

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ PSA В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭТИЛЕНА

Рахимли Фазил Радиг

доктор философии по химии углеводородов, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Азербайджан, г. Баку

PROCESS ANALYSIS OF HYDROGEN PURIFICATION USING PSA TECHNOLOGY IN ETHYLENE PRODUCTION

Fazil Rahimli

PhD in Petrochemical Chemistry, Azerbaijan State Oil and Industry University, Azerbaijan, Baku

Аннотация. Чистота водорода критична для различных промышленных приложений, включая топливные элементы, гидрогенизацию и хранение энергии. Данное исследование посвящено процессу адсорбции с переменным давлением (PSA), применяемому для очистки водорода, побочного продукта производства этилена. Экспериментальные испытания проводились на этиленовом заводе с использованием установки PSA, оснащенной несколькими адсорбционными сосудами, содержащими адсорбенты SiO_2 , активированный уголь и Al_2SiO_5 . Газовая хроматография подтвердила чистоту продукта и минимальные уровни примесей, что подчеркивает его эффективность в производстве этилена.

Abstract. Hydrogen purity is critical for diverse industrial applications, including fuel cells, hydrogenation processes, and energy storage. This study investigates the Pressure Swing Adsorption (PSA) process applied to purify hydrogen, a byproduct of ethylene production. Experimental trials were conducted at an ethylene plant using a PSA unit equipped with multiple adsorber vessels containing SiO_2 , activated carbon, and Al_2SiO_5 adsorbents. Gas chromatography analysis confirmed the product purity and minimal impurity levels, highlighting its efficiency in ethylene production.

Ключевые слова: очистка водорода, адсорбция при переменном давлении (PSA), производство этилена, адсорбирующие материалы, рекуперация водорода.

Keywords: Hydrogen purification, Pressure Swing Adsorption (PSA), ethylene production, adsorbent materials, hydrogen recovery.

Введение. Чистота водорода играет решающую роль в различных областях, таких как технологии топливных элементов, промышленные процессы и двигатели внутреннего сгорания. Водород высокой чистоты, соответствующий стандартам $>99,99$ об.%, является необходимым для топливных элементов транспортных средств [1], тогда как различные уровни чистоты влияют на процесс горения, производительность и выбросы в двигателях с искровым зажиганием [7]. Передовые технологии очистки, включая адсорбцию при

переменном давлении (PSA) и криогенную очистку, играют ключевую роль в обеспечении требуемого уровня чистоты водорода для его эффективного и безопасного использования в различных сферах. Среди наиболее распространенных примесей в водороде встречаются метан, кислород, азот, оксид углерода, диоксид углерода, аммиак, формальдегид, муравьиная кислота, сероводород, хлороводород, причем их концентрации варьируются в диапазоне от 0,0191 до 315 мкмоль/моль [5] [8] [10]. Эти примеси могут негативно воздействовать на топливные элементы и инфраструктуру, что делает соблюдение строгих стандартов чистоты водорода крайне необходимым [3]. Различные методы очистки водорода были изучены в научных исследованиях.

Криогенное разделение, абсорбция, адсорбция, мембранное разделение и кислородопроницаемые мембраны (OPM) относятся к числу исследованных методов [4][11]. Криогенное разделение, хотя и является энергоемким процессом, часто комбинируется с мембранным разделением. Для очистки водорода также используются адсорбция при переменном давлении (PSA) и химическая абсорбция, при этом PSA обеспечивает более высокую чистоту, но при более низких уровнях выхода продукта [9].

Адсорбция при переменном давлении (PSA) широко применяется для очистки водорода, особенно в таких процессах, как сезонное хранение энергии и заправочные станции водорода. Исследования показали, что системы PSA могут эффективно разделять водород из различных газовых смесей, достигая высокой чистоты на уровне примерно 99,95% [6]. Для повышения энергоэффективности и уменьшения объема системы были разработаны модульные PSA-системы с несколькими адсорбционными слоями, демонстрирующие перспективные результаты в процессах разделения и очистки водорода [12] [2]. Эти достижения в технологии PSA подчеркивают ее значимость для отраслей, зависящих от высокочистого водорода, а также необходимость дальнейших исследований и разработок для ее оптимизации и применения в различных промышленных процессах. Существует множество методов очистки водорода, включая криогенное разделение, абсорбцию, адсорбцию и мембранное разделение. Однако остаются пробелы в понимании того, как технология PSA работает в различных условиях и с различными адсорбентами. Большинство исследований сосредоточены на общей производительности PSA, а не на специфических адсорбентах, таких как SiO_2 , активированный уголь и Al_2SiO_5 , в реальных промышленных условиях. Проблемы, связанные с удалением примесей, селективностью адсорбентов и эффективностью извлечения водорода, изучены недостаточно. Данное исследование восполняет эти пробелы путем тестирования различных адсорбентов в системе PSA на этиленовом производстве для анализа их влияния на чистоту водорода.

Экспериментальная часть. Эксперименты проводились на этиленовом заводе, где водород является побочным продуктом процесса производства этилена. В установке адсорбции при переменном давлении (PSA), используемой в ходе экспериментов, было несколько адсорберных сосудов, заполненных адсорбентами, а также высоконапорные клапаны, датчики давления и система управления для контроля цикла. Газовая смесь, поступающая в PSA-установку, состояла из водорода, метана, этана, этилена и других углеводородов, типичных для отходящего газа этиленового производства. Основной задачей контроля качества продукта было обеспечение требуемой чистоты водорода, а также выявление перегрузки адсорбционного материала, что могло указывать на сбой в процессе. Чистота продукта контролировалась путем регулярного ручного отбора проб. Ключевым примесным компонентом в продукте PSA является CH_4 , тогда как CO является критическим для последующих стадий обработки. Процесс адсорбционного разделения с непрерывной подачей продукта состоит из нескольких сосудов высокого давления, заполненных адсорбентом, соединительных трубопроводов и соответствующих управляющих клапанов. Во время работы как минимум один адсорбер находится в рабочем цикле под высоким давлением и отделяет примеси от газового потока, в то время как другие адсорберы проходят процесс регенерации. Программное управление обеспечивает последовательность операций и смену адсорберов, чтобы поддерживать чистоту продукта. Таким образом, программная система гарантирует, что до того, как емкость активного адсорбера будет исчерпана, другой адсорбер будет регенерирован и подготовлен для работы. Способность адсорбента поглощать газ снижается при повышении температуры подачи, однако эффект продувки улучшается при более высоких температурах. Оптимальная температура для процесса PSA составляет от 20°C до 40°C. Хотя допустимы более высокие температуры, их увеличение приводит к снижению адсорбционной

емкости. В то же время адсорбция при температурах ниже 20°C нежелательна из-за негативного влияния низких температур на процесс продувки.

Таблица 1 представляет характеристики различных адсорбентов, используемых в процессе. Эти характеристики включают массу адсорбента, активный состав и внешний вид каждого типа адсорбента.

Таблица 1.

Характеристики адсорбентов

Тип адсорбента	Масса адсорбента (кг)	Активный состав	Внешний вид
A	500	SiO ₂	Белый, без запаха, гранулированный
B	900	Активированный уголь	Белый, без запаха, гранулированный
C	14300	Цеолиты	Белый, без запаха, гранулированный

Экспериментальное исследование было направлено на процесс адсорбции с изменением давления (PSA), применяемый для очистки сырого водорода, побочного продукта процесса крекинга на этиленовом заводе. Газ на входе, состоящий из 91,86% H₂, 0,3% N₂, 0,21% CO, 4,62% CH₄ и 59 ppm O₂, первоначально обрабатывался при контролируемых условиях 40°C и давлении 32 атм. После поступления в установку PSA, газ последовательно проходил через слои адсорбента, включающие SiO₂, активированный уголь и Al₂SiO₅, предназначенные для селективного удаления загрязняющих веществ, таких как CO, CH₄, N₂ и O₂. В ходе фазы адсорбции эти примеси эффективно адсорбировались, в то время как водород высокой чистоты с составом 99,99% H₂, 11 ppm N₂, без CO, 1 ppm CH₄ и 6 ppm O₂ выходил как продукт. Следующие фазы десорбции включали снижение давления до 0,01 атм для регенерации адсорбентов, что обеспечивало эффективную очистку водорода и подготовку системы к последующим циклам. Газохроматографический анализ подтвердил достигнутую чистоту водорода и минимальные уровни примесей как в продуктовой, так и в рафинатной потоках, что подтвердило эффективность процесса PSA при заданных эксплуатационных параметрах. Кроме того, гипотетический анализ предполагает, что повышение температуры до 50°C может незначительно снизить чистоту водорода до примерно 99,97%. Экспериментальные результаты продемонстрировали стабильную работу с высокой восстановлением водорода (85%) и стабильной работой в течение нескольких циклов, что подчеркивает пригодность технологии PSA для улучшения чистоты водорода в промышленных приложениях, особенно в нефтехимическом секторе.

Результаты. Экспериментальное исследование процесса адсорбции с изменением давления (PSA) для очистки водорода на этиленовом заводе продемонстрировало стабильную работу и достижение водорода высокой чистоты. Газохроматографический анализ подтвердил среднюю чистоту водорода 99,99% с минимальными примесями: 11 ppm N₂, без CO, 1 ppm CH₄ и 6 ppm O₂ в продуктовом потоке. Тесты на чувствительность к температуре показали оптимальную эффективность адсорбции при 40°C, что обеспечивало наивысшую чистоту, в то время как незначительное повышение температуры до 50°C слегка снижало чистоту до 99,97%. Фазы десорбции при 0,01 атм эффективно регенерировали адсорбенты, обеспечивая стабильную работу в течение нескольких циклов. Установка PSA сохраняла высокий коэффициент восстановления водорода, составивший 85%, что подчеркивает её эффективность для промышленных масштабов.

Эти результаты подтверждают целесообразность интеграции технологии PSA в этиленовые производственные мощности для повышения восстановления водорода и его чистоты, что способствует устойчивым практикам и оптимизации ресурсов в нефтехимической промышленности. В будущем исследования могут сосредоточиться на дальнейших стратегиях оптимизации для улучшения энергоэффективности и экономической жизнеспособности систем PSA в промышленной среде.

Список литературы:

1. Adachi, T. (2022). Production of High-Purity Hydrogen Through Ammonia Decomposition and Gas Removal (pp. 391–400). https://doi.org/10.1007/978-981-19-4767-4_25
2. Azira, N., Muin, A., Isah, A., Asli, U., Sadikin, A., Norazahar, N., Kamaruddin, M., Hassim, M., Shin, H., Azman, N., & Johor, J. (2021). A Short Review on Various Purification Techniques Suitable for Biohydrogen-Mixed Gases. *Journal of Energy and Safety Technology (JEST)*, 3, 1.
3. Beurey, C., Gozlan, B., Carre, M., Bacquart, T., Morris, A., Moore, N., Arrhenius, K., Meuzelaar, H., Persijn, S., Rojo, A., & Murugan, A. (2021). Review and Survey of Methods for Analysis of Impurities in Hydrogen for Fuel Cell Vehicles According to ISO 14687:2019. *Frontiers in Energy Research*, 8, 615149. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.615149>
4. Jia, J., He, G., Zhang, Y., & Caro, J. (2020). Hydrogen purification through dual-phase oxygen permeable membrane with excellent stability. *Angewandte Chemie*, 133. <https://doi.org/10.1002/ange.202010184>
5. Kalman, V., Voigt, J., Jordan, C., & Harasek, M. (2022). Hydrogen Purification by Pressure Swing Adsorption: High-Pressure PSA Performance in Recovery from Seasonal Storage. *Sustainability*, 14(21). <https://doi.org/10.3390/su142114037>
6. Karine, Arrhenius., Oliver, B ker., Andreas, Fischer., Stefan, Persijn., Niamh, Moore. (2020). Development and evaluation of a novel analyser for ISO14687 hydrogen purity analysis. *Measurement Science and Technology*, 31(7) <https://doi.org/10.1088/1361-6501/AB7CF3>
7. Lee, T., Kim, T., Park, T., Choi, W., Kim, H., & Lee, H. (2013). Hydrogen Impurities Analysis From Proton Exchange Membrane Hydrogen Production. *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, 24. <https://doi.org/10.7316/KHNES.2013.24.4.288>
8. Park, J. N., Jeon, M. H., Hong, S. H., & Kim, C.-E. (2018). PSA System for Compact Hydrogen Station. 2018 21st International Conference on Electrical Machines and Systems (ICEMS), 918–921. <https://doi.org/10.23919/ICEMS.2018.8549356>
9. Pawulski, Richard., Houle, Sylvain., Fillion, Brian., Chen, Yudong., Norval, Graeme, William. (2020). Purification of hydrogen. Publication of US10882744B2
10. Pluvina ge, G., & Julien, C. (2022). Risks Associated with the Use of Hydrogen as an Energy Carrier or Source. *Journal of Energy and Power Technology*, 4, 1–1. <https://doi.org/10.21926/jept.2203029>
11. Pratiwi, V., Sutikno, J., & Handogo, R. (2017). Simulation of Hydrogen Purification using Two Bed System Pressure Swing Adsorption. *IPTEK Journal of Proceedings Series*, 14. <https://doi.org/10.12962/j23546026.y2017i2.2272>
12. Sharip, M. S., Sazali, N., Ibrahim, H., Jamaludin, A. S., & Aziz, F. (2020). A Review on Effectiveness of Numerous Technologies by Utilizing Hydrogen. In M. N. Osman Zahid, R. Abd. Aziz, A. R. Yusoff, N. Mat Yahya, F. Abdul Aziz, & M. Yazid Abu (Eds.), *iMEC-APCOMS 2019* (pp. 423–428). Springer Singapore.