

# NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH CỦA RÂY PHÂN TỬ ALPO-5 CHỨA SẮT TRONG PHẢN ỨNG OXI HÓA FENTON DỊ THỂ PHENOL

## PHẦN I - ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO ĐẾN HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA CÁC RÂY PHÂN TỬ ALPO-5 CHỨA SẮT

Phạm Quốc Nhiên<sup>1,2\*</sup>, Đỗ Mạnh Huy<sup>1,\*</sup>, Nguyễn Thị Dung<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Viện Công nghệ Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

<sup>2</sup>*Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ*

Đến Tòa soạn 22-10-2009

### Abstract

In this study, the FeAlPO-5, Fe/AlPO-5 and Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/AlPO-5 molecular sieves were prepared by hydrothermal, impregnation and precipitation methods, respectively. The molecular sieves were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), diffuse reflectance UV-VIS spectroscopy (DR UV-Vis) techniques and Scanning electron microscopy (SEM) and evaluated in the Fenton oxidation of phenol. The results reveal that iron in the Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/AlPO-5 molecular sieve mainly exists in iron oxide and hydroxide forms. The amount of iron oxide in the molecular sieves increases in the order of FeAlPO-5 < Fe/AlPO-5 < Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/AlPO-5 and the catalytic activities of the Fe containing AlPO-5 molecular sieves also increase in this order.

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Đại đa số nước thải của các ngành công nghiệp như dầu khí, than, nhựa, nhuộm, dược, hương liệu, dung môi, thuốc sâu,... đều có chứa các chất ô nhiễm aromat [1]. Sản phẩm trung gian tạo thành trong quá trình khoáng hóa của các hợp chất aromat này thường là phenol, vì thế phenol là chất ô nhiễm phổ biến nhất trong nước thải công nghiệp. Do độc tính cao, khả năng phân hủy sinh học thấp, nên áp dụng phương pháp xử lý sinh học đối với phenol là rất khó. Gần đây, các quá trình oxi hóa nâng cao trên cơ sở sinh ra gốc tự do OH\* được quan tâm nhiều. Trong số các quá trình đó, quá trình oxi hóa dưới tác nhân Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> hoặc Fe<sup>3+</sup>) được xem là có triển vọng phát triển trong tương lai. Tuy nhiên, việc áp dụng các muối sắt đồng thể này thường gặp một số bất lợi như: Sau quá trình xử lý cần phải thu hồi sắt, giải pH hoạt động hẹp (pH 2-3) và xúc tác dễ mất hoạt tính bởi các tác nhân tạo phức sắt như anion Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,... Để khắc phục khuyết điểm trên, rất nhiều các nỗ lực đã được thực hiện nhằm phát triển một hệ xúc tác dị thể trên cơ sở kết hợp xúc tác Fenton lên các chất mang khác nhau. Trong đó đáng chú ý là xúc tác trên cơ sở Fe kết hợp lên zeolit ZSM-5 [2], clay [3] và than hoạt tính [4] và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kết hợp lên than hoạt tính dạng sợi [5]. Rây phân tử AlPO<sub>4</sub>-5 với các tính năng bền nhiệt, cấu trúc đặc biệt và diện tích bề mặt cao, thêm vào đó kích thước lỗ mao quản cỡ 0,73 nm rất thích hợp cho việc hấp phụ phân tử lớn như phenol (đường kính vòng

benzen cỡ 0,68 nm) có thể là chất mang tốt để cố định các phân tử sắt.

Vi vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp rây phân tử AlPO<sub>4</sub>-5 và sử dụng các pháp pháp khác nhau để cố định các phân tử sắt lên rây phân tử AlPO<sub>4</sub>-5, đồng thời khảo sát hoạt tính của chúng được thông qua phản ứng oxi hóa kiểu Fenton phenol.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: Nhôm isopropoxit (Merck), và các hóa chất thương mại Trung Quốc: axit phosphoric (85 wt%), Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (98,5 wt%), triethylamine (99 v/v%) phenol tinh khiết, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 v/v%), dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 N và NaOH 0,1 N.

#### 2.2. Chuẩn bị chất xúc tác

Rây phân tử AlPO<sub>4</sub>-5 được điều chế theo phương pháp thủy nhiệt như đã được mô tả trong [6-8]. Trước tiên tiến hành thủy phân 20g nhôm isopropoxit trong cốc 500ml trên bếp khuấy từ, tiếp đó lần lượt nhỏ từ từ lượng thích hợp các dung dịch Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, axit phosphoric, và trietylamin vào, dung dịch keo nhận được có thành phần là 1Al : 1PO<sub>4</sub> : 0,5 Et<sub>3</sub>N : 40H<sub>2</sub>O. Sau đó tiến hành kết tinh dung dịch keo này trong bình Teflon ở 150°C trong 48

giờ. Sau khi rửa, sấy và nung ở 530°C trong 5h ta nhận mẫu bột rây phân tử.

Sắt được cố định trên rây phân tử  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  với hàm lượng 1,2% khối lượng theo 3 phương pháp sau:

- *Phương pháp thủy nhiệt*: Điều chế giống như  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  chỉ khác là thêm muối sắt sao cho được dung dịch keo có thành phần là 0,025Fe: 0,975Al :  $\text{1PO}_4$  : 0,5  $\text{Et}_3\text{N}$  : 40 $\text{H}_2\text{O}$ . Sau khi kết tinh, rửa, sấy và nung ta nhận được bột xúc tác ký hiệu là  $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ .

- *Phương pháp tẩm*: Lấy một lượng thích hợp  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  hòa tan vào nước rồi ngâm 2 g  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  vào trong đó. Sau đó đưa hỗn hợp này đi sấy qua đêm ở 100°C và nung ở 530°C trong 1 giờ. Chất bột nhận được ký hiệu là  $\text{Fe}/\text{AlPO}_4\text{-5}$ .

- *Phương pháp kết tủa*: Lấy một lượng thích hợp  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  hòa tan vào nước rồi thêm 2g  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  vào và khuấy đều trong khoảng 30 phút rồi thêm dung dịch  $\text{NH}_3$  25% vào để kết tủa ion sắt. Sau đó hỗn hợp rắn được lọc, rửa, rây và nung ở 530°C trong 1 giờ. Chất bột nhận được ký hiệu là  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{AlPO}_4\text{-5}$ .

### 2.3. Đặc trưng xúc tác

Đặc trưng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu xúc tác rây phân tử được tiến hành trên thiết bị D8-ADVANCE-BRUKER-Germany với bức xạ  $\text{CuK}_\alpha$  ở 40 kV và 30 mA. Các dao động liên kết trong rây phân tử được đo trên máy hồng ngoại BRUKER-Germany. Phổ DR UV-Vis được đo trên thiết bị JASCO V-550 với phạm vi quét từ 220 - 800 nm. Hình dạng của các mẫu xúc tác nhận được thông qua thiết bị chụp SEM JOEL 5500, Nhật Bản.

### 2.4. Hoạt tính xúc tác

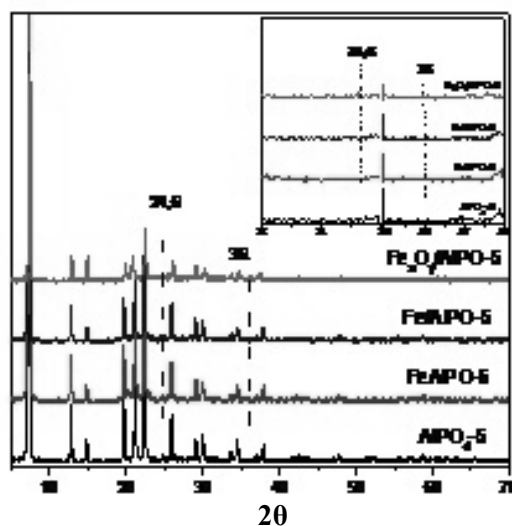
Hoạt tính của xúc tác được kiểm tra trong phản ứng oxy hóa Fenton phenol, 200 ml dung dịch phenol với nồng độ 50 mg/l được thêm vào cốc 500 ml đặt trên máy khuấy từ, tiếp đó thêm 0,5 g xúc tác và khuấy đều, sau 15 phút (quá trình hấp phụ phenol lên bề mặt xúc tác đạt cân bằng) thêm  $\text{H}_2\text{O}_2$  vào và tính thời gian. Trong suốt quá trình phản ứng pH được điều chỉnh cố định ở 4 bởi các dung dịch loãng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và  $\text{NaOH}$ . Dung dịch phản ứng được lấy ra ở các thời điểm khác nhau và lọc qua màng 0,2  $\mu\text{m}$ . Dung dịch sau lọc được chia làm 2 phần, một phần đem đi xác định nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$ , phần còn lại đem đi xác định phenol. Nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với  $\text{KMnO}_4$  trong môi trường axit, nồng độ phenol được xác định thông qua đo phổ UV-Vis (trên máy UV-1800) với dung dịch nền là  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

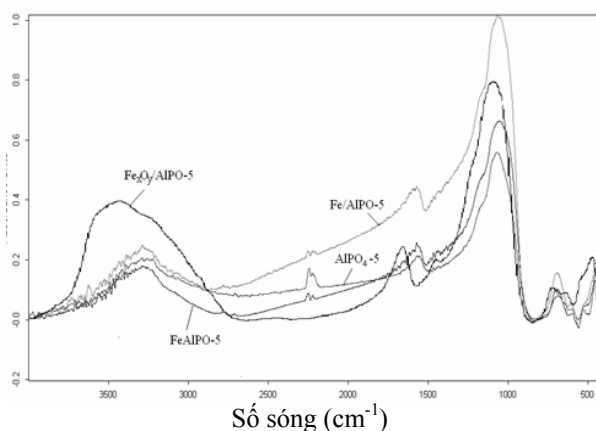
### 3.1. Đặc trưng cấu trúc

#### a) Phân tích phổ XRD

Hình 1 biểu diễn phổ XRD của các mẫu xúc tác. Từ hình này cho thấy, trong tất cả các mẫu đều tồn tại cấu trúc AFI của chất nền với các pic đặc trưng ở  $2\theta = 7,3^\circ, 12,8^\circ, 14,8^\circ, 19,7^\circ, 21,0^\circ, 22,3^\circ, 24,7^\circ, 25,8^\circ, 29,0^\circ, 30,0^\circ, 34,5^\circ$  và  $37,7^\circ$  [9]. Trên phổ XRD của mẫu xúc tác tổng hợp bởi phương pháp kết tủa có thể quan sát thấy sự tồn tại của các pha  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  ở  $2\theta = 24,6^\circ$  và  $36,0^\circ$ . Đối với các mẫu xúc tác tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và tẩm không quan sát thấy rõ các pic đặc trưng cho oxit sắt, điều này có thể do các oxit này không ở dạng đại phân tử mà ở trạng thái phân tán rất nhỏ trong các lỗ, kênh, động và bề mặt của chất nền  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ . Tuy nhiên, cũng có thể do các oxit sắt tạo thành với lượng quá thấp không đủ để nhiễu xạ tia X phát hiện ra.



Hình 1: Phổ XRD của các mẫu xúc tác



Hình 2: Phổ IR của các mẫu xúc tác

#### Phân tích phổ IR

Hình 2 biểu diễn phổ IR của các mẫu xúc tác. Từ

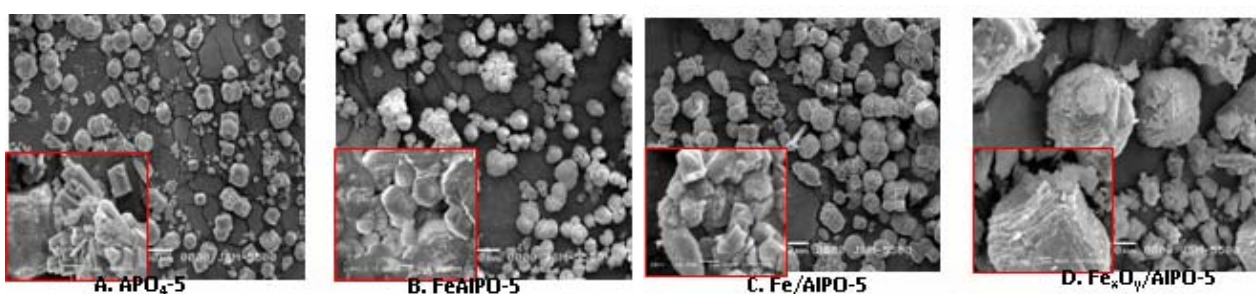
hình này cho thấy, pic rộng ở khoảng 2750 – 3700  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động O-H của các nhóm hydroxyl bề mặt (P-OH và tâm axit Bronsted) [10]. Sự hiện diện của nước và khí  $\text{CO}_2$  được xác định bởi các dao động ở khoảng 1570  $\text{cm}^{-1}$  và 2200  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng. Các pic ở khoảng 1000, 700 và 450  $\text{cm}^{-1}$  lần lượt đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết Al-O kết hợp với liên kết P-O, dao động kéo giãn của liên kết P-O trong  $\text{PO}_4^{3-}$  và dao động cong của liên kết O-P-O [11]. Đối với rây phân tử  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{AlPO}_4\text{-5}$  có sự tăng mạnh cường độ hấp phụ của các pic đặc trưng cho dao động -OH. Điều này có thể là do sự tương tác của các nhóm hydroxyl bề mặt với nước và sự hấp phụ nước và amoni lên tâm axit Lewis.

### Trạng thái tồn tại của Fe trên rây phân tử

Nhiều xạ tia X không phát hiện ra các oxit sắt tồn tại trên các xúc tác  $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$  và  $\text{Fe}/\text{AlPO}_4\text{-5}$ , vì vậy phương pháp đặc trưng DR-UV-Vis được sử dụng. Hình 3 biểu diễn phổ DR-UV-Vis của các xúc tác  $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$  và  $\text{Fe}/\text{AlPO}_4\text{-5}$ . Từ hình này cho thấy, giải hấp phụ nhỏ hơn 300nm đặc trưng cho Fe(III) trong phối trí tứ diện và bát diện [12, 13]. Giải hấp phụ từ 300 - 400 nm đặc trưng cho oligonuclear  $\text{Fe}^{3+}_x\text{O}_y$  bên trong và bên ngoài bộ khung AFI [12, 13], có thể thấy giải hấp phụ này ở mẫu  $\text{Fe}/\text{AlPO}_4\text{-5}$  mở rộng hơn ở mẫu  $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ . Điều này nói lên phương pháp tẩm tạo ra các oligonuclear  $\text{Fe}^{3+}_x\text{O}_y$  nhiều hơn phương pháp thủy nhiệt.

### Đặc trưng SEM

Hình 4 biểu diễn hình ảnh SEM của các mẫu xúc

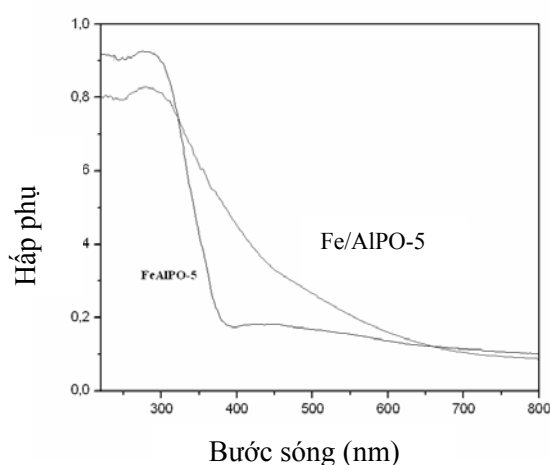


Hình 4: Hình SEM của mẫu xúc tác

### 4. Hoạt tính xúc tác

Kết quả kiểm tra hoạt tính xúc tác trong phản ứng oxi hóa Fenton phenol được biểu diễn trong hình 4. Hình này cho thấy rằng  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  hầu như không có khả năng oxi hóa phenol. Và khả năng oxi hóa phenol tăng dần trên các xúc tác  $\text{FeAlPO}_4\text{-5} < \text{Fe}/\text{AlPO}_4\text{-5} < \text{Fe}_x\text{O}_y/\text{AlPO}_4\text{-5}$ . Điều này nói lên rằng sắt kết hợp vào bộ khung AFI cho hoạt tính xúc tác

tác. Từ hình này cho thấy, sự kết tinh rây phân tử  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  (hình 4A) có khuynh hướng tạo các tinh thể lăng trụ. Trong khi với mẫu  $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$  (hình 4B) các tinh thể có khuynh hướng tạo hình cầu từ các tinh thể khối chữ nhật liên kết lại với nhau. Điều này nói lên rằng các phân tử sắt đã kết hợp vào trong khung AFI của  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  dẫn đến sự thay đổi hình dạng của tinh thể  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ . Với mẫu  $\text{Fe}/\text{AlPO}_4\text{-5}$  (hình 4C) các tinh thể về cơ bản vẫn giữ được hình dạng của tinh thể nền  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , tuy nhiên trên bề mặt chúng xuất hiện một số các vi tinh thể oxit sắt. Với mẫu  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{AlPO}_4\text{-5}$  (hình 3D) ngoài sự hiện diện của các vi tinh thể oxit sắt ra, trên bề mặt tinh thể còn xuất hiện một số các mảnh lớn tinh thể oxit sắt. Các kết quả quan sát trên hình SEM hoàn toàn phù hợp với các kết quả phân tích XRD và DR-UV-Vis ở trên.



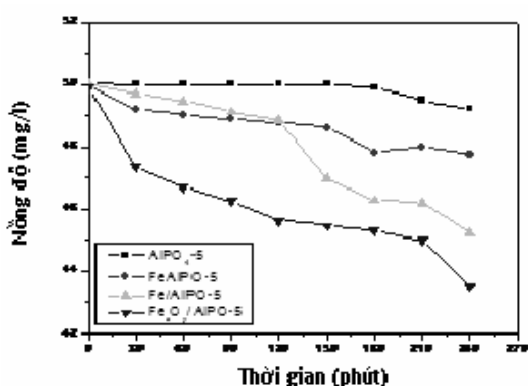
Hình 3: Phổ DR-UV-Vis của  $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$  và  $\text{Fe}/\text{AlPO}_4\text{-5}$

thấp hơn so với các phân tử sắt ngoài bộ khung AFI và sự tăng dần hoạt tính xúc này có thể là do hàm lượng trung tâm hoạt tính  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  trong các mẫu gây ra.

### 4. KẾT LUẬN

Đã sử dụng 3 phương pháp thủy nhiệt, tẩm và kết tủa để tổng hợp 3 mẫu xúc tác  $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$ ,

Fe/AlPO-5, Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/AlPO-5, tương ứng. Các mẫu xúc tác này được đặc trưng bởi các phổ XRD, FT-IR, Dr-UV-Vis và SEM, và hoạt tính xúc tác của chúng được đánh giá thông qua phản ứng oxi hóa Fenton phenol. Kết quả chỉ ra các mẫu xúc tác nhận được đều có chứa cấu trúc đặc trưng AFI của chất nền và hàm lượng Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> trong các mẫu xúc tác tăng dần theo thứ tự sau: FeAlPO-5 < Fe/AlPO-5 < Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/AlPO-5. Riêng mẫu Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/AlPO-5 có chứa lượng lớn nhóm -OH bề mặt. Kết quả kiểm tra hoạt tính xúc tác chỉ ra hoạt tính tăng theo thứ tự: FeAlPO-5 < Fe/AlPO-5 < Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/AlPO-5. Mặc dù mẫu xúc tác chứa sắt nhận được từ phương pháp kết tủa thể hiện hoạt tính cao hơn so với các mẫu xúc tác điều chế từ phương pháp thủy nhiệt và tẩm. Tuy nhiên hoạt tính của nó vẫn còn thấp, độ chuyển hóa phenol chỉ đạt khoảng 15% sau 240 phút phản ứng. Hoạt tính thấp này liệu có phải là do hàm lượng thấp của sắt cố định trên chất mang AlPO<sub>4</sub>-5 gây ra hay không? Và liệu phương pháp kết tủa này có tạo nên được tính bền cho chất xúc tác hay không hay liệu các phần tử sắt sau khi cố định lên chất mang bằng phương pháp này có bị rửa trôi vào dung dịch trong quá trình phản ứng hay không? Những câu hỏi này sẽ là mục tiêu nghiên cứu tiếp theo của chúng tôi trong phần hai.



Hình 5: Sự giảm nồng độ theo thời gian phản ứng

**Lời cảm ơn:** Tác giả xin chân thành cảm ơn Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia Việt

Nam (NAFOSTED), mã số: 104.06.42.09 đã tài trợ kinh phí, Viện Công nghệ Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ để thực hiện nghiên cứu này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. Wurster<sup>1</sup>, S. Mundt, E. Hammer, F. Schauer and U. Lindequist. Journal of Applied Phycology, Vol. 15, 171 - 176 (2003).
2. Nguyen Huu Phu, Tran Thi Kim Hoa, Nguyen Van Tan, Hoang Vinh Thang and Pham Le Ha. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 34, 267 - 275 (2001).
3. J. Feng, X. Hu, et al.. Water Research, Vol. 40, 641 - 646 (2006).
4. A. Rey, M. Faraldos, J. A. Casas, J. A. Zazo, et al. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 86, 69 - 77 (2009).
5. Do Manh Huy, Phan Ngoc Hoa, Nguyen Thi Dung. 13<sup>th</sup> Asian Chemical Congress, p. 52, 53, (2009).
6. Fengqiu Chen, Manh Huy Do, Wen Zheng. Catalysis Communications, Vol. 9, 2481 - 2484 (2008).
7. Do Manh Huy, Cheng Dang guo, Chen Fengqiu and Zhan Xiaoli. Chinese Industrial Catalysis, Vol. 16, 21 - 24 (2008).
8. Đỗ Mạnh Huy, Phạm Quốc Nhiên, Nguyễn Thị Dung. Hội nghị xúc tác và hấp phụ lần 5, 280 - 285 (2009).
9. H. Hentit, K. Bachari, M. S. Ouali, M. Womes, B. Benaichouba, J. C. Jumas. Journal of Molecular Catalysis A, Vol. 275 (1-2), 158 - 166 (2007).
10. S. Gopalakrishnan, K. R. Viswanathan, S. Vishnu Priya, J. Herbert Mabel, M. Palanichamy, V. Murugesan. Catalysis Communications, Vol. 10, 23 - 28 (2008).
11. C.M. Chen and J.M. Jehng. Catalysis Letter, Vol. 85, 73 - 80 (2003).
12. P. Balle, B. Geiger, S. Kureti. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 85, 109 - 119 (2009).
13. L. M. Wang, B. Z. Tian, J. Fan, X.Y. Liu, H. F. Yang, C. Z. Yu, B.Tu, D. Y. Zhao. Microporous and Mesoporous. Materials, Vol. 67, 123 - 133 (2004).