

ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИЗАТОРОВ АМЕТЕК ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ РЕЦИРКУЛЯЦИОННОГО ГАЗА РИФОРМИНГА

В настоящем документе представлено краткое технико-экономическое обоснование выбора анализатора АМЕТЕК 5000 для непрерывного контроля влажности водородсодержащего газа риформинга. Эти анализаторы отличаются исключительной надежностью, минимумом обслуживания и возможностью точного управления процессом с максимальным выходом целевых продуктов. Ведущие нефтеперерабатывающие компании – АМОСО, СОНОСО, МОБИЛ ОИЛ, ЕХХОН и др., - многие годы используют анализатор АМЕТЕК.

Этот прибор был впервые разработан и применен для определения влажности газа риформинга в процессе *UOP*. Анализатор 5000 и сейчас остается лидером в этом приложении. Достаточно сказать, что только в Европе около 100 таких приборов управляют процессами риформинга, а всего в мире для решения этой задачи их используется свыше 300.

1. Основы процесса риформинга

Процесс каталитического риформинга преобразует нефтяные 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 процессе риформинга, так и в других важнейших процессах нефтепереработки.

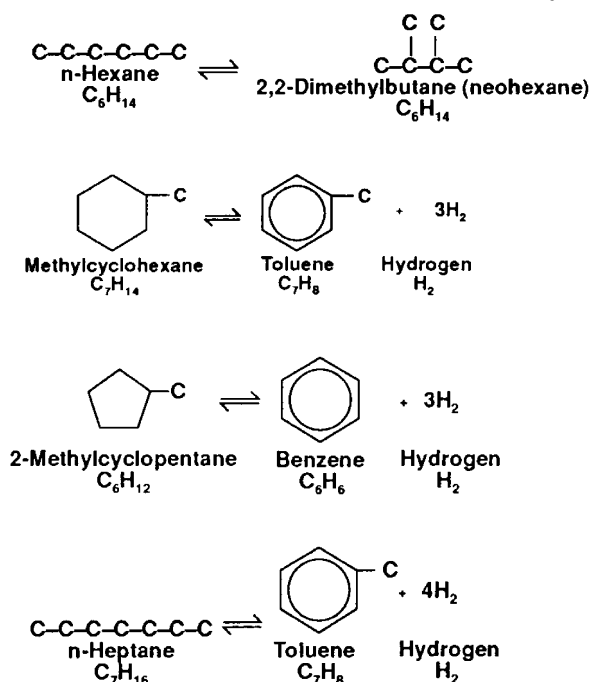


Рис. 1. Типичные реакции процесса риформинга

Катализаторами процесса риформинга являются металлы (обычно платиновой группы в комбинации с редкоземельными металлами) и кислоты (хлориды). Типичная схема процесса, а также возможные точки контроля влажности, показаны на рис.2. Некоторые реализации процесса также включают дополнительный блок осушки в линии газа рецикла, тогда влажность обычно измеряется до и после этого блока, чтобы иметь возможность контролировать работу осушителя.

Процесс *UOP*, называемый в России *платформингом*, реализуется либо в периодическом варианте регенерации (цикл производства от 3 месяцев до 3 лет и цикл регенерации), либо в варианте с непрерывной регенерацией катализатора. Регенерация обычно представляет собой последовательность процедур, включающих выжигание кокса с поверхности катализатора, восстановление свойств катализатора, обработку *хлоридами* и *сульфидами*.

2. Почему необходимо измерять влажность в процессе риформинга?

Концентрация хлоридов на поверхности катализатора критически важна для правильной работы установки: слишком малое их содержание недостаточно для осуществления кислотного катализа, в то время как избыточное количество приводит к протеканию побочных реакций крекинга. Концентрация хлоридов на поверхности катализатора связана с содержанием воды, имеющейся исходно в потоке реформата (образующейся из кислородсодержащих компонентов реформата) и добавляемой независимо. Содержание воды на поверхности катализатора напрямую связано с ее содержанием в рециркуляционном водородсодержащем газе. Следовательно, измеряя влажность рециркуляционного газа можно весьма точно контролировать содержание воды на поверхности катализатора, а, следовательно, и его каталитическую активность.

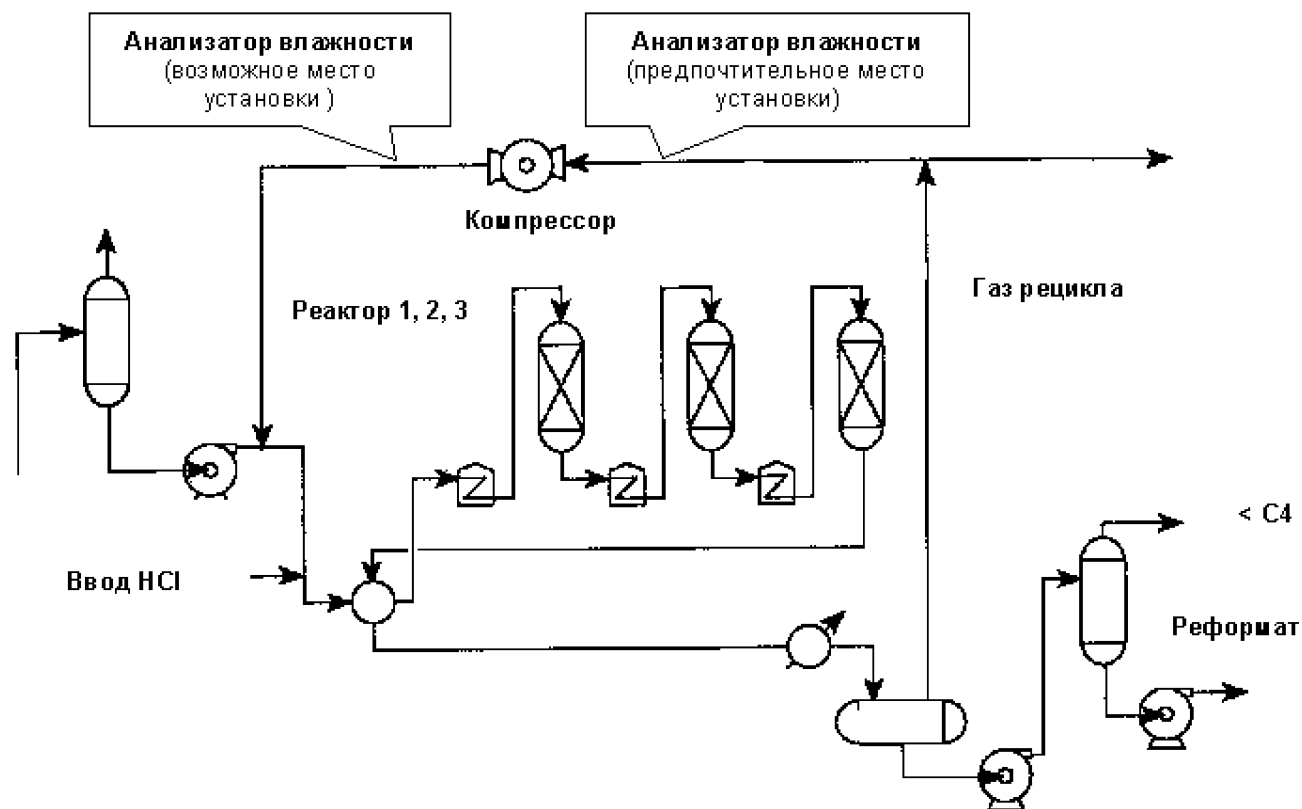


Рис. 2. Схема процесса риформинга и возможные точки контроля влажности

Верхние и нижние границы содержания воды в газе рецикла, а также ее оптимальное значение, обеспечивающее максимальный выход продукта, устанавливаются, как правило, изготовителем катализатора. Поэтому непрерывный контроль влажности газа рецикла критически важен для управления процессом в режиме нормальной работы установки.

С другой стороны, в режиме регенерации (в момент запуска реформата в реактор) для того, чтобы хлориды образовали кислотные центры на поверхности металла, содержание воды должно быть достаточно большим (более 1000 ppm). В течение 2 – 4 дней этот уровень понижается до 50 ppm, когда становится возможным поднять температуру и вывести установку на нормальный режим для достижения требуемого октанового числа. Именно в этот период времени контроль за снижением влажности газа рецикла от значения порядка 1500 ppm до 50 ppm также играет важную роль, позволяя значительно сократить время и снизить потери, связанные с выводом установки на штатный режим.

Таким образом, применение поточных анализаторов для управления процессом риформинга необходимо как в *нормальном* режиме, так и в режиме *регенерации*.

3. Проблемы измерения влажности рециркуляционного газа

Несмотря на кажущуюся простоту, непрерывное измерение влажности водородсодержащего газа рецикла 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 влажности любым методом становится невозможным из-за конденсации масла на поверхности датчика. Также следует иметь в виду, что при нормальной работе установки риформинга (особенно если установка работает при максимальной нагрузке) в газе рецикла возможно присутствие высококипящих углеводородов C5+. Влияние этих высококипящих углеводородов на измерение сходно с влиянием компрессорного масла.

Другой серьезной проблемой является повышенное содержание воды, необходимое в режиме регенерации для образования кислотных поверхностных центров, которое приводит к образованию соляной кислоты в анализируемом потоке. Кислота заметно сокращает срок службы любого детектора или выводит анализатор из строя.

Обычно анализатор просто изолируется на время регенерации. Однако необходимость измерения влажности именно в этот период настолько высока, что для этого разрабатываются сложные клапанные системы, позволяющие на очень короткое время включать анализатор в работу и получать данные хотя бы один раз в час. Такие сложные системы ненадежны и в лучшем случае способны обеспечить лишь грубые измерения.

4. Решение проблем измерения влажности с помощью анализатора 5000

Конструкция анализатора 5000 и реализованный в нем уникальный принцип измерения позволяют измерить влажность газа как в нормальном режиме работы установки, так и в режиме регенерации, рис. 3.

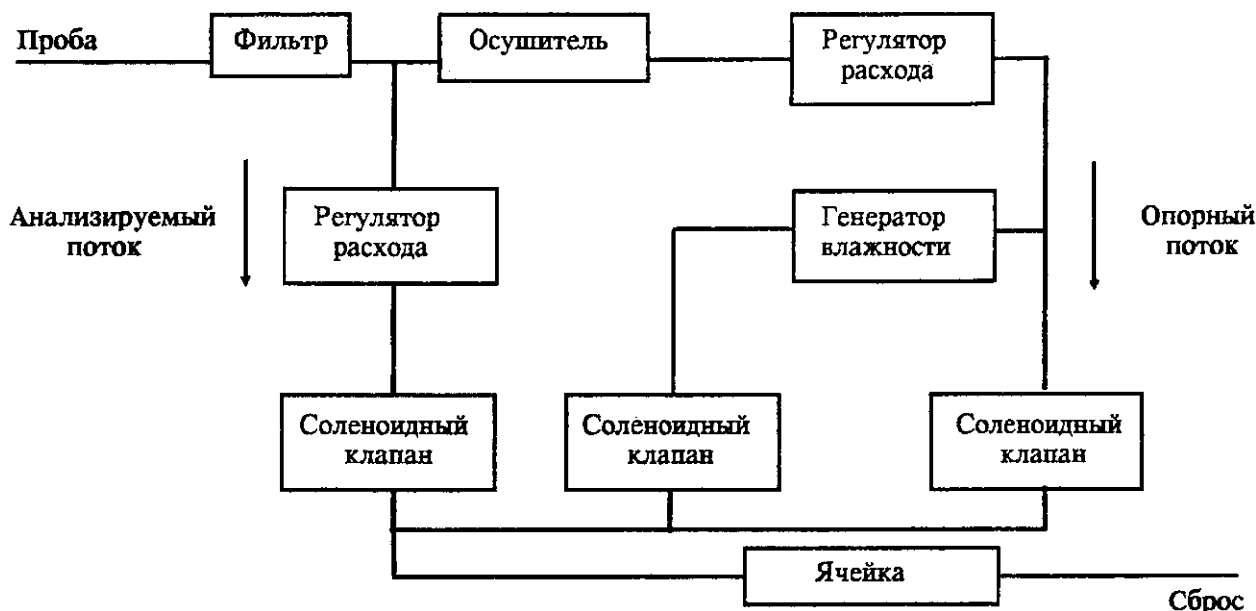


Рис. 3. Схема измерения влажности анализатором АМЕТЕК 5000.

Решение проблемы масла и углеводородов C5+ осуществляется двумя способами.

Во-первых, сама пробоотборная система имеет специализированные сепараторы и фильтры (для сравнительного газа - на основе активированного угля), полностью удаляющие масло и другие высококипящие компоненты из потока. Рекомендуется также оснащать систему пробоотбора для риформинга мембранными сепараторами, исключая влияние конденсата углеводородов C5+.

Второй и наиболее кардинальный способ решения этой проблемы – использование *асимметричного цикла измерения*. В стандартной конфигурации анализатора применяется симметричный цикл анализа-сравнения (обычно 30 с анализ и 30 с сравнение). В конфигурации, применяемой для газа риформинга, используется асимметричный цикл – 30 с анализ, 570 с сравнение.

Это позволяет, с одной стороны, уменьшить время контакта пробы с датчиком и, тем самым, значительно сократить вероятность его загрязнения. С другой стороны, во время цикла сравнения, когда датчик продувается чистым газом, из-за высокой температуры в измерительной ячейке датчика (60°C) и большой разности в парциальных давлениях любые высококипящие примеси (масло, C_5+) успевают полностью испариться, даже если они и попадут на поверхность датчика во время цикла измерения. Таким образом, в режиме сравнения *измерительная ячейка полностью восстанавливает свои свойства*.

Еще более важен асимметричный цикл для работы в режиме регенерации. Как отмечалось выше, избежать попадания соляной кислоты в ячейку в этом режиме невозможно (в малых концентрациях - порядка 100 ppm - кислота присутствует в газе рецикла и в нормальном режиме). Асимметричный цикл сокращает время контакта коррозионных компонентов с кристаллом и обеспечивает полное испарение соляной кислоты во время цикла сравнения. Материал покрытия кристалла (инертный полимер), поглощающий воду, *устойчив к воздействию небольших концентраций паров кислоты*. Естественно, что все элементы пробоотборной системы специально пассивированы для повышения устойчивости к воздействию соляной кислоты.

Схема измерения, реализованная в анализаторе 5000, обладает еще одним уникальным свойством. Дело в том, что содержание воды пропорционально разности частот колебаний кварцевого кристалла в ячейке при пропускании через нее анализируемого газа и сравнительного газа. При этом в качестве сравнительного используется тот же анализируемый газ, но прошедший через систему осушки. Это обеспечивает *независимость измерения от состава газа*.

Анализатор 5000 оснащен также встроенным генератором влажности, который позволяет мгновенно оценить правильность показаний анализатора, если у оператора возникнут каких-либо сомнения, причем без остановки измерения, демонтажа датчика и каких-либо дополнительных средств. Более того, эта возможность, впервые реализованная в анализаторах АМЕТЕК свыше 20 лет назад, оказалась настолько важной для процесса риформинга, что и другие изготовители анализаторов для этого приложения были вынуждены включить в стандартную конфигурацию генератор влажности.

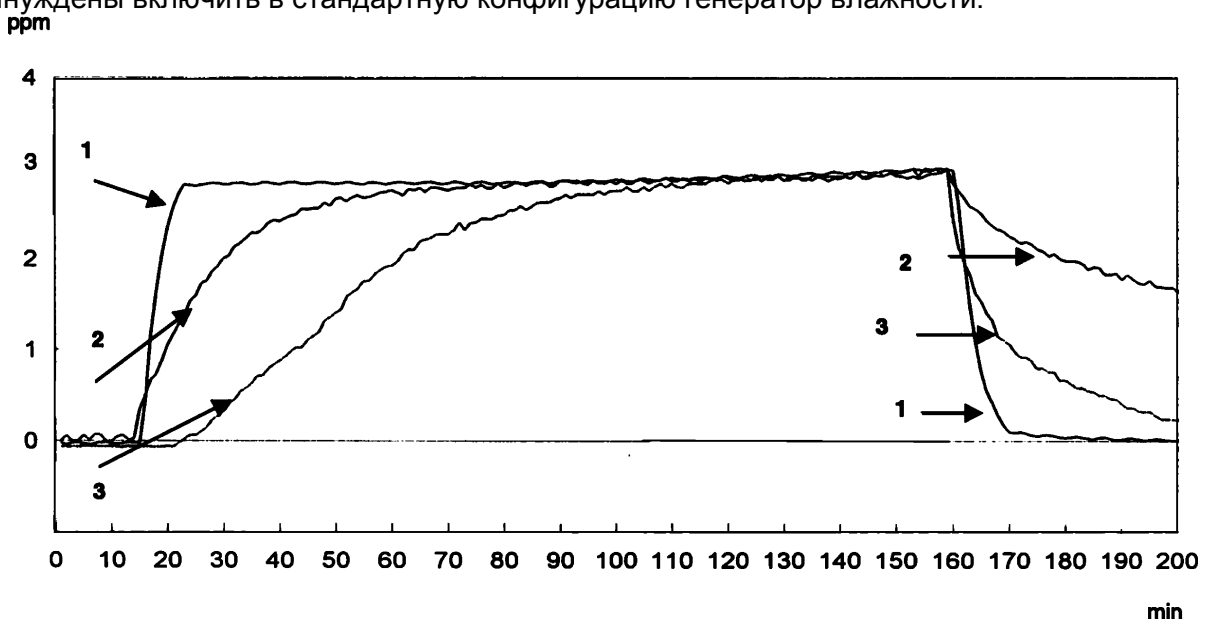


Рис. 4. Время отклика в диапазоне ppm анализатора АМЕТЕК (1) и равновесных емкостных датчиков Al_2O_3 (2) и SiO_2 (3).

Однако из-за используемого в приборах других изготовителей *равновесного принципа измерения*, применение генераторов влажности для проверки правильности показаний или для калибровки требует нескольких часов (в отличие от нескольких минут для анализатора 5000, использующего неравновесный принцип измерения, см. рис. 4). Поэтому схемы с генераторами влажности в других анализаторах достаточно громоздки и требуют дополнительных источников чистых газов.

5. *Краткое сравнение с другими системами анализа влажности*

Системы измерения влажности газа риформинга других изготовителей обладают рядом серьезных недостатков, по сравнению с системой анализатором 5000.

Электролитические анализаторы на основе пятиоксида фосфора (Beckman, General Eastern, Meeco, Ranagex, "Байкал") в настоящее время применяются для контроля влажности только в режиме нормальной работы. По сути, их возможности ограничены периодическим измерением. Протекание побочной реакции рекомбинации $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ приводит к *большой погрешности измерения*. Относительно низкая стоимость обуславливает применение таких приборов на предприятиях России и СНГ, однако, их эксплуатация и - особенно - правильная интерпретация измерений требуют особого внимания. Поэтому эти анализаторы практически не используются в системах АСУ ТП.

Анализаторы на основе измерения температуры точки росы (EG&G, General Eastern, Michell) по очевидным причинам не подходят для данной задачи. Эти приборы ограничены по нижнему пределу измерения и не способны в реальном времени измерить влажность газа в диапазоне 10 – 20 ppm.

Единственными анализаторами, которые еще иногда используются для этого приложения, являются приборы, использующие *емкостные датчики* на основе SiO_2 (MCM) или Al_2O_3 (Panametrics, Shaw, Endress & Hauser). По существу это однотипные *равновесные* приборы, единственное различие между которыми состоит в материале датчика. Датчики SiO_2 более однородны и устойчивы к небольшой концентрации соляной кислоты в измеряемом газе.

Для того, чтобы обеспечить возможности, которыми изначально обладают анализаторы 5000, в схеме с емкостными датчиками необходимо использовать *по меньшей мере два идентичных* датчика, один из которых осуществляет измерение, а другой – регенерируется для удаления масла, углеводородов C_5+ и, возможно, кислоты.

Такая схема реализуется в анализаторе CMMS компании MCM, использующем датчики SiO_2 . Так как практически изготовить два идентичных датчика SiO_2 невозможно, регенерация сопровождается одновременно и калибровкой датчика. Этот процесс *равновесный*, требует длительного времени и применения чистого азота (для чего поставляется *отдельный генератор азота*, так как расход газа очень высокий и использовать баллоны нецелесообразно). В результате конфигурация CMMS становится достаточно громоздкой и сложной для обслуживания, требует дополнительных сред и, как следствие, обладает высокой стоимостью.

Емкостные датчики типа Al_2O_3 , устанавливаемые непосредственно в анализируемый поток без соответствующей системы пробоотбора и пробоподготовки в настоящее время не применяются. Разработка же подобных систем для таких датчиков сводит к нулю их стоимостные преимущества и простоту. Кроме того, *датчики Al_2O_3 весьма чувствительны к концентрации соляной кислоты*, типичной для риформинга. Можно утверждать, что в настоящее время анализаторы на основе Al_2O_3 чрезвычайно редко применяются в подобных процессах.

Калибровка датчиков Al_2O_3 осуществляется на заводе-изготовителе (или в лаборатории с помощью специального оборудования, стоимость которого, как и дополнительные затраты на обслуживание также необходимо учитывать).

Неявно предполагается, что эта калибровка сохраняется при неизменном составе анализируемого газа и при отсутствии загрязнителей. Очевидно, однако, что масло или углеводороды, даже случайно попавшие в поток, неизбежно осядут на датчике и - как минимум - изменят калибровку. Более того, эти примеси даже в очень малых концентрациях, которые не улавливаются точными лабораторными приборами, будут непрерывно осаждаться на поверхности датчика, постоянно находящегося в потоке. Это неизбежно приведет к *изменению характеристики датчика во времени*. В то же время схемы с калибровкой датчиков Al_2O_3 непосредственно в потоке используются крайне редко, они недостаточно отработаны, а потому весьма дороги и ненадежны.

6. Заключение

Представленные аргументы показывают, что анализаторы 5000 являются наилучшими для измерения влажности газа рецикла в процессе риформинга и не имеют серьезных конкурентов. Многолетний опыт использования анализаторов 5000 для этого приложения исключает ошибку в выборе конфигурации и обеспечивает надежное управление процессом, выход которого напрямую связан с точностью измерения влажности.

©Artvik, Inc., 2001