



UO'K 502.17;622:628.16

ОЧИСТКА ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА

TABIIY GAZ TARKIBIDAGI VODOROD SULFIDNI SEOLIT ASOSIDAGI SORBENTLAR BILAN TOZALASH

PURIFICATION OF NATURAL GAS FROM HYDROGEN SULFIDE BY SORBENTS BASED ON ZEOLITE

Файзуллаев Нормурот Ибодуллаевич¹

¹доктор технических наук, профессор Институт Биохимии Самаркандского государственного университета,

Мамадолиев Икромджон Ильхомидинович²

²ассистент, PhD Самаркандского государственно медицинского университета

Арипова Мадина Халимджановна³

³ассистент Самаркандского государственного университета ветеринарной медицины, животноводства и биотехнологии

Аннотация

В лабораторных условиях путём обработки местного сырья Навбахорского бентонита, солями кальция, цинка и магния получен цеолитный состав $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{BK}$ в лабораторных условиях. Изучены сорбционные возможности цеолитов, полученных из местного сырья, и разработана технологическая схема путем добавления в сорбент солей металлов и последующей термической обработкой. Разработан катализатор $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{BK}$ на основе цеолитов-сорбентов для осушки нефти и природного газа от паров воды и удаления сернистых соединений, изучены их текстура и сорбционные свойства. При рентгеноструктурном анализе поверхности катализатора $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{BK}$ исследовано общее количество ионной фазы SiO_2 , Ca^{2+} , Zn^{2+} и Mg^{2+} . На АО «УЗБЕКГАЗ» - Мубарекском газоперерабатывающем заводе проведены экспериментальные испытания по изучению сорбционные свойства данного катализатора, при сравнительной сорбции сульфидов с участием $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{BK}$. Исследованы сорбционные свойства катализаторы BK . Проведены экспериментальные испытания катализатора $\text{CaA}(5\text{A})$ для сравнения который показал поглощение сероводорода, равное 8,2% по массе, а нами разработанный катализатор $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{BK}$ с общей емкостью 14,3% по массе.

Annotatsiya

Laboratoriya sharoitida mahalliy xom ashyolardan olingan Navbahor bentonitga kalsiy, ruh va magniy tuzlari bilan ishlov berish orqali $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{YUK}$ tayyorlandi. Mahalliy xom ashyolardan olinadigan seolitlar sorbentga metall tuzlari va termik ishlov berish orqali uning sorbsion imkoniyatlari o'rganildi va texnologik sxemasi ishlab chiqildi. Olingan seolitlar sorbent neft yuldash hamda tabiiy gazni suv bug'laridan quritish va oltingugurtli birikmalardan tozalash uchun $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{YUK}$ tarkibli katalizator ishlab chiqildi tekstur hamda sorbsion xossalari o'rganildi. $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{YUK}$ katalizator sirtini rentgenologik tahlilida SiO_2 , Ca^{2+} , Zn^{2+} va Mg^{2+} ion fazasi umumiy miqdori o'rganildi. «UZBEKGAZ»AJ – Muborak gazni qayta ishlash zavodi yordamida ushbu katalizatorning sorbsion xususiyatlarini o'rganish bo'yicha tajriba sinovlarini o'tkazildi shu bilan birga $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{YUKS}$ va $\text{CaA}(5\text{A})$ katalizatorlari ishtrokida sulfidlarni sorbsion imkoniyati qiyosiy o'rganib chiqildi. Tekshirishlar shuni ko'rsatdiki, tanlagan boshqa $\text{CaA}(5\text{A})$ tarkibli katalizatorining tajriba sinovi ham tekshirilib ko'riildi. Ushbu adsorbent vodorod sulfidni yutishi 8,2% massaga teng $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{YUKS}$ katalizatori esa 14,3% massaga teng umumiy sig'imiga ega ekanligini ko'rsatdi.

Abstract

By processing local raw materials Navbahor bentonite with the salts of calcium, zinc and magnesium, zeolite with a composition of $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{HSZ}$ was prepared in laboratory conditions. The sorption capabilities of zeolites prepared from local raw materials were studied and a technological scheme was developed by adding metal

KIMYO

salts to the sorbent and subsequent heat treatment. A $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2/\text{HSZ}$ catalyst based on zeolite sorbents has been developed for drying oil and natural gas from water vapor and removing sulfur compounds, their texture and sorption properties have been studied. During X-ray diffraction analysis of the surface of the $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2/\text{HSZ}$ catalyst, the total amount of the ionic phase Ca^{2+} , Zn^{2+} and Mg^{2+} was studied. At JSC "UZBEKGAS" - Mubarek gas processing plant, experimental tests were carried out to study the sorption properties of this catalyst, with the comparative sorption of sulfides with the participation of $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2/\text{HSZ}$. The sorption properties of HSZ catalysts have been studied. Experimental tests of the CaA(5A) catalyst were carried out for comparison, which showed hydrogen sulfide absorption equal to 8.2% by weight, and our developed catalyst $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2/\text{HSZ}$ with a total capacity of 14.3% by weight.

Ключевые слова: бентонит Навбахор, цеолитовый сорбент (ВКС), CaA (5A), катализатор, поверхностная адсорбция, технологическая схема.

Kalit so'zlar: Navbahor bentonit, (VUKS) seolittar sorbent, SaA (5A), katalizator, sirt adsorbsiya, texnologik sxema

Key words: Navbahor bentonite, zeolite sorbent (VSC), CaA (5A), catalyst, surface adsorption, technological scheme.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день для улучшения показателей качества природного газа требуется очищение из его состава соединений серы и меркаптанов. Наличие соединений серы в газе, добытые из нескольких источников, а также нефтяной попутный газ, коксовые и топливные газы, в том числе биогаз. Важной задачей газоочистки является удаление соединений серы из их смеси. Сера содержащаяся в газах обладает токсичными и коррозионными свойствами, поэтому перед использованием газов необходимо их очистить от примесей. Химические процессы, которые можно использовать для десульфурации газа важны, но такие процессы требуют высоких затрат. Для достижения желаемых результатов рассчитываются сложные технологические условия работы каталитического реактора [1,2].

В настоящее время добыча минерала бентонита обнаруженного в районе Навбахор представляет производственный экономический интерес в отрасли нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Практическая значимость наших исследований заключается в том, что разработаны основы процесса адсорбционной очистки нефти и природного газа от паров воды и сернистых соединений. Он заключается в разработке основ и схем технологических процессов осушения нефти и природного газа от паров воды и одновременной очистки их от сернистых соединений при помощи цеолитных сорбентов, а также дать рекомендации по использованию полученных адсорбентов в различных отраслях химической промышленности [3-5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные опыты проводились на Мубарекском газоперерабатывающем заводе на полупромышленной установке с массовой долей сероводорода 2,9 % в газе и массовой долей серы в тиолах 0,5 %. Процесс абсорбции проводили в стеклянных колонках с высотой адсорбента 120 см и диаметром 3,2 см. Для абсорбции неабсорбированного сероводорода и тиолов на выходе из стеклянного колонного реактора устанавливали склянку Дрекселя наполненный 10% раствором гидроксида натрия. Количество передаваемого газа определялось с помощью газового счетчика [2]. Процесс осуществлялся в следующем режиме:

- температура процесса -55°C;
- расход аргона -0,1-0,30 л/мин;
- расход сероводорода или метилмеркаптана -5,0-30 мл/мин;
- исходное содержание серы в сероводороде или метилмеркаптани -1000 ppm;
- объем катализатора, загруженного в реактор - 26 мл.

Принципиальная схема установки очистки газа от сероводорода и метилмеркаптана изображена на рис. 1. Это основная часть устройства стеклянный цилиндр-реактор 1, обеспеченный системой нагрева 2 и контроль температуры 3,4,5 и 6. Газ, поступающий в реактор, проходит через 8-й цилиндр и контролируется 9-м ротометром. Перенос сероводорода или метилмеркаптанов из цилиндра 8а в цилиндр 9а контролируется ротаметром. Газ подается в реактор через стеклянный диспергатор 10. Очищенный газ направляется в холодильник «Либиш» над реактором 7, затем в абсорбер 11, 12 через

стеклянный сосуд Дрекселя с раствором щелочи выбрасывается в атмосферу через газовые часы 13 и 14.

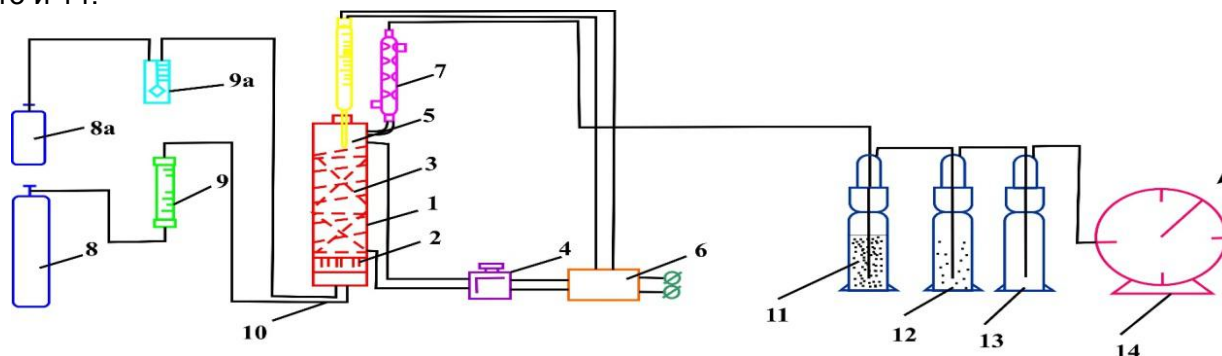


Рис. 1. Полупромышленная опытная установка газоочистки

1-стеклянно-цилиндровый реактор, 2-система обогрева, 3,4,5,6-регулятор температуры, 7-холодильник Либиха, 8-газ-носитель реактору, 9-ротометр, 10-стеклянный диспергатор, 11,12-поглощающие цилиндры Дрекселя, 13- запасной цилиндр, 14 газовые часы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ВКЦ были приготовлены в лабораторных условиях путем обработки (бентонитовых) цеолитов, полученных из местного сырья, солями кальция, цинка и магния. Для очистки нефтепродуктов от различных газов полученные указанным способом цеолиты замачивали в 20% растворах CaCl_2 , ZnCl_2 , MnCl_2 в течение 2 часов при сильном встряхивании. В результате был получен образец, содержащий $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2$ /ВКЦ [6]. Местное сырье активируется путем механо-термической и химической обработки и выпускается в виде гранул (таблеток) темного цвета диаметром до 5 мм. Изучен технологический процесс очистки природного газа с использованием этих ВКЦ. Общее количество ионной фазы SiO_2 , Ca^{2+} , Zn^{2+} и Mg^{2+} анализировали поверхности катализатора методом рентгенофазового анализа. Дифрактограмма катализатора $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2$ /ВКЦ отличается с появлением линий характерны для модификации серы, от которой полученной чисто из исходных материалов. Так, адсорбция сероводорода на поверхности катализатора $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2$ /ВКЦ продолжается с образованием сульфидов металлов и серы (рис. 2). По мере насыщения сероводородом поверхность адсорбента темнеет, что свидетельствует об образовании сульфидов металлов и смачиваемостью влагой адсорбента.

Следующей частью работы это сравнительное изучение катализатора $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2$ /ВКЦ и катализатора СаА (5А) для очистки нефтяных попутных газов от сероводорода и меркаптанов. (АО «УЗБЕКГАЗ» – Мубарекский газоперерабатывающий завод) проведены экспериментальные испытания по изучению сорбционных свойств данных катализаторов.

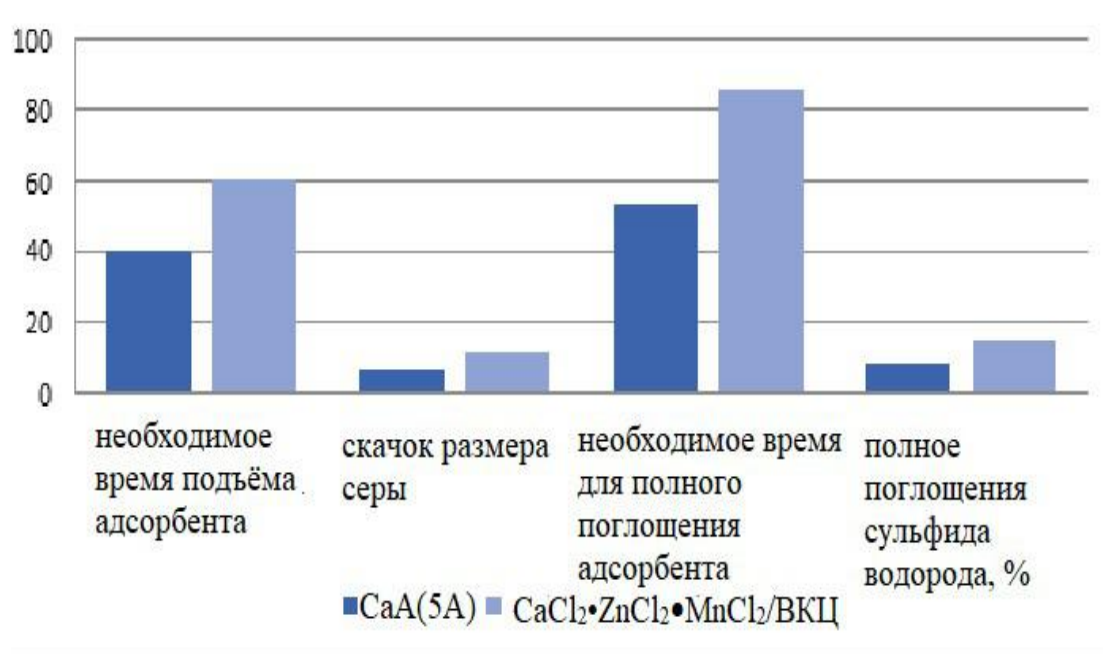


Рис.2. Результаты эксперимента с хемосорбентами $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{BKЦ}$ и $\text{CaA}(5\text{A})$ в процессе очистки газов от сероводорода и тиолов.

Кроме того, нами были проведены испытания другого катализатора состава $\text{CaA}(5\text{A})$, который мы выбрали в качестве стандарта. Результаты испытания показали, что данный адсорбент имел поглощение сероводорода 8,2% по массе, а общая емкость катализатора $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{BKЦ}$ составила 14,3% по массе. Нами изучена возможность сорбции сероводорода катализаторами $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{BKЦ}$ и $\text{CaA}(5\text{A})$. Катализаторы $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{BKЦ}$ и $\text{CaA}(5\text{A})$, динамическую емкость по сероводороду определяли сорбционную концентрацию H_2S (рисунки 3 и 4).

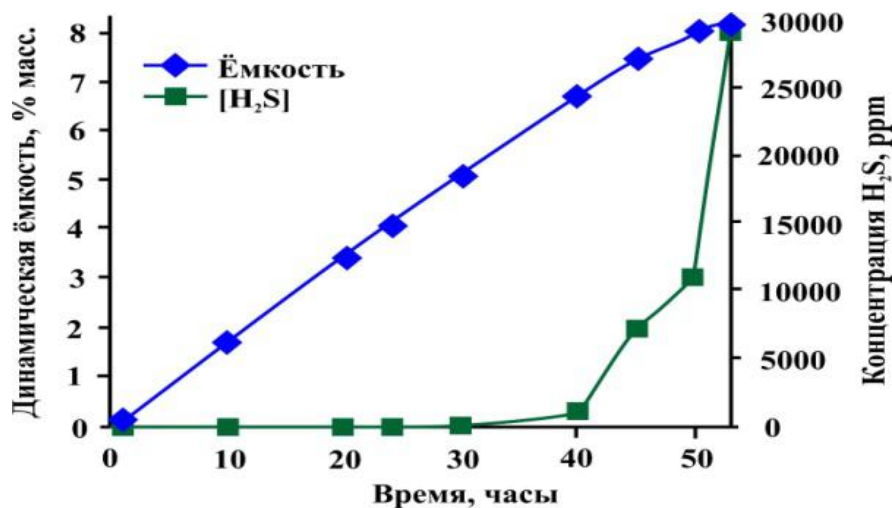


Рис.3. Динамическая емкость $\text{CaA}(5\text{A})$ и концентрация сероводорода, поглощаемого адсорбером.

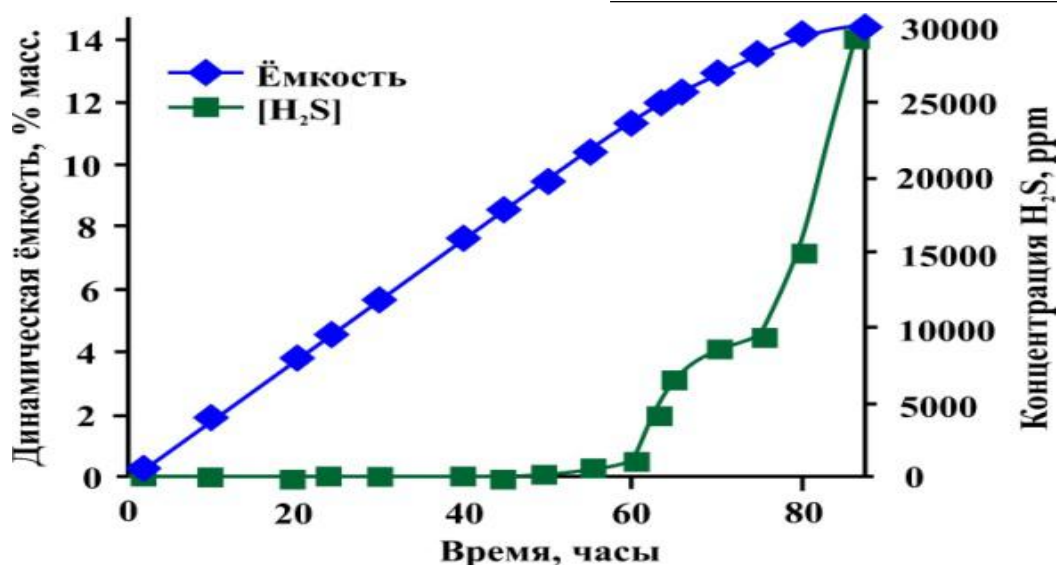


Рис.4. Динамическая емкость хемосорбента $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2$ /ВКЦ изменение концентрации сероводорода, абсорбированного в адсорбер.

После полного насыщения адсорбентов (СаА (5А), $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2$ /ВКЦ) сероводородом выходящей из реактора концентрации меркаптановой серы не превышает 100 ppm. Низкое количество меркаптанов можно объяснить также их окислением до дисульфидов. Концентрация выбрана равной 1000 ppm, поскольку оборудование (котлы, печи) начинает активно подвергаться коррозии при концентрации сероводородного газа, превышающей 100-1000 ppm. На основании проведенных исследований разработана и предложена следующая принципиальная технологическая схема адсорбционной очистки сероводорода из нефтяного попутного газа. Устройство (Оборудование) состоит из трех поочередно работающих адсорберов. Два адсорбера в рабочем состоянии, а один находится в резерве и работает во время регенерации. Нефтяной попутный газ очищается путем последовательного прохождения через адсорберы 1 и 2. После полного насыщения 1-го адсорбера в поток газа из адсорбера 2 направляется в 3-й адсорбер. В этот момент 1-й адсорбер переходит к регенерации. После полного насыщения 2-го адсорбера, поток газа из 3-го переходит на 1-й, а 2-й переходит в состояние регенерации.

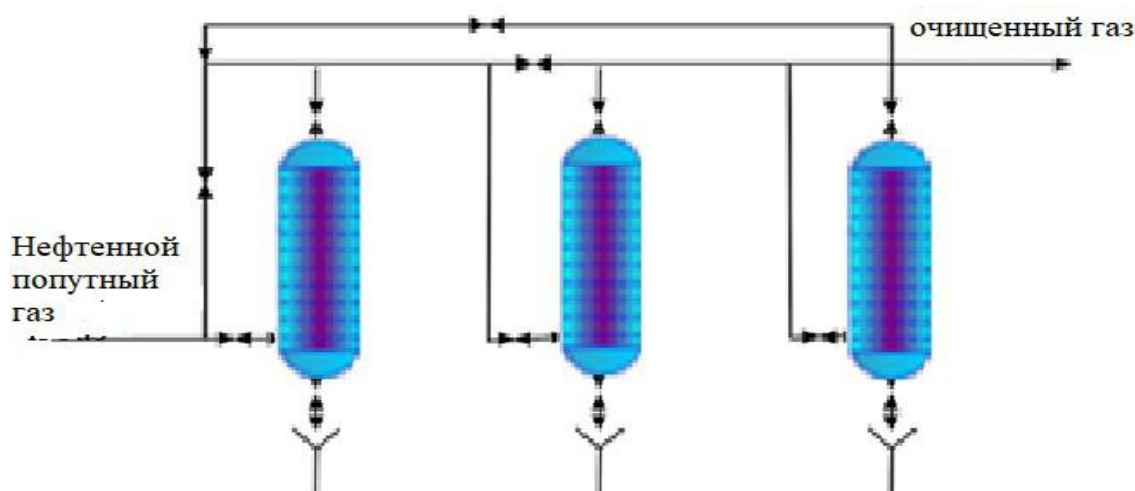


Рисунок 5. Основная технологическая схема очистки спутникового газа от сероводорода.

KIMYO

Суммарная динамическая емкость адсорбентов H_2S на 20-25% превышает их повышенную концентрацию, поэтому желательно использовать их адсорбционную емкость в полном объеме, что было рекомендовано в схеме очистки природного газа от сероводорода.

ВЫВОДЫ

Полученный сорбент на основе цеолита синтезированного из бентонита Навбахор, оказался катализатор способный одновременно осушать нефтяной попутный газ и природный газ от паров воды и очищать их от сернистых соединений.

Катализатор $CaCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot MnCl_2 / BKЦ$ и CaA (5A) рекомендован для применения очистки нефтяных газов от сероводорода и тиолов. В этом процессе катализатор действует как химический сорбент. Экспериментальные испытания катализатора, состоящего из $CaCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot MnCl_2 / BKЦ$, проведены на Мубарекском газоперерабатывающем заводе. Результаты испытания показали, что данный адсорбент поглощает сероводорода 8,2% по массе, а общая емкость катализатора $CaCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot MnCl_2 / BKЦ$ составляет 14,3% по массе. Изучена и проанализирована возможности применения катализаторов $CaCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot MnCl_2 / BKЦ$ и CaA (5A) при сорбции сероводорода.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копылов, А. Ю., Насретдинов, Р. Г., Мазгаров, А. М., & Вильданов, А. Ф. (2010). Современные жидкофазные методы сероочистки газового сырья. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 53(9), 4-8.
2. Fayzullayev, N., & Mamadoliev, I. (2023). Study of methods of chemisorption purification of hydrogen sulfide in natural gases with natural sorbent. In E3S Web of Conferences (Vol. 401, p. 04052). EDP Sciences.
3. Mamadoliev, I. I., & Fayzullaev, N. I. (2020). Optimization of the activation conditions of high silicon zeolite. International Journal of Advanced Science and Technology, 29(3), 6807-6813.
4. Файзуллаев Н.И., Мамадолиев И.И. Оптимизация условий активации высококремнистого цеолита. Научный вестник СамГУ (2019) 3(115) 8-12.
5. Файзуллаев Н.И., Мамадолиев И.И. Характеристика высококремнистых цеолитовых систем, полученных из местного сырья. Научный вестник СамГУ (2020) (119) 52-56.
6. Шайдулина, А. А. (2019). Разработка технологии получения цеолитов и гидроксида алюминия при переработке нефелинового концентрата (Doctoral dissertation, АА Шайдулина).
7. Арипова, М. Х., Кадиров, О. Ш., Тиллаев, С. У., Худайназаров, Ж. О. У., Файзиева, Ф. М., & Рузиева, Ф. О. (2022). Получение низкомодульных синтетических цеолитов на основе местного сырья. Universum: химия и биология, (2-1 (92)), 65-70.
8. Бураков, А. М., Ермаков, С. А., & Касанов, И. С. (2012). Особенности горнотехнических условий разработки россыпных месторождений Якутии. Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), (7), 171-179.