

*Е.Ю. Харченко, Ю.М. Рапопорт*

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА

В связи с постоянно растущим использованием в промышленности и на транспорте углеводородного сырья, в том числе нефти и газового конденсата с высоким содержанием серы, вовлечением в переработку все более тяжелых фракций нефти, а также с резким ужесточением требований к экологической чистоте производственных процессов проблема повышения эффективности процесса обессеривания углеводородного сырья в настоящее время становится особенно актуальной.

Анализ состава добываемой нефти показывает, что значительное количество серы присутствует в ней в виде меркаптанов [1, 2]. В этом случае для ее очистки применим достаточно простой и эффективный способ удаления меркаптанов, заключающийся в их экстракции раствором щелочи, окислении образовавшихся меркаптидов кислородом воздуха в присутствии катализатора до нерастворимых в щелочи дисульфидов и отделении последних от раствора щелочи [3]. Наибольшее распространение в отечественной практике нашел способ обессеривания на базе гомогенного катализа с использованием в качестве катализаторов водорастворимых производных фталоцианина переходных металлов [4], разработанный Казанским Всероссийским научно-исследовательским институтом углеводородного сырья («ВНИИУС») [5 – 7]. Технично-экономические показатели процесса демеркаптанализации во многом определяются качеством используемого катализатора и в первую очередь его каталитической активностью. Именно показатель, характеризующий каталитическую активность катализатора, является основным параметром оптимизации при разработке новых и совершенствовании существующих технологий производств катализаторов, проводимой в ОАО «НИИХИМПОЛИМЕР» при участии ТГТУ. Разработке методики определения константы активности водорастворимых производных фталоцианина кобальта как показателя, характеризующего их каталитическую активность, посвящена настоящая работа.

В науке и технике используется несколько методик оценки активности катализатора. Так В.Е. Майзлиш с сотрудниками [8] определяют активность фталоцианиновых катализаторов по количеству поглощенного кислорода при пропускании его через герметичный термостатированный реактор с исследуемым раствором катализатора, установленный на качалке. Активность рассчитывают по формуле

$$A = V_{O_2} / \tau_{п/п} [kt],$$

где  $\tau_{п/п}$  – время поглощения половины суммарного объема кислорода, мин;  $V_{O_2}$  – объем поглощенного кислорода за время  $\tau_{п/п}$ , моль  $O_2$ ;  $[kt]$  – концентрация катализатора, моль  $kt$ .

Данная методика сложна из-за трудностей работы с герметичными системами и баллонным кислородом.

Определение активности дисульфокислоты фталоцианина кобальта по ТУ 6-09-5508-80 «Дисульфокислота фталоцианина кобальта» проводят следующим образом. В круглодонную колбу объемом 1000 см<sup>3</sup>, помещенную в термостат с температурой 40 °С, загружают 50 см<sup>3</sup> 0,10 % раствора сернистого натрия и 5 см<sup>3</sup> 0,10 % раствора катализатора. Колбу закрывают резиновой пробкой, в которую вставлены две стеклянные трубки: одна, опущенная до дна, служит барботером воздуха, вторая, короткая, — для подключения к вакуумной линии, и начинают просасывать через раствор воздух с расходом 3 дм<sup>3</sup>/мин. Через 20 мин подачу воздуха прекращают. В колбу вносят 25 см<sup>3</sup> раствора йода, 10 см<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты и избыток йода оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии 2...3 см<sup>3</sup> раствора крахмала, который вносят в конце титрования.

Одновременно проводят холостой опыт.

Активность катализатора  $X$  (%) определяют по формуле:

$$X = ((Y_1 - Y_2) - (Y_1 - Y_3)) \cdot 100 / (Y_1 - Y_2),$$

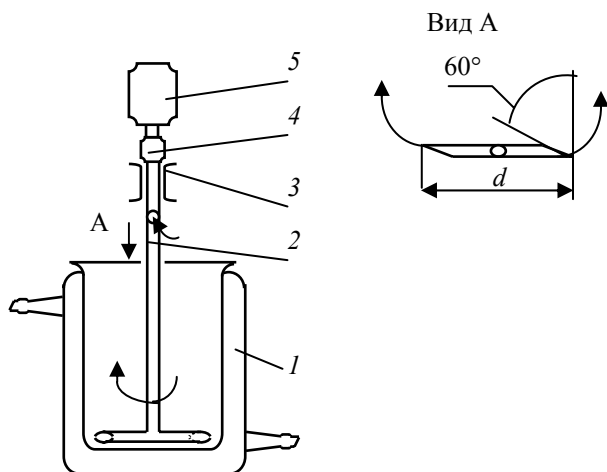
где  $Y_1$  – объем точно 0,05 моль/дм<sup>3</sup> [0,1 Н] раствора йода, взятый на анализ, см<sup>3</sup>;  $Y_2$  – объем точно 0,1 моль/дм<sup>3</sup> [0,1 Н] раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование исходного раствора сернистого натрия, см<sup>3</sup>;  $Y_3$  – объем точно 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование испытуемого раствора, см<sup>3</sup>.

Данная методика проще первой. Однако при интенсивном барботировании воздухом наблюдается значительный унос исследуемого раствора, что снижает достоверность получаемых данных.

По ТУ 2178-429-04872688-00 «Катализатор сероочистки ИВКАЗ» константу активности катализатора определяют путем окисления меркаптидов натрия кислородом, пропускаемым с расходом 0,6 дм<sup>3</sup>/мин через реактор с турбинной мешалкой, барботером, пробоотборником, обратным холодильником и нихромовой спиралью с помощью которой и контактного термометра поддерживается температура 30 °С. Концентрация меркаптида – 0,36 моль/дм<sup>3</sup>, катализатора –  $1,11 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, скорость вращения мешалки – 2000 об/мин. В этих условиях процесс окисления протекает в кинетической области и описывается уравнением реакции первого порядка. За константу активности катализатора принимают константу скорости этой реакции, которую рассчитывают методом коротких интервалов по содержанию меркаптидной серы во взвешенных пробах, отобранных через 1, 2, 4, 6, 8, 10 мин. Содержание серы определяют методом потенциометрического титрования по ГОСТ 17323, п. 3.3.

Использование в работе баллонного кислорода и меркаптанов делает применение данной методики затруднительным.

Для оценки каталитической активности водорастворимых производных фталоцианина кобальта была разработана методика определения константы активности путем барботирования воздуха при помощи самовсасывающей мешалки (рис. 1) через раствор сульфида натрия с концентрацией (0,03...0,4) моль/дм<sup>3</sup> в присутствии катализатора с концентрацией (1,0...10,0)  $\cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>.



**Рис. 1** Схема установки для определения активности катализатора:

1 – термостатированный реактор; 2 – мешалка самовсасывающая;  
3 – подшипник; 4 – муфта; 5 – электродвигатель

Пробы отбирали пипеткой объемом  $2 \text{ см}^3$  без остановки мешалки, что позволило с одной загрузки исследуемого раствора определять константу активности, выполняя расчеты по способу, изложенному в ТУ 2178-429-04872688-00. При фиксированной скорости вращения мешалки – 1400 об/мин, объеме реактора  $300 \text{ см}^3$ , диаметре стеклянных трубок мешалки, равном 5 мм, и скосе концов мешалки под углом  $60^\circ$  интенсивность подачи воздуха и перемешивания определяются диаметром мешалки  $d$ . Было установлено, что в исследованном интервале концентраций реагентов константа активности возрастает при увеличении диаметра мешалки с 15 до 30 мм. Затем она остается постоянной. При увеличении температуры окисления с 20 до  $40^\circ \text{C}$  константа активности несколько уменьшается. На основании изложенного в методике был принят диаметр мешалки 40 мм, а температура окисления  $25^\circ \text{C}$ . Для пяти образцов катализатора константа активности была определена по разработанной методике и во «ВНИИУС» по ТУ 2178-429-04872688-00. Коэффициент корреляции составил 0,82, это значение свидетельствует о пригодности разработанной методики.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лобанова Г.А. и др. Распределение сернистых соединений в эмбенских и мангышлакских нефтях // Химия и технология топлив и масел. 1976. № 12. С. 3 – 5.
- 2 Мазгаров А.М. и др. Состав сероорганических соединений оренбургского конденсата // Нефтепереработка и нефтехимия. 1975. № 10. С. 24 – 25.
- 3 Ситтиг. М. Процессы окисления углеводородного сырья. М.: Химия, 1970. 273 с.
- 4 Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф. Химические основы процесса демеркаптанзации // Транспорт, хранение и переработка меркаптансодержащих нефтей и газоконденсатов. Казань: ВНИИУС, 1993. 321с.
- 5 Фомин В.А. и др. Реакционная способность меркаптидов натрия при их окислении кислородом в присутствии дисульфоталоцианина кобальта // Нефтехимия. 1977. Т. XVIII. № 2. С. 289 – 303.
- 6 Мазгаров А.М. и др. Очистка легкого углеводородного сырья от меркаптанов // Нефтепереработка и нефтехимия. 1975. № 5. С. 28 – 30.
- 7 Мазгаров А.М. и др. Очистка широкой фракции легких углеводородов газового конденсата Оренбургского месторождения от сернистых соединений // Химия и технология топлив и масел. 1976. № 12. С. 6 – 8.
8. Майзлиш В.Е. и др. Синтез и исследование новых гомогенных катализаторов процессов сероочистки // ЖПХ. 1999. Т. 72, № 11, С. 1827 – 1832.

*Кафедра «Химия»*