

## **Исследование бинарных смесевых композиций оксидов переходных металлов, нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления сульфида натрия**

© Ахмадуллин Ренат Маратович,\* Буй Динь Нь<sup>+</sup> и Ахмадуллина Альфия Гариповна  
Кафедра технологии синтетического каучука. Казанский национальный исследовательский технологический университет. Ул. К. Маркса, д. 68. г. Казань, 420015. E-mail: [ahmadullinr@gmail.com](mailto:ahmadullinr@gmail.com).

\*Ведущий направление; <sup>+</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** окисление сульфида натрия, гетерогенный катализатор, оксиды металлов переменной валентности, синергетический эффект.

### **Аннотация**

Исследована каталитическая активность оксидов переходных металлов, нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления сульфида натрия. Изучен синергетический эффект смесевых композиций оксидов металлов переходной валентности в реакции окисления сульфида натрия. Гетерогенные катализаторы синтезированы введением оксидов переходных металлов в полимерную матрицу. Показано, что полимерные катализаторы на основе смесевых композиций оксидов металлов меди и марганца обладают наибольшей активностью в окислении сульфида натрия.

### **Введение**

Проблема загрязнения окружающей природной среды является для человечества весьма актуальной, в связи с этим предприятия топливно-энергетического комплекса уделяют большое внимание мероприятиям по ее защите. Ужесточение экологических нормативов предъявляют повышенные требования к эффективности работы всех процессов нефте- и газоперерабатывающих заводов, предназначенных для выделения и переработки сернистых соединений [1].

Образующиеся сернисто-щелочные стоки (СЩС) обезвреживаются, в основном, путем окисления содержащихся в них токсичных сернистых соединений в менее токсичные продукты электрохимическим способом или с помощью химических окислителей [2, 3]. Из этих методов наибольший интерес представляет окисление токсичных сернистых соединений кислородом воздуха из-за его доступности и невысокой стоимости. Каталитической активностью в этом процессе обладают соли металлов переменной валентности, такие, как Ni, Mn, Cu, Co, Fe [4].

В работе изучались окислительно-каталитические свойства оксидов металлов переменной валентности, нанесенных на полимерную матрицу. Использование в качестве носителя катализатора полимерной матрицы связано с её устойчивостью к воздействию щелочей и примесей нефтепродуктов, содержащихся в СЩС.

Ранее проведенными исследованиями [5] была выявлена каталитическая активность оксидов металлов переменной валентности в реакциях окисления гидросульфида натрия. Для повышения активности гетерогенных катализаторов в процессах локального каталитического обезвреживания СЩС представлялось целесообразным исследование синергетического эффекта смесевых композиций оксидов металлов переменной валентности, нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления сульфида натрия.

### **Экспериментальная часть**

Приготовление катализатора осуществлялось введением в полимерную матрицу оксидов металлов переменной валентности по методу [6]. Концентрация оксидов металлов образцов катализатора представленных на рис. 1 составляла 5.0 % масс. В остальных образцах концентрация каталитического компонента в полиэтилене соответствовала цифре, обозначенной через дефис (пример: CuO-20 – образец катализатора с содержанием оксида меди – 20 % масс).

В качестве полимерного носителя использовался полиэтилен высокого давления *КАЗПЭЛЕН* марки 15313-003 по ГОСТ 16337-77. Гетерогенный катализатор представлял собой кубики, размером 2x2x2 мм.

Для работы использовались следующие оксиды металлов переменной валентности:

- Марганец(IV) окись (ч) по ГОСТ 4470-79, изм. 1-2.
- Меди(II) окись (чда) по ГОСТ 16539-79.
- Никель(II) окись (ч) по ГОСТ 4331-78.
- Титана(IV) окись (ч) по ГОСТ 9808-84.
- Ванадия(V) окись (ч) по МРТУ 6-09-6594-70.
- Хрома(III) окись (ч) по ГОСТ 2912-79.
- Молибдена(VI) оксида (ч) по ТУ 2611-002-469133-2002.
- Железа(III) оксид (чда) по ГОСТ 4173-77.
- Кобальт оксид(II, III) (ч) по ГОСТ 4467-79.

Испытуемые растворы приготавливали разбавлением 9-водного сульфида натрия в воде по ГОСТ 2053-77.

Окисление  $\text{Na}_2\text{S}$  в щелочном растворе проводилось в цилиндрическом реакторе барботажного типа. Кислород со скоростью 6.0-84.0 л·ч<sup>-1</sup> подавался в реакционный раствор с заданной концентрацией  $\text{Na}_2\text{S}$  в присутствии испытуемого катализатора. Раствор в реакторе перемешивали со скоростью 1400 об. мин<sup>-1</sup>. Температура реакционного раствора поддерживалась на уровне 60 °С с помощью терморегулируемой магнитной мешалки.

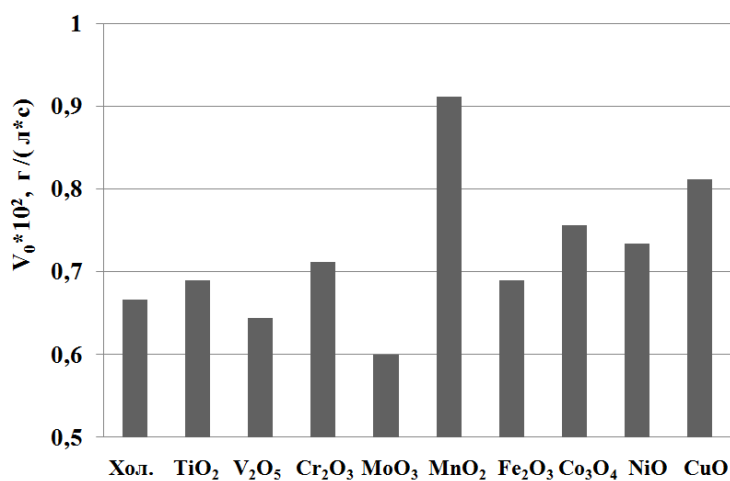
Начальная скорость реакции определялась по тангенсу угла наклона касательной к начальному отрезку кривой исчезновения сульфида натрия.

Исходная концентрация  $\text{Na}_2\text{S}$  составляла 0.4 % масс. Концентрация  $\text{Na}_2\text{S}$  в растворе определялась потенциометрическим титрованием по ГОСТ 22985-90

## Результаты и их обсуждение

### 1. Влияние природы оксидов металлов переменной валентности на окисление $\text{Na}_2\text{S}$

Проведенное нами исследование эффективности окисления сульфида натрия в щелочном растворе в присутствии оксидов переходных металлов, нанесенных на полимерную матрицу, показано на рис. 1.



**Рис. 1.** Влияние природы оксидов металлов, нанесенных на полимерную матрицу на начальную скорость окисления ( $V_0$ ) сульфида натрия

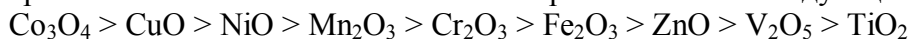
Максимальную активность при окислении растворов сульфида натрия кислородом проявляют катализаторы с  $\text{MnO}_2$  и  $\text{CuO}$ , в присутствии которых начальные скорости окисления сульфида натрия в 1.4 и 1.25 раз выше (рис. 1) по сравнению с холостым опытом. Катализаторы на основе оксидов металлов переменной валентности:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  проявляют незначительную активность, а катализаторы на основе  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{MoO}_3$  – даже ингибируют окисление  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Полученные результаты согласуются с теорией двустадийного окислительно-восстановительного механизма, предложенного П. Марсом и Д. Кревеленым [7]. Согласно этой теории на

скорость каталитической реакции влияют 2 фактора:

- скорость восстановления катализатора, зависящая от энергии связи кислород--катализатор (Кат--О): Кат--О + R → RO + Кат

При этом активность оксидов металлов расположена в следующем порядке [8]:



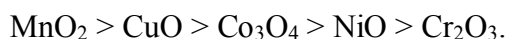
- скорость образования комплекса кислород--катализатор (Кат--О), зависит от скорости адсорбции кислорода на поверхности оксидов:  $2\text{Кат} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Кат--О}$

В этом случае ряд активности оксидов металлов переходной валентности расположен в следующей последовательности [9]:  $\text{CuO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{NiO}$

В тоже время проявление наибольшей активности оксида марганца(IV) в реакции окисления сульфида натрия (рис. 1) можно объяснить его вкладом как окислителя в начальный момент реакции и как катализатора на протяжении самой реакции [10].

## 2. Изучение бинарных смесевых композиций оксидов металлов переменной валентности, нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления $\text{Na}_2\text{S}$

Проведенные исследования показывают, что активность оксидов металлов переменной валентности в реакции окисления сульфида натрия расположена в следующем порядке:

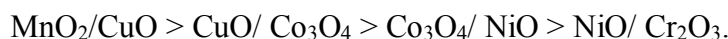


**Табл. 1.** Каталитическая активность бинарных смесевых композиций оксидов металлов переменной валентности в реакции окисления  $\text{Na}_2\text{S}$

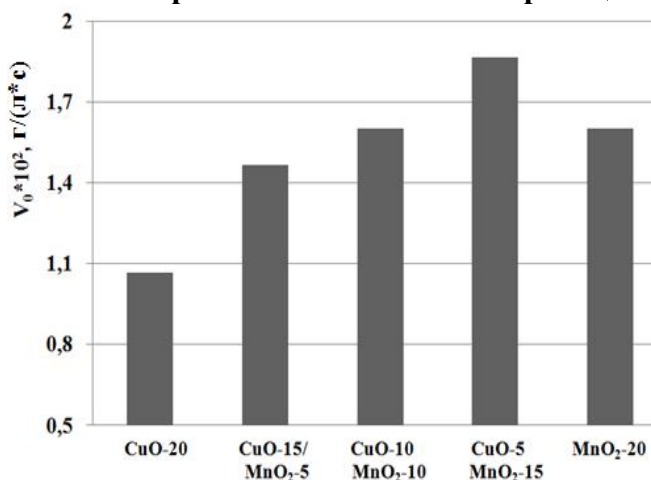
№	Концентрация оксида в полимерной матрице, % масс.		Начальная скорость окисления $\text{Na}_2\text{S}$ , $\text{г}/(\text{л}\cdot\text{с})\cdot 10^2$
	Оксид 1	Оксид 2	
1	$\text{MnO}_2$ -10	$\text{CuO}$ -10	1.72
2	$\text{MnO}_2$ -10	$\text{Co}_3\text{O}_4$ -10	1.65
3	$\text{MnO}_2$ -10	$\text{NiO}$ -10	1.62
4	$\text{MnO}_2$ -10	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ -10	1.6
5	$\text{CuO}$ -10	$\text{Co}_3\text{O}_4$ -10	1.55
6	$\text{CuO}$ -10	$\text{NiO}$ -10	1.52
7	$\text{CuO}$ -10	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ -10	1.5
8	$\text{Co}_3\text{O}_4$ -10	$\text{NiO}$ -10	1.45
9	$\text{Co}_3\text{O}_4$ -10	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ -10	1.43
10	$\text{NiO}$ -10	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ -10	1.4
11	Без катализатора		0.67

В работах авторов [11, 12] была показана возможность протекания между катионами металлов переменной валентности в смеси однофазных оксидов одноэлектронного переноса. В связи с этим для создания более активного катализатора целесообразным было изучение бинарных смесевых композиций оксидов металлов переменной валентности, нанесенных на полимерную матрицу.

Результаты каталитической активности бинарных смесевых композиций оксидов металлов переменной валентности в реакции окисления сульфида натрия представлены в табл. 1. Показано, что наибольшей активностью обладают смесевые композиции с оксидом марганца (ряд 1-4). К тому же полученные экспериментальные данные указывают на тенденцию к снижению каталитической активности бинарных оксидных смесей в соответствии с ранее выявленной активностью исходных оксидов. Так, активность бинарных смесей лежит в следующем ряду:



## 3. Изучение реакции окисления $\text{Na}_2\text{S}$ в присутствии гетерогенного катализатора на основе оксидов марганца и меди

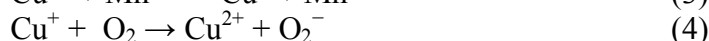
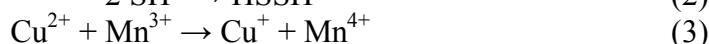


**Рис. 2.** Зависимость начальных скоростей окисления ( $v_0$ ) от соотношения  $\text{CuO}:\text{MnO}_2$  в составе катализатора

Основываясь на максимальной активности смесового катализатора  $\text{CuO}$ -10/ $\text{MnO}_2$ -10 были проведены исследования по подбору оптимального соотношения активных оксидов  $\text{CuO}$  и  $\text{MnO}_2$  в смесевой композиции друг с другом в составе полимерной матрицы. Максимальная концентрация каталитического компонента в полимерной матрице составила 20 % масс. Результаты испытаний представлены на рис. 2.

Из представленных графиков видно, что синергетическим эффектом в реакции окисления  $\text{Na}_2\text{S}$  обладает смесевой катализатор следующего состава:  $\text{CuO}$ -5/ $\text{MnO}_2$ -15 ( $1.87 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ). Полученный результат согласуется с работами авторов [11, 12] и подтверждает механизм электронной передачи

ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ... 94-97  
между катионами меди и марганца в смеси одно-фазных оксидов  $MnO_2/CuO$  по представленной ниже схеме.



### Выводы

1. Выявлены каталитические свойства оксидов металлов переменной валентности и их бинарных смесей, нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления сульфида натрия.
2. Показано, что наибольшей активностью в реакции окисления сульфида натрия обладает бинарная смешевая композиция на основе оксидов меди и марганца.
3. Предложен механизм электронной передачи между катионами меди и марганца в смесях одно-фазных оксидов  $MnO_2/CuO$ .

### Литература

- [1] Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия. 2002. 608с.
- [2] Ахмадуллина А.Г., Абдрахимов Ю.Р., Смирнов И.Н. Обезвреживание и использование сернисто-щелочных отходов нефтепереработки и нефтехимии. Тематический обзор ЦНИИТЭнефтехим. 1990. Вып.4, М. С.50.
- [3] Галуткина Г.А., Немченко А.Г., Рубинская Э.В. Использование метода химического окисления в процессе очистки сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. М.: Тематический обзор ЦНИИТЭнефтехим. 1979. 44с.
- [4] M.R. Hoffinan, B.C. Lim. Kinetics and mechanism of oxidation of sulfide by oxygen: Catalytic by homogenous metalphthalocyanine complexes. *Environmental Science Technology*. 1979. Vol.13. No.11. P.1406-1414.
- [5] Ахмадуллин Р.М., Буй Динь Нь, Ахмадуллина А.Г., Самуилов Я.Д. Каталитическая активность оксидов металлов переменной валентности, нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления гидросульфида натрия. *Вестник казанского технологического университета*. 2012. №1. С.50-54.
- [6] Ахмадуллина А.Г., Мазгаров А.М., Альянов М.И., Калачева В.В., Хрущева И.К., Нургалиева Г.М., Остроумова Г.А., Вильданов А.Ф. Катализатор для окисления сернистых соединений и способ его приготовления. А.С. №1041142. Бюл. №34. 1983.
- [7] Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов. М.: ИКЦ «Академкнига». 2004. 679с.
- [8] Боресков Г.К., Маршнев В.И. Докл. АН СССР. 1973. Т.213. №1. С.112-115.
- [9] B. Halpern, J.E. Germain. *Compt. rend.* 1973. Vol.277. No.24. P.1287-1290.
- [10] V. Valeika. Oxidation of sulphides in tannery wastewater by use of manganese(IV) oxide. *Polish J. of Environ. Stud.* 2006. Vol.15. No.4. P.623-629.
- [11] S. Veprek, D.L. Cocke, S. Kehl and H.R. Oswald. *J. Catal.* 1986. Vol.100. P.250.
- [12] F.C. Buciuman, F. Patcas, T. Hahn. A spillover approach to oxidation catalysis over copper and manganese mixed oxides. *Chem. Eng. Proc.* 1999. Vol.38. P.563-569.