

## 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 окисления<sup>1</sup>.

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.

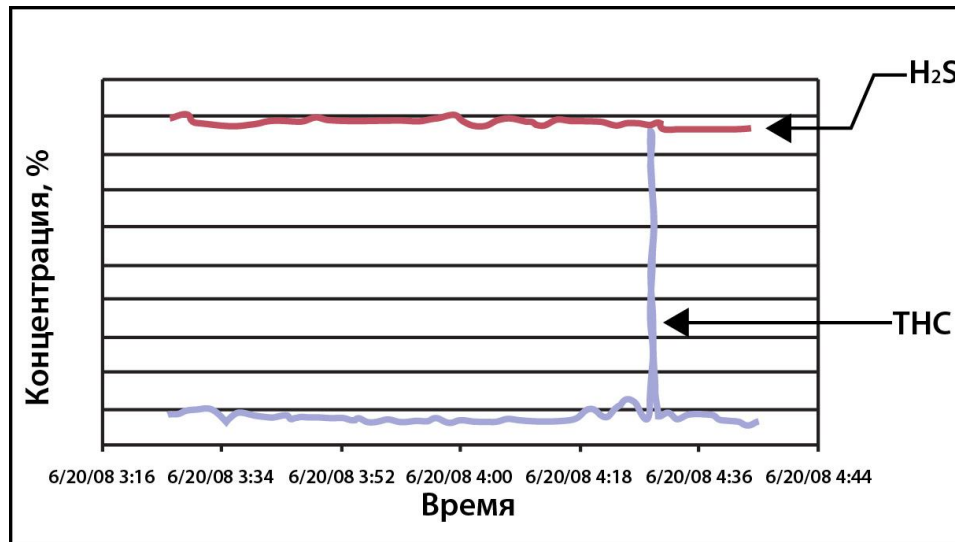
Реализованный таким образом способ управления с обратной связью по показаниям анализатора хвостового газа обеспечивает хорошую эффективность. Однако его применение ограничено примерно 30-секундной задержкой в регулировании процесса, что может оказаться недостаточным, если состав кислого газа на входе быстро изменяется<sup>2</sup>.

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 установку<sup>3</sup>.

## 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 минут<sup>3</sup>.



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-компонентов<sup>3</sup>.

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 <sub>2</sub> S	0...100
Углеводороды	0...5
NH <sub>3</sub>	0...50
CO <sub>2</sub>	0...10
H <sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>S. Конструкция пробоотборной системы должна быть одновременно простой и исключаяющей возможность утечки токсичного H<sub>2</sub>S. 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%<sup>4</sup>, 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**

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