

УДК 661.93

**В.И. Файнштейн**

ОАО «Криогенмаш», пр. Ленина 67, г. Балашиха Московской обл, РФ, 143907  
 e-mail: fainshtein@cryogenmash.ru

## О ВЛИЯНИИ НА РАБОТУ АДсорбЦИОННЫХ УСТАНОВОК ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО ВОЗДУХА ВЛАГОЙ, ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА И НЕКОТОРЫМИ ДРУГИМИ ПРИМЕСЯМИ

*Адсорбционные технологии, реализуемые в системах короткоциклового безнагревной адсорбции (КЦА), в частности, в кислородных и азотных установках, нашли широкое применение. Разделение газов в этих технологиях обеспечивается благодаря различной адсорбционной ёмкости сорбентов по разделяемым компонентам смеси. Еще более распространенными являются всевозможные адсорбционные системы, предназначенные для глубокой очистки воздуха и других газов перед их последующей переработкой. Длительная надежная работа таких установок и сохранение их проектных показателей возможно только при условии поддержания на определенном уровне адсорбционных характеристик сорбента в процессе эксплуатации. Данные по вопросам, связанным с изменением в течение времени работы адсорбционных характеристик промышленных адсорбентов, крайне ограничены. Однако известно, что хотя подавляющее число кислородных и азотных КЦА-установок работают с проектными показателями до 8-10 лет без замены адсорбента, имеются случаи ухудшения работы таких установок через весьма короткое время после ввода в эксплуатацию, а иногда и сразу после окончания пусконаладочных работ.*

**Ключевые слова:** Адсорбент. Цеолит. Влага. Диоксид углерода. Дегградация. Углеводороды. Масло. Маслоподобные вещества. Десорбция. Короткоцикловая адсорбция (КЦА).

**V.I. Fainstein**

## INFLUENCE ON THE WORK OF ADSORPTION UNITS POLLUTION PROCESSING AIR WITH MOISTURE, CARBON DIOXIDE AND SOME OTHER IMPURITIES

*Adsorption technologies implemented in the pressure swing adsorption units (PSA), in particular in oxygen and nitrogen plants have found wide application. The separation of gases in these technologies is provided by different adsorption capacity of sorbents of separate the components of the mixture. The various adsorption systems, designed for deep cleaning of air and other gases prior to further processing, are even more common. The long reliable operation of such plants and the preservation of their design parameters is possible only provided to maintain on a certain level of the sorbent adsorption characteristics during the operation. The data issues related with the change during of time work adsorption characteristics of the industrial adsorbents are extremely limited. However, it is known that although the vast number of oxygen and nitrogen PSA-units work with project parameters up to 8-10 years without replacing the adsorbent there has been cases poor operation of such systems through a very short period of time after putting into operation and sometimes even immediately after commissioning works.*

**Keywords:** Adsorbent. Zeolite. Moisture. Carbon dioxide. Degradation. Hydrocarbons. Oil. Oil substances. Desorption. Pressure swing adsorption (PSA).

### 1 ВВЕДЕНИЕ

Непрерывность адсорбционных технологических процессов и стабильность их работы обеспечиваются чередованием двух основных фаз, а именно адсорбции и десорбции. Во время последней из них восстанавливается адсорбционная ёмкость, израсходованная в

предыдущей фазе.

Как правило, условия регенерации адсорбентов (давление, температура и количество регенерирующего газа) устанавливаются исходя из необходимости организации десорбции ключевых компонентов, обеспечивающей приемлемую эффективность процесса. Однако такие условия регенерации могут оказываться

недостаточными для полной десорбции других компонентов, присутствующих в смеси, и тогда эти компоненты от цикла к циклу накапливаются в адсорбенте. Если это накопление происходит в зоне массообмена ключевого компонента, то оно может сказываться на эффективности его адсорбции и уменьшать динамическую емкость. В отдельных случаях деградация адсорбентов может быть существенно уменьшена путем периодического повышения температуры регенерации (например, при увлажнении сорбента). В то же время для некоторых примесей, например, тяжелых углеводородов, повышение температуры регенерации может приводить к образованию коксообразных продуктов и к безвозвратному снижению адсорбционной емкости по ключевым компонентам.

Во многих случаях именно полнота десорбции компонентов подаваемой на разделение смеси определяет, в конце концов, насколько долго сохраняется во времени эффективность адсорбционного разделения, достигнутая при первоначальном запуске адсорбционной установки. Когда эта эффективность снижается, принято говорить о деградации (старении, отравлении) адсорбента.

## 2. ВИДЫ ДЕГРАДАЦИИ АДсорбЕНТОВ

Процесс старения адсорбента при его непрерывной многоцикловой эксплуатации исследовали в ВНИПИГазе [1]. Отмечается, что, свежий адсорбент имеет гораздо большую адсорбционную способность, чем после его регенерации при любых условиях. Это объясняют тем, что он имеет очень активные адсорбционные центры, которые при соприкосновении с адсорбируемыми веществами тут же заполняются. При регенерации адсорбента эти центры в большинстве случаев не освобождаются, и таким образом, первоначальная активность полностью не восстанавливается. Они не высвобождаются даже при более высоких температурах десорбции с применением глубокого вакуума при длительной откачке. С другой стороны, это вызвано тем, что в составе адсорбируемых веществ присутствуют микропримеси, связывающиеся с адсорбентом химическими связями, как это наблюдается при хемосорбции. Десорбция микропримесей с поверхности адсорбента очень затруднена даже при температуре 800°C под глубоким вакуумом. Отмечено, что это явление у различных адсорбентов выглядит по-разному.[2]

Процессы деградации адсорбентов изучены очень слабо, так как для этого необходимо наблюдение за адсорбционными установками в течение продолжительного времени непрерывной работы при систематическом контроле полного состава очищаемого газа. В противном случае достоверно объяснить деградацию адсорбента иногда не представляется возможным.

Под деградацией (старением) адсорбентов понимают снижение эффективности адсорбционного разделения смеси газов, возникающее при многократном проведении циклов «адсорбция-десорбция», т.е. с течением времени после загрузки свежего адсорбента.

Деградация адсорбентов приводит к снижению динамической емкости по ключевым компонентам и эффективности очистки, необходимости уменьшать продолжительность работы адсорберов на стадии очистки, изменению перепадов давления в слое сорбента и т.д.

Различают два вида деградации:

– термическую деградацию, обусловленную воздействием повышенных при регенерации температур на адсорбент или на находящиеся в очищаемом газе примеси (например, вызывающие образование коксоподобных соединений), которая приводит к разрушению структуры сорбента или к измельчению гранул (механическая деградация);

– химическую деградацию, обусловленную взаимодействием адсорбента на стадиях адсорбции или десорбции с различными примесями, находящимися в очищаемом газе, помимо основных разделяемых компонентов, и приводящую к отравлению активных центров некоторыми содержащимися в перерабатываемом газе примесями, называемыми ядами (например, сернистыми соединениями).

Деградация адсорбента также происходит, когда примеси, содержащиеся в очищаемом газе, не полностью удаляются из слоя адсорбента при регенерации. К таким примесям, относят влагу, масло, тяжелые углеводороды, содержащие более 6 атомов углерода, и серосодержащие соединения, включая меркаптаны.

Интенсивность деградации (старения) адсорбентов зависит от конкретных условий реализации адсорбционного процесса и степени загрязненности очищаемого газа. По-видимому, она тем выше, чем ближе в слое сорбента располагаются зоны массообмена ключевых компонентов и примесей, приводящих к деградации.

Особенно неблагоприятные условия создаются при поступлении в слой сорбента масел и тяжелых углеводородов, которые и накапливаются на внешней поверхности гранул и блокируют поступление ключевых компонентов во внутренние полости сорбента.

Количественно интенсивность деградации сорбента может быть описана как зависимость изменения реализуемой динамической емкости или чистоты получаемого продукта от числа циклов «адсорбция — десорбция» или от продолжительности работы адсорбционной установки после загрузки свежего адсорбента.

## 3. ОСОБЕННОСТИ ДЕГРАДАЦИИ АДсорбЕНТОВ В УСЛОВИЯХ ПРОЦЕССОВ КЦА

В работе [3] приведены данные, характеризующие деградацию цеолита NaX, обусловленную загрязнением влагой и диоксидом углерода при использовании этого цеолита для получения кислорода методом короткоциклового адсорбции КЦА (PSA). В частности показано, что при подаче предварительно не осушенного воздуха в экспериментальную установку чистота получаемого кислорода снизилась за 141 ч работы с 80 до 67 %. При этом установлено, что такие загрязните-

ли, как влага и диоксид углерода не одинаково влияют на интенсивность деградации различных адсорбентов.

Авторы работы [4], исследуя влияние малых влагосодержаний (примерно 2 ммоль воды на 1 г цеолита) на адсорбцию углеводородов, предположили существование трех эффектов, обуславливающих снижение эффективности разделения: во-первых, молекулы воды экранируют катионы от молекул адсорбата (эффект экранирования); во-вторых, молекулы воды образуют с катионами комплексы, которые уменьшают размер окон между полостями внутри цеолита (эффект блокировки); в-третьих, адсорбированная вода снижает адсорбционный объем цеолита (стерический эффект.)

В работе [5] сделан вывод о том, что уменьшение адсорбционной способности в результате увлажнения связано главным образом с блокировкой молекулами воды микропор цеолита. Чтобы уменьшить влияние влаги, содержащейся в перерабатываемом воздухе, на кислородные и азотные КЦА-установки повсеместно подается только предварительно осушенный воздух с точкой росы при рабочем давлении 3-5 °С. В кислородных VPSA-установках, работающих при малых перепадах давлений, и азотных установках перед слоем цеолита или углеродных молекулярных сит располагается слой осушителя (активной окиси алюминия).

Одним из путей предотвращения деградации адсорбентов в процессе длительной работы является ограничение содержания в перерабатываемом газе нежелательных компонентов. В частности, например, уже много лет ведущими производителями ограничивается предельное содержание различных примесей в воздухе, подаваемом в блоки комплексной его очистки: сернистых соединений ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ), маслоподобных соединений и некоторых других.

Таким образом, наиболее резко вопросы, связанные с деградацией цеолитов, должны проявляться в установках короткоциклового адсорбции, предназначенных для получения кислорода, в которых регенерация цеолита обеспечивается только за счёт перепада давлений на стадиях «адсорбция» и «десорбция» и продувки сорбента достаточно чистым газом. Для этих установок характерна малая продолжительность адсорбционного цикла (120-130 с и менее), что соответствует сотням тысяч полуциклов в год.

При этом, даже исходя из литературных данных, необходимо нормировать для PSA-установок содержания в перерабатываемом воздухе таких примесей, как  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $HCl$ , меркаптаны, предельные и непредельные углеводороды, содержащие более 6 атомов углерода, окислы азота, масло и маслоподобные углеводороды. Особенно сложные в этом плане условия можно ожидать на предприятиях переработки нефти и природного газа, для промышленных площадок которых характерна достаточно напряженная экологическая обстановка.

Очевидно, что вопросы, связанные с предотвращением деградации сорбентов или ограничением её интенсивности до значений, приемлемых с точки зре-

ния регулярности замены сорбента, должны решаться на стадии проектирования адсорбционных систем и их привязки к определенному месту на промышленной площадке. При этом следует стремиться к ограничению содержания определенных примесей в очищаемом газе, оснащению установок соответствующими очистными устройствами и, в случаях переработки воздуха, оптимизации выбора мест воздухозабора.

В таблице представлены данные о влиянии на адсорбцию азота загрязнения влагой и диоксидом углерода перерабатываемого кислородными PSA-установками воздуха [6]. При исследовании содержания указанных примесей в воздухе (1,9 мбар для  $CO_2$  и около 23 мбар для влаги) оно было близко к их обычным концентрациям в атмосферном воздухе после компрессоров. Используемый адсорбент «Oxysieve 5» — это цеолит типа NaX, наиболее часто применяемый в кислородных PSA-установках. Этот цеолит уже много лет работает в изготовленных ОАО «Криогенмаш» установках в Ногинске и на Кольской АЭС без заметного ухудшения технологических показателей. Известно, что его широко применяют другие производители таких установок.

Как следует из таблицы, зафиксировано значительное ухудшение адсорбции азота при загрязнении перерабатываемого воздуха влагой в количествах, соответствующих насыщению при давлении подачи воздуха в адсорберы. Отмечено несколько меньшее на этом сорбенте влияние влаги и  $CO_2$  при их совместном присутствии в воздухе на характеристики этого сорбента, что всегда имеет место в реальных условиях.

#### *Влияние загрязнения воздуха на адсорбцию азота на цеолитах (в процентах деактивизации)*

| Процедура регенерации  | Адсорбент    | Загрязнители |        |               |
|--|--------------|--------------|--------|---------------|
|  |              | $CO_2$       | $H_2O$ | $CO_2 + H_2O$ |
| Регенерация при 70 °С  | «Oxysieve 5» | 5            | 70     | 35            |
| Последующая после воздействия загрязняющего вещества регенерация при | «Oxysieve 5» | 5            | 8      | 4             |

Под процентом деактивизации в таблице понимается степень понижения адсорбционной ёмкости по азоту в процентах от ёмкости, которая обеспечивается при указанных в таблице температурах регенерации) в результате воздействия загрязняющих веществ, присутствующих в очищаемом газе. В реальных PSA-установках выполнить регенерацию сорбента в указанных условиях невозможно.

Достаточно широко известно негативное влияние наличия масла в воздухе, подаваемом на адсорбционные осушители, что приводит к поглощению масла и, как следствие, замасливанию адсорбента, снижению влагоемкости адсорбента и ухудшению качества осушки. Показано в [6], что наиболее быстро актив-



ность адсорбента снижается со стороны входа газа в аппарат, т.е. в лобовом слое.

Необходимо отметить, что уже многие годы все производители кислородных PSA-установок предусматривают обязательную предварительную осушку перерабатываемого воздуха до точки росы 3-5 °С. Это позволяет в несколько раз снизить влажность воздуха на входе в адсорберы. Их также комплектуют фильтрами для эффективной очистки воздуха от масла или используют компрессоры без смазки. В то же время воздух на некоторых промышленных площадках может быть загрязнен тяжелыми углеводородами, которые, накапливаясь в адсорбентах, могут приводить к их замасливаю. В связи с этим при размещении адсорбционных установок на промплощадках необходимо своевременно принимать меры для обеспечения надлежащего качества перерабатываемого воздуха, вплоть до применения специального оборудования каталитической очистки воздуха от тяжелых углеводородов.

Как показывает накопленный опыт, указанная предварительная осушка воздуха достаточна при применении цеолитов типа NaX. В последние годы началось широкое внедрение в кислородные PSA-установки литиевых цеолитов, например, G5000 фирмы «Сеса». В связи с этим приведенные в указанной статье данные требуют более детального рассмотрения в приложении к литиевым цеолитам.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Деграция адсорбентов может серьезно ухудшать эффективность адсорбционных установок, работающих, в первую очередь, в условиях, характерных для PSA-установок. Она обуславливается в большинстве случаев присутствием в очищаемом газе приме-

сей, для регенерации от которых требуются более жесткие условия (высокие температура, а иногда и расход регенерирующего газа), чем предусматриваются в рассматриваемом адсорбере. Для предотвращения подобных явлений необходимо, помимо ключевых компонентов, максимально полно рассматривать влияние содержащихся в перерабатываемом газе различных примесей и не допускать превышения нормативов, используемых разработчиками установок. Восстановление адсорбционных свойств сорбентов после их деграции может быть часто достигнуто повышением температуры при регенерации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Лобков А.М.** Сбор и обработка нефти и газа на промысле. — М.: Недра, — 1968. — 285 с.
2. **Кулиев А.М.** Технология и моделирование процессов подготовки природного газа. — М: Недра, 1978. — 233 с.
3. Contamination of Zeolites Used in Oxygen Production by PSA: Effects of Water and Carbon Dioxide/ **J. C. Santos, F. D. Magalhaes, A. Mendes**// Ind. Eng. Chem. Res. — 2008. — V. 47. — № 16. — P. 6197 — 6203.
4. Influence of traces of water on adsorption and diffusion of hydrocarbons in NaX zeolite/ **A. Malka-Edery, K. Abdallah, Ph. Grenier, F. Meunier**// Adsorption. — 2001. — № 7. — P. 17-25.
5. Влияние влаги на селективность разделения воздуха на цеолитах типа СаА/ **Л.И. Хейфец, Д.М. Предтеченская, Ю.В. Павлов**// Вестник Московского государственного уни-верситета. Сер. 2. Химия. — 2005. — Т. 46. — № 1. — С. 45-46.
6. **Бакиров Т.М., Ланчаков Г.А.**, Технология обработки газа и конденсата. — М: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. — 595 с.



## ООО «НПО Мониторинг»

*Высокоэффективные атмосферные испарители криогенных продуктов*

**Компания ООО «НПО Мониторинг» выпускает стандартные навесные и отдельностоящие, производственные и наддувные атмосферные испарители на базе алюминиевой или биметаллической оребренной трубы**






- Атмосферные испарители среднего давления (4,0 МПа) для газификации продуктов разделения воздуха, диоксида углерода и СПГ
- Атмосферные испарители высокого давления (25,0 МПа) для использования в составе баллонных наполнительных станций и АГНК
- Электрические испарители • Системы хранения и газификации криопродуктов, наполнительные станции «под ключ»
- Нестандартное криогенное оборудование • Газоразрядные и наполнительные рампы • Баллонные сборки

ООО «НПО Мониторинг»  
105484, г. Москва, ул. 16-я Парковая, дом 26  
105523, г. Москва, Щелковское шоссе, дом 100

Телефоны: +7 (495) 468-7503, +7 (499) 781-8875, +7 (495) 506-6802  
Факс: +7 (495) 468-7503  
e-mail: mail@monitoring-npo.ru  
[www.monitoring-npo.ru](http://www.monitoring-npo.ru)