

## 6.0 — РАБОТА С КАТАЛИЗАТОРОМ

В данном разделе обсуждается порядок загрузки и выгрузки катализатора.

### 6.1 Загрузка катализатора в реактор

После того как реакторы откроют, и инженеры по технике безопасности проконтролируют существующую в них атмосферу и установят, что вход в реактор безопасен, проводят проверку внутренних элементов реактора. При проверке контролируют состояние трубы для выгрузки катализатора и тарелок на предмет разрушения сварных швов, деформации, засорения и других повреждений. Также проверяют, не появились ли в уплотнении и проволочных сетках катализаторных решеток отверстия, через которые катализатор может попасть на внутренние элементы реактора. Решетка под прижимной рамой должна размещаться заподлицо. По окружности фланца трубы для выгрузки или люка не должно быть отверстий диаметром свыше 2 мм, сквозь которые может проходить катализатор. Удаляют мусор, который мог попасть в реакторы.

Тщательно прочищают полку засыпки катализатора, удаляя весь мусор и посторонние предметы. В отверстиях в полке не должно быть раздробленного катализатора или иных предметов, продавливаемых в отверстия ногой. Применение забитых катализатором полок ведет к недопустимо большому перепаду давления.

Из опыта известно, что во время загрузки катализатора на болтах и гайках внутренних элементов реактора может скопиться такое количество катализаторной мелочи, которое затруднит последующий монтаж. Поэтому до начала монтажа болты и гайки очищают и наносят на них покрытие из смазочного материала с противозадирной присадкой, например Molykote или Kelpro C-100 (не содержит катализаторных ядов).

После того как внутренние элементы реактора проверены и признаны исправными, из реакторов удаляют влажный воздух, опустив до днища реактора шланг, присоединенный к источнику сжатого воздуха. Продувают реакторы сухим воздухом, вытесняя влажный воздух через верх реактора. Сухим воздухом продувают линии подачи охлаждающей среды, подавая воздух непосредственно перед клапанами регулирования температуры в линиях подачи охлаждающей среды в реактор. Прежде чем загружать катализатор, визуально проверяют состояние стенок и внутренних элементов реактора на предмет отсутствия воды. При наличии признаков воды загружать катализатор запрещается.

Хранение и загрузка катализатора производится в сухом состоянии. При загрузке катализатора он не должен подвергаться воздействию водяного пара, дождя, тумана, взвешенной влаги от градирни и т.п. Катализатор не должен подвергаться воздействию атмосферного воздуха в течение длительных периодов времени. При неблагоприятных погодных условиях в верхней части реактора предусматривают защиту, позволяющую держать катализатор сухим. При умеренно неблагоприятных погодных условиях верх реактора закрывают пластмассовым или брезентовым колпаком, обеспечивающим защиту, достаточную для загрузки катализатора. На время сильного дождя лучше всего закрыть реактор и перенести загрузку катализатора на

другое время. Крышки емкостей и/или контейнеров не снимают до момента готовности к загрузке катализатора в реактор.

Заблаговременно до загрузки катализатора отдел технологического проектирования подготавливает и выпускает схему загрузки. В ходе загрузки ведут точный учет количества загружаемых бочек и контейнеров с катализатором. Чтобы в емкости и/или контейнеры не попала вода при хранении на объекте, их закрывают пластмассовыми крышками.

#### Реакторы депарафинизации (DW) 1 и 2

Реактор DW 1 (R-801) содержит один слой катализатора, состоящий из следующих пластов.

Верхний пласт состоит из следующих катализаторов: Penta Ring (толщиной 100 мм) и защитный катализатор Macrotrap (300 мм), затем ТК-30 (600 мм), активные катализаторы ICR 425 LAQ (1580 мм) и ICR 432 LAQ (5740 мм), после которых идет опорный катализатор Denstone 2000 (150 мм) (дополнительное количество также помещается в нижнее днище).

Реактор DW 2 (R-802) содержит один слой катализатора, состоящий из следующих пластов.

Верхний пласт состоит из следующих катализаторов: защитный катализатор Penta Ring (100 мм), активный катализатор ICR 432 LAQ (8500 мм), опорный катализатор Denstone 2000 (150 мм) (также дополнительное количество помещается в нижнее днище).

Пласт опорного катализатора (Denstone 2000) и пласт защитных катализаторов Penta Ring и Macrotrap загружают рукавным способом. Катализаторы ICR 425 LAQ и ICR 432 LAQ загружаются по технологии плотной загрузки.

#### Реакторы гидроочистки (HDF) 1 и 2

Реактор HDF 1 (R-803) содержит один слой катализатора, состоящий из следующих пластов.

Верхний пласт состоит из следующих катализаторов: защитный катализатор Penta Ring (100 мм), активный катализатор ICR 419 LAQ (7670 мм), опорный катализатор Denstone 2000 (150 мм) (также дополнительное количество помещается в нижнее днище).

Реактор HDF 2 (R-804) содержит один слой катализатора, состоящий из следующих пластов.

Верхний пласт состоит из следующих катализаторов: защитный катализатор Penta Ring (100 мм), активный катализатор ICR 419 LAQ (8150 мм), опорный катализатор Denstone 2000 (150 мм) (также дополнительное количество помещается в нижнее днище).

Пласт опорного катализатора (Denstone 2000) и пласт защитного катализатора Penta Ring загружают рукавным способом. Катализатор ICR 419 LAQ загружают по технологии плотной загрузки.

Метод плотной загрузки имеет следующие преимущества:

1. По сравнению с рукавной загрузкой обеспечивается более плотная загрузка катализатора.
2. Катализатор равномерно распределяется по реактору, что уменьшает вероятность образования канализированных потоков после пуска реактора.

Скорость вращения устройства, используемого при плотной загрузке, заблаговременно определяет отдел технологии производства. Скорость загрузочного устройства (число оборотов в минуту) устанавливают в зависимости от высоты поверхности согласно указаниям отдела технологического проектирования так, чтобы обеспечить равномерное распределение катализатора.

Периодически загрузку прерывают, чтобы проверить состояние слоя. Если загрузочное устройство работает нормально, толщина слоя увеличивается равномерно и получается плотная поверхность (при ходьбе по слою не остается глубоких следов). Засыпку с равномерной плотностью ведут до тех пор, пока уровень слоя не дойдет до диска загрузочного устройства. С этого момента переходят к рукавной загрузке и выравнивают слой деревянными граблями, пока работа не завершится. Загрузку каждого слоя осуществляют до тех пор, пока между поверхностью слоя и расположенной над ним распределительной тарелкой не останется промежуток, равный  $150 \pm 25$  мм. Слой катализатора должен ровно лежать по всему поперечному сечению реактора.

Загрузку катализатора ведут осторожно, стремясь предельно ограничить высоту свободного падения катализатора через загрузочный рукав, поскольку небрежное обращение ведет к дроблению и образованию катализаторной мелочи. Чтобы направить катализатор через люки на внутренние элементы реактора и избежать его повреждения при падении, используют 150 мм трубопровод, присоединенный к выходу загрузочного бункера. Трубопровод изготавливают из свинченных отрезков металлической трубы или кабелепровода, к нижней части которого прикреплен гибкий рукав из нейлона или материала Дасгон, присоединенный к соответствующему загрузочному устройству. По трубопроводу при отсутствии свободного падения должен идти непрерывный поток катализатора, чтобы избежать ненужного истирания катализатора и достижения максимальной скорости загрузки. В качестве альтернативного варианта допускается использование гибких трубопроводов, например толстостенного стекловолоконного или прочного полиэтиленового шланга.

При использовании гибкого шланга следует соблюдать осторожность и для безопасности закреплять его на каждом ярусе (в раздаточном шланге может находиться до 680 кг катализатора).

Все рабочие, контактирующие с катализаторной мелочью, обязаны надевать защитное снаряжение. Чтобы уменьшить количество катализаторной пыли внутри реактора,

применяют утвержденную систему вакуумирования. См. «Руководство по порядку загрузки катализатора (COP)», редакция от июля 2000, где дано подробное описание методик загрузки катализатора с упорядоченной укладкой (COP).

### ***Процедура загрузки катализатора в реактор DW***

Далее представлена методика загрузки всех трех слоев реактора IDW (R-801 и R-802). (См. таблицу 6-1а с расчетными требованиями к катализаторам и схему загрузки R-801/802). Указанные в таблице 6-1а количества катализаторов являются приближенными. Фактические количества катализатора заранее определяются отделом технологического проектирования.

#### **А. Загрузка слоя**

1. Снять верхний люк над слоем, чтобы он не мешал при загрузке катализатора.
2. По окружности стены реактора мелом сделать для нижнего слоя метки на уровне приблизительно 150 мм и 300 мм выше нижнего конуса, определяющие уровень при загрузке опорного материала. По возможности нанести метки мелом вдоль стенки реактора, чтобы облегчить загрузку. Окончательные уровни при загрузке должны соответствовать требованиям, изложенным в таблице 6-1а.
3. Заполнить нижнюю часть трубы выгрузки катализатора шариками из оксида алюминия или эквивалентного материала. Рукавным методом загрузить в нижний слой первый пласт катализатора Denstone 2000 (1/4 дюйма) до первой меловой метки и разровнять. Затем загрузить второй пласт катализатора Denstone 2000 (1/8 дюйма) до второй меловой метки и разровнять.
3. Методом плотной загрузки загрузить нижний пласт активного катализатора (ICR 425LAQ) в соответствии с требованиями по загрузке катализаторов таблицы 6-1а. Соблюдать указания из схемы загрузки, которая будет выпущена отделом технологического проектирования, относительно количества емкостей с загружаемым катализатором. На протяжении загрузки несколько раз проверять состояние слоя на предмет его горизонтальности и степени уплотнения. Нанести мелом несколько отметок вдоль стенки реактора, чтобы облегчить загрузку катализатора до необходимого уровня.
4. Методом плотной загрузки загрузить верхний пласт активного катализатора (ICR 432LAQ) в соответствии с требованиями по загрузке катализаторов таблицы 6-1а. Соблюдать указания из схемы загрузки, которая будет выпущена отделом технологического проектирования, относительно количества емкостей с загружаемым катализатором. На протяжении загрузки несколько раз проверять состояние слоя на предмет его горизонтальности и степени уплотнения. Нанести мелом несколько

отметок вдоль стенки реактора, чтобы облегчить загрузку катализатора до необходимого уровня.

5. Рукавным методом загрузить слой защитного катализатора ТК-30, толщиной 1/8 дюйма и 3/16 дюйма. Нанести мелом несколько отметок вдоль стенки реактора, чтобы облегчить загрузку катализатора до необходимого уровня.
6. Рукавным методом загрузить катализатор Macrotrap и затем верхний слой катализатора Penta Ring прежде всего в область, смежную со стенкой реактора, поскольку это самая труднодостижимая область. Заполнить центральный участок и выровнять слой до уровня на 150 мм  $\pm$  25 мм ниже распределительной тарелки.

После завершения загрузки слоя очистить внутренние поверхности реактора от пыли катализатора. Для этого рекомендуется использовать небольшой пылесос. Проверить тарелку над загруженным слоем катализатора, чтобы убедиться, что она не была повреждена в процессе загрузки катализатора. Затем установить сетчатый фильтр и смонтировать люк. Указанные этапы следует повторять при загрузке катализатора в каждый реактор.

### ***Процедура загрузки катализатора в реактор HDF***

Поскольку реактор HDF (R-803/804) имеет один слой катализатора, то представленные выше указания по загрузке реактора DW справедливы и для реактора HDF с учетом количеств и типов катализаторов, указанных в таблице 6-1b. Указанные в таблице 6-1b количества катализаторов также являются приближенными. Фактическое количество катализатора определяется отделом технологического проектирования и предоставляется поставщику катализатора до загрузки.

## 6.2 Введение в процедуру выгрузки катализатора

Если срок службы катализатора завершен или реактор требует ремонта либо проверки, то катализатор удаляют или выгружают из реактора. Тип процедуры выгрузки в значительной степени зависит от конечного использования катализатора. Возможны следующие варианты использования:

1. Возврат в реактор.
2. Извлечение металла.
3. Утилизация (т.е. катализатор выбрасывают).

В разделе 6.3 рассмотрено несколько методов выгрузки катализатора и показаны их преимущества и недостатки. Выбор метода выгрузки и утилизации катализатора во многом зависит от местных условий. Единого общего метода нет. Выбор применяемой процедуры зависит от конечного использования катализатора и экономических показателей, в том числе продолжительности простоя, технического обслуживания и т.д.

При выборе наиболее подходящей методики выгрузки учитывают ряд экономических показателей и опасных производственных факторов. Безусловно, первостепенное значение всегда имеет безопасность обслуживающего персонала.

Если предпочтительным вариантом выгрузки катализатора является применение пневмотранспортной системы, то разрабатывают конкретные методики выгрузки катализатора с участием опытного и квалифицированного подрядчика по пневмотранспортной выгрузке.

### 6.2.1 Пирофорные свойства катализаторов

Выгрузку отработанного катализатора затрудняют его пирофорные свойства. Это значит, что при контакте с воздухом возможно самопроизвольное возгорание катализатора. Пирофорными свойствами может обладать любой измельченный сульфид металла. Железо и никель — два широко распространенных металла, сульфиды которых окисляются экзотермически. После самопроизвольного воспламенения катализатора горение может поддерживать адсорбированный газойль или кокс. Из-за наличия пирофорных свойств необходимо принимать меры безопасности, препятствующие возникновению опасной ситуации. В рассмотренных ниже методиках предусмотрено ослабление влияния этого опасного фактора.

### 6.2.2 Приспособления для выгрузки катализатора

В разработанных компанией CLG реакторах предусмотрены приспособления для выгрузки катализатора, позволяющие удалять катализатор из всех слоев через днище реактора. Каждый слой соединяется с нижележащим слоем трубой диаметром 150 мм для

выгрузки катализатора. По мере того, как катализатор удаляют через днище реактора, через трубы для выгрузки происходит опускание катализатора из верхних слоев.

Возможно образование коксовых шаров или агломерированных кусков катализатора размером свыше 150 мм, которые не смогут пройти через отводные патрубки. Когда такие коксовые шары закупоривают отводные патрубки, для их удаления требуются трудоемкие процедуры. К счастью, это происходит редко.

После выхода всего свободно падающего катализатора на решетках остается остаточный катализатор, удерживаемый под углом естественного откоса, который также необходимо удалить. В зависимости от размера частиц и состояния катализатора угол естественного откоса в состоянии покоя экструдированного катализатора Chevron находится в пределах от 15 до 45 градусов. Графики зависимости остаточного катализатора от диаметра реактора приводятся на рис. 6-1. Способы удаления остаточного катализатора изложены в разделе 6.3.3.

### 6.3 Методы выгрузки катализатора

Основные методы выгрузки катализатора — сухой, мокрый и комбинированный. Выбор опять определяется соображениями безопасности и экономическими факторами.

Если катализатор предполагается утилизировать или регенерировать с выгрузкой из реактора, то его выгружают сухим методом в инертной атмосфере. Катализатор, предназначенный для повторного использования, необходимо просеять после выгрузки для отделения активного катализатора от вспомогательного.

Если катализатор предполагается выбросить, то его можно смыть. Однако из-за поглощения воды масса катализатора значительно увеличится. С учетом дополнительных затрат на транспортировку и утилизацию дополнительного веса более привлекательным вариантом может стать метод сухой выгрузки.

В приведенной ниже таблице указаны типы атмосферы, применяемые при очистке, а также защитное оборудование, необходимое для работы с нерегенерированным катализатором.

Состояние катализатора	Метод выгрузки	Атмосфера выгрузки	Защита, необходимая при удалении остаточного катализатора
Нерегенерированный	Сухой Мокрый	Инертная Воздух	Необходимо оборудование для работы в инертной атмосфере Респиратор с подачей свежего воздуха

#### 6.3.1 Сухая выгрузка катализатора

Нерегенерированный катализатор обладает способностью к самовоспламенению, поэтому его выгружают в инертной атмосфере в продуваемую азотом емкость (или другую тару) с пластиковым внутренним покрытием; после помещения катализатора емкость герметизируется для транспортировки. Для этой цели подходят емкости, в которых компания Chevron обычно поставляет свежий катализатор. (Однако для перевозки катализатора внутри США правительство в настоящее время рассматривает более строгие требования к транспортировке, которые могут привести к необходимости применения других, «более герметичных» емкостей).

При сухой выгрузке образуется пыль в зоне выгрузки. Если персоналу приходится работать поблизости от высыпавшегося катализатора при сухой выгрузке в емкости, в компании Chevron применяются специальные колпаки, устанавливаемые над приемными емкостями и снабженные эжектором и мокрым газоочистителем для предохранения



рабочих от пыли. При необходимости, компания Chevron может предоставить дополнительную информацию о данном сухом методе выгрузки. У некоторых подрядчиков по выгрузке катализаторов также имеется оборудование для снижения уровня запыленности. Рабочие также должны использовать защитные средства (т.е. респираторы, перчатки, одежду с длинными рукавами).

Нерегенерированный катализатор, который предполагается регенерировать с выгрузкой из реактора либо направить на извлечение металла, допускается выгружать сухим способом в инертной атмосфере. Обычно применяют инертную азотную «подушку», поскольку она является негорючей, дешевой и не вызывает коррозии. Инертная атмосфера предотвращает возгорание пирофорного катализатора. Катализатор выгружается в емкости с азотной подушкой, которые затем немедленно запечатываются. В настоящее время это единственная рекомендуемая методика, если катализатор предполагается регенерировать с выгрузкой из реактора.

Преимущества метода сухой выгрузки нерегенерированного катализатора:

Извлеченный катализатор пригоден для регенерации с выгрузкой.

Реактор остается сухим, если весь катализатор, включая остаток, удерживаемый за счет угла внутреннего трения, выгружается в инертной атмосфере. В таком случае уменьшается вероятность хлоридного коррозионного растрескивания под напряжением частей из нержавеющей стали или их разъедания сернистой кислотой. Однако следует обратить внимание, что компания Chevron по возможности старается ограничивать вход персонала в зону с инертной атмосферой по соображениям безопасности. По методу компании Chevron остаток катализатора, удерживаемый под углом естественного откоса, соскребается после промывки водой.

Выгрузка проходит быстро. Как только катализатор выгружен, и в реакторе создана сухая воздушная атмосфера, можно сразу же приступить к ремонту реактора и/или загрузке катализатора, если не предполагается промывка водой.

Недостатки метода сухой выгрузки нерегенерированного катализатора:

Выгруженный катализатор приходится запечатывать в герметичные емкости с азотной подушкой.

Чтобы пластиковое покрытие емкостей не расплавилось, перед выгрузкой необходимо охладить катализатор до температуры приблизительно 60°C, на что требуется время.

К перевозке могут применяться жесткие требования.

Попадание воздуха во время выгрузки может привести к возгоранию.

При удалении остатка катализатора, удерживаемого под углом естественного откоса, персоналу приходится входить в зону с инертной атмосферой (если не производится промывка водой).

### 6.3.2 Мокрая выгрузка

При мокрой выгрузке реактор заполняют водой для предотвращения возгорания отработанного катализатора. Для предотвращения коррозии металла реактора под действием сернистой кислоты допускается добавить карбонат натрия с низким содержанием хлоридов. Мокрую выгрузку можно применять, если катализатор предполагается отправить на захоронение вредных отходов или на извлечение металла. После мокрой выгрузки повторное использование катализатора невозможно.

Чтобы избежать проблем со способностью сульфида железа к самовоспламенению при высыхании катализатора, последний перед выгрузкой можно подвергнуть «успокоительному» обжигу, либо разложить на большой площади и дать сульфиду железа окисляться постепенно в течение нескольких недель («выветриваться»), перед тем как поместить его в отвал. Катализатор после мокрой выгрузки с НПЗ компании Chevron сбрасывается в отвалы для опасных отходов.

Мокрая выгрузка обычно происходит примерно на 25% быстрее, чем сухая, поскольку мокрый катализатор перемещается легче. Если катализатор отводят через отводные патрубки диаметром 150 мм, то скорость выгрузки должна составлять не менее 16 м<sup>3</sup>/ч (100 баррелей в час) как при мокром, так и при сухом методе, и, вероятно, будет ограничиваться только возможностями по подаче/уборке бочек или контейнеров. Мокрый метод позволяет упростить выгрузку катализатора из многослойных реакторов, поскольку мокрый агломерированный катализатор меньше склонен к затвердеванию в межслойных отводных патрубках, чем сухой. (Спекание частиц чаще ожидается в случае нерегенерированного катализатора по сравнению с частично или полностью регенерированным).

Время охлаждения реактора при мокрой выгрузке уменьшается, поскольку промывку водой можно проводить, начиная с температуры 93°C (хотя в случае, когда выделение H<sub>2</sub>S из верхней части реактора создает неприятный запах, требуются более низкие температуры). Прежде чем заполнять реактор водой, необходимо убедиться, что температура слоев и оболочки не превышает 93°C, чтобы не произошло полное испарение с последующим повреждением металлических элементов. Температуры воды и оболочки должны отличаться не более чем на 28°C, чтобы предотвратить чрезмерные термические напряжения. Поскольку при данном методе не требуется охлаждать реактор до такой же низкой температуры, какая требуется при сухой выгрузке, а именно 50-60°C, то экономия рабочего времени может составить от одной до трех рабочих смен.

Объем воды, уносимой с мокрым катализатором в контейнеры для хранения, желательно свести к минимуму. Это позволит уменьшить перевозимую массу катализатора и свести к

минимуму стоимость извлечения металла, а также количество стоков в местах для вредных отходов. Для этой цели в ряде случаев используется «спиральный» сепаратор производства компании Wemco. Воду из катализатора можно удалять почти так же эффективно, если установить в люке на дне пластину с фланцем и дренажный штуцер, а затем просто сливать свободную воду из этого дренажного штуцера после заполнения водой. Еще некоторое количество воды можно слить, если катализатор будет выгружаться в емкости, из которых возможен слив жидкости.

Хотя обычно проблем с загрязнением не возникает, однако в слитой из реактора воде и выгруженном катализаторе могут содержаться загрязняющие вещества (см. таблицу 6-2), из-за которых воду придется заливать в передвижные цистерны и затем медленно сливать в сточную систему НПЗ. Сточную воду также можно повторно использовать, чтобы смыть остаточный катализатор, удерживаемый под углом естественного откоса, что позволит свести объем сточных вод к минимуму.

Преимущества метода мокрой выгрузки катализатора:

- Мокрая выгрузка производится быстро.
- Мокрый катализатор утрачивает способность к самовоспламенению.
- Операции с мокрым катализатором можно производить на воздухе.
- Уменьшается время охлаждения реактора, поскольку заполнение его водой можно начинать уже при температуре 93°C.

Недостатки метода мокрой выгрузки катализатора:

- Катализатор нельзя использовать повторно.
- Затраты на перевозку сопутствующей воды могут сделать извлечение металла нерентабельной.
- Утилизация сточных вод может представлять собой проблему. (Типовой анализ см. в таблице 6-2).
- Содержание хлоридов в воде для заполнения должно быть низким (<50 част./млн.). Это необходимо для уменьшения возможности хлоридного коррозионного растрескивания под напряжением большинства типов нержавеющей сталей.
- В некоторых случаях для смягчения последствий сернистой коррозии нержавеющей сталей с повышенной чувствительностью может потребоваться кальцинированная сода (2%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Потребность в кальцинированной соде зависит от вероятности

повышения чувствительности стали, что, в свою очередь, зависит от марки стали и максимальной рабочей температуры. Применяемая в реакторах Chevron нержавеющая сталь марки 347 нечувствительна к кислотной коррозии при нормальных рабочих температурах (480°C), и потому обычно промывка кальцинированной содой не требуется, если только не происходят резкие скачки температуры, ведущие к повышению чувствительности к коррозии.

- Необходима тщательная осушка реактора перед повторной загрузкой в него катализатора.

### 6.3.3 Удаление остаточного катализатора

Когда выгрузка катализатора из днища реактора мокрым или сухим способом завершится, и поток катализатора прекратится, реакторы оставляют дополнительно остыть до температуры безопасного доступа внутрь реактора, устанавливаемой стандартами НПЗ; лишь после этого рабочие могут входить в аппараты для удаления остаточного катализатора. Для удаления катализатора, остающегося во всех реакторных слоях под углом естественного откоса, используют скребки или промывку реактора (см. рис. 6-3 и 6-4). Эту работу выполняют в атмосфере инертного газа или в воздушной атмосфере в зависимости от того, применялся ли мокрый или сухой метод.

Если катализатор выгружали мокрым методом, остаток катализатора удаляют на воздухе. Однако из-за выделения  $H_2S$  и углеводородов из катализатора при механических воздействиях на него, необходимо применять противогазы.

Нерегенерированный катализатор после сухой выгрузки должен оставаться в инертной среде для предотвращения самопроизвольного возгорания. Некоторые подрядчики по выгрузке катализаторов (хотя и не все), а также персонал компании Chevron по обслуживанию НПЗ, считают опасным работать внутри реактора в инертной атмосфере на глубине более двух уровней (слоев), и по этой причине в таких условиях катализатор выгружают вручную только с двух верхних уровней. Оставшийся катализатор удаляют путем заполнения водой и промывкой водой на воздухе (но с применением противогазов из-за выделения  $H_2S$  и углеводородов из остаточного катализатора при механическом воздействии на него). Удаленный методом заводнения остаточный катализатор (примерно 30% от его общего количества) пропитан водой и может быть непригоден для регенерации с выгрузкой из реактора.

Компания Chevron рекомендует обращаться только к квалифицированным опытным подрядчикам, особенно при доступе в атмосферу инертного газа. Доступ в реактор, в котором существует инертная атмосфера, является опасной операцией, которую может производить только специально обученный персонал с использованием специализированного оборудования. В разделе 8.3 представлены общие руководящие указания о порядке доступа в инертную атмосферу, на основании которых лицензиат и подрядчик разрабатывают подробные и конкретные процедуры. Поскольку выполнение

этой работы связано с постоянной опасностью, и необходимо специальное обучение, настоятельно рекомендуется не направлять персонал НПЗ на работы, связанные с доступом в инертную атмосферу. Существует несколько высококвалифицированных подрядчиков, умеющих выполнять эту работу безопасным образом.

## 6.4 Подробное руководство по работе с катализатором

### 6.4.1 Сухая выгрузка в инертной атмосфере

Данная процедура предполагает, что катализатор не регенерировался, и что разгружаемый реактор остыл после нормального останова, описанного в разделе 5.5.

1. Сбросить давление азотной подушки до атмосферного. Открыть головную часть реактора. Предусмотреть временную съемную крышку. Непрерывно поддерживать в реакторе небольшое избыточное давление азота, чтобы воздух не поступал внутрь реактора, пока не завершится выгрузка всего катализатора. Часто проводить проверки на отсутствие кислорода в реакторе. Контролировать процесс изменения температуры в слоях реактора и часто проводить проверки на присутствие СО в верхнем люке, используя трубку Дрегера.
2. Снять фланец отводного патрубка катализатора и установить простую шиберную задвижку 150 мм. Через открытую шиберную задвижку с помощью подходящего инструмента с длинной ручкой извлечь зашплинтованный фланец патрубка, после чего быстро закрыть шиберную задвижку.
3. Прикрепить к временной задвижке подходящий гибкий (брезентовый) рукав. Выгружать катализатор в герметичные продуваемые азотом емкости, желательно с полиэтиленовым покрытием толщиной 3 мм или более. Для продувки емкостей азотом можно применить простой трубопровод 13 мм, помещенный на дно емкости непосредственно перед тем, как в нее начинает поступать катализатор. Достаточно установить такую скорость продувки, которая вытесняет основную часть воздуха из емкости. Поскольку емкость сверху открыта, то полностью эффективной продувка быть не может, однако даже такая частичная продувка позволит свести к минимуму нагрев катализатора из-за пирофорного сульфида железа. Чтобы пластиковая оболочка емкости не расплавилась, реактор перед выгрузкой следует хорошо остужать, продувать емкости, как сказано выше, и доводить спускную линию из отводного патрубка как можно ближе к верху емкости. Для повышения теплостойкости рекомендуется применять полиэтиленовую облицовку толщиной 3 мм. Сразу после заполнения закрыть емкости хорошо подогнанными крышками. Герметизация крышек желательна, хотя не обязательна.
4. Если остаточный катализатор предполагается удалять в инертной атмосфере, перейти к разделу 8.3, где даны указания по доступу при использовании инертной среды. Доступ в инертную атмосферу должен осуществлять опытный подрядчик, имеющий подходящее оборудование и высококвалифицированный персонал. Остаточный катализатор удаляют с помощью скребков или щеток, смещая его к нижним слоям через трубы для выгрузки катализатора и из отводного патрубка через днище. (Типовую схему см. в таблице 6-3.) Катализатор должен все время находиться в азотной атмосфере.

5. Если остаточный катализатор необходимо удалять путем заполнения реактора водой, см. этап 5 раздела 6.4.2 ниже.

#### 6.4.2 Мокрая выгрузка

Данная процедура предполагает, что катализатор полностью очищен от масел, и что рецикловый газ содержит менее 10 част./млн. СО, перед тем как температура катализатора снижается до 204°C. (См. раздел 5.5 «Порядок нормального останова»).

1. Охлаждать реактор рецикловым газом, пока температура всех слоев и оболочки не станет ниже 93°C. Чтобы ускорить остывание, открыть дверцы печи, байпас теплообменника сырье/выходной поток реактора и т.д.
2. Тщательно продуть систему, чтобы азотом вытеснить насыщенный водородом газ. Сбросить давление до атмосферного. Открыть головную часть реактора и снять сетчатый фильтр. Поддерживать небольшой приток азота во входную секцию, чтобы воспрепятствовать поступлению воздуха к катализатору.
3. Снять фланец отводного патрубка катализатора и установить простую шиберную задвижку 150 мм. Через открытую шиберную задвижку с помощью подходящего инструмента с длинной ручкой извлечь зашплинтованный фланец патрубка. Быстро закрыть шиберную задвижку.
4. Присоединить подходящий трубопровод для транспортировки суспензии катализатора в воде на утилизацию. В зависимости от методики утилизации воды требуются соответствующие приемники суспензии.
5. Подать промывную воду в днище реактора. Предпочтительна промывка реактора с низа, а не с верха потому, что при этом более эффективно устраняются газовые включения в слоях катализатора. Содержание хлоридов в промывочной воде должно быть малым (<50 част./млн.), и во избежание теплового удара температура воды не должна отличаться от температуры корпуса реактора более чем на 28°C. Если внутренние элементы или покрытие реактора выполнены не из нержавеющей стали марки 347, то рекомендуется добавить к промывной воде 2 масс. % карбоната натрия (с малым содержанием хлоридов). Заполнить реактор до верха впускного распределителя. Вода вытеснит из реактора азот и освободит некоторое количество H<sub>2</sub>S. Поэтому необходимо предусмотреть адекватную защиту персонала, находящегося наверху реактора. После завершения выгрузки катализатора необходимо удалить всю воду из реактора и трубных элементов.
6. Начать сливать из реактора суспензию катализатора в воде через нижний отводной патрубок. Отвести воду до уровня, находящегося чуть ниже внутренних элементов верхнего слоя. Вентилировать верхнюю часть реактора воздухом. Проверить

атмосферу на безопасность (взрывоопасность, содержание  $H_2S$ ,  $CO$  и  $CO_2$ ). Убедиться, что реактор остыл до температуры, позволяющей безопасный вход в него.

7. Снять люки верхнего распределителя. Обеспечить лестницы для доступа, надлежащее освещение и т.д. С помощью скребка и водяного шланга удалить остаточный катализатор через отводной патрубок. Если катализатор не регенерирован или лишь успокоен (однократный обжиг), то рекомендуется применять противогазы, даже если реактор провентилирован и признан безопасным. Не полностью регенерированный отработанный катализатор при перемешивании может выделять ядовитые пары.
8. Опустить уровень воды ниже следующего, более низкого набора внутренних элементов, повторить п. 7. Отводить суспензию катализатора и воды в приемную емкость при каждом изменении уровня. Продолжать действия до полного опорожнения реактора. Остаточный катализатор на каждой полке смывают через отводной патрубок.
9. С помощью водяного шланга как можно лучше очистить все опорные решетки. Позднее это позволит сэкономить время.
10. Мокрый катализатор можно выгрузить в емкости с пластиковой облицовкой и уплотнением. Продувка азотом не обязательна. Выгрузку можно облегчить, применив четырехтрубный коллектор, каждая труба которого снабжена 6-дюймовым шаровым клапаном, позволяющий одновременно заполнять суспензией четыре емкости. Емкости заполняют на поддоне. Допускается переток воды, пока наверху емкости не появится мокрый катализатор. В качестве альтернативы подходящими приемными емкостями могут быть транспортные контейнеры (Tote), бункеры (Flow) или кузова типа полувагонов с приспособлениями для слива.
11. Реактор следует продуть до сухого состояния, применяя сухой воздух или азот, до его повторной загрузки катализатором.

#### 6.4.3 Удаление верхнего слоя

Под удалением верхнего слоя понимают процедуру удаления катализатора из верхнего слоя реактора. Это делают для того, чтобы удалить попавшие в катализатор посторонние предметы, вызывающие скачок давления. Удаление верхнего слоя осуществляют на протяжении рабочего цикла, охлаждая реактор и меняя циркулирующую атмосферу на инертную. Указания по доступу в инертную атмосферу см. в разделе 8.3. Разумеется, эту операцию проводят только тогда, когда намереваются повторно использовать оставшийся катализатор.

Удаление верхнего слоя производят в инертной атмосфере. Катализатор удаляют с применением скребка и ведер либо с помощью особого пневмотранспортного устройства, оснащенного циклоном. Пневмотранспорт в условиях инертной атмосферы требует



применения особых средств рециркуляции инертного газа в реактор во избежание засасывания воздуха.

Отделенный материал обычно выбрасывают из-за его разрушения. При удалении посторонних веществ отделяют только такое количество катализатора, которое действительно необходимо.

Если толщина отделенного нерегенерированного катализатора равна или меньше 600 мм, и вместо него уложен свежий катализатор, то, как правило, сульфидирование не требуется. Если толщина отделенного катализатора превышает 600 мм, и вместо него укладывают свежий катализатор, то перед подачей сырья необходимо произвести процедуру ускоренного сульфидирования.

## **6.5 Работа с катализатором**

Если катализатор после регенерации, производимой с выгрузкой из реактора, предполагается повторно использовать, то с ним необходимо аккуратно обращаться. Его следует оберегать от разрушения и воздействия влаги.

### **6.5.1 Истирание**

Катализатор является прочным материалом, однако небрежное обращение ведет к разрушению частиц катализатора и, соответственно, повышенным потерям при просеивании либо большому падению давления на слое, если разрушенные частицы возвращаются в реактор. Как правило, свободное падение катализатора не должно превышать 600 мм. Рукава и устройства для работы с катализатором должны проектироваться таким образом, чтобы минимизировать истирание.

### **6.5.2 Влага**

Катализатор следует держать сухим. Если предполагается длительное хранение, то затаренный катализатор хранят в складских помещениях. Допустимо краткосрочное или временное хранение на открытом воздухе при условии, что нераскрытые емкости покрыты брезентом. Если идет дождь, то оставлять емкости на открытом воздухе запрещается. Емкости открывают только перед тем, как использовать катализатор. Производить загрузку, выгрузку или просеивание под дождем запрещается.

Очень важно защищать катализатор от влаги и высокой влажности. После успокоения катализатора некоторые каталитические металлы существуют в виде растворимых сульфатов. Влага может привести к миграции или реальной потере каталитических металлов.

### **6.5.3 Транспортная тара**

Катализатор перевозят или хранят в таре. Компания Chevron поставляет свежий катализатор в бочках на 55 галлонов. Они закрываются с помощью рычажного хомута. В верхней части имеется прокладка из губчатой резины, а катализатор упакован в пластиковые мешки. Такой контейнер также идеально подходит для хранения выгруженного катализатора. Если требуется азотная подушка (например, при хранении нерегенерированного катализатора), то требуется герметичный верх. Для дополнительной защиты от влаги используют пластиковое внутреннее покрытие.

### **6.5.4 Оборудование**

Требуется обычное подъемно-транспортное оборудование. Выгрузка катализатора облегчается использованием катков. Емкости перемещают на деревянных поддонах (обычно по четыре), используя вилочный погрузчик.

**6.6 Способы утилизации катализатора****6.6.1 Захоронение опасных отходов**

В США наиболее простым и дешевым способом утилизации часто является складирование на полигоне для хранения опасных отходов. Может потребоваться предварительная обработка катализатора (т.е. удаление воды, успокоительный обжиг или продолжительное выдерживание под воздействием атмосферы).

**6.6.2 Извлечение металлов**

Выгруженный мокрым или сухим способом катализатор можно обработать для извлечения вольфрама. Для сухого, частично регенерированного катализатора, у которого массовая концентрация вольфрама будет велика, показатели восстановления будут высокими. Показатели извлечения ухудшаются, если в отвалах также присутствует катализатор, не содержащий вольфрама.

**6.6.3 Повторное использование катализатора (в менее жестких условиях)**

Отработанный катализатор, сохранивший активность, может после предварительного одобрения со стороны компании CLG применяться в системах гидрообработки при менее жестких условиях.

## 6.7 Опасные факторы

Выгрузка катализатора связана с наличием ряда опасных факторов. Они перечислены ниже.

### 6.7.1 Пирофорные свойства

Подробное описание см. в разделе 9.0.

### 6.7.2 Карбонил никеля

Подробное описание см. в разделе 9.0.

### 6.7.3 Сероводород

Подробное описание см. в разделе 9.0.

### 6.7.4 Инертная атмосфера

Опасные факторы, связанные с работой в инертной атмосфере, рассмотрены в разделах 6.3 и 8.3. Снова рекомендуем привлечь подрядчика, располагающего специализированным оборудованием и специально обученным персоналом.

### 6.7.5 Ядовитые пары

Когда реактор открывают, из нерегенерированного катализатора могут выделяться другие опасные или вредные для здоровья пары, например:

- Из катализатора могут выделяться углеводороды, особенно если реактор недостаточно остыл. Особую опасность представляет бензол. Действующие в США нормы требуют, чтобы концентрация бензола в рабочем пространстве при отсутствии защитного оборудования не превышала 1 част./млн. Если концентрация бензола превышает 10 част./млн., необходимо надевать респиратор-полумаску с фильтром органических паров. Как правило, для ограничения концентрации значением 1 част./млн. достаточно горячей отпарки катализатора сразу после отвода сырья.
- Могут выделяться продукты сгорания ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ), если катализатор подвергнется воздействию воздуха.

Если катализатор выгружается на воздухе, должны быть предусмотрены аппараты подачи свежего воздуха для дыхания на случай выделения опасных или вредных паров.

Дополнительные подробные сведения приводятся в разделе 9.0 и паспортах безопасности материалов в конце раздела 9.0.

**6.7.6 Прочее**

Важно строго соблюдать нормативы, установленные правилами государственных организаций по безопасности использования электрооборудования внутри реакторов, особенно при операции заполнения реактора водой.

**Таблица 6-1а**  
**Требования к катализатору реактора IDW**  
**Установка гидрогенизации базового масла CLG**

**Требования к загрузке катализаторов реакторов DW 1 (R-801) и 2 (R802)**

Реактор	Тип	% об.	Объем м <sup>3</sup>	Масса кг	Глубина м
<b>R-801</b>					
Защитный слой	Penta Ring	-	0,1	117	0,10
Защитный слой	Macrotrap (8,0 мм)	-	0,4	287	0,30
Защитный слой	TK-30 (3/16")	-	0,4	172	0,30
Защитный слой	TK-30 (1/8")	-	0,4	172	0,30
Активный катализатор	ICR 425 LAQ(1/14" x 1/18")	10,00	2,1	1176	1,58
Активный катализатор	ICR 432LAQ (1/14 x 1/18")	36,27	7,6	4647	5,74
Опорный катализатор	Denstone 2000 (1/8")	-	0,2	265	0,15
Опорный катализатор	Denstone 2000 (1/4")	-	0,4	535	-
<b>R-802</b>					
Защитный слой	Penta Ring	-	0,1	117	0,10
Активный катализатор	ICR 432LAQ (1/14 x 1/18")	53,73	11,3	6682	8,50
Опорный катализатор	Denstone 2000 (1/8")	-	0,2	265	0,15
Опорный катализатор	Denstone 2000 (1/4")	-	0,4	535	-
<b>Всего по реактору</b>					
Защитный слой	Penta Ring	-	0,3	234	-
Защитный слой	Macrotrap (8,0 мм)	-	0,4	287	-
Защитный слой	TK-30 (3/16")	-	0,4	172	-
Защитный слой	TK-30 (1/8")	-	0,4	172	-
Активный катализатор	ICR 425 LAQ(1/14" x 1/18")	-	2,1	1176	-
Активный катализатор	ICR 432LAQ (1/14 x 1/18")	-	18,9	11529	-
Опорный катализатор	Denstone 2000 (1/8")	-	0,4	529	-
Опорный катализатор	Denstone 2000 (1/4")	-	0,8	1070	-

**Примечания:**

1. Для обеспечения загрузки следует заказывать указанные выше количества с аварийным запасом в 5%. Расчетная плотность загружаемого катализатора указана ниже в таблице.
2. Катализатор затаривается и транспортируется в емкостях 208 л с полностью открывающейся крышкой
3. Ниже в таблице значения «загруженных» объемов указаны для методов загрузки.

Катализатор	Плотность в загруженном состоянии, кг/м <sup>3</sup>	Способ загрузки
Penta Ring	880	РУКАВ
Macrotrap (8,0 мм)	721	РУКАВ
TK-30 (3/16")	433	РУКАВ
TK-30 (1/8")	433	РУКАВ
ICR 425LAQ (1/14 x 1/18")	560	ПЛОТНЫЙ
ICR 432LAQ (1/14 x 1/18")	610	ПЛОТНЫЙ
Denstone 2000 (1/8")	1330	РУКАВ
Denstone 2000 (1/4")	1330	РУКАВ

**Таблица 6-1b**  
**Требования к катализатору реактора HDF**  
**Установка гидрогенизации базового масла CLG**

**Требования к загрузке катализаторов ректоров HDF 1 (R-803) и 2 (R-804)**

Положение в реакторе	Тип	% об.	Объем м <sup>3</sup>	Масса кг	Глубина м
<b>R-803</b>					
Защитный слой	Penta Ring	-	0,1	117	0,10
Активный катализатор	ICR 419LAQ (1/14 x 1/18")	48,5	10,2	5907	7,67
Опорный катализатор	Denstone 2000 (1/8")	-	0,2	265	0,15
Опорный катализатор	Denstone 2000 (1/4")	-	0,4	535	-
<b>R-804</b>					
Защитный слой	Penta Ring	-	0,1	117	0,10
Активный катализатор	ICR 419LAQ (1/14 x 1/18")	51,5	10,8	6273	8,15
Опорный катализатор	Denstone 2000 (1/8")	-	0,2	265	0,15
Опорный катализатор	Denstone 2000 (1/4")	-	0,4	535	-
<b>Всего по реактору</b>					
Защитный слой	Penta Ring	-	0,3	234	-
Активный катализатор	ICR 419LAQ (1/14 x 1/18")	100,0	21,0	12180	-
Опорный катализатор	Denstone 2000 (1/8")	-	0,4	529	-
Опорный катализатор	Denstone 2000 (1/4")	-	0,8	1070	-

**Примечания:**

1. Для обеспечения загрузки следует заказывать указанные выше количества с аварийным запасом в 5%. Расчетная плотность загружаемого катализатора указана ниже в таблице.
2. Катализатор затаривается и транспортируется в емкостях 208 л с полностью открывающейся крышкой.
3. Ниже в таблице значения «загруженных» объемов указаны для методов загрузки.

Катализатор	Плотность в загруженном состоянии, кг/м <sup>3</sup>	Способ загрузки
Penta Ring	880	РУКАВ
ICR 419LAQ (1/14 x 1/18")	580	ПЛОТНЫЙ
Denstone 2000 (1/8")	1330	РУКАВ
Denstone 2000 (1/4")	1330	РУКАВ