

УДК 69

*А.А. Паранук, В.А. Хрисониди***ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ**

*Аннотация:* в данной статье приводится практика промышленного применения цеолитов в нефтегазовом комплексе. Авторами выделены их преимущества и недостатки перед другими адсорбентами. В ходе исследования отмечены основные аспекты применения молекулярных сит.

*Ключевые слова:* цеолиты, адсорбент, осушка газа, риформинг, ожижение, газ, промысел, дедетанизатор.

*A.A. Paranuk, V.A. Hrisonidi***INDUSTRIAL APPLICATIONS OF MOLECULAR SIEVES**

*Abstract:* the article describes the practice of industrial applications of zeolites in the oil and gas sector. The authors outline their advantages and disadvantages over other adsorbents. Moreover, the research shows the basic aspects of molecular sieves.

*Keywords:* zeolites, adsorbent, drying gas, reforming, liquefaction, gas, fishing, deethanizer.

*1. Практическое применение цеолитов*

Цеолиты являются наиболее оптимальными адсорбентами для паров воды. Их отличие от других адсорбентов, к примеру, от силикагеля является способность адсорбировать уже при температуре 100°C пары воды. Их адсорбционная емкость при обычных температурах и давлении порядка 200 Па уникальна. Высокие скорости адсорбции влаги, позволяют использовать их короткий слой адсорбента в динамических процессах. Область применения цеолитов очень обширна от осушки воздуха до катализатора в химических реакциях, а также осушка в газовой и нефтеперерабатывающей промышленности.

*Осушка в газовой промышленности.* На газобензиновых заводах использование умеренного и глубокого холода в технологических процессах позволяет

увеличить степень извлечения легких фракций углеводородов, решить проблему ожигения природного газа, отделить несконденсированный остаток гелия. На установках сжижения газа происходит охлаждение до  $-160^{\circ}\text{C}$ , а на гелиевых заводах и до  $-170^{\circ}\text{C}$ . Данная технология стала доступной благодаря применению цеолитов, которые обеспечивают продолжительную непрерывную эксплуатацию аппаратуры разделения в этих условиях. Глубокая и надежная осушка транспортируемого газа в холодном климате наземном транспорте возможна при использовании цеолитов.

*Осушка природного газа на промыслах.* Газ выходящий из скважины насыщен водяными парами, и в зимний период эксплуатаций скважины и транспортировки продуктов добычи до газосборного пункта сопровождается выпадение гидратов. Для избежание выпадения гидратов необходимо предусмотреть в технологической цепочке стадию осушки природного газа методами адсорбции, в качестве адсорбента используется цеолит, которые обеспечивает более высокую осушку по сравнению с силикагелем.

*Осушка газа на газобензиновых заводах.* На газобензиновых заводах природный газ из большого числа скважин собирается и подготавливается к дальнейшему транспорту по магистральным газопроводам потребителю. Если на газобензиновом заводе предусмотрено относительно неглубокое извлечение этана, точка росы газа не должна быть выше  $-40^{\circ}\text{C}$ . На таких заводах интенсивно строятся новые и реконструируются на основе синтетических цеолитов старые адсорбционные установки. В некоторых случаях на современных газобензиновых заводах степень извлечения этана предусмотрено довести до 85–90%, пропана – до 99%, бутанов – практически до 100%. Столь глубокое извлечение возможно после охлаждения газа до температуры  $-90^{\circ}\text{C}$ . На таких заводах осушку газа ведут цеолитами до точки росы  $-85^{\circ}\text{C}$  одновременно цеолитами осуществляют осушку и некоторых промежуточных потоков, например верхнего продукта деэтанатора.

*Осушка природного газа, закачиваемого в пласт.* После извлечения из природного газа тяжелых углеводородов (конденсата), его для поддержания давления в пласте снова закачивают в пласт. При закачке газа в пласт, для уменьшения затрат на компримирование, осушку и отбензинивание целесообразно проводить при высоком давлении.

*Осушка природного газа на криогенных установках.* Криогенный метод применяют для сжижения природного газа и извлечения из него гелия. Низкие температуры в холодильном цикле (до  $-170^{\circ}\text{C}$ ) требуют практически полного удаления паров воды из газа цеолитами. Это соответствует точке росы  $-100^{\circ}\text{C}$ . Глубокая осушка газа цеолитами полностью исключает возможность замерзания оборудования, а, следовательно, и нарушения непрерывной эксплуатации криогенных установок.

*Осушка в нефтеперерабатывающей промышленности.* Продукты нефтепереработки значительно отличаются от природного сырья высоким содержанием непредельных углеводородов, осушка и очистка которых имеет определенные особенности.

*Осушка непредельных углеводородов.* При осушке непредельных углеводородов необходимо учитывать каталитическую активность цеолитов по отношению к реакции полимеризации. Каталитические свойства цеолитов связаны, с одной стороны, с наличием в кристаллитах активных кислотных центров, а с другой, – с каталитическими свойствами связующего. Кристаллит типа NaA среди цеолитов общего назначения обладает наименьшей каталитической активностью.

При осушке непредельных углеводородов цеолитами NaA предпочтительно предусматривать одно и то же направление потока газа на стадиях осушки и регенерации. В этом случае сорбирующиеся в первый период одновременно с водой углеводороды постепенно вытесняются водой из слоя цеолитов и уносятся с потоком осушенного газа. После наступления момента проскока адсорбер переключают на стадию регенерации, осуществляемую горячим газом. окончательное вытеснение углеводородов адсорбирующейся водой из «хвостового» слоя

цеолитов заканчивается на стадии регенерации при относительно низких температурах, и таким образом снижается до минимума дезактивация адсорбента. Цеолит КА широко применяется для осушки разнообразных сред, склонных к разложению и полимеризации: этилена, бутилена, бутадиена, стирола и его смеси с н-гексаном, пентилена, винилацетата, изопрена, дихлорметана, хлороформа, галогенсодержащих хладагентов, газов процесса Вульфа [1].

*Осушка изопропилена с одновременной очисткой от изопропилового спирта.* В ряде случаев технологический поток необходимо не только осушить, но и глубокоочистить от нежелательных примесей, например пропилен, используемый для получения полипропилена.

*Осушка газов риформинга.* При осушке циркуляционного водородсодержащего газа риформинга выбор типа адсорбента должен проводиться с учетом того, что в газе присутствуют микропримеси соляной кислоты.

*Осушка сырья на установках алкилирования.* На заводах алкилирования в качестве катализаторов используют плавиковую или серную кислоту. Эффективность и экономичность алкилирования во многом зависят от

влагосодержания перерабатываемого сырья. Содержание влаги в исходном сырье обычно составляет 100–450 %. Задача глубокой осушки сырья решается при помощи цеолитов.

На установках алкилирования также возможно использовать цеолиты для тонкой очистки сырья от серы и бутадиена [2].

## *2. Технология очистки от паров летучих соединений*

Для очистки газов от паров различных летучих соединений как правило используются активные угли и цеолиты, в зависимости от вида адсорбируемой примеси. Высокая избирательность адсорбции на цеолитах позволяет осуществлять процессы очистки от сероводорода и S-содержащих соединений, диоксида углерода, аммиака.

*Очистка от сероводорода.* Для очистки газов от сероводорода и его производных широко применяются цеолиты. Цеолиты характеризуются высокой ад-

сорбционной способностью по отношению к сероводороду, поглощательная емкость составляет значительные величины уже при его малом содержании в газах. Цеолиты селективно извлекают сероводород из его смесей с диоксидом углерода. В процессе одновременной очистки газа от сероводорода и диоксида углерода в первый период происходит полное удаление обоих компонентов из газов, затем диоксид углерода в адсорбированной фазе начинает вытесняться сероводородом, вследствие чего его содержание в выходящем из адсорбера потоке газа резко возрастает и даже превосходит по содержанию диоксид углерода в исходном газе. В то же время сероводород продолжает количественно поглощаться вплоть до момента проскока [3].

При высоком содержании сероводорода адсорбционный процесс может быть осуществлен в изотермических условиях. При этом регенерация производится снижением давления в адсорбере.

Из синтетических цеолитов наилучшими адсорбционными и эксплуатационными свойствами обладают цеолиты типа СаА. Цеолиты NaА отличаются низкой кинетикой поглощения и десорбции сернистых соединений. Цеолиты NaХ катализируют реакцию окисления сероводорода с образованием элементарной серы, дезактивирующей адсорбент.

*Очистка от S-органических соединений.* В случае если в природном газе присутствуют, кроме сероводорода, S-органические соединения, например этилмеркаптан, для сероочистки целесообразно применять цеолит NaХ.

Цеолитовые адсорберы для доочистки газов от меркаптанов обычно располагают после абсорбционных аминовых установок. Вследствие высоких значений адсорбционной емкости цеолитов по меркаптанам, данный процесс характеризуется высокими экономическими показателями [4].

*Очистка от диоксида углерода.* Адсорбция диоксида углерода на цеолитах во многом обусловлена катионами, входящими в состав цеолитов, которые являются специфическими активными центрами для диоксида углерода. Специфическое взаимодействие квадрупольной молекулы диоксида углерода с катионами ще-

лочноземельных металлов, входящими в состав кристаллической решетки цеолитов, проявляется в высокой избирательности адсорбции данной примеси из хуже сорбирующейся газовой среды, что используется при разработке соответствующих технологических схем очистки.

Для повышения поглотительной способности цеолитов и степени очистки гелия или другого инертного газа от микроколичеств диоксида углерода, а также паров воды в очищаемый газ в определенных случаях вводится небольшая добавка третьего компонента. Этот компонент образует с молекулами примесей химические соединения, обладающие низкой летучестью и прочно удерживаемые адсорбентом.

*Очистка газов от аммиака.* Цеолиты обладают высокой адсорбционной способностью по аммиаку, молекулы которого имеют большой дипольный момент. Хорошей поглотительной способностью по аммиаку отличаются аммонийные формы цеолитов. Равновесие на цеолите при высоких температурах устанавливается в течение нескольких минут, а при низких температурах и давлениях время установления равновесия достигает 30 мин.

В металлургической промышленности при получении водорода и азота из аммиака применение цеолитов позволило резко улучшить показатели очистки. точка росы при этом снижается до  $-70^{\circ}\text{C}$ , а содержание аммиака до 1% [5].

### *3. Сушка жидких сред*

Содержание влаги в органических жидкостях в значительной степени изменяет свойства материалов. В связи с этим их осушка имеет большое значение.

*Сушка фреоновых холодильных масел.* Надежность и долговечность герметичных холодильных машин во многом зависит от чистоты хладагентов и смазочных масел. До 80% образующихся во фреоновых холодильных машинах загрязнений, вызывающих коррозию системы и, в конечном итоге, сторание встроенных электродвигателей связано с присутствием влаги.

При осушке масла цеолитами без связующего (NaA) степень осушки, время защитного действия слоя и динамическая активность значительно возрастают.

*Осушка трансформаторного масла.* Методы осушки трансформаторного масла цеолитами и дегазации масла разработаны на основании процессов массопередачи. При адсорбционном методе контактирование масла с цеолитами проводится при обычных температурах и вследствие этого не вызывает окислительных процессов, протекающих при нагреве. Процесс адсорбции широко используется для восстановления отработанных трансформаторных масел, для снижения диэлектрических потерь свежих трансформаторных масел, при осушке масла цеолитами, в фильтрах непрерывной регенерации масла трансформаторов и т. д. [6].

*Удаление радионуклидов из жидких отходов ядерных энергетических установок.* Синтез керамических матриц методом сорбции радионуклидов на цеолиты с последующим превращением их в полевые шпаты позволяет с применением простой технологической схемы удалять радионуклиды из жидких отходов. Данный метод основан на способности синтетических цеолитов с высокой селективностью реагировать по отношению к Sr, Cs. Цеолиты полностью изохимичны полевым шпатам, более того, процесс ионообменной сорбции дает возможность получать цеолиты заданного состава, причем процесс этот относительно легко контролируется и управляется. Ионный обмен на цеолитах хорошо технологически отработан и широко применяется в промышленности для очистки жидких отходов.

### ***Список литературы***

1. Жданов С.П. Синтетические цеолиты: Кристаллизация, структурно-химическое модифицирование и адсорбционные свойства / С.П. Жданов, С.С. Хвощев, Н.Н. Самулевич. – М.: Химия, 1981. – 135 с.
2. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 129 с.
3. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – 2-е изд. – М.: Химия, 1984. – 205 с.
4. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. – Т. 1. – М.: Высшая химия, 2014. – 346 с.

5. Новые направления применения природных цеолитов в качестве адсорбентов для разделения азеотропных растворов / А.А. Паранук, Х.Х.А. Сааведра. – Экспозиция Нефть Газ. – 2015. – №6 (45). – С. 32–33.

6. Разделение многокомпонентных растворов методами адсорбции на цеолитах / А.А. Паранук, Х.Х.А. Сааведра, Л.К.Н. Киньонез. – Экспозиция Нефть Газ. – 2015. – №7 (46). – С. 66–67.

---

**Паранук Арамбий Асланович** – канд. техн. наук, старший преподаватель ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», Россия, Краснодар.

**Paranuk Arambiy Aslanovich** – candidate of engineering sciences, senior lecturer of FSBEI of HPE “Kuban State Technological University”, Russia, Krasnodar.

**Хрисониди Виталий Алексеевич** – канд. техн. наук, старший преподаватель филиала ФГБОУ ВО «Майкопский государственный технологический университет» в п. Яблоновском, Россия, Республика Адыгея, пос. Яблоновском.

**Khrisonidi Vitaly Alexeyevich** – candidate of engineering sciences, senior lecturer of Yablonovski branch of FSBEI of HE “Maykop State Technological University”, Russia, the Republic of Adygeya, rural area Yablonovski.

---