МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

На правах рукописи УДК 66.074.7:549.67.004.69 (043.3)

МОРЕВА НАТАЛЬЯ ПАШЮВНА

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

05.17.01 - технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научные руководители: доктор технических наук, проФєссорі Н.В.КЕДЬНЕВI кандидат технических наук, старший научный сотрудник Ю.М.АФАНАСЬЕВ

Москва - 1984

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Введение 4

ГЛАВА I. Литературный обзор

1. Процессы очистки газов от сернистых соединении 8
2. Классификация процессов сероочистки 8
   1. Жидкостные процессы очистки газов от сернистых

соединений II

* + 1. Циклические процессы II
    2. Окислительные процессы 16
    3. Щелочные процессы 17
  1. Процессы очистки газов от сернистых соединений

с применением твердых сорбентов и катализаторов 21

* + 1. Хемосорбционные методы очистки 21
    2. Адсорбционные процессы 22
  1. Структура, состав, физико-химические свойства и

области применения природных цеолитов 31

* + 1. Классификация природных цеолитов 31
    2. Свойства и области применения клиноптилолита 34
    3. Модифицирование структуры природных цеолитов с

целью увеличения их адсорбционной способности 44

ГЛАВА 2. Кислотное модифицирование клиноптилолита как

метод изменения его адсорбционных свойств 52

1. Методика проведения кислотной обработки клино­птилолита 52
2. Результаты опытов по килотному модифицированию

клиноптилолита и их обсуждение 53

ГЛАВА 3. Исследование адсорбции сернистых соединений на

модифицированных формах клиноптилолита **30**

3.1. Исследование адсорбции сернистых соединений на

кислотомодифицированном клиноптилолите 80

з

Стр.

,1.1. Описание экспериментальной установки 80

и методики проведения опытов

,1.2. Результаты опытов и их обсуждение 83

,2. Исследование адсорбции сернистых соединений на катионообогащенных формах кислотномодифициро- ванного клиноптилолита 104

ІАВА 4. Испытание кислотномодифицированного клиноптилолита на опытной установке Оренбургского ГПЗ Д. Методика испытаний НО

,2. Обсувдение полученных данных ИЗ

IAEA 5. Технология очистки природного газа от сернистых соединений на модифицированном клиноптилолите .1. Технология получения модифицированного

клиноптилолита 121

ДД. Описание технологической схемы 121

Д.2. Технико-экономическое обоснование метода

получения модифицированного клиноптилолита 123

.2. Технико-экономическое обоснование процесса

очистки природного газа от сернистых

соединений на модифицированном клиноптилолите 127

£В0ДЫ 131

ЖСОК ЛИТЕРАТУРЫ 132

РИЛОЖЕНИЕ 149

ВВЕДЕНИЕ

Охрана природы и рациональное использование природных ресур- IB в условиях быстрого развития промышленности, сельского хозяй- еэ становятся одной из важнейших общегосударственных задач. С шением проблемы защиты окружающей среды связано не только благо- стояние нынешних и будущих поколений, но и их здоровье. В связи этим в основных направлениях экономического и социального раз- тия СССР, принятых ХНУ съездом КПСС намечена программа меропри- ий, направленных на улучшение охраны окружающей среды и здоровья селения.

В текущем пятилетием плане развития народного хозяйства пред- мотрены значительные научно-исследовательские работы по охране ружающей среды, проводятся целенаправленные мероприятия по совер- нствованию методов охраны окружающей среды, созданию технологии, еспечивающей более экономичное использование природных ресур- в /I/.

Совершенствование технологических процессов происходит во всех раслях хозяйства, в том числе, и в газовой промышленности. В на- оящее время природный газ многих вновь открытых месторождений со- ржит в качестве примесей сернистые соединения, которые значитель- • ухудшают качество газа как сырья для различных процессов и как ммунально-бытового топлива. Сернистые соединения являются причи- ifi повышенной коррозии аппаратуры, вызывают быстрое и необратимое равление катализаторов, применяемых в процессах переработки угле­дородного сырья. При сжигании газа, содержащего сернистые соеди- ния, образуются высокотоксичные окислы серы, которые, попадая в мосферу с дымовыми газами, отрицательно воздействуют на окружа- іую среду.

В связи с этим перед газовой промышленностью встает ряд проб-

їм, связанных с очисткой газов от кислых компонентов. В числе гих нерешенных проблем - создание новых эффективных, дешевых ад- )рбентов.

Актуальность проблемы. Перспективным планом экономического и щиального развития нашей страны намечается дальнейшее увеличение )бычи и переработки нефти и газа. Уровень годовой добычи природно- ) газа в СССР к 1985 г. достигнет 600-640 млрд.м3 нефти и газового )нденсата - 620-645 млн.т. При огромных масштабах использования зфти и газа в народном хозяйстве первоочередной задачей является зчественное улучшение процессов их переработки, всесторонняя интен- іфикация производства, расширение ассортимента продукции и повыше- іе ее качества. Это в свою очередь обуславливает возрастание тре- эваний к очистке сырья от примесей, отрицательно воздействующих і технологические процессы переработки. Строго регламентируется частности, содержание сернистых соединений, которые являются при- шой повышенной коррозии аппаратуры и вызывают быстрое и необрати- )е отравление катализаторов конверсии углеводородов.

В настоящее время разработаны и эксплуатируются в промншлен- )сти различные методы извлечения сернистых соединений, среди кото- зх важное место занимают адсорбционные процессы. В качестве адсор- штов наиболее широко применяются синтетические и природные цеоли- з, которые отличаются ярко выраженным сродством к полярным молеку- зм и высокой поглотительной способностью при низких концентрациях валяемых примесей. Природные цеолиты имеют значительно более низ- гю стоимость и отличаются повышенной устойчивостью к действию вы- жих температур и агрессивных сред. Среди природных цеолитов на- Золыпий интерес представляет клиноптилолит, огромные запасы кото- эго обнаружены в Советском Союзе. Особенности кристаллической груктуры клиноптилолита, однако, исключают возможность адсорбции

іщєстб с размером молекул более 4 А, что ограничивает область его изменения, главным образом,процессами осушки. Отмеченной причиной юдиктована необходимость исследований в направлении получения ізличных модифицированных форм клиноптилолита с новыми свойствами шменительно к требованиям промышленности. Вовлечение природных іолитов в сферу сероочистки имеет важное народно-хозяйственное зна­нию в связи с разработкой у нас в стране новых крупных месторож- !ний нефти и газа с высоким содержанием сероводорода и серооргани- ЇСКИХ соединений.

Цель работы. Исследование и разработка процесса кислотного )Дифицирования клиноптилолита с целью получения новых микропорис- *IX* адсорбентов для очистки природного газа от сернистых соединений.

Эта общая цель потребовала решения ряда частных задач таких,

1К

* изучение процесса кислотного модифицирования клиноптилолита зависимости от условий обработки - температуры, времени контакта, ^отношения Ж:Т. Разработка рекомендаций по оптимальному режиму мо- іфицирования в зависимости от целевого назначения адсорбента;
* изучение равновесных и кинетических характеристик процесса деорбции сернистых соединений на модифицированных образцах клияо- гилолита;
* определение оптимальной степени деалюминирования, обеспечи- шцей наибольшую поглотительную способность клиноптилолита по сер­истым соединениям различной физико-химической природы;
* исследование адсорбционных свойств катионобогащенных форм ислотномодифицированного клиноптилолита;
* проведение опытных испытаний процесса очистки природного га- а Оренбургского месторождения на модифицированном клиноптилолите, становление расходных показателей;

- разработка технологической схемы и подбор оборудования про- сса кислотного модифицирования клиноптилолита и процесса очистки дородного газа от сернистых соединений.

выводы

1. Установлено, что определяющим фактором изменения адсорбци- яых характеристик клиноптилолита при его кислотной обработке явля- ся процесс деалюминирования. Определена зависимость степени деалю- .нирования от режима модифицирования: концентрации кислотного раст­ра, температуры, соотношения Ж:Т., времени.
2. Показано, что степень деалюминирования, соответствующая ксимуму предельного адсорбционного объема зависит от размера мо- кул. Максимальная емкость модифицированного клиноптилолита по *НА0* ^^//достигается на клиноптилолите со степенью деалюминирования

*%,* при адсорбции CgHg - 36%.

1. Разработаны рекомендации по технологическому режиму кислот­но модифицирования в зависимости от состава сернистых соединений газе, поступающем на очистку.
2. Определены равновесные и кинетические характеристики про- сса адсорбции различных сернистых соединений (/■&«?, *COS, C&HsSH)*

модифицированном клиноптилолите. Рассчитаны теплоты адсорбции ***HAS*** и ***COS*** на клиноптилолите, которые составляют 35,9;34 ц/моль соответственно.

1. Отмечено повышение адсорбционной способности модифицирован- го клиноптилолита по этилмеркаптану с повышением температуры, что ъяснено проявлением ситового эффекта. На основании этого сделали вод о том, что применение модифицированного клиноптилолита для истки природных газов от этилмеркаптана целесообразно в тех слу- ях, когда последующая переработка газа идет при повышенных темпе- турах.
2. Установлено, что зависимость высоты работающего слоя от *и) вfT* выражается степенным уравнением. Лимитирующей стадией про-

сса адсорбции *COS, RSH* на модифицированном клиноптилолите ляется внутренняя диффузия. Получено уравнение для расчета мши- льной высоты слоя адсорбента в зависимости от режимных параметров оцесса очистки.

1. Исходя из данных опытных испытаний была показана целесооб- зность применения в процессах сероочистки модифицированного кли- птилолита в комбинации с синтетическими цеолитами.
2. Разработана технологическая схема установки получения моди- цированного клиноптилолита производительностью 300 т/год. Прове- н технико-экономический расчет процесса и рассчитана оптовая цена одукта, которая составляет 160 руб/т.
3. Предложена принципиальная схема и дано технико-экономическое основание процесса очистки природного газа от сернистых соедине-

й на модифицированном клиноптилолите. Экономический эффект соста- т 50 тыс.руб.