

Анализаторы управления процессом Клауса: опыт ТАНЕКО и новые решения

Установки Клауса, называемые также установками получения элементарной серы, в настоящее время являются необходимыми элементами нефтеперерабатывающего производства. Извлечение серы из светлых нефтепродуктов обусловлено экологическими требованиями: как по снижению токсичности моторных топлив, так и, в не меньшей степени, по снижению выбросов окислов серы в окружающую среду. Поэтому ни один современный проект реконструкции нефтеперерабатывающего предприятия не обходится без строительства или глубокой модернизации установок Клауса. В последнее время такие установки включают не только стандартный процесс Клауса, но и довольно дорогостоящие процессы доочистки хвостовых газов, что практически решает проблему с выбросами окислов серы.

Таким проектом, реализованным в последние годы на самом современном научно-техническом уровне, является проект ТАНЕКО. Установка Клауса, которая входит в состав проекта, - одна из наиболее совершенных в России, и обеспечивает снижение выбросов в окружающую среду с большим запасом относительно существующих санитарных и экологических норм.

В рамках проекта ТАНЕКО компания Artvik поставила около 20 анализаторов, значительная часть которых предназначена для управления установкой Клауса и процессом доочистки. Эти поточные анализаторы необходимы для достижения максимальной эффективности упомянутых процессов с точки зрения затрат на снижение содержания серы в газовых выбросах.

Ниже рассматриваются новые анализаторы для процесса Клауса, которых пока нет на существующих в России установках, но которые могут найти применение на следующих этапах реализации проекта ТАНЕКО.

Процесс и методы управления процессом

Процесс получения элементарной серы осуществляется путем частичного окисления H_2S до SO_2 в соотношении 2:1 и преобразования получающейся газовой смеси в свободную серу. Имеется несколько факторов, оказывающих влияние на эффективность извлечения серы в такой установке. Наиболее важным из них является управление подачей воздуха в реактор окисления¹.

Для грубой регулировки на входе в установку измеряются расходы кислого газа и воздуха, необходимого для окисления газа до нужной степени в высокотемпературном реакторе. По расходам регулируется примерно 90% необходимого количества воздуха. Оставшиеся 10% расхода используются для тонкой подстройки стехиометрии реакции Клауса (соотношения $H_2S:SO_2 = 2:1$) по показаниям анализатора хвостового газа, установленного на выходе из каталитической секции. Это основная схема управления процессом, реализуемая на стандартных установках (без систем доочистки хвостового газа), при которой соотношение 2:1 обеспечивает максимальное превращение соединений серы в элементарную серу. Такая же схема используется на установках с системами доочистки, при этом, однако, соотношение $H_2S:SO_2$ поддерживается на отличном от 2:1 уровне. Последнее связано с тем, что режимы работы установок доочистки весьма чувствительны к проскоку или превышению концентрации каких-либо компонентов, например, SO_2 . Поэтому для устойчивой работы всего комплекса оказывается оправданным "смещение" от стехиометрии в каталитической секции. Снижение количества извлекаемой на этой стадии серы компенсируется на установке доочистки хвостового газа.

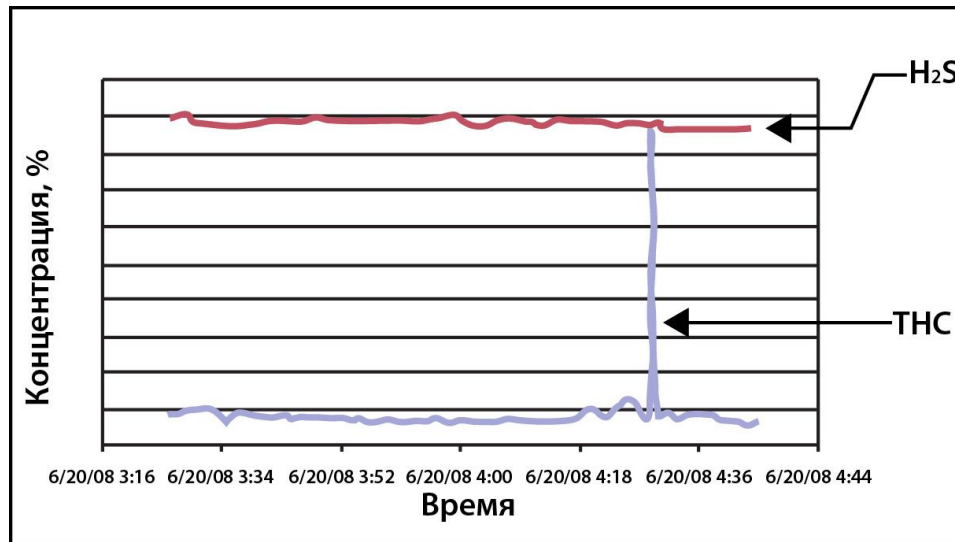
Реализованный таким образом способ управления с обратной связью по показаниям анализатора хвостового газа обеспечивает хорошую эффективность. Однако его применение ограничено примерно 30-секундной задержкой в регулировании процесса, что может оказаться недостаточным, если состав кислого газа на входе быстро изменяется².

Схема регулирования расходов на входе в установку предполагает постоянный состав кислого газа, поступающего с разных технологических установок нефтеперерабатывающего предприятия и, следовательно, постоянство расхода основного потока воздуха - окислителя. В нормальных условиях этого достаточно, но в случае резких изменений состава кислого газа регулирование 10% расхода воздуха в схеме с обратной связью с анализатором хвостового газа оказывается неэффективным. В таких случаях отклонение от оптимальной стехиометрии может быть чрезмерным и существенно уменьшить эффективность каталитического процесса восстановления серы, причем, что еще более важно, резко увеличить уровень выбросов. При наличии установки доочистки это может привести в проскоку нежелательных компонентов и, как следствие, к проблемам в работе этой установки, приводящим к ее останову. В связи с этим для оптимального регулирования процесса необходим также анализатор состава кислого газа.

Методы анализа состава кислого газа разрабатывались в течение многих лет. Практические наработки, реализованные в промышленных анализаторах, обеспечивают сегодня многокомпонентный анализ состава в режиме реального времени. Данные о составе газа могут быть использованы для упреждающего регулирования на входе в установку³.

Анализ состава кислого газа: что и как измерять

На практике распространение получил анализ кислого газа с применением комбинации отдельных анализаторов, работающих на разных физико-химических принципах. Для регулирования по входу необходимо измерение компонентов, участвующих в процессе окисления, в режиме реального времени (время отклика менее 5 с). Именно поэтому *время анализа* является наиболее важным фактором, определяющим как выбор анализируемых компонентов, так и метод измерения. Сложность анализа состоит в том, что среди компонентов кислого газа присутствуют многочисленные углеводороды, и теоретически нужен количественный анализ по каждому из них. Однако, соображения времени измерения оказываются важнее, чем установление состава и количества разных типов углеводородов. Для задачи управления достаточно ограничиться измерением общего содержания углеводородов (параметр ТНС, total hydrocarbon concentration). Этот параметр может быть измерен методом инфракрасной спектроскопии. Для управления в режиме реального времени количественное измерение ТНС значительно лучше, чем анализ отдельных компонентов углеводородов, для которого требует нескольких минут³.



Показания H_2S и ТНС в кислом газе при нестабильности процесса

В общем случае количественный анализ концентрации H_2S , а также обычно присутствующих в кислом газе соединений NH_3 , CO_2 и H_2O , необходим для упреждающего регулирования. Практическую значимость измерений разных компонентов кислого газа можно представить следующим образом:

- H_2S является основным компонентом кислого газа, который необходимо количественно измерять, обычно его доля в общем составе изменяется медленно или скачком, в зависимости от подключения к установке тех или иных технологических процессов нефтепереработки.
- содержание углеводородов ТНС обычно невелико, но изменяется быстро и в значительной мере определяет мгновенное количество требуемого для окисления воздуха и достижения заданной стехиометрии.
- аммиак (NH_3) присутствует на установках, в которых утилизируется кислая вода с установки стабилизации (что типично для больших комплексных установок нефтепереработки), и его количество необходимо принимать во внимание для обеспечения безаварийной работы узлов и агрегатов.
- CO_2 вносит относительно небольшой вклад в расход потребности воздуха; это несложное измерение, и его можно включить в общий анализ.
- содержание H_2O должно учитываться при расчете удельного веса газа для точной регулировки подачи воздуха.

Анализатор

Наиболее простой метод анализа указанных компонентов - сочетание инфракрасной недисперсионной (NDIR) и ультрафиолетовой спектроскопии. Анализ ТНС можно обеспечить измерением в инфракрасной области спектра. Причем, используя анализ на определенных длинах волн в средней части ИК спектра, можно точно измерить общее количество С-Н – связей, а следовательно, точно рассчитать количество воздуха, затрачиваемое на окисление углеводородов без необходимости определения концентрации каждого из углеводородов-компонентов³.

Инфракрасный диапазон также используется для измерения CO_2 и H_2O , он же, теоретически, мог бы использоваться и для анализа H_2S . Однако, H_2S имеет слабое поглощение в ИК диапазоне, поэтому точность измерения в таком случае не очень высока. Концентрация H_2S в процессе изменяется либо незначительно,

либо скачком, поэтому ее определение и коррекция количества воздуха требуют точного измерения. Это возможно в ультрафиолетовой области спектра. По этой причине в анализаторе АМЕТЕК IPS-4 DUAL объединены в одном приборе как ультрафиолетовый, так и инфракрасный спектрометры, в результате чего достигается необходимая надежность и точность измерения.

Конструкция анализатора IPS-4 DUAL объединяющая УФ и ИК спектрометры, использует общие блок электроники и систему отбора и подготовки пробы. Исполнение корпуса анализатора по классу IP65 позволяет устанавливать его на площадке без дополнительного контейнера или шкафа. Интерфейс анализатора совместим с сетью Интернет и дает возможность дистанционного управления, программирования режимов работы и диагностики. Конфигурация анализатора и набор анализируемых компонентов зависит от задач управления установкой. Ниже приведена таблица измеряемых компонентов и типичные диапазоны.

Компонент	Диапазон измерения, об. %
H ₂ S	0...100
Углеводороды	0...5
NH ₃	0...50
CO ₂	0...10
H ₂ O	0...10

Система пробоотбора и вопросы безопасности

Анализаторы кислого газа недостаточно применяются на промышленных установках из-за необходимости обеспечения безопасности в пробоотборной системе, через которую проходит газ с высоким содержанием токсичного H₂S. Конструкция пробоотборной системы должна быть одновременно простой и исключающей возможность утечки токсичного H₂S. Для отбора пробы в анализаторе IPS-4 DUAL используется зонд со встроенным механическим и мембранным фильтром, что позволяет удалять из пробы газа как твердые частицы, так и конденсат. Это дает возможность перенести точку отбора пробы ближе к выходу установки очистки амином, что сокращает время отклика и ускоряет реагирование на изменения состава кислого газа. Конструкция зонда HAG (Heated Acid Gas – обогреваемый зонд для кислого газа) изолирует линию пробоотбора от процесса и включает схему обратной продувки линий инертным газом для поддержания безопасности эксплуатации при проведении регламентных или сервисных работ. Температура зонда, как и всей системы отбора и подготовки пробы, включая измерительную ячейку, поддерживается выше точки росы анализируемого газа. Это позволяет измерить "истинные" концентрации компонентов, не осложненные выпадением конденсирующихся соединений. Такие зонды и системы пробоотбора прошли проверку временем и успешно применяются в анализаторах серосодержащих соединений в проекте ТАНЕКО.



Пробоотборный зонд HAG

Дополнительная безопасность анализатора IPS-4 DUAL обеспечивается и сетевыми возможностями интерфейса анализатора. Дистанционное программирование и диагностика, включая непрерывную запись сообщений системы сигнализации через сеть Интернет, исключает необходимость частого присутствия обслуживающего персонала в потенциально опасной зоне и снижает связанные с этим риски. Сочетание специализированной системы пробоотбора, включающей зонд HAG, и возможности удаленного управления обеспечивают высокую надежность анализа с соблюдением всех норм безопасности.

Практика применения упреждающего регулирования

Многокомпонентный анализ кислого газа позволяет реализовать упреждающее регулирование расхода воздуха на установках Клауса. Хотя упреждающее воздействие может увеличить среднюю эффективность нормально работающей установки с анализатором хвостового газа всего на 0,3...0,5%⁴, главное преимущество такого регулирования проявляется в случаях выхода установки из режимов с потерей стабильности. Есть примеры, когда непостоянство состава кислого газа приводило к снижению эффективности более чем на 5%, и такое снижение продолжалось в течение многих часов. Регулирование

по составу кислого газа способствует быстрому восстановлению оптимального режима работы, уменьшению потерь от снижения эффективности, и предотвращает повышенные выбросы окислов серы в окружающую среду.

Существуют и другие преимущества такого контроля, которые не столь очевидны. По мнению операторов процесса Клауса, наибольшие проблемы в работе установки связаны с внезапным проскоком углеводородов в кислый газ и с их последующим внезапным исчезновением. При отсутствии анализатора кислого газа первым признаком появления избытка углеводородов в кислом газе может быть резкое возрастание концентрации H_2S и стремление к нулю концентрации SO_2 , измеряемых анализатором хвостового газа. В соответствии с показаниями анализатора система управления дает команду "добавить воздух" на входе в установку, чтобы вернуться к оптимальному соотношению $H_2S:SO_2$. В том случае, когда проскок углеводородов резко заканчивается, добавленный воздух приводит к резкому увеличению концентрации SO_2 в хвостовом газе, что создает опасность для установок доочистки хвостовых газов и даже может привести к их останову. Система управления по анализатору хвостового газа не сможет мгновенно сбросить подачу воздуха и предотвратить возникновение повышенной концентрации SO_2 в установке доочистки.

Наконец, анализ состав кислого газа необходим для учета материального баланса и расчета текущей эффективности установки Клауса в сочетании с анализатором массового выброса окислов серы в трубе печи дожигания или измерения концентрации H_2S в установке доочистки хвостовых газов.



Анализатор IPS-4 Dual

Решение AMETEK

Компания AMETEK Process Instruments имеет пятидесятилетний опыт создания анализаторов для установок получения элементарной серы. Этот опыт заложен в конструкции анализатора и пробоотборной системы и обеспечивает как безопасность работы установки, так и необходимую для контроля процесса точность измерения. Для каждого приложения мы можем предложить надежное, проверенное временем решение с учетом особенностей работы конкретной установки и потребностей ее контроля. По всем вопросам обращайтесь в компанию Artvik, эксклюзивно представляющую AMETEK Process Instruments в России и странах СНГ.

Литература

- ¹ Bohme, G. and Sames, J. The Seven Deadly Sins of Sulphur Recovery, Sulphur Conference, Calgary, Alberta, Canada, 1999.
- ² Neumeister, L., Controlling Sulphur Plants: Practical Issues Surrounding Control Strategies, Controller Hardware, Control Equipment Performance and Tuning, Spartan Controls Ltd., No. 9, 2000.
- ³ Harris K. and Hauer, R. Measuring Total Hydrocarbon and H_2S in Amine Acid Gas Streams, Hydrocarbon Processing Magazine, No. 2, 2009.
- ⁴ Hauer R. and Sames J. and Hunt C. Understanding Claus Upsets Using Your Tail Gas Analyzer, Sulphur Magazine, No. 256, 1998.