



Ứng dụng vật liệu khung hữu cơ-kim loại MIL-53(Fe) làm xúc tác trong phản ứng oxy hóa ướt phenol
 Application of MIL-53(Fe) metal-organic framework material in catalytic wet oxidation of phenol

Huỳnh Thanh Danh¹, Nguyễn Hữu Nghị², Phạm Đình Dữ^{3,*}

¹ Trường THPT Giồng Riềng, Giồng Riềng, Kiên Giang

² Trường Đại học Đồng Tháp

³ Trường Đại học Thủ Dầu Một

*Email: dupd@tdmu.edu.vn

Hội thảo khoa học "Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong xúc tác Hấp phụ và năng lượng" – Huế 2020

ARTICLE INFO

Received: 25/8/2020

Accepted: 20/12/2020

Keywords:

MIL-53(Fe), Metal-organic framework, Phenol, Catalytic wet peroxide oxidation.

ABSTRACT

In the present study, MIL-53(Fe) metal-organic framework material was applied as catalyst for phenol oxidation reaction in aqueous solution with H₂O₂ under UV radiation. The materials were characterized using X-ray diffraction (XRD), and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The effects of reaction time, initial phenol concentration, and initial pH of the solution on phenol oxidation reactions were investigated. The results indicated that MIL-53(Fe) could work effectively in the wide pH range from 2 to 10. Phenol was quickly oxidized to form simple organic acids, including acetic acid, formic acid and oxalic acid.

Giới thiệu chung

Hydroxyl hoá phenol được nghiên cứu nhiều trong những năm gần đây do sản phẩm của phản ứng này là hydroquinone và catechol. Đây là các hoá chất được dùng làm nguyên liệu có giá trị trong công nghiệp. Các dihydroxyl benzene được dùng làm chất giữ màu trong phim ảnh, chất ức chế trong phản ứng oxy hoá, chất chống oxy hoá cao su, chất chống oxy hoá thực phẩm, dược chất [1]. So với xúc tác đồng thể như acid vô cơ, cũng như các phức kim loại trong phản ứng tổng hợp dihydroxyl benzene, xúc tác dị thể đã thu hút nhiều nhà nghiên cứu quan tâm do bản chất thân thiện sinh thái (eco-friendly nature) và khả năng tái tạo của nó. Các oxide kim loại hay hợp chất các oxide kim loại như Fe₂O₃, Co₃O₄, Fe₂O₃/Al₂O₃, CuO/SiO₂, MoO₃, V₂O₅... đều cho thấy có hoạt tính xúc tác trong phản

ứng hydroxyl hoá phenol. Tuy nhiên hoạt tính cũng như độ chọn lọc của tất cả các xúc tác này không đáp ứng được yêu cầu trong sản xuất công nghiệp [2]. Từ khi Taramasso và cộng sự [3] tìm ra titanium silicalite-1 (TS-1), một phương pháp mới hydroxyl hoá phenol dùng H₂O₂ đã được công bố [4]. Từ đây cũng bắt đầu phát triển mạnh hướng nghiên cứu phân tán oxide xúc tác vào các dạng vật liệu mao quản rây phân tử để tìm kiếm dạng xúc tác mới cho phản ứng này. Nhiều loại kim loại như sắt, đồng, titan, thiếc phân tán vào các chất nền mao quản đã được quan tâm nghiên cứu nhiều [5, 6]. Người ta thấy rằng các dạng phân tán của oxide kim loại lên bề mặt chất mang phụ thuộc nhiều vào phương pháp tổng hợp đã ảnh hưởng nhiều đến độ chọn lọc cũng như hiệu suất phản ứng hydroxyl hoá phenol. Lý do chính cho sự khác nhau này là các dạng oxide kim loại phân bố dị thể cả bên trong và bên ngoài khung rây phân tử chất mang. Các oxide

phân tán bên trong mạng ở dạng oxide phân lập (isolated) hay cụm nano oxide liên kết một phần với chất mang (metal-oxygen cluster) hay bên ngoài bề mặt thành những cụm oxide với tâm hoạt tính khác nhau. Mỗi quan hệ qua lại giữa chức năng xúc tác và cấu trúc của các phần tử hoạt động xúc tác là vấn đề mấu chốt cho việc tổng hợp và thiết kế xúc tác với hiệu quả cao. Các kim loại được nghiên cứu nhiều về dạng tồn tại của chúng trong chất mang đối với phản ứng hydroxyl hoá phenol là titan, đồng, thiếc, sắt.

MIL-53(Fe) (MIL: Material Institute Lavoisier) là chất rắn xốp với cấu trúc ba chiều được xây dựng từ các cầu nối $-Fe-O-O-Fe-O-Fe-$ bởi liên kết bis-bidentate terephthalate (1,4-benzenedicarboxylate). MIL-53(Fe) chứa kim loại chuyển tiếp sắt đóng vai trò như những nút cấu trúc và được cho là có hoạt tính quang xúc tác [7], cũng như có khả năng làm xúc tác trong phản ứng hydroxyl hoá phenol bằng H_2O_2 . MIL-53(Fe) đã được chúng tôi tổng hợp thành công và công bố trong công trình [8]. Trong bài báo này, vật liệu MIL-53(Fe) được ứng dụng làm chất xúc tác để oxi ứt phenol trong dung dịch nước bằng H_2O_2 . Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng, bao gồm thời gian phản ứng, nồng độ ban đầu của phenol và pH của dung dịch, đã được khảo sát.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Điều chế MIL-53(Fe)

Quy trình điều chế MIL-53(Fe) [8]: Hỗn hợp gồm 1,2469 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Merck) và 1,5326 g terephthalic acid (Acros), tỉ lệ số mol giữa $FeCl_3$ và terephthalic acid là 1:2, cùng với 160 mL N,N-dimethylformamide (Fisher), tất cả được cho vào bình Teflon dung tích 200 mL (có bọc thép) và đặt trong tủ sấy 24 giờ ở nhiệt độ 150 °C. Sau đó, để nguội, lọc lấy sản phẩm rắn (vật liệu MIL-53(Fe)) đem sấy qua đêm ở 150 °C để loại bỏ N,N-dimethylformamide. Cuối cùng, làm lạnh tự nhiên đến nhiệt độ phòng, lấy chất rắn rửa với nước cất (1 g vật liệu với 0,5 L nước), lọc, sấy, sản phẩm thu được là MIL-53(Fe) tinh khiết.

Pha tinh thể của vật liệu được quan sát bằng phương pháp XRD trên máy 8D Advance (Bruker, Germany). Đặc trưng của các nhóm chức được ghi bằng phổ FT-IR trên máy Jasco FT/IR-4600 (Japan).

Khảo sát phản ứng oxi hoá phenol bằng hydroperoxide

Hoạt tính xúc tác của MIL-53(Fe) được khảo sát đối với phản ứng oxi hóa phenol trong dung dịch nước bằng

H_2O_2 ở nhiệt độ 30 °C trong bình cầu hai cổ dung tích 500 mL có gắn sinh hàn hồi lưu, và chiếu bức xạ UV bằng đèn UV-C (Philips TUV 16W T5 4P-SE, Poland). Trong mỗi thí nghiệm, 0,05 g xúc tác được khuấy trộn với 100 mL dung dịch phenol có nồng độ xác định và 1 mL H_2O_2 30%. Sau mỗi khoảng thời gian xác định, 5 mL dung dịch được lấy ra, li tâm để loại bỏ chất xúc tác, nồng độ của phenol còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) trên máy UFLC Shimadzu. Điều kiện thực nghiệm: detector: SPD-20A quét ở bước sóng 254 nm, cột C18, hệ dung môi acetonitrin : methanol : nước với tỉ lệ 1:1:8 về thể tích; tốc độ pha động: 1 mL/phút, thể tích mỗi lần tiêm: 1 μ L.

Độ chuyển hoá phenol được tính như sau:

$$\alpha(\%) = \frac{\text{diện tích pic phenol ban đầu} - \text{diện tích pic phenol sau phản ứng}}{\text{diện tích pic phenol ban đầu}} \times 100$$

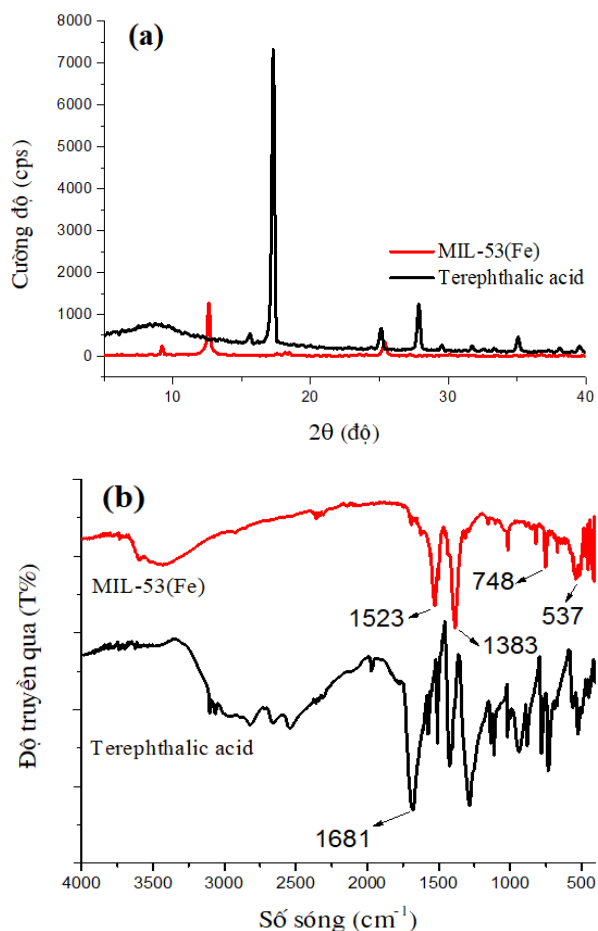
Kết quả và thảo luận

Đặc trưng hóa lý của MIL-53(Fe)

Hình 1 trình bày giản đồ XRD và phổ FT-IR của tiền chất terephthalic acid và MIL-53(Fe). Quan sát hình 1.a ta thấy mẫu MIL-53(Fe) có các pic nhiễu xạ ở góc 2θ bằng 9,17; 12,59; 17,51; 18,17; 18,47; và 25,37° đặc trưng cho vật liệu khung hữu cơ-kim loại MIL-53(Fe), và không quan sát thấy các pic nhiễu xạ khác. Kết quả này cũng tương tự như các công bố trước đây về vật liệu này [7, 9], điều đó chứng tỏ vật liệu MIL-53(Fe) đã được tổng hợp thành công với độ tinh khiết cao. Mặt khác, các pic đặc trưng của terephthalic acid tại 2θ bằng 17; 25; 27,6° hầu như không quan sát thấy trên mẫu MIL-53(Fe), điều đó cho thấy các dạng terephthalic acid tự do đã được loại bỏ gần như hoàn toàn khỏi vật liệu.

Phổ FT-IR của mẫu MIL-53(Fe) trình bày ở hình 1.b cho thấy có các pic dao động đặc trưng của nhóm chức carboxylic acid nằm trong vùng 1400 – 1700 cm^{-1} . Dải hấp thụ của nhóm carboxyl tạo liên kết phối trí với nguyên tử kim loại trung tâm tại 1523 cm^{-1} , pic tại 748 cm^{-1} tương ứng với dao động của liên kết C–H của vòng benzene, sự hiện diện của dao động hóa trị $\nu(Fe-O)$ tại 537 cm^{-1} chỉ ra sự hình thành liên kết kim loại–oxo giữa nhóm carboxylic của terephthalic acid và Fe(III) [9]. Đối với mẫu terephthalic acid, dải hấp thụ xuất hiện với độ truyền qua lớn ở 1681 cm^{-1} là đặc trưng cho dao động của liên kết C=O trong nhóm carboxylic, dải hấp thụ này hầu như không quan sát thấy trong mẫu MIL-53(Fe) chứng tỏ trong mẫu MIL-

53(Fe) không còn các nhóm carboxylic tự do, mà đã tạo liên kết với Fe(III).



Hình 1: Giản đồ XRD (a) và phổ FT-IR (b) của terephthalic acid và MIL-53(Fe)

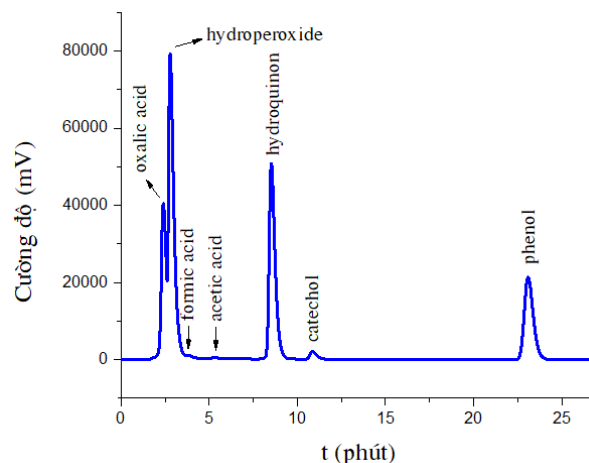
Sự oxi hoá phenol trong dung dịch nước bằng hydroperoxide trên xúc tác MIL-53(Fe) dưới bức xạ UV

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

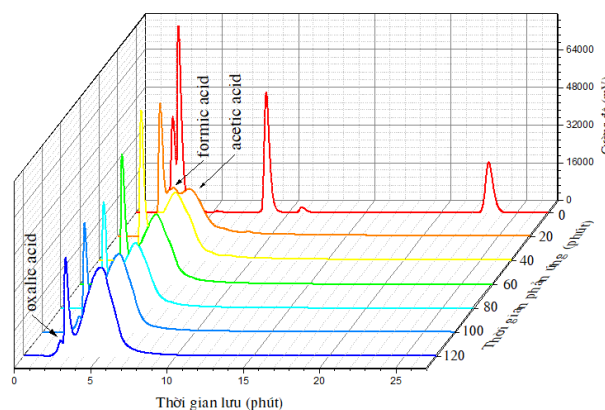
Hình 2 trình bày sắc ký đồ HPLC của dung dịch phản ứng oxi hoá phenol bằng H₂O₂ dưới bức xạ UV trong sự có mặt của MIL-53(Fe). Quan sát hình 2 ta thấy, trong dung dịch đã có tồn tại các sản phẩm khác ngoài phenol ngay ở thời điểm ban đầu của phản ứng, bao gồm catechol, hydroquinon, acetic acid, formic acid và oxalic acid (các sản phẩm được xác định dựa vào sự đối sánh với sắc ký đồ HPLC của phản ứng oxi hoá phenol bằng H₂O₂ trong dung dịch nước được công bố trong tài liệu [10]), điều này chứng tỏ phản ứng xảy ra rất nhanh ngay khi trộn lẫn các chất phản ứng. Trong đó, pic đặc trưng cho phenol tồn tại ở thời gian lưu 23 phút.

Quan sát sắc đồ HPLC của dung dịch phản ứng oxi hóa phenol bằng H₂O₂ trên xúc tác MIL-53(Fe) theo

thời gian trình bày ở hình 3 cho thấy, sau 20 phút phản ứng, các pic đặc trưng cho phenol, catechol và hydroquinon hầu như không còn xuất hiện, đồng thời pic đặc trưng cho acetic acid và formic acid có diện tích lớn đáng kể. Điều này chứng tỏ phenol, cũng như catechol và hydroquinon, đã bị oxi hoá gần như hoàn toàn thành các sản phẩm có khối lượng phân tử nhỏ, đó là acetic acid và formic acid. Sau 120 phút phản ứng, chỉ còn quan sát thấy pic đặc trưng cho formic acid với diện tích lớn, và pic đặc trưng cho oxalic acid với diện tích rất bé.



Hình 2: Sắc đồ HPLC của dung dịch phản ứng oxi hóa phenol bằng hydroperoxide trên MIL-53(Fe) ở thời điểm ban đầu (Nồng độ dung dịch phenol ban đầu 250 ppm)



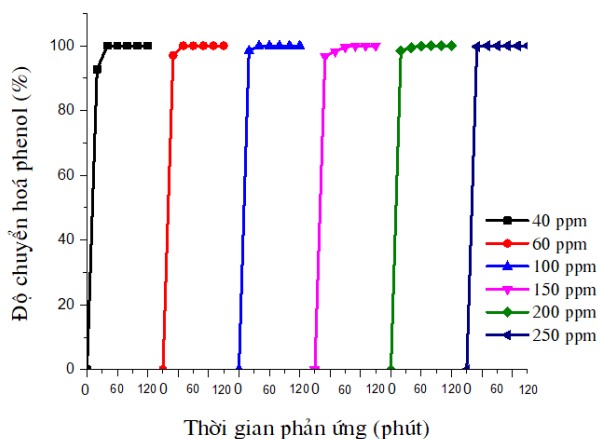
Hình 3: Sắc đồ HPLC của dung dịch phản ứng oxi hóa phenol bằng hydroperoxide trên MIL-53(Fe) theo thời gian (Nồng độ dung dịch phenol ban đầu 250 ppm)

Như đã biết, phenol là một chất hóa học rất bền, rất khó phân hủy hoàn toàn bằng xúc tác. Nhưng các kết quả phân tích HPLC trình bày ở hình 3 cho thấy phenol đã bị oxi hoá hoàn toàn, và sau 120 phút phản ứng chỉ còn lại sản phẩm trung gian có khối lượng phân tử nhỏ, chủ yếu là formic acid. Điều này chỉ ra rằng vật

liệu khung hữu cơ-kim loại MIL-53(Fe) có khả năng ứng dụng để làm xúc tác cho phản ứng oxi hoá hoàn toàn phenol trong dung dịch nước bằng H_2O_2 dưới điều kiện bức xạ tia UV.

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch phenol ban đầu

Hình 4 trình bày độ chuyển hóa phenol của quá trình oxi hóa phenol bằng H_2O_2 trên MIL-53(Fe) dưới điều kiện có chiếu bức xạ tia UV với nồng độ dung dịch phenol ban đầu từ 40 đến 250 ppm.



Hình 4: Sự phụ thuộc độ chuyển hóa phenol vào thời gian trên xúc tác MIL-53(Fe) đối với dung dịch phenol có nồng độ ban đầu khác nhau

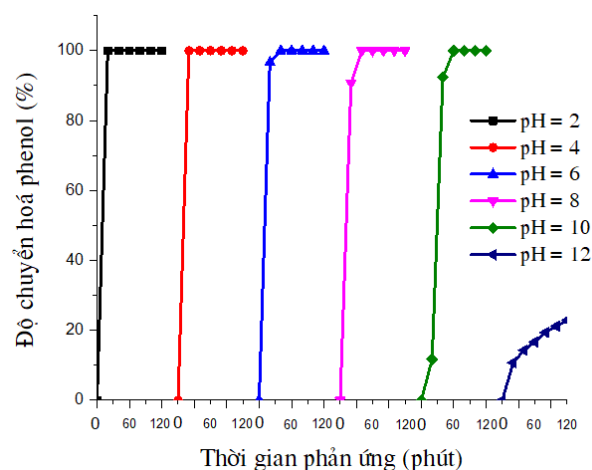
Kết quả trình bày ở hình 4 cho thấy phenol bị oxi hóa rất nhanh, sau 20 phút phản ứng độ chuyển hóa phenol đạt được từ 92% đến 99%, và đạt được ~100% sau 40 phút phản ứng. Hơn nữa, độ chuyển hóa phenol xảy ra càng nhanh khi nồng độ ban đầu của phenol càng lớn.

Theo công bố của tác giả Khieu và cộng sự [10] khi nghiên cứu phản ứng oxi hoá phenol bằng H_2O_2 trên xúc tác Fe-MCM-41 cho thấy độ chuyển hóa phenol đạt được 95% sau 30 phút phản ứng khi khảo sát ở nồng độ phenol ban đầu bằng 250 ppm (hàm lượng chất xúc tác 0,01 g/L, nhiệt độ phản ứng 70 °C), nhưng hàm lượng sản phẩm trung gian catechol còn rất nhiều. Trong nghiên cứu này, phản ứng chỉ thực hiện ở 30 °C nhưng độ chuyển hóa phenol đạt được xấp xỉ 100% sau 40 phút phản ứng (nồng độ phenol ban đầu nằm trong khoảng 40–250 ppm), và sản phẩm trung gian chỉ còn lại một ít các acid hữu cơ đơn giản (xem hình 3). Điều này chứng tỏ vật liệu MIL-53(Fe) có hoạt tính xúc tác rất cao trong phản ứng oxi hoá phenol bằng hydroperoxide.

Ảnh hưởng của pH dung dịch ban đầu

Sự phụ thuộc độ chuyển hóa phenol vào thời gian trên xúc tác MIL-53(Fe) đối với dung dịch phenol có pH ban đầu khác nhau được trình bày ở hình 5.

Quan sát hình 5 cho thấy độ chuyển hóa phenol đạt được ~100% chỉ sau 20 phút phản ứng với pH = 2–4. Khi pH tăng từ 6 đến 10 thì tốc độ chuyển hóa phenol giảm dần, sau 20 phút phản ứng độ chuyển hóa phenol đạt 96% tại pH = 6, 90% tại pH = 8, và chỉ đạt được 11% tại pH = 10, nhưng độ chuyển hóa phenol cũng đạt được ~100% sau 40–60 phút phản ứng. Trong khi đó, tại pH = 12, độ chuyển hóa phenol rất thấp, chỉ đạt được ~23% sau 120 phút phản ứng, độ chuyển hóa phenol xảy ra chậm có lẽ là do tính không bền của H_2O_2 ở pH cao và khả năng oxi hóa thấp của gốc hydroxyl trong dung dịch kiềm [11].



Hình 5: Sự phụ thuộc độ chuyển hóa phenol vào thời gian trên xúc tác MIL-53(Fe) đối với dung dịch phenol có pH ban đầu khác nhau (Nồng độ dung dịch phenol ban đầu 200 ppm)

Các kết quả trên chứng tỏ vật liệu MIL-53(Fe) có hoạt tính xúc tác trong khoảng pH rộng (từ 2 đến 10) đối với phản ứng oxi hoá phenol trong dung dịch nước bằng H_2O_2 . Do đó, có thể ứng dụng vật liệu này để làm chất xúc tác cho các phản ứng oxi hóa chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường có độ kiềm cao.

Kết luận

Vật liệu MIL-53(Fe) có hoạt tính xúc tác cao đối với phản ứng oxi hóa phenol trong dung dịch nước bằng H_2O_2 trong điều kiện có chiếu bức xạ UV. Phenol bị phân hủy rất nhanh, độ chuyển hóa đạt được ~100% sau 40 phút phản ứng (nồng độ phenol ban đầu nằm trong khoảng 40–250 ppm và hàm lượng chất xúc tác là 0,5 g/L). Chất xúc tác MIL-53(Fe) có thể hoạt động trong khoảng pH rộng (từ 2 đến 10).

Tài liệu tham khảo

1. L. Krumenacker, M. Costantini, P. Pontal, J. Sentenac, Hydroquinone, resorcinol and catechol, Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, Inc, New York, 2000. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0825041811182113.a01>
2. R. Yu, F. S. Xiao, D. Wang, Y. Liu, G. Pang, S. Feng, S. Qiu, R. Xu, S. Ma, Catal. Lett. 49 (1997) p. 49-52. <https://doi.org/10.1023/A:1019045003008>
3. M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US Patent 4,410,501 (1983).
4. A. Esposito, M. Taramasso, C. Neri, F. Buonomo, UK Patent 2,116,974 (1985).
5. B. Notari, Catal. Today 18 (1993) 163-172. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)85029-Y](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)85029-Y)
6. P. S. E. Dai, R. H. Petty, C. W. Ingram, R. Szostak, Appl. Catal. A: General 143 (1996) 101-110. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00073-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00073-7)
7. J. J. Du, Y. P. Yuan, J. X. Sun, F. M. Peng, X. Jiang, L. G. Qiu, A. J. Xie, Y. H. Shen, J. F. Zhu, J. Hazard. Mater. 190 (2011) 945-951. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.029>
8. P. D. Du, H. T. Danh, P. N. Hoai, N. M. Thanh, V. T. Nguyen, and D. Q. Khieu, Hindawi J. Chemistry, vol. 2020, Article ID 1474357, 13 pages. <https://doi.org/10.1155/2020/1474357>
9. T. A. Vu, G. H. Le, C. D. Dao, L. Q. Dang, K. T. Nguyen, Q. K. Nguyen, P. T. Dang, H. T. K. Tran, Q. T. Duong, T. V. Nguyen and G. D. Lee, RSC Adv. 5 (2015) 5261-5268. <https://doi.org/10.1039/C4RA12326C>
10. D. Q. Khieu, D. T. Quang, T. D. Lam, N. H. Phu, J. H. Lee, J. S. Kim, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 65 (2009) 73-81. <https://doi.org/10.1007/s10847-009-9624-8>
11. A. Babuponnusami, K. Muthukumar, J. Environ. Chem. Eng. 2 (2014) 557-572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>