

# HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA PHỨC Fe(III) MANG TRÊN MÀNG TRAO ĐỔI ION TRONG QUÁ TRÌNH OXI HÓA Na<sub>2</sub>S

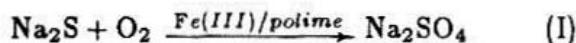
*Phạm Hữu Điển, Châu Văn Minh*

*Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên,  
Trung tâm KHTN và CNQG*

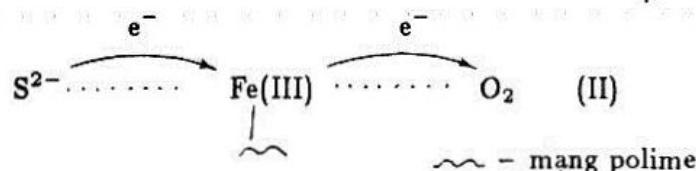
*Ngô Thị Thuận*

*Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN*

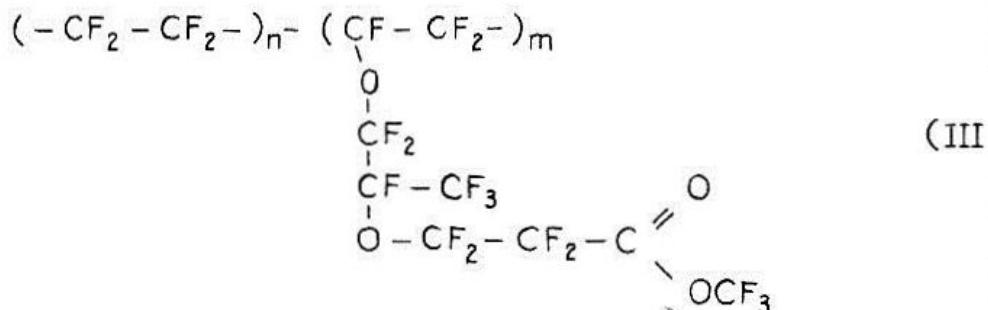
Theo một số công trình đã công bố trước đây [1-3] ion Fe(III) mang trên các chất màng polime (ionit, poliacrylamit, tơ nhân tạo...) là những xúc tác tốt cho quá trình oxi hóa Na<sub>2</sub>S bao gồm phản ứng:



Cũng theo các công trình trên, ion kim loại đóng vai trò chất chuyển điện tử từ S<sup>2-</sup> sang



Trong quá trình phản ứng, trong pha polime đã hình thành cấu trúc phức sunfua, tham gia vào các quá trình chuyển dịch điện tử [1-4]. Quá trình chuyển đổi điện tử này sẽ thuận lợi hơn khi mật độ điện tử ở tâm hoạt động xúc tác tăng. Vì theo một số công trình đã được công bố trước đây [1, 5-7] người ta tìm thấy mối liên hệ trực tiếp giữa hoạt tính xúc tác và độ dẫn điện của nó (độ dẫn điện đặc trưng cho mật độ điện tử linh động trên các phân tử kim loại). Trong khuôn khổ của bài báo này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu xúc tác Fe<sup>3+</sup> mang 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

### **Để tạo xúc tác:**

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

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

Xuất hiện kim loại trên cơ sở các ion  $Fe^{3+}$  mang trên chất mang polime được điều chế phương pháp hấp phụ trong điều kiện tĩnh ở 20°C từ dung dịch  $FeCl_3$  ở các nồng độ khác. Quá trình hấp phụ được tiến hành như sau: lấy 0,2 g polime dưới dạng  $H^+$  ngâm với 50 ml dịch  $FeCl_3$  ( $5 \cdot 10^{-5}\ M - 10^{-1}\ M$ ) và giữ trong vòng 7 ngày. Hàm lượng  $Fe(III)$  hấp phụ được tính bằng hàm lượng  $Fe^{3+}$  còn lại trong dung dịch bằng phương pháp so màu trên thiết bị "IR-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 ti phân tử:**

Xuất hiện điều chế bằng phương pháp hấp phụ được rửa sạch, sấy khô ở 50°C trong vòng 24 giờ và được kiểm tra hoạt tính trong phản ứng oxi hóa  $Na_2S$  bằng oxi phân tử.

Ông học của quá trình oxi hóa  $Na_2S$  bằng oxi phân tử với sự tham gia của xúc tác phức mang trên chất mang hữu cơ (ký hiệu  $Fe(III)/M$ ) với các nồng độ  $Fe(III)$  khác nhau được tiến hành trên hệ tĩnh pha lỏng nhờ thiết bị "con vịt" được gắn trên máy lắc tốc độ cao theo hình dãy trình bày trong [5]. Tiến hành của phản ứng được xác định qua hàm lượng oxi phân tử. Trên cơ sở các đường cong động học chúng tôi đã tính toán tốc độ phản ứng ( $M_2/l.s.g$ ). Ở đây chúng tôi không đưa ra các đường cong động học mà chỉ đưa ra tốc độ

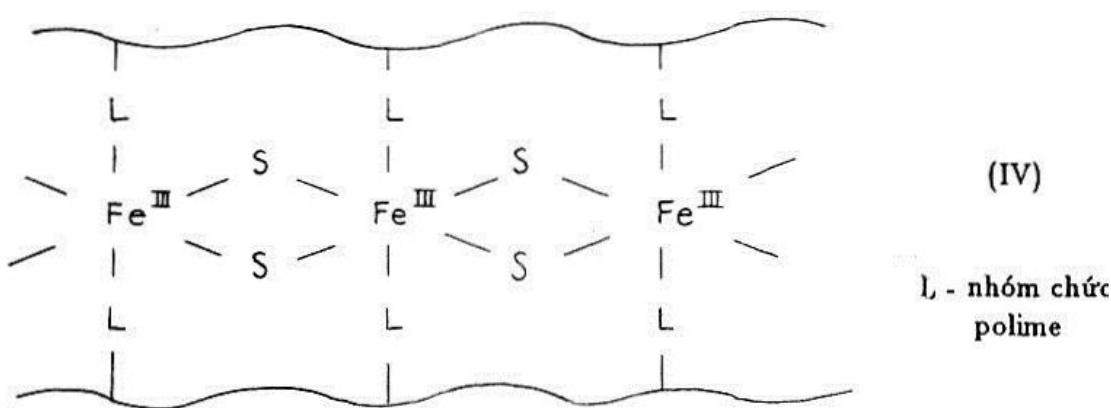
đảm bảo có  $HCl$  tinh khiết (không chứa ion kim loại nặng) chúng tôi đã tiến hành cất tinh hợp  $HCl/H_2O$  theo tỷ lệ 1/1.

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

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

Số TT	[Fe <sup>3+</sup> ] mmol/g	$W \cdot 10^3$ mol O <sub>2</sub> /l.s.g	$\sigma_{CT} \cdot 10^2$ Ω <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>
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<sub>2</sub> 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 đổi điện tử dễ dàng hơn, đã được chứng minh ở các công trình nghiên cứu [1-7] trong quá trình oxi hóa Na<sub>2</sub>S 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  $\sigma_{CT}$  được đo ở Viện Hóa Lý, Moskva, CHLB Nga.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- З.Д. Кочылова, А.Н. Астанина. Ионитные комплексы в катализе. М. Химия, 1987.
- А.Н. Астанина, Фунг Ти Ши, А.П. Руденко, и др. Каталитическая активность железо-содержащего ионита АНКБ-50 в процессе жидкостного окисления серодорода. Журн. неорг. химии, 29 (1983), 1219-1223.
- А.Н. Астанина, Л.И. Синюкова, Б.Н. Именник, А.П. Руденко. Стабилизация сульфидных комплексов в полимерном геле. Журн. физ. химии, 62 (2) (1988) 3220-3224.
- Тяу Ван Минь, А.Н. Астанина, А.П. Руденко. Каталитическая активность комплексов гемина с азот-содержащими полимерами в процессах окисления цистеина и сульфид аниона. Вестник Моск. Ун-та, Сер. 2, Химия, 34 (5) (1993), 501-505.
- А.Н. Астанина, Тяу Ван Минь, Г.Л. Смирнова, В.И. Волков. Перфорированные медь-содержащие мембранны в процессе окисления сульфида натрия. Журн. физ. химии, 61 (10) (1987), 2802-2807.
- Тяу Ван Минь, А.Н. Астанина, А.П. Руденко. О разработке медь (II) - содержащих ионитов в каталитическом окислении сульфида натрия молекулярным кислородом в водном среде. Вестн. Моск. Ун-та, Сер. 2, химия, 34 (3) (1993), 304-310.
- Phạm Hữu Điển, Châu Văn Minh, Ngô Thị Thuận. Hiệu ứng sunfua hóa xúc tác polyme - kim loại. Tạp chí Hóa học, T. 33, số 1 (1995), 57-58.
- Е. Упор, М. Мохан, Д. Новак. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений, М. Мир, 1985.

JOURNAL OF SCIENCE, Nat. Sci., t.XII, n°1, 1996

### CATALYTICAL ACTIVITY OF THE Fe(III)-COMPLEXES, IMMOBILIZED ON ION-EXCHANGE MEMBRANE IN OXIDATION OF Na<sub>2</sub>S WITH MOLECULAR OXYGEN

Pham Huu Dien, Chau Van Minh

Institute of chemistry for natural products - NCST Vietnam

Ngo Thi Thuan

College of Natural Science - VNU

It is found that ions Fe(III) may be adsorbed on ion-exchange membrane from FeCl<sub>3</sub> solution. concentration of Fe(III)-ions increased to 0.217 mmol/g if concentration of FeCl<sub>3</sub> solution 0.1 M. It is seen that Fe(III)-complexes, immobilized on ion-exchange membrane had high catalytical activity in oxidation of Na<sub>2</sub>S solution with molecular oxygen due to formation of sulfide complexes structure in the catalyst. The correlation between catalytical activity and electric activity of the catalyst was found. It contributed to confirm the electronic transfer mechanism catalyst in reaction

