

# ОТРАВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА В ГОЛОВНОМ РЕАКТОРЕ РИФОРМИНГА

В.Н. МОЖАЙКО, Б.В. КРАСИЙ

ООО НПФ «ОЛКАТ»

Установка риформинга состоит из блока гидроочистки сырья и блока собственно риформинга, представляющие собой самостоятельные системы. Попадание катализатора или иных твердых частиц из реактора гидроочистки в систему риформинга всеми специалистами всегда считалось невероятным и вообще невозможным явлением.

Однако выяснилось, что при определенных обстоятельствах продукты коррозии оборудования блока гидроочистки и катализаторная пыль из реактора гидроочистки (Р-1) могут проникать с отходящим из Р-1 нестабильным гидрогенизатом через сепаратор блока гидроочистки в отпарную колонну, а затем поступать на блок риформинга и отравлять катализатор в головном реакторе (Р-2). Отравление может быть столь глубоким, что требуется остановка установки риформинга и внеочередная реактивация катализатора, включающая выжиг кокса, пересев и последующие операции обессеривания и оксихлорирования.

Известно, что внутренние поверхности змеевиков печи и труб теплообменников блока гидроочистки в процессе эксплуатации подвергаются сероводородной коррозии. Образующиеся при этом сульфиды железа могут уноситься парогазовым потоком сырья и водородосодержащим газом (ВСГ), попадать в Р-1 и оседать на лобовом слое катализатора, высота которого может достигать более 10 см. Этот слой состоит из зауглероженных железисто-сульфидных частиц. Он постепенно уплотняется и создает дополнительное сопротивление газосырьевому потоку. Со временем перепад давления в реакторе становится неприемлемо высоким и требует проведения мероприятий по его удалению.

Обычно в этом случае применяют окислительную регенерацию катализатора в Р-1, затем — его перегрузку с пересевом. При этом отсеивают мелочь и пылевидные частицы, состоящие из соединений железа (его окисленных сульфидов), а также разрушенного катализатора гидроочистки.

На одной из российских установок риформинга вследствие газодинамического удара при аварийной остановке произошло резкое возрастание перепада давления в Р-1 (с 8 до 13,4 ат.), при этом все показатели процесса риформинга не изменились. Требовалась остановка блока гидроочистки для устранения ненормативного перепада давления в этой системе. Для сокращения времени вынужденного простоя установки было принято следующее техническое решение: не проводить выжиг кокса и пересев катализатора, применить его пассивацию

(для обеспечения возможности вскрытия реактора), а вместо пересева вручную удалить продукты коррозии, накопившиеся на лобовом слое катализатора. Следует отметить, что операцию пассивации применяли и ранее, но с обязательным последующим пересевом катализатора. Результаты были вполне удовлетворительными.

При удалении продуктов коррозии ручным способом было извлечено несколько тонн мелочи и пыли. Полностью удалить указанные продукты оказалось невозможным, поскольку часть их в ходе выгрузки переместилась в полости между фарфоровыми шарами, а также между крупными гранулами катализатора защитного слоя (кольца Рашига). В ходе последующего пуска блока гидроочистки и вывода его на нормальный режим эксплуатации (содержание серы в гидрогенизате менее 0,2 ppm) выяснилось, что перепад давления в Р-1 снизился недостаточно и составил 9,7 ат. Тем не менее приступили к приему гидрогенизата на блок риформинга.

Данные начального периода приведены в таблице.

**Сопоставление показателей риформинга до и после остановки**

Показатели	До остановки*	После остановки
Входная температура, °С	500	480
Перепад температуры в Р-2, °С	55	27
Суммарный перепад, °С	112	68
ОЧ риформата (ММ)	84	77
Содержание в ВСГ:		
водорода, % об.	80	75
метана % об.	8	12
сероводорода, ppm	Отсутствие	1-2

\* До остановки катализатор эксплуатировали 3,5 года без регенерации.

Как видно из представленных данных, уже во время пускового периода (при температуре 480°С) стало ясно, что из-за низкой концентрации водорода в ВСГ продолжение нормальной эксплуатации будет затруднено. Дальнейшее повышение входных температур для достижения ОЧ продукта 84 пункта и выше приведет к еще большему снижению концентрации водорода.

Налицо были все признаки серного отравления катализатора: невысокое ОЧ риформата, низкий перепад температуры в Р-2 и суммарный перепад, недостаточная концентрация водорода в ВСГ, усиление гидрогенолиза углеводов с образованием мета-

на, появление сероводорода в ВСГ. Концентрация  $H_2S$  относительно невелика, поскольку была задействована колонна с адсорбентом, но сам факт присутствия сероводорода показателен. Как известно, отложения сульфидов железа, молибдена и кобальта в водородной атмосфере в присутствии высокоактивного катализатора — платины, достаточно легко превращаются с образованием сероводорода, который собственно и вызывает серное отравление.

Вскоре после приема сырья на блок риформинга обнаружили также непроходимость фильтра (металлическая сетка с отверстиями 0,5x0,5 мм) на линии входа в теплообменник. Фильтр байпасировали, извлекли отложения. В ЦЗЛ завода провели их химический анализ с предварительным прокаливанием образца в токе воздуха для удаления кокса. Ниже приведены полученные результаты отложений с фильтра, % мас.:

Сульфиды и оксиды железа	50-55
Общая сера	5-7
Кобальт	0,02
Молибден	0,1
Алюминий	0,2
Углеродистые соединения	Остальное

Согласно приведенным данным, сульфиды железа — преобладающий компонент отложений и основной источник серы, вызвавшей отравление катализатора риформинга в реакторе Р-2. Обнаруженные в отложениях на фильтре линии гидрогенизата блока риформинга компоненты катализатора гидроочистки (Co, Mo, Al), пусть и в незначительных количествах, однозначно свидетельствуют о том, что отравляющий агент поступил именно из реактора гидроочистки.

Убедившись в серном отравлении катализатора риформинга, провели нормальную остановку, окислительную регенерацию и пересев катализатора в Р-1 (значительная часть экструдатов оказалась разрушенной, пришлось добавить несколько тонн из запаса), а также комплекс операций по реактивации катализаторов риформинга.

После проведения окислительной регенерации катализаторов риформинга при их пересеве из Р-2 было удалено две бочки очень мелкой пыли красновато-коричневого окраса — в основном сульфидов железа, окисленных кислородом воздуха до оксидов (оксисолей) при проведении операции выжигания кокса. Характерно, что содержание железа в выгруженном из Р-2 катализаторе достигало 0,5% мас., тогда как в катализаторе, выгруженном из Р-4, — 0,01% мас.

Каким же образом продукты коррозии и катализаторная пыль из Р-1 могли попасть в Р-2, если учесть, что гидрогенизат, поступающий с блока гидроочистки, согласно аналитическим данным полностью соответствовал всем нормативным требованиям?

Вероятно, что в ходе проведения операции удаления продуктов коррозии произошло механическое разрушение наносных отложений в лобовом слое

Р-1 и распространение продуктов разрушения из зазоров между фарфоровыми шарами и крупными экструдатами защитного катализатора вниз по реактору. В ходе пусковых работ при поступлении на блок гидроочистки сырья и его испарении неизбежно возникал ряд волн газодинамических ударов (ступенчатое увеличение подачи). Ударные волны парогазового потока захватывали измельченные мелкодисперсные продукты коррозии и катализаторную пыль, выносили их из реактора Р-1 через теплообменники в сепаратор гидроочистки. Пылевидные частицы не успевали оседать на днище сепаратора и с потоком бензина поступали в отпарную колонну. Некоторая часть пыли с парожидкостным потоком достигала даже верха заранее разогретой колонны. Доказательством служит тот факт, что в течение короткого времени еще при приеме сырья один за другим вышли из строя как работавший, так и резервный насосы подачи флегмы. Согласно законам статистики без внешнего воздействия подобное крайне маловероятно.

Основная часть пыли с бензином из куба отпарной колонны попадала по линии в застойную зону блока риформинга (перед закрытой задвижкой на этой линии), где частично и оседала. За непродолжительное время (возможно, за полчаса или час) Р-1 промылся поступающим сырьем, система гидроочистки освобождалась от остатков продуктов коррозии, и к моменту отбора проб на анализ гидрогенизат был уже надлежащего качества и без следов пыли. При приеме же сырья на риформинг сразу после открытия задвижки и включения сырьевых насосов осевшие в застойной зоне продукты коррозии и катализаторная пыль взмучивались потоком гидрогенизата и попадали в блок риформинга. Анализ графиков подачи сырья и изменения перепада температуры в реакторе Р-2 во времени (данные не приведены) показал, что «заброс» пыли в Р-2 происходил в первые 10-20 мин. после начала поступления сырья в блок риформинга.

Чтобы полностью исключить попадание любой пыли из Р-1 на блок риформинга, на заводе разработали комплекс мероприятий, которые стали проводить всякий раз непосредственно перед подачей сырья на блок риформинга после любых остановок.

Как показывает опыт авторов, на многих установках катализаторы риформинга в головных реакторах загрязняются железосодержащими продуктами на порядок больше, чем в остальных. Это обычно объясняли сероводородной коррозией оборудования секции печи и теплообменников перед Р-2 [1,2]. В настоящее же время регламентированы и строго выполняются ограничения содержания  $H_2S$  в циркулирующем ВСГ риформинга, поэтому такое объяснение далеко не всегда может быть принято.

Можно полагать, что в ряде случаев возможны ситуации, подобные описанным выше. Это более чем вероятно как при аварийных остановках, так и в ходе пусковых работ на стадии приема сырья, когда

