

ПРОБЛЕМЫ ТЕРМООКСИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ

А. Г. Ахмадуллина*, П. А. Кирпичников**

*Всероссийский НИИ углеводородного сырья, г. Казань

**Казанский государственный технологический университет,
г. Казань.

Начиная с конца 1985 г. на двух отечественных предприятиях Московском нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ) и Новокузнецком нефтехимкомбинате для очистки сернисто-щелочных стоков впервые в России стал использоваться гетерогенный катализатор на полимерной основе – катализатор сероочистки КС. Процесс очистки стоков, содержащих токсичные дурно пахнущие соединения дивалентной сульфидной и меркапидной серы, заключался в их окислительном обезвреживании обработкой кислородом воздуха при температуре 80–90 °С и давлении 0,1–0,5 Мпа в реакторе с катализатором КС, изготовленным в виде насадочных элементов с развитой геометрической поверхностью. Практика более чем 10-летней промышленной эксплуатации этого катализатора показала высокую термоокислительную стойкость его полимерного носителя по отношению к кислороду в условиях очистки стоков. Это, по-видимому, объясняется ионо-радикальным механизмом окислительных процессов в водно-щелочной среде, исключая цепные реакции термоокислительной деструкции полимера, а также наличием в реакционной смеси достаточного количества соединений неокисленной дивалентной серы, способной безрадикально взаимодействовать с образующимися при термоокислении полимера гидроперекисями, подавляя их выработанное разветвление.

Такие же длительные сроки службы катализатора КС были отмечены и на установках демеркаптанации бутан-бутиленовых фрак-

ций (ББФ) на Мажейкском (с 1990 г.), Московском (с 1992 г.), Олонецком (с 1995 г.), Лисичанском (с 1996 г.) и Омском НПЗ (с 1997 г.) где окислительный процесс также протекает в водно-щелочной среде.

Проблема термоокислительной деструкции полимерного носителя катализатора возникает при осуществлении окислительно-каталитической демеркаптанации кислородом воздуха в углеводородной среде, например, при демеркаптанации высококипящих нефтепродуктов, меркаптановая сера в которых представлена высокомолекулярными соединениями, не извлекаемыми щелочными растворами. Демеркаптанация таких нефтепродуктов осуществляется их непосредственной обработкой кислородом воздуха в реакторе с катализатором. При этом меркаптаны окисляются кислородом воздуха в органические дисульфиды или в алкилсульфонаты, остающиеся в исходном нефтепродукте. Лабораторными испытаниями было обнаружено, что термоокислительная стойкость полимерного катализатора в этих условиях сильно зависит от чистоты нефтепродукта и от материального оформления контактирующего с реакционной смесью технологического оборудования. Наличие в системе примесей металлов переменной валентности, таких как медь, титан, никель, кобальт, марганец и т.п., а также органических перекисей или гидроперекисей, являющихся инициаторами свободно-радикальных реакций окисления углеводородов, приводит к преждевременному разрушению катализатора из-за термоокислительной деструкции его полимерного носителя, а также к окислительному осмолению очищаемого нефтепродукта, сопровождающемуся его пожелтением. В этой связи должно быть уделено особое внимание к подбору материального оформления технологического оборудования установок демеркаптанации высококипящих углеводородных фракций и к составу каталитически активных компонентов самого гетерогенного катализатора окисления меркаптанов.