



УДК 541.128.13

А. Г. Ахмадуллина, И. К. Хрущева,
А. М. Мазгаров, Н. М. Абрамова

ГЕТЕРОГЕННЫЙ ФТАЛОЦИАНИНОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДА И МЕРКАПТИДА НАТРИЯ

В основе окислительного обезвреживания сернисто-щелочных стоков и демеркаптанализации легкого углеводородного сырья лежат реакции каталитического окисления сульфида и меркаптида натрия молекулярным кислородом. Наиболее активными и стабильными катализаторами окисления сульфида и меркаптида натрия являются фталоцианиновые соединения кобальта [1, 2]. Использовать в указанных процессах гомогенные катализаторы экономически нецелесообразно из-за непрерывного их расходования.

Гетерогенные катализаторы, полученные адсорбционной пропиткой пористых носителей (активированного угля, глинозема, бокситов, силикагеля, оксидов алюминия и магния и др.) растворами фталоцианинов [3—5], неустойчивы в водно-щелочных средах в режиме интенсивного барботажа окисляемого раствора кислородсодержащим газом. Более стойки в этих условиях катализаторы, полученные прививкой фталоцианинов металлов к полимерной основе [6—9], однако в промышленности их пока не применяют из-за сложности приготовления.

С использованием принципа крашения полимеров пигментами в массе [10] нами разработаны гетерогенные фталоцианиновые катализаторы, отличающиеся высокой механической прочностью и химической стойкостью в водно-щелочных средах. Эти катализаторы могут быть приготовлены в виде гранул на оборудовании для получения сажевого концентрата или концентрата красителей полиэтиленового или полипропиленового производства. Насадочные тела из гранул катализатора можно изготавливать на литевых машинах или экструдерах, установленных в цехах товаров широкого потребления этих же производств.

Вплавление частиц мелкодисперсного металлфталоцианина в полимер обеспечивает прочное удержание его на полимерном носителе. Частичное механическое изнашивание катализатора не сопровождается снижением его активности при эксплуатации, так как при этом поверхность катализатора обновляется и в работу вовлекаются частицы металлфталоцианина, расположенные в массе полимера. Лабораторные образцы гетерогенных катализаторов готовили смешением на

вальцах каталитически активного компонента с расплавом полимера до получения однородной массы с последующим формованием стружки толщиной 0,25 мм. Удельная поверхность катализатора составляла 150 см²/г.

Гетерогенные катализаторы испытывали на активность и стабильность при жидкофазном окислении сульфида и меркаптида натрия молекулярным кислородом в стеклянном барботажном реакторе периодического действия (диаметр 30 мм, высота 330 мм) при атмосферном давлении, температуре 40 °С и скорости подачи кислорода 30 мин⁻¹. В качестве модельных растворов использовали 5 %-ный водный раствор NaOH с 0,1 моль/л сульфида натрия и 15 %-ный водный раствор NaOH с 0,65 моль/л *n*-бутилмеркаптида натрия. Массовое соотношение растворов: катализатор = 5:1, суммарная поверхность катализатора 1500 см², длительность окисления 30 мин. Содержание сульфида и меркаптида натрия в окисляемом растворе определяли потенциометрически (ГОСТ 22985—78).

Установлено, что для приготовления гетерогенных катализаторов целесообразно использовать только водонерастворимые металлфталоцианины и пластиничные полимеры.

Введение в бензольное ядро фталоцианина кобальта электроноакцепторных —Cl, —CH₂Cl и электронодонорных —C(CH₃)₃ заместителей повышает каталитическую активность гетерогенных катализаторов. Учитывая доступность незамещенного фталоцианина кобальта (производится на Заволжском химическом заводе им М. В. Фрунзе), можно рекомендовать его в качестве каталитически активного компонента промышленного катализатора сероочистки КС-1.

Природа исследуемых полимеров практически не влияет на активность гетерогенных катализаторов. Выбор полимера определяется в основном температурным режимом сероочистки, исходя из максимально допустимой рабочей температуры полимера. Активность гетерогенных катализаторов возрастает с увеличением содержания каталитически активного компонента в полимере. Однако при содержании его выше

20 % (масс.) заметно понижается механическая прочность катализатора вследствие повышения хрупкости.

Катализатор на основе полиэтилена с 20 % (масс.) фталоцианина кобальта показал высокую стабильность при окислении сульфида и меркаптида натрия в 5—15 %-ном растворе NaOH в течение 300 ч. Пилотными испытаниями катализатора на основе полиэтилена с 10 % (масс.) фталоцианина кобальта установлено, что для окислительного обезвреживания концентрированных сернисто-щелочных стоков Туапсинского НПЗ ($S_{Na_2S} = 5-12$ % масс., $S_{RSNa} = 1-1,5$ % масс.) при температуре 50 °С, избыточном давлении 0,3—0,4 МПа и линейной скорости подачи воздуха ~0,04 м/с требуется 5—9 ч.

В настоящее время разработаны ТУ 38.4015—82, в соответствии с которыми на Московском НПЗ и в ПО «Салаватнефтеоргсинтез» выработаны опытные партии катализатора КС-1. Стоимость 1 т катализатора КС-1 в виде гранул 2989 руб., в виде колец Палля — 4500 руб. С использованием этого катализатора раз-

работаны процессы дезодорации и обезвреживания сернисто-щелочных стоков, а также процесс демеркаптаннизации легкого углеводородного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бородкин В. Ф., Майзлиш В. Е., Фомин В. А. и др. — Известия вузов. Химия и химическая технология, 1979, т. 22, № 4, с. 413.
2. Кундо Н. Н., Кейер Н. Н. — Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 1, с. 91.
3. Пат. 1337497 (Великобритания).
4. Пат. 355805 (СССР).
5. Пат. 414903 (Швейцария).
6. Юффа А. Я., Лисичкин Г. В. — Успехи химии, 1978, т. 47, № 8, с. 1414.
7. Zwart J. E. — J. Mol. Catal., 1977, v. 3, N 1—3, p. 151.
8. Maas T. A. M., Kuijer M., Zwart J. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, v. 3, p. 86.
9. Schutten J. H., Zwart J. — J. Mol. Catal., 1979, v. 5, N 2, p. 109.
10. А. с. 1041142 (СССР).

ВНИИУС