

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ГИДРОСУЛЬФИДА НАТРИЯ

Буй Динь Ньи, Ахмадуллин Р.М.

На предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности одна из основных экологических проблем связана с необходимостью обезвреживания или утилизации загрязненных сернисто-щелочных стоков (СЩС). СЩС представляют собой водные растворы натриевых солей разной концентрации: гидросульфидов, сульфидов, меркаптидов, карбонатов, сульфатов, а также фенолятов натрия и водорастворимых или эмульгированных нефтепродуктов [1].

Наибольшим интересным методом обезвреживания сернисто-щелочных стоков является окисление токсичных сернистых соединений кислородом воздуха из-за его доступности и невысокой стоимости. В отсутствие катализаторов процесс окисления кислородом осуществляется при температуре 90-110<sup>0</sup>С и давлении 0,3-0,5 МПа [2]. Использование катализаторов в этом процессе позволяет интенсифицировать окисление. Каталитической активностью в этом процессе обладают соли металлов переменной валентности, такие, как Ni, Mn, Cu, Co, Fe [3].

Целью работы является исследование активности оксидов металлов переменной валентности, нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления гидросульфида натрия.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Изучить влияние природы оксидов металлов переменной валентности в реакции окисления NaSH;
- Сравнить смесевые композиции оксидов металлов, проявившие наибольшую каталитическую активность в реакции окисления NaSH;
- Подобрать катализатор с максимальной активностью и исследовать факторы, влияющие на его активность.

Результаты исследования показывают, что максимальную активность при окислении растворов гидросульфида натрия кислородом проявляют катализаторы с MnO<sub>2</sub> и CuO, в присутствии которых начальные скорости окисления гидросульфида натрия в 1,8 и 1,6 раз выше по сравнению с холостым опытом. Катализаторы на основе оксидов металлов переменной валентности: NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - проявляют незначительную активность, часть из испытанных оксидов: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - не влияют на скорость окисления гидросульфида натрия, а катализаторы на основе TiO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub> - даже ингибируют окисление NaSH. Исследование активности смесевой композиции разной концентрации MnO<sub>2</sub> и CuO показывает, что наибольшей активностью в реакции окисления NaSH обладает CuO-15/MnO<sub>2</sub>-5 (1.635 ppm.c<sup>-1</sup>). Сравнение каталитической активности известного фталоцианинового катализатора КС-20, основным каталитическим компонентом которого является 20%-ый концентрат

фталоцианина кобальта в полимере, показало, что катализатор  $MnO_2$ -5/ $CuO$ -15 обладает более высокой активностью ( $v_0 = 1,635$  ppm/c) при окислении гидросульфида натрия в сравнении с известным катализатором КС-20 ( $v_0 = 1,35$  ppm/c).

Исследование влияния концентрации каталитического компонента – окислов марганца и меди (при соотношении  $MnO_2:CuO=1:3$ ) в полимерной матрице показывает что с ее увеличением скорость реакции окисления гидросульфида натрия растет в диапазоне от 0 до 15%. Дальнейшее увеличение концентрации окислов не влияет на скорость окисления  $NaSH$ , что связано, видимо, с насыщением геометрической поверхности катализатора активными центрами.

Изучение влияния количества гетерогенного катализатора на скорость окисления  $NaSH$  показывает, что при увеличении массы катализатора до 5,0 г скорость реакции окисления  $NaSH$  растет. Дальнейшее увеличение количества катализатора не влияет на скорость реакции.

Изучение влияния температуры на скорость окисления гидросульфида натрия в присутствии катализатора  $MnO_2$ -5/ $CuO$ -15 показывает, что максимальная скорость окисления  $NaSH$  наблюдается при температуре  $60^{\circ}C$ , выше которой скорость окисления  $NaSH$  снижается.

Определение порядка реакции окисления  $NaSH$  по кислороду в присутствии катализатора  $MnO_2$ -5/ $CuO$ -15 дифференциальным методом показало первый порядок реакции. При изучение порядка реакции по гидросульфиду натрия было обнаружено, что начальная скорость реакции не зависит от концентрации исходного  $NaSH$ . Представленные данные свидетельствуют о реакции нулевого порядка

#### Литературы:

- [1] *Ахмадуллина, А.Г.* Обезвреживание и использование сернисто-щелочных отходов нефтепереработки и нефтехимии / А.Г. Ахмадуллина, Ю.Р. Абдрахимов, И.Н. Смирнов. – Тематический обзор ЦНИИТЭнефтехим, выпуск 4, М. 1990, 50 стр.
- [2] Пат. 2008971 Российская Федерация МПК<sup>7</sup> В01J23/86. Способ окисления сернистых соединений в сточных водах / Ахмадуллина А.Г., Куницын Б.М.; Абрамова Н.М.; Кудрявцев Б.В.; Нургалиева Г.М.; Хрущева И.К. заявитель и патентообладатель ВНИИУС. - № 4934793/04, заявл. 12.05.1991; опубл. 15.03.1994.
- [3] *Hoffinan M. R., Lim B.C.* Kinetics and mechanism of oxidation of sulfide by oxygen: Catalysis by homogenous metalphtalocyanine complexes // *Environmental Science Technology*. 1979. - v.13. - n. 11. - P. 1406-1414.