

ВОДОРОД СУЛФИДИ ВА МЕРКАПТАНЛАРДАН МЕТАННИ ТОЗАЛАШ УСУЛЛАРИ

*“Технологик жараёнлар ишлаб чиқаришни автоматлаштириши ва бошқариши”
кафедраси PhD*

Кодиров . Д

*“Технологик жараёнлар ишлаб чиқаришни автоматлаштириши ва
бошқариши” кафедраси магистранти*

Хусанов . Ш

Аннотация: Ушбу мақолада табиий,технологик газларни олтингугурт бирикмаларидан тозалашнинг турли усуллари ёритилган бўлиб, адсорбция усули ҳам кенг қўлланиланилишини ҳам ўз ичига олган.Бу усул олтингугурт бирикмаларини қаттиқ сорбентлар томонидан танлаб ютилиши (адсорбцияси)га асосланган.

Калит сўзлар: олтингугурт миқдори, табиий газ, газни тозалаш, олтингугурт бирикмалари, олтингугуртдан тозалаш.

КИРИШ

Абсорбция ва адсорбция усуллари.

RSH меркаптанлар ишқорлар билан ўзаро таъсирлашганда, газларда доимо мавжуд бўлган O_2 ва CO_2 оз миқдорда бўлса-да, абсорбентда ёмон эрийдиган ди- ва полисульфидлар ҳосил бўлади. Табиатда нейтрал углерод сульфид, RSR' органик сульфидлари (ва бир қатор бошқа бирикмалар) абсорбентларда эрийди, гарчи уларнинг сорбция қобилияти RSH га қараганда анча паст бўлади,яъни 0,1-0,3% дан юқори газларда CO_2 мавжудлиги унинг имтиёзли эришига олиб келади, RSH нинг ютилишини сезиларли даражада камайтиради. Табиий газлар 0,7% дан юқори CO_2 ни ўз ичига олади, усулларни нозик тозалаш учун ишлатишни қийинлаштиради. Усуллар тиофен C_4H_4S ва унинг ҳосилаларидан тозалаш учун ҳам самарасиз.

N -метилпиридон-2, дипропаноламин ва бошқалар каби турли фаоллаштирувчи қўшимчалар билан моно- ва диетаноламин эритмалари ҳам кислотали олтингугуртли моддалардан тозалаш учун кенг қўлланилади.

АСОСИЙ ҚИСМ

Бу сохада адсорбция усуллари ҳам кенг қўлланила бошланди. Улар олтингугурт бирикмаларини қаттиқ сорбентлар томонидан танлаб ютилиши (адсорбцияси)га асосланган. Қоида тариқасида, адсорбция $20-50^{\circ}C$ ҳароратда ва юқори босимда, олтингугуртли моддалар билан тўйинган абсорбентнинг регенерацияси (десорбцияси) паст босим ва $100-350^{\circ}C$ ҳароратда амалга оширилади. Адсорбентларни қайта тиклаш учун абсорбент қатламидан ҳар қандай инерт газлар, кам олтингугуртли табиий ёки нефт газы, сув буғлари ва бошқалар ўтказилади.

Баъзи ҳолларда каталитик реакциялар адсорбсия билан бир вақтда боради, бунинг натижасида олтингугуртли моддалар элементар олтингугуртга айланади ва регенерация пайтида қайта тикланади ва кейин ишлатилади.

Адсорбент сифатида AP-3, СКТ-1 ва бошқа маркаларнинг фаоллаштирилган кўмир, шунингдек ишқор қўшилган кўмир ишлатилади. Шу билан бирга, олтингугуртли моддалардан тозалаш билан бир қаторда, газлардан бензол ва толуол ҳам олинади, кейинчалик улар регенерация пайтида чиқарилади.

Кўп олтингугуртли табиий ва нефт газларини тозалаш учун адсорбентлар сифатида СаА ва айниқса, NaX маркаларининг молекуляр элаклар (цеолитлар) кенг қўлланилади. Уларнинг адсорбсион қобилияти кўп жиҳатдан газлардаги H_2O , CO_2 ва ундан юқори углеводородларнинг таркибига, иш шароитларига ва тозалаш даражасига боғлиқ бўлиб 2 дан 18% гача бўлиши мумкин.

Газда оғир углеводород буғларининг мавжудлиги цеолитларнинг олтингугурт бирикмалари учун сиғимига сезиларли таъсир кўрсатади. Цеолитларда сорбцияланиш даражасига кўра табиий газни ташкил этувчи бирикмаларни қуйидаги тартибда жойлаштириш мумкин: $H_2O > RSH > H_2S > COS > CO_2$. CO_2 иштирокида цеолитларда газни водород сульфидидан адсорбсион тозалашнинг асосий муаммоси шундан иборатки, CO_2 ва H_2O нинг адсорбсияси жараёнида реакцияга кўра углерод сульфиди (COS) ҳосил бўлади:



Гарчи бу реакциянинг мувозанат константаси кичик бўлса ва 298 К да $6,6 \cdot 10^{-6}$ бўлса-да, лекин цеолитнинг фронтал қатламида H_2O буғларининг деярли тўлиқ чиқарилиши мувозанатни ўнгга силжитади ва бу ҳосил бўлишига олиб келади. COS нинг сезиларли концентрацияси ҳосил бўлишига олиб келади. Цеолитлар азот, кам олтингугуртли табиий ёки нефт газни билан қайта тикланади ва регенерация газларидаги олтингугуртли моддаларнинг миқдори (қайта тикланади) бошланғичга нисбатан 5-10 баробар ортади. Тозалаш жараёнида кўмир ва цеолитлардан ташқари алюминий оксиди, бокситлар, алуминосиликатлар ва бошқалар ҳам қўлланилади. Бу усул ҳам бир қатор муҳим камчиликларга эга. Деярли барча газлар таркибида H_2O , CO_2 буғлари, юқорироқ углеводородлар мавжуд бўлиб, улар кўмир ва цеолитлар томонидан яхши сўрилади, бу адсорбентларнинг олтингугурт сиғимини камайтиради. Даврий тозалаш жараёни параллел равишда ишлайдиган бир нечта колонналарни ўрнатишни талаб қилади: баъзиларида олтингугуртли моддалар сўрилади (адсорбсия босқичи), бошқаларида эса адсорбентлар қайта тикланади.

Кимёсорбция ва каталитик усуллар

Адсорбсия ва адсорбсия усуллари хос бўлган камчиликлар янада кўп қиррали каталитик ва хемисорбсия усулларида фойдаланишга мажбур қилади.

Уларни қуйидаги гуруҳларга бўлиш мумкин:

а) каталитик: олтингугурт органиган моддалар тўйинган углеводородларга C_nH_{2n+2} ва H_2S га гидрогенолизланади, тўйинмаган углеводородлар C_nH_{2n} ва H_2S ҳосил

бўлиши билан деструкция (крекинг), H_2S ни бартараф қилиш билан гидролиз ва унинг SO_2 га оксидланиши намоён бўлади;

б) хемосорбция: олтингугуртли моддаларнинг металллар ёки уларнинг оксидлари билан ўзаро таъсири металл сульфидлари ҳосил бўлиши билан содир бўлади;

в) хемосорбция-каталитик: унинг биринчи босқичида хемосорбция жараёнлари содир бўлади, иккинчисида, контакт қисман сульфидлангандан сўнг, бир вақтнинг ўзида катализатор сифатида ҳосил бўлган металл сульфидларида хемосорбция ва каталитик жараёнлар, учинчисида, тўлиқ олтингугуртланишдан кейин фақат каталитик жараёнлар содир бўлади.

Каталитик усуллар орасида олтингугурт органиган моддаларни гидрогенолиз қилиш усуллари энг кўп қўлланилади. Шу мақсадда Ni, Mo, Co, W ва бошқалар асосидаги катализаторлар кенг қўлланилади. Бу ҳолда 300-450 °C ҳарорат оралиғида куйидаги реакциялар содир бўлиши мумкин:



Гидродесульфуризация учун VI ва VIII гуруҳ элементларига асосланган катализаторлар кенг қўлланилади. Асосан, фаол $\gamma-Al_2O_3$ га бириктирилган Co ёки ундан арзонроқ Ni(3-5%) ва Mo (10-15%) ишлатилади. Катализаторларнинг барқарор ишлаши учун газда камида 5% (афзали 9-11%) водород бўлиши керак. Тозаланган газда CO ва CO_2 нинг 1-2% миқдорида мавжудлиги тозалаш жараёнига таъсир қилмайди.

Гидрогенлаш босқичини ҳисоблашнинг соддалаштирилган ёндашуви куйидагича. Фараз қилайлик: а) органик умумий олтингугурт бўйича реакция тартиби биринчи; б) газ бўйлаб ҳарорат доимий; в) катализатор қатламида идеал силжиш содир бўлади деб оламиз ва

$$V = k/\ln (c_{ичида}/c_{ичкиш}),$$

бу ерда V- газ оқимининг ҳажм тезлиги; k- тезлик константаси; $c_{ичида}$ ва $c_{ичкиш}$ мос равишда органик умумий олтингугуртнинг кириш ва чиқиш таркибидир.

Турли хил кириш мазмуни билан $c_{ичида}$ ва $c_{ичкиш}$, тегишли ҳажмли тезликлар учун V_1 ва V_2 , уларда ҳисоблаш қийматлари бир хил бўлади, бизда:

$$V_2/V_1 = \ln (c_{ичида}/c_{ичкиш}) / \ln (c_{ичида}/c_{ичкиш}).$$

1 мг / м³ гидрогенация босқичидан кейин органик олтингугуртнинг рухсат етилган миқдори билан, номинал қиймати $c_{ичида} = 80$ мг / нмЗ.

Сўнгги йилларда Клаус жараёни - таркибида водород сулфиди кўп бўлган газларни (конларда табиий газ, нефт қазиб олиш ва қайта ишлаш заводлари газлари ва бошқалар) тозалашда тобора кенг тарқалмоқда. У иккита босқичдан иборат:

I- босқич- водород сулфидининг 900-1350 ° С ҳароратда ҳаво билан олтингугурт диоксидига термик оксидланиши:



Ушбу босқичда оғирликнинг 70% гача. водород сулфиди ва катта миқдорда иссиқлик ажралиб чиқади, бу эса каталитик босқичдан олдин ишлатилиши керак.

II-босқич- 220-250 °С да водород сулфиди ва олтингугурт диоксидининг каталитик конверсияси (Клаус реакцияси):

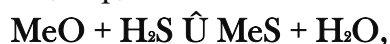


Катализаторлар алюминий оксиди, титан оксиди, шунингдек, уларнинг аралашмасидан иборат. Клаус жараёнида водород сулфидининг тўғридан-тўғри оксидланиши орқали олтингугурт ҳосил қилиш ҳам мумкин:



Хемосорбцион тозалаш

Органосулфур моддалари ва H_2S металллар ва уларнинг оксидлари билан ўзаро таъсирлашганда куйидаги реакциялар содир бўлиши мумкин (Me - металл: Zn, Cu, Fe ва бошқалар):



Ҳозирги вақтда олтингугурсизлантиришнинг турли усуллари ишлаб чиқиш туфайли, саноатда паст ҳароратларда (оптималь сорбция ҳарорати 28-30 °С) темир оксиди асосидаги сорбентлар томонидан водород сулфидини кимёсорбциясига асосланган жараёнлардан фойдаланиш жуда оддий ўринни эгаллайди. . Уларнинг асосий камчилиги олтингугурт бирикмаларининг сув буғи аллақачон олтингугуртли сорбентга кирганда газ оқимида чиқишидир.

Сув газини нозик тозалаш учун Fe_2O_3 (40-45 %), Na_2CO_3 (30 %), Al_2O_3 , SiO_2 , CaO ва бошқалардан иборат темир-содали олтингугурт тозалаш массаси ишлатилади. Жараён COS , CS_2 и RSH дан тозалаш учун жуда самарали. У нисбатан паст ҳароратларда (150-200 °С) амалга оширилади ва олтингугурт бирикмаларининг қолдиқ таркиби 1 мг / м³ дан паст бўлиши мумкин.

Олтингугурт миқдори 2-3 г / м³ гача бўлган газларни тозалаш учун темир оксиди асосидаги жуда арзон хемосорбентлар қўлланилади. Бироқ, бундай хемосорбентлар бўйича рухсат этилган хажмий тезликлар фаол рух ва мис оксидига қараганда 5-10 баравар паст. Бошқа томондан, Fe_2O_3 юқори ҳароратни ютувчи сифатида CaO и ZnO дан устун эканлиги айtilган.

Газ ва нефт кимёсида асосан рух, мис, хром оксидлари асосидаги олтингугуртни тозалаш массалари қўлланилади, улар сезиларли даражада ошади. Хемосорбентлар бир босқичли тозалаш учун ҳам қўлланилиши мумкин, агар дастлабки газда деярли фақат H_2S ёки 5-7 мг / м³ дан кўп бўлмаган миқдорда (тозаланган газ таркибидаги 0,5-1 мг дан кўп бўлмаган) органосульфат моддалари мавжуд бўлса. /м³). Хемосорбентлар манба газида кўпроқ миқдори билан фақат икки босқичли тозалашдан фойдаланилганда самарали ишлайди.

ZnO ва CuO бўлса, жараён 250-400 ° С ҳароратда давом этади. CuO ни ўз ичига олган хемосорбентларни ишлатишдан олдин қайта тиклаш керак, CuO эса Cu и Cu₂O га айланади.

0,2% ҳажмли табиий газни тозалашда иккала кимёсорбентнинг тажриба заводида қиёсий синовлар натижалари. H_2S ва 4,0% ҳажм CO_2 , 1000 с⁻¹ ҳажмий тезликда уларнинг динамик сиғими (назарий жиҳатдан мумкин бўлган фоиз сифатида) ҳароратга қуйидагича боғлиқлигини кўрсатди (1-жадвал).

жадвал. Рух абсорберларнинг динамик олтингугурт сиғимига ҳароратнинг таъсири.

t, °C		0	5	1	1	2	3
		0	00	50	00	00	00
Динамик қувват, %	ИСИ 32-	1	1	1	2	4	6
	ИСИ 75-	6	6	8	7	1	8
		3	4	5	6	7	8
		4	5	4	4	2	4

400 ° С дан юқори ҳароратларда иккала сорбентнинг сиғими амалда бир хил бўлади. Тақдим этилган синов натижаларидан кўриниб турибдики, ИСИ-75-1 кимёсорбент паст ҳароратларда сезиларли афзалликларга эга.

ХУЛОСА

Шуни таъкидлаш керакки, рух, мис ва хром оксидлари асосидаги хемосорбентлар ўнлаб йиллар давомида кўплаб мамлакатларда саноат томонидан ишлаб чиқарилган бўлсада, жадал тадқиқотлар- шу жумладан олтингугурт бирикмаларининг хемосорбция механизми ва кинетикасини чуқурроқ ўрганишга қаратилган тадқиқотлар давом этмоқда.

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Феноуил ЛА, Товлер ГП, Линн С. Оҳактош ёрдамида кўмир газидан H_2S дан тозалаш: кинетик мулоҳазалар // Инд. Энг. Кимё. Рес. 1994 жилд. 33, No 2, 265-272-бетлар.

2. Данциг М.Л., Турченинова Э.В., Данциг Г.А., Соболевский В.С., Меншов В.Н., Жаворонков В.В., Кондрашченко Т.А., Эрмина З.Э. Олтингугурт тозаловчи массаларни ишлаб чиқариш учун фаол рух оксидини олишнинг



3. Хартман В.Л. Қаттиқ абсорбер томонидан олтингугурт хемисорбсияси динамикаси ва уни саноат десулфуризациясини оптималлаштириш учун қўллаш / Дисс. соисда. уч. даража канд. технология. Фанлар. М.: 2000. 111 б.

4. Лазарев В.И. Табиий газни водород сулфидидан қаттиқ сорбентлар билан тозалаш усуллари // Обз. инф. Илмий ва технология. атроф-муҳитни