

ГЕТЕРОГЕННЫЙ ФТАЛОЦИАНИНОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СЕРООЧИСТКИ

А.Г.Ахмадуллина, А.М.Маатаров, И.К.Хрущева, Б.В.Кужаев
В.В.Калачева, М.М.Альянов
ВНИМУС, ИХТИ

Наиболее активными катализаторами окислительных процессов сероочистки легкого углеводородного сырья и обезвреживания серо- и сероводородсодержащих пластовых вод и сернисто-щелочных стоков НПЗ являются фталоцианиновые катализаторы. В нашей стране в промышленном масштабе налажено производство дисульфидфталоцианина кобальта, который используется в процессе демеркаптанизации легкого углеводородного сырья по способу "ВНИМУС-12" на ПО "Салаватнефтеоргсинтез" и Новокуйбышевском НКК. В небольших количествах на опытно-заводском заводе НИИнефтехим в г.Уфе выпускается также полифталоцианин кобальта, который используется на американской установке "Мерокс" Ново-Уфимского НПЗ в процессе демеркаптанизации бутан-бутиленовой фракции. Указанные катализаторы являются водорастворимыми соединениями, что препятствует их использованию в процессах обезвреживания серосодержащих сточных вод, т.к. при этом происходит непрерывное расходование дорогостоящего катализатора и окрашивание очищаемых им стоков.

В течение 1979-82 г.г. ВНИМУСом совместно ИХТИ разработан новый гетерогенный фталоцианиновый катализатор на полимерной основе для процессов сероочистки - катализатор "ВНИМУС-1". Катализатор "ВНИМУС-1", изготавливаемый по ТУ 38.4015-82, обладает малым удельным весом (0,93-0,97 г/см³), высокой каталитической активностью в процессах жидкофазного окисления сернистых соединений молекулярным кислородом в водно-щелочной среде. Катализатор изготавливается из доступных, освоенных промышленностью ингредиентов на существующем оборудовании производства пластмасс и формируется в насадочные элементы с большой геометрической поверхностью и своим объемом (кольца Палля, Рашига, "бигуди" и т.п.) любым из известных методов переработки пластмасс: экструзией, литьем под давлением, прессованием, штамповкой или механической обработкой. Он выполняет одновременно роль насадки в окислительном реакторе,

способствуя улучшению массообменных процессов при жидкофазном окислении сернистых соединений кислородом.

Опытные партии катализатора "ВНИИУС-1" на полиэтилене высокого давления были изготовлены в 1981 г. на Казанском заводе "Оргсинтез" в виде гранул в количестве 120 кг, в 1982 г. - на ПО "Амгарскинефтеоргсинтез" в виде колец Рашига и "бигуди" в количестве 150 кг и на ПО "Салаватнефтеоргсинтез" в виде гранул в количестве 750 кг. В 1983 г. на Московском НПЗ изготовлена опытная партия катализатора "ВНИИУС-1" на полипропилене в количестве 50 кг, из которой сформованы кольца Палля. В этом же году планируется выпуск промышленной партии катализатора в виде колец Палля в количестве 5 т для организации промышленного внедрения процесса гетерогенно-каталитического окислительного обезвреживания сернисто-щелочных стоков (ГКООС) в XI пятилетке на Туапсинском НПЗ и Новокуйбышевском НКК.

В настоящее время обезвреживание сернисто-щелочных стоков отечественных НПЗ проводится методами карбонизации и нейтрализации. Обезвреживание стоков указанными способами сопровождается делением сероводородсодержащего газа не утилизируемого состава, сжигаемого на факелах и загрязняющего атмосферу выбросами H_2S и SO_2 . Эти процессы, кроме того, не обеспечивают достаточно высокой очистки стоков от сульфидов и неприятнопахнущих меркаптанов натрия, и являются энергоемкими, т.к. проводятся при температуре 90-100°C.

Суть процесса ГКООС заключается в жидкофазном окислении кислородом воздуха токсичных сероводорода, сульфидов и меркаптанов натрия, а также сульфитов, содержащихся в стоках, в менее вредные сернистые соединения: элементарную серу, тиосульфат и сульфат натрия и в нерастворимые в стоках органические дисульфиды. Катализатор "ВНИИУС-1" загружается слоями по высоте барботажного реактора работающего в режиме прямотока с циркуляцией обезвреживаемого раствора. Воздух для окисления сернистых соединений подается в низ реактора и отводится через каплеотбойник в ближайшую технологическую печь для сжигания содержащихся в нем следовых количеств сероводорода, меркаптанов и углеводородов, уносимых из стоков в процессе барботажа. Процесс проводится при температуре 40-50°C, давлении 3-5 атм.

Процесс ГКООС испытан на реальных сернисто-щелочных стоках Туапсинского, Батумского НПЗ, Новокуйбышевского НКК и сероводородсодержащих пластовых водах карьера трубки "Мир". Внедрение процесса ГКООС с использованием катализатора "ВНИИУС-1" взамен процессов нейтрализации и карбонизации позволит значительно сократить расход энергии и реагентов на очистку стоков, ликвидировать выбросы сероводорода и сернистого ангидрида в атмосферу и поступление токсичных сульфидов и меркаптанов натрия в водоемы. Ориентировочная стоимость установки гетерогенно-каталитического окислительного обезвреживания сернисто-щелочных стоков производительностью 10 тыс.т в год составляет 60 тыс.руб., стоимость одной тонны катализатора - 4 тыс.рублей. Ожидаемый экономический эффект от эксплуатации установки мощностью 10 тыс.т/год составляет 132 тыс.руб. в год.

Использование катализатора "ВНИИУС-1" вместо гомогенных фталоцианиновых катализаторов в процессах демеркаптанизации легкого углеводородного сырья позволит сократить расход фталоцианина количества на очистку, значительно улучшить санитарно-гигиенические условия труда, упростить технологию проведения процесса за счет исключения из технологической схемы демеркаптанизации узла приготовления катализаторного комплекса.

Разработанный катализатор и способ его изготовления защищены заявкой на изобретение № 3003195/23-04 от 28.08.80 г., на которое 06.08.81 г. получено положительное решение о выдаче авторского свидетельства.