrates of Natural Gases. N.Y.; Basel: Marcel Dekker, Inc. 1990. P. 1–641.
6. Белослудов В.П., Дядин Ю.А., Лаврентьев М.Ю. Теоретические модели клатратообразования. Новосибирск: Наука, 1991. 128 с.
7. Мельников В.Б., Макарова Н.П., Исмаилов А.И. Сбор и подготовка газа и газового конденсата. Техногенные газогидраты: Учебное пособие. –М.: Издательский центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. – 77 с.
8. Шумяцкий Ю.И., Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолосС, 2009. 74 с.
9. Мурин В.И., Кисленко Н.Н., Сурков Ю.В. и др. Технология переработки природного газа и конденсата: Справочник: в 2 ч. М.: Недра-Бизнесцентр, 2002. ч.1. 517 с.
10. Шевкунов С.Н., Адсорбционная осушка и низкотемпературная ректификация в процессах промысловой подготовки природного газа // Газовая промышленность. 2018. № 4. С. 46–49.

11. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е издание, переработанное и дополненное. – М.: Химия, 1984. – 592с.
12. Тараканов Г.В., Мановян А.К. Основы технологии переработки природного газа и конденсата. Учебное пособие Астрахань. Изд-во АГТУ – 2010 – С. 191
13. Технология переработки природного газа и газоконденсата: Справочник: в 2 ч. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. Ч. 1. 517 с.
14. Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А. Технология обработки газа и конденсата. – М. Недра, 1999. – 596 с.
15. Аджиев А.Ю. Подготовка и переработка попутного нефтяного газа в России: учебное пособие / А.Ю. Аджиев, П.А. Пуртов. – Краснодар: Изд-во ЭДВИ, 2014. – 776 с.
16. Бескопыльный В. Н. Физика пласта: учеб. пособие / В. Н. Бескопыльный. – Гомель: ГГТУ, 1999. – 128 с.
17. Гужов А.И., Титов В.Г., Медведев В.Ф., Васильев В.А. Сбор, транспорт и хранение природных углеводородных газов. – М.: Недра, 1978. – 405с.
18. Гафарова Э.Б. Исследование применения отечественных адсорбентов в процессе адсорбционной осушки газа при производстве сжиженного природного газа / Э.Б. Гафарова В.Б. Мельников, Е.Б. Федорова, Н.П. Макарова, // Научный журнал российского газового общества. – 2023.– № 3(39). – С. 52–63.
19. Гафарова Э.Б., Мельников В.Б., Федорова Е.Б. Роль и значение адсорбции в газовой промышленности//Наука и бизнес: пути развития. – 2018. – № 4. – С. 67-76.
20. Мухамбетова О.А., Кулаков А.В., Пивоварова Н.А., Пивоваров А.Т. Анализ влагосодержания осушенного природного газа. Научные труды АстраханьНИПИгаза, № 6, - Астрахань: ИПЦ «Факел», 2004. – С. 28-31.

21. Аджиев, А.Ю. Отечественные цеолиты для глубокой осушки газа при производстве сжиженного природного газа / А.Ю. Аджиев, Н.П. Морева, Н.И. Долинская // НефтеГазоХимия. - 2015. - № 3. – С.34-38.
22. Vrublevsky I.A., Chernyakova K.V., Muratova E.N. et. al. The sorption of water molecules in the pores of anodic alumina films during aluminum anodizing in oxalic acid / Vrublevsky I.A., Chernyakova K.V., Muratova E.N. // AIP Conference Proceedings. — 2021. — Vol. 2388. — P. 020039.
23. Иванова, А.С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства / А.С. Иванова // Промышленный катализ в лекциях. – 2009. – №8. – С. 7-61.
24. Липпенс, Б.К. Активная окись алюминия / Б.К. Липпенс, Й.Й. Стеггерда // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под редакцией Б.Г. Линсена; пер. З.З. Высоцкого. – Москва: Мир, 1973. – С. 190–232.
25. Jiao, W.Q. Synthesis of morphology-controlled mesoporous transition aluminas derived from the decomposition of alumina hydrates / W.Q. Jiao, M.B. Yue, Y.M. Wang, M.Y. He // Microporous and Mesoporous Materials. – 2012. – V.147 – P. 167-177.
26. Busca, G. Chapter three. Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas / G. Busca // Advances in Catalysis. – 2014. – V.57 – P. 319-404.
27. Busca, G. Catalytic materials based on silica and alumina: Structural features and generation of surface acidity / G. Busca // Progress in Materials Science. – 2019. – V.104 – P. 215-249.
28. Wefers, K. Oxides and Hydroxides of Aluminum / K. Wefers, C. Misra. – Pittsburgh, PA: Alcoa Laboratories, 1987. – 92 p.
29. Misra, C. Industrial Alumina Chemicals / C. Misra. – Washington: American Chemical Society, 1986. – 165 p.
30. Власов, Е.А. Разработка актуального ассортимента универсальной технологии алюмооксидных носителей, хемосорбентов и катализаторов с заданными

- свойствами и создание опытного участка по их производству / Е.А. Власов, Н.В. Мальцева, Ю.И. Шляго // Сборник научных трудов «Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов». – 2004. – №7. – С. 13-19.
31. Дзисько, В.А. Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов / В.А. Дзисько, А.П. Карнаухов, Д.В. Тарасова. – Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.
 32. Ayoola, H.O., et al., Evaluating the accuracy of common γ -Al₂O₃ structure models by selected area electron diffraction from high-quality crystalline γ -Al₂O₃. *Acta Materialia*, 2020. 182: p. 257-266.
 33. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. – М.: Наука, 1993. – 187 с.
 34. Digne, M., Use of DFT to achieve a rational understanding of acidbasic properties of γ -alumina surfaces. *Journal of Catalysis*, 2004. 226(1): p. 54-68.
 35. Paglia, G., C.E. Buckley, and A.L. Rohl, Comment on “Examination of Spinel and Nonspinel Structural Models for γ -Al₂O₃ by DFT and Rietveld Refinement Simulations”. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. 110(41): p. 20721-20723. 22.
 36. Smrcok, L., V. Langer, and J. Krestan, Gamma-alumina: a single-crystal X-ray diffraction study. *Acta Crystallogr C*, 2006. 62(Pt 9): p. i83-4. 23.
 37. Pinto, H.P., R.M. Nieminen, and S.D. Elliott, Ab initio study of gamma-Al₂O₃ surfaces. *Physical Review B*, 2004. 70(12): p. 125402.
 38. Gutierrez, G. [и др.] Theoretical structure determination of γ -Al₂O₃ // *Physical Review B*. - 2001. - 65. – С. 012101.
 39. Wefers, K. Oxides and Hydroxides of Aluminum / K. Wefers, C. Misra. – Pittsburgh, PA: Alcoa Laboratories, 1987. – 92 p.

40. Иванова А.С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства // Промышленный катализ в лекциях. Калвис. М.: – 2009. – № 8. – С. 7–9.
41. Gutierrez, G. [и др.] Molecular dynamics study of structural properties of amorphous Al_2O_3 // Physical Review B. - 2002. - 65. - С. 104202.
42. Пахомов, Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / Н.А. Пахомов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2011. – 262 с.
43. Iler, R.K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica; John Wiley & Sons, Inc.: New York, NY, USA, 1979; ISBN 0-471-02404-X.
44. Неймарк, И. Е. Силикагель, его свойства и применение / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейн-файн. – К.: Наук. думка. – 1973. – 202 с.
45. Айлер, Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов / Р.К. Айлер. – М.: Госстройиздат, 1959. – 259 с.
46. С.И. Кольцов, В.Б. Адеоковский. Силикагель, его строение и химические свойства, Госхимиздат, Л., 1963.
47. Белоцерковский, Г.М. Получение водоустойчивого гранулированного силикагеля и изучение его свойств / Г.М. Белоцерковский, Э.М. Сасин, Т.Г. Плаченков // ЖПХ, 1969. – Т.42 в, № 6. – С. 1325-1332.
48. Белоцерковский, Г.М. Получение водоустойчивого гранулированного силикагеля и изучение его свойств / Г.М. Белоцерковский, В.Н. Новгородов, В.Х. Добрускин // ЖПХ, 1969. – Т. 42 в, №12. – С. 2749–2752.
49. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. М.:Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.
50. Небольсин В.А., Долгачев А.А., Дунаев А.И., Завалишин М.А. Об общих закономерностях роста микро- и наноразмерных нитевидных кристаллов кремния / Известия РАН. Сер. физическая. 2008, Т. 72, № 9, с. 1285-1288.

51. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Издательство МИР, 1976. – 390 с.
52. Мирский Я.В., Дорогочинский А.З. Синтетические цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии. М.: ЦНТИИТЭ-нефтехим, 1967. 82 с.
53. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наук. Думка, 1982. 216 с.
54. Жданова Н.В., Халиф А.Л. Осушка углеводородных газов. - М.: Химия, 1984. - 187 с.
55. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука. 1999. 395 с.
56. Rabo, J.A. Zeolite, Chemistry and Catalysis, ACS Monograph / J.A. Rabo //Amer. Chem. Society, Washington, DC.- 1976.- V.171.-P. 80.
57. Robson, H. Verified synthesis of zeolitic materials /H. Robson //Amsterdam: Elsevier.-2001.-P. 272.
58. Barrer R M 1978 Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves (London: Academic).
59. Мовсумзаде Э.М., Елисеева И.С., Савин Е.М. и др. Цеолиты – зарождение и пути их использования. Нефтепереработка и нефтехимия: Информ. сб. ЦНИИ Энефтехим, 1998. Вып. 2.
60. Официальный сайт группы Салаватский катализаторный завод – [Электронный ресурс]. Режим доступа: Салаватский катализаторный завод - производство катализаторов и сорбентов (skatz.ru).
61. Официальный сайт группы Компаний «КНТ групп» – [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.kntgroup.ru/>.
62. Официальный сайт группы Компаний «РеалСорб» – [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://realsorb.com/>.
63. Официальный сайт Компаний «Нижегородские сорбенты» – [Электронный ресурс]. Режим доступа: ЗАО «Нижегородские сорбенты» — ЗАО «Нижегородские сорбенты» — Главная (nsorbent.ru).

64. Официальный сайт химического концерна «BASF» – [Электронный ресурс].
Режим доступа: [BASF – We Create Chemistry](http://www.basf.ru).
65. Дубинин, М. М. Адсорбция и пористость: учебное пособие / М. М. Дубинин. – М.: ВАХЗ, 1972. – 124 с.
66. Товбин, Ю. К. Теория физико-химических процессов на границе раздела фаз газ-твердое тело / Ю. К. Товбин. – М.: Наука, 1990. – 288 с.
67. Радушкевич, Л. В. Основные проблемы физической адсорбции / Л. В. Радушкевич. – М.: Наука, 1970. – 270 с.
68. Хейфец, Л. И. Многофазные процессы в пористых телах / Л. И. Хейфец, А. В. Неймарк. – М.: Химия, 1982. – 320 с.
69. Мамлеев, В. Ш. Неоднородность сорбентов / В. Ш. Мамлеев, П. П. Золотарев, П. П. Гладышев. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 287.
70. Черемский, П. Г. Методы исследования пористости твердых тел / П. Г. Черемский. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 112 с.
71. Акулинин, Е. И. Методология исследования и проектирования ресурсосберегающих циклических адсорбционных процессов и установок разделения газовых смесей : специальность 05.17.08 "Процессы и аппараты химических технологий" : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Акулинин Евгений Игоревич, 2022. – 396 с.
72. Dubinin, M. M. Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents / M. M. Dubinin, H. F. Stoeckli // Journal of Colloid and Interface Science. – 1980. – Vol. 75. – №. 1. – P. 34-42.
73. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Version 2.3.2. 2012- 08-19.
<http://www.iupac.org/>.
74. Dubinin, M. M. Basic properties of equations for physical vapor adsorption in micropores of carbon adsorbents assuming a normal micropore distribution / M. M. Dubinin, N. S. Polyakov, L. I. Kataeva // Carbon. – 1991 – Vol. 29, № 4-5. – P. 481-488.

75. Dubinin M. M., Radushkevich L. V. Evaluation of microporous materials with a new isotherm / M. M. Dubinin, L. V. Radushkevich // Rep. Acad. Sci. USSR. – 1947. – Vol. 55. – P. 331-334.
76. N. S. Polyakov, M. M. Dubinin, L. I. Kataeva, G. A. Petuhova Porous structure and adsorption properties of active carbon / N. S. Polyakov, M. M. Dubinin, L. I. Kataeva, G. A. Petuhova // Pure and Applied Chemistry. – 1993. – Vol. 65, № 10. – P. 2189-2192.
77. Akopov, S. I. Adsorption properties of active carbons with homogeneous and inhomogeneous microporous structures / S. I. Akopov, M. M. Dubinin, N. S. Polyakov // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science. – 1989. – Vol. 38, № 3. – P. 444-446.
78. Дубинин, М. М. Исследование пористой структуры активных углей комплексными методами / М. М. Дубинин // Успехи химии. – 1955. – Т. 24, № 1. – С. 3-18.
79. Brunauer, S. Adsorption of gases from multimolecular layers / S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller // Journal of the American Chemical Society. – 1938. – Vol. 60. – P. 309-319.
80. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг; пер. с англ. В. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтекова. – М.: Мир, 1984. – 407 с.
81. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: Учебное пособие. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. 284с.
82. Shafeeyan, M. S. A review of mathematical modelling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption / M. S. Shafeeyan, W. Daud, A. Shamiri // Chemical Engineering Research & Design. – 2014. – Vol. 92, № 5. – P. 961–988.
83. Jee, J. G. Adsorption characteristics of hydrogen mixtures in a layered bed: binary, ternary, and five-component mixtures / J. G. Jee, M. B. Kim, C. H. Lee // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2001. – Vol. 40, № 3. – P. 868-878.

84. Заверина, Е. Д. О влиянии поверхностных окислов на сорбционные свойства активных углей в отношении парообразных веществ / Е. Д. Заверина, М. М. Дубинин // Журнал Физической Химии. – 1939. – Т. 13, № 2. – С. 151-162.
85. Дубинин, М. М. Структура и сорбционные свойства активных углей / М. М. Дубинин. – В кн.: Юбилейный сборник АН СССР. – М.: изд. АН СССР, 1947. – С. 562-581.
86. Дубинин, М. М. Теория объёмного заполнения пор / М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина // Журнал Физической Химии. – 1950. – Т. 24, № 10. – С. 1262-1272.
87. Степанов В. С. Анализ энергетического совершенства технологических процессов / В. С. Степанов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 272 с.
88. Дубинин, М. М. Микропористая структура углеродных адсорбентов / М. М. Дубинин // Известия АН СССР. Серия Химические Науки. – 1979. – Т. 8. – С. 1691-1696.
89. Dubinin, M. M. Heterogeneous microporous structures and the adsorption properties of carbonaceous adsorbents / M. M. Dubinin, L. I. Kataeva, N. S. Polyakov // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science. – 1987. – Vol.36, №11. – P. 2234-2236.
90. Чугаев С. С., Фомкин А. А., Меньщиков И. Е. Адсорбционное концентрирование паров сжиженного природного газа метана / С. С. Чугаев, А. А. Фомкин, И. Е. Меньщиков [и др.]. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2020. – Т. 56, № 5. – С. 471–478.
91. Высокоплотные углеродные адсорбционные материалы для аккумуляции природного газа/ О. В. Соловцова, С. С. Чугаев, И. Е. Меньщиков [и др.]. // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82, № 6. – С. 740-748.
92. Плаченков, Т. Г. Порометрия / Т. Г. Плаченков, С. Д. Колосенцев. –Л.: Химия, 1988. – 175 с.
93. Меньщиков И. Е., Фомкин А. А., Арабей А. Б. Описание адсорбции метана на микропористых углеродных адсорбентах в области сверхкритических

- температур на основе уравнения Дубинина–Астахова / И. Е. Меньщиков, А. А. Фомкин, А. Б. Арабей [и др.]. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52, № 4. – С. 339–344.
94. Осушка природного газа твердыми сорбентами //Гвоздев Б.П. //Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений: Обзорная информация / ВНИИЭГазпром. - 1975, - N1. - 51с.
 95. Kohl A.L., Riesenfeld F.C. Gas Purification -Huston, Gulf Publishing Co., 1985.- 380 p.
 96. Kraychy P.N. Hasuda A. // Oil and Gas Journal. - 1966. - Vol.64. - N32. - p.66-68.
 97. Крячков А.В. Особенности и преимущества адсорбционной подготовки газа. // Нефть и газ. - 2004. - №12. - С.51-57.
 98. US natural gas industry aims to boster role in transportation // Oil and Gas Journal.- 1994. - Vol.92. - N32. - p. 19-23.
 99. Адсорбенты, их получение, свойства и применение // Тр. 4-го Всесоюзного Совещания по адсорбентам. - Л.: Недра, 1978, - 321с.
 100. Кемпбел Д.М. Очистка и переработка природных газов. - М.: Недра, 1977.- 349с.
 101. Зайнуллин В.Ф. Показатели работы установок адсорбционной осушки газа на месторождении Медвежье // Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений: Науч.-техн.сб. /ИРУ Газпром. - 1995. - N12. - с.35-38.
 102. Вялкина Г.В., Набутовский З.А., Попов В.И. и др. Осушка сжатого природного газа силикагелем //Химия и технология топлив и масел. -1985. – №5.-с. 9-10.
 103. Пигузова Л.И. Высококремнеземистые цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии. - М.: Химия, 1974. - 156с.
 104. Мовсумзаде Э.М., Павлов М.Л., Успенский Б.Г., Костина Н.Д. Природные и синтетические цеолиты, их получение и применение /Э.М. Мовсумзаде, М.Л. Павлов, Б.Г. Успенский, Н.Д. Костина. Уфа: Реактив, 2000. 230 с.

105. Бэрроу Дж.А. проектирование установок для осушки газа // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1983. - N2. - с. 108-111.
106. Ремизов В.В., Ермилов О.М., Зайнуллин В.Ф. и др. Совершенствование схемы адсорбционной подготовки природного газа при разработке и эксплуатации месторождений севера Тюменской области // Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений: Обзорная информация / ИРЦ Газпром. - 1996. - 63с.
107. Гафарова Э.Б. Сравнительная оценка адсорбентов для осушки природного газа при производстве сжиженного природного газа / Э.Б. Гафарова, В.Б. Мельников, Е.Б. Федорова // Химия и технология топлив и масел. – 2020.– № 1(617). – С. 23–25.
108. Гафарова Э.Б. Сравнительный анализ основных показателей процесса адсорбционной осушки при производстве сжиженного природного газа / Э.Б. Гафарова, В.Б. Мельников // Вестник кузбасского государственного технического университета. – 2022.– № 2(150). – С. 31–41.
109. Гафарова Э.Б. Анализ основных показателей процесса адсорбционной осушки при производстве сжиженного природного газа/ Э.Б. Гафарова, В.Б. Мельников, Н.П. Макарова, Е.Б. Федорова // Нефтепромышленное дело. – 2022.– № 1(637). – С. 61–65.
110. Гафарова Э.Б. Исследование регенерации цеолитсодержащих адсорбентов / Э.Б. Гафарова, В.Б. Мельников, Н.П. Макарова, Е.Б. Федорова // Нефтепромышленное дело. – 2021.– № 7(631). – С. 46–48.
111. Melnikov V.B., Fedorova E.B., Gafarova E.B. Comparative evaluation of adsorbents for natural gas dehydration at liquefied natural gas plant. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2020. – №1. – С. 31-35.
112. Деменков И. А. Осушка пирогаза и этан-этиленовой фракции синтетическими цеолитами в промышленных условиях // Химия и технология топлив и масел. 1974. №3. С. 16-17.

113. Survey of the Catalyst Industry // *Applied Catalysis*. 1992. V. 85. № 2.
114. Боброва Л.А., Леонтьев А.С., Соляков А.А. Опыт эксплуатации узла глубокой осушки пирогаза // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 1972. №10. С.25-26.
115. Элвин Б. Стайлз Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика: М.: Химия, 1991. 240 с.
116. Плаченков Т.Г., Редин В.И., Себалло А.А., Ширяев А.Н. Исследование процесса выделения углеводородов в движущихся слоях адсорбентов методами термовытеснительной и вакуумнотермической десорбции // *Журнал прикладной химии*, 1973, Т. 46, №12. С. 2675-2678.
117. Тимофеев Д.Н., Кабанова О.Н. Кинетика десорбции паров воды из формованных цеолитов типа А и X // *Известия АН СССР, серия химическая*, 1966, № 4. С. 642-648.
118. Кельцев Н.В. Кинетика десорбции паров воды и двуокиси углерода из цеолитов в вакууме//*Газовая промышленность*. 1964. № 4. С. 51-54.
119. Куатбеков М.К., Романков Н.Г., Фролов В.Ф. Кинетика обработки и нагрева увеличенной модели зерен адсорбентов при конвективной десорбции // *Журнал прикладной химии*, 1973, Т.46. № 6. С. 1265-1268.
120. Miller H., Graig J. Catalys in vacuum // *Vacuum Science and Technol.* 1973. V.10.,№ 5.P.859-861.
121. Кельцев Н.В., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Десорбция n-парафиновых углеводородов из зерна мелкопористых адсорбентов в потоке газа // *Известия ВУЗов, химия и химическая технология*. 1970. №7, С.975-978.
122. Себалло А.А., Плаченков В.Г., Ширяев А.Н. Изучение процесса низкотемпературной вытеснительной десорбции адсорбированных на цеолите NaX веществ//*Журнал прикладной химии*. 1970. Т. 43. №11. С.2439-2443.
123. Коридзе З.И., Крупенникова А.Ю., Андроникашвили Т.Г. // В сб.: *Клиноптилолит*. Тбилиси, 1977. С.96-100.

124. Плаченев Т.Г., Редин В.И., Себалло А.А. Влияние природы десорбирующего агента и скорости его подачи на эффективность процесса десорбции углеводородов // Журнал прикладной химии. 1974. Т. 47. №5. С.1028-1032.
125. Лукин В.Д., Романков П.Г., Астахов В.А., Новосельская Л.В., Юрьева Г.Т. О кинетике термической десорбции паров воды из цеолитов // Журнал прикладной химии. 1971. Т. 44. №2. С. 323-329.
126. Лукин В.Д., Романков П.Г., Астахов В.А., Прямушко Т.И., Юрьева Г.Т. Исследование кинетики термической десорбции паров воды из адсорбентов различной химической природы // Журнал прикладной химии. 1974. Т. 47. №6. С.1321-1325.
127. Деменков И. А. Осушка пирогаза и этан-этиленовой фракции синтетическими цеолитами в промышленных условиях // Химия и технология топлив и масел. 1974. №3. С. 16-17.
128. Дорогочинский А.З., Фрид М.Н., Борисова Л.В., Брещенко В.Я., Шутова Т.Д. Глубокая деароматизация керосиновой фракции на цеолите // Химия и технология топлив и масел. 1973. № 8. С.4-6.
129. Jan E.S. Symont. Zeszyty Naykowe // Univ. Jagiel Prace Chemie, CCL. Zes., 1971. №16. Р. 217-233.
130. Byat S.G.T., Narajan K.S. - Indian J. Chem. - 1978. - V.16A. - № 4. - Р. 294-299.
131. Шумящий Ю.И., Афанасьев Ю.М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями. - М.: Высшая школа, 1998. - 76 с.
132. Малкиман В.И., Лосев Т.А., Шамриков В.М. - Ж. прикл. хим. - 1990. - № 11. - С. - 2578-2580.
133. Изосимова Н.Н., Щипачев В.Б., Гухман Л.М. Совершенствование технологии регенерации адсорбента на месторождении Медвежье // Реф. сб. - Сер.: Подготовка и переработка газа и газового конденсата. - выш.10. - М., ВНИИОЭНГ, 1981. - С. 6-10.

134. Молчанов С.А. Разработка процесса осушки и очистки природного сернистого газа силикагелем и цеолитов. : дис. ... канд. техн. наук : 05.15.07 / Молчанов Сергей Александрович. – М., 2001. – 110 с.
135. СПГ Карта России 2024– [Электронный ресурс]. Режим доступа: [СПГ Карта России.](#)
136. Бородин А.В. Промышленное аналитическое оборудование для контроля подготовки природного газа к сжижению / А.В. Бородин, А.В. Козловский, А.А. Копылов, К.С. Кулемин, М.А. Машканцев // Лаборатория и производство. – 2019.– № 6. – С. 112–128.
137. Northrop S., Sundaram N. Modified cycles, adsorbents improve gas treatment, increase molsieve life // Oil and Gas Journal. 08.24.2008. URL: <http://www.ogj.com/articles>.
138. Hubert, C. GNVERT/GDF SUEZ promotes LNG as a fuel for heavy trucks in France by partnership with truck manufacturers [Электронный ресурс] / Charlotte Hubert // Proceedings of LNG-17 (International Conference & Exhibition on Liquefied Natural Gas), 2013, Houston, USA. – Режим доступа: <http://www.gastechnology.org/Training/Pages/LNG17-conference/LNG-17-Conference.aspx>.
139. Голубева, И.А. Завод по производству СПГ проекта Сахалин-2 («Сахалин Энерджи Инвестмент Компани Лтд») / И.А. Голубева, И.А. Баканев // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2015. - № 6. – С. 27-37.
140. Широкова Г.С., Елистратов М.В. Технологические задачи комплексной очистки природного газа для получения СПГ // Газовая промышленность, 2011. (Спецвыпуск). С. 11–15.
141. Официальный сайт компании Ямал СПГ– [Электронный ресурс]. Режим доступа Ямал СПГ (yamallng.ru)

142. Мещерин И.В., Настин А.Н. Анализ технологий получения сжиженного природного газа в условиях арктического климата // Труды Российского Государственного Университета нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2016. – С. 173.
143. Официальный сайт компании Газпром СПГ Портовая – [Электронный ресурс]. Режим доступа: ООО «Газпром СПГ Портовая» (gazprom.ru)
144. Официальный сайт компании BASF– [Электронный ресурс]. Режим доступа: Sorbead® H | BASF Catalysts.
145. Кондауров С.Ю. Совершенствование технологии адсорбционной осушки и отбензинивания природного газа // Дисс. на соискание ученой степени канд.техн. наук. – Санкт-Петербург. 2012. - 141с.
146. Федорова Е.Б. Комплексное научно-технологическое обоснование производства сжиженного природного газа. : дис. ... докт. техн. наук: 05.17.07 / Федорова Елена Борисовна. – М., 2019. – 360с.
147. Barrer R. M. Specificity in physical sorption // Journal of Colloid and Interface Science. 1966. V.21. P. 415-434.
148. Bering B. P., Dubinin M. M., Serpinsry V. V. Theory of volume filling for vapor adcorption // Journal of Colloid and Interface Science. 1966. V.21. P. 378-393.
149. Тимофеев Д. П., Ерашко И. Т. О роли тепловых эффектов в кинетике десорбции // Журнал физической химии. 1972. Т. 46. № 5. С. 1014-1016.
150. Гафарова Э.Б. Исследование динамической адсорбционной активности силикагелей в осушке газов / В.Б. Мельников, Е.Б. Федорова, Н.П. Макарова, Э.Б. Гафарова // Нефтепромысловое дело. – 2022.– № 5(641). – С. 51–53.
151. Гафарова Э.Б. Исследование пористой структуры промышленных адсорбентов осушки и очистки газов на основе изотерм адсорбции - десорбции азота / Э.Б. Гафарова, В.Б. Мельников // Южно-сибирский научный вестник. – 2022.– № 6(46). – С. 318–323.

152. Гафарова Э.Б. Исследование термической стабильности адсорбентов / Э.Б. Гафарова, В.Б. Мельников, Н.П. Макарова // Нефтепромысловое дело. – 2023. – № 2(650). – С. 52–57.
153. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (поверхностные явления и дисперсные системы): учебник для вузов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
154. Паулинг Л. Природа химической связи / Пер. с англ. М. Е. Дяткиной. Под ред. проф. Я. К. Сыркина. — М.; Л.: Госхимиздат, 1947. 440 с.
155. Зацепина Г.Н. Свойства и структура воды. «Изд-во Московского университета», 1974.
156. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О.Я. Самойлов; АН СССР, Ин-т общей и неорганической химии. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 179 с.
157. Николаев А.Ф. Современный взгляд на структуру воды. Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) №1 (27), с.110-115).
158. Нельсон Д. Основы биохимии Ленинджера А.Л.: в 3 т. Т. 1: Основы биохимии, строение и катализ / Д. Нельсон, М. Кокс; пер. с англ. — 5-е изд., перераб. и доп. — М.: Лаборатория знаний, 2022. — 703 с.
159. Третьяков, М. Ю. Димер воды и атмосферный континуум / М. Ю. Третьяков, М. А. Кошелев, Е. А. Серов [и др.] // Успехи физических наук. — 2014. — Т. 184, № 11. — С. 1199-1215;
160. Authelin, J.-R. Water clusters in amorphous pharmaceuticals: [англ.] / J.-R. Authelin, A. P. MacKenzie, D. H. Rasmussen [et al.] // Journal of Pharmaceutical Sciences. — 2014. — Vol. 103, no. 9. - 2663-2672.
161. Dominik Marx. Proton Transfer 200 Years after von Grotthuss: Insights from Ab Initio Simulations (англ.) // ChemPhysChem. — 2006. — Vol. 7. — P. 1848—1870. — doi:10.1002/cphc.200600128.

162. Мельников В. Б., Федорова Е. Б., Макарова Н. П., Гафарова Э. Б. Технологический расчёт адсорбционной осушки газа для производства СПГ: Учебное пособие. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 2017 – 35 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
САХАЛИНСКАЯ ЭНЕРГИЯ
SAKHALIN ENERGY
LIMITED LIABILITY COMPANY

ул. Дзержинского, 35, г. Южно-Сахалинск, 693020, Россия
35 Dzerzhinskogo Str., Yuzhno-Sakhalinsk, 693020, Russia
Tel/Тел.: + 7 (4242) 66 2000
Fax/Факс: + 7 (4242) 66 2801
www.sakhalinenergy.ru

АКТ О ВНЕДРЕНИИ
результатов научных исследований
соискателя РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Гафаровой Элизы Багаутдиновны

ООО «Сахалинская Энергия» является оператором проекта «Сахалин-2», в рамках которого идет освоение Пильтун-Астохского и Лунского нефтегазовых месторождений на северо-востоке сахалинского шельфа и осуществляется производство и экспорт нефти и сжиженного природного газа (СПГ).

При проведении работ по анализу технологий глубокой осушки природного газа были использованы отдельные результаты научных исследований, выполненных Гафаровой Э.Б. на базе РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 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.

На основании вышеизложенного, мы подтверждаем успешное внедрение отдельных результатов научных исследований и рекомендуем продолжить работу по дальнейшему совершенствованию технологий глубокой осушки природного газа с использованием отечественных адсорбентов при производстве СПГ.

Первый заместитель генерального директора



Исп. И.Н. Сахарова
Тел.: +7 (912) 0777092
E-mail: irina.sakharova@sakhalin2.ru