

## KHẢ NĂNG SỬ DỤNG SILICAGEN NHƯ CHẤT MANG XÚC TÁC TRONG PHẢN ỨNG OXI HÓA PHENOL

Đến Tòa soạn 1-8-2006

ĐỖ KHÁNH VÂN, VŨ ĐÀO THẮNG, HOÀNG TRỌNG YÊM

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

### SUMMARY

*This paper presents the results of study the ability of silicagel as support-substance of catalysts in the phenol oxidation reaction. Silicagel have positive effect in the phenol oxidation reaction if diameter of pore approximately 46 - 70 Å. With silicagel as support-substance  $Me(acac)_n$  have shown very good activity in the phenol conversion 100%. The products were almost acetic acid.*

### I - MỞ ĐẦU

Khả năng của xúc tác axetyl axetonat kim loại trong phản ứng oxi hóa phenol đã được nghiên cứu gần đây [1]. Bài báo này đề cập đến khả năng sử dụng silicagen như chất mang xúc tác.  $Me(acac)_n$  được tẩm vào silicagen và lưu lại trong các lỗ xốp, phản ứng oxi hóa diễn ra trong những lỗ xốp. Bằng cách này xúc tác có thể sử dụng nhiều lần, phản ứng oxi hóa xảy ra có chọn lọc và sâu hơn.

Silicagen được lựa chọn để nghiên cứu là các loại có kích thước lỗ xốp khác nhau.

Xúc tác được lựa chọn để nghiên cứu là các axetyl axetonat kim loại đồng, sắt, vanadi và coban đã được khảo sát hoạt tính trong phản ứng oxi hóa phenol [1].

Mục đích của nghiên cứu là tìm ra loại silicagen có tính chất phù hợp làm chất mang để nâng cao hoạt tính của xúc tác, làm xúc tác có thể sử dụng nhiều lần, đồng thời tạo điều kiện để phản ứng oxi hóa xảy ra triệt để, oxi hóa sâu hơn, phù hợp với mục đích sử dụng.

### II - THỰC NGHIỆM

Silicagen được lựa chọn để nghiên cứu là ba

loại với các tính chất thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1: Silicagen và các tính chất

STT	Loại silicagen	Đường kính lỗ xốp, Å	Diện tích bề mặt, m <sup>2</sup> /g
1	SA	23 - 32	624 - 715
2	ST	46 - 70	650 - 522
3	SB	104 - 140	376 - 130

Phản ứng oxi hóa phenol được tiến hành trong bình cầu có cánh khuấy, đặt trong thiết bị điều nhiệt đảm bảo 60°C. Hỗn hợp phản ứng gồm 50 ml phenol 0,5 M, 50 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, lượng xúc tác  $Fe(CH_3COCHCOCH_3)_3$  là 0,5 mM, hòa tan hoàn toàn trong dung môi, tẩm vào 3 g silicagen mỗi loại, sau được sấy khô ở 100°C. Phản ứng thực hiện trong 90 phút dưới áp suất khí quyển.

Các sản phẩm phản ứng được phân tích bằng HPLC với các điều kiện chạy như sau:

Cột Zobax C18 4,6 Id; 150 mm; UV: 254 nm;

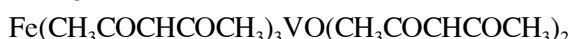
Thời gian chạy mẫu 55 phút;

Hệ dung môi là Metanol : H<sub>2</sub>O (0,1% axit fomic);

MS: Sử dụng Mod APCI (Ion hóa hóa học ở áp suất khí quyển).

Sau khi phân tích so sánh các sắc ký đồ HPLC, chọn loại silicagen phù hợp để sử dụng làm chất mang trong những khảo sát kế tiếp với các axetyl axetonat kim loại khác nhau.

Các axetyl axetonat kim loại tẩm vào silicagen là:



Trong đó Fe(acac)<sub>3</sub>, Cu(acac)<sub>2</sub>, VO(acac)<sub>2</sub> thể hiện hoạt tính tốt trong phản ứng oxi hóa phenol theo thứ tự giảm dần; Co(acac)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O chưa thể hiện hoạt tính tốt [1].

Silicagen sau tẩm xúc tác được sử dụng nhiều lần, mỗi lần sấy lại ở 100°C.

Điều kiện phản ứng oxi hóa các lần sau tương tự như lần đầu. Phản ứng được thực hiện trong 90 phút, ở điều kiện áp suất khí quyển.

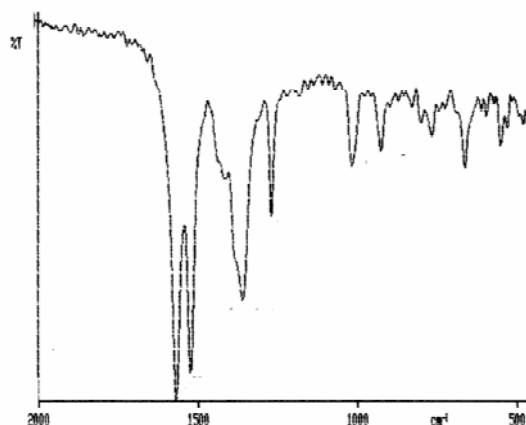
Các thành phần trong sản phẩm phản ứng được xác định bằng sắc ký lỏng cao áp với điều kiện chạy đã xác định.

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Xúc tác đã được khảo sát đặc trưng bằng các phương pháp vật lý hiện đại. Phổ hồng ngoại của xúc tác axetyl axetonat sắt trên chất mang silicagen được thể hiện trên hình 1. Đây là phức kiểu vòng càng, ion sắt liên kết với ba ligand là các ion axetyl axeton [2].

2. Phản ứng oxi hóa phenol được tiến hành trên xúc tác Fe(acac)<sub>3</sub> tẩm vào các loại silicagen khác nhau (bảng 1). Thành phần sản phẩm phản ứng được phân tích bằng sắc ký lỏng cao áp được thống kê trong bảng 2.

Bảng 2 cho thấy silicagen loại ST đã được tẩm Fe(acac)<sub>3</sub> tạo khả năng oxi hóa phenol sâu hơn cả. Phenol được chuyển hóa hoàn toàn, sản phẩm của phản ứng chủ yếu là axit axetic và một lượng nhỏ axit maleic, axit acrylic. Trong hỗn hợp sau phản ứng không còn các chất chứa



Hình 1: Phổ hấp thụ hồng ngoại của xúc tác Fe(acac)<sub>3</sub>

Vòng benzen. Hai loại silicagen còn lại cho kết quả kém hơn silicagen ST, kết quả là phản ứng oxi hóa xảy ra chưa đủ sâu, trong sản phẩm của SA còn các hợp chất có vòng benzen là hydroquinon, quinon và catechol chiếm 11%. Với SB còn quinon, hydroquinon và một số chất hữu cơ có khối lượng phân tử lớn chiếm 7%. Nghiên cứu sản phẩm phản ứng nhận thấy diện tích bề mặt silicagen không ảnh hưởng nhiều đến hoạt tính của xúc tác trong chuyển hóa phenol. SA có diện tích bề mặt xấp xỉ so với ST song lại có độ chuyển hóa phenol kém ST. Ngược lại, SB có diện tích bề mặt nhỏ hơn ST và SA nhiều song lại đạt độ chuyển hóa phenol kém ST và xấp xỉ SA. Chính cấu trúc lỗ xốp và kích thước đường kính lỗ xốp có ảnh hưởng quan trọng hơn đến độ chuyển hóa và độ chọn lọc sản phẩm chuyển hóa. Kích thước đường kính lỗ xốp của SA là 23 đến 32 Å nhỏ hơn kích thước phân tử chất tham gia phản ứng oxi hóa do đó xúc tác khó vào trong lỗ xốp của chất mang SA mà chỉ ở trên bề mặt chất mang dẫn đến độ chuyển hóa phenol kém, kích thước lỗ xốp của SB là 104 - 140 Å lại lớn, dẫn đến khả năng thiếu chọn lọc sản phẩm tạo thành, do vậy có nhiều phân tử hữu cơ mạch dài, kích thước lớn được tạo ra. Do đó ST được lựa chọn để tẩm các loại Me(acac)<sub>n</sub> khác nhau, sử dụng làm xúc tác trong quá trình khảo sát tiếp. Kết quả của oxi hóa phenol bằng Fe(acac)<sub>3</sub>/ST lần đầu được sử dụng như Fe(acac)<sub>3</sub>/ST1 để so sánh với các kết quả khảo sát ở phần 3.

Bảng 2: Thành phần sản phẩm của phản ứng oxi hóa phenol trên Fe(acac)<sub>3</sub> với các chất mang là silicagen

Loại silicagen	Tỉ lệ các chất trong hỗn hợp sau phản ứng							
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	Phenol, %	Axit axetic, %	Axit maleic, %	Axit acrylic, %	Hydro-quinon, %	Quinon, %	Polyme, %
SA	39	0	44	0	6	6	5	0
ST	79	0	19.5	1	0.5	0	0	0
SB	93	0	0	0	0	3	1	3

3. Sử dụng Fe(acac)<sub>3</sub>/ST lặp lại bốn lần oxi hóa phenol với các điều kiện như lần đầu. Các sản phẩm được đưa phân tích bằng HPLC, Sắc ký đồ của sản phẩm lần thứ tư được thể hiện ở hình 2.

Thành phần sản phẩm gồm:

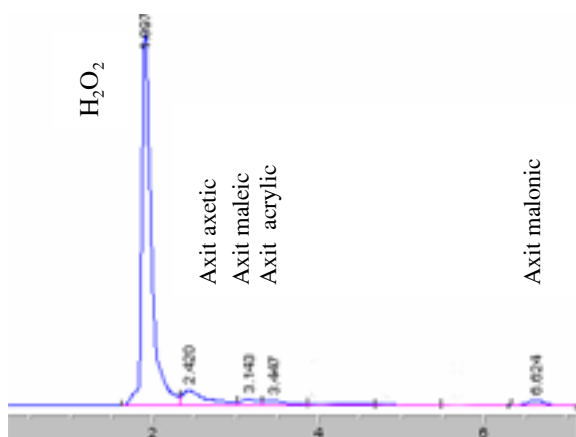
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dư: 75,0%

Axit axetic: 18,5%

Axit maleic: 2,2%

Axit acrylic: 2,8%

Axit malonic ≈ 1,5%



Hình 2: Sắc ký đồ HPLC sản phẩm phản ứng oxi hóa phenol trên xúc tác Fe(acac)<sub>3</sub> tẩm trong ST sử dụng ở lần lặp thứ 4 (ký hiệu Fe(acac)<sub>3</sub>/ST4)

Kết quả cho thấy xúc tác Fe(acac)<sub>3</sub>/ST4 vẫn thể hiện hoạt tính tốt. Sản phẩm của phản ứng oxi hóa tương đối đồng nhất, gồm axit axetic là chủ yếu và một số loại axit hữu cơ khác chiếm lượng nhỏ. So sánh với kết quả khi xúc tác được

sử dụng lần đầu Fe(acac)<sub>3</sub>/ST1 (đã trình bày trong phần 2, bảng 2) nhận thấy trong các hỗn hợp sản phẩm phản ứng khi dùng Fe(acac)<sub>3</sub>/ST cùng không còn phenol, không còn các hợp chất hữu cơ có vòng thơm, sản phẩm chỉ là một số loại axit hữu cơ.

4. ST được sử dụng làm chất mang để tẩm Cu(acac)<sub>2</sub> và VO(acac)<sub>2</sub>. Phản ứng oxi hóa được lặp lại 4 lần trên xúc tác. Sản phẩm của phản ứng oxi hóa được phân tích bằng HPLC. Thành phần sản phẩm phản ứng trên các xúc tác ở lần thứ nhất và lần thứ 4 được thể hiện trên bảng 3.

Sản phẩm phản ứng oxi hóa phenol trên những xúc tác này đạt độ chuyển hóa cao, chuyển hóa hoàn toàn phenol. Cu(acac)<sub>2</sub>/ST4 thể hiện hoạt tính kém hơn VO(acac)<sub>2</sub>/ST4 do trong sản phẩm phản ứng còn nhiều chất hơn. VO(acac)<sub>2</sub> nếu dùng trực tiếp có hoạt tính thấp hơn Cu(acac)<sub>2</sub> [1], song nếu tẩm vào chất mang ST lại cho độ chuyển hóa cao hơn và sâu hơn.

Nhận thấy VO(acac)<sub>2</sub> không tan trong hỗn hợp phản ứng khiến phản ứng khó xảy ra hoàn toàn khiến độ chuyển hóa phenol kém [1]. Vấn đề này được giải quyết khi VO(acac)<sub>2</sub> hòa tan hoàn toàn trong dung môi thích hợp, được tẩm vào ST. Khi đặt ST có tẩm xúc tác được đặt trong dung dịch, phản ứng quan sát thấy xảy ra mãnh liệt hơn không chỉ trên bề mặt mà cả trong toàn dung dịch.

Trong thành phần sản phẩm phản ứng oxi hóa trên Cu(acac)<sub>2</sub>/ST và VO(acac)<sub>2</sub>/ST cùng không còn phenol, sản phẩm tương đối đồng nhất, chỉ gồm một số axit hữu cơ: axit axetic, axit maleic, axit acrylic, axit malonic.

5. Co(acac)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O là xúc tác không thể hiện hoạt tính tốt trong phản ứng oxi hóa phenol nếu

được dùng ở dạng trực tiếp [1]. ST được sử dụng để tẩm  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Kết quả phản ứng oxi hóa phenol trên xúc tác  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ST}$  ở các lần thứ nhất và thứ tư thể hiện trên bảng 4.

**Bảng 3:** Thành phần sản phẩm của phản ứng oxi hóa phenol trên các xúc tác  $\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{ST}$  và  $\text{VO}(\text{acac})_2/\text{ST}$

Loại xúc tác	Tỉ lệ các chất trong hỗn hợp sau phản ứng							
	$\text{H}_2\text{O}_2$ , %	Phenol, %	Axit axetic, %	Axit maleic, %	Axit acrylic, %	Axit malonic, %	Quinon, %	Polyme, %
$\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{ST1}$	82,0	0	12	4,0	2	0	0	0
$\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{ST4}$	80,4	0	6,9	4,5	6.2	2	0	0
$\text{VO}(\text{acac})_2/\text{ST1}$	83,5	0	11	2,5	0	1,38	0	0
$\text{VO}(\text{acac})_2/\text{ST4}$	94,0	0	0	5,4	0	0,60	0	0

**Bảng 4:** Thành phần sản phẩm của phản ứng oxi hóa phenol trên  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dùng ở dạng trực tiếp và tẩm qua chất mang silicagen

Loại xúc tác	Tỉ lệ các chất trong hỗn hợp sau phản ứng							
	$\text{H}_2\text{O}_2$ , %	Phenol, %	Axit axetic, %	Axit maleic, %	Axit acrylic, %	Axit malonic, %	Hydroquinon, %	Polyme, %
$\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trực tiếp	34,3	41,3	1,5	2	1,3	0,7	2,9	16
$\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ST1}$	80,4	0	12	4.5	3,1	0	0	0
$\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{ST4}$	90,5	0	7.5	1.5	0,5	0	0	0

Theo kết quả khảo sát xúc tác  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dùng ở dạng trực tiếp không thể hiện hoạt tính tốt, phenol không được chuyển hóa hoàn toàn (còn trên 41%), đồng thời trong hỗn hợp sau phản ứng còn rất nhiều các chất. Sử dụng ST để tẩm  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mang lại kết quả thú vị: phenol được chuyển hóa hoàn toàn, không còn vòng benzen, sản phẩm đồng nhất, có độ chọn lọc cao. Axit axetic là sản phẩm chủ đạo. Lượng sản phẩm phụ là các axit hữu cơ khác chiếm lượng nhỏ. Như vậy có thể phần lớn phenol đã được chuyển hóa thành  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$ . Sau 4 lần sử dụng xúc tác vẫn cho kết quả như lần 1.

Điều này có thể giải thích do  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vốn không tan trong hỗn hợp phản ứng, chỉ tồn tại trên bề mặt gây khó khăn cho sự tiếp xúc nên khi sử dụng xúc tác ở dạng

trực tiếp cho hiệu quả kém. Khi được hòa tan trong dung môi, tẩm vào silicagen, phân tử của chất xúc tác nằm lọt sâu trong các lỗ xốp với kích thước thích hợp, phản ứng được tiến hành trong các lỗ xốp với kích thước xác định xảy ra có độ chọn lọc cao, tạo sản phẩm đồng nhất.

So sánh với xúc tác hệ Fenton và xúc tác Fe-ZSM5 nhận thấy các xúc tác trên tạo nhiều sản phẩm phụ là hydroquinon, catechol, quinon và nhiều axit hữu cơ khác, đặc biệt phenol vẫn chưa được chuyển hóa hết [4]. Phản ứng trên hai loại xúc tác này đạt độ chuyển hóa không cao và không sâu bằng  $\text{Me}(\text{acac})_n/\text{ST}$ .

Như vậy có thể đi đến nhận xét là silicagen là chất mang tốt. Chính những lỗ xốp với kích thước phù hợp tạo điều kiện cho quá trình oxi hóa diễn ra từ từ và ổn định trong suốt thời gian

tiến hành phản ứng với độ chuyển hóa phenol cao. ST mang lại cho những xúc tác  $\text{Me}(\text{acac})_n$  vốn không thể hiện hoạt tính cao khi sử dụng trực tiếp cũng trở thành xúc tác có hoạt tính tốt.

#### IV - KẾT LUẬN

- Silicagen được lựa chọn làm chất mang xúc tác axetyl axetonat kim loại có kích thước lỗ xốp là từ 46 đến 70 Å phù hợp nhất.

- Xúc tác  $\text{Me}(\text{acac})_n/\text{ST}$  có thể sử dụng nhiều lần đảm bảo hoạt tính tốt.

- Các xúc tác  $\text{VO}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  hoạt tính không cao khi sử dụng ở dạng trực tiếp nhưng  $\text{VO}(\text{acac})_2/\text{ST}$  và  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2/\text{ST}$  (xúc tác tẩm vào chất mang là silicagen) lại thể hiện hoạt tính cao, oxi hóa hoàn toàn phenol.

- Sử dụng silicagen làm chất mang có thể có ý nghĩa thực tế trong xử lý nguồn nước thải bị ô nhiễm hợp chất hữu cơ chứa vòng benzen, làm

sạch môi trường.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Do Khanh Van, Vu Dao Thang, Hoang Trong Yem. Regional Symposium on Chemical Engineering 2005. Science and Technics Pub. P. 220 - 226, 11/2005.
2. Đỗ Khánh Vân, Vũ Đào Thắng, Hoàng Trọng Yêm. Tổng hợp axetyl axetonat kim loại. Bài chờ đăng trên tạp chí Hóa học và ứng dụng (2006).
3. D. Duprez, F. Delanoe, J. Barbier, P. Isnard, G. Blanchard. Catalysts Today 29 (1996).
4. Trần Thị Kim Hoa. Luận án tiến sĩ hóa học. Hà Nội (2001).
5. Ngô Thị Thuận, Trần Thị Vân Thi. Các kim loại chuyển tiếp trong hệ xúc tác dị thể ôxi hóa phenol và ancol. Tạp chí Hóa học, T. 38, Tr. 19 - 22 (2000).