

В. И. Столыпин, А. Ф. Молчанов, А. И. Шкоряпкин, В. Л. Яценко, В. Д. Ломовских,  
В. И. Брюхов, А. Д. Шахов, С. А. Молчанов, А. В. Стряпков

## ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЦЕОЛИТА САА-У НА УСТАНОВКЕ ОЧИСТКИ ЭТАНОВОЙ ФРАКЦИИ ОРЕНБУРГСКОГО ГЕЛИЕВОГО ЗАВОДА

Статья содержит положительный опыт использования отечественного цеолита САА-У. Промышленные испытания проводились на Оренбургском гелиевом заводе. Даны практические рекомендации по использованию цеолита, в частности по его регенерации.

### 1. Характеристика цеолита СаА-У

Этановая фракция на Оренбургском гелиевом заводе получается в результате переработки природного газа. В составе фракции имеются нежелательные примеси, в частности, углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ), меркаптаны – органические сернистые соединения ( $\text{RSH}$ ), сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ), содержание которых в товарных продуктах ограничено. Состав этановой фракции и требования ТУ по содержанию  $\text{CO}_2$ ,  $\text{RSH}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  представлены в таблице 1.

Таблица 1. Состав этановой фракции ОГЗ и требования ТУ.

№	Наименование показателей	Содержание в этановой фракции ОГЗ	Норма по маркам	
			А	Б
1	Массовая доля $\text{CO}_2$ , %, не более	0,008-0,064	0,02	не нормир. (0,04 на ОГЗ)
2	Массовая доля меркаптанов в пересчете на серу, %, не более	$(2,0-2,6) \cdot 10^{-4}$	0,002	0,002
3	Массовая доля сероводорода, %, не более	$(1,3-2,0) \cdot 10^{-4}$	0,002	0,002

Как видно из этих данных, основным мешающим компонентом является углекислый газ. Для очистки этановой фракции от  $\text{CO}_2$  и других примесей на ОГЗ применяется адсорбционный процесс на синтетических молекулярных ситах – цеолитах. В качестве адсорбента по проекту используется дорогостоящий импортный цеолит NaA фирмы «Сеса», в состав которого входит основная форма катиона  $\text{Na}^+$ . Размер входных окон цеолита 4 А.

На Ишимбайском специализированном химическом заводе катализаторов (ИСХЗК) организовано производство нового цеолита СаА-У (усовершенствованный, без связующего) с диаметром чешуек 1,8-1,9 мм. В его состав входит основная форма катиона  $\text{Ca}^{2+}$ , а размер входных окон составляет 5 А. Цель испытания цеолита СаА-У – определение возможности его использования в условиях Оренбургского гелиевого завода для очистки этановой фракции, имеющей примеси сернистых соединений. Опытно-промышленная партия цео-

лита в количестве 25 т поставлена для испытаний в процессе очистки этановой фракции ОГЗ. Результаты лабораторных исследований опытной партии цеолита СаА-У производства ИСХЗК представлены в таблице 2.

По результатам лабораторных исследований качество цеолита СаА-У в основном соответствует требованиям ТУ и паспортным данным, за исключением механической прочности и размера гранул. Гранулометрический состав незначительно отличается от требований ТУ. Механическая прочность СаА-У невысока, но для условий ОГЗ этот показатель нормальный и находится на уровне нормативных требований для цеолита NaA ( $\geq 0,6 \text{ кг/мм}^2$ ), используемого по проекту.

Таблица 2. Результаты лабораторных исследований опытной партии цеолита СаА-У производства ИСХЗК.

Наименование показателей	по ТУ 2163-004-05766557-97	Паспортные данные	Данные ООО «ВУНИПИГАЗ»
1. Насыпная масса, $\text{г/см}^3$ , не менее	0,66	0,81	0,78
2. Механическая прочность на раздавливание, $\text{кг/мм}^2$ , не менее	1,2	2,8	0,60
3. Динамическая емкость по парам воды, $\text{мг/см}^3$ , не менее	102	137	136
4. Размер гранул по среднему диаметру, мм	$1,6 \pm 0,2$	1,73	1,87
5. Массовая доля водостойкости, %, не менее	98	99,0	99,6
6. Потери при прокаливании, не более	5	5	-
7. Содержание $\text{CaO}$ , %	-	12,6	14,05
8. Содержание $\text{Mg}$ , %	-	0,74	0,79
9. Динамическая емкость по $\text{CO}_2$ , %	-	-	12,16*
10. Динамическая емкость по $\text{RSH}$ , %	-	-	1,85*

\*Динамическая емкость по  $\text{CO}_2$  в лабораторных испытаниях определяется при условии полного насыщения цеолита.

### 2. Описание эксперимента

Испытание опытной партии цеолита проводилось на промышленной установке У-25 отделения 530 ОГЗ по специально разработанной программе. В процессе проведения исследований цеоли-

тов по очистке этановой фракции от RSH, H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> лабораторным анализом определялись следующие показатели:

– содержание сероводорода и меркаптановой серы (мг/м<sup>3</sup>) и двуокиси углерода (% масс.) в исходном газе и после его очистки;

– время «проскока» двуокиси углерода, ч.

Промышленные испытания проводились при работе установки по двухадсорберной схеме по циклограмме 18:12:6. Циклограмма – замкнутый цикл работы блока: адсорбция в течение 18 часов при t≈20°C и P=25 кг/см<sup>2</sup>, нагрев до (210÷250)°C и выдержка в течение 12 часов для регенерации, затем плавное охлаждение в течение 6 часов до 20°C. В работе находится два адсорбера. Масса загруженного цеолита в одном адсорбере 25000 кг. Во время эксперимента установка работала в нормальном режиме с параметрами согласно технологическому регламенту. Расход этановой фракции находился в пределах 45000 м<sup>3</sup>/ч (в пересчете на нормальные условия).

Первоначальную (подготовительную) регенерацию цеолита СаА-У проводили при температуре (300÷310)°C. В процессе эксперимента меняли температуру регенерации цеолита, в отдельных опытах она составляла 208, 220 и 232°C.

### 3. Результаты испытаний

В период опытно-промышленных испытаний содержание сернистых соединений в сырьевой этановой фракции составляло: сероводорода 2-3, меркаптанов 3-4 мг/м<sup>3</sup>, что заведомо меньше ТУ. На выходе из исследуемых адсорберов сернистые соединения не обнаружены, либо они содержатся в таких количествах, что их присутствием можно пренебречь (1-2 мг/м<sup>3</sup>). Графическое изображение колебаний содержания CO<sub>2</sub> в этановой фракции перед очисткой представлено на рис. 1. Видно, что содержание CO<sub>2</sub> в этановой фракции перед очисткой колеблется от 100 до 800 мг/м<sup>3</sup> [(0,008÷0,064)% масс.].

На рис. 2 представлена усредненная выходная кривая адсорбции CO<sub>2</sub> на цеолите СаА-У, построенная по результатам промышленных испытаний очистки этановой фракции в адсорбере 530 А01-4 при различных температурах регенерации цеолита. По полученным данным установлено, что проскок CO<sub>2</sub> в очищенной этановой фракции наступает после 12 часов при норме (допустимом содержании) 0,02% масс. и после 18 часов при норме 0,04% масс.

Влияние температуры регенерации цеолита в диапазоне 210-250°C на динамическую емкость по CO<sub>2</sub> в процессе экспериментальных исследований не выявлено. В процессе эксперимента расход этановой фракции на очистку составлял 43-45 тыс.м<sup>3</sup>/ч, линейная скорость газа при давлении 25 кг/см<sup>2</sup> и температуре 20°C в адсорбере составляла 0,1 м/с.

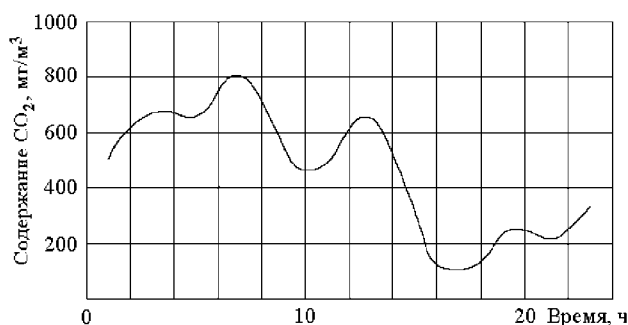


Рис. 1. Содержание CO<sub>2</sub> в этановой фракции на входе в отделение очистки

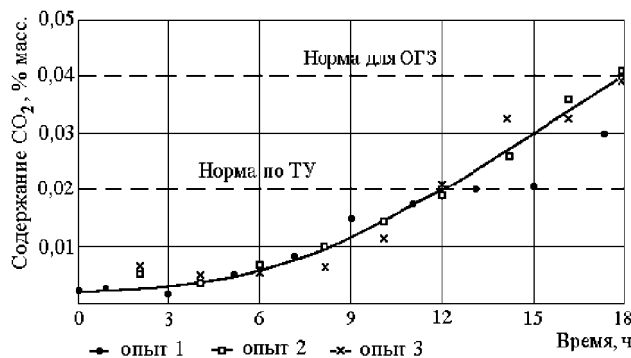


Рис. 2. Зависимость содержания CO<sub>2</sub> в газе на выходе из слоя цеолита СаА-У при температурах регенерации: 208°C (опыт 1); 220°C (опыт 2); 232°C (опыт 3).

### 4. Расчет динамической емкости и циклограммы работы отделения

На основании полученных зависимостей адсорбции CO<sub>2</sub> было определено время защитного действия цеолита. Это время от начала цикла адсорбции до момента достижения концентрации CO<sub>2</sub> на выходе из обследуемого адсорбера 0,02% масс. (по ТУ), либо 0,04% масс. (для условий ОГЗ). Отдельно по каждому опыту рассчитывали адсорбционную емкость.

$$a_{CO_2} = \frac{C \cdot V_r \cdot \tau}{m_{ц}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где C – концентрация адсорбируемого компонента, г/м<sup>3</sup>;

V<sub>r</sub> – расход этановой фракции, м<sup>3</sup>/ч;

m<sub>ц</sub> – масса цеолита, г;

τ – время защитного действия, ч.

Исходные данные и результаты расчета адсорбционной емкости, полученные при промышленных испытаниях, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Значения адсорбционной емкости и времени защитного действия цеолита СаА-У, полученные при промышленных испытаниях.

№ опыта	Температура реген. цеолита, °С	Расход этановой фракции, тыс. м³/ч	Содерж. CO₂ в исход. этане, % масс. (г/м³)	Время до проскока CO₂, ч при степени очистки		Динамическая емкость, % масс. при степени очистки*	
				0,02 % масс.	0,04 % масс.	0,02 % масс.	0,04 % масс.
1	208	43,0	0,041 (0,517)	14	18	1,32	1,7
2	220	45,0	0,048 (0,605)	12	18	1,40	2,1
3	232	43,0	0,052 (0,655)	12	18	1,45	2,2

\*Динамическая емкость рассчитана для проскока CO₂ при 0,02% мас. и 0,04% мас. в очищенной этановой фракции.

На основании полученных данных проведен расчет циклограммы работы отделения очистки этановой фракции для четырехадсорберной схемы (2 адсорбера в стадии адсорбции, 2 – в стадии регенерации, охлаждения) по формуле:

$$\tau = \frac{a_{CO_2} \cdot n \cdot m_{ц}}{C \cdot V_r \cdot 100\%} \quad (2)$$

где  $\tau$  – время защитного действия слоя цеолита от CO₂, ч;

$a_{CO_2}$  – динамическая активность цеолита СаА-У по CO₂;

$m_{ц}$  – масса цеолита в одном адсорбере, г;

$n=2$  – количество адсорберов, работающих одновременно на стадии адсорбции, шт;

$C$  – концентрация адсорбируемого компонента до очистки, г/м³;

$V_r$  – расход этановой фракции, м³/ч.

Принимая усредненное исходное содержание CO₂ в этановой фракции 0,7 г/м³, ее расход 45000 м³/ч, активность цеолита СаА-У по CO₂ 1,45% (при степени очистки до 0,02% масс.) и 2,2% (при степени очистки до 0,04% масс.), рассчитываем время защитного действия:

$$\tau_1 = \frac{1,45 \cdot 2 \cdot 25000000}{0,7 \cdot 45000 \cdot 100} = 23 \text{ ч}$$

(очистка от CO₂ ≤ 0,02% масс.)

$$\tau_2 = \frac{2,2 \cdot 2 \cdot 25000000}{0,7 \cdot 45000 \cdot 100} = 35 \text{ ч}$$

(очистка от CO₂ ≤ 0,04% масс.)

Предложены варианты циклограмм, по которым отделение очистки этановой фракции может работать при нагрузке 45 тыс. м³/ч:

18:12:6 для обеспечения остаточного содержания CO₂ не более 0,02% масс.

32:12:6 для обеспечения остаточного содержания CO₂ не более 0,04% масс.

Исследования показали, что свежий цеолит, загруженный в адсорбер, не обеспечивает расчетной очистки этановой фракции от CO₂. Вероятно, при хранении, транспортировке и загрузке цеолит в силу высокой гигроскопичности поглощает атмосферную влагу, вследствие чего требуется регенерация свежезагруженного цеолита при температуре не менее 300°C. В дальнейшем при эксплуатации достаточно регенерировать цеолит при температуре 200°C.

## 5. Выводы и рекомендации

1. Цеолит СаА-У производства Ишимбайского специализированного завода можно использовать в процессе очистки этановой фракции от CO₂ и сернистых соединений в условиях ОГЗ.

2. Процесс очистки этановой фракции от CO₂ целесообразно осуществлять по четырехадсорберной схеме: два адсорбера – в стадии адсорбции, два адсорбера – в стадии регенерации, охлаждения.

3. В силу высокой гигроскопичности цеолиты рекомендуется транспортировать и хранить в герметичной упаковке. Загрузку в адсорберы следует производить при благоприятных погодных условиях.

4. Свежезагруженный цеолит в адсорберах необходимо регенерировать при температуре не менее 300°C.