УДК 665.642:504.05

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

–––––––

ECOLOGICAL ASPECTS OF CATALYTIC PROCESSES OF OIL REFINING

Шишова Наталья Викторовна
магистрант,
Кубанский государственный
технологический университет
shishova.natali@bk.ru

Литвинова Татьяна Андреевна
кандидат технических наук,
доцент кафедры технологии нефти и газа,
Кубанский государственный
технологический университет
soleado_STA@mail.ru

Косулина Татьяна Петровна
доктор химических наук,
профессор кафедры технологии нефти и газа,
Кубанский государственный
технологический университет
kosylina@rambler.ru

Аннотация. Рассмотрены тенденции развития нефтепереработки в области увеличения глубины переработки нефти и связанное с этим негативное влияние отрасли на окружающую среду. Определена роль каталитических процессов. Проанализированы основные источники образования, состав и доля суммарных вредных выбросов от нефтеперерабатывающих предприятий. Обосновано применение наилучших доступных технологий для минимизации негативного воздействия нефтеперерабатывающей отрасли на окружающую среду и рассмотрены пути решения наиболее значимых проблем. Проведена экологическая оценка отходов нефтепереработки, в том числе отработанных катализаторов. Охарактеризованы направления утилизации твердых отходов, предложен способ применения отработанных катализаторов в качестве вторичных материальных ресурсов для производства керамических изделий.

Ключевые слова: нефтепереработка, загрязнение, экологическая безопасность, наилучшие доступные технологии, отработанные катализаторы, утилизация, вторичные материальные ресурсы.

Shishova Natalya Viktorovna
Undergraduate,
Kuban state technological university
shishova.natali@bk.ru

Litvinova Tatyana Andreevna
Candidate of technical sciences,
Associate professor of technology
of oil and gas department,
Kuban state technological university
soleado_STA@mail.ru

Kosulina Tatyana Petrovna
Doctor of chemical sciences,
Professor of technology of oil
and gas department,
Kuban state technological university
kosylina@rambler.ru

Annotation. The trends of development of oil refining with increasing the oil conversion ratio and the impact on the environment are considered. The role of catalytic processes is determined. The main sources of formation, composition and quantity of total toxic emissions from oil refineries are analyzed. The application of the best available techniques is defended to minimize the negative influence of oil refinery on the environment. It's considered ways of solving the most important problems. An environmental assessment of oil refining waste, including spent catalysts was carried out. The trends of solid waste utilization are described. It's suggested the method of using spent catalysts as secondary material resources for the production of ceramic products.

Keywords: oil refining, pollution, environmental safety, best available technologies, spent catalysts, utilization, secondary material resources.

Современные темпы развития промышленности и возрастающие энергетические потребности человечества приводят к ежегодному росту нефтедобычи во всем мире. Общей тенденцией нефтяной отрасли является уменьшение разведанных запасов легкой нефти, практически весь прирост запасов происходит за счет тяжелой вязкой сернистой нефти [1]. В связи с этим наиболее широкое распространение получили процессы углубленной переработки нефти, среди которых преобладают каталитические процессы.

Среди процессов глубокой каталитической переработки нефтяных фракций в настоящее время одним из основных по мощности является каталитический крекинг. На сегодняшний день в России введены в эксплуатацию 20 установок каталитического крекинга, и стремление к увеличению глубины переработки нефти осуществляется путем введения новых и реконструкции действующих установок. Так, «Газпром нефть» планирует провести плановый ремонт установки Московского нефтеперерабатывающего завода (МНПЗ). По результатам ремонта мощность установки каталитического крекинга завода возрастет на 20 % , увеличится глубина переработки нефти, а также выход светлых нефтепродуктов [2]. Нефтеперерабатывающие заводы Краснодарского края также поддерживают общероссийскую тенденцию увеличения глубины переработки нефти за счет вовлечения каталитических про-

цессов. На данный момент Туапсинский НПЗ полностью модернизируется, устанавливаются колонны каталитического риформинга, реакторы каталитического гидрокрекинга и прочее оборудование, рассчитанное на производство высокооктановых бензинов и других высококачественных видов топлива [3]. В тоже время установки каталитической переработки нефти относятся к одним из главных загрязнителей на нефтеперерабатывающих предприятиях.

На технологических установках имеются как неорганизованные, так и организованные источники выбросов. На нефтеперерабатывающих предприятиях основными источниками организованных выбросов являются дымовые трубы технологических печей, печей дожига, котельных, свечи газомоторных компрессоров, регенераторов катализатора, электрофильтров, циклонов, скрубберов, вентиляционные трубы [4]. Значительную часть выбросов в атмосферу составляют так называемые неорганизованные выбросы. Потери возникают в результате нарушений герметичности аппаратуры и коммуникаций, от переполнения емкостей с разливом продуктов, аварийных сбросов газа и от многих других причин.

Нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия загрязняют все объекты окружающей среды: атмосферный воздух, водные объекты, почву. Выбросы нефтезаводов содержат до 250 химических веществ, треть из которых представляет вещества I и II классов опасности. Ежегодно предприятиями выбрасывается в атмосферу около 2000 т химических веществ и сбрасывается в водные объекты более 70 млн т загрязненных сточных вод.

В составе вредных выбросов в атмосферу от нефтеперерабатывающих предприятий (доля суммарного выброса) присутствуют следующие соединения: углеводороды – 23 %; оксиды серы – 16,6 %; оксиды азота – 2 %; оксиды углерода – 7,3 %. В сточных водах находятся такие соединения, как сульфаты, хлориды, соединения азота, фенолы и соли тяжелых металлов. Достаточно сказать, что концентрация вредных веществ в воде и воздухе вблизи нефтеперерабатывающих заводов превышает ПДК в десятки и сотни раз [5].

Целесообразно для решения проблемы негативного воздействия отрасли на окружающую среду применять активно развивающееся в мире и Российской Федерации направление наилучших доступных технологий. НДТ представляет собой технологию производства продукции (товаров), выполнения работ, оказания услуг, определяемую на основе современных достижений науки и техники и наилучшего сочетания критерия достижения целей охраны окружающей среды при условии наличия технической возможности ее применения [6, 7].

В ЕС разработан и применяется Европейский справочник по наилучшим доступным технологиям применительно к нефтегазоперерабатывающей промышленности – Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas [8]. Согласно данному справочнику существует ряд методов, применение которых способно обеспечить сокращение эмиссий вредных веществ и снижение воздействия на окружающую среду в целом (табл. 1).

Таблица 1 – Наилучшие доступные технологии каталитических процессов нефтепереработки

Метод НДТ	Описание
Оптимизация процесса	Сочетание рабочих условий или методов, направленных на уменьшение образования NO_X. Например, снижение избыточного количества кислорода в дымовых газах в режиме полного сгорания, продувка воздухом котла-утилизатора CO в режиме частичного сжигания при условии, что котел сконструирован надлежащим образом
Промоторы окисления с низким содержанием NO_X и CO	Использование вещества, которое избирательно способствует горению только CO и предотвращает окисление азота
Добавки для снижения NO_X	Использование специальных каталитических добавок для улучшения сокращения NO за счет CO. Применяется только в режиме полного сгорания в соответствующей конструкции и с достижимым избытком кислорода
Использование восстановителей SO_X в качестве присадок	Использование вещества, которое переносит серу, связанную коксовыми отложениями, из регенератора обратно в реактор
Использование сырья с низким содержанием серы (например, путем выбора гидрообработки исходного сырья)	Целью гидроочистки является снижение содержания серы, азота и металлов в сырье
Нерегенеративная очистка	Мокрая очистка или промывка морской водой
Регенеративная очистка	Использование специфического поглощающего SO_X реагента (например, поглощающего раствора), который обеспечивает извлечение серы в качестве побочного продукта в течение цикла регенерации, когда реагент используется повторно

В России выпуск справочника НДТ планируется на 2017 год [9], в настоящее же время для снижения негативного воздействия на окружающую среду каталитических процессов и обеспечения ресурсосбережения можно воспользоваться национальным стандартом ГОСТ Р 55096-2012 [10], в котором разработан и рекомендован к применению ряд методов для оптимизации управления технологическим процессом при регенерации катализаторов.

К одному из таких методов относится эффективное управление температурным режимом процесса регенерации. Раньше отходящий газ из регенератора пропускали через внутренний циклон для отделения пылевидного катализатора, далее он поступал в дожигатель СО, затем в атмосферу, часто через электрофильтр. При такой очистке в атмосферу попадало большое количество оксидов серы и азота. В настоящее время широко используется метод высокотемпературной регенерации, когда отпадает нужда в СО – дожигателе и радикально изменяется характер выбросов, однако сложность проведения процесса высокотемпературной регенерации заключается в том, что катализатор имеет свойство спекаться при высоких температурах [10].

Следует отметить также еще один организованный источник выбросов дымовых газов в атмосферу – печь, через которую первоначально проходит сырье и где нагревается до необходимой температуры процесса. Регулировка температуры в печи и времени пребывания там катализатора способствует достижению желаемых уровней содержания углерода и серы. Подавление выбросов оксидов азота, образующихся при горении либо из азота воздуха, либо по реакциям с азотом, содержащимся в топливе, возможно изменением характера горения топлива. Это может быть достигнуто использованием усовершенствованных горелок, дающих малый выход оксидов азота или рециркуляцией отходящих газов. Также снизить выбросы оксидов азота можно при помощи подачи влаги в зону горения в печи и в регенераторе. При подаче водяного пара в зону окисления температура снижается, а значит и процесс образования оксидов азота замедляется. Но данный метод редко используется в регенераторах, так как уменьшение температуры в регенераторе в большинстве случаев нежелательно для процесса крекинга. Использование герметизированных печей позволяет достичь высоких показателей улавливания дыма и копоти [10].

Немаловажными являются и энергоэкологические аспекты усовершенствования процесса регенерации катализаторов, к которым относится, в частности, предварительный подогрев воздуха, поступающего в зону горения печей. В том случае, если используется воздух, предварительно нагретый до 400 ºС, то температура пламени повышается на 200 ºС, а в случае предварительного нагрева до 500 ºС температура пламени увеличивается на 300 ºС. Увеличение температуры пламени приводит к более высокой эффективности и снижению общего потребления энергии. Альтернативой подогреву воздуха, поступающего в зону горения, служит предварительный нагрев материалов, сжигаемых в печи. Теоретически расчеты показывают, что каждые 100 ºС предварительного подогрева экономят 8 % энергии, на практике предварительный нагрев сжигаемых материалов до 400 ºС приводит к экономии 25 % энергии, в то время как предварительный нагрев до 500 ºС приводит к экономии 30 % энергии [10].

Однако катализаторы имеют определенный срок службы и с течением времени становятся необратимо дезактивированными и переходят в статус твердых отходов нефтеперерабатывающей отрасли, которые относятся к отходам II–V класса опасности в зависимости от их состава. Согласно ГОСТ Р 55096-2012, в настоящее время неуклонно возрастают объемы образования отходов с последующим их сжиганием или захоронением на полигонах. Распространены несанкционированные свалки, продолжается загрязнение рек отходами, слабо внедряются технологии по вовлечению отходов в хозяйственный оборот. Не используется международный опыт в области обращения с отходами. Таким образом, образование, накопление и размещение отходов является одной из центральных экологических проблем нефтепереработки.

Наиболее рациональным и перспективным путем решения проблемы утилизации отходов, в том числе и отработанных катализаторов, является их применение в качестве вторичных материальных ресурсов.

Существует целый ряд направлений обезвреживания и переработки отработанных катализаторов [11, 12, 13].

Для утилизации отработанных цеолитсодержащих катализаторов, образовавшихся в процессе облагораживания низкооктанового углеводородного сырья и содержащих в качестве основного компонента оксид кремния (табл. 2), разработан способ их применения как кремнеземсодержащей добавки в керамические материалы для улучшения технических характеристик [14].

Таблица 2 – Химический состав отработанного цеолитсодержащего катализатора

Содержание компонентов, %							
FeO	TiO_2	CaO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	MgO
0,06 ± 0,01	не обн.	0,06	21,6 ± 0,4	70,7 ± 0,4	0,0190 ± 001	0,03	0,27 ± 0,02

В ходе исследований было определено оптимальное количество добавок отработанных цеолитсодержащих катализаторов, не ухудшающее свойства изделий, которое составило 2–7 % [15]. К основным преимуществам разработанной технологии следует отнести:

- получение качественной продукции, соответствующей требованиям ГОСТ 530-12 [16];
- экологическая безопасность керамических кирпичей: обезвреживание отходов обжигом кирпича при температуре 1050 ºС путем выгорания коксовых отложений и других органических веществ;
- экономия сырьевых ресурсов.

Литература:

1. Золотухин В.А. Глубокая переработка тяжелой нефти и нефтяных остатков // Электронный научный журнал. – 2012. – URL : http://www.ngfr.ru/article (дата обращения 03.03.2017).
2. Информационно-аналитическое агентство химической отрасли. – URL : http://rcc.ru/article/gazprom-neft-planiruet-v-2017-godu-provesti-remont-na-moskovskom-npz-56181 (дата обращения 03.03.2017).
3. На Туапсинский НПЗ доставили крупнотоннажное оборудование для установки риформинга // neftegaz.ru. – 2015. – URL : http://neftegaz.ru/news/view/137603-Na-Tuapsinskiy-NPZ-dostavili-krupnotonnazhnoe-oborudovanie-dlya-ustanovki-riforminga (дата обращения 03.03.2017).
4. Владимиров А.И., Ремизов В.В. Экология нефтегазового комплекса : учебное пособие. – М. : Нефть и газ, 2003. – 416 с.
5. Госсен Л.П., Величкина Л.М. Экология нефтегазового комплекса. – Томск : Изд-во Томского университета, 2007. – 184 с.
6. Директива № 2010/75/ЕС Европейского парламента и Совета Европейского Союза «О промышленных выбросах» (о комплексном предотвращении загрязнения и контроле над ним) (новая редакция).
7. ГОСТ Р 54097-2010 Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии. Методология идентификации.
8. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas. – 2015. – URL : http://eippcb.jrc.ec.europa.eu (дата обращения: 07.03.2017).
9. Распоряжение Правительства РФ от 31.10.2014 № 2178-р «О поэтапном графике создания в 2015–2017 годах отраслевых справочников наилучших доступных технологий» (ред. от 07.07.2016).
10. ГОСТ Р 55096-2012 Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии. Обработка отходов в целях получения вторичных материальных ресурсов.
11. Шишова Н.В., Литвинова Т.А. Перспективы внедрения НДТ в катализаторную промышленность // Актуальные проблемы науки и техники – 2016 : сб. статей, докладов и выступлений IX Международной научно-практической конференции молодых ученых (Уфа, 16–18 ноября 2016 г.). – Уфа : Издательство «Нефтегазовое дело», 2016. – Т. 1. – С.186–188.
12. Литвинова Т.А., Цокур О.С., Косулина Т.П. О выборе наилучших доступных технологий утилизации отходов нефтегазовой отрасли // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6 (приложение «Технические науки»). – С. 53.
13. Киреев С.С., Литвинова Т.А. Направления обезвреживания и утилизации отработанных цеолитсодержащих катализаторов // Инновационные технологии по обезвреживанию и утилизации отходов нефтегазовой отрасли: электронный сборник научных статей по материалам международной научно-практической конференции (16 октября 2015 г.). – Краснодар : ООО «ПринтТерра», 2016. – С. 199–201.
14. Юдина А.Е., Литвинова Т.А., Косулина Т.П. Отработанные цеолитсодержащие катализаторы в качестве вторичных материальных ресурсов // Традиции, тенденции и перспективы в научных исследованиях / материалы IV международной студенческой научно-практической конференции. – Чистополь, ИНЭКА, 2010. – Ч. 2. – С. 349–352.
15. Литвинова Т.А., Косулина Т.П. Использование твердых отходов нефтегазовой отрасли в производстве керамических кирпичей // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2013. – № 92. – URL : http://ej.kubagro.ru/ 2013/08/pdf/60.pdf
16. ГОСТ 530-2012 Кирпич и камень керамические : Общие технические условия.

References:

1. Zolotukhin V.A. Deep processing of heavy oil and oil residues // Online scientific magazine. – 2012. – URL : http://www.ngfr.ru/article (date of the address 03.03.2017).
2. The information analytical agency of chemical branch. – URL : http://rcc.ru/article/gazprom-neft-planiruet-v-2017-godu-provesti-remont-na-moskovskom-npz-56181 (date of the address 03.03.2017).
3. Delivered to Tuapse Refinery the large-capacity equipment for installation of a reforming // neftegaz.ru. – 2015. – URL : http://neftegaz.ru/news/view/137603-Na-Tuapsinskiy-NPZ-dostavili-krupnotonnazhnoe-oborudovanie-dlya-ustanovki-riforminga (date of the address 03.03.2017).
4. Vladimirov A.I., Remizov of V.V. Ecology of oil and gas complex : studias manual. – M. : Oil and gas, 2003. – 416 p.
5. Gossen L.P., Velichkina L.M. Ecology of oil and gas complex. – Tomsk : Publishing house of Tomsk university, 2007. – 184 p.
6. The directive No. 2010/75/EU of the European parliament and Council of the European Union «About industrial emissions» (about complex prevention of pollution and control over him) (new edition).
7. GOST P 54097-2010 Resource-saving. The best available technologies. Methodology identifikation.
8. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas. – 2015. – URL : http://eippcb.jrc.ec.europa.eu (date of the address: 07.03.2017).
9. The order of the Government of the Russian Federation from 31.10.2014 No. 2178-r «About the stage-by-stage schedule of creation in 2015-2017 of industry reference books of the best available technologies» (an edition from 07.07.2016).
10. GOST P 55096-2012 Resource-saving. The best available technologies. Processing of waste for receiving secondary material resources.

11. Shishova N.V., Litvinova T.A. The prospects of introduction of NDT in the catalytic industry // Actual problems of science and technology – 2016 : col. articles, report and performances IX International scientific and practical conference of young scientists (Ufa, on November 16–18, 2016). – Ufa : Oil and Gas Business publishing house, 2016. – T.1. – P. 186–188.
12. Litvinova T.A., Tsokur O.S., Kosulina T.P. About the choice of the best available technologies of recycling of oil and gas branch // Modern problems of science and education. – 2012. – No. 6 (Technical science appendix). – C. 53.
13. Kireev S.S., Litvinova T.A. The directions of neutralization and utilization of the catalysts fulfilled the zeolite of containing // Innovative technologies for neutralization and recycling of oil and gas branch: the electronic collection of scientific articles on materials of the international scientific and practical conference (October 16, 2015). – Krasnodar : LLC PrintTerra, 2016. – P. 199–201.
14. Yudina A.E., Litvinova T.A., Kosulina T.P. The fulfilled zeolite of containing catalysts as secondary material resources // Traditions, tendencies and prospects in scientific research / materials IV of the international student's scientific and practical conference. – Chistopol, INEKA, 2010. – P. 2. – P. 349–352.
15. Litvinova T.A., Kosulina T.P. Use of solid waste of oil and gas branch in production of ceramic bricks // the Polythematic network online scientific magazine of the Kuban state agricultural university. – 2013. – No. 92. – URL : http://ej.kubagro.ru/ 2013/08/pdf/60.pdf
16. GOST 530-2012 Brick and stone ceramic : General specifications.