

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический
Кафедра химии и химической технологии
Направление подготовки 18.03.01 – Химическая технология
Направленность (профиль) образовательной программы Химическая технология
природных энергоносителей и углеродных материалов

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой
_____Ю.А. Гужель
«_____» _____ 20__ г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Расчёт основного оборудования установки гидроочистки
дизельного топлива

Исполнитель студент группы 918-об	_____	А.С. Бятец
	(подпись, дата)	
Руководитель доцент, канд. техн. наук	_____	Ю.А. Гужель
	(подпись, дата)	
Консультант по безопасности жизнедеятельности доцент, канд. техн. наук	_____	А.В. Козырь
	(подпись, дата)	
Нормоконтроль проф., док. хим. наук	_____	Т.А. Родина
	(подпись, дата)	

Благовещенск 2023

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет Инженерно-физический
Кафедра Химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой
_____ Ю.А. Гужель
« ____ » _____ 20__ г.

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Бятец Александра Сергеевича

1. Тема выпускной квалификационной работы: «Расчет основного оборудования установки гидроочистки дизельного топлива» утверждена Приказом от 20.04.2023 г. № 951-уч.

2. Срок сдачи студентом законченной работы 09.06.2023 г.

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: Производительность установки по сырью – 800 тыс. тонн/год. Давление в реакторе – 5,5 МПа, температура реакции – 360 °С, температура регенерации – 470 °С. Глубина обессеривания – не менее 96,4%. Литературные данные. Технологическая документация, нормативная и иная документация

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): Литературный обзор по теоретическим основам и химизму процесса гидроочистки дизельного топлива. Характеристика сырья и готовой продукции установки. Описание технологической схемы установки. Материальный баланс реакторного блока. Тепловой расчет реактора. Расчет блока гидроочистки. Безопасность и экологичность производства.

5. Перечень материалов графической части: Технологическая схема блока гидроочистки дизельного топлива.

6. Консультанты по выпускной квалификационной работе Козырь А.В., канд. техн. наук, доцент – раздел «Безопасность и экологичность производства»

7. Дата выдачи задания 25.04.2023 г.

Руководитель выпускной квалификационной работы: Гужель Юлия Александровна, канд. техн. наук, доцент

Задание принял к исполнению 25.04.2023 г.

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 65 с., 6 рисунков, 9 таблиц, 55 формул, 40 источников.

ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА, ГИДРООЧИСТКА, СЕРА, ПРИМЕСИ, МЕРКАПТАНЫ, ТОПЛИВА, СЕРОВОДОРОД, АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, УСТАНОВКА, РАСЧЕТ

В работе произведён подбор и анализ литературы для рассмотрения широко применяемого процесса гидроочистки дизельных топлив от серосодержащих и ароматических соединений, а также наиболее эффективных методов для повышения цетанового числа. Исходя из задания, произведён технологический расчёт основного оборудования узлов установки гидроочистки дизельного топлива. Рассмотрены вопросы безопасности производства на данной установке. В заключительной части работы выполнены чертежи технологической схемы установки гидроочистки и общего вида реактора гидрообессеривания.

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>			
			<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>	<i>Бятец А.С.</i>				<i>Расчёт основного оборудования установки гидроочистки дизельного топлива</i>	<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>					у	3	65
<i>Н. контр.</i>	<i>Родина Т.А.</i>					<i>АмГУ, ИФФ, гр. 918-об</i>		
<i>Зав. каф.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>							

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Литературный обзор	7
1.1 Теоретические основы процесса гидроочистки дизельного топлива	7
1.2 Соединения, содержащиеся в нефтяных дистиллятах	8
1.3 Химизм процесса гидроочистки	9
1.4 Параметры ведения процесса	13
1.5 Катализаторы процесса	15
1.6 Аппаратурное оформление процесса гидроочистки	19
1.7 Характеристика основного оборудования процесса	21
1.8 Современные схемы процесса гидроочистки дизельного топлива	24
2 Технологическая часть	28
2.1 Характеристика сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов	28
2.2 Характеристика готовой продукции	30
2.3 Технологическая схема процесса и ее описание	31
2.4 Расчет блока гидроочистки дизельной фракции	35
2.4.1 Определение содержания серы в сырье	35
2.4.2 Определение средней молекулярной массы сырья	35
2.4.3 Определение содержания непредельных углеводородов в сырье	36
2.5 Материальный баланс реакторного блока	37
2.5.1 Выход гидроочищенного топлива	37
2.5.2 Расход водорода на гидроочистку	38
2.6 Тепловой расчет реактора	43
3 Безопасность и экологичность производства	50
3.1 Характеристика опасности процесса гидроочистки дизельного топлива	50
3.2 Средства индивидуальной защиты	52

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>			
			<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>	<i>Бятец А.С.</i>				<i>Расчёт основного оборудования установки гидроочистки дизельного топлива</i>	<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>					у	4	65
<i>Н. контр.</i>	<i>Родина Т.А.</i>					<i>АмГУ, ИФФ, гр. 918-об</i>		
<i>Зав. каф.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>							

3.3 Средства коллективной защиты	55
3.4 Охрана окружающей среды	53
Заключение	59
Библиографический список	60

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		5

ВВЕДЕНИЕ

Дизельное топливо по своей важности стоит в одном ряду с такими продуктами нефтеперерабатывающей промышленности, как автомобильные бензины, авиационные керосины и топочные мазуты. По данным Министерства энергетики Российской Федерации за первое полугодие 2022 года в России произведено 20,8 миллионов тонн бензина, 20,3 миллионов тонн топочного мазута. В сравнении, дизельного топлива за тот же период произведено в два раза больше, то есть 41 миллион тонн. Приведенные данные показывают, что данный вид топлива очень востребован и популярен. Такая распространенность возможна благодаря относительно невысокой стоимости дизельного топлива, а также его высоким эксплуатационным характеристикам.

Процесс гидроочистки предназначен для обеспечения необходимого уровня нежелательных соединений в дизельном топливе. Такими соединениями, наряду с соединениями, содержащимися в автомобильном бензине, являются полициклические ароматические соединения, гетероатомные и непредельные соединения.

Цель работы заключается в анализе промышленных способов удаления ароматических углеводородов из нефтяных фракций и расчет установки гидроочистки дизельного топлива. Для достижения поставленной цели сформулирован ряд задач:

- проанализировать основные реакции гидрирования;
- изучить различные промышленные методы гидрооблагораживания нефтяных фракций;
- представить характеристику сырья, продуктов, катализаторов;
- рассчитать материальный баланс реактора;
- произвести необходимые технологические расчеты оборудования.

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>			
			<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>	<i>Бятец А.С.</i>				<i>Расчёт основного оборудования установки гидроочистки дизельного топлива</i>	<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>					<i>у</i>	<i>6</i>	<i>65</i>
<i>Н. контр.</i>	<i>Родина Т.А.</i>					<i>АмГУ, ИФФ, гр. 918-об</i>		
<i>Зав. каф.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>							

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Теоретические основы процесса гидроочистки дизельного топлива

Качество дизельного топлива повышают с помощью процесса гидроочистки. Происходит это за счет снижения сернистых, смолистых, ароматических и металлсодержащих соединений. Также улучшает эксплуатационные характеристики удаление азотсодержащих и кислородсодержащих соединений. В результате проведения процесса для топлив повышается термическая стабильность, снижается коррозионная агрессивность, уменьшается образование осадка при хранении, улучшаются цвет и запах [1].

Сырьем процесса гидроочистки дизельного топлива могут выступать прямогонные дизельные фракции нефтей, выкипающие в пределах от 180 °С до 330 °С, от 180 °С до 360 °С и от 240 °С до 360 °С, поступающие с установок АВТ. Часто к прямогонному сырью добавляют от 10 % до 30 % фракций вторичной переработки нефти [2].

В сырье нормируется содержание влаги, которое не должно превышать 0,03 %. Такие требования необходимы для предотвращения усиления коррозии оборудования, снижения прочности катализатора, нарушения рабочего режима колонны стабилизации. Также жесткие требования предъявляются к содержанию механических присей. Активность катализатора падает, вследствие отложения на его поверхности различных частиц, поэтому для сохранения свойств катализатора, в сырье должны отсутствовать любые механические примеси [3].

Целевым товарным продуктом процесса является стабильное дизельное топливо, выход которого составляет от 95 % до 97 % по отношению к очищаемому сырью. В качестве побочных продуктов получают бензин до 1,5 %,

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>			
			<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>	<i>Бятец А.С.</i>				<i>Расчёт основного оборудования установки гидроочистки дизельного топлива</i>	<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>					<i>у</i>	<i>7</i>	<i>65</i>
<i>Н. контр.</i>	<i>Родина Т.А.</i>					<i>АмГУ, ИФФ, гр. 918-об</i>		
<i>Зав. каф.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>							

топлива. Азотсодержащие соединения влияют на цвет топлива и вызывают выпадение осадка при его хранении, а кислородсодержащие ухудшают химическую стабильность [4].

Ароматические соединения повышают детонационную стойкость топлива, вследствие чего повышает задержка самовоспламенения. Это приводит к жесткому режиму работы двигателя, увеличивая его износ. По этой причине наличие ароматических соединений в дизельном топливе нежелательно.

Повышенное содержание олефинов в дизельном топливе приводит к повышению его коксуемости, а это в свою очередь приводит к образованию нагара в двигателе. Также при длительном хранении в топливе с большим количеством ненасыщенных углеводородов выпадают твердые осадки, загрязняющие топливные фильтры. Для предотвращения вышеописанных процессов, содержание олефинов строго нормируется [6].

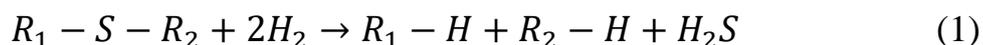
Ввиду такого разнообразия соединений, содержащихся в сырье, в процессе гидроочистки наблюдается такое же разнообразие проходящих химических реакций [14].

1.3 Химизм процесса гидроочистки

Во время процесса гидроочистки проходит ряд последовательных и параллельных реакций, в которых участвуют все компоненты сырья. Эти реакции можно условно поделить на несколько видов: реакции удаления (серы, азота, кислорода, металлов), реакции гидрирования (олефинов и диолефинов, ароматических углеводородов) и реакции гидрокрекинга [15].

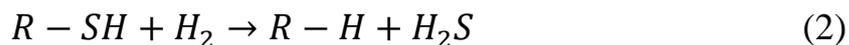
Удаление серы из различных соединений проходит по следующим реакциям:

Сульфиды:



					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		9

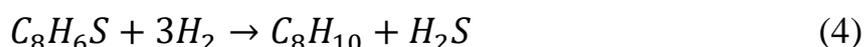
Меркаптаны:



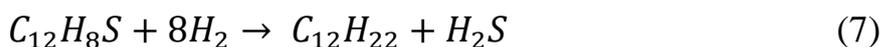
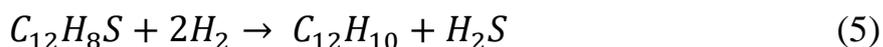
Тиофены:



Бензотиофены:



Дибензотиофены:



Реакции отщепления серы в присутствии водорода – реакции гидродесульфуризации проходят менее интенсивно с увеличением молекулярной массы. Таким образом скорость гидродесульфуризации наибольшая у меркаптанов, а наименьшая у дибензотиофенов.

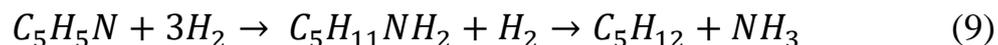
Реакции удаления азота свойственны для аминов, пиридинов и хинолинов:

Амины:

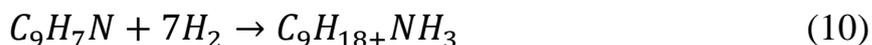


					ВКР.191279.180301 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		10

Пиридины:



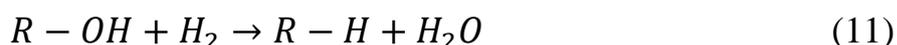
Хинолины:



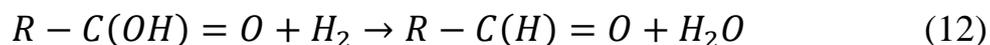
Закономерности реакции гидродесульфуризации свойственны и для реакций отщепления азота, то есть скорость реакции также зависит от молекулярной массы соединения. Таким образом хинолины проявляют большую устойчивость в сравнении с аминами. Также стоит отметить, что любая реакция удаления азота проходит с трудом, так как азоторганические соединения являются очень устойчивыми [14].

Реакции удаления кислорода представляют собой деструкцию связи углерод – кислород в фенолах, спиртах, кислотах и альдегидах:

В спиртах и фенолах:



В кислотах:



В альдегидах:



Обычно реакции удаления кислорода проходят довольно легко, при этом продуктами является вода и соответствующие углеводороды.

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		11

Во время гидроочистки дизельного топлива проходят реакции удаления металлов, таких как палладий, медь, никель и ванадий, во время которой они освобождаются и распределяются либо в паровом пространстве носителя, либо на поверхности катализатора [18].

Гидрирование олефинов и диолефинов происходит на катализаторах, в состав которых входят платина, оксид платины или палладий. Реакции протекают ступенчато до образования алканов, при этом скорость этих реакций выше, чем у реакций гидродесульфирования. Являются экзотермическими [16].

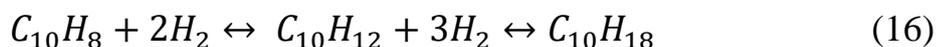


Ароматические соединения гидрируются труднее, чем олефины и диолефины. Для нормализации и облегчения прохождения реакции требуется понижать температуру и повышать давление. Также как и гидрирование олефинов проходит с выделением теплоты. На скорость реакции влияет и молекулярная масса, то есть реакция проходит тем быстрее, чем меньше молекулярная масса.

Бензол:



Нафталин:



Помимо основных целевых процессов во время гидроочистки могут происходить реакции гидрокрекинга, имеющие отрицательные последствия. Их подавляют, так как они увеличивают расход водорода. Продукты этих процессов могут загрязнять водород, циркулирующий в системе, что приведет к несоответствию требованиям оборотного газа [22].

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		12



Для предотвращения реакций гидрокрекинга подбирают катализаторы, которые не будут способствовать развитию процесса, а также устанавливают низкую рабочую температуру, так как реакцию гидрокрекинга возможны только при высоких температурах (от 380 °С до 420 °С) [19].

1.4 Параметры ведения процесса

Установлено, что скорость протекания химических реакций зависит от фракционного и группового состава сырья, типа каталитической системы, парциального давления циркулирующего водородсодержащего газа, скорости подачи сырья и температуры. При этом параметры рабочего режима должны повышать скорость гидродесульфуризации до максимально возможной. Сложность этого заключается в том, что при жестких параметрах процесса, продукт теряет качество, а именно цвет становится нестабильным и ухудшаются смазывающие свойства. Происходит это вследствие разрушения естественных компонентов топлив [26].

Для предотвращения негативных последствий процесс требуется вести при оптимальном температурном режиме, благодаря которому сохранится требуемое качество продукта как по физическим свойствам, так и по содержанию вредных примесей. Оптимизация процесса благоприятно влияет и на срок службы катализатора, у которого возрастает период использования без регенерации. При условии равенности всех параметров процесса, повышение температуры увеличивают глубину обессеривания для любого вида сырья. Как отмечалось ранее при высоких температурах ускоряются процессы гидрокрекинга, отрицательно влияющие на процесс гидроочистки. Поэтому для минимизации процессов гидрокрекинга и дезактивации катализатора, температуру поддерживают на низком уровне, обеспечивающим необходимое качество продукта [29].

По мере необходимости температуру повышают, для поддержания эффективности гидрообессеривания по мере дезактивации катализатора [34].

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		13

Глубина гидрообессеривания обратно пропорциональна объемной скорости подачи сырья (ОСПС). Для любого вида сырья реакция обессеривания проходит глубже с понижением ОСПС, так как возрастает время контакта сырья с катализатором. В таком случае негативным последствием является снижение производительности установки. Увеличение скорости подачи сырья приводит к уменьшению глубины гидрообессеривания и закоксовыванию катализатора. Для сохранения производительности при высокой ОСПС режим процесса ужесточают, то есть повышают температуру [26].

Глубина обессеривания возрастает с увеличением давления водородсодержащего газа, причиной тому может служить повторная активация катализатора. Однако при дальнейшем повышении давления, эффективность процесса ощутимо не изменяется. Хотя интенсификации реакций гидрообессеривания не происходит, замедляются реакции дегидрирования нафтеновых углеводородов, уменьшается закоксовывание катализатора, продлевая таким образом, его непрерывную работу, ускоряются реакции насыщения водородом непредельных углеводородов и гидрогенизации ароматических углеводородов [12].

Повышение общего давления приводит к тому, что большая часть, в том числе и легкие компоненты, в реактор поступает в жидком состоянии. Высокое парциальное давление водорода обеспечивается только с помощью циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ). При этом заметно увеличивается расход водорода. Однако при его положительном влиянии на процесс, стоит поддерживать давление на максимальном уровне, соответствующим запасам свежего ВСГ и являющимся экономически целесообразным.

Важной характеристикой процесса гидроочистки является соотношение водород : углерод, от которого зависят доля испаряющегося углерода, парциальное давление водорода, а также время контакта сырья с катализатором. Эта совокупность параметров в свою очередь определяет степень гидрообессеривания, которая должна быть не ниже 94 %. Приемлемая глубина обессеривания поддерживается изменением мольного соотношения водорода: углерода в

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		14

пределах от 5:1 до 15:1. В промышленности для упрощения расчетов данное отношение принимают как объем водорода к общему объему сырья. Поддерживается оно с помощью циркулирующего водородсодержащего газа. Главным параметром является концентрация чистого водорода, так как чем она ниже, тем больше газа нужно подавать на 1 м³ сырья. В случае отсутствия возможности повышения концентрации водорода, необходимо повышать давление в системе. При этом с увеличением кратности циркуляции и ростом гидравлического сопротивления будут расти энергетические затраты на сжатие циркулирующего газа.

На установках промышленного масштаба процесс гидроочистки ведут при температуре от 280 °С до 400 °С и давлении от 4 до 6 МПа в избытке водородсодержащего газа до 700 нм³/м³ с объемной скоростью подачи сырья от 2 до 6,0 ч⁻¹ [35].

1.5 Катализаторы процесса

Важную роль в процессах гидроочистки играют катализаторы, которые представляют собой сложные композиции. В их состав могут входить следующие компоненты:

- А) металлы VIII группы: никель, кобальт, платина, палладий;
- Б) оксиды или сульфиды VI группы: молибден, вольфрам;
- В) термостойкие носители с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью;
- Г) модификаторы.

Никель, платина, палладий и кобальт способствуют прямому пути обессеривания серусодержащих соединений и придают катализаторам дегидрирующие свойства, однако являются неустойчивыми к действию ядов, таких как алкильных и азотсодержащих соединений. Эта слабость делает невозможным использование металлов восьмой группы в качестве самостоятельных катализаторов в процессе гидроочистки.

Молибден и вольфрам значительно уступают по гидрирующим свойствам кобальту, никелю и особенно платине. В свою очередь сульфиды мо-

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		15

либдена и вольфрама, являясь р-полупроводниками, обеспечивают протекание ионных реакций, а именно расщепление связей углерод-сера, углерод-азот и углерод-кислород [36].

При совместном использовании кобальта, либо никеля с молибденом или вольфрамом, их смеси приобретают бифункциональные свойства. Такие свойства дают возможности реализовывать одновременно гомолитические и гетеролитические реакция, а также самое важное – устойчивость к воздействию азотсодержащих соединений, являющимися каталитическими ядами. Бинарные смеси довольно эффективны, но также возможно использование тройных смесей (никель-молибден-вольфрам), повышающих эффективность процесса в 4 раза [35].

Для снижения стоимости катализатора за счет уменьшения содержания дорогостоящих металлов используют носители. Носители по своей природе делятся на нейтральные и кислотные. Первая категория представляет собой оксиды металлов, таких как алюминий, магний и кремний. Такие носители не придают катализаторам никаких новых каталитических свойств. Носители имеющие кислотные свойства в свою очередь придают катализаторам расщепляющие и изомеризующие свойства. Таким образом использование в качестве носителей алюмосиликатов, цирконийсиликатов, цеолитов и фосфатов является более эффективным с технологической точки зрения. Стоит отметить, что перспективным направлением в совершенствовании катализаторов процесса является синтез новых носителей с большей пористостью, повышенной устойчивостью к ядам и с увеличенной дисперсностью структуры [27].

Современные промышленные катализаторы гидроочистки кроме активных и структурообразующих компонентов содержат различные неорганические модификаторы в количестве до 20 % в расчете на оксиды.

Характеристика модификаторов приведена в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики модификаторов

Компонент	Количество	Эффект
Кремний	От 1 до 5	Повышение механической прочности,

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		16

Компонент	Количество	Эффект
Кремний	От 1 до 5	возрастание термостабильности, увеличение удельной поверхности и объема пор
Фосфор	До 1	Повышение механической прочности, увеличение активности реакций
Титан (совместно с цирконием)	Пропитка	Катализ реакции переноса водорода (процесс автогидроочистки), повышение стабильности работы катализатора, увеличение селективности гидроочистки, улучшение регенерационных свойств, увеличение степени очистки нефтяного сырья от серы и азота
Цеолиты	От 1 до 5	Увеличение гидродесульфирующей и гидродеазотирующей активности, повышение степени возрастания глубины гидроочистки с ростом температуры, увеличение межрегенерационного периода, регулирование пористой структуры гранул
Магний	От 1 до 8	Увеличение объема пор, увеличение гидродесульфирующей активности, повышение стабильности катализатора
Калий	От 0,3 до 1,3	Уменьшение закоксовывания
Фтор	Пропитка	Повышение активности в реакциях гидродеазотирования
Литий	От 0,1 до 1,5	Повышение стабильности

В таблице также приведены оптимальные количества добавления компонентов. В случае превышения этих показателей возможен ряд негативных эффектов, а именно дезактивация катализатора, снижение активности катализатора в начале процесса или в середине, а также снижение гидродесульфирующего действия [28].

Указанные добавки улучшают такие свойства катализаторов как: активность, стабильность, селективность, механическую прочность, формуемость

					ВКР.191279.180301 ПЗ	Лист
						17
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

катализаторной массы и термостабильность пористой структуры гранул [27]. Наибольшее распространение в мировой промышленности получили алюмокобальтмолибденовые, алюмоникельмолибденовые и смешанные алюмоникелькобальтмолибденовые, а также алюмоникельмолибденсиликатные катализаторы процесса гидроочистки.

На стадии пусковых операций или в начале сырьевого цикла для увеличения каталитической активности катализаторы подвергают сульфидированию (осернению) обычно с использованием прямогонного облегченного сырья, обогащенного сульфидирующим агентом, состав которого влияет на размер и морфологию катализатора [26]. Кобальт (никель) и молибден (вольфрам) образуют между собой сложные объемные и поверхностные соединения типа молибдатов (вольфраматов) кобальта (никеля), формирующие при сульфидировании каталитически активные структуры сульфидного типа. Сульфидированные кобальтмолибденовые катализаторы в настоящее время являются наиболее изученной системой. Промотирующие атомы кобальта также локализуются в тех же местах, что и атомы молибдена. Их роль сводится к формированию вакансий атомов серы, которые и представляют собой активные центры для реакции гидродесульфуризации [6]. При этом в реакции участвуют только активные центры, расположенные по краям плит из-за частичной ненасыщенности серы [27].

Обычно используют два или три функциональных катализатора, сочетающих высокую активность в реакциях превращения соединений серы и азота, гидрирования полициклических ароматических углеводородов, удаления металлоорганических соединений и, кроме того, обладающих оптимальным распределением радиусов пор для каждого вида сырья. В последние годы распространение получили цеолитсодержащие катализаторы с добавлением цеолита в шариковой форме, что обеспечивает плотность упаковки, однородность и отсутствие значительной усадки слоя [30].

В то же время при контактировании реакционной массы, содержащей большое количество реагирующих веществ, с катализатором возникает воз-

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		18

возможность образования прочной корки на линии распределения потоков. Последствия этого процесса довольно критичны, так как приводят сначала к возникновению серьезного перепада давления (до 0,128 МПа), что в свою очередь приводит к внеплановым остановкам установки. В связи с необходимостью предотвращения таких происшествий, процесс постоянно совершенствуется. В данном случае одним из перспективных решений является замена слоя фарфоровых шаров, на более совершенный слой катализатора, который будет выступать как защитный слой [6].

Во время процесса гидроочистки степень содержания серы в катализаторе падает, из-за взаимодействия с водородсодержащим газом. Поэтому некоторые предприятия отказываются от очистки циркулирующего газа, для поддержания в нем необходимого содержания сероводорода на входе в слой катализатора. Однако избыточное содержание сернистых соединений тормозит реакции гидродесульфуризации и не позволяет достичь глубокого обессеривания [26].

1.6 Аппаратурное оформление процесса гидроочистки

Практически все установки гидроочистки дизельного топлива состоят из блока реакторов и секции фракционирования низкого давления.

В состав реакторного блока входят сырьевые теплообменники, печь для нагрева газосырьевой смеси, один или два реактора, конденсатор, сепаратор для разделения продуктов, компрессор для рециркуляции водородсодержащего газа (ВСГ). В качестве дополнительного оборудования установка может включать абсорбер для очистки циркулирующего газа, горячий сепаратор газопродуктовой смеси, а также сырьевые фильтры [18].

Предпочтительный вариант подачи сырья – прямое направление с установки переработки, без предварительного хранения. В случае, если сырье находилось на стадии хранения, то перед подачей на установку оно проходит сырьевые фильтры. Это требуется для удаления продуктов коррозии, образовавшихся при нахождении сырья в резервуарах.

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		19

Для рационального использования тепла реакции, после реактора смесь газа и продуктов направляется в теплообменники, где отдает свое тепло газосырьевой смеси, до подачи последней в печь. Также жидкое сырье может подогреваться при смешении горячих продуктов с циркулирующим водородсодержащим газом. В большинстве случаев, сырье на установках гидроочистки подогревается до температуры реакции вместе с рециркулирующим газом в печах [31].

Поддержание необходимого содержания водорода в ВСГ происходит с помощью системы подпитки. Водород в нее подается с установок риформинга нефти или с установок производства водорода. Также при необходимости газ может быть предварительно сжат с помощью поршневых компрессоров.

После отделения от газа жидкой фазы в сепараторе он направляется на рециркуляцию в компрессор. Предварительно газ может подаваться в абсорбер для удаления большей части сероводорода. Компрессор рециркуляции газа может быть как отдельным аппаратом, так и входить в состав в систему подпитки, выполняя роль дополнительных цилиндров. Также на установке может находиться блок очистки ВСГ, в случае если ожидаемое содержание сероводорода в нем будет превышать 3 % [30].

После технологической стадии подготовки газосырьевая смесь подается в верхнюю часть реактора. По мере прохождения реагентов через слои катализатора температура процесса повышается, ввиду протекания экзотермических реакций.

В зависимости от мощности установки, целей проведения гидроочистки и выделяющейся теплоты может устанавливаться дополнительный реактор. Конструкционные особенности аппарата определяются поперечным сечением потока жидкой фазы и количеством слоев катализатора. Для регулирования температурного режима и скорости реакции, в реактор может вводиться холодный водород [15].

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		20

Реакторы изготавливаются из стали 12ХГНМ, при наличии лакирующего слоя из биметалла 20К08Х18Н10Т. Последний контактирует с компонентами газосырьевой смеси и газопродуктовой смеси при температурах от 340 °С до 380 °С во время реакций. Большая температурная нагрузка на стенки происходит во время газоздушной регенерации катализатора. Температура данного процесса составляет 500 °С. Давление при проведении реакций поддерживается на уровне 5 МПа. Для регуляции температурного режима в реакторах предусмотрены штуцеры для установки термопар.

Для нагрева газосырьевой смеси перед реакторным блоком и для подвода тепла горячей струей в куб стабилизационной колонны устанавливаются печи вертикально-факельного сжигания топлива. На рисунке 2 приведена схема печи.

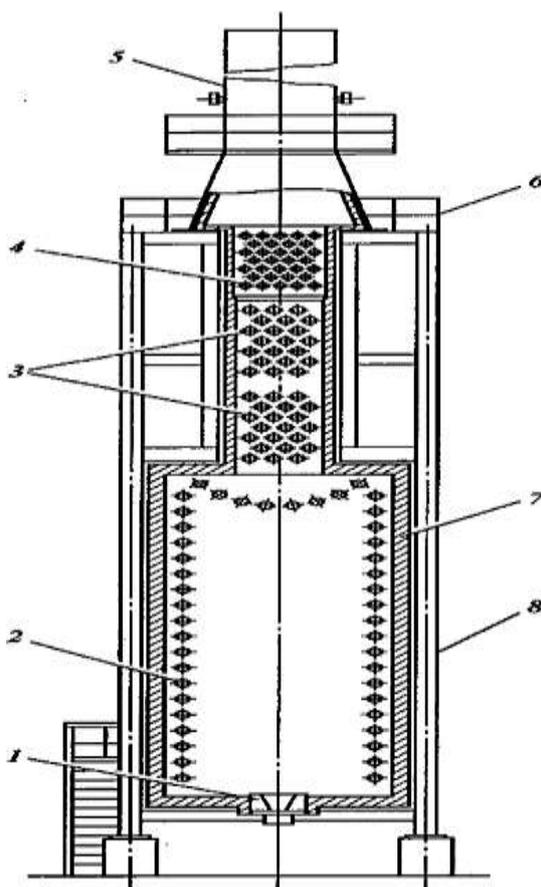


Рисунок 2 – Схема печи ГС1:

1 – горелка, 2 – змеевик радиантных труб, 3 – змеевик конвекционных труб, 4 – воздухоподогреватель, 5 – дымовая труба, 6 – лестничная площадка, 7 – футеровка, 8 – каркас

					ВКР.191279.180301 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		22

На установках гидроочистки предусмотрена как одноступенчатая горячая, так и одноступенчатая холодная схема сепарации: на первой стадии смесь газов и продуктов поступает в горячий сепаратор, а на второй – в холодный сепаратор. Окончательная стабилизация проводится в стабилизационной колонне.

Горячий сепаратор (высокого давления) предназначен для разделения газопродуктовой смеси, выходящей из реактора, на газовую фазу, которая содержит водородсодержащий и углеводородный газы и на жидкую фазу, которая направляется в стабилизационную колонну. Условия работы сепаратора: температура 200 °С, давление 4,6 МПа.

В холодном сепараторе (высокого давления) происходит разделение газовой фазы, выходящей из горячего сепаратора. Газовая фаза состоит из водородсодержащего газа и сероводорода, жидкая фаза подается выше зоны питания стабилизационной колонны. Условия работы сепаратора: температура не превышает 400 °С, давление до 4,4 МПа.

Для получения стабильного гидрогенизата, смеси углеводородного газа с сероводородом, а также бензина-отгона применяют стабилизационную колонну с переменным диаметром. Условия эксплуатации стабилизационной колонны: давление в зоне питания находится в пределах от 0,16 до 0,20 МПа, температура верха колонны от 130 °С до 140 °С, низа от 240 °С до 280 °С. Число тарелок в колонне составляет 25 штук.

1.8 Современные схемы процесса гидроочистки дизельного топлива

Отечественные установки гидроочистки дизельного топлива включают контакт в реакторе газосырьевой смеси со стационарным слоем катализатора, алюмокобальтмолибденого или алюмоникельмолибденого, дальнейшее охлаждение реакционной смеси, конденсацию и разделение на жидкие и газообразные продукты реакции и смесь ВСГ с сероводородом в системе сепараторов и ректификационной колонны стабилизации. До ужесточения требований по содержанию серы гидроочистку проводили только для части исходного сырья с дальнейшим компаундированием неочищенной фракции и гидрогенизата.

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		24

В связи с ужесточением требований по содержанию серы в дизельном топливе, появилась необходимость по модернизации установок гидроочистки. Первый вариант улучшения – это добавление дополнительного реактора в систему. Такое решение позволило увеличить глубину процесса, поскольку температура процесса увеличилась от 10 °С до 30 °С, также за счет увеличения объема катализатора увеличилось время контакта сырья с ним. На рисунке 4 приведены различные схемы процесса гидроочистки.

На рисунке 4 (б) изображена технологическая схема такой установки. При этом производительность установки осталась на прежнем уровне. Иногда такая схема может использоваться для очистки двух разных потоков сырья, при этом после очистки потоки соединяются для очистки в третьем реакторе [27].

Для совершенствования процесса гидроочистки необходимо было увеличить его селективность для ведения одновременно гидрогенолиза и депарафинизации. Для этого в технологическую схему включают два параллельных реактора с четырьмя стационарными слоями катализаторами в каждом. При этом два слоя катализатора это высококачественный катализатор гидроочистки, а два нижних представляют катализатор депарафинизации. Эта схема изображена на рисунке 4 (в). При таком способе реализации процесса гидроочистки удается достичь более низких значений суммарного содержания серы в очищенном гидрогенизате, полученном путем смешения потоков после раздельного химического взаимодействия двух фракций по сравнению с переработкой всего объема исходного сырья путем последовательной, параллельной или иной эквивалентной одnoreакторной схеме реализации процесса гидроочистки. Легкую и тяжелую прямогонные дизельные фракции можно выделять при перегонке нефти и направлять для дальнейшего раздельного превращения, включающего, например, разное количество и качество стадий в зависимости от свойств этих фракций, в частности, температуры помутнения [30].

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		25

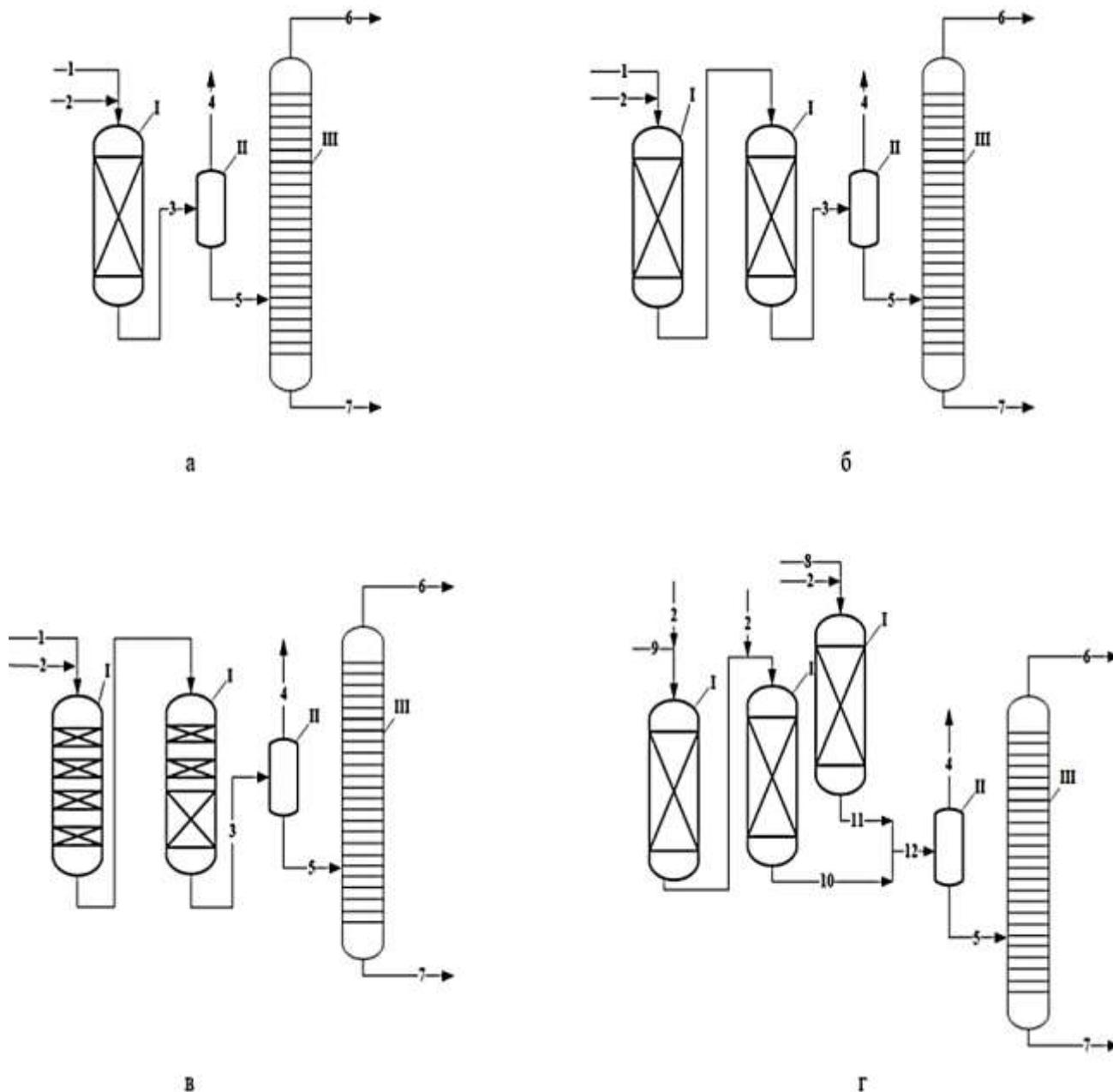


Рисунок 4 – Варианты технологических схем гидроочистки дизельного топлива:

I – реактор, II – сепаратор, III – ректификационная колонна; 1 – сырье, 2 – ВСГ, 3 – продукты реакции, 4 – ВСГ в смеси с сероводородом, 5 – нестабильный гидрогенизат, 6 – углеводородные газы, 7 – очищенный дистиллят, 8 – фракция 180 °С – 300 °С дизельного топлива, 9 – фракция 300 °С – 360 °С дизельного топлива, 10 – жидкая фаза гидрогенизата первой ступени

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

Высокие эксплуатационные затраты установки, изображенной на рисунке 4 (г), можно снизить путем двухступенчатой каталитической гидроочистки. На первой ступени гидроочистке подвергают всю дизельную фракцию от 180 °С до 360 °С, затем во время горячей сепарации гидрогенизата первой ступени, выделившуюся жидкую фазу подают на гидроочистку второй ступени. Далее гидрогенизат второй ступени объединяют с паровой фазой первой ступени.

Другой способ снижения затрат установки – подача в качестве охлаждающего агента облегченной дизельной фракции в реактор гидроочистки тяжелой дизельной фракции.

Наиболее перспективным можно считать вариант с отдельной гидрообработкой легкой и тяжелой фракций при эффективных индивидуальных параметрах работы реакторов. Так, например, при двухреакторной (двухступенчатой) гидроочистке бензиновых фракций каталитического крекинга в реакторе первой ступени осуществляется гидроочистка всего сырья, полученный гидрогенизат фракционируют на легкую (хорошо очищенную фракцию) и тяжелую (плохо очищенную фракцию) фракции. Тяжелую фракцию подвергают гидроочистке в реакторе второй ступени, а полученный гидрогенизат смешивают с легкой фракцией. Такой вариант технологического оформления является высокоэффективным, но не универсальным, ввиду наличия различных факторов (состав сырья, маржинальность продуктов, географическое положение и связанная с ним логистика) [27].

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		27

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов

В таблице 3 представлены данные, характеризующие сырье, материалы, полупродукты и энергоресурсы.

Таблица 3 – Характеристика сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов.

Наименование	Показатели обязательные для проверки	Регламентируемые показатели	
		Лето	Зима
Сырье			
Сырье установки гидроочистки ди-стиллятов	1) Плотность при 15 °С, кг/м ³	Не более 850	
	2) Фракционный состав, °С		
	50 % перегоняется при температуре, °С	Не выше 280	Не нормируется
	95 % перегоняется при температуре, °С	Не выше 360	340
	3) Содержание общей серы, % массы	Не более 1,40	
	4) Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	Минус 5	Минус 28
Водородсодержащий газ	1) Плотность при, кг/м ³	Не более 0,45	
	2) Содержание водорода, % объема	Не менее 75,00	
	3) Содержание сероводорода, % объема	Отсутствие	
	4) Содержание хлористого водорода, ppm	Не более 0,10	
	5) Влажность, ppm	Не более 15 – 25	

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>			
			<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>	<i>Бятец А.С.</i>				<i>Расчёт основного оборудования установки гидроочистки дизельного топлива</i>	<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>					у	28	65
<i>Н. контр.</i>	<i>Родина Т.А.</i>					<i>АмГУ, ИФФ, гр. 918-об</i>		
<i>Зав. каф.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>							

Наименование	Основные свойства и качество выпускаемой продукции			
	Показатель	Норма		
		Зима	Лето	Арктическое
Гидроочищенная дизельная фракция	4) Предельная температура фильтруемости, °С, не выше - Без вовлечения ДДП - С вовлечением ДДП	Минус 5 0	- Минус 28	- Минус 38
	5) Температура помутнения, °С, не выше	-	Минус 22	-
	6) Температура застывания, °С, не выше	Минус 25	Минус 10	Минус 44
	7) Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	2,0 – 4,5	1,2 – 4,0	1,5 – 4,0
	8) Плотность при 15 °С, кг/м ³	820 – 845	800 – 840	820

2.3 Технологическая схема процесса и ее описание

В литературном обзоре приведены различные вариации технологического оформления процесса. Выделить лучшую из них затруднительно, так как эффективность и оптимальность каждой схемы будут зависеть от направления, по которому работает предприятие. В случае, когда работа нефтеперерабатывающего завода (НПЗ) направлена по топливному варианту, для получения наиболее маржинальных продуктов (высококласных дизельных и бензиновых топлив) технология очистки включает до трех реакционных стадий, в зависимости от товароориентированности компании. Если предприятие ориентированно на глубокую переработку нефти с целью получения сырья для нефтехимических процессов, предпочтительным является процесс гидрокрекинга, первым блоком которого является блок гидроочистки. В этом случае технологическая схема включает в себя только один реактор.

На основании вышеизложенного, для ознакомления с процессом гидроочистки выбрана базовая схема с одной реакционной стадией. Преимущества этого варианта являются относительная простота технологического оформ-

					ВКР.191279.180301 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		31

Сырье насосом подают в систему теплообменников Т-1 и трубчатую печь П-1. В выкидную линию насоса перед Т-1 врезана линия циркулирующего ВСГ от компрессора. Нагретая от 360 °С до 380 °С смесь сырья и циркулирующего водородсодержащего газа (ЦВСГ) проходит реактор Р-1, заполненный катализатором. Предусмотрена возможность съема избыточного тепла реакции подачей в реактор холодного циркулирующего газа (сверху). Продукты реакции в виде газопаровой смеси выходят из реактора, отдают часть тепла газосырьевой смеси, проходя через трубное пространство Т-1, охлаждаются в холодильниках Х-1, и поступают в сепаратор высокого давления Е-1, где отделяется ЦВСГ, обогащенный сероводородом. Очистка ЦВСГ от сероводорода осуществляется раствором моноэтиламина (МЭА) в абсорберах, при необходимости в ЦВСГ добавляется свежий ВСГ. Нестабильный гидрогенизат с сепаратора Е-1 дросселируют до 0,6 МПа в сепараторе низкого давления Е-2. За счет перепада давления из гидрогенизата выделяется растворенный углеводородный газ, который также поступает на очистку от сероводорода в другой абсорбер.

В катализате из сепаратора Е-2 помимо целевой фракции дизельного топлива содержится некоторое количество легких продуктов – углеводородные газы и бензиновые фракции (продуктыразложения серо-, азот- и кислородсодержащих соединений), для их отделения гидрогенизат направляют через Т-2 в стабилизационную колонну К-1, температуру низа которой поддерживают циркуляцией части остатка колонны через печь П-2.

Балансовое количество гидроочищенного дизельного топлива проходит через Т-2, и, если сероводород удален не полностью, подвергается защелачиванию и водной промывке. С низа рефлюксной емкости Е-3 выводится бензин-отгон. Выход дизельного топлива составляет от 96 % массы, бензина-отгона около 2,0 %, углеводородных газов 0,75 %, сероводорода – 0,65 % (остальное – потери). Расход водорода от 0,4 до 0,8 % массы в зависимости от содержания серы в исходном сырье. Для более тяжелого сырья могут использоваться два или три последовательных реактора. Вторичные дистилля-

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		33

ты в чистом виде (без смешения с прямогонными) не рекомендуется подвергать гидроочистке, так как не обеспечивается достаточное гидрирование, из серо-, азотсодержащих соединений и олефинов образуются высококипящие продукты уплотнения, приводящие к образованию кокса в змеевиках печи. Очистку реактивных топлив (РТ) с целью повышения их эксплуатационных свойств можно проводить по двум вариантам – неглубоко (удаление серы, азота) и глубоко (удаление серы, азота и частичное насыщение ароматических углеводородов до их остаточного содержания от 14 до 15 %).

Используется два способа сепарации ВСГ из газопродуктовой смеси – холодный и горячий. Холодная сепарация применяется на установках гидроочистки бензина, керосина, иногда дизельного топлива. Горячая сепарация применяется преимущественно на установках гидроочистки высококипящих фракций дизельного топлива и более тяжелых нефтепродуктов

Холодная сепарация обеспечивает более высокую концентрацию водорода в ВСГ. Основное достоинство горячей сепарации – меньший расход как тепла, так и холода, а также отсутствие резких температурных колебаний (нагрев – охлаждение – нагрев).

2.4 Расчет блока гидроочистки дизельной фракции

Производительность установки по сырью составляет 8000000 т/год или 91324 кг/ч. В качестве сырья используется прямогонная дизельная фракция от 180 °С до 360 °С.

Характеристика сырья:

Дизельная фракция 180 °С – 360 °С; плотность – 850 кг/м³; содержание серы – 1,4 % массы, в том числе меркаптановой – 0,1 % массы; сульфидной – 1,0 % массы; дисульфидной – 0,2 % массы; тиофеновой – 0,1 % массы.

Техническая характеристика реактора:

Давление во время реакции – 5,5 МПа; давление во время регенерации – 1,4 МПа; температура реакции не превышает 375 °С; температура регенерации – 470 °С; в аппарате пожароопасная, слабоагрессив-

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		34

ная среда; тип тарелки – распределительная; тарелка одна; материал исполнения – сталь 12ХМ+08Х18Н10Т.

Остаточное содержание серы в очищенном дизельном топливе $S_K < 0,05$ % массы, то есть глубина обессеривания должна быть 96,43 %.

2.4.1 Определение содержания серы в сырье

Массовое содержание серы вычисляется по формуле:

$$G_{S_{ДФ}} = \frac{G_{ДФ} \cdot S_{ДФ}}{100} \quad (18)$$

где $G_{ДФ}$ – количество дизельной фракции, кг/ч; $S_{ДФ}$ – количество серы в дизельной фракции, % массы.

$$G_{S_{ДФ}} = \frac{91324 \cdot 1,4}{100} = 1278,5 \text{ кг/ч}$$

Так как в качестве сырья используется только дизельная фракция, общее количество серы равно количеству серы, содержащейся во фракции.

Степень обессеривания рассчитываем по формуле:

$$J = \frac{1,4 - 0,05}{1,4} \cdot 100 = 96,43 \quad (19)$$

2.4.2 Определение средней молекулярной массы сырья

По формуле Войнова находим молекулярную массу дизельной фракции:

$$MM = 60 + 0,3 \cdot t + 0,001 \cdot t^2 \quad (20)$$

где t – средняя температура кипения фракции, °С.

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		35

$$MM = 60 + 0,3 \cdot \frac{180 + 360}{2} + 0,001 \cdot \left(\frac{180 + 360}{2}\right)^2 = 213,9$$

Среднюю молекулярную массу сырья находим по формуле:

$$M_{cp} = \frac{m}{\frac{m}{M}} \quad (21)$$

где m_1 – масса компонентов смеси, кг;

M – молекулярная масса компонентов смеси.

$$M_{cp} = \frac{91324}{\frac{91324}{213,9}} = 213,9$$

2.4.3 Определение содержания непредельных углеводородов в сырье

Содержание непредельных углеводородов в процентах определяется с помощью йодного числа по формуле:

$$HUB_{дФ} = \frac{ЙЧ \cdot MM}{354} \quad (22)$$

где $ЙЧ_{БФ}$ – йодное число дизельной фракции;

$MM_{БФ}$ – молекулярная масса дизельной фракции.

$$HUB_{дФ} = \frac{38 \cdot 213,9}{354} = 19,6 \%$$

Массовое содержание непредельных углеводородов в дизельной фракции находим по формуле:

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		36

$$G_{\text{НДФ}} = \frac{G \cdot \text{НУВ}}{100} \quad (23)$$

$$G_{\text{НДФ}} = \frac{91324 \cdot 19,6}{100} = 17899,5 \text{ кг/ч}$$

2.5 Материальный баланс реакторного блока

Исходные данные:

- производительность установки – 91324 кг/ч или 800000 т/год;
- кратность циркуляции водородсодержащего газа $K_{\text{Ц}}=500 \text{ нм}^3/\text{м}^3$;
- давление – 6 МПа;
- алюмокобальтмолибденовый катализатор.

2.5.1 Выход гидроочищенного топлива

Выход гидроочищенного дизельного топлива $V_{\text{ДТ}}$ % массы на исходное сырье равен:

$$V_{\text{ДТ}} = 100 - V_{\text{Б}} - V_{\text{Г}} - \Delta S \quad (24)$$

где $V_{\text{Б}}$, $V_{\text{Г}}$ – выходы бензина, газа, ΔS – количество удаленной из сырья серы соответственно на сырье, % массы.

Образование газа и бензина происходит во время гидрогенолиза соединений серы. При средней молекулярной массе 100 кг сырья составляет:

$$\frac{100}{213,9} = 0,47 \text{ кмоль} \quad (25)$$

1,4 кг серы:

$$\frac{1,4}{32} = 0,043 \text{ кмоль} \quad (26)$$

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		37

то есть серосодержащие молекулы составляют 9,15 % от общего числа молекул. Примем распределение атомов серы по длине углеводородной цепи, то при гидрогенолизе сероорганических соединений с разрывом у атома серы выход бензина и газа составит:

$$V_B = \Delta S = 1,82 \% \quad (27)$$

$$V_G = 0,3 \cdot \Delta S = 0,55 \% \quad (28)$$

Тогда выход дизельного топлива будет равен:

$$V_{ДТ} = 100 - 1,82 - 0,55 = 95,81 \% \quad (29)$$

2.5.2 Расход водорода на гидроочистку

Водород в процессе гидроочистки расходуется на:

- 1) гидрогенолиз сероорганических соединений;
- 2) гидрирование непредельных углеводородов;
- 3) отдув ЦВСГ для поддержания заданной концентрации водорода;
- 4) расход на растворение в гидрогенизате;
- 5) потери из-за механических неплотностей в аппаратуре и коммуникациях.

Расход водорода на гидрогенолиз сероорганических соединений находят по формуле:

$$G_1 = m \cdot S \quad (30)$$

где G_1 – расход 100 %-го водорода, % массы на сырье;

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		38

S – количество серы, удаляемое при гидроочистке, % массы на сырье;
 m – коэффициент, зависящий от характера сернистых соединений, значения приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Значения коэффициента m для соединений серы

Соединение	Коэффициент m
Сероводород	0,0000
Свободная сера	0,0625
Меркаптаны	0,0620
Сульфиды	0,1250
Дисульфиды	0,0938
Тиофены	0,2500
Бензотиофены	0,1870
Тиофаны	0,1250

Расход водорода на гидрогенолиз находится для каждого соединения и результаты суммируются.

Наиболее стабильны при гидроочистке тиофеновые соединения, поэтому при расчете принимаем, что вся остаточная сера 0,05 % массы на сырье в гидрогенизате – тиофеновая, а остальные сероорганические соединения разлагаются полностью.

В результате получаем:

$$G_1 = 0,1 \cdot 0,062 + 1,0 \cdot 0,125 + 0,2 \cdot 0,0938 + (0,5 - 0,05) \cdot 0,25 = 0,262 \%$$

Таким образом, общее количество водорода, пошедшее на гидрирование сероорганических соединений, составит 0,262 % массы на сырье.

Расход водорода на гидрирование непредельных углеводородов рассчитывается по формуле:

$$G_2 = \frac{2 \cdot G_H}{M} \quad (31)$$

где G_2 – расход 100 %-го водорода на сырье;

G_H – разность содержания непредельных углеводородов в сырье и гидрогенизате.

					ВКР.191279.180301 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		39

$$G_2 = \frac{2 \cdot 3,73}{213,9} = 0,0349 \%$$

Оптимальное парциальное давление водорода поддерживается непрерывным выводом части водородсодержащего газа и замена его на свежий. Из-за этого возникает дополнительный расход водорода на отдув.

На предприятии такой расход составляет от 0,03 % до 0,04 % массы на сырье. Принимаем его равным 0,04 %.

Потери водорода через неплотность соединений можно определить по формуле:

$$G_4 = \frac{K_{\text{ц}} \cdot 0,01 \cdot M_{\text{H}_2} \cdot 100}{22,4 \cdot \rho} \quad (32)$$

где $K_{\text{ц}}$ – кратность циркуляции водородсодержащего газа, $\text{нм}^3/\text{м}^3$;

ρ – плотность сырья, $\text{кг}/\text{м}^3$;

M – молекулярная масса водорода.

$$G_4 = \frac{500 \cdot 0,01 \cdot 2 \cdot 100}{22,4 \cdot 850} = 0,0525 \%$$

Для приближенных расчетов общего расхода водорода можно использовать ориентировочные данные по расходу водорода на растворение $G_5 = 0,08 \%$ массы.

Таким образом, общий расход водорода в процессе гидроочистки будет равен:

$$G_{\text{общ}} = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 + G_5 \quad (33)$$

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		40

$$G_{\text{общ}} = 0,262 + 0,0349 + 0,04 + 0,0525 + 0,08 = 0,468 \%$$

Расход ЦВСГ на 100 кг сырья находим по формуле:

$$G_{\text{ц}} = \frac{K_{\text{ц}} \cdot M_{\text{ц}} \cdot 100}{22,4 \cdot \rho} \quad (34)$$

$$G_{\text{ц}} = \frac{500 \cdot 4,5 \cdot 100}{22,4 \cdot 850} = 11,82 \text{ кг}$$

Общий расход ЦВСГ составит:

$$G_{\text{ц}} = \frac{91324}{100} \cdot 11,82 = 10794,5 \text{ кг} \quad (35)$$

На основе полученных данных можно составить материальный баланс установки.

Сначала рассчитываем выход сероводорода по формуле:

$$G_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{1,4 \cdot 34}{32} = 1,49 \% \quad (36)$$

Таким образом, балансовым сероводородом поглощается 0,09 % массы водорода:

$$1,49 - 1,40 = 0,09 \% \text{ массы}$$

Количество водорода, вошедшего при гидрировании в состав дизельного топлива, равно:

$$0,262 - 0,09 = 0,253 \% \text{ массы} \quad (37)$$

					ВКР.191279.180301 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		41

Уточненный выход гидроочищенного дизельного топлива составляет

$$96,43 + 0,253 = 96,683 \% \text{ массы} \quad (38)$$

Состав и количество ЦВСГ приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Состав и количество циркулирующего водородсодержащего газа

Компонент	Массовые доли	% объема	кг/ч
Водород	0,410	91,64	4425,75
Метан	0,124	3,36	1338,52
Этан	0,119	1,84	1284,55
Пропан	0,185	1,89	1996,98
и-бутан	0,064	0,43	690,86
н-бутан	0,051	0,52	550,52
Пентаны	0,047	0,32	507,34
Всего	1,00	100,00	10794,5

Результаты расчетов материального баланса приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Материальный баланс реактора

Приход	кг/ч	% массы	Расход	кг/ч	% массы
1. Сырье	91327,50	100,00	1. Газопродуктовая		
2. ЦВСГ,	10794,50	11,82	смесь:	91907,50	
в том			- гидрогенизат	88056,57	95,81
числе			- сероводород	1369,42	1,49
водород	4425,75	4,87	- сухой газ	505,49	0,55
			- бензин	1672,71	1,82
			2. ЦВСГ	10403,93	11,32
			в том числе водород	4034,74	4,39
			3. Потери	113,88	0,12
Итого	102122	111,82	Итого	102122	111,82

2.6 Тепловой расчет реактора

Тепловой баланс реактора можно записать в следующем виде (без учета тепловых потерь окружающую среду):

$$Q_C + Q_{\text{ЦВСГ}} + Q_S + Q_H = \Sigma Q_{\text{П}} \quad (39)$$

где Q_C – тепло, вносимое в реактор с сырьем, кДж/ч;

$Q_{\text{ЦВСГ}}$ – тепло, вносимое в реактор с ЦВСГ, кДж/ч;

Q_S – тепло, выделяемое при протекании реакций гидрогенолиза сернистых соединений, кДж/ч;

Q_H – тепло, выделяемое при протекании реакций гидрирования непредельных углеводородов, кДж/ч;

$\Sigma Q_{\text{П}}$ – тепло, отводимое из реактора реакционной смесью, кДж/ч.

Средняя теплоемкость реакционной смеси при гидроочистке незначительно изменяется входе процесса, поэтому тепловой баланс реактора можно записать в следующем виде:

$$G \cdot c \cdot t_0 + \Delta S \cdot q_S + \Delta C_H \cdot q_H = G \cdot c \cdot t \quad (40)$$

где G – суммарное количество реакционной смеси, % массы;

c – средняя теплоемкость реакционной смеси, кДж/кг·К;

ΔS , ΔC_H – количество серы и непредельных углеводородов, удаленных из сырья, % массы;

t , t_0 – температуры на входе в реактор и при удалении серы, °С;

q_S , q_H – тепловые эффекты гидрирования сернистых и непредельных соединений, кДж/кг.

Суммарное количество реакционной смеси на входе в реактор 111,87 % массы. Количество серы, удаленной из сырья, составляет $\Delta S = 1,82$ % масс.

					ВКР.191279.180301 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		43

Количество тепла, выделяемое при гидрогенолизе сернистых соединений при заданной глубине обессеривания, равной 0,9643, находим по формуле:

$$G_{SДФ} = 0,1 \cdot 2100 + 1,0 \cdot 3500 + 0,2 \cdot 5060 + (0,5 - 0,05) \cdot 8700 \quad (41)$$

$$G_{SДФ} = 0,1 \cdot 2100 + 1,0 \cdot 3500 + 0,2 \cdot 5060 + (0,5 - 0,05) \cdot 8700 = 8637 \text{ кДж}$$

Пересчитав на общее количество сырья, получим: $Q_{SДФ} = 7632 \text{ кДж}$;

Количество тепла, выделяемое при гидрировании непредельных углеводородов, равно 126000 кДж/моль. Тогда для данного вида сырья оно составляет:

$$Q_H = \frac{\Delta C_H \cdot q_H}{M_{ср}} \quad (42)$$

где $\Delta C_H = C_H \cdot 0,97$ – глубина гидрирования непредельных углеводородов.

$$Q_H = \frac{3,73 \cdot 0,97 \cdot 126000}{213,9} = 2114,14 \text{ кДж}$$

Теплоемкость ВСГ (кДж/кг·К) можно найти по формуле:

$$C_{ВСГ} = \sum C_{pi} \cdot y_i \quad (43)$$

где C_{pi} – теплоемкость отдельных компонентов с учетом поправок на температуру и давление, кДж/кг·К;

y_i – массовая доля каждого компонента в ВСГ.

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		44

$$C_{\text{всг}} = 14,57 \cdot 0,410 + 3,35 \cdot 0,124 + 3,29 \cdot 0,119 + 3,23 \cdot 0,185 + 3,18 \cdot 0,064 + 3,18 \cdot 0,051 + 3,12 \cdot 0,047 = 7,89 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

Энтальпию паров сырья (кДж/кг) находим по формуле:

$$I^{320} = a \cdot (4 - \rho_{15}^{15}) - 308,99 \quad (44)$$

где $a = 416,56 \text{ кДж/кг}$;

ρ – относительная плотность сырья.

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + a \cdot 5 \quad (45)$$

где a – средняя температурная поправка, $a = 0,000712$.

$$\rho_{15}^{15} = 0,846 + 0,000712 \cdot 5 = 0,850$$

$$I^{320} = 416,56 \cdot (4 - 0,850) - 308,99 = 1003,21 \text{ кДж/кг}$$

Поправку на давление находим по значениям приведенных температуры и давления.

Абсолютная критическая температура сырья рассчитывается по формуле:

$$t_{\text{кр}} = 1,05 \cdot t_{\text{ср}} + 160 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (46)$$

где $t_{\text{ср}}$ – средняя температура кипения фракции, $^\circ\text{C}$.

$$t_{\text{кр}} = 1,05 \cdot \frac{180 + 360}{2} + 160 \text{ } ^\circ\text{C} = 443,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		45

$$T_{кр} = 443,5 + 273 = 716,5 \text{ К} \quad (47)$$

Приведенная температура равна:

$$T_{пр} = \frac{T}{T_{кр}} \quad (48)$$

где T – температура в реакторе, К.

$$T_{пр} = \frac{320 + 273}{716,5} = 0,828$$

Критическое давление сырья (МПа) вычисляем по формуле:

$$P_{кр} = \frac{0,1 \cdot T_{кр} \cdot K}{M} \quad (49)$$

где K = 11,67.

$$P_{кр} = \frac{0,1 \cdot 716,5 \cdot 11,67}{213,9} = 3,91 \text{ МПа}$$

Давление приведенное рассчитывается по формуле:

$$P_{пр} = \frac{P}{P_{кр}} \quad (50)$$

где P – давление в реакторе, МПа.

$$P_{пр} = \frac{6,00}{3,91} = 1,53 \text{ МПа}$$

					ВКР.191279.180301 ПЗ	Лист
						46
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

Для определения энтальпии при давлении выше 0,4 МПа вводится поправка, которая определяется по формуле 49 и по графику, изображенному на рисунке 6.

$$P_{\text{пр}} = \frac{\Delta I \cdot M_{\text{ср}}}{T_{\text{кр}}} = -4,4 \frac{P_{\text{пр}}}{T_{\text{пр}}^3} \quad (51)$$

Для найденных значений находим:

$$\frac{\Delta I \cdot M_{\text{ср}}}{T_{\text{кр}}} = 45$$

$$\Delta I = \frac{45 \cdot T_{\text{кр}}}{M_{\text{ср}}} \quad (52)$$

$$\Delta I = \frac{45 \cdot 716,5}{213,9} = 150,7 \text{ кДж/кг}$$

Энтальпия сырья с поправкой на давление равна:

$$I^{320} = 1003,21 - 150,7 = 827,51 \text{ кДж/кг}$$

Теплоемкость сырья определяется по формуле:

$$c = \frac{I_n^{320}}{T} \quad (53)$$

где T – средняя температура в системе, К.

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		47

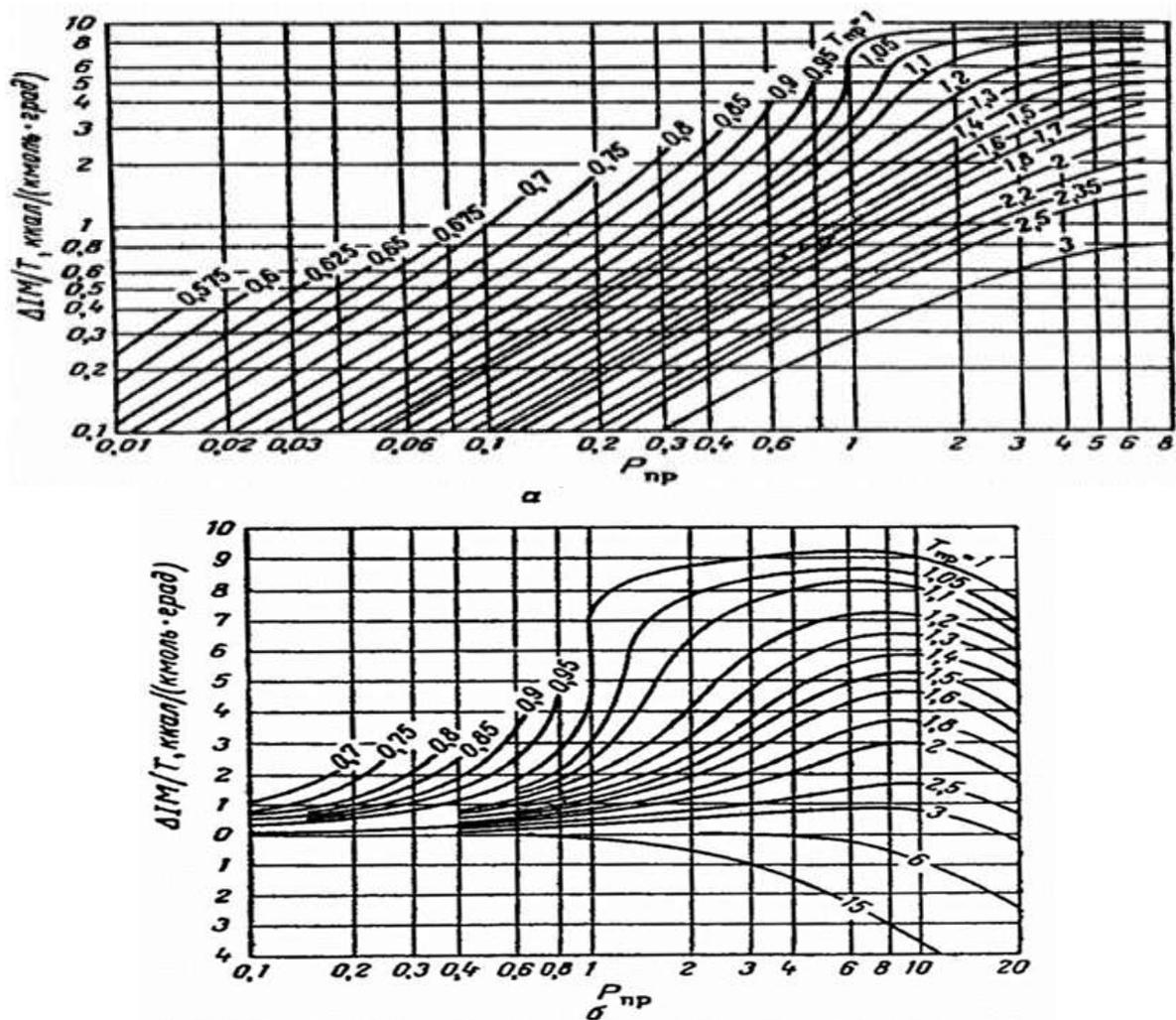


Рисунок 6 – Графики зависимости энтальпии нефтяных паров от приведенных температуры и давления:

- а) в узком интервале $T_{пр}$ и $P_{пр}$;
- б) в широком интервале $T_{пр}$ и $P_{пр}$.

$$c = \frac{827,51}{593} = 1,395$$

Средняя теплоемкость реакционной смеси определяется по формуле:

$$c = \frac{1,383 \cdot 100 + 7,89 \cdot 11,82}{111,82} = 2,071 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К} \quad (54)$$

Находим температуру на выходе из реактора:

$$t = t_0 \frac{\Delta S \cdot q_S + \Delta C_H \cdot q_H}{G \cdot c} \quad (55)$$

$$t = \frac{111,82 \cdot 2,073 \cdot 320 + 7623 + 2217}{111,82 \cdot 2,071} = 362,8 \text{ }^\circ\text{C}$$

Максимально допустимая температура на выходе из реактора 375 °С. В случае превышения температуры предусмотрена подача холодного водородсодержащего газа в середину реактора между слоями катализатора.

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		49

3 БЕЗОПАСНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ

3.1 Характеристика опасности процесса

Процесс гидроочистки дизельного топлива относится к взрывопожароопасным процессам. Опасные и вредные факторы, присущие для данной установки: химические, физические, а также психофизиологические, при этом биологические факторы при проведении процесса отсутствуют.

К основным опасным физическим факторам можно отнести:

- 1) Взрывопожароспасность паров дизтоплива, стабильной нефти, легкого газойля коксования. нефти коксования, углеводородных газов, водорода.
- 2) Токсичность нефтепродуктов и их паров, водородсодержащего газа, метилдиэтанолamina, кислой воды, катализаторов, щелочи.
- 3) Проведение технологических процессов при высоких давлениях до 8 МПа и температурах до 470 °С;
- 4) Нагрев нефтепродуктов в трубчатых печах открытым пламенем.
- 5) Повышенный уровень статического электричества вследствие перемещения по трубопроводу нефтепродуктов, способных накапливать заряд.
- 6) Движущиеся части производственного оборудования, аппаратов, трубопроводов.
- 7) Повышенная температура поверхностей оборудования, аппаратов, трубопроводов.
- 8) Повышенная и пониженная температура воздуха рабочей зоны.

Наличие аппаратов, работающих при высоких давлениях и температурах, содержащих большое количество продуктов газо- и парообразном состоянии, создает опасность загазованности территории с последующим взрывом, возгоранием и отравлением обслуживающего персонала.

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>			
			<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>	<i>Бятец А.С.</i>				<i>Расчёт основного оборудования установки гидроочистки дизельного топлива</i>	<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>					<i>у</i>	<i>50</i>	<i>65</i>
<i>Н. контр.</i>	<i>Родина Т.А.</i>					<i>АмГУ, ИФФ, гр. 918-об</i>		
<i>Зав. каф.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>							

Наиболее опасными местами в блоке гидроочистки являются:

- 1) компрессорная;
- 2) блок печей, а в самих печах: фланцевые соединения оборудования, горелочный фронт, трубы змеевиков;
- 3) блок реакторов;
- 4) открытая насосная, этажерка наружная аппаратура;
- 5) блок колонн и абсорберов;
- 6) места отбора газообразных проб для лабораторных анализов;
- 7) колодцы промканализации, где возможны скопления паров нефтепродуктов и углеводородных газов.

Основными причинами, способными привести к аварии, являются следующие факторы:

- 1) отступление от норм установленного технологического режима эксплуатации;
- 2) прогар труб в змеевиках печей;
- 3) прекращение подачи сырья, водородсодержащего газа, раствора метилдиэтанолamina, топлива, пара, воды, воздуха, отключение электроэнергии;
- 4) неисправность оборудования, трубопроводов и арматуры;
- 5) неисправность предохранительных клапанов;
- 6) разгерметизация фланцев трубопроводов или аппаратов с нефтепродуктами;
- 7) неисправность контрольно-измерительных приборов и автоматики, и системы противоаварийной автоматической защиты;
- 8) отсутствие заземления;
- 9) неисправное состояние вентиляции.

К химическим факторам относятся опасные и вредные производственные факторы, которые подразделяются по характеру воздействия на организм человека на общетоксические (бензин, углеводородный газ, моноэтанолamin, дизельное топливо) и раздражающие (дизельное топливо, сероводород, ката-

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		51

лизатор гидроочистки, моноэтаноламин). Они проникают в организм человека через органы дыхания, кожные покровы и слизистые оболочки.

К психофизиологическим факторам можно отнести опасные и вредные производственные факторы, которые по характеру действия подразделяются на следующие:

- 1) физические перегрузки;
- 2) нервно-психические перегрузки (умственное перенапряжение, перенапряжение анализаторов, монотонность труда, эмоциональные перегрузки).

Физические перегрузки подразделяются на:

- 1) статические;
- 2) динамические (динамические физические перегрузки обслуживающего и ремонтного персонала создаёт опасность получения механических травм).

3.2 Средства индивидуальной защиты

Для обеспечения безопасности, при эксплуатации установки, обслуживающий персонал обеспечивается индивидуальными средствами защиты. Согласно приказу Министерства труда и социальной защиты « Об утверждении типовых норм бесплатной выдачи специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты работникам организаций нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, занятым на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, а также на работах, выполняемых в особых температурных условиях или связанных с загрязнением» работник оснащается следующим комплектом снаряжения:

- 1) костюм из хлопчатобумажной ткани, нательное белье, костюм на утепляющей подкладке;
- 2) ботинки кожаные, резиновые сапоги, сапоги валенные;
- 3) рукавицы из хлопчатобумажной ткани;
- 4) противопыльные респираторы;
- 5) каски;
- 6) фильтрующие противогазы.

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		52

В операторной находятся очки для защиты глаз при работе с агрессивными жидкостями, защитные очки со светофильтром, резиновые перчатки, резиновый фартук, шланговые противогазы.

Операторы во время шуровки печей обязаны носить защитные очки со светофильтром. Операторы и машинисты во время подачи слива, перекачки, отбора проб, дренировании насосов обязаны работать в защитных герметичных очках и рукавицах.

При обходе, осмотре оборудования необходимо иметь при себе фильтрующий противогаз. При производстве газоопасных работ на установке используются фильтрующими или шланговыми противогазами.

Фильтрующие противогазы применяются в случае, если концентрация паров и газов выше ПДК, но не превышает 0,5 % (об.) при содержании кислорода в воздухе не ниже 18 % (при температуре от минус 30 °С до плюс 50 °С).

Шланговые противогазы применяются в случае производства работ:

- 1) во всех углублениях и колодцах, приямок, траншеях, глубина которых более 1,2 м;
- 2) при чистке аппаратов от грязи и отложений;
- 3) в аппаратах, в помещениях и на аппаратном дворе при разгерметизации оборудования, где содержание вредных паров и газов выше 0,5 % и кислорода в воздухе менее 18 %.

Существует 2 основных марки шланговых противогазов:

1) ПШ(а)-1 – воздух в него подается из удаленного от источника загрязнения места. Обслуживается двумя работниками: один из них работает непосредственно в противогазе, второй наблюдает за шлангом, длина которого составляет 10 метров.

2) ПШ(а)-2 – воздух в него подается от компрессора, а также стационарных мобильных емкостей со сжатым воздухом. Обслуживается тремя работниками: первый работает в противогазе, второй следит и обслуживает шланг, длина которого 20 метров, третий наблюдает и обслуживает устройство, которое подает воздух в шланг.

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		53

Во время работ, связанных с выделением пыли, при перегрузке катализаторов пользуются респираторами.

3.3 Средства коллективной защиты

Для защиты коллектива от вредных и опасных факторов предусмотрено следующее:

1) Предусмотрена радиофикация (между работниками установки), телефонизация (с выходом на диспетчера завода и пожарной охраны).

2) Для предупреждения возможности возникновения опасных искровых разрядов с поверхности оборудования предусмотрены отвод статического электричества путем заземления оборудования и коммуникаций.

3) Для исключения возникновения опасных потенциалов, образование которых возможно при перемещении технологических потоков, а также в результате прямых ударов и вторичных проявлений молнии, все оборудование и трубопроводные системы имеют защиту от прямых и вторичных проявлений молнии.

4) Пожарная безопасность.

В помещениях насосных предусмотрена автоматическая система порошкового пожаротушения.

В бытовых помещениях, помещениях венткамер, складов имеются дымовые пожарные датчики, сигнализация о возгорании или неисправности автоматически передается в пожарную часть по комплексной телефонной сети.

Ручные пожарные извещатели типа ИПР установлены с наружной стороны на выходе из помещений насосных.

Для возможности подачи пожарной воды предусмотрено подключение установки к кольцевой системе противопожарного водопровода завода, которая обеспечивает подачу нормативного расхода воды на передвижную технику

Для охлаждения при пожаре технологического оборудования установки предусмотрены лафетные установки с односторонней работой ствола типа ЛВ 2-2.

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		54

Кроме того, на установке применяются:

– водяной пар – используется главным образом для тушения пожара в закрытых помещениях, в печах и для тушения небольших загораний на открытых площадках. Пар разбавляет воздух, снижая в нем концентрацию кислорода, изолирует пламя от кислорода воздуха. Воздух, содержащий более 30 % об. пара, не поддерживает горение.

– кошма войлочная – применяется при тушении небольших загораний и для тушения горячей одежды на людях.

– сухой песок – применяется для тушения небольших очагов загорания и н/продуктов, которые нельзя, или не удастся, потушить паром или водой.

– порошковые огнетушители типа ОПУ-5 – предназначены для тушения жидких нефтепродуктов, твердых и газообразных веществ, а также в электроустановках, находящихся под напряжением до 1000 В.

5) для контроля за предельно допустимыми концентрациями веществ установка оснащена датчиками. При превышении ПДК срабатывает звуковая, световая сигнализация и аварийная вентиляция.

6) горячие, движущиеся и вибрирующие части механизмов изолированы кожухами.

7) для исключения падений с высоты предусмотрены ограждения.

8) для дополнительного информирования персонала о возможных опасностях предусмотрены предупреждающие таблички [11].

3.4 Охрана окружающей среды

С целью уменьшения неорганизованных выбросов вредных веществ в атмосферу, связанных с неплотностями аппаратуры, арматуры, фланцевых соединений, уплотнений, дренажей и т.п. предусмотрены следующие мероприятия:

– весь технологический процесс осуществляется в герметичной аппаратуре;

– выбор запорно-регулирующей арматуры и технологического оборудования соответствует рабочим параметрам и коррозионной активности среды;

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		55

- предусмотрена автоматизация технологических процессов, предупреждающая возникновение аварийных ситуаций;
- постоянные сбросы газов и паров на факел и в атмосферу отсутствуют;
- аварийное освобождение систем установки производится в аварийно-дренажную емкость с последующим охлаждением продуктов в этой емкости и откачкой по линии некондиции в парк насосом;
- использование герметичных насосов и насосов с двойными торцевыми уплотнениями;
- дренирование аппаратов перед остановкой на ремонт производится в аварийно-дренажную емкость;
- рассеивание вредных веществ, образующихся в результате сгорания топлива в печи, производится через дымовую трубу;

Мероприятия по защите водного бассейна: с целью предотвращения загрязнения водоемов на производстве применяется оборотное водоснабжение, сточные воды поступают в промышленную канализацию и проходят ряд очистных сооружений (нефтеловушки, механическую и биологическую очистку воды), контроль за качеством оборотной воды осуществляет центральная заводская лаборатория.

Утилизация твердых отходов: отработанный катализатор гидроочистки вывозится на утилизацию, демонтируемое оборудование, тара из-под смазки для динамического оборудования вывозится на специализированную площадку для складирования металлолома. В таблице 8 приведены твердые и жидкие отходы, и методы их утилизации.

Таблица 8 – Твердые и жидкие отходы

Наименование отхода	Место складирования, транспорт	Периодичность образования	Условие (метод) и место захоронения, обезвреживания, утилизации
Катализатор алюмо-кобальт-молибденовый	Склад завода	Один раз в 6 мес.	Вывозится с территории предприятия в специализированное предприятие

Наименование отхода	Место складирования, транспорт	Периодичность образования	Условие (метод) и место захоронения, обезвреживания, утилизации
Нефтешлам после чистки оборудования	Вывоз автотранспортом	1 раз в 4 года	Размещается в шламонакопителе БОС с возможностью утилизации на предприятии либо реализацией в специализированное предприятие.

В таблице 9 приведены источники выбросов вредных веществ, периодичность выбросов, методы их ликвидации и нормы допустимых выбросов.

Таблица 9 – Выбросы в атмосферу

Наименование источника выброса	Наименование и количество выбрасываемых загрязняющих веществ, т/год	Метод ликвидации, обезвреживания, утилизации загрязняющих веществ	Периодичность выбросов	Установленная норма предельно-допустимого выброса (ПДВ), г/сек.
Газовая компрессорная	H ₂ S – 0,000133 Метан – 0,393264	Рассеивание в атмосферу	Постоянно	0,000004 0,012470
Выбросы из дымовой трубы печей П-1, П-2	Метан – 6,0234 NO ₂ – 72,5334 NO – 37,5619 CO – 60,234 SO ₂ – 391,1459 Бенз(а)пирен – 0,000128 С (сажа) – 1,4291 Мазутная зола теплоэлектростанций (в пересчете на ванадий) – 0,3344	Рассеивание в атмосферу	Постоянно	0,191000 2,300020 1,191080 1,910010 12,40316 0,000004 0,045320 0,010600

					ВКР.191279.180301 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		57

Наименование источника выброса	Наименование и количество выбрасываемых загрязняющих веществ, т/год	Метод ликвидации, обезвреживания, утилизации загрязняющих веществ	Периодичность выбросов	Установленная норма предельно-допустимого выброса (ПДВ), г/сек.
Емкость с маслом	Масло минеральной нефтяное – 0,000002	Рассеивание в атмосферу	Постоянно	0,000005
Вентиляционные выбросы из сырьевой насосной	У/в C ₁₂ -C ₁₉ – 0,654616 МЭА-0,118061 H ₂ S-0,011999	Рассеивание в атмосферу	Постоянно	0,0209009 0,007539 0,0003831
Вентиляционные выбросы из горячей насосной	У/в C ₁₂ -C ₁₉ – 0,221756 H ₂ S-0,000444	Рассеивание в атмосферу	Постоянно	0,0141606 0,000028
Вентиляционные выбросы из бензиновой насосной	Бензин- 0,055546 H ₂ S-0,000055 У/в C ₁₂ -C ₁₉ – 0,019630	Рассеивание в атмосферу	Постоянно	0,003547 0,000004 0,001253

					ВКР.191279.180301 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		58

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе бакалаврской работы произведён анализ литературы описывающей процесс гидроочистки дизельных топлив от серосодержащих и ароматических соединений. Рассмотрены химизм процесса, аппаратное оформление, катализаторы, параметры ведения процесса, а также различные технологические схемы.

Исходя из задания, произведён технологический расчёт реактора установки гидроочистки дизельного топлива, составлен материальный баланс реактора, найдены количество гидрогенизата, равное 88056,57 килограммам в час, количество сероводорода, равное 1369,42 килограммам в час, температура на выходе из реактора равная 363 °С. Полученные данные сопоставимы с полученными на практике.

Также в работе рассмотрены вопросы безопасности и экологичности производства на данной установке. Изучены средства коллективной и индивидуальной защиты, основные места выбросов и твердые и жидкие отходы.

В заключительной части работы были выполнены чертежи технологической схемы установки гидроочистки.

Цели и поставленные задачи бакалаврской работы решены в полном объеме.

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>			
			<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>	<i>Бятец А.С.</i>				<i>Расчёт основного оборудования установки гидроочистки дизельного топлива</i>	<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>					<i>у</i>	<i>59</i>	<i>65</i>
<i>Н. контр.</i>	<i>Родина Т.А.</i>					<i>АмГУ, ИФФ, гр. 918-об</i>		
<i>Зав. каф.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>							

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Абдульминев, К. Г. Становление и развитие процесса гидроочистки дизельных фракций / К. Г. Абдульминев. – Уфа : УГНТУ, 2008. – 111 с.
- 2 Азев, В. С. Влияние соединений серы на противоизносные свойства дизельных топлив / В. С. Азев, А. В. Середа. – М. : Изд-во ТУМА ГРУПП, 2009. – 27 с.
- 3 Акимов, А. С. Гидродесульфирование сернистых соединений дизельной фракции и модельных соединений в присутствии массивных сульфидных катализаторов : дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук : 02.00.13 / А. С. Акимов ; ИХНСО РАН. – Томск, 2015. – 117 с.
- 4 Аспель, Н. Б. Гидроочистка моторных топлив / Н. Б. Аспель, Г. Г. Дёмкина. – М. : Химия, 1977. – 160 с.
- 5 Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – Уфа : ГИЛЕН, 2002. – 672 с.
- 6 Баннов, П. Г. Процессы переработки нефти / П. Г. Баннов. – М. : ЦНИИТ, Энефтенхим, 2000. – 224 с.
- 7 Богомоллов, А. И. Химия нефти и газа: учеб. пособ. для вузов / А. И. Богомоллов, А. А. Гайле, В. В. Громова ; под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Драбкина. – 3-е изд.; доп. и испр. – СПб : Химия, 1995. – 525 с.
- 8 Будуква, С. В. Регенерация нанесенных Со-Мо катализаторов глубокой гидроочистки дизельного топлива: дисс. канд. хим. наук : 02.00.15 / С. В. Будуква ; ЦНХТ ИК СО РАН. – Новосибирск, 2011. – 125 с.
- 9 Варгафтик, В. Д. Справочник по теплофизическим свойствам жидкостей и газов / В. Д. Варгафтик. – М. : Наука, 1972. – 720 с.
- 10 Гайле, А. А. Ароматические углеводороды: выделение, применение, рынок / А. А. Гайле, В. Е. Сомов, О. М. Выршавский. – СПб. : Химиздат, 2000. – 544 с.

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>			
			<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>	<i>Бятец А.С.</i>				<i>Расчёт основного оборудования установки гидроочистки дизельного топлива</i>	<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>					у	60	65
<i>Н. контр.</i>	<i>Родина Т.А.</i>					<i>АмГУ, ИФФ, гр. 918-об</i>		
<i>Зав. каф.</i>	<i>Гужель Ю.А.</i>							

11 ГОСТ 17.2.3.02-2014. Правила установления допустимых выбросов загрязняющих веществ промышленными предприятиями. – Взамен ГОСТ 17.2.3.02-78; введ. 1.07.15. – М. : Стандартинформ, 2014. – 7 с.

12 ГОСТ 32511-2013. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия ; введ. 1.01.15. – М. : Стандартинформ, 2014. – 20 с.

13 Жилина, В. А. Ключевые подходы для получения дизельного топлива с ультранизким содержанием серы / В. А. Жилина // Теория и практика массо-обменных процессов химической технологии. – 2016. – С. 80-81.

14 Жилина, В. А. Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей : дис. канд. тех. наук : 01.04.22 / В. А. Жилина ; УГНТУ. – Уфа, 2022. – 212 с.

15 Жилина, В. А. Направления модернизации установок гидроочистки дизельного топлива / В. А. Жилина, Н. А. Самойлов // Нефтегазовое дело. – 2017. – № 2. – С. 90-109.

16 Канашевич, Д. А. Гидрообессеривание дизельной фракции в присутствии катализаторов, полученных с помощью механохимической активации / Д. А. Канашевич, Т. А. Федущак, Т. В. Петренко // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – № 3. – С. 58-61.

17 Капустин, В. М. Технология переработки нефти. Деструктивные процессы: учеб. пособие: в 2 ч. Ч. 2 / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : КолосС, 2007. – 334 с.

18 Кожемякин, М. Ю. Гидроочистка дизельного топлива / М. Ю. Кожемякин, М. А. Самборская, С. А. Дукарт // Вестник науки Сибири. – 2015. – № 23. – С. 28-30.

19 Митусов, Т. Н. Современное состояние производства дизельных топлив. Требования к качеству / Т. Н. Митусов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2009. – № 9-10 – С. 6-9.

20 Мхитарова, Д. А. Новейшие достижения в технологии гидроочистки дизельных топлив / Д. А. Мхитарова, Н. Р. Саровойтова, Т. Г. Хаимова // Информационно–аналитический обзор. – 2009. – № 4. – С. 6-10

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		61

21 Орочко, Д. И. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке / Д. И. Орочко, А. Д. Сулимов, Л. Н. Осипов. – М. : Химия, 1971. – 352 с.

22 Пат. 2555708 Российская Федерация, МПК В01J 37/02, В01J 37/08, В01J 21/04, В01J 23/88, С10G 45/08. Способ приготовления катализаторов для глубокой гидроочистки нефтяных фракций / Н. Н. Томина [и др.]. ; заявитель и патентообладатель СГТУ. – № 2013143688/04 ; Заявл. 27.09.2013 ; Оpubл. 10.07.2015, Бюл. № 19.

23 Пат. 2381258 Российская Федерация, МПК С10G 45/04. Способ гидроочистки дизельных дистиллятов / В. М. Капустин [и др.]. ; заявитель и патентообладатель ОАО «ВНИПИНЕФТЬ». – № 2017141522 ; Заявл. 22.09.2008 ; Оpubл. 10.02.2010, Бюл. № 4.

24 Рудин, М. Г. Карманный справочник нефтепереработчика / М. Г. Рудин, В. Е. Сомов, А. С. Фомин. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 2004. – 336 с.

25 Роснефтехим : Классификация дизельного топлива [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – М., 2007. – Режим доступа : <https://rosneftehim.ru/articles/klassifikatsiya-dizelnogo-topliva/>. – 31.01.2023.

26 Хавкин, В. А. Гидрогенизационные процессы на НПЗ России / В. А. Хавкин [и др.]. // Мир нефтепродуктов. – 2010. – № 3. – С. 25–29.

27 Самойлов, Н. А. Изменение характеристик катализатора при его длительной работе / Н. А. Самойлов, В. А. Жилина // Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза. – 2018. – С. 171-172.

28 Смидович, Е. В. Технология переработки нефти и газа / Е. В. Смидович. – М. : Химия, 1980. – 328 с.

29 Солодова, Н. Л. Гидроочистка топлив: учеб. пособие / Н. Л. Солодова, Н. А. Терентьева. – Казань: Изд-во Казан.гос. технол. ун-та, 2008. – 103 с.

30 Самойлов, Н. А. Информационные технологии и промышленные перспективы дифференциальной гидроочистки дизельного топлива [Электронный ресурс] // Neftegaz.ru : офиц. сайт. – 22.08.2022. – Режим доступа : <https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/748012->

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		62

informatsonnyetekhnologii-i-promyshlennye-perspektivy-differentsialnoy-gidroochistki-dizelnogotop/. – 30.01.2023.

31 Томина, Н. Н. Комплексный анализ сырья гидроочистки дизельного топлива / Н. Н. Томина [и др.]. // Нефтехимия. – 2009. – № 2. – С.130-136.

32 ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» ; введ. 18.10.2011. ; изм. 19.12.2019. – М. : АО «Кодекс», 2019. – 19 с.

33 Цветкова, М. Н. Установка гидроочистки дизтоплива [Электронный ресурс]. – М., 2017. – Режим доступа : https://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=8561. – 22.01.2023.

34 Шангареева, А. Н. Анализ возможностей энерго- и ресурсосбережения при гидроочистке широкой бензиновой фракции / А. Н. Шангареева // Иновационная наука. – 2021. – № 6. – С. 1-6.

35 Шишкин, С. Н. Комбинированный процесс экстракции - гидроочистки дизельных топлив / С. Н. Шишкин [и др.]. // Ресурсосбережение в химической технологии – 2012. – С. 3.

36 Шишкин, С. Н. Разработка химико-технологической системы комбинированного процесса гидроочистки дизельных топлив: дисс. канд. техн. наук: 05.13.01 / С. Н. Шишкин. – СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2013. – 135 с.

37 Эмирджанов, Р. Т. Основы технологических расчетов в нефтепереработке и нефтехимии: учеб. пособие / Р. Т. Эмирджанов, Р. А. Лемберанский. – М. : Химия, 1989. – 192 с.

38 Coulier, L. Hydrotreating model catalysts : from characterization to kinetics. [Phd Thesis 1 (Research TU/e / Graduation TU/e), Chemical Engineering and Chemistry]. Technische Universiteit Eindhoven.

39 Shirokopoyas, S. I. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons in the presence of dibenzothiophene over platinum-palladium catalysts based on alsa-15 aluminosilicates / S. I. Shirokopoyas, S. V. Baranova, A. L. Maksimov et al. // Petroleum Chemistry. – 2014. – № 2. – p. 94–99.

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		63

40 Pat. 4960505 US Process for the Hydrogenation of Hydrocarbon Oils //
Minderhoud J. K., Lucien J. (US)

					<i>ВКР.191279.180301 ПЗ</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		64