

NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG OXI HÓA PHENOL ĐỎ TRÊN XÚC TÁC Fe-SBA-15

Đến Tòa soạn 11-10-1007

LÊ THANH SƠN, ĐÌNH QUANG KHIẾU

Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Huế

SUMMARY

Large-pore hexagonal SBA-15 molecular sieves partially substituted with iron (III) have been synthesized in acidic media. The degree of iron (III) incorporation into SBA-15 can be controlled by a simple adjustment of the concentration of acidic solution. All samples have been characterized by XRD and N_2 adsorption. The characterization of Fe-SBA-15 suggests that the iron atoms are highly dispersed and the obtained Fe-SBA-15 possesses highly ordered hexagonal structures. The obtained Fe-SBA-15 showed an excellent catalytic oxidation over phenol red. In the range of low temperature from 30 to 90°C, the rate data for the oxidation of phenol red reaction in excess H_2O_2 over Fe-SBA-15 catalyst can be fitted well to first order law. A Eley-Rideal type mechanism model was used to fit the proposed sites of $[Fe^{3+}-H_2O_2]/SBA-15$ and total oxidation of phenol red with the observed rate data. The model fitted to the experimental data generated in this study indicates that nature of heterogeneous catalytic sites being different from those of homogeneous ones cause its high catalytic performance.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Do có những ưu thế vượt trội so với zeolit, như: kích thước mao quản lớn hơn (2 nm < d < 5 nm), cấu trúc mao quản đồng đều hơn, bề mặt riêng lớn hơn (800 – 1.000 m²/g) mà vật liệu rây phân tử mao quản trung bình M41S đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu [1]. Một đột phá trong lĩnh vực này là việc tổng hợp thành công vật liệu SBA-15. So với vật liệu mao quản trung bình có cấu trúc lục lăng tương ứng là MCM-41 thì SBA-15 là vật liệu có nhiều tính năng ưu việt hơn hẳn, đó là: kích thước mao quản lớn hơn, tường mao quản dày hơn, ổn định nhiệt hơn.... Do kích thước mao quản lớn mà SBA-15 có ưu thế khi dùng làm chất hấp phụ hoặc xúc tác cho các phản ứng của các chất hữu cơ có kích thước lớn. Một số kết quả nghiên cứu về phản ứng oxi hoá phenol đỏ (kích thước phân tử khoảng 15 Å) trên xúc tác Fe-MCM-41 [2] và

trên Fe-SBA-15 [3] đã được công bố. Tuy nhiên, số lượng các nghiên cứu ở lĩnh vực này vẫn còn ít.

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu tổng hợp trực tiếp Fe-SBA-15 có hàm lượng sắt cao bằng phương pháp điều chỉnh pH và động học hình thức của phản ứng oxi hoá phenol đỏ bằng H_2O_2 trên xúc tác Fe-SBA-15 điều chế được.

II - THỰC NGHIỆM

Fe-SBA-15 được tổng hợp từ tetraetyl orthosilicat (TEOS, > 99%, Merck) và sắt nitrat ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Merck). Chất định hướng cấu trúc được dùng là triblockpoly(etylenoxit)-poly(propyleneoxit)-poly(etylenoxit) (EO20PO20EO20-P123, $M_w = 5800$, Aldrich). Quy trình tổng hợp như sau: hoà tan 4 gam P123 trong 70 ml dung dịch HCl có nồng độ thay đổi,

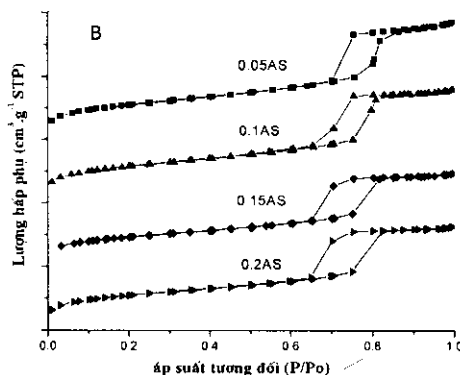
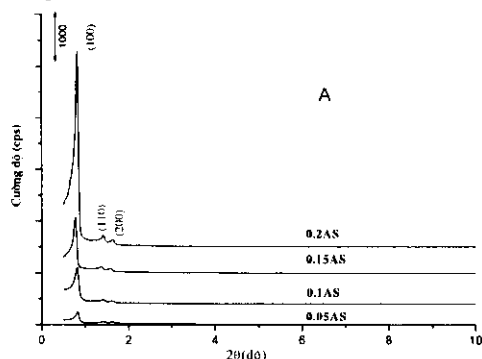
khấy đều thu được dung dịch A. Trộn lẫn 9,4 gam TEOS và 1,8275 gam $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (tỉ số $\text{Si}/\text{Fe} = 10$), khuấy trộn thu được dung dịch trong suốt (dung dịch B). Nhỏ từ từ dung dịch B vào dung dịch A, khuấy ở 40°C trong 28 giờ. Chuyển toàn bộ gel vào bình teflon để già hoá ở 100°C trong 48 giờ. Lọc và rửa kết tủa đến khi nước rửa có môi trường trung tính và không còn ion sắt (thử bằng KSCN, trong môi trường axit). Kết tủa rắn được sấy, nung ở 500°C trong 10 giờ. Ký hiệu sản phẩm nhận được lần lượt là: 0,05AS; 0,1AS; 0,15AS; 0,2AS (các chỉ số 0,05; 0,1; 0,15 và 0,2 chỉ nồng độ axit HCl sử dụng để tổng hợp mẫu tương ứng là 0,05; 0,1; 0,15 và 0,2 M). Cấu trúc mao quản trung bình được xác định bằng phổ XRD (Brucker Advance 8), tính chất xốp được đánh giá từ kết quả đo hấp phụ và giải hấp phụ nitơ (Micromeritics ở 77 K). Hàm lượng sắt trong mẫu được xác định bằng cách hoà tan mẫu trong HF và phân tích trắc quang.

Phản ứng oxi hoá phenol đỏ ($> 99\%$, Aldrich) được thực hiện trong bình cầu 2 cổ dung tích 250 ml có gắn sinh hàn ngược và được điều chỉnh nhiệt độ bằng máy ổn nhiệt ($0,2^\circ\text{C}$). Mỗi phản ứng sử dụng 100 ml dung dịch phenol đỏ nồng độ 0,1 mol/l và 0,01 g/l xúc tác với lượng H_2O_2 tương ứng. Sau từng thời gian, thành phần sản phẩm được xác định bằng HPLC (High Performance Liquid Chromatography, Shimadzu) với pha động có thành phần phân acetone: nitril: metanol: nước = 1:1:8, cột C18. Độ chuyển hoá được xác định theo công thức: $x(\%) = \frac{S_0 - S_t}{S_0} \cdot 100$, với S_0 và S_t là diện tích pic

phenol đỏ ở thời điểm ban đầu và ở thời điểm t .

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giản đồ XRD của các mẫu Fe-SBA-15 trên hình 1 (A) cho thấy các phản xạ có độ phân giải cao tương tự vật liệu mao quản trung bình SBA-15 được công bố bởi Zhao và cộng sự [4]. Cả ba phản xạ (100), (110) và (200) đều phân giải và có thể định danh thuộc nhóm không gian lục phương $p6mm$. Cấu trúc mao quản trung bình hệ lục phương còn được khẳng định bằng phép đo hấp phụ và giải hấp phụ nitơ trên hình 1(B). Đường hấp phụ đẳng nhiệt có dạng IV kiểu HI theo phân loại của IUPAC đặc trưng cho mao quản trung bình. Tất cả các mẫu có bước ngưng tụ rất rõ ở áp suất tương đối khoảng 0,62 đến 0,65 chứng tỏ vật liệu điều chế được có cấu trúc mao quản trung bình đồng đều và sắt đưa vào có độ phân tán cao trên bề mặt mao quản trung bình. Kết quả từ bảng 1 cho thấy, khi giảm nồng độ axit, hàm lượng sắt trong mẫu tăng lên. Điều này được giải thích là khi nồng độ axit cao, sắt chủ yếu tồn tại ở dạng cation hoà tan vào dung dịch lọc. Ở nồng độ axit thấp, sắt nằm dưới dạng $\text{Fe}(\text{OH})_2$ liên kết với dạng silicat tích điện âm (điểm đẳng điện của hidroxit silic xấp xỉ 2,2) [1]. Trong nước lọc của mẫu 0,05AS không còn ion sắt cho phép khẳng định toàn bộ sắt được đưa vào nằm ở dạng kết tủa rắn. Tuy nhiên, hình 1 (A) cho thấy khi lượng sắt được đưa vào càng nhiều thì cấu trúc và mức độ trật tự càng suy giảm.



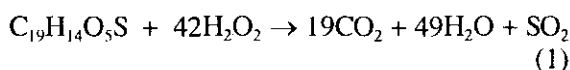
Hình 1: Giản đồ tia X (hình A) và các đường hấp phụ-giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ (hình B) của các mẫu Fe-SBA-15 được tổng hợp ở các nồng độ axit khác nhau

Bảng 1: Tính chất hoá lý của gel và của sản phẩm Fe-SBA-15 tổng hợp

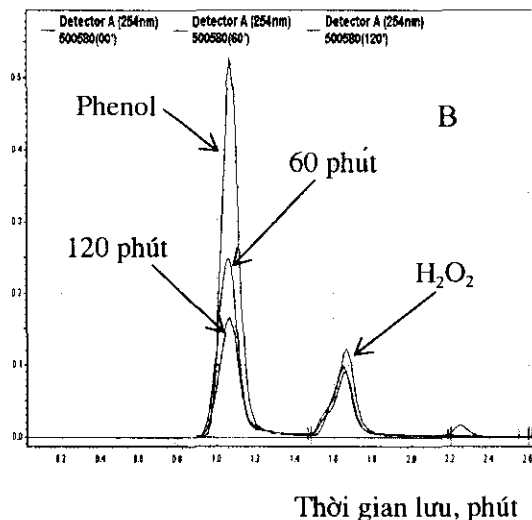
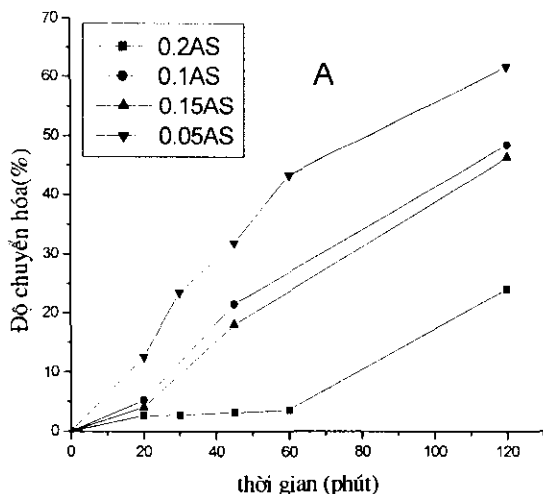
Mẫu	Tỉ số Fe/Si trong gel tổng hợp	Tỉ số Fe/Si trong sản phẩm	d_{100} , Å	S_{BET} , $m^2 \cdot g^{-1}$	d_{mes} , Å(*)	d_{wall} , Å(**)
0,20AS	0,1	0,0032	107,0	879,5	64,3	59,3
0,15AS	0,1	0,0050	108,3	748,8	64,0	61,0
0,10AS	0,1	0,0071	114,0	921,0	77,0	54,6
0,05AS	0,1	0,1000	106,7	896,0	76,3	46,9

(*)- d_{mes} : đường kính mao quản. (**) - d_{wall} : độ dày thành mao quản, $d_{wall} = \frac{2xd_{100}}{\sqrt{3}} - d_{mes}$ [1].

Sự phụ thuộc của độ chuyển hoá phenol do theo thời gian trên các mẫu xúc tác được trình bày trên hình 2(A) cho thấy độ chuyển hoá trên các mẫu xúc tác tăng dần theo thứ tự: 0,20AS < 0,15AS < 0,10AS < 0,05AS. Rõ ràng là hoạt độ xúc tác tăng tỉ lệ với hàm lượng sắt đưa vào mẫu xúc tác. Từ kết quả này, chúng tôi chọn mẫu 0,05AS để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo. Hình 2 (B) trình bày kết quả HPLC của hỗn hợp phản ứng trên mẫu xúc tác 0,05AS ở 70°C. Đáng chú ý là quá trình chuyển hoá của phenol do không sinh ra sản phẩm trung gian. Điều này cho phép giả thiết rằng quá trình oxi hoá trong môi trường nước (Wet catalytic oxidation) trên xúc tác đã sử dụng xảy ra với sự khoáng hoá hoàn toàn phenol do theo phương trình:



Kết quả thí nghiệm thăm dò của chúng tôi cho thấy, khi nồng độ của H_2O_2 được lấy thoả mãn điều kiện tỷ lệ mol H_2O_2 /phenol $\geq 1,5H_2O_2$ so với tỉ lệ trong phương trình tỉ lượng của phản ứng (1) thì tốc độ phản ứng không còn phụ thuộc vào nồng độ H_2O_2 nữa. Nói khác đi, trong điều kiện đó phản ứng có bậc không theo H_2O_2 . Vì vậy, trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chọn nồng độ H_2O_2 gấp 1,5 lần so với tỉ lệ của phương trình tỉ lượng để khảo sát. Mặt khác, khi phản ứng có bậc không theo H_2O_2 , phương trình động học của phản ứng có dạng: $v = k \cdot C^n$ với C là nồng độ của phenol do và n là bậc của phản ứng theo phenol do.

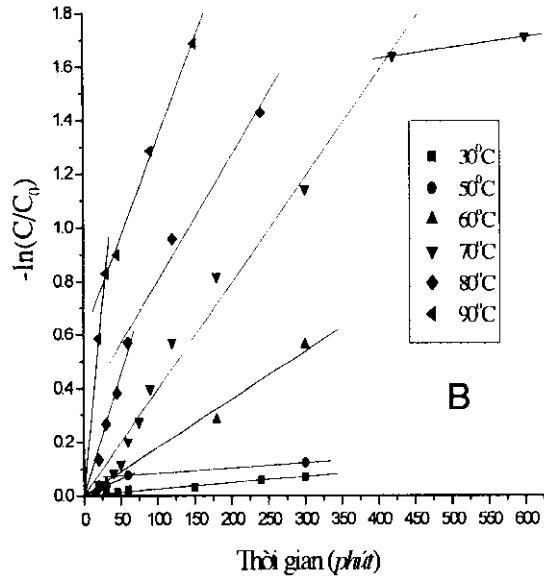
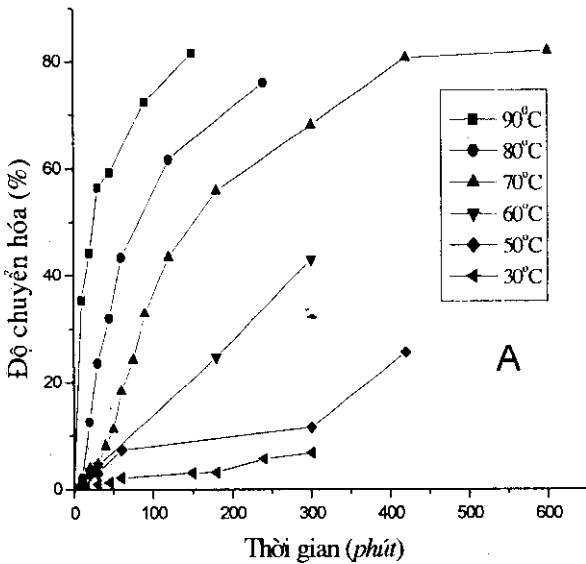


Hình 2: Sự phụ thuộc của độ chuyển hoá vào thời gian trên các xúc tác khác nhau (hình A) và sắc đồ HPLC của hỗn hợp phản ứng theo thời gian trên xúc tác 0,05AS (hình B)

Dựa vào sự phụ thuộc của độ chuyển hoá của phenol theo thời gian ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau (hình 3,A) ta xây dựng đồ thị quan hệ $-\ln C/C_0$ (trong đó C_0 và C là nồng độ của phenol đỏ ban đầu và ở thời điểm t) theo

thời gian và nhận được các đường thẳng tuyến tính (hình 3,B). Kết quả này chứng tỏ phản ứng có bậc 1 theo nồng độ phenol đỏ, do đó biểu thức động học được viết lại là:

$$v = k.C \quad (2)$$



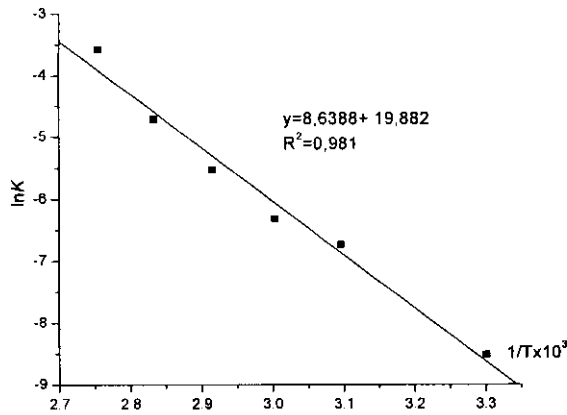
Hình 3: Sự phụ thuộc của độ chuyển hoá của phenol đỏ vào thời gian (hình A) và mối quan hệ tuyến tính $-\ln C/C_0$ theo t ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau trên xúc tác 0,05AS (hình B)

Kết quả xây dựng đồ thị sự phụ thuộc của $\ln k$ theo $1/T$ trên hình 4 cho phép nhận được đường Arrhenius và tính được năng lượng hoạt hoá của phản ứng trên xúc tác 0,05AS bằng 17,1 Kcal/mol. Kết quả này cho phép kết luận phản ứng oxi hoá phenol đỏ trên xúc tác 0.05AS xảy ra trong vùng động học [7].

Điều đáng lưu ý là hoạt tính của xúc tác Fe-ZSM-5 trong phản ứng oxi hoá phenol đỏ rất

thấp. Điều này được giải thích là do kích thước kênh mao quản của ZSM5 (~ 5 Å) nhỏ hơn nhiều so với kích thước của phân tử phenol đỏ. Như vậy, hoạt tính cao của xúc tác Fe-SBA-15 trong phản ứng oxi hoá phenol đỏ có liên quan đến kích thước mao quản lớn của SBA-15.

Trong điều kiện dư H_2O_2 , có thể giả thiết phản ứng xảy ra theo mô hình Eley-Redeal [6]. Theo mô hình này, trước tiên, H_2O_2 hấp phụ

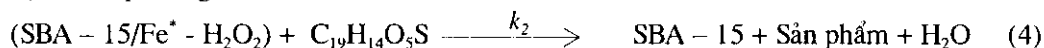


Hình 4: Đồ thị $\ln k - 1/T$ của phản ứng oxi hoá phenol đỏ trên xúc tác 0,05AS

vào tâm sắt trong kênh mao quản trung bình của Fe-SBA-15 tạo ra phức hoạt động bề mặt (SBA - 15/Fe^{*} - H₂O₂), giai đoạn này xảy ra nhanh và tạo cân bằng:



Tiếp theo là sự tương tác của phenol với phức hoạt động tạo ra sản phẩm và H₂O, giai đoạn này xảy ra chậm theo phương trình:



Từ cân bằng (3) ta có:

$$\frac{[(\text{SBA} - 15/\text{Fe}^* - \text{H}_2\text{O}_2)]}{[\text{Fe/SBA} - 15][\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \text{ Hay } \frac{[(\text{SBA} - 15/\text{Fe}^* - \text{H}_2\text{O}_2)]}{[\text{Fe/SBA} - 15]} = K[\text{H}_2\text{O}_2]$$

Trong đó $[(\text{SBA} - 15/\text{Fe}^* - \text{H}_2\text{O}_2)]$ là nồng độ phức chất hoạt động tạo ra giữa tâm sắt và H₂O₂ trong kênh mao quản của SBA-15; $[\text{Fe/SBA} - 15]$ là nồng độ của tâm sắt; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ là nồng độ của H₂O₂ trong pha lỏng. k_1 và k_{-1} là các hằng số tốc độ của phản ứng thuận và nghịch. Nếu ký hiệu θ là phần bề mặt bị hấp phụ bởi H₂O₂ trên tâm sắt mạng lưới, thì:

$$\theta = \frac{[(\text{SBA} - 15/\text{Fe}^* - \text{H}_2\text{O}_2)]}{[\text{Fe/SBA} - 15] + [(\text{SBA} - 15/\text{Fe}^* - \text{H}_2\text{O}_2)]} = \frac{K[\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + K[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (5)$$

Tốc độ chung của phản ứng oxi hoá v được quyết định bởi tốc độ của phản ứng (4);

$$v = v_2 = \frac{dC_{\text{products}}}{dt} = k_2 \cdot \theta \cdot w \cdot C_{\text{phenol}} \quad (6)$$

Trong đó v_2 và k_2 là tốc độ và hằng số tốc độ của ứng (4); w là khối lượng xúc tác và C_{phenol} là nồng độ của phenol đồ. Thay θ từ (5) vào (6), ta có:

$$v = k_2 \cdot \frac{K[\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + [\text{H}_2\text{O}_2]} \cdot w \cdot C_{\text{phenol}}$$

Trong điều kiện nồng độ H₂O₂ không đổi, nếu đặt $k_3 = k_2 \cdot \frac{K[\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + [\text{H}_2\text{O}_2]} \cdot w$, ta có thể viết lại

biểu thức này như sau:

$$v = k_3 \cdot C_{\text{phenol}} \quad (7)$$

Như vậy phương trình (7) rút ra từ cơ chế hai giai đoạn nêu trên phù hợp với kết quả thu được từ thực nghiệm theo phương trình (2). Điều đó chứng tỏ trong điều kiện thí nghiệm mà chúng tôi tiến hành có thể áp dụng cơ chế theo mô hình Eley-Redeal cho phản ứng oxi hoá phenol đồ. Đây là cơ sở thực nghiệm để phân biệt cơ chế phản ứng trên xúc tác Fe-SBA-15 dị thể với cơ chế của hệ xúc tác Fenton đồng thể đã biết [8]. Có thể thấy rằng việc tạo thành phức chất hoạt động bề mặt giữa H₂O₂ với tâm sắt trong

kênh mao quản SBA-15 đã tạo ra các trung tâm hoạt động có lực oxi hoá mạnh, dẫn đến việc phenol đồ bị oxi hoá sâu hơn so với việc sử dụng xúc tác đồng thể hay các xúc tác Fe-Zeolit khác.

IV - KẾT LUẬN

1. Đã tiến hành tổng hợp trực tiếp các mẫu xúc tác Fe-SBA-15 với việc kiểm soát lượng sắt đưa vào chất mang SBA-15 thông qua điều chỉnh lượng axit. Các mẫu Fe-SBA-15 nhận

được có độ trật tự và hàm lượng sắt cao.

2. Đã nghiên cứu động học hình thức của phản ứng oxi hoá phenol đỏ trên xúc tác Fe-SBA-15. Kết quả cho thấy, trong khoảng nhiệt độ tương đối thấp (30 – 70°C) và với lượng dư H_2O_2 , phản ứng xảy ra trong vùng động học và tuân theo quy luật động học bậc 1 theo nồng độ phenol đỏ. Sự phù hợp giữa phương trình động học từ thực nghiệm với giả thiết có sự tạo thành tâm phức hoạt động bề mặt theo mô hình Eley-Redeal chứng tỏ cơ chế phản ứng oxi hoá xảy ra trên xúc tác Fe-SBA-15 có bản chất dị thể khác với phản ứng xảy ra trên hệ xúc tác Fenton đồng thể và đó cũng chính là nguyên nhân dẫn đến hoạt tính oxi hoá sâu của xúc tác Fe-SBA-15.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Vinu, D. P. Sawant, K. Ariga, K. Z. Hossain. Chem. Mater., 17, 5339 - 5345 (2005).
2. J. S. Choi, S. S. Yoon, S. H. Jang, W. S. Ahn. Catalysis Today, 111, 280 - 287 (2006).
3. R. Klaewkla, S. Kulprathipanja, Pramoch Rangsunvigit. Chem. Eng. J., doi: 10.1016/j.cej.2006.10.1034 (2006).
4. D. Zhao, J. Sun, Q. Li, and G. D. Stucky. Chem. Mater., 12, 275 - 279 (2000).
5. Trần Thị Kim Thoa, Trần Thị Vân Thi, Đặng Đình Bảy, Nguyễn Duy Thuận, Ngô Phương Hồng, Trần Văn Hùng, Nguyễn Hữu Phú. Các Báo cáo khoa học Hội nghị xúc tác hấp phụ toàn quốc lần thứ III, 354 - 362, Huế, 9-2005.
6. <http://www.mkmc.dk/catal/intro/catal/main.html>
7. Nguyễn Hữu Phú. Hấp phụ và xúc tác trên bề mặt vật liệu vô cơ mao quản xốp, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, tr. 92 (1998).
8. J. De Laat, H. Gallard. Environ. Sci. Technol., 33, 16, 2726 (1999).