

ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИЗАТОРОВ НУ-ОПТИМА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССАХ РИФОРМИНГА

Представлено краткое технико-экономическое обоснование выбора анализатора НУ-ОПТИМА для непрерывного контроля концентрации водорода в водородсодержащем газе риформинга и в других сходных технологических газах. Эти анализаторы отличаются высокой селективностью, минимумом обслуживания и возможностью точного управления процессом с максимальным выходом целевых продуктов.

Современные процессы нефтепереработки используют в производстве водород. Он образуется как в самих процессах, в результате химических реакций, так и добавляется извне. Надежное и точное измерение концентрации водорода – важный фактор для обеспечения как экономической эффективности процессов, так и для получения продуктов требуемого качества. Типичным процессом такого рода является каталитический риформинг, известный также как *платформинг*, или *процесс UOP*. Ниже этот процесс рассмотрен в качестве примера применения анализатора НУ-ОПТИМА.

1. Основы процесса

Процесс каталитического риформинга преобразует нафтеновые и парафиновые компоненты в ароматические и изопарафиновые соединения для повышения *октанового числа* моторных топлив, рис. 1. Одним из продуктов процесса также является *водород*, который используется как в самом риформинге, так и в других важнейших процессах нефтепереработки.

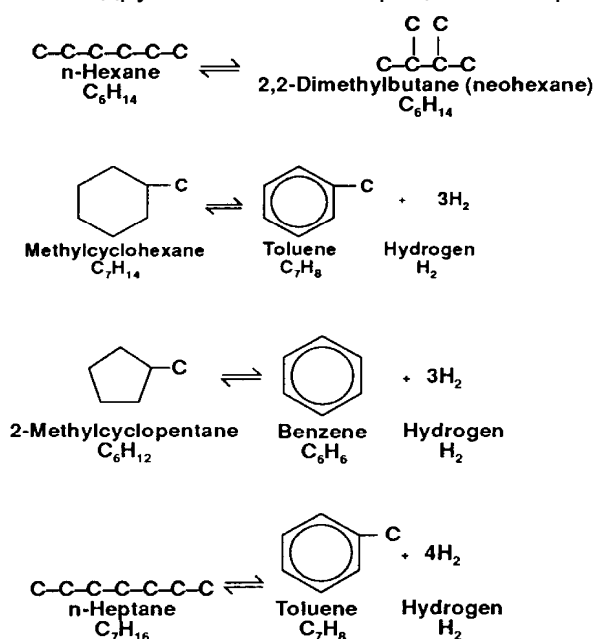


Рис. 1. Типичные реакции процесса риформинга

Водород, образующийся в результате этих реакций, на последней стадии отделяется от реформата, и возвращается обратно в процесс. Некоторые реализации процесса также включают дополнительный блок осушки газа рецикла.

Процесс UOP реализуется либо в периодическом варианте регенерации (цикл производства от 3 месяцев до 3 лет и цикл регенерации), либо в варианте с непрерывной регенерацией катализатора. Катализаторами процесса являются металлы (платиновой группы в комбинации с редкоземельными металлами) и кислоты (хлориды). Регенерация представляет собой последовательность процедур, включающих выжигание кокса с поверхности катализатора, восстановление свойств катализатора, обработку *хлоридами* и *сульфидами*.

2. Зачем измерять концентрацию водорода?

Как следует из приведенных реакций, процесс сопровождается значительным выделением водорода. Помимо приведенных выше *целевых* реакций, из-за того, что процесс идет при высокой температуре, имеют место многочисленные *побочные* реакции, в результате которых происходит закоксовывание катализатора и снижение его эффективности. Подавление побочных реакций возможно путем повышения парциального давления водорода, образующегося в процессе. По этой причине на установках риформинга применяется циркуляция водорода под давлением (т.н. водородсодержащий газ рецикла, ВСГ). Хотя повышение парциального давления водорода сдвигает целевые реакции в сторону исходного продукта и снижает выход компонентов с высоким октановым числом, оно значительно увеличивает продолжительность непрерывной работы катализатора.

В общем случае, оптимизация работы установки осуществляется вариацией температуры, давления водорода и кратностью циркуляции ВСГ. Водород, образующийся в процессе риформинга, представляет собой ценное сырье для многих других процессов нефтепереработки (обычно для гидроочистки). По этой причине лишь часть водорода возвращается обратно в процесс в виде ВСГ рецикла.

Однако, в зависимости от типа исходного сырья, состояния катализатора и температуры процесса, концентрация водорода в ВСГ может изменяться в широких пределах, от 60 до 90%. Поэтому для поддержания необходимого парциального давления водорода в процессе, необходимо точное измерение его концентрации в режиме реального времени.

Знание концентрации водорода позволяет оптимально регулировать количество ВСГ, направляемого в рецикл и управлять кратностью циркуляции. С одной стороны, это увеличивает объем водорода, который можно использовать для других процессов, с другой – обеспечивает необходимое время непрерывной работы катализатора.

Такая оптимизация значительно снижает энергозатраты предприятия на компримирование и подогрев рециркуляционного ВСГ, а также на производство дополнительного количества водорода на установке конверсии метана.

Эти меры имеют серьезный финансовый эффект. Например, на одном из предприятий нефтепереработки в США анализатор H₂-OPTIMA использовался в течение 4 лет для точного измерения концентрации водорода в ВСГ. Путем оптимизации работы установки риформинга ежегодная экономия на энергозатратах и производстве водорода оценивалась в 2 млн. USD. При этом стоимость анализатора, с учетом системы пробоотбора и эксплуатационных затрат, оценивается в 75 тыс. USD. Тем самым срок окупаемости анализатора порядка 20 дней. Даже если считать, что приведенная экономия завышена, срок окупаемости анализатора порядка одного – двух месяцев.

Следует сказать, однако, что эффективное применение анализатора требует глубокого понимания работы конкретной установки риформинга, типа катализатора и особенностей протекания химических реакций.

3. Проблемы измерения водорода в рециркуляционном газе

Проблемы измерения водорода в ВСГ сходны с проблемами измерения влажности этого газа. Несмотря на кажущуюся простоту, *непрерывное* измерение сопряжено с серьезными трудностями, в основном обусловленными наличием разнообразных примесей в анализируемом потоке.

Во-первых, газ рецикла содержит капли масла, попадающие в поток из компрессора. Наличие масла обычно не отмечается в спецификации процесса, однако на самом деле капли масла всегда присутствуют в потоке. Если не принять специальных мер, определение концентрации водорода любым методом становится невозможным из-за конденсации масла на поверхности чувствительного элемента датчика.

Также следует иметь в виду, что при нормальной работе установки риформинга (особенно если установка работает при максимальной нагрузке) в газе рецикла присутствуют высококипящие углеводороды C₅+. Влияние этих высококипящих углеводородов на измерение сходно с влиянием компрессорного масла.

Другой серьезной проблемой является хлориды, необходимые для образования кислотных поверхностных центров на катализаторе. Это приводит к тому, что в анализируемом потоке содержится небольшое количество соляной кислоты. Постоянное воздействие кислоты заметно сокращает срок службы любого детектора или выводит анализатор из строя. Следует отметить, что наличие следовых количеств HCl также иногда не указывается в спецификации ВСГ. Особенно высокая концентрация кислоты возможна в процессе регенерации катализатора. Обычно анализатор просто изолируется на время регенерации.

4. Решение проблем измерения с помощью анализатора HY-OPTIMA

Одной из особенностей водорода является его растворимость в металлах и проникновение через металлическую мембрану, что связано с аномально быстрой диффузией атомов водорода в кристаллической решетке. Наиболее ярко это проявляется для палладия и его сплавов. Внедрение атомов водорода в междоузлия кристаллической решетки приводит к изменению электромагнитных свойств металла, в частности, *проводимости*. Если измерить изменение сопротивления палладия, то можно связать ее с концентрацией растворенного в нем водорода, следовательно, и с концентрацией водорода в окружающей палладий газовой среде, рис. 1

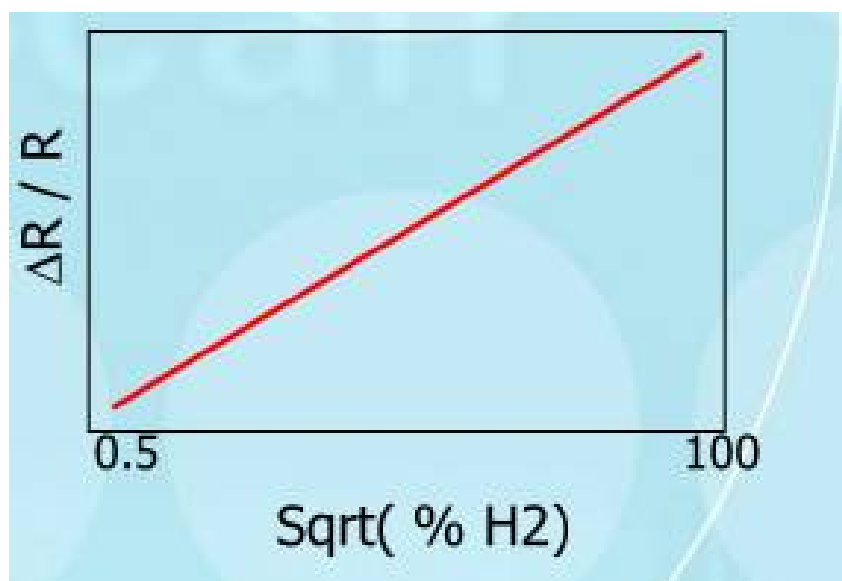


Рис. 1. Избыточное сопротивление датчика Pd-Ni в соответствии с законом Сиверта пропорционально корню квадратному из парциального давления в широком диапазоне – от 0.005 до 35 бар.

Этот метод измерения реализован в Pd – Ni датчиках водорода HY-OPTIMA. По своему физическому принципу такой датчик чрезвычайно *селективен* по отношению к водороду в разнообразных *многокомпонентных* газовых средах. В частности, углеводороды C₁ – C₃, инертные газы, CO₂, и другие газы, присутствующие в ВСГ, никак не влияют на измерение концентрации водорода.

Вместе с тем, в датчиках HY-OPTIMA удалось преодолеть некоторые технические проблемы, возникающие при измерении на потоке в ВСГ.

Решение проблемы масла и углеводородов C₅+ осуществляется двумя способами.

Во-первых, сама пробоотборная система имеет специализированные сепараторы и фильтры, полностью удаляющие масло и другие высококипящие углеводороды из потока. Рекомендуется оснащать систему пробоотбора для риформинга мембранными сепараторами, исключая влияние конденсата углеводородов C₅+.

Второй и наиболее кардинальный способ решения этой проблемы – повышение рабочей температуры датчика до 70°C. При такой температуре датчика высококипящие примеси (масло, C₅+), присутствующие в ВСГ в газовой фазе, не конденсируются и не влияют на физические свойства поверхности датчика.

Как отмечалось выше, избежать попадания соляной кислоты в анализатор невозможно: в малых концентрациях, порядка 100 ppm, кислота присутствует в газе рецикла в нормальном режиме. Хотя сам по себе сплав Pd – Ni обладает хорошей коррозионной стойкостью, применение датчиков имеет определенные ограничения на содержание в них агрессивных примесей. Предварительное кондиционирование этих датчиков дает возможность использовать их в газах, содержащих такие примеси на процентном уровне. Однако, обычное исполнение подразумевает ограничение постоянного содержания кислоты в анализируемом газе ниже 100 ppm.

Этот вопрос, однако, может быть легко решен на уровне системы пробоподготовки. Для этого достаточно установить патрон – поглотитель HCl. Учитывая реальную концентрацию соляной кислоты в ВСГ, емкости такого патрона достаточно на весь цикл непрерывной работы установки. Пример системы подготовки пробы, интегрированной с анализатором приведен на рис.2.



Рис. 2. Анализатор НУ-ОПТИМА, интегрированный с системой пробоподготовки, в погодозащищенном шкафу для установки на открытой площадке (с разрешения компании ООО «Технодизайн-М»). Взрывозащищенное исполнение.

5. Краткое сравнение с другими системами анализа водорода

Учитывая важность анализа водорода в процессе риформинга, этому измерению на протяжении многих лет уделялось серьезное внимание. Долгое время для этой цели использовались термокондуктометрические (TCD) анализаторы водорода.

Если для подпиточного газа, состоящего практически из чистого водорода, применение TCD датчиков не вызывает проблем, измерение концентрации водорода в газе рецикла такими датчиками проблематично. Конструктивно TCD анализаторы разных производителей (Emerson X-STREAM, NOVA 430, Аналитприбор ДИСК-ТК, Гамма и многие другие) практически не отличаются друг от друга, проблемы анализа для них типичны и не зависят от изготовителя/поставщика.

TCD анализаторы основаны на отличии теплопроводности водорода от теплопроводности других газов и не специфичны. Их показания подвержены, в большей или меньшей степени влиянию других компонентов газового потока. Если в бинарных смесях это влияние можно в достаточной степени компенсировать соответствующим выбором референсного газа, то в многокомпонентных потоках, состав которых изменяется во времени, это практически невозможно. Именно таким потоком, содержащим как углеводороды, так и некоторые кислородсодержащие компоненты, является ВСГ: в зависимости от загрузки установки, состояния катализатора и температурного режима количество углеводородов, их фракционный состав могут изменяться, тем самым, искажая результаты измерения концентрации водорода анализатором TCD. Как и любой датчик, основанный на измерении температуры, TCD анализатор подвержен влиянию температуры анализируемого потока, флуктуации которой вносят дополнительную погрешность. По этой причине анализируемый газ должен быть кондиционирован и термостатирован. Практически, если температура газа выше 50°C, то изменение температуры за счет теплопроводности становится слабым, и измерение малых концентраций H₂ проблематично.

До недавнего времени, когда вопросы экономической эффективности производства моторных топлив, оптимизации работы установок риформинга и всего НПЗ не были столь актуальны, приблизительное измерение концентрации водорода в ВСГ термокондуктометрическими анализаторами было достаточным. Однако, по мере углубления нефтепереработки и достижения максимальной эффективности при минимальных затратах, вопрос точности измерения водорода возник вновь. По этой причине для этого, относительно простого анализа, стали применять дорогие в обслуживании газовые хроматографы, одновременно с концентрацией водорода выдающие и начальный углеводородный состав (C₁ и C₂) газа рецикла.

Новое поколение анализаторов водорода H₂-OPTIMA свободно от перечисленных выше недостатков. Метрологические характеристики этого анализатора гораздо лучше, чем у термокондуктометрических датчиков. Анализатор H₂-OPTIMA включен в последние ревизии спецификаций UOP/Honeywell процессов риформинга и каткрекинга с непрерывной регенерацией катализатора. Малый размер датчика дает возможность его размещения в компактном взрывозащищенном корпусе и интегрировать в искробезопасные схемы аналоговых выходов и цифровых интерфейсов.

6. Заключение

Анализаторы H₂-OPTIMA являются наилучшим решением для измерения концентрации водорода в ВСГ рецикла в процессе риформинга и других аналогичных процессах нефтепереработки. Опыт эксплуатации таких анализаторов для данного приложения исключает ошибку в выборе конфигурации и обеспечивает надежное управление процессом.

©Artvik, Inc., 2017