

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΥΕΛΙΚΤΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΠΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΜΕΣΩ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Κ. Κωσταράς, Χ. Ζιώγου, Α. Λάππας, Σ. Βουτετάκης

Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (Ι.Τ.ΧΗ.Δ), Εθνικό Κέντρο Έρευνας Και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (Ε.Κ.Ε.Τ.Α)
6ο χιλ. Χαριλάου – Θέρμης, Τ.Θ. 361, 57001 Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
(e-mail:kostaras@cperi.certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εργαστηριακή διαδικασία της κυκλικής απενεργοποίησης (Cyclic Deactivation, CD) χρησιμοποιείται στα εργαστήρια αξιολόγησης καταλυτών και περιλαμβάνει αριθμό κύκλων πυρόλυσης, απογύμνωσης, αναγέννησης και ατμο-απενεργοποίησης, όπως συμβαίνει και στην διεργασία των βιομηχανικών μονάδων καταλυτικής πυρόλυσης κλασμάτων πετρελαίου (FCC). Στόχος της παρούσας εργασίας είναι να παρουσιάσει την αντιμετώπιση των προκλήσεων που προκύπτουν από την αυτοματοποιημένη λειτουργία της μονάδας απενεργοποίησης. Η αυτοματοποίηση της μονάδας πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο πλαίσιο που βασίζεται σε ένα βιομηχανικό σύστημα καταναμεμημένου ελέγχου (DCS) που χρησιμοποιεί τεχνολογίες αιχμής για το σύστημα αυτό.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στις βιομηχανικές μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) ο καταλύτης που κυκλοφορεί, καθώς διέρχεται κυκλικά από τον αντιδραστήρα πυρόλυσης, τον απογυμνωτή και τον αναγεννητή, σταδιακά απενεργοποιείται. Παρόλα αυτά, με την προσθήκη ενεργού (φρέσκου) καταλύτη, τελικά η ενεργότητα του σταθεροποιείται σε κάποιο επίπεδο απόδοσης, και τότε ο καταλύτης χαρακτηρίζεται με τον όρο “καταλύτης ισορροπίας” (E-Cat). [1,2,3]. Οι τροφοδοσίες που χρησιμοποιούνται στις μονάδες FCC, είναι υδρογονάνθρακες υψηλού μοριακού βάρους (Vacuum Gas Oil, VGO) που περιέχουν και οργανομεταλλικές ενώσεις. Κατά την διαδικασία της πυρόλυσης τα βαρέα μέταλλα που απελευθερώνονται δηλητηριάζουν τον καταλύτη, καταλαμβάνοντας ενεργές καταλυτικές θέσεις μειώνοντας όχι μόνο την απόδοση του, ως προς την ποιότητα της πυρόλυσης, αλλά και τον χρόνο χρήσης του. Τα βαρέα μέταλλα που επιφέρουν την μεγαλύτερη ζημιά στον καταλύτη είναι το νικέλιο και το βανάδιο. Οι εταιρείες που παράγουν καταλύτες στην προσπάθειά τους να βελτιώσουν την ποιότητα τους, συνθέτουν συνεχώς νέους πιο ανθεκτικούς στο φαινόμενο της γήρανσης λόγω χρήσης και παρεμποδίζουν την εναπόθεση βαρέων μετάλλων στην επιφάνειά τους. Για την εργαστηριακή αξιολόγηση των καταλυτών σε πιλοτικές μονάδες, είναι απαραίτητο ο υπό αξιολόγηση καταλύτης να προσομοιάσει την ποιότητα του καταλύτη ισορροπίας, όχι μόνο ως προς την ενεργότητά του αλλά και ως προς την περιεκτικότητα των βαρέων μετάλλων που φέρει. Η εργαστηριακή διαδικασία της κυκλικής απενεργοποίησης (Cyclic Deactivation, CD) χρησιμοποιείται στα εργαστήρια αξιολόγησης καταλυτών και περιλαμβάνει αριθμό κύκλων πυρόλυσης, απογύμνωσης, αναγέννησης και ατμο-απενεργοποίησης, όπως συμβαίνει και στην διεργασία των βιομηχανικών μονάδων FCC. Με χρήση τροφοδοσίας VGO εμπλουτισμένης με βαρέα μέταλλα, που εναποτίθενται κατά την διάρκεια της πυρόλυσης στον καταλύτη, επιτυγχάνονται τα επίπεδα μετάλλων που φέρει ο καταλύτης ισορροπίας. Όμως, το συνεχώς μεταβαλλόμενο περιβάλλον της αγοράς των πρώτων υλών του διυλιστηρίου, τόσο από πλευράς διάθεσης βαρύτερων τροφοδοσιών όσο και από παραγωγή νέων και ανθεκτικότερων καταλυτών, απαιτεί ακριβείς διαδικασίες για την εργαστηριακή αξιολόγησή τους. Πρωτεύοντα ρόλο διαδραματίζει η ύπαρξη ευέλικτης μονάδας κυκλικής απενεργοποίησης (CD Unit) που να μπορεί να προσαρμόζεται εύκολα και με ακρίβεια στα δεδομένα προσομοίωσης του καταλύτη ισορροπίας. [4, 5]

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι να παρουσιάσει την αντιμετώπιση των προκλήσεων που προκύπτουν από την αυτοματοποιημένη λειτουργία της μονάδας απενεργοποίησης, χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο πλαίσιο που βασίζεται σε ένα βιομηχανικό σύστημα καταναμημένου ελέγχου (DCS) που χρησιμοποιεί τεχνολογίες αιχμής. Η αρχιτεκτονική του υπό μελέτη καταναμημένου συστήματος χρησιμοποιεί προηγμένες τεχνολογικά υποδομές που σχετίζονται με την παρακολούθηση διεργασιών, τον έλεγχο και την βιομηχανική αυτοματοποίηση. Η ανάπτυξη της διεπαφής του χειριστή γίνεται κατόπιν ανάλυσης και ακολούθως σύνθεσης των απαιτήσεων του πρωτοκόλλου λειτουργίας της μονάδας, μέσω του καθορισμού δομικά απλοποιημένων, αλλά πλήρως λειτουργικών προγραμματιστικών οντοτήτων. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στο σχεδιασμό και την υλοποίηση του σχήματος ελέγχου ώστε να ενσωματωθούν οι απαιτήσεις ασφάλειας του προσωπικού και του εξοπλισμού, καθώς και να ικανοποιηθούν οι απαιτήσεις της μονάδας για απρόσκοπτη και μη επιτηρούμενη λειτουργία για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Επιπλέον η δυνατότητα που υπάρχει για την εξαγωγή γνώσης από το υφιστάμενο DCS δίκτυο, σε συνδυασμό με τα βελτιστοποιημένα χαρακτηριστικά του σύγχρονου ελέγχου διεργασιών, οδηγεί στην αξιόπιστη και ευέλικτη παραμετρική ανάπτυξη πρωτοκόλλων και λειτουργικών διαδικασιών. Η πολυπλοκότητα των πρωτοκόλλων αξιολόγησης απαιτεί υψηλή ακρίβεια στην εκτέλεση των ενεργειών και των δράσεων ελέγχου.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η μονάδα μπορεί να λειτουργεί παρουσιάζοντας την απαιτούμενη σταθερότητα για ένα μεγάλο εύρος μεταβαλλόμενων συνθηκών. Η απόκριση του σχήματος ελέγχου ικανοποιώντας απόλυτα τους περιορισμούς που επιβάλλονται από την ασφάλεια και την συστηματικότητα της λειτουργίας, παρουσίασε εξαιρετική συμπεριφορά ως προς την ακριβή εκτέλεση των πρωτοκόλλων αξιολόγησης. Τα αποτελέσματα που ανακτήθηκαν από την εκτέλεση του επιλεγμένου πρωτοκόλλου απενεργοποίησης αποδεικνύουν ότι η ποιότητα του παραγόμενου καταλύτη είναι σύμφωνη με τις προδιαγραφές του καταλύτη ισορροπίας.

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΑΠΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ

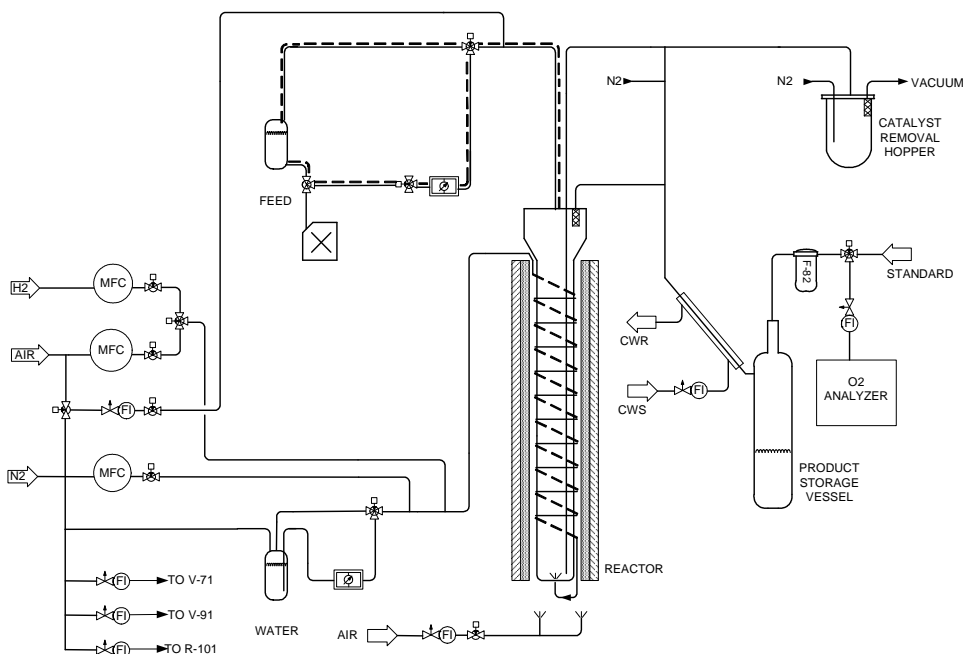
Η μονάδα κυκλικής απενεργοποίησης CD (Cyclic Deactivation), η οποία κατασκευάστηκε από στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ) του ΙΤΧΗΔ/ΕΚΕΤΑ, χρησιμοποιείται τόσο για την αναπόθεση μετάλλων Ni, V, μέσω της διεργασίας της ρευστοστερεάς καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) όσο και για την απενεργοποίηση του. Ειδικότερα, τα μέταλλα αποτίθενται στον καταλύτη και ταυτόχρονα απενεργοποιούνται μέσω της έκθεσης του καταλύτη σε διαδοχικούς κύκλους αντίδρασης - αναγέννησης, με αποτέλεσμα τη σταδιακή απενεργοποίηση και τελική γήρανση του καταλύτη [6].

Με τον όρο απενεργοποίηση εννοείται η φυσική ή χημική διεργασία, η οποία μειώνει την ενεργότητα της συνολικής επιφάνειας ενός καταλύτη πυρόλυσης. Η καταλυτική πυρόλυση (FCC), είναι η διεργασία όπου βαριά κλάσματα πετρελαίου (π.χ αερίελλαιο) μετατρέπονται καταλυτικά σε χρήσιμα προϊόντα όπως: βενζίνη, ντίζελ και υγραέρια. Ο ρόλος της μονάδας LCDU (Large Catalyst Deactivation Unit) είναι η απενεργοποίηση του καταλύτη με σκοπό την περαιτέρω αξιολόγηση του τόσο στις πιλοτικές μονάδες όσο και στις πειραματικές μονάδες του εργαστηρίου.

Τα κυριότερα τμήματα της μονάδας όπως εμφανίζονται στο σχήμα 1 είναι:

- Το σύστημα εισαγωγής τροφοδοσίας. Αποτελείται από δύο δοχεία τροφοδοσίας το ένα από τα οποία είναι τοποθετημένο σε ζυγό, το οποίο θερμαίνεται ηλεκτρικά και το περιεχόμενό του αναδεύεται συνέχεια με χρήση αντλίας ανακυκλοφορίας, και μια γραναζωτή αντλία με ηλεκτρικά θερμαινόμενες γραμμές μέσα από τις οποίες διέρχεται η τροφοδοσία πριν μπει στον αντιδραστήρα.
- Ο αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης. Είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και βρίσκεται τοποθετημένος μέσα σε φούρνο ικανό να αναπτύξει υψηλή θερμοκρασία.
- Το σύστημα εισαγωγής ατμού. Αποτελείται από ένα δοχείο απεσταγμένου νερού, μια περισταλτική αντλία και ηλεκτρικά θερμαινόμενες γραμμές.
- Το κύκλωμα παροχής N₂
- Το κύκλωμα παροχής Αέρα

- Το κύκλωμα εξόδου των προϊόντων. Αποτελείται από έναν εναλλάκτη για την υγροποίηση των αέριων προϊόντων και δοχείο συλλογής των υγρών προϊόντων
- Η μονάδα ελέγχεται με ένα σύστημα αυτοματισμού κατανεμημένου ελέγχου (Distributed Control System - DCS) το DeltaV της εταιρίας Emerson. Περισσότερες λεπτομέρειες για το σύστημα ελέγχου DCS δίνονται στην συνέχεια.
- Επίσης στη μονάδα υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός οργάνων ρύθμισης, ελέγχου, ένδειξης και ασφάλειας όπως βαλβίδες, αντλίες, διακόπτες, θερμοστοιχεία κ.α. που επιτρέπει τη συνεχή παρακολούθηση και συμβάλλουν στην ασφαλή λειτουργία της μονάδας.



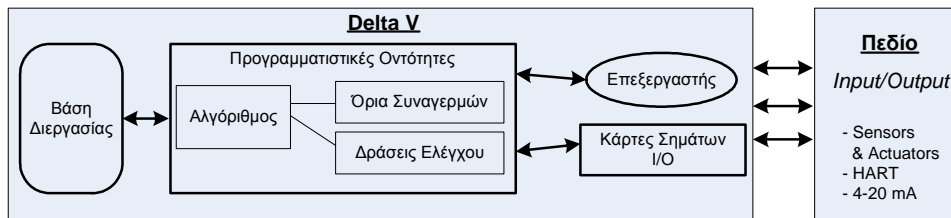
Σχήμα 1: Περιγραφή της μονάδας CDU του ΕΠΚΥ

ΚΑΤΑΝΕΜΗΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΑΠΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ

Οι διατάξεις ελέγχου και επικοινωνίας έχουν ιδιαίτερη σημασία καθώς η μονάδα θα πρέπει να είναι αρκετά αυτοματοποιημένη ώστε να αποφεύγεται όσο το δυνατόν η ανθρώπινη παρέμβαση. Ο σχεδιασμός της αρχιτεκτονικής περιλαμβάνει την λεπτομερή ανάλυση της λειτουργίας του συστήματος στη διάρκεια του οποίου αναπτύσσονται τα διαγράμματα ροής του συστήματος, οι εννοιολογικές λειτουργίες του λογισμικού και ο τρόπος επικοινωνίας των εμπλεκόμενων τμημάτων της εφαρμογής. Η περιγραφή της αρχιτεκτονικής καθορίζει το τι θα χρησιμοποιηθεί και πως θα συνδεθούν τα επιμέρους τμήματα για να υλοποιηθούν οι λειτουργίες που προέκυψαν από την φάση του καθορισμού των απαιτήσεων. Επιπλέον δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην φάση του σχεδιασμού ώστε το σύστημα να λειτουργεί με ασφάλεια τόσο για το προσωπικό όσο και για τον εξοπλισμό. Η αρχιτεκτονική του κατανεμημένου συστήματος χρησιμοποιεί τεχνολογία αιχμής αναφορικά με την παρακολούθηση, τον έλεγχο και τον βιομηχανικό αυτοματισμό. Επιπλέον οι χειριστές του συστήματος θα πρέπει να είναι σε θέση να εκτελούν εντολές εκκίνησης και παύσης υποσυστημάτων ή του συστήματος ολόκληρου χωρίς να απαιτούνται εξειδικευμένες γνώσεις. Αυτό προδιαθέτει την ανάπτυξη ενός συστήματος το οποίο θα επικοινωνεί με το χρήστη μέσω μίας φιλικής διεπιφάνειας χρήστη. Επιπλέον, λόγω της αυτοματοποιημένης λειτουργίας και της ανάγκης για όσο το δυνατόν μικρότερη ανθρώπινη παρέμβαση, το σύστημα ελέγχου έχει την δυνατότητα να προβαίνει σε διαγνωστικούς ελέγχους και πρόβλεψη εύρυθμης λειτουργίας σε πραγματικό

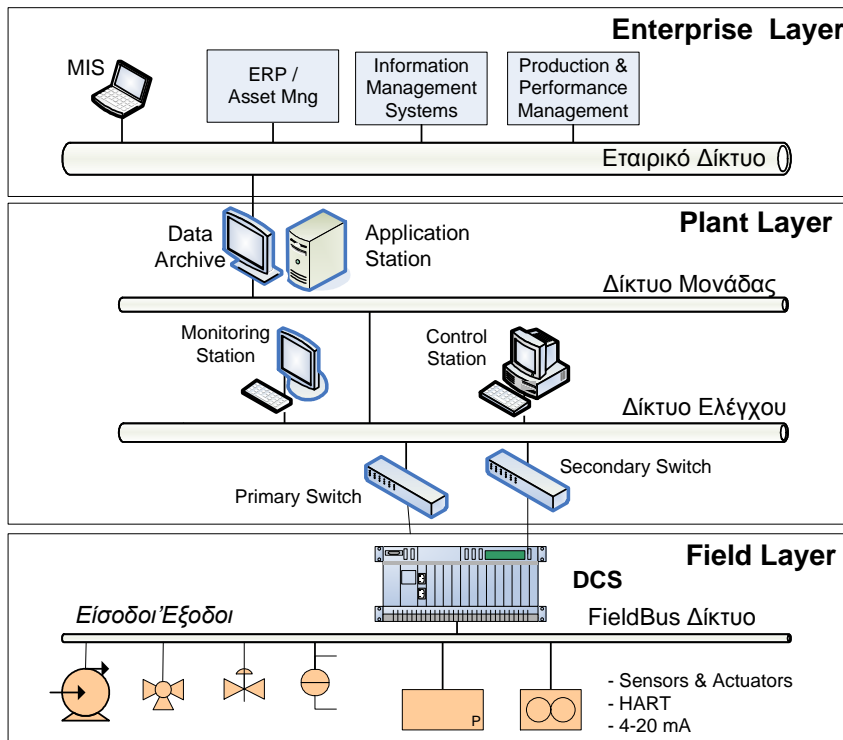
χρόνο. Η διεπαφή του χειριστή αναπτύχθηκε κατόπιν ανάλυσης και διαδοχικής επανασύνθεσης των απαιτήσεων του πρωτοκόλλου με τον καθορισμό απλών δομικά αλλά λειτουργικών προγραμματιστικών οντοτήτων (modules). Ο προγραμματισμός των οντοτήτων έγινε με παραμετρικό τρόπο ώστε το πρωτόκολλο να είναι επεκτάσιμο και ευέλικτο αναφορικά με τις μεταβαλλόμενες λειτουργικές απαιτήσεις.

Η πολυπλοκότητα του πρωτοκόλλου ελέγχου των καταλυτών απαιτεί οι δράσεις ελέγχου να εκτελούνται με μεγάλη ακρίβεια. Ο αντικειμενικός στόχος της ρύθμισης ήταν να ικανοποιεί την απαίτηση για μη εποπτευόμενη λειτουργία για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Η δομή του συστήματος περιγράφεται στην ακόλουθη εικόνα.



Σχήμα 2: Διασύνδεση και αλληλεπίδραση υποτιμημάτων του Delta V

Λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιαιτερότητες της διαδικασίας των πειραμάτων και των παραμέτρων που τίθενται λόγω της φύσης του συστήματος, η υποδομή που σχετίζεται με το σύστημα ελέγχου δομείται σε τρία ιεραρχικά εξαρτώμενα επίπεδα τα οποία διασυνδέονται με την ευρύτερη πληροφοριακή υποδομή, ώστε να επιτρέπει η παρακολούθηση των διαδικασιών σε πραγματικό χρόνο. Ο συνδυασμός της προηγμένης λειτουργικής διαχείρισης των πρωταρχικών δεδομένων με την on-demand διαγραμματική ανάκτηση και παρουσίαση πληροφοριών δίνει την δυνατότητα για αξιοποίηση του μεγάλου όγκου των δεδομένων και την εξαγωγή συμπερασμάτων.



Σχήμα 3: Δικτυακή υποδομή και διασύνδεση πληροφοριακών επιπέδων

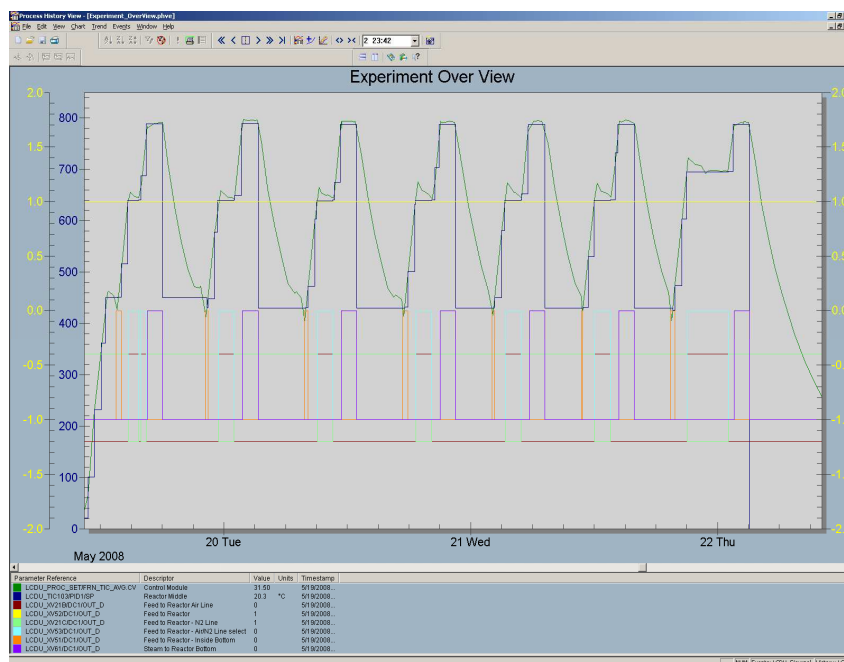
Η υλοποίηση της στρατηγικής ελέγχου με την χρήση του κατακεμημένου συστήματος επιτρέπει την διασφάλιση των δεδομένων της διεργασίας και παράλληλα επιτρέπει την διάχυση της πληροφορίας από το επίπεδο της μονάδας (Plant Layer) στο επιχειρησιακό επίπεδο (Enterprise Layer). Η πρόσβαση σε επίπεδο δεδομένων ελέγχου είναι αυστηρά απομονωμένη από τα υπόλοιπα τμήματα του εταιρικού δικτύου διασφαλίζοντας με αυτό τον τρόπο την ακεραιότητα και την αξιοπιστία του συστήματος.

ΕΛΕΓΧΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΑΠΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η δοκιμαστική λειτουργία της μονάδας κυκλικής απενεργοποίησης έγινε με το παρακάτω πρωτόκολλο γήρανσης του καταλύτη όπου οι δύο βασικές διεργασίες είναι α) η συστηματική εναπόθεση μετάλλων (cracking, κυρίως με νικέλιο και βανάδιο) στον καταλύτη, β) στη συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία της αναγέννησης όπου καίγεται το κωκ που δημιουργήθηκε στο στάδιο της πυρόλυσης και γ) τέλος ακολουθεί η ατμοαπενεργοποίηση του καταλύτη.

Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται σε ομοιόμορφα κατακεμημένους κύκλους, αναλυτικότερα, κάθε κύκλος περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- Στάδιο καταλυτικής πυρόλυσης του καταλύτη και εναπόθεσης των μετάλλων.
- Στάδιο απομάκρυνσης των παραγόμενων προϊόντων από την καταλυτική πυρόλυση.
- Στάδιο προσαρμογής του καταλύτη στη θερμοκρασία αναγέννησης.
- Στάδιο αναγέννησης του καταλύτη και απομάκρυνσης του κωκ.
- Στάδιο προσαρμογής του καταλύτη στη θερμοκρασία ατμοαπενεργοποίησης.
- Στάδιο ατμοαπενεργοποίησης του καταλύτη.
- Στάδιο προσαρμογής του καταλύτη στη θερμοκρασία πυρόλυσης.



Σχήμα 2: Δοκιμαστική λειτουργία της μονάδας CDU του ΕΠΚΥ

Στον παρακάτω πίνακα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απενεργοποίησης σε σύγκριση με τον καταλύτη ισοροπίας. Όπως εύκολα διαπιστώνεται η απενεργοποίηση στην CDU προσομοιάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό τα χαρακτηριστικά του καταλύτη ισοροπίας.

Πίνακας 1: Σύγκριση του απενεργοποιημένου καταλύτη στη CDU και του αντίστοιχου ισορροπίας

	Pilot CDU	e-cat
% Retention of TSA	56.54%	49.14%
% Retention of ZSA	56.28%	49.24%
% Retention of MSA	57.52%	48.85%

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μονάδα CD (Cyclic Deactivation), η οποία κατασκευάστηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ) του ΙΤΧΗΔ/ΕΚΕΤΑ, χρησιμοποιείται τόσο για την εναπόθεση μετάλλων Ni, V, μέσω της διεργασίας της ρευστοστερεάς καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) όσο και για την απενεργοποίησή του.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η μονάδα μπορεί να λειτουργεί παρουσιάζοντας την απαιτούμενη σταθερότητα για όλο το εύρος των απαιτούμενων συνθηκών. Η απόκριση του σχήματος ελέγχου ικανοποιώντας απόλυτα τους περιορισμούς που επιβάλλονται από την ασφάλεια και την συστηματικότητα της λειτουργίας, παρουσίασε εξαιρετική συμπεριφορά ως προς την ακριβή εκτέλεση των πρωτοκόλλων αξιολόγησης. Τα αποτελέσματα που ανακτήθηκαν από την εκτέλεση του επιλεγμένου πρωτοκόλλου απενεργοποίησης αποδεικνύουν ότι η ποιότητα του παραγόμενου καταλύτη είναι σύμφωνη με τις προδιαγραφές του καταλύτη ισορροπίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Bendiksen M., Tangstad E., Myrstad T., A comparison of laboratory deactivation methods for FCC catalysts, Applied Catalysis A: General 129, 21-31. (1995)
- [2]. Cerqueira H.S., Caeiro G., Costa L., Ramoa Ribeiro F., Deactivation of FCC catalysts, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 292, 1-13. (2008)
- [3]. Lin L., Darrell R., Jorge A.G., Laboratory deactivation testing for the stability of FCC CO combustion promoters, Applied Catalysis B: Environmental 72, 212-217. (2007)
- [4]. Psarras A.C., Iliopoulou E.F., Kostaras K., Lappas A.A., Pouwels C., Investigation of advanced laboratory deactivation techniques of FCC catalysts via FTIR acidity studies, Microporous and Mesoporous Materials, article in press. (2008)
- [5]. Psarras A.C., Iliopoulou E.F., Nalbandian L., Lappas A.A., Pouwels C., Study of the accessibility effect on the irreversible deactivation of FCC catalysts from contaminant feed metals, Catalysis Today, 127, 44-53. (2007)
- [6]. Rawlence D.J., Gosling K., Irreversible deactivation of FCC catalysts, Catalyst Today, 11, 47-59. (1991)