Илибаев, Радик Салаватович. Осушка и очистка природного газа от примесей сероводорода и углекислого газа на обменных формах гранулированных цеолитов А и Х без связующих веществ : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.07 / Илибаев Радик Салаватович; [Место защиты: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т].- Уфа, 2012.- 125 с.: ил. РГБ ОД, 61 12-5/2601

**УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИИ И КАТАЛИЗА РАН, г. УФА ООО «ИШИМБАЙСКИЙ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД КАТАЛИЗАТОРОВ»**

На правах рукописи

**Илибаев Радик Салаватович**

**ОСУШКА И ОЧИСТКА ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ ПРИМЕСЕЙ СЕРОВОДОРОДА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ОБМЕННЫХ ФОРМАХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ А И X БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

Специальность 05.17.07 - «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.х.н., профессор Кутепов Б.И.

Уфа-2012

**СОДЕРЖАНИЕ**

Перечень сокращений, условных обозначений Введение

Глава 1 Литературный обзор

1. Способы осушки и очистки от сероводорода и диоксида углерода газовых сред
2. Адсорбционные методы
   1. Классификация адсорбентов и адсорбатов
      1. Важнейшие физико-химические характеристики адсорбентов
      2. Цеолитсодержащие адсорбенты
   2. Промышленные технологии адсорбционной осушки и очистки от сернистых соединений и диоксида углерода газообразных углеводородов на цеолитсодержащих адсорбентах
      1. Осушка газов
      2. Очистка газообразных углеводородов от сероводорода
      3. Очистка газов от диоксида углерода
   3. Регенерация цеолитсодержащих адсорбентов Глава 2 Объекты и методы исследования
3. Методики синтеза различных катионообменных форм цеолитов NaA-БС и NaX-БС
4. Методики синтеза цеолитов NaA-БС и NaX-БС
5. Методика ионного обмена катионов Na+ на катионы К+, Li+,

і *2+* 2+ 24-

NH4 , Са , Mg и La в цеолитах типа А и X

* 1. Методики исследования свойств синтезируемых цеолитных адсорбентов
     1. Определение химического состава адсорбентов
     2. Определение фазового состава и параметров ячейки цеолитов
     3. Исследование параметров пористой структуры цеолитсодержащих адсорбентов
     4. Методика определения предельных адсорбционных емкостей адсорбентов по углекислому газу, парам воды, н-гептана и бензолу
     5. Методики определения адсорбционной активности гранулированных цеолитов в проточных адсорберах при осушке и очистке природного газа от сероводорода и углекислого газа
        1. Методика определения адсорбционной активности по парам воды
        2. Методика определения адсорбционной активности по углекислому газу
        3. Методика определение адсорбционной активности по сероводороду

Глава 3 Синтез и исследование фазового состава, степени кристалличности и характеристик пористой структуры К, Li, Н, Са, Mg и La-форм цеолитов А-БС и Х-БС

1. Изучение влияния количества ионообменных обработок на степени обмена катионов Na+ на катионы К+, Li+, ЕҐ, Са2+, Mg2+ и La3+ в цеолите А-БС
2. Исследование влияния обмена катионов Na+ на катионы К+, Li+, ЕҐ, Са2+, Mg2+ и La3+ на характеристики кристаллической решетки и пористой структуры цеолита А-БС
3. Изучение влияния количества ионообменных обработок на степень обмена катионов Na+ на катионы К+, Li+, ЕҐ, Са2+, Mg2+ и La3+ в цеолите Х-БС
4. Исследование влияния обмена катионов Na+ на катионы К+, Li+, ЕҐ, Са2+, Mg2+ и La3+ на характеристики кристаллической решетки и пористой структуры цеолита Х-БС

Глава 4 Изучение адсорбционных характеристик обменных форм цеолитов А-БС и Х-БС при осушке и очистке природного газа от примесей сероводорода и углекислого газа

* 1. Изучение предельных адсорбционных емкостей обменных форм цеолитов А-БС и Х-БС по углекислому газу, парам воды, н-гептана и бензола
     1. Предельные адсорбционные емкости обменных форм цеолитов А-БС и Х-БС по парам воды
     2. Предельные адсорбционные емкости обменных форм цеолитов А-БС и Х-БС по углекислому газу
     3. Предельные адсорбционные емкости обменных форм цеолитов А-БС и Х-БС по парам н-гептана
     4. Предельные адсорбционные емкости обменных форм цеолитов Х-БС по парам бензола
  2. Изучение активностей обменных форм цеолитов А-БС и Х-БС при адсорбционной осушке и очистке природного газа от примесей сероводорода и углекислого газа
     1. Активности обменных форм цеолитов А-БС и Х-БС при адсорбционной осушке природного газа
     2. Активности обменных форм цеолитов А-БС и Х-БС при адсорбционной очистке природного газа от примесей сероводорода

з

* + 1. Активности обменных форм цеолитов А-БС и Х-БС при адсорбционной очистке природного газа от примесей углекислого газа
  1. Наработка опытно-промышленной партии цеолита КА-БС и ее испытание в адсорбционной осушке углеводородного газа на 103

Белозерном ГПК

* + 1. Наработка опытно-промышленной партии цеолита КА-БС 103
    2. Испытание 10 тонн адсорбента КА-БС на установке ^

адсорбционной осушки природного газа Белозерного ГПК

[Выводы 111](#bookmark35)

Список литературы 113

Перечень сокращений, условных обозначений цеолиты NaA и NaX - порошкообразные цеолиты NaA и NaX; цеолиты NaA-БС и NaX-БС - гранулированные цеолиты NaA и NaX без связующих веществ;

PC - реакционная смесь; М - модуль;

1и.о., 2и.о. и Зи.о. - первый, второй и третий ионный обмены;

а(ыа^к)5 си(ка-» Li), 0C(Na->NH4)5 СС(ыа->н)> 0С(ка-^Са)> a(Na->Mg) И а(ыа-^ La) “ СТЄПЄНИ

обмена катионов Na+ на катионы К+, Li+, NH/, Са2+, Mg2+ и La3+ в цеолитах; А(Н20), А(С02), A(H2S), А(СбН6) и А(н-С7Ніб) - предельные адсорбционные емкости по Н20, С02, H2S, СбНб и н-С7Н16;

D(H20), D(C02), D(H2S) - динамические адсорбционные активности по Н20, С02, H2S при осушке и очистке метана;

РФА - рентгенофазовый анализ;

PC А - рентгеноструктурный анализ;

МРП - метод ртутной порометрии;

Vnop вод - общий объем пор цеолита по водопоглощению, см3/г;

SN - кажущаяся удельная поверхность цеолита по низкотемпературной адсорбции N2, м2/г;

Syfl - удельная поверхность цеолита по МРП, м /г;

Vn0p - объем пор цеолита по МРП, см3/г;

**ёвх** - размер входных окон в микропоры отдельных кристаллов цеолита, нм.

ВВЕДЕНИЕ

Только в России добыча природного газа достигает 550-600 млрд.м в год. Кроме основных углеводородных компонентов в природном и попутном газах присутствуют такие нежелательные примеси как пары воды, углекислый газ, сероводород и меркаптаны [1,2].

Осушку и очистку природного и попутного газов производят с помощью низкотемпературной сепарации, абсорбционных и адсорбционных способов [2­10].

В зависимости от месторождения содержание нежелательных примесей в природном или попутном газах меняется, поэтому для каждого месторождения предлагается конкретная технологическая схема осушки и очистки газообразных углеводородов. В то же время последней стадией, практически всегда, является адсорбционная стадия с использованием гранулированных цеолитов А или X [10-13].

Синтез гранулированных цеолитов А и X осуществляют по двум основным направлениям. Первое - приготовление цеолитных гранул с использованием различных связующих веществ. Второе — получение цеолитов А и X без связующих веществ (А-БС и Х-БС), гранулы которых представляют собой единые сростки кристаллов. Подобные цеолитные материалы обладают более высокими значениями предельных адсорбционных емкостей и механической прочности, чем гранулы со связующими веществами [14-18].

Цеолиты являются микропористыми материалами с предельно узким распределением пор, поэтому для них характерно объемное заполнение внутрикристаллического пористого пространства при сорбции различных молекул. Кроме того, наличие катионов в полостях пористой структуры цеолитов обуславливает следующие дополнительные особенности последних как адсорбентов [16]:

* влияние химической природы и содержания обменных катионов на размеры входных окон в полости цеолитов;
* при обмене катионов Na+ на другие катионы возможно изменение

положения последних в полостях, которое приводит к изменению предельного объема для заполнения;

* специфическое взаимодействие молекул с обменными катионами при малых степенях заполнения адсорбционного объема.

Цеолиты А и X обычно синтезируют в Na-форме. Кроме того, в промышленной практике используют и другие ионообменные формы. Сведения о их синтезе и адсорбционных свойствах, весьма ограничены даже для высокодисперсных и гранулированных со связующими веществами образцов. Для цеолитов А-БС и Х-БС подобные сведения отсутствуют. Таким образом, изучение влияния природы и концентрации обменных катионов в цеолитах А-БС и Х-БС на их характеристики является важной и актуальной задачей.

**Цель работы.** Разработка адсорбентов для глубокой осушки и очистки природного газа от сероводорода и углекислого газа на основе цеолитов А-БС и Х-БС в различных ионообменных формах, которые более эффективны, чем используемые в настоящее время адсорбенты.

Поставленная в данной работе цель включала решение следующих наиболее важных задач:

* изучение влияния параметров обмена катионов Na+ на катионы К+, Li+, ЕҐ, Са2+, Mg2+ и La3+ в цеолитах А-БС и Х-БС на его глубину и определение условий приготовления ионообменных форм указанных цеолитов с различной степенью обмена;
* исследование влияния химической природы и концентрации обменного катиона на фазовый состав и характеристики пористой структуры, а также механическую прочность гранул цеолитов А-БС и Х-БС;
* выяснение влияния химической природы и концентрации обменного катиона на адсорбционные характеристики цеолитов А-БС и Х-БС по веществам, отличающимся строением и размерами молекул;
* исследование влияния характеристик указанных выше адсорбентов на показатели очистки природного газа.

В результате исследования ионного обмена катионов Na+ на катионы К+,

б

\_1\_ і ^ і \*\*) *t*

Li , NH4 , Ca , Mg и La в гранулированных цеолитах NaA-БС и NaX-БС установлено, что в результате трех последовательных обменных обработок достигаются предельные степени обмена, которые на 10-15 % ниже, чем при обмене в порошкообразных цеолитах тех же структурных типов.

Обнаружено, что максимальные значения степеней обмена катионов Na+ на катионы; К+ (а(Ыа-к))9 Li+ (a(Na- lO), NH4+ (cx(Na\_>NH4))? Са2+ (a(Na-ca)) , Mg2+ (а(ма—>Mg)) И La3+ (oc(Na\_> La)) составляют 0,63; 0,53; 0,50; 0,72; 0,45 и 0,50 для цеолита А-БС, а для цеолита Х-БС - 0,72; 0,61; 0,62; 0,81; 0,50; и 0,87 соответственно. Высокая степень кристалличности и параметры вторичной пористой структуры гранул после обмена указанных выше катионов остаются неизменными. При приготовлении HNa-форм цеолитов А-БС и Х-БС со степенью обмена более 0,50 термообработкой NH4Na^opM наблюдается частичная аморфизация их кристаллической решетки, которая в большей степени характерна для цеолита А-БС.

Показано, что у всех обменных форм цеолитов А-БС и Х-БС значения предельных адсорбционных емкостей по Н20-А(Н20), С02-А(С02), СбН6- А(СбНб) и h-C7Hi6-A(h-C7H16) при 20 °С и относительных давлениях адсорбата (P/Ps) не менее 0,1 на 10,0-15,0 % меньше, чем у порошкообразных цеолитов тех же структурных типов из-за труднодоступности части внутрикристаллического объема в гранулах.

Установлено, что изменением обменной формы цеолита А-БС можно регулировать значения А(Н20) от 190 мг/г для К-формы до 280 мг/г для Mg- формы. В цеолите Х-БС для всех обменных форм, кроме Н-формы, значения А(Н20) составляют 250-280 мг/г.

Обнаружено, что при концентрации С02 в смеси, равной 70,0 %об., наибольшее значение А(С02) наблюдается для цеолита NaX-БС, а при концентрации С02 равной 0,03 %об. у цеолитов NaA-БС и LiA-БС.

Показано, что максимальная величина А(С02) при 20°С цеолитов А-БС и Х-БС зависит от концентрации С02:

- при 0,03 %об. (специфического взаимодействие молекул С02 с катионами), наибольшее значение А(С02) - 27,8 и 24,7 мг/г у цеолитов NaA-БС и LiA-БС соответственно;

* при 70,0 %об. (объемное заполнение), наибольшее значение А(С02) -

1. мг/г у цеолита NaX-БС, СаХ-БС и MgX-БС.

При осушке СН2о=14 г/м и очистке природного газа от сероводорода

■J Л Л

Cms=l г/м и углекислого газа Ссог=200 г/м при 20-25 С в динамическом режиме установлены следующие значения адсорбционной активности:

* для воды- 228-247 мг/г у цеолита А-БС в Na-, Са- и Mg-формах и у цеолита Х-БС в Li- и La-формах.
* для углекислого газа - 114-117 мг/г у цеолита А-БС в Са-форме.
* для сероводорода - 18-20,5 мг/г у цеолита Х-БС в Li-, Na- и К-формах. Показано влияние природы и концентрации обменных катионов в

цеолитах А-БС и Х-БС на глубину осушки и очистки природного газа от сероводорода и углекислого газа.

выводы

1. Определены условия и синтезированы гранулированные адсорбенты для осушки и очистки природного газа от сероводорода и углекислого газа, представляющие собой цеолиты А-БС и Х-БС с различными степенями обмена

^ ^ + і л | 2+ і

катионов Na на катионы К , Li , ЬГ, Са , Mg , и La . Показано, что адсорбционные активности этих адсорбентов в упомянутых процессах на 10-15% выше, чем у цеолитсодержащих адсорбентов со связующими материалами.

1. Установлено, что при осушке и очистке природного газа максимальные значения адсорбционной активности:

* по парам воды, равные 228-247 мг/г, наблюдаются у цеолита А-БС в Na-, Са- и Mg-формах и у цеолита Х-БС в Li- и La-формах;
* по сероводороду, равные 18-20,5 мг/г, наблюдаются у цеолита Х-БС в Li-, Na- и К-формах;
* по С02, равные 114-117 мг/г, наблюдаются у цеолита А-БС в Са-форме.

1. Обнаружено, что замена катионов Na+ на катионы К+, Li+, ГҐ, Mg2+, Са2+ и

3“Ь

La в цеолите А-БС позволяет изменять А(Н20) от 190-280 мг/г, а в цеолите Х-БС при аналогичной замене значительных изменений величин А(Н20), А(С02), А(н- С7Н]6) и А(СбНб) не наблюдается.

1. Показано, что у цеолитов А-БС и Х-БС при концентрации углекислого газа в смеси, равной 70,0%об., величина А(С02) определяется, в основном, объемом больших полостей. Последний больше у цеолита NaX-БС, поэтому у него значения А(С02) выше. При концентрации углекислого газа в смеси, равной 0,03%об., максимальное значение А(С02) у цеолита А-БС и А-БС в Na- и Li-формах, так как для них характерны слабокислотные свойства.
2. Установлено, что в цеолитах А-БС и Х-БС максимальные значения степеней обмена катионов Na+ на катионы К+, Li+, Mg2+ ,Са2+ и La3+ достигаются после трех обменных обработок. При этом, сохраняются высокие степени кристалличности и фазовая чистота, а также не изменяются характеристики вторичной пористой структуры гранул. При приготовлении HNa-форм цеолитов А-БС и Х-БС со

ill

степенью обмена более 0,50 термообработкой NH4Na-(j)opM наблюдается частичная аморфизация их кристаллической решетки, которая в большей степени характерна для цеолита А-БС.

На оборудовании ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» наработана опытно-промышленная партия цеолита КА-БС в количестве 10 тонн, которая успешно эксплуатируется в настоящее время на установке адсорбционной осушки природного газа Белозерного ГПК.