

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕ-СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ**

**На правах рукописи
УДК 665.5**

САЙПУЛЛАЕВ ФАРХОД САЙПУЛЛАЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА ВОССТАНОВЛЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ (ЦЕОЛИТОВ) ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТ
СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИРОДНОГО ГАЗА**

5А 321401 – «Химические и нефтегазохимические технологии»

МАГИСТРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Научный руководитель:

к.х.н. Хайитов Р.Р.

Бухара – 2016

Аннотация

Определена динамическая емкость синтетического цеолита CaA криоскопическим методом по н-гексана, н-гептана, н-октана, н-нонана, н-декана и н-ундекана. При регенерации отработанного цеолита CaA путем термообработки в атмосфере в интервале температур 200-850°C в процессе выгорания адсорбированных веществ установлено, что спекание цеолита без потери веса происходит с температуры 700°C и выше. При изучении терморегенерации отработанного цеолита CaA в условиях жидкофазной десорбции установлено, что сорбент может быть использован в многоцикловом процессе адсорбции – десорбции до 8-ми раз.

Annotatsiya

Krioskopik usulda sintetik seolit CaA ning n-geksan, n-geptan, n-oktan, n-nonan, n-dekan va n-undekan bo'yicha dinamik sig'imi aniqlandi. Ishlatilgan seolit CaA ni 200-850°C haroratda termik qayta ishlash orqali regeneratsiyalashda seolitning o'z massasini yo'qotmasdan toblanishi 700°C va undan yuqori haroratda amalga oshishi o'rnatildi. Suyuq fazali desorbsiya sharoitda ishlatilgan seolit CaA ni termik regeneratsiyalash jarayonini o'rganishda uni ko'p siklli adsorbtsiya-desorbtsiya jarayonida 8 martagacha ishlatish mumkinligi o'rnatildi.

The summary

Defined dynamic capacity CaA synthetic zeolite cryoscopic method using n-hexane, n-heptane, n-octane, n-nonane, n-decane and n-undecane. When the regeneration of spent zeolite CaA by heat treatment in the atmosphere in the temperature range 200-850°C in the course of burning the adsorbed substances found that zeolite sintering occurs without weight loss from 700 ° C and higher temperatures. When studying the zeolite CaA thermal regeneration waste in liquid phase desorption conditions found that the sorbent can be used in the process multicyclic adsorption - desorption up to 8 times.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ, ПРИКЛАДНЫХ И ЭМПИРИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ, ИЗЛОЖЕННЫХ В ДРУГИХ ИСТОЧНИКАХ КАСАТЕЛЬНО ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
1.1. Способы очистки природного газа от кислых компонентов как H_2S , CO_2 и др.....	
1.2. Возможности использования молекулярно-ситовых адсорбентов (цеолитов CaA и NaX) для адсорбции H_2S и др. серосодержащих веществ.....	
1.3. Структура и адсорбционные свойства цеолитов.....	
ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРАКТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ РАБОТЫ	
2.1. Методы исследования.....	
2.2. Объекты исследования.....	
ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
3.1. Определение динамической емкости синтетического цеолита CaA по н-гексану.....	
3.2. Сероочистка газов с химической регенерацией адсорбента	
3.3. Регенерация цеолита CaA, суть которых заключается в десорбции адсорбированных серосодержащих веществ с термообработкой.	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
ЛИТЕРАТУРА	

В целях обеспечения безусловной реализации важнейших направлений и приоритетов экономической программы на 2015 год, определенных Президентом Республики Узбекистан Исламом Каримовым на заседании Правительства республики 16 января текущего года и направленных на дальнейшее углубление процессов структурных преобразований и либерализации экономики, повышение конкурентоспособности отраслей и укрепление экспортного потенциала страны, поддержку развития частного предпринимательства и повышение занятости населения, в течение I квартала текущего года приняты и обеспечена реализация комплексных мер, направленных на сохранение макроэкономической стабильности и устойчивых высоких темпов роста экономики.

В частности, разработаны и утверждены Президентом страны среднесрочные программы структурных преобразований, модернизации и диверсификации промышленного производства, развития и модернизации инженерно-коммуникационной и дорожно-транспортной инфраструктуры, а также локализации производства готовой продукции, комплектующих изделий и материалов, реализация которых обеспечит прочный фундамент для дальнейшего роста экономики, углубления структурных преобразований и диверсификации производства, поднятия на новый высокий уровень развития важнейших отраслей промышленности, формирования более современной и развитой инфраструктуры.

В результате осуществления комплексных мер по реализации важнейших задач и приоритетов экономической программы на 2015 год в I квартале текущего года обеспечено дальнейшее углубление структурных преобразований экономики, сохранение положительной динамики основных макроэкономических параметров и создание прочной основы для дальнейшего экономического роста в последующих кварталах.

В целом, с начала текущего года в рамках Инвестиционной программы на 2015 год начата реализация 53 новых инвестиционных проектов общей стоимостью свыше 4,8 миллиарда долларов, введены в эксплуатацию 434

новых производственных объекта в рамках реализации территориальных программ социально-экономического развития регионов. Из общего числа реализованных проектов: в промышленности строительных материалов (179 проектов), пищевой промышленности (141), текстильной промышленности и швейной (99), мебельной и бумажной (56), химической и нефтехимической отрасли (37) и других отраслях.

Реализация инвестиционных проектов по модернизации, техническому и технологическому обновлению, а также ввод в строй новых производственных объектов и мощностей способствовали дальнейшему углублению процессов структурных преобразований и диверсификации ведущих отраслей промышленности. В частности, в течение I квартала текущего года обеспечено наиболее динамичное развитие отраслей промышленности, ориентированных на выпуск продукции с высокой добавленной стоимостью, таких как легкая (без хлопкоочистительной) – 120 процентов к аналогичному периоду 2014 года (в том числе хлопчатобумажная – 120,1 процента, трикотажная – 114,5 процента, швейная – 120,6 процента, кожевенная – 118,4 процента), черная металлургия – 111,9 процента, деревообрабатывающая – 108,9 процента, пищевая – 114,8 процента, химическая и нефтехимическая – 109,3 процента.

Значительно увеличено производство тракторов, труб для нефтегазопроводов, карбамида, хлористого калия, холодильников и морозильников, хлопчатобумажных тканей, трикотажного полотна, трикотажных, швейных и чулочно-носочных изделий, кожгалантерейных изделий, муки, молочной продукции, медикаментов и другой готовой продукции.

Итоги социально-экономического развития Республики Узбекистан за I квартал 2015 года свидетельствуют, что благодаря последовательной и целенаправленной реализации эволюционной и поэтапной стратегии реформирования и развития, основанной на разработанных Президентом Республики Узбекистан Исламом Каримовым пяти известных принципах и

признанной в мире как «узбекская модель» реформ, несмотря на продолжающиеся в мировых масштабах кризисные явления и растущее противостояние, в Узбекистане обеспечивается сохранение макроэкономической стабильности и устойчивых высоких темпов роста экономики.

Важнейшей задачей по обеспечению дальнейшего устойчивого развития экономики Республики Узбекистан в 2015 году является мобилизация всех имеющихся резервов и возможностей для обеспечения безусловной реализации утвержденных среднесрочных программ структурных преобразований, ускорения процессов диверсификации отраслей, повышения их конкурентоспособности и экспортного потенциала, а также устранение всех преград и ограничений на пути развития частного предпринимательства и, в конечном счете, обеспечение неуклонного роста занятости, качества и уровня жизни населения страны [1].

Актуальность работы. В настоящее время значительное количество добываемого газа (природного и попутного нефтяного) содержит кислые компоненты, как сероводород, серосодержащие вещества и диоксид углерода. Их содержание изменяется в широких пределах от долей до десятков процентов. Сероводород является ядовитым веществом, его максимальное количество в газе регламентируется.

На УДП «Шуртаннефтегаз» природный газ очищается от сернистых соединения при помощи синтетического цеолита СаА. При использовании его в процессах адсорбции-десорбции наблюдается неполная регенерация, много потерь от истощения и др. недостатки, следовательно, выполнение данной работы является актуальной. Следует отметить, что синтетический цеолит СаА является импортным адсорбентом, но он закупается в достаточном количестве УДП Шуртанским Газохимическим Комплексом для осушки и очистки природного газа от сопутствующих примесей.

Цель работы – решение проблемы создания научных основ регенерации молекулярно-ситовых адсорбентов (цеолитов) очистки

природного газа от серосодержащих веществ и разработку новой технологии их восстановления.

Задачи исследования:

- изучение способы очистки природного газа от кислых компонентов как H_2S , CO_2 и др;
- изучение возможности использования молекулярно-ситовых адсорбентов (цеолитов CaA и NaX) для адсорбции H_2S и др. серосодержащих веществ;
- изучение структуры и адсорбционные свойства цеолитов;
- изучение адсорбционные и физико-химические свойства синтетических цеолитов;
- изучение криоскопического метода определения динамической емкости сорбентов из жидкой фазы в динамических условиях;
- определение динамической емкости синтетического цеолита CaA по н-гексану и по другими сорбатами в динамических условиях;
- регенерация цеолита CaA, суть которых заключается в десорбции адсорбированных серосодержащих веществ с термообработкой.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования: эталоны нафтеновых, парафиновых и ароматических углеводородов (циклогексан, метилциклопентан, гексан, бензол), синтетический цеолит CaA.

Методы исследования: использован комплекс современных и классических методов исследования, позволяющие определить физические, физико-химические характеристики, нахождение химического состава сорбентов, их емкость по различным сорбатам из жидкой фазы, в частности криоскопический метод определения динамической емкости сорбентов (разработка ИОНХ АН РУз) [2].

Научная новизна. Определена динамическая емкость синтетического цеолита CaA по н-гексану и по другим сорбатам. Регенерирован цеолит CaA, отработанный в процессе очистки природного газа от кислых компонентов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, основная часть, анализ теоретических, прикладных и эмпирических результатов, изложенных в других источниках касательно темы исследования, описание методики исследования и практической части работы, основные результаты исследования и их обсуждения, заключения, списка использованной литературы из 33 библиографических наименований и изложена на 73 страницах компьютерного текста, включает 20 рисунка и 14 таблиц.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ, ПРИКЛАДНЫХ И ЭМПИРИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ, ИЗЛОЖЕННЫХ В ДРУГИХ ИСТОЧНИКАХ КАСАТЕЛЬНО ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Способы очистки природного газа от кислых компонентов как H_2S , CO_2 и др.

В настоящее время значительное количество добываемого газа (природного и попутного нефтяного) содержит кислые компоненты – сероводород и диоксид углерода. Содержание этих веществ в газах разных

месторождений изменяется в широких пределах от долей до десятков процентов. Сероводород является ядовитым веществом, его максимальное количество в газе, подаваемом в магистральные трубопроводы, регламентируется. Сероводород, также как и диоксид углерода, в присутствии воды образует кислоты, которые вызывают химическую и электрохимическую коррозию металлов. При определенных условиях сероводород является причиной сульфидного растрескивания металлов. Присутствие значительного количества диоксида углерода в газе снижает его теплоту сгорания, которая также регламентируется.

Эти причины привели к разработке и промышленной реализации множества способов очистки углеводородных газов от кислых компонентов.

Кроме сероводорода в углеводородных газах могут присутствовать другие соединения серы: меркаптаны (метилмеркаптан, этилмеркаптан и др. $R-SH$ – общая формула) и серооксид углерода (COS), сероуглерод (CS_2).

Сероводородсодержащий природный газ перед подачей в магистральный газопровод должен быть очищен от сернистых соединений в целях защиты трубопроводов и оборудования от коррозии, охраны населения от токсического воздействия, предохранения от отравления многих промышленных катализаторов, а также в связи с требованиями охраны окружающей среды. Вместе с тем получаемый при очистке газа сероводород перерабатывается в серу, что уменьшает затраты на очистку газа и дает ценное сырье для народного хозяйства.

Кроме сероводорода в газе могут присутствовать и другие сернистые соединения (меркаптаны, сероокись углерода, сероуглерод), которые являются причиной коррозии оборудования и отравления катализаторов (в процессах синтеза). При сгорании они образуют диоксид серы.

Диоксид углерода является балластом и увеличивает затраты на транспортировку газа. В ряде случаев наличие CO_2 в газе затрудняет

дальнейшую его переработку (выделение этана, гелия и другие процессы, связанные с глубоким охлаждением газа) [3].

Выбор процесса очистки газа от сернистых соединений определяется экономикой и зависит от многих факторов, основными из которых являются: состав и параметры сырьевого газа, требуемая степень очистки и область использования товарного газа, наличие и параметры энергоресурсов, отходы производства и др.

Абсорбционные процессы очистки газа от кислых компонентов (рис. 1.1) подразделяются на три группы в зависимости от природы взаимодействия кислых компонентов газа с активной частью абсорбента.

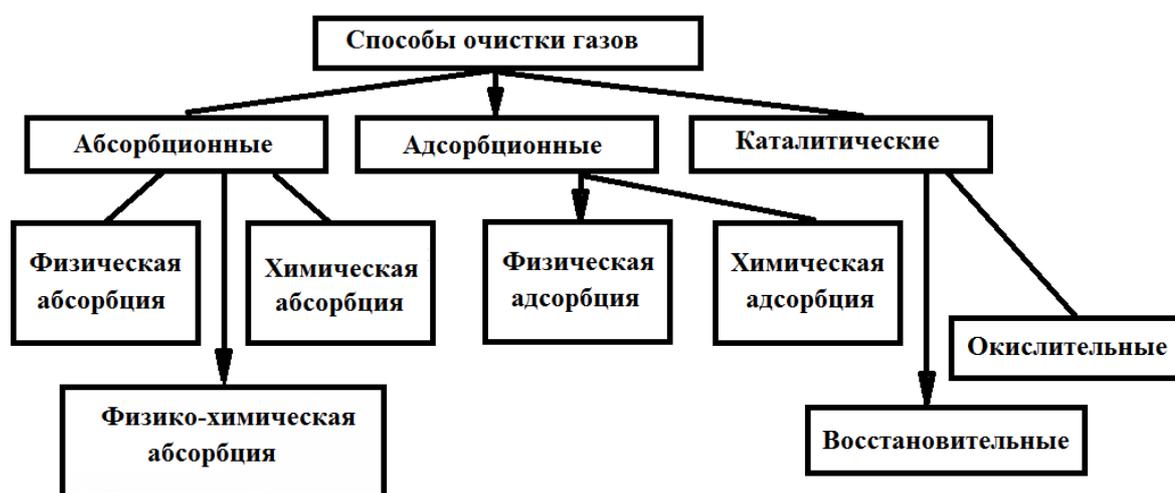


Рис. 1.1. Процессы очистки газов от кислых компонентов

Процессы химической абсорбции основаны на химическом взаимодействии сероводорода и диоксида углерода с активной частью абсорбента.

В промышленных масштабах из химических абсорбентов нашли широкое применение алканолламины: первичные – моноэтаноламин (МЭА), вторичные – диэтаноламин (ДЭА) и третичные – метилдиэтаноламин, диизопропаноламин (МДЭА), (ДИПА), а также растворы щелочи, растворы солей щелочных металлов (поташная очистка – 25-30 %-ный водный раствор K_2CO_3 или Na_2CO_3) и очистка раствором гидроксида железа $Fe(OH)_3$ [4,5].

Процессы химической абсорбции характеризуются высокой избирательностью по отношению к кислым компонентам и позволяют

достигать высокой степени очистки газа от H_2S и CO_2 . Сераорганические соединения при использовании растворов аминов извлекаются в небольших количествах только за счет растворения их в жидкой фазе, а в случае, например, одеяло использования растворов щелочей, достигается тонкая очистка от сераорганических соединений.

В процессе физической абсорбции извлечение кислых компонентов газа основано на различной растворимости компонентов газа в абсорбенте. В качестве абсорбентов в этих процессах используют смесь диметилловых эфиров полиэтилен-гликоля (процесс «Селиксол»), метанол (процесс «Ректизол»), пропиленкарбонат (процесс «Флюор»), N-метилпирролидон (процесс «Пуризол»), трибутилфосфат (процесс «Эстасоль-ван»), смесь метилизопропиловых эфиров полиэтиленгликолей (процесс «Сепасоль-МПЕ») и др.

В отличие от хемосорбционных способов методом физической абсорбции можно наряду с сероводородом и диоксидом углерода извлекать серооксид углерода, сероуглерод, меркаптаны, а иногда и сочетать процесс очистки с осушкой газа. Поэтому в некоторых случаях (особенно при высоких парциальных давлениях кислых компонентов и когда не требуется тонкая очистка газа) экономичнее использовать физические абсорбенты, которые по сравнению с химическими отличаются существенно более низкими затратами на регенерацию. Ограниченное применение этих абсорбентов обусловлено повышенной растворимостью углеводородов в них, что снижает качество получаемого кислого газа, направляемого обычно на установки получения серы.

В процессах физико-химической абсорбции используют комбинированные абсорбенты – смесь физического абсорбента с химическим [6,7]. Для этих абсорбентов характерны промежуточные значения растворимости кислых компонентов газа. Эти абсорбенты позволяют достигать тонкой очистки газа не только от сероводорода и диоксида углерода, но и от сераорганических соединений. Наибольшее промышленное

применение нашел абсорбент «Сульфинол», представляющий собой смесь диизопропаноламина (30-45%), сульфолана (диоксида тетрагидротиофена 40-60%) и воды (5-15%). В последние годы широко стал внедряться в промышленные процессы абсорбент «Укарсол», разработанный фирмой «Юнион карбайд» (США) и представляющий собой смесь метилдиэтанолamina, алкиловых эфиров полиэтиленгликоля и воды, а также отечественный аналог этого абсорбента – «Экосорб». Этот абсорбент позволяет проводить селективную очистку газа от сероводорода в присутствии CO_2 при одновременной очистке газа от сераорганических соединений.

Адсорбционные методы очистки газа основаны на селективном извлечении примесей твердыми поглотителями – адсорбентами [8]. При этом извлекаемый компонент может вступать в химическое взаимодействие с адсорбентом (химическая адсорбция) или удерживаться физическими силами взаимодействия (физическая адсорбция). Химическая адсорбция не нашла широкого промышленного применения в газопереработке из-за сложностей, возникающих на стадии регенерации отработанного адсорбента. Физическая адсорбция отличается легкостью регенерации адсорбента и широко используется в промышленных процессах для тонкой очистки газов от сероводорода, диоксида углерода, сераорганических соединений и влаги. В качестве адсорбентов наибольшее распространение нашли активированные угли и синтетические цеолиты. Преимуществами адсорбционных методов очистки перед абсорбционными являются высокая поглотительная способность адсорбентов даже при низких парциальных давлениях извлекаемых компонентов и возможность сочетать тонкую очистку газа от сероводорода, диоксида углерода и сераорганических соединений с глубокой осушкой газа (например, до точки росы газа по влаге минус 70°C при очистке и осушке газа на цеолитах). Недостатками процессов адсорбционной очистки газа являются относительно высокие эксплуатационные затраты и полупериодичность процесса, в связи с чем эти процессы чаще используют

для тонкой очистки газа от остаточных количеств кислых компонентов после предварительной очистки методом абсорбции, например, процессу очистки газа на цеолитах предшествует очистка растворами аминов.

Каталитические методы очистки газа [9,10] от кислых компонентов применяют в тех случаях, когда в газе присутствуют соединения, недостаточно полно удаляемые с помощью жидких поглотителей или адсорбентов (например, сероуглерод, серооксид углерода, сульфиды, дисульфиды, тиофен).

В промышленности нашли применение методы каталитического гидрирования, основанные на взаимодействии сернистых соединений с водородом (гидрирование) или с водяным паром (гидролиз). В результате этих процессов все присутствующие соединения превращаются в сероводород и соединения, не содержащие серу. В качестве катализаторов в этих процессах используют оксиды кобальта, никеля и молибдена, нанесенные на оксид алюминия. Окислительные методы предполагают проведение реакций каталитического окисления сероводорода в элементарную серу на активном оксиде алюминия или, для процессов очистки от меркаптанов, каталитическое окисление их до дисульфидов (процесс «Мерокс»). Во всех каталитических процессах требуется последующее выделение продуктов каталитического превращения, осуществляемое традиционными методами, например, газ после каталитического гидрирования направляют на очистку от сероводорода раствором моноэтаноламина и т.п.

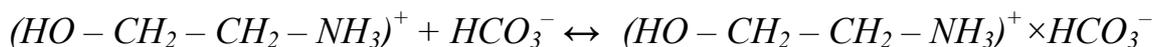
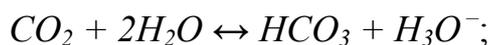
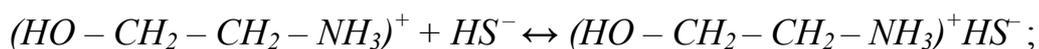
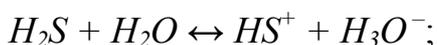
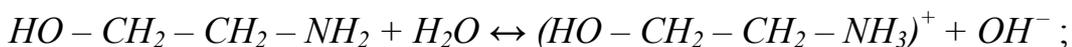
Очистка природных газов растворами алканоламинов

Хемосорбционные способы, среди которых аминовые являются важнейшими, нашли широкое применение для очистки углеводородных газов от кислых компонентов: сероводорода и диоксида углерода [11,12]. Каждый из них характеризуется как достоинствами, так и известными недостатками. Названия каждого из этих способов связаны с использованием поглотительного раствора соответствующего амина: МЭА-способ, ДЭА-

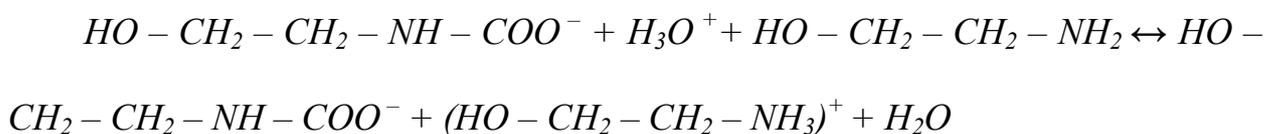
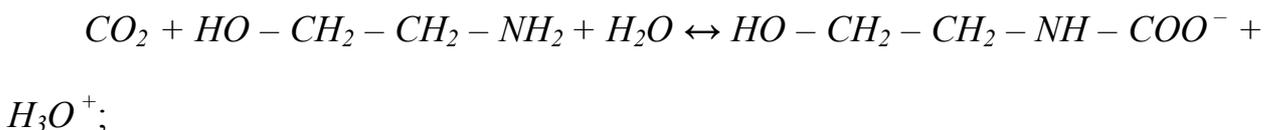
способ и др. В промышленности для выбора метода значительную роль играет коммерческая и техническая доступность амина, при этом физико-химические характеристики поглотительного раствора также имеют большое значение.

МЭА-способ

Для МЭА-способа хемосорбентом является водный раствор моноэтаноламина с содержанием 15-30 % по массе. Более высокие содержания МЭА применяют только при использовании высокоэффективных ингибиторов коррозии. Реакция МЭА с сероводородом и диоксидом углерода протекает по схеме:



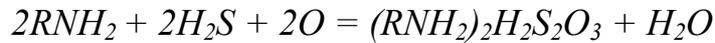
Первичные и вторичные амины (МЭА и ДЭА), в отличие от третичных, способны вступать в непосредственное взаимодействие с CO_2 с образованием карбамата (соли карбаминовой кислоты) по схеме:



Растворы МЭА обеспечивают тонкую очистку газа от H_2S и CO_2 в широком диапазоне концентраций. МЭА легко регенерируется, химически стабилен и по сравнению с другими аминами мало поглощает углеводороды [13].

Существенными недостатками МЭА являются его относительно высокая реакционная способность по отношению к органическим соединениям серы,

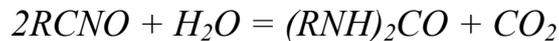
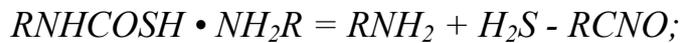
содержащимся в газе, и высокая коррозионная активность его растворов. Отмечено, что реакция МЭА с H_2S может протекать в присутствии следов кислорода с образованием не регенерируемого соединения - тиосульфата этаноламина:



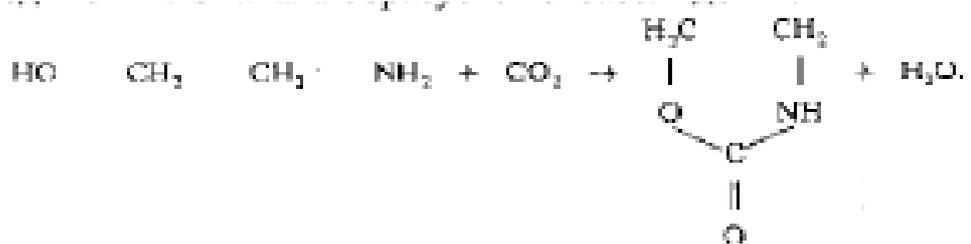
Кроме того, если в очищаемом газе присутствует CS_2 , то реакция с сероуглеродом идет с образованием труднорегенерируемого соединения:



При кипячении такое соединение разлагается с образованием лишь 40 % МЭА, участвовавшего в его образовании:



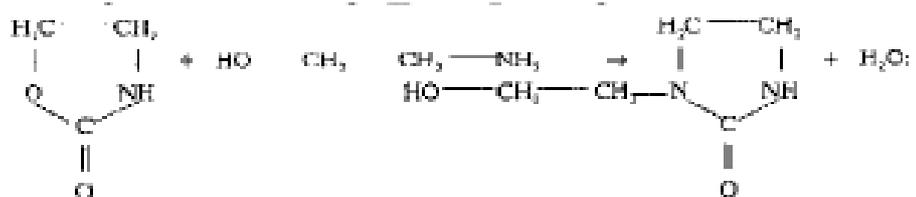
При повышенных температурах МЭА реагирует с CO_2 с образованием неразлагаемых соединений. Сначала образуется оксазолон-2:

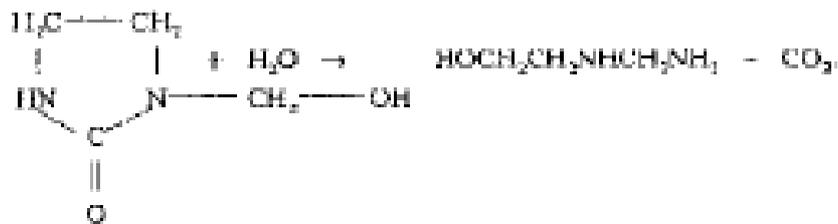


Он образуется также при медленных превращениях N-оксиэтилкарбаминовой кислоты:



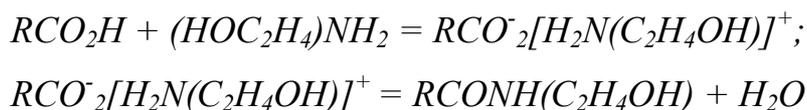
Далее может протекать целый ряд химических реакции:





МЭА сравнительно легко окисляется сначала с образованием α-аминоальдегида, затем глицина, гликолиевой, щавелевой и наконец, муравьиной кислот. Эти кислоты также приводят к коррозии с образованием нерастворимых солей железа [14].

Кроме того, при попадании в аминовый раствор органических кислот (нафтеновых – из газового конденсата, жирных – при разложении α-аминоальдегидов) в абсорбере на первой стадии образуются аминовые мыла, вызывающие сильное пенообразование. На второй стадии образуются малорастворимые амиды карбоновых кислот:



Амиды карбоновых кислот практически не подвергаются регенерации и выпадают из растворов насыщенного и регенерированного аминов в зонах охлаждения, т.е. образуют твердые осадки на внутренних поверхностях теплообменников. Кроме того, растворы амидов также являются одной из причин вспенивания в абсорбере.

Температурные условия регенерации растворов МЭА ограничены, с одной стороны, достаточно высоким давлением насыщенных паров (большой унос), ускорением побочных реакций и, с другой, - трудной регенерируемостью из-за низкой константы диссоциации сульфида МЭА и других соединений при относительно низких температурах. Этим, в свою очередь, обусловлена относительно высокая остаточная концентрация H₂S и CO₂ в регенерированном растворе МЭА.

ДЭА-способ

Наиболее часто диэтаноламин применяют в качестве хемосорбента в виде водного раствора с массовой долей 25-30 %. Реакции ДЭА с H₂S и CO₂

аналогичны приведенным выше уравнениям. Скорость реакций ДЭА ниже, чем МЭА, кроме того, продукты реакции ДЭА с COS и CS₂ практически полностью гидролизуются до H₂S и CO₂. Поэтому растворы ДЭА в отличие от МЭА обеспечивают тонкую очистку газа в присутствии COS и CS₂. ДЭА химически стабилен в условиях очистки газа, сравнительно легко регенерируется и имеет низкое давление насыщенных паров. Раствор ДЭА вспенивается в меньшей степени, чем раствор МЭА, так как и абсорбция, и десорбция проводятся при относительно более высокой (на 10-20°С) температуре, чем при работе с раствором МЭА.

Недостатками ДЭА-способа по сравнению с МЭА-способом являются более низкая поглотительная способность раствора и высокий удельный расход абсорбента.

Таким образом, наиболее важными преимуществами ДЭА-способа по сравнению с МЭА-способом являются:

- обеспечение тонкой очистки газов в присутствии COS, CS₂ и тяжелых углеводородов;
- легкое регенерирование насыщенного абсорбента вследствие меньшей прочности химических связей образующихся соединений;
- диэтаноламин имеет более низкое давление насыщенных паров, что обеспечивает меньшие потери с кислым газом в десорбере;
- абсорбция проводится на 10-20°С выше, чем в МЭА-процессе, что позволяет предотвратить вспенивание раствора при очистке газа с повышенным содержанием тяжелых углеводородов.

Продукты разложения ДЭА и негидролизующиеся соединения, образующиеся в результате протекания побочных реакций, так же как и в МЭА-способе, выводятся из системы путем фильтрации части (около 10 % по массе) рециркулирующего раствора через слой активированного угля или асбеста.

Французская фирма NSPA существенно усовершенствовала ДЭА-способ, что позволило увеличить массовую долю ДЭА в поглотительном

растворе до 40% и степень насыщения амина кислыми газами до 1,1 моль/моль. Поэтому усовершенствованный NSPA ДЭА-способ широко применяется в настоящее время при очистке высокосернистых газов [14,15].

МДЭА/ДЭА-способ

Целям улучшения технико-экономических показателей процесса очистки газа от кислых компонентов за счет, главным образом, сокращения эксплуатационных затрат служит модификация ДЭА-способа с использованием водного раствора смеси метилдиэтаноломина (МДЭА) и диэтаноломина (ДЭА). Установлено, что оптимальное содержание ДЭА в смеси составляет 30-50 %. Использование смешанного поглотителя указанного состава позволяет в 1,5-2 раза снизить удельное орошение по сравнению с чистым раствором ДЭА, а также варьировать соотношение ДЭА/МДЭА в поглотительном растворе в зависимости от поставленной задачи по степени очистки газа.

Кроме того, использование в смеси абсорбентов до 50-70 % значительно менее коррозионно-активного МДЭА также благоприятствует экономике процесса в целом.

Способ "ДИПА"

В указанном способе в качестве хемосорбента используется диизопропаноламин (ДИПА) в водном растворе с содержанием до 40%. ДИПА обеспечивает тонкую очистку газа от H_2S (до $1,5 \text{ мг/м}^3$) и CO_2 (до 0,01 %) при низкой растворимости в нем углеводородов. При этом извлекается до 50 % COS и RSR.

ДИПА с CO_2 , COS и RSR образует легкорегенерируемые соединения. Потери ДИПА при регенерации примерно вдвое меньше, чем МЭА. При использовании в качестве абсорбента растворов ДИПА практически отсутствует коррозия аппаратуры.

Тепловой эффект реакции ДИПА с CO_2 и H_2S ниже, чем для МЭА, и поэтому расход пара при регенерации ниже. Существенным недостатком

ДИПА является его высокая стоимость. Однако последнее не помешало широкому использованию этого способа за рубежом.

Способ "Эконамин"

В этом способе в качестве хемосорбента используется дигликольамин (ДГА) с массовой долей в водном растворе 60-65%. ДГА - это фирменное название 2-этокси(2-амино) этанола: $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$.

ДГА обеспечивает тонкую очистку газа от H_2S (ниже $5,7 \text{ мг/м}^3$) и CO_2 (ниже 0,01 % по объему). При взаимодействии ДГА с CO_2 , COS , CS_2 и меркаптанами образуются легко регенерируемые соединения. По сравнению с МЭА и ДЭА ДГА обладает существенно более высокой способностью извлекать меркаптаны. Степень насыщения раствора кислыми компонентами газа может достигать 0,5 моль/моль ДГА, что примерно на 20 % больше, чем для МЭА. Недостатком ДГА является его высокая стоимость и сравнительно большие потери при эксплуатации.

ТЭА-способ

Триэтаноламин (ТЭА), в отличие от первичных и вторичных аминов, абсорбирует CO_2 физически. Однако, поскольку изотерма абсорбции имеет характер кривой насыщения, это позволяет резко снизить парциальное давление CO_2 в газе при контакте с раствором третичного амина - ТЭА. Процесс регенерации осуществляется ступенчатым испарением.

Растворы третичных аминов (45-53% по массе) характеризуются низкой абсорбционной способностью по отношению к углеводородам. В этом состоит главное достоинство растворов ТЭА как абсорбентов CO_2 при низком содержании H_2S в газе.

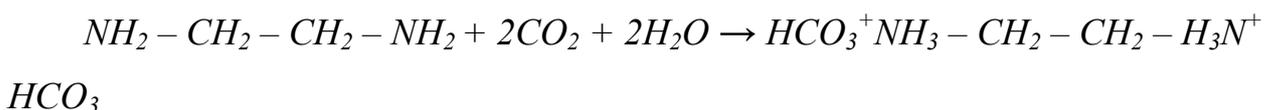
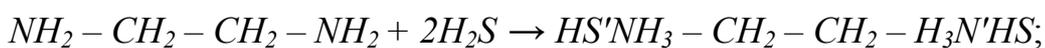
Способы ДЭТА и ЭДА

Эти способы, в которых для хемосорбции CO_2 и H_2S применяются полиамины, преимущественно используют для очистки газов нефтепереработки, например для очистки коксового газа. Растворы диэтилентриамин (ДЭТА) и этилендиамина (ЭДА) обладают значительно

большой скоростью хемосорбции CO_2 и обеспечивают более глубокую очистку газов от CO_2 (до 0,01 % по объему) по сравнению с моноаминами.

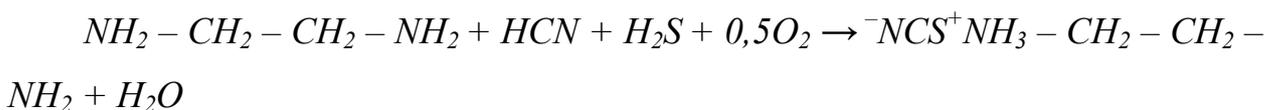
Кроме того, в соответствии со стехиометрией их поглотительная способность существенно выше. Так, для ДЭТА она составляет 1,5 моль /моль амина при концентрации в растворе 3,3 моль/л.

Наличие в коксовом газе цианистого водорода создает трудности в эксплуатации установок МЭА-очистки и значительно понижает ее качество, подчас приближая содержание сероводорода в очищенном газе к 2 г/см^3 . В таких случаях более эффективным абсорбентом сероводорода может стать ЭДА, чьи реакции с основными кислыми компонентами протекают следующим образом:



Наличие двух аминогрупп в одной молекуле ЭДА, в отличие от МЭА, предопределяет высокую хемосорбционную емкость раствора ЭДА. Результаты экспериментальных испытаний показали, что поглотительная способность ЭДА по отношению к сероводороду почти в два раза выше, чем МЭА. Однако в присутствии CO_2 эффективность улавливания H_2S раствором ЭДА снижается. При концентрации CO_2 в растворе до 0,4 моль/моль и суммарной концентрации H_2S и CO_2 до 0,7 моль/моль парциальные давления H_2S и CO_2 достигают при 20°C 0,37 и 0,01, а при 40°C - 1,35 и 0,03 МПа соответственно.

Реакция ЭДА с цианистым водородом протекает по схеме:



Образующийся роданид относительно легко перегруппировывается в этиленмочевину, которая выделяется из раствора в виде товарного продукта. Наиболее существенным недостатком полиаминов как хемосорбентов

является их крайне высокая коррозионная активность, что требует применения специального оборудования из нержавеющей стали или высокоэффективных ингибиторов коррозии.

Способ "Амизол"

Этот способ основан на применении в качестве хемосорбента раствора МЭА или ДЭА в метаноле. Такой абсорбент поглощает H_2S , CO_2 , меркаптаны, углеводороды и воду.

Абсорбция ведется при $35^\circ C$, а регенерация при $80^\circ C$. Это обуславливает низкий расход теплоты на регенерацию по сравнению с водными растворами аминов. Процесс изучен при давлении 3 МПа, при этом достигнута высокая степень очистки H_2S (0,3 ppm), COS (0,1 ppm), CO_2 (10 ppm). Побочные реакции аминов с CO_2 и COS в метанольном растворе идут в 10 раз медленнее, чем в водном растворе МЭА, и в 100 раз медленнее, чем в водном растворе ДЭА. Коррозия оборудования при этом практически отсутствует.

Недостатком способа является большой унос паров метанола. Однако очистка газа водой после абсорбера дает возможность практически полностью улавливать метанол.

1.2. Возможности использования молекулярно-ситовых адсорбентов (цеолитов СаА и NaX) для адсорбции H_2S и др. серосодержащих веществ

Адсорбционные процессы широко применяются для подготовки природного газа к транспортированию по магистральным газопроводам (табл. 1.1). Адсорбцию применяют также и в заводской практике для очистки газов от H_2S , CO_2 , сероорганических соединений, тяжелых углеводородов.

Эффективные адсорбенты – активные угли и цеолиты. Для очистки можно использовать угли отечественных марок СКТ-3, СКТ-26, АГ-3, АГ-5 и зарубежных — Supersorbon K, Supersorbon WS-4, Lurgi C 40/4 и др.

Таблица 1.1

Характеристика газов при адсорбционной очистке газа на месторождении Сарыташ

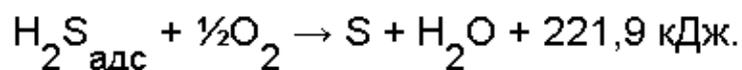
Компоненты	Концентрация, об. %		
	Газ на очистку	Газ после очистки	Газы регенерации
Сероводород	0,04	0,00007	0,60
Диоксид углерода	0,65	0,61	1,30
Метан	98,70	98,82	92,33
Этан	3,75	3,72	3,70
Пропан	1,14	1,20	1,10
Изобутан	0,18	0,20	0,18
<i>n</i> -Бутан	0,23	0,20	0,30
C+ выше 5	0,31	0,23	0,40

Для удаления из газов меркаптанов эффективны угли AP-3, АГ-2, СКТ-2, цеолиты. Введение в состав углей оксидов Cu, Fe увеличивает сорбционную способность по меркаптанам в 3-5 раз.

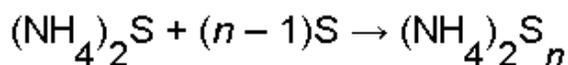
Метод адсорбции H₂S углем применяют для переработки больших количеств газа (до 200000 м/г) с малым содержанием H₂S. Степень извлечения достигает 99,5 %.

Процесс адсорбции циклический. Десорбцию H₂S осуществляют при повышенной температуре, либо промывкой водой.

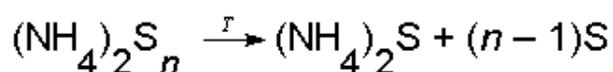
В присутствии кислорода в порах угля отлагается сера:



Серу удаляют либо промывкой органическими растворителями (сероуглерод), либо водным раствором сульфида аммония:



Полученные полисульфиды разлагаются острым паром при 125-130°C:



При малом содержании сернистых соединений в очищаемом газе применяют также цеолиты (табл. 1.2, 1.3). Концентрация H₂S в очищенном

газе в этом случае менее 1 мг/м³. В России выпускаются цеолиты следующих марок:

Марка цеолита	KA	NaA	CaA	CaX	NaX
Диаметр входного окна, мм	0,3	0,4	0,5	0,8	0,9

В наименовании цеолита указывается катион, входящий в решетку цеолита (K, Na, Ca) и тип его кристаллической решетки (A, X, Y).

Регенерацию цеолитов проводят горячим очищенным газом при 300-400°C. Количество газов регенерации составляет 9-15 % от очищенного газа (рис. 1.2).

Таблица 1.2

Адсорбционная способность цеолитов

Цеолит	T, °C	Массовая доля поглощаемого H ₂ S (в %) при давлении, кПа					
		0,07	0,33	1,33	6,65	13,30	33,25
NaA	25	3,6	6,4	9,5	12,8	14,0	15,0
	75	1,3	3,6	6,0	8,0	11,5	13,0
	150	0,6	1,4	2,5	5,0	7,5	9,0
	25	3,0	6,8	10,0	13,6	15,0	16,2
	75	1,3	2,7	7,2	9,6	11,8	13,2
CaA	150	0,3	0,7	2,2	4,3	5,5	7,4
	25	2,8	7,5	10,5	14,5	16,0	16,2
	75	1,0	4,0	6,0	9,5	11,8	14,0
NaX	150	0,0	1,3	2,0	5,5	6,2	9,2

Таблица 1.3

Адсорбционная способность цеолитов по изоамилмеркаптанам

Парциальное давление RSH, Па	Адсорбционная способность, кг/100 кг	
	CaA	NaX
1,62	0,06	4,2
319	0,12	19,2
638	0,28	19,8
1330	0,69	20,9
2005	1,65	21,9

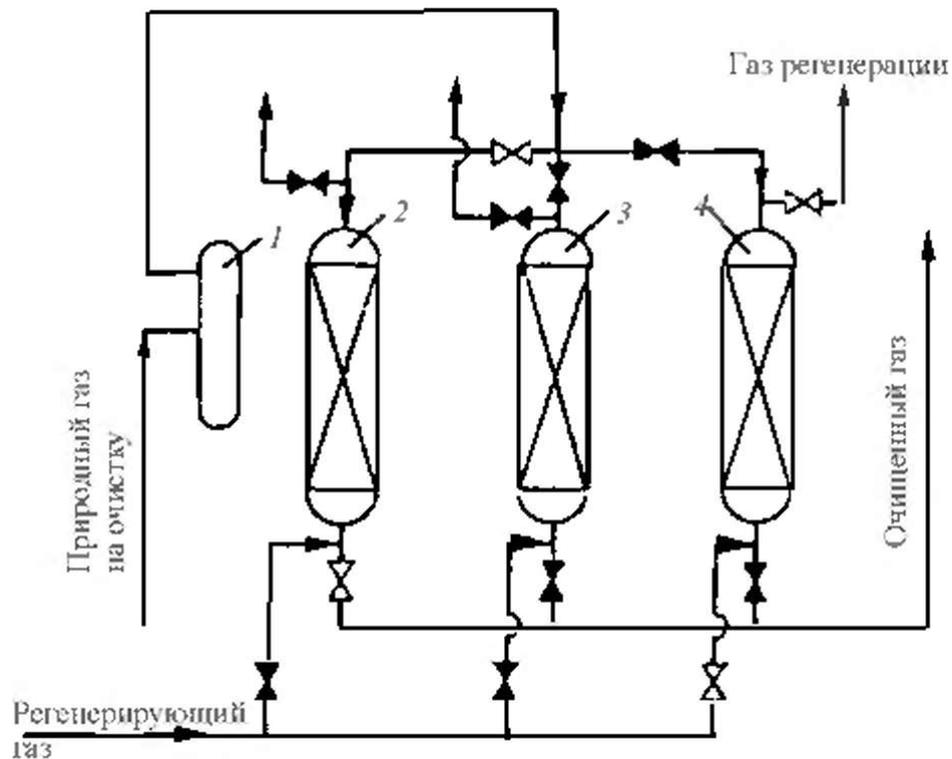


Рис. 1.2. Схема цеолитной сероочистки: 1 — сепаратор; 2 — адсорбер в режиме очистки; 3 — резервный адсорбер; 4 — адсорбер в режиме регенерации.

1.3. Структура и адсорбционные свойства цеолитов

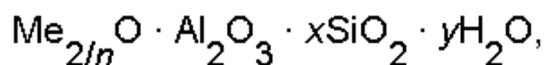
Данный тип промышленных адсорбентов — цеолитов — может быть разделен на две категории: природные цеолиты и синтетические цеолиты.

Природные цеолиты

Цеолиты — алюмосиликаты, содержащие в своем составе оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, отличающиеся строго регулярной структурой пор, которые в обычных температурных условиях заполнены молекулами воды. Эта вода, названная цеолитной, выделяется при нагреве, цеолиты «кипят», с чем и связано происхождение этого слова («цео» и «лит», т. е. «кипящие камни»). Термин «цеолиты» введен в минералогию свыше 200 лет назад шведским ученым А.Ф. Кронштедом.

Свойства природных цеолитов изучены и систематизированы в трудах академиков А.Е. Ферсмана и В.И. Вернадского.

Общая химическая формула цеолитов:



где Me – катион щелочного металла, а n – его валентность.

В природе в качестве катионов обычно в состав цеолитов входят натрий, калий, кальций, реже барий, стронций и магний.

Кристаллическая структура цеолитов образована тетраэдрами SiO_4 и AlO_4 . Катионы компенсируют избыточный отрицательный заряд анионной части алюмосиликатного скелета цеолита.

Если из цеолита удалить воду, поры могут быть заполнены снова водой или другим веществом, что и предопределяет их использование в процессах осушки и разделения веществ. Обратимость процессов гидратации и дегидратации цеолитов была установлена в 1840 г. А. Дамуром.

Поглощение вещества происходит в основном в адсорбционных полостях цеолита. Однако не все вещества могут проникать в адсорбционные полости цеолитов и поглощаться в них. Это объясняется тем, что адсорбционные полости соединяются друг с другом входами — «окнами» строго определенного размера. Проникнуть через окно могут только те молекулы, критический диаметр которых меньше диаметра входного окна d_0 . Под критическим диаметром понимают диаметр по наименьшей оси молекулы.

Самую простую структуру имеет каркасный силикат — содалит (рис. 1.3). В земной коре обнаружено пять модификаций вещества: хлорсодалит ($6\text{NaSiAlO}_4 \cdot \text{NaCl}$), гидросодалит ($6\text{NaSiAlO}_4 \cdot 2\text{NaOH}$), лазурит ($4\text{NaSiAlO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$), ($6\text{NaSiAlO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$) и нозеан ($6\text{NaSiAlO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_2$).

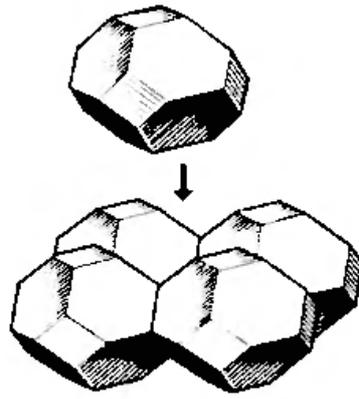


Рис. 1.3. Модель образования структуры содалита

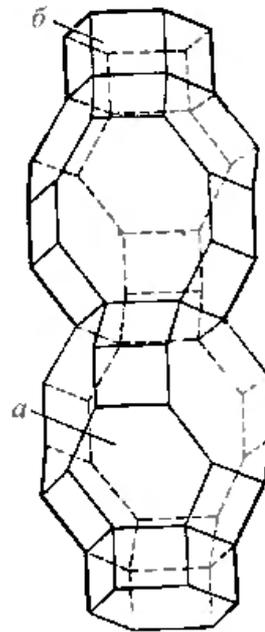


Рис. 1.4. Адсорбционные полости шабазита

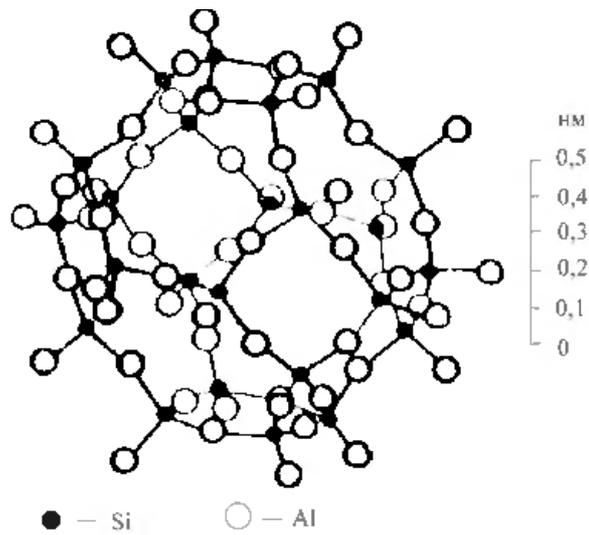


Рис. 1.5. Кубооктаэдрическая структура элементарной ячейки
фожазита

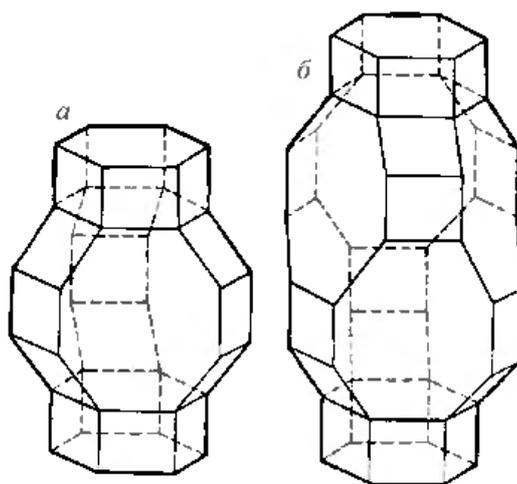


Рис. 1.6. Адсорбционные полости гмелинита (а) и левинита (б)

Содалит является строительным блоком для разнообразных форм природных и синтетических цеолитов. Модель структуры содалита представлена на рис. 1.3. Плотная упаковка кубооктаэдров (содалитовых единиц) в структуре этого цеолита приводит к образованию адсорбционных полостей, которые по форме являются также кубооктаэдрами, и следовательно, в каждой полости может объемно поместиться дополнительный «строительный камень». Элементарную ячейку содалита можно представить, если в куб вписать кубооктаэдр. Она состоит, таким образом, из кубооктаэдра и восьми восьмушек соседних кубооктаэдров, т.е. из двух кубооктаэдров. Входными окнами в адсорбционные полости содалита являются шестичленные кислородные кольца со свободным диаметром 0,22 нм. Из-за таких узких входов содалит практически не адсорбирует компоненты промышленных газов и применения в технике не получил. Лишь вода проникает в некоторые формы содалита, но этот процесс протекает очень медленно: адсорбционное равновесие устанавливается в течение нескольких месяцев.

Молекулярно-ситовые свойства цеолитов были впервые обнаружены в 1925 г. О. Вейгелем и Е. Штейнгофом у природного минерала шабазита.

Структура шабазита представлена на рис. 1.4. Она построена по ромбоэдрическому закону из шестерных колец кремнеалюмокислородных

тетраэдров. Шестерные кольца сдвоены и образуют гексагональные призмы. Их сочетанием образованы адсорбционные полости. Каждая полость имеет шесть восьмиугольных окон (а), образованных восьмерными кольцами, и два гексагональных окна (б), которые построены из сдвоенных шестерных колец.

Гексагональные окна расположены на вершине и у основания каждой полости.

Размер восьмиугольных окон, по данным Мак-Бена, составляет около 0,5 нм, и он определяет возможность проникновения поглощаемых молекул в адсорбционную полость. Через такое окно проникают и поглощаются молекулы воды, метилового и этилового спиртов, муравьиной кислоты. В то же время более крупные молекулы бензола, ацетона, эфира шабазитом не адсорбируются.

Природные цеолиты с учетом общности их структурного строения объединены в группы. Так, для структуры цеолитов группы натролита характерным является наличие цепочек тетраэдров. Структура группы шабазита, как указывалось, составлена из шестичленных колец тетраэдров, филлипсита – образована сочетанием четырех и восьмичленных колец тетраэдров, морденита – цепями из пятичленных колец тетраэдров. В табл. 1.4 приведена классификация природных цеолитов по структурному признаку с указанием идеализированного состава и размера окон.

Кубооктаэдрическую структуру фожазита – прообраза синтетических цеолитов типа X и Y – характеризует рис. 1.5. Разнообразие строения природных цеолитов отражает рис. 1.6, где представлена структура адсорбционных полостей гмелинита и левинита.

Таблица 1.4

Классификация природных цеолитов по структурному признаку

Структурные группы и цеолиты *	Идеализированный химический состав	Число тетраэдров, образующих «окна»	Размер окон, нм
Группа анальцима			
анальцим	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$		
Группа натролита			
натролит	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8	0,26–0,39
томсонит	$\text{NaCa}_2(\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8	0,26–0,39
эдингтонит	$\text{Ba}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8	0,35–0,39
Группа шабазита			
шабазит	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	8	0,37–0,50
гмелинит	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12	0,69
эрионит	$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Mg})_{4,5} \cdot (\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	8	0,36–0,48
левинит	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8	0,35–0,51
Группа филлипсита			
филлипсит	$(\text{K}, \text{Na})_5(\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	8	0,28–0,48
жисмондит	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8	0,28–0,49
Группа гейландита			
брюстерит	–	8	0,23–0,50
гейландит	–	8	0,24–0,61
стильбит	–	8	0,27–0,57
Группа морденита			
морденит	$\text{Na}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12	0,67–0,70
		8	0,29–0,57
лакиардит	$(\text{Na}, \text{Ca})_6(\text{Al}, \text{Si})_{10}\text{O}_{40} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	10	0,37–

Синтетические цеолиты

За последние 15 лет синтезировано более 65 разных цеолитов, многие из которых не имеют аналогов в природе. В отечественной литературе свойства синтетических цеолитов впервые были описаны в 1957 г. Многие синтетические цеолиты имеют строение и геометрическую структуру, аналогичные с природными цеолитами. Аналогами фожазита являются синтетические цеолиты типа X и Y. На рис. 1.7 представлены структуры, составленные из кубооктаэдров в цеолитах типа A и X, а на рис. 1.8 – строение их адсорбционных полостей.

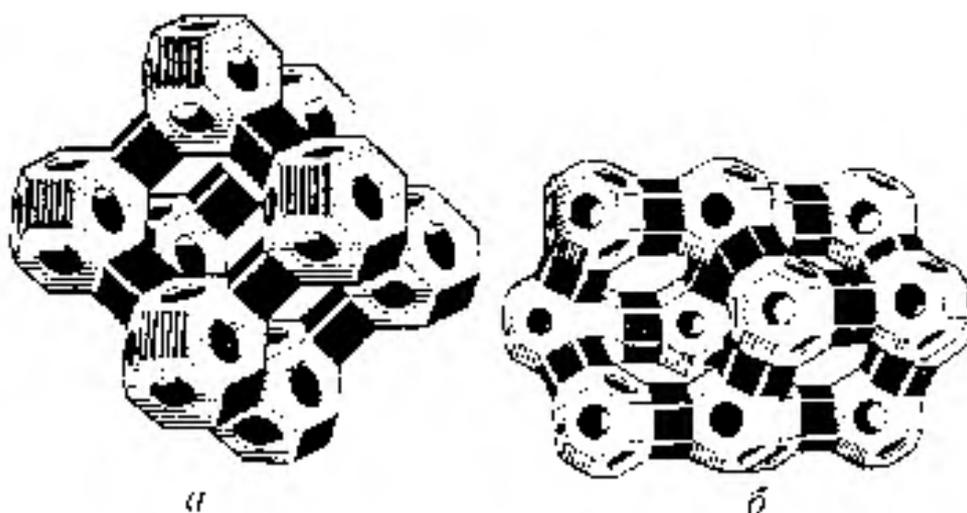


Рис. 1.7. Структура синтетических цеолитов типа А (а) и X (б)

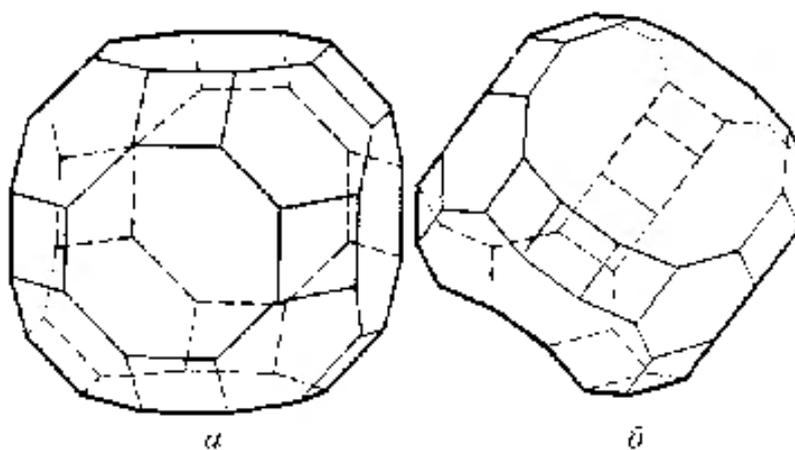


Рис. 1.8. Адсорбционные полости синтетических цеолитов типа А (а) и X (б)

Структура цеолитов типа А состоит из больших и малых (содалитовых) адсорбционных полостей. Химическая формула цеолита NaA: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. В состав элементарной ячейки входит одна большая и одна малая полость.

Большая полость имеет практически сферическую форму диаметром 1,14 нм. Она соединена с шестью соседними большими полостями восьмичленными кислородными кольцами диаметром 0,42 нм и с восемью малыми полостями шестичленными кислородными кольцами диаметром 0,22 нм.

Объем большой полости составляет $V_б = 0,776 \text{ нм}^3$. В ней при полном заполнении помещается 24 молекулы воды. Малая полость – также сферической формы, ее диаметр 0,66 нм, объем $V_м = 0,150 \text{ нм}^3$.

Поскольку на каждую большую адсорбционную полость приходится одна малая адсорбционная полость, доля объема больших полостей составляет 0,84. Пористость кристалла составляет 50,2 %. Входы в малые адсорбционные полости цеолитов типа А настолько малы, что практически в них не проникают молекулы адсорбируемых веществ (кроме воды).

Поэтому предельный адсорбционный объем кристаллита типа А, вычисленный из изотерм адсорбции паров, только в случае воды ($0,325 \text{ см}^3/\text{г}$) соответствует теоретическому объему кристаллов ($0,334 \text{ см}^3/\text{г}$). Адсорбционный объем, заполняемый азотом, близок к суммарному объему больших полостей цеолитов ($0,280 \text{ см}^3/\text{г}$).

Цеолиты типа А относятся к низкокремнистым формам. В них отношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ не выше 2. Кислотостойкость цеолитов последовательно повышается с увеличением этого показателя. Вследствие этого цеолиты типа А разрушаются в кислой среде. В состав цеолита входят катионы, являющиеся адсорбционными центрами, которые определяют в ряде случаев форму изотермы и избирательность адсорбции. В цеолите NaA отношение $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ теоретически равно 1, а практически колеблется от 0,85 до 0,93. В одной элементарной ячейке находится 12 одновалентных катионов: восемь катионов натрия расположены в центре шестичленных кислородных колец, а четыре – на гранях вблизи восьмичленных кислородных колец.

Цеолиты типа X имеют в дегидратированном виде состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$. Мольное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_2$ может изменяться от 2,2 до 3,3. Каждая большая полость имеет четыре входа, образованные 12-членными кислородными кольцами диаметром 0,8-0,9 нм. Вследствие этого структура цеолитов такого типа более открыта и доступна для поглощаемых молекул.

Объем большой адсорбционной полости цеолита NaX лишь незначительно отличается от соответствующей полости в цеолите NaA и равен $0,822 \text{ нм}^3$. Малые полости имеют тот же объем, т.е. $0,150 \text{ нм}^3$. Комплексы больших и малых полостей составляют элементарные ячейки. В каждой элементарной ячейке цеолита NaX содержится по 8 больших и 8 малых полостей. Элементарная ячейка содержит 192 иона алюминия и кремния, а также 384 иона кислорода; ее объем равен $7,776 \text{ нм}^3$. Она вмещает 256 молекул воды. Малые полости цеолитов типа X доступны для молекул азота и других газов. Поэтому предельный адсорбционный объем кристаллита типа X, вычисленный из адсорбционных измерений, близок к рассчитанному на основе геометрических размеров элементарных ячеек, т.е. $0,356 \text{ (NaX)}$ или $0,362 \text{ (CaX)}$ $\text{см}^3/\text{г}$. Этим объясняется большая адсорбционная способность цеолитов типа X по сравнению с цеолитами типа A, достигаемая при относительно высоких степенях заполнения.

В результате исследования состояния катионов Na и Ca в гидратированном фожазите установлено, что из 43 катионов, приходящихся на элементарную ячейку этого цеолита, лишь 17 находятся в локализованном положении. Остальные катионы характеризуются большой мобильностью, постоянно мигрируют в полостях цеолитов, и такая система может рассматриваться как электролит.

Цеолиты типа Y также относятся к типу фожазита, и их структура идентична структуре цеолитов типа X. Однако в элементарной ячейке цеолита типа Y содержится вдвое меньше тетраэдров AlO_4 и катионов по сравнению с цеолитом типа X. Мольное соотношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитах типа Y колеблется от 3,1 до 6,0; они отличаются повышенной кислотостойкостью, термостойкостью и каталитической активностью в реакциях крекинга, изомеризации, алкилирования и других процессов. Именно высокая реакционная способность привлекла высокий спрос нефтехимии на этот вид цеолитов.

Синтезирован цеолит E, относящийся к группе шабазита. Его Na-форма имеет химический состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Получаемая в результате ионного обмена Ca-форма цеолита E отличается повышенной адсорбционной емкостью при температуре жидкого азота и низких давлениях по компонентам воздуха. Цеолит CaE является эффективным адсорбентом для криовакуумной техники.

Молекулярно-ситовые свойства цеолитов

Цеолиты являются молекулярными ситами. Они могут быть использованы для разделения веществ не только на основе избирательности адсорбции, но и на основе разницы в размерах и форме поглощаемых молекул. Для того чтобы проникнуть в адсорбционную полость, критический диаметр молекулы адсорбата должен быть меньше размера входного окна.

Промышленностью выпускается пять типов цеолитов общего назначения. В основу классификации, принятой в России, положено двухзначное обозначение; вначале указывается катион, преимущественно входящий в решетку цеолита (K, Na, Ca), а затем тип кристаллической решетки цеолита (A или X). Если калиевая, магниевая или иная форма цеолита получена из натриевой и катионный обмен проведен не полностью, цеолит обозначают KNaA, MgNaA и т. д.

Классификация цеолитов в США и ряде других стран предусматривает указание определяющего размера цеолита (диаметра входного окна). Это соответствие соблюдается, однако, только для цеолитов типа A. В табл. 1.5 приведена классификация и характеристика цеолитов общего назначения.

Таблица 1.5

Классификация цеолитов

Классификация России	KA	NaA	CaA	CaX	NaX
Классификация США	3A	4A	5A	10X	13X
Диаметр входного окна, нм	0,3	0,4	0,5	0,8	0,9

Размер входных окон, определяющий молекулярно-ситовые свойства цеолитов, зависит от расположения кислородных колец цеолита и от числа атомов кислорода в кольце. Рис. 1.9 дает представление о строении кислородных колец основных типов природных и синтетических цеолитов.

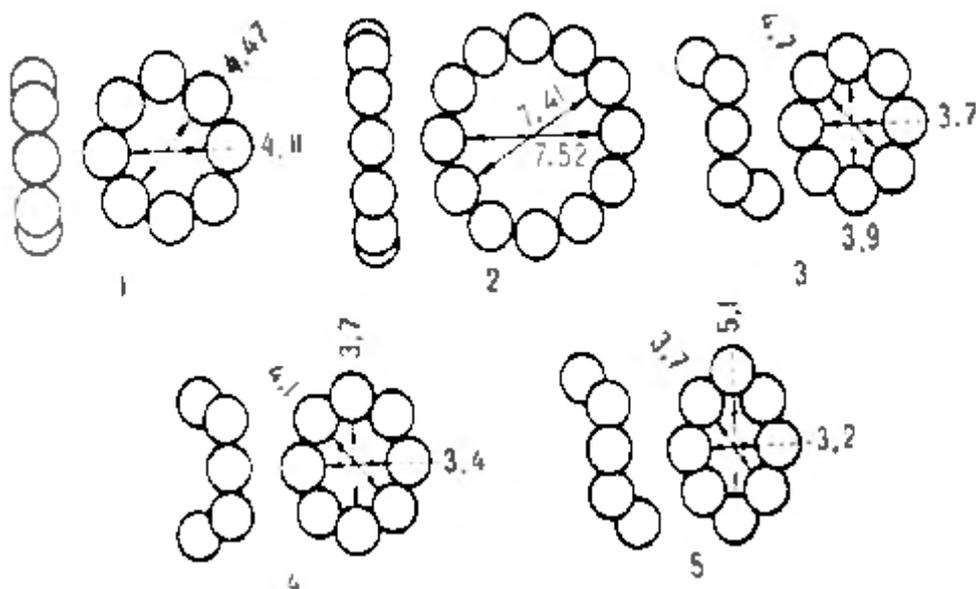


Рис. 1.9. Строение кислородных колец в цеолитах:

1 – тип А; 2 – тип Х и фожазит; 3 – шабазит; 4 – гмеленит; 5 – левенит

Размер катиона, входящего в состав цеолита, и его расположение также оказывают влияние на размер окна. Катион, расположенный вблизи окна, блокирует вход молекул. При катионном обмене, в котором два катиона натрия замещаются одним катионом кальция, входное окно расширяется; вследствие этого цеолит NaA имеет размер входного окна 0,4 нм, а цеолит CaA – 0,5 нм. Аналогичный обмен в цеолите типа Х приводит к некоторому сужению окна.

Классификация цеолитов в соответствии с их молекулярно-ситовым действием была предложена Р.М. Баррером. Объединив для удобства цеолиты X в одну (четвертую) группу с учетом промышленной значимости всех пяти представителей, можно представить эту классификацию следующим образом:

1. Цеолит KA при обычной температуре в значительных количествах поглощает только воду. Это свойство предопределило широкое применение его для осушки нестойких веществ, склонных к реакциям полимеризации.

2. Цеолит NaA адсорбирует большинство компонентов промышленных газов, критический размер молекул которых не превышает 0,4 нм: сероводород, сероуглерод, диоксид углерода, аммиак, низшие диеновые и ацетиленовые углеводороды, этан, этилен, пропилен, органические соединения с одной метильной группой в молекуле, а также метан, неон, аргон, криптон, ксенон, кислород, азот, оксид углерода. Последняя группа веществ в значительных количествах поглощается только при низких температурах. Пропан и органические соединения с числом атомов углерода в молекуле более 3 не адсорбируются цеолитом и таким образом при осушке и очистке не подавляют адсорбцию указанных выше примесей.

3. Цеолит CaA адсорбирует углеводороды и спирты только нормального строения (независимо от длины цепи), в связи с чем широко используется в процессах разделения многокомпонентных органических веществ на молекулярно-ситовой основе. Кроме того, цеолитом CaA поглощаются метил- и этилмеркаптаны, органические соединения с числом атомов углерода в молекуле, равным двум, (этиловый спирт, этиламин, диборан и др.). Среди цеолитов общего назначения тип CaA отличается повышенной стойкостью в слабокислой среде и, поэтому его используют в процессах сероочистки и декарбонизации газов.

4. Цеолиты типа X имеют достаточно широкие входные окна и адсорбируют подавляющее большинство компонентов сложных смесей: все типы углеводородов, органические сернистые, азотистые и кислородные

совдинения (меркаптаны, тиофен, фуран, хинолин, пиридин, диоксан и др.), галогензамещенные углеводороды (хлороформ, четыреххлористый углеводород, фреоны), пентаборан и декаборан. Применение цеолитов CaX и NaX основано на избирательности адсорбции, а не на молекулярно-ситовых свойствах. При полном замещении катиона натрия на кальций цеолит CaX, в отличие от цеолита NaX, не адсорбирует ароматические углеводороды или их производные с разветвленными радикалами, например 1,3,5-триэтилбензол и м-дихлорбензол. На этом свойстве основан метод идентификации цеолитов этих двух типов и установление полноты ионного обмена при получении цеолита CaX.

В случае если критический диаметр молекулы близок к диаметру входного окна, процесс адсорбции происходит с большой энергией активации и адсорбируемая молекула должна обладать определенным запасом кинетической энергии для преодоления энергетического барьера. Кинетическая энергия молекул повышается с ростом температуры. Одновременно повышение температуры приводит к усилению термической пульсации решетки цеолита, что облегчает проникание молекулы в адсорбционную полость. Таким образом, изменением температурного режима можно достигнуть такого рубежа, при котором молекулы адсорбтива начнут поглощаться цеолитом.

Для распознавания типа «широкопористого» цеолита часто в качестве молекулярных щупов используются высокомолекулярные соединения. Так, цеолит NaX ($d_0 = 0,9$ нм) адсорбирует трипропиламин, но не адсорбирует триперфторбутиламин. В то же время морденит ($d_0 = 1,0$ нм) в водородной форме поглощает триперфторбутиламин. Цеолит NaY ($d_0 = 0,9$ нм) адсорбирует 1,3,5-триэтилбензол, а цеолит CaX его не поглощает. Показатели качества гранулированных цеолитов, изготавливаемых в нашей стране, приведены в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Характеристика гранулированных цеолитов

Показатель	Тип цеолита	
	А	Х
Насыпная плотность, г/см ³	0,68–0,78	0,62–0,72
Диаметр зерна цеолита (цилиндры, таблетки, шарики), мм	2–4	2–4
Предел прочности гранул при сжатии, кгс/мм ²	0,8–1,5	0,6–1,2
Динамическая влагоемкость, мг/см ³	90–140	100–160
Динамическая емкость по парам бензола, мг/см ³	—	60–90

Плотность гидратированного кристалла равна 2,00 г/см³, активированного кристалла 1,55 г/см³, насыпная плотность кристалла 0,525 г/см³. Удельная теплоемкость C_p гранул изменяется в зависимости от температуры:

$T, ^\circ\text{C}$	20	40	250
$C_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	830	850	1000

Наряду с теплоемкостью, одним из основных показателей, на которых базируются расчеты стадий регенерации и охлаждения, является теплопроводность. Теплопроводность, так же, как и теплоемкость, изменяется при изменении температуры. Зависимость коэффициента теплопроводности цеолитов CaA и NaX, установленная методом стационарного потока в сферической прослойке, приведена на рис. 8. На теплопроводность адсорбента оказывает влияние теплопроводность среды и адсорбированного вещества. Так, при 100°C теплопроводность цеолита CaA в атмосфере воздуха составляет 0,67, а в атмосфере CO₂ — только 0,50 кДж/(м·ч·К). Существенные коррективы в значение эффективного коэффициента теплопроводности может вносить конвекция тепла

десорбатом, выделяющимся на стадии регенерации из твердой фазы. Теплопроводность дегидратированных кристаллов при обычной температуре составляет 2,1 кДж/(м·ч·К).

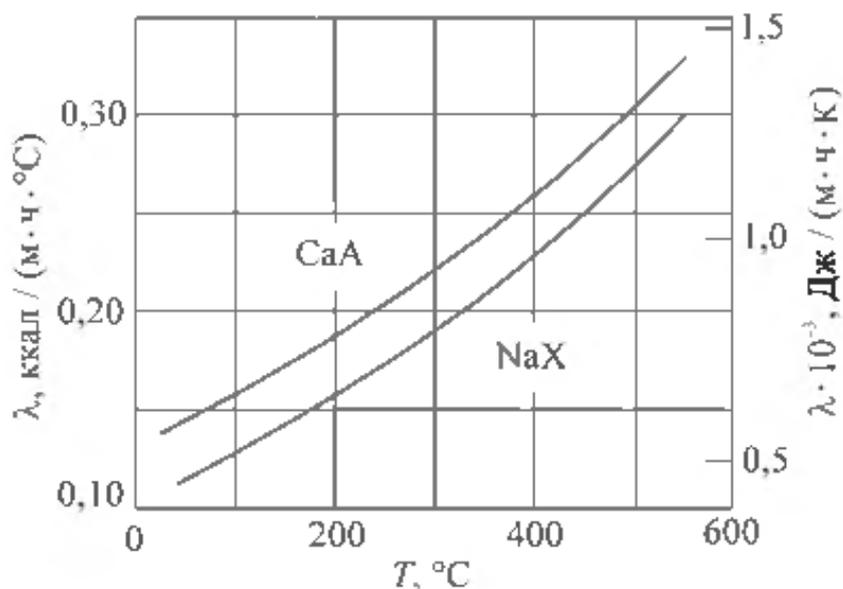


Рис. 1.10. Зависимость коэффициента теплопроводности γ цеолитов CaA и NaX от температуры

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРАКТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ РАБОТЫ

2.1. Методы исследования

Приведены использованные в работе классические и современные методы исследования, позволяющие определить физические, физико-химические характеристики, функциональный состав, сорбционные характеристики адсорбентов, изучить процессы адсорбции, установить оптимального способа регенерации отработанного цеолита [16-19].

Метод определения прочности при истирании- ГОСТ 16188-70

Настоящий стандарт распространяется на гранулированные и дробленые сорбенты размером частиц 0,5-6,0 мм по диаметру и до 10 мм по длине и

устанавливает метод определения их механической прочности при истирании.

Метод не распространяется на силикагели.

Сущность метода заключается в механическом истирании навески сорбента стальным стержнем во вращающемся с определенной скоростью стальном барабане.

Прочность сорбента характеризуется отношением массы отсеянного нераспыленного сорбента, полученного после истирания, к первоначальной массе сорбента. Применение метода предусматривается в стандартах и технических условиях, устанавливающих технические требования на сорбенты.

Аппаратура

Для определения прочности сорбентов должна применяться следующая аппаратура:

1. Прибор для определения прочности сорбентов при истирании (рис. 2.1) со скоростью вращения барабанов 75 об/мин (7,9 рад/с), диаметром барабана $80 \pm 0,05$ мм и длиной барабана $80 \pm 0,05$ мм. Масса стержня должна быть 1200 ± 2 г, диаметр – $50 \pm 0,05$ мм, длина – $78 \pm 0,05$ мм. Барабаны и стержни изготавливают из стали марки Ст5 по ГОСТ 380-71 твердостью НВ 140-167. Для работы с сорбентами, вызывающими коррозию стали, барабаны и истирающие стержни должны быть изготовлены из стали 12Х18Н10Т по ГОСТ 5949-75.

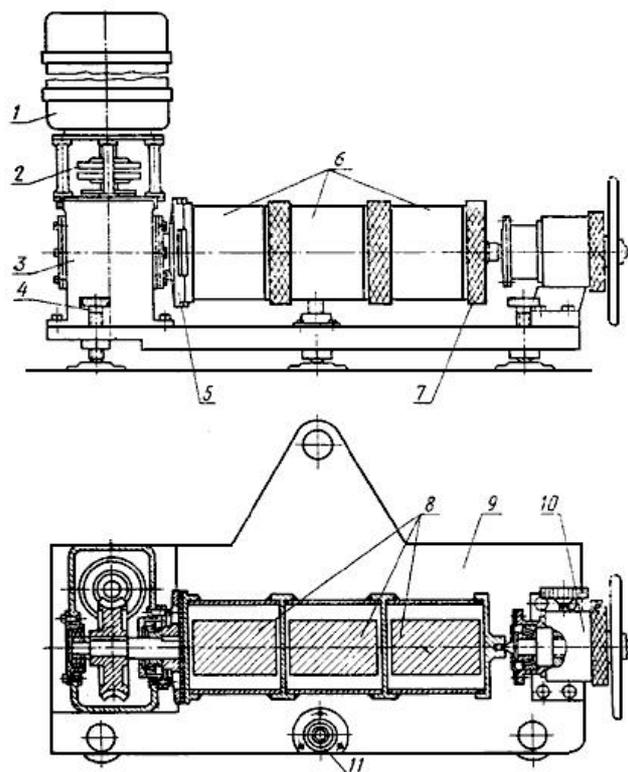


Рис. 2.1. Прибор для определения прочности сорбентов при истирании

1 – электромотор; 2 – муфта; 3 – червячный редуктор; 4 – регулировочный винт; 5 – планшайба; 6 – барабаны; 7 – крышка; 8 – истирающие стержни; 9 – плита; 10 – задняя бабка; 11 – уровень.

2. Универсальный механический делитель для сокращения и усреднения проб сорбента.

3. Вибрационное сито для разделения сорбента на фракции.

4. Весы технические квадрантные типа ВЛТК-500 или другие технические весы с точностью взвешивания 0,1 г.

5. Приборы изготовляют по технической документации, утвержденной в установленном порядке.

6. Шкаф сушильный с электрическим обогревом и автоматическим терморегулятором, обеспечивающим температуру 105-110°C для противогазовых активных углей и катализаторов, 200±10°C для гопкалитов.

7. Печь муфельная с электрическим обогревом, автоматическим терморегулятором или реостатом, обеспечивающим температуру 450-550 °С для прокаливания цеолитов.

8. Секундомер по ГОСТ 5072-79.

9. Два противня из алюминия или нержавеющей стали размером 380x250x40 мм, 200x75x24 мм и 100x100x24 мм.

10. Эксикатор 2-190 или эксикатор 2-250 по ГОСТ 25336-82 с гранулированным хлористым кальцием по ГОСТ 4161-77.

11. Банки стеклянные с притертой пробкой вместимостью 100 см³.

12. Щетка медицинская с коротким ворсом.

13. Щетка типа ерш.

14. Бюксы стеклянные типа СН4 или СНП4 по ГОСТ 25336-82.

15. Цилиндр измерительный с носиком вместимостью 100 и 1000 см³ ГОСТ 1770-74.

16. Стеклянная воронка с укороченной трубкой, типа 1а, N 6 по ГОСТ 25336-82 для пересыпания сорбента.

Подготовка прибора к испытанию

1. Для определения прочности сорбентов плиту прибора с помощью трех регулировочных винтов 4 устанавливают горизонтально на жестком основании и на листе резины толщиной не менее 16 мм.

2. На рабочих поверхностях барабанов 6, крышек 7 и стержней 8 не должно быть механических повреждений, коррозионных пятен, масла, жира, воды и остатков сорбента.

3. Биение барабанов измеряют индикатором по ГОСТ 577-68. Биение барабанов должно быть не более 0,3 мм.

Вращение барабанов с вложенными стержнями без сорбента запрещается.

Подготовка проб к испытанию

1. Пробу объемом 120-130 см³ получают однократным делением общей (литровой) пробы на восемь частных проб на универсальном механическом делителе по ГОСТ 16189-70.

2. Влажность сорбента не должна превышать 3%. В противном случае пробу высушивают в течение 1 ч в закрытом сушильном шкафу в муфельной печи на открытых противнях с высотой слоя сорбента 5 мм при температуре:

+105-110 °С – для активных углей и катализаторов;

+200±10 °С – для гопкалитов;

+450-550 °С – для цеолитов.

3. Высушенный сорбент пересыпают в стеклянную посуду теплым, а цеолит – при температуре 250-300°С, плотно закрывают и охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе с хлористым кальцием.

4. Высушенную пробу сорбента просеивают на вибросите по ГОСТ 16187-70;

- сорбенты с преобладающим диаметром частиц 1,5-2,0 мм и выше на сите N 10 по ГОСТ 214-83 – 1 мин;

- сорбенты с преобладающим диаметром частиц 1,0-1,5 мм – на сите 05 по ГОСТ 3584-73 – 1 мин;

- сорбенты с преобладающим диаметром частиц 0,5-1,0 мм – на сите 05 по ГОСТ 3584-73 – 3 мин.

5. Плотность сорбента определяют по ГОСТ 16190-70.

6. После просеивания от пробы отбирают две навески с точностью до 0,1 г. Масса навески должна быть равна 1/20 части массы сорбента в 1 дм³ (насыпной плотности).

Если навески не загружают сразу в барабаны, то их хранят в стеклянных бюксах или банках с притертыми пробками с указанием марки сорбента, номера пробы и даты приготовления.

Проведение испытаний

1. В первый барабан прибора для определения прочности сорбента, поставленный на стол вертикально, вкладывают стальной стержень и

насыпают навеску сорбента. На первый барабан навинчивают плотно до упора второй барабан, в который также вкладывают стержень и насыпают вторую навеску сорбента. На второй барабан навинчивают до упора третий барабан, без стержня и закручивают до упора крышкой. Для большей производительности прибора допускается в третий барабан вставлять стержень и насыпать навеску сорбента.

2. Собранные барабаны устанавливают на планшайбу так, чтобы выступы первого барабана вошли в пазы планшайбы. Барабаны поджимают задней бабкой прибора.

3. Одновременно включают электромотор и пускают секундомер. Через три минуты электромотор выключают, комплект барабанов аккуратно снимают с прибора, отвинчивают крышку и третий барабан, вынимают стержень. Содержимое каждого барабана высыпают на отдельный противень размером 100x100x24 мм. Оставшуюся на стержне и внутренних поверхностях барабана пыль тщательно очищают щеткой с коротким ворсом в противень. Содержимое противня переносят на сито, на котором производилось просеивание до опыта, и просеивают в соответствии с п.3.4. Выгрузка из каждого барабана должна быть полной и без потерь.

4. Просеянный сорбент взвешивают на технических весах с точностью до 0,1 г.

Обработка результатов испытаний

1. Прочность сорбента (I) в процентах вычисляют по формуле:

$$I = \frac{m}{M} \cdot 100$$

где M – масса навески сорбента до опыта, взятая с сита после просеивания, г;

m – масса навески сорбента после опыта, оставшаяся на сите после просеивания, г.

2. Прочность сорбента определяют как среднее арифметическое двух определений, полученных в течение одного испытания, причем расхождение между ними не должно превышать 3%.

Метод определения насыпной плотности – ГОСТ 16190-70

Настоящий стандарт распространяется на гранулированные и дробленые сорбенты с размерами частиц от 0,05 до 10,00 мм и устанавливает метод определения насыпной плотности, необходимый для контроля качества производимой продукции.

Сущность метода заключается в определении массы сорбента, занимающей определенный объем при нормированном уплотнении.

Применение метода предусматривается в стандартах и технических условиях, устанавливающих технические требования к сорбентам.

Аппаратура

Для определения насыпной плотности применяется следующая аппаратура:

1. Плотномер типа ПС-1 (рис. 2.2), изготовленный по технической документации, утвержденной в установленном порядке. Плотномер и электрический привод устанавливают на площадку с фиксаторами.

2. Весы технические квадрантные типа ВЛТК-500 или другие технические весы с погрешностью взвешивания 0,1 г.

3. Банки или бюксы стеклянные с притертыми пробками для хранения проб емкостью 100-150 см³ по ГОСТ 25336-82.

4. Универсальный механический делитель проб сорбента, изготовленный по технической документации, утвержденной в установленном порядке.

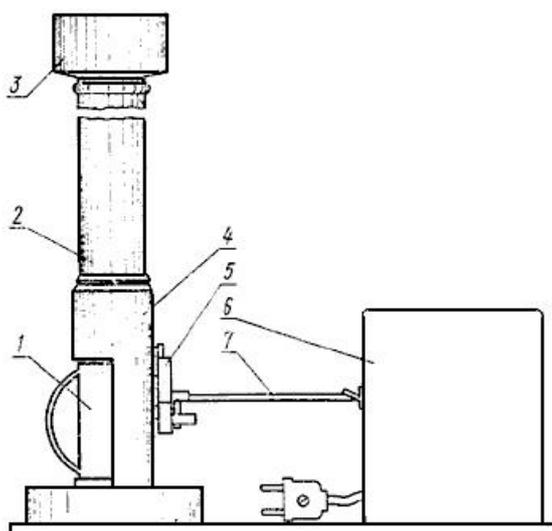


Рис. 2.2. Плотномер типа ПС-1:

*1-мерная емкость 100 см³; 2-держатель; 3-бункер; 4-корпус; 5-кулачок;
6-электрический привод; 7-гибкий вал.*

Подготовка к испытанию

1. Для определения насыпной плотности берут пробу объемом 120-140 см³, которую получают однократным разделением общей (литровой) пробы на восемь частных проб на универсальном механическом делителе (по ГОСТ 16189-70).

2. Если отдельную пробу не используют сразу для испытаний, то ее хранят в стеклянной посуде с притертой пробкой с указанием сорбента, номера пробы и даты приготовления.

Проведение испытаний

1. Плотномер располагают на горизонтальной устойчивой поверхности.

2. Берут среднюю пробу объемом 120-140 см³ и заполняют бункер 3 до краев.

3. С помощью электрического привода 6 или вручную вращают кулачок 5 с частотой вращения 100-200 об/мин (10,47-20,94 рад/с), пока сорбент высыплется из бункера.

4. Извлекают мерную емкость 1 из держателя 2.

5. Определяют массу сорбента с погрешностью до 0,1 г.

6. Очищают мерную емкость и основание от остатков сорбента.
7. Мерную емкость вставляют в держатель 2.
8. Определение насыпной плотности проводят 3 раза, используя пробы, приготовленные по п.2.1.
9. Для определения влажности сорбента (W) его сушат до постоянной массы. Режимы и условия сушки для конкретных сорбентов определяют по технической документации, утвержденной в установленном порядке.

Обработка результатов

1. Насыпная плотность есть отношение массы сорбента к занимаемому объему при нормированном уплотнении.
2. Насыпную плотность сорбента, высушенного до постоянной массы в г/дм³.
3. За окончательный результат определения принимают среднее арифметическое трех определений.
4. Допускаемое расхождение между определениями не должно превышать 1,5 абс. % от среднего арифметического полученных результатов.

Криоскопический метод определения динамической емкости сорбентов

Адсорбционная емкость адсорбентов по различным сорбатам определялась с помощью криоскопического метода (разработка ИОНХ АН Руз) [2].

Сущность определения селективности и динамической емкости адсорбентов криоскопическим методом заключается в изменении концентрации эталонного раствора, хроматографируемого через адсорбент и определяется согласно изменению депрессии температуры кристаллизации раствора.

Анализ осуществляется следующим образом: 2 % – ный эталонный раствор органического вещества в циклогексане пропускается в стеклянной колонке через 10 г адсорбента (фр. 0,25-0,50 мм, предварительно дегидратированного) до его полного насыщения, т.е. когда температура

кристаллизации фильтрата (t_3) не станет равной температуре кристаллизации исходного эталонного раствора (t_2). Скорость истечения фильтрата 1 капля в 1 сек, что соответствует 0,4 объемам в час. Так, как температура кристаллизации исходного циклогексана (t_1) и эталонного раствора (t_2) определяется заранее, то весь анализ сводится к определению температуры кристаллизации фильтрата (t_3). Фильтрат отбирается по объему порциями 12,85 мл (что соответствует 10 г). В каждой порции определяется температура кристаллизации (t_3), а затем вычисляется количество адсорбированного вещества (мол.%) по формуле:

$$A = \frac{t_3 - t_2}{t_1 - t_2} * 100\% \quad (2.1)$$

Мольные проценты адсорбированного вещества можно пересчитать в весовых процентах по формуле:

$$P = \frac{A/100 * M}{(1 - A/100) * 84,16 + A/100 * M} * 10 \quad (2.2)$$

где M – молекулярная масса вещества;

84,16 – молекулярная масса циклогексана.

Количество адсорбированного вещества в весовых процентах для каждой порции фильтрата пересчитываются на граммы, суммируются и относятся к 100 г адсорбента.

Метод удобен в оперировании, быстр и точен. Он предусматривает использование циклогексана как растворителя высокой степени чистоты для приготовления модельных (эталонных) растворов сорбатов.

2.2. Объекты исследования

В качестве объекта исследования были эталоны нафтеновых, парафиновых и ароматических углеводородов (циклогексан, метилциклопентан, гексан, бензол), синтетический цеолит СаА.

ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Определение динамической емкости синтетического цеолита

СаА по н-гексану

Как отмечается в нефтехимии и нефтепереработке, для удаления различных групп углеводородов или так называемого химического фракционирования адсорбционный метод в силу своих преимуществ –

простоты и универсальности является единственно приемлемым для технического осуществления.

Если при разделении систем с небольшим числом компонентов экономические показатели процессов фракционирования и адсорбционного разделения сопоставимы, то по мере усложнения системы, увеличения в её составе числа углеводородов, преимущество адсорбционного метода становится более ощутимым, а в ряде случаев он является единственно приемлемым для технического осуществления.

Удаление нормальных парафиновых углеводородов (парафинов) из бензинов обычными методами, например фракционированием, является чрезмерно трудной проблемой вследствие близости их температур кипения и температур кипения углеводородов других классов. Цеолиты типа СаА явились эффективным средством для депарафинизации бензинов и, следовательно, для повышения их качества. Процесс депарафинизации основан на молекулярно-ситовом действии цеолита СаА, адсорбирующего все нормальные парафины с критическим диаметром молекул $4,9 \text{ \AA}$ ($0,49 \text{ нм}$); ароматические и изопарафиновые углеводороды не могут проникать в сорбционные полости через входные окна цеолита СаА и им не поглощаются.

При адсорбции низших нормальных парафиновых углеводородов происходит заполнение всего объема адсорбционных полостей. С повышением числа атомов углерода в молекуле нормального парафина уменьшается число молекул адсорбирующихся в одной полости цеолита СаА. При 25°C максимальное число молекул C_4H_{10} , приходящихся на одну полость составит 5, $n-C_{10}H_{22}$ – только 2, а для высокомолекулярных парафинов с числом атома углерода больше 15 приближается к 1. С повышением температуры число атомов углеводородов, адсорбирующихся в одной полости, уменьшается (рис 3.1).

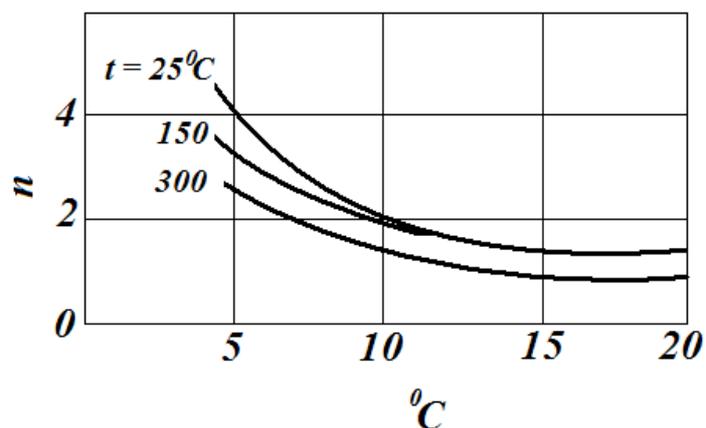


Рис. 3.1. Зависимость числа молекул нормальных парафиновых углеводородов n на одну полость цеолита при насыщении от числа атомов углерода в молекуле углеводорода n_C

Структура цеолитов типа А состоит из больших и малых (содалитовых) адсорбционных полостей. Химическая формула цеолита СаА: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. В элементарную ячейку сорбента входит одна большая и одна малая полость. Полость имеет практически сферическую форму диаметром 1,14 нм. Она соединена с шестью соседними большими полостями восьмичленными кислородными кольцами диаметром 0,42 нм и с восемью малыми полостями шестичленными кислородными кольцами диаметром 0,22 нм.

Объем большой полости составляет $V_b = 77,6$ нм. Малая полость – также сферической формы, ее диаметр 0,66 нм, объем $V_m = 15$ нм [20](рис. 3.2).

К синтетическим цеолитам типа А относятся цеолиты с радиусами пор: КА (0,3 нм), NaА (0,4 нм) и СаА (0,49 нм).

Цеолит СаА адсорбирует углеводороды и спирты только нормального строения (независимо от длины цепи) из-за соответствия размера входного окна размера их критических диаметров (табл. 3.1), в связи с чем широко используется в процесс разделения многокомпонентных органических веществ на молекулярно – ситовой основе.

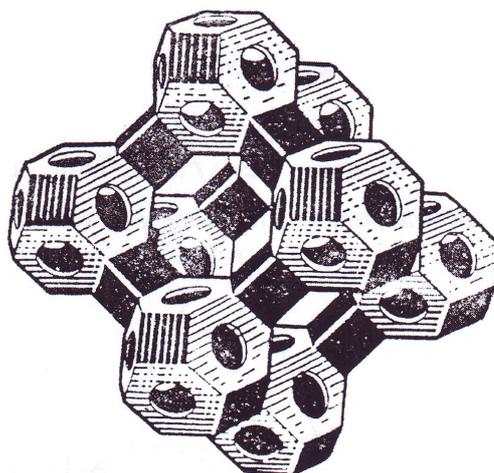


Рис. 3.2. Структура синтетических цеолитов типа А

Критические диаметры (d_k) и длины ($l_{\text{мол}}$) молекул *n*-парафиновых углеводородов, определенные по моделям Бриглеба – Стюарта, следующие [21,22]:

Таблица 3.1

Вещество	$l_{\text{мол}}$, нм	d_k , нм
н-Гексан	1,05	0,47
н-Гептан	1,18	0,47
н-Октан	1,30	0,47
н-Нонан	1,43	0,47
н-Декан	1,55	0,47
н-Ундекан	1,68	0,47

Как видно из приведенных данных следует, что критический диаметр всех *n*-алканов составляет 0,47 нм, инкремент длины молекул *n*-парафиновых углеводородов составляет ~ 0,12-0,13 нм. Исходя из критического диаметра *n*-алканов можно сказать, что они будут все адсорбироваться цеолитом СаА, т.к. они соизмеримы с размером входного канала цеолита СаА – 0,49 нм (5 Å). Другие вещества он не адсорбирует. Разделение смеси *n*-гексана и бензола на цеолите СаА иллюстрируется рисунком 3.3 [23].

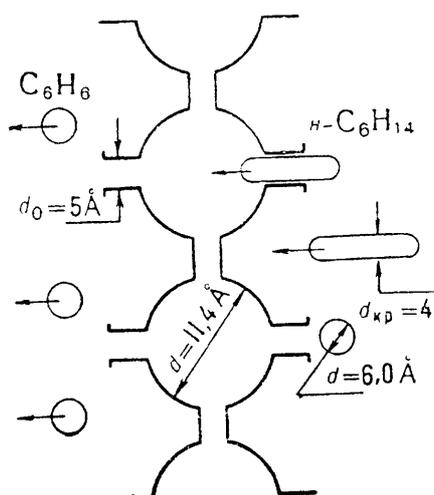


Рис. 3.3. Схема разделения смеси н-гексана и бензола на цеолит СаА

Синтезированные цеолиты представляют собой порошки. Для использования их в динамических условиях гранулируют с добавкой связующего, обычно это природные глины и формируют их в виде таблеток, цилиндров, шариков.

В табл. 3.2 дана характеристика использованного в работе синтетического цеолита СаА. Сорбционная емкость синтетического цеолита СаА по н-гексану из жидкой фазы в динамических условиях дана в табл. 3.3.

Таблица 3.2

Характеристика гранулированного цеолита СаА

Показатель	Цеолит СаА
Насыпная плотность, г/см ³	0,70
Диаметр зерна цеолита (цилиндры), мм	3
Предел прочности гранул при сжатии, кгс/мм ²	1,3
Динамическая влагоемкость, мг/см ³	120

Таблица 3.3

Динамическая емкость цеолита СаА по н-гексану

Модельная смесь	№ проб фильтра	Температура кристаллизации, °С	Адсорбировано в % от находящегося в растворе	Динамическая емкость, %

			вещества					
			мол. %, А	масс., %, Р	г/10	г/100	до проскока	полная
2% – ный раствор в циклогексане $t_1 = 6,40^\circ\text{C}$ $t_2 = 2,40^\circ\text{C}$	1	6,40	100,0	100,0	0,200	2,00		
	2	6,40	100,0	100,0	0,200	2,00		
	3	5,50	77,50	77,87	0,155	1,55		
	4	3,90	37,50	38,00	0,076	0,76		
	5	3,00	15,00	15,27	0,030	0,30		
	6	2,70	7,500	7,651	0,015	0,15		
	7	2,70	7,500	7,651	0,015	0,15		
	8	2,70	7,500	7,651	0,015	0,15		
	9	2,50	2,500	2,553	0,005	0,05		
	10	2,40	0	0	0	0		

Как видно из приведенных данных, его емкость до проскока составляет 4,00 %, полная 7,11 %.

На рис. 3.4 приводятся выходные кривые цеолита СаА по н-гексану.

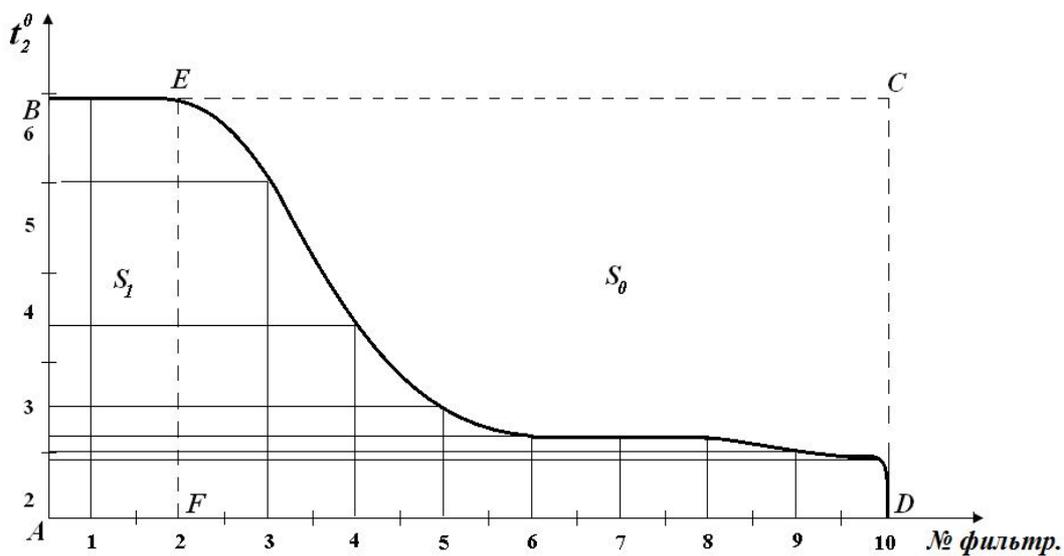


Рис. 3.4. Выходная кривая динамической емкости сорбента СаА по н-гексану

Сравнительная характеристика сорбционной емкости силикагеля КСК и цеолита СаА по различным сорбатам

Определялась сорбционная емкость подобранных адсорбентов – силикагеля КСК (исходного и активированного соляной кислотой) и синтетического цеолита СаА по эталонам ароматических и н-парафиновых углеводородов: бензолу и н-гексану в жидкой фазе в динамических условиях криоскопическим методом [24] (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Динамическая емкость адсорбентов

Адсорбенты	Условия обработки	Емкость г/100г по			
		н-гексану		бензолу	
	t°C, час	до проскока	полная	до проскока	полная
Силикагель КСК, R пор 7 нм	170°C, 6 час	0	0	0	1,45
Силикагель КСК, R пор 7 нм актив HCl	170°C, 6 час	0	0	2,00	2,55
Цеолит СаА, R пор 0,5 нм	500°C, 6 час	4,00	7,11	0	0,04

Из приведенных данных видно, что, бензол практически не адсорбируется цеолитом СаА, а адсорбируется силикагелем. Причем, силикагель КСК, активированный соляной кислотой, имеет большую емкость, чем исходный – 2,55 против 1,45 % и совершенно инертен к н-гексану.

В табл. 3.5 даны значения адсорбционной емкости синтетического цеолита СаА по различным сорбатам, принадлежащим разным классам органических соединений: н-гексану, бензолу, нафталину, изооктану, декалину, тетралину и смолам.

Таблица 3.5

Динамическая емкость адсорбента СаА

Адсор-	Условия	Емкость г/100г по
--------	---------	-------------------

бент	обра- ботки t°C, час	н-гексану		бензо- лу		нафта- лину		изоок- тану		декали- Ну		тетра- лину		смолам	
		до проскока	полная	до проскока	полная	до проскока	полная	до проскока	полная	до проскока	полная	до проскока	полная	до проскока	полная
Цеолит СаА, R пор 0,5 нм	500°C, 6 час	4,00	7,11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,20	0	0

Как видно из представленных данных, цеолит СаА селективен к н-гексану, а также незначительно адсорбирует тетралин 0,20 %. Это связано с тем, что молекула тетралина гибридного строения. К остальным сорбатам он инертен.

С целью определения динамической емкости этого цеолита по различным н-алканам гомологического ряда от C_6 до C_{11} , которые могут встречаться в бензиновых фракциях нефтей, нами определена их емкость криоскопическим методом [2].

Сорбат	Емкость, % масс.
н-гексан	7,11
н-гептан	6,90
н-октан	6,00
н-нонан	4,95
н-декан	3,82
н-ундекан	2,60

Исходя из вышеизложенного, можно предположить следующее: т.к. цеолит СаА имеет один и тот же сорбционный объем, а размеры молекул повышаются в гомологическом ряду, естественно, их объем тоже, то с повышением молекулярных объемов сорбатов, значение их адсорбции будет понижается, что имело место на самом деле – величина адсорбции н-гексана 7,11 % масс., а у н-ундекана 2,60.

При разработке жидкофазного объемного метода определения *n*-парафинов состава C_7-C_{16} наблюдалось, что углеводороды с более короткой цепью поглощаются зерненным цеолитом СаА быстрее, чем длинноцепочечные. Видимо, по этой причине динамическая емкость сорбента уменьшается с увеличением молекулярной массы *n*-парафинов в гомологическом ряду, т.е. в адсорбционный объем цеолита СаА с повышением молекулярной массы *n*-алканов будет упаковываться меньше молекул *n*-парафиновых углеводородов. Полученные данные позволяют объяснить механизм адсорбции *n*-алканов синтетическим цеолитом СаА.

Азимовой М.И. [25] изучалась динамическая емкость цеолита СаА в многоцикловом процессе адсорбции – десорбции, т.е. срабатываемость цеолита в условиях жидкофазной десорбции. Регенерация цеолита производилась его прокаливанием после десорбции *n*-алканов при повышенной температуре ($\sim 500^\circ\text{C}$), затем цеолит использовался для следующего цикла адсорбции *n*-парафиновых углеводородов и т.д. Результаты проведенной работы показывали, что цеолит СаА можно использовать до 8 циклов (рис. 3.5).

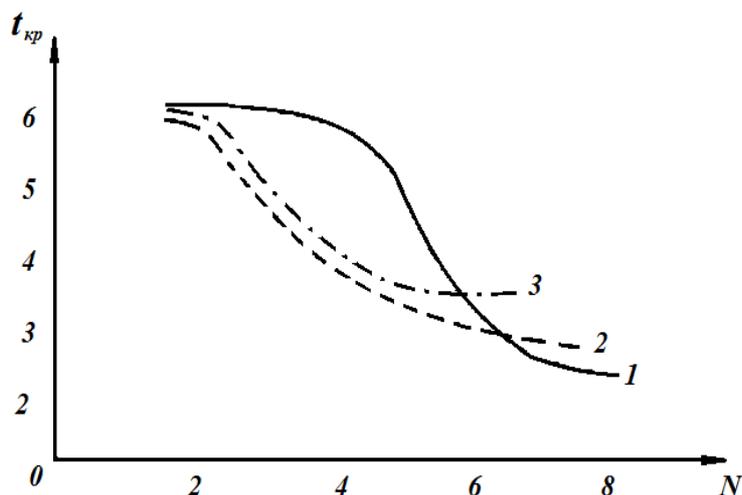


Рис. 3.5. Выходные кривые цеолита СаА по: 1 – гептану, 2 – нонану, 3 – тридекану

На рис. 3.6 приведена схема адсорбции и ориентации молекул *n*-парафиновых углеводородов на примере *n*-гексана в полостях цеолита СаА.



Рис. 3.6. Схема адсорбции и ориентации молекул n-парафиновых углеводородов на примере n-гексана в полостях цеолита CaA

Динамика регенерации синтетического цеолита CaA в температурном интервале 200-850°C изучена и приведена в следующем подразделе.

3.2. Сероочистка газов с химической регенерацией адсорбента

Процесс адсорбционной осушки или очистки газов обычно включает как предварительное (первоначальное), так и периодическое восстановление поглотительных свойств адсорбента. При этом периодическое удаление адсорбированного вещества во многих случаях является определяющим фактором экономической эффективности всего адсорбционно-десорбционного цикла [26]. В криогенной технике при очистке и разделении газов процесс первоначальной активации адсорбентов и любой процесс удаления влаги называют регенерацией, а процесс эвакуации поглощённых газовых примесей – десорбцией.

Удаление поглощённого вещества из адсорбента может быть осуществлено путём повышения температуры, понижения давления, а так же вытеснением, продувкой и отпаркой или комбинаций двух или нескольких перечисленных методов [27]. Вопрос о выборе метода регенерации решается в каждом конкретном случае с учётом свойств сорбента и осушаемого (очищаемого) газа, глубины очистки и технико-экономических показателей.

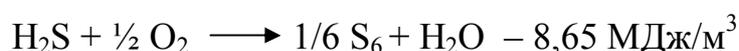
Регенерация активных углей обычно производится методом вытеснительной десорбции в изотермических условиях или при повышении температуры (от 70 до 180 °C) [28]. В качестве вытеснителя могут использоваться острый насыщенный или перегретый пар, инертные газы или

пары органических растворителей. После использования водяного пара в процессе регенерации активные угли подвергаются сушке. В криогенной и вакуумной технике регенерация активных углей часто связана с десорбцией только поглощённых газовых примесей и производится путём повышения температуры с последующим вакуумированием [29]. Нагрев производится с помощью наружных нагревателей или путём подачи теплоносителя по змеевикам, погружённым в адсорбент. В качестве греющей среды обычно используется пар или горячая вода. Регенерация силикагелей обычно производится путём продувки сорбента подогретым сухим азотом или воздухом с $t = 170...200^{\circ}\text{C}$. Для алюмогелей – с $250...350^{\circ}\text{C}$. Адсорбционная емкость – уменьшается при повышении температуры, что позволяет обеспечить их регенерацию и при сравнительно невысокой температуре. Синтетические цеолиты активно поглощают воду даже при высоких температурах и позволяют снижать содержание влаги в газах до десятых долей миллиграмма на 1 м^3 , то есть до точки росы ниже $- 80^{\circ}\text{C}$. Это прекрасное свойство имеет и обратную сторону: адсорбированную воду трудно удалить из внутренних полостей цеолитов, в связи с чем регенерация синтетических цеолитов является сложным и энергоёмким процессом. При регенерации цеолитов не допускается применение насыщенного пара, так как при температуре более 200°C эти адсорбенты разрушаются паром через несколько часов.

Цеолиты являются не только прекрасным адсорбентом, но и катализатором некоторых химических процессов. Так, была установлена высокая каталитическая активность цеолитов по отношению к реакции Клауса – Ченса:



Некоторые сорта цеолитов при комнатной температуре стимулируют также реакцию Клауса:



Предпринята попытка использовать это свойство цеолитов для разработки новой технологической схемы сероочистки газов с химической регенерацией, в которой газы сжигания серы используются для окисления адсорбированного сероводорода и получения легко конденсируемых паров серы [30]. При химической регенерации тепло реакции непосредственно используется для повышения температуры слоя. В процессе регенерации необходимо избегать чрезмерного окисления сероводорода, уменьшающего выход серы и приводящего к опасному для структуры цеолитов перегреву.

На рис. 3.7 представлена принципиальная схема трехадсорберной установки сероочистки газа с химической регенерацией [31]. Природный газ под давлением $34,3 \cdot 10^4$ Па (35 кгс/см²) проходит сверху вниз через слой адсорбента в адсорбере 1. Остаточное содержание примесей в газе после очистки составляет: менее $0,006$ г/м³ H₂S, $0,065$ г/м³ H₂O, 2 % CO₂. Очищенный газ может быть использован для дополнительного охлаждения адсорбера 2. Одновременно адсорбер 2 выполняет функцию второй ступени, обеспечивая увеличение степени удаления сероводорода. За счет тепла адсорбции температура слоя и очищаемого газа повышается на $15-35^\circ\text{C}$. Скорость газового потока (в расчете на сжатый газ) рекомендуется поддерживать в интервале $0,03-0,45$ л/(см² · мин).

Для того, чтобы осуществить следующую стадию – десорбцию при возможно более низком давлении, после насыщения цеолита сероводородом давление в адсорбере понижают до 196 кПа (2 кгс/см²). Газ для регенерации получают сжиганием жидкой серы в горелке 5 при 245 кПа ($2,5$ кгс/см²).

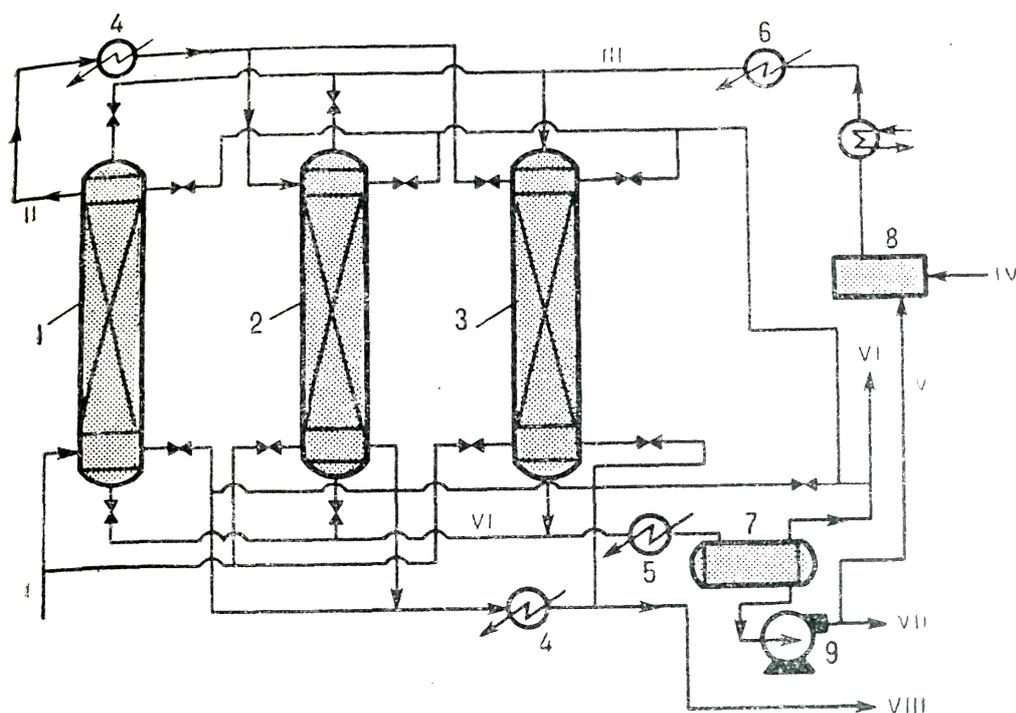


Рис. 3.7. Схема установки сероочистки газа с химической регенерацией цеолита: 1 – адсорбер на стадии очистки; 2 – адсорбер на стадии охлаждения; 3 – адсорбер на стадии регенерации; 4,6 – холодильники; 5 – конденсатор серы; 7 – сепаратор; 8 – горелка; 9 – насос для серы; I – исходный газ; II – очищенный газ; III – двуокись серы; IV – воздух; V – жидкая сера; VI – пары серы; VII – товарная сера; VIII – газ в газопровод

Продукты сжигания после охлаждения до требуемой температуры в теплообменнике пропускают со скоростью $0,43-0,48 \text{ л}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ при 196 кПа ($2 \text{ кгс}/\text{см}^2$) в ш правлении сверху вниз через адсорбер 3. В результате экзотермического теплового эффект реакции между сероводородом и сернистым газом температура слоя цеолитов повышается в $220-250^\circ\text{C}$. Выходящая снизу адсорбера 3 при 290°C парогазовая смесь охлаждается в теплообменнике 5. Сконденсированная сера выделяется из газового потока в сепараторе 7 при температуре 140°C и давлении 137 кПа ($1,4 \text{ кгс}/\text{см}^2$). Приблизительно одна треть серы в жидко состоянии насосом 9 подается на сжигание (8). В составе сбросных газов из сепаратора находятся непрореагировавшие сернистый газ, сероводород и азот.

Перед началом стадии охлаждения для удаления этих газов адсорбер 2 продувается природным газом. Охлаждение адсорбента производится очищенным газом при высоких скорости газового потока, обеспечивающих быстрое протекание процесса – 2-3 л/(см² · мин). В случае осуществления процесса с коротким циклом необходимо предусмотреть дополнительное внутреннее охлаждение слоя цеолита (змеевики с циркулирующим хладагентом). После охлаждения адсорбер подключают к линии очищаемого газа и давление повышают до рабочего. Все необходимое количество тепла получается в результате сжигания серы, а избыточное теш используют в котле-утилизаторе. В начале процесса регенерации холодный цеолит компенсирует тепло реакции, в результате чего повышение температуры в слое адсорбента значительно ниже, чем в слое обычного катализатора Клауса.

Если содержание сероводорода в исходном газе невелико и получение серы на его основе нецелесообразно, для регенерации может быть использован воздух. На опытной установи состоящей из трех адсорберов диаметром 20 см и высотой 2,4 м с загрузкой цеолитов 45 в каждом при переработке газа с содержанием от 2 до 20% H₂S активность цеолита по H₂S составляла 4,7-5,2 г/100г. Продолжительность стадий: адсорбции 15-25 мин, сброса давления 5-15 мин, химической регенерации 30 мин, охлаждения 20-25 мин, повышения давления 5-10 мин.

Условия регенерации цеолитов должны выбираться таким образом, чтоб обеспечить не только термическую стабильность, но и устойчивость по отношению к образующейся кислоте: последнее условие ограничивает температуру слоя в пределах 260-540°C [32].

Процесс сероочистки газа с химической регенерацией при промышленной реализации встретил серьезные трудности, вызванные его нестационарностью, преждевременным выделением твердой серы в порах, и связанной с этим дезактивацией адсорбента и т.д. Поэтому в дальнейшем было предложено конструктивное решение, предусматривающее

расчленение зон адсорбции и катализа [33]. Аппарат в котором протекает процесс, разделен на две зоны: вверху расположена большая, адсорбционная зона, внизу – меньшая, каталитическая. Обе зоны заполнены цеолитом.

Извлечение сероводорода из газового потока происходит в адсорбционной зоне при температуре 15-150°C; одновременно газ подвергается осушке. После того, как адсорбент насытится сероводородом и влагой, газовый поток переключают в следующий адсорбер. Затем последовательно потоком инертного горячего газа разогревают каталитическую зону до 190-230°C, а адсорбционную зону – до 200-315°C, при этом особое внимание обращают на то, чтобы не было локальных перегревов цеолита выше порога его термической стабильности, т.е. 540 °C.

Десорбированный в потоке инертного газа сероводород проходит через реакционную зону, в которую в этот период подают воздух или кислородсодержащий газ, нагретый до 150-260°C. Содержание кислорода должно быть достаточным для полной конверсии сероводорода. Чтобы получить газовую смесь заданного и постоянного состава в реакционной зоне, температуру газа, вводимого в адсорбционную зону, последовательно повышают. Пары серы и воды конденсируют.

После окончания стадии десорбции слой адсорбента в адсорбционной зоне охлаждают до 120-150°C продувкой воздухом, а затем до 15-40°C потоком сырого газа. В последнем периоде охлаждения адсорбента совмещается с сероочисткой газа, причем к концу стадии охлаждения отрабатывается приблизительно одна треть сорбционной емкости цеолита. Аналогичный процесс и аппаратура предложены для получения серы из сернистых жидких нефтепродуктов.

3.3. Регенерация цеолита СаА, суть которых заключается в десорбции адсорбированных серосодержащих веществ с термообработкой

Регенерация отработанного цеолита путем термообработки в атмосфере (в токе) воздуха в интервале температур 200-850°С осуществлялась следующим образом. В противни из нержавеющей стали загружали отработанный в промышленных адсорберах Шуртанского газохимического комплекса цеолит СаА толщиной слоя 2,5-3,0 см и помещали в камеру электропрокалочного агрегата, температуру печи которого поднимали от комнатной до 850°С (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Режим терморегенерации отработанного цеолита СаА

№ п/п	Режим подъема температуры печи, °С	Время подъема и выдержки, мин.
1.	Нагрев от комнатной до 200° Выдержка при 200°	210÷220 55÷60
2.	Нагрев от 200° до 400° Выдержка при 400°	90÷110 120÷130
3.	Нагрев от 400° до 600° Выдержка при 600°	160÷180 330÷350
4.	Отключение нагрева и охлаждение	120÷130

По окончании прокалки постепенно снижали температуру печи со скоростью 45-50°С в час до 60-70°С, а затем терморегенерированный цеолит выгружали из печи. С целью освобождения его от крошки, пыли и продуктов, образующихся в процессе выгорания адсорбированных органических веществ, сначала продували воздухом, затем просеивали через сито с отверстием на 0,8-1,0 мм, которое меньше, чем размеры исходного цеолита СаА.

В таблице 3.7 приведены результаты исследования потери веса отработанного цеолита СаА.

Таблица 3.7

Потери веса отработанного цеолита СаА в зависимости от температуры прокалки

№ п/п	Температура прокалки отработанного цеолита СаА, °С	Потери веса (ППП), % масс.
1.	до 200°	11,7
2.	до 300°	12,95
3.	до 400°	14,02
4.	до 500°	15,33
5.	до 600°	16,15
6.	до 750°	18,05

Как следует из данных таблицы, интенсивное удаление нежелательных примесей протекает при температуре до 600°С.

На рис. 3.7 приведены термограммы отработанного цеолита СаА. Как следует из рисунка, эндоэффект при 200°С соответствует удалению структурной воды.

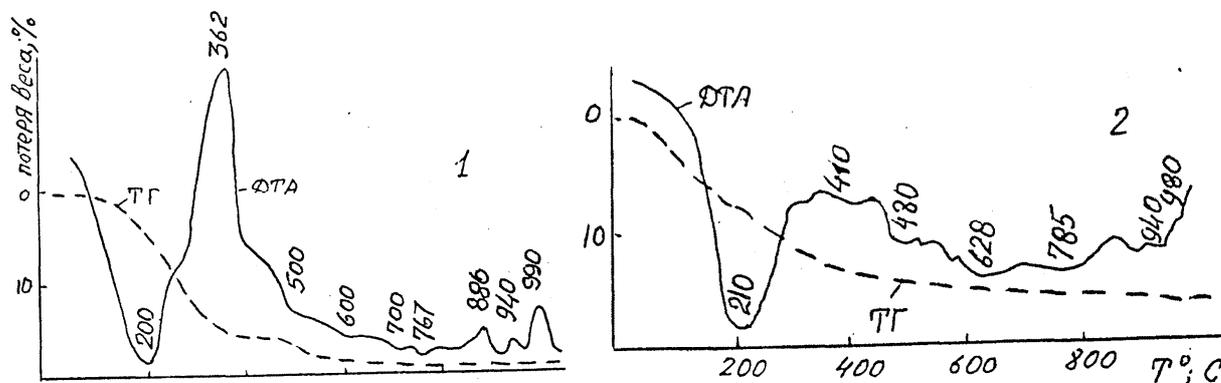


Рис. 3.7. Термограммы исходного цеолита (1) и высушенного(2)

Ярко выраженный экзотермический эффект с максимумом при 362°С относится к разложению основной части адсорбированных в процессе эксплуатации углеводородов и серосодержащих соединений, слабые эффекты в области 500-600°С обусловлены выгоранием прочно адсорбированных веществ, они сопровождаются незначительной потерей

веса. Начиная с температуры 700°C и до 990 наблюдается спекание цеолита без потери веса.

На рис. 3.8 приведен дифрактограммы свежего (кр. 1) и терморегенерированного (кр. 2) цеолита СаА. Видно, что в экспериментально установленных оптимальных режимах заметного изменения фазового состава терморегенерированного цеолита не происходит.

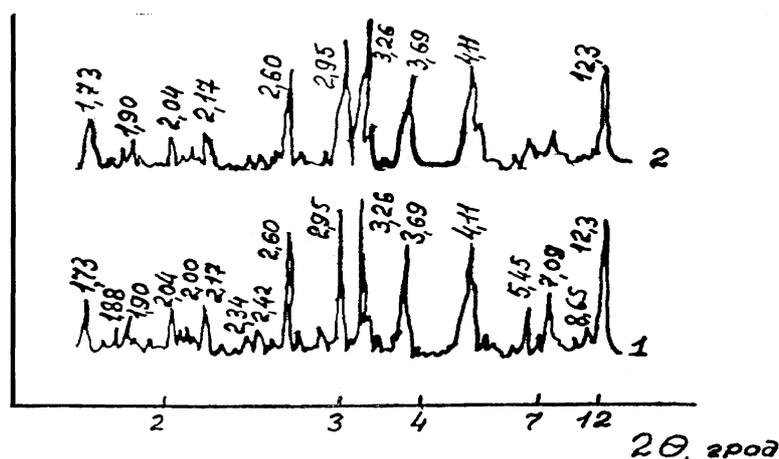


Рис. 3.8. Рентгенограммы исходного цеолита (1) и терморегенерированного цеолита (2)

Он, как и свежий может быть использован как адсорбент.

В табл. 3.8 приведены результаты исследования кислотно-основных свойств, типов, силы и концентрации кислотных центров отработанного и терморегенерированного цеолита СаА.

Таблица 3.8

Поверхностные кислотно-основные свойства отработанного и терморегенерированного синтетического цеолита СаА

Образцы цеолита СаА	Концентрация кислотно-основных центров с различными значениями рКа, моль/г									
	-13	-8	-6,3	-5,7	-3,3	-1	+1,5	3,8	6,1	Тип центров
Отработанный	—	—	—	—	0,05	0,05	0,13	0,38	0,45	В +
Терморегенерированный	—	—	0,08	0,09	0,24	0,27	0,34	0,47	0,47	В

Как следует из данных таблицы, даже нерегенерированный цеолит СаА проявляет кислотные свойства; в нем одновременно присутствует Льюисовские и Бренстедовские кислотные центры. Сила и концентрация кислотных центров терморегенерированного цеолита значительно больше, чем у нерегенерированного.

Из вышеизложенного следует, что выделение н-парафинов из нефтяных фракций, так называемая денормализация углеводородов – пример крупномасштабного процесса разделения углеводородов с помощью адсорбции на синтетическом цеолите, который избирательно адсорбирует из углеводородных смесей молекулы н-парафинов. Его эффективный диаметр составляет 0,49 нм и он не адсорбирует более крупные молекулы изо-парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов. Процесс денормализации на кристаллических цеолитах является эффективным методом улучшения эксплуатационных качеств топливных дистиллятов и одновременно для получения чистых индивидуальных углеводородов, особенно этот процесс, эффективен для бензинов и бензиновых фракций нефтей и нефтегазоконденсатного сырья.

Денормализация с помощью синтетического цеолита СаА, возможна и для более высококипящих нефтяных фракции, вплоть до смазочных масел.

Кроме процессов выделения н-парафинов из их смесей, осушки и очистки углеводородов, имеются многочисленные данные по эффективному разделению на цеолитах типа А и Х углеводородных смесей различного происхождения.

В Узбекистане синтетический цеолит СаА промышленностью не производится, но широко используется в процессе газоочистки. Крупнотоннажным потребителем цеолита в качестве адсорбента является Шуртанский газохимический комплекс (ШГХК). Годовая потребность ШГХК в указанном адсорбенте составляет порядка 500 т. Его закупают за границей за валюту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Адсорбенты широко применяются в различных областях экономики. На их основе решаются многие проблемы рекуперации ценных компонентов, очистка газа от сернистого ангидрида, очистка вентиляционного воздуха от сероводорода, адсорбционно – каталитическая очистка горючих газов от сероводорода, очистка воды, очистка сахарных сиропов, улучшение качеств спиртоводочных растворов, а также в медицине и др. областях.

1. Сорбционная емкость адсорбентов по различным сорбатам определялась криоскопическим методом (разработка ИОНХ АН РУз). Сущность метода определения селективности и динамической емкости сорбентов криоскопическим методом заключается в изменении концентрации эталонного 2 % раствора сорбата, хроматографируемого через слой того или иного сорбента и определяется согласно изменению депрессии температуры кристаллизации раствора. Метод относится к прецизионным измерениям – точность метода $\pm 0,02$ %.

Дана физико-химическая характеристика промышленного синтетического цеолита СаА: охарактеризовано его молекулярно – ситовое действие. Показано, что цеолит СаА может быть использован не только на основе избирательности адсорбции, но и на основе разницы в размерах и в форме поглощаемых молекул. Для того, чтобы проникнуть в адсорбционную полость, критический диаметр молекулы адсорбата должен быть меньше размера входного окна цеолита.

4. Определена на синтетическом цеолите СаА криоскопическим методом динамическая емкость н-алканов гомологического ряда по тем углеводородам, которые могут встречаться в бензиновых фракциях и в самом бензине: н-гексан, н-гептан, н-октан, н-нонан, н-декан и н-ундекан. Установлено, что значение адсорбции падает от 7,11 до 2,60 % масс., что связано с увеличением объемов сорбатов в гомологическом ряду при неизменном объеме полости цеолита СаА.

5. При регенерации отработанного цеолита СаА путем термообработки в атмосфере в интервале температур 200-850°C в процессе выгорания

адсорбированных веществ установлено, что спекание цеолита без потери веса происходит с температуры 700°C и выше. Дифрактограммы свежего и терморегенерированного цеолита в условиях проведенного эксперимента показали, что заметного изменения фазового состава терморегенерированного цеолита не происходит и он может быть использован как адсорбент. Результаты исследования кислотно-основных свойств, типов, силы и концентрации кислотных центров отработанного и терморегенерированного цеолита СаА свидетельствуют о том, что даже нерегенерированный сорбент проявляет кислотные свойства; в нем одновременно присутствует Льюисовские и Бренстедовские кислотные центры. Сила и концентрация кислотных центров у терморегенерированного цеолита значительно больше, чем у нетерморегенерированного.

При изучении терморегенерации отработанного цеолита СаА в условиях жидкофазной десорбции установлено, что сорбент может быть использован в многоцикловом процессе адсорбции – десорбции до 8-ми раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Выступление Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании Правительства республики 16 января «Об итогах социально-экономического развития Республики Узбекистан за 1 квартал 2015 года».
2. Рябова Н.Д. Адсорбенты для светлых нефтепродуктов. – Ташкент: ФАН, 1975. – 144 с.
3. Мурин В.И. и др. Технология переработки природного газа и конденсата. Справочник: В 2 ч. - М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2002. - Ч.1. -517 с.
4. Газовая промышленность, 1980. - № 12. - 52 с.
5. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. 2-ое изд. - М.: Химия, 2001. - 580 с.
6. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. – М.: Химия, 1999, – 568 с.
7. Коуль А.Л. Розенфельд Ф.С. Очистка газа. - М.: Недра, 1968.
8. Иванов Л.В., Корнеев М.И. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1996. – 420 с.
9. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972.
10. Согомонян А.А., Борисенко Е.К., Карпенко Т.М. и др. Современное состояние и тенденция развития техники и технологии переработки газа. - М.: ВНИИЭНТ, 1977. - 64 с.
11. Грищенко А.И., Галанин И.А. Зиновьева Л.М., Мурин В.Н. Очистка газов от сернистых соединений при эксплуатации газовых месторождений. - М.: Недра, 1985. - 270 с.
12. Стрючков В.И., Афанасьев А.И., Шкляр Р.Л. Интенсификация процесса очистки природного газа от кислых компонентов. - М.: ВНИИЭгазпром., 1984. – № 6. – 60 с.

13. Грищенко А.И., Бекиров Т.М., Стрючков В.М., Аكوпова Г.С. Опыт эксплуатации от установок очистки газа от кислых компонентов на Оренбургском и Мубарекском ГПЗ. - М.: ВНИИЭгазпром, 1979. – 59 с.
14. Черномырдин В.С. Газовая промышленность. 1975. - № 3. - с 35-38.
15. Стрючков В.И., Афанасьев А.И., Будзиевский Н.В. Подготовка и переработка газа и газового конденсата. - М.: ВНИИЭгазпром, 1983. - № 6. - с. 9-13.
16. Нефтепродукты. Методы испытаний. – М.: Стандартгаз, 1961. 1 и 2-ой том. 396 с.
17. Нефтепродукты. Методы испытаний. – М.: Стандартгаз, 1966. 1 и 2-ой том. 416 с.
18. Нефтепродукты. Методы испытаний. – М.: Стандартгаз, 1961. – 980 с.
19. Химия нефти. Практическое руководство. – Ленинград, 1990. – 260 с.
20. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Высшая школа, 1976. – 448 с.
21. Нарметова Г.Р. Коллоидно – химические основы создания полифазных сорбентов для газо – жидко – твердофазной хроматографии: Автореф. дис. ... д.х.н. – Ташкент, 1993. – 38 с.
22. Хайитов Р.Р., Исматов Д., Нарметова Г.Р. Молекулярно – ситовое действие синтетического цеолита СаА на углеводороды // Кимё, нефт-газ қайта ишлашнинг ва озиқ-овқат саноатларининг инновацион технологияларини долзарб муаммолари: Республика илмий-техника анжуманининг мақолалар тўплами. – Тошкент-Қўнғирот, 2010. – 47-48 б.
23. Д. Брек. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: МИР, 1976. – 768 с.
24. Хайитов Р.Р. Селективные адсорбенты для процессов деароматизации и денормализации светлых нефтепродуктов // Юқори технологик ишланмалар ишлаб чиқаришга: Ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани тезислар тўплами. – Тошкент, 16-17 июн 2010. – 74-76 б.

25. Азимова М.И. Процессы адсорбции растворения парафиновых и ароматических углеводородов на моно- и полифазных сорбентах: Автореф. дис. ... к.х.н. – Ташкент, 1983. – 24 с.
26. Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М. Криогенные технологии извлечения редких газов. 2009. – 232 с.
27. Архаров А.М., Беляков В.П., Микулин Е.И., Пронько В.Г., Шургальский Э.Ф. Криогенные системы. Основы проектирования аппаратов и установок. 1987. – 536 с.
28. Архаров А.М. Криогенные системы: Основы теории и расчёта. 1988. – 464 с.
29. Микулин Е.И. Криогенная техника М., «Машиностроение», 1969 – 272 с.
30. Пат. США 3144307 (1964).
31. Petrol. Ref., 1961, – v. 40, – № 11, – p. 191, 192.
32. Beach F.K., Can. Oil a. Gas Ind., 1962, – v.15, – № 7, – p. 41,42. Chem. Eng., 1961, – v. 68, – № 10, – p. 62.
33. Пат. США 3154383 (1964).

Список сайтов интернета

1. www.oil.sfu-kras.ru
2. www.lib.gubkin.ru
3. www.f-ing.udsu.ru
4. www.megapetroleum.ru
5. www.benzol.ru
6. www.orengubkin.ru
7. www.neftyaniki.ru