

Исследование многокомпонентных катализаторов на основе оксидов металлов переменной валентности, нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления сернистых соединений, Ахмадуллин Р.М., Буй Динь Ньи, Ахмадуллина А.Г. Т.32, №12, 2012, с. 155-158.

Ключевые слова: окисление сульфида натрия, гетерогенный катализатор, оксиды металлов переменной валентности, многокомпонентные катализаторы.

Аннотация

Исследована каталитическая активность оксидов металлов переменной валентности, нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления сульфида натрия. Изучен синергический эффект многокомпонентных катализаторов оксидов металлов переменной валентности в реакции окисления сульфида натрия. Показано, что полученные катализаторы на основе смесевых композиций тройных компонентов обладают наибольшей активностью в реакции окисления сульфида натрия, гидросульфида натрия и сульфида аммония.

Введение

В нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях наиболее опасными для окружающей среды являются сернисто-щелочные стоки (СЩС), поступающие с установок каталитического крекинга, замедленного коксования, гидроочистки, гидрокрекинга и пиролиза [1]. Высокое содержание сульфидной и меркаптидной серы в таких стоках не позволяет сбрасывать их на биологическую очистку вместе с остальными сточными водами.

Наиболее эффективным способом обезвреживания таких стоков считается их локальное каталитическое окисление кислородом воздуха до менее вредных соединений, таких как тиосульфаты, сульфаты и тиосульфаты.

В настоящее время наиболее перспективными для очистки сернисто-щелочных стоков считаются гетерогенные катализаторы, активной основой в которых являются металлоорганические комплексы переменной валентности, такие, как Ni, Mn, Cu, Co, Fe [2], а в качестве носителя выступает полимер.

Ранее проведенными нами исследованиями была выявлена каталитическая активность оксидов металлов переменной валентности в реакциях окисления гидросульфида натрия [3] и бинарных смесевых композиций оксидов переходных металлов, нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления сульфида натрия [4]. Для повышения активности гетерогенных катализаторов в процессах локального каталитического обезвреживания СЩС представлялось целесообразным исследование каталитической активности многокомпонентных систем на основе оксидов металлов переменной валентности.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора осуществлялось введением в полимерную матрицу оксидов металлов переменной валентности по методу [5]. В 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 2х2х2 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.

Хрома(III) окись (ч) по ГОСТ 2912-79.

Кобальт оксид(II, III) (ч) по ГОСТ 4467-79.

Гидросульфид натрия, CAS:207683-19-0, ACROS, New Jersey, USA.

Полная исследовательская публикация _____ Ахмадуллин Р.М., Буй Д.Н. и Ахмадуллина А.Г.

Растворы гидросульфида натрия и сульфида аммония приготавливали растворением в воде, а сульфида натрия – разбавлением 9-водного сульфида натрия в воде по ГОСТ 2053-77.

Окисление приготовленных растворов сернистых соединений проводилось в цилиндрическом реакторе барботажного типа в присутствии 5.0 г гетерогенного катализатора. В испытуемый реакционный раствор подавался кислород со скоростью 6.0-84.0 л·час⁻¹.

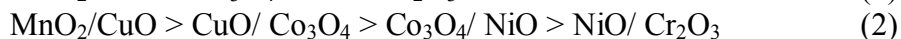
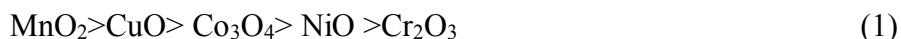
Раствор в реакторе перемешивали мешалкой со скоростью 1400 об. мин⁻¹. Температура реакционного раствора поддерживалась при 60 °С с помощью терморегулируемой магнитной мешалки.

Начальная скорость реакции определялась по тангенсу угла наклона касательной к начальному отрезку кривой превращения сульфида-, гидросульфида натрия и сульфида аммония.

Начальные концентрация гидросульфидной, сульфидной и аммонийной серы в растворах составляла 0.4 % масс. Концентрация сернистых соединений в растворе определялась потенциометрическим титрованием по ГОСТ 22985-90 [6].

Результаты и их обсуждение

В работе [3] было показано, что активность однокомпонентных оксидов металлов переменной валентности в реакции окисления сульфида натрия расположена в соответствии с порядком (1), а при использовании бинарных смесевых композиций [4] в соответствии с порядком (2):



При этом более высокая активность бинарных смесевых композиций основывалась на работах [7, 8], подтверждающих возможность протекания между катионами металлов переменной валентности в смеси однофазных оксидов одноэлектронного переноса. В связи с этим, в целях увеличения активности катализаторов нами дополнительно была изучена смесевая активность гетерогенных катализаторов, состоящих из смесей бинарных композиций оксидов металлов переменной валентности, нанесенных на полимерную матрицу (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что максимальную каталитическую активность в реакции окисления сульфида натрия проявляет смесь, содержащая бинарные композиции оксидов металлов переменной валентности с наибольшей индивидуальной активностью. Также показано увеличение синергического эффекта при совместном действии бинарных композиций.

Выявлен рост активности смесевых катализаторов с увеличением количества бинарных композиций, то есть наибольшую активность в реакции окисления сульфида натрия проявила смесь из четырех катализаторов (столбец 6).

В последнее время большое внимание уделяется работам, посвященным многокомпонентным оксидным катализаторам, обладающим высокой активностью и селективностью в реакциях окисления углеводородов в зависимости от вида оксидов и их количества [9].

Каталитическая активность многокомпонентных катализаторов оксидов металлов переменной валентности в реакции окисления сульфида натрия представлена в табл. 2.

Показано, что наибольшая скорость окисления сульфида натрия наблюдается в присутствии катализаторов, включающих в состав полимерной матрицы три оксидных компонента. При дальнейшем увеличении числа оксидов в составе катализатора до 4 и 5 начальная скорость окисления падает, что, вероятно, объясняется снижением концентрации оксидов металлов переменной валентности на полимерной поверхности гетерогенного катализатора. Таким образом, экспериментально была выявлена минимально необходимая концентрация оксида металла в полимерной матрице, которая составила 5.0 % масс. от веса полимера.

Далее была изучена смесевая активность гетерогенных катализаторов, состоящих из смесей тройных композиций оксидов металлов переменной валентности, нанесенных на полимерную матрицу (табл. 3). Приведенные результаты свидетельствуют о возможности замены двойных смесевых бинарных композиций катализаторов, представленных в табл. 3 (столбец 2) на индивидуальную тройную композицию катализатора (столбец 4), что значительно упрощает возможность получения и дальнейшего использования разрабатываемых катализаторов в процессе обезвреживания СЩС.

Табл. 1. Каталитическая активность смесей бинарных композиций

Смесевые композиции (2.5 г по каждому катализатору)	Начальная скорость окисления Na ₂ S, г/(л·с)·10 ²	Смесевые композиции (1.67 г по каждому катализатору)	Начальная скорость окисления Na ₂ S, г/(л·с)·10 ²	Смесевые композиции (1.25 г по каждому катализатору)	Начальная скорость окисления Na ₂ S, г/(л·с)·10 ²
MnO ₂ -10/ CuO-10 MnO ₂ -10/ Co ₃ O ₄ -10	2.03	MnO ₂ -10/ CuO-10 MnO ₂ -10/ Co ₃ O ₄ -10 MnO ₂ -10/ NiO-10	2.17	MnO ₂ -10/ CuO-10 MnO ₂ -10/ Co ₃ O ₄ -10 MnO ₂ -10/ NiO-10 MnO ₂ -10/ Cr ₂ O ₃ -10	2.23
MnO ₂ -10/ CuO-10 MnO ₂ -10/ NiO-10	1.9	MnO ₂ -10/ CuO-10 MnO ₂ -10/ Co ₃ O ₄ -10 MnO ₂ -10/ Cr ₂ O ₃ -10	2.03		
MnO ₂ -10/ CuO-10 MnO ₂ -10/ Cr ₂ O ₃ -10	1.85	MnO ₂ -10/ CuO-10 MnO ₂ -10/ NiO-10 MnO ₂ -10/ Cr ₂ O ₃ -10	1.83		
MnO ₂ -10/ Co ₃ O ₄ -10 MnO ₂ -10/ NiO-10	1.83	MnO ₂ -10/ Co ₃ O ₄ -10 MnO ₂ -10/ NiO-10 MnO ₂ -10/ Cr ₂ O ₃ -10	1.63		
MnO ₂ -10/ Co ₃ O ₄ -10 MnO ₂ -10/ Cr ₂ O ₃ -10	1.8				
MnO ₂ -10/ NiO-10 MnO ₂ -10/ Cr ₂ O ₃ -10	1.63				

Табл. 2. Каталитическая активность многокомпонентных оксидных катализаторов в реакции окисления Na₂S

Смесевые композиции (5.0 г)	Начальная скорость окисления Na ₂ S, г/(л·с)·10 ²
MnO ₂ -10/ CuO-10	1.72
MnO ₂ -10/ CuO-5/Co ₃ O ₄ -5	2.03
MnO ₂ -10/ CuO-3.3/Co ₃ O ₄ -3.3/NiO-3.3	1.83
MnO ₂ -10/ CuO-2.5/Co ₃ O ₄ -2.5/NiO-2.5/Cr ₂ O ₃ -2.5	1.76

Табл. 3. Каталитическая активность многокомпонентных катализаторов в реакции окисления Na₂S

Смесевые композиции	Начальная скорость окисления Na ₂ S, г/(л·с)·10 ²	Смесевые композиции	Начальная скорость окисления Na ₂ S, г/(л·с)·10 ²
MnO ₂ -10/ Co ₃ O ₄ -10 MnO ₂ -10/ NiO-10	1.83	MnO ₂ -10/ Co ₃ O ₄ -5/NiO-5	1.83
MnO ₂ -10/ CuO-10 MnO ₂ -10/ Cr ₂ O ₃ -10	1.85	MnO ₂ -10/ CuO-5/ Cr ₂ O ₃ -5	1.85
MnO ₂ -10/ CuO-10 MnO ₂ -10/ Co ₃ O ₄ -10 MnO ₂ -10/ NiO-10 MnO ₂ -10/ Cr ₂ O ₃ -10	2.23	MnO ₂ -10/ CuO-5/ Cr ₂ O ₃ -5 MnO ₂ -10/ Co ₃ O ₄ -5/NiO-5	2.23

Учитывая доступность и высокую активность многокомпонентного гетерогенного оксидного катализатора в окислении Na₂S, представлялось целесообразным исследование его эффективности в реакциях окисления других сульфидных соединений: гидросульфида натрия и сульфида аммония – наиболее часто встречающихся в сточных водах предприятий газо- и нефтепереработки.

Известно [10], что в отсутствие катализаторов гидросульфид и сульфид натрия окисляются достаточно медленно. Раствор сульфида аммония очень не устойчив, быстро окисляется даже при нормальных условиях.

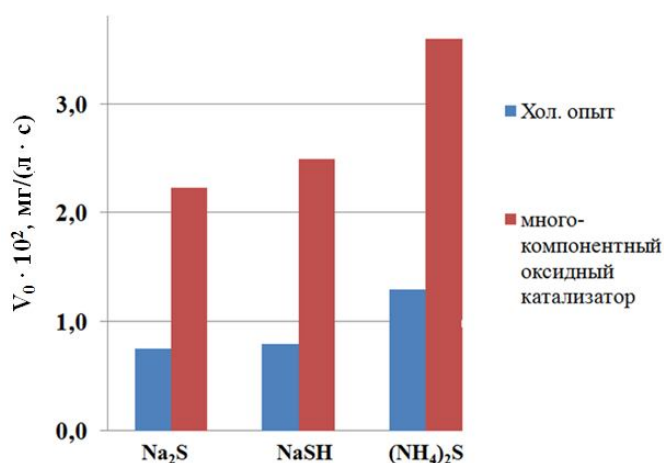


Рисунок. Влияние природы сульфидной серы на начальную скорость окисления (V_0) сульфида-, гидросульфида натрия и сульфида аммония в присутствии многокомпонентного гетерогенного оксидного катализатора и без него

Результаты исследования скорости окисления сульфида-, гидросульфида натрия и сульфида аммония в присутствии многокомпонентного гетерогенного оксидного катализатора и без него показаны на рисунке.

Из приведенных результатов видно, что катализатор значительно ускоряет окисление сульфида-, гидросульфида натрия и сульфида аммония. Так, скорость окисления гидросульфида натрия и сульфида аммония в присутствии катализатора в 2.9 раз выше, чем в холостых опытах, а в случае сульфида натрия скорость его каталитического окисления в 2.7 раза превышает скорость некаталитического окисления в холостом опыте.

Выводы

1. Выявлена высокая каталитическая активность многокомпонентных катализаторов на основе оксидов металлов переменной валентности и их смесей, нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления сульфида натрия. Экспериментально подобрана минимально необходимая концентрация оксида металла в полимерной матрице, которая составляет 5.0 % масс.
2. Показана возможность увеличения скорости окисления сульфида натрия за счет использования смеси би- и три компонентных оксидных катализаторов. Многокомпонентный гетерогенный оксидный катализатор обладает высокой активностью в реакциях окисления сернистых соединений, включая сульфид-, гидросульфид натрия и сульфид аммония. Наибольшая активность катализатора проявляется в реакциях окисления гидросульфида натрия и сульфида аммония.

Литература

- [1] Ахмадуллина А.Г., Мазгаров А.М., Хрущева И.К., Пономарев В.Г., Иоакимис Э.Г., Монгайт И.Я. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М.: Химия. 1985. С.1-35.
- [2] M.R. Hoffinan, B.C. Lim. Kinetics and mechanism of oxidation of sulfide by oxygen: Catalysis by homogenous metalphthalocyanine complexes. *Environmental Science Technology*. 1979. Vol.13. No.11. P.1406-1414.
- [3] 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. Т.15. №1. С.50-54.
- [4] Ахмадуллин Р.М., Буй Динь Нь, Ахмадуллина А.Г. Исследование бинарных смесевых композиций оксидов переходных металлов, нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления сульфида натрия. *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т.30. №5. С.94-97.
- [5] Ахмадуллина А.Г., Мазгаров А.М., Альянов М.И., Калачева В.В., Хрущева И.К., Нурғалиева Г.М., Остроумова Г.А., Вильданов А.Ф. Катализатор для окисления сернистых соединений и способ его приготовления. А.С. № 1041142, Бюл № 34. 1983.
- [6] ГОСТ 22985-90. Газы углеводородные сжиженные. Метод определения сероводорода и меркаптановой серы.
- [7] S. Veprek, D.L. Cocke, S. Kehl and H.R. Oswald. *J. Catal.* 1986. Vol.100. P.250.
- [8] 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.
- [9] Patent US5470815. Multicomponent oxide catalyst.
- [10] Замышляева И.М. Очистка производственных сточных вод. 1969. №4. 248с.