

## Новые анализаторы АМТЕК для установок Клауса

### *Введение*

В последнем десятилетии крупные инвестиции в российскую нефтепереработку связаны как с модернизацией НПЗ и переходом на современные катализаторы, так и со строительством новых установок, дополняющих стандартные процессы и доводящих глубину переработки до требований XXI века. В значительной степени модернизация процессов осуществляется в соответствии с возросшими экологическими нормами, применяемыми как к выпускаемым моторным топливам, так и к регламентам самих процессов. Заметное место при этом занимают процессы удаления соединений серы. Обычно соединения серы преобразуются в сероводород  $H_2S$ , который затем в составе различных газовых потоков попадает на установку получения элементарной серы с помощью процесса Клауса. Такие установки в настоящее время являются стандартными элементами любого НПЗ, и ни один проект реконструкции не обходится без их строительства или глубокой модернизации. Тенденция последних лет заключается в том, что, наряду с процессом Клауса, такие установки включают дорогостоящие процессы доочистки хвостовых газов, что практически решает проблему с выбросами окислов серы.

Эффективность работы установок Клауса, понимаемая как процент «преобразования»  $H_2S$  в элементарную серу, определяется правильным непрерывным контролем оптимальных режимов. Такой контроль позволяет достичь средней эффективности 97% для стандартных двухстадийных процессов и свыше 99% для установок с различными процессами доочистки. Важнейшую роль в автоматическом регулировании режимов выполняют средства аналитического контроля состава газовых потоков.

### *Управление процессом: анализаторы хвостового газа*

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. Наиболее важным фактором, влияющим на эффективность, является управление подачей воздуха в высокотемпературный реактор окисления для оптимизации стехиометрии (соотношения  $H_2S:SO_2 = 2:1$ ). Такое управление осуществляется по показаниям анализатора хвостового газа, установленного на выходе из последней каталитической секции. Эта схема управления реализуется как в стандартных установках, так и в установках с системами доочистки, когда соотношение  $H_2S:SO_2$  необходимо поддерживать на уровне, отличном от 2:1. 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 «смещение» от стехиометрии в процессе Клауса оказывается оправданным, хотя и снижает количество извлекаемой на этой стадии серы. В последующем на установке доочистки хвостового газа эти потери компенсируются.

Как правило, процессу Клауса предшествует поглощение  $H_2S$  из потока с помощью аминового абсорбера, а затем получаемый таким образом кислый газ, содержащий в основном  $H_2S$ , поступает на переработку. В зависимости от состава газовых потоков, поступающих в блок аминовой очистки, концентрация  $H_2S$  в кислом газе может изменяться в широких пределах. Вместе с  $H_2S$  в аминовом абсорбере поглощается также и  $CO_2$ , так что кислый газ на входе в процесс Клауса содержит  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , следы углеводородов и аммиака  $NH_3$ . Аммиак и пары воды попадают в кислый газ из колонны десорбции  $H_2S$ , а углеводороды, как правило,  $C_1+C_2$ , «проскакивают» через колонны абсорбции и десорбции.

Оптимальное регулирование процесса включает также анализатор состава кислого газа, в котором вместе с  $H_2S$ , при необходимости измеряется  $CO_2$ ,  $C_1+C_2$ ,  $H_2O$  и  $NH_3$ . Таким образом, анализатор хвостового газа обеспечивает требуемую стехиометрию в каталитической стадии. В то же время анализатор кислого газа обеспечивает быструю подстройку расхода воздуха при изменении состава кислого газа или при проскоке углеводородов, выводящих систему управления из стационарного режима. Естественно, что анализатор хвостового газа также реагирует на проскок углеводородов и уход процесса от требуемой стехиометрии. Однако, с учетом разнообразия причин такого отклонения совместное использование данных двух анализаторов на входе и на выходе из процесса упрощает интерпретацию данных и обеспечивает быстрый возврат к стационарному режиму. Суммарно это дает заметный прирост эффективности установки.

Анализатор хвостового газа измеряет концентрацию  $H_2S$ ,  $SO_2$  и их соотношение, а при необходимости и содержание  $CO$  и  $CS_2$ . Основным методом анализа состава хвостового газа в течение многих лет остается спектральный. Именно этот метод обеспечивает короткое время отклика, необходимое для устойчивого управления установкой.

С точки зрения самого спектрального метода измерения одновременное определение  $SO_2$  и  $H_2S$  в хвостовом газе не представляет сложности: УФ спектры этих соединений «разнесены» по длинам волн, и измерений на нескольких частотах достаточно, чтобы с малой погрешностью опре-

делить концентрацию этих соединений в смеси. При необходимости можно дополнить измерение другими компонентами, содержащими серу –  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$ . Практические наработки, реализованные в промышленных анализаторах, позволяют на сегодняшний день обеспечить многокомпонентный анализ состава в режиме реального времени. Однако, для наиболее распространенных в России двухстадийных процессов Клауса, измерение  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$  вряд ли необходимо.

Основной проблемой анализа хвостового газа является сложные условия в точке отбора пробы. Анализируемый поток необходимо поддерживать при высокой температуре, исключающей конденсацию паров серы, присутствующих в газе в заметных количествах. Помимо возможности конденсации и загрязнения пробоотборной системы, пары серы спектрально активны в широком диапазоне длин волн. В реальном хвостовом газе концентрация паров серы может быть значительной и, кроме того, изменяющейся во времени в широком диапазоне. Это увеличивает погрешность измерения целевых соединений и делает ее непригодной для управления процессом. В связи с этим размещение измерительных ячеек «по месту» – в потоке самого анализируемого газа – или установка источника УФ излучения и фотоприемника на противоположных стенках трубопровода вряд ли возможно. К тому же совершенно непонятно, как калибровать такие ячейки. Из-за этого все работающие схемы анализаторов хвостового газа используют экстрактивные системы отбора проб.

Экстрактивные системы так или иначе решают две главные задачи – снижают концентрацию паров серы до величины, обеспечивающей минимальную погрешность измерения целевых компонентов, и стабилизируют эту концентрацию для упрощения математических алгоритмов компенсации влияния паров серы в динамическом режиме. При этом необходимо иметь в виду, что полностью исключить присутствие серы в анализируемой пробе, поступающей в анализатор, невозможно: ниже  $126^\circ\text{C}$  конденсат серы теряет текучесть и кристаллизуется, после чего его практически невозможно удалить из пробоотборной системы. По этой причине системы пробоотбора, используемые на установках Клауса, должны работать в узком и хорошо контролируемом диапазоне температуры. Это обеспечивает, с одной стороны, низкое давление паров серы, а с другой – существование конденсата серы в жидкой форме с низкой вязкостью для простоты его удаления из системы пробоотбора. Контроль температуры обеспечивается регулируемым электронагревом и охлаждением воздухом КИП. Такой способ поддержания температуры характеризуется малой инерционностью и быстрым откликом на изменение параметров пробы или условий окружающей среды.

Многолетний опыт разработок в компании АМЕТЕК привел к появлению двух систем: i) специализированного зонда ASR с последующей подачей кондиционированной пробы в анализатор по высокотемпературным линиям; ii) интегрированного в анализатор демистера, дающего возможность вообще отказаться от пробоотборных линий. Последняя система, реализованная в анализаторах модели 880, оказалась настолько удачной, что с момента своего появления в 1996 году эти анализаторы стали самыми распространенными анализаторами хвостового газа в мире (в настоящее время их насчитывается около 1100). В значительной степени такая распространенность связана с высокой надежностью анализатора, простотой его эксплуатации и низкой стоимостью владения.

Накопленный опыт эксплуатации такого количества анализаторов, рекомендации и советы заказчиков, работа анализаторов в разных климатических зонах позволили значительно улучшить их характеристики, сохранив основные конструктивные преимущества. Эти достижения воплощены в новом поколении анализаторов хвостового газа модели 888.

*Хорошее становится лучше*

Основной идеей модернизации анализаторов 880 NSL было эволюционное, а не революционное изменение конструкции. Это изменение было направлено, главным образом, на улучшение характеристик узлов и деталей, доказавших свою надежность, на упрощение обслуживания, а также на расширение средств коммуникации и удаленного доступа (рис. 1).

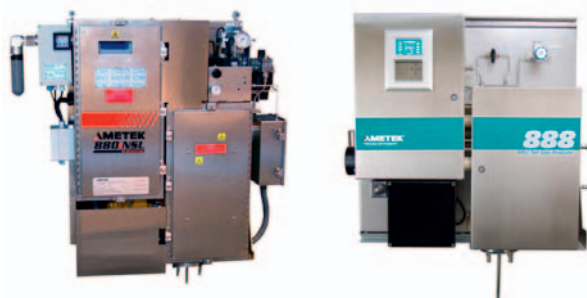


Рис. 1. Общий вид анализаторов 880 NSL (слева) и 888 (справа)

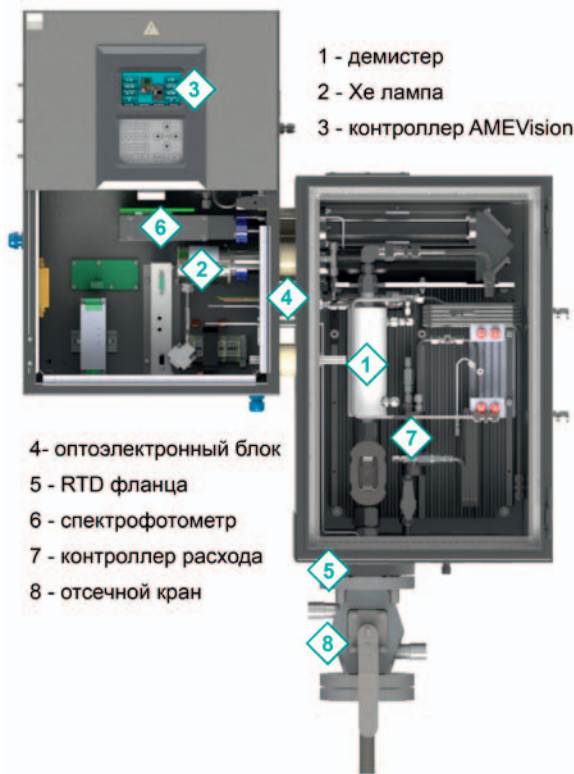


Рис. 2. Основные узлы и детали анализатора 888

возвратом конденсата серы в поток доказал свою адекватность задаче в результате многолетней эксплуатации. Поэтому изменения его конструкции минимальны: увеличена площадь поверхности демистера для более эффективной конденсации паров серы, а в качестве датчика температуры использован компактный термометр сопротивления, что уменьшило габариты конструкции. Сами насадки из нержавеющей стали и тефлона теперь размещаются в демистере с помощью ограничительных колец. Это обеспечивает простоту их замены, а также установку на фиксированных местах внутри демистера для воспроизводимости режима его работы (рис. 3).

Помимо этого, ограничительные кольца дают возможность насадкам противостоять высокому давлению конденсата в цикле удаления аммонийных солей. В связи с этим в анализаторе 888 можно использовать пар высокого давления без дополнительного регулирования. Подводящие фитинги выполнены по стандартам вакуумного уплотнения, что исключает возможные подсосы окружающего воздуха и нарушение режима работы демистера. Эти фитинги многоразовые и обеспечивают монтаж и демонтаж демистера в течение нескольких минут.

Для правильной работы демистера важен также расход анализируемого газа. Демистер имеет определенные ограничения по расходу пробы, иначе физические процессы конденсации просто не успеют произойти. Расход газа в модели 880 NSL настраивался вручную по показанию датчика давления в измерительной ячейке и – при изменении условий в точке отбора – мог оказаться далеко не оптимальным для работы демистера. Это приводило к проблемам с появлением отложений серы на окошках измерительной ячейки. В анализаторе 888 реализован автоматический контроль и регулировка расхода. Для этого используется пропорциональный клапан и система датчиков, измеряющих давление в ячейке, аспираторе и других точках газовой линии. Таким образом, при изменении условий в точке отбора, связанных обычно с пуском, остановом или байпасом разных стадий процесса Клауса (или вторичных процессов), поток автоматически

Дизайн корпуса и размещение элементов конструкции было сделано таким образом, чтобы обеспечить фронтальный доступ к основным узлам и деталям. При этом посадочные размеры анализатора 888 оставлены без изменения, чтобы его можно было устанавливать на уже существующие фланцы. Следует сказать, что посадочное место анализатора 888 предусматривает установку на фланцы, оборудованные двойными запорными кранами для соблюдения современных европейских норм безопасности. Ожидается появление таких норм и в России, так что анализатор 888 в этом смысле опережает время.

Фронтальное размещение элементов и систем анализатора имеет смысл: обычно эти анализаторы без линий пробоотбора размещаются непосредственно на трубопроводе, и пространство для их установки и обслуживания весьма ограничено. Фронтальный доступ значительно снижает возможные неудобства.

Основным элементом пробоотбора в анализаторах без пробоотборных линий является интегрированный в полевой блок демистер, обеспечивающий минимальную постоянную концентрацию паров серы в измерительной ячейке (рис. 2). Демистер анализатора 880 NSL с двойным типом насадки и гравитационным

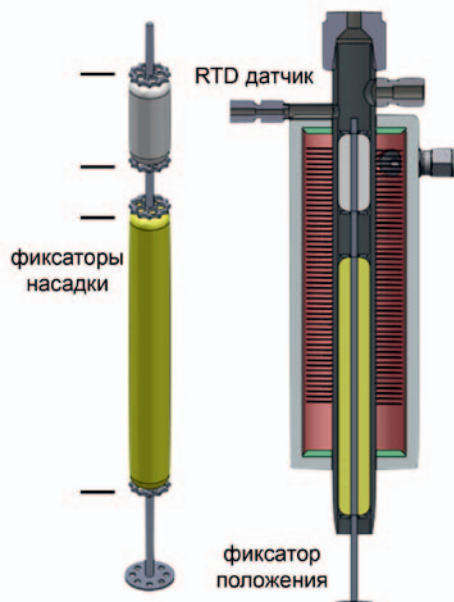


Рис. 3. Демистер и его составные части

регулируется для обеспечения оптимальной работы демистера при минимальном времени отклика анализатора в диапазоне секунд.

Контроль температуры в нескольких зонах (измерительная ячейка, демистер, блок оптики/электроники и пр.) дополнен измерением температуры фланца, на котором устанавливается анализатор. Как показал опыт эксплуатации анализаторов 880 NSL, многие проблемы связаны именно с качеством пара, подающегося на запорный кран, который соединяет анализатор с процессом. Если температура пара недостаточна, то сера кристаллизуется и возврат анализируемой пробы обратно в поток затрудняется. При длительной работе в таком режиме пробоотборный зонд вообще может «зарастить» серой, и подача пробы в анализатор прекратится. Для восстановления работоспособности необходимо будет прекращать измерение, демонтировать и разбирать пробоотборный зонд для механической очистки. Измерение температуры фланца сигнализирует о низкой температуре пара, и, кроме того, переключает анализатор в режим обратной продувки воздухом для предотвращения зарастания пробоотборного зонда и линии возврата пробы отложениями серы.

Конструкция измерительной ячейки в анализаторе 888 унифицирована с другими спектральными анализаторами АМЕТЕК. Теперь эта ячейка двухходовая, что позволило разместить источник УФ излучения (импульсная ксеноновая лампа), оптический блок и блок электроники в компактном термостатируемом модуле, термически изолированном от блока демистера и измерительной ячейки. Теплоизоляция этого модуля обеспечивает работоспособность анализатора 888 до температуры окружающей среды в 60°C без дополнительного охлаждения или необходимости установки анализатора в кондиционированном шкафу.

В качестве источника УФ излучения в анализаторе 888 применена импульсная ксеноновая лампа, а измерение интенсивности света, прошедшего через ячейку осуществляется на четырех фиксированных длинах волн. Такой способ измерения, несмотря на простоту, доказал свою достаточность для рассматриваемой задачи. Многолетняя эксплуатация анализаторов и различные схемы измерения позволили досконально изучить особенности поглощения света в хвостовом газе и выбрать для расчетов именно те длины волн, которые дают минимальную погрешность в разных режимах работы установки. Размещение интерференционных фильтров, необходимых для «вырезания» из спектра лампы узких линий, в термостатируемом модуле исключает влияние температуры окружающей среды и других факторов на оптические характеристики фильтров.

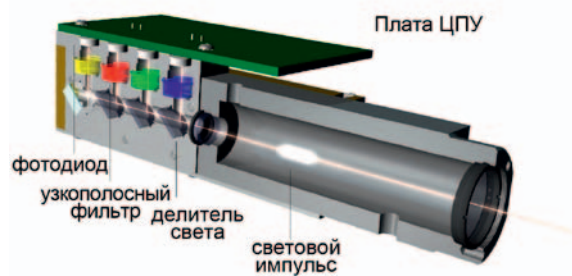


Рис. 4. Спектрофотометр

В процессе работы стекла измерительной ячейки загрязняются, причем это загрязнение обычно нелинейно по разным длинам волн. Для компенсации этого спектральные приборы автоматически проводят коррекцию нуля путем пропускания через измерительную ячейку нулевого газа (в данном случае воздуха КИП). Одновременно с этим в анализаторе 880 NSL была реализована автоматическая калибровка каналов измерения по встроенному оптическому фильтру со стабильными характеристиками поглощения на разных длинах волн, помещаемому в световой поток. Как показала практика, если калибровка по встроенному фильтру проходит, то и по калибровочным газам она будет успешной. Использование такого фильтра для оперативной проверки правильности показаний без остановки измерения значительно упрощает обслуживание и поиск неисправности, что отмечается заказчиками как серьезное преимущество анализатора.

Встроенный фильтр оставлен и в оптической схеме анализатора 888. Вместе с тем управление частотой импульсов лампы и временем интегрирования, возможность индивидуальной подстройки каждого канала при потере интенсивности в случае загрязнения окошек ячейки или естественного старения лампы, дает возможность привести чувствительность анализатора к некоторой идеальной величине, и, при желании, не использовать встроенный оптический фильтр. Кроме того, такая схема обеспечивает хорошую прогнозируемость срока жизни лампы (в реальности порядка

Вместе с тем, в конструкцию оптического блока внесены изменения, отражающие современный уровень спектроскопии и призванные улучшить его эксплуатационные характеристики. В анализаторе 880 NSL поток света одновременно, параллельно попадал на четыре фотодиода через интерференционные узкополосные фильтры. В схеме анализатора 888 узкий коллимированный пучок излучения попадает на фотодиоды последовательно (рис. 4). Такая схема измерения дает возможность, регулируя частоту импульсов лампы, индивидуально подстраивать чувствительность по каждому из каналов, исключая какие-либо ручные настройки.

5 лет) и оценку вероятности отказа. Такая возможность анализатора необходима для работы в системах противоаварийной защиты.

### Интеллектуальное обновление

Наибольшие изменения коснулись средств коммуникации. Не секрет, что современные точные анализаторы должны иметь возможность передавать информацию в системы управления по разным каналам. Анализатор 888 обладает всеми необходимыми возможностями: помимо стандартных программируемых токовых выходов, он способен передавать информацию по протоколу MODBUS, а также по сети Ethernet. Взрывозащищенный интерфейс пользователя AME Vision, установленный на корпусе анализатора, унифицирован с новой серией анализаторов дымовых газов Thermo V. Графическая многооконная система обеспечивает вывод информации о состоянии анализатора и любых его систем, программирование режимов работы и каналов передачи данных, запись трендов изменения концентрации  $H_2S$  и  $SO_2$ , задание различных режимов диагностики и проверки правильности измерения, калибровки анализатора по эталонным газам, а также обновление ПО анализатора (рис. 5). Вместе с тем, было принято решение не усложнять интерфейс пользователя по месту, например, установкой полноценного сенсорного дисплея, работающего с использованием стандартной операционной системы. Средства коммуникации позволяют подключать при необходимости стандартный ПК либо локально, либо удаленно через порт Ethernet и встроенный IP адрес.



Рис. 5. Графический интерфейс пользователя

Расширенные средства коммуникации дают возможность обеспечить в анализаторе 888 трехуровневую самодиагностику аппаратного и программного обеспечения.

Непрерывный мониторинг состояния важнейших параметров системы, таких как температура нескольких зон, давление в разных частях системы и поток пробы через анализатор, дает с помощью разнообразных датчиков объективную визуальную картину состояния. Показания этих датчиков постоянно отображаются на локальном дисплее анализатора и активируют два уровня сигнализации – предупредительный и аварийный. Предупредительный сигнал дает возможность обслуживающему персоналу получить информацию о возникновении потенциальной проблемы на начальной стадии. Аварийный уровень переводит анализатор в безопасный режим, включая, например, режим обратной продувки системы воздухом КИП для предотвращения загрязнения газовых линий отложениями серы.

Многолетний опыт работы спектральных анализаторов на установках Клауса позволил детально изучить спектральные характеристики газовой среды, спектры целевых ( $H_2S$  и  $SO_2$ ) и фоновых (пары серы,  $CO$ ,  $CS_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ) компонентов, и построить математическую модель, предсказывающую поглощение излучения этой сложной смесью на различных длинах волн. Эта модель, встроенная в ПО анализатора, сравнивает ожидаемое поглощение с реальным и позволяет сделать выводы о работоспособности демистера, о стабильности концентрации паров серы и о возможном загрязнении ячейки. При заметном расхождении предупредительный сигнал сообщает о скором загрязнении ячейки или о нестабильной работе демистера (при этом температурные пределы могут и не нарушаться!). Если расхождение между расчетным и реальным поглощением становится большим, выдается сообщение об ошибке, анализатор переключается

чается на режим продувки для удаления избытка паров серы из ячейки, проводит автоматическую коррекцию нуля и калибровку чувствительности, после чего переключается в нормальный режим измерения.

И, наконец, управление частотой импульсов лампы дает возможность расширить *самодиагностику оптической части* спектрофотометра. В режиме автоматического обнуления анализатор каждые 90 минут запускает специальную программу оценки работоспособности оптической системы, сравнивая результаты текущей коррекции нуля с предыдущей. Со временем происходит старение лампы и других элементов оптики, эрозия окошек измерительной ячейки, которые вызывают изменение интенсивности света, поступающего на фотоприемник, уменьшая соотношение сигнал–шум. Изменение результатов двух последовательных корректировок нуля дает возможность оценить степень деградации оптики, спрогнозировать время жизни лампы и выдать рекомендации по срокам замены. При падении сигнала на небольшой, предупредительный уровень анализатор автоматически подстраивает интенсивность лампы путем регулирования частоты импульсов и времени интегрирования для сохранения оптимального соотношения сигнал–шум. При значительном падении уровня сигнала, который невозможно компенсировать, анализатор выдает сообщение об ошибке и переходит в безопасный режим обратной продувки.

Таким образом, встроенные средства самодиагностики делают анализатор 888 по-настоящему интеллектуальным прибором, способным длительное время работать без привлечения обслуживающего персонала. Анализатор 888 может самостоятельно реагировать на отклонения от оптимальных параметров, необходимых для точного измерения целевых компонентов, либо компенсируя их, либо переводя анализатор в безопасный режим, предотвращающий поломку или длительный процесс восстановления работоспособности. Это значительно снижает стоимость владения анализатором, увеличивает период планового обслуживания и, как следствие, обеспечивает надежный контроль и управление процессом.

©Artvik, 2015