Тарасенко Камилла Равильевна, магистрант,
Самарский государственный технический университет

ВЫБОР АДСОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОСУШКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА С УЧЁТОМ ТРЕБОВАНИЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Аннотация. В статье сравниваются цеолиты, силикагели и активный оксид алюминия, применяемые для осушки природного газа. Рассматриваются их адсорбционные и физико-механические характеристики, а также устойчивость к многократной регенерации. Обсуждается значение выбора адсорбента для надёжной работы оборудования и снижения экологической нагрузки.

Ключевые слова: Природный газ, адсорбционная осушка, адсорбенты, цеолиты, промышленная безопасность, экологическая безопасность.

Перед транспортировкой и дальнейшей переработкой природный газ необходимо очистить от примесей, в том числе от содержащейся в нём влаги. Это связано не только с требованиями к качеству готового продукта. При определённых температуре и давлении вода может вступать во взаимодействие с компонентами газа с образованием гидратов. Такие соединения способны накапливаться в трубопроводах и аппаратах, затруднять движение газового потока и нарушать работу оборудования. Кроме того, наличие влаги при определённом составе газа повышает вероятность коррозионных процессов [1, 2].

Для удаления воды из природного газа используют несколько способов, одним из которых является адсорбционная осушка. В этом случае газ пропускают через слой твёрдого пористого материала, который удерживает молекулы воды на своей поверхности и внутри пор. В качестве таких материалов применяются синтетические цеолиты, силикагели и активный оксид алюминия. Они выполняют одну и ту же задачу, но отличаются по строению, способности удерживать влагу и условиям дальнейшего восстановления своих свойств [1, 2].

Выбор адсорбента имеет большое значение для всей установки. Недостаточная способность материала удерживать влагу может привести к тому, что вода начнёт проходить через слой раньше предусмотренного времени. В результате качество осушенного газа ухудшится, а технологический режим последующих аппаратов может быть нарушен. Поэтому при выборе материала важно учитывать не только количество влаги, которое он способен удержать, но и то, насколько эффективно он работает при постоянном движении газа через аппарат.

Для оценки адсорбентов используют несколько характеристик. Одна из них – адсорбционная ёмкость, то есть количество вещества, которое материал способен удержать при определённых условиях. При этом необходимо различать равновесную и динамическую ёмкость. Равновесная показывает, сколько влаги может удержать адсорбент после установления равновесия. Динамическая характеризует его работу при прохождении газового потока через слой. Для промышленных установок вторая характеристика особенно важна: она позволяет оценить, насколько полно используется загруженный материал и как долго он сможет обеспечивать требуемую степень осушки.

При сравнении испытанных образцов цеолитов, силикагелей и активного оксида алюминия наиболее высокие показатели динамической активности были получены для цеолитов. Силикагели занимали промежуточное положение, а активный оксид алюминия показал более низкие значения в условиях проведённых испытаний [3]. Это не означает, что

цеолиты будут предпочтительнее при любых условиях. При выборе материала необходимо учитывать состав газа, требуемую глубину осушки и особенности эксплуатации конкретной установки.

Для глубокой осушки природного газа чаще всего применяются синтетические цеолиты. Их кристаллическая структура имеет большое количество пор одинакового размера, благодаря чему материал способен избирательно удерживать молекулы определённых веществ. Цеолиты хорошо подходят для процессов, в которых необходимо получить газ с очень низким содержанием влаги. Поэтому их используют, в частности, при подготовке газа к низкотемпературной переработке и производству сжиженного природного газа.

При этом цеолиты не являются одинаковыми по своим свойствам. В промышленности применяются различные марки, например NaA, NaX, 4A и 13X. Они отличаются химическим составом, размером пор и эксплуатационными характеристиками. Например, размер пор влияет на то, какие молекулы могут проникать внутрь структуры материала, а состав определяет особенности его взаимодействия с адсорбируемыми веществами.

При сравнении цеолитов NaX-БС, 13X, NaA-БС и 4A в условиях лабораторных испытаний наиболее высокую динамическую активность при осушке воздуха и метана показал NaA-БС. У этого же образца было зафиксировано наибольшее время защитного действия слоя среди рассмотренных материалов. Вместе с тем после 70 циклов адсорбции и регенерации активность исследованных цеолитов несколько снизилась [4]. Это показывает, что при выборе материала важно учитывать не только его первоначальные характеристики, но и то, как они изменяются в процессе эксплуатации.

Силикагели также используются для удаления влаги из природного газа. Они представляют собой пористые материалы на основе диоксида кремния. Их адсорбционные свойства зависят от площади поверхности, структуры и размера пор. Силикагели отличаются доступностью и могут применяться в процессах промысловой подготовки газа, а также в составе комбинированных систем [1].

При этом эффективность силикагеля зависит от состава поступающего газа. Помимо воды, его поры могут заполняться другими компонентами, в том числе углеводородными примесями, маслами и гликолями. В дальнейшем это может затруднять регенерацию и снижать рабочие характеристики материала. Поэтому перед использованием силикагеля необходимо учитывать не только влажность газа, но и наличие других примесей.

Сами силикагели также различаются по строению пор. Например, при сравнении микро- и крупнопористых образцов было установлено, что микропористый силикагель в исследованных условиях обладал более высокой динамической активностью при осушке воздуха и метана [5]. Следовательно, даже внутри одной группы материалов выбор конкретного образца может заметно повлиять на результат работы установки.

Ещё один материал, применяемый для осушки газов, активный оксид алюминия. Он имеет развитую пористую поверхность и способен удерживать водяные пары. Важным преимуществом этого материала является механическая прочность гранул, а также устойчивость к воздействию жидкой воды. Последнее свойство может иметь значение в тех случаях, когда в адсорбер вместе с газом попадает небольшое количество капельной влаги.

При сравнении активного оксида алюминия и цеолита NaX были выявлены различия в теплоте адсорбции водяных паров. Для оксида алюминия она составляла 12–14 ккал/моль, а для цеолита NaX – около 18 ккал/моль [6]. Этот показатель характеризует количество теплоты, выделяющейся при адсорбции, и связан с энергией взаимодействия воды с поверхностью материала. При последующей регенерации необходимо обеспечить условия для удаления удерживаемой влаги. Поэтому тепловые характеристики адсорбента следует учитывать при выборе режима его восстановления.

При промышленной эксплуатации важна не только способность материала удерживать влагу, но и его устойчивость к механическим нагрузкам. Гранулы постоянно контактируют с движущимся газом, а при регенерации подвергаются нагреву и последующему охлаждению. Кроме того, дополнительные нагрузки возникают при загрузке и выгрузке материала. Если гранулы разрушаются, образуется мелкая фракция, которая может накапливаться в слое и увеличивать сопротивление прохождению газа. Это также способно ухудшить распределение потока внутри аппарата.

Для сравнения в таблице 1 представлены физико-механические характеристики четырёх промышленных цеолитов [4].

Таблица 1

Физико-механические характеристики промышленных цеолитов

Показатель	**NaX-БС**	**13X (BASF)**	**NaA-БС**	**4A (BASF)**
Размер гранул, мм	3,6±0,4	2,5–3,5	3,6±0,4	2,5–3,5
Насыпная плотность, г/см³	0,74	0,73	0,75	0,76
Прочность на раздавливание, кг/мм²	2,8	2,9	3,4	2,5

По приведённым данным видно, что наибольшую прочность на раздавливание среди рассмотренных образцов имеет NaA-БС. У остальных цеолитов этот показатель ниже. Однако только по прочности нельзя определить, какой материал лучше подойдёт для конкретной установки. Например, адсорбент с более прочными гранулами может уступать другому образцу по динамической активности. Поэтому при выборе необходимо одновременно учитывать несколько характеристик.

Также адсорбенту приходится многократно проходить стадии нагрева и охлаждения. Во время регенерации из пор удаляется накопившаяся влага, после чего материал охлаждается и снова используется для осушки газа. Со временем такие температурные циклы могут влиять на структуру и свойства гранул. Поэтому важно, чтобы адсорбент сохранял свою активность не только после первой регенерации, но и при длительной эксплуатации. Для оценки термической устойчивости материалов применяются, в частности, термогравиметрический и дифференциально-сканирующий калориметрический методы анализа [7].

На практике результат осушки зависит не только от выбранного материала. Большое значение имеют условия, при которых через него проходит газ. Это подтверждают испытания молекулярного сита 3A на пилотной установке подготовки природного газа. При увеличении исходного влагосодержания и скорости подачи газа эффективность осушки снижалась. Повышение давления, напротив, способствовало улучшению результата [8]. Это объясняется тем, что при изменении параметров газового потока меняются условия контакта газа с адсорбентом и количество влаги, поступающей в слой за единицу времени.

Сравнение цеолитов и силикагелей также показывает, что высокая предельная адсорбционная ёмкость не всегда означает более эффективную работу в промышленном аппарате. При испытаниях цеолитов NaX-БС и 13X, а также силикагелей GP-SORB H и KC-Trockenperlen N использовались увлажнённые воздух и метан. В исследованных условиях динамическая активность цеолитов при осушке воздуха была в 1,5–2,5 раза выше, чем у силикагелей. При осушке метана разница составляла примерно два раза. Вместе с тем в отдельных температурных условиях силикагели показывали более высокую предельную адсорбцию, но медленнее достигали равновесия. Среди рассмотренных образцов наиболее высокие показатели динамической активности и времени защитного действия слоя были получены для NaX-БС [9].

Правильный выбор адсорбента имеет значение и для безопасности дальнейшей переработки газа. Если материал теряет свою активность или слишком быстро насыщается влагой, часть воды может пройти через аппарат и попасть на следующие стадии технологической схемы. При низких температурах это повышает вероятность образования гидратов, которые способны нарушить работу трубопроводов, теплообменников и другого оборудования. Поэтому при подборе материала необходимо учитывать условия эксплуатации всей установки, а не только показатели самого адсорбента.

Для безопасной эксплуатации установки важно не только правильно подобрать адсорбент, но и своевременно выявлять снижение его эффективности. На практике для этого необходимо контролировать влагосодержание газа на выходе из адсорбера, перепад давления в слое и параметры регенерации. Если показатели начинают отклоняться от установленных значений для конкретной установки, следует проверить состояние адсорбента и своевременность переключения аппаратов. Такой контроль позволяет обнаружить ухудшение процесса осушки до того, как оно повлияет на работу последующего оборудования.

Есть и экологическая сторона этого вопроса. Если материал сохраняет свои свойства в течение большего количества рабочих циклов, его приходится реже заменять. Это позволяет сократить количество отработанного адсорбента, который после выгрузки требует сбора и дальнейшего обращения. Кроме того, характеристики материала влияют на условия регенерации и связанные с ней затраты энергии.

При этом нельзя назвать один материал лучшим для всех условий. Например, высокая адсорбционная ёмкость не всегда обеспечивает более продолжительную работу адсорбера, если скорость поглощения влаги недостаточна. Аналогично высокая механическая прочность сама по себе не гарантирует сохранения адсорбционной активности после многократной регенерации.

Поэтому при выборе материала необходимо учитывать состав исходного газа, требуемую степень осушки, динамическую активность, прочность гранул и способность сохранять рабочие характеристики в течение всего срока эксплуатации. Такой подход позволяет обоснованно подбирать адсорбенты для конкретных технологических условий, поддерживать надёжную работу оборудования и учитывать требования промышленной и экологической безопасности предприятий нефтегазовой отрасли.

Список литературы:

1. Вержичинская С. В., Дигуров Н. Г., Синицин С. А. Химия и технология нефти и газа: учебное пособие. М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. 400 с.

2. Bahraminia S., Anbia M., Koohsaryan E. Dehydration of natural gas and biogas streams using solid desiccants: a review // Frontiers of Chemical Science and Engineering. 2021. Vol. 15, No. 5. P. 1050–1074.

3. Мельников В. Б., Макарова Н. П., Гафарова Э. Б. Исследование отечественных и зарубежных адсорбентов в процессе осушки газов // Мир нефтепродуктов. 2026. № 3. С. 20–25.

4. Гафарова Э. Б., Мельников В. Б., Федорова Е. Б., Макарова Н. П. Сравнительные исследования динамической адсорбционной активности отечественных и зарубежных цеолитов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2024. № 5 (165). С. 65–73.

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

6. Сергунин А. С., Симаненков С. И., Гатапова Н. Ц. Исследование динамики адсорбции и десорбции паров воды активным оксидом алюминия и цеолитом NaX // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2012. Т. 18, № 3. С. 664–671.

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

8. Farag H. A., Ezzat M. M., Amer H., Nashed A. W. Natural gas dehydration by desiccant materials // Alexandria Engineering Journal. 2011. Vol. 50, No. 4. P. 431–439.

9. Мельников В. Б., Гафарова Э. Б., Макарова Н. П., Федорова Е. Б. Исследования отечественных и зарубежных адсорбентов в промысловой осушке нефтяного газа // Нефтяное хозяйство. 2024. № 2. С. 112–115.