

УДК 661.183.6:661.99

DOI: 10.17223/24135542/2/2

Р.А. Зотов¹, А.А. Бабина¹, А.Н. Синельников¹, И.А. Курзина²

¹ ООО «НИОСТ» (г. Томск, Россия)

² Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)

Сравнительное комплексное исследование промышленных синтетических гранулированных цеолитов

Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ (проект № 8.2.03.2015).

Статья посвящена выбору синтетических цеолитов, представленных на рынке адсорбентов как зарубежными, так и отечественными производителями. Определены основные характеристики промышленных синтетических гранулированных цеолитов типа NaA: насыпная плотность, прочность на раздавливание и на истирание, водостойкость, динамическая емкость по парам воды в лабораторных условиях. В заключении сделан вывод о возможности выбора лучших цеолитных адсорбентов. Результаты, полученные в данной работе, могут применяться в дальнейших исследованиях.

Ключевые слова: синтетические гранулированные цеолиты типа NaA; осушка попутного нефтяного газа; адсорбционные и физико-механические свойства цеолитов типа NaA.

Введение

Влага, содержащаяся в углеводородном сырье (УВС), может оказывать значительное влияние на эффективность многих технологических процессов. В связи с этим потребители предъявляют достаточно жесткие требования по температуре точки росы попутного нефтяного газа (ПНГ), поступающего на переработку. Помимо этого, осушка попутного нефтяного газа необходима при его транспортировке с целью предотвращения образования гидратов углеводородных газов и водяных пробок [1]. Для осушки ПНГ в промышленности традиционно используют синтетические цеолиты типа KA и NaA. Выбор типа цеолита происходит в зависимости от примесей, содержащихся в ПНГ. Так, цеолиты типа NaA при прочих равных параметрах (размер гранул, насыпная плотность и др.) характеризуются динамической емкостью по парам воды более 150–160 мг/см³, а калиевая форма цеолита – всего 130–140 мг/см³. Но при этом натриевая форма цеолита адсорбирует метанол и CO₂, в то время как калиевая форма цеолита практически не адсорбирует ни того, ни другого.

На ряде газоперерабатывающих предприятий (ГПЗ), входящих в состав компании ПАО «СИБУР-Холдинг», используются цеолиты типа NaA. Причем зачастую при выборе цеолита компания ориентируется на опыт предыдущей работы, покупая из года в год цеолит одного и того же производителя. Однако рынок цеолитов достаточно конкурентоспособный, на

нем представлены как цеолиты отечественных производителей, так и зарубежных, как продукты в виде шариков, так и в виде цилиндров (экструдатов). К тому же предлагаемые продукты зачастую отличаются фазовым и элементным составом, текстурными и прочими характеристиками. Все эти факторы влияют на важные для промышленного применения показатели – динамическую емкость по парам воды, прочностные характеристики, коксуемость, скорость дезактивации в циклах сорбция–регенерация. В связи с этим была сформулирована цель данной работы: поиск эффективных адсорбентов среди промышленных образцов и выдача рекомендаций для ГПЗ по выбору промышленных цеолитов.

Центр осушки УВС НИОСТ

В состав ПАО «СИБУР-Холдинг» входит научный центр по химическим технологиям – ООО «НИОСТ», который занимается разработкой продуктов и технологий в области полимеров, органического и нефтехимического синтеза и специальной химии, а также ведет поисковые исследования по всем этим направлениям. На базе ООО «НИОСТ» для решения задачи по выбору сорбента был создан центр осушки УВС, который плотно сотрудничает с химическим факультетом Томского государственного университета.

Экспериментальная часть

В работе были определены такие характеристики цеолитов (Более подробно методики анализа приведены в документе «Регламент на проведение входного контроля синтетических гранулированных цеолитов КА и NaA, используемых для процесса осушки нефтяных попутных газов в ОАО «СибурТюменьГаз», 2008 г.), как:

- насыпная плотность (ТУ 2163-0003-1528521-2006, вибратор DensiTap IG/4);
- средний размер гранул (ТУ 2163-0003-1528521-2006);
- механическая прочность на раздавливание для гранул-экструдатов (ТУ 2163-0003-1528521-2006, прибор ПК-21 Линтел);
- механическая прочность на раздавливание для гранул-шариков (ASTM D 4179 – 11, прибор Crush-BK);
- механическая прочность на истирание (ASTM D 4058–96, абразиметр Rotab-AS/S);
- водостойкость гранул (ТУ 2163-0003-1528521-2006);
- динамическая емкость по парам воды (ТУ 2163-0003-1528521-2006, лабораторная адсорбционная установка).

Показатели определялись для ряда промышленных цеолитов типа NaA, предоставленных в НИОСТ как российскими, так и зарубежными производителями для тестирования. В связи с необходимостью соблюдения конфиденциальности информации образцам присвоен буквенный код. Стоит отметить, что для тестирования были получены образцы от таких ведущих

производителей цеолитов, как KNT Group (Россия), BASF (Германия), HaiHua Industry Group (Китай), UOP (США) и некоторых других.

Результаты и их обсуждение

Результаты сравнительного тестирования 14 образцов российских и зарубежных цеолитов представлены в табл. 1 и 2. Во второй строке таблиц приведены требования основных потребителей цеолитных адсорбентов в ПАО «СИБУР-Холдинг» – газоперерабатывающих заводов (согласно регламенту на проведение входного контроля синтетических гранулированных цеолитов КА и NaA, используемых для процесса осушки нефтяных попутных газов) – к характеристикам осушителей. Необходимо отметить, что на большинстве российских ГПЗ традиционно применяют цеолиты, имеющие цилиндрическую форму гранул, в то время как за рубежом зачастую используют цеолиты в виде шариков. В связи с этим обстоятельством регламентированные значения приведены только для цилиндрических гранул.

Таблица 1
Результаты исследования физико-механических характеристик
цеолитов натриевой формы

Образец	d , мм	ρ , г/см ³	H , кг/мм ²	Истираемость, %	Водостойкость, %
Форма гранул – экструдат (гранулы цилиндрической формы)					
Требования потребителей	$2,9 \pm 0,3$	$0,80 \pm 0,05$	Не менее 1,5	Не более 1,2	Не менее 99,0
А	2,9	0,85	2,2	1,2	99,9
Б	1,7	0,85	6,2	0,3	99,8
В	2,9	0,83	3,1	0,4	99,8
Г	2,5	0,81	5,7	0,2	99,9
Д	3,1	0,82	10,4	1,0	>99,9
Е	3,2	0,80	2,0	0,9	>99,9
Ж	3,0	0,75	2,1	0,2	>99,9
З	3,1	0,80	1,5	1,3	99,9
Форма гранул – шарики					
И	2,5–5,0	0,86	1,1	16,95	>99,9
К	2,5–5,0	0,74	0,5	0,03	>99,9
Л	1,6–2,6	0,81	0,8	0,02	>99,9
М	3,0–5,0	0,73	0,4	0,01	>99,9
Н	2,5–5,0	0,80	0,5	0,02	99,8
О	2,5–5,0	0,80	0,5	0,02	99,9

Примечание. d – диаметр гранул; ρ – насыпная плотность; H – прочность на раздавливание.

Как видно из табл. 1, для цеолита А определенный диаметр ниже регламентированного, а для цеолита З наблюдается несколько завышенное значение истираемости. По всем же остальным характеристикам цеолиты, имеющие цилиндрическую форму гранул, полностью соответствуют требованиям регламента. Стоит отдельно отметить цеолит Д, обладающий чрезвычайно высокой прочностью на раздавливание.

При анализе характеристик цеолитов с формой гранул-шариков заметно, что для образцов И, К, М наблюдается отличие в насыпной плотности. По прочности на раздавливание видно, что максимальным значением обладает цеолит И. Однако для этого же образца наблюдается сильно завышенное значение истираемости, что является неприемлемым для осушителя, загружаемого в промышленный адсорбер.

Необходимо отметить, что в промышленности цеолиты получают по двум технологиям: со связующим либо без него. В первом случае получаемый образец характеризуется меньшим значением прочности на раздавливание при более высокой прочности на истирание (низкой истираемости). Исходя из этого, можно предположить, что цеолит З, а также все цеолиты-шарики, за исключением цеолитов И и Л, получены по технологии с применением связующего. Однако введение связующего обычно негативно сказывается на значении динамической емкости по парам воды [2].

Из результатов, представленных в табл. 2, можно отметить высокое значение ТТР, достигаемое при осушке газа промышленными цеолитами. По значению динамической емкости можно выделить группу цеолитов, которые не обеспечивают требуемого значения: это образцы Е, Ж, З, Н, О.

Таблица 2

Результаты определения адсорбционной емкости образцов цеолитов по парам воды в лабораторных условиях

Образец	Форма гранул	ТТР через 1 ч, °С	Максимум ТТР, °С	ДЕ, мг/см ³	Количество циклов до падения ДЕ ниже 140 мг/см ³
Требования потребителей	э	—	—	140	—
А	э	-70...-93	-95	202	>20
Б	э	-76...-85	-86	186	17
В	э	-75...-89	-89	159	12
Г	э	-75...-80	-85	177	13
Д	э	-70...-84	-86	170	13
Е	э	-70...-80	-83	115	—
Ж	э	-72...-85	-86	135	—
З	э	-73...-85	-87	122	—
И	ш	-73...-84	-87	171	>20
К	ш	-75...-89	-89	133	—
Л	ш	-71...-90	-90	158	9
М	ш	-67...-81	-86	148	4
Н	ш	-74...-82	-89	119	—
О	ш	-73...-76	-81	104	—

Примечание. ТТР – температура точки росы; ДЕ – динамическая емкость.

Для того чтобы рекомендовать цеолиты для промышленного применения на предприятиях ПАО «СИБУР-Холдинг», необходимо не только измерить начальную динамическую емкость цеолита, но и провести длительные циклические испытания, которые позволят сравнить стабильность работы образцов. Такие испытания были проведены в центре осушки УВС НИОСТ на лабора-

торной адсорбционной установке. Количество циклов работы каждого цеолита до потери им регламентированного значения динамической емкости представлено в табл. 2. Интересен образец И, обладающий высокой начальной динамической емкостью, высокой стабильностью работы, но не соответствующий требованиям по истираемости, предъявляемым к промышленным цеолитам. Возможно, что при получении данного образца не были соблюдены какие-либо технологические условия, что сказалось на его физико-механических свойствах. Среди образцов необходимо отметить группу цеолитов – А, Б, В, Г и Д, которые работают длительное время без потери динамической емкости. Эти образцы могут быть использованы на ГПЗ, однако для более обоснованного выбора цеолитов необходимо провести дальнейшие пилотные испытания вышеобозначенных образцов в условиях, приближенных к промышленным. Такое исследование в будущем поможет оценить не только скорость дезактивации цеолита, но и коксуемость материала при работе на реальном УВС.

Заключение

Впервые проведено сравнительное исследование широкого круга промышленных синтетических гранулированных цеолитов как отечественного, так и зарубежного производства. Показано, что по совокупности свойств для загрузки в промышленные адсорберы могут быть рекомендованы только некоторые цеолиты. Необходимо отметить, что работа в данном направлении будет продолжена, и следующим ее этапом станет тестирование выбранных на лабораторном исследовании цеолитов на пилотной установке.

Литература

1. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
2. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наукова думка, 1982. 216 с.

Авторский коллектив:

Зотов Руслан Анатольевич – канд. хим. наук, директор по направлению нефте- и газохимии ООО «НИОСТ» (г. Томск, Россия). E-mail: ZotovRA@niost.sibur.ru.

Бабина Анастасия Александровна – канд. хим. наук, внс лаборатории гетерогенного катализа ООО «НИОСТ» (г. Томск, Россия). E-mail: epiphanovaaa@mail.ru.

Синельников Александр Николаевич – канд. хим. наук, снс лаборатории гетерогенного катализа ООО «НИОСТ» (г. Томск, Россия). E-mail: SinelnikovAN@niost.sibur.ru.

Курзина Ирина Александровна – д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru.

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 2, 14-19. DOI: 10.17223/24135542/2/2

R.A. Zotov¹, A.A. Babina¹, A.N. Sinelnikov¹, I.A. Kurzina²

¹ LLC «NIOST Sibur» (Tomsk, Russia)

² National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

The comprehensive comparative study of industrial synthetic granulated zeolites

The article is describing a selection process of the commercial zeolite-based adsorbents, which are optimal for drying of the associated petroleum gas (APG). The

series of commercial zeolite adsorbents made in the form of extrudates (A-3) or of a spherical shape (II-O) have been subjected to a number of the lab scale tests, defining such important characteristics of the commercial synthetic granulated zeolites 4A as bulk density, crush and attrition strength, resistance to water, dynamic water vapor capacity. The crush tests have shown that all extrudates have crush strength above consumer requirements. It has been noticed that among the series of the spherical shaped zeolites the zeolite II has best crush strengths, but the attrition of the same zeolite is very high and incompatible with the technology requirements. Based on the defined mechanical characteristics of the zeolites it has been proposed that the zeolite 3 and all spherical shaped zeolites except II and II made with the use of a binder that might negatively effect on the dynamic water vapor capacity. In order to be able to recommend tested zeolites for the industrial use the series of continuous tests with repeating water vapors adsorption-zeolite regeneration cycles have been made on the automated lab scale pilot adsorption plant. The adsorbents E, Ж, 3, H, O appeared to be inappropriate for the industrial use as drying agents for APG. On the contrary, the drying agents A-II function for a continuous time without a noticeable loss of the dynamic water vapor capacity. The zeolites A and II from the investigated series displayed the largest number of the adsorption-regeneration cycles, more than 20. Taking in account that the adsorbent II has low attrition strength, it might be assumed that this adsorbent was made with faults in its preparation procedure. Nevertheless, for a better selection of commercial adsorbents most suitable for drying of APG additional pilot scale tests are required in conditions, which are close to those used in industry in the oil and gas processing plants. Such tests should also be helpful to define not only the deactivation rate of the zeolites but also the degree of the coke formation on the exploited for drying of APG adsorbents. It has been shown that the applied lab scale methods can be used for the selection of the optimal zeolites for drying of APG with purpose to subject the selected adsorbents for further pilot scale tests. Results obtained in the present work can be used in the further studies on the subject.

Keywords: synthetic zeolites; drying of APG; physical; mechanical and adsorption properties of zeolites 4A.

References

1. Byk, S.Sh., Makogon, Yu.F. & Fomina, V.I. (1980) *Gazovye gidraty* [Gas hydrates]. Moscow: Khimiya.
2. Neymark, I.E. (1982) *Sinteticheskie mineral'nye adsorbenty i nositeli katalizatorov* [Synthetic mineral adsorbents and catalyst carriers]. Kiev: Naukova dumka.

Information about authors:

Zotov Ruslan A., Cand. Sci. (Chem.), Director for Petroleum and Gas Chemistry, LLC «NIOST Sibur», 634067, Kuzovlevskii trakt 2, build. 270, Tomsk, Russia. E-mail: ZotovRA@niost.sibur.ru.

Babina Anastasia A., Cand. Sci. (Chem.), Leading Senior Researcher, LLC «NIOST Sibur», 634067, Kuzovlevskii trakt 2, build. 270, Tomsk, Russia. E-mail: epiphanovaaa@mail.ru.

Sinelnikov Alexander N., Cand. Sci. (Chem.), Leading Senior Researcher, LLC «NIOST Sibur», 634067, Kuzovlevskii trakt 2, build. 270, Tomsk, Russia. E-mail: SinelnikovAN@niost.sibur.ru.

Kurzina Irina A., Professor of Science, Head of Laboratory of catalytic research of Tomsk State University (Tomsk). E-mail: kurzina99@mail.ru.