

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ МАКРОЦИКЛОВ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

А.М.Мазгаров, А.Г.Ахмадуллина, А.Ф.Вильданов, В.А.Фомин,
Р.П.Смирнов, М.И.Альянов

ВНИИ углеводородного сырья, г.Казань
Ивановский химико-технологический институт

Металлофталоцианины являются активными и стабильными катализаторами окисления сероводорода и меркаптанов.

Большая часть нефтей и газоконденсатов СССР являются сернистыми. Сероорганические соединения ухудшают эксплуатационные свойства топлив, качество сырья для нефтехимии, оказывают сильное коррозирующее воздействие на технологическое оборудование. Одновременно, при дефиците серы и сероорганических соединений в стране, нефть и газоконденсат могут быть ценными источниками для получения этих продуктов. В легких углеводородных фракциях на долю сероводорода и меркаптанов приходится основная часть сернистых соединений. Наиболее эффективным методом очистки углеводородного сырья от сероводорода и меркаптанов является их жидкофазное каталитическое окисление.

Кинетика окисления меркаптанов в присутствии дисульфобталоцианина кобальта (ДСФК) исследована на примере окисления *n*-бутилмеркаптана в 10%-ом водном растворе едкого натра и получено кинетическое уравнение:

$$-r_{RSNa} = \frac{k_1 k_p [Kt][O_2][AS^-]}{1 + k_p [O_2]}$$

На основании полученных результатов и литературных данных предложен анион-радикальный механизм реакции.

Реакционная способность алифатических меркаптидов натрия при их окислении кислородом в присутствии ДСФК описана корреляционным уравнением: $\lg k_1/k_0 = -19,32 \sigma^* + 1,78(\sigma - \sigma^-) + 0,33 \sigma_0^+$

Изучено влияние среды на окисление меркаптидов и выбраны оптимальные концентрации щелочи, добавок полярных органических растворителей.

Исследована каталитическая активность макрогетероциклических соединений в реакции окисления *n*-пропилмеркаптида в 10%-ом водном растворе едкого натра при температуре 30°C. В таблице I приведены эффективные константы скорости реакции окисления *n*-пропилмеркаптида в присутствии сульфопроизводных фталоцианинов различных металлов. Значительной каталитической активностью обладают только

сульфопроизводные фталоцианина кобальта, что объясняется как специфичной электронной структурой металла в молекуле фталоцианина, так и способностью атома кобальта к окстрекординации, а также стабильностью фталоцианинов кобальта в сильно щелочной среде.

Таблица 1.

Каталитическая активность фталоцианинов металлов

№	Фталоцианин	$k_{300} \cdot 10^4 \text{сек}^{-1} \text{М}^{-1}$	№	Фталоцианин	$k_{300} \cdot 10^4 \text{сек}^{-1} \text{М}^{-1}$
1.	$\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_2$	5,35	9.	$\text{FePc}(\text{SO}_3\text{Na})_2$	0,34
2.	$\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_2(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$	4,59	10.	$\text{FePc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$	0,39
3.	$\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$	11,70	11.	$\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_2$	0,29
4.	Поли PcCO	25,10	12.	$\text{ZnPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$	0,21
5.	$\text{CoOONa}(\text{SO}_3\text{Na})_2$	16,2	13.	$\text{CrClPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$	0,24
6.	$\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$	0,52	14.	$\text{AlClPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$	0,25
7.	$\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{Na})_2(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$	0,38	15.	$\text{SbClPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$	0,26
8.	$\text{FePc}(\text{SO}_3\text{H})_2(\text{NH}_2)_4$	0,35	16.	без катализатора	0,22

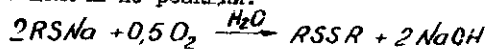
На каталитическую активность фталоцианина кобальта в значительной степени влияет и введение заместителей в бензолные ядра (табл.2), причем, введение как электронодонорных ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$), так и электроноакцепторных ($-\text{NO}_2$, $-\text{Br}$, $-\text{SO}_3\text{H}$), приводит к усилению каталитической активности.

Таблица 2.

Каталитическая активность замещенных фталоцианинов кобальта

№	Катализатор	$k_{300} \cdot 10^4 \text{сек}^{-1} \text{М}^{-1}$	№	Катализатор	$k_{300} \cdot 10^4 \text{сек}^{-1} \text{М}^{-1}$
1.	$\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_2$	5,35	8.	$\text{CoPc}(3\text{-Br}_2)(\text{SO}_3\text{Na})_2$	41,7
2.	$\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$	11,7	9.	$\text{CoPc}(4\text{-Br}_4)(\text{SO}_3\text{H})_2$	55,6
3.	Мерокс $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_2\text{Cl}$	14,6	10.	$\text{CoPcBr}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$	58,4
4.	$\text{CoPc}(\text{NO}_2)_4(\text{SO}_3\text{H})_2$	20,7	11.	$\text{CoPc}(\text{OH})_8\text{Br}_2$	64,0
5.	$\text{CoPc}(\text{OH})_4(\text{SO}_3\text{H})_2$	37,5	12.	$\text{CoPc}(\text{OH})_8\text{Br}_6$	65,1
6.	$\text{CoPc}(\text{NH}_2)_4(\text{SO}_3\text{H})_2$	39,4	13.	$\text{CoPc}(\text{OH})_8\text{Br}_7$	73,6
7.	$\text{CoPc}(4\text{-Br}_2)(\text{SO}_3\text{H})_2$	34,1	14.	$\text{CoPc}(\text{OH})_8\text{Br}_6$	135,6

На основании проведенных кинетических исследований разработан и внедрен в промышленность процесс ВНИИХС-12 для очистки легкого углеводородного сырья (фракция $\text{C}_2\text{-C}_6$) от меркаптанов с получением диалкилдисульфидов. Процесс ВНИИХС-12 складывается из стадий экстракции меркаптанов водным раствором щелочи и каталитического окисления меркаптанов до дисульфидов кислородом воздуха с регенерацией щелочи по реакции:



Фталоцианин катализатор коты и обладает высокой активностью, но имеет ряд недостатков в плане технологии. Поэтому нами была исследована возможность иммобилизации гомогенного катализатора на полимерную основу.

Гетерогенный фталоцианиновый катализатор на полимерной основе (по-1) был изготовлен в виде гранул ($d=4\text{мм}$) и колел. Чаади (сольдох, 50г) путем сжигания несублимированного фталоцианина кобальта (20 класс), который не растворяется в водно-щелочных растворах, а катализирует высокое давление в расплаве с последующим охлаждением и крикованием.

Уравнение для вычисления скорости окисления n -бутилмеркаптана кислородом при атмосферном давлении на катализаторе, содержащем 20% веса фталоцианина кобальта, имеет вид: $r = k[\text{RSNa}][k_1][\text{O}_2]$

Кинетическое уравнение скорости реакции окисления n -бутилмеркаптана метри. отличается от уравнения гомогеннокаталитического реакции только линейной зависимостью скорости реакции от концентрации кислорода во всем (0+100% об.) диапазоне изменения концентрации кислорода. Следовательно, и механизм гетерогенно-каталитического окисления меркаптана должен быть подобен механизму гомогенного катализа с той лишь разницей, что гетерогенный катализатор, во-первых, образует с молекулой кислорода активированный комплекс по реакции $\text{K} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_1} [\text{Kt} \dots \text{O}_2]$, где величина k_1 значительно меньше. Это приводит к снижению эффективной константы скорости к линейной зависимости скорости от концентрации кислорода.

Высокомолекулярные меркаптаны, содержащиеся в дизельном топливе, плохо экстрагируются растворами щелочей и поэтому демеркаптанизация дизельного топлива сводится к прямому окислению меркаптанов в углеводородной среде до дисульфидов, которые остаются в очищенном топливе. Дисульфиды являются инертными веществами в отношении к материалам топливной аппаратуры, обладают меньшей летучестью и большей стабильностью по сравнению с меркаптанами. Более активными и технологичными для демеркаптанизации дизельного топлива являются фталоцианиновые катализаторы, нанесенные на активированные угли. Для очистки дизельного топлива от меркаптанов разработан способ окисления их до дисульфидов с использованием гетерогенного фталоцианинового катализатора - ДСЖ на угле мерок АГ-6, АГ-5 при температуре 50-55°C и объемной скорости подачи сырья 0,160 мин⁻¹. В начальных оптимальных условиях

Таблица 3.

были поставлены опыты по демеркаптанизации дизельного топлива Одесского НПЗ и достигнуто уменьшение меркаптановой серы от $S_{RSH_2} = 0,02\%$ масс до $S_{RSH_2} = 0,005\%$ масс, что в два раза ниже норм ГОСТа 305-73 по содержанию меркаптановой серы. Разработана технологическая схема для демеркаптанизации дизельного топлива на НПЗ.

Реакция жидкофазного каталитического окисления сероводорода лежит в основе промышленных процессов очистки газов от сероводорода с получением элементарной серы и обезвреживания сернисто-щелочных стоков, образовавшихся при щелочной очистке нефтепродуктов от сероводорода и меркаптанов.

В водно-щелочных средах, т.е. в сернисто-щелочных стоках сероводород существует в виде сульфида натрия. Следовательно, окисление сероводорода в водно-щелочной среде сводится к окислению сульфида натрия. Основными продуктами реакции в присутствии ДСФК являются тиосульфат (до 70%), сульфат натрия (до 40%), сульфит натрия и сера. Причем, в условиях эксперимента ($T=20+50^{\circ}\text{C}$) тиосульфат натрия окисляется незначительно, а сульфат натрия с большой скоростью. Изучена кинетика окисления сульфида натрия и кинетика реакции его совместного окисления с меркаптидом натрия в присутствии гомогенного катализатора - ДСФК и гетерогенного катализатора КС-1. Разработан процесс окислительного обезвреживания сернисто-щелочных стоков с использованием катализатора КС-1.

В среде некоторых органических амидов в присутствии металлофталоцианинов сероводород с большой скоростью окисляется количественно до элементарной серы при комнатной температуре. Кинетическое уравнение реакции имеет вид: $-r_{H_2S} = k[H_2S]/[K_1][O_2]$ Окисление сероводорода, по-видимому, происходит также по анион-радикальному механизму.

В табл.3 приведены эффективные константы скорости окисления сероводорода кислородом при температуре 15°C , концентрациях катализатора $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л и начальной концентрации сероводорода 0,11 моль/л.

Как видно из табл.3, большинство производных фталоцианина кобальта проявляют высокую каталитическую активность в реакции окисления сероводорода, также, как и в реакции окисления тиолов. Введение в молекулу ДСФК заместителей приводит к усилению каталитической активности.

Каталитическая активность фталоцианинов кобальта

№	Катализатор	$k_{эф} \cdot 10^4 \text{сек}^{-1}$	№	Катализатор	$k_{эф} \cdot 10^4 \text{сек}^{-1}$
1.	CoPc Br ₈ (OH) ₈	37,0	13.	Поли Pс Co	49,4
2.	CoPc Br ₇ (OH) ₈	32,6	14.	Мерокс-2	31,0
3.	CoPc Br ₆ (OH) ₈	20,0	15.	CoPc(SO ₃ H) ₄	20,7
4.	CoPc Br ₂ (OH) ₈	15,9	16.	CoPc(SO ₂ NHC ₁₈ H ₃₇) ₂	30,2
5.	CoPc Br ₁₂ (SO ₃ H) ₂	31,0	17.	CoPc(SO ₂ N(C ₄ H ₉) ₂) ₂	26,3
6.	CoPc Br ₉ (SO ₃ H) ₂	29,1	18.	CoPc(SO ₂ NHC ₁₈ H ₃₇) ₂ HSO ₃	19,8
7.	CoPc Br ₄ (SO ₃ H) ₂	27,0	19.	CoPc(4-SC ₆ H ₅) ₄	15,0
8.	CoPc Br ₂ (SO ₃ H) ₂	23,5	20.	CoPc(SO ₂ NHC ₁₈ H ₃₇) ₄	13,3
9.	CoPc(NO ₂) ₄ (SO ₃ H) ₂	15,5	21.	CoPc(OC ₆ H ₅) ₄	11,8
10.	CoPc(OH) ₄ (SO ₃ H) ₂	13,7	22.	CoPc(m-C ₆ H ₄) ₄	8,7
11.	CoPc(NH ₂) ₄ (SO ₃ H) ₂	10,3	23.	CoPc(CH ₂ Cl) ₄	6,1
12.	CoPc(SO ₃ H) ₂	9,7	24.	Без катализатора	4,5

В табл.4 представлены эффективные константы скорости окисления сероводорода в присутствии сульфтофталоцианинов различных металлов переменной валентности.

Таблица 4.

Каталитическая активность сульфтофталоцианинов металлов

№	Катализатор	$k_{эф} \cdot 10^4 \text{сек}^{-1}$	№	Катализатор	$k_{эф} \cdot 10^4 \text{сек}^{-1}$
1.	FePc(SO ₃ H) ₄	45,20	5.	CuPc(SO ₃ H) ₄	5,15
2.	MnPc(SO ₃ H) ₄	45,00	6.	AlClPc(SO ₃ H) ₄	4,52
3.	CoPc(SO ₃ H) ₄	20,70	7.	CrClPc(SO ₃ H) ₂	4,50
4.	ZnPc(SO ₃ H) ₄	12,40	8.	Без катализатора	4,50

Как следует из таблицы, в отличие от реакции окисления тиолов, в реакции окисления сероводорода в диметилформамиде, высокой каталитической активностью обладают не только фталоцианины кобальта, но и фталоцианины железа и марганца. Наиболее активным из испытанных образцов оказался тетрасульфтофталоцианин железа (табл.4), который предложен нами для промышленного производства и применения в качестве катализатора процесса очистки газа от сероводорода в органических растворителях.

На основании полученных результатов разработан процесс НИИУС-4 переработки сероводородсодержащих кислых (H₂S + CO₂) газов с получением элементарной серы. Внедрение процесса позволит перерабатывать 500 млн.м³/год кислых газов с содержанием сероводорода от 2 до 40% об. считаемых на факелах, что позволит дополнительно получить 150 тыс.т дефицитной элементарной серы.