



Nghiên cứu tổng hợp một số xúc tác oxit WO_3/MeO_2 (Me: Zr, Ti, Si) và đánh giá hoạt tính xúc tác trong phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-hydroxymethylfurfural

Synthesis, characterization and catalytic activity estimation of WO_3/MeO_2 (Me: Zr, Ti, Si) oxides for fructose conversion reaction into 5-hydroxymethylfurfural

Phạm Thị Hoa^{1,2*}, Phạm Thị Thanh Ngân¹, Nguyễn Thanh Bình^{1*}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội

²Trường Đại học Hàng Hải Việt Nam

*Email: hoapt.vmt@vamaru.edu.vn, nguyenthanhbinh@hus.edu.vn

Hội thảo "Khoa học và Công nghệ Hóa vô cơ lần thứ V" - Hà Nội 2021

ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 20/6/2021

Published: 30/6/2021

Keywords:

5-hydroxymethylfurfural, fructose, zirconia, titania, tungsten oxit.

ABSTRACT

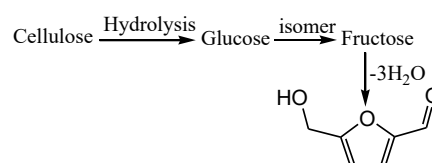
Series of WO_3/MeO_2 (Me: Zr, Ti, Si) oxides were synthesized by impregnation method with 1:9 atomic ration of W:Me. The oxides were characterized by various techniques such as XRD, IR. The XRD patterns showed the crystalline structure of ZrO_2 , TiO_2 , WO_3 and amorphous of SiO_2 . They were formed in tetragonal, anatase, monoclinic phase structure. All oxide and mixed oxides were estimated its catalytic activity through fructose conversion into 5-hydroxymethylfurfural in DMSO solvent. The results indicated that all mixed oxides owned good catalytic activity for the reaction in comparison with case of only presence DMSO solvent. Especially, The oxide WO_3/ZrO_2 showed the best HMF yield, 81,6%, at experimental conditions. This property could be due to the well dispersion and acidity of nano cluster WO_3 on the surface s of oxides MeO_2 .

Giới thiệu chung

Ngày nay, sinh khối lignocellulose đang là một trong những nguồn nguyên liệu được quan tâm đặc biệt để sản xuất ra các sản phẩm nhiên liệu tái tạo hoặc các hóa chất khác. Sinh khối lignocellulose có thể kể ra như rơm rạ, bã mía, các cây trồng không cho lương thực,... Đó là nguồn sinh khối có sẵn, rẻ tiền, không cạnh tranh với đất trồng nông nghiệp [1, 2].

Lignocellulose thường được đem thủy phân thành glucose, từ đó có thể chuyển hóa theo nhiều hướng khác nhau như: lên men rượu, hidro hóa thành sorbitol, oxi hóa thành acid glutamic,... Một trong số

các hướng chuyển hóa từ glucose là phản ứng đồng phân hóa glucose thành fructose, rồi từ đó thực hiện phản ứng tách ba phân tử nước nhờ xúc tác axit, giữ lại dị vòng năm cạnh chứa oxi để tạo ra 5-hydroxymethylfurfural (HMF) [2].



Hình 1: Sơ đồ chuyển hóa từ sinh khối thành HMF

Phản ứng tách nước từ fructose thành HMF đã được rất nhiều các tác giả nghiên cứu trên các xúc tác đồng

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.054>

thể như các axit vô cơ HCl, H₃PO₄ hay các axit Lewis là muối như AlCl₃, SnCl₄, CrCl₂[3][4]. Phản ứng cũng được quan tâm nghiên cứu với các chất xúc tác dị thể như các nhóm xúc tác siêu axit (ZrO₂/SO₄²⁻, Al₂O₃-ZrO₂/SO₄²⁻), dị đa axit H₃PW₁₂O₄₀), nhựa trao đổi ion (Amberlyst 15), oxit (TiO₂-ZrO₂) [5][6]. Trong các dạng xúc tác oxit, WO₃ được biết đến như một xúc tác axit rắn mạnh, có hiệu ứng xúc tác tốt trong nhiều phản ứng hữu cơ [7]. Trên định hướng đó, trong bài báo này chúng tôi tiến hành tổng hợp xúc tác oxit WO₃/MeO₂ (Me: Zr, Ti, Si) và đánh giá hoạt tính xúc tác trong phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-hydroxymethylfurfural.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp và đánh giá đặc trưng xúc tác

Tổng hợp các oxit MeO₂ (Me: Zr, Ti, Si)

Các hóa chất sử dụng đều đạt độ tinh khiết phân tích: ZrOCl₂.8H₂O 99% (Trung Quốc), Ti(C₂H₅OH)₄ 99 % (Sigma Aldrich), Si(OC₂H₅)₄ 99% (Sigma Aldrich), C₂H₅OH 99% (Trung Quốc), P123 (Sigma Aldrich). Quy trình tổng hợp như sau: hòa tan 1g copolyme P₁₂₃ trong 10 ml etanol, khuấy mạnh cho đến khi tan hết chất rắn. Sau đó cho thêm vào dung dịch trên trên lượng ZrOCl₂.8H₂O hoặc Ti(C₂H₅OH)₄ hoặc Si(OC₂H₅)₄, đã hòa tan trong C₂H₅OH 99%. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ thường trong khoảng 2 giờ. Sau khi đã hoàn thành việc khuấy, hỗn hợp được đem già hóa ở 40°C trong 5 ngày, sau đó được sấy ở 40-60 độ trong 24 giờ để làm bay hơi dung môi. Cuối cùng, chất rắn được nung trong không khí ở 400°C trong 5h, với tốc độ gia nhiệt 1 phút/độ.

Tổng hợp các oxit WO₃/MeO₂ (Me: Zr, Ti, Si)

Cân một lượng xúc tác MeO₂ (Me: Zr, Ti, Si) và WCl₆ 99% (Merk) theo tỉ lệ mol 9:1 rồi thêm 10 ml dung môi etanol, khuấy hỗn hợp trong 2h. Hỗn hợp sau đó được đem sấy ở 40-60 độ trong 24 giờ để làm bay hơi dung môi. Cuối cùng, nung chất rắn ở 400°C trong 3h với tốc độ gia nhiệt 1 phút / độ. Các xúc tác WO₃/ZrO₂, WO₃/TiO₂, WO₃/SiO₂ được ký hiệu tương ứng là TZ9, TT9, TS9.

Các xúc tác được đánh giá các đặc trưng tính chất, cấu trúc bởi các phương pháp hóa lý như nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Bruker D8, phổ hồng ngoại (IR) trên máy FT-IR 8101M Shimadzu và phổ SEM-EDS trên máy JEOL JSM-7600F X-Max.

Đánh giá hoạt tính xúc tác

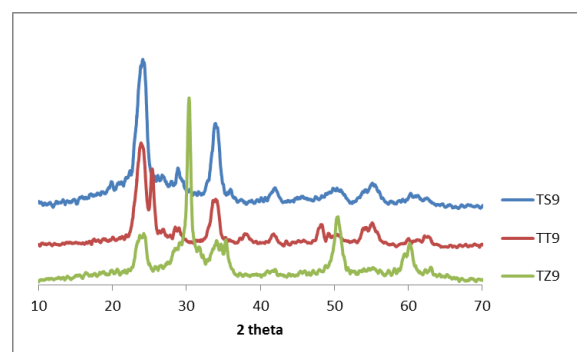
Hoạt tính xúc tác được đánh giá qua phản ứng chuyển hóa fructose thành 5 - HMF. Hệ phản ứng được thực hiện trong bình cầu ba cổ nối với sinh hàn xoắn. Quy trình đánh giá hoạt tính như sau: 100 mg xúc tác được cho vào bình phản ứng và được hoạt hóa ở 120°C trong dòng N₂ trong 1h (200ml/phút); sau khi xúc tác được hoạt hóa, 10 ml dung môi DMSO chứa 5% khối lượng (kl) Fructose được đưa vào bình; hỗn hợp phản ứng được khuấy liên tục nhiệt độ khảo sát 120°C trong 2h, dưới môi trường khí N₂. Dung dịch sau phản ứng được làm lạnh nhanh bằng nước; sản phẩm được tách khỏi mẫu xúc tác bằng đầu lọc 45μm. Sản phẩm phản ứng được phân tích bằng máy sắc kí lỏng hiệu năng cao (HPLC), L-800, GL Sciences với cột phân tích C18.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng xúc tác

Nhiễu xạ tia X

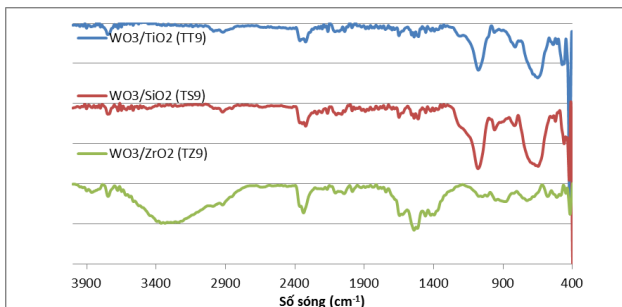
Các giản đồ XRD góc rộng (hình 1) cho biết cấu trúc tinh thể của vật liệu nghiên cứu. Trên cả ba giản đồ đều xuất hiện các pic đặc trưng cho sự tồn tại pha monoclinic của WO₃. Đó là các pic ở các vị trí góc 2θ ở 23,1; 26,4; 28,6; 33,4; 33,5; 41,3; 49,7; 55,6, trong đó pic 23,1 và 33,4 có cường độ mạnh nhất. Trên mẫu TZ9 các pic xuất hiện ở các vị trí 2θ = 30,2; 50,8; 60,0 ứng với pha tetragonal của oxit ZrO₂. Trên mẫu TT9, các pic xuất hiện ở các vị trí 2θ = 25,2, 38, 48, 54, 55 ứng với pha anatase của oxit TiO₂. Đáng chú ý là tuy các mẫu xúc tác WO₃/MeO₂ (Me: Zr, Ti, Si) có cùng tỉ lệ mol tương ứng là 1:9 nhưng trên giản đồ của TT9 và TS9 đều xuất hiện các pic đặc trưng của pha WO₃ ở vị trí 2θ = 23,1 và 33,4 có cường độ mạnh hơn nhiều so với vị trí tương tự ở trên giản đồ của TZ9, điều đó cho thấy độ tinh thể của WO₃ lớn hơn trên chất mang TiO₂ và SiO₂.



Hình 1: XRD góc rộng của các mẫu xúc tác WO₃/MeO₂ (Me: Zr, Ti, Si)

Phổ hồng ngoại (IR)

Để góp phần xác định cấu trúc của các vật liệu oxit tổng hợp được, phổ IR của các oxit đã được tiến hành đo. Kết quả được giới thiệu trên hình 2.



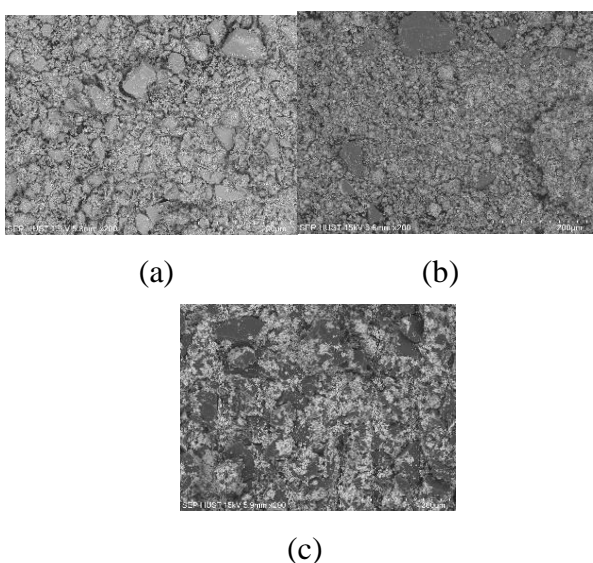
Hình 2: Phổ hồng ngoại của các mẫu WO₃/MeO₂ (Me: Zr, Ti, Si)

Trên phổ của cả ba mẫu đều xuất hiện các cực đại hấp thụ ở số sóng 931, 822, 764 cm⁻¹ ứng với các dao động của liên kết W-O [8]. Trên phổ IR cũng cho thấy các cực đại hấp thụ ở vùng 400 đến 800 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết Ti-O, Si-O, Zr-O [9] [10].

Ngoài ra trên các phổ xuất hiện cực đại hấp thụ rộng trong khoảng 3500 cm⁻¹, tương ứng với dao động của nhóm -OH của nước hấp phụ trên vật liệu. Píc nhỏ hẹp ở số sóng 2400 cm⁻¹ ứng với dao động của phân tử CO₂ chưa đuổi hết trong buồng đo.

Ảnh SEM

Nhằm đánh giá sơ bộ cấu trúc hình thái của vật liệu thu được, các mẫu xúc tác đã được chụp ảnh SEM (hình 3)

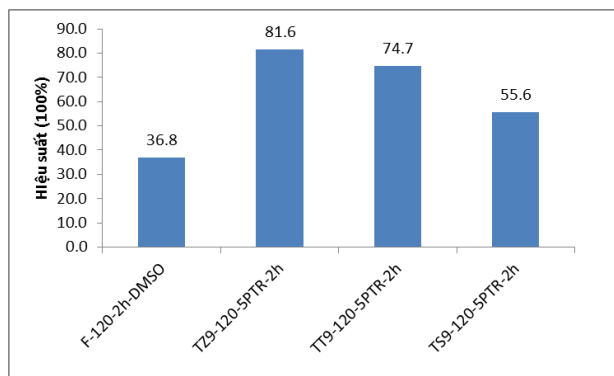


Hình 3: Ảnh SEM của các mẫu xúc tác WO₃/ZrO₂(a), WO₃/TiO₂(b) và WO₃/MeO₂(c)

Kết quả ảnh SEM cho thấy các mẫu xúc tác là có dạng hạt với kích thước không đồng đều, từ cỡ vài chục đến vài trăm nanomet.

Hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác của các mẫu WO₃/MeO₂ (Me: Zr, Ti, Si) được đánh giá thông qua phản ứng chuyển hóa fructozơ thành HMF. Hiệu suất phản ứng phụ thuộc vào các điều kiện phản ứng như dung môi, nhiệt độ phản ứng, nồng độ dung dịch fructose trong dung môi thích hợp, và thời gian phản ứng. Việc tách ba phân tử nước từ fructose để chuyển hóa thành HMF xảy ra thuận lợi nếu sử dụng các dung môi không nước để ngăn chặn phản ứng nghịch làm giảm hiệu suất phản ứng. Các nghiên cứu chỉ ra rằng dung môi dimethyl sulfoxide (DMSO) cho hiệu suất cao hơn nhiều so với các dung môi khác như NMP, DMF, Ngoài ra, nhiều nghiên cứu cũng cho thấy, nhiệt độ phản ứng tiến hành ở 120oC cho hiệu suất cao nhất. Vì vậy, trong nghiên cứu này, phản ứng được tiến hành trong điều kiện nhiệt độ phản ứng 120°C, thời gian phản ứng 2h, trong dung môi DMSO[11-15]. Kết quả được giới thiệu trên hình 4.



Hình 4: Hiệu suất tạo HMF trên xúc tác WO₃/MeO₂ (Me: Zr, Ti, Si)

Từ hình 4 có thể thấy, xúc tác TZ9 cho hiệu suất chuyển hóa tốt nhất, đạt 81,6%, gấp hơn hai lần so với điều kiện không có xúc tác (36,8%). Xúc tác TT9 cho hoạt tính tốt thứ hai với hiệu suất đạt 74,7%. Cuối cùng TS9 là mẫu xúc tác cho hiệu suất nhỏ nhất với kết quả 55,6%, nhưng vẫn cao hơn so với trường hợp phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF mà không có xúc tác. Điều này cho thấy một lượng nhỏ WO₃ phân tán trên chất nền MeO₂ (Me: Zr, Ti, Si) đã làm tăng tính acid và do đó tăng độ chuyển hóa. Từ các kết quả thu được trên, có thể thấy sự kết hợp đồng thời các oxit MeO₂(Me: Zr, Ti, Si) và WO₃ đã cải thiện tốt phản ứng chuyển hóa fructose thành HMF. Bên cạnh sự cải thiện hoạt tính đến từ tính chất acid của pha WO₃, đặc tính hình thái học như diện tích bề mặt riêng, tương tác

giữa pha hoạt tính và chất mang cũng là các tích chất quan trọng ảnh hưởng lên tồn thể hiệu suất chuyển hóa. Các nghiên cứu tiếp theo sẽ làm rõ thêm vai trò của các đặc tính này.

Kết luận

Oxit WO_3/MeO_2 (Me: Zr, Ti, Si) đã được tổng hợp bằng phương pháp tẩm. Các phương pháp đặc trưng cấu trúc cho thấy các mẫu oxit này tồn tại ở dạng tinh thể ở nhiệt độ nung tiền chất $400^\circ C$. Các oxit đơn đã bắt đầu hình thành pha MeO_2 và WO_3 ở dạng tetragonal và monoclinic. Các pic chính có cường độ tương đối lớn chứng tỏ các hạt tinh thể tạo thành có kích thước trung bình. Khảo sát sơ bộ hoạt tính xúc tác cho thấy thứ tự hoạt tính như sau: $TS9 < TT9 < TZ9$. Như vậy mẫu TZ9 cho hiệu suất chuyển hóa fructose thành HMF cao nhất, đạt 81,6%. Kết quả này cho thấy có hiệu ứng cộng kết giữa hai pha oxit ZrO_2 và WO_3 cho độ chuyển hóa tốt nhất. Các đặc trưng sâu hơn về vật liệu như diện tích bề mặt riêng, tích chất acid-base hay điều kiện tối ưu về nhiệt độ, thời gian, lượng fructose phản ứng sẽ tiếp tục được nghiên cứu tiếp theo nhằm làm sáng tỏ hơn hiệu năng của xúc tác.

Tài liệu tham khảo

1. Andreia A. Rosatella, Svilen P. Simeonov, Raquel F. M. Frade, Carlos A. M. Afonso, Green Chem., 2011, 13, 754. <https://doi.org/10.1039/C0GC00401D>
2. Tianfu Wang, Michael W. Nolte, Brent H. Shanks, Green Chem., 2014, 16, 548. <https://doi.org/10.1039/C3GC41365A>
3. Zhao S., Cheng M., Li J., Tian J., Wang X., Green Commun., 2011, 47, 2176-2178. <https://doi.org/10.1039/C0CC04444J>
4. Hongpeng Yan, Yu Yang, Dongmei Tong, Xi Xiang, Changwei Hu, Catal. Commun., 10 (11), 2009, 1558-156. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.04.020>
5. Chunyan Fan, Hongyu Guan, Hang Zhang, Jianghua Wang, Shengtian Wang, Xiaohong Wang, Biomass and Bioenergy, 35(7), 2011, 2659-2665 <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.03.004>
6. Yue-ling CAO, Jun-wei WANG, Mao-qing KANG, Yu-lei ZHU, J. of Fuel Chem. Tech., 44 (7), 2016, 845-852 [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(16\)30038-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(16)30038-X)
7. M. Kurhay, Aytekin Aydin M. T., Hoşgün, H. L., Dede A., Güven K. Spectro. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 205, 503-507 <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.07.063>
8. D. S. S. Padovini, D. S. L. Pontes, C. J. Dalmaschio, F. M. Pontes, E. Longo, RSC Adv., 2014, 4, 38484-38490 <https://doi.org/10.1039/C4RA04861J>
9. Ayman M. Mostafa, Samir A. Yousef, Wael H. Eisa, Mahmoud A. Ewaida, Emad A. Al-Ashkar, WO_3 quantum dot: J. of Mol. Struc., 1185, 2019, 351-356. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.03.007>
10. Guanna Li, Evgeny A. Pidko, Emiel J. M. Hensen, ACS Catal., 2016, 6, 4162-4169. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00869>
11. Wang, F.; Shi, A.-W.; Qin, X.-X.; Liu, C.-L.; Dong, W.-S. Carbohydr. Res. 2011, 346, 982. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2011.03.009>
12. Shimizu, K.-I.; Uozumi, R.; Satsuma, A. Catal. Commun. 2009, 10, 1849. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.06.012>
13. De, S.; Dutta, S.; Patra, A. K.; Bhaumik, A.; Saha, B. J. Mater. Chem. 2011, 21, 17505. <https://doi.org/10.1039/C1JM13229F>
14. Dutta, S.; De, S.; Patra, A. K.; Sasidharan, M.; Bhaumik, A.; Saha, B. Appl. Catal., A 2011, 409-410, 133. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.09.037>
15. Dutta, A.; Patra, A. K.; Dutta, S.; Saha, B.; Bhaumik, A. J. Mater. Chem. 2012, 22, 14094. <https://doi.org/10.1039/C2JM30623A>