

Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến sự hình thành xúc tác hidrotanxit Mg-Ni-Al-CO₃ dùng cho phản ứng oxi hóa chọn lọc stiren bằng hidroperoxit

Đặng Văn Long*, Hán Thị Huệ, Nguyễn Tiến Thảo, Hoa Hữu Thu

Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

Tóm tắt: Trong báo này, một dãy các chất xúc tác hidrotanxit Mg-Ni-Al-CO₃ được điều chế theo phương pháp đồng kết tủa ở các pH khác nhau để nghiên cứu ảnh hưởng của pH lên sự hình thành hidrotanxit và độ hoạt động xúc tác của chúng. Các tính chất cấu trúc và thành phần cấu trúc của các chất rắn thu được đã được xác định bằng các phương pháp vật lý: XRD, IR, SEM, TEM, EDS. Độ hoạt động xúc tác của chúng trong phản ứng oxi hóa chọn lọc ở pha lỏng được đánh giá ở các điều kiện khác nhau. Các kết quả nghiên cứu thu được chỉ ra rằng các chất rắn có đặc điểm cấu trúc của hidrotanxit và độ chọn lọc trong phản ứng oxi hóa stiren thành benzandehit rất cao.

Từ khóa: Oxi hóa Stiren, hidrotanxit Mg-Ni-Al-CO₃, độ chọn lọc benzandehit.

1. Mở đầu

Các dẫn xuất chứa oxi của các ankyren là các hợp chất trung gian rất quý trong các ngành công nghiệp sản xuất các chất màu, dược phẩm và tổng hợp hữu cơ [1]. Vì thế việc oxi hóa không hoàn toàn hay oxi hóa chọn lọc các ankyren đặc biệt là các ankybenzen là rất quan trọng và được các nhà hóa học công nghiệp rất quan tâm. Các quá trình oxi hóa ankybenzen theo phương pháp truyền thống ở pha lỏng bằng các peraxit, peroxit, dung dịch bicromat, permanganat,... thường dẫn đến các sản phẩm phụ khác nhau rất khó tách và dẫn đến giá thành sản phẩm cao. Mặt khác, cũng rất khó tách xúc tác sau phản ứng. Vì thế hiện nay, khuynh hướng oxi hóa các ankybenzen hay stiren, người ta thường dùng các chất xúc tác rắn với tác nhân oxi hóa là oxi không khí hay

hidroperoxit H₂O₂ để đảm bảo không gây ô nhiễm môi trường. Các chất xúc tác oxi hóa ở pha khí thường là các oxit kim loại chuyển tiếp như Cu, Ni, Co, Mn, Cr, Ti,... [2, 3]. Gần đây có nhiều công trình nghiên cứu phản ứng oxi hóa các ankybenzen hoặc stiren bằng oxi không khí hay H₂O₂ [2-6] trong sự có mặt của các chất rắn kiểu hidrotanxit Mg-Al mà trong đó các kim loại Mg²⁺ hoặc Al³⁺ được thay thế một phần bằng các kim loại chuyển tiếp có hóa trị có thể thay đổi như Ni²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, ... làm xúc tác ở pha lỏng. Các chất xúc tác dị thể này có những thuận lợi cơ bản là dễ tách chúng ra khỏi sản phẩm phản ứng, có thể tái sinh dễ dàng và làm giảm thiểu các chất thải gây ô nhiễm môi trường.

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng pH đến sự tạo thành các hidrotanxit Mg-Ni-Al-CO₃ và đánh giá độ hoạt động của các xúc tác rắn thu được trong phản ứng oxi hóa chọn lọc stiren bằng H₂O₂ pha lỏng dị thể.

* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-968888393
Email: danglongtn1981@gmail.com

2. Thục nghiệm

2.1. Chất xúc tác kiểu hidrotanxit Mg-Ni-Al- CO_3 được điều chế theo phương pháp đồng kết tủa các ion Mg^{2+} , Ni^{2+} và Al^{3+} trong môi trường pH từ 7 đến 11 với sự có mặt đồng thời của các anion OH^- và CO_3^{2-} . Một dung dịch nước gồm hỗn hợp các muối $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ đã được lấy theo tính toán từ trước và NaOH. Một dung dịch Na_2CO_3 có nồng độ xác định, được nhỏ giọt từ từ vào dung dịch các muối kim loại ở trên để các anion CO_3^{2-} xen vào giữa các lớp hidrotanxit. Phản ứng đồng kết tủa được giữ ở 65°C trong 24 giờ.

Thí dụ: dung dịch Na_2CO_3 gồm 1,113 g hòa tan trong 25 ml nước cất. Dung dịch hỗn hợp các muối kim loại gồm $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5,376g, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 8,148g, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 7,875g và thêm NaOH vào dung dịch trên để đạt được các dung dịch có pH=7,0; 9,5 và 11. Sản phẩm được lọc, rửa và sấy ở 65°C đến khô.

2.2. Các phương pháp đặc trưng tính chất cấu trúc của vật liệu rắn thu được

- Phương pháp nhiễu xạ tia X được ghi trên máy D8ADVANCE, tại Khoa Hóa học - Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội, ống phát tia $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), cường độ dòng ống phát 40 mA, góc quét 2θ từ 10° và 20° đến 70° , tốc độ quét $0,2^\circ/\text{phút}$.

- Phương pháp quang phổ hồng ngoại (FT-IR) các mẫu xúc tác trên máy GX-Perkin Elmer (USA), dải quét từ $400 - 4000\text{cm}^{-1}$, độ phân giải: 4 cm^{-1} , tại Khoa Hóa học - Trường ĐHKHTN - ĐHQG Hà Nội.

- Phương pháp phổ phân tán năng lượng tia X (EDS). Các phổ thu được tại Trung Tâm Vật Liệu, khoa Vật Lý, trường ĐHKHTN – ĐHQG Hà Nội.

2.3. Phương pháp đánh giá độ hoạt động xúc tác của các chất rắn

Độ hoạt động của các xúc tác rắn thu được được đánh giá trong phản ứng oxi hóa stiren ở pha lỏng dị thể. Các điều kiện phản ứng như sau: stiren (0,03 mol) được cho vào một bình

cầu 3 cổ, thêm vào đó 10 ml etanol làm dung môi, 0,2g xúc tác rắn. Lắp hệ thiết bị có sinh hàn hồi lưu, theo dõi thể tích H_2O_2 đưa vào hệ phản ứng. Hỗn hợp phản ứng được khuấy liên tục trong 4 giờ.

2.4. Phân tích sản phẩm phản ứng

Sau khi kết thúc phản ứng, dung dịch hỗn hợp được lọc để loại bỏ xúc tác rắn, phần dung dịch đem phân tích bằng phương pháp sắc ký khí lắp ghép detector khối phổ, GC-MS với điều kiện như sau:

- Máy HP-6890 Plus, cột tách HP-5 MS crosslinked PH 5% PE Siloxane, 30m x $1\mu\text{m}$ x $0,32\mu\text{m}$, khí mang He.

- Nhiệt độ buồng bơm mẫu 250°C , nhiệt độ detector 260°C .

- Chương trình điều nhiệt 40°C (2min), tăng $5^\circ\text{C}/\text{min}$ đến 120°C dừng ở nhiệt độ đó 10 min trước khi tiếp tục tăng lên 200°C với tốc độ tăng $15^\circ\text{C}/\text{phút}$.

Từ đó tách được:

$$\text{Độ chuyển hoá (\%)} = \frac{A_{\text{Ben}} + A_{\text{SPP}}}{A_{\text{Ben}} + A_{\text{SPP}} + A_{\text{Sti}}} \cdot 100$$

Độ chọn lọc benzandehit

$$(\%) = \frac{A_{\text{Ben}}}{N_{\text{Ben}} - N_{\text{SPP}}} \cdot 100$$

Trong đó: A_{Ben} , A_{Sti} , A_{SPP} : Diện tích pic của sản phẩm benzandehit, stiren và các sản phẩm phụ.

3. Kết quả vào thảo luận

3.1. Kết quả điều chế các hidrotanxit. Hidrotanxit có công thức tổng quát là $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]A_{n/x}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ [7]. Để thu được hidrotanxit tinh khiết các giá trị của x phải nằm trong vùng $0,20 \leq x \leq 0,33$. Trong nghiên cứu này, để đảm bảo thu được các sản phẩm hidrotanxit mong muốn chúng tôi giữ nguyên giá trị $x=0,3$, chỉ thay đổi tỷ lệ mol của các ion kim loại hóa trị hai là Mg^{2+} và Ni^{2+} . Để so sánh các kết quả chúng tôi đã tổng hợp một mẫu hidrotanxit với hàm lượng $\text{Mg}^{2+}=0,7$ mol và các kết quả thu được được trình bày ở bảng 3.1.

Bảng 3.1. Các mẫu hidrotanxit thu được

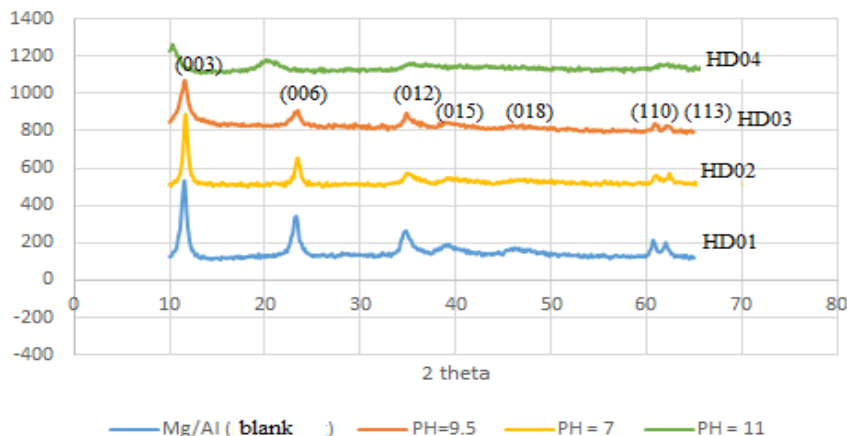
STT	pH	Công thức hidrotanxit	Ký hiệu
1	9,5	$Mg_{0,7}Al_{0,3}(CO_3)_{0,15}.nH_2O$	HD01
2	7,0	$Mg_{0,3}Ni_{0,4}Al_{0,3}(CO_3)_{0,15}.nH_2O$	HD02
3	9,5	$Mg_{0,3}Ni_{0,4}Al_{0,3}(CO_3)_{0,15}.nH_2O$	HD03
4	11,0	$Mg_{0,3}Ni_{0,4}Al_{0,3}(CO_3)_{0,15}.nH_2O$	HD04

Trong quá trình kết tủa các hidroxít kim loại Mg^{2+} , Ni^{2+} và Al^{3+} để tạo nên các hidrotanxit trong hỗn hợp các ion kim loại đã sử dụng ở trên, Al^{3+} khi kết tủa ở dạng hidroxít thường biểu thị tính chất lưỡng tính nghĩa là ở pH cao hidroxít $Al(OH)_3$ có thể tan ra. Và như thế cấu trúc của hidrotanxit sẽ bị phá vỡ. Để khảo sát điều này chúng tôi đã thay đổi pH từ 7,0 đến 11

trong sự có mặt của anion CO_3^{2-} .

3.2. Kết quả nhiễu xạ tia X

Các mẫu rắn thu được ở trên được đem xác định cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả được trình bày ở hình 3.1.



Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu rắn.

Các nhiễu xạ đồ trên cho thấy các chất rắn có độ tinh thể tốt, đặc trưng cho vật liệu hidrotanxit với các góc phản xạ $2\theta = 10,3; 23,4; 34,4$ và $61,0^\circ$, đặc biệt ở mẫu HD02 và HD03. Điều này cho thấy ở pH cao đã có ảnh hưởng đến độ kết tinh hidrotanxit, nhưng ảnh hưởng không nhiều, như đã thấy các giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu gần như nhau có thể là do sự có mặt đồng thời của OH^- và CO_3^{2-} từ Na_2CO_3 trong quá trình đồng kết tủa các hidroxít kim loại. Từ các nhiễu xạ đồ ở trên, chúng tôi rút ra các đặc trưng cấu trúc cho hai mẫu HD02 và HD03 như sau (bảng 3.2).

Bảng 3.2. Một số đặc trưng cấu trúc của các mẫu hidrotanxit

Mẫu	d_{003}	d_{006}	d_{110}	Các thông số mạng lưới, Å°	
				a	b
HD02	7,37	3,7	1,52	3,04	22,16
HD03	7,67	3,81	1,52	3,04	22,95

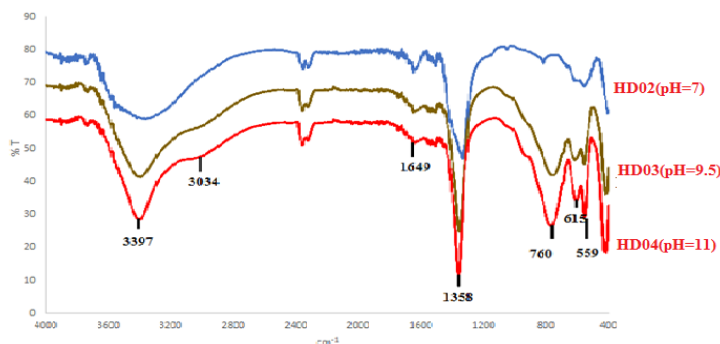
Như vậy có thể thấy khi thay thế một phần Mg^{2+} bằng Ni^{2+} trong cấu trúc của hidrotanxit gần như không làm thay đổi cấu trúc của hidrotanxit. Các thông số mạng lưới có thay đổi chút ít theo pH có thể do sự tương tác tĩnh điện của các anion CO_3^{2-} lên các tâm Al^{3+} của lớp

brucite bị biến tính bởi Ni^{2+} .

3.3. Kết quả IR

Để làm rõ cấu trúc của các vật liệu rắn thu

được, chúng tôi đã ghi phổ IR của các mẫu HD02, HD03 và HD04. Các kết quả được trình bày trên hình 3.2.



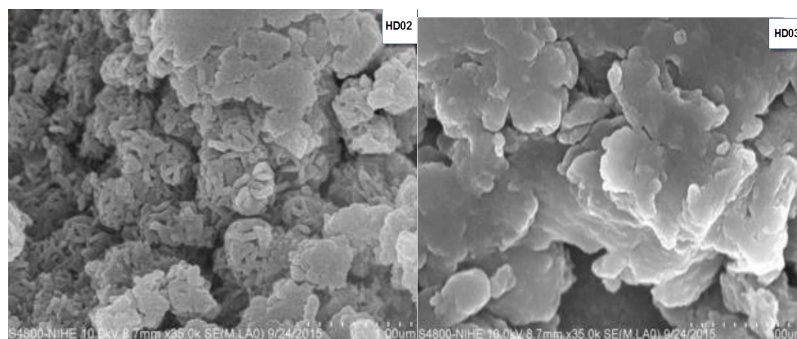
Hình 3.2. Phổ IR của các mẫu rắn HD02, HD03 và HD04.

Trên hình 3.2, cho thấy một băng hấp thụ mạnh và rộng ở 3397 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH^- gắn với các ion Mg^{2+} và Al^{3+} trong lớp hidrotanxit. Giải hấp thụ này được mở rộng ra khi pH tổng hợp vật liệu giảm, và xuất hiện một vai ở 3034 cm^{-1} có thể là do dao động của nhóm OH^- trong phân tử nước liên kết với các anion nằm giữa các lớp. Một giải hấp thụ yếu ở 1649 cm^{-1} là do dao động biến dạng của nhóm OH^- của phân tử nước. Giải hấp thụ ở 1358 cm^{-1} rất mạnh đặc trưng cho dao động bất đối xứng của anion CO_3^{2-} . Còn các giải hấp thụ ở vùng $< 800\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho các dao động hóa trị của các kim loại – oxi (Mg-O , Ni-O và Al-O).

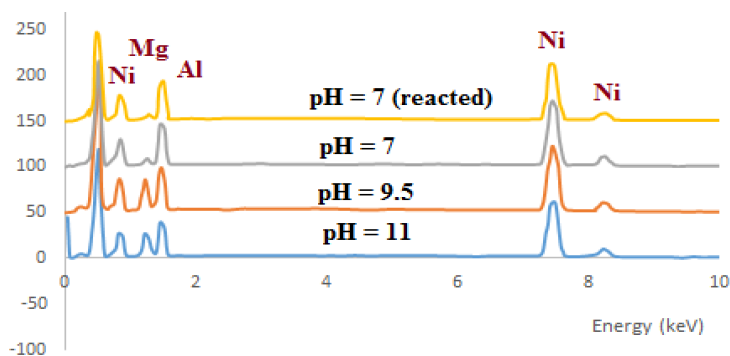
Sự tồn tại các vùng hấp thụ này trong vùng hồng ngoại, một lần nữa chứng tỏ vật liệu hidrotanxit Mg-Ni-Al-CO_3 đã được tổng hợp thành công.

3.4. Kết quả SEM và phân tích nguyên tố bằng phương pháp EDS

Để thấy được các hình thái của vật liệu thu được là các vật liệu lớp và thành phần nguyên tố của vật liệu, chúng tôi đã chụp ảnh SEM và phân tích nguyên tố của vật liệu theo phương pháp EDS. Các kết quả được trình bày trên hình 3.3; 3.4 và bảng 3.3.



Hình 3.3. Ảnh SEM của mẫu HD02 và HD03.



Hình 3.4. Phổ EDS của các mẫu HD02, HD03 và HD04 và mẫu đối chứng HD.01.

Bảng 3.3. Kết quả phân tích nguyên tố của mẫu HD02, HD03 và HD04.

Mẫu	Mg (% KL)	Al (%KL)	Ni (%KL)	Tỷ lệ mol
HD04 (pH=11)	9,37	19,36	50,7	0,20/0,36/0,44
HD03 (pH=9.5)	9,74	20,11	50,16	0,20/0,37/0,43
HD02 (pH=7)	2,31	22,23	57,8	0,05/0,43/0,52
HD02 (phản ứng)	2,35	22,62	57,09	0,05/0,44/0,51

Các kết quả XRD và IR ở trên đã khẳng định các hidrotanxit Mg-Ni-Al-CO₃ đã được hình thành và pH gần như không ảnh hưởng đến cấu trúc, nhưng ở pH cao (pH=11) ảnh hưởng mạnh hơn một chút đến độ kết tinh của tinh thể hidrotanxit.

Để thấy được dạng lớp của vật liệu, chúng tôi đã chụp ảnh SEM của các mẫu HD03 và HD04. Kết quả ở hình 3.3 cho thấy dạng lớp rõ ràng của các vật liệu rắn và pH tổng hợp cũng ảnh hưởng đến dạng lớp của vật liệu thu được. Ở pH=7 dạng lớp rất rõ ràng, ở pH=9,5 dạng lớp cũng rõ nhưng độ hạt nhỏ và đồng đều hơn. Ở bảng 3.4 là kết quả phân tích nguyên tố là rất gần với các thành phần dự định theo thuyết $n_{Mg}/n_{Al}/n_{Ni}=0,3/0,3/0,4$.

3.5. Kết quả đánh giá hoạt động xúc tác của các hidrotanxit

Trong các mục 2.3 và 2.4, chúng tôi đã trình bày các đánh giá và phân tích các sản phẩm thu được. Trong các sản phẩm, benzandehit là sản phẩm quý mà chúng ta quan tâm. Các kết quả thu được được trình bày ở bảng 3.4.

Mẫu HD01 là mẫu được đánh giá độ hoạt

động xúc tác trong phản ứng oxi hóa chọn lọc stiren ở 70°C và các điều kiện khác tương tự như đối với các mẫu HD02, HD03.

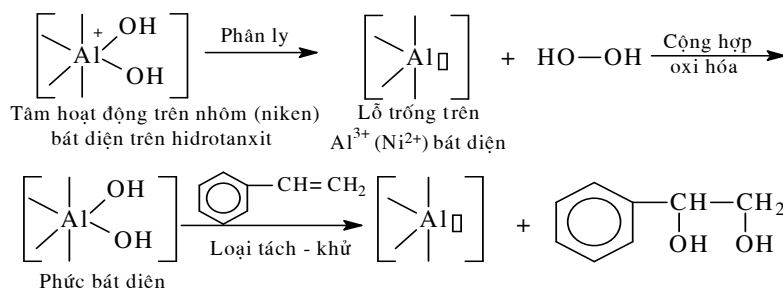
Bảng 3.4. Độ chuyển hóa và độ chọn lọc benzandehit trong phản ứng oxi hóa stiren dị thể pha lỏng, dung môi C₂H₅OH, tác nhân oxi hóa là H₂O₂, thời gian phản ứng 4 giờ, trong điều kiện khuấy liên tục

Xúc tác	Nhiệt độ phản ứng, °C	Độ chuyển hóa (%)	Độ chọn lọc, (%) benzandehit	Sản phẩm khác (%)
HD01	70	9,3	100	-
	60	53	99,9	-
HD02	70	75	66	44
	80	-	-	-
HD03	60	11	99,9	-
	70	14	99,9	-
	80	15	92,0	8,0

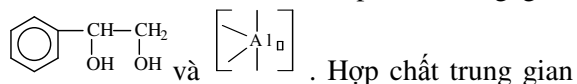
Nói chung, khi nhiệt độ phản ứng tăng từ 60 - 80°C cả hai xúc tác cho độ chuyển hóa tăng. Xúc tác HD02 cho độ chuyển hóa cao nhất 75% ở 70°C nhưng độ chọn lọc benzandehit thấp (60%). Còn xúc tác HD03 cho độ chuyển hóa thấp hơn nhiều nhưng độ chọn

lọc benzandehit rất cao ~100% ở 70°C. Theo quan điểm hiện nay cả hai xúc tác đều cho độ chọn lọc benzandehit rất cao: HD02 gần 100% ở 60°C và HD03 gần 100% ở 60 - 70°C. So với mẫu đối chứng HD01 cả ba xúc tác này đều có tác dụng trong phản ứng oxi hóa stiren bằng

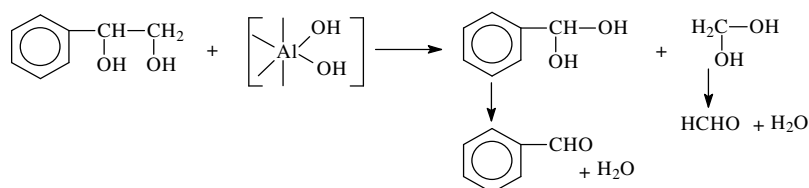
H₂O₂. Điều này có thể giải thích là do vai trò của xúc tác hidrotanxit như sau: Các ion Al³⁺ hay Ni²⁺ trong cấu trúc bát diện trên bề mặt lớp hidrotanxit có thể phân ly và trao đổi các phối tử với H₂O₂ dẫn đến sự tạo thành các liand X nghĩa là các gốc OH.



Phức được tạo thành kết hợp với nhóm olefin của stiren tạo nên hợp chất trung gian



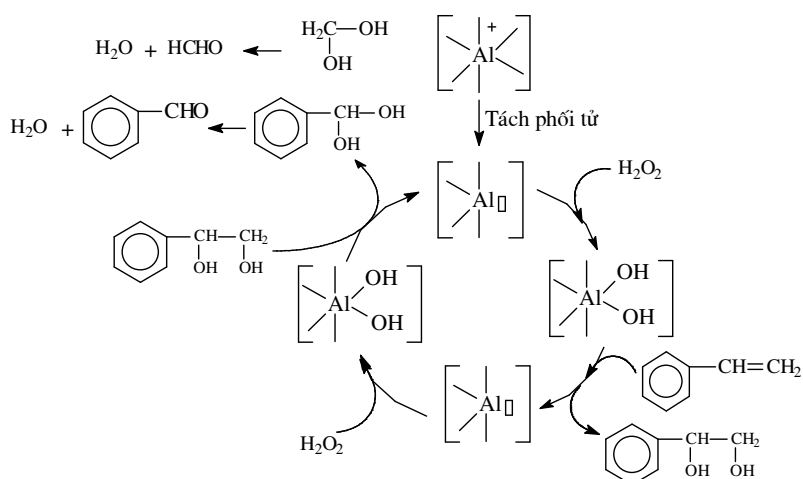
này lại kết hợp với phức chất bát diện tạo nên các gem diol.



Các gem diol phân hủy cho các andehit tương ứng và nước đi pha dung môi ancol C₂H₅OH rất háo nước. Vì thế độ chọn lọc của

phản ứng rất cao.

Quá trình này được trình bày theo cơ chế vòng xúc tác như sau:



Như vậy, việc đưa Ni^{2+} vào thành phần hidrotanxit chỉ làm tăng số trung tâm hoạt động xúc tác. Chính vì vậy các xúc tác HD02 và HD03 có độ hoạt động xúc tác cao hơn nhiều so với HD01 chỉ có các tâm Al^{3+} .

4. Kết luận

- Đã điều chế thành công các xúc tác hidrotanxit ở các pH khác nhau. Ở pH từ 7 - 9,5 cho các hidrotanxit có cấu trúc đặc trưng nhất.

- Đã xác định được các đặc trưng cấu trúc của các hidrotanxit thu được bằng các phương pháp vật lý có độ tin cậy cao: XRD, IR, SEM, EDS. Cho thấy pH ảnh hưởng rất ít đến cấu trúc và hình thái của các hidrotanxit thu được.

- Độ hoạt động của các xúc tác khá cao, đặc biệt mẫu HD02 cho độ hoạt động cao nhất ~53% với độ chọn lọc benzandehit ~100%.

- Đã bước đầu giải thích tác dụng xúc tác và độ chọn lọc của hidrotanxit Mg-Ni-Al-CO_3 trong phản ứng oxi hóa stiren bằng H_2O_2 ở pha lỏng dị thể với dung môi là etanol.

Tài liệu tham khảo

- [1] Jignesh Valand, Hitesh Parekh, Holger B. Friedrich (2013), "Mixed Cu - Ni - Co nano - metal oxides: A new class of catalysts for styrene oxidation", *Catalysis Communications*, Vol 40, pp. 149 - 153.
- [2] Nguyen Tien Thao, Ho Huu Trung, Vu Nhu Nang (2012), "The selective oxidation of styrene over Mg-Co-Al hydrotalcite catalysts", *VN Journal of Chemistry*, 50(4A), pp. 363-366.
- [3] Ngô Thị Thuận, Nguyễn Tiến Thảo, Phạm Thị Thắm (2009), "Oxi hóa chọn lọc ancol benzylic trên xúc tác perovskit chứa crom mạnh trên oxi mao quản trung bình", *Tạp chí Hóa học*, 47 (2) tr. 180-198.
- [4] Nguyen Tien Thao, Ho Huu Trung, Vu Nhu Nang (2012), "The selective oxidation of styrene over Mg-Co-Al hydrotalcite catalysts", *VN Journal of Chemistry*, 50(4A), pp. 363-366.
- [5] Nguyen Tien Thao (2013), "Synthesis and characterization of Mg - Al - O hydrotalcite - type material", *VN Journal of Science*, 29(1), pp. 65 - 70.
- [6] Nguyen Tien Thao, Ngo Minh Hieu, Dang Van Long (2015) reaction of styrene with H_2O_2 catalyzed by Mg-Co-Al- CO_3 hydrotalcite, *VN Journal of Chemistry*. 53(6e1,2) 396-400.
- [7] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari (1991), "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications", *Catal. Today*, 11 pp. 173-301.

Effects on pH on the Formation of Mg-Ni-Al- CO_3 Hydrotalcite-like Catalysts for Selective Oxidation Reaction of Styrene by Hydrogenperoxide

Dang Van Long, Han Thi Hue, Nguyen Tien Thao, Hoa Huu Thu

Faculty of Chemistry, VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi, Vietnam

Abstract: In this article, one series of Mg-Ni-Al- CO_3 hydrotalcite-like catalysts were prepared by co-precipitation method at different pH for investigation the influence of the pH on hydrotalcite-like formation and their catalytic activity. The structural and textural properties of obtained solids were determined by: XRD, IR, SEM, TEM, EDS methods. Their catalytic activity in selective oxidation reaction in liquid phase was evaluated at different conditions. The obtained results showed that the solids had the structure characteristics of hydrotalcites and the benzaldehyde selectivity in styrene oxidation reaction was very high.

Keywords: Styrene oxidation, Mg-Ni-Al- CO_3 hydrotalcite, benzaldehyde selectivity.