ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ И ОСУШКИ ГАЗОВ

Ю.З. Алекберов, Р.З. Халилов*, Х.Г. Исмаилова

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

Research and Application of Natural Zeolite in the Processes of Gas Purification and Drying

Y.Z. Alekberov, R.Z. Khalilov, X.G. Ismailova

Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

Abstract

This article describes the adsorption capability of natural zeolites for the purification and dehydration of natural gases. Studies were carried out with natural clinoptilolite treated with various cadmium and titanium solutions. Zeolite-containing rocks were used as a natural adsorbent and experiments using a synthetic CaA zeolite were also carried for comparison. The experiments showed that zeolite from the Ai-Dag deposits possesses the highest activity in terms of sulfur compound. Its activity is closer to that of synthetic CaA zeolite. Studies showed that natural zeolites and adsorbents obtained on their basis allow the gas to be dehydrated to a dew point temperature of minus 40-45 °C. This is sufficient to prepare gas for transportation directly from the fields under any climatic conditions.

Keywords:

Gas dehydration;
Zeolite;
Adsorbent;
Sulfur compounds

© 2021 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

Введение

Сравнение технико-экономических показателей абсорбционных и адсорбционных процессов показало, что для очистки и осушки газа с низким содержанием сернистых соединений наиболее рентабельны адсорбционные процессы с применением в качестве поглотителя различных твердых сорбентов.

Однако, как показал анализ работы существующих установок, применяемые для процесса сероочистки и осушки синтетические цеолиты, не отвечают предъявляемым требованиям и качество очищенного газа по истечении 6-8 месяцев фактически не соответствует стандарту.

В этой связи были проведены исследования с целью изучения адсорбционной способности природных цеолитов типа клиноптилолита, обработанного различными растворами солей кадмия и титана, а также изучения влияния температур, при которых производится регенерация цеолита, на степень разложения сернистых соединений (этилмеркаптана).

В качестве природного адсорбента использовали цеолитосодержащие породы месторождений Ай-Даг (Азербайджан) и Дзегви (Грузия). Минералогический состав цеолитосодержащих пород месторождений Ай-Даг и Дзегви приведен в таблице 1.

E-mail: Ruslan.Khalilov@bakerhughes.com
<http://dx.doi.org/10.5510/OGP2021SI200601>

Адсорбционная способность природных цеолитов по сернистым соединениям (меркаптанам) определялась в стационаре. Опыты проводили по следующей методике: инертный газ (гелий) из баллона через редуктор, вентиль тонкой регулировки и реометр подавался в барботер, заполненный определенным количеством этилмеркаптана.

Барботер термостатировался в сосуде Дьюара охлаждающей смесью, состоящей из смеси ацетона с «сухим» льдом, позволяющей создавать температуру до минус 50 °C. Для получения различных концентраций этилмеркаптана на входе в адсорбер этилмеркаптано-содержащий газ разбавлялся инертным газом, качество которого измерялось с помощью ротаметра. Далее газовая смесь при помощи трехходового крана направлялась в адсорбер, заполненный природным цеолитом. Проходя через слой цеолита, меркаптан адсорбировался и очищенный газ покидал систему. Проскок этилмеркаптана качественно контролировался по изменению окраски индикаторного раствора. Во всех опытах температура адсорбции составляла 23-25 °C. Интервалы варьирования исходных параметров процесса адсорбции: концентрация этилмеркаптана в газе – 10-550 мг/нм³, линейная скорость газового потока – 0.05-0.3 м/с. Для сравнения опыты также проводили с применением синтетического цеолита типа CaA.

Результаты исследования влияния исходной концентрации этилмеркаптана в газе на адсорб-

Таблица 1

Минерологический состав (% вес) цеолитизированных пород

Месторождения	Клиноптилолит	Кварц	Кальцит	Биотит и хлорит	Прочие минералы
Ай-Даг	76 - 80	14 - 16	2 – 2.5	2 - 3	2 – 2.5
Дзегви	85 - 95	1 - 2	0.5	3 - 4	0.5 - 1.5

ционную способность природных цеолитов представлены на рисунке 1.

Как видно из этого рисунка, наибольшей активностью по меркаптану (4.5%) из исследованных образцов обладает цеолит с месторождения Ай-Даг, модифицированный кадмием. Его активность по меркаптану ближе к активности синтетического цеолита СаА (4.7%).

Несмотря на то, что синтетический цеолит СаА обладает незначительно большей (0.2%) активностью по сравнению с природным цеолитом, он уступает как по механической прочности, так и по кислотостойкости. Изучено влияние линейной скорости газового потока на адсорбционную способность природных цеолитов по этилмеркаптану (рис. 2).

1. Природный цеолит, модифицированный кадмием (Ай-Даг);
2. Природный цеолит, модифицированный титаном (Дзегви);
3. Исходный природный цеолит.

Для всех цеолитов зависимость адсорбционной способности от скорости газа носит линейный характер. Снижение активности цеолитов с увеличением линейной скорости газа связано, очевидно, с уменьшением времени контакта адсорбата с адсорбентом, в результате чего уменьшается удерживающая способность последнего.

Эффективность адсорбционных процессов определяется также стадией десорбции адсорбированных веществ. Известно, что термическое разложение меркаптанов начинается уже при 160-200° С и протекает реакции:

Присутствие цеолитов может ускорять данную реакцию, поэтому изучение влияния различных температур регенерации цеолита на степень разложения меркаптанов представляет определенный практический интерес.

Нами проведены исследования, в которых определялась степень разложения меркаптанов при различных температурах. В одних сериях экспериментов цеолиты, как и при определении адсорбционной способности, насыщались этилмеркаптаном и при различных температурах (от 140 до 250 °С) проводилась регенерация цеолитов, а в других сериях экспериментов этилмеркаптан содержащий газ пропусклся через предварительно нагретый адсорбент и непрерывно анализировался на хроматографе. Степень разложения этилмеркаптана определялась сравнением пло-

Рис.1. Изменение адсорбционной способности цеолитов в зависимости от концентрации этилмеркаптана в газе before (a) and after experiment (b)

Рис. 2. Зависимость адсорбционной способности природных цеолитов от линейной скорости газового потока при концентрации этилмеркаптана 350-380 мг/м³

щадей пиков исходного газа, отбираемого на анализ на входе в адсорбер и газов после контакта с цеолитами при температуре опыта. Одновременно выходящие из адсорбера газы подвергались качественному анализу на сероводород. Результаты проведенных экспериментов показали, что на всех исследованных образцах увеличение температуры приводит к возрастанию степени разложения меркаптана. Наибольшей каталитической активностью в реакции разложения этилмеркаптана обладает синтетический цеолит СаА. При температуре 150 °С степень разложения этилмеркаптана на цеолите СаА составляет 4%, с увеличением температуры регенерации до 250 °С степень разложения этилмеркаптана возрастает до 30%.

Самыми «инертными» в реакции разложения этилмеркаптана являются как исходная, так и модифицированная кадмием и титаном формы природного цеолита. При температуре регенерации 250 °С степень разложения этилмеркаптана на обеих формах не превышает 18-20%.

Изучалась также механическая прочность, кислотостойкость и термостабильность цеолитов и выявлено, что по сравнению с синтетическими цеолитами природные цеолиты обладают наилучшими показателями.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что по адсорбционной способности, механической прочности, термостабильности и кислотостойкости природные цеолиты являются приемлемыми в процессах серочистки газов.

Высокая термостойкость и кислотостойкость, селективность в отношении сорбции крупных катионов щелочных, редкоземельных и некоторых тяжелых металлов и молекулярно-ситовая способность клиноптилолитов позволяют рассматривать этот минерал как весьма перспективный природ-

ный сорбент для глубокой осушки газов [1-3].

В данной статье даются результаты внедрения модифицированного природного цеолита в процессе осушки метанолсодержащего газа. Применение природных цеолитов и их модифицированных форм, проводилось на установке адсорбционной осушки газа. Скорость газа в зоне сорбции менялась в интервале 0.1-0.3 м/с и давлении 30-56 кгс/см². Десорбция поглощенной влаги и метанола проводилась при температуре 350 °С, в течении 2 часов. Для сравнения опыты проводили также с синтетическими цеолитами марки NaA. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Как видно, рабочая активность природных цеолитов по влаге примерно на 15-22% ниже активности цеолита марки NaA. После регенерации синтетического цеолита при температуре 350 °С, его активность по влаге не превышала 10.7% вес, а точка росы осушенного газа составляла минус 36-38 °С.

Исследования показали, что природные цеолиты и адсорбенты, полученные на их основе, позволяют осушать газ до температуры точки росы минус 40-45 °С. Это достаточно для подготовки газа к транспорту непосредственно на промыслах при любых климатических условиях окружающей среды.

Динамическая активность природных цеолитов при различных влагосодержаниях газа приведены в таблице 3.

Поскольку активность цеолитов в различных химических процессах в основном связана с кислотными свойствами поверхности, то определенный интерес представляло изучение поверхностных изменений после длительной работы. Исследование кислотности поверхности проводилось методом титрования н-бутиламином в присутствии индикаторов Гаммета и Хишлера. В обработанном образце клиноптилолита, в отличие

Результаты испытаний природных цеолитов в процессе осушки газа

Таблица 2

Адсорбенты	Сырьевой газ		Влагосодержание и точка росы осушенного газа			Средняя рабочая активность по влаге и метанолу, % вес
	Влагосодержание, г/нм ³	Точка росы, °С	PPm	г/нм ³	°С	
NaA	1.7	-13	75.0	0.069	-52	11.2
Ай-Дагский клиноптилолит	1.56	-14	160	0.136	-38	8.7
Дзегвский клиноптилолит	1.85	-12	110	0.109	-41	8.9
(Ай-Даг), обработанный соляной кислотой	1.85	-12	96	0.084	-43	9.2
(Дзегви), обработанный соляной кислотой	1.60	-14	100	0.084	-42	9.3
(Дзегви), обработанный хлористым аммонием	1.4	-15	82	0.079	-44	9.6

Таблица 3

Динамическая активность природных цеолитов в зависимости от влагосодержания газа

Влагосодержание и точка росы сырьевого газа		Влагосодержание и точка росы осушенного газа			Динамическая активность по влаге, г/100г		
г/нм ³	Температура, °С	клиноптилолит			клиноптилолит		
		Ай-Даг		Дзегви	Ай-Даг		Дзегви
		г/нм ³	Температура, °С	г/нм ³	Температура, °С	г/нм ³	г/нм ³
0.2	-33	0.09	-42	0.081	-43	4.7	5.3
1.0	-17	0.123	-40	0.089	-42	6.9	6.8
2.0	-11	0.123	-40	0.087	-42	7.6	8.2

от исходного образца, наблюдается уменьшение общей кислотности. Уменьшение кислотности можно объяснить влиянием минеральных солей.

На газовых месторождениях находящихся в поздней стадии разработки испытаны цеолиты (Ай-Даг и Дзегви) при подготовке газа к транспорту в условиях сниженных устьевых давлений скважин. Выявлена возможность применения в качестве адсорбента природных цеолитов взамен синтетических.

С целью выяснения возможных структурных и поверхностных изменений природного цеолита, был проведен спектральный анализ исходного и обработанного пластовой водой цеолита после 45 циклов. ИК-спектры были сняты на спектрометре типа UR-20.

Исследование колебаний кристаллического каркаса цеолитов проводили в области KBr и NaCl. Образцы цеолита готовились в виде суспензии в

вазелиновом масле. Для изучения электроакцепторных свойств поверхности природного цеолита были исследованы спектры адсорбированных молекул ацетонитрила. В координационных соединениях ацетонитрила с молекулами кислот полоса поглощения валентных колебаний $C \equiv N$ связи сдвигается в высокочастотную область. При адсорбции на исходном клиноптилолите наблюдаются полосы при 2350 и 2380 см⁻¹, а после длительной работы появляются полосы при 2322 и 2370 см⁻¹. Появление новых полос может быть обусловлено взаимодействием с катионами, которые после длительной работы мигрировали на поверхность.

Результаты длительной эксплуатации природного цеолита на промышленной установке приведены в таблице 4.

В таблице 5 представлены основные технико-экономические характеристики природного цеолита и NaA.

Таблица 4

Результаты длительной эксплуатации природного цеолита на промышленной установке

Сорбционные свойства	Свежий адсорбент	После 12 мес. работы	После 24 мес. работы	После 32 мес. работы	После 46 мес. работы
Адсорбционная емкость, % масс по влаге	8-9	8.5-8.7	8-8.2	7.2	7.2-7.5
по углеводородам	1.7-2.1	1.8-2.0	1.8	1.5	1.5-1.8

Таблица 5

Основные технико-экономические характеристики природного цеолита и NaA

Основные показатели	Синтетический цеолит NaA	Природный цеолит «Ай-Даг»
Адсорбционная емкость, % масс По влаге:	14-16	8-9
По углеводородам:	2.5-2.7	1.7-2.0
Глубина осушки, °С при P = 1 кгс/см ² P = 35 кгс/см ² P = 55 кгс/см ²	-(50-60) -(25-30) -(20-30)	-(48-54) -(20-25) -(15-20)
Механическая прочность на раздавливание, кгс/см ²	0.55	0.65
Срок службы, год	2	более 3.5
Стоимость, дол. США/т (условно)	2500-4000	120-220

Выводы

В заключение следует отметить, что природные цеолиты из месторождений Ай-Даг Азербайджанской и Грузинской Республик, как в исходной, так и в модифицированных формах могут быть использованы на действующих установках подготовки газа к транспорту взамен синтетических цеолитов типа *A* и *X*, а также окиси алюминия и силикагеля.

Литература

1. Челищев, Н. Ф., Беренштейн, Б. Г. (1974). Клиноптолит, Серия IV. Москва: ВИЭМС.
2. Кельцев, Н. В. (1984). Основы адсорбционной техники. Москва: Химия.
3. Ələkbərov, Y. Z., İsmayilova, H. Q., Xəlilov, R. Z. (2020). Qazların nəqlə hazırlanması və emalının texnologiyaları və eko-iqtisadi aspektləri. Bakı: Elm.

References

1. Chelishchev, N. F., Berenshtejn, B. G. (1974). Klinoptolit, Seriya IV. Moskva: VIEMS.
2. Keltcev, N. V. (1984). Osnovy adsorbcionnoj tekhniki. Moskva: Himiya.
3. Alekberov, Y. Z., İsmayilova, H. Q., Xəlilov, R. Z. (2020). Qazların neqlə hazırlanması və emalının texnologiyaları və eko-iqtisadi aspektləri. Bakı: Elm.

Исследование и применение природного цеолита в процессах очистки и осушки газов

Ю.З. Алекберов, Р.З. Халилов, Х.Г. Исмаилова
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

Реферат

В данной статье приводятся результаты исследований по изучению адсорбционной способности природных цеолитов для очистки и осушки природных газов. В этой связи были проведены исследования с применением природного клиноптилолита, обработанного различными растворами кадмия и титана, а также изучено влияние температуры.

В качестве природного адсорбента были использованы цеолитосодержащие породы, а также для сравнения были проведены опыты с применением синтетического цеолита СаА.

Проведенные опыты показали, что наибольшей активностью по сернистым соединениям из исследованных образцов обладает цеолит с месторождений Ай-Даг. Его активность ближе к активности синтетического цеолита СаА.

Исследования показали, что природные цеолиты и адсорбенты, полученные на их основе, позволяют осушать газ до температуры точки росы минус 40-45°C. Это достаточно для подготовки газа к транспорту непосредственно на промыслах при любых климатических условиях окружающей среды.

Ключевые слова: осушка газа; цеолит; адсорбент; сернистые соединения.

Təbii seolitın qazların təmizlənməsi və qurudulması proseslərində tətbiqi və tətbiqi

Y.Z. Ələkbərov, R.Z. Xəlilov, X.Q. İsmayılova
Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Bu məqalədə təbii qazların təmizlənməsi və qurudulması üçün təbii seolitlərin adsorbsiya qabiliyyətinin öyrənilməsi üzrə tədqiqatların nəticələri təqdim olunur. Bu məqsədlə kadmium və titanın müxtəlif məhlulları ilə işlənmiş təbii klinoptiloliddən istifadə etməklə tədqiqatlar aparılıb və temperaturun təsiri də öyrənilib.

Təbii adsorbent kimi tərkibində seolit tərkibli süxurlardan istifadə edilib və müqayisə üçün sintetik СаА seolitindən istifadə etməklə təcrübələr aparılıb.

Təcrübələr göstərmişdir ki, tədqiq olunmuş nümunələrdən kükürd birləşmələrinə görə ən yüksək aktivliyə Ay-Dağ yataqlarından olan seolit malikdir. Onun aktivliyi sintetik СаА seolitinə daha yaxındır.

Tədqiqatlar göstərdi ki, təbii seolitlər və onların əsasında alınan adsorbentlər qazı mənfi 40-45 °C-yə qədər şəh nöqtəsi temperaturuna qədər qurutmağa imkan verir. Bu, istənilən iqlim şəraitində qazın birbaşa yataqlardan nəqlə hazırlamaq üçün kifayət edir.

Açar sözlər: qaz qurutma; seolit; adsorbent; kükürd birləşmələri.