

HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA CÁC OXIT KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP CÓ ĐỊNH TRÊN NỀN POLYME TRONG PHẢN ỨNG OXI HÓA NATRI SUNFUA (Na_2S)

Bùi Đình Nhi^{*}, Akhmadullin R. M., Akhmadullina A. G., Samuilov I.A.D.

*Trường đại học tổng hợp nghiên cứu công nghệ quốc gia Kazan liên bang Nga
(Kazan National Research Technological University)*

Dền Tòa soạn: 6-2-2012

Abstract

The catalytic efficiency of transition metal oxides deposited on the polymer matrix has been investigated in sodium sulfide oxidation. Using known patents methods, heterogeneous catalysts were synthesized by introducing transition metal oxides into the polymer matrix, the concentration of Na_2S was measured by the potentiometric titration method. It is shown that the polymeric catalyst based on copper and manganese oxides has highest activity in sodium sulfide oxidation. Complex optimal conditions, kinetic parameters of sodium sulfide oxidation in the presence of the mixture of copper and manganese oxides deposited on the polymer matrix have been determined. The mechanism of electron transfer between copper and manganese cations has been considered.

Keywords: Oxidation of sodium sulfide, the heterogeneous catalyst, transition metal oxides

1. MỞ ĐẦU

Trong các nhà máy hóa dầu một trong những vấn đề quan trọng nhất trong việc bảo vệ môi trường là khử độc và tái sử dụng các hợp chất có chứa lưu huỳnh. Có rất nhiều phương pháp xử lý Na_2S đã được ứng dụng trong các nhà máy công nghiệp, trong đó oxi hóa Na_2S trong dung dịch kiềm bởi oxi trong không khí là một phương pháp mang đến hiệu quả cao và giá thành rẻ.

Trong điều kiện không có xúc tác quá trình oxi hóa Na_2S được diễn ra trong điều kiện nhiệt độ 90-110°C và áp suất 0,3-0,5 MPa. Chất xúc tác có hoạt tính cao đã được biết đến đó là muối của các kim loại chuyển tiếp Ni, Mn, Cu, Co, Fe [1]....

Các chất xúc tác được cố định trên nền polyme được sử dụng để xử lý các hợp chất chứa lưu huỳnh trong nước thải các nhà máy hóa dầu có nhiều ưu điểm như giữ được hoạt tính xúc tác cao trong thời gian dài (từ 5-10 năm), bền vững trước các tác nhân hóa học khác cũng như trong môi trường kiềm và đặc biệt được tái sử dụng nhiều lần không gây ô nhiễm môi trường [2]. Tất cả những ưu điểm đó đã được khẳng định trong chất xúc tác KS (cố định phthaloxyanin coban trên nền polyme), nhược điểm của KS là giá thành cao do sự đắt đỏ của phthaloxyanin coban. Sử dụng các oxit kim loại chuyển tiếp cố định trên nền polyme trong xử lý nước thải nhằm mục đích nâng cao hoạt tính xúc tác và giảm giá thành của chất xúc tác.

2. THỰC NGHIỆM

Các oxit kim loại chuyển tiếp được sử dụng trong việc nghiên cứu là TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MoO_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CuO . Dung dịch sạch Na_2S được nhận bằng cách cho khí H_2S qua dung dịch 25% NaOH đến bão hòa. Chất xúc tác di thể được tổng hợp bằng phương pháp cô sản theo băng sáng chế bằng cách trộn oxit kim loại chuyển tiếp vào polyme ở nhiệt độ cao khoảng 150-200°C sau đó ép mỏng và cắt thành các mảnh nhỏ với kích thước $2 \times 2 \times 2$ mm [3].

Quá trình oxi hóa Na_2S được diễn ra trong bình phản ứng hình trụ, vận tốc khí oxi qua dung dịch phản ứng trong bình từ 6-12 l/h. Dung dịch được trộn đều nhờ máy khuấy. Nồng độ Na_2S ban đầu từ 4-15 g/l và được xác định bằng phương pháp chuẩn độ điện thế.

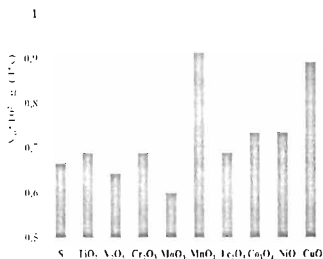
Các kết quả tính toán cùng với đồ thị được thiết lập trên chương trình Excel.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hoạt tính xúc tác của các oxit kim loại chuyển tiếp, được cố định trên nền polyme, trong phản ứng oxi hóa Na_2S

Hoạt tính xúc tác của một số oxit kim loại chuyển tiếp đã được nghiên cứu trong phản ứng oxi hóa H_2S , NH_3 . Trong phản ứng oxi hóa Na_2S chỉ có MnO_2 , CuO biểu hiện hoạt tính xúc tác cao, còn các oxit kim loại chuyển tiếp khác TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 ,

Co_3O_4 , NiO có hoạt tính xúc tác thấp hơn, một số khác thậm chí còn kìm hãm vận tốc phản ứng như V_2O_5 , MoO_3 (hình 1)



Hình 1. Hoạt tính xúc tác của các oxit kim loại chuyển tiếp, được cố định trên nền polyme, trong phản ứng oxi hóa Na_2S

Kết quả trên dựa theo cơ chế phản ứng oxi hóa khử dưới tác dụng của chất xúc tác, theo đó vận tốc phản ứng phụ thuộc vào hai yếu tố:

1) Vận tốc tạo thành tổ hợp chất xúc tác (K) và oxi (O), vận tốc này phụ thuộc vào vận tốc bám giữ oxi lên bề mặt chất xúc tác: $2\text{K} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{K}-\text{O}$

Theo yếu tố này hoạt tính xúc tác của các oxit kim loại chuyển tiếp phân bố theo dãy sau: $\text{CuO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{NiO}$.

2) Vận tốc phân rã tổ hợp K-O phụ thuộc vào năng lượng liên kết giữa các oxit kim loại chuyển tiếp và oxi $\text{K}-\text{O} + \text{R} \rightarrow \text{RO} + \text{K}$

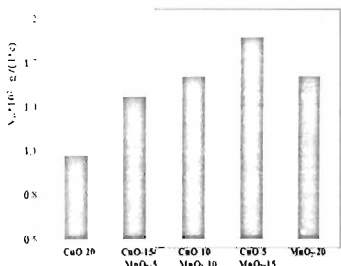
Dãy hoạt tính xúc tác của các oxit kim loại chuyển tiếp dựa trên yếu tố thứ hai được sắp xếp như sau: $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CuO} > \text{NiO} > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2$ [4].

Hoạt tính xúc tác cao của mangan oxit (MnO_2) có thể giải thích bằng việc chúng không chỉ là chất xúc tác nâng cao vận tốc phản ứng giữa Na_2S và O_2 mà còn trực tiếp tham gia vào phản ứng với Na_2S giống như một chất oxi hóa tham gia vào giai đoạn đầu của phản ứng [5].

Từ kết quả ở trên chúng ta hướng đến một chất xúc tác mới là hỗn hợp giữa đồng oxit (CuO) và mangan oxit (MnO_2) có định chúng trên nền polyme. Lựa chọn tỉ lệ giữa CuO và MnO_2 sao cho nhận được chất xúc tác có hoạt tính cao nhất trong phản ứng oxi hóa Na_2S được biểu diễn ở hình 2.

Từ hình vẽ có thể thấy được chất xúc tác có hoạt tính cao là hỗn hợp CuO -5/ MnO_2 -15 (5% theo khối lượng là CuO , 15% MnO_2 còn lại 80% là polyme), so sánh hoạt tính của chất xúc tác mới nhận được này và chất xúc tác đã được ứng dụng nhiều trong việc xử lý nước thải là KS-20 (20% theo khối lượng

là phthaloxyanin coban, 80% là polyme) thấy rằng vận tốc phản ứng oxi hóa Na_2S trong trường hợp xúc tác là hỗn hợp CuO -5/ MnO_2 -15 cao gấp gần 1,5 lần so với KS-20, từ đó có thể thấy được tiềm năng ứng dụng to lớn của chúng vào xử lý các hợp chất chứa lưu huỳnh trong nước thải công nghiệp.



Hình 2. Sự phụ thuộc vận tốc ban đầu phản ứng oxi hóa Na_2S vào tỉ lệ giữa CuO và MnO_2 trong chất xúc tác

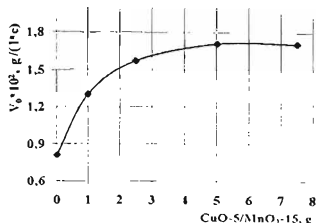
3.2. Nghiên cứu các nhân tố ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của hỗn hợp CuO -5/ MnO_2 -15 trong phản ứng oxi hóa Na_2S

Trong việc ứng dụng chất xúc tác vào trong công nghiệp cần tìm ra thành phần phần trăm theo khối lượng oxit kim loại đưa vào trong polyme, cũng như tìm ra khối lượng nhỏ nhất chất xúc tác đưa vào trong dung dịch phản ứng để có thể đạt vận tốc phản ứng cao nhất. Từ kết quả của thí nghiệm đã chứng minh được rằng: 1) khi tăng thành phần của CuO -5/ MnO_2 -15 từ 0-15% thì vận tốc phản ứng oxi hóa Na_2S tăng sau đó dù có tăng thêm khối lượng CuO -5/ MnO_2 -15 vào trong polyme thì vận tốc cũng không thay đổi; 2) tăng khối lượng chất xúc tác đưa vào trong dung dịch phản ứng từ 0 đến 5,0 g thì vận tốc phản ứng đồng thời cũng tăng theo và cũng đạt được vận tốc tối ưu (hình 3).

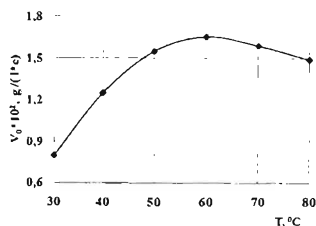
Trong điều kiện thiếu chất xúc tác khi tăng nhiệt độ cũng như áp suất thì vận tốc oxi hóa Na_2S tăng theo. Sử dụng chất xúc tác là hỗn hợp CuO -5/ MnO_2 -15 trên nền polyme quan sát thấy rằng vận tốc phản ứng đạt cao nhất ở điều kiện 60°C , cao hơn hay thấp hơn nhiệt độ này đều ảnh hưởng làm giảm vận tốc phản ứng (hình 4).

Trong quá trình đi tìm bậc phản ứng kết quả thí nghiệm đã chứng minh về phản ứng bậc 0 theo nồng độ Na_2S và bậc 1 theo nồng độ của oxi (hình 5). Từ kết quả đó hoạt tính xúc tác của hỗn hợp CuO -5/ MnO_2 -15 trong phản ứng oxi hóa Na_2S không phụ thuộc vào việc tăng nồng độ của Na_2S

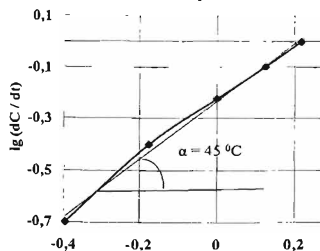
nhưng lại tăng cùng với việc tăng nồng độ oxy trong hỗn hợp khí đưa vào dung dịch phản ứng.



Hình 3: Sự phụ thuộc vận tốc oxy hóa Na₂S vào khối lượng chất xúc tác

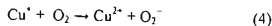
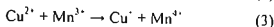
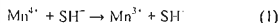


Hình 4: Sự phụ thuộc vận tốc oxy hóa Na₂S vào nhiệt độ trong điều kiện có chất xúc tác là hỗn hợp CuO-5/MnO₂-15



Hình 5: Sự phụ thuộc theo logarit của vận tốc oxy hóa Na₂S vào nồng độ O₂ với chất xúc tác là hỗn hợp CuO-5/MnO₂-15

Việc tìm ra bậc của phản ứng theo Na₂S và O₂ giúp đưa ra cơ chế của phản ứng oxy hóa Na₂S dưới tác dụng của hỗn hợp CuO-5/MnO₂-15:



Giai đoạn 1 và 2 diễn ra với tốc độ cao tương ứng với phản ứng bậc 0 theo nồng độ Na₂S. Giai đoạn 3 là sự chuyển đổi ion giữa đồng và mangan tạo nên hoạt tính xúc tác của hỗn hợp CuO/MnO₂ [6, 7]. Giai đoạn 4 diễn ra chậm và phụ thuộc vào nồng độ của oxy.

4. KẾT LUẬN

Hoạt tính xúc tác của các oxit kim loại chuyển tiếp đã được nghiên cứu, trong đó hoạt tính cao nhất là đồng oxit và mangan oxit.

Xác định được tỉ lệ tối ưu giữa đồng oxit và mangan oxit trong chất xúc tác (5% theo khối lượng CuO, 15% MnO₂) và so sánh hoạt tính của hỗn hợp đó với chất xúc tác đã biết KS.

Xác định được phản ứng cần thiết của oxit kim loại đưa vào trong polyme và khối lượng chất xúc tác đưa vào trong dung dịch phản ứng sao cho đạt hiệu quả cao nhất.

Nhiệt độ tối nhất để diễn ra phản ứng là 60°C, oxy hóa Na₂S với xúc tác là hỗn hợp CuO-5/MnO₂-15 là phản ứng bậc 0 theo nồng độ Na₂S và bậc 1 theo nồng độ của oxy.

Cơ chế phản ứng oxy hóa Na₂S với xúc tác là hỗn hợp CuO-5/MnO₂-15 đã được đưa ra.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Hoffman M. R. *Kinetics and mechanism of oxidation of sulfide by oxygen: Catalysis by homogenous metalphthalocyanine complexes*/Hoffman M. R., Lim B.C // *Environmental Science Technology*, **13**(11), 1406-1414 (1979).
- A. G. Akhmadullina. *Heterogeneous catalytic demercaptization of light hydrocarbon feedstock* / A. G. Akhmadullina, B. V. Kizhaev, G. M. Nurgalieva, I. K. Khrushcheva and A. S. Shabaeva, et al // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, **29**(3), 108-109 (1993).
- A. C. № 1041142, Бюл № 34, 1983. Катализатор для окисления сернистых соединений и способ его приготовления/А. Г. Ахмадуллина, А. М. Мазгаров, М. И. Альнов, В. В. Калачева, И. К. Хрущева, Г. М. Нурғалиева, Г. А. Остроумова, А. Ф. Вильданов.
- B. Halpern, J. E. Gernain. *Compt. Rend.*, **277**(24), 1287-1290 (1973).
- V. Valeika. *Oxidation of sulphides in tannery wastewater by use of manganese (IV) oxide* / V. Valeika // *Polish J. Environ. Stud.* Vol. 15 No 4. 2006, 623-629.

6. S. Veprek. *Mechanism of the deactivation of Hopcalite catalysts studied by NPS, ISS, and other techniques* / S. Veprek, D. L. Cocke, S. Kehl and H.R. Oswald // J. Catalysis, **100**(1), July 1986, P. 250-263
7. F. C. Buciuman. *A spillover approach to oxidation catalysis over copper and manganese mixed oxides* / F.C. Buciuman, F. Patcas, T. Hahn // Chem. Eng. Proc., **38**, 563-569 (1999).

Liên hệ: Bùi Đình Nhi

Trường Đại học Tổng hợp Nghiên cứu Công nghệ Quốc gia Kazan Liên bang Nga
(Kazan National Research Technological University)

Điện thoại: +79274156220

Email: vietnamkz@yahoo.com