



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР



ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4794581/04
(22) 25.12.89
(46) 23.10.91. Бюл. № 39
(71) Всесоюзный научно-исследовательский институт углеводородного сырья
(72) А.Г.Ахмадуллина, Б.М.Куницын, Г.М.Нургалиева, Н.М.Абрамова и Л.Н.Орлова
(53) 66.097.3 (088.8)
(56) Патент США № 3396123, кл. 252-426, 1968.
Авторское свидетельство СССР № 1041142, кл. В 01 J 37/04, 1980.

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Изобретение касается каталитической химии, в частности приготовления катализатора для окисления сернистых соединений,

Изобретение относится к способу получения гетерогенных фталоцианиновых катализаторов для окисления сернистых соединений, а именно обезвреживания сульфид- и/или меркаптидсодержащих водных или воднощелочных растворов, и может быть использовано в газовой, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, химической и целлюлозно-бумажной промышленности.

Цель изобретения – повышение активности катализатора для окисления сернистых соединений.

Катализатор получают, смешивая фталоцианин кобальта и/или его производное с полимером, нагревая смесь до температуры плавления полимера с последующим формованием и обработкой формованного

2

например при обезвреживании сульфид- и меркаптансодержащих водных или воднощелочных растворов, используемых в химии и нефтехимии. Цель – повышение активности катализатора. Для этого фталоцианин кобальта и/или его производное смешивают с полимером, нагревают смесь до температуры плавления полимера и формуют. Затем формованный катализатор подвергают термообработке в водном растворе тиосульфата натрия или в среде сернисто-щелочных стоков, образующихся при щелочной очистке нефтяных фракций, при 95-100°C в течение 1-3 ч и перемешивании воздухом. В этом случае полученный катализатор имеет более высокую активность, чем известный. Так, степень окисления Na₂S в 2 раза выше, чем при использовании нетермообработанного катализатора. 1 табл.

катализатора при 95-100°C в течение 1-3 ч в водном растворе тиосульфата натрия или в среде сернисто-щелочных стоков, образующихся при щелочной очистке нефтяных фракций, при перемешивании воздухом.

Пример 1. Катализатор состава, мас. %: фталоцианин кобальта 10, полиэтилен высокого давления – до 100, готовят смешиванием компонентов, нагреванием до температуры плавления полиэтилена 110-130°C и формуют в виде гранул со средним эквивалентным диаметром 3 мм. Затем гранулы подвергают термообработке в 0,6 мас. % водном растворе тиосульфата натрия при 95°C в течение 1, 2, 3, 5 и 8 ч при непрерывном перемешивании воздухом.

Затем полученный катализатор испытывают в барботажном процессе окисления сернистых соединений.

Для этого 75 мл водного щелочного раствора сульфида натрия, содержащего 0,3 мас. % сульфида натрия в пересчете на серу и 3 мас. % едкого натра, окисляют кислородом воздуха в присутствии полученного катализатора. 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, перфторированной стеклянной перегородкой в нижней части реактора для диспергирования кислорода и удерживания гранулированного гетерогенного катализатора, при 40°C, атмосферном давлении, объемной скорости подачи кислорода 6000 ч⁻¹ в течение 30 мин. При этом сульфид натрия окисляется в тиосульфат и сульфат натрия в соотношении, равном примерно 4:1. Остаточное содержание сульфида натрия определяют потенциометрическим методом.

Пример 2. Катализатор получают, как в примере 1, но подвергают термообработке в среде по примеру 1 при 90°C в течение 5 и 8 ч.

Термообработанные образцы катализатора подвергают испытаниям на его активность при окислении 75 мл щелочного раствора сульфида натрия в реакторе и условиях по примеру 1.

Пример 3. Катализатор получают, как в примере 1, но подвергают термообработке в среде реальных сернисто-щелочных стоков с установок газофракционирования и защелачивания прямогонных бензинов следующего состава, мас. %: Na₂S 0,8; RSNa 0,25; NaOH 3; остальное вода – при 100°C в течение 1, 2, 3, 5, 8 ч при непрерывном перемешивании воздухом.

Термообработанный образец катализатора подвергают испытаниям на его активность при окислении 75 мл щелочного раствора сульфида натрия в реакторе и условиях по примеру 1.

Пример 4. Нетермообработанный образец катализатора состава, приведенного в примере 1, подвергают испытаниям на его активность при окислении 75 мл щелочного раствора Na₂S в реакторе и условиях по примеру 1.

Результаты испытаний по примерам 1-4 приведены в таблице.

Сравнение степени окисления Na₂S в присутствии термообработанного и нетермообработанного катализаторов за одно и то же время (30 мин) показывает, что активность термообработанных катализаторов значительно выше, чем активность нетермообработанного катализатора. Так, степень окисления Na₂S в присутствии термообработанного в течение одного часа катализатора в среде сернисто-щелочных стоков или в среде 0,6%-ного водного раствора Na₂S₂O₃ в течение 3 ч при 95-100°C выше более чем в два раза степени окисления Na₂S в присутствии нетермообработанного катализатора.

Из приведенной таблицы видно, что активность термообработанного катализатора зависит от щелочности среды. При термообработке катализатора в среде сернисто-щелочных стоков его активность достигается уже за 1 ч обработки (пример 3), а примерно та же степень активности катализатора при его обработке в среде 0,6%-ного водного раствора тиосульфата натрия достигается за 3 ч (пример 1).

Формула изобретения

Способ приготовления катализатора для окисления сернистых соединений путем смешения фталоцианина кобальта и/или его производного с полимером, нагревания смеси до температуры плавления полимера с последующим формованием, отличающийся тем, что формованный катализатор подвергают термообработке в водном растворе тиосульфата натрия или в среде сернисто-щелочных стоков, образующихся при щелочной очистке нефтяных фракций, при 95-100°C в течение 1-3 ч при перемешивании воздухом.

При- мер	Вид испытуемого катализатора	Степень окисления Na_2S , отн. %, в присутствии катализато- ра, термообработанного в течение времени, ч					
		0	1	2	3	5	8
1	Катализатор, термо- обработанный в 0,6%-ном растворе тиосульфата на- трия при 95°C	-	33,3	40	54,9	55,9	56
2	Катализатор, термо- обработанный в 0,6%-ном растворе тиосульфата на- трия при 95°C	-	-	-	-	33,1	33,2
3	Катализатор, термо- обработанный в среде сернисто-ще- лочных стоков, при 100°C	-	55,6	57,8	58,0	58,5	58,5
4	Нетермообработан- ный катализатор	27	-	-	-	-	-

Редактор В. Данко

Составитель Н. Кириллова
Техред М. Моргентал

Корректор М. Максимишинец

Заказ 3552

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101