

УДК 665 664

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА ПРОИЗВОДСТВА ОАО «АЗК и ОС»

© 2009 г. **И.Д. Резниченко,**  
**М.И. Целютина,**  
**О.М. Посохова,**  
**А.П. Бочаров,**  
**В.Б. Марышев\*,**  
**Б.В. Красий\***

ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»  
\* Научно-производственная фирма «ОЛКАТ», г. Санкт-Петербург

### Современные катализаторы риформинга производства ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» (ОАО «АЗК и ОС»)

ОАО «АЗК и ОС» является старейшим производителем полиметаллических катализаторов риформинга в России. В начале 1970-х гг. на технологическом оборудовании завода была разработана и успешно внедрена технология производства катализаторов риформинга серии КР и РБ.

Для повышения конкурентоспособности выпускаемых катализаторов на ОАО «АЗК и ОС» совместно с ведущими отечественными разработчиками: ООО НПФ «ОЛКАТ», ОАО «ВНИИ Нефтехим» (С.-Петербург), ОАО «Институт проблем переработки углеводородов» СО РАН (Омск), НПП «НЕФТЕХИМ» (Краснодар) ведется работа по усовершенствованию технологии полиметаллических катализаторов риформинга с использованием современного оборудования и сырья.

За последние годы освоены:

— порошковая технология получения активного оксида алюминия — носителя для катализаторов

риформинга с использованием роторной сушилки фирмы «APV Baker»;

— технология получения активного оксида алюминия — носителя для катализаторов риформинга с использованием в качестве сырья высокочистого порошка гидроксида алюминия алюмоорганического происхождения.

На основе импортного гидроксида алюминия (Sasol, Германия) специалистами ОАО «АЗК и ОС» была освоена технология носителя АИ-01 и катализаторов РБ-33У, РБ-35 ЮКА и РБ-44У на его основе.

Усовершенствование технологии катализаторов риформинга позволило получить катализаторы, имеющие преимущества перед аналогами:

- сверхнизкое содержание примесей (оксида натрия и железа) — менее 0,01 %;
- монодисперсную пористую структуру с преобладающим радиусом пор 4—5 нм;
- высокую механическую прочность — более 2,0 Н/мм<sup>2</sup>.

На промышленных установках Российской Федерации [1—3] и Украины подтверждены высокие эксплуатационные показатели катализаторов риформинга производства ОАО «АЗК и ОС»:

- серии РБ — РБ-33У, РБ-44У, РБ-35ЮКА (разработчик НПФ «ОЛКАТ»);
- серии ПР — ПР-51 (разработчик ИППУ).

Показатели качества выпускаемых ОАО «АЗК и ОС» катализаторов представлены в табл. 1.

### Опыт промышленной эксплуатации системы катализаторов риформинга серии РБ производства ОАО «АЗК и ОС»

В настоящее время четыре установки риформинга работают на катализаторах серии РБ. Во всех слу-

*Резниченко И.Д.* — ген. директор ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» (ОАО «АЗК и ОС»). Тел.: (3955) 57-53-26. E-mail: reznichenkoID@anhk.rosneft.ru.

*Целютина М.И.* — нач. отдела НИР ОАО «АЗК и ОС».

Тел.: (3955) 57-81-28. E-mail: tselyutinaMI@anhk.rosneft.ru.

*Посохова О.М.* — руководитель группы НИР (ОАО «АЗК и ОС»).

Тел.: (3955) 57-77-18.

*Бочаров А.П.* — нач. центра исследований и контроля ОАО «АЗК и ОС».

Тел.: (3955) 57-71-62.

*Марышев В.Б.* — гл. технолог ООО «Научно-производственная фирма «ОЛКАТ» (ООО НПФ «ОЛКАТ») (г. Санкт-Петербург). Тел.: (812) 747-21-39.

*Красий Б.В.* — зам. директора по научной работе ООО НПФ «ОЛКАТ».

Тел.: (812) 325-37-87.

Таблица 1

## Современные катализаторы риформинга производства ОАО «АЗК и ОС»

Наименование показателя	РБ-33У	РБ-44У	РБ-35 ЮКА	ПР-51
Массовая доля:				
платины, %	0,28—0,32	0,23—0,27	0,31—0,35	0,23—0,27
рения, %	0,28—0,32	0,38—0,42	0,30—0,36	0,28—0,32
хлора, %	1,0—1,5	1,0—1,5	1,0—1,5	0,7—1,3
железа, %	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
оксида натрия, %	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Кoeffициент прочности, Н/мм <sup>2</sup>	18—22	18—22	17—21	12—15
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	0,75	0,75	0,73	0,70
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	210—225	210—225	200—230	230—280

чаях в процессе эксплуатации катализаторов были подтверждены гарантийные показатели активности и селективности.

**Опыт промышленной эксплуатации катализаторов риформинга РБ-33У и РБ-44У на НПЗ ОАО «АНХК».** В 2004 г. перед НПЗ ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» была поставлена задача: обеспечить производство риформата с ИОЧ<sup>1</sup> 95-97 и межремонтный пробег оборудования установки Л-35-11/1000 не менее двух лет.

Для ее решения в октябре 2004 г. в реакторы установки Л-35-11/1000 были загружены отечественные катализаторы риформинга нового поколения РБ-33У (Р-2) и РБ-44У (Р-3, Р-4). Подготовка установки к загрузке свежих катализаторов, пусковые работы и последующая эксплуатация осуществлялись совместно с разработчиком катализаторов — НПФ «ОЛКАТ».

В декабре 2004 г., через месяц после пуска, был проведен фиксированный пробег, в ходе которого при загрузке по сырью 120 м<sup>3</sup>/ч и температуре на входе в реакторы 491 °С был получен риформат с ИОЧ 97 пунктов. Выход, мас. %: стабильного риформата 88,5, водорода 2,4, концентрация водорода в ВСГ 82 об. %.

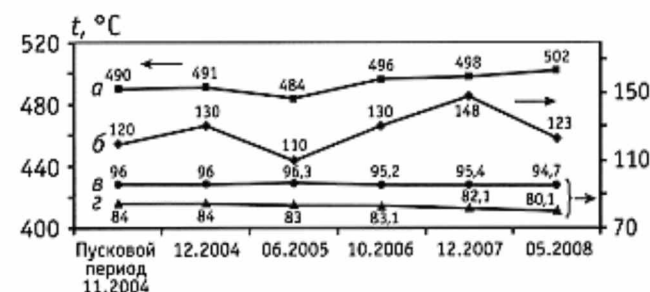
С ноября 2004 г. по июнь 2008 г. — 43 мес. — установку эксплуатировали без регенерации катализаторов. Характеристика сырья, используемого в процессе риформинга на установке Л-35/11-1000 НПЗ ОАО «АНХК» в указанный период, приведена в табл. 2; данные по изменению основных показателей ее работы за этот период — на рисунке.

В течение первого межрегенерационного цикла (43 мес.) температуру на входе в реакторы повысили

с 487 до 502 °С (около 0,3 °С в месяц). Наряду с низкой скоростью подъема температуры необходимо также отметить сохранение достаточно высокого выхода стабильного риформата и концентрации водорода в ВСГ, которая даже в конце межрегенерационного цикла составила около 80 об. %.

В период первого межрегенерационного цикла было несколько аварийных остановок компрессора и плановых технологических остановок, связанных с ремонтом оборудования. Аварийные остановки и попадание сероводорода на катализатор приводили к снижению его активности в результате ускоренного закоксовывания.

Для восстановления активности катализаторов их подвергали водородной обработке 10—40 ч при 500—520 °С с применением ВСГ высокого качества, что позволило свести к минимуму негативное воздействие аварийных остановок на эффективность работы катализаторов.



Показатели работы установки Л-35/11-1000 НПЗ ОАО «АНХК» на комбинированной загрузке катализаторов РБ-33У и РБ-44 (средние значения) а — температура на входе в реактор, °С; б — нагрузка по сырью риформинга, м<sup>3</sup>/ч; в — ИОЧ риформата, пп; г — концентрация водорода в ВСГ, %

<sup>1</sup> Октановое число по исследовательскому методу.

В июне 2008 г. была проведена первая регенерация катализаторной системы РБ-33У и РБ-44У. Сравнительные данные по основным показателям работы установки Л-35/11-1000 в начале эксплуатации и после первой регенерации приведены в табл. 3.

Как следует из представленных результатов, каталитическая активность системы РБ-33У/РБ-44У после проведенной регенерации была полностью восстановлена.

**Опыт промышленной эксплуатации катализатора риформинга РБ-35ЮКА на ОАО «Новокуйбышев-**

**ский нефтеперерабатывающий завод».** Катализатор РБ-35 ЮКА был загружен на установку риформинга Л-35-11/300 ОАО «Новокуйбышевский нефтеперерабатывающий завод» (ОАО «НК НПЗ») в апреле 2004 г.

Выбор катализатора РБ-35ЮКА с повышенным содержанием платины (0,33—0,34 %) был продиктован качеством сырья, используемого на установке риформинга ОАО «НК НПЗ», и особенностями работы установки (отсутствием узла очистки циркулирующего ВСГ от сероводорода).

Таблица 2

**Характеристика сырья — гидроочищенной прямогонной бензиновой фракции 80—180 °С установки риформинга Л-35-11/1000 НПЗ ОАО «АНХК»**

Показатели качества сырья	Ноябрь 2004 г.	Декабрь 2004 г.	Июнь 2005 г.	Июнь 2006 г.	Июль 2007 г.	Май 2008 г.
Фракционный состав, °С:						
н.к.	94—104	95—104	94—97	96—100	100—102	100—104
50 об. %	114—120	115—120	114—116	119—121	118—120	122—125
к.к.	175—180	175—180	175—178	176—180	175—180	176—179
Массовая доля серы, мг/кг	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Углеводородный состав, мас. %:						
ароматические углеводороды					8—10	
нафтены					40—42	
парафины					48—50	
Примечание. Н.к. — начало, к.к. — конец кипения.						

Таблица 3

**Показатели работы установки Л-35/11-1000 НПЗ ОАО «АНХК» на комбинированной загрузке катализаторов РБ-33У и РБ-44У до и после первой регенерации**

Показатели работы установки	Начало 1-го цикла, декабрь 2004 г.	Конец 1-го цикла, июнь 2008 г.	Начало 2-го цикла, июль 2008 г.
Нагрузка по сырью риформинга, м <sup>3</sup> /ч	120—130	135	143
Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	1,3—1,4	1,4	1,4
Температура на входе в реактор, °С	487—491	500	487
Суммарный перепад температур по реакторам, °С	132—143	114	120—122
Концентрация водорода в ВСГ, об. %	82—89	80	82—84
МОЧ* риформата, п.	84—87	84	85—86
ИОЧ риформата, п.	93—98	94	95—96
Выход риформата, мас. %	88,5	88,5	88,7
* Октановое число по моторному методу.			

Характеристика типичного сырья, используемого на установке Л-35/11-300 ОАО «НК НПЗ»:

Фракционный состав, °С:	
н.к. ....	80
10 об.% ....	105
50 об.% ....	120
90 об.% ....	149
к.к. ....	180
Содержание, мг/кг, ≥:	
серы ....	0,5
азота ....	0,5
хлора ....	1,0
Групповой состав углеводородов, мас. %:	
н-парафиновых ....	23—29
изопарафиновых ....	28—34
нафтеновых ....	28—34
ароматических ....	10—14

В соответствии с договором поставки мониторинг и научно-техническая помощь в процессе эксплуатации катализатора проводились с апреля 2004 г. по ноябрь 2005 г. специалистами центра исследований и контроля ОАО «АЗК и ОС» совместно с ООО НПФ «ОЛКАТ». В дальнейшем установка эксплуатировалась без сервисного сопровождения.

В процессе эксплуатации проведено четыре регенерации катализатора. Продолжительность межрегенерационных циклов, мес: I — 12; II — 10; III — 6; IV — 13, V — 11.

Таблица 4

Показатели работы установки Л-35/11-300 ОАО «НК НПЗ» на катализаторе РБ-35ЮКА

Показатели работы	I цикл 04.2004—04.2005	II цикл 05.2005—03.2006	III цикл 04.2006—10.2006	IV цикл 10.2006—11.2007	V цикл 12.2007—11.2008
Температура на входе в реакторы, °С	493/518	486/518	497/507	493/511	490/—
Кратность циркуляции ВСГ, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	980—1050	900—1000	900	1200	1200
Концентрация водорода в ВСГ, об. %	83,5/73	82/74	82/76	81/71	82/—
ИОЧ стабильного катализата, п	95/91,3	94,5/92	93,5/91,5	94,9/96,3	95,5/—
Выход стабильного катализата, мас. %	86,0/81,8	82,8/82,1	82,6/77,0	81,4/81,0	82,5/—
Примечание. Числитель — в начале цикла, знаменатель — в конце.					

Основные параметры эксплуатации катализатора РБ-35 ЮКА на установке Л-35-11/300 ОАО «НК НПЗ» за неполные 5 лет приведены в табл. 4.

Причина проведения относительно частых регенераций катализатора РБ-35ЮКА на ОАО «НК НПЗ» связана с особенностями эксплуатации катализатора:

- низкой кратностью циркуляции ВСГ в течение первых 3 циклов эксплуатации катализатора;
- отсутствием очистки циркулирующего ВСГ от сероводорода.

Начиная с октября 2006 года (IV цикл) катализатор показывает достаточно высокую активность и стабильность при работе в режиме получения риформата с ИОЧ 95-96. Концентрация водорода в ВСГ поддерживается на стабильном уровне и составляет 81—82 об.%, выход риформата при получении автобензина летнего вида 79—80 мас. %.

Стабилизация работы катализатора в IV и V циклах связана с улучшением качества перерабатываемого сырья и повышением кратности циркуляции водорода с 900 до 1200 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Опыт промышленной эксплуатации катализатора риформинга РБ-33У на установке ГКР-126/33 Когалымского НПЗ. Катализатор РБ-33У был загружен на комбинированную установку ГКР-126/33 нефтеперерабатывающего завода в составе ТПП «Когалым-нефтегаз». Установка ГКР-126/33 предназначена для

