PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND ACTIVITY OF SOME VANADIUM OXIDE BASED AND TUNGSTEN OXIDE BASED CATALYST SYSTEM APPLIED FOR CHLOROBENZENE OXIDATION

Nguyen Van Hoa
Ton Duc Thang University

ABSTRACT: Physicochemical characteristics and activity of some catalyst systems such as V_2O_5/TiO_2, WO_3/TiO_2 and $WO_3/V_2O_5/TiO_2$ have been investigated in this article. Chlorobenzene was used to determined activity of those catalysts. Catalyst physicochemical characteristics that determined by XRD, TPR, IR have effected significantly to oxidation ability of catalysts.

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU K_2FeO_4

Nguyễn Văn Hòa
Trường Đại Học Tôn Đức Thắng

Tóm tắt: Trong số các hợp chất dùng để xử lý nước thải thì ion ferrate ($[FeO_4]^{2-}$) được biết đến như là một chất có tính oxi hóa mạnh, có tính chọn lọc cao, sản phẩm phụ tạo thành không gây ô nhiễm môi trường và đóng vai trò như là 1 chất keo tụ (ví dụ như Fe(III)). Tuy nhiên, việc nghiên cứu chế tạo nó vẫn chưa được phổ biến do những khó khăn trong tổng hợp và sự phân hủy nó trong nước. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp được vật liệu kali ferat (K_2FeO_4) bằng phương pháp ướt, có độ sạch cao (90%). Cấu trúc của kali ferat rắn được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ Rơnghen (XRD).

2. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, trạng thái oxi hóa cao của sắt (Fe(VI)) ngày càng có tầm quan trọng bởi vì chúng thể hiện vô số tính chất có lợi như : hoạt tính cao, độ chọn lọc cao hơn các chất oxi hóa thông thường, có tính chất tẩy uế, chống gỉ, làm đông tụ [1,16]. Những nghiên cứu gần đây cho thấy, hợp chất Fe(VI) được sử dụng làm vật liệu catot của pin (pin super-Iron) [2,5,6,7,8,9,10,13,14], chất oxi hóa xanh cho tổng hợp hữu cơ, chất oxi hóa thân thiện với môi trường trong xử lý nước thải, những hợp chất trung gian trong phản ứng Fenton [4] , loại bỏ lưu huỳnh trong dầu diesel [12]...

Các hợp chất sắt (VI) mặc dù đã được biết trong nhiều năm, tuy nhiên việc tổng hợp ra chúng vẫn còn ở hiệu suất thấp và độ tinh khiết không cao. Trong phòng thí nghiệm, hiện nay có 3 phương pháp tổng hợp các hợp chất sắt (VI) :

- Phương pháp điện hóa [4,10,17] : Điện phân dung dịch đậm đặc của NaOH và/hoặc KOH với sự oxi hóa sắt hoặc hợp kim của nó ở anốt. Hiệu suất của phương pháp này phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ điện phân và mật độ dòng điện.
- Phương pháp thiệt (phương pháp khô) [1,4] : Nung nóng hỗn hợp của K_2O_2 hoặc KNO_3 với bột oxit sắt ở nhiệt độ 400 - 420^0C.

  $$Fe_2O_3 + 3KNO_3 + 4KOH = 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O \quad (1)$$

  Ưu điểm của phương pháp khô là nó không sử dụng nhiều NaOH hoặc KOH. Tuy nhiên phương pháp khô rất nguy hiểm và khó khăn, có thể nổ ở nhiệt độ cao. Phương pháp này thường cho hiệu suất thấp (dưới 50%), nguyên nhân là do có sự phân hủy đồng thời của K_2FeO_4 khi tăng nhiệt độ trong quá trình nung.
- Phương pháp ướt [1,5,6,8,9] : Oxi hóa muối sắt (III) trong dung dịch kiềm đặc, tác nhân oxi hóa là ClO^- , BrO^- ...Năm 1951, Thompson và các cộng sự của ông đã tổng

hợp kali ferrate bằng phương pháp ướt. Quá trình tổng hợp được diễn tả theo các phương trình phản ứng sau:

$KMnO_4 + 8HCl \rightarrow MnCl_2 + 5/2Cl_2 + 4H_2O + KCl$ (2)

$Cl_2 + 2KOH \rightarrow KClO + KCl + H_2O$ (3)

$Fe(NO_3)_3.9H_2O + 5KOH + 3/2KClO \rightarrow 3/2KCl + 23/2H_2O + K_2FeO_4 + 3KNO_3$ (4)

Quá trình tổng hợp của Thompson cho hiệu suất 10 – 15% và sản phẩm có độ sạch khoảng 70%.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

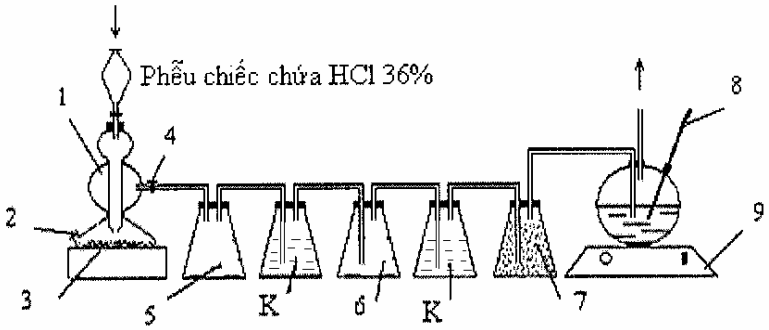
2.1. Hóa chất

Hóa chất chính dùng trong nghiên cứu này là $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (Trung Quốc), KOH (Trung Quốc), $KMnO_4$ (Trung Quốc). Cả 3 loại hóa chất này đều sử dụng trực tiếp mà không cần phải làm sạch cao hơn. Dung dịch KOH được tạo thành bằng cách hòa tan nó với nước cất.

2.2 Tổng hợp

2.2.1 Chế tạo dung dịch KClO

Dung dịch KClO được chế tạo bằng phương pháp clo hóa dung dịch KOH đậm đặc ở nhiệt độ 0 – 5^0C. Sơ đồ chế tạo như hình 1.



Hình 1: Sơ đồ chế tạo dung dịch KClO

1. Bình kipp
2. Van xả dung dịch
3. $KMnO_4$ rắn
4. Van xả khí
5,6. Erlen không
7. Erlen chứa bông thủy tinh
8. Nhiệt kế
9. Máy khuấy từ

K.Erlen chứa nước, axit sulfuric đậm đặc

Phễu chiết chứa dung dịch HCl 36% được cho vào từ từ để phản ứng với 125g $KMnO_4$ trong bình kipp.

$KMnO_4 + 8HCl \Rightarrow MnCl_2.4H_2O + KCl + 5/2\ Cl_2$ (5)

Khí Cl_2 tạo thành được cho vào các bình sau:

- Erlen 5,6 để trống (bình không) để tránh hiện tượng hút ngược nước hoặc dung dịch axít H_2SO_4 từ các erlen K khi áp suất của khí clo giảm
- Erlen K chứa nước để hấp thu hơi HCl và chứa H_2SO_4 95-98% để tách H_2O
- Erlen 7 chứa bông thủy tinh để tách giọt.
- Khí Clo sạch được sục vào bình cầu có chứa sẵn dung dịch KOH đậm đặc.
- Khí Clo còn dư được sục vào bình chứa dung dịch NaOH để xử lý trước khi thải ra môi trường bên ngoài.
- Nhiệt độ bên trong bình cầu được kiểm tra thường xuyên bằng nhiệt kế 8. Dung dịch bên trong bình cầu được khuấy liên tục bởi máy khuấy từ 9. Phản ứng giữa khí clo và dung dịch KOH tạo thành dung dịch hypochlorite có màu vàng và muối KCl có kết tủa trắng

$Cl_2 + 2KOH \Leftrightarrow KClO + KCl + H_2O$ (6)

Sau đó ta đem lọc bỏ kết tủa. Tính kiềm của dung dịch thu được sẽ tăng lên và KCl được tách ra nhờ việc thêm $KOH_{rắn}$, việc thêm $KOH_{rắn}$ phải chậm và khuấy liên tục, lúc

này nhiệt độ dung dịch tăng lên do đó ta phải khống chế sao cho nhiệt độ không quá O^{o}C (bằng hỗn hợp đá sinh hàn). KCl kết tủa được tách lọc bằng phễu thủy tinh xốp.

2.2.2 Chế tạo kali ferrate

Muối sắt $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ được cho từ từ cốc có chứa sẵn dung dịch KClO đã điều chế ở trên, bên ngoài cốc được làm lạnh bằng nước đá để tránh sự quá nhiệt, trong quá trình này cho phép nhiệt độ tăng lên, nhưng không quá 30^0C. Trong dung dịch kiềm, sắt (III) hydroxyt mới tạo thành sẽ bị ClO^- oxy hóa tạo thành FeO_4^{2-}.

$Fe(NO_3)_3.9H_2O + 3OH^- \Rightarrow Fe(OH)_3 + 9H_2O + 3NO_3^-$ (7)

$Fe(OH)_3 + 3/2ClO^- + 2OH^- \Rightarrow FeO_4^{2-} + 3/2\ Cl^- + 5/2H_2O$ (8)

Tiếp theo, dung dịch được khuấy trong 1 giờ ở nhiệt độ 20^0C, phản ứng tổng quát (7) và (8):

$Fe(NO_3)_3.9H_2O+3/2KClO+5KOH \Rightarrow K_2FeO_4+ 3/2KCl + 3KNO_3+23/2H_2O$ (9)

Sau đó, dung dịch KOH 9,6M đã làm lạnh ở O^{o}C được thêm vào và khuấy liên tục để kết tủa K_2FeO_4, sau 20 phút kết tủa được lọc bằng phễu thủy tinh xốp. Kết tủa này được hòa tách nhanh bằng dung dịch KOH 2.5M ở 0^0C, lọc, dung dịch qua lọc cho chảy trực tiếp vào dung dịch KOH 12M đã được làm lạnh ở 0^0C. Quá trình hòa tách sẽ được thực hiện từ 1 đến 3 lần. Cuối cùng, tinh thể K_2FeO_4 được rửa 2 lần bằng n-Hexan, 2 lần bằng isopropyl, 6 lần bằng metanol, 3 lần bằng diethyl ether. K_2FeO_4 được làm khô ở nhiệt độ phòng trong chân không.

3. KẾT QUẢ - BÀN LUẬN

3.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình chế tạo KClO

Bảng 1: Lượng Clo tham gia phản ứng theo nhiệt độ

Mẫu	Trước phản ứng (g)	Sau phản ứng (g)	Lượng Clo phản ứng (g)
M_1 (Nhiệt độ thường)	978,5	1038,1	59,6
M_2 (Nhiệt độ 10–20^{o}C)	975,6	1061,8	86,2
M_3 (Nhiệt độ -5 - 0^{o}C)	977,1	1087,6	110,5

Từ bảng 1 chúng ta thấy rằng, lượng clo tham gia phản ứng phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ. Nhiệt độ càng giảm thì lượng clo tham gia phản ứng càng nhiều. Điều này được giải thích là do phản ứng (6) là phản ứng tỏa nhiệt., khi giảm nhiệt độ sẽ làm cho cân bằng dịch chuyển theo chiều thuận.

Khi giảm nhiệt độ thấp hơn nữa (thấp hơn -5^0C) có thể lượng clo tham gia phản ứng sẽ tăng lên, tuy nhiên để tạo được nhiệt độ thấp như vậy sẽ rất khó khăn. Chính vì lý do đó mà trong đề tài này chúng tôi chỉ khảo sát các khoảng nhiệt độ như trong bảng 1.

Từ mẫu M_3 chúng tôi có thể tính ước lượng số mol KClO tạo thành là 1,56mol (xem như toàn bộ khí clo sinh ra chi tham gia phản ứng (6)).

3.2 Điều chế K_2FeO_4

Trong giai đoạn điều chế K_2FeO_4 chúng tôi chọn mẫu M_3 để khảo sát lượng $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ cho vào. Lượng $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ tham gia phản ứng được tính sơ bộ theo phương trình phản ứng (9).

Bảng 2: Lượng $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ cho vào

Mẫu	Lượng $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ phản ứng (mol)	Kết quả (hiện tượng)
M_4	1,04	Xuất hiện màu vàng nâu
M_5	0,52	Xuất hiện màu tím thẫm → vàng nâu
M_6	0,312	Xuất hiện màu tím thẫm

Từ kết quả nhận được ở bảng 2, ta thấy rằng với lượng $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ cho vào chỉ bằng 30% mol (mẫu M_6) so với lượng tính theo phương trình (9) là thích hợp cho việc tạo thành K_2FeO_4.

Đối với mẫu M_4 và M_5 có xuất hiện màu vàng nâu, đó là màu của $Fe(OH)_3$. $Fe(OH)_3$ tạo thành là do trong môi trường kiềm đặc sẽ xảy ra phản ứng:

$$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3 \quad (10)$$

Lượng $Fe(OH)_3$ tạo thành không phản ứng được với KClO ở nồng độ quá thấp.

Phân tích độ tinh khiết của sản phẩm

Hàm lượng Fe(VI) trong sản phẩm được xác định bằng phương pháp chuẩn độ crômat. Phương pháp này dựa trên cơ sở oxi hóa dung dịch $Cr(OH)_4^-$ bằng FeO_4^{2-}, dung dịch CrO_4^{2-} thu được sẽ chuẩn độ bằng dung dịch muối Mohr chuẩn với chỉ thị Natri diphenyllamin sulonat.

$$Cr(OH)_4^- + FeO_4^{2-} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3(H_2O)_3 + CrO_4^{2-} + OH^- \quad (11)$$

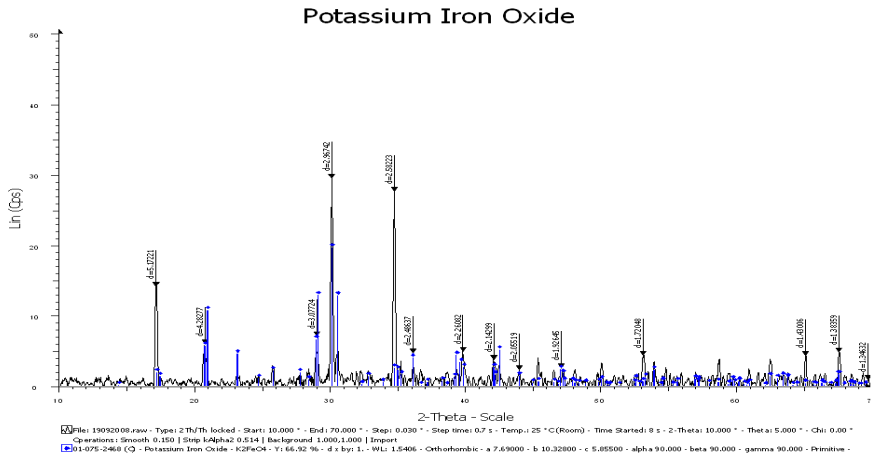
Bảng 3: Độ tinh khiết của sản phẩm K_2FeO_4

Số lần hòa tách	Độ tinh khiết (%)	Hiệu suất tính theo sắt (%)
1	20	80
2	60	73
3	90	65

Việc hòa tách nhằm mục đích loại bỏ các sản phẩm phụ của phản ứng (9) như là $Fe(OH)_3$, K_2FeO_2 ...

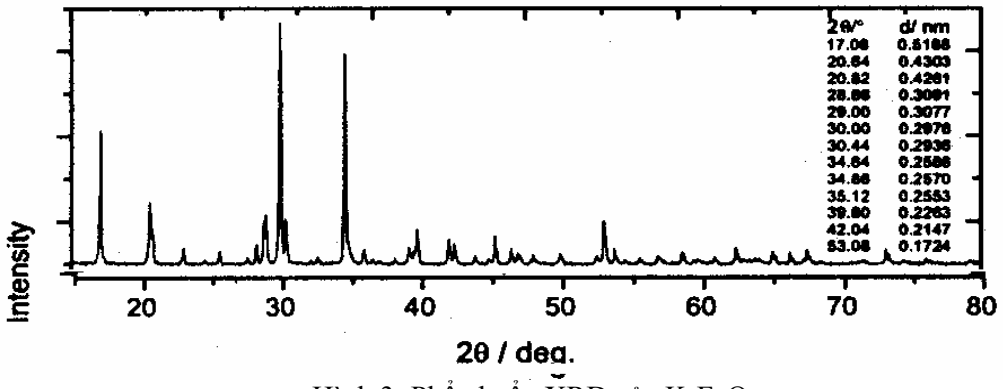
Kết quả nghiên cứu cho thấy với 3 lần hòa tách là thích hợp cho việc chế tạo vật liệu K_2FeO_4.

Kết quả phân tích XRD đối với mẫu M_6



Hình 2: Phổ XRD của K_2FeO_4 đã tổng hợp

Kết quả phân tích XRD cho thấy có sự hiện diện các pick đặc trưng của K_2FeO_4 (2θ = 17,0; 20,6; 20,8; 29,0; 30,0; 30,4; 34,8; 39,8; 42,3)



Hình 3: Phổ chuẩn XRD của K_2FeO_4

4. KẾT LUẬN

Vật liệu K_2FeO_4 chế tạo bằng phương pháp ướt đã đạt được độ sạch cao và hiệu suất tương đối cao. Nhiệt độ phản ứng, nồng độ dung dịch KOH, tỷ lệ các chất tham gia phản ứng, số lần hòa tách có ảnh hưởng đáng kể đến độ sạch của sản phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] C.Li, X.Z.Li, N.Graham – Chemosphere 61 (2005) 537 – 543
[2] Kenneth A.Walz, Amy N.Suyama, Wendy E.Suyama, Jeosadaque J.Sene, Walter A.Zeltner, Edgar M.Armacanqui, Andrew J.Roszkowshi, Marc A.Anderson – Soc. 134 (2004) 318 – 323
[3] I.Nowik, R.H.Herber, M.Koltypin, D.Aurbach, S.Licht – Soc.(2005) 1307 – 1313
[4] János Madarász, Radek Zboř il, Zoltán Homonnay, Virender K.Sharma, György Pokol – Chem. 179 (2006) 1426 – 1433
[5] Stuart Licht, Vera Naschitz, Bing Liu, Susanta Ghosh, Nadezhda Halperin – Soc. 99 (2001) 7-14
[6] Stuart Licht, Vera Naschitz, Baohui Wang – Soc. 109 (2002) 67 – 70
[7] Stuart Licht, Baohui Wang, Susanta Gosh, Jun Li, Vera Naschitz – Electrochemistry Communications 1 (1999) 522 – 526
[8] Stuart Licht, Lan Yang, Baohui Wang - Electrochemistry Communications 7 (2005) 931 - 936
[9] Stuart Licht, Vera Naschitz, Susanta Ghosh, Lin Lin - Electrochemistry Communications 3 (2001) 340 – 345
[10] Stuart Licht, Ran Tel-Vered, Leonid Halperin - Electrochemistry Communications 4 (2002) 933 – 937
[11] Stuart Licht, Vera Naschitz, Leonid Halperin, Nadezhda Halperin, Lin Lin, Jianjun Chen, Susanta Ghosh, Bing Liu – Soc. 101 (2001) 167 – 176
[12] Shuzhi Liu, Baohui Wang, Baochen Cui, Lanlan Sun – Fuel 87 (2008) 422 – 428
[13] Xingwen Yu, Stuart Licht – Soc.171 (2007) 966 – 980
[14] Xingwen Yu, Stuart Licht – Soc.173 (2007) 1012 – 1016
[15] Xiao-Min Ni, Ming-Rong Ji, Zhi-Ping Yang, Hua-Gui Zheng – J. Crystal growth 261 (2004) 82 – 86
[16] V.K.Sharma – Water science & technology Vol 55 No1-2 pp 225-232 (2007)
[17] Weihua Yang, Jianming Wang, Tao Pan, Fahe Cao, Jianqing, Chu-nan Cao – Electrochimica Acta 49 (2004) 3455 – 3461