



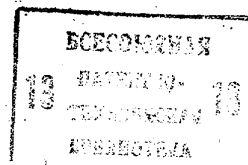
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1041142 A**

3 (5D) В 01 J 37/04; В 01 J 31/18//
С 10 G 27/06

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 3003195/23-04
(22) 28.08.80
(46) 15.09.83. Бюл. № 34
(72) А.М.Мазгаров, А.Г.Ахмадуллина,
М.И.Алянов, В.В.Калачева,
И.К.Хрущева, Г.М.Нургалева,
Г.А.Остроумова и А.Ф.Вильданов
(71) Всесоюзный научно-исследователь-
ский институт углеводородного сырья
и Ивановский химико-технологический
институт
(53) 66.097.3(088.8)
(56) 1. Патент СССР № 355805,
кл. С 10 G 27/06, 1967.
2. Патент США № 4206043,
кл. С 10 G 27/00, В 01 J 31/18,
опублик. 03.06.80.
3. Патент США № 3396123,
кл. 252-426, опублик. 1968 (прото-
тип)

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ
СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СПОСОБ ЕГО
ПРИГОТОВЛЕНИЯ.

(57) 1. Катализатор для окисления
сернистых соединений, содержащих
металлфталоцианин и термопластич-
ный полимер, отличающийся

с я тем, что, с целью повышения ста-
бильности каталитической активнос-
ти катализатора, он содержит в ка-
честве металлфталоцианина фталоциа-
нин кобальта и/или его производное,
выбранное из группы, включающей
тетрахлорфталоцианин, тетрачлормети-
ленфталоцианин, тетратретбутилфтало-
цианин кобальта, в качестве поли-
мера — полиэтилен или полипропилен,
или полистирол, при следующем соот-
ношении компонентов, мас. %:

фталоцианин кобальта
и/или его производное 3-20.

Полиэтилен или
полипропилен, или
полистирол

Остальное

2. Способ приготовления катализа-
тора для окисления сернистых соеди-
нений, отличающийся тем,
что, с целью упрощения технологии
способа, фталоцианин кобальта и/или
его производное смешивают с полиме-
ром, смесь нагревают при перемешива-
нии до температуры плавления полиме-
ра, и полученную катализаторную массу
гранулируют или формуют.

(19) **SU** (11) **1041142 A**

Изобретение относится к производству гетерогенных фталоцианиновых катализаторов жидкофазного окисления сернистых соединений и может быть использовано в газовой, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, кожевенной и целлюлозно-бумажной отраслях промышленности.

Известны гетерогенные катализаторы жидкофазного окисления сернистых соединений, состоящие из фталоцианинов металлов, нанесенных методом пропитки на пористые носители, такие как активированный уголь, глинозем [1].

Недостатком указанных катализаторов является невысокая стабильность их каталитической активности в барботажных процессах окисления сернистых соединений в водно-щелочной среде, обусловленная низкой гидролитической стойкостью и механической прочностью носителей, а также невысокой прочностью связи между физически адсорбированным фталоцианином металла и пористым носителем.

Известен также катализатор для окисления сернистых соединений, содержащий фталоцианин кобальта и стиролдивинилбензолный шитый полимер с внедренными аминными группами при содержании фталоцианина кобальта от 0,1 до 10,0% от веса полимера. Катализатор получают путем пропитки полимера спиртовым раствором фталоцианина кобальта с последующей выпаркой и сушкой при 100°C [2].

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является катализатор [3] для окисления сернистых соединений в водно-щелочной среде, состоящий из металлфталоцианина - сульфотфалоцианина кобальта или ванадия, изготовленного методом пропитки твердого носителя - активированного угля, вплавленного в термопластичный полимер - полиэтилен высокого давления, в количественном отношении, мас. %: сульфотфалоцианин кобальта 1, уголь 3,4 и полиэтилен 95,6.

Однако этот катализатор имеет недостаточно высокую стабильность каталитической активности в процессе барботажного окисления сернистых соединений в водно-щелочной среде, обусловленную малой прочностью связи между носителем и адсорбированным на нем водорастворимым металлфталоцианином, что приводит к постепенному вымыванию металлфталоцианином из пор носителя и загрязнению им окисляемого сернисто-щелочного раствора. Кроме того, указанный катализатор постепенно дезактивируется в процессе эксплуатации вследствие за-

бивки пор носителя механическими примесями и продуктами окисления сернистых соединений. Так, степень окисления сульфидной серы в присутствии известного катализатора в течение 0,5 ч работы составляет 70,7 отн.%, а после 7 ч работы - 57,0 отн. %.

Недостатком способа изготовления катализатора является его многостадийность, обусловленная необходимостью предварительного сплавления в полимер пористого носителя, измельчения полученного носителя и последующей пропитки его раствором металлфталоцианина.

Цель изобретения - повышение стабильности каталитической активности катализатора и упрощение технологии его приготовления.

Поставленная цель достигается катализатором для окисления сернистых соединений, содержащим металлфталоцианин - фталоцианин кобальта и/или его производное, выбранное из группы, включающей тетрахлорфталоцианин, тетрахлорметилфталоцианин, тетратретбутилфталоцианин кобальта, и термопластичный полимер - полиэтилен, полипропилен или полистирол, при следующем соотношении компонентов, вес. %: фталоцианин кобальта и/или его производное 3-20, полимер остальное, и способом приготовления катализатора, заключающимся в том, что фталоцианин кобальта и/или его производное смешивают с полимером, смесь нагревают при перемешивании до температуры плавления полимера и полученную катализаторную массу гранулируют или формуют.

Пример 1. Катализатор состава, мас. %: фталоцианин кобальта 10, полиэтилена 90 готовят на лабораторных вальцах смешением 45 г порошкообразного полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с 5 г порошкообразного фталоцианина кобальта при 110-130°C до получения однородной окрашенной катализаторной массы с последующим его измельчением в виде катализаторной крошки размером примерно 3x4x1 мм, либо формованием в виде круглого бруска путем его нагревания в соответствующей емкости при 130-150°C и нарезанием на токарном станке остывшего бруска на стружку толщиной 0,1-0,3 мм.

Аналогичным способом изготавливают катализаторы, в состав которых входят тетрахлор-, тетрахлорметил- и тетратретбутилфталоцианин кобальта и полиэтилен в различных соотношениях.

Пример 2. 10 г порошкообразного фталоцианина кобальта сме-

шивают с 90 г пластифицированного суспензионного полистирола марки ПС-СП, смесь вальцуют при 145-160°C до получения однородно окрашенной (гомогенной) катализаторной массы, которую затем формуют в виде круглого бруска. Из бруска на токарном станке нарезают стружку толщиной 0,2-0,3 мм.

Аналогичным способом изготавливают катализаторы, в состав которых входят тетрахлор-, тетрахлорметилен- и тетратретбутилфталацианин кобальта и полистирол в различных соотношениях.

Пример 3. 10 г порошкообразного кобальта смешивают с 90 г порошкообразного полипропилена. Полученную смесь гомогенизируют на лабораторных вальцах при 160-180°C. Катализаторную массу затем формуют из полученного образца изготавливают стружку согласно способу, описанному в примере 2.

Аналогичным способом изготавливают катализаторы, в состав которых входят тетрахлор-, тетрахлорметилен- и тетратретбутилфталацианин кобальта и полипропилен в различных соотношениях.

Пример 4. 240 мл сернисто-щелочного стока с блока сероочистки сжиженных газов ЦГФУ Новокуйбышевской НХК, содержащего, мас. %: едкий натр 5, сульфид натрия 3 (в пересчете на сульфидную серу), вода остальное, окисляют в присутствии 138 г приготовленной по примеру 1 катализаторной крошки состава, %: фталацианин кобальта 10, ПЭВД 90. Окисление ведут в реакторе периодического действия, представляющем собой цилиндрический сосуд из нержавеющей стали емкостью 0,5 л, снабженный обратным холодильником, образцовым манометром, обогреваемой спиралью с теплоизолирующей обмоткой и системой автоматического регулирования в нижней части и металлической сеткой из нержавеющей стали в верхней части реактора для удерживания гетерогенного катализатора. Окисление сульфида натрия ведут продувкой кислородом со скоростью 200 ч в течение 1,5 ч при 40°C и давлении 2 атм. Для оценки стабильности катализаторной активности предлагаемого катализатора опыт воспроизводят через произвольные промежутки времени, в течение которых указанный катализатор используют для окисления сернисто-щелочных стоков различного состава.

Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Пример 5. 50 мл щелочного раствора сульфида натрия, образующе-

гося после очистки пропановой фракции от сероводорода, содержащего мас. %: сульфид натрия 0,3 (в пересчете на серу), едкий натр - 5, вода - остальное, окисляют кислородом в присутствии 10 г катализаторной жидкости, приготовленной по примеру 1.

Окисление ведут в стеклянном реакторе периодического действия диаметром 30 мм и высотой 350 мм, снабженном обратным холодильником, контактным термометром с системой автоматического регулирования температуры, отводами для подачи кислорода и отбора пробы, перфорированной стеклянной перегородкой в нижней части реактора для диспергирования кислорода и удерживания гетерогенного кислорода, при 40°C, атмосферном давлении, скорости подачи кислорода 1800 ч в течение 30 мин. При этом сульфид натрия окисляется в тиосульфат и сульфат натрия, образующиеся в соотношении примерно 4:1. Для оценки стабильности катализаторной активности описанные опыты на испытуемом катализаторе повторяют несколько раз, определяя остаточное содержание сульфида натрия в окисленном щелочном растворе. Анализ сульфида натрия (в пересчете на серу) ведут потенциометрически по ГОСТ 22985-78.

В табл. 2 приведены сравнительные данные по изменению степени окисления сульфида натрия во времени в присутствии 10 г предлагаемого (5 мас. % фталацианина кобальта, ПЭВД остальное) и известного (1 мас. % дисульфидфталацианина кобальта; 3,4 мас. % угля и 95,6 мас. % ПЭВД) катализаторов.

Пример 6. В условиях примера 5 окисляют модельный щелочной раствор бутилмеркаптана, аналогичный по составу отработанному щелочному раствору с установки очистки широкой фракции Оренбургского конденсата от меркаптанов на Салаватском НХК, содержащий, мас. %: едкий натр 15, меркаптановая сера 1,8, вода остальное. Содержание меркаптанов в окисляемом растворе определяют потенциометрически по ГОСТ 22985-78. В процессе окисления меркаптанов натрия превращается в дибутилдисульфид в щелочном растворе. При этом происходит регенерация отработанного меркаптансодержащего щелочного раствора.

В табл. 3 приведены данные по степени окисления меркаптановой серы в присутствии катализаторов разного состава.

Пример 7. 50 мл раствора сульфида натрия состава, мас. %: сульфид натрия 0,3 (в пересчете на серу), едкий натр 5, вода остальное,

окисляют кислородом в присутствии 10 г катализаторной стружки, изготовленной по примеру 1. Окисление ведут в стеклянном реакторе периодического действия по методике, описанной в примере 3.

Результаты испытаний катализаторов приведены в табл. 4.

Выбор фталоцианина кобальта или его производного, т.е. водонерастворимого металлфталоцианина в качестве каталитически активного компонента гетерогенного катализатора обусловлен тем, что он, в отличие от водорастворимого, не вымывается из катализатора, обеспечивает стабильную активность катализатора во времени.

Использование тетрахлор-, тетра-хлорметилен- и тетратретбутилфталоцианина кобальта в качестве каталитически активного компонента связано с тем, что наличие хлорсодержащих и третбутильных заместителей в бензольных ядрах фталоцианина кобальта повышает его каталитическую активность.

Выбор в качестве термопластичного щелочностойкого полимера полиэти-

лена, полипропилена и пластифицированного полистирола связан с тем, что эти полимеры обладают достаточной механической прочностью и гидролитической стойкостью и не разрушаются в барботажном процессе окисления сернисто-щелочного раствора.

Непосредственное вплавление частиц мелкодисперсного водонерастворимого металлфталоцианина в термопластичный полимер обеспечивает прочное удерживание металлфталоцианина на полимерном носителе и стабильную работу катализатора в процессе жидкофазного окисления сернистых соединений. Механический износ гранул изготовленного предлагаемым способом катализатора не сопровождается снижением его активности в процессе эксплуатации, так как при этом происходит обновление поверхности катализатора и вовлечение в процесс окисления новых частиц металлфталоцианина, расположенных в массе полимера. Так, степень окисления сульфидной серы в присутствии предлагаемого катализатора в течение 0,5 ч его работы составляет 74 отн.% и после 7 ч работы - 73,8 отн.%.

Т а б л и ц а 1

Продолжительность работы катализатора до опыта, ч	Количество окисленного раствора, л	Скорость окисления, $\left(\frac{\text{кмоль}}{\text{мин} \cdot \text{кг}}\right) \cdot 10^3$	Отклонение от средней скорости, отн.%
0	0,25	2,60	-1,14
32	5,33	2,64	+1,52
44	7,33	2,56	-2,66
64	10,67	2,64	+0,38
85	14,17	2,72	+3,42

Т а б л и ц а 2

Продолжительность работы катализатора, ч	Степень окисления сульфидной серы, отн.% на катализаторе	
	предлагаемом	известном
0,5	74	70,7
2,0	73	68,7
3,0	74	68,0
4,0	72,6	64,0
5,0	74,1	62,0
7,0	73,8	57,0

Т а б л и ц а 3

№ пп	Состав катализатора, мас. %		Степень окисления меркаптидной серы, отн. %, за время, мин	
			30	60
1	Тетрахлорфталоцианин кобальта	20	86,1	100
	ПЭВД	80		
2	Тетрахлорметилефталоцианин кобальта	10		
	ПЭВД	90	77	100
3	Фталоцианин кобальта	10		
	Полипропилен	90	71,7	98,3
4	Фталоцианин кобальта	10	70,5	97,0
	ПЭВД	90		
5	Фталоцианин кобальта	20		
	ПЭВД	80	82,3	100
6	Фталоцианин кобальта	3		
	ПЭВД	97	58,1	82,2
7	Известный Сульфоталоцианин кобальта	1		
	Уголь	3,4		
	ПЭВД	95,6	55	80
8	Тетратретбутилфталоцианин кобальта	10	79,1	100
	ПЭВД	90		
9	Тетрахлорфталоцианин кобальта	10		
	ПЭВД	90	74,6	96,5
10	Фталоцианин кобальта	10		
	Полистирол	90	72,1	98

Т а б л и ц а 4

№ пп	Состав катализатора, мас. %		Степень окисления сульфида натрия, отн. %
1	Фталоцианин кобальта	10	89,5
	Полиэтилен	90	
2	Тетрахлорфталоцианин кобальта	10	95,5
	Полиэтилен	90	
3	Тетрахлорметилен - фталоцианин кобальта	10	93
	Полиэтилен	90	
4	Тетратретбутилфталоцианин кобальта	10	94,6
	Полиэтилен	90	
5	Известный		70,2
	Дисульфотфалоцианин кобальта	1	
	Уголь	3,4	
	Полиэтилен	95,6	
6	Фталоцианин кобальта	5,0	91,8
	Тетрахлорметилфталоцианин кобальта	5,0	
	Полиэтилен	90,0	

Составитель В. Теплякова
 Редактор М. Колб Техред А. Бабинец Корректор М. Демчик
 Заказ 7005/5 Тираж 537 Подписное
 ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
 Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4