Расембуаринирина Аллис Аминах. Закономерности окислительно-адсорбционного процесса очистки газов от сероводорода на активных углях : диссертация ... кандидата технических наук : 02.00.13.- Москва, 2000.- 138 с.: ил. РГБ ОД, 61 00-5/2975-9

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНЖЕРСИТЕТ

НЕФТИ И ГАЗА ИМ. И.М. ГУБКИНА

На правах рукописи

УДК 66. 074. 5. 08Г 3. 097

РАСЕМБУАРЕПНИРИНА Аллис Аминах

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-АДСОРБЦИОННОГО**

**ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА**

**НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ.**

02.00.13 **—** Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва

2000

СТР

**Введение** 4

**Глава I. Очистка природных и технологических газов от**

**сернистых соединений с помощью твердых сорбентов** 7

1.1. **Адсорбционные методы очистки природного газа от**

**сернистых соединений** 8

**1.2 Хемосорбционные методы** 13

1.2.1 Очистка газов с использованием хемосорбентов на основе

оксидов железа 14

1.2.2 Очистка газов с использованием хемосорбентов на основе

оксида цинка 16

1.2.3 Очистка газов с использованием хемосорбентов на основе

оксидов меди 20

1.2.4 Хемосорбенты на основе оксидов молибдена 21

**1.3 Окислительные методы** 24

1.3.1. Методы очистки с использованием твердого окислителя. 24

1.3.2. Каталитические окислительные методы с использованием

окислителя, добавляемого в очищаемый газ 27

1.3.2.1. Каталитическое окисление сероводорода на активных

углях 27

1.3.2.2 Методы изучения реакции окисления НгЗ на

активных углях и исследования её механизма 38

1.3.2.3 Побочные окислительные процессы, протекающие в

ходе прямого окисления сероводорода на активных углях 56

2

**Глава II. Экспериментальная часть** 59

**2.1 Цели и задачи эксперимента** 59

**2.2 Объекты исследования** 60

**2.3 Описание экспериментальной установки** 64

**2.4 Методики проведения эксперимента** 66

2.4.1 Изучение кинетики окисления сероводорода в

безградиентном реакторе (на зерне) 66

2.4.2 Проведение эксперимента по изучению кинетики

окисления сероводорода в интегральном реакторе (в слое) 68

2.4.3. Проведение эксперимента по изучению кинетики

восстановления серной кислоты сероводородом на АУ 69

**2.5. Аналитические методы, используемые в эксперименте** 71

2.5.1 Определение содержания сероводорода в газе 71

2.5.2 Определение содержания сернистого ангидрида в газе 72

2.5.3 Определение содержания серной кислоты в активном угле 74

2.5.4 Определение содержания серы в активном угле 75

**Глава III. Изучение кинетики окисления сероводорода на**

**зерне АУ** 80

**Глава IV. Изучение кинетики восстановления серной кислоты**

**сероводородом на АУ 90**

**Глава V. Исследование взаимодействия сероводорода**

**с кислородом в слое АУ 98**

**Глава VI. Исследование активных углей, выпускаемых в России,**

**в процессе очистки газов от сероводорода 108**

**Выводы**

**Приложения**

**Литература**

**4**

**ВВЕДЕНИЕ**

**За последние 20 лет мировое потребление энергии увеличилось на 38%,**

**природного газа - на 50%, нефти - на 12% и угля - на 28%.**

**Даже в условиях жёсткой конкуренции энергоносителей роль газа, как**

**наиболее экологически чистого вида топлива, заметно возрастает и, по**

**прогнозам экспертов, его доля в энергобалансе мира к середине 21 века**

**может составить 28 - 30%.**

**В топливно-энергетическом балансе (ТЭБ) России доля природного**

**газа составляет 50%. Прогнозируется увеличение её в 2010 г до 58%.**

**Для России, имеющей 33% разведанных запасов и свыше 40%**

**прогнозных ресурсов газа планеты (мировые доказанные запасы природного**

**газа составляют более 148 трлн м^), газ является не просто очередным**

**эффективным энергоресурсом, а важнейшим средством решения многих**

**сложных социальных и экономических проблем.**

**В настоящее время 66% добываемого в России природного газа**

**потребляется внутри страны, 20% экспортируется в страны Центральной,**

**Юго-восточной и западной Европы, 14% - в страны СНГ и Балтии.**

**Газовая промышленность России, в которой трудится лишь 0,4%**

**занятых в народном хозяйстве, даёт 6% валового продукта производства**

**(ВПП). Она стала ключевой в решении широкого спектра наиболее острых**

**стратегических задач социально-экономического развития России.**

**Новые сферы применения природного газа открываются в сфере ряда**

**технологических процессов, в частности это касается, чёрной и цветной**

**металлургии, а также в сельскохозяйственном производстве и коммзлнально-**

**бытовом секторе, в строительной индустрии.**

**Использование природного газа на транспорте даёт возможность**

**существенно снизить вредное воздействие техники на окружающую среду.**

**5**

**Заложенные природой в этот вид топлива высокие физико-химические и**

**антидетонационные свойства позволяют заменять им высокооктановые**

**бензины и снижать выбросы до значений, з^азанных в действующих в**

**развитых странах нормативах.**

**Многие природные газы в своём составе содержат сернистые**

**компоненты. Среди сернистых компонентов чаше всего встречаются H2S,**

**меркаптаны RHS, серооксид углерода COS, сероуглерод CS2, сульфиды RSR.**

**Сернистые соединения отравляют катализаторы в процессах**

**переработки газа. При сгорании они образуют оксиды серы, содержание**

**которых в воздушном бассейне опасно для человека и окружающей среды.**

**Требования к газу, подаваемому потребителям, по содержанию**

**сернистых компонентов постоянно растут. Допускается содержание H2S в**

**природном газе не более 5,7 мг/м^, общей серы - не более 50 мг/м^. С**

**ужесточением норм по охране окружающей среды и всё большим**

**использованием газа в качестве технологического и химического сырья**

**необходимо практически полное извлечение сернистых компонентов из газа.**

**В настоящее время добыча сероводородсодержащего природного газа в**

**странах СНГ составляет около 10% всего объёма потребляемого газа. При**

**этом содержание сероводорода в газах колеблется в широких пределах - от**

**нескольких долей до десятков процентов. Такой газ перед подачей**

**потребителю подвергают очистке.**

**Окислительно-адсорбционный процесс очистки газов известен с 20-х**

**годов и широко применяется в промышленности. В то же время количество**

**научных статей и патентов, посвященных различным аспектам этого**

**процесса, практически не сокращается. Это является свидетельством того,**

**что с одной стороны, этот процесс представляет интерес для**

**промышленности и является перспективным, с другой стороны, что процесс**

**изучен недостаточно полно и возникает целый ряд проблем при его**

**6**

**реализации для решения которых проводятся новые научно-**

**исследовательские работы.**

**Целью данной работы является исследование одного из**

**технологических процессов очистки природного газа от сернистых**

**соединений - процесса окислительно-адсорбционной очистки на активных**

**углях (АУ).**\_\_

**ВЫВОДЫ**

1. Проведены систематические исследования реакций, проходящих при

каталитическом окислении сероводорода на активных углях, направленные

на совершенствование технологии и улучшение работы установок очистки

газовых сред окислительно — адсорбционным методом.

2. Разработана методика испытания АУ, позволяющая измерять

основные эксплуатационные характеристики образцов АУ (предельная

сероёмкость, длина зоны массопередачи, селективность). Методика

рекомендуется для прогнозирования поведения различных марок АУ в

процессах очистки и регенерации.

3. Проведено кинетическое исследование закономерности окисления

НгЗ кислородом на зерне АУ, позволившее рассчитывать динамику сорбции

НгЗ в слое АУ в зависимости от начальной концентрации НгЗ, температуры и

линейной скорости очищаемого газового потока. Установлена

количественная зависимость скорости этой реакции от содержания

адсорбированной серы на поверхности угля. Экспериментальные данные

обобщены в виде кинетических уравнений. Рассчитана энергия активации

изучаемой реакции.

4. Изучена динамика сорбции НгЗ в слое АУ различных марок и

распределение продуктов окисления НгЗ (сера и серная кислота) вдоль слоя

АУ в зависимости от времени работы слоя.

5. Определено "время защитного действия " (время до проскока) слоя

различных марок АУ по НгЗ и ЗОг. Построены выходные кривые по этим

соединениям. Установлено, что лимитирующей стадией процесса является

проскок 802.

6. Изз^ена кинетика восстановления Н2804 адсорбированной на АУ,

что позволяет управлять этим процессом, варьируя концентрацию Н28 и