

# Analizadores Aurora TDLAS para aplicaciones de reciclado de hidrógeno

Hoja técnica



# Temas

- 03 Introducción
- 03 Medición de humedad en línea para unidades de reformado catalítico
- 04 Aurora TDLAS platform
- 04 Rendimiento del Aurora H<sub>2</sub>O en aplicaciones de reciclado de H<sub>2</sub>
- 06 Referencias

## 1. Introduction

El objetivo del proceso de refinación de petróleo es convertir el petróleo crudo en productos finales útiles y rentables como gasolina, combustible para aviones, gasoil, gas licuado de petróleo y fuelóleos. El hidrógeno se usa ampliamente en estos procesos de refinación posteriores por las siguientes razones:

- Aumenta la eficiencia o el rendimiento de la reacción química,
- Optimiza el rendimiento del producto final deseado,
- Mejora la calidad del producto final,
- Elimina los contaminantes no deseados en los combustibles, como el azufre, y
- maximiza la vida del catalizador

Las regulaciones sobre combustibles limpios se están implementando en muchas partes del mundo, incluidos Europa y los EE. UU., y se volverán más estrictas a medida que pase el tiempo. Se necesitan importantes mejoras en las refinerías de petróleo para cumplir con estas especificaciones, y una de las consecuencias es que la demanda de hidrógeno aumentará drásticamente.

Varios subprocesos usados en el refinado incluyen hidrot ratamiento, hidro craqueo, reformado catalítico, isomerización, alquilación y otros. Estos sub-procesos varían según la materia prima de alimentación y la modificación deseada para esa materia prima. Los objetivos del proceso incluyen la conversión de naftas de refinería de petróleo destiladas a partir de petróleo crudo (que por lo general tiene índices de octanaje bajos) en reformados líquidos de alto octanaje, eliminación de azufre y producción de productos finales específicos, como el diésel.

Se estima que el consumo total de hidrógeno en las refinerías de petróleo es de 12,4 BCF / día o aproximadamente 100-200 SCF/bbl de petróleo procesado. El consumo de hidrógeno está creciendo a una tasa compuesta anual de entre el 5 y el 10% impulsado por el bajo contenido de azufre en los requisitos de combustible diésel, el aumento del uso de petróleo crudo pesado de baja calidad, que requiere más hidrógeno para refinar, y el aumento del consumo mundial de petróleo impulsado por mercados emergentes como China e India. Por tanto, la gestión del hidrógeno y su coste asociado es fundamental para la rentabilidad de las refinerías.

El contenido de humedad en los procesos de reciclado de H<sub>2</sub> puede variar desde el nivel de subparte por millón por volumen (PPMv) hasta una concentración más alta de ~ 20 - 30 PPMv. Por ejemplo, en la isomerización, el contenido de humedad debe controlarse estrictamente a menos de 1 PPMv para evitar el envenenamiento de los catalizadores de Pt/óxido metálico debido a la eliminación de hidrógeno, lo que reduce la vida útil del catalizador y aumenta los costos. Para el reformado catalítico de petróleo crudo, la humedad es un componente necesario de la química de reacción y debe mantenerse en el nivel de 15-20 PPMv.<sup>2</sup>

## 2. Medición de humedad en línea para unidades de reformado catalítico

La eficiencia de producir las reacciones químicas deseadas y, por lo tanto, el rendimiento de salida de los productos derivados del petróleo requeridos se ve afectada negativamente si el contenido de humedad en el gas reciclado no se mantiene en el rango óptimo de 20 a 30 PPMv. Los crackers de hidrocarburos incurren en costos significativos debido a sensores de humedad en línea inexactos y de respuesta lenta. La tecnología actual utilizada para monitorizar los niveles de humedad en mezclas de gas de reciclado de hidrógeno incluye analizadores de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) y sondas basadas en óxido de aluminio. Estos métodos tienen varios inconvenientes que pueden retrasar la medición de humedad, lo que resulta en desviaciones del proceso y un producto fuera de las especificaciones. La tecnología QCM requiere que el sensor se compare continuamente con un gas "cero" de referencia, lo que da como resultado una medición no continua. La autoverificación requiere la capacidad de generar un contenido de humedad conocido utilizando un desecante, un tubo de permeación y tasas de flujo de gas precisas. Como tal, un analizador QCM tiene un sistema interno de manejo de muestras bastante complejo que aumenta el CAPEX y requiere un mantenimiento significativo, lo que también aumenta el OPEX. Los sensores de óxido de aluminio generalmente responden más lentamente a gas muy seco y pueden derivar con el tiempo<sup>3</sup>.

Si bien la tecnología Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS - espectroscopia de absorción por láser de diodo sintonizable) proporciona analizadores rápidos y precisos con un costo inicial más alto en comparación con otras tecnologías, el retorno de la inversión se logra mediante la velocidad de respuesta, confiabilidad, repetibilidad y requisitos de mantenimiento insignificantes (por ejemplo se evita la recalibración y reemplazo de sondas de humedad). Los requisitos de mantenimiento incluyen el costo de desinstalación, reemplazo de la sonda, envío a un centro de servicio, tarifas de calibración, envío de devolución al sitio y reinstalación. Los analizadores QCM requieren el reemplazo del desecante y el mantenimiento del sistema de muestreo interno periódicamente. El ciclo recomendado para recalibrar los sensores de óxido de aluminio es de 6 a 12 meses, mientras que TDLAS no requiere servicio de fábrica.

Durante los cambios o alteraciones del proceso, se ha demostrado que la tecnología TDLAS proporciona la respuesta más rápida y también una recuperación más rápida una vez que la alteración del proceso se corrige o se disipa. Además, funciona durante años sin necesidad de ningún mantenimiento o recalibración importante<sup>4</sup>. Las ventajas clave de los TDLAS son:

- Medidas rápidas en tiempo real sin demoras de mojado o secado: responde a los cambios en la concentración de H<sub>2</sub>O en el gas de proceso en segundos.
- Prácticamente libre de mantenimiento, sin rutina de calibración de campo y/o costosos requisitos de consumibles

- Medición continua de humedad sin contacto sin dañar los componentes críticos del sensor (láser de diodo sintonizable y óptica de detección) de HCl y otros contaminantes en el proceso mediante acondicionamiento de la muestra para aislarlos del gas de proceso
- El acondicionamiento de muestras y la espectroscopia de alta resolución a presión reducida (Aurora Trace) pueden minimizar la interferencia a la medición de la humedad de otros compuestos en el gas de proceso

### 3. Aurora TDLAS platform

El analizador Aurora de Panametrics usa la tecnología TDLAS para medir de forma rápida y precisa el contenido de humedad en una variedad de gases de fondo, incluidos  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  e hidrocarburos. Este analizador es adecuado para instalación en áreas peligrosas y opera en una amplia gama de condiciones ambientales. A continuación, presentamos los atributos de rendimiento clave del analizador de humedad Aurora para su uso en la medición en línea del flujo de reciclaje de  $H_2$  en varios tipos de procesos de refinación posteriores.

Aurora  $H_2O$  es el modelo base en el que una celda de absorción de un solo paso funciona a presión atmosférica para proporcionar un límite de detección más bajo de 5 PPMv. Utiliza un láser de diodo de infrarrojo cercano sintonizado rápidamente en una banda estrecha de frecuencias ópticas que incluye el pico de absorción molecular de  $H_2O$  para medir directamente la presión parcial del vapor de agua en el gas de fondo<sup>5</sup>. Con la medición simultánea de la presión y la temperatura de la muestra, el Aurora genera las siguientes lecturas de contenido de humedad simultáneamente a una velocidad de ~ 5 por segundo:

- Relación de volumen molar en partes por millón por volumen (PPMv)
- Humedad absoluta en libras por millón de pies cúbicos estándar (lbs/mmscf) o miligramos por metro cúbico ( $mg/m^3$ )
- Temperatura de saturación del punto de rocío/punto de escarcha en  $^{\circ}C$  o  $^{\circ}F$
- Punto de rocío equivalente a la presión de la línea en  $^{\circ}C$  o  $^{\circ}F$

Parámetro	Especificaciones Aurora $H_2O$
<b>Rango</b>	
Rango calibrado	0 a 5000 ppm <sub>v</sub> para aplicaciones de $CO_2$ ; 0 a 1000 ppm <sub>v</sub>
Nivel mínimo de detección	2 ppm <sub>v</sub> para aplicaciones de $CO_2$ ; 20 ppm <sub>v</sub> (-55,3 $^{\circ}C$ )
Punto de rocío	-71.7 $^{\circ}$ a -2.6 $^{\circ}C$ punto de congelación @ STP de 25 $^{\circ}C$ , 14.696 psia
Punto de rocío de proceso	Proceso o punto de rocío equivalente/ punto de congelación por cálculo con señal de presión de proceso (4-20 mA) o constante
<b>Precisión</b>	
Parts Per Million by Volum	$\pm 1\%$ de la lectura o $\pm 2$ ppm <sub>v</sub> cualquiera que sea mayor: para $>1000$ ppm <sub>v</sub> $\pm 5\%$ de la lectura
	Para aplicaciones de $CO_2$ : $\pm 3\%$ de la lectura o $\pm 5$ ppm <sub>v</sub>
	For aplicaciones de reciclado de $H_2$ : $\pm 1\%$ de la lectura o $\pm 2$ ppm <sub>v</sub> (para hasta $\pm 5\%$ $H_2$ y $\pm 1\%$ $C_2H_6$ variación de la composición de la calibración nominal)
	(Condiciones de precisión calibradas de instrumentos individuales proporcionadas en el certificado de conformidad. Precisión de otros parámetros derivados de ppm <sub>v</sub> )
Repetibilidad	$\pm 0.2\%$ ppm <sub>v</sub> o $\pm 0.1\%$ cualquiera que sea mayor para aplicaciones de $CO_2$ : $\pm 1.0$ ppm <sub>v</sub> o $\pm 0.5\%$ , cualquiera que sea mayor
<b>Tiempo de respuesta</b>	
Tiempo de respuesta	Sistema óptico < 2 segundos
Respuesta del sistema	El Sistema de respuesta es dependiendo de la longitud del tubo de muestra, los componentes del Sistema de toma de muestras, la tasa de caudal y presión, así como el cambio en la concentración de humedad.
<b>Certificación de Area Peligrosa</b>	
USA/Canada	Explosion-proof for Class I, Division 1, Groups B, C, and D
EU y demás	ATEX and IEC Ex: Ex de IIB + H2 T6 -20 $^{\circ}C$ to +65 $^{\circ}C$ ; Flameproof with increased safety compartment

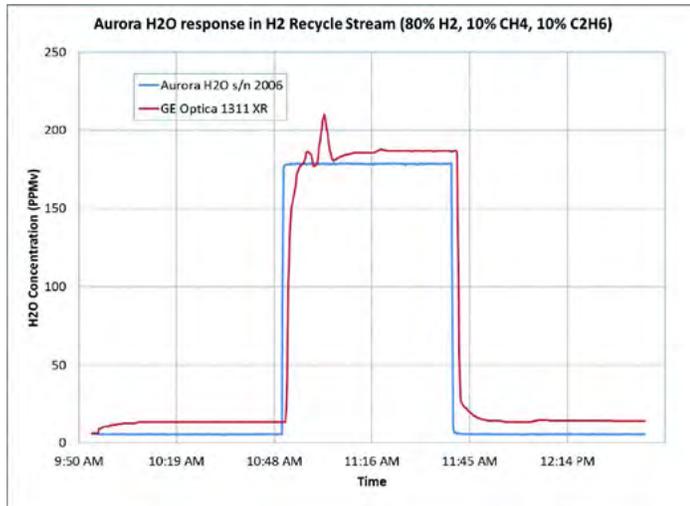
**Table 1:** Especificaciones de rendimiento detalladas para los analizadores de humedad de alta precisión Aurora TDLAS en lo que respecta a las aplicaciones posteriores de reciclaje de  $H_2$ .

### 4. Rendimiento del Aurora $H_2O$ en aplicaciones de reciclado de $H_2$

Tres métricas de rendimiento críticas para el analizador Aurora  $H_2O$  son su precisión, estabilidad y velocidad de respuesta. La Figura 1 (a continuación) demuestra el rendimiento de una unidad Aurora  $H_2O$  que ha sido calibrada en un generador de punto de rocío de precisión en una mezcla de hidrocarburos customizada y representativa del proceso de reciclaje de  $H_2$  en el rango de humedad de 5 a 5000 PPMv. Se utilizó una mezcla de gas de proceso "típica" de 80% en moles de  $H_2$ , 10% en moles de  $CH_4$  y 10% en moles de  $C_2H_6$  (representativa de las aplicaciones de monitorización de humedad de reciclado de  $H_2$ ). Además del hidrógeno, incluye los dos componentes de fondo (metano y etano) que tienen el mayor efecto en la precisión de la lectura de  $H_2O$ .

Las mezclas de gases utilizadas en esta calibración y verificación se obtienen mediante la combinación de gases de alta pureza a través de un colector de flujo con controladores digitales de flujo másico (MFC) que tienen una incertidumbre de  $\pm 1\%$  en el flujo real. El contenido de vapor de  $H_2O$  en la mezcla de gas a la salida de este generador de humedad se controla mediante una dilución variable de

gas seco con gas húmedo suministrado desde un saturador isotérmico de membrana y se determina mediante un control preciso del flujo, la presión y la temperatura. Un espejo frío de respuesta rápida Panametrics Optica 1311-XR sirve como referencia trazable al NIST para las mediciones de humedad en todas las pruebas de laboratorio.



**Figura 1:** Rendimiento de la unidad Aurora H<sub>2</sub>O en un rango de concentración de humedad en la corriente del proceso de reciclado de H<sub>2</sub> (80% H<sub>2</sub>, 10% CH<sub>4</sub> y 10% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) que ilustra la precisión de la calibración, la estabilidad y la velocidad de respuesta.

Como se muestra en la Figura 1, la lectura del analizador de H<sub>2</sub>O cambia en <10 segundos y se estabiliza tanto durante el mojado como durante el secado casi instantáneamente con un rebasamiento indetectable. La desviación estándar de la lectura de H<sub>2</sub>O es  $\sigma < 0,25$  PPMv durante 1 hora en comparación con  $\sigma > 25$  PPMv para el higrómetro de espejo frío. La lectura de humedad del analizador se desvía de la referencia en menos de su especificación de precisión de  $\pm 2\%$  o 4 PPMv (después de factorizar la precisión de  $\pm 4$  PPMv del higrómetro de espejo enfriado) tanto en el extremo inferior (5 PPMv) como en el extremo superior (~175 PPMv) de punto de rocío utilizado en este test.

Se ha realizado una prueba similar de verificación de precisión de humedad en el analizador calibrado Aurora H<sub>2</sub>O para demostrar la precisión de su lectura de humedad en un rango de variación en la composición del gas de fondo. La Tabla 2 a continuación muestra los resultados de esta prueba en el siguiente rango de variación del gas de fondo (la mezcla de calibración es 80% H<sub>2</sub>, 10% CH<sub>4</sub> y 10% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>):

- Hidrógeno 80  $\pm$  5% molar
- Metano 10  $\pm$  5% molar
- Etano 10  $\pm$  5% molar

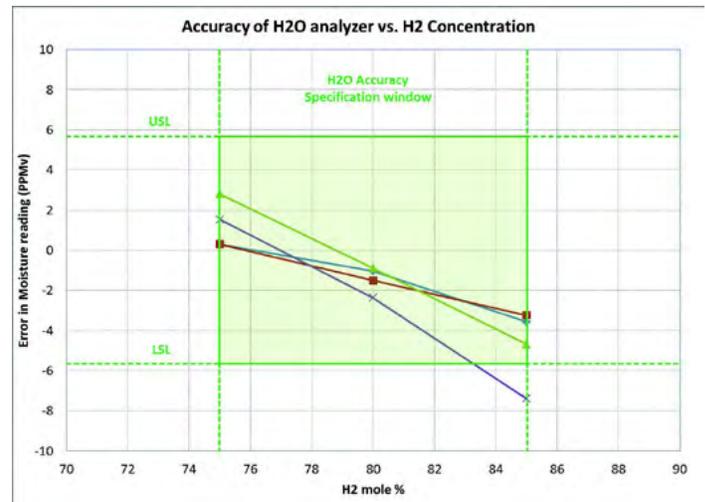
Esta prueba se realizó a un nivel de humedad bajo de ~10 PPMv y un nivel de humedad alto de ~100 PPMv, con un tiempo de permanencia mínimo de 30 minutos para el analizador en cada composición. La especificación de precisión del analizador Aurora H<sub>2</sub>O para aplicaciones de reciclaje de H<sub>2</sub> es  $\pm 2\%$  o 4 PPMv (lo que sea mayor) para una variación de hasta  $\pm 5\%$  en el contenido de H<sub>2</sub> o  $\pm 1\%$  de variación en el contenido de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> con respecto a la calibración nominal mezcla. La tolerancia de error general en

esta prueba es de  $\pm 5,66$  PPMv, que es la suma de la raíz de los cuadrados de la precisión especificada de  $\pm 4$  PPMv del analizador de H<sub>2</sub>O y la precisión especificada de  $\pm 4$  PPMv del higrómetro de espejo refrigerado de referencia.

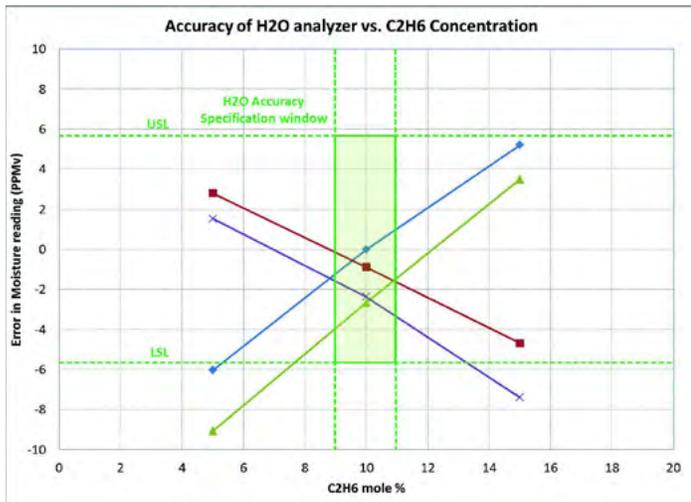
Mezcla de gas de verificación (% en moles)			Lectura H <sub>2</sub> O (PPMv)	Lectura referencia (PPMv)	Error (PPMv)
H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			
80	10	10	96.63	96.65	-0.02
80	5	15	102.12	96.91	5.21
80	15	5	90.77	96.80	-6.03
80	10	10	97.13	98.02	-0.89
85	10	5	92.70	97.39	-4.69
75	10	15	100.96	98.15	2.81
80	10	10	97.57	98.62	-1.04
85	5	10	96.11	99.68	-3.57
75	15	10	99.72	99.42	0.30
80	10	10	11.02	13.69	-2.68
80	5	15	17.12	13.62	3.50
80	15	5	4.47	13.53	-9.07
80	10	10	11.12	13.49	-2.37
85	10	5	6.09	13.49	-7.40
75	10	15	15.29	13.77	1.53
80	10	10	11.96	13.47	-1.51
85	5	10	10.27	13.51	-3.24
75	15	10	13.80	13.50	0.31

**Tabla 2:** Precisión de las lecturas de humedad del analizador Aurora H<sub>2</sub>O en un rango de variación de la composición del gas de proceso

La Figura 2 y la Figura 3 a continuación ilustran la dependencia de los errores observados en la concentración de humedad medida en función del contenido de fondo de hidrógeno y etano, respectivamente. Las líneas verdes discontinuas horizontales indican los límites de especificación superior e inferior para el error general en esta prueba. Las líneas verticales verdes indican el rango permitido de variación en la composición del gas de fondo sobre el cual el analizador está diseñado para permanecer dentro de las especificaciones.



**Figura 2:** Variación de la precisión del Aurora H<sub>2</sub>O con el contenido de hidrógeno del gas de fondo que muestra que el analizador está dentro de su especificación de precisión. El único valor atípico es para el caso en el que el cambio en el nivel de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> está fuera del rango de  $\pm 1\%$  especificado.



**Figura 3:** Variación de la precisión de Aurora H<sub>2</sub>O con contenido de etano de gas de fondo que muestra que el Analizador está dentro de las especificaciones dentro del rango de variación de  $\pm 1\%$ .

Como se desprende de estos gráficos y la Tabla 1, el analizador de H<sub>2</sub>O cumple con su especificación de precisión sobre la variación de  $\pm 5\%$  en el contenido de H<sub>2</sub> o  $\pm 1\%$  de variación en el contenido de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Estos datos llevan a las siguientes conclusiones:

1. Todos los errores son puramente errores de DESPLAZAMIENTO, es decir, la diferencia entre las lecturas de H<sub>2</sub>O y de referencia NO es una función del nivel de humedad. Esto es lo que se esperaba de los cálculos del modelo de respuesta del sistema que tienen en cuenta la interferencia espectral entre H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.
2. Existen claras tendencias monótonas en el error del analizador con cambios en el contenido de H<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Por lo tanto, estos datos se pueden usar potencialmente para desarrollar una compensación específica de la unidad para compensar un cambio conocido en la composición del gas de fondo durante la calibración.
3. El cambio en la lectura de H<sub>2</sub>O con respecto al de la mezcla nominal es el más alto para un cambio de 1% en el nivel de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y el más bajo para un cambio de 1% en H<sub>2</sub>.

## Referencias:

1. R. Huycke and A. Zagoria, "Refinery hydrogen management – the big picture", Hydrocarbon Processing, Feb. 1, 2003.
2. "Catalytic Naphtha Reforming, Revised and Expanded (Chemical Industries)," edited by George J. Antos and Abdullah M. Aitani, CRC Press, 2nd edition, February 23, 2004.
3. Z. Chen and C. Lu, "Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms," Review, Sensor Letters, Vol. 3, 274–295, 2005.
4. X. Liu, P. Summers and A. Chaimowitz, "TDL Technology for Trace Moisture Measurements: A Historical View of Technical Approaches," Session 03.03, ISA 59th Analysis Division Symposium 2014, Baton Rouge, LA USA.
5. F. Liu, "A New Method For Measuring Trace Moisture In Natural Gas," Session 07-2, ISA 57th Analysis Division Symposium 2012, Anaheim, CA.