

УДК: 544.723.2:661.862.22

## МАҲАЛЛИЙ ХОМАШЁЛАР АСОСИДА ИМПОРТ ЁРНИНИ БОСУВЧИ АДСОРБЕНТЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ЯРАТИШ

**Юнусов Мирахмад Пулатович**

тех.ф.д., профессор, лаборатория мудир

**Насуллаев Ҳикматулло Абдулазизович**

катта илмий ходим

**Гашенко Галина Александровна**

катта илмий ходим

**Султанов Азиз Рустамович**

кичик илмий ходим

**Ғуломов Шухратқодир Тошматович**

катта илмий ходим

---

Ўзбекистон кимё фармацевтика илмий-тадқиқот институти

**Мустафаев Бахтиёр Жумабоевич**

бош инженер, Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи

***Аннотация.** Мазкур ишда турли хил технологик оқимлар, шу жумладан, суюлтирилган нефть ва углеводород газларини кондициялаш учун маҳаллий минерал хомашё ва ишлаб чиқариш чиқиндиларидан фойдаланган ҳолда импорт ёрнини босувчи самарали цеолит ҳамда оксидалюминий адсорбентлар олиш усулларини тадқиқ этиш натижалари келтирилган. Бойитилган Ангрен каолинидан гранулаларда ишқорли кристаллаш технологияси асосида синтезланган цеолитларнинг намуналари сув буглари бўйича яхши сорбцион хажмга эга эканлиги ва осон коксланадиган аралашмалардан таркиб топмаган газларни қуриштириш учун тавсия қилиниши мумкинлиги кўрсатилган. Олинган Уз-АД-1 оксидалюминий адсорбенти лаборатория тадқиқотлари натижалари Бухоро нефтни қайта ишлаш заводининг бензинни риформинг қурилмаси реал газларни қайта ишлаш синовлари билан тасдиқланган. Ишлаб чиқилган янги маҳаллий адсорбентлар ҳозирги кунда қўлланилаётган, импорт қилинадиган чет эл адсорбентларининг HCl ва H<sub>2</sub>O бўйича сорбцион хажмидан бир оз паст бўлсада мавжуд адсорбентлар ёрнида фойдаланиш мумкинлиги кўрсатилган.*

**Таянч гушунчалар:** адсорбция, адсорбентлар, цеолитлар, алюминий оксид, чиқиндиларни қайта ишлаш.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ

**Юнусов Мирахмад Пулатович**

д.тех.н., профессор, заведующий лабораторией

**Насуллаев Хикматулло Абдулазизович**

старший научный сотрудник

**Гашенко Галина Александровна**

старший научный сотрудник

**Султанов Азиз Рустамович**

младший научный сотрудник

**Гуломов Шухраткодир Тошматович**  
старший научный сотрудник

Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт

**Мустафаев Бахтиёр Жумабоевич**

главный инженер, Бухарский нефтеперерабатывающий завод

**Аннотация.** В настоящей работе представлены результаты исследования методов получения эффективных цеолитных и оксидноалюминиевых адсорбентов для кондиционирования различных технологических потоков, в том числе сжиженного нефтяного и других углеводородных газов, с использованием местного минерального сырья и производственных отходов, взамен импортных. Показано, что образцы синтезированных цеолитов, полученные из обогащенного ангреновского каолина по технологии щелочной кристаллизации в гранулах без связующего, обладают хорошей сорбционной емкостью по парам воды и могут быть рекомендованы для осушки газов, не содержащих легкококсующиеся примеси. Результаты лабораторных исследований оксидноалюминиевого адсорбента Уз-АД-1 подтверждены испытаниями на реальных газах регенерации установки риформинга бензина Бухарского НПЗ. Показано, что разработанные новые отечественные адсорбенты незначительно уступают по суммарной емкости HCl и H<sub>2</sub>O ныне функционирующим импортным аналогам и вполне могут быть использованы вместо них.

**Ключевые слова:** адсорбция, адсорбенты, цеолиты, оксид алюминия, утилизация отходов.

## DEVELOPMENT OF THE TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF IMPORT SUBSTITUTION ADSORBENTS BASED ON LOCAL RAW MATERIALS

**Yunusov Mirakhmad Pulatovich**

Doctor of Technical Sciences, professor

**Nasullaev Hikmatullo Abdulazizovich**

Senior Researcher

**Gashenko Galina Aleksandrovna**

Senior Researcher

**Sultanov Aziz Rustamovich**

Junior Researcher

**Gulomov Shukhratkodir Toshmatovich**

Senior Researcher

Uzbek research Chemical-Pharmaceutical Institute

**Mustafaev Bakhtiyor Zhumaboevich**

Chief engineer, Bukhara oil refinery

**Annotation.** The following work presents the results of the study of methods for producing effective zeolite and aluminum oxide adsorbents for the condensation of various process streams, including liquefied petroleum and other hydrocarbon gases using local mineral raw materials and industrial waste in exchange of imported ones. The study reveals that samples of synthesized zeolites obtained from enriched Angren kaolin using alkaline crystallization

*technology in granules without a binder have a good sorption capacity as per water vapor and can be recommended for drying gases that do not contain easily coking admixtures. The results of laboratory studies of the aluminum oxide adsorbent Uz-AD-1 have been proved by tests on real gas regeneration of the gasoline reforming unit of the Bukhara oil refinery. It is shown that the developed new domestic adsorbents are slightly inferior in the total capacity of HCl and H<sub>2</sub>O, to the currently functioning imported analogues, and may be used in the alternative.*

**Key words:** adsorption, adsorbents, zeolites, aluminum oxide, waste disposal.

### Введение

На современном этапе стратегия развития экономики Узбекистана направлена на политику импортозамещения, в первую очередь локализации той продукции, где наша страна уже имеет явные сравнительные преимущества по обеспеченности исходным сырьем, необходимым оборудованием, квалифицированными кадрами и владению интеллектуальной собственностью для производства конкурентоспособных товаров, пользующихся спросом как на внутреннем, так и внешнем рынке. Увеличение выхода ценных товарных продуктов из углеводородного сырья (один из основных объектов экспорта) в широком ассортименте является одним из актуальных направлений совершенствования современной нефтегазопереработки и неразрывно связано с разработкой адсорбентов и катализаторов нового поколения. В Республике Узбекистан в данном направлении проводятся ряд различных разработок. Их результаты показывают, что снижение доли экспорта за счет частичной замены дорогостоящих импортных адсорбентов продукцией отечественных предприятий, производимых с широким применением местного минерального сырья и отходов производства нефтегазоперерабатывающей промышленности, вполне реально. В настоящей статье изложены результаты исследований по разработке способа получения новых цеолитных осушителей из ангренского каолина, а также комплексной переработке отходов производства НПЗ и Шуртанского газохимического комплекса (ШГХК) в адсорбенты, без значительных затрат на их производство.

В настоящее время в Узбекистане в процессах конденсации технологических потоков, в том числе сжиженного нефтяного и других углеводородных газов, используются

исключительно импортные синтетические цеолитные и другие различные адсорбенты. Учитывая потребность предприятий отрасли в цеолитных и алюмооксидных адсорбентах и то, что производство кристаллических алюмосиликатов с заданной структурой в Узбекистане до сих пор не освоено, несмотря на наличие обширной сырьевой базы для их получения из природных алюмосиликатов, научный и практический интерес представляет вариант его производства с использованием в качестве исходного сырья местных каолинов.

На предприятиях АО «Узбекнефтегаз» общий объем цеолитных и алюмооксидных адсорбентов, используемых в процессе очистки и осушки природного и других различных технологических газов, превышает 2000 т/год.

### Основная часть

Известно, что в республике крупнейшими потребителями импортных адсорбентов являются следующие предприятия: ШГХК (цеолиты, используемые на стадии осушки этиленового продукта в процессе конденсации газов пиролиза для синтеза полиэтилена; алюмооксидный адсорбент для очистки раствора полиэтилена от дезактивированных катализаторов полимеризации); ООО «Шуртаннефтегаз» и ООО «Мубарекнефтегаз» (цеолиты для очистки газа от H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S); Бухарский НПЗ (алюмооксидный адсорбент для очистки газов от хлорида водорода при риформинге). Реальное время службы адсорбентов колеблется в широких пределах – от нескольких лет (в процессе осушки технологических газов с периодической регенерацией во время эксплуатации – цеолиты, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) до нескольких месяцев и даже суток (при реализации механизма необратимой хемосорбции высокой концентрации вредных примесей). Эта ситуация наиболее характерна

для ШГХК, где в результате хемосорбции хелатных комплексов ванадия и титана из раствора полиэтилена еженедельно образуется несколько тонн токсичного отработанного алюмооксидного адсорбента (далее ОААШ).

Таким образом, из-за ограниченного срока службы вследствие потери своих первоначальных свойств отработанные адсорбенты представляют собой отходы производства, хранение которых сопряжено с вредным влиянием на окружающую среду. Причиной накопления отработанных импортных адсорбентов на складах предприятий или открытых полигонах является отсутствие комплексного подхода к решению проблемы, особенно на стадии внедрения результатов научных исследований в производство. В рамках Стратегии дальнейшего развития Республики Узбекистан, предусматривающей создание технологий получения импортозамещающей продукции из местного сырья и вторичных ресурсов, в этом направлении предпринимались отдельные попытки. В частности, доказана возможность совместной утилизации отходов ОААШ и сталелитейных шлаков с получением сорбента для очистки загрязненных вод от неорганических ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  [1], востребованных предприятиями по производству удобрений. Деактивированный ОААШ – достаточно ценное сырье, частично оно уже используется при производстве строительных материалов. Но на сегодняшний день степень переработки ОААШ, как и других вторичных ресурсов этого типа, в Республике Узбекистан невысока. Мировой опыт подсказывает, что отработанные адсорбенты, прежде чем в закапсулированном виде стать наполнителями кирпича, дорожных смесей и т.п., могут и должны найти квалифицированное применение по прямому назначению, в тех или иных процессах внутри нефтегазового комплекса, по схеме так называемого «каскадирования» [2].

### 1. Разработка технологии получения цеолита марки К, NaA

Предварительные результаты исследования, выполненные в направлении синтеза цеолитных адсорбентов на базе ангреновского

каолина, и выявленные закономерности отрицательного влияния примесных минералов на процесс щелочной кристаллизации термообработанного обогащенного ангреновского каолина в порошке и гранулах без связующего, наметили пути устранения этого препятствия. Выбор оптимальной марки каолина, корректировка условий его подготовки, подбор химического состава формовочной массы и другие технологические приемы обеспечили получение цеолитной фазы с требуемой структурой и характеристиками (табл. 1).

Известно, что регенерационный цикл, т.е. десорбируемость адсорбированных компонентов, является одним из главных показателей цеолитов. Обычно на предприятиях десорбцию производят вытеснением адсорбированных компонентов нагретым осушенным воздухом либо регенерационным газом.

При недостаточной полноте десорбции наиболее труднодесорбируемые компоненты накапливаются в зерне сорбента, постепенно снижая его емкость. Поэтому полученные сорбенты были испытаны в циклах адсорбции – десорбции паров воды, на основании которых сделан вывод о высокой полноте десорбции в токе азота при 250 °С.

Как следует из данных таблицы 1, наиболее стабильные результаты в циклах адсорбции – термодесорбция показывают образцы сорбентов, на стадии гранулирования полуфабриката реакционной смеси которых применен раствор пектина.

Способ синтеза с применением смеси пластификаторов (пектин+карбамидно-формальдегидная смола) также позволяет получить сорбент с хорошей сорбционной емкостью по парам воды. Однако при этом наблюдалось небольшое снижение сорбционной емкости после 17-го цикла адсорбции – термодесорбции, что может свидетельствовать о начале спекания; по этой причине применение указанной пластифицирующей смеси требует дополнительной доработки.

Для полученных образцов адсорбента NaA процесс десорбции воды несколько замедлен: при снижении относительной влаж-

Таблица 1

Физико-химические и сорбционные характеристики образцов синтезированных цеолитов

Наименование показателя	Образцы		
	NaA, пластификатор – раствор пектина	NaA, пластификатор – КФС	K, NaA
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,67	0,67	0,67
Размер гранул, мм: диаметр (длина)	2,5 (10,0–4,0)	2,5 (10,0–4,0)	2,5 (10,0–4,0)
Механическая прочность на истирание на приборе ПИГ-2, при объеме навески 25 см <sup>3</sup> , за 15 мин, %/мин	0,36	0,30	0,36
Абсолютное значение разрушающей нагрузки, кг/гранула: для исходных образцов для образцов, отработавших в 17 циклах адсорбция-термодесорбция	20,9	17,0	-
	14,5	17,7	-
Удельное разрушающее усилие, кгс/мм <sup>2</sup> : исходного образца после 17 циклов адсорбция-термодесорбция	3,1	-	3,0
	3,1	-	-
Полная сорбционная емкость (статическая) при адсорбции насыщенных паров воды из воздуха при (18–27°C), г/100 г сорбента, не менее	28,0 – 31,4	21,8 – 24,0	22,5 – 24,0
Стабильность результатов при адсорбции паров воды в 17-20 циклах адсорбция-термодесорбция (450°C)	Емкость увеличилась до 35,0 г/100 г	Емкость снизилась до 23,6 г/100 г	Емкость увеличилась до 34,0 г/100 г
Сорбционная емкость по парам бензола (насыщенным), г/100 г сорбента: для исходного образца для образца, отработавшего в 17 циклах адсорбция-термодесорбция	6,0	5,0	0
	8,9	5,6	4,0
Сорбционная емкость по парам гептана для исходных образцов, г/100 г сорбента	3,0	4,0	-
Водостойкость, %, не менее	98	98	98

ности вдвое требуется некоторое время для установления нового равновесия. Из этого следует предположить наличие гистерезиса при снятии изотерм адсорбции.

Из таблицы 1 также следует, что в результате 17 теплосмен (20–500 °C) адсорбируемое образцами количество бензола несколько увеличилось. Для адсорбента KNaA, не адсорбирующего бензол в исходном состоянии, емкость по бензолу составила 4 г/100 г сорбента. Так как бензол не проникает в полость цеоли-

та А, то увеличение количества адсорбированного образцами бензола следует отнести к увеличению доступности поверхности для его адсорбции, т.е. увеличению микропористости образцов. Гептан полученными образцами адсорбента NaA сорбируется в малом количестве и слабо удерживается: при снижении относительной концентрации паров сорбата за 15 минут происходит практически полная десорбция последнего.

Методом рентгенофазового анализа ощу-

тимых различий для исходных и отработанных в 17-20 циклах адсорбцию – термодесорбцию образцов обнаружить не удалось.

По данным, полученным электронно-зондовым методом микроанализа, при прямом обмене ионов натрия на ионы калия, проводимом в водной среде, количество введенного  $K_2O$  составляет 15-18% мас., при этом количество оставшегося  $Na_2O$  составляет 3–4% мас.

Показано, что цеолитные адсорбенты (NaA), полученные из обогащенного ангренского каолина по технологии щелочной кристаллизации в гранулах без связующего, обладают хорошей сорбционной емкостью по парам воды и могут быть рекомендованы для осушки газов, не содержащих легко коксующиеся примеси [3]. Сорбционная емкость K, Na – обменной формы разработанных цеолитных адсорбентов – не уступает импортным аналогам, а отсутствие развитой системы вторичных пор и кислотных центров способствует предотвращению быстрого закоксовывания адсорбента при конденсации этилено-

вого продукта.

На основании полученных результатов разработана новая отечественная технология производства цеолита типа K, NaA на основе ангренского каолина, предназначенного для осушки различных технологических газов, сорбционная емкость которых не ниже показателей импортных аналогов, например, фирмы Linde.

## 2. Разработка технологии получения адсорбента Уз-АД-1

Нами выявлена принципиальная возможность получения нового алюмооксидного адсорбента на основе дезактивированного алюмооксидного адсорбента ОААШ, предназначенного для очистки газов, в том числе газов риформинга от HCl и других полярных соединений взамен импортных – SAS 857, Ax-Tarb 860, Axsens (Франция). Определены базовые адсорбционные характеристики по хемосорбции модельных соединений, входящих в состав водородсодержащего газа риформинга тяжелой нефти и отходящих газов регенерации катализатора CR 401 с применением паров тетрахлорэтилена (табл. 2).

Таблица 2

Основные характеристики процесса адсорбции сухого HCl из газовой смеси с исходной концентрацией 72 мг/м<sup>3</sup>

Параметры процесса адсорбции	АхТарп-8604х8	Уз-АД-1
Время защитного действия, ч	82	80
Время потери защитного действия, ч	13	11
φ – коэффициент симметричности выходных кривых	0,65	0,61
Величина работающего слоя, см	4,5	4,3
Коэффициент защитного действия	21	20,3
Динамическая сорбционная емкость, г HCl/100г адсорбента	7,78	6,89
Расчетное время защитного действия при высоте слоя 50 см, ч (сутки)	1037 (43,2)	1020,5 (37,9)
Полная сорбционная емкость при 3-6 °С, г HCl/100г адсорбента	32,3 (17,3)	30,3 (18,8)

**Примечание:** Расход смеси составляет: водород сухой HCl – 2,2 см<sup>3</sup>/сек, высота слоя адсорбента – 4 см, время контакта – 1,85 сек.

Статическая сорбционная емкость адсорбентов

Адсорбент	г HCl/100 г (г H <sub>2</sub> O/100 г)				
	1 сутки	2 суток	3 суток	6 суток	10 суток
AxTrap 860	15,6(0,36)	20,6(0,6)	21,3(4,7)	24,3(12,3)	28,0(17,3)
АН-NA	14,2(0,37)	18,5(0,7)	19,5(4,6)	21,7(13,1)	25,8(21,5)
F 200-NA	15,7(0,36)	19,8(0,8)	20,0(4,8)	22,9(12,9)	27,6(19,0)
УЗ-АД-1	14,7(0,40)	20,2(0,8)	20,4(5,3)	21,2(13,8)	26,3(18,8)

В таблице 3 представлены сравнительные величины статической сорбционной емкости разработанного адсорбента (УЗ-АД-1) импортных аналогов.

Как видно из данных, представленных в таблицах 2 и 3, образцы исследованных адсорбентов проявляют близкую сорбционную емкость по HCl. Емкость разработанного нового адсорбента находится на уровне адсорбентов, полученных с использованием свежих импортных оксидов алюминия АН (Россия), F-200 (BASF), и несколько уступает адсорбенту AxTrap 860 (Франция).

Данные, полученные на испытательных стендах УзКФИТИ, вполне подтвердились в процессе проведения производственных испытаний нового адсорбента в опытном адсорбере емкостью 100 л, смонтированного в цехе № 1 (на байпасной линии непосредственно перед входом в промышленный адсорбер установки риформинга тяжелой нефти) Бухарского НПЗ.

Необходимо отметить, что в течение года испытаний нового адсорбента в производственных условиях (при высоте слоя адсорбента – 50 см, расходе очищаемого топливного газа – 28,5-32,5 м<sup>3</sup>/с, с входной концентрацией HCl – более 10 ppm) «проскок» хлорсодержащих соединений не был обнаружен.

### 3. Экономическая оценка решения задач в области комплексного использования отходов производства – отработанных адсорбентов

Для выявления преимуществ и недостатков различных способов обращения с отходами традиционно принято сравнивать их технические характеристики и определять

экономическую эффективность. Потенциальное негативное воздействие на окружающую среду в лучшем случае оценивается величиной предотвращенного (или наносимого) экологического ущерба, а чаще всего не рассматривается вовсе. Величина экологического ущерба в процессе функционирования предприятий нефтепереработки и газохимии или в результате использования готовой продукции (например, низкооктанового бензина, топлива с умеренным содержанием серы) является денежным эквивалентом загрязнения различных компонентов окружающей среды, но не отражает экологические аспекты предлагаемых решений, то есть их вклад в глобальные экологические проблемы. В мировой практике нашел широкое применение подход, позволяющий проводить комплексный анализ экологических последствий производства конкретной продукции и использования ресурсов, который получил название «Оценка жизненного цикла» [4].

Увеличение жизненного цикла импортных адсорбентов внутри того же самого или другого предприятия приведет в конечном счете к снижению затрат на производство продуктов с достаточно высокой добавленной стоимостью. Жизненный цикл импортного адсорбента в процессе получения полиэтилена на ШГХК – всего несколько дней, а ожидаемый вторичный жизненный цикл полученного на его основе нового импортозамещающего алюмооксидного адсорбента, используемого на установке риформинга тяжелой нефти по производству высокооктанового бензина Бухарского НПЗ, не менее года.

**Выводы**

Впервые показана возможность получения цеолита NaA и K,NaA из местного минерального сырья на основе первичного ангреноского каолина марки АКФ-78 путем щелочной кристаллизации термообработанного каолина в присутствии затравки и последующего ионного обмена. Сорбционная емкость полученных образцов цеолитов находится на уровне известных импортных аналогов.

Разработана технология получения нового алюмооксидного адсорбента на базе отработанного оксида алюминия – отхода производства ШГХК. Показано, что новый адсорбент незначительно (не более 5,0 %) уступает суммарной емкости по HCl и H<sub>2</sub>O импорт-

ному адсорбенту АхТрап 860 и вполне может быть рекомендован для его замены.

Технология производства нового отечественного адсорбента Уз-АД-1 внедрена на опытно-производственном участке УзК-ФИТИ, наработана опытно-промышленная партия нового адсорбента, которая загружена в опытный адсорбер байпасной линии установки риформинга Бухарского НПЗ и успешно эксплуатировался в течении года.

Реализация результатов данной работы по получению импортозамещающих адсорбентов на основе местных ресурсов позволит повысить не только степень локализации производства, но и уровень внедрения НИОКР в различных отраслях промышленности.

**Работа выполняется при поддержке Министерства инновационного развития Республики Узбекистан по гранту № И-БВ-КФ-2019-2.**

**Источники и литература**

1. Кадирова З.Ч., Рахматов И.Х., Махмудов Х. Получение сорбентов на основе отработанных катализаторов Шуртанского газохимического комплекса и металлургических отходов // *Материалы Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки и инновационные технологии её обучения»*. – Т., 2016. – 30-31 марта. – С. 88-90.
2. Marafi M., Rana M.S., Navvamani R., Al-Sheeha H. Utilization of waste spent hydroprocessing catalyst: development of a process for full recovery of deposited metals and alumina support // *Petroleum Refining Department, Kuwait Institute for Scientific Research, PR & SC, Kuwait*. – P. 237-249.
3. Сайидов У.Х., Насуллаев Х.А., Гуломов Ш.Т., Гашенко Г.А., Юнусов М.П. Особенности цеолитных сорбентов, полученных на основе ангреноских каолинов // *Химическая промышленность*. – Санкт-Петербург, 2018. – № 3 – С. 21-23.
4. Козловская И.Ю., Марицун В.Н., Копыльцова С.Е. Оценка воздействия на окружающую среду процессов переработки отработанного катализатора на основе инвентаризационного анализа жизненного цикла // *Материалы Междунар. научно-техн. конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления»*. – Минск: БГТУ. 2011. – С. 72-76.

**Рецензент:**

Тошболтаев М., д.т.н., проф., заместитель директора по научной работе и инновациям Научно-исследовательского института механизации сельского хозяйства