

АНАЛИЗАТОРЫ ARTVIK: ИЗМЕРЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ РИФОРМИНГА

В статье рассмотрено применение анализаторов АМЕТЕК модели 5000 для непрерывного контроля влажности водородсодержащего газа (ВСГ) риформинга. Эти анализаторы отличаются исключительной надежностью, минимальными требованиями к обслуживанию и возможностью точного управления процессом, что обеспечивает максимальный выход целевых продуктов. Ведущие нефтеперерабатывающие компании мира многие годы используют эти анализаторы, которые также успешно эксплуатируются на предприятиях нефтехимии и газопереработки в странах СНГ и Балтии.

Подобный анализатор был впервые разработан и применен для определения влажности газа риформинга в процессе UOP более 25 лет назад, сохранив до настоящего времени лидерство 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. Такой успех не случаен: конструкция анализатора и реализованный в нем принцип измерения исключительно точно соответствуют особенностям измерения влажности ВСГ и управления установкой риформинга.

Процессы риформинга

Процесс каталитического риформинга преобразует нафтеновые и парафиновые компоненты в ароматические и изопарафиновые соединения для повышения октанового числа моторных топлив. Одним из основных продуктов является также водород, который возвращается в процесс. Этот поток ВСГ называется газом рецикла.

Катализаторами процесса риформинга являются металлы (обычно платиновой группы в комбинации с редкоземельными металлами) и кислоты (хлориды). Некоторые модификации процесса включают дополнительный блок осушки в линии газа рецикла, в таких случаях влажность обычно измеряется до и после этого блока, обеспечивая возможность контроля работы осушителя.

Процесс UOP, называемый также 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 его свойств, обработку хлоридами и сульфидами.

Зачем 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 избыток приводит к протеканию побочных реакций крекинга. Концентрация хлоридов на поверхности катализатора связана с содержанием воды, имеющейся в потоке реформата изначально (она образуется из его кислородсодержащих компонентов) и добавляемой независимо. Содержание воды на поверхности катализатора напрямую связано с ее содержанием в газе рецикла. Следовательно, измеряя влажность этого газа можно весьма точно контролировать содержание воды на поверхности катализатора, а, следовательно, и его активность.

Верхние и нижние границы содержания воды в газе рецикла, а также оптимальное значение, обеспечивающее максимальный выход продукта, устанавливаются, как правило, изготовителем катализатора. Поэтому непрерывный контроль влажности газа ре-

цикла критически важен для управления процессом в режиме нормальной работы установки.

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 – свыше 1000 ppm. В течение 2...4 дней этот уровень снижается до 50 ppm, когда становится возможным поднять температуру и вывести установку на нормальный режим для достижения требуемого октанового числа. В этот период мониторинг снижения влажности газа рецикла примерно от 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 режиме *производства*, так и в режиме *регенерации*.

Проблемы измерения влажности рециркуляционного газа

Несмотря на кажущуюся простоту, непрерывное измерение влажности водородсодержащего газа рецикла сопряжено с серьезными трудностями, обусловленными в основном наличием разнообразных примесей в анализируемом потоке.

Газ рецикла, как правило, содержит заметное количество конденсата углеводородов. Это могут быть, например, капли масла, попадающие в поток из компрессора. Наличие масла обычно не отмечается в спецификации, однако на самом деле оно почти всегда присутствует в потоке. Если не принять специальных мер, из-за его конденсации на поверхности датчика определение влажности становится проблематичным. Следует также иметь в виду, что при нормальной работе установки риформинга (особенно при нагрузке, близкой к максимальной) в газе рецикла присутствуют жидкие углеводороды C5+. Влияние этих углеводородов сходно с влиянием компрессорного масла, и для надежного измерения влажности они должны быть удалены.

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

Обычно анализатор 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 включить анализатор в работу и получать данные хотя бы один раз в час.

Решение проблем измерения влажности с помощью анализатора 5000

Конструкция анализатора модели 5000 и сам принцип измерения позволяют измерять влажность ВСГ как в режиме производства, так и в режиме регенерации. В приборе используется уникальный принцип измерения, основанный на изменении частоты кварцевого осциллятора при изменении его массы за счет адсорбирующихся на поверхности кристалла молекул воды. Анализируемый газ в анализаторе разделяется на два потока, один из которых проходит через осушитель, заполненный молекулярными ситами 3 E, селективно поглощающими практически всю содержащуюся в нем воду (до уровня ниже 10 ppm). Периодически пропуская через измерительную ячейку анализируемый (цикл измерения) и «осушенный» (цикл сравнения) газ и определяя разность частот кварцевого осциллятора, оказывается возможным с высокой точностью измерить концентрацию воды в анализируемом газе.

Такой способ измерения позволяет решить все проблемы измерения влажности ВСГ на установках риформинга, изомеризации, бензола и т.п.

Решение проблемы конденсата масла и углеводородов C5+ осуществляется двумя способами. Во-первых, сама пробоотборная система оснащается специализированными мембранными фильтрами, удаляющими конденсат из потока в точке отбора пробы.

В линии осушенного газа дополнительно устанавливается ловушка на основе активированного угля, которая обеспечивает поглощение небольшого остаточного количества паров высококипящих углеводородов.

Второй способ решения этой проблемы – использование *асимметричного цикла измерения*. В стандартной конфигурации анализатора применяется симметричный цикл измерения – сравнения: обычно 30 с – измерение 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 датчик продувается чистым «осушенным» газом. При этом из-за высокой температуры в измерительной ячейке (60°C) и большой разности в парциальных давлениях любые высококипящие примеси (масло, C5+) 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 штатном режиме). Асимметричный цикл сокращает время контакта коррозионных компонентов с кристаллом и обеспечивает полное испарение соляной кислоты во время цикла сравнения. Материал покрытия кристалла, адсорбирующий воду, – инертный полимер, *устойчивый к воздействию небольших концентраций паров кислоты*. Естественно, что все элементы пробоотборной системы специально пассивированы для повышения устойчивости к воздействию 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 какие-либо сомнения, причем без остановки измерения, демонтажа датчика и каких-либо дополнительных средств. Более того, эта возможность, впервые реализованная в анализаторах АМТЕК свыше 20 лет назад, оказалась настолько важной для процесса риформинга, что и другие изготовители анализаторов для этого приложения включают в стандартную конфигурацию генератор влажности.

Наконец, в анализаторе 5000 используется *неравновесный принцип измерения*. Для определения влажности нет необходимости дожидаться установления равновесия между парами воды в газе и количеством воды, адсорбированной на поверхности кристалла. Точно также нет необходимости в цикле сравнения дожидаться полной осушки кристалла. Физический смысл имеет лишь разность частот в цикле измерения и сравнения. Благодаря этому, анализатор обладает чрезвычайно малым временем отклика по сравнению с приборами, реализующими *равновесный принцип измерения*. Именно благодаря неравновесности измерения оказывается возможным «встраивание» генератора влажности в полевой блок анализатора и проведение проверки правильности показаний в режиме реального времени без ущерба для основного измерения.

Практика, в том числе и на предприятиях России, показывает, что анализаторы 5000 являются одним из лучших решений для измерения влажности газов в процессах риформинга. Многолетний опыт использования анализаторов для этого приложения исключает ошибку в выборе конфигурации и обеспечивает надежное управление процессом.