

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

Безопасность процесса каталитического крекинга

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 441 группы

направления 20.03.01 «Техносферная безопасность»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Галягина Петра Сергеевича

Научный руководитель

ДОЦЕНТ, К.Т.Н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Е.С. Свешникова

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

Д.Х.Н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2021 год

ВВЕДЕНИЕ

Процесс каталитического крекинга предназначен для получения компонентов высокооктанового бензина, сырья для нефтехимического синтеза и сжиженных ценных газов, (преимущественно изостроения). Кроме того, в процессе каталитического крекинга получают легкий и тяжелый газойли с высоким содержанием полициклических аренов. Сырьем процесса традиционно является вакуумный газойль состава 350-500 °С.

Установка каталитического крекинга преобразует сырье, которое обладает взрывопожароопасными свойствами. Взрывоопасность установок нефтепереработки обуславливается параметрами технологического процесса, а также физико-химическими свойствами используемых углеводородов и их смесей.

Целью настоящей работы является модернизация процесса и аппаратного оформления типовой установки каталитического крекинга Г 43-102, направленные на увеличение производительности установок ~ в 1,5 раза при одновременной переработке тяжелого вакуумного дистиллята с концом кипения 520°С, увеличить их уровень безопасности.

Для этого было необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать влияние параметров процесса на выход целевого продукта.

2. Учитывая данные исследования разработать комплексный подход к модернизации процесса и аппаратного оформления установки каталитического крекинга на основе совместного учета эксплуатационных свойств катализатора и возможностей по реконструкции аппаратов реакторно-регенераторного блока увеличения производительности установки ~ в 1,5 раза при переработке тяжелого сернистого вакуумного дистиллята в к.к. 520°С и более.

3. На основе разработанных требований по модернизации аппаратного оформления процесса каталитического крекинга

осуществить диагностику, экспертизу промышленной безопасности установки путем анализа статистических данных о крупных авариях, разработки деревьев событий для типовых аппаратов процесса, а также моделирования возможных аварийных ситуаций и их последствий.

4. Совершенствование технических средств обнаружения загорания (возможности загорания) на раннем этапе развития аварии.

Автореферат изложен на 19 страницах, состоит из введения, четырех разделов и заключения. Текст сопровождается 1 таблицей и 3 рисунками.

Раздел 1 Общие сведения о технологическом процессе

Целью процесса каталитического крекинга является получение высокооктанового компонента автобензина с октановым числом по исследовательскому методу свыше 95, а также компонента дизельного топлива, которое, хотя и уступает по качеству прямогонному газойлю, может быть использовано как компонент товарного продукта.

При каталитическом крекинге образуется значительное количество газа, богатого пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциями (что позволяет использовать их для производства различных высокооктановых эфиров, алкилатов и других ценных компонентов моторного топлива)

1.1 Технологические основы процесса

Проведение процесса крекинга в оптимальных условиях заключается в обеспечении максимального протекания желательных реакций для получения максимального выхода целевых продуктов с более высокими показателями качества.

В практической реализации процесса каталитического крекинга определяющую роль играют три фактора:

1. Сырье (фракционный и химический состав), в том числе наличие предварительной гидроочистки;

2. Катализатор;

3. Технология процесса в сочетании с определением конструкции и компоновкой реакторно-регенераторного блока.

Для проведения процесса каталитического крекинга в оптимальных условиях необходимо с учетом аппаратного оформления четко знать влияние технологических параметров на процесс, их взаимосвязь.

Обычно к оперативным условиям проведения процесса крекинга относят массовую скорость подачи сырья, массовое отношение катализатор : сырье, температуру крекинга и парциальное давление паров сырья.

1.2 Сырье и продукты процесса

Сырьем процесса каталитического крекинга выступают различные, вакуумные и дистиллятные фракции, полученные путем вакуумной и атмосферной перегонки нефти. Более легкое сырье – дистиллят с относительной плотностью 0.83-0.87 и пределами выкипания 220-360°C используется если установка каталитического крекинга получает компонент базового авиационного бензина. Если установка предназначена для получения компонента автомобильного бензина, то используют более тяжелое дистиллятное сырье с пределами выкипания 300-550°C. Иногда применяется сырье промежуточного состава являющейся смесью различных дистиллятов, полученных при первичных (атмосферной и вакуумной перегонке), и вторичных процессов топливной и масляной переработки. В сырье не должно присутствовать фракций, выкипающих до 190°C, так в процессе каталитического крекинга они практически не преобразуются, а при попадании в бензин, снижают его октановое число. Важнейшей характеристикой сырья является его коксуемость. Чем выше коксуемость, тем больше кокса образуется во время процесса. Высокий выход кокса приводит к снижению производительности установки и перегрузке регенератора. Следует учитывать, что по мере углубления отбора вакуумного дистиллята при вакуумной перегонке мазутных фракций – его коксуемость, и количество

серосодержащих и азотосодержащих органических соединений, а так же металлоорганических соединений ванадия, железа, никеля, меди – снижающих активность катализатора процесса - увеличивается. В больших количествах данные соединения содержатся в тяжелых фракциях сернистых и высокосернистых нефтей.

1.3 Технологическая схема процесса

Технологическая схема типовой отечественной установки каталитического крекинга 43-102 с циркулирующим шариковым катализатором представлена на рисунке 2. Сырье после предварительного подогрева в теплообменниках 21 до температуры 180-200 °С поступает в нагревательную печь 1. Перед входом в печь в случае необходимости в сырье подкачивается рециркулят - газойль из колонны 18. Максимальная температура сырья на выходе из печи 470-490 °С; с такой температурой сырье подается в реактор 5. Температуру в реакторе поддерживают в пределах 450-475 °С.

Катализатор из зоны крекинга реактора поступает в секцию отпаривания 6, а продукты реакции направляются в ректификационную колонну 18 на разделение. Смесь газа, бензина и воды (газобензиновый отгон) выводится с верха колонны 18, проходит конденсатор-холодильник 19 и поступает в газосепаратор 23. Из сепаратора газ выводят на газофракционирующую установку (ГФУ), бензин передают в парк ГФУ для стабилизации, а воду (конденсат) сбрасывают в канализацию для последующей очистки; часть бензина в качестве орошения подают наверх колонны 18.

Легкий газойль из колонны 18 подают в отпарную колонну 20, где из него отпариваются бензиновые фракции, которые возвращают в ректификационную колонну 18. С низа отпарной колонны 20 легкий газойль проходит через теплообменник 21, холодильник 22 и направляется в парк. Тяжелый газойль, выходящий с низа колонны 18, через теплообменник 21 и холодильник 22 передается в парк.

Закоксованный катализатор из реактора 5 по напорному стояку 7 поступает в дозер 11, откуда при помощи пневмоподъемника 10 через сепаратор 9 и бункер 13 направляется в секционированный регенератор 12 с охлаждающими змеевиками.

Выжиг кокса в регенераторе 12 осуществляется воздухом, при этом температура в аппарате повышается от 450-480 °С до 680-700 °С. Воздух для регенерации катализатора подается воздуходувкой регенератора 8. В нижних зонах регенератора 12 при помощи охлаждающих змеевиков, в которые подается вода, температура понижается до 580-600 °С. Регенерированный катализатор по наклонному трубопроводу 7 поступает в дозер 11 и по пневмоподъемнику 10 через сепаратор 9 направляется в бункер катализатора 2, откуда возвращается в распределительное устройство реактора.

Воздух на пневмотранспорт закоксованного и регенерированного катализатора подается воздуходувкой 8.

Для отвода избыточного тепла, образующегося за счет выжига кокса, в охлаждающие змеевики регенератора 12 подают воду из парового барабана 17. Подпитку парового барабана 17 осуществляют химически очищенной водой.

В целях сохранения в реакторном блоке катализатора необходимого фракционного состава, часть циркулирующего катализатора из сепаратора регенерированного катализатора 9 направляют в крошкоотделитель 16. Здесь с помощью горячего воздуха катализаторная крошка и пыль отдуваются. Воздух в крошкоотделитель 16 подается воздуходувкой 8. Из крошкоотделителя 16 воздух вместе с захваченными катализаторной крошкой и пылью поступает в циклонный сепаратор 14. Уловленная пыль и катализаторная крошка собираются в бункере 15. Воздух из сепаратора выводится в атмосферу через дымовую трубу регенератора.

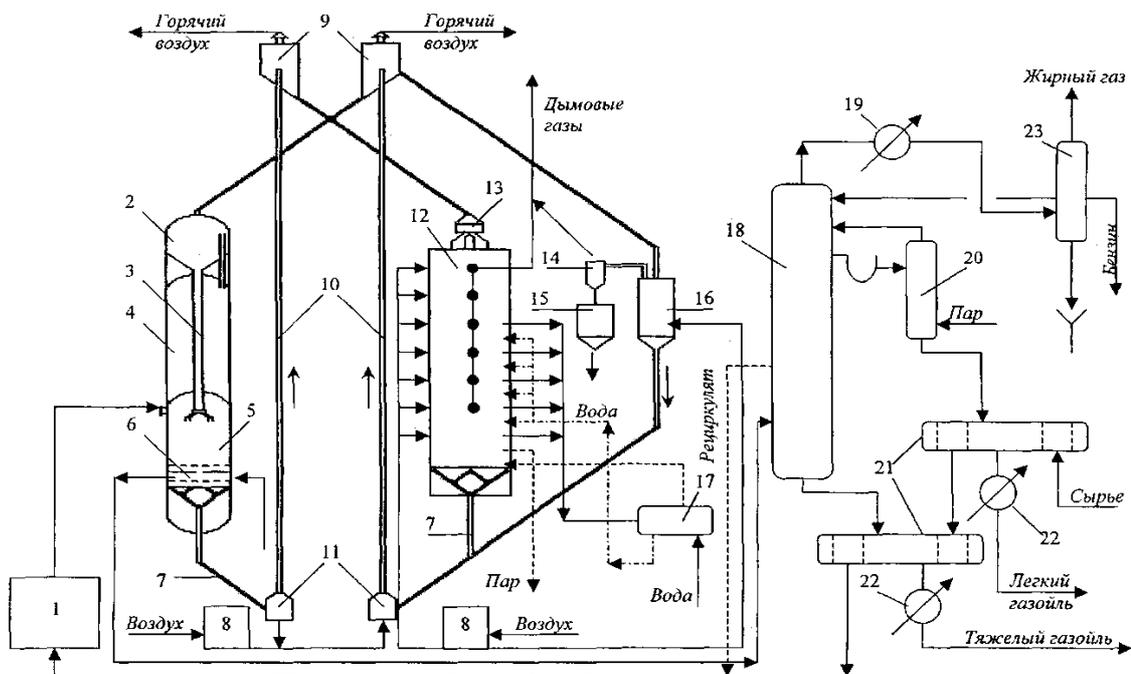


Рисунок 1 - Схема установки 43-102 с циркулирующим шариковым катализатором

1 - печь; 2,4, 13 - бункеры для катализатора; 3 - катализаторопровод; 5 - реактор; 6 - отпарная зона реактора; 7 - напорные стояки; 8 - воздуходувки; 9 - сепараторы; 10 - пневмоподъемники; 11 - дозеры; 12 - регенератор; 14 - циклонный сепаратор; 15 - бункер для крошки и пыли; 16 - крошкоотделитель; 17 - паровой барабан; 18, 20 - колонны; 19 - конденсатор-холодильник; 21 - теплообменники; 22 - холодильники; 23 – газосепаратор

1.4 Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга

Принципиальная схема реакторно-регенераторного блока установки каталитического крекинга представлена на рисунке 2.

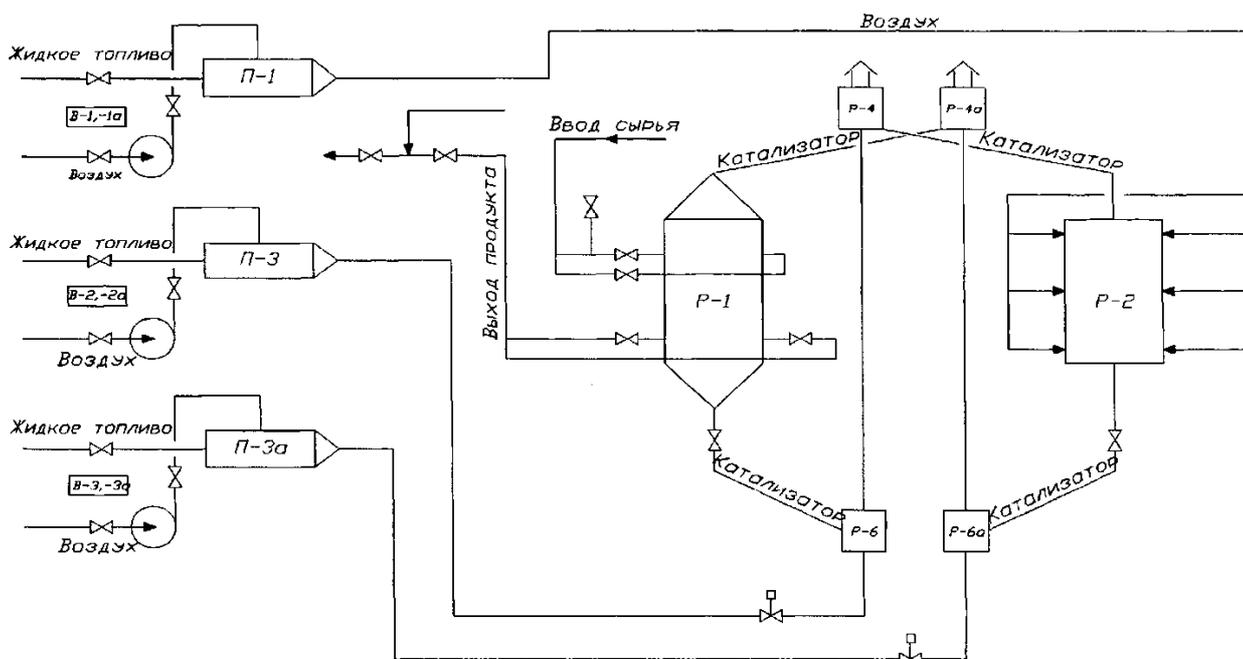


Рисунок 4 - Принципиальная схема реакторно-регенераторного блока установки каталитического крекинга

Для обеспечения повышенной производительности по вакуумному газойлю и переработки сырья с концом кипения 520 °С необходимо увеличить объём регенератора с 11 до 13 (13,5) зон. При этом полезный объём увеличится до 180 м, что позволит увеличить время пребывания катализатора в регенераторе с 90 до 112 мин (расчётное время) при той же циркуляции.

1.5 Совершенствование реакторно-регенераторного блока установок крекинга № 601 и № 602 типа 43-102

Работы по регенератору:

1. Увеличить объём регенератора с 11 до 13 зон (рисунок 6).

Для решения данной задачи демонтировать верхнее распределительное устройство регенератора, срезать днище бункера регенератора и дорастить две зоны регенератора. Осуществление данных работ позволит увеличить объём регенератора примерно на 20 % - со 150 м³ до 180 м³.

2. Подать в первые 3 зоны регенератора горячий воздух для повышения температуры ~ на 50°С и ускорения процесса окислительной регенерации

катализатора от коксовых отложений с поверхности катализатора в начальный период процесса и более полного удаления кокса за время нахождения катализатора в регенераторе.

3. Смонтировать дополнительные змеевики охлаждения в 1-3 зонах в связи с увеличением коксовой нагрузки ~ на 25-30 %. с получением дополнительного количества водяного пара.

Работы по реактору:

1. Увеличить объем реакционной зоны реактора до 37-40 м³ путем поднятия узла смешения сырья и катализатора и сокращения гирлянд.

2. Добавить ряд колпачков в гирляндном устройстве реактора Р-1 (общее количество 6 шт. на одной гирлянде), в целях увеличения проходимости паров из реакционной зоны реактора.

3. Провести расчет тепловой нагрузки печи П-2 для нагрева вакуумного газойля в количестве 55 т/час±5 т/час.

4. Увеличить поверхность теплообмена в системе охлаждения газобензиновой смеси в связи с предлагаемым увеличением потока газобензиновой смеси в 1,5 раза. Для решения данной задачи заменить воздушные холодильники ВКХ-8 и ВХ-11 типа АВГ на АВЗ.

5. Повысить производительность газосепаратора Е-1 путем увеличения полезного объема.

6. Заменить кольца "Рашига" на кольца "Пааля" в ректификационной колонне К-1 для повышения эффективности ее работы при увеличении производительности установок крекинга.

7. Предусмотреть в пневмотранспортной системе катализатора увеличение кратности циркуляции катализатора ~ в 1,5 раза и установить дополнительные циклоны для сбора крошки и пыли катализатора.

Раздел 2 Анализ пожаровзрывоопасности установки каталитического крекинга

2.1 Статистический анализ аварийных ситуаций

Для проведения комплексной оценки взрывопожароопасности энергонасыщенной установки каталитического крекинга необходимо провести статистический анализ опасных ситуаций, в частности аварий, сопровождавшихся взрывами и пожарами. По данным всероссийского научно-исследовательского института противопожарной обороны результаты анализа количества взрывов и пожаров на объектах нефтепереработки показывают, что их общее число увеличилось более чем в 2 раза. Наиболее крупные аварии, которые сопровождались пожарами и взрывами на нефтеперерабатывающем производстве в большинстве случаев происходят из-за утечек горючей жидкости или углеводородного газа, возникающие по следующим причинам:

1. Нарушение правил пожарной безопасности и техники безопасности – 33%
2. Некачественный монтаж оборудования и некачественный ремонт – 22%
3. Некачественная молниезащита оборудования – 13%
4. Нарушение норм технологического регламента – 11%
5. Износ оборудования – 8%
6. Недостаточно качественные фланцевые соединения и сальниковые уплотнения – 11%
8. Прочие причины – 2%

2.2 Оценка вероятности аварийных ситуаций установки каталитического крекинга Г 43-102

Пожаровзрывоопасность процесса определяется следующими факторами:

1. Свойства реакционной среды
2. Свойства применяемых катализаторов

3. Пожароопасные и физико-химические свойства продуктов реакции и исходных реагентов.

4. Тип реактора и его конструктивные особенности

5. Параметры процесса, осуществляющегося в реакторе (температура, давление, массовая и объемная скорость)

Горючая среда образуется во время выгрузки или загрузки, при замене отработанного катализатора. Так как эти операции связаны с остановкой и последующим вскрытием реактора и предварительной продувкой от горючих газов и паров.

Применяемые катализаторы очень разнообразны по химическому составу. Это соли, металлы, щелочи, кислоты, перекиси, диазосоединения, гидроперекиси и так далее. Катализаторы очень пожаровзрывоопасны. Так как, металлоорганические соединения обладают высокой химической активностью (реагируют с водой и другими веществами со взрывом, способны к самовоспламенению на воздухе).

Выход горючих веществ на открытую площадку или производственное помещение возможен только при нарушении технологического процесса, возникновении повреждений или аварии.

Повреждения реакторов каталитического крекинга при нарушении материального или теплового баланса, в результате нарушения режима давления в аппарате, а также в результате коррозии и эрозии материала реактора.

Оценка риска объектов НПЗ заключается в исследовании опасностей технологических установок при возникновении аварийных ситуаций и определении возможных последствий с целью разработки необходимых мер по управлению риском (выработка плана действий при опасных ситуациях, организационно-технических мероприятий по уменьшению вероятностей аварий и последствий от них). Для проведения количественной оценки риска требуются данные о надежности функционирования арматурных и

регулирующих устройств, контрольно-измерительной аппаратуры и других элементов оборудования.

Раздел 3 Моделирование аварийной ситуации на установке каталитического крекинга Г-43-102

3.1 Расчет вероятности повреждения технологического трубопровода

Используя специальные формулы можно рассчитать удельные частоты образования отверстий в трубопроводах и удельные частоты обрывов трубопроводов.

Удельная частота обрывов трубопроводов определяется по следующей формуле

$$F=10^{-(5.56+0.0064D)} \quad (1)$$

где F - удельная частота обрыва трубопровода, год⁻¹ м⁻¹;

D - диаметр трубопровода мм.

Исследования трубопроводов с различными толщинами стенок труб выявили, что с увеличением толщины стенок труб вероятность повреждения значительно уменьшается. В частности, было обнаружено, что повреждения, вызванные внешним воздействием, уменьшаются на 96% для трубопроводов с трубами с толщиной стенок между 10 и 15 мм по сравнению с трубопроводами с толщиной стенок до 4 мм и на 88% по сравнению с трубопроводами с толщиной стенок труб от 6 до 10 мм.

3.2 Расчет интенсивности теплового излучения при проливе легковоспламеняющейся жидкости

Смоделируем аварийную ситуацию полного разрыва технологического трубопровода, транспортирующего один из целевых продуктов каталитического крекинга – высокооктановый бензин. Разрыв технологического трубопровода в соответствии с деревом событий приведет к мгновенному выбросу ЛВЖ, что в свою очередь сформирует пролив. Пожар пролива ЛВЖ характеризуется интенсивностью теплового излучения,

которое зависит от площади пролива и расстояния от центра пролива. Расчет интенсивности теплового излучения пролива ЛВЖ производят в соответствии с ГОСТ Р 12.3.047-2012 (Приложение В).

Расчет интенсивности теплового излучения «огненного шара» q , кВт/м², проводят по формуле

$$q = E_f \cdot F_q \cdot \tau, \quad (3)$$

где E_f — среднеповерхностная плотность теплового излучения пламени, кВт/м²;

F_q — угловой коэффициент облученности;

τ — коэффициент пропускания атмосферы;

Найдем интенсивность теплового излучения по формуле 3, принимая $E_f=47$ кВт/м², $q=9,2$ кВт/м²

Согласно таблице 1, при полученной интенсивности теплового излучения у рабочего персонала возникнет непереносимая боль через 20-30 секунд, ожог 1 степени через 15-20 секунд, ожог 2 степени через 30-40 секунд.

Таблица 1 - Предельно допустимая интенсивность теплового излучения пожаров проливов легко воспламеняющихся и горючих жидкостей

Степень поражения	Интенсивность теплового излучения кВт/м ²
Без негативных последствий в течении длительного времени	1,4
Безопасно для человека в брезентовой одежде	4,2
Непереносимая боль через 20-30 секунд Ожог 1 степени через 15-20 секунд Ожог 2 степени через 30-40 секунд	7,0
Непереносимая боль через 3-5 секунд	10,5

Ожог 1 степени через 6-8 секунд	
Ожог 2 степени через 12-16 секунд	
Воспламенение древесины с шероховатой поверхностью (влажность 12%) при длительности облучения 15 минут	12,9
Воспламенение древесины	17,0

Раздел 4 Экспериментальные исследования динамики распространения полей концентрации водорода и оксида углерода технологической установки каталитического крекинга Г-43-102 на ранней стадии возникновения пожара

4.1 Аналитический обзор, особенности конструкции и применения газовых пожарных извещателей в составе автоматических систем управления противопожарной защитой

Проведенные в разделе 3 расчеты показывают необходимость проведения работ по дальнейшему совершенствованию современных систем безопасности и отдельных технических средств обнаружения загораний (возможности загорания), так как в настоящее время это является актуальной проблемой для объектов нефтехимии и нефтепереработки. Причиной этому является высокая пожаро и взрывоопасность данных производств, а раннее обнаружение аварии (процесса возможного загорания), является острой необходимостью для избежания взрыва или пожара, которые в свою очередь, могут повлечь за собой гибель людей, нарушение экологии и большой материальный ущерб.

На данном этапе развития нефтехимии и нефтепереработки уже разработаны и активно применяются устройства раннего обнаружения пожара. Ими являются газовые пожарные извещатели (ГПИ). ГПИ реагируют на газы, которые выделяются при горении и тлении различных материалов. Данные

приборы идентифицируют начальный процесс загорания путем анализа окружающего воздуха и измерению концентрации опасных газов в нем.

Для включения в состав подсистемы пожарной сигнализации АСУПЗ современный газовый пожарный извещатель должен обладать следующими характерными особенностями:

1. Миниатюрность
2. Высокая чувствительность
3. Высокая точность показаний
4. Измерять в реальном масштабе и времени
5. Селективность
6. Простота конструкции
7. Низкая стоимость

Среди вышеизложенных характеристик основополагающей является высокая чувствительность. Она напрямую определяет способность ГПИ обнаружить загорание на ранней стадии развития. Чувствительность зависит от выбранного чувствительного элемента – сенсора.

Сенсор – это датчик измерения концентрации компонентов в воздухе. Электронной схемой сенсора считывается сигнал, которым может быть изменение проводимости, сопротивления и так далее. Сигнал анализируется, обрабатывается и поступает на исполнительное устройство (звуковое, световое оповещение, включение вентиляции и др.).

Несмотря на незначительные размеры, сенсоры являются сложнейшим устройством, продуктом высоких технологий, разработка и конструкция которых требует параллельного развития многих отраслей науки: электроники, материаловедения, химии, физики.

Промышленное производство полупроводниковых пожарных извещателей широко развернуто во всем мире, однако основную долю заняли Японские компании. Лидером и законодателем мод в данной области является «Figaro Inc». Наряду с тем, ряд более мелких производителей сосредоточены в Южной Корее, Японии (New Cosmic Inc.), Китае, Тайване. В Америке и Европе

эта отрасль промышленности развита хуже, хотя сейчас объем производства составляет около 2 миллионов сенсоров в год. Такие компании как Motorola, Simens и Bosh проявляют интерес к этому многообещающему направлению.

В России наиболее развитую технологию производства полупроводниковых сенсоров предложили в РИЦ Курчатовский институт.

Газовые пожарные извещатели, разработанные на основе данных сенсоров способны определять концентрацию таких горючих газов как водород, метан, бутан, пропан в воздухе рабочей зоны в интервале концентраций от 0,001 до единиц процентов, а также токсичных газов (хлор, сероводород, угарный газ) при концентрациях не превышающих ПДК.

На рисунке 3 показано устройство полупроводникового газочувствительного сенсора.

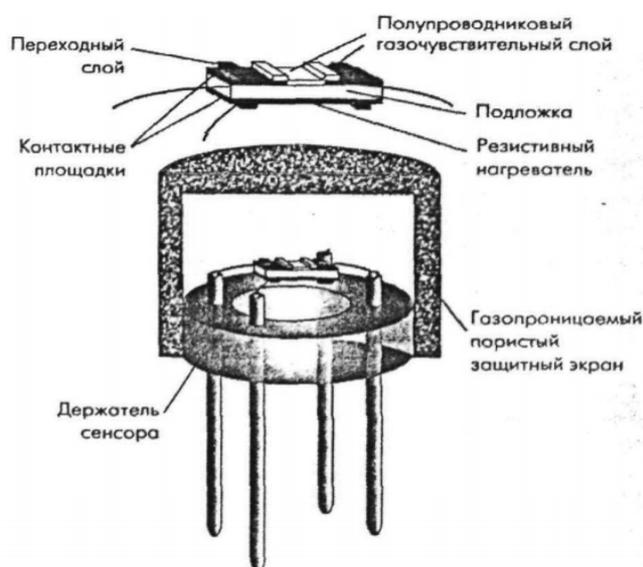


Рисунок 3 - Полупроводниковый газочувствительный сенсор типа СГ 21

4.2 Нормативная база ГПИ

В полной мере нормативная база для газовых пожарных извещателей не разработана. Имеющиеся ведомственные требования РД БТ 39-0147171- 003-88 ТУ-нефтегаз, распространяются на объекты нефтяной и газовой промышленности. в нем сказано, что ГПИ следует размещать на стенах, потолке и других строительных конструкциях в соответствии с инструкцией по

эксплуатации данных извещателей и рекомендациям специализированных организаций. Для определения необходимого количества ГПИ на объекте нужно ответить на ряд практических вопросов и выяснить:

1. Объем помещения
2. Назначение помещения
3. Вид технологического процесса.
4. Наличие вентиляции.
5. Параметр по которому контролируется безопасность (тип выделяемого газа, свидетельствующего об опасности CO, H₂, CH₄ и др.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были проведены исследования влияния параметров процесса на выход целевого продукта каталитического крекинга.

Результаты исследований были положены в основу модернизации реакторно-регенераторного блока установки Г 43-102 с целью увеличения ее производительности в 1.5 раза при одновременной переработке тяжелого вакуумного дистиллята с концом кипения 520°C.

Выполнение предложенных работ для регенератора позволит увеличить его объем со 150 м³ до 180 м³, ускорить процессы окислительной регенерации катализатора от коксовых отложений. Совершенствование реактора позволило увеличить объем реакционной зоны до 37-40 м³, улучшить проходимость паров из реакционной зоны, увеличить поверхность теплообмена в системе охлаждения газобензиновой смеси, повысить производительность газосепаратора Е-1.

Комплексный анализ статистических данных по авариям, сопровождающихся пожарами и взрывами на установке показал, что за последние 10 лет их число возросло более чем в 2 раза.

Рассмотренные деревья событий для типовых аппаратов установки показали все возможные аварийные ситуации вместе с вероятностью их возникновения.

Были рассчитаны вероятности обрывов технологических трубопроводов на установке.

Смоделированная аварийная ситуация полного обрыва технологического трубопровода с последующим возгоранием ЛВЖ вскрыла все свои негативные последствия, включая влияние на рабочий персонал. Она же выявила необходимость проведения работ по совершенствованию технических устройств раннего обнаружения загораний.

На основании экспериментальных данных был сделан вывод, что полупроводниковые газовые пожарные извещатели являются новым этапом

повышения безопасности на технологической установке каталитического крекинга, однако требуют дальнейших исследований и практических экспериментов для разработки нормативной базы по наиболее рациональному размещению данных извещателей.