

СИНТЕЗ ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО ЦЕОЛИТА ИЗ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

I.I. Mamadoliev¹, N.I.Fayzullayev², J.A.Mirzakobilov³

¹ Самаркандский Государственный Медицинский Университет,

² Самаркандский государственный университет. ³ Академический лицей Самаркандского государственного медицинского университета.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.5499970>



ИСТОРИЯ СТАТЬИ

Принято: 10 мая 2022 г.

Утверждено: 14 мая 2022 г.

Опубликовано: 31 мая 2022 г.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Навбахорский бентонит, высококремнистый цеолит, площадь поверхности, сорбционная емкость, динамическая активность, стекло дрекселя, потенциометрия, газовая изотерма, кинетическая адсорбция.

АННОТАЦИЯ

В работе изучены текстурные характеристики ВКЦ и поверхностная активность бентонита для синтеза высококремнистого цеолита из Навбахорского бентонита. Катализатор, содержащий $CaCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot MnCl_2$ /ВКЦ, был активирован добавлением солей различных металлов к навбахорскому бентониту, что привело к повышению поглотительной способности и динамической активности адсорбента при очистке метил тиола, сероводорода и попутных газов. При приеме внутрь сероводорода и тиолов устанавливали химический стакан дрекселя, наполненный гидроксидом натрия, и определяли его значения потенциометрически. Показано, что сорбционные свойства диоксида углерода, сероводорода и оксида азота (IV) в высококремнистом цеолите, полученном из Навбахорского бентонита, превосходят другие методы. Были получены изотермы природного газа и кинетическая адсорбция.

Вступление. Сегодня цеолиты используются по всему миру в самых разных отраслях промышленности благодаря своим уникальным свойствам. В промышленности распространение при очистке углеводородов от различных соединений и сернистых соединений получили адсорбционные методы, применение которых позволяет вернуть в производство ряд ценных соединений. Цеолиты широко применяются в нефтехимии, а также в качестве сорбентов и катализаторов при переработке нефти, природного газа,

нефтяных газов, разделении и очистке жидких и газообразных сред [1]. В последние годы при переработке углеводородов широко используются природные и искусственные цеолиты. Одним из наиболее актуальных вопросов на сегодняшний день является разработка экологически чистых сорбентов, консервантов и катализаторов на основе местного сырья [2-3]. Сегодня в мире большое внимание уделяется созданию безотходных или малоотходных, энерго- и ресурсосберегающих технологий. В успешном решении этих задач важна степень чистоты используемых и



производимых для технологического процесса веществ [6-9]. В стране имеется большое количество месторождений бентонита, и спрос на бентонит и продукцию из него растет в различных сферах их использования, таких как сельское хозяйство, машиностроение, химическая и нефтехимическая промышленность, строительство [10,11]. Одним из наиболее перспективных путей решения этой проблемы является использование достижений нанотехнологий для включения в сырье нанодисперсных компонентов.

Часть эксперимента

В лабораторных условиях был осуществлен следующий способ приготовления ЮКС, для которого использовали обогащенные навбахорские бентониты. Мы взвесили 50 г образца бентонита Навбахор на электронных весах и механически обработали его в фарфоровой посуде до превращения в мелкий порошок. Это связано с тем, что механическая активация бентонитов при измельчении увеличивает их общую активность за счет уменьшения размера частиц. Затем мы просеяли его через сито 0,5 и 0,25 мм. Полученные 30 г навбахорского бентонита разбавляли 300 мл дистиллированной воды, готовили шламовую взвесь и тщательно перемешивали: минералы и все частицы или разделяли на фракции. Полученную суспензию оставляли при комнатной температуре на 1 сутки для охлаждения, затем насыщенные фракции бурового раствора помещали в центрифугу при 800 об/мин в течение 5 мин. образец. Фракцию подсушивали на воздухе в течение 12 ч, а затем оставляли в

сушильном шкафу при 70°C на 6 ч. Для активации обрабатывали соляной кислотой в концентрациях 0,5 М и 2,0 М. Сорбент сначала активировали при 500–510°C в течение двух с половиной часов, затем охлаждали в экскаторе до прежнего состояния (с точностью до 0,001 г). Процесс очистки природного газа от сероводорода, углекислого газа и тиолов изучался в установке, смоделированной при различных температурах. Природный газ направляли в колонну общей высотой 215 мм, диаметром 32 мм и объемом 6,64 см³, заполненную 50 г адсорбента, на адсорбцию в течение 40 минут. Температуру адсорбции контролировали с помощью термопары, установленной на адсорбере. Газ, пройдя через слой адсорбента, поступает в газовый счетчик, заполненный рассолом (соленой водой), при этом соленая вода сжимается в баллоне. Давление в адсорбере равно атмосферному, и его контролируют с помощью специального стеклянного манометра по насыщенному раствору поваренной соли в газометре. После очистки очищенный газ подается на хроматограф, соединенный с газоанализатором специальным прибором, для определения количества воды и кислых компонентов (H₂S и CO₂) в первой колонке, а затем во второй колонке. Опыты проводились при атмосферном давлении. Адсорбционные процессы в устройстве испытывались при температурах 20, 25, 40, 45, 40 °C. Перед экспериментом адсорбент активировали распылением азота в течение 10 мин.

Экспериментальные результаты и их обсуждение По результатам анализа

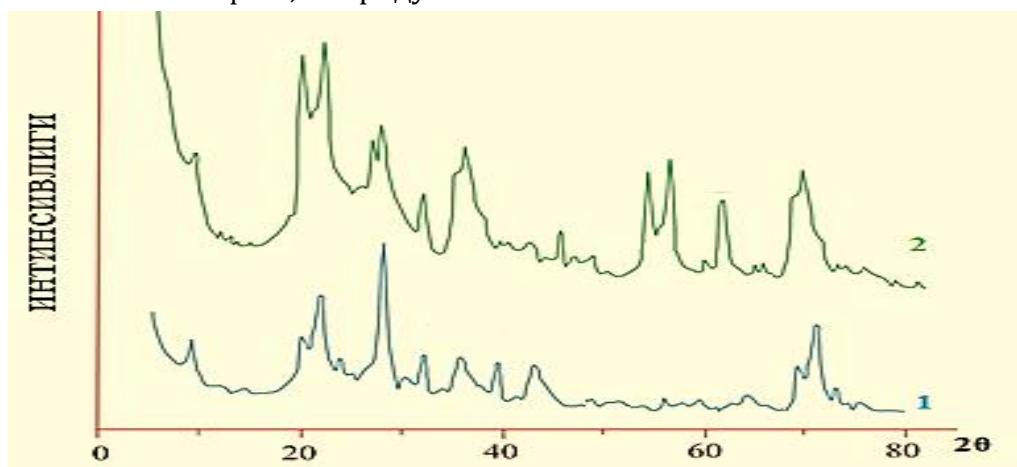
определяли динамическую активность высококремнистого цеолита, полученного из навбахорского бентонита, по следующей формуле:

$$A_g = C_0 \cdot W \cdot \tau / h$$

При этом концентрация сероводорода и диоксида углерода в смеси S_0 -природный газ, г/100г; W - расход природного газа, м/с; Время воздействия τ -адсорбента; h - высота слоя адсорбента, м.

Бентониты не считаются чистым сырьем, а основная фаза, наряду с

монтмориллонитом, содержит смесь различных минералов в зависимости от разрабатываемого месторождения. Рентгенофазовый анализ бентонитов был проведен для определения минералогического состава. На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы природных бентонитов, а также бентонитов, обожженных в инертной атмосфере аргона при 550°C



Фигура 1. Дифрактограммы природного бентонита Навбахор (1) и образца (2), обожженного в инертной атмосфере аргона при 550°C

Рентгеноструктурный анализ природных бентонитов показывает наличие монтмориллонита и α -кристобалита. Активационный обжиг приводит к изменению минералогического состава бентонитов и образованию иллитной фазы.

Для обоих бентонитов большая часть пор находится в области 2-2,2 нм и более, что указывает на то, что эти материалы являются мезопористыми. Однако образец 2 сохраняет большое количество пор размером от 1,8 до 7,2 нм. Следовательно, модель 2 имеет более высокую удельную поверхность.

Следующим этапом является использование катализаторов $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{ВКЦ}$ и CaA (5А) для очистки нефтяных газов от сероводорода и тиолов.

В этом процессе катализатор действует как хемосорбент. Экспериментальные испытания катализатора $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{ВКЦ}$ и CaA (5А) проводились на Мубарекском ГПЗ. Исследования показали, что этот адсорбент имеет общую емкость 8,2% по массе поглощения сероводорода. Результаты исследования представлены на рисунке 2.

Фигура 2. Результаты опытов хемосорбентов $\text{CaCl}_2\cdot\text{ZnCl}_2\cdot\text{MnCl}_2/\text{ВКЦ}$ и CaA (5A) в процессе очистки



спутниковых газов от сероводорода и
Использованы изотермы адсорбции сероводорода, диоксида углерода и оксидов азота (IV) на активированном

тиолов Как видно из рисунка 3, скорость поглощения серы $\text{CaCl}_2\cdot\text{ZnCl}_2\cdot\text{MnCl}_2/\text{ВКЦ}$ в полтора раза выше, чем у CaA (5A)

и составляет 14,3% по массе.
угле (СКТ); Мы исследовали цеолит NaX и $\text{CaCl}_2\cdot\text{ZnCl}_2\cdot\text{MnCl}_2/\text{ВКЦ}$ и результаты представлены на рисунке 3

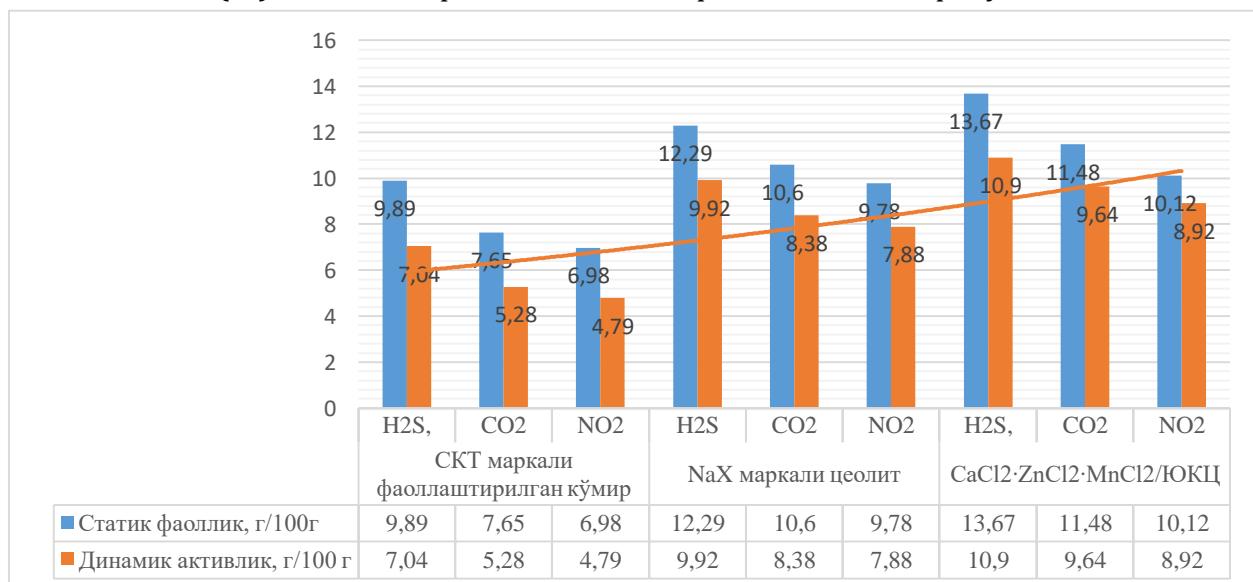


Рис. 3 Изотермы адсорбции сероводорода, диоксида углерода и оксидов азота (IV) Активированный уголь (СКТ); Получен в цеолите NaX и $\text{CaCl}_2\cdot\text{ZnCl}_2\cdot\text{MnCl}_2/\text{ВКЦ}$.

Для подтверждения возможности реализации $\text{CaCl}_2\cdot\text{ZnCl}_2\cdot\text{MnCl}_2/\text{ВКЦ}$ эксперимент был опробован на Мубарекском ГПЗ в опытно-промышленной установке, заполненной 2 тоннами адсорбера диаметром 1,2 м и

высотой 8 м. При испытании газа массой 3,5 % H₂S в промышленной установке (рис. 4) концентрация сероводорода на

выходе из адсорбера через 24 часа после начала эксперимента составила 0,018 %.

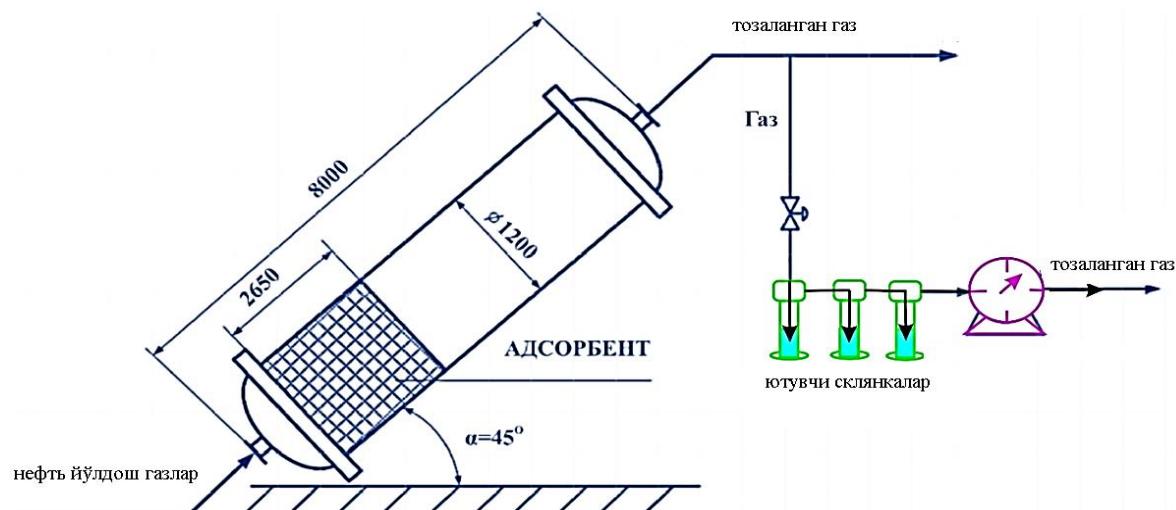


Рисунок 4. Спутниковый газоочиститель. Опыты проводились на Мубарекском ГПЗ на полупромышленной установке с массовой долей сероводорода 2,9% и массовой долей серы в тиолах 0,5%. Процесс абсорбции проводили в стеклянных колонках высотой 120 см и диаметром адсорбента 3,2 см. Колбу

дрекселя, заполненную 10% раствором гидроксида натрия, устанавливали для поглощения ненасыщенного сероводорода и тиолов на выходе из реактора со стеклянной колонкой (рис. 5). Образующийся сульфид натрия и тиолы определяли потенциометрически.

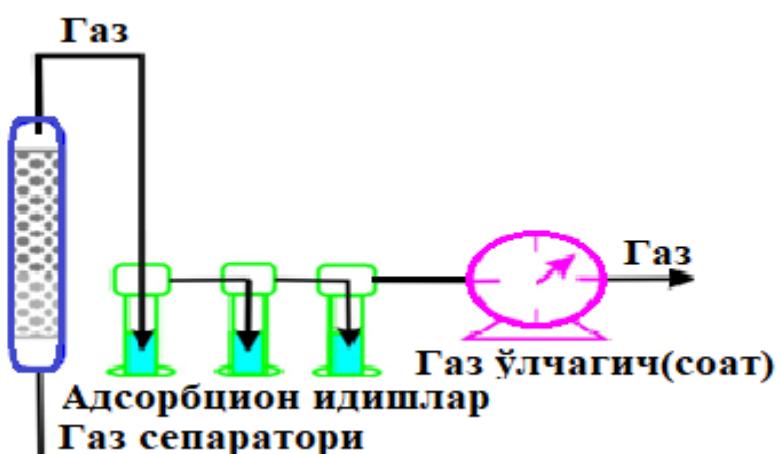


Рисунок 5. Экспериментальный адсорбер для очистки нефтяных газов от сероводорода. Исследования показали, что общее содержание сероводорода CaCl₂·ZnCl₂·MnCl₂/ ВКЦ составляет 14,3% (по массе).

Динамическое содержание серы составляет 11,3%. Экспериментальные данные позволяют предположить, что данный сорбент можно использовать непрерывно в течение 1,5 недель в установке с расходом

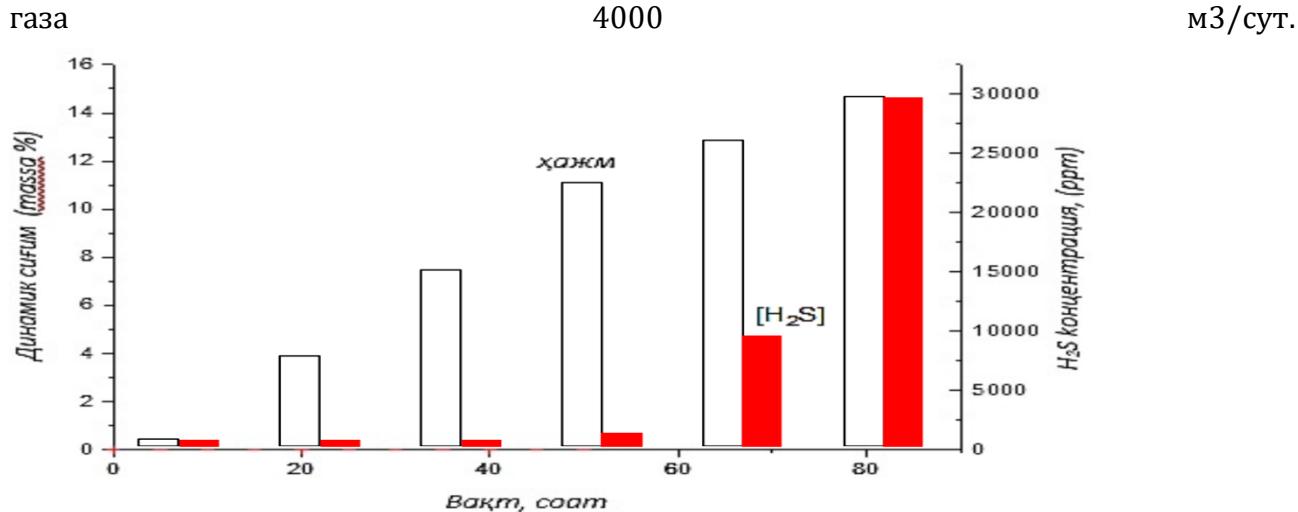


Рисунок 6. Изменение динамической емкости хемосорбента $CaCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot MnCl_2 / ЮКС$ на выходе из адсорбера во времени при очистке газов от сероводорода. Процесс адсорбции позволяет полностью удалить и глубоко очистить газовую смесь от нежелательных компонентов. При анализе различных адсорбентов для адсорбции диоксида углерода, сероводорода и оксида азота (IV) из природного газа целесообразно использовать высококремнистый цеолит, полученный из навбахорского бентонита. Динамическая активность адсорбентов важна для определения размера адсорбера и времени цикла сорбции. Учитывая перепад давления между слоями адсорбента,

расположенными в адсорбционной колонне, можно определить концентрацию каждого газа в анализируемых смесях газов. Полученные результаты представлены в табл. 3. При использовании высококремнистого цеолита, полученного из навбахорского бентонита, предложен способ трехкомпонентной адсорбции в газовой смеси сероводород: оксид азота (IV): % диоксида углерода в единицах объема - сероводород-80 %, диоксид углерода - 15%, оксид азота (IV) -5%. Таблица 1

Значения концентрации газа в очищаемых газах на выходе из адсорбера за счет перепада давления между слоями адсорбента

Падение давления, кГс/см ²	Состав газовых смесей после эксперимента, %		
	Сероводород	Углекислый газ	Оксид азота (IV)
0,154	0,059	0,041	0,088
0,174	0,054	0,044	0,08
0,184	0,048	0,018	0,08
0,184	0,042	0,012	0,072
0,194	0,038	0,009	0,058



0,204	0,041	0,010	0,078
0,214	0,042	0,014	0,084
0,224	0,044	0,020	0,087

0,244	0,048	0,027	0,092
-------	-------	-------	-------

Таким образом, наиболее оптимален вариант адсорбционного процесса при перепаде давления в адсорбционном слое 0,194 кГс/см², при процентном содержании компонентов после очистки: сероводорода-0,038, диоксида углерода-0,009 и оксида азота-0,058%. леди. Углекислый газ, сероводород и оксид азота (IV) из газа выделяли разными адсорбентами и экстракцию проводили в одинаковых условиях.

Вывод 1. Выбранные бентоновые кислоты обрабатывали их солями. Исследование параметров процесса (измельчение, температура, сушка, таблетирование и др.) проводили экспериментально.

2. Очистку природного газа и нефтяных газов от сероводорода и тиолов проводили на основании хроматографических испытаний, в которых сорбет проводили с использованием катализатора $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{ЮКЦва СА} (5\text{A})$.

3. Данные по очистке газов от сероводорода, углекислого газа, азота (IV) представлены в табличной форме. Активированный уголь (СКТ) в этом процессе; Исследована статическая и динамическая активность катализатора цеолита NaX , $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{ЮКЦ}$ и $\text{СА} (5\text{A})$.

4. $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{MnCl}_2 / \text{ЮКЦ}$ был выбран как оптимальный вариант цеолитов разного состава. Проверки проводились на Мубаракском ГПЗ. На Мубаракском ГПЗ рассчитана относительная сорбционная, статическая и динамическая активность цеолитов во времени и изучены термодинамические характеристики.

5. Адсорбция диоксида углерода, сероводорода и оксида азота из природного газа в искусственном цеолите. Результатом является изотерма природного газа и кинетическая адсорбция.

Литературы:

- Лютюев А. А., Смирнов Ю. Г., Ивенина И. В. Извлечение эмульгированных примесей нефти из воды при помощи высокодисперсных частиц магнетита //Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2014. – №. 4. – С. 40-45.
- Серых А. И. Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов //Изв. дисс. док. – 2014. – С. 6.
- Копылов А. Ю. и др. Современные ежидкофазные методы сероочистки газового сырья //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. – №. 9. – С. 4-8.



4. Fayzullayev, N. I. (2019). Kinetics and mechanism of the reaction of the catalytic oxycondensation reaction of methane. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, (5-6).
5. Mamadoliev I.I. (2020). Synthesis Of High-Silicone Zeolites. Zbirnik naukovix prats «Λ'ОГОΣ» 16-20.
6. Mamadoliev, I. I., Fayzullaev, N. I., & Khalikov, K. M. (2020). Synthesis of High Silicon of Zeolites and Their Sorption Properties. International Journal of Control and Automation, 13(2), 703-709.
7. Mamadoliev, I. I., Fayzullaev, N. I. (2020) Optimization of the Activation Conditions of High Silicon Zeolite International Journal of Advanced Science and Technology 29(3), 6807 – 6813.
8. Fayzullaev N. I., Mamadoliev I.I., Pardaeva S.B. Research Of Sorption Properties Of High Silicon Zeolites From Bentonite. ACADEMICIA: An International Multidisciplinary Research Journal, 10 (10) 2020 244-251.
9. Fayzullaev, N., Saginaev, A., Shukurov, B., Xolliev, Sh. (2020). Kataliticheskaya degidroaromatizatsiya neftyannogo poputnogo gaza. Zbirnik naukovix prats Λ'ОГОΣ, 122-126.
10. Mamadoliev I.I Study of the sorption and textural Properties of bentonite and kaolin. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences Scientific journal № 11-12 2019 (november-december) 33-37
11. Файзуллаев Н.И., Мамадолиев И.И. Оптимизация условий активации цеолита с высоким содержанием кремния. Научный вестник СамГУ (2019) 3 (115) 8-12