

DOI: 10.15593/2224-9400/2016.4.09

УДК 665.654.2

**М.С. Морозов, С.Н. Петрованов**

ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», Пермь, Россия

**В.Г. Рябов**Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет, Пермь, Россия

## **ПРИМЕНЕНИЕ КЕРОСИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА БЛОКЕ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОКРЕКИНГА ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ СТАДИИ ПРОМЫВКИ**

*Одной из основных тенденций развития нефтеперерабатывающей промышленности как в России, так и за рубежом является увеличение глубины переработки нефти с получением максимально возможного количества высококачественных топливных фракций. Реализация данной цели невозможна без современных каталитических процессов крекинга высококипящих нефтяных фракций, в частности гидрокрекинга газойлей вакуумной перегонки мазута. В связи с этим исследования, направленные на повышение эффективности как самого процесса гидрокрекинга, так и его вспомогательных стадий, являются весьма актуальными.*

*На предприятии ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» уже более десяти лет находится в эксплуатации комплекс глубокой переработки нефти, основой которого является установка гидрокрекинга, реализованная по технологии T-Star компании Техасо. В ходе процесса происходит постепенное закоксовывание катализатора, что приводит к необходимости его периодической регенерации.*

*Производительность блока регенерации лимитируется временем промывки, сушки и регенерации катализатора. В качестве промывочной жидкости использовалась фракция дизельного топлива.*

*Целью настоящей исследовательской работы являлась оценка возможности применения для промывки катализатора керосиновой фракции гидрокрекинга.*

*Лабораторные анализы показали, что замена промывочной дизельной фракции на керосиновую улучшает извлечение углеводов из катализатора перед его окислительной регенерацией благодаря лучшей растворяющей способности керосина.*

*Опытно-промышленный пробег подтвердил эффективность данного нововведения. Использование керосиновой фракции для*

*промывки катализатора позволило сократить среднюю общую продолжительность цикла регенерации катализатора на 18 %, повысить производительность блока. Кроме того, снизилось остаточное содержание углерода и серы на регенерированном катализаторе и увеличилась его удельная поверхность, что привело к возрастанию активности катализатора и степени конверсии тяжелых углеводородов в ходе гидрокрекинга.*

**Ключевые слова:** *гидрокрекинг, керосиновая фракция, дизельная фракция, регенерация катализатора, промывка катализатора.*

**M.S. Morozov, S.N. Petrovanov**

ООО «LUKOIL-Permnefteorgsintez», Perm, Russian Federation

**V.G. Ryabov**

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

## **USE OF KEROSENE FRACTION IN REGENERATION OF HYDROCRACKING CATALYST FOR WASHING STAGE INTENSIFICATION**

*One of the main trends of the oil refining industry development in Russia and abroad is to increase the refining depth to obtain the maximum possible amount of high-quality fuel fractions. Realization of this objective is not possible without modern catalytic cracking processes of heavy petroleum fractions, in particular hydrocracking of vacuum gas oils. Therefore study to improve the efficiency of both the hydrocracking process and its subsidiary stages are highly relevant.*

*In the ООО «LUKOIL-Permnefteorgsintez» company for more than ten years operates a deep oil refining complex, which is based on T-Star technology hydrocracking process, developed by Texaco company. Coking of the catalyst that gradually occurs during the process, results in the necessity of its periodical regeneration.*

*Capacity of catalyst regeneration unit is limited by catalyst washing, drying and oxidative regeneration time. The diesel fraction was used as the washing liquid.*

*In present study the evaluation the possibility of applying kerosene fraction for hydrocracking catalyst washing was performed.*

*Laboratory tests have shown that replacing the diesel fraction washing agent with a kerosene fraction improves the recovery of hydrocarbons from the catalyst prior to oxidative regeneration because of better solvent power of kerosene.*

*Experimental-industrial run confirmed the effectiveness of this innovation. Use of kerosene fraction to wash the catalyst has reduced the average total duration of catalyst regeneration cycle up to 18% and increased unit capacity.*

*Also decreased residual carbon and sulfur content in regenerated catalyst and its improved specific surface area resulted in enhanced catalyst activity and increased conversion of the heavy hydrocarbon in the hydrocracking process.*

**Keywords:** hydrocracking, kerosene fraction, diesel fraction, catalyst regeneration, catalyst washing.

Одной из основных тенденций развития нефтеперерабатывающей промышленности как в России, так и за рубежом является увеличение глубины переработки нефти с получением максимально возможного количества высококачественных топливных фракций. Реализация данной цели невозможна без современных каталитических процессов крекинга высококипящих нефтяных фракций, в частности, гидрокрекинга газойлей вакуумной перегонки мазута. Данный процесс обеспечивает получение фракций дизельного и реактивного топлив с низким содержанием ароматических углеводородов и гетероатомных соединений и является одним из основных методов производства топлив, соответствующих стандартам ЕВРО-4 и ЕВРО-5, на базе сернистых нефтей [1, 2]. В связи с этим исследования, направленные на повышение эффективности как самого процесса гидрокрекинга, так и его вспомогательных стадий являются весьма актуальными.

На предприятии ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» уже более десяти лет находится в эксплуатации комплекс глубокой переработки нефти, основой которого является установка гидрокрекинга с блоком гидродеароматизации дизельного топлива, реализованная по технологии T-Star компании Техасо [3].

Данная технология включает в себя проведение гидрокрекинга в трехфазной системе на расширенном слое катализатора, который поддерживается во взвешенном состоянии жидким сырьем, водородом и частично рециркулируемыми жидкими продуктами крекинга. В ходе процесса происходит постепенное закоксовывание катализатора и его механическое истирание, что приводит к необходимости периодической регенерации катализатора и добавлению свежих его порций взамен истертого и унесенного в виде пыли с продуктами.

«Подпитка» свежим катализатором для поддержания минимального требуемого уровня катализатора в реакторе позволяет одновре-

менно поддерживать и необходимую равновесную активность катализатора. Фактический удельный расход регенерированного катализатора, вводимого в реактор, находится на уровне 0,2 кг/т сырья, что составляет 57 % от проектного значения 0,35 кг/т.

Однако планируемая реконструкция реакторного блока с монтажом нового распределительного устройства на входе газосырьевой смеси в реактор приведет не только к улучшению распределения смеси по сечению трехфазного кипящего слоя катализатора, но и к снижению выноса катализатора, что потребует увеличения кратности обмена равновесного (закоксованного) и регенерированного катализатора.

Помимо этого ожидаемая в ближайшие годы поставка на переработку в ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» тяжелой высокосернистой Осинской нефти вызовет ухудшение качества сырья для установки гидрокрекинга, а именно: повышение содержания в нем серы, азота, никеля и ванадия, что, в свою очередь, приведет к необходимости увеличения вывода закоксованного катализатора на регенерацию для поддержания заданной равновесной активности.

Повышение эффективности работы установки гидрокрекинга – крайне важная задача, одним из основных направлений ее выполнения является повышение производительности блока регенерации равновесного катализатора.

Процесс регенерации катализатора состоит из следующих стадий:

1. Вывод катализатора из реактора гидрокрекинга и транспортировка в емкость в потоке газойлевой фракции (сырья).
2. Отмывка катализатора в емкости от газойлевой фракции и транспортировка в регенераторы промывочной жидкостью.
3. Сушка катализатора в потоке циркулирующего азота с постепенным увеличением температуры.
4. Регенерация катализатора в потоке циркулирующего азота с подачей воздуха.
5. Вывод катализатора из регенератора на просев в грохот с системой пневмотранспорта.
6. Транспортировка катализатора в бункер хранения и последующая загрузка в реактор.

При этом производительность блока регенерации катализатора лимитируется временем промывки, сушки и регенерации катализатора, поскольку остальные подготовительные стадии имеют меньшую про-

должительность и выполняются параллельно с основными путем применения схемы с двумя параллельно работающими регенераторами с общим контуром циркуляции.

Продолжительность промывки определяется временем, необходимым для равномерного распределения промывочной жидкости по объему катализатора и растворения нефтепродуктов с поверхности катализатора. Длительность сушки определяется временем, необходимым для нагрева циркулирующего газа и испарения нефтепродуктов с поверхности катализатора. Общая продолжительность одного цикла регенерации составляет порядка 120 ч, а производительность блока регенерации катализатора достигает 60 т/мес.

В качестве промывочной жидкости традиционно использовалась фракция дизельного топлива, полученная при ректификации продуктов гидрокрекинга. После стадии промывки данная жидкость направлялась на смешение с сырьем гидрокрекинга.

Целью настоящей исследовательской работы являлась оценка возможности применения для промывки катализатора керосиновой фракции гидрокрекинга, поскольку в случае такой замены продолжительность промывки сократится за счет более высокой растворяющей способности керосина, а длительность сушки уменьшится за счет большей скорости испарения керосина по сравнению с более тяжелой дизельной фракцией.

### **Экспериментальная часть**

Для оценки растворяющей способности дизельной и керосиновой фракции по отношению к транспортирующему сырьевому газойлю в опытно-исследовательском цехе ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» были выполнены лабораторные эксперименты по промывке катализатора, смоченного газойлем. Обе промывки производились в идентичных условиях по времени растворения и условиям перемешивания. Для исходных сырьевого газойля, дизельной и керосиновой фракции, а также для данных фракций после промывки смоченного катализатора был определен фракционный состав методом симулированной дистилляции SimDist на газовом хроматографе. Результаты определения фракционного состава представлены на рис. 1 и 2.

Данные по изменению фракционного состава растворителей после промывки сведены в табл. 1.

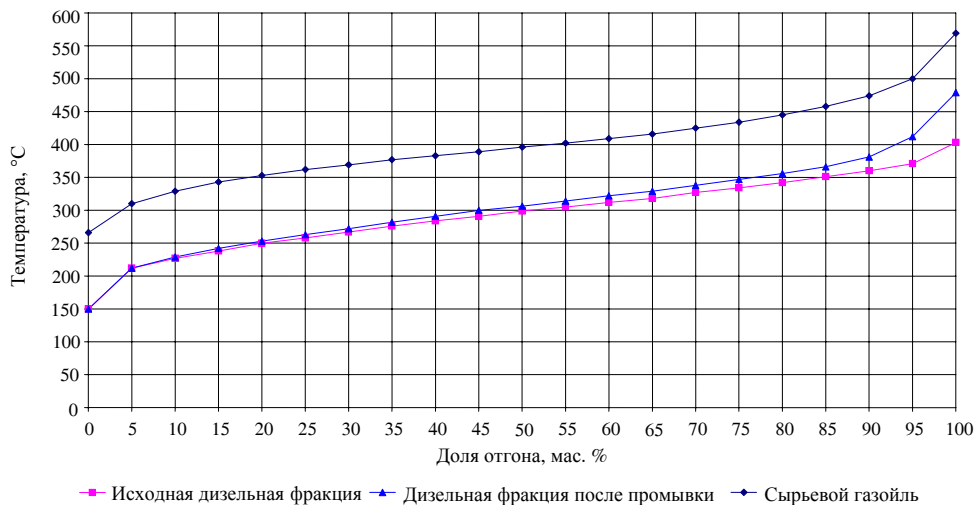


Рис. 1. Сравнение фракционного состава дизельной фракции до и после промывки катализатора

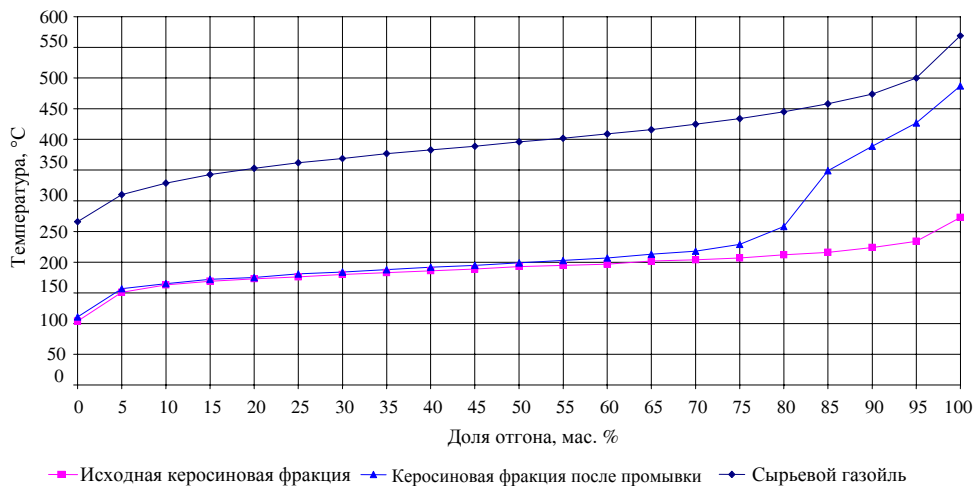


Рис. 2. Сравнение фракционного состава керосиновой фракции до и после промывки катализатора

## Изменение фракционного состава промывочных растворителей

Показатель	Промывка дизельной фракцией	Промывка керосиновой фракцией
Содержание фракций, выкипающих выше 265 °С в исходном растворителе, мас. %	69	2
Содержание фракций, выкипающих выше 265 °С в растворителе после промывки, мас. %	75	20
Содержание в растворителе после промывки фракций тяжелее, чем исходный растворитель, мас. %	7	19

Кроме того, было проведено определение анилиновой точки (максимальной температуры растворения продукта в анилине) для дизельной и керосиновой фракций. Анилиновая точка дизельной фракции составила 60,6 °С, тогда как для керосиновой фракции – 43,3 °С. Данный параметр характеризует растворяющую способность продукта по отношению к ароматическим углеводородам, и меньшее значение анилиновой точки керосиновой фракции подтверждает, что она обладает улучшенной растворяющей способностью.

Таким образом, результаты опытной промывки показали, что керосиновая фракция обладает лучшей растворяющей способностью по сравнению с дизельной фракцией.

Для подтверждения эффективности замены растворителя на керосиновую фракцию в промышленных условиях в период капитального ремонта установки гидрокрекинга была смонтирована схема подачи керосина на блок регенерации катализатора для его использования на стадии отмывки.

Для отработки технологических параметров данной схемы, определения максимальной производительности и выявления ограничивающих факторов был проведен опытно-промышленный пробег, включающий в себя 3 опытных цикла промывки катализатора керосином, последующей сушки и окислительной регенерации.

Было проведено сравнение основных технологических параметров блока регенерации, полученных в ходе опытно-промышленного пробега с имеющимися данными по работе блока с применением дизельной фракции (табл. 2).

Таблица 2

Сравнение параметров технологического режима стадий сушки и регенерации при использовании для промывки дизельной и керосиновой фракций

Но- мер цикла	Средний расход цирку- лирующего газа на стадии сушки, т/ч	Продолжи- тельность сушки, ч	Температу- ра оконча- ния сушки, °С	Продолжи- тельность окислительной регенерации, ч	Общая про- должитель- ность цикла регенерации, ч
<i>Промывка дизельной фракцией</i>					
1	18	29	290	108	137
2	18	33	302	83	116
3	18	26	316	81	107
<i>Промывка керосиновой фракцией (опытный пробег)</i>					
4	17	23	267	81	104
5	17	28	277	70	98
6	16	20	255	72	92

Приведенные данные свидетельствуют о том, что при использовании керосиновой фракции продолжительность сушки снизилась в среднем на 5 ч за счет снижения средней температуры окончания сушки с 303 до 266 °С. Снижение максимальной температуры сушки стало возможным вследствие более легкого фракционного состава керосиновой фракции и большей скорости его испарения. Кроме того, расход циркулирующего газа, в соответствии с программой пробега, был в среднем на 1 т/ч ниже, чем при использовании дизельного топлива, что является дополнительным резервом увеличения производительности.

Помимо этого, благодаря более полному удалению углеводородов из катализатора существенно сократилась и продолжительность окислительной регенерации – в среднем на 16 ч. Таким образом, средняя общая продолжительность в опытных циклах уменьшилась со 120 ч (при использовании дизельной фракции) до 98 ч (при промывке керосиновой фракцией).

Сравнение показателей содержания углерода и удельной поверхности катализатора после регенерации в случае применения различных промывочных растворителей приведено в табл. 3.



Сравнение характеристик регенерированного катализатора при использовании для промывки дизельной и керосиновой фракций

Номер цикла	Содержание углерода, мас. %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
<i>После промывки дизельной фракцией</i>		
1	2,61	175
2	2,92	178
3	2,70	173
<i>После промывки керосиновой фракцией (опытный пробег)</i>		
4	1,34	183
5	1,45	180
6	1,41	175

Анализ общего массива статистических данных по характеристикам регенерированного катализатора до и во время опытно-промышленного пробега показал, что после перехода на промывку керосиновой фракцией, среднее содержание углерода на катализаторе после регенерации уменьшилось с 2,5 до 1,2 мас. %, а удельная поверхность катализатора возросла в среднем на 5 м<sup>2</sup>/г. Также снизилась и средняя концентрация серы с 2,2 до 1,3 мас. %.

Данные изменения говорят о более полном выжигании кокса с поверхности катализатора, а также более равномерном протекании процесса в результате повышенной эффективности отмывки тяжелых нефтепродуктов с поверхности и из пор катализатора.

Сниженное содержание углерода в регенерированном катализаторе в свою очередь привело к уменьшению содержания кокса на равновесном катализаторе с 10,5 до 8,8 мас. %, на основе чего был проведен расчет изменения степени конверсии высококипящих углеводородов (с температурой кипения более 360 °С). Результаты расчета (табл. 4) показали, что замена применяемого растворителя на керосиновую фракцию приводит к среднему повышению степени конверсии тяжелых углеводородов на 0,7 мас. %.

Таблица 4

Расчет изменения основных показателей процесса регенерации катализатора до и после внедрения промывки керосиновой фракцией

Показатель	До модернизации	После модернизации
Производительность блока регенерации катализатора, т/мес.	60	68
Содержание кокса на равновесном катализаторе, мас. %	10,5	8,8
Доля активной поверхности катализатора	0,895	0,912
Конверсия фракций выкипающих выше 360 °С, мас. %	39,0	39,7

### Выводы

Таким образом, замена на стадии промывки катализатора дизельной фракции на керосиновую на стадии промывки катализатора перед окислительной регенерацией дает возможность:

1) снизить среднюю общую продолжительность цикла регенерации катализатора с 120 до 98 ч за счет сокращения длительности стадий сушки и окислительной регенерации, что позволяет увеличить среднюю производительность блока регенерации катализатора гидрокрекинга с 60 до 68 т/мес;

2) уменьшить остаточное содержание углерода и серы на регенерированном катализаторе и повысить его удельную поверхность, что в свою очередь приводит к возрастанию активности катализатора и степени конверсии тяжелых углеводородов в ходе гидрокрекинга;

3) сократить норму подачи свежего катализатора без потери активности равновесного катализатора;

4) обеспечить техническую возможность переработки утяжеленного сырья и сырья с повышенным содержанием серы, что является крайне актуальным при планирующейся переработке на предприятии тяжелой высокосернистой Осинской нефти.

### Список литературы

1. Refining: A novel approach to attain new fuel specifications / A. Billon, J. Duddy, F. Morel, L.I. Wisdom // Petroleum Technology Quarterly. – 1999. – Vol. 4, no. 4. – P. 51–55.

2. Афанасьева И.В. Опыт проектирования установок гидрокрекинга // Химия и технология топлив и масел. – 2004. – № 2. – С. 32–35.

3. Установка гидрокрекинга T-Star ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» / В.Ю. Жуков, В.И. Якунин, В.М. Капустин, В.Н. Семенов // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – № 1. – С. 17–19.

### References

1. Billon A., Duddy J., Morel F., Wisdom L.I. Refining: A novel approach to attain new fuel specifications. *Petroleum Technology Quarterly*, 1999, vol. 4, no. 4, pp. 51–55.

2. Afanas'eva I.V. Opyt proektirovaniya ustanovok gidrokrekinga [Experience in designing hydrocracker units]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*, 2004, no. 2, pp. 32–35.

3. Zhukov V.Yu., Yakunin V.I., Kapustin V.M., Semenov V.N. Ustanovka gidrokrekinga T-Star ООО «LUKOIL-Permnefteorgsintez» [T-Star hydrocracking unit of LUKOIL-PERMNEFTEORGSINTEZ LTD]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*, 2009, no. 1, pp. 17–19.

Получено 15.10.2016

### Об авторах

**Морозов Максим Сергеевич** (Пермь, Россия) – начальник отдела каталитических процессов опытно-исследовательского цеха ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» (614055, г. Пермь, ул. Промышленная, 84, e-mail: Maksim.Morozov@pnos.lukoil.com).

**Петрованов Сергей Николаевич** (Пермь, Россия) – начальник установки регенерации катализатора и гидродеароматизации ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» (614055, г. Пермь, ул. Промышленная, 84, e-mail: lukpnos@pnos.lukoil.com).

**Рябов Валерий Германович** (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, декан химико-технологического факультета Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: rvq@pstu.ru).

### About the authors

**Maksim S. Morozov** (Perm, Russian Federation) – Head of catalytic processes department, ООО “LUKOIL-Permnefteorgsintez” (84, Promysh-

lennaya str., Perm, 614055, Russian Federation; e-mail: Maksim.Morozov@pnos.lukoil.com).

**Sergej N. Petrovanov** (Perm, Russian Federation) – Head of the catalyst regeneration and hydrodearomatization unit, ООО “LUKOIL-Permnefteorgsintez” (84, Promyshlennaya str., Perm, 614055, Russian Federation; e-mail: lukpnos@pnos.lukoil.com).

**Valerij G. Ryabov** (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Dean of Chemical technology faculty, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: rvg@pstu.ru).