

十万等级空分装置分子筛性能衰减问题研究分析

王文龙 姜 永 李登桐

国家能源集团宁夏煤业有限责任公司煤制油空分厂 宁夏 银川 750409

摘 要：空分装置在工业生产中举足轻重，其纯化器中的分子筛性能直接影响运行效率和产品质量。本文以某厂12套十万等级空分装置为研究对象，重点探讨林德系列空分装置纯化器中分子筛的性能衰减及粉化问题。

关键词：分子筛；粉化；空分设备；吸附能力下降

1 引言

空分装置在工业生产中起着至关重要的作用，它能够将空气中的各种气体分离出来，为下游装置提供生产所需的氧气、氮气、氩气等气体产品。当前空分装置多采用立式径向流分子筛吸附净化除去空气中的水、二氧化碳等杂质，其分子筛性能直接影响到空分装置的运行效率和产品质量。随着工业的不断发展，对空分装置的要求也越来越高，因此，纯化器分子筛性能衰减研究具有重要的意义。

2 分子筛

分子筛是人工合成的硅铝酸盐晶体，其硅铝比不同制成各种不同型号分子筛，如A型、X型、Y型等，并经过交换不同的金属阳离子变成同类型、不同类别的分子筛。^[1]依据晶体内部孔穴大小吸附或排斥不同的物质分子，同时根据不同物质分子极性或可极化度而决定吸附的次序，达到分离的效果，因而被形象的称为“分子筛”。分子筛的孔径分布是非常均一的，因而分子筛比其他类型吸附剂更具有其独特的优越性。具有极高的干燥分离度，可以有效地避免分离时所产生共吸附现象，提高吸附效果。可以在同一系统中同时完成干燥和物质的纯化。在较高的温度条件下，分子筛同样具有一定的吸附容量。具有净化效率好，阻力小、能耗低、安全、可靠、寿命长的特点。^[2]

3 分子筛换装及运行情况

我厂有已建成并投用的12套十万等级空分装置^[3]，其中6套林德空分装置纯化器设计为单层床结构，仅装有分子筛，设计装填量230吨，因无三氧化二铝吸附去除空气中含有的水份，因此分子筛吸附时要求空气温度不大于

5℃。设计大气中二氧化碳含量不高于750ppm，分子筛使用寿命为5年。

2020年夏季开始，林德系列1-4#空分装置分子筛吸附末期存在二氧化碳、氧化亚氮含量上涨现象，因分子筛吸附顺序为水 > 乙炔 > 二氧化碳 > 氧化亚氮、甲烷，故氧化亚氮、二氧化碳超标说明分子筛吸附效果变差，存在分子筛失活现象，若进一步吸附，将导致氧化亚氮、甲烷严重超标或乙炔穿透，引发高压板式换热器两相界面处爆炸，严重时造成主冷凝换热器闪爆。

2023年3月，3#分子筛由林德原装分子筛更换为小颗粒分子筛，因分子筛粒径由 $\phi 3\pm 0.1\text{mm}$ 变更为 $\phi 2\pm 0.2\text{mm}$ ，故增加20目丝网（孔径0.5mm）。A罐装填106.7t，B罐装填105.9t。2023年6月19日，对分子筛开展性能测试，A罐吸附累积量4907ppm，B罐吸附累积量4325ppm。如图1所示



图1 纯化器新增丝网图

2024年1月11日开始，3#纯化器A罐分子筛吸附性能逐步下降，2024年1月12日累积吸附量最低降至2686ppm，低于合同约定值（4小时累积吸附量4000ppm）。如表1所示：

表1 分子筛运行数据表

开始吸附时间	二氧化碳瞬时量 (ppm)	二氧化碳累计量 (ppm)	加工气量 (Nm ³ /h)	A罐吸附时长	缩短时间	纯化后二氧化碳最高值 (ppm)
2024/1/11 6:03	1200	3792	463000	3时20分	0时40分	0.71
2024/1/12 21:32	1300	2686	494800	3时50分	0时10分	0.43

续表:

开始吸附时间	二氧化碳瞬时量 (ppm)	二氧化碳累计量 (ppm)	加工气量 (Nm ³ /h)	A罐吸附时长	缩短时间	纯化后二氧化碳最高值 (ppm)
2024/1/13 5:25	1300	3415	472800	3时11分	0时49分	0.5
2024/1/19 5:32	1164	4166	430000	3时22分	0时38分	1.12

4 分子筛吸附性能下降原因分析及措施

分子筛吸附能力下降原因较多,如分子筛老化,超出使用寿命;分析测点故障;分子筛进水;阀门内漏或负荷过高,大气环境恶劣二氧化碳等杂质含量高,纯化入口温度高,含水量大等原因导致分子筛超量吸附;分子筛再生不彻底;床层高度不足导致空气短路等原因导致,经过逐一排查,均已排除。为保证装置运行,采取下述措施,维持装置运行稳定

4.1 分子筛在线补填

纯化器运行按吸附-泄压-加热-冷吹-升压-吸附程序循环运行。在纯化器泄压后,冷吹前暂停顺控程序,利用该段时间补填分子筛,在装置不停车的情况下,解决分子筛沉降问题。分子筛沉降除粉化等正常现象,也可能是纯化器丝网破损导致的。如图2所示:

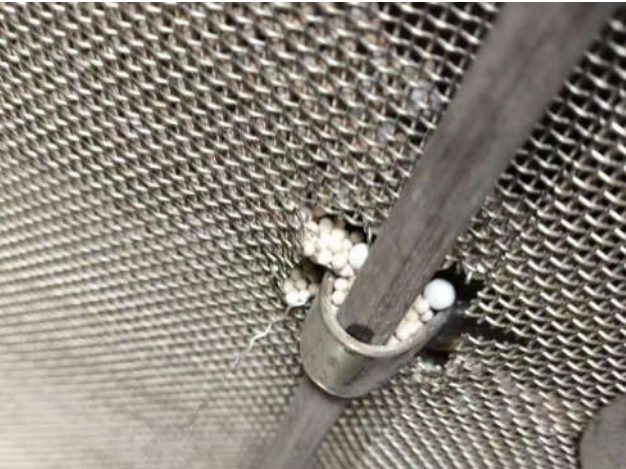


图2 纯化器丝网破损图

4.2 提高再生温度,分子筛特殊再生

对分子筛开展高温再生,加热末期纯化入口温度提高至100℃,冷吹峰值提高至160℃,确保分子筛再生彻底。若装置存在特殊再生系统,可进行特殊再生,提高分子筛性能,但频繁特殊再生会缩短分子筛的使用寿命。

分子筛长期超负荷吸附,或者停用期间长期暴露在空气环境下,均会导致分子筛吸附性能下降,虽然通过正常再生可恢复分子筛部分吸附能力,但仍会导致纯化出口二氧化碳含量超标。当前,此类超标现象与分子筛吸附饱和的超标现象存在较大的差别。如图3所示:

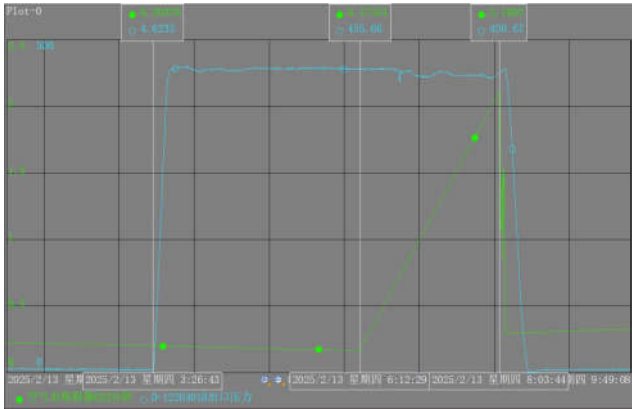


图3 非分子筛吸附饱和现象示意图

4.3 增加死区排放阀

在纯化器顶部增加死区排放阀,其主要作用是排除死区内的杂质和水分。在吸附过程中,死区内的气体无法参与吸附,容易导致杂质和水分积聚,从而影响吸附效果。通过增加死区排放阀,可以定期将死区内的气体排出,提高吸附效率和气体纯度。

4.4 入口管线增加导淋

在入口管线增加导淋的目的是及时排除管线中的杂质和水分。在空分装置运行过程中,空气中的水分和杂质可能会进入入口管线,如果不及时排除,它们会进入纯化器内部,影响吸附效果。通过增加导淋,可以在管线低点设置排放口,定期将管线中的杂质和水分排出,保证进入纯化器的气体质量。

此外,通过增加导淋的排放情况也可判断是否存在丝网破损等情况发生。若持续大量排放整颗分子筛,且纯化器分子筛沉降异常增大,则可判断为丝网破损。经长时间排查,上述情况未发生。

5 处置效果及研究

对3#空分装置纯化器补填分子筛及特殊再生后,进行了长时间的运行监测。2024年1月30日,环境中二氧化碳瞬时含量1000ppm左右,对纯化器开展测试,延时1小时,5小时累积吸附量4058ppm,纯化出口二氧化碳0.2ppm,满足技术要求。

经过上述措施后,虽能够满足生产要求,但分子筛性能下降根本原因尚未查出,且运行期间分子筛粉化较严重。

当前怀疑主要是由下述原因导致:

基于当前林德立式径向流分子筛单元罐体尺寸和空气处理量进行核算,发现在靠近内测格栅板区域气速偏高,虽然正常状态,或者理论上整体不会出现流化床效应,但是由于局部格栅拼接实际存在局部环形无孔区,因此径向气流(从外向内)在遇到这些局部阻碍时,会产生气流扰动,而非理想状态下的直线穿过。

这种局部湍流会引起个别球形颗粒的旋转,从而产生磨耗出粉效应。磨损后的分子筛小于筛网孔径形成漏剂。在应对此种出粉因素上,大颗粒自重原因不容易被吹动,且相对的被气流带动的可能性比小颗粒要小,也因此减少了旋转、震动而产生的颗粒间的摩擦。

此外,经过计算得知,吸附器外层速度约为0.13m/s,满足使用需求,但是外层吸水后,强度下降容易粉化。床层中将近20吨分子筛处于吸附水状态,因此更容易出粉。吸附器内层空塔速度达到为0.33m/s,要求颗粒直径在3.3mm以上,才能不出现流化态,减少摩擦出粉。选用颗粒较小2mm时,床层处于流化态,很容易摩擦出粉尘。

结束语

综上所述,虽然 $\phi 2\text{mm}$ 的小颗粒在动态吸附性能上高于 $\phi 3\text{mm}$ 颗粒约30%。但是基于现场实际操作经验来看,结合进口温度调节,随时跟踪进口 CO_2 累积浓度,以及随时干预切换等手段,应对大气中二氧化碳含量1000-1200ppm范围内的水平,已经可以满足生产需要。而当前比较突出的矛盾点反而是出粉的问题。因此从整体策略上,选用大颗粒实际上也是出于各个方面更加综合、平衡的考虑。

参考文献

- [1]刘小军.浅析10万等级空分分子筛的设计理念[J].建筑工程技术与设计,2018(22):55.
- [2]李东升,胡宗智,赵君.材料物理化学实验[M].华中科技大学出版社,2010.
- [3]郭中山,姜永,李登桐.特大型集群化空分设备运行与维护[M].中国石化出版社,2019.