



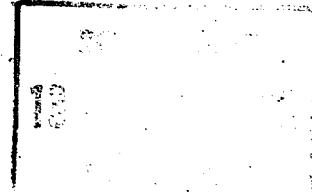
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1132973 A

4(51) В 01 J 37/04; В 01 J 31/18;
В 01 J 23/74

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3657552/23-04

(22) 10.08.83

(46) 07.01.85. Бюл. № 1

(72) Л.А. Куприянова, Н.Н. Кундо,
А.Д. Симонов, И.В. Пивоварова,
Н.В. Борзых, А.П. Денисова, В.Р. Ку-
тергин, Е.П. Сычева и В.Т. Горемыкин

(71) Ордена Трудового Красного Знамени
институт катализа Сибирского отделе-
ния АН СССР, Специальное конструкторс-
ко-технологическое бюро катализаторов
и Кемеровское производственное объеди-
нение "Химпром"

(53) 66.097.3(088.8)

(56) 1. Майзлиш В.Е., Бородкин В.Ф.,
Комаров Р.Д. Получение натриевой со-
ли ДСФК. "Изв. вузов. Химия и хими-
ческая лаборатория", 1978, 21, № 2,
с. 283.

2. Авторское свидетельство СССР
№ 246487, кл. С 01 В 17/16, 1967
(прототип).

(54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗА-
ТОРА ДЛЯ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРО-
ВОДОРОДА, включающий сульфирование
фталевого ангидрида олеумом, нейтра-
лизацию сульфомассы и синтез катализа-
тора путем смешения нейтрализованной
сульфомассы и синтез катализатора пу-
тем смешения нейтрализованной суль-
фомассы с солями кобальта, молиб-
дена и мочевиной, о т л и ч а ю щ и й-
с я тем, что, с целью упрощения тех-
нологии, проводят синтез катализатора
в водном растворе с последующим упари-
ванием раствора и выдержкой в течение
2-3 ч при 180-200°C.

2. Способ по п. 1, о т л и ч а ю -
щ и й с я тем, что, с целью утилиза-
ции газовых выбросов, аммиак, выделяю-
щийся на стадии синтеза катализатора,
используют для нейтрализации сульфо-
массы.

(19) SU (11) 1132973 A

Изобретение относится к способам получения катализаторов для жидкофазного окисления сероводорода.

Известен способ получения катализатора для жидкофазного окисления сероводорода на основе дисульфоталоцианина кобальта (ДСФК), согласно которому сплавлением фталевого ангидрида, хлористого кобальта, мочевины и борной кислоты получают фталоцианин кобальта. Затем, в готовый фталоцианиновый комплекс сульфированием 20%-ным олеумом вводят заместители - сульфогруппы [1].

Недостатками данного способа получения катализатора являются его низкая растворимость и невысокая активность: в реакции окисления водного раствора сульфида натрия активность составляет $0,6-10^{-3}$ моль O_2 на моль активного компонента катализатора в минуту.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения катализатора для жидкофазного окисления сероводорода на основе тетрасульфоталоцианина кобальта (ТСФК), согласно которому фталевый ангидрид сульфуют высокопроцентным олеумом, сульфомассу нейтрализуют гидроокисью бария, бариевую соль 4-сульфоталевой кислоты переводят в аммонийную соль и выделяют кристаллизацией в вакууме. Далее синтезируют катализатор путем смешения нейтральной сульфомассы, мочевины, безводного хлористого кобальта и молибдата аммония, нагревания до $220^{\circ}C$ и выдерживания при этой температуре 8 ч. Полученный сплав растирают, растворяют в горячей воде, раствор фильтруют. Тетрасульфоталоцианин кобальта высаливают из фильтра хлористым натрием.

Активность катализатора составляет $2,4 \cdot 10^{-3}$ моль O_2 /моль активного компонента катализатора в минуту [2].

Недостатком известного способа является сложность технологии получения катализатора: использование токсичных соединений бария, многостадийность процесса, связанная с необходимостью выделения промежуточных продуктов и очистки готового продукта, наличие не утилизируемых газовых выбросов, высокая температура и большая продолжительность стадии сплавления.

Целью изобретения является упрощение технологии получения катализатора и утилизация газовых выбросов.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения катализатора для жидкофазного окисления сероводорода, включающему сульфирование фталевого ангидрида олеумом, нейтрализацию сульфомассы и синтез катализатора путем смешения нейтральной сульфомассы с солями кобальта, молибдена и мочевиной проводят синтез катализатора в водном растворе с последующим упариванием раствора и выдержкой в течение 2-3 ч при $180-200^{\circ}C$.

С целью утилизации газовых выбросов выделяющийся на стадии синтеза катализатора аммиак используют для нейтрализации сульфомассы.

Предлагаемый способ по сравнению с известным позволяет при сохранении высокой активности катализатора существенно упростить технологию его получения и утилизировать газовые выбросы: исключаются использование токсичных соединений бария и стадии выделения промежуточных продуктов и очистки готового продукта; газовые выбросы, содержащие аммиак, используются для нейтрализации сульфомассы; температура снижается на $20-40^{\circ}C$, а продолжительность стадии спекания - на 5-6 ч.

Согласно предлагаемому способу в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают фталевый ангидрид, нагревают и с помощью капельной воронки добавляют 25%-ный олеум, повышают температуру и добавляют 60%-ный олеум.

Массу выдерживают, охлаждают, растворяют в воде и нейтрализуют содой и аммиаком. Далее проводят синтез катализатора. Для этого нейтральную сульфомассу охлаждают, отделяют осадок, к фильтрату добавляют хлористый кобальт, мочевины, молибдат аммония, загружают в реактор, упаривают, повышают температуру до $180-200^{\circ}C$ и выдерживают 2-3 ч. Выделяющийся аммиак направляют на нейтрализацию сульфомассы. Полученный сплав измельчают.

Пример 1. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 60 г фталевого ангидрида и нагревают до $140^{\circ}C$. К расплаву через капельную воронку

приливают 25 мл 25%-ного олеума. Температуру поднимают до 190°C и начинают дозировку 60%-ного олеума. Дозировку 40 мл 60%-ного олеума проводят в течение 3 ч при перемешивании, после чего массу выдерживают еще 2 ч при 190°C. Полученную сульфомассу охлаждают и затем медленно при перемешивании выливают в емкость с 400 мл воды. Нейтрализуют раствор сульфомассы 120 г 10 соды. При охлаждении массы до 10°C выпадает осадок сульфата натрия, который отделяется фильтрованием. Далее проводят синтез катализатора. Для этого 300 мл фильтрата, содержащего 40% натриевой соли 4-сульфофталевой кислоты, 90 г хлористого кобальта (CoCl₂ · 6 H₂O), 500 г мочевины и 1 г молибдата аммония загружают в реактор, перемешивают, нагревают до 100°C и выдерживают 1 ч. Затем температуру повышают до 180°C и выдерживают 3 ч. Полученный сплав измельчают. Выход продукта 180 г, содержание активного компонента 15%.

Пример 2. Катализатор получают по примеру 1. Температура на стадии синтеза катализатора 200°C, время выдержки 2 ч. Выход продукта 180 г, содержание активного компонента 15%.

Пример 3. Катализатор получают по примеру 1. Раствор сульфомассы нейтрализуют 40 г соды и газами, выделяющимися на стадии синтеза катализатора, которые направляют в реактор с раствором сульфомассы для поглощения содержащегося в них аммиака. Температура на стадии синтеза катализатора 190°C, время выдержки 2,5 ч, выход продукта 180 г, содержание активного компонента 15%.

Пример 4. (для сравнения). Катализатор получают по примеру 1. Температура на стадии синтеза катализатора 160°C, время выдержки 4 ч. Выход продукта 220 г, содержание активного компонента 4%.

Продукт обладает плохой растворимостью.

Пример 5 (для сравнения). Катализатор получают по примеру 1. Температура на стадии синтеза катализатора 230°C, время выдержки 2 ч, выход продукта 140 г, содержание ак-

тивного компонента 5%. Продукт обладает плохой растворимостью.

Активность полученных образцов катализатора определяют на статической установке в реакции окисления водных растворов сульфида натрия. Активность катализатора характеризуют скоростью поглощения кислорода.

Условия испытания: фосфатный буфер с pH 7,8, концентрация сульфида натрия $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, концентрация катализатора $5 \cdot 10^{-4}$ г/л, давление атмосферное, температура 25°C. Результаты испытаний приведены в таблице (для сравнения приведены данные испытаний других катализаторов на основе фталоцианиновых комплексов).

Катализатор по примеру	Содержание активного компонента, %	Активность, моль O ₂ /моль, в минуту
1	15	$2,6 \cdot 10^{-3}$
2	15	$2,6 \cdot 10^{-3}$
3	15	$2,6 \cdot 10^{-3}$
ДСФК	35	$0,6 \cdot 10^{-3}$
ТСФК	80	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Выход элементарной серы в процессе окисления сероводорода при pH 7,8 для катализатора ДСФК 60-70%, для ТСФК 90%, для предлагаемого катализатора 98%.

Предлагаемый способ позволяет упростить технологию получения катализатора и утилизировать газовые выбросы при сохранении высокой активности катализатора: активность в реакции окисления сульфата натрия 2,6 · 10⁻³ моль O₂/моль а.к. мин по сравнению с 2,4 · 10⁻³ моль O₂/моль активного компонента катализатора в минуту для известного катализатора. В процессе окисления сероводорода выход серы составляет 98 и 90% соответственно.

ВНИИПИ Заказ 9890/9

Тираж 541 Подписное

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