

ТЕМА 18. ОЦІНКА СТАНУ ТЕХНОГЕННОЇ НЕБЕЗПЕКИ НАФТОПЕРЕРОБНИХ ЗАВОДІВ

Мета вивчення теми

Ознайомитися з технологіями виробництва на нафтопереробних заводах, оцінити рівень їхньої пожежної небезпеки, розглянути заходи щодо забезпечення протипожежного захисту установок нафтопереробних заводів.

План

1. Характеристика технологічних процесів на нафтопереробних заводах.
2. Протипожежний захист установок термічного та каталітичного крекінгу.

1 Характеристика технологічних процесів на нафтопереробних заводах

Нафтопереробна промисловість України – галузь важкої промисловості, підприємства якої з сирової нафти виробляють різні нафтопродукти. Основна продукція нафтопереробної промисловості: паливо для карбюраторних (авіаційні та автомобільні бензини), реактивних (авіаційний гас), дизельних (дизельне паливо) двигунів, котельне паливо (мазути), моторні масла, спеціальні, різного призначення бітуми, парафіни, кокс для електродної промисловості, мастила тощо, всього – понад 300 найменувань.

Переробка нафти – складний багатоступеневий технологічний процес, в результаті якого отримують широкий асортимент товарних продуктів, що відрізняються структурою, фізико-хімічними властивостями, складом і сферами використання. Розрізняють первинну і вторинну переробку нафти. На нафтопереробних підприємствах установки первинної, вторинної переробки і гідроочистки зазвичай **з'єднані** в єдину технологічну схему (рис. 18.1).

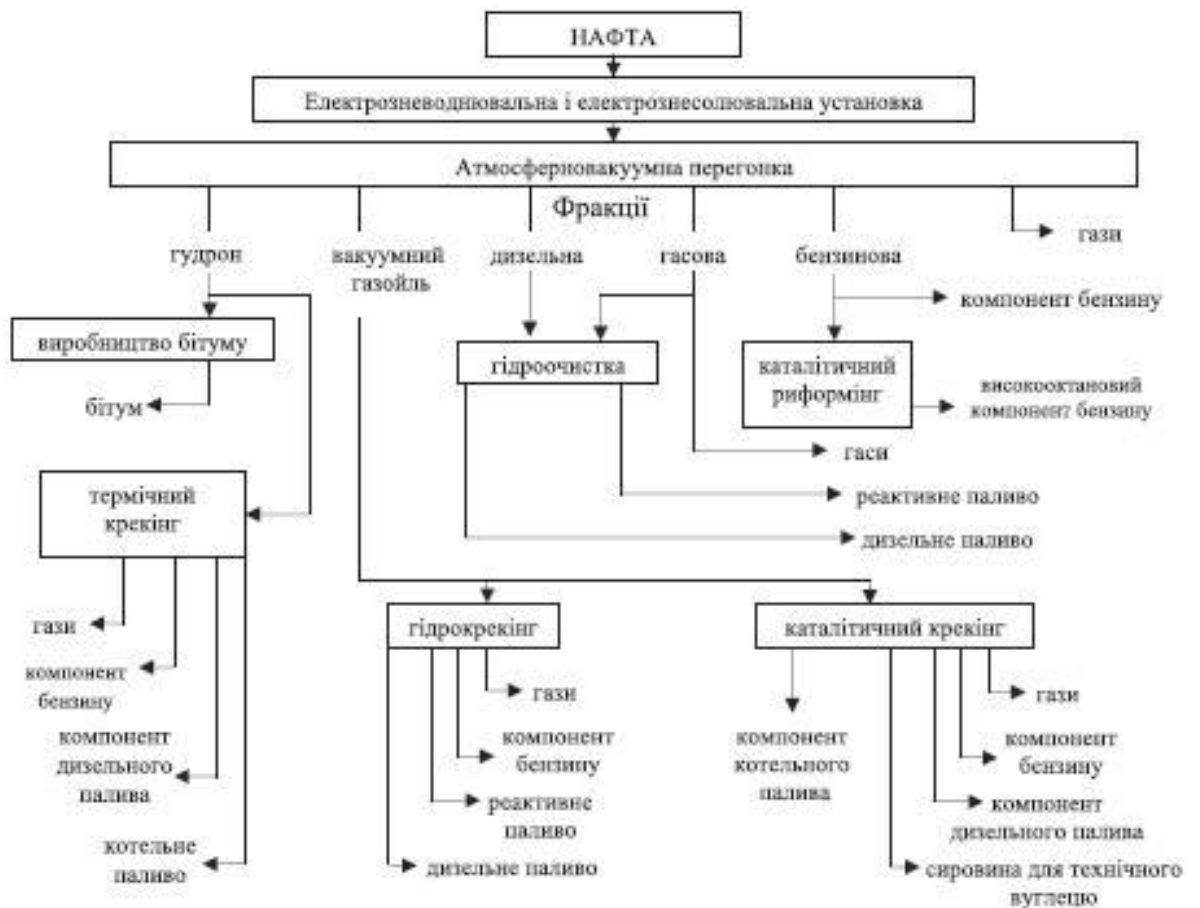


Рисунок 18.1 – Технологічна схема переробки нафти за паливним варіантом

Видобуток нафти супроводжується вилученням із природних підземних резервуарів значних кількостей газу, води, механічних домішок і солей. При надходженні на поверхню газ, розчинений у нафті, відокремлюють від неї за допомогою системи сепарації. Найбільш легкі компоненти вуглеводних газів відокремлюють від нафти в нафтових трапах, колонках і мірниках.

Найважчі вуглеводні газі відокремлюють від нафти в газових сепараторах. У трапі також відбувається очищення газу від нафтового пилу. Відділення газу від нафти і пилу в трапі відбувається за рахунок зміни тиску і швидкості нафтового потоку, що рухається. Для поліпшення процесу сепарації суміш, що надходить у трап, розприскують, для чого в трапах встановлюють спеціальні ґрати, відбійники, тарілки й інші пристосування.

Для розділення продуктів фонтанування високого тиску (вище 20 атм.) застосовують східчасту сепарацію, при якій досягається грубе фракціонування газу і використовується пластовий тиск для транспорту газу. Відділена від газу нафта спрямовується в промислові резервуари, а звідти на нафтопереробні заводи. При відділенні газу від нафти в трапах і інших пристроях відокремлюється й основна маса води і механічних домішок. Відділення домішок і води відбувається також при відстоюванні і збереженні нафти в промислових резервуарах.

Присутність у нафті механічних домішок ускладняє її транспортування по трубопроводах і переробку, викликає ерозію внутрішніх поверхонь труб нафтопроводів і утворення відкладень у теплообмінниках, печах і

холодильниках, що приводить до зниження коефіцієнту теплопередачі, підвищує зольність залишків від перегонки нафти (мазуту і гудронів), сприяє утворенню стійких емульсій.

Крім того, у процесі видобутку й транспортування нафти відбувається втрата легких компонентів нафти – (метан, етан, пропан і т. д., включаючи бензинові фракції) – приблизно до 5 % від фракцій, що википають до 100 °С.

З метою зниження витрат на переробку нафти, викликаних втратою легких компонентів і надмірним зношуванням нафтопроводів і апаратів переробки, нафта піддається попередній обробці.

Первинна переробка нафти. Сукупність процесів демінералізації нафти, переробки первинної нафти, вакуумної переробки мазуту, подальший поділ та очищення нафтових фракцій, одержаних при атмосферній та вакуумній перегонках. При первинній переробці первісний хімічний склад нафти не змінюється, тому її називають фізичною, недеструктивною або прямою перегонкою. Нафту поділяють на окремі фракції шляхом випаровування та подальшого поділу парів на фракції, які википають у певному інтервалі температур.

Для скорочення втрат легких компонентів здійснюють стабілізацію нафти, а також застосовують спеціальні герметичні резервуари зберігання нафти. Від основної кількості води й твердих частинок нафту звільняють шляхом відстоювання в резервуарах на холоді або при підігріві. Остаточну її зневоднюють і знесолюють на спеціальних установках. Однак вода й нафта часто утворюють важко роздільну емульсію, що сильно сповільнює або навіть перешкоджає зневоднюванню нафти.

У загальному випадку **емульсія** – це система із двох взаємно нерозчинних рідин, у яких одна розподілена в іншій у зваженому стані у вигляді дрібних крапель. Існують два типи нафтових емульсій: нафта у воді, або гідрофільна емульсія, і вода в нафті, або гідрофобна емульсія. Частіше зустрічається гідрофобний тип нафтових емульсій. Утворенню стійкої емульсії передують зниження поверхневого натягу на межі розділення фаз і створення навколо частинок дисперсної фази міцного адсорбційного шару. Такі шари утворюють треті речовини – емульгатори. До гідрофільних емульгаторів належать лужні мила, желатин, крохмаль. Гідрофобними є добре розчинні в нафтопродуктах лужноземельні солі органічних кислот, смоли, а також дрібнодисперсні частинки сажі, глини, оксидів металлов.

Продукти первинної переробки нафти, як правило, не є товарними нафтопродуктами. Наприклад, октанове число бензинової фракції складає близько 65, вміст сірки в дизельній фракції може досягати 1,0 % та більше, тоді як норматив складає, в залежності від марки, від 0,005 % до 0,2 %. Первинний прямий перегін нафти дає порівняно мало бензину – 4-25 % з різних нафт. Збільшення виходу бензину досягається застосуванням вторинної переробки більш важких нафтових фракцій, а також мазуту за допомогою методів деструкції, що дозволяє підвищити вихід бензину в кілька разів

Вторинна переробка нафти [Михайлюк]. Сукупність процесів деструктивної переробки нафти і очищення нафтопродуктів. При цьому

відбувається розщеплення великих молекул на дрібніші, які входять до складу легких палив. При вторинній переробці нафти застосовують термічний і каталітичний крекінг, риформінг, гідрокрекінг, гідроочистку, вісбрекінг, ізомеризацію і т.д.

Крекінг – процес глибокої зміни будови молекул нафти та нафтопродуктів, у результаті якого утворюються вуглеводні з меншим числом атомів вуглецю в молекулі. Процес ведеться при більш високих температурах (до 600 °С), часто при підвищеному тиску. При таких температурах великі молекули вуглеводнів «подрібнюються» на менші. Апаратура крекінг-заводів – в основному та ж, що й для перегонки нафти. Це – печі, колони. Але режим переробки інший. Сировина теж інша – мазут.

Мазут – залишок первинної перегонки нафти – густа і відносно важка рідина, його питома вага близька до одиниці. Зумовлено це тим, що мазут складається з складних і великих молекул вуглеводнів. Коли на крекінг-заводі мазут знову піддається переробці, частина складових його вуглеводнів подрібнюється на менші (тобто з меншою довжиною молекул), з яких саме й складаються легкі нафтові продукти – бензин, гас, лігроїн.

Розрізняють **термічний крекінг** – (низькотемпературний та високотемпературний) і **каталітичний крекінг**.

Низькотемпературний крекінг (НТК) (легкий крекінг) – перетворення важких нафтопродуктів (мазуту, солярового масла) в бензин. Параметри процесу – температура 450-490 °С, тиск 2-7 МПа.

Високотемпературний крекінг (ВТК) (глибокий крекінг) – призначений для крекінгу легкої сировини (лігроїну, гасу, газойля, бензину низької якості) з метою отримання бензинів з більш високим октановим числом. При цьому крекінгу відбувається не тільки отримання більш легкокиплячих фракцій, але відбувається і зміна скелету молекули сировини – утворюється ароматика. Температура процесу – 500-550 °С. Основна реакція термічного крекінгу – розщеплення вуглеводнів по вуглець-вуглецевих зв'язках за вільним радикальним механізмом. У результаті цієї реакції утворюються газоподібні та рідкі суміші насичених та ненасичених вуглеводнів:



Високотемпературний крекінг здійснюють під високим та низьким тиском. **ВТК під низьким тиском** (парофазний крекінг) – температура – 550-600 °С, тиск – 0,2-0,5 МПа. Сировина – різні дистилятні фракції. Отримують бензини. *Недоліком процесу* є отримання бензинів з меншим виходом, з меншою стабільністю. Отримані цим процесом бензини необхідно очищати. Але в той же час газу та легкі фракції цього крекінгу багаті ненасиченими вуглеводнями і є сировиною для багатьох хімічних виробництв. Слід відмітити, що до процесу ВТК при низькому тиску відноситься *піроліз*, який проводять при атмосферному тиску та високій температурі (до 720°С).

Основне призначення піролізу [Михайлюк] – отримання ароматичних вуглеводнів (бензолу, толуолу) та газу, який є багатим на ненасичені вуглеводні. Піроліз відрізняється від термічного та каталітичного крекінгу. Його проводять при атмосферному тиску та при високій температурі, при розпаді високомолекулярних вуглеводнів утворюються низькомолекулярні ненасичені сполуки (наприклад, ацетилен).

Процеси термічного крекінгу здійснюють в установках, що включають трубчасту піч, реакційний пристрій, випарники, ректифікаційні колони, газовідділювачі, теплообмінники, холодильники та інші. При термічному крекінгу нафтової сировини в результаті складних реакцій полімеризації і поліконденсації з олефінів і аренів на стінках реакційних апаратів з'являються відклади нафтового коксу чи карбоїдів, що небажано. Внаслідок того, що на практиці крекінгу піддаються складні суміші і в результаті одержують продукти дуже складного хімічного складу, важко встановити безпосередній зв'язок між компонентами сировини й одержуваними продуктами. Швидкість крекінгу в однакових умовах зростає з підвищенням температури кипіння вихідних нафтових фракцій. У сумішах швидше за все крекінгуються термічно менш стійкі високомолекулярні алкани й ацени з довгими бічними ланцюгами.

Швидкість реакцій крекінгу, кількість і якість одержуваних продуктів залежать від температури, складу сировини, тривалості крекінгу при заданій температурі, а також тиску в реакційній зоні. При термічному крекінгу одночасно протікають реакції термічного розкладання з поглинанням тепла і реакції ущільнення з виділенням тепла. Сумарний тепловий ефект негативний, тому необхідно підводити тепло ззовні. Таким чином, термічний крекінг важких нафтових фракцій дозволяє збільшити вихід бензину з розрахунку на вихідну нафту. Але бензини термічного крекінгу мають невисоке октанове число та низьку стабільність під час зберігання. Подальші дослідження призвели до створення процесу каталітичного крекінгу, який і дозволив вирішити ці проблеми.

Каталітичний крекінг (КК) – процес, що протікає на поверхні каталізатора з розщепленням вуглеводневого ланцюга та утворенням ароматичних вуглеводнів та циклічних олефінів. В КК реакції розщеплення протікають за іонним механізмом. Каталітичні процеси відрізняються від термічних тим, що пара нафтової сировини пропускається над каталізатором, що прискорює і направляє хід реакцій у бік утворення необхідних продуктів при більш м'яких умовах. При каталітичному крекінгу, у якому всі процеси перетворення вуглеводнів нафти протікають в умовах гетерогенного каталізу, отримують продукти, різко відмінні за складом від продуктів термічного крекінгу і піролізу [Михайлюк].

Каталізатори, які застосовуються в нафтопереробці, поділяють на метали (Ni, Pt, Pd), напівпровідники (Zn, Cr₂O₃, WS₂, MoO₂), ізолятор-алюмосилікатні каталізатори (Al₂O₃). Як каталізатори для крекінгу застосовують або алюмосилікати (природні глини), оброблені і збагачені присадками оксидів різних металів (Ni, Co, Cu, Mn і ін.), або спеціальні синтетичні маси на алюмосилікатній основі, так звані цеоліти і цеолітові системи.

Головним завданням каталітичного крекінгу, як і термічного, є розщеплення високомолекулярних вуглеводнів. За температури 200-300 °С переважають реакції деполімеризації, а при 300 °С і вище починається власне каталітичний крекінг. КК на алюмосилікатних каталізаторах є найбільш поширеним процесом в нафтопереробній галузі. За об'ємом сировини, що переробляється, він посідає друге місце після первинної перегонки нафти. Як сировину в цьому процесі частіше за все використовують нафтові фракції, що википають в інтервалі температур 300-500 °С (газойль – C₁₁-C₂₀, який використовують як дизельне та котельне паливо та вакуумний газойль – газойль з більш високою температурою кипіння, що одержаний вакуумною перегонкою мазуту, застосовують як моторне, машинне та змащувальне масло).

Параметри процесу каталітичного крекінгу – температура – 300-500 °С, тиск – атмосферний або дещо підвищений (0,2-0,3 МПа). Варіантом КК є **гідрокрекінг**, який проводять з використанням водню для переробки висококиплячих фракцій нафти (газойля, мазуту, гудрону) з отриманням скраплених газів, бензинів, дизельного палива, авіаційного палива, сировини для змащувальних масел. Параметри процесу: температура – 320-420 °С, тиск – 10-20 МПа. Каталізатори – суміші оксиду нікелю і вольфраму або оксиду кобальту і молібдену, що нанесені на цеоліти або аморфні алюмосилікати.

У промисловості існує три основних способи оформлення процесу КК:

- на стаціонарному шарі каталізатора;
- на рухомому шарі каталізатора;
- в киплячому (псевдоожиженому) шарі каталізатора).

Принцип роботи установки каталітичного крекінгу [Михайлюк] її роботи полягає в наступному: сировина – нафта, що підігріта в теплообміннику, поступає в атмосферну колону, де відбираються фракції прямої перегонки нафти. Знизу колони мазут поступає в трубчасту піч, звідки поступає до вакуумної колони. Гудрон виводиться знизу, а пари направляються в реактори КК. З реакторів КК відбираються продукти крекінгу. Основним і найбільш небезпечним апаратом установки КК є реактор. Конструкція реакційного апарата визначається типом процесу, що проводиться, а також типом каталізатора. Також на конструкцію апарата впливають умови проведення процесу (в рідкій фазі чи в газовій), тепловий ефект реакції, способи підтримання заданого робочого режиму в зоні реакції. Однією з найважливіших операцій в технологічній схемі КК є процес регенерації каталізатора. В процесі КК каталізатор швидко дезактивується за допомогою відкладення на ньому вугільного порошку (сажі). Також в процесі КК відбувається закоксування каталізатора. Тому технологічна схема КК повинна містити також апарат, що відповідає за регенерацію каталізатора – регенератор. Регенератор установки КК з рухомими гранульованим каталізатором призначений для випалювання коксу з каталізатора з метою відновлення його активності і являє собою вертикальний апарат квадратного перерізу 3,5x3,5 м висотою 24,4 м. По висоті мається декілька зон (до 9), кожна з яких містить пристрої для введення повітря та виводу газу. Також є охолоджуючі змішувачі.

Температура в печі може досягати 700 °С, і тому для захисту апарата його зсередини захищають футеровкою з вогнетривкої цегли товщиною 250 мм та ізоляцією з листового азбесту.

Типовий реактор КК [Михайлюк] представляє собою циліндричну судину однакового або різного діаметра, закритий на кінцях днищами (кришками). Усередині корпусу розташовані опорні решітки для каталізатора, розподільчі направляючі та збірні пристрої, теплообмінні пристрої, сепаратори, пристрої для перемішування та тощо. Під час проектування реакторів КК враховують їх функціональне призначення, розділяючи реакційну зону і зону регенерації каталізатора, бо в цьому випадку безперервність процесу можна забезпечити організацією циркуляції каталізатора між реактором і регенератором.

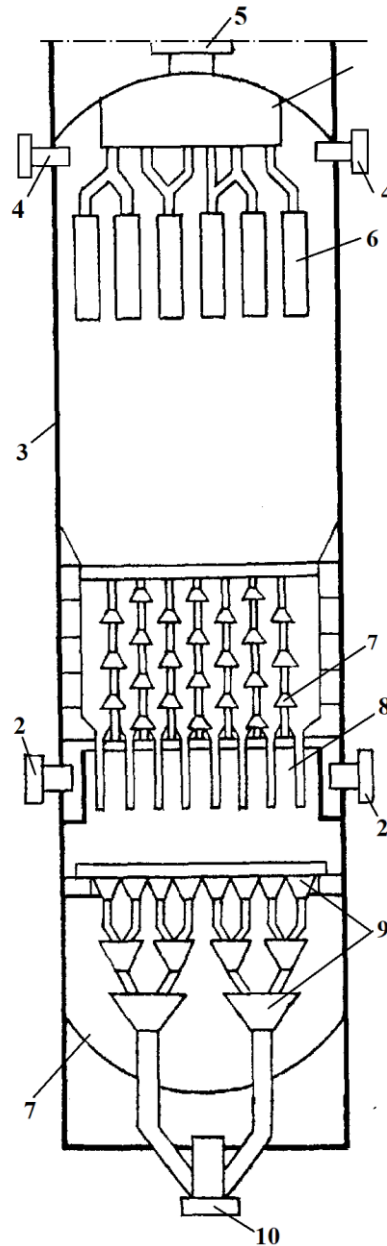
У тому випадку, коли циркуляцію каталізатора здійснити не вдається, в одному апараті здійснюють і основну реакцію і регенерацію каталізатора або його заміну. Для забезпечення безперервності процесу необхідно мати декілька апаратів. Для інтенсивного перемішування контактуючих середовищ реактор має пристрій для перемішування спеціальної конструкції. Інколи реактор виготовляють пустотілим у вигляді змієвика (наприклад, трубчаста піч для піролізу вуглеводнів) або циліндричної пустотілої судини (для коксування). Поверхня теплообміну може бути виконана або у вигляді трубних поверхонь, вбудованих в реактор, або у виді рубашки на зовнішній поверхні апарата.

В деяких випадках для підведення або відведення тепла використовують змішування сировини з каталізаторами або інертними теплоносіями, випаровування в реакційній зоні компонентів сировини тощо. Слід зазначити, що на установках КК реактор і регенератор розміщуються окремо, а якщо на установці КК однократний підйом каталізатора, тоді реактор і регенератор виготовляють як один апарат. В цьому випадку реакційна частина частіш за все розташовується зверху, а регенератор внизу.

Реактор установки КК з рухомим шаром каталізатора [Михайлюк]. Реактор призначений для крекінгу газойлю при 450-500 °С та тиску 0,1 МПа за наявності гранульованого алюмосилікатного каталізатора. Діаметр корпусу складає 3,9 м, висота – близько 16 м. Усередині корпусу розташовані верхній розподільчий пристрій для рівномірного розподілу каталізатора, реакційна зона, сепараційний пристрій для відділення парів продуктів реакції від каталізатора, зона відпарювання (для видалення легко летючих компонентів з каталізатора) та нижній пристрій –збірник для каталізатора (рис.18.2).

Температура в реакторі підтримується на заданому рівні зміною трьох величин: температури регенованого каталізатора; температури сировини; кратності (швидкості) циркуляції каталізатора. Слід відзначити, що тип реактора залежить від типу реакційного процесу. Так наприклад, реактор каталітичного риформінгу має діаметр 4,5 м, висота шару каталізатора складає від одного до трьох діаметрів апарата, реактор каталітичного крекінгу з пилоподібним каталізатором має діаметр до 10 м і висоту до 30 м, реактор

гідрокрекінгу становить собою вертикальний циліндричний апарат з діаметром 3 м і висотою 38 м, по висоті має 6 реакційних зон.



1 – днище; 2 – штуцери для виходу пари; 3 – корпус; 4 – штуцери для введення сировини; 5 – штуцер для введення каталізатора; 6 – верхній розподільник каталізатора; 7 – патрубки для відведення пари («гірлянди»); 8 – переточувальні труби для каталізатора; 9 – нижній розподільник каталізатора; 10 – штуцер для виведення каталізатора

Рисунок 18.2 – Реактор установки КК з рухомих шаром каталізатора

Для отримання високооктанового моторного палива використовується каталітична переробка бензинових фракцій прямої перегонки нафти за допомогою водню під тиском з використанням каталізаторів, яка називається каталітичний риформінг (платформінг). Процес ведуть при тиску 1-5 МПа,

температурі – 500-530 °С. Каталізатори – платина з домішками ренію (платформінг) або суміш оксидів молібдену, кобальту та хрому, що нанесені на алюмосилікати. Також за допомогою риформінгу отримують ароматичні вуглеводні (толуол, циклогексан, метилциклогексан тощо). Установки риформінгу бувають двох типів – з періодичною та безперервною регенерацією каталізатора. Процес здійснюється послідовно в 3-4 окремих реакторах, об'ємом від 40 до 140 м³, перед кожним з яких продукти нагріваються в трубчастих печах. Суміш, що виходить з останнього реактора, відділяється від водню, вуглеводневих газів та стабілізується. Отриманий продукт – стабільний риформат охолоджується і відводиться з установки.

Потужність установок риформінгу складає від 300 до 1000 тис. т. сировини за рік. Оптимальною сировиною є важка бензинова фракція з інтервалами кипіння 85-180 °С. Сировина підлягає попередній гідроочистці – видаленню сірчистих та азотистих сполук, що навіть в незначній кількості отруюють каталізатор риформінгу. Процес гідроочистки бензинових, газових та дизельних фракцій від сірчистих та азотистих сполук полягає в наступному. Сировина змішується з газом, до складу якого входить водень. Газ поступає з циркуляційних компресорів, підтримують тиск в системі. Отримана суміш нагрівається в трубчастій печі до 280-340 °С, в залежності від сировини, потім поступає до реактора. Реакція проходить на каталізаторах, що містять нікель, кобальт або молібден під тиском до 50 атм. За таких умов відбувається руйнування сірчистих та азотистих сполук з утворенням сірководню та аміаку. В процесі за рахунок термічного розкладання утворюється незначна (1,5-2 %) кількість низькооктанового бензину, а при гідроочистці вакуумного газойля також утворюється 6-8% дизельної фракції. Продуктова суміш відводиться з реактора, відділяється в сепараторі від надлишку водневого газу, що повертається до циркуляційного компресора. Продукт поступає до ректифікаційної колони, з під-якої відкачується гідрогеніат – очищена фракція. Вміст сірки, наприклад, в очищеній дизельній фракції, може знизитися з 1,0 % до 0,005-0,03 % [Михайлюк].

Потужність установок гідроочистки може складати від 600 до 3000 тис. т на рік. Водень для реакцій гідроочистки надходить з установок риформінгу.

Таким чином, процеси термічного та каталітичного крекінгу характеризуються складністю апаратурного оформлення, жорсткими умовами про ведення процесів, наявністю великої кількості горючих речовин, нагрітих до високих температур, що часто перевищують температуру самоспалахування, а також наявністю різноманітних систем обігріву.

2 Протипожежний захист установок термічного та каталітичного крекінгу

Пожежна небезпека установок термічного та каталітичного крекінгу [Михайлюк] обумовлюється перш за все наявністю великої кількості ЛЗР, ГГ та інших горючих речовин і матеріалів, високим температурним режимом та

використанням додаткових небезпечних операцій (наприклад, періодичної регенерації каталізатора).

Основною сировиною та продуктами процесу ТК та КК є

[Михайлюк]:

- **мазут** – залишок атмосферної перегонки нафти – суміш важких вуглеводнів, горюча рідина темного кольору, густина 890-995 кг/м³, температура спалаху – більша 80 °С, температура самоспалахування – 350 °С, теплота згоряння 42000-44000 кДж/кг, ГДК – 300 мг/м³. Клас безпеки – 4. Мазути здатні під час горіння прогріватися на глибину, утворюючи зростаючий гомотермічний шар. Швидкість вигорання мазутів 6 см/год, швидкість зростання прогрітого шару 24-42 см/год, температура прогрітого шару та полум'я відповідно дорівнює 230-300 та 1000 °С. Вакуумною перегонкою мазуту одержують мастильні матеріали з різною температурою кипіння та в'язкістю – солярове, веретенне, трансформаторне та інші;

- **мастила** – в'язкі горючі рідини, тобто суміші високомолекулярних вуглеводнів. Густина мастил від 830 до 965 кг/м³. Мастила переважно є горючими рідинами з високою температурою спалаху 172-259 °С, за винятком зеленого та сивушного мастил, що мають температуру спалаху відповідно 65 та 40 °С;

- **газойль** - фракція нафти, що відбирається під час атмосферної перегонки при температурі 240-360 °С, складається з вуглеводнів С₁₁-С₂₀. Використовують як дизельне та котельне паливо, сировину для крекінгу. Горюча рідина з температурою спалаху понад 61°С та температурою самоспалахування – 300°С;

- **бензин** – суміш вуглеводнів С₆-С₁₁- фракція атмосферної перегонки нафти при температурі 40-180 °С, легкозаймиста рідина з температурою спалаху від мінус 44 °С до 30°С. Температура самоспалахування від 255 до 474 °С, область спалахування 0,76-8,1 %, ГДК – 100 мг/м³, клас безпеки – 4;

- **бензол** (С₆Н₆) – легкозаймиста рідина без кольору з характерним запахом, температура кипіння – 80,1 °С, температура спалаху – мінус 11 °С, температура самоспалахування 580 °С, температурні межі поширення полум'я: нижня – мінус 14 °С; верхня 13 °С; концентраційні межі поширення полум'я: нижня 1,43 %; верхня 8 %. При горінні дає кіптяве полум'я. Практично не розчиняється у воді, добре змішується з органічними розчинниками. Пари бензолу отруйні, ГДК 5 мг/м³;

- **толуол** (С₆Н₅СН₃) – легкозаймиста рідина, температура кипіння 110,8 °С, температура спалаху 7 °С, температура самоспалахування 535 °С, температурні межі поширення полум'я: нижня 6 °С; верхня 37 °С; концентраційні межі поширення полум'я: нижня 1,27 %; верхня 6,8 %. За властивостями схожий з бензолом.

Пожежна небезпека установок ТК та КК обумовлюється не тільки наявністю великої кількості горючих речовин, що обертаються при високих тиску та температурі, але і особливостями самих процесів крекінгу, а саме

[Михайлюк]:

- наявність великої кількості горючих речовин та матеріалів;

- процеси крекінгу мають ендотермічний характер, що обумовлює наявність великої кількості систем обігріву;
- температурний режим значно перевищує температуру самоспалахування сировини та продуктів крекінгу (500-800 °C);
- необхідність використання вогневого обігріву (наприклад, печі пролізу);
- наявність спеціальних пожежонебезпечних органічних теплоносіїв (масло, дітолілметан тощо, що використовуються для створення високих температур);
- застосування електрообігріву реакційної суміші;
- розміщення електронагрівальних елементів не тільки назовні, але і всередині реакторів;
- застосування реакторів з нерухомим шаром каталізатора;
- застосування в процесах крекінгу технологічних систем реактор – регенератор;
- можливість зміни складу сировини за умов виникнення труднощів в автоматичному регулюванні оптимальних умов процесу (робота печей пролізу);
- порушення контролю за тривалістю контакту сировини з поверхнею теплообміну.

Практика роботи установок показує **можливість вибухів та горіння вуглеводнів** як в реакторах, так і в лініях відводу регенераційних газів. Небезпека вибухів виникає під час пуску реакторів, а також при переключеннях на регенерацію та контактування, якщо система повністю не звільнена від повітря або вуглеводнів [Михайлюк].

Розглянемо пожежовибухонебезпеку системи «реактор-регенератор». Така двоапаратна система характеризується специфічними особливостями пожежної небезпеки. Реактор, що заповнений горючими продуктами та сполучений з ним регенератор, до якого подається повітря, являють собою дві посудини, що поєднані між собою. Горючі пари та гази знаходяться в них в стані рухомої рівноваги. Отже, порушення режиму тиску в реакторі або регенераторі буде сприяти утворенню горючих концентрацій усередині апаратів:

- при підвищенні тиску в реакторі горючі пари та гази можуть потрапити до регенератора;
- при підвищенні тиску в регенераторі повітря може перейти до реактора.

Причини підвищення тиску в системі (порушення динамічної рівноваги) [Михайлюк]:

- попадання води через нещільності теплообмінної поверхні котла-утилізатора в систему відводу продуктів горіння (випаровування води призводить до підвищення тиску в регенераторі та переходу повітря до реактора);
- при зупинці подачі води в конденсатори-холодильники, до яких надходять продукти реакції з реактора (при цьому горючі продукти можуть потрапити з реактора до генератора);

- при раптовому відключенні компресорів, що влаштовані в наступних цехах розподілу продуктів реакції;

- при утворенні пробок (так назване «зависання» каталізатора) в лініях, по яких транспортується каталізатор (в залежності від того, в якому місці утворилася пробка, можливе попадання повітря до реактора або горючих газів та парів до регенератора);

- зниження рівня каталізатора в реакторі або регенераторі;

- збільшення подачі вихідної сировини;

- недостатня сушка вуглеводнів, що поступають на реакцію;

- порушення нормального відведення продуктів реакції;

- недостатня подача пари або відсутність подачі пари на відпарювання каталізатора від вуглеводнів;

- підвищення температури в реакційній зоні реактора;

- зменшення швидкості руху каталізатора;

- низька температура в зоні регенерації каталізатора.

Вибухонебезпечні суміші, як продуктів горіння, так і продуктів неповного горіння, можуть утворитися не тільки в реакторах, регенераторах, але і в апаратах, що розміщені за ними – котлах-утилізаторах, скруберах, електрофільтрах тощо. Причиною утворення продуктів неповного горіння, що схильні до вибуху, є надлишок коксу на каталізаторі. Також, окрім коксу, на поверхні каталізатора відкладаються важкі (смолисті) вуглеводні [Михайлюк].

Регенерація сильно закоксованого каталізатора може привести до утворення продуктів неповного згоряння. За нормальних умов роботи на поверхні каталізатора після години контактування утворюється від 1 до 2 % вуглецю (коксу) відносно маси каталізатора. В деяких випадках кількість вуглецю може досягати до 2,5-3 %. Також причиною утворення продуктів неповного горіння є недостатня подача гарячого повітря в регенератор.

Крім вище розглянутих динамічних впливів на систему каталітичного крекінгу «реактор-регенератор», слід відзначити температурні впливи, що можуть призвести до пошкодження установки. Високі робочі температури в апаратах (в реакторі – 500-600 °С, в регенераторі 600-650 °С), а також можливість різкого зростання температури при порушенні технологічного регламенту сприяють утворенню високих внутрішніх напружень в конструктивних елементах, деформації апаратів та транспортних ліній.

Найбільший вплив температурні деформації мають на стан внутрішнього облицювання апаратів, а також на їх внутрішнє обладнання (решітки, циклони, розподільчі пристрої тощо). За відповідного вмісту коксу на каталізаторі, що виходить з реактора, температура в регенераторі може піднятися до 900 °С, а в окремих випадках – до 1000 °С, тобто на 300-400 °С більша за робочу температуру. Це може привести до деформації не тільки реактора, але і пов'язаних з ним транспортних ліній.

Кількість тепла, що виділяється при регенерації каталізатора, залежить від кількості повітря, що поступає в регенератор, бо вона визначає співвідношення між CO та CO₂ в регенераційних газах. Тепловий ефект реакції окислення вуглецю до CO значно нижчий за тепловий ефект окислення до CO₂.

При проведенні регенерації в бік значного утворення СО температурний режим в реакторі буде більш м'яким. Крім того, витрата повітря на згорання вуглецю до СО в 2 рази менша. Це приводить до зниження експлуатаційних витрат. Тому у ряді випадків регенерацію нормально закоксованого каталізатора проводять з таким розрахунком, щоб згорання коксу в регенераторі проходило з максимальним виходом СО. При цьому мінімальне співвідношення CO_2/CO підтримують в межах 1,05-1,25, що відповідає об'ємному вмісту СО в регенераційних газах, що дорівнює 9-10 %. Підвищення вмісту СО в газах регенерації призводить до значного збільшення пожежної небезпеки апаратів та транспортних ліній.

До джерел запалювання процесів термічного та каталітичного крекінгу відносяться [Михайлюк]:

- самоспалахування ГР і парової фази при виході їх назовні і зіткненні з повітрям;

- печі, реактори, вогневі ремонтні роботи на території або на прилеглих технологічних установках, нагріті елементи конструкцій, якщо їхня температура перевищує температуру самоспалахування пароповітряної чи газоповітряної суміші;

- самозаймання відкладень на внутрішніх поверхнях колон і трубопроводів, утворення пірофорних сполук;

- іскри, що утворюються при користуванні інструментом під час роботи та ремонту, іскри від електроустаткування, розрядів статичної електрики тощо.

Поширення пожежі на момент її виникнення швидко відбувається по:

- поверхні розлитих ЛЗР та ГР (частіше нагрітих);

- парогазоповітряній хмарі;

- дихальним лініям;

- трубопроводах промислової каналізації, трубопроводах, звільнених від продукту; поверхні теплоізоляції;

- поверхнях, площадках етажерок та території установок.

Основні вимоги до профілактики аварій пожеж та вибухів на установках термічного і каталітичного крекінгу полягають у наступному [Михайлюк]:

- автоматичне регулювання витрати повітря, що подається на регенерацію каталізатора;

- контроль димових газів, що виходять з регенератора на вміст СО (при виявленні СО в реактор та його шлемову лінію підводять азот);

- автоматичний контроль загальної витрати повітря, що подається до регенератора;

- постійний контроль за рівнем каталізатора в реакторі та регенераторі;

- автоматичне регулювання та контроль за температурним режимом установки (температуру контролюють в різних точках по висоті регенератора та реактора);

- контроль за кратністю циркуляції каталізатора;

- для захисту від ерозії трубопроводу проєктують із більшою товщиною (в місцях впливу ерозії);

- для безпеки процесу регенерації разом з чистим повітрям подають водяну пару;
- наявність систем автоматичного блокування відкривання та закривання засувки з автоматичною сигналізацією;
- для запобігання перегріву стінки реактора захищають футеровкою;
- використання іскробезпечного інструменту;
- застосування системи автоматичного блокування електрообігріву на випадок підвищення температури;
- блискавкозахист, заземлення реакторів;
- використання вибухозахищених вентиляторів (з алюмінієвих сплавів);
- дотримання правил пожежної безпеки при проведенні вогневих ремонтних робіт;
- реактори з небезпечним виробництвом розміщують на відкритих технологічних площадках або в ізольованому приміщенні, ізольованих кабінах, розділених залізобетонними стінами;
- реактори з горючими рідинами повинні мати аварійний злив.

Категорично забороняється використовувати кисень для продувки реакторів ТК та КК.

Отже, підвищений рівень пожежовибухонебезпеки установок термічного та каталітичного крекінгу, що обумовлюється наявністю великої кількості горючих речовин і матеріалів, жорсткими умовами здійснення технологічного процесу та складністю його апаратурного оформлення, вимагає суворого дотримання вимог протипожежного захисту.

Питання до самоконтролю: