

SỬ DỤNG COPOLIME KHỐI PLURONIC TRONG QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP Me-SBA-16 (Me: Al, Fe) VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG TRONG VIỆC XỬ LÝ CHẤT THẢI HỮU CƠ CÔNG NGHIỆP

Phạm Xuân Núi, Lê Đình Lý

Bộ môn Lọc - Hoá dầu, Trường Đại học Mo - Địa chất

Đề tài: 10-5-2010

Abstract

Al-SBA-16 and Fe-SBA-16 were successfully synthesized by direct hydrothermal method. The obtained materials were characterized by different techniques such as powder X-ray diffractions (XRD), transmission electron microscopy (TEM), nitrogen adsorption/desorption measurement, diffuse reflectance UV-Visible spectroscopy (UV-Vis) the obtained results showed that the prepared samples are highly ordered cubic mesostructure with a large specific surface area and a uniform mesopore size distribution. The catalytic activity of obtained samples was tested in the oxidation of phenol and red-phenol. The analysis of oxidation products using HPLC. The catalytic result showed that Al-SBA-16 and Fe-SBA-16 exhibit a high catalytic activity for total oxidation of phenol and phenol red.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, những yêu cầu ngày càng khắt khe về môi trường và tính cạnh tranh kinh tế đòi hỏi các quá trình công nghệ phải thường xuyên nghiên cứu cải thiện nhằm hạn chế việc sử dụng các hóa chất nguy hiểm và ngăn chặn sự phát sinh các chất thải độc hại. Với những ưu điểm của mình xúc tác dị thể được đánh giá là đóng vai trò then chốt trong quá trình thiết kế, phát triển quy trình công nghệ thân thiện với môi trường trong công nghệ hóa học.

Ngay từ khi được phát hiện zeolit đã thu hút được nhiều sự chú ý trong xúc tác axit, bazơ, xúc tác oxi hóa khử [1 - 3]. Tuy nhiên, do kích thước mao quan nhỏ nên vật liệu zeolit bị hạn chế trong việc hấp phụ các phân tử có kích thước lớn như: phenol và các dẫn xuất của chúng có trong nước thải công nghiệp. Chính vì vậy, việc nghiên cứu và chế tạo vật liệu xúc tác có kích thước mao quan lớn, thành mao quan dày, có độ bền nhiệt và có hoạt tính xúc tác cao đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu nhằm ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác và hấp phụ xử lý môi trường [4 - 7].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu và tổng hợp loại vật liệu mới có cấu trúc mao quan trung bình SBA-16 và đưa thêm kim loại vào trong gel để tạo nên vật liệu xúc tác Al-SBA-16, Fe-SBA-16 và đánh giá hoạt tính của xúc tác trong phản ứng oxi hoá phenol và các dẫn xuất của chúng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

2.1.1. Hoá chất

Chất HDBM: F₁₂₇ (Pluronic) EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆ có M_{TB} = 12600 và P₁₂₃ EO₂₀PO₇₀EO₂₀ có M = 5800. EO = etylen oxit, PO = propylen oxit:

Nguồn silic: TEOS (C₂H₅O)₄Si: 98%.

Dung dịch HCl đặc 36%.

Nguồn kim loại là AlCl₃.9H₂O và FeCl₃.9H₂O.

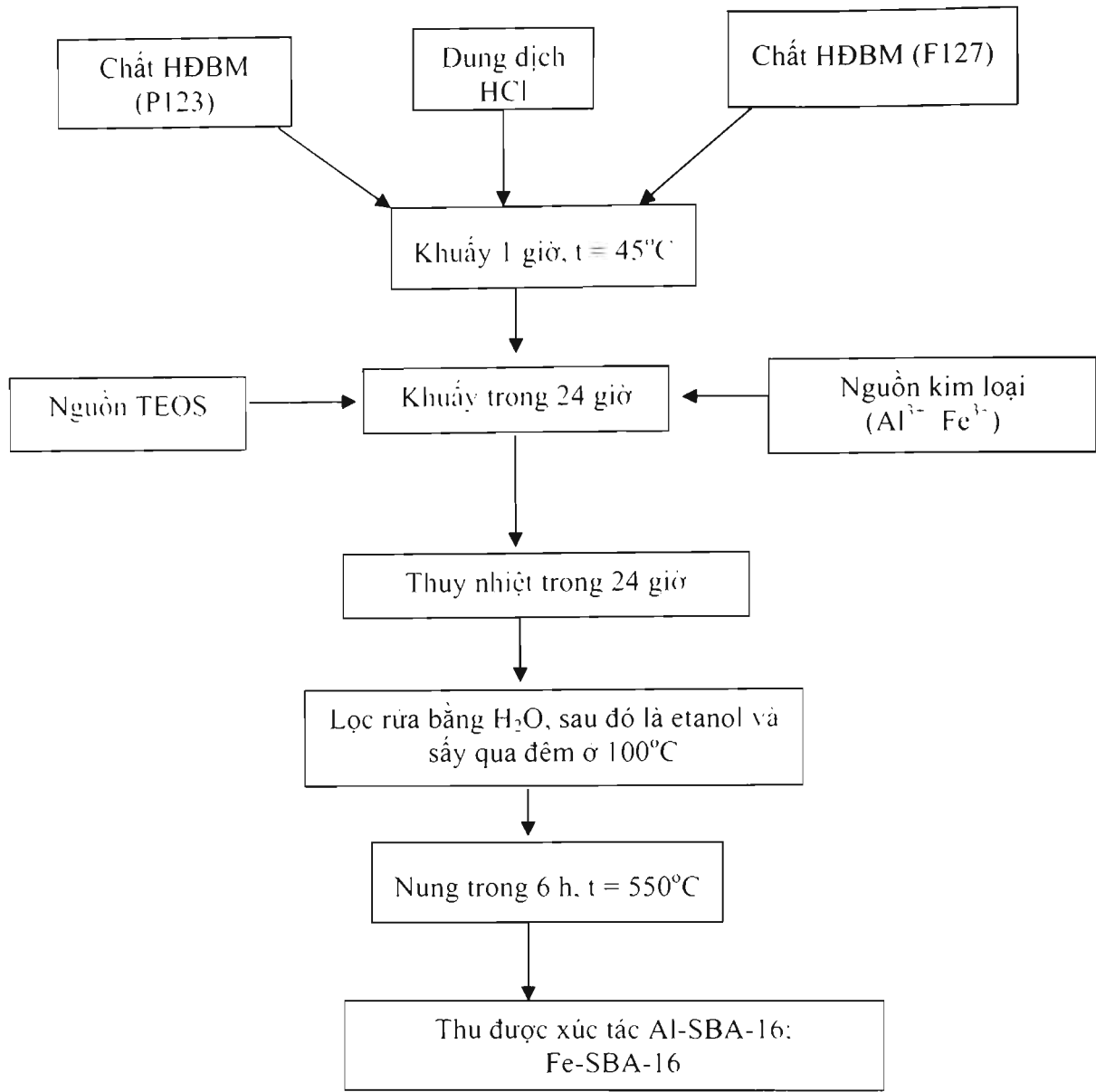
2.1.2. Quy trình: hỗn hợp gel có thành phần

1P123 : 2,3F127 : 62TEOS : 2727 HCl : 89182H₂O

Tỉ lệ Si/Al = 20 được tổng hợp theo qui trình sau:

Chất hoạt động bề mặt F127 và P123 được hoà tan trong dung dịch axit HCl 2M, sau khi hoà tan hoàn toàn trong dung dịch này ở điều kiện áp suất khí quyển và nhiệt độ 45°C bằng cách khuấy từ.

Tiếp đến đưa nguồn kim loại và nguồn silic vào dung dịch đầu trong điều kiện khuấy đều và mạnh ở 45°C trong 2 giờ, sau đó tiếp tục khuấy từ trong 24 giờ ở 45°C. Gel tạo thành được kết tinh ở 100°C trong 48 giờ. Sản phẩm được lọc rửa đến pH = 7, đem sấy khô và nung ở 550°C trong 6 giờ. Các mẫu đơn kim loại Al-SBA-16 và Fe-SBA-16 được tổng hợp với tỉ số mol: Si/Al, Si/Fe = 20.



Hình 1: Sơ đồ tổng hợp Al-SBA-16 và Fe-SBA-16

2.2. Các phương pháp đặc trưng

Phương pháp nhiễu xạ Ronghen: Vật liệu SBA-16, Al-SBA-16 và Fe-SBA-16 được chụp trên máy tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội.

Phương pháp hấp phụ giai hấp đẳng nhiệt (phương pháp BET): Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N₂ tại Viện hoá Công nghiệp. Diện tích bề mặt riêng được tính từ phần tuyến tính trong phương trình BET, đường phân bố kích thước mao quản được xác định từ nhánh khử hấp phụ với việc sử dụng công thức BJH.

Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM): mẫu được đo trên máy hiển vi điện tử của Viện dịch tễ Trung ương.

2.3. Xác định hoạt tính xúc tác

Để xác định hoạt tính xúc tác của các mẫu

Al-SBA-16 và Fe-SBA-16 tôi đã tiến hành phương pháp oxi hoá phenol và phenol đỏ ở pha lỏng trong bình cầu phản ứng.

Điều kiện tiến hành phản ứng như sau:

Nhiệt độ phản ứng: 70°C

Áp suất: 1 atm

Lượng xúc tác: 55 mg

Lượng phenol, phenol đỏ: 20 ml dung dịch chứa 0,06 M

Lượng H₂O₂ (30%): 4,12 ml

Thời gian phản ứng: 4 giờ.

Độ chuyển hoá a% được tính theo công thức:

$$a\% = (A_0 - A_t) / A_0 * 100\%.$$

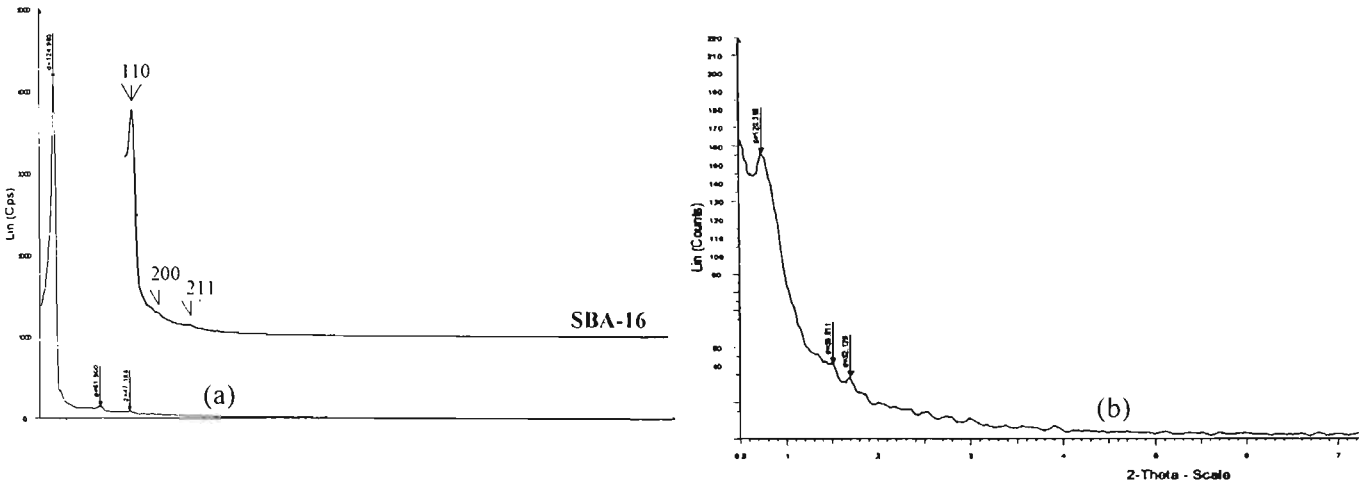
Trong đó A₀ và A_t: giá trị mật độ quang của phenol; phenol đỏ ban đầu và của sản phẩm phản ứng ở thời điểm t, tương ứng.

Sản phẩm được phân tích bằng phương pháp đo UV-Vis và sắc ký lỏng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp và đặc trưng

Dưới đây đưa ra phổ XRD của các mẫu SBA-16, Al-SBA-16 và Fe-SBA-16 với tỉ số mol Si/Al và Si/Fe = 20 (hình 2).

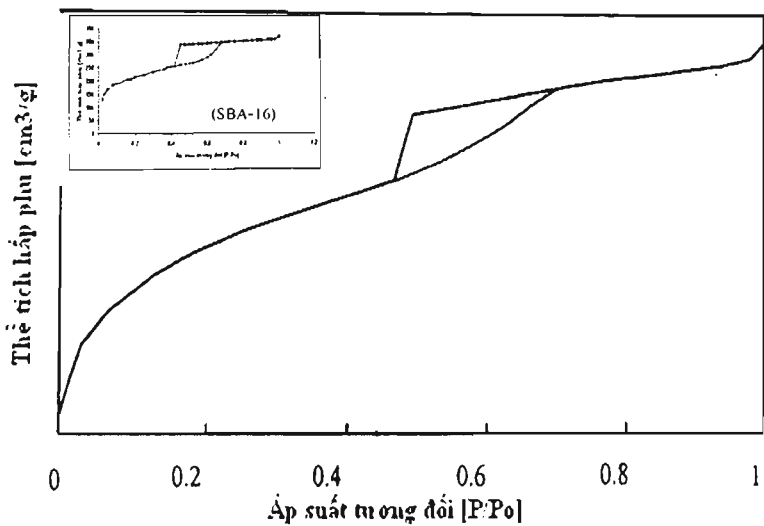


Hình 2: Phổ XRD của (a) Fe-SBA-16 và (b) Al-SBA-16 với tỉ số Si/Fe và Si/Al = 20

Trên phổ XRD thấy xuất hiện ba pic nhiễu xạ tương ứng với ba mặt phản xạ (110), (200), (211) đã chứng tỏ vật liệu này có cấu trúc lập phương ba chiều $Im\bar{3}m$, trong đó có 1 pic sắc nhọn tương ứng với mặt phản xạ (110) ở góc $2\theta = 0,76^\circ$ và 2 pic phụ ở các góc $1,33^\circ$ và $1,76^\circ$, đặc trưng của vật liệu

SBA-16. Pic có cường độ lớn, hẹp ở góc $2\theta \approx 1^\circ$ chứng tỏ cấu trúc mao quản của vật liệu tổng hợp có độ trật tự cao [10 - 12].

Hình 3, biểu diễn đường hấp phụ đẳng nhiệt của mẫu Fe-SBA-16 với Si/Fe = 20.



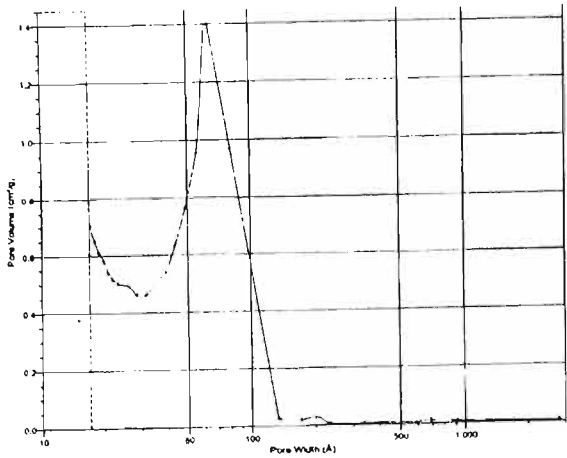
Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ của mẫu Fe-SBA-16

Có thể thấy rằng đường đẳng nhiệt hấp phụ khử hấp phụ N₂ của mẫu SBA-16 và Fe-SBA-16 là một điển hình đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc MQTB. Trên đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N₂ ta thấy: đường giải hấp phụ dốc mạnh ở vùng áp suất tương đối $P/P_0 = 0,45$ đặc trưng cho mao quản hình chai của vật liệu SBA-16 và vòng trễ nhỏ do hiện tượng ngưng tụ mao quản với diện tích bề

mặt riêng là $540 \text{ m}^2/\text{g}$, đường kính mao quản 60 Å (hình 4).

Ảnh TEM của Fe-SBA-16 (hình 5) không thấy các cụm loại hoặc oxit kim loại trên bề mặt hay trong mao quản vật liệu, chứng tỏ Fe đã đi vào trong mạng của SBA-16 hoặc được phân tán dưới dạng các hạt nano có kích thước nhỏ hơn kích thước mao quản của Fe-SBA-16 [9]. Kết quả này hoàn toàn phù

hợp với kết quả nhận được từ phương pháp nhiễu xạ tia X.

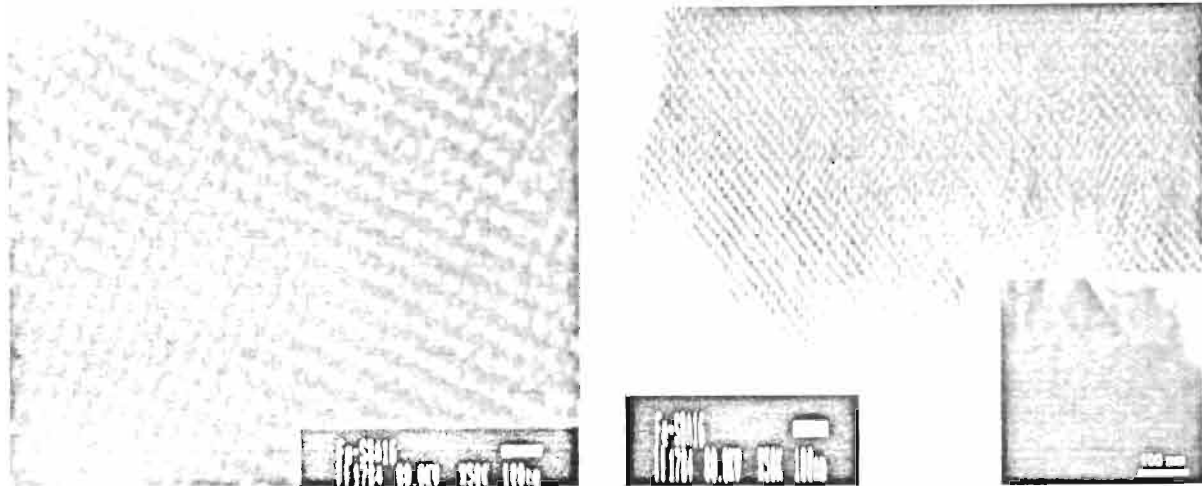


Hình 4: Đường phân bố kích thước mao quản theo BJH của Fe-SBA-16

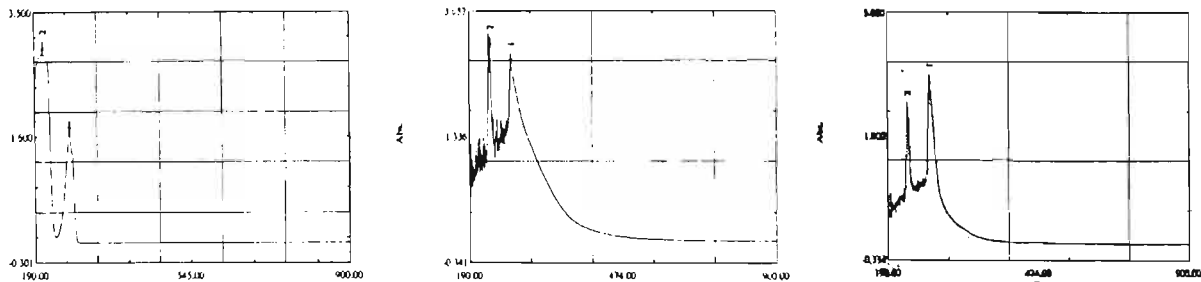
So sánh hình dạng và cấu trúc của Fe-SBA-16 và SBA-16 (hình f) ta thấy cấu trúc của chúng khá giống nhau điều này chứng tỏ khi cho thêm muối vào gel khi tổng hợp không làm ảnh hưởng đến cấu trúc của loại vật liệu này. Qua hình ảnh TEM ta cũng thấy được loại vật liệu này có hệ thống cấu trúc mao quản khá đồng đều và sự sắp xếp của các mao quản có độ trật tự cao [8 - 10].

3.2. Hoạt tính của xúc tác

Sản phẩm phản ứng được phân tích bằng UV-VIS, kết quả cho thấy dải hấp thụ đặc trưng cho nhóm thế -OH của vòng benzen ở 270 nm và đám phổ ở vùng 210 nm đặc trưng cho nhân vòng benzen đã gần hoàn toàn biến mất trên phổ UV-VIS của sản phẩm phản ứng, có nghĩa là phenol đã phân hủy gần như hoàn toàn.



Hình 5: Ảnh TEM của mẫu: (f) SBA-16 [13] và Fe-SBA-16



Hình 6: Phổ UV-VIS của các mẫu phenol và sản phẩm oxy hóa trên xúc tác Al-SBA-16 và Fe-SBA-16

Sản phẩm và nguyên liệu được phân tích bằng máy sắc ký lỏng bao gồm: benzoquinon, catechol, hydroquinone, axit muconic, các sản phẩm khác và một lượng rất nhỏ phenol còn lại. Kết quả được trình bày ở bảng 1.

Từ các dữ kiện thực nghiệm ở bảng 1 cho thấy xúc tác Fe-SBA-16 có độ chuyển hóa cao hơn (98,02%) so với Al-SBA-16 (88,32%). Như vậy, đối với sự có mặt của ion Fe³⁺ độ chuyển hóa phenol

tăng lên rất mạnh. Trong quá trình oxy hóa, Fe³⁺ xúc tác cho quá trình phân hủy H₂O₂ tạo nên gốc tự do HO[•] [14, 15].

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H^+ + Fe^{2+}$$
$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + HO^- + Fe^{3+}$$

Gốc HO[•] được sinh ra tác dụng với phenol sinh ra catechol, hydroquinon, benzoquinon và axit muconic.

Để làm rõ hơn về tiềm năng ứng dụng của vật

liệu xúc tác Fe-SBA-16, thí nghiệm tiếp theo được thực hiện bằng phản ứng oxi hoá phenol đỏ mục đích thể hiện tính ưu việt của vật liệu có kích thước mao quản lớn. Kết quả phân tích HPLC (hình 7) cho thấy phenol đỏ với thời gian lưu 2,131 đã chuyển đổi thành những chất khác với thời gian lưu khác nhau (1,773; 2,459; 3,124).

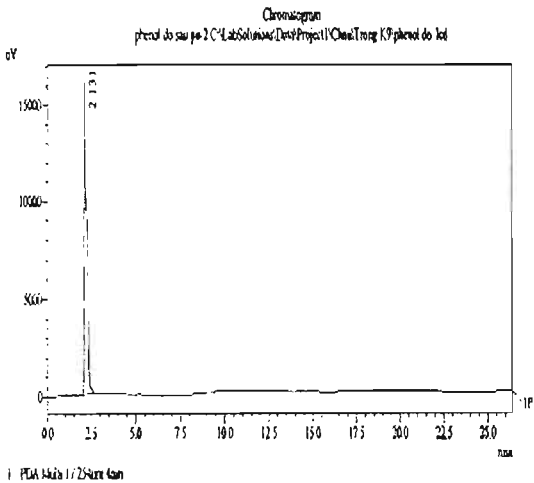
Bằng việc so sánh thời gian lưu và sử dụng các

hóa chất chuẩn là các axit hữu cơ mạch ngắn như axit oxalic, axit maleic, axit fumaric và axit fomic. Trong đó axit oxalic (tương ứng với thời gian lưu 2,459) là axit cacboxylic chính được hình thành qua quá trình mở vòng của các sản phẩm oxi hóa phenol đỏ và cuối cùng chúng phân hủy thành CO₂ và H₂O. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích UV-Vis (hình 8).

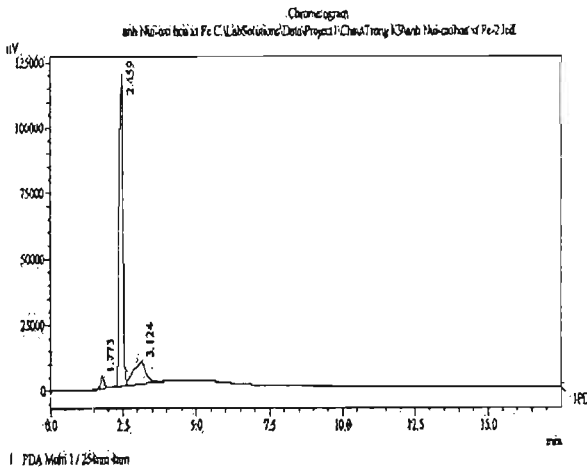
Bảng 1: Sự phân bố sản phẩm sau phản ứng oxi hóa phenol ở pha lỏng bằng H₂O₂ trong sự có mặt của xúc tác Al-SBA-16 và Fe-SBA-16

Xúc tác	Độ chuyển hóa, %	Phân bố sản phẩm, %					
		Phenol	Benzoquinon	Catechol	Hydroquinone	Axit muconic	Các sản phẩm khác
Fe-SBA-16	98,02	1,98	30,81	6,45	18,43	41,34	2,97
Al-SBA-16	88,32	11,68	36,58	4,87	15,25	38,73	4,57

<Chromatogram>



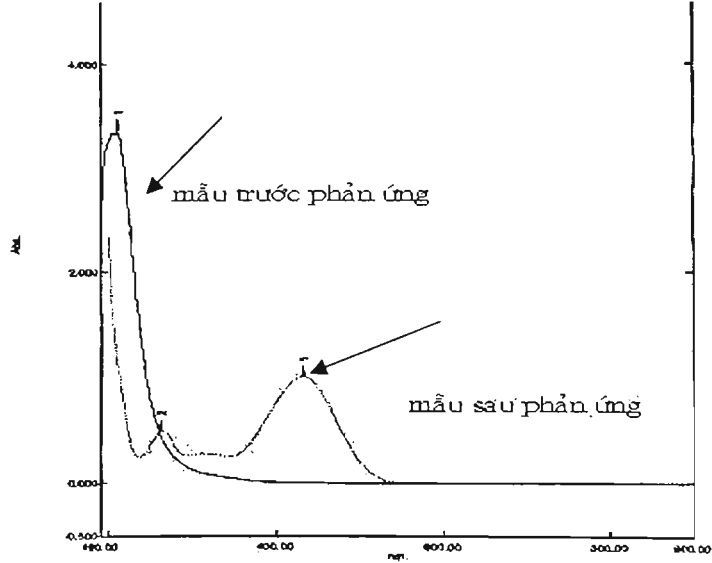
<Chromatogram>



Hình 7: Sắc ký đồ của phenol đỏ và sản phẩm sau khi phân hủy trên xúc tác Fe-SBA-16

Sản phẩm phản ứng được phân tích bằng UV-Vis, kết quả cho thấy dải hấp thụ đặc trưng cho nhóm thể -OH của vòng benzene ở 270 nm và đám phổ ở vùng 433 nm đặc trưng cho bước nhảy $\pi \rightarrow \pi^*$ của hệ mang màu đã gần hoàn toàn biến mất trên phổ UV-VIS của sản phẩm phản ứng, có nghĩa là phenol đỏ đã phân hủy gần như hoàn toàn [8].

Dựa vào tài liệu tham khảo và lấy kết quả để so sánh [4], với phản ứng oxy hoá phenol đỏ cũng được tiến hành trên xúc tác Fe-ZSM-5. Có thể thấy rằng độ chuyển hoá trên xúc tác Fe-SBA-16 đạt 98,02%, Al-SBA-16 đạt 88,32% trong khi đó trên xúc tác Fe-ZSM-5 chỉ đạt được 35% cùng với tỷ số Si/Fe = 20, tức là cùng lượng tâm Fe, nhưng với kích thước mao quản khác nhau của Fe-SBA-16 và Fe-ZSM-5 là 60 Å và 5,6 Å tương ứng, phân tử phenol đỏ có kích thước khoảng 16 Å khó có thể khuếch tán trong hệ mao quản của Fe-ZSM-5.



Hình 8: Phổ UV-VIS của phenol đỏ và các sản phẩm oxi hóa trên xúc tác Fe-SBA-16

4. KẾT LUẬN

Tổng hợp thành công vật liệu mao quản trung bình SBA-16, Al-SBA-16 và Fe-SBA-16 có tỷ số Si/Al = 20 và Si/Fe = 20 trong điều kiện thủy nhiệt 100°C, pH < 1 với sự có mặt của hai khối đồng hình copolime Pluronic là F127 và P123.

Việc đưa Al và Fe vào vật liệu SBA-16 bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp cho thấy, sự có mặt của Al hoặc Fe trong gel tổng hợp không ảnh hưởng đến cấu trúc đặc trưng của vật liệu.

Các mẫu SBA-16 và Al-SBA-16 và Fe-SBA-16 tổng hợp đều có cấu trúc đặc trưng của vật liệu mao quản trung bình, có cấu trúc lập phương ba chiều có trật tự với độ trật tự cao. Mẫu Fe-SBA-16 có diện tích bề mặt riêng là 540 m²/g đường kính mao quản 60 Å, độ dày thành mao quản 80 Å.

Xúc tác Al-SBA-16 và Fe-SBA-16 cho hiệu suất rất cao trong phản ứng oxy hoá phenol và phenol đỏ.

Trong phản ứng oxy hoá phenol đỏ, Fe-SBA-16 thể hiện độ chuyển hoá cao và sâu hơn so với Fe-ZSM-5. Kết quả này cho thấy rõ tính ưu việt của vật liệu có kích thước mao quản trung bình Fe-SBA-16 trong việc xử lý các hợp chất hữu cơ ô nhiễm có kích thước lớn trong nước (nước sinh hoạt, nước thải...). Fe-SBA-16 và Al-SBA-16 là những chất xúc tác rất triển vọng trong xử lý các chất hữu cơ độc hại có kích thước lớn cũng như các phân đoạn dầu nặng cần được xử lý.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yasuhiro Sakamoto, Mizue Kaneda, Osamu Terasaki, Dongyuan Zhao, JiMan Kim, Galen D. Stucky, Hyun June Shin, and Ryong Ryoo, *Nature* 408, 449 - 453 (2000).

2. Keying Shi, Lian-Mao Peng, Qing Chen, Ruihong Wang, Wuzong Zhou, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 83(1-3), 219 - 224 (2005).

3. Wilhelm Robert Glönn, *Preparation and*

characterization of nanosized structures with applications in bioscience and materials. Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Philosophiae Doctor, Department of Chemical Engineering Norwegian University of Science and Technology Trondheim, June 2004.

4. Gato J. de A., A. Soler-Illia, Clement Sanchez,†Benedicte Lebeau, and Joel Patarin, *Chem. Rev.* 102, 4093 - 4138 (2002).

5. J. C. Vartuli, S. S. Shih, C. T. Kresge and J. S. Beck, *Studies in Surface Science and Catalysis* Vol. 117, 13 - 21 (1998).

6. Graham J. Hutchings, Michael S. Scurrrell, *Cattech*, Vol. 7(3), 90 - 103(14) (2003).

7. Dong-Wook Lee, Son-Ki Ihm and Kew-Ho Lee, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 83(1-3), 262 - 268 (2005).

8. Đặng Tuyết Phương, Hoàng Yên, Đinh Quang Khiếu, Nguyễn Hữu Phú, Hội nghị Xúc tác và Hấp phụ toàn quốc, lần thứ 3, Huế, 339 - 345 (2005).

9. Hongxiao Jin, Qingyin Wu, Chao Chen, Daliang Zhang, Wenqin Pang, *Microporous and Mesoporous Materials*, 97-141-144 (2006).

10. Wesley J.J. Stevens, a. Myrjam Mertens, Steven Mullens, Ivo Thijs, Gustaaf Van Tendeloo, Pegie Cool, Etienne F. Vansant, *Microporous and Mesoporous Materials*, 93, 119 - 124 (2006).

11. Balasamy Rabindran Jermy, Sang-Yun Kim, Kanattukara Vijayan Bineesh, Dae-Won Park, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117-661-669 (2009).

12. L. S. Fisher and A. A. Golovin, *J. Colloid Interface Sci.*, 307, 203 - 214 (2007).

13. Rafał M. Grudzien, Jonathan P. Blitz, Stanislaw Pikus and Mietek Jaroniec, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 118(1-3), 68 - 77 (2009).

14. Fabiana M.M. Paschoal, Marc. A. Anderson, Maria Valnice B. Zanoni, *Desalination*, Vol. 249(3), 1350 - 1355 (2009).

15. U. G. Akpan, B. H. Hameed, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 170(2-3), 520 - 529 (2009).

Liên hệ: **Phạm Xuân Núi**

Trường Đại học Mo-Địa chất
Đông Ngạc, Từ Liêm, Hà Nội.