# 1. Основы гидроочистки топлив

Моторные топлива - бензин, керосин, дизельное топливо - в основном получаются в процессе переработки нефтей. В зависимости от состава нефтей и способа их переработки моторные топлива могут различаться качеством, не всегда соответствующим требованиям ГОСТа на товарную продукцию.

Цель гидроочистки - улучшение качества продукта или фракции за счет удаления нежелательных примесей, таких, как сера, азот, кислород, смолистые соединения, непредельные углеводороды [3-5].

**1.1 Механизм процесса**

В отличие от других гидрогенизационных процессов процесс гидроочистки проходит в сравнительно мягких условиях, однако и ему свойственна совокупность ряда параллельных и последовательных реакций, в которых участвуют все компоненты, содержащиеся в исходной сложной смеси.

Основные реакции гидрирования углеводородов: насыщение алкеновых связей, насыщение ароматических связей, крекинг алканов, деалкилирование алкилбензолов, крекинг цикланов, гидроизомеризация алканов, гидроизомеризация цикланов.

При гидроочистке на алюмокобальтмолибденовом катализаторе не наблюдается заметного гидрирования бензольного кольца. Би-циклические ароматические углеводороды в значительной части гидрируются до тетрадинов, вне зависимости от их исходной концентрации в сырье [3].

Реакция изомеризации парафиновых и нафтеновых углеводородов в зависимости от свойств катализатора наблюдается, в той или иной мере при любых условиях обессеривания [3-7].

Основные реакции серусодержащих соединений. Реакции каталитического гидрогенолиза сераорганических соединений, лежащие в основе процесса гидроочистки нефтепродуктов, изучены довольно подробно [3]. Меркаптаны, сульфиды и дисульфиды легко гидрируются в соответствующие углеводороды уже при сравнительно мягких условиях. В зависимости от строения сернистых соединений глубина их гидрогенолиза различна. Устойчивость сернистых соединений увеличивается в следующем ряду: меркаптан < дисульфид < сульфид < тиофен. Внутри группы сернистых соединений скорость обессеривания уменьшается с увеличением молекулярной массы. Так, этилмеркаптан менее устойчив, чем децилмеркаптан. Прочность S-S-связей в дисульфидах с алифатическими радикалами, начиная с диэтилсульфида и кончая диоктадецилсульфидом, не зависит от длины алкильных цепей. Прочность связи S-S в дисульфидах с ароматическими радикалами меньше, чем с алифатическими [3]. Циклические сульфиды, например, тиофан, подвергаются разрыву кольца с последующим отщеплением сероводорода и образованием соответствующего углеводорода. Тиофен, бензотиофен и дибензотиофен сначала гидрируются до производных тиофана, которые при последующем гидрировании превращаются в парафиновые и алкилароматические углеводороды. Насыщение ароматических колец в условиях гидроочистки не происходит, оно возможно при более жестких условиях гидрирования. Наиболее трудно вступают в реакции гидрирования тиофен и его гомологи.

Сернистые соединения взаимодействуют также с металлическими и окиснометаллическими катализаторами, переводя их в сульфидную форму. В зависимости от состава катализатора это приводит к его активированию или вызывает отравление или дезактивацию.

Основные реакции азотсодержащих соединений. Удаление азотистых соединений из бензиновых, керосиновых и дизельных фракций имеет весьма важное значение в повышении качества последних. Катализаторы риформинга весьма сильно дезактивируются при работе на сырье с любым содержанием азотистых соединений как основного, так и неосновного характера. Наличие азотистых соединений в керосиновых и дизельных фракциях является причиной низкой стабильности цвета и при хранении вызывает образование нерастворимых осадков. Гидрогенолиз азотистых соединений сопровождается выделением свободного аммиака.

Основные реакции кислородсодержащих соединений. Эти соединения обычно легко вступают в реакции гидрирования с образованием соответствующих углеводородов и воды.

**1.2 Катализаторы**

Состав катализаторов оказывает существенное влияние на избирательность реакций, поэтому соответствующим подбором катализаторов удается осуществлять управление процессом гидроочистки дизельных топлив в довольно широких пределах [6-9].

В промышленности для данных процессов широко применяются алюмокобальтмолибденовые (АКМ) или алюмоникельмолибденовые (АНМ) катализаторы.

Промышленный алюмокобальтмолибденовый катализатор обладает весьма высокой избирательностью. Реакций разрыва связей С-С или насыщения ароматических колец в его присутствии практически не протекают. Он обладает высокой активностью в реакциях разрыва связей С-S и высокой термической стойкостью, вследствие чего имеет длительный срок службы. Важным преимуществом данного катализатора является стойкость к потенциальным каталитическим ядам. Кроме того, этот катализатор обладает приемлемой активностью в реакциях насыщения непредельных соединений, разрыва связей углерод - азот, углерод - кислород, и практически используется для гидроочистки всех нефтяных фракций. Алюмоникельмолибденовый катализатор менее активен в реакциях насыщения непредельных соединений, зато более активен в отношении насыщения ароматических углеводородов (10-50% по сравнению с АКМ) гидрирования азотистых соединений (на 10- 18% выше, чем с АКМ).

В условиях гидроочистки дизельных топлив температура и парциальное давление водорода и сероводорода являются определяющими параметрами для сохранения катализатора в той или иной сульфидной форме. В зависимости от значения указанных параметров никель и молибден будут в различной степени насыщены серой, что отразится на их каталитической активности [3-8].

**1.3 Использование водорода в процессах гидроочистки**

Современный нефтеперерабатывающий завод обязательно имеет установки гидроочистки прямогонных дистиллятных фракций - бензина, керосина, дизельного топлива, - что объясняется наличием дешевого водородсодержащего газа, получаемого в процессах каталитического риформинга, широкое внедрение которых началось в США с 1950 г., в СССР и Западной Европе - после 1960 г. Выход и состав избыточного водородсодержащего газа с установок риформинга зависит от вида перерабатываемого сырья, условий ведения процесса, применяемых катализаторов. На промышленных установках гидроочистки общий расход водорода складывается из расхода на реакцию, отдув циркуляционного водородсодержащего газа для поддержания заданной концентрации водорода, расхода на растворение и потери через неплотности системы.

Расход водорода на реакцию. Расход водорода на реакцию при гидроочистке является величиной переменной, зависящей от многих факторов: содержания насыщенных, ненасыщенных и ароматических углеводородов, структуры гидрируемых компонентов сырья, парциального давления водорода, температуры и времени контакта сырья с катализатором, углеводородного состава сырья и степени превращения.

Ниже приведены теоретические данные по расходу водорода при гидрировании различных соединений, в молях водорода на 1 гетероатом [4]:

Серусодержащие соединения

Меркаптаны или элементарная сера ................... 1

Сульфиды...............................................................2

Дисульфиды........................................................ 1,5

Алкилсульфаты, сульфоксиды или тиофены......4,0

Азотсодержащие соединения

Насыщенные амины............................................1,0

Пирролидин, пиперидин................................... 2,0

Нитрилы, пирролин и др...................................3,0

Пиррол, нитропарафины...................................4,0

Анилин, пиридин и др........................................5,0

Индол .................................................................7,0

При гидроочистке дизельных топлив водород расходуется также на расщепление компонентов сырья с образованием газообразных и более низкокипящих углеводородов и на частичное гидрирование конденсированных ароматических углеводородов. Из общего расхода водорода на гидрирование сернистых соединений определенного вида сырья приходится примерно 50%, остальной pacxoд водорода составляют прочие реакции.

В зависимости от применяемого катализатора и его состояния процесс ведется в мягких или более жестких условиях, интенсивность побочных реакций, т. е.- селективность катализатора, также может быть неодинаковой - все это отражается на расходе водорода на реакцию. В случае значительной дезактивации катализатора приходится повышать температуру гидроочистки до уровня, при котором увеличивается доля реакции гидрокрекинга, и расход водорода соответственно возрастает[3, 4].

Увеличение объемной скорости жидкого сырья или уменьшение продолжительности контакта при парофазном процессе ведет к снижению жесткости гидроочистки; интенсивность всех каталитических и термических реакций понижается, в результате расход водорода на реакцию падает.

Расход водорода на отдув. В зависимости от требуемой степени очистки сырья определяется оптимальное парциальное давление водорода в.процессах гидроочистки. Расход водорода на отдув появляется в связи с тем, что для поддержания оптимального парциального давления приходится непрерывно выводить (отдувать) из системы небольшой поток циркуляционного водородсодержащего газа и заменять его «свежим» водородом. Количество отдуваемого газа зависит от состава свежего водородсодержащего газа, оптимального парциального давления и режима процесса, т.е. в конечном итоге от количества и состава газов реакции. В водородсодержащем газе каталитического риформинга примеси углеводородов составляют от 60 до 80% (масс.) [3]. При гидроочистке также образуются углеводородные газы и сероводород (газы реакции). Количество углеводородных газов, поступающих со свежим водородом, и газов реакции в отдельных случаях превышает возможности гидрогенизата растворить их в себе и таким образом удалить из системы циркуляции газа. В этом случае происходит накопление углеводородных газов в системе циркуляции водородсодержащего газа, что приводит к падению парциального давления водорода.

В процессе гидроочистки дизельных топлив выделяется значительное количество газов реакции - до 2,8% (масс.), поэтому при использовании водородсодержащего газа с содержанием водорода примерно 80,0% (об.) появляется необходимость в отдуве газа. Парциальное давление связано с составом водородсодержащего газа, который подается в реактор. Помимо углеводородных газов в циркуляционном газе присутствует сероводород, образующийся в процессе. Сероводород не влияет сколько-нибудь значительно на обессеривание [4], однако повышение концентрации сероводорода увеличивает скорость коррозии трубопроводов и оборудования, а также способствует загазованности воздуха в компрессорной. Поэтому циркуляционный газ очищают от сероводорода до остаточной концентрации не выше 0,1% (об.).

Расход водорода на растворение и потери его через неплотности системы. В схему гидроочистки моторных топлив после реактора и системы теплообмена продуктов реакции с сырьем включен сепаратор для разделения циркулирующего водородсодержащего газа и гидрогенизата. Давление сепарации зависит от перепада давления в системе циркуляции водородсодержащего газа, температура - от выбранного варианта схемы теплообмена: 40-50°С при холодной сепарации гидрогенизата и 160-230 °С при горячей. Растворимость водорода также зависит от природы жидкой фазы и ее количества. С уменьшением плотности растворителя, например в ряду дизельное топливо - керосин - бензин, растворимость водорода возрастает. Чем больше образуется при сепарации жидкой фазы, тем больше расходуется водорода на растворение. Количество растворенного водорода в процессе гидроочистки можно определить расчетом газового баланса на ЭВМ. Однако в некоторых случаях необходимо иметь предварительные данные по общему расходу водорода. Как показал опыт эксплуатации установок гидроочистки, водородсодержащий газ теряется через неплотности системы, а также через сальниковые уплотнения компрессоров циркуляционного газа. Эти потери не зависят от вида перерабатываемого сырья, на их величину влияет состояние оборудования и культура эксплуатации установок. Утечка водорода на установках гидроочистки составляет 0,009-0,02% (масс.) на сырье.

**2. Требования к качеству сырья и целевым продуктам. Параметры процесса**

Гидроочистку дизельных топлив проводят для повышения их качества путем удаления сернистых, смолистых, непредельных соединений и других примесей, ухудшающих эксплуатационную характеристику топлив. В результате гидроочистки повышается термическая стабильность, снижается коррозионная агрессивность топлив, уменьшается образование осадка при хранении, улучшаются цвет и запах топлива.

**2.1 Эксплуатационные свойства**

Важнейшими характеристиками дизельных топлив являются: воспламеняемость, фракционный состав, нагарообразование, вязкость, температура помутнения и др.

Воспламеняемость - склонность дизельного топлива к самовоспламенению, определяется периодом запаздывания его воспламенения и является почти таким же важным свойством, как и антидетонационная характеристика бензинов для карбюраторных двигателей. Период запаздывания зависит от цетанового числа.

Цетановое число - показатель самовоспламеняемости топлива, численно равный такому содержанию, в % (об.), цетана в смеси с α-метилнафталином, при котором самовоспламенение этой смеси и сравниваемого с ней испытуемого топлива одинаково. При высоком цетановом числе период запаздывания самовоспламенения достаточно короткий, топливо при впрыске его в камеру сгорания воспламеняется почти сразу, давление в цилиндре двигателя нарастает плавно, и он работает без стуков. При низком цетановом числе период запаздывания большой, впрыскиваемое в цилиндр топливо сразу не воспламеняется, а накапливается, и затем воспламеняется вся масса топлива. В этом случае давление в цилиндре нарастает скачкообразно, появляется детонация (стуки). Цетановые числа дизельных топлив зависят от их углеводородного состава.

Фракционный состав определяется конструктивными особенностями двигателя и условиями эксплуатации. Нефтеперерабатывающая промышленность выпускает дизельные топлива двух видов: легкие маловязкие топлива для быстроходных двигателей с частотой вращения вала 800-1000 об/мин и более; тяжелые высоковязкие топлива для тихоходных двигателей с частотой вращения вала до 600-700 об/мин.

Фракционный состав топлива оказывает влияние на степень его распыления, полноту сгорания, дымность выхлопа, нагароотложение и разжижение картерного масла. При высоком содержании легких фракций увеличивается давление сгорания. Утяжеленное топливо хуже распыляется вследствие повышения поверхностного натяжения топлива.

Содержание легких фракций в дизельном топливе характеризуется температурой вспышки. Дизельные топлива, содержащие значительное количество легких фракций, быстрее испаряются, пожароопасны и непригодны для применения в закрытых помещениях.

Высокотемпературные свойства дизельных топлив характеризуются их склонностью к нагарообразованию при сгорании топлива и повышенному отложению осадков в двигателе.

Нагарообразование зависит от химического состава топлив: наличия в нем смол, непредельных углеводородов, кислородных и сернистых соединений. В результате сгорания сернистых соединений образуются оксиды серы. При работе дизелей на топливах, содержащих смолистые вещества и углеводороды, склонные к окислению, наблюдается повышенное нагарообразование на деталях двигателя и закоксование отверстий распылителей форсунок, резко падает мощность и повышается износ двигателя. Наличие в топливе кислородсодержащих соединений характеризуется содержанием фактических смол. В связи с этим предусматривается ограничение содержания в дизельном топливе смол и непредельных углеводородов.

На количество отложений в двигателе также влияет коксуемость и зольность дизельных топлив. Зола может вызвать износ деталей двигателей. Повышенное нагарообразование в двигателе наблюдается при сгорании топлива, содержащего органические кислоты. Продукты сгорания также корродируют топливную аппаратуру; аналогичное действие оказывают водорастворимые кислоты и щелочи [1]. Низкотемпературные свойства дизельных топлив характеризуются следующими показателями: вязкостью, температурой помутнения, температурой застывания.

Вязкость дизельного топлива зависит от углеводородного состава и температуры. Наибольшей вязкостью обладают нафтеновые углеводороды, наименьшей - парафиновые [2]. С понижением температуры значение вязкости возрастает. Вязкость дизельного топлива влияет на степень распыления топлива в камере сгорания и однородность рабочей смеси. Маловязкое топливо распыляется более однородно, чем высоковязкое. Высокая степень распыления и однородность смеси обеспечивают полноту сгорания топлива, сокращают его удельный расход.

Для эксплуатации дизельного топлива большое значение имеет его прокачиваемость, особенно при низких температурах воздуха. Прокачиваемость топлива зависит от вязкости. С увеличением вязкости топлива возрастает сопротивление в топливной системе. При больших потерях напора нарушается нормальная подача топлива к насосу и он начинает работать с перебоями [1, 2].

**2.2 Параметры гидроочистки**

Для получения качественных дизельных топлив необходимо исходную дизельную фракцию достаточно полно освободить от сернистых и смолистых соединений, непредельных углеводородов и в некоторых случаях частично от ароматических углеводородов.

Указанная цель успешно достигается при гидроочистке сернистых дизельных фракций на АКМ или АНМ катализатора при следующих параметрах процесса:

Давление, МПа ...............................................3,0-4,0

Температура, °С

в начале цикла ...............................................350-360

в конце цикла.....у'..........................................400-410

Объемная скорость подачи сырья, ч-1 4-6

Парциальное давление водорода, МПа.........1.8 - 2,0

Для обеспечения требований к гидроочищенному дизельному топливу по температуре вспышки и содержанию сероводорода большое значение имеет правильно подобранный режим стабилизационной колонны. Например, рекомендуется следующий режим:

Число тарелок..................................... 20

Кратность орошения (массовая) ….. 2:1

Давление в колонне, МПа............... 0,16

Температура, °С

верх колонны................................... 130

низ колонны.......................не ниже 260

на входе сырья в колонну............... 220

**2.3 Характеристика продуктов**

Целевым продуктом процесса гидроочистки является стабильное дизельное топливо. Выход стабильного дизельного топлива в среднем составляет 97% (масс.). Побочными продуктами процесса являются отгон (бензин), углеводородный газ (второй ступени сепарации и стабилизации), сероводород и отдуваемый водородсодержащий газ [3-5].

Ниже приведены состав и свойства отгона:

Плотность, кг/м3 ................................... 750

Фракционный состав: перегоняется при температуре, РС

н. к.......................................................... 60

10% (об.) ............................................... 90

50% (об.) ............................................. 130

90% (об.) ............................................. 160

к. к........................................................ 180

Содержание серы, % (масс.).....0,01-0,05

Октановое число (моторный метод)..... 50

Давление насыщенных паров, МПа ..........Не выше 0,067

Выход отгона зависит от содержания легких фракций в исходном сырье и составляет 0,5-1,5% (масс.).

Состав углеводородного газа второй ступени сепарации зависит как от характеристики сырья и состава свежего водородсодержащего газа, так и рабочего давления в сепараторе. Состав углеводородного газа стабилизации в основном также зависит от состава свежего водородсодержащего газа. Выход газа колеблется в пределах 0,97-2,3% (масс.) на сырье.

Сероводород получается в результате очистки циркуляционного водородсодержащего и углеводородных газов от сероводорода. Содержание углеводородов в сероводороде, уходящем с установки, не превышает 2% (об.). Выход сероводорода зависит от содержания серы в сырье, глубины очистки сырья и газов и колеблется в пределах 0,5-2,5% (масс.) на сырье. Количество и состав отдуваемого водородсодержащего газа зависит от режима процесса и концентрации водорода в свежем водородсодержащем газе. В качестве «отдува» в топливную сеть сбрасывается очищенный циркуляционный газ.

**3. Установки гидроочистки**

На отечественных нефтеперерабатывающих предприятиях гидроочистку средних дистиллятов проводят преимущественно на установках Л-24-5, Л-24-6, Л-24-7, ЛЧ-24-2000 и ЛК-6У.

**3.1 Установка Л-24-6**

**3.1.1 Описание установки Л-24-6**

Установка Л-24-6 состоит из двух самостоятельных блоков для одновременной переработки двух видов сырья.

Характерной особенностью установки является наличие раздельной системы циркуляции водородсодержащего газа в обоих блоках. Это дает возможность «каскадного» использования его в другом блоке, перерабатывающем сырье, для которого не требуется высокая концентрация водорода в циркуляционном газе.

При гидроочистке в качестве свежего водорода применяется избыточный водородсодержащий газ с установки каталитического риформинга или технический водород со специальных водородных установок.

Смесь сырья с водородсодержащим газом, нагретую в теплообменнике и печи, подвергают гидроочистке в реакторах над АКМ катализатором. Избыточную теплоту реакции отводят путем введения реакторы так называемого холодного циркуляционного газа.

Из реакторов газо-продуктовая смесь после охлаждения поступает сепаратор высокого давления. Выделившийся газ, очищенный абсорбере раствором МЭА, вновь возвращается в цикл.

Для поддержания заданной концентрации водорода на входе блок часть циркуляционного газа отдувается и добавляется соответствующее количество свежего водорода.

Гидрогенизат из сепаратора высокого давления после дросселирования направляется в сепаратор низкого давления и после подогрева в теплообменнике - в стабилизационную колонну.

Дизельное топливо при выходе из колонны разделяется на два потока: один из них, пройдя печь, в виде рециркулята возвращается в колонну, а второй после охлаждения поступает на защелачивание и водную промывку.

Очищенное дизельное топливо выводится с установки. Верхний гродукт колонны стабилизации охлаждается в конденсаторе-холодильнике и разделяется в сепараторе на углеводородный газ, отгон и воду; часть отгона возвращается в колонну на орошение, а другая теть после защелачивания и водной промывки выводится с установки.

На ряде заводов внедрен узел отдува сероводорода из бензина чищенным углеводородным газом. Углеводородный газ подвергается раздельной очистке от сероводорода раствором МЭА: газ из сепааратора низкого давления очищается в абсорбере под давлением ) 0,5 МПа; газ из бензинового сепаратора очищается от сероводорода при 0,13 МПа, затем используется как топливо для печей.

Насыщенный раствор МЭА регенерируется в отгонной колонне, из которой уходит смесь сероводорода и паров воды. После охлаждения в конденсаторе-холодильнике она разделяется в сепараторе. Сероводород выводится с установки для получения серной кислоты или элементарной серы, а вода подается на орошение в отгонную колонну. После отгонной колонны регенерированный раствор охлаждается в теплообменнике, холодильнике и возвращается в цикл. Температурный режим отгонной колонны поддерживается подачей пара в рибойлер.

При потере активности катализатора проводится его газовоздушная или паровоздушная регенерация.

**3.1.2 Основное оборудование**

Реактор с аксиальным вводом сырья сверху вниз. Корпус реактора изнутри футерован; реактор не имеет защитного стакана. Диаметр реактора 2600 мм.

Продуктово-сырьевые теплообменники кожухотрубчатые, одноходовые по трубному пространству, уплотнения сильфонные на плавающей головке. Диаметр корпуса 800 мм.

Трубчатые печи шатрового типа со сварным змеевиком в зоне огневого нагрева.

Колонные аппараты различного диаметра с желобчатыми тарелками или насадкой из колец Рашига.

Холодильники высокого давления типа «труба в трубе» для готового продукта, установленные на открытой площадке.

Поршневые компрессоры марки 5ВП-16/70.

**3.1.3 Экономические показатели**

На гидроочистку 1 т сырья расходуется:

Пар, кг..................................................... 42,0

Электроэнергия, МДж ........................... 79,2

Охлаждающая вода, м3 ………………….8,4

Топливо:

мазут, кг................................................. 19,4

газ (при нормальных условиях), м3 …... 4,2

Катализатор, кг .................................... 0,04

Едкий натр, кг....................................... 2,14

Моноэтаноламин, кг ............................ 0,04

Рабочая сила, чел/смена.......................... 10

**3.2 Установка Г-24/1**

**3.2.1 Описание технологической схемы**

Принципиальная технологическая схема установки Г–24/1 представлена на рисунке 1.

Исходное сырье – прямогонное дизельное топливо из резервуаров сырьевого парка забирается насосом Н–1 (Н–4) и подается в тройник смешения потока, где смешивается с циркулирующим водородсодержащим газом (ВСГ), поступающего с выкида циркуляционных компрессоров В – 1(В–2). Расход сырья в тройник смешения регулируется клапаном, установленном на линии подачи сырья от насоса Н–1 (Н–4) в тройник смешения. При понижении расхода сырья до 2,5 м3/ч закрывается клапан-отсекатель 173-1, установленный на сырьевой линии до тройников смешения. Для предотвращения попадания сырья обратным ходом в линию водородсодержащего газа при аварийных остановках компрессоров, циркулирующий ВСГ входит в тройник смешения через обратный клапан (Рис. 1).

Газосырьевая смесь из тройника смешения поступает в межтрубное пространство теплообменника Т-1/1, где нагревается до температуры 120÷140 °С за счет тепла гидроочищенного топлива, откачиваемого с установки. Из теплообменника Т-1/1 газосырьевая смесь поступает в межтрубное пространство теплообменника Т-2/1, где нагревается до температуры 200-230°С за счет тепла продуктов реакции из реактора Р-1, которые проходят через трубное пространство Т-2/1. Температура нагрева регистрируется.

Окончательный нагрев газосырьевой смеси до температуры реакции 280-4000С осуществляется в трубчатой печи П-1 с горелками беспламенного горения.



Рисунок 1 – Технологическая схема установки Г-24/1

Газосырьевая смесь проходит вначале через конвекционную часть печи (18 труб), затем нагревается в радиантной части (20 труб).

Температура газосырьевой смеси на выходе из печи П-1 регулируется, клапаном установленным на линии подачи топливного газа к форсункам печи. ПАЗ печи предусматривает отсечение подачи топливного газа клапаном – отсекателем.

Нагретая газосырьевая смесь из печи П-1 поступает в верхнюю часть реактора Р-1, заполненного катализатором. В реакторе под давлением 2,5-4,5 МПа и температуре 280÷4000С на поверхности катализатора происходит гидрирование серо-, азото-, кислородосодержащих органических соединений и непредельных углеводородов. Так как эти реакции протекают с выделением тепла, то температура в реакторах может повышаться. Температура и давление по высоте слоя катализатора, на входе и выходе из реактора регистрируется. По изменению перепада давления в реакторе определяют степень закоксованности катализатора. Допускается перепад давления в реакторе не более 6 кгс/см². Увеличение перепада давления по слою катализатора с одновременным увеличением содержания серы в гидроочищенном топливе указывает на снижение активности катализатора.

Горячая смесь продуктов реакции и водородсодержащего газа (гидрогенизат) выходит снизу реактора Р-1, проходит через трубное пространство теплообменника Т-2/1, где отдает часть тепла газосырьевой смеси и с температурой не более 300 0С поступает в высокотемпературный сепаратор высокого давления Е-1/1.

Температура ввода гидрогенизата из теплообменника Т-2/1 в сепаратор Е-1/1 регулируется клапаном, который установлен на линии подачи гидрогенизата из реактора Р-1 в сепаратор минуя теплообменник Т-2/1 (на байпасных линиях теплообменников).

В сепараторе Е-1/1 происходит отделение водородсодержащего газа от жидкой фазы (гидрогенизата).

Выделившийся газ из высокотемпературного сепаратора высокого давления Е-1/1 выходит сверху и после охлаждения оборотной водой в межтрубном пространстве холодильника Т-3/1 до температуры не более 50 0С поступает в сепаратор высокого давления Е-2/1, где происходит отделение водородсодержащего газа от жидкой углеводородной фазы, образовавшейся после охлаждения в холодильнике Т-3/1.

Водородсодержащий газ сверху из сепаратора Е-2/1 поступает в низ абсорбера К-3 для очистки раствором моноэтаноламина от сероводорода. После очистки в абсорбере К-3 ВСГ через сепаратор Е-3 поступает на всас компрессора В-1(В-2) и далее в тройник смешения.

Гидрогенизат с низа сепаратора Е-1/1 самотеком поступает в отпарную колонну К-1/1.

Уровень жидкости в сепараторе Е-1/1 регулируется клапаном, который установлен на линии гидрогенизата из Е-1/1 в К-1/1.

Накопившийся в низу сепаратора Е-2/1 конденсат выводится в сепаратор С-3 или на 13 тарелку колонны К-1/1. Уровень жидкости в сепараторе Е-2/1 поддерживается клапаном, который установлен на линии гидрогенизата из Е-2/1.

В отпарной колонне К-1/1 происходит отгон легких углеводородов, растворенных углеводородных газов и сероводорода за счет подачи перегретого водяного пара и снижения давления. В колонне К-1/1 имеются 13 тарелок S-образного типа. Подача сырья предусмотрена на 13, 10 и 7 тарелки.

В низ колонны К – 1/1 подается перегретый водяной пар. Схема получения перегретого водяного пара имеет следующий вид: от паровой гребенки печи П-1 острый водяной пар с давлением до 12 кгс/см² поступает в змеевики пароперегревателей в печи П-1, где нагревается до температуры 240 0С. Далее перегретый пар через маточник подаётся под нижнюю тарелку колонны К-1/1. Расход перегретого пара в колонны регулируется клапаном, установленном на линии подачи пара в К-1/1.

Отогнанные в отпарной колонне К-1/1 легкие фракции, уходящие вместе с водяным паром сверху колонны с температурой до 180 0С поступают в межтрубное пространство холодильников Т-5/1, Т-5/2, где происходит конденсация и охлаждение. Далее сконденсированный продукт и углеводородный газ с температурой до 50 0С поступают в сепаратор С-3.

С низа отпарной колонны К-1/1 гидроочищенное топливо, содержащее следы воды самотеком поступает в колонну вакуумной сушки К-2/1. Так же возможен вывод продукта помимо колонны К-2/1 напрямую в товарный парк. Уровень в К-1/1 регулируется клапаном, который установлен на перетоке гидрогенизата из К-1/1 в К-2/1.

В колонне К-2/1 происходит испарение воды под вакуумом. Вакуум создается с помощью двухступенчатого эжектора Э-1. На эжектор подается острый пар.

Оборотная вода подается в холодильник эжектора для охлаждения и конденсации паров из К-2/1 и стекает по барометрической трубе, опущенной под слой воды, в ящик барометрической трубы Е-31/1 для обеспечения гидрозатвора.

Готовое гидроочищенное топливо с низа колонны вакуумной осушки К-2/1 поступает на прием насоса Н-5 (Н–8) и прокачивается насосом через трубное пространство теплообменника Т-1/1, где охлаждается, нагревая газосырьевую смесь, проходящую через межтрубное пространство Т-1/1.

После теплообменника Т-1/1 гидроочищенное топливо охлаждается в межтрубном пространстве холодильника Т-8/1 до температуры не более 60 0С.

Далее гидроочищенное дизельное топливо выводится в резервуары товарного парка.

**3.2.2 Режим работы реактора**

В реакторе на поверхности катализатора происходит гидрирование серо-, азото-, кислородосодержащих органических соединений и непредельных углеводородов. Так как эти реакции протекают с выделением тепла, то температура в реакторах может повышаться. Температура и давление по высоте слоя катализатора, на входе и выходе из реактора регистрируется. По изменению перепада давления в реакторе определяют степень закоксованности катализатора. Допускается перепад давления в реакторе не более 6 кгс/см². Увеличение перепада давления по слою катализатора с одновременным увеличением содержания серы в гидроочищенном топливе указывает на снижение активности катализатора.

Оптимальный режим работы реактора:

Температура сырья на входе в реактор 320–360 °С

Давление на входе в реактор 4,0–4,5 МПа

Кратность циркуляции ВСГ 200–300 нм3/м3

Объемная скорость подачи сырья 2,0–4,0 ч-1

**3.2.3 Характеристика производственной среды. Анализ опасностей и производственных вредностей**

Установка Г-24/1 предназначена для гидроочистки масел или дизельного топлива путем деструктивной гидрогенизацией сернистых соединений на алюмокобальтмолибденовом катализаторе в среде водорода. По технологическим условиям (давление до 5.0МПа и температуре до 400°С), жидкая фаза в технологическом оборудовании, в основном, находится в перегретом состоянии, т.к. обращается в объеме аппаратов и трубопроводов при высоких температурах и давлениях, кроме того, в оборудовании присутствуют различные углеводородные газы.

Полная разгерметизация технологического оборудования с перегретой жидкостью сопровождается переходом большой части этой жидкости в парообразное состояние и образованием взрывопожароопасных облаков. Взрывы подобных облаков обладают большой разрушительной силой и сопровождаются серьезными последствиями.

Наиболее тяжелые последствия могут быть в результате аварии при мгновенной разгерметизации оборудования и выброса смеси водородсодержащих паров жидких углеводородов из технологических блоков. Образовавшееся углеводородное парогазовое облако, которое может содержать все количество вещества, находящегося в блоке, способно загореться или взорваться при наличии источника зажигания, в качестве которого, может выступать нагревательная печь.

При разливе жидких углеводородов происходит испарение углеводородов с поверхности разлития. Объем образующегося парогазового облака углеводородов значительно меньше, чем при разгерметизации оборудования с перегретой жидкостью и при наличии инициатора загорания выгорает по поверхности разлития, что может привести к перегреву емкостного оборудования, трубопроводов и металлоконструкций, находящихся в близи очага пожара.

Основными факторами опасности на установке являются:

- горючесть, взрывоопасность и токсичность продуктов, применяемых и получаемых на установке, наличие их в аппарате в большом количестве;

- возможность образования зарядов статического электричества при движении газов и жидкостей по трубопроводам и в аппаратах;

- наличие электротехнических устройств высокого напряжения;

- применение в технологическом процессе нагревательных печей, где продукт нагревается до высоких температур и находится под давлением;

- наличие насосов и компрессоров, нагнетающих токсичные и взрывоопасные продукты;

- наличие нагретых до высоких температур поверхностей

Характеристика вредных и взрывопожароопасных веществ, применяемых, обращаемых и получаемых на установке Г–24/1.

**3.2.4 Мероприятия по обеспечению безопасности производства**

Для обеспечения безопасности производства каждый сотрудник проходит инструктаж.

Для обеспечения безаварийной работы установки и достижения минимального уровня взрывопожароопасности процесса предусмотрены следующие мероприятия:

- процесс осуществляется по непрерывной схеме и в герметичных аппаратах;

- все стадии технологического процесса непрерывны и склонны к устойчивому протеканию;

- вся технологическая схема установки разделена на 6 технологических блоков (№ 1, 2/1, 2/2, 2/3, 3, 4), которые, в случае возникновения аварии или инцидента, могут быть отключены друг от друга отсекателями, запорной арматурой, системой защиты и блокировок;

- при соблюдении правил эксплуатации процесс не обладает возможностью взрыва внутри технологической аппаратуры;

- для перемещения легковоспламеняющихся жидкостей применены герметичные центробежные насосы с двойным торцевым уплотнением типа «ТРЕМ»;

- применяемые, обращающиеся и получаемые вещества не обладают способностью быстро и спонтанно полимеризоваться, реагировать с водой, саморазогреваться и самовоспламеняться, не склонны к непроизвольному термическому разложению при высоких температурах и давлениях;

- не применяются продукты и теплоносители, несовместимые между собой;

- на установке отсутствуют открытые поверхности аппаратов и трубопроводов с температурой выше температуры самовоспламенения обращаемых веществ;

- контроль и управление процессом осуществляется автоматически и дистанционно из операторной с использованием электронной системы приборов;

- по параметрам, определяющим взрывопожароопасность процесса, предусмотрена противоаварийная автоматическая система защиты, предупредительная сигнализация и аварийная система блокировок;

- на аппаратах, где возможно повышение давления до максимально допустимого, установлены предохранительные клапаны;

- предусмотрены система аварийного освобождения аппаратов от нефтепродукта в аварийную емкость и аварийный сброс на факел;

- на наружной установке, где расположено оборудование, в котором обращаются взрывопожароопасные вещества, предусмотрены датчики загазованности, сигналы от которых поступают в операторную.

Согласно ГОСТ 12.1.044-91 на установке предусмотрены следующие средства пожаротушения:

- первичные средства пожаротушения (огнетушители – пенные ОХП-10, корюшковые ОПУ-10,ОПС-10г, углекислотные ОУ-5,ОУ-8; кошмы, ящики с песком, лопаты и т.д.);

- стационарная система пенотушения открытой насосной;

- водяная оросительная система колонных аппаратов;

- лафетные стволы на лафетных вышках (4 вышки);

- пожарные краны в помещении компрессорной.

- для печей предусмотрена система паротушения, а вокруг печей предусмотрена паровая завеса, включающаяся автоматически по сигналу загазованности на наружной установке.

Для предотвращения несчастных случаев, заболеваний и отравлений, связанных с производством, весь обслуживающий персонал установки обеспечивается следующими средствами защиты:

- специальной одеждой – хлопчатобумажные костюмы, рукавицы комбинированные, защитные очки, ботинки кожаные, диэлектрические калоши и перчатки для машинистов;

- резиновый фартук, резиновые перчатки для работы с раствором МЭА;

- фильтрующими противогазами марки «БКФ», защищающими органы дыхания от кислых и органических паров и газов (ГОСТ 12.4.041–2001);

- шланговыми противогазами ПШ-1, ПШ-2 отвечающие требованиям ГОСТ 12.4.041-2001, комплектом масок и спасательным поясом с веревкой для работы при высоких концентрациях газа в воздухе (более 0,5 % об. или при концентрации кислорода менее 18 % об.) или при работе внутри емкостей, колонн, колодцев и при ямках;

- аварийным запасом фильтрующих противогазов;

- медицинской аптечкой с необходимым набором медикаментов для оказания пострадавшему первой медицинской помощи.

В качестве защитной одежды на установке согласно ГОСТ 12.4.016-75 и ГОСТ 12.4.017-76 предусматривается комплект специальной одежды: х/б костюм, кожаные ботинки, рукавицы, куртка и брюки ватные.

Для предотвращения возникновения зарядов статического электричества, защиты от вторичных проявлений молнии предусмотрены следующие мероприятия:

- каждая система аппаратов, трубопроводов, представляет собой на всем протяжении непрерывную электрическую цепь, которая в пределах установки заземляется не менее, чем в двух местах;

- для защиты зданий и сооружений от прямых ударов молний, соглас-но РД 34.21.122–87, а также ПУЭ аппараты с толщиной стенок более 4 мм присоединены к защитному заземлению не более 4 Ом;

- для защиты людей от поражения электрическим током на установке, в соответствии с ПУЭ, предусмотрено защитное заземление и зануление электрооборудования;

- при вводе жидкости в аппараты по возможности исключено разбрызгивание (ввод под слой жидкости);

- скорость движения продуктов в аппаратах и трубопроводах не превышает значений, предусмотренных проектом.

- при нормальной эксплуатации установки все оборудование и коммуникации находятся при избыточном давлении нефтепродуктов и их паров, что исключает возможность образования в аппаратах и трубопроводах взрывоопасных смесей. При остановке установки аппараты и трубопроводы заполняются техническим азотом.

**Список использованных источников**

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. - Уфа: Гилем, 2002. - 669 с.
2. Черножуков Н.И. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов. – М.: Химия, 1978. – 423с.
3. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. - М.: Химия, 1976. – 311 с.
4. Аспель Н.Б., Демкина Г.Г. Гидроочистка моторных топлив. – М.: Химия, 1977.- 158 с.
5. Танатаров М.А., Ахметшина М.Н. и др. Технологические расчеты установок переработки нефти.- М.: Химия, 1987г. – 351 с.
6. Багиров И.Т. Современные установки первичной переработки нефти.- М.: Химия, 1974. - 237 с.
7. Ластовкин Г.А. Справочник нефтепереработчика. - М., 1986. - 649 с.
8. Эрих В.Н. Химия и технология нефти и газа. - М.: Химия, 1977. - 424 с.
9. Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти. - Уфа, 2001. - 385 с.