

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Применение перспективных сорбентов
в установке короткоцикловой адсорбции водородсодержащего
газа**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Ветринцева Виталия Викторовича

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

И.А. Никифоров

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2020 год

Введение

Актуальность данной работы заключается в том, что очищенный водородсодержащий газ востребован в многих нефтехимических производствах, которые имеют большое значение для экономики России. Для его более эффективного получения необходимо применять современные технологические изобретения.

Целью работы является изучение потенциально перспективных адсорбентов для очистки водородсодержащего газа от углеводородов и замена старого адсорбента в действующей установке КЦА очистки ВСГ на наиболее оптимальный, для увеличения срока его службы и качества работы.

Ввод блока КЦА способствует увеличению производства топлив высокого экологического класса Евро-5. Водород высокой чистоты облегчает гидрогенизационные процессы в установках вторичной переработки нефти, таких как гидроочистка. Ввод блока позволит минимизировать воздействие производственных факторов на окружающую среду. Если раньше отработанный ВСГ уходил на сдувки в факельную систему и сжигался на факелах, то сейчас невостребованный ВСГ будет концентрироваться на блоке КЦА и возвращаться обратно в процесс на НПЗ. Существенным недостатком производства водорода является то, что он производится не в чистом виде, а в виде смеси с другими газами, что требует дополнительного применения оборудования для его очистки от примесей.

В данной работе рассмотрены основные типы установок короткоциклового адсорбции, принцип их функционирования и перспективные сорбенты, которые используются в установках короткоциклового адсорбции.

Проведен патентный поиск различных модификаций установок короткоциклового адсорбции и их отдельных аппаратов.

В данной работе представлено предложение замены адсорбента в действующей установке КЦА по производству очищенного до 99,99% водородсодержащего газа с активированного угля на цеолит 13X с целью

улучшения производительности и длительности эксплуатации адсорбента. Рассчитан объем в адсорбере, который занимает активированный уголь и цеолит, рассчитана сорбционная емкость цеолита по адсорбируемой смеси. Выполнен чертеж адсорбера, в котором протекает данный процесс и представлена технологическая схема с описанием процесса короткоциклового адсорбции.

Основное содержание работы

Общие сведения о процессе короткоциклового адсорбции

В современной химической технологии в ходе производственных процессов широко используется водород, кислород и азот в самых разных отраслях промышленности. Обычно потребители газа приобретают нужное им сырье у сторонних поставщиков, основной проблемой чего является зависимость от производителя, возможное низкое качество газа и завышенные цены на сырье. Для решения этой проблемы многие компании приобретают специализированное воздухоразделительное оборудование и начинают самостоятельно производить газ из сжатого воздуха.

Самой современной на данный момент технологией, позволяющей это осуществить, является оборудование для разделения воздуха, работающее на основе технологии КБА – короткоциклового безнагревной адсорбции. Основная особенность данного оборудования – базирование схемы работы на свойствах адсорбирующих материалов поглощать примесные газы и азот, выделяя азот, водород или кислород. В промышленных масштабах генераторы КБА используются уже достаточно давно и успели хорошо доказать свою надежность, эффективность, а также они способны выпускать наиболее качественный продукт.

Короткоциклового безнагревной адсорбция может использоваться для разделения большинства необходимых в промышленности газов. Веществами, выступающими в роли адсорбентов в технологии КБА являются:

- Активированный уголь
- Активированный глинозем
- Углеродные молекулярные сита
- Силикагель

Также короткоцикловая адсорбция проводится при повышенном давлении. Фактически весь процесс КБА строится на том, что в генераторы адсорбции при повышенном давлении подается смесь газов, далее происходит поглощение адсорбентов адсорбируемых элементов, а те элементы, что остаются в газе после адсорбции, проходят в специальные накопители, в которых происходит процесс газоразделения. Особенностью КБА является то, что нужно поддерживать постоянное равновесие между процессами адсорбции и десорбции, для чего адсорбенты, которые используются в процессе КБА, периодически отправляют на регенерацию. Под регенерацией адсорбентов понимается очищение его поверхности от поглощенных компонентов. Чтобы регенерировать адсорбент применяют либо сбрасывание давления, либо повышение температуры.

Один полный цикл работы аппарата КЦА включает в себя четыре периода:

1. Адсорбция впускаемого в аппарат газа. Длительность контакта газа и адсорбента составляет более 10 с. Длительность адсорбции подбирают, полагаясь на адсорбционную емкость поглотителя, конечной и начальной влажностях газа, а также на загрузку адсорбента в аппарате.
2. При переключении процесса с адсорбции на десорбцию происходит нагрев адсорбента. Время нагревания составляет 0,6-0,65 времени периода адсорбции.
3. Далее происходит процесс десорбции – вытеснения из пор адсорбента поглощенной воды и восстановление его адсорбционной активности. В периоды нагрева горячий газ проходит слой адсорбента в

противоположном направлении к направлению осушаемого газа в периоде адсорбции, то есть снизу-вверх.

4. После завершения десорбции начинается стадия охлаждения адсорбента, аппарат переключается на режим осушки (адсорбции). Охлаждают адсорбент с помощью исходного холодного газа. Время, затрачиваемое на период охлаждения, составляет 0,35 – 0,4 от времени всего процесса адсорбции.

Целевые продукты, получаемые в результате короткоциклового адсорбции и конечный состав смеси указаны в таблице 1

Таблица 1 – Целевые продукты КЦА

Целевой продукт	Состав смеси	Конечный состав смеси
Азот	Воздух 79%	90 – 99,8%
Кислород	Воздух 21%	25 – 45 %
Сухой воздух	Влажность 100%	Точка росы -60 °С
Метан	50 – 70%	До 99%
Водород	50 – 90%	99,9%
Углекислый газ – удаление из природного газа	20 – 65%	1 – 5% масс.
Углекислый газ - концентрирование	40 – 80%	До 98%

Основным адсорбентом, применяемым в процессах концентрирования водорода принято считать углеродные молекулярные сита, использующиеся на большинстве производств России.

Методом короткоциклового адсорбции возможно выделение водорода чистотой до 99,99%. Угольные сорбенты имеют низкую зольность, невосприимчивы к воздействию воды, не требуют нагрева при регенерации.

Углеродные молекулярные сита могут использоваться в широком диапазоне давлений.

Однако, активированный уголь в качестве сорбента является устаревшей технологией, популярность в многих процессах получают новые адсорбенты, большинство из которых являются цеолитами. Их адсорбционная емкость при обычных температурах и давлении порядка 200 Па уникальна. Область применения цеолитов очень обширна, цеолиты могут служить как адсорбент для осушки воздуха или многих других процессах, а также может выступать в качестве катализатора в химических реакциях, а также применяется в газовой и нефтеперерабатывающей промышленности. Основная область применения цеолитных адсорбентов указана в таблице 2.

Таблица 2 – Классификация цеолитных адсорбентов.

Процессы и применение	Тип адсорбента	Форма адсорбента
КЦА осушки воздуха	Цеолиты типа А, X, Y, активный оксид алюминия	Гранулированные, листовые адсорбенты
КЦА вакуумный, вакуумно-напорный, КЦА обогащения воздуха кислородом	Высококремнистые цеолиты LiLSX. CaLSX, углеродные молекулярные сита, алюминий-фосфатные цеолиты	Гранулированные, блочные адсорбенты
КЦА для удаления вредных примесей	Высококремнистые и крупнопористые цеолиты LiLSX. CaLSX, VPI-5, MCM-41, титано-силикаты ETS-4 ETS-10 ZSM-5, углеродные молекулярные сита, активные угли	Сотовые и рулонные адсорбенты из листовых материалов, цеолитные мембраны
Ультра КЦА	Высококремнистые цеолиты LiLSX, CaLSX, углеродные молекулярные	Блочные высокопористые материалы

Целью расчета замены адсорбента в производстве высококачественного водородсодержащего газа на более перспективный является вычисление выгоды, которую можно получить, применяя новый адсорбент. Новый адсорбент может дольше работать в цикле сорбции за счет более развитой удельной поверхности и обладает большей селективностью для получения высококачественного водородсодержащего газа. В результате предложенной замены адсорбента возможно получение предприятием экономической выгоды за счет уменьшения затрат времени на регенерацию или отключения некоторых адсорберов из установки без потерь производительности.

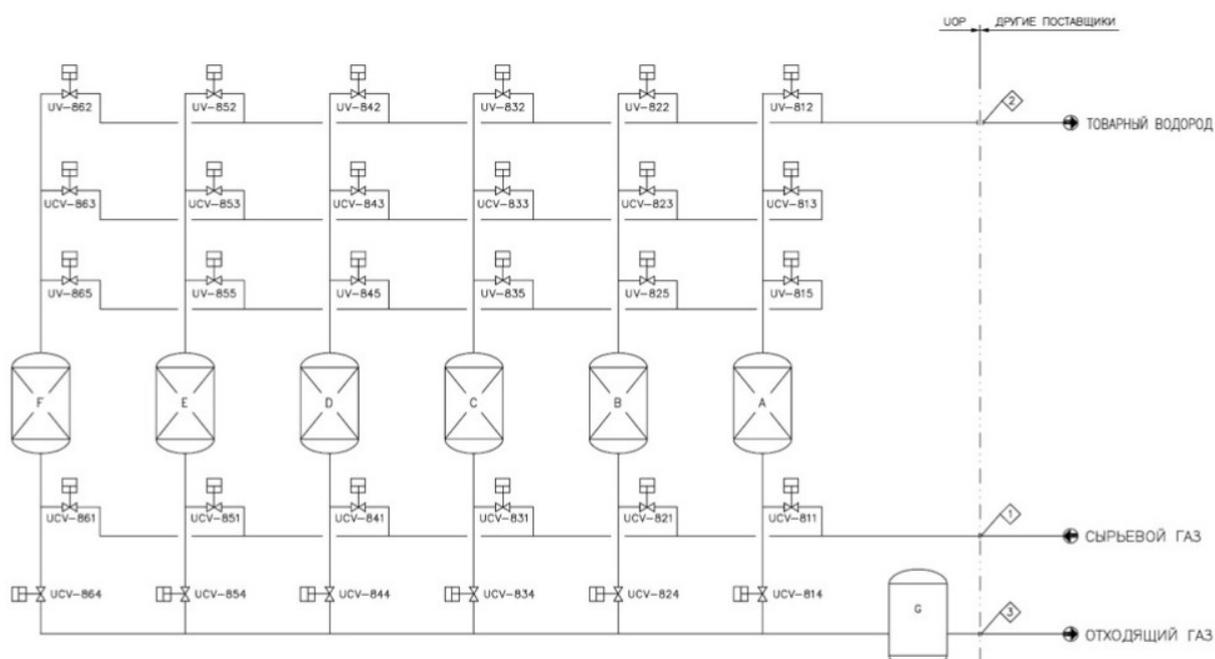


Рисунок 1 – Принципиальная схема процесса очистки ВСГ методом КЦА

Сырьем данной установки является неочищенный ВСГ, состоящий из:

- Водород= 70%
- Метан – не более 15%
- Этан – не более 8%,

- Пропан – не более 5%
- Н-бутан – не более 1,5%
- Н-пентан – не более 0,3%
- Вода – 0,1%
- Сероводород – 0,1%

После очистки концентрация водорода составляет 99,9%, метана 0,1%, который в дальнейшем используется в процессах гидроочистки керосиновых и дизельных фракций, изомеризации лёгких бензиновых фракций, а также на стадиях пуска и восстановления. Процесс короткоциклового адсорбции осуществляется при температуре окружающей среды. Изменение температуры происходит только за счёт теплоты адсорбции/десорбции и сброса давления. Основным адсорбентом в данном производстве является активированный уголь Н-2-14, было предложено заменить данный адсорбент на цеолит 13Х

Основные параметры предлагаемого цеолита 13Х следующие:

- Плотность гранул 1,357г/см³;
- Насыпная плотность 0,7 г/см³
- Размер гранул 1,5 мм;
- Порозность гранул 0,47;
- Объем микропор 0,17 г/см³;
- Средний диаметр пор 0,87 нм;
- Удельная поверхность 392 м²/г
- Срок службы данного типа цеолита составляет 2,5 – 3 года.

Параметры адсорбера, использующегося в данном процессе

- Внутренний диаметр 2150 мм
- Внешний диаметр 2196 мм
- Высота 7000 мм
- Высота слоя адсорбента 4517 мм

Максимально возможная загрузка активированного угля в данном адсорбере составляет $3400 + 3740 + 2040 + 680 + 408 = 10268$ кг.

Объем максимально возможной загрузки адсорбента составляет

$$V = \pi r^2 h = 3,14 * 1,075^2 * 4,517 = 16,39 \text{ м}^3$$

Статическая активность цеолита 13X по адсорбируемым веществам при температуре адсорбции 25°C

$$\alpha_{\text{CH}_4} = 1,2 \text{ г} / 100 \text{ г цеолита 13X}$$

$$\alpha_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1,3 \text{ г} / 100 \text{ г цеолита 13X}$$

$$\alpha_{\text{C}_3\text{H}_8} = 1,8 \text{ г} / 100 \text{ г цеолита 13X}$$

$$\alpha_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 2,1 \text{ г} / 100 \text{ г цеолита 13X}$$

$$\alpha_{\text{C}_5\text{H}_{12}} = 2,5 \text{ г} / 100 \text{ г цеолита 13X}$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \text{ г} / 100 \text{ г цеолита 13X}$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{S}} = 4 \text{ г} / 100 \text{ г цеолита 13X}$$

Цеолит 13X хорошо сорбирует любые углеводороды, воду и часто используется для адсорбции сероводорода. Благодаря большому входному диаметру пор в 9А цеолит 13X лучше сорбирует крупные молекулы.

Статическая активность по смеси таким образом

$$\alpha_{\text{смеси}} = 1,2 * \frac{15}{30} + 1,3 * \frac{8}{30} + 1,8 * \frac{5}{30} + 2,1 * \frac{1,5}{30} + 2,5 * \frac{0,3}{30} + 3,5 * \frac{0,1}{30} + 4 * \frac{0,1}{30} = 1,4$$

Динамическая активность – число молекул, поглощенных адсорбентом при движении адсорбата через слой адсорбента.

Для рассчитываемого цеолита марки 13X степень использования равновесной емкости адсорбента $\eta = 0,88$. Тогда рассчитаем динамическую активность данного типа цеолита.

$$\alpha_{\text{дин}} = 0,88 * 1,4 = 1,23$$

$$\text{Объем удаляемых примесей и масса } V_{\text{пр}} = 30000 \text{ м}^3/\text{ч} * 30\% = 9000 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$G_{\text{пр}} = 9000 * 0,9 = 8100 \text{ кг/ч}$$

В случае применения цеолита 13X количество необходимого адсорбента для удаления эквивалентного количества примеси из сырьевого потока ВСГ составит:

$$G_{ад} = \frac{V_{пр}}{\alpha_{дин}} = \frac{9000}{1,23} = 7317 \text{ кг.}$$

Вычислим объем, занимаемый массой цеолита, необходимой для очистки требуемого объема сырья.

Насыпная плотность цеолита 13X составляет $0,7 \text{ г/см}^3 = 700 \text{ кг/м}^3$

$$V_{ад} \frac{G_{ад}}{\rho} = \frac{7317}{700} = 10,45 \text{ м}^3$$

Определим потери водорода при адсорбции на активированном угле и цеолите 13X по изотермам сорбции.

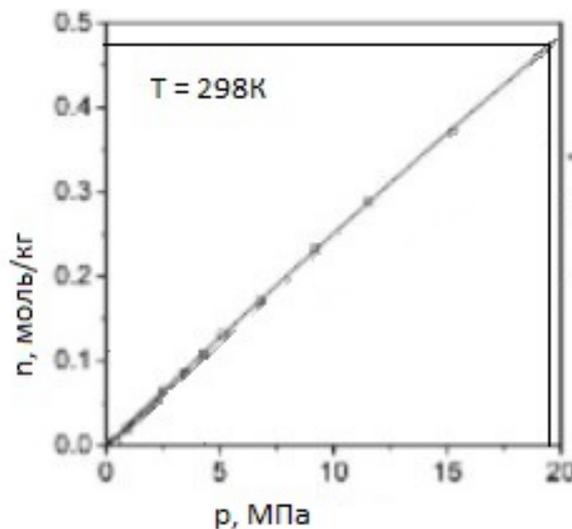


Рисунок 2 – изотерма сорбции на активированном угле

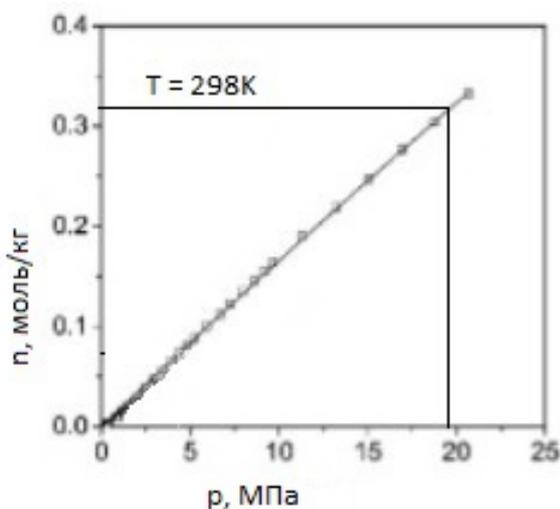


Рисунок 3 – изотерма сорбции на цеолите 13X

По изотермам сорбции установлено, что на цеолите 13X сорбируется 0,31 моль/кг водорода, а на активированном угле 0,46 моль /кг при давлении адсорбции в 19,8 Мпа.

Рассчитаем какое количество водорода сорбируется в процессе адсорбции на активированном угле при шести работающих адсорберах и на цеолите 13X при том же условии.

$$H_{2 \text{ сорб}} = m_{\text{угля}} * N_{\text{адс}} * n_{\text{угля}} = 10268 * 6 * 0,46 = 28339 \text{ моль} = 634808 \text{ л} \\ = 634 \text{ м}^3$$

Проведем аналогичный расчет для цеолита 13X

$$H_{2 \text{ сорб}} = m_{13x} * N_{\text{адс}} * n_{13x} = 7317 * 6 * 0,31 = 13609 \text{ моль} = 304855 \text{ л} \\ = 304 \text{ м}^3$$

Таким образом, в результате перехода на цеолитный адсорбент, потери водорода при проведении адсорбции уменьшатся на $634 - 304 = 330 \text{ м}^3/\text{ч}$

$$\text{Выход водорода составит } \frac{17988}{21000} = 85,5\%$$

$$\text{При максимальной загрузке адсорбера } 32900 * 0,855 = 28129 \text{ м}^3$$

Что на 10471 м^3 (37%) больше, чем при аналогичной загрузке адсорберов активированным углем.

Заключение

Была проведена работа по исследованию перспективных сорбентов для очистки водородсодержащего газа с помощью процесса короткоциклового адсорбции для замены активированного угля, использующегося на большинстве производств России, на более качественный и современный сорбент. Были рассмотрены основные характеристики активированного угля как сорбента для очистки водородсодержащего газа и основные характеристики различных марок цеолитов. Был проведен патентный обзор установок короткоциклового адсорбции, в результате которого выяснено, что данный тип аппаратов является актуальным и перспективным для дальнейшего развития.

Была рассмотрена установка короткоцикловой адсорбции с шестью адсорберами для очистки водородсодержащего газа с 70% до 99,99%, которая использует в качестве адсорбента активированный уголь марки Н-2-14.

В качестве замены данному активированному углю, основываясь на проведенном обзоре адсорбентов в области очистки водородсодержащего газа от углеводородных примесей, был предложен адсорбент – цеолит 13X (NaX) с целью улучшить количество получаемого водорода и продлить срок эксплуатации адсорбента.

Были получены следующие результаты:

Объем, занимаемый необходимым количеством цеолита 13X для очистки требуемого объема сырья, меньше, чем объем используемого угля на 5,94 м³ и составляет 10,45 м³ благодаря лучшей селективности к удаляемой примеси и большей насыпной плотности.

Используя весь объем адсорберов, при увеличении объемного расхода сырья, таким образом, на шестиадсорберной установке можно очищать до 47000 м³/ч сырья против 30000 м³/ч на угле, с небольшим приростом производительности. При этом выход готовой продукции (водорода чистотой 99,99%) составляет 28129 м³/ч, что на 37% больше, чем на угле.

При объемном расходе сырья в 30000 м³/ч и неполной загрузке адсорберов цеолитом, так же можно выделить преимущество на 1,5% (330 м³/ч) выхода продукта за счет меньшей способности цеолита поглощать водород в процессе адсорбции.

Срок службы цеолитного адсорбента 13X превышает срок службы активированного угля практически вдвое и составляет 2,5 – 3 года. Это позволит сэкономить на адсорбенте.

Минусом данной замены является то, что для регенерации цеолитов необходим подвод температуры. Для цеолита 13X при давлении продувки чистым водородсодержащим газом 0,04 МПа необходимая температура 270

°С, что не было предусмотрено производством при использовании активированного угля, регенерирующегося без повышения температуры.

Список использованных источников

1. Березкин В.И. Введение в физическую адсорбцию и технологию углеродных адсорбентов / В.И. Березкин. — СПб.: Виктория плюс, 2013. — 409с.
2. Дубинин, М. М. Адсорбенты, их получение, свойства и применение / М. М. Дубинин. — Л.: Наука, 1978. — 238 с.
3. Бервено, А. В. Исследование сорбционно-кинетических свойств углеродных молекулярных сит / А. В. Бервено, В. П. Бервено // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2009. — Т. 45, № 4. — С. 411 – 414
4. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер. с англ. / С. Грег, К. Синк. — 2 изд. — М.: 1984. — 306 с.
5. Жданов С. П. Синтетические цеолиты / С. П. Жданов, С. С. Хвощев, Н. Н. Самулевич. — М.: Химия, 1981. — 261 с.
6. Дубинин, М. М. Адсорбция и пористость: учеб. пособ. / М. М. Дубинин. — М.: Изд - во ВАХЗ, 1972. — 124 с
7. Sircar S., Golden T. C. Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption/S. Sircar, T.C. Golden // Separation Science and Technology – 2006. – P 667-687.
8. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. — М.: Мир, 1976. — 781 с.
9. Delgado J.A., Agueda V.I., Uguina M. A., Sotelo J.L., Brea P., Grande C.A. Adsorption and Diffusion of H₂, CO, CH₄, and CO₂ in BPL Activated Carbon and 13X Zeolite: Evaluation of Performance in Pressure Swing Adsorption Hydrogen Purification / J.A. Delgado, V.I. Agueda, M. A. Uguina, J.L. Sotelo, P. Brea, C.A. Grande // Industrial & Engineering Chemistry Research – 2014 – P 15414–15426

10. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. /А.П. Карнаухов. — Новосибирск: Наука, 1999. — 470с.
11. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. — М.: Химия, 1984. — 512 с.
12. Лукин, В.Д. Циклические адсорбционные процессы / В.Д. Лукин, А.В. Новосельский. — Л.: Химия, 1989. — 254 с.
13. Громова, К. И. Установки безнагревной адсорбции / К. И. Громова // Хим. пром. за рубежом. — 1967. — № 7 (67). — С. 60 — 75.
14. Jasra R.V. Separation of gases by pressure swing adsorption / R.V. Jasra, N.V. Choudary, S.G.T. Bhat // Separation Science and Technology —1991. — V. 26, № 70 - P. 885—930
15. Шумяцкий Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы / Ю. И. Шумяцкий. — М.: Колосс, 2009. — 183 с
16. Борзенко Е.И., Зайцев А.В. Автоматизированное проектирование блока адсорбции: Учеб-метод. пособие. /Е.И. Борзенко СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2014. 57 с.
17. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Учеб. пособие для вузов / К.Ф. Павлов П.Г. Романков, А.А. Носков; под ред. П.Г. Романкова. — 8-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1976. 552 с.
18. Плановский, А. Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии /А. Н. Плановский, П. И. Николаев. — М.: Химия, 1987— 496 с.
19. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. /А.Г. Касаткин 12-е изд., перераб. И доп. — М.: Альянс, 2006. 750с.
20. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. / Ю.И. Дытнерский М: Химия, 1983. 272с.

