



(51) МПК
B01J 31/22 (2006.01)
B01J 23/24 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012133847/04, 07.08.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 07.08.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.08.2012

(43) Дата публикации заявки: 20.02.2014 Бюл. № 5

(45) Опубликовано: 27.09.2014 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2110324 C1, 10.05.1998. RU 2053016
 C1, 27.01.1996. RU 2053015 C1, 27.01.1996. SU
 1623012 A1, 20.05.1998. WO 1990001369 A1,
 22.02.1990

Адрес для переписки:

420139, г.Казань, ул. Ю.Фучика, 44, кв.132, Р.М.
 Ахмадуллину

(72) Автор(ы):

Ахмадуллин Ренат Маратович (RU),
 Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU),
 Агаджанян Светлана Ивановна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Ахмадуллин Ренат Маратович (RU),
 Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU)

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству гетерогенных катализаторов для жидкофазного окисления сернистых соединений, а именно к катализатору окисления сернистых соединений на полимерном носителе из полиэтилена низкого давления (ПЭНД) или полипропилена. Катализатор содержит фталоцианин кобальта и/или его водонерастворимое производное, такое как дихлорфталоцианин кобальта, и оксид металла переменной валентности, а именно оксид марганца (IV), и/или оксид меди (II), и/или оксид

никеля (II), и/или оксид кобальта (III). Содержание компонентов, мас.%, следующее: фталоцианин кобальта и/или дихлорфталоцианин кобальта - 0,05-20,0; оксид марганца (IV), и/или оксид меди (II), и/или оксид кобальта, и/или оксид никеля (II) - 0,05-20,0, ПЭНД или полипропилен - остальное. Изобретение позволяет получить катализатор с повышенной активностью при окислении сульфидов и меркаптидов и менее чувствительный к воздействию примесей органических аминов. 3 табл., 4 пр.

RU 2 529 500 C2

RU 2 529 500 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 31/22 (2006.01)*B01J 23/24* (2006.01)*B01J 23/72* (2006.01)*B01J 23/75* (2006.01)*B01J 23/755* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012133847/04, 07.08.2012**(24) Effective date for property rights:
07.08.2012

Priority:

(22) Date of filing: **07.08.2012**(43) Application published: **20.02.2014** Bull. № 5(45) Date of publication: **27.09.2014** Bull. № 27

Mail address:

**420139, g.Kazan', ul. Ju.Fuchika, 44, kv.132, R.M.
Akhmadullinu**

(72) Inventor(s):

**Akhmadullin Renat Maratovich (RU),
Akhmadullina Alfija Garipovna (RU),
Agadzhanjan Svetlana Ivanovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Akhmadullin Renat Maratovich (RU),
Akhmadullina Alfija Garipovna (RU)**(54) **CATALYST FOR OXIDATION OF SULPHUROUS COMPOUNDS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to production of heterogenic catalysts for liquid-phase oxidation of sulphurous compounds, namely to catalyst of oxidation of sulphurous compounds on polymer carrier from low pressure polyethylene (LPPE) or polypropylene. Catalyst contains cobalt phthalocyanine and/or its water-insoluble derivative, such as cobalt dichlorophthalocyanine, and oxide of variable-valence metal, namely manganese oxide (IV), and/or copper oxide (II), and/or nickel oxide (II), and/or cobalt oxide

(III). Content of components, wt % is the following: cobalt phthalocyanine and/or cobalt dichlorophthalocyanine - 0.05-20.0; manganese oxide (IV), and/or copper oxide (II), and/or cobalt oxide, and/or nickel oxide (II) - 0.05-20.0; LPPE or polypropylene - the remaining part.

EFFECT: invention makes it possible to obtain catalyst with increased activity in oxidation of sulfides and mercaptides and less sensitive to impact of admixtures of organic amines.

3 tbl, 4 ex

RU 2 529 500 C2

RU 2 529 500 C2

Настоящее изобретение относится к производству гетерогенных катализаторов для жидкофазного окисления сернистых соединений и может быть использовано в газовой, нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, кожевенной, целлюлозно-бумажной, алмазодобывающей и в других отраслях промышленности.

5 Известен гетерогенный катализатор демеркаптанизации нефтяных дистиллятов, содержащий 0,01-10,0% мас. водорастворимой неорганической соли меди, железа, никеля или кобальта на углеродном волокнистом материале [1], и катализатор, содержащий 10-20% сульфата меди на углеродной волокнистой ткани [2].

10 Недостатком этих катализаторов является недостаточная прочность адсорбционной связи между каталитически активной солью, щелочью и углеродным носителем, приводящая к постепенному уносу водорастворимой соли и щелочного агента с поверхности углеродного носителя, снижению активности катализатора и необходимости его периодической подпитки солями металлов переменной валентности и щелочным агентом.

15 Известен гетерогенный катализатор для окисления сернистых соединений, содержащий в качестве каталитически активного компонента пиритный огарок (33-37% масс.), введенный в глиняную массу [3], а также катализатор, содержащий в качестве активного компонента композицию пиритного огарка (10-15 мас.) с оксидом хрома (VI) 3-5; оксидом меди 5-10; оксидом ванадия (V) 3-5; нефтяным коксом 7-10; оксидом цинка 5-10 на глиняном носителе [4].

Общим недостатком этих катализаторов является их недолговечность из-за использования в качестве носителя глины, подверженной щелочному гидролизу в процессе сероочистки газов и жидких нефтепродуктов, протекающих в щелочных средах.

25 Известны также катализаторы окисления сернистых соединений на полиэтилене высокого давления (ПВД), содержащие в качестве основного каталитически активного компонента пиритный огарок в сочетании с различными оксидами металлов переменной валентности: с оксидом сурьмы (III) [5], с оксидами сурьмы (III) и марганца [6], с оксидами меди (II) и марганца (IV) [7], с оксидами сурьмы (III), марганца (IV) и хрома (VI) [8] или использующие в качестве активного компонента оксид марганца (IV) 35-37; оксид хрома (VI) 2-3 [9].

35 Общим недостатком указанных катализаторов является их недостаточно высокая термическая и химическая стойкость из-за использования в качестве носителя ПВД, имеющего относительно низкую температуру плавления (100÷110°C) и нестойкого к воздействию непредельных и ароматических углеводородов при нагревании до 80°C. Это препятствует широкому и безопасному использованию данных катализаторов в промышленных условиях для обезвреживания сульфидных стоков [10].

40 Известен также гетерогенный катализатор окисления сернистых соединений, содержащий в качестве активного компонента оксиды и/или гидроксиды, и/или шпинели металлов переменной валентности на полимерном носителе - полиэтилене, полипропилене, полистироле или др. полимере, отличающийся дополнительным содержанием в нем модифицирующей добавки - органического основания, и/или гетерополикислоты, и/или углеродсодержащего материала при следующем содержании компонентов: активный компонент (15-50%), модифицирующая добавка (0.5-20%), носитель - остальное [11].

Общим недостатком указанных катализаторов является неэффективная форма их исполнения - в виде шарообразных гранул размером 10-12 мм, значительно снижающая геометрическую поверхность и свободный объем катализатора, т.е. долю реакционного

раствора в единице объема реактора, обуславливая увеличение объема очистных сооружений и размера капитальных и эксплуатационных затрат на проведение очистки.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является используемый в промышленности катализатор окисления сернистых соединений на носителе из полипропилена (ПП) или полиэтилена низкого давления (ПНД), содержащий 0,05÷20,0 мас.% фталоцианина кобальта и/или его водонерастворимого производного, выбранного из группы, включающей тетрахлорфталоцианин, тетрахлорметилфталоцианин и тетратретбутилфталоцианин кобальта и 0,05÷20,0 мас.% двуокиси титана [12].

Указанный катализатор в виде блочной насадки с развитой геометрической поверхностью используется для регенерации меркаптидсодержащих щелочных растворов на установках демеркаптанизации сжиженных газов и для обезвреживания сульфидсодержащих стоков на нефтеперерабатывающих предприятиях России, Литвы и Украины [13].

Его недостатком является чувствительность к ингибирующему воздействию органических аминов, попадающих в щелочной раствор при демеркаптанизации сжиженных газов, предварительно прошедших аминовую очистку от сероводорода. По мере накопления органических аминов в циркулирующем щелочном растворе происходит постепенное снижение активности катализатора в процессе окислительной регенерации щелочи, что сужает область эффективного применения данного катализатора [14].

Цель изобретения - повышение активности катализатора при окислении сульфидов и меркаптидов в щелочном растворе, менее чувствительного к ингибирующему воздействию примесей органических аминов, присутствующих в сжиженных углеводородных газах или рефлюксах, прошедших аминовую очистку от сероводорода перед щелочной демеркаптанизацией.

Согласно изобретению поставленная цель достигается тем, что предлагаемый катализатор окисления сернистых соединений на полимерном носителе из полипропилена (ПП) или полиэтилена низкого давления (ПЭНД), содержащий фталоцианин кобальта и/или его водонерастворимое производное и оксид металла переменной валентности, отличается тем, что в качестве водонерастворимого производного фталоцианина кобальта используют не заявленный ранее дихлорфталоцианин кобальта, а в качестве оксида металла переменной валентности - оксид марганца (IV), и/или оксид меди (II), и/или оксид никеля (II), и/или оксид кобальта (III) при следующем содержании компонентов, мас. %:

Фталоцианин кобальта и/или дихлорфталоцианин кобальта - 0,05-20,0;
Оксид марганца (IV) - 0,05-20,0;
Оксид меди (II) - 0,05-20,0;
Оксид кобальта - 0,05-20,0,
Оксид никеля (II) - 0,05-20,0;
ПП или ПЭНД - остальное.

В зависимости от конкретных условий применения катализатора - природы и концентрации окисляемых сернистых соединений - используют полимерные композиции фталоцианина кобальта и/или дихлорфталоцианина кобальта с различными оксидами металлов переменной валентности. Например, для окисления меркаптидов в щелочном растворе, содержащем органические амины, вместо фталоцианина кобальта предпочтительнее использовать дихлорфталоцианин кобальта в композиции с оксидом меди на носителе из ПЭНД или ПП. При обезвреживании концентрированных

сульфидсодержащих сернисто-щелочных стоков (СЩС) целесообразнее использовать фталоцианин кобальта в композиции с оксидом марганца и оксидом меди на ПП или ПЭНД.

Отличительным признаком предлагаемого катализатора от прототипа является его состав, а именно: использование в качестве каталитически активного компонента катализатора наряду с фталоцианином кобальта дихлорфталоцианина кобальта в комплексе с оксидом меди (II), и/или оксидом марганца (IV), и/или оксидом никеля (II), и/или оксидом кобальта (III), вводимым в ПП или ПЭНД в количестве 0,05-20,0% мас.

Указанный отличительный признак предлагаемого катализатора определяет его новизну и изобретательский уровень в сравнении с известными катализаторами, так как использование фталоцианина кобальта и/или дихлорфталоцианина кобальта в композиции с перечисленными оксидами металлов переменной валентности - оксидом меди (II), и/или оксидом марганца (IV), и/или оксидом никеля (II), и/или оксидом кобальта (III) на носителе из ПП или ПЭНД в литературе не описано и позволяет получить катализатор окисления сернистых соединений с более высокой каталитической активностью, менее чувствительного к присутствию органических аминов в водно-щелочном растворе.

Предлагаемое содержание оксида меди (II), и/или оксида марганца (IV), и/или оксида никеля (II), и/или оксида кобальта (III) в смеси с фталоцианином кобальта и/или с дихлорфталоцианином кобальта в составе катализатора в количестве по 0,05-20,0% мас. является оптимальным, т.к. при их содержании ниже 0,05 мас.% не достигается существенного повышения каталитической активности и стабильности катализатора, а увеличение их содержания выше 20,0 мас.% не приводит к дальнейшему существенному повышению каталитической активности, т.е. экономически нецелесообразно.

Предлагаемый катализатор получен и испытан в лабораторных условиях. Ниже приведены примеры и результаты проведенных экспериментов.

Пример 1.

Для приготовления испытуемого образца катализатора рассчитанные количества порошкообразных оксида меди (II) (CuO), и/или оксида марганца (IV) (MnO_2), и/или оксида никеля (II), и/или оксида кобальта (III) и фталоцианина кобальта (ФЦСо) и/или его водонерастворимого производного - дихлорфталоцианина кобальта (ДХФЦСо), полипропилена (ПП) или полиэтилена низкого давления (ПЭНД) смешивают на обогреваемых лабораторных вальцах при температуре размягчения полимерного носителя (ПП - при 160-180°C, ПЭНД - при 140-160°C) до получения однородной катализаторной массы, из которой затем на прессе изготавливают пластину толщиной 1-2 мм. Полученную пластину нарезают на частицы размером 2-3 мм.

Поскольку от природы полимерного носителя зависят только физико-механические свойства катализатора (термо- и хемостойкость, а также механическая прочность), а его активность определяется лишь составом и концентрацией каталитически активных компонентов, то для испытания влияния состава активных компонентов на эффективность катализатора в реакциях окисления сульфидной и меркаптидной серы могут быть использованы катализаторы на любом из полимерных носителей. В качестве такого носителя для испытаний был выбран ПЭНД, легче перерабатываемый в лабораторных условиях.

Пример 2.

Определенный объем раствора сульфида натрия помещают в обогреваемый стеклянный реактор периодического действия объемом 75 мл и нагревают до заданной температуры. Затем сюда же помещают определенную навеску нарезанных частиц

катализатора и интенсивно перемешивают смесь на магнитной мешалке в атмосфере воздуха. Об активности катализаторов судят по изменению остаточного содержания окисляемого сернистого соединения во времени потенциометрическим титрованием по ГОСТ 22985-90. Условия проведения испытаний катализаторов: масса катализатора 5 г, объем раствора сульфида натрия - 50 мл, температура опытов - 55°C, время окисления - 30 мин, исходная концентрация сульфидной серы 0,76% мас.

Составы приготовленных по примеру 1 катализаторов и результаты испытаний их каталитической активности в реакциях окисления сульфидной серы приведены в табл.1. Здесь же для сравнения приведены данные по степени окисления сульфидной серы в присутствии известных катализаторов по прототипу.

Из приведенных в табл.1 данных видно, что предлагаемый катализатор в широком диапазоне соотношения концентраций оксида меди, и/или оксида марганца, и/или оксида никеля, и/или оксида кобальта с фталоцианином кобальта и/или его водонерастворимым производным ДХФЦСо является более активным в реакции окисления сульфидной серы по сравнению с известными катализаторами. Установлено, что предпочтительным является соотношение оксида меди, оксида марганца и фталоцианина кобальта, равное 1:1:2, при котором наблюдается наибольшая каталитическая активность (табл.1, оп.7). Поэтому оценку активности катализатора, содержащего оксид меди, оксид марганца и водонерастворимого производного фталоцианина кобальта - ДХФЦСо проводят при данном соотношении этих компонентов (табл.1, оп.8).

Пример 3.

Испытания каталитической активности предлагаемых катализаторов по отношению к меркаптидной сере проводят аналогично примеру 2 с использованием катализатора на ПЭНД с соотношением оксида меди (II), и/или оксида марганца (IV), и/или оксида никеля (II), и/или оксида кобальта (III) к фталоцианину кобальта и/или его водонерастворимому производному ДХФЦСо, равным 1:1. Условия проведения испытаний катализаторов: масса катализатора - 5 г, объем 10%-ного раствора гидроксида натрия с этилмеркаптидом натрия - 50 мл, температура опытов 40°C, время окисления - 30 мин, исходная концентрация меркаптидной серы - 0,273 мас.%. Об активности катализаторов судят по изменению остаточного содержания меркаптидной серы во времени потенциометрическим титрованием по ГОСТ 22985-90.

Составы приготовленных по примеру 1 катализаторов и результаты их испытаний на каталитическую активность в реакциях окисления меркаптидной серы приведены в табл.2. Здесь же для сравнения приведены данные по степени окисления меркаптидной серы в присутствии известного катализатора по прототипу.

Из приведенных в табл.2 данных видно, что предлагаемый катализатор является более активным при окислении меркаптидной серы по сравнению с известным катализатором.

Пример 4

Испытания каталитической активности предлагаемых катализаторов при окислении меркаптидной серы в присутствии органического амина проводят аналогично примеру 3 с использованием катализатора на ПЭНД с оптимальным соотношением оксида меди (II), и/или оксида марганца (IV), и/или оксида никеля (II), и/или оксида кобальта (III) к фталоцианину кобальта и/или его водонерастворимому производному - ДХФЦСо, равным 1:1, в присутствии моноэтаноламина (МЭА).

Условия проведения испытаний катализаторов: масса катализатора - 5 г, объем 10%-ного раствора гидроксида натрия с этилмеркаптидом натрия - 50 мл, температура опытов - 40°C, время окисления - 30 мин, исходная концентрация меркаптидной серы

- 0,273 мас.%, концентрация МЭА в щелочном растворе меркаптида натрия - 0,5% мас. Об активности катализаторов судят по изменению остаточного содержания меркаптимной серы во времени потенциометрическим титрованием по ГОСТ 22985-90.

Составы приготовленных по примеру 1 катализаторов и результаты их испытаний на каталитическую активность в реакциях окисления меркаптимной серы в присутствии МЭА приведены в табл.3. Здесь же для сравнения приведены данные по степени окисления меркаптимной серы в присутствии МЭА на известных катализаторах (по прототипу).

Из приведенных в табл.3 данных видно, что предлагаемые составы катализатора на ПЭНД с оптимальным соотношением оксидов металлов к фталоцианину кобальта и/или его водонерастворимому производному ДХФЦСо, равным 1:1, является более активным в реакции окисления меркаптимной серы в присутствии МЭА по сравнению с известными катализаторами.

Таблица 1			
Опыт	Катализатор	Состав, мас.%	Степень окисления сульфидной серы, % отн.
Предлагаемые			
1.	ФЦСо CuO ПЭНД	19,95 0,05 80	54,4
2.	ФЦСо MnO ₂ ПЭНД	19,95 0,05 80	53,2
3.	ФЦСо CuO ПЭНД	10,0 10,0 80	61,7
4.	ФЦСо MnO ₂ ПЭНД	10,0 10,0 80	70,9
5.	ФЦСо CuO ПЭНД	0,05 19,95 80,0	52,9
Известные			
6.	ФЦСо MnO ₂ ПЭНД	0,05 19,95 80,0	73,2
7.	ФЦСо CuO MnO ₂ ПЭНД	10,0 5,0 5,0 80,0	75,8
8.	ДХФЦСо CuO MnO ₂ ПЭНД	10,0 5,0 5,0 80,0	79,1
9.	ФЦСо NiO ПЭНД	10,0 10,0 80	56,3
10.	ФЦСо Co ₃ O ₄ ПЭНД	10,0 10,0 80	59,9
11.	ФЦСо ПЭНД	20,0 80,0	47,7
12.	ФЦСо	10,0	51,8

	TiO ₂	10,0	
	ПЭНД	80,0	
13.	ТХФЦСо	10,0	54,9
	TiO ₂	10,0	
	ПЭНД	80,0	
14.	ТХМФЦСо	10,0	53,0
	TiO ₂	10,0	
	ПЭНД	80,0	

5

10

15

20

25

Опыт	Катализатор	Состав, мас.%	Степень окисления меркаптидной серы, % отн.
Предлагаемые			
1.	ФЦСо CuO ПЭНД	10,0 10,0 80,0	74,2
2.	ДХФЦСо CuO ПЭНД	10,0 10,0 80,0	79,4
3.	ФЦСо MnO ₂ ПЭНД	10,0 10,0 80,0	58,3
4.	ФЦСо CuO MnO ₂ ПЭНД	10,0 5,0 5,0 80,0	68,7
5.	ДХФЦСо CuO MnO ₂ ПЭНД	10,0 5,0 5,0 80,0	72,3

30

35

40

6.	ФЦСо NiO ПЭНД	10,0 10,0 80	54,3
7.	ФЦСо Co ₃ O ₄ ПЭНД	10,0 10,0 80	55,1
Известные			
8.	ФЦСо ПЭНД	20,0 80,0	44,8
9.	ФЦСо TiO ₂ ПЭНД	10,0 10,0 80,0	51,0
10.	ТХФЦСо TiO ₂ ПЭНД	10,0 10,0 80,0	52,3
11.	ТХМФЦСо TiO ₂ ПЭНД	10,0 10,0 80,0	53,0
12.	ТТЬФЦСо TiO ₂ ПЭНД	10,0 10,0 80,0	52,6

45

Опыт	Катализатор	Состав, мас.%	Степень окисления меркаптидной серы в присутствии 0.5% мас. МЭА, % отн.
Предлагаемые			
1.	ФЦСо	10,0	58,6

	CuO	10,0	
	ПЭНД	80,0	
2.	ДХФЦСо	10,0	
	CuO	10,0	69,0
	ПЭНД	80,0	
3.	ФЦСо	10,0	
	MnO ₂	10,0	52,8
	ПЭНД	80,0	
4.	ДХФЦСо	10,0	
	MnO ₂	10,0	56,1
	ПЭНД	80,0	
5.	ФЦСо	10,0	
	NiO	10,0	42,4
	ПЭНД	80	
6.	ДХФЦСо	10,0	
	NiO	10,0	47,1
	ПЭНД	80	
7.	ФЦСо	10,0	
	Co ₃ O ₄	10,0	45,8
	ПЭНД	80	
Известные			
8.	ФЦСо	20,0	20,3
	ПЭНД	80,0	
9.	ФЦСо	10,0	27,6

Опыт	Катализатор	Состав, мас.%	Степень окисления меркаптидной серы в присутствии 0.5% мас. МЭА, % отн.
	TiO ₂	10,0	
	ПЭНД	80,0	
10.	ТХФЦСо	10,0	
	TiO ₂	10,0	29,0
	ПЭНД	80,0	
11.	ТХМФЦСо	10,0	
	TiO ₂	10,0	32,4
	ПЭНД	80,0	
12.	ТТБФЦСо	10,0	
	TiO ₂	10,0	31,2
	ПЭНД	80,0	

Литература

1. Пат. 2076892 Российская Федерация, МКП⁷ C10G 27/04. Способ демеркаптанизации нефтяных дистиллятов / Вильданов А.Ф.; Мазгаров А.М.; Бажирова Н.Г.; Луговской А.И.; Борисенкова С.А., заявитель и патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт углеводородного сырья. - №94039238/04. - Заявл. 18.10.1994, опубл. 10.04.1997.
2. Пат. 2106387 Российская Федерация, МКП⁷ C10G 27/04. Способ демеркаптанизации нефтяных дистиллятов / Мазгаров А.М.; Вильданов А.Ф.; Бажирова Н.Г.; Коробков Ф.А.; Крылов В.А.; Аликин А.Г.; Камлык А.С.; Безворотный П.В.; Веселкин В.А., заявитель и патентообладатель Акционерное общество открытого типа "ЛУКОЙЛ - Пермнефтеоргсинтез"; Всероссийский научно-исследовательский институт углеводородного сырья. - №96108772/04. - Заявл. 06.05.1996, опубл. 10.03.1998.
3. Пат. 2089287 Российская Федерация, МКП⁷ B01J 23/78, B01J 23/86, B01D 53/78, B01J 23/86, B01J 101:64. Катализатор окисления сернистых соединений / Кочеткова Р.П.; Кочетков А.Ю.; Панфилова И.В.; Коваленко Н.А.; Борковский В.М.; Куимов С.В.;

Бабилов А.Ф.; Яскин В.П.; Ан Е.Д.; Глазырин В.В.; Зайкова Р.М.; Семилетко С.В.; Шапкин С.В.; Тихонов Г.П., заявитель и патентообладатель Частное индивидуальное научно-производственное предприятие "Катализ". - №95113808/04. - Заявл. 01.08.1995, опубл. 10.09.1997.

5 4. Пат. 2059428 Российская Федерация, МКП⁷ В01J 23/86, В01J 103:40, В01J 103:20. Катализатор окисления сернистых соединений / Кочеткова Р.П.; Кочетков А.Ю.; Коваленко Н.А.; Боровский В.М.; Куимов С.В.; Глазырин В.В.; Зайкова Р.М.; Бабилов А.Ф.; Яскин В.П., заявитель и патентообладатель Частное индивидуальное научно-
10 производственное предприятие "Катализ". - №93029900/04. - Заявл. 17.06.1993, опубл. 10.05.1996.

5. Пат. 2089288 Российская Федерация, МКП⁷ В01J 23/843, В01D 53/50, В01J 23/843, В01J 105:94. Катализатор окисления сернистых соединений / Кочеткова Р.П.; Кочетков А.Ю.; Панфилова И.В.; Коваленко Н.А.; Боровский В.М.; Куимов С.В.; Бабилов А.Ф.; Яскин В.П.; Ан Е.Д.; Глазырин В.В.; Зайкова Р.М.; Семилетко С.В.; Шапкин С.В.; Тихонов Г.П., заявитель и патентообладатель Частное индивидуальное научно-
15 производственное предприятие "Катализ". - №95112979/04. - Заявл. 25.07.1995, опубл. 10.09.1997.

6. Пат. 2053015 Российская Федерация, МКП⁷ В01J 23/16, В01J 23/34, В01J 23/64, В01J 20 23/74, В01J 23/16, В01J 105:94. Катализатор окисления сульфидной серы белого щелока / Кочеткова Р.П.; Кочетков А.Ю.; Глазырин В.В.; Евтушенко Э.Г.; Богдан В.М.; Панфилова И.В.; Шиверская И.П., заявитель и патентообладатель Частное индивидуальное научно-производственное предприятие "Катализ". - №5068351/04. - Заявл. 07.08.1992, опубл. 27.01.1996.

25 7. Пат. 2053016 Российская Федерация, МКП⁷ В01J 23/34, В01J 23/34, В01J 23/70, В01J 23/72, В01J 103:12. Катализатор для окисления сернистых соединений / Кочеткова Р.П.; Кочетков А.Ю.; Глазырин В.В.; Богдан В.М.; Евтушенко Э.Г.; Панфилова И.В.; Коваленко Н.А.; Шиверская И.П., заявитель и патентообладатель Частное
индивидуальное научно-производственное предприятие "Катализ". - №5068352/04. -
30 Заявл. 07.08.1992, опубл. 27.01.1996.

8. Пат. 2058188 Российская Федерация, МКП⁷ В01J 23/16, В01J 23/34, В01J 23/74. Катализатор окисления сульфидной серы белого щелока / Кочеткова Р.П.; Кочетков А.Ю.; Боровский В.М.; Куимов С.В.; Глазырин В.В.; Зайкова Р.М.; Семилетко С.В.; Панфилова И.В.; Ан Е.Д.; Коваленко Н.А., заявитель и патентообладатель Частное
35 индивидуальное научно-производственное предприятие "Катализ". - №93032014/04. - Заявл. 17.06.1993, опубл. 20.04.1996.

9. Пат. 2053840 Российская Федерация, МКП⁷ В01J 23/26, В01J 23/34, В01J 23/26, В01J 40 103:54, В01J 105:94. Катализатор для окисления сернистых соединений в процессе биологической очистки сточных вод / Кочеткова Р.П.; Кочетков А.Ю.; Коваленко Н.А.; Боровский В.М.; Куимов С.В.; Глазырин В.В.; Зайкова Р.М.; Семилетко С.В.; Бабилов А.Ф.; Яскин В.П.; Ан Е.Д., заявитель и патентообладатель Частное индивидуальное научно-производственное предприятие "Катализ". - №93032019/04. - Заявл. 17.06.1993, опубл. 10.02.1996.

45 10. Опыт промышленной эксплуатации гетерогенных катализаторов в процессах окислительного обезвреживания сернисто-щелочных стоков и водных технологических конденсатов. А.Г. Ахмадуллина, Б.В. Кижаяев, И.К. Хрущева, Н.М. Абрамова, Г.М. Нургалиева, А.Т. Бекбулатова, А.С. Шабаева. Нефтепереработка и нефтехимия, №2,

1993, с.19.

11. Пат. 2255805 Российская Федерация, МКП⁷ В01J 23/70, В01J 23/94, В01D 53/86. Гетерогенный катализатор окисления неорганических и/или органических соединений на полимерном носителе/ Кочеткова Р.П.; Кочетков А.Ю.; Коваленко Н.А.; патентообладатель Кочетков А.Ю. - №2003105374/04. - Заявл. 25.02.2003, опубл. 10.07.2005.

12. Пат. 2110324 Российская Федерация, МКП⁷ В01J 31/18, В01J 23/75, В01J 21/06. Катализатор для окисления сернистых соединений / Ахмадуллина А.Г.; Шабаева А.С.; Нургалиева Г.М.; патентообладатель Ахмадуллина А.Г. - №96114234/04. - Заявл. 16.07.1996, опубл. 10.05.1998.

13. Сероочистка нефтепродуктов и обезвреживание стоков на полимерном катализаторе КСМ. Р.М. Ахмадуллин, А.Г. Ахмадуллина, С.И. Агаджанян, А.Р. Зарипова. Нефтепереработка и нефтехимия, №6, 2012.

14. Опыт гетерогенно-каталитической демеркаптанизации сырья МТБЭ в ОАО «Славнефть-ЯНОС». А.Г. Ахмадуллина, Р.М. Ахмадуллин, В.А. Смирнов, Л.Ф. Титова, С.А. Егоров. Нефтепереработка и нефтехимия, №3, 2005 г, стр.15-17.

Формула изобретения

Катализатор окисления сернистых соединений на полимерном носителе из полиэтилена низкого давления (ПЭНД) или полипропилена, содержащий фталоцианин кобальта и/или его водонерастворимое производное и оксид металла переменной валентности, отличающийся тем, что в качестве водонерастворимого производного фталоцианина кобальта он содержит дихлорфталоцианин кобальта, а в качестве оксида металла переменной валентности - оксид марганца (IV), и/или оксид меди (II), и/или оксид никеля (II), и/или оксид кобальта (III) при следующем содержании компонентов, мас. %:

Фталоцианин кобальта и/или дихлорфталоцианин кобальта	0,05-20,0
Оксид марганца (IV), и/или оксид меди (II), и/или оксид кобальта, и/или оксид никеля (II)	0,05-20,0
ПЭНД или полипропилен	остальное