## СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО СОРБЕНТА ПО ОТНОШЕНИЮ К ГЕЛИЮ ПРИ НАЛИЧИИ ПАРОВ ВОДЫ

И.В. Казанин, В.Н. Зиновьев, А.С. Верещагин, В.А. Лебига, А.Ю. Пак, В.М. Фомин

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН 630090, Новосибирск, Россия

На сегодняшний день гелий в промышленном масштабе извлекают из природного газа с помощью криогенных технологий, физическую основу которых составляет конденсация углеводородных фракций природного газа. В результате для выделения малых объемов гелия из природного газа требуются значительные энергетические и капитальные затраты [1].

Альтернативной заменой криогенной технологии выделения гелия из природного газа является разрабатываемая авторами мембранно-сорбционная технология, объединяющая в себе короткоцикловую адсорбцию и мембранное разделение [2,3], которая требует создания эффективных сорбентов на основе мембранных элементов с высокой проницаемостью и селективностью, высокой механической прочностью, термической стойкостью и высокими эксплуатационными характеристиками. Одним из вариантов представляется создание композитного сорбента, содержащего полые сферические частицы в качестве гелиепроницаемого компонента и связующий материал являющимся прочным пористым каркасом (матрицей). При этом связующее может обладать дополнительным функционалом, например, гигроскопичностью, это дополнительно позволит выполнять осушку проходящего природного газа, что является актуальной задачей при переработке природного газа [4].

Для проведения исследований селективных свойств композитных сорбентов на примере гелия и его смесей при наличии паров воды был подготовлен специальный экспериментальный стенд. В качестве рабочей среды при исследовании использовались следующие газы: воздух, метан, гелий и их смеси. Схема стенда представлена на рис. 1.

Стенд включает оборудование для подготовки газовой смеси, увлажнитель, нагреватель, доступна продувка сорбента горячим газом, для его осушки-активации.

Основу конструкции стенда представляет адсорбер — емкость из нержавеющей стали объемом 0,012 м³, в которую помещается исследуемый сорбент. Рабочий диапазон давлений составляет от 0 до 2,5 МПа, температур — до 500 °С. Контрольнорегулирующая аппаратура позволяет управлять и поддерживать заданные параметры давления и температуры в реакторе.



Рис. 1. Схема экспериментального стенда.

В исследованиях использовался композитный сорбент, изготовленный совместно с Институтом проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск. В качестве гелиепроницаемого компонента композитного сорбента для процесса выделения гелия, использовались синтетические стеклянные микросферы МС-В-1Л (МС), связующим материалом служил – псевдобемит (ПБ). Содержание микросфер в композитном сорбенте составляло 15% по массе, при такой массовой доле, достигается оптимальное соотношение текстурных и прочностных характеристик. Основные характеристики сорбента представлены в таблице.

Основные характеристики композитного сорбента на основе микросфер МСВ-1Л.

	Sуд, м²/г	Vпор, см³/г	Vпор, по азоту см <sup>3</sup> /г	Прочность, кг/см <sup>2</sup>	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>
ПБ-15%МС	160	0,46	0,4	33,2	0,41

На рис. 2 приведена фотография композитного сорбента, а также изображение скола гранулы, полученной с помощью электронного микроскопа.



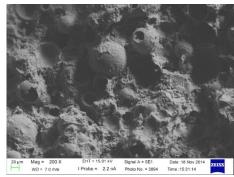


Рис. 2. Фотография гранул композитного сорбента на основе микросфер МС-В-1Л (слева) и снимок скола гранулы с электронного сканирующего микроскопа (справа).

Предварительные эксперименты продемонстрировали непроницаемость композитного сорбента по отношению к воздуху и метану.

Далее проводилась серия экспериментов по сорбции и десорбции гелия композитным сорбентом. Эксперименты проводились, в основном, для чистого гелия, и с воздушно-гелиевыми или метан-гелиевыми смесями, при различных начальных рабочих давлениях газа в адсорбере. Было установлено, что вид сорбционной зависимостей для композитного сорбента имеет два ярко выраженных участка: на первом участке происходит быстрое поглощение основной части гелия; на втором, темпы процесса существенно замедляются, и происходит дальнейшее медленное выравнивание давлений вне и внутри частиц. Аналогичным образом ведет себя и десорбционная зависимость. Следует отметить, что темпы исследуемых процессов для композитного сорбента увеличились практически на два порядка по сравнению с темпами процессов для микросфер МС-В-1Л, являющихся исходным гелий-проницаемым компонентом.

Эксперименты по исследованию адсорбционной способности композитного сорбента на базе натрий боросиликатного стекла (МС-В-1Л) по отношения к парам воды продемонстрировали высокую эффективность сорбента при осушке. В условиях эксперимента значение абсолютной влажности газа после прохождения через сорбент снижалось с 21,1 до  $0.025 \, \text{г/м}^3$ .

Была также исследована возможность использования композитного сорбента для одновременного поглощения паров воды и сорбции гелия. Для этого в адсорбер через увлажнитель напускалась воздушно-гелиевая смесь, с концентрацией гелия — 25%, до начального давления 0,79 МПа. После этого перекрывалась запорно-регулирующая арматура и регистрировалось изменение давления в адсорбере с сорбентом. Результаты экс-

перимента представлены на рис.3, где  $t_1$ - момент времени напуска смеси, при этом значение влажности смеси составляло - 82,4 %RH (21,1 г/м<sup>3</sup>).

Давление в адсорбере уменьшается с течением времени за счет сорбции гелия гелий-поглощающим компонентом композитного сорбента, при этом значение влажности газа в момент времени  $t_2$  составило 0.1~%RH  $(0.025~\text{г/m}^3)$ . Результаты эксперимента пока-

зывают возможность одновременного процесса сорбции паров воды и гелия композитным сорбентом.

В ходе исследований по влиянию степени насыщения композитного сорбента влагой на процессы поглощения гелия было показано, что степень насыщения композитного сорбента на базе натрий боросиликатного стекла (МС-В-1Л) парами воды практически не оказывает влияния на темпы процессов сорбции и десорбции гелия.

Проведены эксперименты по сорбции и десорбции гелия композитным сорбентом при различных темпера-

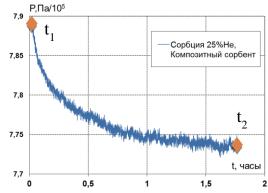


Рис.3. Изменение давления воздушно гелиевой смеси в адсорбере с композитным сорбентом.

турах. Показано, что нагрев сорбента оказывает существенное влияние на темпы исследуемых процессов поглощения гелия композитным сорбентом. При увеличении температуры с 20 до 170 °C коэффициент проницаемости композитного сорбента увеличивается в 20 раз.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках программы РАН по стратегическим направлениям развития науки II.3.5. и гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ НШ-679.2014.1.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. **Афанасьев А.И., Бекиров Т.М. и др.** Технология переработки природного газа и конденсата: Справочник: В 2 ч. М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2002. –Ч.1., 517 с.
- 2. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г. Мембранное разделение газов. М.:Химия. 1991.
- 3. **Фомин В. М.,** Долгушев С. В., **Фомичев В. П.** Способ разделения газовой смеси. Патент РФ № 2161527, МПК7 В 01 D 53/22, В 01 D 61/00.
- Фомин В.М., Зиновьев В.Н., Казанин И.В., Лебига В.А., и др. Способ разделения многокомпонентной парогазовой смеси //Патент РФ № 2508156. МКП В01D 53/02 (2006.01).