

УДК 665.658.6:542.943'7:547.261:66.097.3

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ВОД ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ОТ МЕТАНОЛА

М.В. Бренчугина, А.С. Буйновский, З.Р. Исмагилов*, В.В. Кузнецов*

Северская государственная технологическая академия, г. Северск

*Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, г. Новосибирск

E-mail: brenchugina@sibmail.com

Методом газовой хроматографии подтверждена принципиальная возможность глубокого каталитического окисления метанола в воде до ПДК. Рассмотрен процесс окисления метанола, содержащегося в кубовом остатке после стадии регенерации в концентрациях 1,5 мас. % и менее, на металлооксидных катализаторах на Al_2O_3 . Предложена принципиальная технологическая схема замкнутого технологического цикла извлечения метанола из производственных вод газоконденсатных месторождений, заключающаяся в регенерации метанола с последующим глубоким каталитическим окислением остаточных количеств метанола.

Использование метанола в системе осушки газов и в качестве ингибитора гидратообразования — основное технологическое направление применения его в газовой и нефтяной отраслях. Содержание метанола в производственных растворах, образующихся после его использования, колеблется в среднем в диапазоне 30...50 мас. %. Отсутствие в ряде случаев методов регенерации таких растворов и последующей глубокой очистки производственных сточных вод от метанола, обходится достаточно дорого как в денежном отношении, так и в плане ухудшения экологической обстановки вокруг данного месторождения. Доставка метанола на промыслы Крайнего Севера как минимум удваивает его стоимость. Систематические сбросы или сжигание производственных сточных вод, содержащих метанол, в окружающую среду, могут вызывать серьезные нагрузки на экосистемы данного района. Поэтому привлекают внимание технологии, направленные как на регенерацию метанола, так и на последующую стадию очистки от него.

В связи с этим, работы, направленные на разработку технологии выделения метанола из сточных вод газоконденсатных месторождений и возвращения основной части метанола в технологический цикл с последующим доведением остаточной концентрации метанола в сбрасываемых технологических водах до предельно-допустимой концентрации (3 мг/дм³), являются весьма актуальными.

Регенерация метанола может быть осуществлена ректификацией, как наиболее надежной и эффективной технологией, позволяющей извлекать из производственных вод до 99 мас. % метанола с остаточной концентрацией в кубовых водах около 1 мас. % и выше [1–4]. Из существующих деструктивных методов очистки производственных сточных вод наиболее перспективным представляется метод глубокого каталитического окисления [5, 6]. Однако, метод дорог из-за применения катализаторов из благородных металлов и их быстрого отравления. Поэтому, в отличие от существующих в настоящее время не очень эффективных технологий [7–10], предлагается технология, предусматривающая ректификацию с последующим окислением метанола в кубовом остатке в аппарате с кипящим

слоем катализатора. При использовании псевдооживленного слоя процесс окисления метанола должен протекать более эффективно [11], т. к. псевдооживленный слой катализатора способен к длительной работе со смесями, где концентрация примеси мала.

Учитывая низкое содержание в кубовом остатке метанола (1,5 мас. % и менее) и высокое содержание воды после стадии ректификации, необходимо было установить принципиальную возможность глубокого каталитического окисления метанола до диоксида углерода и воды, и подобрать катализатор, способный работать в этих условиях. Подбор катализатора, способного к работе в кипящем слое, осуществлялся с учетом таких требований, как селективность, механическая и термическая прочность, возможность регенерации, невысокая стоимость, а также стойкость в водной среде, поскольку вода оказывает сильное ингибирующее действие на активность катализатора [12]. Для проведения экспериментов были выбраны четыре промышленных катализатора на носителе из оксида алюминия, рекомендованных специалистами Института катализа СО РАН г. Новосибирска, удовлетворяющие всем перечисленным требованиям, табл. 1.

Таблица 1. Характеристики исследуемых катализаторов

Марка катализатора	ИК 12-74	ИК 12-73	ИК 12-72	ИК 12-70
Активная фаза	FeO	Cu – Cr – Mg	Mg – Cr	Cu – Cr
Содержание активной фазы, мас. %	≤5,5	1,2...10,6...1,8	3,0...12,0	5,0...11,3
Насыпная плотность, кг/м ³	1090	1090	1140	1100
Удельная поверхность, м ² /г	150	127	135	123

Экспериментальная часть

Для определения принципиальной возможности глубокого окисления метанола в воде эксперименты по окислению метанола различной концентрации проводились на установке с псевдооживленным слоем нанесенного катализатора в Институте катализа СО РАН им. Г.К. Борескова. Для предварительных испытаний был выбран катализатор ИК 12-73,

предположительно как наиболее активный. Эксперименты проводили при температуре 450 °С.

Для окончательного выбора катализатора, определения оптимальных параметров процесса и исследования поведения выбранных катализаторов последующие эксперименты проводились на проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора, рис. 1.

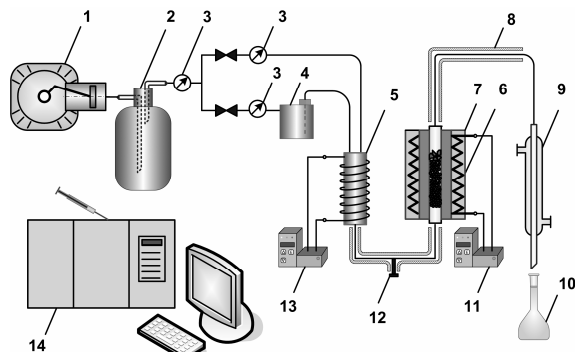


Рис. 1. Схема экспериментальной каталитической установки окисления метанола: 1) компрессор; 2) ресивер; 3) манометры; 4) емкость с исходным раствором; 5) испаритель; 6) реактор; 7) катализатор; 8) термоизоляция; 9) холодильник; 10) приемник конденсата; 11, 13) терморегуляторы; 12) отбор газовой пробы до реактора; 14) газовый хроматограф «Кристалл-2000М» с компьютерной обработкой данных

Методика эксперимента заключалась в том, что в реактор – 6 на решетку помещали требуемый объем исследуемого катализатора (высота слоя – 1...5 см). Затем проводили подготовку установки к работе, для чего включали компрессор – 1 для подачи воздуха в воздушную линию, регулируя его расход, и осуществляли подогрев установки до заданных температур процесса. Для перевода исходной жидкой смеси в парогазовую смесь температуру в испарителе – 5 устанавливали равной 250 °С, температуру реактора в зависимости от цели эксперимента – в пределах 250...450 °С. Все линии были термоизолированы для предотвращения конденсации воды из парогазовой смеси. После вывода установки на рабочий режим включали подачу исходной смеси с заданной концентрацией метанола. На выходе из реактора продукты реакции проходили через противоточный холодильник – 8 и делились на две фазы – жидкую (преимущественно вода) и газообразную (углекислый газ и воздух) с остаточным содержанием метанола. Газовая и парообразная фазы до и после реактора подвергали газохроматографическому анализу на содержание метанола.

Для определения рабочей температуры процесса окисления, при которой достигается максимальная степень окисления метанола, исследовали влияние температуры реактора каталитического окисления в диапазоне 250...450...250 °С с шагом в 50 °С на степень окисления метанола. Температура испарителя поддерживалась на уровне 250 °С.

Результаты и их обсуждение

Исследования, проведенные на установке с псевдооживленным слоем катализатора, показали (табл. 2), что даже при высокой степени разбавления растворов воздухом (45 мг/дм³) окисление происходит, и концентрация метанола в конденсированной парогазовой фазе на выходе из реактора составляет 2,2±0,2 мг/дм³ и менее, что ниже ПДК. Отмечено, что при концентрациях метанола в смеси менее 45 мг/дм³ начинается «проскок» метанола через катализатор, что сказывается на понижении степени очистки.

Таблица 2. Показатели окисления метанола в псевдооживленном слое катализатора ИК 12-73

Концентрация метанола (с учетом разбавления воздухом), ±0,2 мг/дм ³	Степень очистки (с учетом разбавления воздухом), %		
	В реакторе	В конденсате на выходе из установки	
120		0,5	99,6
		0,3	99,7
		0,3	99,7
		0,4	99,6
71		0,2	99,6
		0,2	99,6
		0,2	99,6
		0,2	99,6
54		0,1	99,7
		0,1	99,7
		0,6	99,8
		0,3	99,7
45		0,2	99,6
		0,2	99,6
		0,4	99,8
		0,4	98,8
30		0,4	99,8
		5,3	82,3
		6,0	80,0
		6,8	77,3
	5,9	80,3	

Примечание: В газовой фазе метанол не обнаружен

Результаты, полученные при проведении процесса глубокого окисления метанола на установке с неподвижным слоем катализатора, представлены в табл. 3. Из табл. 3 следует, что максимальная степень очистки воды от метанола достигается при использовании катализаторов ИК 12-73 и ИК 12-72 при температуре 450 °С. Такая достаточно высокая температура процесса может свидетельствовать о трудности разрыва связей метанол-вода. При температурах ниже 400 °С молекулы метанола внедрены в структуру воды, образуя разветвленные сети с водородными связями «спирт – вода» [13], в результате чего молекулы метанола «проскакивают» через катализатор, окисление не происходит. Таким образом, для того, чтобы достиглось глубокое окисление метанола, необходимо или повышать температуру процесса (что дорого), или увеличивать продолжительность контакта смеси с катализатором, или повышать концентрацию метанола в исходном растворе. Выполнение последнего условия нецелесообразно ввиду потерь метанола как реагента.

Таблица 3. Зависимость степени очистки от температуры процесса для разных катализаторов

Температура, °С	Концентрация метанола на выходе в жидкой фазе, мг/дм ³ / Степень очистки от метанола, %			
	ИК 12-74	ИК 12-73	ИК 12-72	ИК 12-70
250	5559,6 / 38,5	11672,1 / 27,4	11081,9 / 31,1	4216,4 / 53,4
300	988,8 / 89,1	3921,6 / 75,6	1991,1 / 87,6	371,4 / 95,9
350	67,4 / 99,3	869,8 / 94,6	1608,9 / 90,0	21,5 / 99,8
400	151,5 / 98,3	77,2 / 99,5	232,8 / 98,6	7,6 / 99,9
450	52,3 / 99,4	0,9 / 99,9	0,7 / 99,9	2,9 / 99,9

Примечание: 1. Исходная концентрация метанола составляла не более 2 мас. %; 2. В газовой фазе метанол не обнаруживался при температурах выше 400 °С

Следует также учесть, что окисление метанола может приводить к образованию различных промежуточных продуктов, появление которых зависит от типа катализатора, количества кислорода, участвующего в реакции, температуры процесса, давления. Установлено [12, 14], что основными продуктами неполного окисления метанола являются формальдегид CH_2O , муравьиная кислота НСOОН , диметиловый эфир CH_3OCH_3 , метилформиат НСOОCH_3 , метилаль $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$. На рис. 2 приведены возможные пути окисления метанола, которые разделены на две принципиальные группы: реакции, протекающие с участием кислорода (молекулярного или поставляемого катализатором), с образованием конечных продуктов – углекислого газа и воды; и реакции, протекающие которых возможно в бескислородной среде. В данной работе процесс окисления метанола осуществлялся в избытке кислорода. Стехиометрические расчеты с учетом условий проведения процесса окисления показали, что кислорода воздуха достаточно при проведении процесса в оптимальных условиях для глубокого окисления метанола до углекислого газа и воды.

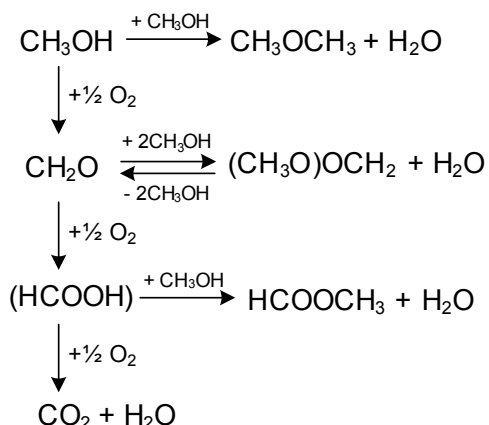


Рис. 2. Возможные пути протекания реакции окисления метанола

Исследование зависимости степени очистки от продолжительности контакта рабочей смеси со слоем катализатора проводилось при постоянной температуре 450 °С для катализаторов ИК 12-72 и ИК 12-73. Полученные результаты представлены на рис. 3.



Рис. 3. Зависимость степени очистки от продолжительности контакта

Видно, что при $\tau=0,9$ с окисление метанола на ИК 12-73 и ИК 12-72 практически равно 100 %, что в пересчете на концентрацию составляет 0,9 и 0,8 мг/дм³ соответственно. ПДК по метанолу в конденсате достигается для обоих катализаторов, однако, активность катализатора ИК 12-73 выше, чем ИК 12-72. В газовой фазе метанол не обнаруживался в обоих случаях, т. е. его содержание было ниже пределов обнаружения газового хроматографа ($\leq 0,1$ мг/дм³).

Ресурсные испытания выбранных катализаторов ИК 12-72 и ИК 12-73 показали стойкость катализаторов в водной среде при температуре 450 °С и высокую активность, не изменяющуюся в течение 100 ч непрерывной работы (рис. 4, 5).

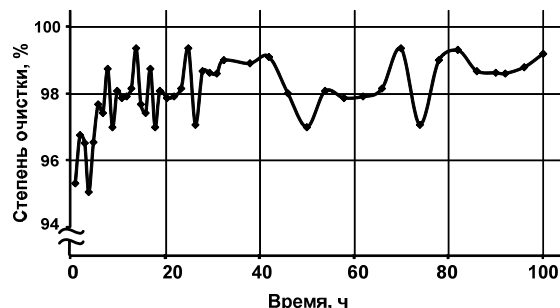


Рис. 4. Ресурсные испытания ИК 12-72

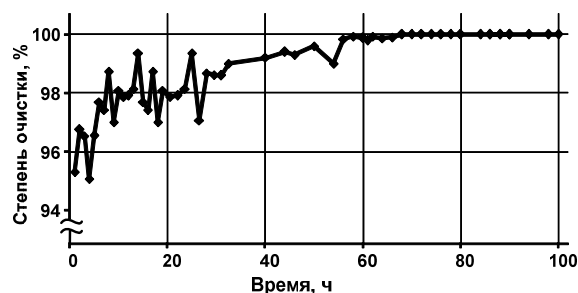


Рис. 5. Ресурсные испытания ИК 12-73

На рис. 6 и 7 приведены растровые электронные микрофотографии поверхности нового и отработанного катализатора ИК 12-73, из которых следует, что до ресурсных испытаний поверхность катализатора неоднородная и пористая, а после длительного взаимодействия с водой поверхность катализатора становится более однородной, поры менее выражены, спеки отсутствуют.

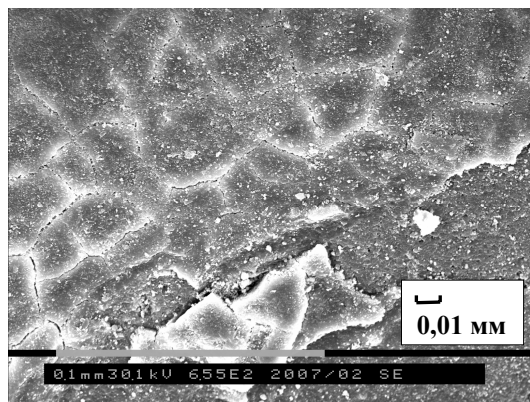


Рис. 6. Растровая электронная микрофотография поверхности катализатора ИК 12-73 до ресурсных испытаний

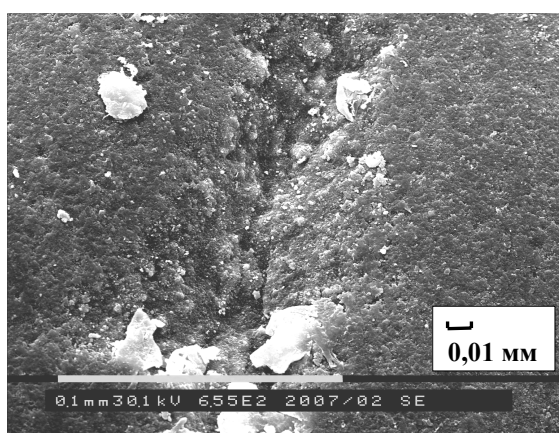


Рис. 7. Растровая электронная микрофотография поверхности катализатора ИК 12-73 после ресурсных испытаний

Элементный анализ обоих катализаторов, выполненный с помощью микроанализатора EDAX ECON IV, показал, что на поверхности катализатора до испытаний активные компоненты распределены неравномерно, в то время как на отработанном катализаторе на каждой точке поверхности наблюдается одинаковый состав. Показано, что площадь поверхности катализаторов, состав и содержание активных компонентов отработанных катализаторов практически не изменились. Это свидетельствует о том, что выбранные катализаторы способны к длительной эксплуатации в воде, которая не оказывает (или оказывает в очень малой степени) ингибирующего действия, и активность катализаторов на протяжении всех испытаний при одинаковых условиях остается неизменной.

На основе полученных данных можно предложить принципиальную и аппаратно-технологическую схемы замкнутого технологического цикла выделения метанола из сточных вод ГКМ и доведения его концентрации в технологических сбросных водах до ПДК (рис. 8, 9).

Исходный раствор метилового спирта поступает в теплообменник-подогреватель, а затем в тарельчатую ректификационную колонну, имеющую 24 ступени, где происходит разделение метанола и воды. Дистил-

лят охлаждается и поступает в сборную емкость, откуда метиловый спирт может быть возвращен в технологический цикл. Концентрация метанола в дистилляте достигает 90...99 мас. %. Кубовый остаток, содержащий метанол (1...10 мас. %), подается в каталитический реактор с катализатором ИК 12-73, нагретый до 450 °С. Сюда же подается нагретый воздух, который не только создает и нагревает псевдооживленный слой катализатора, но и способствует окислению метанола за счет содержащегося в нем кислорода.



Рис. 8. Принципиальная схема утилизации и очистки производственных вод ГКМ от метанола

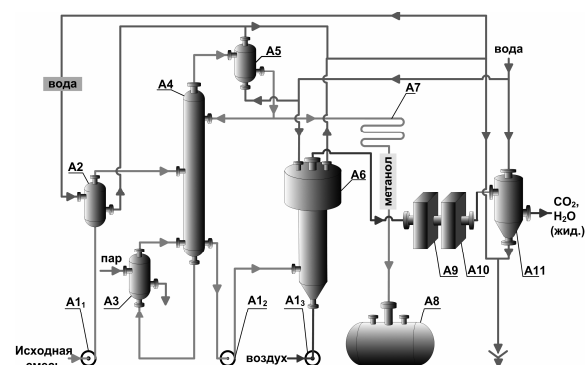


Рис. 9. Аппаратно-технологическая схема очистки производственных вод ГКМ от метанола: А1) насосы; А2) теплообменник-подогреватель; А3) кипятильник; А4) ректификационная колонна; А5) дефлегматор; А6) каталитический реактор; А7) холодильник дистиллята; А8) емкость для сбора дистиллята; А9, А10) фильтры (сборник унесенных частиц катализатора); А11) холодильник отходящей парогазовой смеси

Унесенные частицы катализатора улавливаются на фильтрах, либо в сборнике/циклоне, установленных на выходе из реактора. Относительно безопасные газообразные продукты окисления могут быть сброшены в атмосферу, а конденсат выпущен в водоем или использован в технологическом цикле в качестве оборотной воды.

Особенность предлагаемой технологической схемы заключается в том, что она является базой для реализации очистки сточных вод от метанола на различных газоконденсатных месторождениях.

Данная технологическая схема, а именно ее ключевой аппарат – каталитический реактор окисления с псевдоожиженным слоем катализатора позволяет решить проблему сброса производственных сточных вод, содержащих метанол, в окружающую среду. Помимо этого решается и экономическая проблема, т. к. большая часть метилового спирта возвращается в технологический цикл.

Выводы

1. Методом газовой хроматографии подтверждена принципиальная возможность глубокого каталитического окисления метанола в воде до ПДК.
2. 100 %-ное окисление метанола достигается при использовании медно-хромо-магниевого (ИК 12-73)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлев С.В., Карелин Я.А. и др. Очистка производственных сточных вод. – М.: Стройиздат, 1979. – 320 с.: ил.
2. Бухгалтер Э.Б., Дегтярев Б.В. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в северных районах. – М.: Недра, 1976. – 197 с.: ил.
3. Бухгалтер Э.Б. Метанол и его использование в газовой промышленности. – М.: Недра, 1968. – 238 с.
4. Жданова Н.В., Халиф А.Л. Осушка углеводородных газов. – М.: Химия, 1984. – 192 с.: ил.
5. Кутакова Д.А., Принь Е.М., Виск И.Н. и др. К вопросу выбора эффективной каталитической системы для новой технологии обезвреживания органосодержащих промтоходов // Экология химических производств: Тез. докл. Междунар. научно-техн. конф. 4–7 окт., 1994. – Северодонецк, 1994. – С. 102–103.
6. Пармон В.Н., Исмагилов З.Р., Кириллов В.А., Симонов А.Д. Каталитические теплофикационные устройства для решения экологических и энергетических проблем // Катализ в промышленности. – 2002. – Ч. 1. – № 3. – С. 20–29.
7. Бухгалтер Э.Б., Будников Б.О. Опыт проведения экологической экспертизы объектов нефтегазового комплекса // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2003. – № 4. – С. 11–17.
8. Бухгалтер Э.Б., Будников Б.О. Экологическая экспертиза объектов инфраструктуры газовой промышленности // Газовая промышленность. – 2002. – № 1. – С. 56–61.

и хромо-магниевого (ИК 12-72) катализаторов на носителе из оксида алюминия.

3. Определены оптимальные условия проведения процесса глубокого окисления метанола в воде: продолжительность контакта смеси с катализатором не менее 0,9 с, температура процесса не ниже 450 °С.
4. Предложена схема извлечения метанола из производственных вод газоконденсатных месторождений с последующей их очисткой, включающая стадию регенерации метанола ректификацией и стадию очистки сточных вод (кубового остатка после ректификации) от остаточных количеств метанола (1,5 мас. %) каталитическим окислением.
9. Мещеряков С.В., Воронцова И.В., Щугорев В.Д. Проекты более чистого производства // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2002. – № 9. – С. 8–12.
10. Богдановский Г.А. Химическая экология. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 237 с.
11. Пармон В.Н., Исмагилов З.Р., Кириллов В.А., Симонов А.Д. Каталитические теплофикационные устройства для решения экологических и энергетических проблем // Катализ в промышленности. – 2002. – № 4. – С. 28–33.
12. Tatiobuet J.M. Methanol oxidation as a catalytic surface probe // Applied catalysis A. – 1997. – V. 148. – P. 213–252.
13. Ивлев Д.В. Роль многочастичных корреляций в изменении термодинамических и кинетических параметров смесей гептан-метанол и трет-бутанол-вода: Дис. ... канд. хим. наук. – Иваново, 2002. – 128 с.
14. Исмагилов З.Р. Закономерности глубокого каталитического окисления некоторых классов органических соединений. Развитие научных основ каталитического сжигания в каталитических генераторах тепла: Дис. ... д-ра хим. наук. – Новосибирск, 1998. – 506 с.

Поступила 07.12.2006 г.