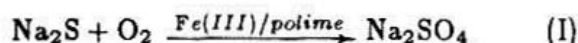


HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA PHỨC Fe(III) MANG TRÊN MÀNG TRAO ĐỔI ION TRONG QUÁ TRÌNH OXI HÓA Na₂S

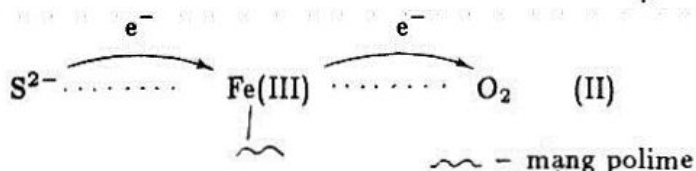
Phạm Hữu Điển, Châu Văn Minh
Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên,
Trung tâm KHTN và CNQG

Ngô Thị Thuận
Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN

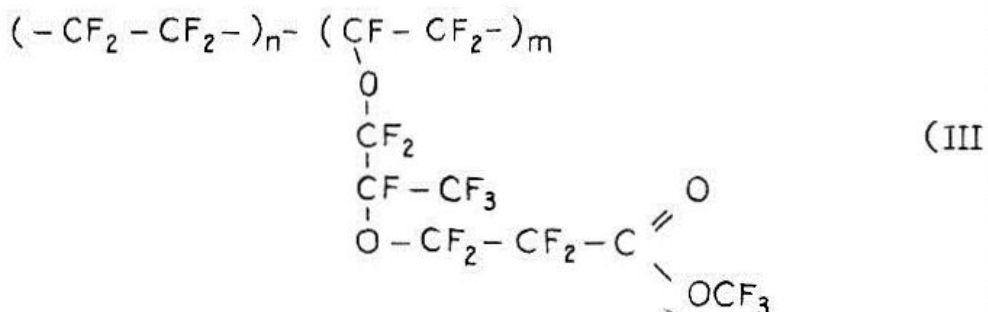
Theo một số công trình đã công bố trước đây [1-3] ion Fe(III) mang trên các chất m polime (ionit, poliacylamit, tơ nhân tạo...) là những xúc tác tốt cho quá trình oxi hóa Na₂S b oxi phân tử:



Cũng theo các công trình trên, ion kim loại đóng vai trò chất chuyển điện tử từ S²⁻ sang



Trong quá trình phản ứng, trong pha polime đã hình thành cấu trúc phức sunfua, tham tích cực vào các quá trình chuyển dịch điện tử [1-4]. Quá trình chuyển dịch điện tử này sẽ t hiện được dễ dàng hơn khi mật độ điện tử ở tâm hoạt động xúc tác tăng. Vì theo một số c trình đã được công bố trước đây [1, 5-7] người ta tìm thấy mối liên hệ trực tiếp giữa hoạt t xúc tác và độ dẫn điện của nó (độ dẫn điện đặc trưng cho mật độ điện tử linh động trên các p kim loại). Trong khuôn khổ của bài báo này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu xúc tác Fe³⁺ m trên màng peflo:



trong đó $n/m = 5 \div 12$.

Các màng peflo này được lựa chọn làm nguyên liệu ban đầu cho chất mang bởi chúng có bền cơ học, hóa học và bền nhiệt cao.

PHẦN THỰC NGHIỆM

Tạo xúc tác:

Để chuyển cô-polime (III) thành màng trao đổi ion, chúng tôi đã tiến hành xử lý bằng NaOH ở 97°C trong vòng 6 giờ, thu được cô-polime chứa nhóm chức - COONa. Phần kiềm dư rửa bằng nước cất. Phương pháp này cho phép nhận được màng trao đổi ion dưới dạng

hình màng trao đổi ion dưới dạng H^+ nhận được bằng cách xử lý màng Na^+ ngâm trong dung dịch HCl 1 M* trong vòng 24 giờ. Phần axit dư được loại ra bằng phương pháp rửa cho đến khi trung tính. Sau đó polime được tách ra khỏi dung dịch và sấy khô ở 30°C trong vòng 8 giờ.

Để nghiên cứu tác dụng của các ion Fe^{3+} mang trên chất mang polime được điều chế bằng phương pháp hấp phụ trong điều kiện tĩnh ở 20°C từ dung dịch $FeCl_3$ ở các nồng độ khác nhau. Quá trình hấp phụ được tiến hành như sau: lấy 0,2 g polime dưới dạng H^+ ngâm với 50 ml dung dịch $FeCl_3$ ($5 \cdot 10^{-5} M - 10^{-1} M$) và giữ trong vòng 7 ngày. Hàm lượng Fe(III) hấp phụ được xác định bằng hàm lượng Fe^{3+} còn lại trong dung dịch bằng phương pháp so màu trên thiết bị "rd-UV-VIS" theo qui định như đã nêu ở [8]. Kết quả nghiên cứu được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch $FeCl_3$ đến hàm lượng Fe(III) được hấp phụ lên màng polime $m_{polime} = 0,2 g, V_{FeCl_3} = 50 ml$

Nồng độ $FeCl_3$ trong dung dịch mol/l	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}
Hàm lượng Fe(III) trong polime mmol/g	0,008	0,016	0,063	0,096	0,141	0,167	0,206	0,217

Từ kết quả bảng 1, ta thấy rằng hàm lượng Fe(III) được hấp phụ lên màng polime tăng khi nồng độ $FeCl_3$ trong dung dịch lên đến $5 \cdot 10^{-2} M$ và ít thay đổi khi tăng tiếp nồng độ $FeCl_3$ trong dung dịch đến $1 \cdot 10^{-1} M$.

Nghiên cứu hoạt tính xúc tác Fe(III) / polime trong phản ứng oxi hóa Na_2S bằng oxi phân tử:

Để nghiên cứu xúc tác điều chế bằng phương pháp hấp phụ được rửa sạch, sấy khô ở 50°C trong vòng 8 giờ và được kiểm tra hoạt tính trong phản ứng oxi hóa Na_2S bằng oxi phân tử.

Động học của quá trình oxi hóa Na_2S bằng oxi phân tử với sự tham gia của xúc tác phức tạp mang trên chất mang hữu cơ (ký hiệu Fe(III) / M) với các nồng độ Fe(III) khác nhau được nghiên cứu trên hệ tĩnh pha lỏng nhờ thiết bị "con vệt" được gắn trên máy lắc tốc độ cao theo phương pháp đã trình bày trong [5]. Tiến hành của phản ứng được xác định qua hàm lượng oxi phân tử tiêu thụ. Trên cơ sở các đường cong động học chúng tôi đã tính toán tốc độ phản ứng ($1/l.s.g$). Ở đây chúng tôi không đưa ra các đường cong động học mà chỉ đưa ra tốc độ

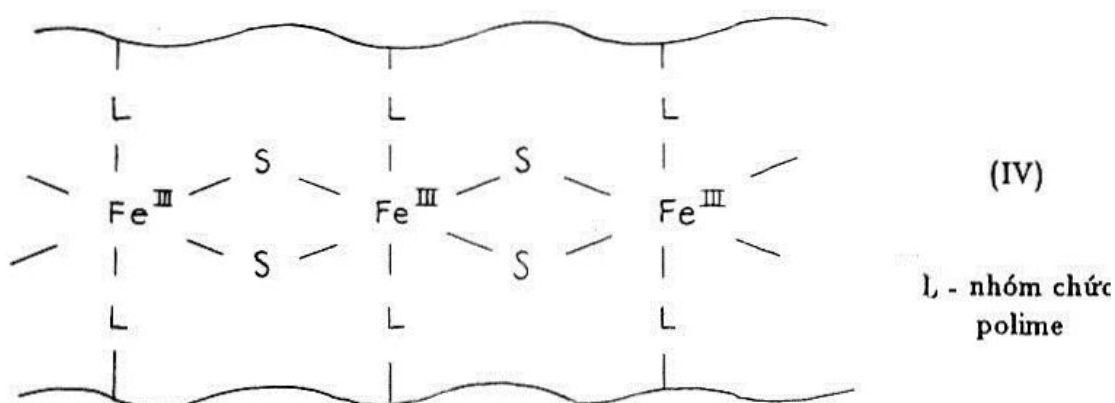
Để đảm bảo có HCl tinh khiết (không chứa ion kim loại nặng) chúng tôi đã tiến hành cất ch cất HCl/H₂O theo tỷ lệ 1/1.

phản ứng. Ngoài ra, các xúc tác sau phản ứng được tiến hành đo độ dẫn điện cao tần σ kết quả được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác (W , mol O_2 /l.s.g) và độ dẫn điện ($\sigma_{CT} \Omega^{-1}$ của xúc tác Fe(III)/M vào hàm lượng Fe(III), $[Na_2S] = 0,1 M$, $m_{xt} = 0,03 g$, $t = 40^\circ C$, 1

Số TT	[Fe ³⁺] mmol/g	W.10 ³ mol O ₂ /l.s.g	$\sigma_{CT}.10^2 \Omega^{-1} . cm^{-1}$
1	0,008	1,8	0,2
2	0,016	2,6	0,3
3	0,063	2,8	0,6
4	0,096	3,8	1,2
5	0,141	4,0	1,7
6	0,167	4,4	2,6
7	0,206	4,9	3,0
8	0,217	4,8	3,6

Kết quả ở bảng 2 cho thấy có sự tăng đồng thời hoạt tính xúc tác và độ dẫn điện độ ion Fe(III) trong xúc tác tăng. Sự tương tác trực tiếp giữa hoạt tính xúc tác và độ là do khi nồng độ ion Fe(III) tăng, các ion kim loại nằm gần nhau hơn, khả năng tạo sunfua đa nhân dạng (IV) tăng.



Các phức này có độ dẫn điện cao hơn, chúng làm quá trình chuyển dịch điện tử từ O_2 dễ dàng hơn so với các phức kim loại một nhân, nằm cách xa nhau. Điều này dẫn tính cao của xúc tác phức dạng (IV).

Sự tồn tại các phức sunfua đa nhân dạng (IV) có hoạt tính và độ dẫn điện cao, làm chuyển dịch điện tử dễ dàng hơn, đã được chứng minh ở các công trình nghiên cứu t [1-7] trong quá trình oxi hóa Na_2S bằng oxi phân tử. Các kết quả nghiên cứu ở đây khẳng định thêm kết luận đã nêu ở trên. Việc nghiên cứu xúc tác trên chất mang pol nhau (tổng hợp và tự nhiên) trong các phản ứng oxi hóa khử đang được tiếp tục nghiên

* Độ dẫn điện cao tần σ_{CT} được đo ở Viện Hóa Lý, Moskva, CHLB Nga.

