

Введение Ни одно из российских химических предприятий, производящих низкотемпературную двуокись углерода, не в состоянии предложить продукцию, отвечающую современным требованиям к качеству CO<sub>2</sub>, поэтому реконструкция существующих углекислотных установок с целью доочистки CO<sub>2</sub> является непременным условием повышения конкурентоспособности данной продукции. Поскольку большинство органических примесей диоксида углерода хорошо растворимо в воде, а этиловый спирт растворяется в ней в любых соотношениях, практически все ранее применявшиеся и современные технологические схемы очистки [1] диоксида углерода спиртового брожения предусматривают промывку его водой. Дальнейшая очистка возможна окислением растворами перманганата или бихромата калия, адсорбцией на активном угле, силикагеле и цеолите типа КаА. По эффективности очистки углекислого газа от примесей сорбенты можно расположить в следующий ряд: активный уголь > силикагель > вода > раствор перманганата калия > раствор бихромата калия > синтетический цеолит NaА. Для осушки газа используют поглощение воды концентрированной серной кислотой, хлоридом кальция, адсорбцию ее силикагелем, алюмогелем, а также вымораживание. Максимальное количество влаги поглощает цеолит NaА, затем следуют силикагель и активный уголь. Цеолит сохраняет эту способность в течение длительного времени, активный уголь, адсорбируя большое количество примесей, быстро насыщается и теряет способность поглощать влагу, силикагель обладает большей динамической активностью к влаге, чем активный уголь, но меньшей, чем цеолит. В современной технологии применяют двухстадийную очистку углекислого газа. В первой стадии его подвергают адсорбционной очистке активным углем в колонках, установленных после первой ступени сжатия, во второй — адсорбционной очистке и осушке сначала в адсорбере с силикагелем, затем с целью более глубокой осушки в адсорбере с цеолитом. Вторая стадия очистки диоксида углерода осуществляется после третьей ступени сжатия. Очистка раствором перманганата калия не предусматривается. Благодаря уникальной кристаллической решетке, характеризующейся большими внутренними полостями с развитой поверхностью и строго определенным (для каждого типа цеолитов) размером входных окон, они являются, по сути молекулярными ситами, способными избирательно разделять молекулы определенного размера из смесей молекул как в газообразной, так и в жидкой фазах. Основное назначение цеолитов — глубокая осушка, тонкая очистка и разделение газов и жидкостей. Технологические и производственные возможности позволяют изготавливать цеолиты NaX формованный, NaА порошкообразный, адсорбенты А-4М, NaА-У, СаА-У, КА-У, NaX-K, термоактивированный оксид алюминия, а также цеолиты в других ионообменных формах с различным диаметром черенка (от 1,6 мм до 4 мм). Адсорбция диоксида углерода на цеолитах во многом обусловлена катионами, это показало возможность снижения массовой доли сероводорода до уровня

менее 100 млн-1, но при этом существенно увеличивается показатель по концентрации хлористых солей по ГОСТ 21534-76 до значения, превышающего норму по первой группе качества. Состав цеолитов, которые являются специфическими активными центрами для диоксида углерода. Специфическое взаимодействие квадрупольной молекулы диоксида углерода с катионами щелочноземельных металлов, входящими в состав кристаллической решетки цеолитов, проявляется в высокой избирательности адсорбции данной примеси из хуже сорбирующейся газовой среды, что используется при разработке соответствующих технологических схем очистки. Для повышения поглотительной способности цеолитов и степени очистки гелия или другого инертного газа от микроколичеств диоксида углерода, а также паров воды в очищаемый газ в определенных случаях вводится небольшая добавка третьего компонента. Этот компонент образует с молекулами примесей химические соединения, обладающие низкой летучестью и прочно удерживаемые адсорбентом. Применение Цеолиты NaX и NaA применяются в следующих основных промышленных процессах: - глубокая осушка газовых потоков: - осушка природного газа; - осушка нефтяного попутного газа; - осушка электрогазовой аппаратуры; - очистка газовых потоков: - очистка природного газа от сернистых соединений, углекислого газа и меркаптанов; - очистка нефтяного попутного газа от сернистых соединений, углекислого газа и меркаптанов; - очистка воздуха от углекислого газа перед его разделением на кислород и азот. - осушка и регенерация трансформаторного масла; осушка и регенерация фреономасляных агентов холодильных установок; - осушка реактивного и дизельного топлива; - разделение смесей углеводородов различного строения: - разделение смесей олефиновых и парафиновых углеводородов; - облагораживание топливных фракций (удаление сероводорода и меркаптанов). Синтетические цеолиты, обладают рядом преимуществ перед аналогами: высокая мезопористость, что облегчает транспорт газа по гранулам и позволяет эффективно использовать весь объем гранулы, повышаются емкостные характеристики материала; цеолиты NaX и NaA получают одностадийной кристаллизацией, в процессе которой происходит построение упорядоченного цеолитного каркаса и повышение прочностных характеристик материала, что позволяет увеличивать межрегенерационный пробег; новый способ проведения стадии ионного обмена цеолита NaA позволяет получать цеолиты KA и CaA максимальной чистоты, что способствует более селективной работе адсорбента в очистке газа от воды и специфических примесей. Наши цеолиты удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к адсорбенту в современной нефтегазохимической промышленности. Благодаря повышенной емкости нашего продукта, увеличится запас адсорбера при возникновении перегрузок по воде. Синтетические цеолиты устойчивы к капельной влаге и не разрушаются при длительном контакте с водной средой. Цеолиты являются уникальным

адсорбентом паров воды. В отличие от силикагелей они успешно поглощают пары воды уже при температуре 100°C и выше. Адсорбционная способность цеолитов при обычных температурах и давлении порядка 200 Па близка к адсорбционной способности при максимальном насыщении. Характеризуются высокими скоростями поглощения влаги, позволяет использовать в динамических процессах короткие слои адсорбента. Области использования цеолитов для осушки воздуха широки. К ним относится осушка в газовой и нефтеперерабатывающей промышленности, где применение цеолитов наиболее масштабно. Цеолит КА широко применяется для осушки разнообразных сред, склонных к разложению и полимеризации: этилена, бутилена, бутадиена, стирола и его смеси с н-гексаном, пентилена, винилацетата, изопрена, дихлорметана, хлороформа, галогенсодержащих хладагентов, газов процесса Вульфа. Специальный цеолит КА-СО для глубокой осушки диоксида углерода Адсорбционная осушка диоксида углерода при его производстве существенно влияет на товарные свойства. Адсорбционные блоки обеспечивают необходимое качество осушки и безопасную работу установки при применении гранулированных цеолитов специального назначения. Они должны иметь высокую поглощающую способность и обладать селективностью по влаге. Для производства эффективного адсорбента разработана новая технология. Синтетический цеолит специального назначения КА применяется в адсорбционных блоках для селективной осушки диоксида углерода на многих предприятиях. В процессах производства диоксида углерода для получения товарной продукции высокого качества необходимо проводить его осушку. Удаление паров воды осуществляется в адсорбционных блоках. В качестве адсорбента обычно используется гранулированный синтетический цеолит или силикагель. Силикагель является широкопористым адсорбентом и помимо воды активно сорбирует и сам диоксид углерода. Основные недостатки силикагелей — неглубокая степень осушки и разрушение его после термического воздействия регенераций. Синтетические цеолиты способны селективно сорбировать вещества, исходя из критического диаметра их молекул. Таким образом, можно подобрать цеолит, сорбирующий строго определённый спектр веществ. Многие годы для осушки диоксида углерода рядом российских предприятий выпускается цеолит КА. Он способен адсорбировать молекулы веществ с критическим диаметром до 3А (1А = 1 Ангстрем =  $1 \times 10^{-10}$  в минус 10 степени м). В случае осушки CO<sub>2</sub> цеолит КА адсорбирует практически только воду (критический диаметр молекулы воды — 2,7 А) и при этом обеспечивает глубокую (до -80 °С) степень осушки по точке росы. Критический диаметр молекулы диоксида углерода составляет 3,1 А, а длина молекулы — 4,1 А. Таким образом, цеолит КА, адсорбируя воду, практически не адсорбирует сам диоксид углерода [2], что крайне важно для стабильного и эффективного процесса адсорбции. На практике иногда используется цеолит NaA, но ввиду большого

размера пор (4 А) он сорбирует и воду, и диоксид углерода, что приводит к нестабильной работе блока адсорбционной осушки. Осушка диоксида углерода осуществляется в адсорбционных блоках. Для проведения качественной осушки определяющими являются высокая динамическая ёмкость по  $H_2O$  и механическая прочность сорбента. Однако гранулированные сорбенты КА общего назначения не в полной мере устраивали предприятия, производящие диоксид углерода [3]. Особенно много замечаний поступало от тех, кто производил низкотемпературный жидкий  $CO_2$ . В связи с этим актуальной задачей современного этапа развития углекислотной отрасли является создание прочного цеолита КА, обладающего также высокой динамической ёмкостью по  $H_2O$ . Традиционно цеолит КА в химической промышленности [9] производится модификацией цеолита NaA катионами  $K^+$  при помощи ионного обмена в растворе [4]  $KCl_2$ . Другой способ получения гранул цеолита КА — реализация прямого синтеза. В НПЦ нашего предприятия разработан способ получения цеолита КА по совмещенному процессу, который включает прямой синтез КА в присутствии солей. В основе традиционной технологии производства цеолита КА лежит оптимальный обмен катиона  $Na^+$  на катион  $K^+$ . В итоге получаемый цеолит обладает достаточной степенью обмена с целью обеспечения селективной сорбции по  $H_2O$ . Обычный обмен  $Na^+$  на  $K^+$  составляет 30-50 %. Обмен свыше 50 % приводит к значительному снижению механической прочности гранулы из-за деформации кристаллической решетки цеолита NaA катионом  $K^+$ , размер которого значительно больше катиона  $Na^+$ . Цеолит КА, получаемый прямым синтезом, имеет высокую механическую прочность, но динамическая ёмкость по воде у него значительно ниже. Цеолиты селективной очистки КА-СО специального назначения, выпускаемые по новой технологии, как следует из таблицы, обладают высокой механической прочностью и повышенной селективностью к  $H_2O$ . Гранула цеолита КА в своем составе не содержит связующего вещества — балласта, который присутствует в гранулах других производителей. Гранулы цеолита КА значительно меньше пылят, чем цеолиты вышеприведённых производителей. Высокие физико-химические свойства гранулированного цеолита КА являются результатом использования нового технологического процесса, лежащего в основе его получения. Гранула синтетического цеолита КА представляет собой единый сросток кристаллов, имеющий высокие механическую прочность и динамическую ёмкость. Дополнительно гранулы проходят отмывку и мокрую полировку поверхности от мелких частиц, способных пылить при работе адсорбера. Цеолит селективной очистки КА-СО торговой марки «РеалСорб» используется в промышленных установках получения диоксида углерода на следующих предприятиях: ОАО «Позис» (г. Зеленодольск). На заводах, где применяли цеолит КА-СО, отмечалась более эффективная его работа по сравнению с ранее используемыми адсорбентами. Основным недостатком при использовании данного цеолита был

высокий перепад давлений [6], вызванный разрушением цеолита в блоке. После загрузки в адсорберы цеолита селективной осушки КА-СО перепад давлений снизился до уровня, соответствующего нормам безопасной и эффективной работы блока осушки. Данный факт подтверждает высокую механическую прочность цеолита КА-СО, наряду с другими его достоинствами. Выводы

Применение синтетических цеолитов КА-СО по сравнению с цеолитами типа NaA и NaX в адсорбционных [7] блоках осушки CO<sub>2</sub> обеспечивает экономичную работу углекислотных установок. Анализ существующих способов производства синтетических гранулированных цеолитов указывает на перспективность используемой технологии получения цеолита КА-СО. В результате этого он обладает лучшими эксплуатационными показателями по сравнению с цеолитами, получаемыми традиционными способами. Приведённые данные помогут специалистам отрасли в выборе адсорбентов для безопасной и эффективной эксплуатации установок производства низкотемпературного жидкого диоксида углерода