

## РЕАКТОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА

Е.Ю. Кондракова

*Кафедра «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; chemistry@nnn.tstu.ru*

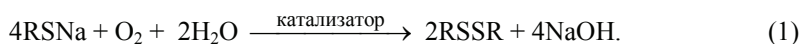
**Ключевые слова и фразы:** константа активности катализатора; самовсасывающая мешалка.

**Аннотация:** Приведены результаты разработки конструкции и режима работы самовсасывающей мешалки реактора для определения константы каталитической активности катализатора.

---

### Введение

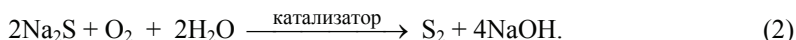
Актуальность процесса обессеривания углеводородного сырья, применяемого в огромных количествах в промышленности, не вызывает сомнений. Анализ состава добываемой нефти показывает, что значительное количество серы присутствует в ней в виде меркаптанов. В этом случае для ее очистки применим достаточно простой и эффективный способ удаления меркаптанов, который заключается в экстракции меркаптанов раствором щелочи, окислении образовавшихся меркаптидов кислородом, содержащемся в пропускаемом через реактор газе, в присутствии катализатора до нерастворимых в щелочи дисульфидов и отделении последних от раствора щелочи. Реакция описывается уравнением



В качестве катализаторов используют водорастворимые производные фталоцианина переходных металлов [1], в данном случае хлор- и сульфопроизводные фталоцианина кобальта.

Скорость реакции при прочих равных условиях зависит как от активности катализатора, так и от количества кислорода, проходящего через межфазную границу газ/жидкость, то есть от гидродинамики процесса. Последняя определяется как скоростью вращения мешалки или частотой и амплитудой качания реактора, так и геометрией газоподводящего барботера (диаметром отверстий) и всего реактора в целом.

Для оценки каталитической активности катализатора разработаны установка и экспресс-методика определения константы его активности с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха и доступных реагентов. Методика основывается на окислении сульфида натрия кислородом воздуха с образованием элементарной серы по уравнению 2.



Процесс может идти по двум механизмам. В диффузионной области лимитирующей стадией процесса является стадия массопереноса кислорода в зону реакции, которая зависит от гидродинамики и физических свойств фаз.

В кинетической области скорость окисления меньше скорости массопередачи кислорода, и поэтому лимитирует скорость всего процесса. Именно эта область пригодна для оценки активности катализатора, которую можно определить по количеству вступившего в реакцию сульфида натрия.

В известных методиках проведение измерений в кинетической области достигается либо покачиванием реактора, либо продуванием воздуха или кислорода через анализируемый раствор, что вызывает определенные экспериментальные трудности [2].

За перемещающимся в жидкости телом создается область пониженного давления, в которой осуществляется интенсивное перемешивание. Эти закономерности положены в основу разработанной установки для определения константы активности катализатора и соответствующей методики.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Основным элементом установки, представленной на рис.1, является помещенная в термостатированный реактор 1 самовсасывающая мешалка 2. Вал мешалки выполнен из стеклянной трубки наружным диаметром  $d_r = 6$  мм.

В качестве лопасти в ее нижней части Т-образно приварена другая трубка этого же диаметра таким образом, чтобы их внутренние полости образовывали единый канал. Концы трубки срезаны под углом по ходу вращения мешалки.

В верхней части вертикального вала имеется отверстие 6 для забора атмосферного воздуха, который, пройдя через полый вал и лопасть, выбрасывается в область пониженного давления за вращающейся мешалкой.

Таким образом осуществляется подача кислорода в область интенсивного перемешивания жидкой фазы, дополнительное перемешивание которой и насыщение кислородом осуществляются в процессе всплытия пузырьков. Как показали эксперименты, просасывание воздуха сопровождается характерным звуком. Изменением геометрии реактора и мешалки найдены условия проведения анализа в кинетической области, что гарантирует получение достоверных, стабильных результатов в исследованных интервалах концентраций растворов и активностей катализатора.

При отработке методики опыты проводили при фиксированной скорости вращения мешалки, равной  $24 \text{ с}^{-1}$  (1440 об/мин), и использовали растворы сульфида натрия с концентрацией  $C_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,03 \dots 0,14$  моль/дм<sup>3</sup> в присутствии катализатора с концентрацией

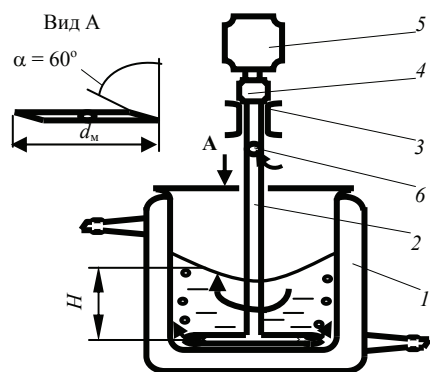
$C_{\text{кат}} = (1,0 \dots 10,0) \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> при температуре  $20 \dots 40$  °С.

При условии протекания процесса окисления в кинетической области за константу активности катализатора  $K$  принимали константу скорости реакции (2), которую вычисляли по методу наименьших квадратов

$$K = a / 60, \quad (3)$$

где  $a = (n \sum \tau_i Y_i - \sum \tau_i \sum Y_i) / (\sum \tau_i^2 - (\sum \tau_i)^2)$ ;  $\tau$  – время окисления, мин;  $Y = \ln W$ ;  $W$  – массовая доля сульфидной серы в пробе, %.

Пробы отбирали пипеткой объемом  $2 \text{ см}^3$  без остановки мешалки

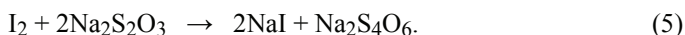


**Рис. 1.** Схема установки для определения константы активности катализатора: 1 – термостатированный реактор; 2 – мешалка самовсасывающая; 3 – подшипник; 4 – муфта; 5 – электродвигатель; 6 – отверстие для забора воздуха

через 1, 2, 4, 6, 8, 10 мин. Для того чтобы прервать дальнейшее окисление сульфида натрия за счет растворенного кислорода, пробы непосредственно после их отбора помещали в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> на предварительно загруженные 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 5 см<sup>3</sup> йода с концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup> и 2 см<sup>3</sup> однопроцентной уксусной кислоты и взбалтывали. При этом остаток сульфида натрия окислялся по уравнению



Содержание недоокисленной серы определяли титрованием избытка йода тиосульфатом натрия



В экспериментах в качестве выходных параметров использовали константу активности катализатора, коэффициент вариации  $\omega = S_n/K$  и среднюю квадра-

$$\text{тичную ошибку } S_n = \sqrt{\sum_1^n (\bar{K} - K_i)^2 / (n-1)}.$$

Эксперименты показали, что для реактора диаметром 68 мм и объемом 250 см<sup>3</sup> при диаметре стеклянных трубок мешалки, равном 6 мм, константа активности катализатора зависит от скоса концов мешалки, диаметра мешалки  $d_m$  и глубины погружения оси лопасти мешалки, равной высоте всасывания  $H$ . Для минимизации влияния  $H$  во всех опытах принято, что мешалка находится на расстоянии 5 мм от дна реактора. Установлено в результате визуальных наблюдений и подтверждено определением константы активности (табл. 1), что в принятых условиях всасывание воздуха начинается при меньшем диаметре и происходит интенсивнее при скосе концов мешалки под углом  $\alpha = 60^\circ$ . Все последующие эксперименты, кроме оговоренных специально, проводились при  $\alpha = 60^\circ$ .

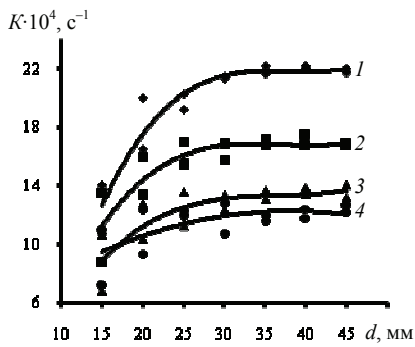
В исследованном интервале концентраций реагентов константа активности возрастает при увеличении диаметра мешалки с 15 до 30 мм. Затем она остается постоянной (рис. 2).

Относительная погрешность измерения уменьшается от 45 % при диаметре мешалки 15 мм до 3,5 % при диаметре 35 мм и более. Увеличение температуры окисления с 20 до 40 °С приводит к некоторому снижению константы активности.

Таблица 1

**Влияние угла скоса концов мешалки и глубины ее погружения на константу активности катализатора**

$H$ , мм	$\alpha$ , °	Константа активности $K \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup> , при диаметре мешалки $d$ , мм						
		15	20	25	30	35	40	45
30	30	8,1	12,3	17,3	18,9	20,1	20,7	20,9
	45	9,3	13,9	18,7	20,2	20,8	21,4	21,6
	60	11,1	16,4	20,6	21,4	21,6	21,7	21,5
	75	10,4	14,1	18,9	20,9	21,1	21,5	21,4
50	30	6,3	11,0	13,9	16,8	17,5	19,3	20,7
	45	6,8	11,9	15,1	17,5	17,9	19,7	21,3
	60	8,1	13,7	18,8	20,4	20,9	21,3	21,6
	75	7,8	13,6	16,3	18,4	19,1	20,5	21,5



**Рис. 2.** Зависимость константы активности от диаметра мешалки при различных концентрациях сульфида натрия  $C_{Na_2S}$  и катализатора  $C_{кат}$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1 –  $C_{Na_2S} = 0,14$ ;  $C_{кат} = 1 \cdot 10^{-5}$ ; 2 –  $C_{Na_2S} = 0,14$ ;  $C_{кат} = 1 \cdot 10^{-6}$ ; 3 –  $C_{Na_2S} = 0,03$ ;  $C_{кат} = 1 \cdot 10^{-5}$ ; 4 –  $C_{Na_2S} = 0,03$ ;  $C_{кат} = 1 \cdot 10^{-6}$  и  $H_{2\text{ изм}} = 50$  мм для растворов с концентрациями катализатора  $C_{кат} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> и сульфида натрия  $C_{Na_2S} = 0,14$  моль/дм<sup>3</sup>.

Расчетные значения высоты всасывания  $H$  в опытах № 3 ( $H_3 = 28$  мм) и № 5 ( $H_5 = 49$  мм) соответствуют фактическим глубинам погружения мешалки  $H_{1\text{ изм}} = 30$  мм и  $H_{2\text{ изм}} = 50$  мм. Константа активности катализатора в этих опытах достигает постоянных значений, что свидетельствует о течении процесса в кинетической области и возможности использования предложенной методики расчета для определения размеров реактора и мешалки, а также необходимого объема анализируемой массы в методике определения константы каталитической активности.

Таблица 2

**Влияние диаметра мешалки на высоту всасывания**

№ опыта	Диаметр мешалки, м	Критерий Рейнольдса модифицированный	Критерий Эйлера модифицированный	$H_{расч} \cdot 10^3$ , м	$K \cdot 10^4, c^{-1}$	
					$H_{1\text{ изм}}$	$H_{2\text{ изм}}$
1	0,020	9600	1,02	11,6	16,4	13,7
2	0,025	15000	1,00	18,2	20,6	18,8
3	0,030	21600	0,90	28,0	21,4	20,4
4	0,035	29400	0,85	35,8	21,6	20,9
5	0,040	38400	0,80	49,0	21,7	21,3
6	0,045	48600	0,78	58,4	21,5	21,6

Полученные в дальнейшем результаты также подтверждают сходимость расчетных и экспериментальных данных.

**Заключение**

Таким образом, разработанная методика определения каталитической активности катализатора для очистки нефти, сточных вод от меркаптанов, сероводорода и сульфидов, основанная на применении самовсасывающей мешалки, позволила сократить продолжительность анализа в 2,5–3,0 раза и отказаться от использования дефицитного пропилмеркаптана и баллонного кислорода.

*Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.*

*Список литературы*

1. Мазгаров, А.М. Химические основы процесса демеркаптанзации / А.М. Мазгаров, А.Ф. Вильданов // Транспорт, хранение и переработка меркаптан-содержащих нефтей и газоконденсатов : зап. науч.-техн. конф., г. Казань, 26–28 окт. 1993 г. / Всерос. науч.-исслед. ин-т углеводород. сырья (ВНИИУС). – Казань, 1993. – С. 149–153.
2. Харченко, Е.Ю. Разработка методики определения каталитической активности водорастворимых производных фталоцианина кобальта / Е.Ю. Харченко, Ю.М. Рапопорт // Труды ТГТУ : сб. науч. ст. молодых ученых и студентов. – Тамбов, 2004. – Вып. 15. – С. 9–12.
3. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. – М. : Химия, 1971. – 784 с.

---

**Reactor to Determine Catalytic Activity Constant  
of Cobalt Phthalocyanine Derivatives**

**E.Yu. Kondrakova**

*Department “Chemistry”, TSTU; chemistry@nnn.tstu.ru*

**Key words and phrases:** constant of catalyst activity; self-priming mixer.

**Abstract:** The results of design and operation mode of the self-priming mixer to determine the constant of the catalytic activity have been discussed.

---

**Reaktor für die Bestimmung der Konstante der katalytischen Aktivität  
der Ableitungen des Phthalozianin des Kobalts**

**Zusammenfassung:** Es sind die Ergebnisse der Entwicklung der Konstruktion und des Arbeitsregimes des selbstaufsaugenden Rührers des Reaktors für die Bestimmung der Konstante der katalytischen Aktivität des Katalysators angeführt.

---

**Réacteur pour la définition de la constante de l'activité catalytique  
des dérivées de phtalocyanine de cobalt**

**Résumé:** Sont cités les résultats de l'élaboration de la construction et du régime du fonctionnement du brassoir auto-aspirant du réacteur pour la définition de la constante de l'activité catalytique du catalyseur.

---

**Автор:** *Кондракова Елена Юрьевна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».