

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС  
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ  
ТОШКЕНТ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

**Холматов Шохрух Фурқат ўғли**

**ТАБИИЙ ГАЗНИ ҚУРИТИШДА РЕГЕНЕРАЦИЯ ҚИЛИНГАН  
ЦЕОЛИТЛАРНИ ИШЛАТИШ**

Мутахассислик: 5522500-“Нефт газни қайта ишлаштехнологияси”

**Бакалавр**

Битирув малакавий иши раҳбари

Б.М.Мирзаев

Кафедра мудири

О.Э.Зиядуллаев

Ташкент –2014 йил

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>3</b>
<b>ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</b>	<b>7</b>
<b>ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	<b>24</b>
2.1 Методика определения физико-химических свойств сорбентов....	24
<b>ГЛАВА III. ТЕХНОЛОГИЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАН-</b>	<b>27</b>
<b>НЫХ ЦЕОЛИТОВ .....</b>	
3.1 Изучение влияния условий регенерации отработанных цеолитов на их адсорбционные свойства.....	27
3.2 Влияние различных факторов на адсорбционные свойства регенерированных цеолитов.....	32
<b>ГЛАВА IV. ПРОВЕДЕНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ</b>	
<b>РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ САА ПО ОСУШКЕ</b>	
<b>ПРИРОДНОГО ГАЗА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ</b>	
<b>СООТВЕТСТВИЯ ТРЕБОВАНИЯМ И ФАКТИЧЕСКИМ</b>	<b>41</b>
<b>ПОКАЗАТЕЛЯМ СИЛИКАГЕЛЕВОЙ ОСУШКИ.....</b>	
<b>ГЛАВА V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ</b>	
<b>АДСОРБЦИОННЫХ УСТАНОВОК РАБОТАЮЩИХ НА</b>	<b>51</b>
<b>СИЛИКАГЕЛЕ .....</b>	
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>53</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>54</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>	<b>58</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Устойчивыми высокими темпами росли в истекшем году – промышленное производства-6,3%, производства продукции сельского хозяйства-6,6%, объем розничного товарооборота-16,4% и реализация платных услуг населению-16,1%.

Показателем серьезных структурных сдвигов и качественных изменений является тот факт, что если в 2000 году на долю индустриального производства в формировании валового внутреннего продукта страны приходилось всего 14,2 процента, то в 2011 году она составила 24,1 процента.

Около 70 процента общего прироста промышленной продукции внесли отрасли, ориентированные на выпуск готовой продукции с высокой добавленной стоимостью. Опережающими темпами в 2011 году развивались отрасли машиностроения и автомобилестроения (12,2%), химической и нефте-химической промышленности (9,4%), пищевой промышленности (13,1%), промышленности строительных материалов (11,9%), фармацевтической и мебельной отраслей (18%), которые стали сегодня локомотивами роста нашей экономики. //«Доклад президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании кабинета министров, посвященном основным итогам 2011 года и приоритетам социально-экономического развития на 2012 год» // [1].

**Актуальность работы.** В настоящее время на газоперерабатывающих заводах Республики осушку газов, поступающих на ЦСОУ и газов регенерации после аминовой сероочистки проводят абсорбционным методом с использованием диэтиленгликоля (ДЭГ). Несмотря на отработанность данной технологии осушки, она имеет ряд существенных недостатков к которым можно отнести следующие:

- отсутствие промышленного производства гликолей в Узбекистане и в связи с этим необходимость их импортных закупок;

- резкое снижение абсорбционной емкости и точки росы с  $-55$  до  $-10^{\circ}\text{C}$  при изменении концентрации диэтиленгликоля с 99,8 до 97,5 вес % за счет абсорбции влаги;

- невозможность применения высоких температур при регенерации (ДЭГа) в связи с низкой температурой его разложения ( $164^{\circ}\text{C}$ );

- значительные удельные затраты на ректификацию ДЭГа из-за малого содержания в нем влаги и его высокой теплоемкости.

В связи с вышеуказанным в современных технологиях осушки парогазовых и воздушных смесей отдают предпочтение твердым сорбентам, таким как силикагель, цеолит, окись алюминия.

Выбор применяемого адсорбента-осушителя определяется его поглотительной способностью, глубиной поглощения влаги, полнотой и простотой регенерации, механической прочностью, стабильностью при многократных адсорбционно-десорбционных циклах. Кроме того на применяемом адсорбенте должны достигаться показатели технических требований на осушаемый продукт. Так температура точки росы газа, поступающего на сероочистительную установку (СОУ), по влаге должна составлять  $-6$  -  $-7^{\circ}\text{C}$ , что при давлении  $54 \text{ кг/см}^2$  соответствует содержанию влаги в газе  $0,07 - 0,085 \text{ г/нм}^3$ . Для сброса газа в магистральные газопроводы точка росы при давлении  $50 \text{ кг/см}^2$  должна составлять  $+5^{\circ}\text{C}$ , что соответствует содержанию влаги в газе  $0,090 - 0,095 \text{ г/нм}^3$ .

В связи с указанными требованиями представляет интерес рассмотреть основные свойства сорбентов (силикагель, цеолиты), которые могут быть применены для этих целей.

Широкое применение цеолитов для осушки различных паровоздушных и парогазовых смесей, описанное в литературном обзоре, позволяет рассмотреть возможности и перспективы применения регенерированных цеолитов на стадии осушки газов регенерации УДП «Шуртаннефтегаз» после их диэтаноламиновой сероочистки.

**Степень изученности проблемы.** В настоящее время для глубокой осушки природного газа, используемого для заправки автотранспорта на автозаправочных станциях «Узавтогаз» в качестве адсорбентов влаги используются силикагели марки КСМГ. Технология данного процесса включает предварительное компремирование газа с 30 до 250 атм, пропусканием через адсорбер заполненный силикагелем, с последующей его регенерацией после насыщения парами воды. Процесс регенерации проводят природным газом нагретым до температуры 293°С и давлении 30 атм.

Несмотря на высокую эффективность данной технологии позволяющей снизить содержание влаги в заправочном газе с 2 - 4 до 0,01 г/нм<sup>3</sup> она обладает существенным недостатком:

а) промышленный силикагель содержит в своем составе некоторое количества оксидов железа, кальция и других металлов. Некоторые из них являются активными катализаторами и способствуют протеканию реакции крекинга при регенерации, в результате чего на поверхности образуется кокс;

б) используемый силикагель не производится в Республике и его приходится закупать по импорту для много численных на сегодняшний день заправочных станций.

**Объект и методы исследования.** Объектом исследования служили образцы, отработанный и регенерированный цеолит.

Использованы рентгенофазный анализ (Dron 1/UM), термография (дериватограф Paylik- Paylik Erdey ), электронная спектроскопия (Specord M-40 и Specord M-75), фотоколориметрия.

**Цель и задачи исследования.** В связи с вышеуказанным в качестве альтернативы применяемых сорбентов данная научно-техническая разработка предлагает использовать цеолиты, отработанные в процессе сероочистки природного газа на НГПУ «Шуртаннефтегаз», «Мубарекский ГПЗ», АК «Узтрансгаз» после их десорбционно-окислительной регенерации, с целью удаления прочноадсорбированных веществ и углеродистых

отложений, образовавшихся в результате эксплуатации в адсорбционных колоннах по извлечению  $H_2O$ . На это направление повторного использования цеолитов указывает сохранность прочностных и структурных характеристик.

**Научная новизна.** Работа посвящена применению регенерированных цеолитов для осушки газов. На основании изучения зависимости сорбционных характеристик от условий регенерации выбраны оптимальные параметры регенерации и показана, что полученные цеолиты по своим адсорбционным свойствам практически не отличаются от свежих. Изучена влияние температуры, линейной скорости, влагосодержания на динамическую и равновесную активность. На основании испытаний цеолита на УДП «Шуртаннефтегаз» и АГНКС г.Карши даны рекомендации на замен вместо силикагеля регенерированный цеолит.

**Научная и практическая значимость результатов исследования:** Их внедрение с одной стороны позволит отказаться от импорта силикагеля с другой, квалифицированно использовать отходы производства, ежегодный объем которых составляет до 500 тонн. Следует также отметить, что замена силикагеля на цеолиты не приведет к конструктивным изменениям установок осушки сжатого газа, поскольку оба адсорбента обладают близкими значениями адсорбционных и прочностных характеристик.

**Апробация.** Материалы диссертационной работы обсуждались на следующих Республиканских и Международных конференции: «Использование отходов газоперерабатывающей промышленности как сорбента для осушки природного газа», Региональная центрально-азиатская международная конференция // Ташкент 2012г.

**Структура и объем диссертации.** диссертационная работа изложена на 59 страницах, иллюстрируется 11 рисунками и 18 таблицами. Включает 5 основных главы, введение, выводы, список литературы из 51 наименований.

## ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Для осушки газа на промышленных установках широко используются твердые сорбенты, такие как силикагель, цеолиты, оксид алюминия. Выбор применяемого адсорбента-осушителя определяется его поглотительной способностью - динамической (Ад) и равновесной (Ар) активностью, глубиной поглощения влаги, характеризуемой остаточным влагосодержанием (точка росы осушенного газа - Тр) полнотой и простотой регенерации, механической прочностью, низкой истираемостью и стабильностью при многократных адсорбционно-десорбционных циклах.

Одновременно с этим на применяемом сорбенте должны достигаться показатели технических требований на осушаемый продукт. Так для сжатого природного газа используемого для заправки автотранспорта содержание влаги не должно превышать 0,01 г/нм<sup>3</sup>, что соответствует точке росы при 20 МПа -38°С или 60°С при атмосферном давлении.

В связи с указанными требованиями в литературном обзоре представляет интерес сопоставить свойства силикагелей, применяемых в установках осушки в настоящее время со свойствами цеолита который может быть использован для этих целей.

Силикагели являются наиболее распространенными поглотителями для производственных осушаемых установок. Силикагель представляет собой обезвоженный гидрогель кремневой кислоты. По химической природе диоксид кремния это гель с различной степенью обводнения -  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Вода входит в структуру силикагеля в виде поверхностных гидроксильных групп, а его сорбционная активность обусловлена возможностью образования водородных связей с  $\text{H}_2\text{O}$ .

При нагревании силикагель значительно легче, чем цеолиты, возвращает поглощенные вещества, восстанавливая при этом свои адсорбционные свойства. Однако при температуре выше 200°С снижается степень покрытия поверхности гидроксилами, что приводит к уменьшению

его сорбционной способности. При температурах нагрева выше 500 °С происходит перестройка его кристаллической структуры, которая сопровождается необратимым удалением поверхностных ОН-групп и приводит к потере адсорбционных свойств.

**Силикагель** обладает высокой удельной поверхностью от 100 до 700 м<sup>2</sup>/г и набором микропор от 1,0 до 5 нм.

Промышленность производит силикагели различных марок, характеристики некоторых из них приведены в таблице 1.1.

Марка цеолита обозначается тремя (иногда четырьмя) буквами. Первая указывает размер гранул (К- крупный, Ш - шариковый, М - мелкий), третья - характер пористой структуры (М - мелкопористый, К - крупный пористый), четвертая- форму сорбента (Г - гранулированный, К - кусковой).

Как видно из таблицы, грануляция силикагеля приводит к увеличению прочности, при этом его сорбционная активность существенно не меняется. Из таблицы также видно, что изменение влажности паровоздушных смесей оказывает заметное влияние на адсорбционную емкость сорбентов.

Так при содержании Н<sub>2</sub>О, 12 г/м<sup>3</sup> (20% влажность) адсорбционная емкость составляет 9,0 - 9,5% масс, а при 23 г/м<sup>3</sup> (40% влажность) увеличивается в зависимости от марки применяемого силикагеля до 16-20% масс [1].

Таблица 1.1.

### Характеристика промышленных силикагелей.

Показатель	Кусковой силикагель			Гранулированный силикагель		
	КСМ	ШСМ	МСК	КСМ	ШСМ	КСК
Размер зерна, мм	2,8-7,0	1,5-3,6	0,2-2,0	2,8-7,0	1,0-3,6	2,8-7,0
Механическая прочность, %	92	80	не норм	98	85	86
Насыпная плотность после осушки 150°С, г/л	>670	>670	400-500	>780	>720	400-500
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	400-750	-	-	-	-	300-400
20%	9,5	9,5	,0	9,5	9,0	-
40%	20,0	20,0	20,0	17,0	16,0	-

Для осушки газа на промышленных установках наиболее эффективно применение мелкопористого силикагеля.

Однако следует учитывать, что мелкопористый силикагель быстро измельчается при наличии в газе капельной влаги, которая вызывает значительные напряжения в структуре гранулы как во время адсорбции так и при регенерации.

Адсорбционная активность силикагеля по влаге зависит от скорости потока парогазовой смеси, давления адсорбции, а также от полноты регенерации, которая в свою очередь зависит от температуры.

На рисунке 1 приведена зависимость адсорбционной способности слоя силикагелей ( $h=1$  м) при разной скорости потока.

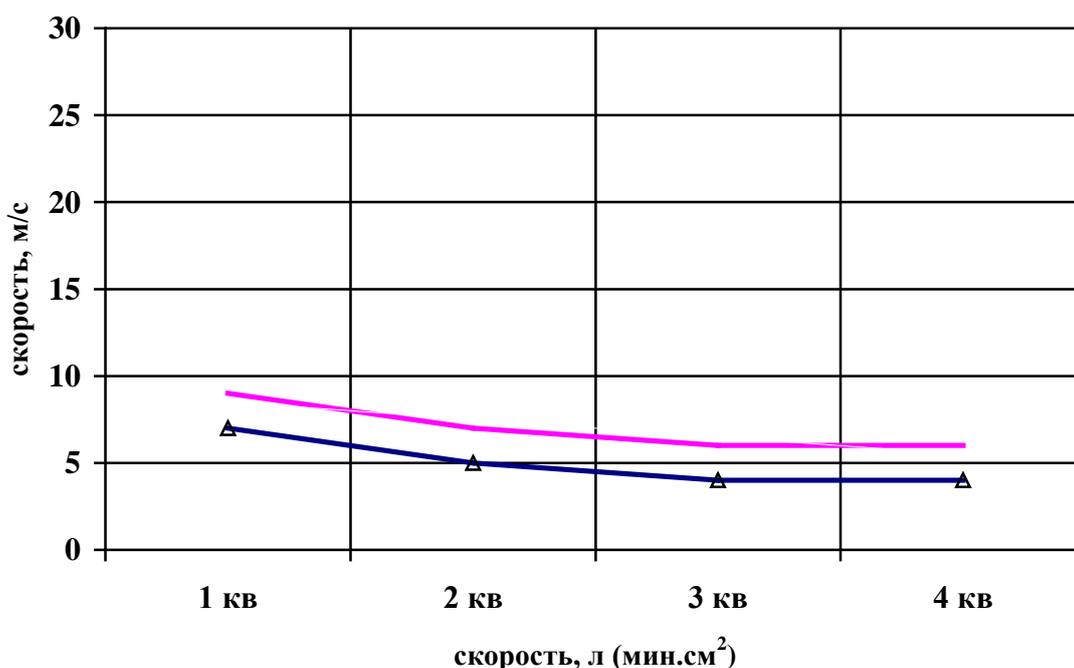


Рис. 1.1. Динамическая активность силикагеля до проскоковой концентрации соответствующей точке Тр-40°С: 1 - крупнопористый, 2 - среднепористый.

Как видно из рисунка, с увеличением скорости потока происходит значительное снижение активности сорбента, при этом, для мелкопористого силикагеля при скорости 0,2 м/с (1,2 л/мин см<sup>2</sup>) она не превышает 4% масс.

Зависимость адсорбционной емкости КСМ-6 и цеолита NaA от давления приведены на рисунке 2 [2]. Величина адсорбционной способности при постоянной относительной влажности  $\phi = 0,95$  и температуре  $20^{\circ}\text{C}$  с повышением давления от 0,1 до 6 МПа растет, а затем пройдя максимум начинает снижаться. Этот максимум наблюдается и для других сорбентов, в частности, цеолита NaA.

Нетрудно также заметить, что в области давлений 20 МПа равновесная активность КСМ-6 несколько выше, чем цеолит типа NaA. Однако это относится к паровоздушным смесям с очень высоким содержанием влаги. К сожалению, для влагосодержания 0,1 - 0,2 г/м<sup>3</sup> влияние давления практически не изучено.

Влияние температуры регенерации на динамическую адсорбционную способность мелкопористого силикагеля ( мг/см<sup>3</sup>) при сушке до точки росы  $-40^{\circ}\text{C}$  приведено в таблице 1.2.

Таблица 1.2.

**Влияние температуры регенерации на динамическую адсорбцию.**

Тип силикагеля	Температура регенерации, °C					
	100	150	200	250	300	400
Шариковый силикагель (радиус пор 1 нм)	3,2	3,4	9,5	9,3	6,7	3,0
Гранулированный силикагель (радиус пор 1,4 нм)	0,1	3,9	6,6	6,3	5,1	2,8

Данные таблицы показывают, что наилучшие результаты были получены при температуре регенерации 200-250° C. При более низких или более высоких температурах осушаемая способность силикагеля резко понижается независимо от его пористой структуры.

Другой особенностью силикагелей является сильная зависимость их динамической и равновесной активности от влагосодержания исходного газа, что иллюстрируют данные таблицы 1.3. Приведенные в этой же таблице

данные для цеолита показывают, что при малом давлении насыщенных паров он значительно превосходит силикагель.

Таблица 1.3.

**Адсорбционная способность промышленных адсорбентов по парам воды.**

Адсорбент	Адсорбционная способность при разном парциальном давлении H <sub>2</sub> O, г/100				
	0,133 Па	1,33 Па	13,3 Па	133 Па	1330Па
1. Силикагель	0,2	0,4	1,2	5,0	25,0
2. Оксид Алюминия	1,5	2,0	3,0	5,0	14,0
3. Цеолит NaX	3,5	9,0	18,0	20,0	25,0

Промышленный силикагель содержит некоторое количество примесей оксидов алюминия, железа, кальция и других металлов. Некоторые из них являются активными катализаторами и способствуют протеканию реакции крекинга при регенерации, в результате чего на поверхности сорбента образуется кокс, снижающий активность поглотителя. Насыщенные углеводороды, присутствующие в природном газе, начиная с бутанов, сорбируются силикагелем, но их частично вытесняет вода. Тяжелые углеводороды начиная C<sub>5</sub> и выше более прочно удерживаются силикагелем и при регенерации остаются на поверхности или разлагаются, образуя смолистые соединения, которые закупоривают поры сорбента и снижают его сорбционную активность.

**Цеолиты.** Структура цеолитов и механизм адсорбции существенно отличается от силикагелей. Цеолиты отличаются строго кристаллическим строением и большой удельной поверхностью.

Поры цеолита в которых осуществляется адсорбция представляют сферические полости соединенные каналами с входными окнами для NaA - 0,4 нм, CaA-0,5 нм.

Как видно из рисунка для цеолитов характерен очень крутой подъем изотермы в области малых концентраций паров воды. Адсорбционная

способность цеолитов при обычных температурах уже при давлении 1-2 мм.рт.ст. близка к адсорбционной способности при максимальном насыщении. Даже в области малых давлений цеолиты различных типов проявляют высокую адсорбционную способность по воде.

Преимущество цеолитов при низких давлениях адсорбтива перед другими адсорбентами отчетливо видно из таблицы 2, где адсорбционная способность цеолита NaX сопоставлена с адсорбционной способностью силикагеля и оксида алюминия.

Как видно из таблицы на цеолитах наиболее перспективной является осушка газов с невысоким содержанием паров воды.

Вторая отличительная особенность цеолитов состоит в малой чувствительности их адсорбционной емкости от температуры. При 100°C и давлении 10 кПа для некоторых цеолитов она сохраняется на уровне 15-16 г/100г, а при 200°C 4 г/100г. В этой области температур адсорбционная способность силикагелей и оксида алюминия практически равна нулю.

Возможность проведения процесса осушки при высоких температурах особенно важна в тех случаях, когда влажный технологический газ, выводимый из зоны высоких температур, должен быть возвращен снова в реакционную зону.

Поскольку адсорбционная способность цеолитов при повышенных температурах меняется незначительно, экзотермический эффект, выделяющийся при адсорбции паров воды, не оказывает значительного влияния на активность сорбента. Вследствие этого конструкция адсорберов может быть предельно проста и не содержать охлаждающих змеевиков.

Малая чувствительность цеолитов к температуре адсорбции позволяет уменьшить время охлаждения адсорбента, в результате чего рабочий цикл осушаемой установки сокращается и, следовательно, увеличивается её производительность.

Другой отличительной особенностью является большая скорость поглощения влаги цеолитами, вследствие чего повышение влагосодержания

в очищаемом газе наступает не постепенно, как это наблюдается для силикагеля и оксида алюминия а резко и быстро. Вследствии такого характера выходных кривых даже при высоких скоростях потока удается почти полностью отработать адсорбционную емкость слоя. Поэтому динамическая активность даже относительно небольшого слоя цеолитов близка к равновесной активности. Разница между этими величинами обычно не превышает 10-15%, а величина работающего слоя (зоны массопередачи) составляет 8 - 10 см даже при высоких скоростях потока парогазовой смеси.

Цеолиты, по сравнению с силикагелем позволяет вести осушку при высоких скоростях газового потока и тем самым интенсифицировать процесс. Так изменение скорости газа от 4 до 15 м/мин (что соответствует скоростям, применяемым в промышленных адсорберах) практически не приводит к снижению активности. Даже при скорости, приближающейся к 20-25 м/мин слой адсорбента высотой 60 см гарантирует осушку газа до точки росы - 65°C при адсорбционной емкости до 15 г/100г.

Цеолиты, по сравнению с другими сорбентами обеспечивают самую высокую степень осушки: точка росы может достигать минус 80°C и ниже. При скорости 0,3-0,4 м/с слой адсорбента гарантирует осушку природного газа до точки росы - 60-65°C.

Из сказанного выше можно сделать вывод, что цеолиты обладают рядом преимуществ перед другими осушителями высокой поглотительной способностью в области малых парциальных давлений паров воды, возможностью осушки при повышенных температурах, высокой и стабильной степенью осушки, достаточно хорошими механическими свойствами. Подтверждением этого могут служить данные, полученные на различных установках газовой промышленности.

Условия регенерации цеолитов обычно выбирают по графикам, представленным на рисунке 1.2 [4].

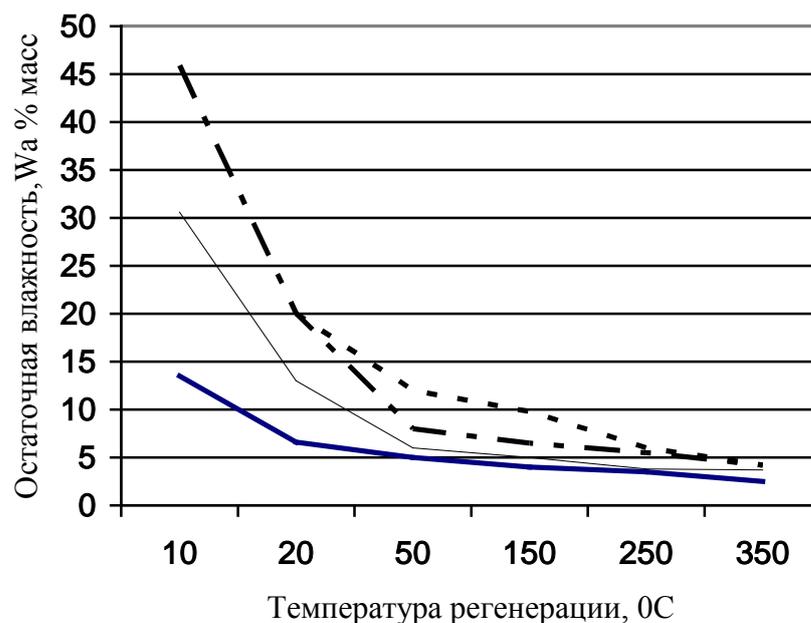


Рис. 1.2. Зависимость остаточной влажности цеолита  $W_a$  от условий регенерации

Они позволяют определить остаточную влажность сорбента после продувки газом с заданным влагосодержанием, а затем по остаточной влажности установить минимальную точку росы, которая может быть получена в последующей стадии. Точки росы продувочного газа изменяется в пределах от 120 до  $-40^{\circ}\text{C}$ . Так после регенерации цеолита при  $200^{\circ}\text{C}$  газом, имеющим точку росы  $-10^{\circ}\text{C}$ , остаточная влажность цеолита составляет 3% масс. Такой сорбент после охлаждения до  $40^{\circ}\text{C}$  обеспечит сушку соответствующую точки росы  $-70^{\circ}\text{C}$ .

Целесообразность использования того или иного типа адсорбента находится в зависимости от условий проведения процесса, в первую очередь от влажности газа, поступающего на адсорбционную установку и температурного режима осушки. Чтобы выяснить эту зависимость, в МХТИ им. Д.И.Менделеева были проведены испытания на стендовой установке [5]. Опыты проводились на шариковом силикагеле КМС-6 с диаметром сфер 2мм и синтетическом цеолите NaA в виде гранул с таким же диаметром. Скорость потока газа 0,25 м/с. Осушке подвергался газ с различным влагосодержанием: 2,05 г/м<sup>3</sup>(Тр-10°), 4,95 г/м<sup>3</sup> (Тр-1°С), и 9,4 г/м<sup>3</sup> (Тр + 10).

Момент проскока фиксировали, когда точка росы выходящего из адсорбера газа достигала - 40°C. Показатели осушки газа при высоте слоя адсорбента 24 см представлены в таблице № 2 , где Ад - динамическая активность, Ар - равновесная активность, Lo - высота работающего слоя, U - скорость движения фронта равных концентраций.

Таблица 1.4.

**Осушка газа силикагелем и цеолитом.**

Влагосодержание исходного газа по точке росы, °С	Тем-ра осушки, °С	Силикагель				Цеолит			
		Ад, г/100г	Ар, г/100г	Lo, см	и, см/мин	Ад, г/100г	Ар, г/100г	Lo, см	и, см/мин
10	25	8,6	21,1	51,2	0,172	13,6	20,0	5,4	0,128
	50	4,8	15,2	32,8	0,267	12,9	19,8	7,7	0,140
	75	3,6	14,3	51,2	0,400	12,1	19,4	14,6	0,147
-1	25	6,8	13,0	17,5	0,120	13,6	16,5	4,3	0,065
	50	5,1	11,4	24,3	0,155	13,2	16,2	5,8	0,067
	75	1,8	7,2	46,5	0,343	10,6	15,4	10,2	0,082
-10	25	5,9	9,4	10,3	0,055	12,0	14,4	4,2	0,033
	50	4,8	7,5	12,4	0,084	11,7	14,1	4,8	0,035
	75	1,7	4,6	26,7	0,178	8,4	12,3	9,9	0,045

Как видно из таблицы адсорбционная способность силикагеля, как и следовало ожидать, только в одном случае превосходит соответствующий показатель для цеолита, а именно при осушки газа с высоким влагосодержанием (10°C по точке росы) при относительно низких температурах (25°C). В остальных режимах показатели осушки газа слоем цеолита предпочтительней, чем при использовании слоя силикагеля равной высоты.

Серия опытов, проведенных на Ставропольском природном газе с некоторым содержанием высших углеводородов, показала, что при 50°C и

скорости газового потока 5 м/с была достигнута степень осушки, соответствующая точке росы ниже  $-70^{\circ}\text{C}$  при активности сорбента 17 г/100г (12 мг/см<sup>3</sup>). Селективность адсорбции по отношению к парам воды была настолько ярко выражена, что присутствие ряда компонентов в природном газе практически не влияло на характер извлечения влаги, поскольку высшие углеводороды не проникают в узкие поры цеолита, тем самым исключая дезактивацию, которая наблюдается на обычных твердых осушителях.

Испытание процесса осушки природного газа цеолитами NaA, [7] на установке производительностью по газу 2000 м<sup>3</sup>/ч при давлении 5 МПа и температуре влажного газа 23-30 $^{\circ}\text{C}$ , позволило установить, что точка росы осушенного газа составляла около  $-50^{\circ}\text{C}$ , а влагоемкость цеолита 13-15 г/100г.

Цеолиты по сравнению с другими сорбентами обеспечивают самую высокую степень осушки, но значительно труднее чем силикагели отдают её и следовательно требует более высоких температур при регенерации.

В промышленных адсорберах регенерацию проводят продувкой слоя горячим газом до остаточной влажности, определяемой температурой продувочного газа и его влагосодержанием.

Как видно из литературных данных, применение различных марок цеолитов для осушки природного газа является более перспективным направлением, по сравнению с использованием других марок адсорбентов, таких как силикагель и оксид алюминия. Однако все эти данные были получены на свежих цеолитах. Вопрос об использовании цеолитов отработанных на сероочистительных установках рассмотрен в работах [6].

Во ВНИИГазе были проведены пилотные испытания имевшие целью определить возможность повторного использования цеолитных адсорбентов, отработавших на СОУ ГПУ "Шуртангаз", в процессе осушки природного газа.

В адсорбер пилотной установки были загружены отработавшие на сероочистительной установке (СОУ) ГПУ "Шуртангаз" цеолиты в количестве

1,46 кг. Высота адсорбционного слоя составила 1 м. Было проведено три цикла сорбции-десорбции. при этом на стадии адсорбции были выбраны предельные значения линейной скорости газа в полном сечении колонны. С запасом надежности было выбрано и значение влагосодержания поступающего на осушку газа, который содержал до 0,64-0,74г Н<sub>2</sub>О/нм<sup>3</sup>.

Таблица 1.5.

### Значения динамической адсорбционной емкости по воде

Показатели	Ед. изм	№ цикла		
		1	2	3
Расход газа на осушку;	м <sup>3</sup> /час	21,4	19,8	21,76
Скорость газа в колонне;	м/с	0,06	0,056	0,061
Исходный (влажный) газ:				
- точка росы при атмосферном давлении;	<sup>0</sup> С	-23	-25	-23
- температура газа на входе в адсорбер;	<sup>0</sup> С	28	28,4	30
- влагосодержание газа, поступающего на осушку при давлении 50 ати;	г/м <sup>3</sup>	0,73	0,64	0,74
Время работы до проскока;	час	8,2	6,46	7,17
Динамическая адсорбционная емкость по Н <sub>2</sub> О;	% масс	7,4	6,7	5,91
Остаточное влагосодержание газа после осушки,	г/м <sup>3</sup>	0,085	0,07	0,085

Как видно из таблицы значения динамической адсорбционной емкости по Н<sub>2</sub>О, полученные в результате обработки экспериментальных данных, составили 8,2; 6,46 и 7,17 % масс для циклов 1,2 и 3 соответственно, а точка росы достигала значений -60 – (-69)°С.

На примере первого цикла показан характер выхода Н<sub>2</sub>О за слоем цеолита. Резкое возрастание концентрации Н<sub>2</sub>О после начала проскока указывает на хорошие кинетические показатели отработанного цеолита и возможность его эффективного использования в осушке природного газа.

Таким образом, пилотные испытания, результаты которых представлены выше, показали, что незначительная деградация пористой структуры вследствие отложения тяжелых углеродистых соединений, неизбежно влияющих на сорбционные качества в процессе сероочистки дают, тем не менее, возможность использовать отработанные цеолиты в процессе глубокой осушки природного газа.

Несмотря на положительные результаты эксперимента использование отработанных (не регенерированных) цеолитов на наш взгляд имеет ряд недостатков, к которым можно отнести следующее:

- отработанные цеолиты содержат в своем составе достаточно большое количество кокса, который забивает транспортные поры уменьшая скорость протекания адсорбционных процессов, что снижает возможность использования максимальных линейных скоростей процесса, а также увеличивает длину зоны массопередачи;
- присутствие в составе отработанных цеолитов различных продуктов пиролиза и конденсации углеводородов снижает динамическую емкость сорбентов и повышает точку росы осушенного газа.

В связи с этим, мы считаем более перспективным для процесса осушки сжатого газа использовать отработанные цеолиты - отходы газоперерабатывающей промышленности после их десорбционно-окислительной регенерации.

На сегодняшний день на установках различных предприятий Республики УДП Мубарекский ГПЗ, УДП Шуртаннефтегаз, ООО «Максам Чирчик» и ПО «Ферганаазот» перерабатываются природные газы с содержанием общей серы до 4% об. , где содержание меркаптанов достигает до  $100\text{мг/м}^3$  . Для очистки природного газа от кислых компонентов применяется абсорбционный метод, а в качестве поглотительного раствора используется водные растворы аминов. Недостатком этого метода является то, что в полученном товарном газе остается до  $20\text{мг/м}^3$  меркаптана, что не отвечает возросшим современным требованиям в первую очередь импортных потребителей.

Известно, что соединения серы, в том числе меркаптаны, усложняют транспортировку и переработку газа, приводят к отложению высокомолекулярных соединений в теплообменной и нагревательной аппаратуре. Кроме того, за счет высокой коррозионной активности меркаптаны вызывают повышенный износ технологического оборудования.

Это послужило основанием для установления жестких требований к содержанию меркаптановой серы в составе товарного газа – не более 0,001%. Проблема улучшения качественных показателей природного газа и повышение экспортного потенциала данной товарной продукции, с одновременным повышением эффективности производства является актуальной задачей. В данной работе предполагается разработка новой отечественной, технологии сероочистки природного газа и разработка нового отечественного катализатора, адаптированного к сырью ряда предприятий Республики: НХК «Узбекнефтегаз», ГАК «Узхимсаноат» и др. в первую Мубарекского ГПЗ, на базе местного минерального сырья. Его внедрение которая обеспечит уменьшение общего содержания серы, а также меркаптанов в товарном газе и повысит стабильность работы установки .

Повышение качества природного газа является сложным , многостадийным процессом , особую проблему представляет очистка от меркаптанов. Среднеазиатские районы уже много лет занимают одно из ведущих мест в добыче природного газа, однако многие из находящихся в эксплуатации месторождений содержат сероводород и меркаптаны. Доля сероводородсодержащего газа в общей добыче по Узбекистану составляет более 90%.

Газовому комплексу Республики Узбекистан отводится ведущая роль в топливно-энергетическом балансе и экономике страны. Газоперерабатывающая отрасль развивается в направлении углубленной переработки газа с извлечением таких ценных компонентов, как этан, пропан, бутан и газовый конденсат, которые являются источниками производства малотоксичных моторных топлив, развития нефтехимической промышленности, расширения производства хладагентов и т.п. Как правило, потребители товарного газа находятся на большом расстоянии от районов расположения ГПЗ, поэтому проблема бесперебойной подачи газа к потребителем, является определяющим фактором при разработке документов регламентирующих его качество.

В республике имеются три основных газоперерабатывающих комплекса: Мубарекский газоперерабатывающий завод, газоочистительные установки предприятия «Шуртаннефтегаз» и Шуртанский газохимический комплекс.

На МГПЗ газы поступают с месторождений после предварительной осушки до температуры ниже  $-5^{\circ}\text{C}$  на установке НТС путем дросселирования потока от давления 90- 100 бар до 55-60 бар. Очистка газов от кислых компонентов на заводе осуществляется абсорбционным методом - водным раствором аминов. На аминовые установки поступает малосернистый газ с составом (% об.):  $\text{CH}_4 = 90,0$ ;  $\text{C}_2 \text{H}_6 = 1,43-3,66$ ;  $\text{C}_3 \text{H}_8 = 0,22- 0,85$ ;  $i\text{-C}_4 \text{H}_{10} = 0,16-0,66$ ;  $n\text{-C}_4 \text{H}_{10} = 0,24-0,86$ ;  $\text{C}_5+\text{В} = 0,06-0,23$ ;  $\text{H}_2 \text{S} = 0,07$  до  $4,51$ ;  $\text{N}_2 = 0,22-0,49$  до  $0,22$ ;  $\text{CO}_2 = 3,35$  до  $4,3$ . После аминовых установок очищенный газ осушается аммиачными холодильными системами. Эти системы устарели, и в настоящее время для осушки газа после аминовых установок, по требованию новых стандартов вводится пропановая холодильная установка. Товарный газ после осушки с давлением 46-48 бар, температурой  $40^{\circ}\text{C}$  поступает в газотранспортную систему для транспортировки потребителям.

Газ месторождения Шуртан предварительно осушается на установке НТС до температуры по точке росы ниже  $-5^{\circ}\text{C}$  путем дросселирования от давления 100 бар до давления 50-52 бар и подается на вход в цеолитовую установку. Сырой газ Шуртанского месторождения имеет следующий состав (% об.):  $\text{CH}_4 = 89,8$ ;  $\text{C}_2\text{H}_6 = 3,8$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8 = 0,93$ ;  $i\text{-C}_4\text{H}_{10} = 0,2$ ;  $n\text{-C}_4\text{H}_{10} = 0,24$ ;  $\text{C}_5+\text{В} = 0,5$ ;  $\text{H}_2\text{S} = 0,08$ ;  $\text{N}_2 = 1,1$ ;  $\text{CO}_2 = 3,35$ . На цеолитовой установке газ очищается от сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) и глубоко осушается до температуры по точке росы ниже  $-60^{\circ}\text{C}$ . На этом предприятии имеются 5 цеолитовых установок с общей проектной мощностью 20 млрд.м<sup>3</sup>/год по сырьевому газу.

В 1997 году на предприятии «Шуртаннефтегаз» введена в опытно-промышленную эксплуатацию первая установка получения пропан-

бутановой смеси (УПБС) с турбодетандерным агрегатом. Разработчик технологии – ОАО «ЛенНИИХиммаш» (Санкт-Петербург). Проектная мощность установки составляет 3 млрд.м<sup>3</sup> в год газа. Исходным сырьем является очищенный от сернистых соединений и глубоко осушенный газ после цеолитовых блоков. На установке газ с давлением 48-50 бар и температурой 40 0С предварительно охлаждается обратным холодным газом после турбодетандерного агрегата и далее поступает на турбодетандер, где расширяется до давления 30-32 бар и охлаждается до температуры -60÷-700С. Далее газ компримируется на ДКС до давления 46-48 бар и направляется к потребителям. Расчетная производительность установки по сжиженному газу 60 тыс.т в год, по газовому конденсату 20 тыс.т в год.

В природном газе содержатся углеводороды с относительно небольшой молекулярной массой. Он имеет следующий примерный состав (по объему): 80-90% метана, 2-3% его ближайших гомологов – этана, пропана, бутана и небольшое содержание примесей- сероводорода, азота, благородных газов, оксида углерода (IV) и паров воды. Так, например, газ Ставропольского месторождения содержит 97,7% метана и 2,3% прочих газов, газ Саратовского месторождения—93,4% метана, 3,6% этана, пропана, бутана и 3% негорючих газов.

К природным газам относятся и так называемые попутные газы, которые обычно растворены в нефти и выделяются при ее добыче. В попутных газах содержится меньше метана, но больше этана, пропана, бутана и высших углеводородов. Кроме того, в них присутствуют в основном те же примеси, что и в других природных газах, не связанных с залежами нефти, а именно: сероводород, азот, благородные газы, пары воды, углекислый газ. Раньше попутные газы не находили применения и при добыче нефти и сжигались факельным способом. В настоящее время их стремятся улавливать и использовать как в качестве топлива, так и, главным образом, в качестве ценного химического сырья. Из попутных газов, а также газов крекинга нефти путем перегонки при низких температурах получают

индивидуальные углеводороды. Природный газ широко используют как дешевое топливо с высокой теплотворной способностью (при сжигании 1 м<sup>3</sup> выделяется до 54 400 кДж). Это один из лучших видов топлива для бытовых и промышленных нужд. Кроме того, природный газ служит ценным сырьем

При нынешних темпах развития производительных сил и освоения углеводородных ресурсов вопросы охраны окружающей природной среды приобретают особую остроту и социальную значимость. Одним из показателей, характеризующим качество газа, является содержание меркаптановой серы. Меркаптаны С<sub>1</sub>-С<sub>3</sub> обладают высокой токсичностью и летучестью, неприятным запахом, усложняют транспортировку и при переработку газа, приводят к отложению высокомолекулярных соединений в теплообменной и нагревательной аппаратуре, а также износу технологического оборудования. Кроме того, при переработке сернистых нефтей и газоконденсатов неизбежно образуются токсичные сернисто-щелочные сточные воды. Поэтому при добыче, транспортировке, хранении и переработке меркаптансодержащих нефтей и газоконденсатов возникают большие экологические и технологические проблемы.

На установках очистки высокосернистого природного газа от кислых компонентов применяется абсорбционный метод, в качестве рабочего раствора используются водные растворы аминов. При этом в очищенном газе остаются до 6-7 мг/м<sup>3</sup> сероводорода и до 20 мг/м<sup>3</sup> меркаптана, что не отвечает современным требованиям, предъявляемым к качеству товарного газа. При установлении показателей качества товарных газов необходимо иметь следующие моменты:

- газ при транспортировании не должен вызывать коррозию трубопроводов, арматуры, приборов и т.п.

- качество газа должно обеспечить его транспортирование в однофазном состоянии, т.е. в газопроводе не должны образовываться углеводородная жидкость, водяной конденсат и газовые гидраты.

-товарный газ не должен вызывать осложнения у потребителя при его использовании

Особо следует отметить большую опасность соединений серы. Большинство соединений серы токсичны для теплокровных животных. Кроме того, сгорая, сернистые соединения, входящие в состав природного газа, образуют сернистый газ, который может быть причиной лейкемии и заболеваний органов дыхания. Окисляясь, сернистый газ в атмосфере образует серную кислоту, которая является причиной кислотных дождей. Особо отличаются своей токсичностью меркаптаны, которые к тому же являются сильными коррозионными агентами. В связи с высокой коррозионной активностью содержание меркаптанов в газах и газовых конденсатах, подлежащих транспортировке в трубопроводах, не должно превышать 0,001 % как в умеренном климатическом районе, так и холодном. Проблеме сероочистки посвящено множество разработок, как отечественных, так и зарубежных. Существует немало методов очистки газа от серосодержащих соединений. Среди них щелочная очистка, биологическая очистка, очистка химическими соединениями и, конечно, гидроочистка.

## ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

### 2.1. Методики определения физико-химических свойств сорбентов

#### *Определение коэффициента прочности по истираемости*

Определение прочности образцов определяли в соответствии с ГОСТ16188-70. Сущность метода заключается в механическом истирании навески изначальной пробы сорбента при поджатии ее стальным стержнем во вращающемся с определенной скоростью стальном барабане. По весу отсеянного сорбента до и после опыта определяется процентное содержание не распыленного остатка, характеризующее прочность образцов.

#### *Метод определения прочности по раздавливанию гранул*

Для исследований механических свойств гранул сорбентов методом раздавливания успешно используют гидравлические или механические прессы.

Прибор представляет собой усовершенствованный лабораторный масляный пресс с диаметром поршня 58 мм. Сжатие и разрушение гранул на приборе происходит между стержнем и поршнем. Для отсчета величины нагрузки, воспринимаемой гранулами, на нагнетательном трубопроводе прессы установлен образцовый манометр класса 0,2 с пределом шкалы 4 кг/см<sup>2</sup>. К штуцеру манометра можно присоединить датчик для записи величины усилия разрушения на движущуюся ленту.

По данному методу рекомендуется испытывать 20-30 гранул.

Удельное разрушающее усилие, т.е. усилие  $P_i$  (в кг/см<sup>2</sup>), приходящееся на единицу площади сечения гранулы, вычисляют по формуле:

$$P_i = 0.01 P_{im} \frac{S_r}{S_A}$$

Где  $P_{im}$  - давление на манометре в момент разрушения, кг/см<sup>2</sup>;

$S_{п}$  - площадь поршня, см<sup>2</sup>;

$S_r$  - миделево сечение гранулы, мм<sup>2</sup>.

**Удельная поверхность** определялась объемным методом на установке Клячко-Гурвича по величине адсорбции азота, отвечающей сплошному покрытию поверхности образца мономолекулярным слоем ( $a_m$ ), которое обычно достигается для пористых тел при  $P/P_s = 0,18 - 0,20$ .

Последовательность проведения эксперимента описана в.

Величина  $a_m$  (мк моль/г) рассчитывалась по уравнению :

$$a_m = \frac{16.04}{m \cdot T_K} \left\{ (P_0 - P_1)[V_1 + V_2 + \frac{\pi R^2}{20} (P_2 - P_1) - V_1 P_1 \left( \frac{T_K}{T_a} - 1 \right) ] \right\}$$

где:  $m$  - навеска образца, г;

$P_0$  - исходное давление азота, мм.рт.ст;

$P_1$  - остаточное давление азота, мм.рт.ст;

$V_1$  - объем ампулы с образцом, см<sup>3</sup>;

$V_2$  - остальной объем прибора, см<sup>3</sup>;

$T_K$  - температура комнатная, К;

$T_a$  - температура жидкого азота, К.

После расчета  $a_m$  поверхность образца определяют по формуле:

$$S = \frac{a_m}{22400} \cdot N_A \cdot A_m.$$

где  $N_A$  - число Авогадро;

$A_m$  - площадь занимаемой молекулой азота  $6,2 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>.

### ***Определение суммарного объема пор по водопоглощению.***

Суммарный объем пор по водопоглощению определяли согласно ГОСТ 17219-71.

Суммарный объем пор сорбентов определялась по величине влагопоглощения образцов, предварительно прокаленных при температурах 150 – 200 °С в течение 3-х часов. После прокаливания образцы помещались в эксикатор, где охлаждалась до комнатной температуры, взвешивались, а затем заливались дистиллированной водой, которая доводилась до кипения, для вытеснения воздуха из пор. После этого образцы отфильтровывались на воронке Бюхнера и взвешивались.

Общий объем пор, см<sup>3</sup> рассчитывали по формуле:

$$V_{\text{por}} = \frac{m_2 \cdot m_1}{m_1}$$

где:  $m_1$  – вес прокаленного образца, г

$m_2$  – вес образца после адсорбции воды, г

$m_2 \cdot m_1$  – объем адсорбированной воды в порах образца, см<sup>3</sup>

### ***Метод определения насыпной плотности***

Определение насыпной плотности катализаторов проводят по методике описанной в ГОСТ 16190-70.

Для определения **насыпной плотности** гранулированных сорбентов его помещают в предварительно взвешенный мерный цилиндр емкостью 100 мл с соотношением высоты к внутреннему диаметру не менее 10 :1. Цилиндр заполняют до метки 100 мл и уплотняют постукивая цилиндр о деревянную подставку. Взвешивают цилиндр с пробой и вычисляют насыпную плотность в г/см<sup>3</sup> по формуле :

$$d = \frac{m_1}{100}$$

где:  $m_1$  –вес предварительно прокаленного образца при 150 °С, г

### ***Методика определения количественного содержания кокса.***

Определение содержания кокса проводилось методом химического сжигания [13] путем поглощения выделяющегося СО<sub>2</sub> раствором NaOH с последующим его титрования. Для исключения влияния сорбированных углеводородов образцы предварительно подвергались термической обработке в вакууме при которой происходило их удаление, но кокс при этом сохранялся .

## ГЛАВА III. ТЕХНОЛОГИЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ЦЕОЛИТОВ

### 3.1. Изучение влияния условий регенерации отработанных цеолитов на их адсорбционные свойства

Для изучения были взяты из отвала УДП «Шуртаннефтегаз» образцы отработанных цеолитов марки РК-38 с диаметром гранул 3,2 и 1,6 мм. Отобранные пробы просеивались через сит 3,5-5,5 мм. При этом цеолит с размерами более 3,5-5,5 мм составлял 70-80 %. Это дает основание на рассмотрение возможности их повторного использования. В этой связи изучены их структурные, физико-механические и адсорбционные характеристики.

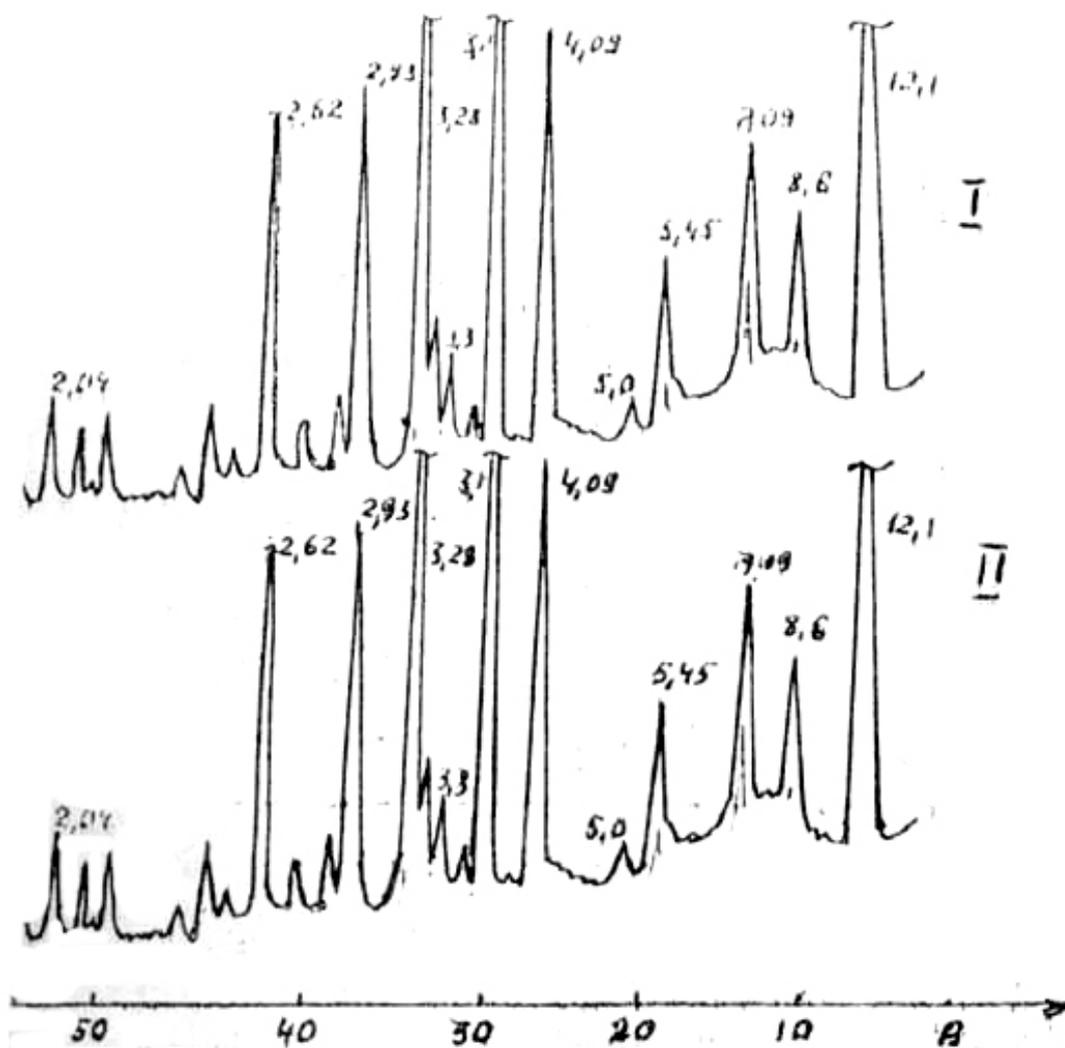


Рис. 3.1.1 Диффрактограммы цеолитов. I- РК-38, d – 1,6 мм.,  
II - РК.-38, d- 3,2 мм.

Как видно из рисунка отработанные цеолиты сохранили свою кристаллическую структуру, о чем свидетельствуют наличие дифракционных пиков с межплоскостными расстояниями: 12,1; 8,6; 7,09; 4,09; 3,1; 2,93; 2,62; А характерными для исходных фаз  $\text{Ca}_6(\text{AlSiO}_4)_{12} \cdot 3\text{OH}_2\text{O}$  и  $\text{Na}(\text{AlSi}_4)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ .

Отработанные сорбенты сохранили свои достаточно высокие прочностные характеристики и малую истираемость (таблица 3.1.1.).

Таблица 3.1.1.

### Физико-химические характеристики отработанных цеолитов

№	Показатели	RK-38 D - 3,2 мм	RK-38 D -1,6
1.	Содержание кокса, % вес	1,90	2,6
2.	Содержание адсорбированных органических соединений, удаляемых до 600°C в инертной атмосфере, % вес	2,2	3,1
3.	Динамическая активность, мг/см <sup>3</sup> , H <sub>2</sub> O	36,0	38,0
4.	Равновесная активность, мг/см <sup>3</sup> , H <sub>2</sub> O	50	53
5.	Точка росы, °C	0	-2
6.	Механическая прочность по образующей, кг/гранулу l = 5,5-6 мм	4,0	2,9
7.	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	90,0	92,0
8.	Кристаллическая структура	сохранена	сохранена

Как видно из таблицы содержание кокса составляет 1,9-2,6 %, а отложение органических соединений от 2,2-3,1 %. Удаление вышеуказанных веществ и восстановление первоначальных свойств цеолита может быть достигнуто термодесорбционно-окислительным методом.

При этом выбор условий регенерации (температура, время, объем подаваемого воздуха) будет определяться конечными свойствами цеолита по отношению к области его повторного использования. Регенерацию цеолита проводилась на опытной установке УзКФИТИ.

Степень регенерации определялась по количеству оставшегося кокса, полноты удаления адсорбированных высокомолекулярных углеводородов,

$\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , а качество регенерированного цеолита оценивалась по величине удельной поверхности, равновесной ( $A_p$ ), динамической ( $A_d$ ) активности и глубине осушки, определяемой по точке росы ( $T_p$ ).

Проведенные эксперименты показали, что при использовании атмосферного воздуха повышение температуры приводит к росту скорости окисления и снижению остаточного кокса на цеолите. При этом около 50% углерода выгорает при 280-300°C остальная часть требует нагрева цеолита до температуры не ниже 500°C. В этих условиях при исходном содержании кокса 1,9 - 2,6 вес% оптимальное количество подаваемого воздуха составляет 0,75 - 0,25 м<sup>3</sup>/кг цеолита. При этом время выгорания составляет в пределах 90-120 минут.

Изучение влияния температуры термоокислительной реактивации и анализ продуктов термодесорбции, проведенный методом газожидкостной хроматографии показал, что удаление влаги на 95-98% происходит при температурах до 200°C, а удаление прочноадсорбированной  $\text{H}_2\text{S}$  и углеводородных соединений в интервале температур 250-550 °C.

Следовательно, наблюдаемый эффект роста удельной поверхности связан в основном с удалением влаги адсорбированной после выгрузки цеолита.

При повышении температуры регенерации от 200 до 500°C наблюдается увеличение удельной поверхности от 380 до 520 м<sup>2</sup>/г. В этой температурной области происходит удаление кокса и десорбция прочно адсорбированных продуктов в больших и малых полостях цеолита. Подтверждением отрицательного влияния углеродистых отложений служит тот факт, что для образцов свежего РК-38 (рис.1, кривая 2) после удаления влаги удельная поверхность достигает величины 520-530 м<sup>2</sup>/г и остается постоянной до температур 500-550°C.

Дальнейшее повышение температуры регенерации до 600°C в случае отработанного образца приводит к снижению удельной поверхности, в то время как для свежего образца она остается постоянной. Это указывает на то,

что длительная работа цеолита в промышленных установках приводит к некоторому ослаблению прочности связи кристаллической решетки, вследствие чего её термическая устойчивость оказывается более низкой по сравнению со свежими образцами.

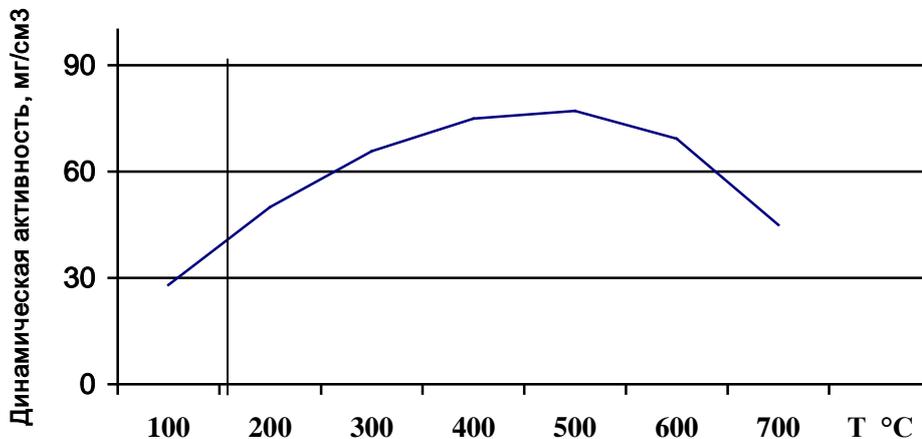
На основании полученных данных можно заключить:

1) Присутствие кокса и прочно адсорбированных продуктов снижает удельную поверхность отработанного цеолита на 25-30% по сравнению со свежим.

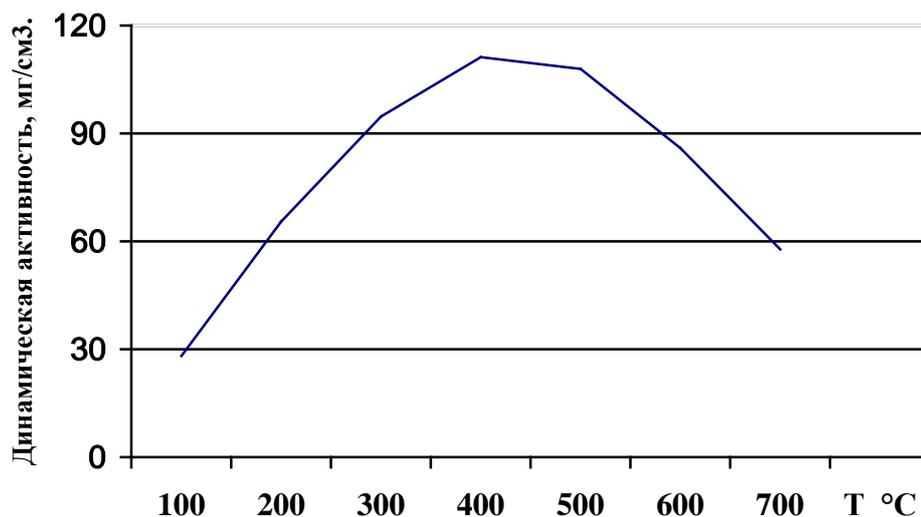
2) Термическая регенерация не должна проводиться выше температур 500-550°C.

Для подтверждения полученных закономерностей необходимо было изучить влияние адсорбированных веществ (воды, адсорбированных соединений и кокса) на процесс осушки природного газа.

Зависимость адсорбционных характеристик от температуры приведены на рисунке 3.1.3, 3.1.4.

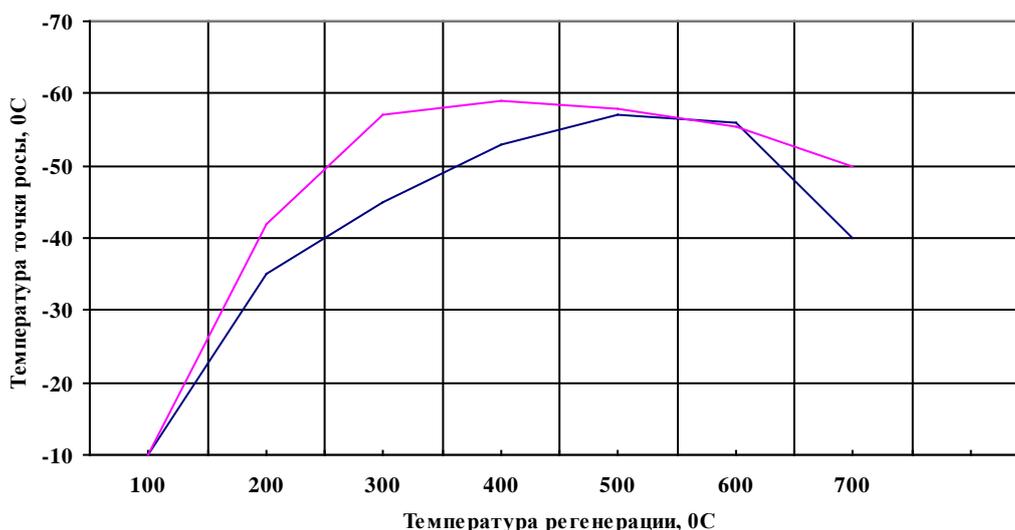


**Рис. 3.1.2.** Влияние температуры регенерации на динамическую активность РК - 3



**Рис. 3.1.3.** Влияние температуры регенерации на равновесную активность РК-38.

Как видно из рисунков 6 и 7 наиболее резкое возрастание динамической и равновесной активности наблюдается у образцов после их регенерации при температурах 300°C, когда из отработанного цеолита удаляется влага и часть адсорбированных соединений. Аналогичная картина наблюдается и для зависимости точки росы от температуры регенерации (рисунок 8).



**Рис 3.1.4.** Влияние температуры регенерации на точку росы РК-38  
1 – свежий, 2 – регенерированный

В области температур 100 - 200°C после удаления адсорбированной влаги для свежих и регенерированных образцов наблюдается резкое снижение точки росы от 0 до -36 °С для регенерированных и до -52°C для свежих образцов. Дальнейшее повышение температуры регенерации приводит к понижению точки росы -62°C. При этом для свежего образца из-за отсутствия кокса и прочно адсорбированных веществ данная глубина осушки наблюдается при температуре регенерации 250°C. При дальнейшем возрастании температуры адсорбционные свойства цеолитов резко ухудшаются.

### **3.2. Влияние различных факторов на адсорбционные свойства регенерированных цеолитов.**

Для изучения адсорбционных характеристик регенерированного цеолита перед его загрузкой в адсорбер (5) установки, представленной на рисунке 9, он подвергался термообработке при температуре 450 °С в течение 3-х часов для удаления остаточного влагосодержания, помещался в эксикатор где охлаждался до комнатной температуры, а затем производилась загрузка адсорбера.

Объем загружаемого цеолита 400 см<sup>3</sup>, высота загрузки 300 см. Адсорбер снабжен внутренним карманом с термопарой (6) для измерения температуры в слое цеолита. Внешний обогрев адсорбера -электрический с регулированием температуры до необходимых величин.

Для проведения опытов природный газ (или воздух) с помощью компрессора (22) через вентиль (14) подавался в фильтр тонкой очистки (1) заполненный активированным углем для удаления масляных паров.

Давление на входе измерялось с помощью манометра (12). После очистки газ поступал в барбатер (2), заполненный водой, где происходило его насыщение влагой, а затем в термостатированный каплеотделитель (3) для стабилизации концентрации водяного пара.



Для контролирования концентрации водяных паров в парогазовой смеси часть потока через вентиль (15) подавалась в стеклянный адсорбер (18), заполненный высушенным цеолитом, а затем на газовый счетчик (19) для определения количества парогазовой смеси прошедший через цеолит.

Концентрация водяных паров определялась по привесу цеолита с учетом объема, прошедший через него. После определения концентрации воды в парогазовой смеси вентиль (15) закрывался и парогазовая смесь направлялась в адсорбер (5). После осушки газ через вентиль (16) поступал на газовый счетчик (13) для определения объема прошедшего газа, и ротаметр (10) направлялся для определения точки росы осушенного газа на ПТР.

Динамическая активность определялась по началу повышения точки росы, а равновесная активность по достижению точки росы соответствующей концентрации исходной паровоздушной смеси.

На смонтированной установке были проведены работы по изучению влияния основных факторов на адсорбционные характеристики цеолита.

Исследования проводились на регенерированных образцах РК-38 ( $d=1,6\text{мм}$ ).

**а) Влияние концентрации водяных паров** изучено в пределах концентраций  $2.1 - 20 \text{ г/м}^3$ , что охватывает диапазон влагосодержания природного газа на различных этапах его осушки. Полученные результаты приведены в таблице 3.2.1.

Таблица 3.2.1.

**Влияние концентрации водяных паров на адсорбционные характеристики регенерированного цеолита:  
линейная скорость – 0,2 м/с , Н<sub>загрузки</sub> = 300 мм, Т<sub>адс.</sub> = 22°C.**

Концентрация водяных паров г/м <sup>3</sup>	Ад мг/см <sup>3</sup>	Ар мг/см <sup>3</sup>	Т росы, °С	Степень использования адсорб. ёмкости, %
1	2	3	4	5
2,1	73,5	98,5	-70	74,6
10,5	79,7	104,5	-70	75,9
14,0	90,0	118,0	-65	76,3
16,0	90,0	122,0	-65	73,7
20,2	96,3	131,0	-62	73,2

Как видно из таблицы, с увеличением концентрации водяных паров, равновесная активность цеолита резко увеличивается, а динамическая проходит через максимум. Снижение динамической активности и повышение точки росы с -70 до -62°C связано с возрастанием экзотермического эффекта при повышении парциального давления водяного пара, что приводит к увеличению температуры внутри адсорбера и преждевременному проскоку. Степень использования адсорбционной емкости, определяемая соотношением Ад /Ар. 100, колеблется в пределах 76 - 73% при использовании высоты загрузки 300 мм. При увеличении высоты адсорбционного слоя до 600 мм она возрастает до 95 - 96 % что указывает на малую высоту работающего слоя и хорошие кинетические показатели регенерированного цеолита.

**б) Влияние температуры парогазового потока** изучено в интервале 22 -45 °С, при этом наиболее высокая температура соответствует температуре газа регенерации, поступающего на гликолевую осушку установки УОГР. Данные представлены в таблице 3.2.2.

Таблица 3.2.2.

**Влияние температуры на адсорбционные характеристики  
регенерированного цеолита**  
 $C_{H_2O} = 12-13.5 \text{ г/м}^3$ ,  $H_{\text{загрузки}} = 300 \text{ мм}$ , линейная скорость –  $0,2 \text{ м/с}$

Температура, °С	$A_d$ мг/см <sup>3</sup>	$A_p$ мг/см <sup>3</sup>	Т росы, °С	Степень использования адсорб. ёмкости, %
22.0	90.0	118.8	-65	77.0
30.0	88.5	117.3	-55	75.4
45.0	79.5	109.5	-58	72.9

Как следует из таблицы повышение температуры адсорбции до 45 °С незначительно ухудшает адсорбционные характеристики регенерированного цеолита, что хорошо согласуется с литературными данными, полученными для свежего цеолита СаА. Даже при температуре 45 °С уровень проскока ( $T_p = -58^\circ\text{C}$ ) соответствует содержанию влаги в осушенном газе  $0,02 \text{ г/м}^3$ , что отвечает требованиям технологического регламента для установок УОГР.

в) **Влияние линейной скорости** на активность цеолита приведены в таблице 3.2.3.

Таблица 3.2.3.

**Влияние линейной скорости на адсорбционные свойства  
регенерированного цеолита**

$T_{\text{адс}} - 22^\circ\text{C}$ ,  $C_{H_2O} - 12-14 \text{ г/м}^3$ ,  $H_{\text{загрузки}} = 300 \text{ мм}$ .

Линейная скорость, м/с	$A_d$ мг/см <sup>3</sup>	$A_p$ мг/см <sup>3</sup>	Т росы, °С	Степень использования адсорб. ёмкости, %
0,05	110,0	120,9	-70	90,2
0,1	106,0	120,1	-70	88,2
0,2	90,0	118,8	-65	75,7
0,4	85,0	116,7	-54	75,4
0,8	76,0	115,8	-53	65,6

Как видно из таблицы, увеличение линейной скорости наиболее сильное влияние оказывает на динамическую активность, в то время как равновесная

активность в области линейных скоростей от 0,05 до 0.1 м/с меняется незначительно.

Исходя из полученных результатов можно заключить, что наиболее оптимальными условиями адсорбции являются те при которых линейные скорости процесса не превышают 0.2 - 0.4 м/с, так как при меньших временах контакта глубина осушки и степень использования адсорбционной емкости уменьшается.

г) **Влияние размеров гранул цеолита.** Применяемые в процессах сероочистки цеолита РК-38 имеют два размера гранул по диаметру 1,6 и 3,2 мм. В связи с этим представляло интерес определить отличия в их динамических характеристиках при разных высотах загружаемого сорбента. Полученные данные представлены в таблице 3.2.4.

Таблица 3.2.4.

**Влияние размера гранул и высота загрузки на адсорбционные характеристики цеолитов Тадс. - 21°C, линейная скорость – 0,2 м/с**

Диаметр гранул, мм	Ад мг/см <sup>3</sup>	Ар мг/см <sup>3</sup>	Т росы, °С	Степень использования адсорб. ёмкости, %
Н <sub>загрузки</sub> = 300 мм				
1,6	93,6	121,2	-65	77,2
3,2	77,7	124,2	-58	62,5
Н <sub>загрузки</sub> = 600 мм				
1,6	102,7	121,2	-67	83,8
3,2	93,9	124,2	-63	75,6
Н <sub>загрузки</sub> = 800 мм				
1.6	105,1	121,2	-67	86,7
3.2	102	124,2	-65	82,2

Полученные данные показывают, что наибольшие различия исследуемые цеолиты обнаруживают при малых высотах загрузки. Так по динамической активности, значению точки росы и степени использования адсорбционной емкости гранулы с d=3,2 мм значительно уступают цеолиту с

размером 1,6 мм, в то время как равновесная активность обоих образцов практически одинакова.

С увеличением высоты загрузки разница в адсорбционных характеристиках исчезает. Поэтому можно полагать, что первоначальные различия обусловлены внутридиффузионным торможением адсорбции в гранулах больших размеров. В то же время цеолиты с  $d = 3,2$  мм обладают повышенной прочностью, меньшим гидравлическим сопротивлением в связи с чем их использование на наш взгляд является более предпочтительным.

Таблица 3.2.5.

**Влияние температуры на физико-химические характеристики  
Цеолита РК-38 ( $d = 3,2$ ).**

Показатели	Температура регенерации °С						
	150	200	300	400	500	600	700
1. Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	150	380	520	530	520	490	320
2. Динамическая активность, мг/см <sup>3</sup>	54	69	82	88	98	90	40
3. Равновесная активность мг/см <sup>3</sup>	68	86	110	115	115	ПО	80
4. Точка росы осушенной паровоздушной смеси	-15	-36	-60	-69	-69	-70	-43

Таблица 3.2.6.

**Влияние температуры на физико-химические характеристики  
Цеолита РК-38 ( $d = 1,6$ ).**

Показатели	Температура регенерации °С						
	150	200	300	400	500	600	700
1. Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	123	390	515	537	530	516	293
2. Динамическая активность, мг/см <sup>3</sup>	60	88	90	97	100	96	77
3. Равновесная активность мг/см <sup>3</sup>	73	92	99	118	122	101	
4. Точка росы осушенной паровоздушной смеси	-15	-40	-67	-70	-70	-68	-40

Как видно из данных таблиц 9,10 наиболее резкое возрастание удельной поверхности, для восстановления цеолитов, наблюдается в интервале температур регенерации от 150 С до 300°С.

В этом температурном интервале выгорания кокса, углеродистых отложений и десорбция высокомолекулярных соединений не происходит. Следовательно, наблюдаемый эффект роста удельной поверхности связан, в основном, с удалением влаги адсорбированной после выгрузки цеолита.

При повышении температуры регенерации от 200° до 500°С наблюдается увеличение удельной поверхности от 380 до 520 м<sup>2</sup>/г.

В этой температурной области происходит удаление кокса и десорбция прочно адсорбированных продуктов в больших и малых полостях цеолита.

Подтверждением отрицательного влияния углеродистых отложений служит тот факт, что для образцов свежего РК-38 после удаления влаги удельная поверхность достигает величины 520-530 м<sup>2</sup>/г и остается постоянной до температур 500-550°С. Дальнейшее повышение температуры регенерации до 700°С приводит к снижению удельной поверхности.

На основании полученных данных можно заключить:

- 1) Присутствие кокса и прочно адсорбированных продуктов снижает удельную поверхность отработанного цеолита на 25-30% по сравнению со свежим.
- 2) Термическая регенерация не должна проводится выше температур 500-550°С.

Для подтверждения полученных закономерностей необходимо было изучить влияние адсорбированных веществ (воды, адсорбированных соединений и кокса) на процесс осушки паровоздушных смесей, адсорбционных характеристик от температуры, приведенные в таблице 9 показывают, что наиболее резкое возрастание динамической и равновесной активности наблюдается у образцов после их регенерации при температурах 300°С, когда из отработанного цеолита удаляется влага и часть адсорбированных соединений. Равновесная активность возрастает от 68 до

110 мг/см<sup>3</sup> , а динамическая от 54 до 82 мг/см<sup>3</sup>. В дальнейшем увеличение температуры регенерации улучшают адсорбционные свойства цеолита, хотя не так резко. В интервале температур 300-450°С равновесная активность возрастает от 110 до 115 мг/см<sup>3</sup>, а динамическая от 82 до 98 мг/см<sup>3</sup>.

Равновесная активность возрастает от 40 до 100 мг/см<sup>3</sup>, а динамическая от 35 до 79 мг/см<sup>3</sup>. В дальнейшем увеличение температуры регенерации улучшают адсорбционные свойства цеолита, хотя не так резко. В интервале температур 300-450°С равновесная активность возрастает от 100 до 110 мг/см<sup>3</sup>, а динамическая от 79 до 90 мг/см<sup>3</sup>.

В области температур 150 -200°С после удаления адсорбированной влаги для свежих и регенерированных образцов наблюдается резкое снижение точки росы от -15 до -36°С . Повышение температуры регенерации приводит к понижению точки росы -69°С. При дальнейшем возрастании температуры глубина осушки уменьшается в результате разрушения кристаллической решетки и спекания.

Аналогичные результаты получены при регенерации цеолита с диаметром гранул 1,6 мм.

Исходя из полученных данных можно заключить, что в случае адсорбции воды влияние кокса менее заметно, чем присутствию прочно адсорбированных углеводородных продуктов и остаточной влаги.

В связи с этим для уменьшения теплотрат на проведение регенерации, оптимальная температура её может быть снижена с 550° - 600°С до 450-500°С.

Таким образом изучение физико-химических свойств (прочность, истираемость, насыпная плотность) показало, что при оптимальной температуре регенерации 400-450°С они практически не отличаются от свежего цеолита и могут быть использованы для глубокой осушки природного сжатого газа.

#### ГЛАВА IV. ПРОВЕДЕНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ СаА ПО ОСУШКЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ СООТВЕТСТВИЯ ТРЕБОВАНИЯМ И ФАКТИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ СИЛИКАГЕЛЕВОЙ ОСУШКИ

Для выбора условий испытания регенерированных цеолитов была проанализирована работа промышленной установки автомобильной газонаполнительной компрессорной станции (АГНКС) г.Ташкента АК «Узавтогаз».

Согласно техническим условиям установка состоит из двух адсорберов, один из которых попеременно находится на стадии адсорбции, другой - на стадии регенерации. Осушку газа ведут при температуре адиабатического разогрева и давлении 250 атм.

При внутреннем диаметре адсорбера 0,348 м (d), высоте загрузки 2,0 м (h) объем загруженного силикагеля (V), 0,226 м<sup>3</sup>, а масса силикагеля (m) в каждом адсорбере с учетом насыпной плотности (d) 0,7 кг/л составляет 158 кг.

Количество газа, поступающего на адсорбцию 2400 м<sup>3</sup>/ч позволяет рассчитать линейную скорость процесса по формуле :

$$U = \frac{V}{S \cdot 3600 \cdot p}$$

где S- площадь сечения адсорбера, м<sup>2</sup>

V - объем проходящего газа, м<sup>3</sup>/ч

p - давление адсорбции, атм.

После подстановки численных значений указанных величин в формулу находим, что линейная скорость газа на стадии адсорбции составляет 0,023 м/с.

Динамическая активность силикагеля на стадии адсорбции рассчитывалась по формуле:

$$A_g = \frac{V \cdot t \cdot C_{h_2o}}{m} \cdot 100$$

где t - время адсорбции до проскока , б ч

$C_{H_2O}$  - влагосодержание природного газа, поступающего на адсорбцию при  $T - 55^{\circ}C$  и  $P - 25$  МПа,  $г/м^3$ .

При этих значения температуры и давления значение влагосодержания можно рассчитать по уравнению Бюкачена .

$$C = A/10,1 P + B$$

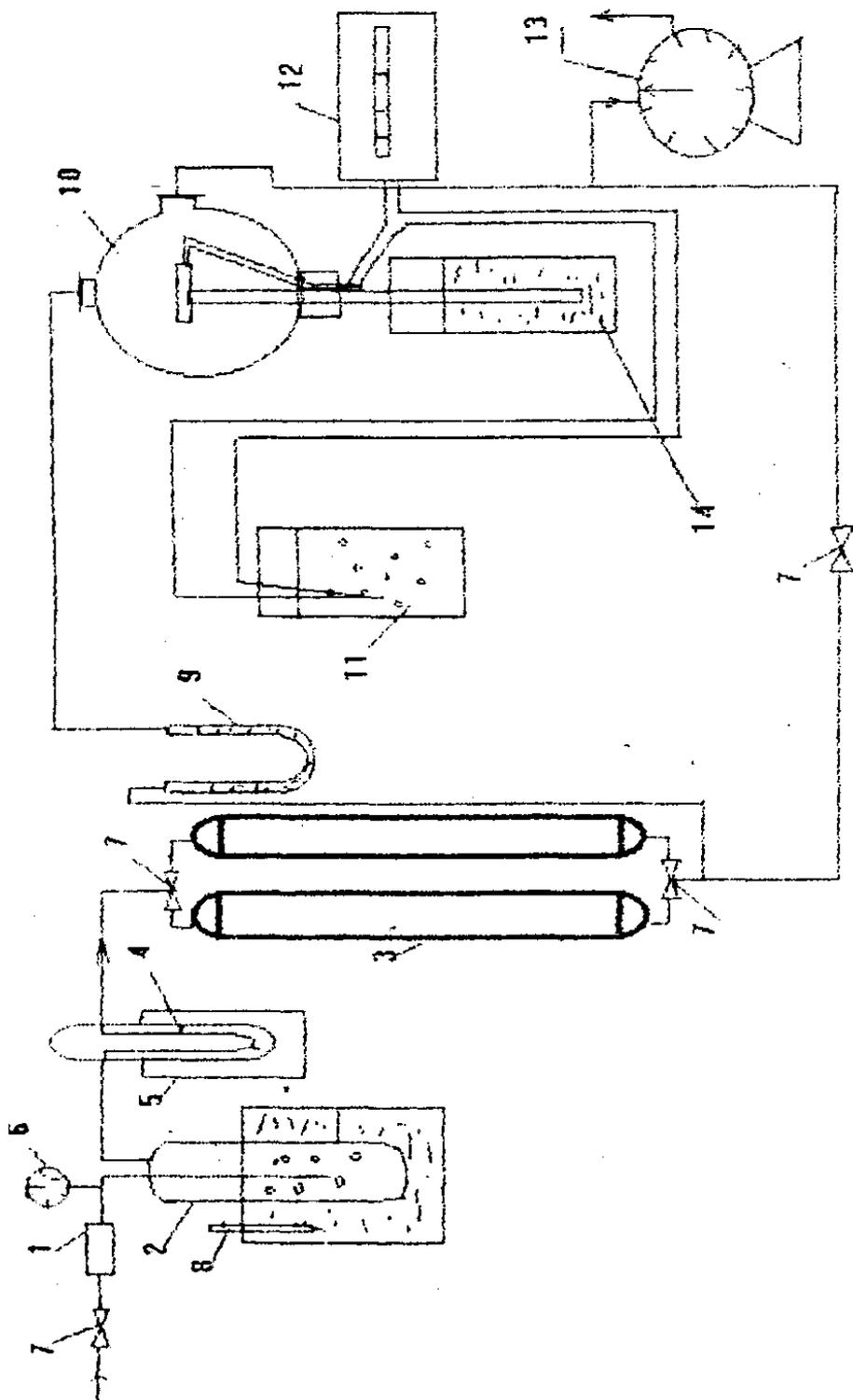
где  $A$  - коэффициент, характеризующий влажность идеального газа.

$B$  - коэффициент, учитывающий отклонение влажности природного газа от показателей идеального газа.  $P$  - давление газа, МПа.

Табличные значения (1) коэффициентов для  $T-55^{\circ}C$  равны:  $A= 120$ ;  $B =0,47$ . После подстановки их значений в уравнении 3 находим, что влагосодержание природного газа, поступающего на адсорбцию равно  $0,93$   $г/м^3$ , а динамическая активность силикагеля, рассчитанная по уравнению 2 равно  $8,4\%$  вес. Таким образом в промышленных установках ( $p= 250$  атм,  $T= 50-55^{\circ}C$ ,  $C_{H_2O}= 0,93$   $г/м^3$ ,  $U = 0,02$  м/с, равновесная активность силикагеля составляет  $8,0 -8,4\%$ .

Поскольку в лабораторных условиях проведение опытов под повышенным давлением не представлялось возможным, моделирование адсорбционного процесса при сравнительных испытаниях цеолитов и силикагеля проводилось под атмосферным давлением, температуре адиабатического разогрева и линейной скорости  $0,23$  м/с, что в десять раз превышало промышленную. Влагосодержание парогазового потока соответствовало концентрации водяных паров в магистральном природном газе.

Определение равновесной ( $A_p$ ) и динамической ( $A_d$ ) активности сорбентов в процессе осушки природного газа проводили на лабораторной установке схема которой приведена на рисунок 4.1.



**Рис. 4.1. Установка для изучения процесса осушки природного газа.**

1 - компрессор, 2- барботер, 3- адсорберы, 4- капиллярный делитель, 5- термометр капиллярного делителя, 6- запорные винты, 7- запорные винты, 8- термометр, 9 - реометр, 10 - прибор ПТР, 11-дюар с температурой 0° С, 12-потенциометр ПШ, 13-газовый счетчик, 14-дюар с жидким азотом

Природный газ из магистрали через игольчатый вентиль поступает в фильтрующий патрон, заполненный хлопчатобумажной ветошью, и после очистки от масляных паров и посторонних включений направляется в стеклянный адсорбер с цеолитом или силикагелем. Диаметр адсорбера 25 мм, высота слоя сорбента 300 мм, а его объем 150 см<sup>3</sup>. Для создания адиабатического режима адсорбер изолировали от окружающей среды асбестом.

Объем газа поступающего на осушку составляло 360 - 400 м<sup>3</sup>/ч и измерялся газовым счетчиком. Постоянство газового потока контролировали ротаметром. Часть газового потока (60 л/ч) направлялся в прибор ПТР-1 для определения влагосодержания исходного газа по точке росы.

За динамическую активность принималась величина привеса (вес%), отнесенная к весу адсорбента на момент проскока, который фиксировали по началу возрастания точки росы.

За равновесную активность принималась величина привеса (%вес) отнесенная к весу адсорбата, на момент когда влагосодержание исходного и «осушенного» газа определенное по точке росы становилось равным.

Таблица 4.1.

#### Зависимость влагосодержания от точки росы Н<sub>2</sub>О.

Точка росы, °С	Парциальное давление Р	Абсолютная величин
	мм.рт.ст.	мг/м <sup>3</sup>
-80	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$4,20 \cdot 10^{-1}$
-70	$1,94 \cdot 10^{-3}$	2,40
-60	$8,00 \cdot 10^{-3}$	8,47
-50	$2,95 \cdot 10^{-3}$	$3,15 \cdot 10$
-40	$9,66 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^2$
-30	$2,85 \cdot 10^{-1}$	$3,00 \cdot 10^2$
-20	$7,76 \cdot 10^{-1}$	$8,15 \cdot 10^2$
-10	1,95	$2,05 \cdot 10^3$
0	4,75	$4,82 \cdot 10^3$
+5	6,60	$6,82 \cdot 10^3$
+10	9,21	$9,40 \cdot 10^3$
+ 15	$1,28 \cdot 10^1$	$1,30 \cdot 10^4$

Следует отметить, что определение точки росы осушенного газа встретило определенные трудности ввиду присутствия в природном газе  $C_5$  и выше углеводородов, которые в отличие от  $H_2O$  слабо сорбируются цеолитами типа СаА и силикагелем. В связи с этим точка росы осушенного газа по углеводородам становится намного выше, чем  $H_2O$ , которые конденсируясь на поверхности зеркала создают жидкую пленку, маскирующую его запотевание конденсируемой влагой. В связи с этим перед ПТР-1 был установлен патрон, заполненный активированным углем АГ-3, который адсорбирует углеводороды, мешающие определению точки росы.

Для проведения сравнительных испытаний были взяты два образца регенерированных цеолитов РК-38 с  $d=3,2$  и  $1,6$  мм, а также свежий силикагель марки КСМГ. Объем загружаемых сорбентов составлял 1 л.

Таблица 4.2.

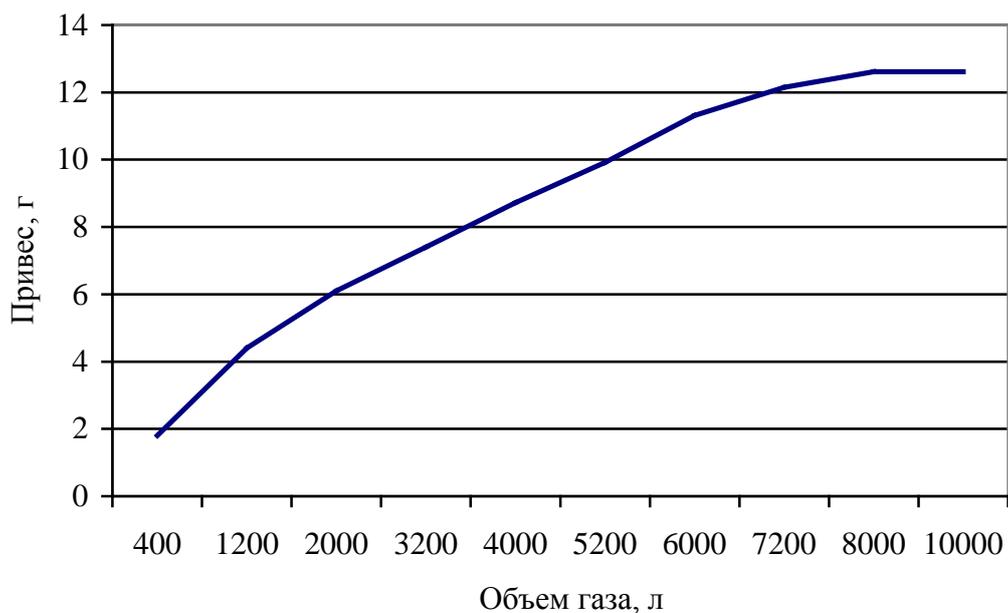
**Технологический лист осушки природного газа в первом цикле на силикагеле КСМГ.**

Время адсорбции, мин.	Привес, г	Количество газа, л	Точка росы по $H_2O$ , °C
85	3,16	800	-49
225	4,4	1500	-«-
240	5,14	1600	-«-
300	5,40	2000	-«-
420	6,30	2800	-«-
540	6,8	3600	-«-
660	7,4	4400	-«-
780	8,0	5200	-«-
900	8,4	6000	-«-
1050	9,0	7000	-«-
1200	9,6	8310	-12
1260	9,6	8700	-5

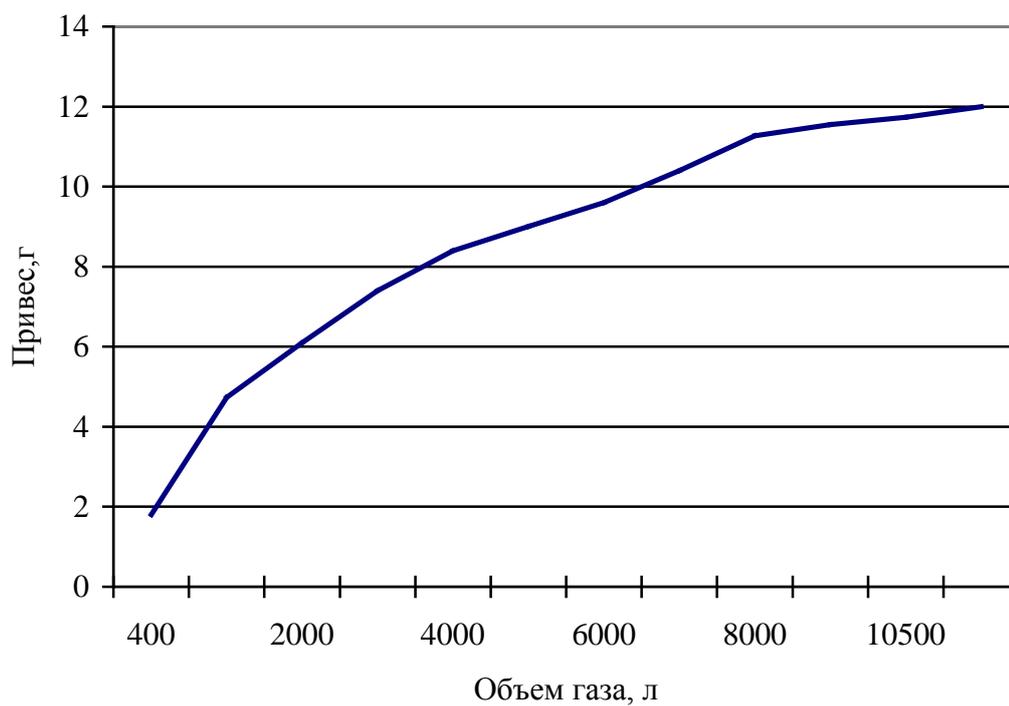
Таблица 4.3.

**Технологический лист осушки природного газа на цеолите СаА  
с размером 3,2 мм.**

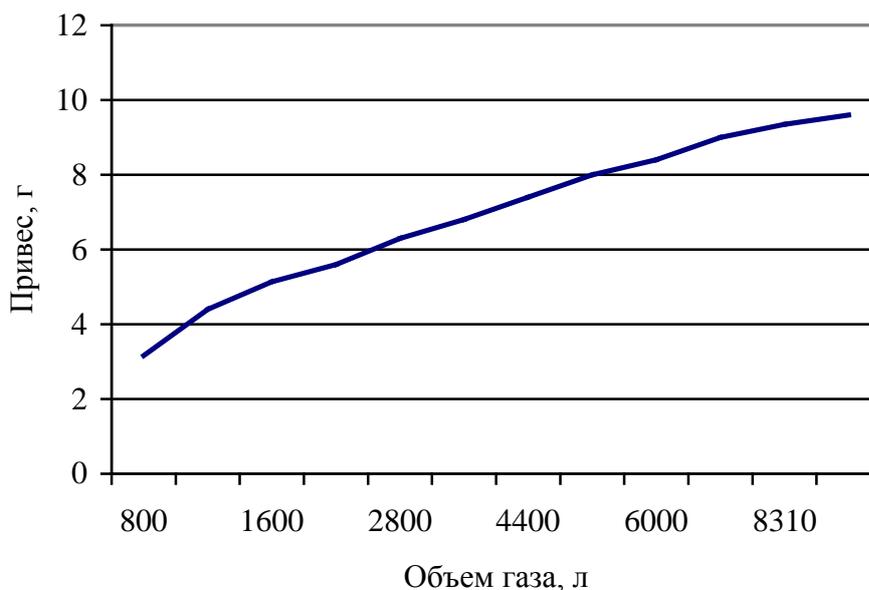
Время адсорбции, мин.	Привес, г	Количество газа, л	Точка росы по H <sub>2</sub> O, °C
30	2,0	300	-54
60	3,2	500	
180	4,95	1200	
210	5,61	1400	
270	6,03	1800	
330	6,48	2200	
390	7,0	2600	
450	7,41	3000	
510	7,80	3400	
570	8,10	3800	
630	8,54	4200	
690	8,87	4600	
750	9,24	5000	
810	9,67	5400	
990	10,65	6600	
1170	11,5	7800	
1350	12,21	9000	
1530	12,37	10200	
1590	12,37	10500	



**Рис. 4.2.** Адсорбционная кривая осушки природного газа на цеолите РК-38 (d=3,2.)



**Рис. 4.3.** Адсорбционная кривая осушки природного газа на цеолите РК-38(d=1,8.)



**Рис. 4.4.** Адсорбционная кривая осушки природного газа на силикагеле КСМГ.

Для определения стабильности адсорбционных характеристик было проведено четыре цикла адсорбция-десорбция. С этой целью для удаления адсорбированной влаги образцы продувались горячим газом и после охлаждения до комнатной температуры проводился последующий адсорбционный цикл. Температура десорбции выбиралась с учетом возможности промышленных установок и природы сорбента. Для цеолитов она составляла  $-300^{\circ}\text{C}$ , для силикагеля -  $200^{\circ}\text{C}$ .

Полученные данные представлены в таблицах 4.4 - 4.6.

Как видно из таблиц все испытанные цеолиты, также как и силикагель обладают стабильными адсорбционными характеристиками. При этом регенерированные цеолиты по своей активности и глубине осушки не только не уступают, но и превосходят по этим показателям свежий силикагель марки КСМГ. Некоторое зависимое значение равновесной активности как на цеолите, так и на силикагеле по сравнению с этим показателем, рассчитанным по объему пропущенного газа с известным влагосодержанием связано с частичной адсорбцией углеводородов, присутствующих в адсорбате. Обращает внимание и тот факт, что сорбционная активность

силикагеля определенная в лабораторных условиях практически совпадает с его активностью в промышленной установке, что говорит о достоверности полученных результатов.

Таблица 4.4.

**Сорбционные характеристики регенерированного цеолита РК -38 (d=3,2) в процессе осушки природного газа.**

Показатели	I цикл	II цикл	III цикл	IV цикл
1. Привес в конце адсорбционного цикла, г	12,37	11,7	11,5	11,8
2. Точка росы, °С	-60	-54	-56	-56
3. Влажесодержание осушенного газа, г/м <sup>3</sup>	0,010	0,015	0,013	0,013
4. Динамическая активность рассчитанная по привесу, % вес	10,4	9,8	9,6	9,8
5. Равновесная активность по привесу, % вес.	11,56	10,9	10,7	11,0
6. Равновесная активность по влаге рассчитанное по объему пропущенного газа, % вес	9,9	9,6	9,6	9,8

Таблица 4.5.

**Сорбционные характеристики цеолита РК -38 (d=1,6) в процессе осушки природного газа.**

Показатели	I цикл	II цикл	III цикл	IV цикл
1. Масса загружаемого адсорбента, г	108	108	108	108
2. Привес в конце адсорбционного цикла, г	12,8	12,2	12,0	12,3
3. Точка росы, С	-60	-56	-57	-57
4.Динамическая активность рассчитанная по привесу, % вес	11,38	11,04	10,90	11,12
5.Равновесная активность по привесу, % вес.	11,85	11,29	11,11	11,39
б.Влагосодержание осушенного газа, г/м <sup>3</sup>	0,01	0,013	0,012	0,012
7. Равновесная активность по влаге рассчитанное по объему пропущенного газа, % вес				

Таблица 4.6.

**Сорбционные характеристики силикагеля в процессе осушки природного газа.**

Показатели	I цикл	II цикл	III цикл	IV цикл
1 .Масса загружаемого адсорбента, г	106	106	106	106
2.Привес в конце адсорбционного цикла, г	9,6	9,4	9,38	9,39
3. Точка росы, °С	-49	-48	-47	-47
4.Динамическая активность рассчитанная по привесу, % вес	8,14	7,92	7,90	7,91
5.Равновесная активность по привесу, % вес.	9,05	8,86	8,84	8,86
б.Влагосодержание осушенного газа, г/м <sup>3</sup>	0,034	0,051	0,053	0,053

## ГЛАВА V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ АДСОРБЦИОННЫХ УСТАНОВОК РАБОТАЮЩИХ НА СИЛИКАГЕЛЕ.

В начальном периоде выполнения данной работы проведено обследование двух газозаправочных станций компании АК «УзАвтогаз» в городе Ташкенте и Карши.

Осушка природного газа в Ташкентской газозаправочной станции производится на двух адсорберах, заполненных силикагелем. Один из адсорберов работает на стадии адсорбции, другой на стадии регенерации. Геометрические размеры адсорберов составляют: внешний диаметр 360-380 мм, высота засыпаемого сорбента 2600 - 3000 мм. (рис. 12.). С учетом насыпной плотности силикагеля его загрузка в каждом из адсорберов составляет около 160-170 кг.

Скорость потока сырьевого газа 2200 - 2400 м<sup>3</sup>/час, давление 250 атм., температура до 60°C, при 6-ти часовой работы адсорбера, объем пропущенного газа составляет 3200-14400 м<sup>3</sup> или 82-90 м<sup>3</sup>/на кг адсорбента. При влажности газа 0,95 г/м<sup>3</sup> наблюдаемая сорбционная емкость должна составлять около 8,5% вес. Фактически она несколько меньше и находится в пределах 0,75-0,8 % вес. Проведенные нами исследование глубины осушки показало, что она также несколько ниже плановой и составляет 0,011 - 0,012 г/м<sup>3</sup>. На наш взгляд это связано с применением силикагеля отработавший свой срок. На стадии десорбции через силикагель пропускают до 240 м<sup>3</sup>/час природного газа при температуре до 120°C и давление 30 атм. Время адсорбции составляет 5 часов. Для процесса десорбции используется СН<sub>4</sub> нагретый в отдельном подогревателе.

Анализ полученных результатов показывает, что на наш взгляд процесс регенерации силикагеля следует проводить при более высокой температуре 180-200°C, что позволило бы более глубоко обезвожить природный сжатый газ. Для уменьшения растрескивания силикагеля необходимо увеличить время сброса давления от 250 до 30 атм.

Далее нами проведен анализ установки осушки сжатого природного газа на автогазонаполнительной компрессорной станции (АГНКС) города Карши. Схема установки в г. Карши аналогична Ташкентской, но значительно меньше по своим размерам и производительности.

Осушка природного газа в газозаправочной станции г. Карши проводится в следующей последовательности: общий объем загрузки составляет 95-100 кг, при этом вместо силикагеля используют другие менее эффективные адсорбенты, что значительно ухудшает качество работы. Если принять во внимание, что через установки в сутки пропускают 7 тысяч м<sup>3</sup>/сутки, то при исходном влагосодержании 0,95 г/м<sup>3</sup> количество поглощенной влаги составляет 6,6% вес, а при общем объеме загрузки адсорбционная емкость по каждому адсорбенту составляет 3,3% вес, что значительно ниже требуемых технологических показателей. Кроме того на установке отсутствуют методы контроля качества осушаемого газа. Прибор для определения точки росы (ПТР).

Таким образом, в результате определения эффективности работы адсорбционных установок, работающих на силикагеле можно выдать следующие рекомендации:

В обязательном порядке наладить методы контроля качества готовой продукции.

В лабораторных условиях определить фактическую влагоемкость используемого сорбента, которая должна быть не ниже 8-9% вес. В случае несоответствия этим показателям заменить применяемый сорбент.

Процесс регенерации следует проводить при более высокой температуре (180-200°C), т.е. соответствующим условиям технологического регламента.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана технология десорбционно-окислительной регенерации отработанных цеолитов типа СаА и определена зависимость их динамической и равновесной активности по парам воды. Установлено, что оптимальная температура прокалики находится в пределах 450-500°С. В этих условиях регенерации динамическая активность составляет 90-95 мг/см<sup>3</sup>, равновесная 110-115 мг/см<sup>3</sup>, а точка росы осушенной паровоздушной смеси -65 - -69°С.
2. На основании сравнительных лабораторных испытаний по осушке природного газа показано, что регенерированные цеолиты превосходят силикагель марки КМСГ по своей адсорбционной емкости и глубине осушки природного газа.
3. Для изучения эффективности работы адсорбционных установок АГНКС был загружен регенерированный цеолит и проведено сравнительное испытание.
4. Установлено, что регенерированный цеолит по глубине осушки и динамической активности превосходит на 3,0 - 3,5% вес, применяемый силикагель и позволяет достигнуть точки росы (-60)- (-65)°С, в то время как на силикагеле этот показатель составляет (-50) – (-55)°С.
5. Использование отработанных цеолитов (вторичных ресурсов) дает возможность полностью отказаться от импортных поставок силикагеля и улучшить технико- экономические показатели.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И. А. Наш путь – углубление демократических реформ и последовательное продолжение модернизации страны. Доклад 2011.
2. Н.В.Жданова, А.Л. Халиф. Осушка углеводородных газов. М., Химия, 1984, 188 с.
3. Н.В. Кельцев. Основы адсорбционной техники. М., Химия, 1984, с. 304.
4. T.L. Thomas, E.L. Clark. Proc. 46 th Ann Convent Natur. Gas Processors Assoc., Houston, Texas, 1967. Techn., pap, p. 51-60.
5. G. E. Hales, Hydrocarb. Processing, 1971 v 50 N 6, p. 151-154.
6. Н.В. Кельцев и др. Нефтепромысловое дело, 1978 № 10, с. 33-36.
7. Отчет по договору № 122.08.14. Разработать и внедрить мероприятия по обеспечению эффективной эксплуатации установки ГПУ «Шуртангаз» и МГПЗ, Москва, 1992 г.
8. 7.T.Sievieniewska, K. Tomkov, B. Woszek Pisem chem, 1972, v 51, # 4, p. 231-233.
9. Отчет по договору № 6461-386. Определение возможности восстановления отработанных цеолитов, УзКФИТИ, Ташкент, 1996 г.
10. Л.Ф.Галимов, Г.Г. Дубинина, Р.М. Масагутов. Методы анализа катализаторов нефтепереработки М., Химия, 1973, с. 52-58.
11. В.М. Самойлов, А.Н.Рябов. Экспресс метод определения поверхности твердых веществ. Кинетика и катализ. 1978,. № 1, с. 250.
12. 11.ТУ 38. 10281-88. Цеолиты общего назначения.
13. 12.ОСТ 48139-78. Метод определения углерода и водорода.
14. Р.А.Буянов. Закоксование катализаторов. Новосибирск. Наука. 1983.205 с.

15. М.А.Танатаров М.Е., Левинтер //О механизме оксообразования//.Химия и технология топлив и масел М.1965.№ 1 . С.29-35.
16. М.Е.Левинтер, Г.М.Панченков // Диффузионные факторы в процессе коксообразования на Al-Si катализаторе // Химия и технология топлив и масел М.1966.№ 3 . С. 9-13.
17. М.Е.Левинтер Г.М.Панченков // Изучение механизма реакции уплотнения на алюмосиликатном катализаторе методами спектроскопии и рентгенографии //Ж.Физической химии М.1970. т.43.В. 7. С.1779
18. Л.А.Новикова Н.Г.Иванова // К вопросу о коксообразовании в стационарном и псевдооживленном слоях алюмо-хромово-кальциевого катализатора при дегидроциклизации n- гептана // Нефтехимия. М.1970 т.10.№1
19. Н.М. Шаймарданов, М.Е. Левинтер // Механизм образования и структура коксовых отложений на алюмо-платиновом катализаторе// Ж.Нефтехимия М.1970 т.11.№5 С. 672-677.
20. Ю.В. Фомиченко, Т.В. Курчаткина // Образование кокса в условиях реформинга ароматических и нафтеновых углеводородов на алюмоплатиновом катализаторе// Ж.Нефтехимия М.1970 т.13.№4. С. 540-545.
21. Р.А.Бакулин, М.Е. Левинтер // Спектральные и рентгенографические исследования продуктов уплотнения, образующихся на катализаторе платформинга// Ж.Нефтехимия М.1973 т.13.№4. С. 612-620.
22. Я.Б. Чертаков, Г.Б. Энглина // О составе и характере превращения смол среднестиллятных топлив// Химия и технология топлив и масел М.1965.№ 1 . С. 29-35
23. А.В. Агафанов, Л.Н.Осипов // Некоторые итоги работы установок гидроочистки дизельного топлива // Химия и технология топлив и масел М.1965.№ 2. С . 4-9.

24. Колесникова Т.А. Эйгенсон А.С.// О влиянии отложений кокса на активность алюмосиликатного катализатора. // Нефтехимия №2. 2003.
25. А.Ф.Красюков // Нефтяной кокс. // изд. «Химия» М. 1966.
26. Р.М.Масагутов // Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. // изд. «Химия» М. 1987.
27. М.Г.Руденко и В.Н.Громовой. // ДАН СССР, №2.1971. С. 256-261.
28. Талисман Е.Л., Ковальчук Н.А. и др. Синтез, тестирование и эксплуатация катализаторов гидрооблагораживания нефтяных фракций. Сер. «Переработка нефти». М. ЦНИИТЭнефехим, 1996. 69 с.
29. Нефтепродукты. Методы испытаний 1977 . ч.1. 377 с.
30. Нефтепродукты. Методы испытаний 1977 ч. 2.. 395 с.
31. Нарметова Г.Р., Хамидов Б.Н. и др.// Выделение, очистка и анализ нефтегазоконденсатного сырья хроматографическими методами.// Вестник казахского Национального университета им. Аль-Фараби. Алматы №3. 2003. С. 268-271.
32. Ж.Ф. Галимов, Г.Г.Дубинина, Р.М.Масагутов. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. М. Химия. 1973. 191 с.
33. Молодоженюк Т.Б., ВоробьевВ.Н. и др.// Изучение кислотно-основных и редокс- свойств поверхностных центров алюмомагниевого и алюмокальциевого носителей катализаторов конверсии углеводородов//. Кинетика и катализ. 1984. Т.25. вып.4. С. 976- 983.
34. Муродов М.Н. Автореф. Дисс. К.т.н. Технология адсорбционной очистки трансформаторных масел навбахорским бенонитом. Ташкент. 2005. 23 с.
35. Воробьев В.Н, Талипов Г.Ш., Абидова М.Ф.. //Изучение структуры окисного алюможелезномолибденового катализатора. //Журнал общей химии. Вып.3. 1973 С. 450-454.

36. Хакимов У.Б., Талипов Г.Ш. и др.// Журнал общей химии. Т.42.. 1972. С. 259.
37. Джалалова Ш.Б., Сайдахмедов Ш.М. и др. //Изучение генезиса поверхностных центров в процессе синтеза катализаторов гидроочистки углеводородного сырья. //Химическая промышленность. №2.2003. С.3-7.
38. Шарфутдинов У.Т., Джалалова Ш.Б., Юнусов М.П. //Изучение окислительной регенерации дезактивированного катализатора гидроочистки масел// Кимё технология бўйича “Академик Н.М. Жаворонковнинг 100 йиллигига бағишланган” Халқаро конференция Москва 6-8 июнь 2007й. 292-294 б.
39. Эргашев М.М., Джалалова Ш.Б., Молодоженюк Т.Б., Лавошников В.В., Юнусов М.П. Характеристика отложений на дезактивированных катализаторах установки Г-24 ФНПЗ. Халқаро илмий – техникавий конференция «Юкори технологиялар таълим, Фан ва ишлаб чиқариш интеграциясининг истиқболлари», Ташкент.2006.стр 56-58А.С. СССР, № 1131074 от 22.08. 1984.
40. Коронцевич А.Ю, Молодоженюк Т.Б., Воробьев В.Н.//збекский химический журнал. 1991. №4.С.17-19.
41. Материалы Московской конференции по технологии нефтепереработки, Москва, 25-26 июня,2001, М. фирма «Мобил 2001».
42. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов глубокой переработки нефти. М.: Химия, 1992. - 272 с.
43. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. –Уфа: Гилем, 2002. - 672 с.
44. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. - М.: Химия, 1978. -320 с.
45. Радченко Е.Д.

46. М.М.Дубинин. Основные проблемы теории физической адсорбции. Наука. М.1970.254 с.
47. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. – Минск. 1977. - 245 с.
48. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. Киев. Наукова думка. 1978. 174 с.].
49. С. Грег, К. Синг. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Мир. 1970. 407 с.
50. Г.М.Плавник, Г.М. Сеницына и др. в сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Зинатне. Рига. 1967. 103 с.
51. А.А.Тагер, М.В. Цилипоткина. Пористая структура полимеров и механизм сорбции. Успехи химии. 1978. вып .1 с. 152-175 .

# **ПРИЛОЖЕНИЕ**