

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 978913

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 28.04.81 (21) 3280289/23-04

(51) М. Кл.³

с присоединением заявки № -

В 01 J 37/04

(23) Приоритет -

Опубликовано 07.12.82. Бюллетень № 45

(53) УДК 66.097.
.3(088.8)

Дата опубликования описания 07.12.82

(72) Авторы
изобретения

В.Е. Майзелиш, В.В. Калачева, Т.А. Никулина, М.И. Альянов,
Р.П. Смирнов, А.М. Мазгаров, А.Г. Ахмадулина, И.К. Хрущева
и В.А. Березин

(71) Заявители

Ивановский ордена Трудового Красного Знамени химико-
технологический институт, Всесоюзный научно-исследовательский
институт углеводородного сырья и Заволжский ордена Октябрьской
Революции и ордена Трудового Красного Знамени химический завод
им. М. В. Фрунзе

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1

Изобретение относится к области про-
изводства фталоцианиновых катализаторов
жидкофазного окисления сернистых соеди-
нений, которые используются в газовой,
нефтеперерабатывающей, нефтехимической,
химической, кожевенной и целлюлозно-бу-
мажной отраслях промышленности.

Известен способ приготовления катали-
затора для окисления сернистых соеди-
нений путем пропитки носителя-активиро-
ванного угля, предварительно выплавлен-
ного в полиэтилен высокого давления, вод-
ным раствором сульфотфалоцианина ко-
бальта с последующим измельчением [1].

Ближайшим к изобретению по техниче-
ской сущности и достигаемому эффекту
является способ приготовления катализа-
тора для окисления сернистых соединений
путем смешения термопластичного поли-
мера с водонерастворимым фталоцианино-
вым комплексом-фталоцианином кобаль-
та или его тетрахлор- или тетрахлорме-
тилпроизводным, нагревания, перемешива-
ния и последующего формования [2].

2

Недостатком известного способа явля-
ется получение катализатора с недоста-
точно высокой активностью. Так, степень
окисления меркаптидной серы в присутст-
вии катализатора, полученного известным
способом, составляет 58-86%.

Целью изобретения является получе-
ние катализатора с повышенной активнос-
тью.

Для достижения поставленной цели
предложен настоящий способ приготовле-
ния катализатора для окисления серни-
стых соединений путем смешения термо-
пластичного полимера, используемого в
виде его раствора в органическом раст-
ворителе - бензоле или его хлорпроизвод-
ном при температуре раствора 80-160°C
и концентрации его 137-310 г/л, с во-
донерастворимым фталоцианиновым комп-
лексом - фталоцианином кобальта или его
тетрахлор- или тетрахлорметилпроизвод-
ным, выдержки при перемешивании 30-
40 мин, с последующим формованием при
одновременной отгонке растворителя.

Отличительными признаками изобретения является использование полимера в виде раствора его в органическом растворителе — бензоле или его хлорпроизводном при температуре раствора 80 — 160°C и концентрации его 137—310 г/м, выдержка при перемешивании 30—40 мин, проведение формования катализатора при одновременной отгонке растворителя.

Предлагаемый способ приготовления катализатора позволяет по сравнению с известным получить катализатор с повышенной активностью. Так, степень окисления меркаптидной серы в присутствии катализатора, полученного по изобретению, составляет 63—92%.

По изобретению в раствор полимера в органическом растворителе при перемешивании вводят водонерастворимый фталоцианиновый комплекс, выдерживают в течение 30—40 мин и формируют катализатор при одновременной отгонке растворителя.

Способ позволяет получить равномерное распределение фталоцианинового комплекса в полимерном носителе, обеспечивая высокие показатели каталитической активности, стабильности работы, гидролитической стойкости и механической прочности катализатора.

Выбор в качестве полимерных носителей термопластичных полимерных соединений, таких как полиолефины (полиэтилен, полипропилен и т.д.); виниловые смолы (поливинилхлорид и т.д.); полистирол и т.д. вызван тем, что все они обладают хорошей растворимостью в органических растворителях, достаточной механической прочностью и гидролитической стойкостью и не разрушаются в барботажном процессе окисления сернисто-щелочных растворов. В качестве полимерных носителей могут быть использованы и другие полимеры, обладающие этими свойствами.

В качестве растворителя в предлагаемом способе могут быть рекомендованы бензол и его хлорпроизводные, что вызвано их доступностью и высокой растворимостью полимеров в этих растворителях.

Выбор водонерастворимого металлофталоцианина в качестве каталитически активного компонента гетерогенного катализатора обусловлен тем, что в отличие от водорастворимого, он не вымывается из носителя и обеспечивает высокую стабильность работы. Использование производных фталоцианина кобальта связано с тем, что наличие заместителей в бензоль-

ных ядрах фталоцианина повышает его каталитическую активность.

Концентрация полимера в органическом растворителе определяется растворимостью полимера в этом растворителе, достижением сравнительно вязкой консистенции реакционной массы и технологичностью процесса получения каталитических композиций.

Температура, при которой вводится водонерастворимый фталоцианиновый комплекс и раствор полимера в органическом растворителе, определяется температурой кипения растворителя, растворимостью полимера в растворителе, достижением сравнительно вязкой консистенции реакционной массы и технологичностью процесса получения каталитических композиций.

Выбор концентрации водонерастворимого фталоцианинового комплекса связан с тем, что с увеличением концентрации комплекса фталоцианина возрастает каталитическая активность каталитических композиций.

Ниже приведены примеры приготовления каталитических композиций и данные их лабораторных испытаний при окислении сернистых соединений.

Каталитические композиции формируют в виде колец Рашига, гранул, шариков различных диаметров и т.п.

Пример 1. Получение каталитической композиции, состоящей из фталоцианина кобальта и полиэтилена, с использованием в качестве растворителя бензола.

К 500 мл бензола при 80°C постепенно при постоянном интенсивном перемешивании добавляют крошку полиэтилена до получения раствора с концентрацией 200 г/л, а затем вносят 1,0 г тонкоизмельченного фталоцианина кобальта. Перемешивание ведут 30 мин. Полученную суспензию направляют на формование при 130°C и давлении 30 гПа с одновременным удалением бензола, который вновь поступает в цикл растворения полиэтилена. В результате получают формованную каталитическую композицию следующего состава, мас. %:

Фталоцианин кобальта	1
Полиэтилен	99

В присутствии полученной каталитической композиции степень окисления модельного щелочного раствора бутилмеркаптида натрия за 60 мин достигает 87%. Каталитическая активность композиции

остается практически постоянной в течение 7 ч.

Пример 2. Получение каталитической композиции, состоящей из фталоцианина кобальта и полиэтилена, с использованием в качестве растворителя хлорбензола.

К 500 мл хлорбензола при 130°C постепенно при перемешивании добавляют крошку полиэтилена до получения раствора с концентрацией 137 г/л, затем вносят 2,2 г тонкоизмельченного фталоцианина кобальта. Перемешивание ведут 30 мин. Полученную суспензию направляют на формование при 130°C и давлении 30 гПа с одновременным удалением хлорбензола, который вновь поступает в цикл растворения полиэтилена. В результате получается формованная каталитическая композиция следующего состава, мас. %:

Фталоцианин кобальта	3
Полиэтилен	97

В присутствии полученной каталитической композиции степень окисления модельного щелочного раствора бутилмеркаптида натрия за 60 мин достигает 91%. Каталитическая активность композиции остается практически постоянной в течение 7 ч.

Пример 3. Получение каталитической композиции, состоящей из фталоцианина кобальта и полиэтилена, с использованием в качестве растворителя трихлорбензола.

К 500 мл трихлорбензола при 160°C постепенно при постоянном перемешивании добавляют крошку полиэтилена до получения раствора с концентрацией 310 г/л, затем вносят 17,2 г тонкоизмельченного фталоцианина кобальта. Перемешивание ведут 30 мин. Полученную суспензию направляют на формование при 200°C и давлении 30 гПа с одновременным удалением трихлорбензола, который вновь поступает в цикл растворения полиэтилена. В результате получают формованную каталитическую композицию следующего состава, мас. %:

Фталоцианин кобальта	10
Полиэтилен	90

В присутствии полученной каталитической композиции степень окисления модельного щелочного раствора бутилмеркаптида натрия за 30 мин достигает 76%, а за 60 мин - 100%. Каталитическая активность композиции остается практически постоянной в течение 7 ч.

Пример 4. Получение каталитической композиции, состоящей из фталоцианина кобальта и полиэтилена, с исполь-

зованием в качестве растворителя трихлорбензола.

К 500 мл трихлорбензола при 160°C постепенно при постоянном перемешивании добавляют крошку полиэтилена до получения раствора с концентрацией 310 г/л, затем вносят 39,0 г тонкоизмельченного фталоцианина кобальта. Перемешивание ведут 30 мин. Полученную суспензию направляют на формование при 200°C и давлении 30 гПа с одновременным удалением трихлорбензола, который вновь поступает в цикл растворения полиэтилена. В результате получают формованную каталитическую композицию следующего состава, мас. %:

Фталоцианин кобальта	20
Полиэтилен	80

В присутствии полученной каталитической композиции степень окисления модельного щелочного раствора бутилмеркаптида натрия за 30 мин достигает 37%, а за 60 мин - 100%. Каталитическая активность композиции остается практически постоянной в течение 7 ч.

Пример 5. Получение каталитической композиции, состоящей из хлорхромфталоцианина и полиэтилена, с использованием в качестве растворителя трихлорбензола.

К 500 мл трихлорбензола при 160°C постепенно при постоянном перемешивании добавляют крошку полиэтилена до получения раствора с концентрацией 310 г/л, затем вносят 39,0 г тонкоизмельченного хлорхромфталоцианина. Перемешивание ведут 30 мин. Полученную суспензию направляют на формование при 200°C и давлении 30 гПа с одновременным удалением трихлорбензола, который вновь поступает в цикл растворения, полиэтилена. В результате получают формованную каталитическую композицию следующего состава, мас. %:

Хлорхромфталоцианин	20
Полиэтилен	80

В присутствии полученной каталитической композиции степень окисления модельного щелочного раствора бутилмеркаптида натрия за 30 мин достигает 37%, а за 60 мин - 56%. Каталитическая активность композиции остается практически постоянной в течение 7 ч.

Пример 6. Получение каталитической композиции, состоящей из тетрахлорфталоцианина кобальта и полиэтилена, с использованием в качестве растворителя трихлорбензола.

К 500 мл трихлорбензола при 160°C постепенно при постоянном перемешивании добавляют крошку полиэтилена до получения раствора с концентрацией 310 г/л, затем вносят 39,0 г тонкоизмельченного тетрахлорфталоцианина кобальта. Перемешивание ведут 30 мин. Полученную суспензию направляют на формирование при 200°C и давлении 30 гПа с одновременным удалением трихлорбензола, который вновь поступает в цикл растворения полиэтилена. В результате получают формованную каталитическую композицию следующего состава, мас. %:

Тетрахлорфталоцианин кобальта	20
Полиэтилен	80

В присутствии полученной каталитической композиции степень окисления модельного щелочного раствора бутилмеркаптида натрия за 30 мин достигает 92%, а за 60 мин – 100%. Каталитическая активность композиции остается практически постоянной в течение 7 ч.

Пример 7. Получение каталитической композиции, состоящей из тетрахлорметилфталоцианина кобальта и полиэтилена, с использованием в качестве растворителя трихлорбензола.

К 500 мл трихлорбензола при 160°C постепенно при постоянном перемешивании добавляют крошку полиэтилена до получения раствора с концентрацией 310 г/л, затем вносят 17,2 г тонкоизмельченного тетрахлорметилфталоцианина кобальта. Перемешивание ведут 30 мин. Полученную суспензию направляют на формование при 200°C и давлении 30 гПа с одновременным удалением трихлорбензола, который вновь поступает в цикл растворения полиэтилена. В результате получают формованную каталитическую композицию следующего состава, мас. %:

Тетрахлорметилфталоцианин кобальта	10
Полиэтилен	90

В присутствии полученной каталитической композиции степень окисления модельного щелочного раствора бутилмеркаптида натрия за 30 мин достигает 65%, а за 60 мин – 100%. Каталитическая активность композиции остается практически постоянной в течение 7 ч.

Пример 8. Получение каталитической композиции, состоящей из фталоцианина кобальта и полипропилена, с использованием в качестве растворителя бензола.

К 500 мл бензола при 80°C постепенно при постоянном перемешивании добавляют крошку полипропилена до получения раствора с концентрацией 240 г/л, затем вносят 13,4 г тонкоизмельченного фталоцианина кобальта. Перемешивание ведут 30 мин. Полученную суспензию направляют на формование при 170°C с одновременным удалением бензола, который вновь поступает в цикл растворения полипропилена. В результате получают формованную каталитическую композицию следующего состава, мас. %:

Фталоцианин кобальта	10
Полипропилен	90

В присутствии полученной каталитической композиции степень окисления модельного щелочного раствора бутилмеркаптида натрия за 30 мин достигает 78%, а за 60 мин – 100%. Каталитическая активность композиции остается практически постоянной в течение 7 ч.

Определение каталитической активности каталитических композиций в реакции окисления бутилмеркаптида натрия.

Окислению подвергают модельный щелочной раствор бутилмеркаптида натрия, аналогичный по составу отработанному щелочному раствору с установки очистки широким фракции Оренбургского конденсата от меркаптанов на Салаватском НХК, содержащий, мас. %: едкий натр 15; меркаптидная сера 1,8; вода – остальное. 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 проб, перфорированной стеклянной перегородкой в нижней части реактора для диспергирования кислорода и удерживания гетерогенного катализатора. Испытания проводят при 40°C, атмосферном давлении, скорости подачи кислорода 1800 ч⁻¹ в течение 1 ч. Содержание меркаптидной серы в окисляемом растворе определяют потенциометрически по ГОСТу 22985-78.

В табл. 1 приведены данные по степеням окисления меркаптидной серы в присутствии различных каталитических композиций.

Сопоставляют стабильность работы каталитической композиции, полученной по примеру 1, и каталитической композиции полученной по известному способу [1].

Окислению подвергают 50 мл щелочного раствора сульфида натрия, образуя-

щегося после очистки пропановой фракции от сероводорода, содержащего, мас. %: сульфид натрия 0,3 (в пересчете на серу); едкий натр 5; вода - остальное. 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 проб, перфорированной стеклянной перегородкой в нижней части реактора для диспергирования кислорода и удерживания гетерогенного катализатора. Испытания проводят при 40°C, атмосферном давлении, скорости подачи кислорода 1800 ч⁻¹. Анализ сульфида натрия (в пересчете на серу) ведут потенциометрически по ГОСТу 22985-78.

Для оценки стабильности работы каталитической композиции опыты повторяют несколько раз, определяя остаточное содержание сульфида натрия в окисленном растворе.

В табл. 2 сопоставляются данные по изменению степени окисления сульфида

натрия во времени в присутствии каталитической композиции, приготовленной, как описано в примере 1, и содержащей, мас. %: фталоцианин кобальта 1; полиэтилен 99, и каталитической композиции, приготовленной по методике патенту США № 3396123, содержащей, мас. %: дисульфотфалоцианин кобальта 1; активированный уголь 3,4; полиэтилен 95,6.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что все каталитические композиции, приготовленные по предлагаемому способу, значительно превосходят каталитическую активность катализатора окисления серы соединений, полученного по известному способу [1].

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что каталитическая композиция, приготовленная по предлагаемому способу, обладает более высокой стабильностью работы, чем каталитическая композиция, приготовленная по известному способу [1].

В табл. 3 приведены сравнительные данные испытания катализаторов, полученных предлагаемым способом и известным способом [2].

Т а б л и ц а 1

Пример, №	Состав каталитической композиции, мас. %	Степень окисления меркап- тидной серы, %	
		30 мин	60 мин
1	Хлорхромфталоцианин	20	37
	Полиэтилен	80	56
2	Тетрахлфталоцианин кобальта	20	
	Полиэтилен	80	92
3	Тетрахлорметилфталоцианин кобальта	10	
	Полиэтилен	90	85
4	Фталоцианин кобальта	20	
	Полиэтилен	80	87
5	Фталоцианин кобальта	10	
	Полиэтилен	90	76
6	Фталоцианин кобальта	10	
	Полипропилен	90	78

11

978913

12

Продолжение табл. 1

Пример, №	Состав каталитической композиции, мас. %	Степень окисления меркап- тидной серы, %	
		30 мин	60 мин
7	Фталоцианин кобальта	3	
	Полиэтилен	97	67
			91
8	Фталоцианин кобальта	1	
	Полиэтилен	99	63
			87
9	Известный катализатор [1]:		
	Дисульфотфалоцианин кобальта	1	
	Активированный уголь	3,4	
	Полиэтилен	95,6	55
			80

Т а б л и ц а 2

Продолжительность работы каталитической композиции, ч	Степень окисления сульфидной серы, %	
	На каталитической композиции, приготовленной по примеру 1	На каталитической композиции, приготовленной по патенту США № 3396123
0,5	76	71
2,0	75	69
3,0	76	68
4,0	74	64
5,0	76	62
7,0	76	57

Пример, №	Состав каталитической композиции, мас.%	Степень окисления меркап- тидной серы, %, за 30 мин по способу	
		известному [2]	предлага- емому
1	Тетрахлорфталочианин кобальта	20	
	Полиэтилен	80	86 92
2	Тетрахлорметилфталочианин кобальта	10	
	Полиэтилен	90	77 85
3	Фталочианин кобальта	20	
	Полиэтилен	80	82 87
4	Фталочианин кобальта	10	
	Полиэтилен	90	71 76
5	Фталочианин кобальта	10	
	Полипропилен	90	72 78
6	Фталочианин кобальта	3	
	Полиэтилен	97	58 67
7	Фталочианин кобальта	1	
	Полиэтилен	99	Нет данных 63

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ приготовления катализатора для окисления сернистых соединений путем смешения термопластичного полимера с водонерастворимым фталочианиновым комплексом - фталочианином кобальта или его тетрахлор- или тетрахлорметил- производным, нагревания, перемешивания и последующего формования, отличающийся тем, что, с целью получения катализатора с повышенной активностью, используют полимер в виде раствора его в органическом растворителе -

бензоле или его хлорпроизводном при температуре раствора 80-160°C и концентрации его 137-310 г/л, выдерживают при перемешивании 30-40 мин и формируют катализатор при одновременной отгонке растворителя.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США № 3396123, кл. 208-244, опублик. 1971.

2. Авторское свидетельство СССР по заявке № 3003195/23-04, кл. В 01 J 37/04, 1980 (прототип).

ВНИИПИ Заказ 9449/10 Тираж 583 Подписное

Филиал ППП "Патент" г. Ужгород, ул. Проектная, 4

