

УДК 541.128

ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА АПКГС-20Ш ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ВОЗДУШНЫХ ВЫБРОСОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАУЧУКА НА ОАО «ВОРОНЕЖСИНТЕЗКАУЧУК»

© 2011 г. **Г.О. Турков**¹,
А.И. Алешин², **Т.В. Туркова**³,
П.А. Стороженко⁴,
А.В. Асеев⁵, **С.В. Сафронов**⁵

¹ ООО «Зюд-Хеми Алвиго Каталисту», Москва

² ООО НТЦ «АЛВИГО-М», Москва

³ ООО «Уралдрагметмеханика», Электрогорск

⁴ ФГУП ГНИИХТЭОС, Москва

⁵ ОАО «Воронежсинтезкаучук»

При производстве синтетических каучуков на стадии сушки образуется значительное количество газовых выбросов, требующих очистки. На Ефремовском и Воронежском заводах синтетических каучуков действуют промышленные установки каталитической очистки газовых выбросов в атмосферу от толуола, стирола и олигомеров бутадиена. При создании этих установок испытывались катализаторы на основе как благородных металлов (Pt, Pd), так и оксидов марганца, меди, кобальта и др. Наиболее высокую активность на реальных смесях при объемной скорости 30—40 тыс. ч⁻¹ показали марганцевая руда (500—700 ч), гопкалит (1000 ч) и Pt-катализаторы, оказавшиеся наиболее стойкими [1, 2].

Применение катализаторов на основе благородных металлов сдерживается их высокой стоимостью (цена 1 г платины на 14.01.2011 г. 1739,56 руб.). Поэтому ВНИИСК (Воронеж) разработал катализатор АМК (ТУ 38.40361-2002), который производится на ОАО «Воронежсинтезкаучук» многократной пропиткой оксида алюминия по ГОСТ 8136-85 раство-

ром перманганата калия (см. табл. 1). Гарантийный срок эксплуатации катализатора АМК — год, однако реальный срок его службы не превышает 6—9 мес. Этот катализатор не подлежит регенерации и по окончании срока эксплуатации направляется на полигон твердых отходов для захоронения, так как является вторичным загрязнителем окружающей среды.

Предприятие ОАО «Воронежсинтезкаучук» (ВСК), расположенное в черте города и производящее каучуки на основе дивинила и стирола, в том числе и маслонеполненные, традиционно уделяет большое внимание очистке вентиляционных выбросов от органических загрязнений.

Основное количество газовых выбросов при синтезе каучуков образуется при их сушке. Состав примесей, мг/м³ (не более), на входе в каталитический реактор (числитель) и после очистки (знаменатель):

Толуол	403/29,3
Нефрас	500/26,5
Циклодекатриен (ЦДТ)	9,6/0,1
Додекатриен (линейный)	8,2/0,1
Моноксид углерода	—/15,0
Диоксид азота	—/10,1
Моноксид азота	—/1,9

Состав примесей определяется на ОАО «Воронежсинтезкаучук» методом газо-жидкостной хроматографии по специальной аттестованной методике, предусматривающей концентрирование примесей перед анализом. Точность измерения 0,01 мг/м³.

Турков Г.О. — аспирант ФГУП ГНИИХТЭОС, менеджер технического сервиса «Зюд-Хеми Алвиго каталисту». Тел.: (495) 797-25-99. E-mail: gleb.turkov@mail.ru.

Алешин А.И. — ст. науч. сотрудник ООО НТЦ «Алвиго-М». E-mail: aleksa-ecolog@mail.ru.

Туркова Т.В. — канд. хим. наук, вед. инженер ООО «Уралдрагметмеханика». Тел.: (496) 433-31-47. E-mail: tv_turkova@mail.ru.

Стороженко П.А. — член-корр. РАН, докт. хим. наук, профессор, ген. директор ФГУП ГНИИХТЭОС. Тел.: (495) 673-49-53.

Асеев А.В. — нач. отдела охраны окружающей среды ОАО «Воронежсинтезкаучук». Тел.: (473) 220-66-95.

Сафронов С.В. — начальник тех. отдела, зам. тех. директора того же предприятия. Тел.: (473) 220-65-26.

Система очистки воздушных выбросов на ВСК отсасывает загрязненный воздух из сушилок каучука, системы аспирации цеха и под давлением направляет в трубное пространство рекуперативного теплообменника, где этот воздух предварительно подогревается очищенным воздухом. Дальнейший нагрев отработанного воздуха до температуры реакции проводится в топке, где происходит его смешение с дымовыми газами, образующимися при сгорании природного газа. Нагретый до температуры контактирования отработанный воздух поступает в реактор, где, проходя через слой катализатора сверху вниз, очищается от органических примесей в результате их каталитического окисления. Очищенный воздух направляется в межтрубное пространство теплообменника, где охлаждается, и выбрасывается в атмосферу через трубу рассеивания. Схема установки очистки вентиляционных выбросов (VOBV) приведена на рис. 1. Всего в ВСК шесть реакторов каталитической очистки: четыре в одном цехе и два — в другом. Объем загрузки катализатора в реакторе — 5 т.

Технологические показатели процесса:

производительность агрегата, м ³ /ч	50000
температура в слое катализатора, °С.....	500
объемная скорость, ч ⁻¹ ,	≥10000
толщина слоя катализатора, мм.....	400

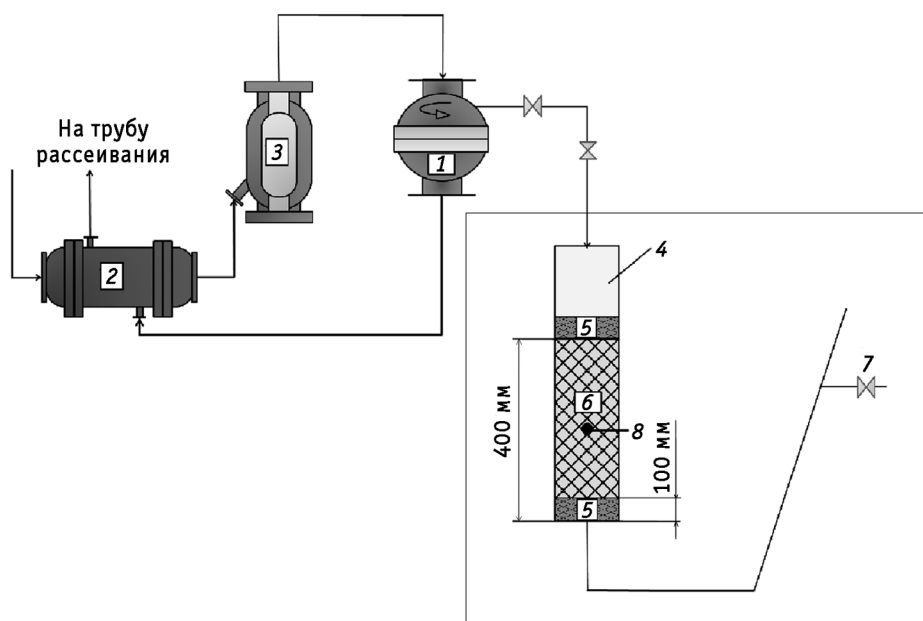


Рис. 1. Схема установки по очистке воздушных выбросов: 1 – промышленный каталитический реактор, 2 – воздухоподогреватель, 3 – топка, 4 – пилотный реактор, 5 – слой колец Рашига ($d = 10$ мм, $h = 12$ мм), 6 – слой катализатора АПКГС-20Ш, 7 – место отбора проб воздуха, 8 – термопара

Реакторы каталитической очистки от органических загрязнений работают при атмосферном давлении. Допустимые перегревы в слое катализатора АМК — не более 650 °С, катализатора АПКГС-20Ш — 750 °С определяются стабильностью текстуры носителя.

В производстве бутадиен-стирольных маслонаполненных каучуков используется масло ПН-6, которое содержит повышенное (> 4 %) количество сераорганических соединений. На качество каучука это не влияет, тем более что предполагается последующая серная вулканизация, однако при его сушке в конвективных сушилках сернистые соединения, попадая в газовые выбросы (по-видимому, после топки) в виде оксидов, поступают на катализатор, отравляя его. Для катализатора АМК это отравление необратимо, возможно, вследствие вымывания марганца из катализатора.

В связи с изложенным ОАО «Воронежсинтезкаучук» (ВСК) принял решение о замене катализатора на более активный и устойчивый. Для подбора катализатора предприятием была смонтирована пилотная установка параллельно промышленному реактору объемом 30 л. Для загрузки этого реактора на ООО «НИАП-Катализатор» было изготовлено 20 кг сферического катализатора АПКГС-20Ш на основе оксида алюминия марки АНКС-11 также производства ООО «НИАП-Катализатор». Основные показатели этого носителя:

Таблица 1

Основные показатели исходных* катализаторов АМК и АПКГС-20Ш

Катализатор	Внешний вид	Состав	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор по водопоглощению, %
АМК (ТУ 38.40361-2002 с изм.1)	Экструдаты ($d = 5 \pm 1,0$ мм, $h \leq 10$ мм), фиолетовые	$\text{KMnO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2,0%Мп)	0,55–0,65	249	80
АПКГС-20Ш (ТУ 2172-025-94509069-2008 с изм.1)	Сферические гранулы ($d = 4,5 \pm 0,5$ мм), черные	$\text{Pd}(0,2\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,67	340	59

*Отработанный катализатор АМК имеет слабо-розовый цвет, и никаким анализам после выгрузки не подвергается.

Таблица 2

Характеристика катализаторов

Катализатор, технические условия	Температура, соответствующая конверсии СО, %		
	25	50	75
ШПК(0,5(0,5%Pd)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), ТУ 6-68-5808009-321-91	140	175	195
ШПК-1(0,1%Pt)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), ТУ 6-09-55531-81	120	135	150
АПКГС-20Ш(0,2%Pd)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), ТУ 2172-010-49884536-2002	105	110	115

прочность, Мпа 6,5
 истираемость, мас.% 0,2
 общий объем пор, % 0,68
 удельная поверхность, м²/г 360
 средний диаметр пор, нм 4,926
 фазовый состав по данным РФА..... $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

В работе представлены результаты пилотных испытаний палладий-алюмооксидного «корочкового» катализатора АПКГС в очистке вентиляционных выбросов в сравнении с АМК (табл. 1).

Так как основные требования к катализатору дожиг органических загрязнений в вентиляционных выбросах — максимально высокая активность и продолжительный срок службы, в качестве носителя для катализатора использовали активный оксид алюминия марки АНКС-11 (ТУ 2163-0011-94509069-2006) с развитой поверхностью, высокой брэнстедовой кислотностью [3] (табл. 2). Выбор носителя обеспечивал катализатору тонкую (30-мкм) корочку. Вследствие высокой удельной поверхности носитель обеспечивал высокую дисперсность активного компонента — Pd.

Образцы катализатора были подвергнуты стандартным тестам на активность окисления оксида

углерода [4, 5] в лабораторных условиях. Оксид углерода — токсичный, наиболее часто встречающийся загрязнитель окружающей среды, поэтому практически все катализаторы глубокого окисления тестируются в процессе окисления СО. Метод тестирования включен в технические условия на широко применяемые катализаторы марок ШПК, ШПАК, ПАЛ Редкинского катализаторного завода.

Результаты испытаний катализатора АПКГС-20Ш в сравнении с промышленными ШПК-0,5 и ШПК-1 показали более высокую удельную активность (табл. 2). Изготовленные на основе ацетата палладия катализаторы АПКГС значительно превосходят по активности палладиевый контакт ШПК-0,5 и платиновый ШПК-1[6].

Для решения вопроса о возможности применения катализатора АПКГС-20Ш в промышленности были проведены пилотные испытания на реальных газовых выбросах в условиях промышленных колебаний параметров процесса. Пилотный реактор 4 с объемом загрузки 25—30 л размещался параллельно промышленному (см. рис. 1). Высота слоя катализатора в реакторе 0,3 м, сверху и снизу загружены кольца Рашига слоями по 0,1 м. Технологические параметры работы пилотного реактора (табл. 3) соответствовали параметрам работы промышленного

Таблица 3

Выборочные результаты аналитического контроля методом газо-жидкостной хроматографии по основным загрязняющим примесям (толуолу и нефрасу) работы пилотного реактора в течение 1,5 мес.

Дата контроля	Условия процесса		Толуол		Нефрас	
	$t, ^\circ\text{C}$	$V_p, \text{м}^3/\text{с}$	$C_{\text{вх}}, \text{мг}/\text{м}^3$	$\alpha, \%$	$C_{\text{вх}}, \text{мг}/\text{м}^3$	$\alpha, \%$
10.04.08	366	0,058	432,79	92,72	143,2	82,2
11.04.08	387	0,089	135,33	90,02	1 47,13	72,1
14.04.08	387	0,086	551,9	97,8	63,2	85,4
17.04.08	387	0,089	827,14	99,97	151,50	100
28.04.08	368	0,308	316,6	93,1	< 3,0	100
6.05.08	342	0,308	165,70	93,3	31,8	78,6
07.05.08	342	0,45	529,34	89,4	438,67	75,69
12.05.08	342	0,45	912,16	85,3	133,6	67,6
16.05.08	350	0,45	371,71	90,09	136,2	68,65
19.05.08	350	0,336	465,7	83,1	68,3	70,2
20.05.08	350	0,336	267,65	93,92	123,6	100
ПДК после печи дожигания, мг/м³			29,3		26,5	
Примечание. V_p – объемный расход, $C_{\text{вх}}$ – концентрация на входе, α – степень очистки.						

реактора за исключением температуры в слое катализатора, которая составляла 350–390 °С (до 500 °С).

Из табл. 3 видно, что объемный расход газовой смеси на пилотный реактор колебался в широком интервале от 208 до 1620 $\text{м}^3/\text{ч}$, что соответствует объемной скорости от 10 до 80 тыс. ч^{-1} . При этом в широком интервале изменялись концентрации примесей на входе в реактор, а степень очистки сохранялась достаточно высокой.

На основании эксперимента в условиях переменной нагрузки и нестабильных условиях процесса можно заключить:

— эффективность работы катализатора зависит от концентрации примесей на входе в реактор и нагрузки по газовой смеси, чем выше эти показатели, тем ниже степень превращения;

— проявляется тенденция к увеличению степени превращения примесей с повышением температуры в реакторе.

Полученные результаты опытных испытаний АПКГС-20Ш позволили принять решение о загрузке промышленного реактора каталитического дожига. В июне 2009 г. 5 т этого катализатора (содержащего 0,2 мас.% Pd), изготовленного и предварительно восстановленного на ОАО «Ангарский завод катализаторов» согласно ТУ 2172-010-49884536-2002, бы-

ли загружены в одну из печей дожига. После пуска в июле 2009 г. реактор находится в эксплуатации до настоящего времени.

Ниже приводятся сведения о составе воздушной смеси до и после установки обезвреживания воздушных выбросов (ОВВВ), характеризующие эффективность работы АПКГС-20Ш в 2009 г. Главные компоненты обезвреживаемого воздуха — растворители: нефрас (до 727 $\text{мг}/\text{м}^3$), толуол (до 1084 $\text{мг}/\text{м}^3$), циклогексан (до 22 $\text{мг}/\text{м}^3$). Способные к полимеризации компоненты (циклододекатриен и додекатриен) присутствуют в малом количестве (до 0,95 $\text{мг}/\text{м}^3$) при технологической норме для входящего воздуха 9,6 и 8,2 $\text{мг}/\text{м}^3$ соответственно.

На рис. 2, а–в представлены данные по степени очистки от нефраса, толуола и циклогексана.

На рис. 2 отчетливо видны значительные колебания концентраций загрязняющих примесей на входе в каталитический реактор (особенно для толуола и циклогексана). Тенденция к снижению степени очистки для толуола и циклогексана может быть связана как со значительными колебаниями концентраций на входе в реактор, так и с изменением температуры окружающей среды. На основании испытания активности катализатора в первом реакторе было принято решение о его загрузке во второй

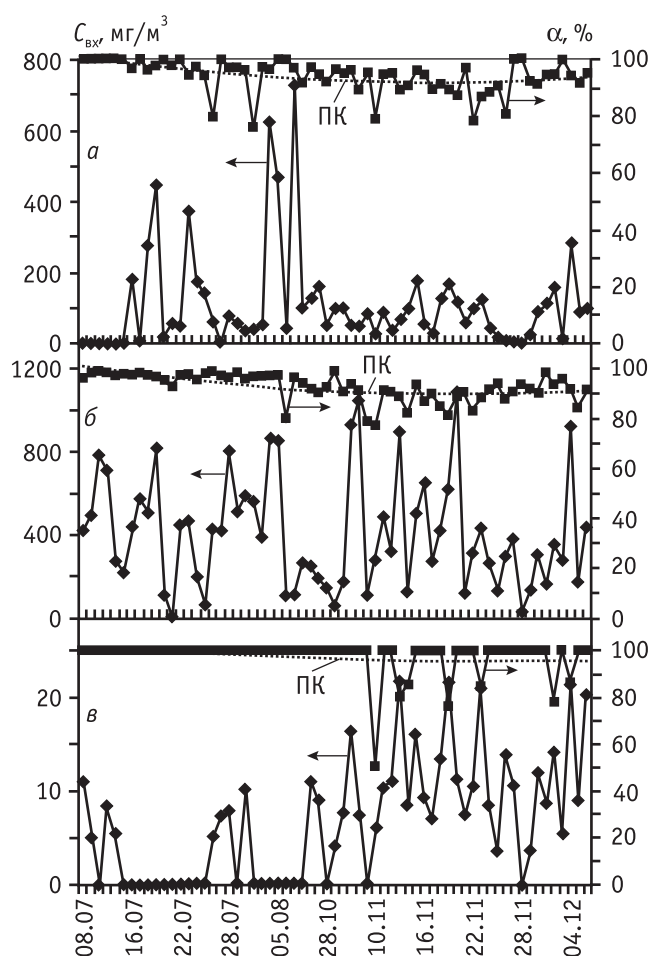


Рис. 2. Очистка выбросов на катализаторе АПКГС-20ш от нефраса (а), толуола (б), циклогексана (в); данные 2009 г.; ПК – полиномиальная кривая α

реактор. Для этого в июле 2010 г. ООО «НИАП-Катализатор» была изготовлена и поставлена партия АПКГС-20Ш для загрузки во второй реактор УОВВ ОАО «Воронежсинтезкаучук».

Выводы

1. Пилотные испытания катализатора АПКГС-20Ш на ОАО «Воронежсинтезкаучук» показали воз-

можность его использования в процессе очистки вентиляционных выбросов производства каучуков.

2. Отмечена стабильная работа катализатора в реальных условиях эксплуатации, которые значительно отличаются от регламентных по объемным скоростям и входным концентрациям: объемная скорость газа периодически превышает регламентную в восемь раз; входные концентрации толуола и нефраса периодически более, чем вдвое, превышают рекомендованные нормы; несмотря на периодическое увеличение концентраций основных загрязнителей выше регламентных норм, на выходе из каталитического реактора не было отмечено превышения регламентных концентраций.

3. Первая партия катализатора АПКГС-20Ш, загруженная в июле 2009 г., работает уже полтора года.

4. Опытные и промышленные испытания катализатора АПКГС-20Ш, содержащего 0,2 % Pd на активном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, позволяют рекомендовать его для использования в установках очистки вентиляционных выбросов предприятий, производящих синтетические каучуки.

Литература

1. Шеин В.С., Ермаков В.И., Нохрин Ю.Г. Обезвреживание и утилизация выбросов и отходов при производстве и переработке эластомеров. М.: Химия, 1987.
2. Хромых Б.С., Никулин Н.А., Фазлеев М.П. / В сб. «Окислительный катализ в химической технологии и промышленной экологии». Свердловск: изд-во УПИ. 1990. С. 103.
3. Стороженко П.А., Турков Г.О. и др. // Катализ в промышленности. 2010. № 3. С. 49
4. Мухутдинов Р.Х., Самойлов Н.А. Теория и практика каталитической очистки отходящих газов. Уфа: Гилем, 2002.
5. Тарарыкин А.Г., Кузнецова С.Ю., Никитина Е.Н. // Экология и промышленность России. 2005. № 5. С. 62.
6. Туркова Т.В., Кипнис М.А., Мотова О.Н. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1994. № 5. С. 15.