

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 водородсодержащим 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-

