

NGHIÊN C U HO T TÍNH XÚC TÁC C A TiO_2/SiO_2 TRONG PH N NG OXI HÓA STIREN

Nguy n Ti n Th o, Nguy n Th Ngoan, ng V n Long

Tr ng i h c Khoa h c T nhiên, HQG-HN

(Bài nh n ngày 05 tháng 09 n m 2008, hoàn ch nh s a ch a ngày 09 tháng 02 n m 2009)

TÓM T T: Xúc tác $TiO_2/silica$ c t ng h p b ng ph ng pháp t m t SiO_2 b ng $Ti(i-PrO)_4$ trong dung môi isopropanol nhi t phòng. Các m u v t li u c c tr ng b ng các ph ng pháp v t lý nh XRD, IR, SEM. Ph X-ray không xu t hi n tín hi u c a TiO_2 hàm l ng th p, nh ng pic c a TiO_2 rõ r t h n n ng cao. Các m u xúc tác c ti n hành ph n ng oxi hóa pha l ng stiren d i i u ki n êm d u, t o thành s n ph m chính là benzan ehit. nh h ng i u ki n ph n ng n ho t tính xúc tác c ng c nghiên c u.

1.M U

Benzan ehit là m t nguyên li u quý c a các ngành công nghi p d c ph m, m ph m, ph m nhu m, hóa ch t... Trong công nghi p, h p ch t cacbonyl này thu c t quá trình oxi hóa toluen thành axit benzoic nh là l s n ph m ph . Do v y, ch n l c là r t th p. Trong khi ó, nhu c us d ng benzan ehit ngày m t gia t ng nên vi c tìm ki m các con ng t ng h p benzan ehit thu hút nhi u s quan tâm c a các nhà khoa h c [1-3]. M t trong nh ng h ng nghiê n c u c chú ý nhi u là oxi hóa ancol benzyl thành benzan ehit trên các h xúc tác d th [3,4]. u i m c a quá trình oxi hóa này là s n ph m thu c không ch a benzyl clorua nên s n ph m c dùng cho công nghi p d c ph m [1]. Xúc tác oxi hóa ancol benzyl là các oxit kim lo i chuy n ti p nh V, Cr, Fe, Mn, Ti... mang trên ch t mang tr ho c zeolit [2-4]. Trong nghiê n c u này, chúng tôi ti n t ng h p benzan ehit t ti n ch t stiren trên xúc tác TiO_2 mang trên SiO_2 . So v i ancol benzyl, stiren là nguyên li u ph bi n h n. Do v y, vi c chuy n hóa vinylbenzen thành phenylforman ehit không ch có ý ngh a khoa h c th c ti n mà còn mang l i nh ng l i nhu n v kinh t .

2.TH C NGHI M

V t li u TiO_2/SiO_2 c t ng h p t SiO_2 th ng m i và titanium ion propioxid b ng ph ng pháp t m trong dung môi isopropanol. $Ti(i-PrO)_4$ c t m lên 5 gam SiO_2 b ng cách cho vào c c th y tinh ch a 100 mL isopropanol và khu y bay h i nhi t phòng. S n ph m thu c s y 50 °C tr c khi nung 550 °C trong 6 gi .

M u tr n c h c c i u ch b ng cách tr n 7% TiO_2 v i 93% SiO_2 theo kh i l ng sau khi nung 300 °C.

Ph nhi u x tia X các m u ghi trên máy Bruker D8, ng phát tia X b ng ng v i b c sóng $K\alpha = 1,540\text{Å}$, i n áp 40 kV, c ng dòng ng phát 30 mA, nhi t 25 °C, góc quét 2 θ thay i 5-75°, t c quét 0,2 /phút, t i phòng thí nghi m v t li u- Khoa Hoá - HKHTN - HQGHN.

nh SEM m u xúc tác ghi trên JSM 5300-JEOL, Vi n hoá h c Vi t Nam

Ph h ng ngo i c a các m u c ch p trên máy FTIR 8101 SHIMADZU t i nhi t phòng b c sóng 400-4000 cm^{-1} , Vi n hoá h c Vi t Nam.

Ph n ng oxi hóa pha l ng stiren c th c hi n trong bình c u 3 c có ch a 0,01 mol stiren/ 50 ml axeton và 0,3 g xúc tác. H_2O_2 30% (20 ml) c nh t t b ng buret vào bình

c u ngâm trong thi t b i u nhi t. S n ph m sau ph n ng c l c l nh và nh m c t i l th tích nh t nh v i ch t chu n n i benzen tr c khi phân tích trên máy s c kí khí kh i ph liên h p GC/MS HP-6890/5973, c t s c kí (30 m x 0,25 mm) l p phim m ng 0,25 μm , khí mang He (1 mL/phút). i u ki n phân tích: Nhi t bu ng b m m u 250 $^{\circ}\text{C}$. Nhi t detector 260 $^{\circ}\text{C}$. Ch ng trình nhi t 40 n 120 $^{\circ}\text{C}$ (5 $^{\circ}\text{C}$ /phút), t ng 15 $^{\circ}\text{C}$ /phút n 220 $^{\circ}\text{C}$ (5 phút) trên máy HP- t i Trung tâm Hoá d u – Khoa Hoá – HKHTN.

3.K T Q U VÀ T H O L U N

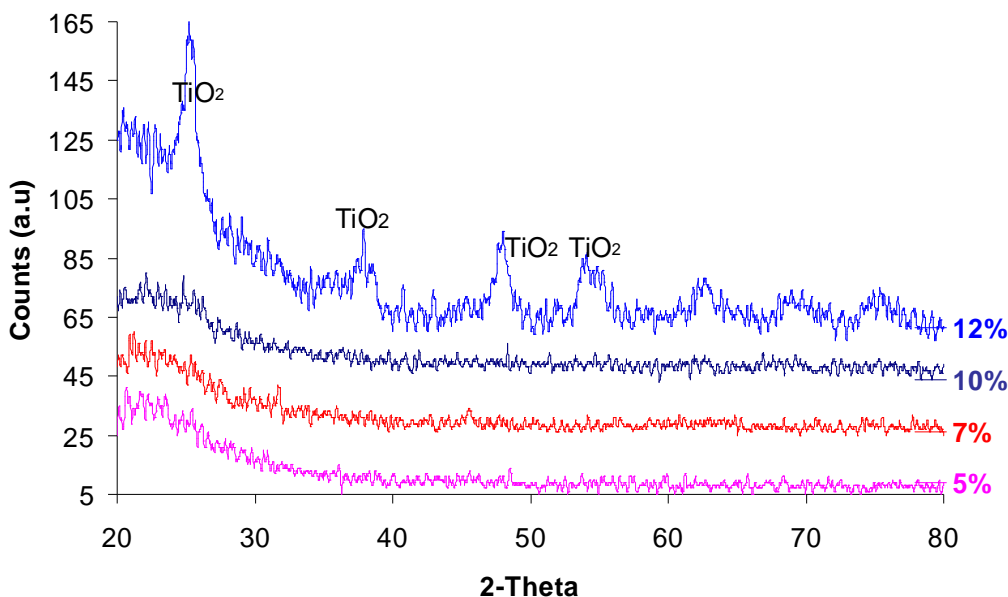
3.1.Nghiên c u c tr ng xúc tác

B ng cách thay i l ng titan ion propioxid trong quá trình t m, các m u xúc tác thu c có hàm l ng $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ bi n i t 0-12% theo kh i l ng (b ng 1).

B ng 1. Các m u xúc tác

Xúc tác	Hàm l ng $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (%)	Xúc tác	Hàm l ng $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (%)
M u tr ng	0	M u 3	10
M u 1	5	M u 4	12
M u 2	7	M u tr n c h c	7

Xúc tác thu c đ ng b t x p, m n, có màu s c t tr ng sang ngà ph thu c vào hàm l ng TiO_2 . c tr ng c a v t li u xúc tác c xác nh b ng các ph ng pháp nhi u x tia X. Hình 1 a ra các ph Roentger c a các m u xúc tác nung 550 $^{\circ}\text{C}$ trong 6 gi .

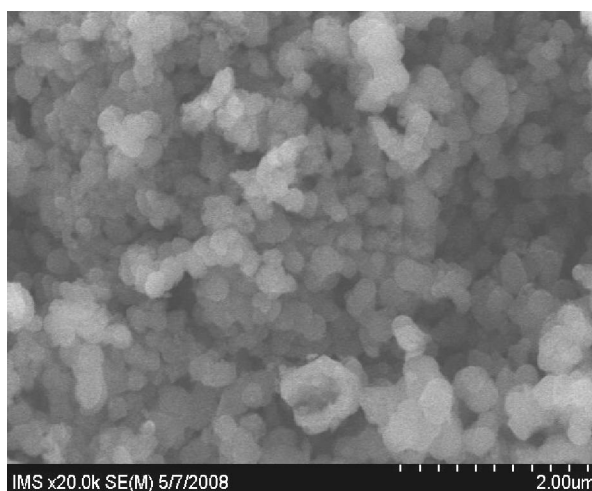


Hình 1. Gi n nhi u x tia X c a các m u xúc tác $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

n ng TiO_2 th p (< 7%), gi n nhi u x tia X không xu t hi n pic c tr ng c a TiO_2 (m u 1, 2, 3) mà ch y u xu t hi n các tín hi u vô nh hình c a SiO_2 . S v ng m t c a tín hi u nhi u x TiO_2 trong các tr ng h p này có th c gi i thích là do TiO_2 phân tán khá t t trên b m t SiO_2 . Th c v y, vì c s d ng tín ch t h u c kim lo i ã góp ph n h n ch s th y phân Ti^{4+} d n n k t t a $Ti(OH)_4$. Do v y, h t titan oxit c t o ra trong i u ki n này có kích th c nh h n và có th m t ph n ion titan t o Ti-O-Si [3,4]. V i m u ch a hàm l ng TiO_2 cao h n (> 10%), ph Roentger xu t hi n pic c tr ng TiO_2 – anatase v i thành ph n ph n tr m khá cao (> 80%). i u ó ch ng t khi t ng n ng TiO_2 d n s hình thành các h t titan oxit l n h n [4].

Kính hi n vi quét i n t - SEM

Ho t tính xúc tác ph thu c nhi u vào hình thái h c và kích th c c a h t xúc tác nên vi c quan sát hình d ng h t xúc tác cho nh ng thông tin quan tr ng v c tr ng và kh n ng xúc tác c a m u v t li u i u ch c. Hình 2 trình bày nh SEM c a l m u xúc tác i n hình 7% TiO_2/SiO_2 .

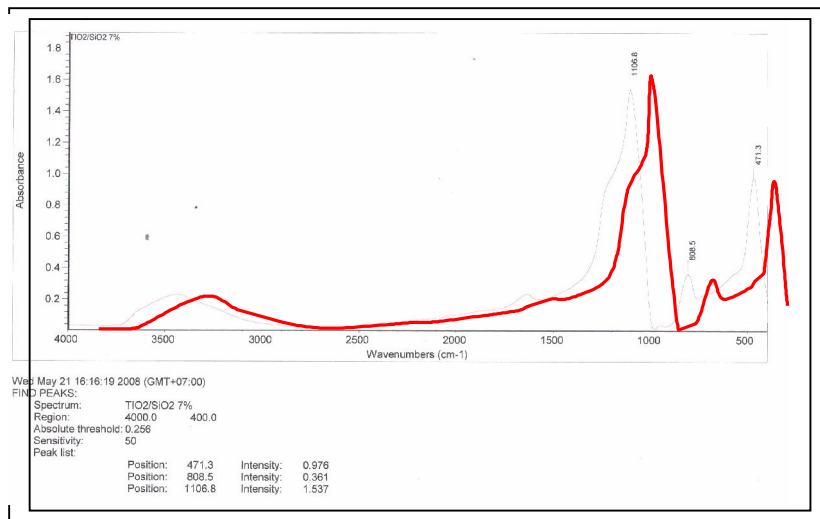


Hình 2. nh SEM c a v t li u 7% TiO_2/SiO_2

nh SEM cho th y h t xúc tác có d nh hình c u, ng kính t nm n μm , gi a các h t có ch a nhi u kh ang không gian, t o nên các vi mao qu n. Do v y, xúc tác có c u trúc x p, dĩ n tích b m t riêng khá l n.

Ph h ng ngo i (IR)

Ph h ng ngo i nghi n c u c i m hóa h c b m t xúc tác. D a vào các t n s c tr ng, các pic trong ph h ng ngo i ch ra s có m t các các liên k t hóa h c trên b m t xúc tác.



Hình 3. Ph h ng ngo i (IR) c a v t li u xúc tác 7%

Hình 3 a ra ph IR c a m u xúc tác 7%. Ph xu t hi n d i ph r ng trong kho ng 3000 – 3600 cm^{-1} c tr ng s t n t i c a n c h p ph trong silica. Do v y, nh ph c tr ng cho nh m Si-OH, Ti-OH b c h ng l p trong gi i ph trên. Hình 3 cho th y không có s xu t hi n nh ph trong kho ng b c sóng t 2700 n 3000 cm^{-1} ch ng t quá trình x lý nhi t 550 $^{\circ}\text{C}$ ã lo i hoàn toàn g c h u c isopropyl. Pic b c sóng 1106 cm^{-1} có c ng m nh c tr ng cho dao ng hóa tr c a liên k t Si-O [5]. Hai pic c ng th p h n 466 và 607 cm^{-1} c tr ng cho dao ng c a các liên k t Si-O, Ti-O trong c c u t di n TiO_4 và SiO_4 .

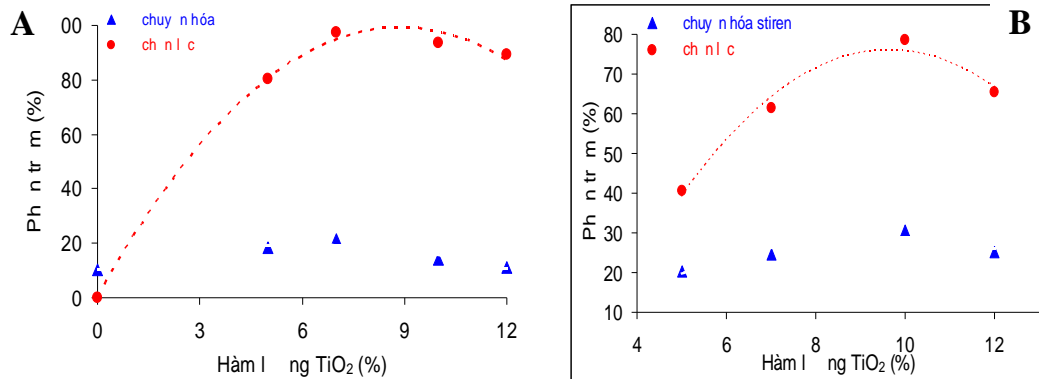
3.2. Ph n ng oxi hóa stiren

Ph n ng oxi hóa pha l ng c th c hi n trong trong bình c u, tác nhân oxi hóa là H_2O_2 . Ph n ng ph thu c m nh vào các i u ki n ph n ng, xúc tác, nhi t ph n ng, b n ch t tác nhân oxi hóa, dung môi [6-8]. xem xét nh h ng c a các y u t trên n c h n l c s n ph m mong mu n, chúng tôi t i n hành ph n ng các i u ki n th c nghi m khác nhau.

nh h ng c a hàm l ng TiO_2

Kh o sát nh h ng c a hàm l ng TiO_2 n ph n ng oxi hóa stiren c t i n hành nhi t 65 và 75 $^{\circ}\text{C}$, th i gian 4 gi , l ng xúc tác s d ng là 0,2 g, l ng stiren ban u là 0,01 mol, l ng H_2O_2 30% là 20 ml. Các k t qu c bi u di n hình 4. Khi t ng hàm l ng titan oxit t 0-12%, chuy n hóa và c h n l c benzan ehit t ng lên và t c c i xung quanh m u xúc tác 7% TiO_2 . Hình 4 c ng cho th y ph n ng oxi hóa stiren là khá ch n l c v i s n ph m benzan ehit.

V i m u tr ng không th y xu t hi n s n ph m benzan ehit m c dù kho ng 10% stiren b chuy n hóa. i u ó ch ng t TiO_2 óng vai trò xúc tác cho quá trình chuy n hóa stiren thành benzan ehit [7]. Tuy nhiên, n ng cao h n 7% TiO_2 mang trên silica thì c chuy n hóa và c h n l c s n ph m u gi m m nh ch ng t l ph n TiO_2 b co c m l i thành các h t l n h n, làm gi m n ng tâm Ti^{4+} . Do v y, c h n l c s n ph m benzan ehit gi m xu ng rõ r t [7,8].



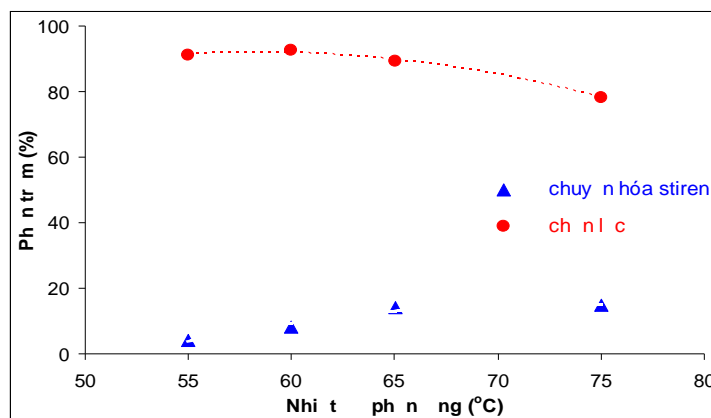
Hình 4. Mối liên hệ giữa hàm lượng TiO₂/SiO₂ và chuyển hóa stiren, chỉ số sản phẩm benzanhit nhiệt 65 °C (A) và 75 °C (B)

thực rõ hơn vai trò hoạt động của TiO₂, phần oxy hóa stiren thể hiện trên mức tăng và mức tăng của 7% TiO₂ + 93% SiO₂. Kết quả nhận được là mức tăng không cho sản phẩm benzanhit (< 1%); trong khi đó mức tăng cho chỉ số sản phẩm là không đáng kể (< 5%). Điều đáng chú ý là TiO₂ mang trên SiO₂ không nhận được là sự liên kết giữa titan oxit và silica mà có sự tương tác giữa chúng và chất mang. Trong trường hợp thêm SiO₂, sự tương tác giữa Ti⁴⁺ và nhóm SiOH của chất nền có thể dẫn đến sự hình thành Si-O-Ti [7]. Các tiểu phân titan nằm rải rác có liên kết này đóng vai trò quan trọng trong quá trình xúc tác oxy hóa êm dịu các olefin [7,8].

So sánh kết quả phần trăm hai nhiệt độ (60 và 75 °C, hình 4A và B) cho thấy việc chuyển hóa stiren và chỉ số benzanhit phụ thuộc đáng kể vào nhiệt độ phản ứng. Các kết quả phân tích GC – MS cho thấy có sự tạo thành của axit benzoic (axit benzoic) nhiệt độ cao. Rõ ràng, nhiệt độ phản ứng có tác động mạnh mẽ đến hiệu suất sản phẩm và việc nghiên cứu ảnh hưởng của yếu tố thực nghiệm này đến quá trình phản ứng là cần thiết.

nh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng thể hiện trong khoảng nhiệt độ 55 °C đến 75 °C trên mức xúc tác 10% TiO₂.

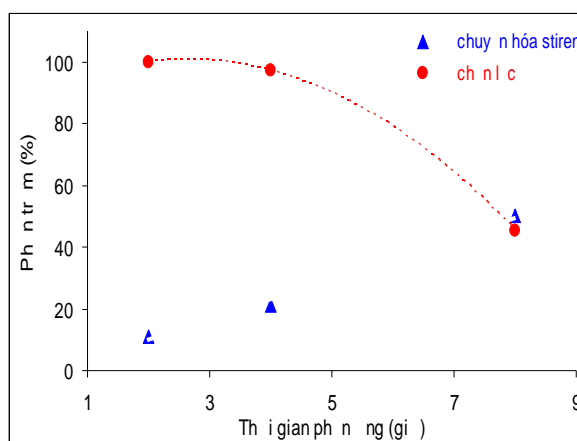


Hình 5. Sự phụ thuộc của nhiệt độ phản ứng oxy hóa stiren

Hình 5 biểu diễn mối liên hệ giữa chuyển hóa và nhiệt phân ứng công mô tả chuyển đổi sản phẩm benzen ehit có xu hướng giảm khi tăng nhiệt độ. Như vậy, nhiệt độ cao bên cạnh phản ứng oxy hóa stiren thành phenylforman ehit còn xảy ra một số phản ứng phụ khác sản phẩm benzan dehit sẽ bị chuyển hóa thành các sản phẩm khác. Kết quả phân tích GC-MS cho thấy có một số sản phẩm khác như axit benzoic, polime... nhiệt độ cao. Chính vì vậy, vì các phản ứng khác nhau là những tác nhân chính tạo thành sản phẩm không mong muốn. Hình 5 cũng cho thấy phản ứng ở nhiệt độ 60-65 °C là thích hợp cho quá trình chuyển hóa vinyl benzene thành phenylforman ehit. Do vậy, nhiệt độ phản ứng cần nằm ở 65 °C khi so sánh những đặc tính khác nhau: bản, phản ứng pháp hữu cơ xúc tác quá trình oxy hóa stiren.

nh h ã ng c a th i gian ph ã n ng

Một xúc tác ứng dụng trong công nghiệp khi áp dụng các điều kiện vận hành tốt tính. Xuất phát từ yêu cầu trên, chúng tôi đã tiến hành khảo sát phản ứng oxy hóa trên mẫu xúc tác 7% TiO₂ trong khoảng thời gian kéo dài từ 2 giờ đến 8 giờ ở 65 °C. Kết quả trình bày trong hình 6.



Hình 6. Sự biến đổi của chuyển hóa và chỉ số benzandehit theo thời gian phản ứng

Vì phản ứng oxy hóa phenol stiren tiến hành trong thời gian ngắn gián đoạn nên khi kéo dài thời gian phản ứng dần dần chuyển hóa tăng lên (hình 6). Sau 2 giờ phản ứng, sản phẩm thu được duy nhất là benzandehit một phần chuyển hóa khiếm tốn là 11,2%. Tuy nhiên, chuyển hóa tăng gấp 2-5 lần khi tăng thời gian phản ứng lên 4-8 giờ. Hình 6 cho thấy sau 8 giờ phản ứng, trên 50% stiren sẽ bị chuyển hóa như chỉ số của sản phẩm mong muốn là khá thấp (45%). Bên cạnh đó, một lượng đáng kể các sản phẩm oxy hóa sâu (axit benzoic,...) đã được tạo thành. Trong môi trường oxy hóa (có mặt H₂O₂/xúc tác), một phần benzandehit bị chuyển hóa thành axit benzoic dần dần sẽ giảm mạnh chỉ số sản phẩm (hình 6) [7,9]. Kết quả này cho phép nghiên cứu khoảng thời gian phản ứng khoảng 4 giờ trên thời gian phản ứng oxy hóa phenol stiren là thích hợp.

4.K T L U N

Để điều chỉnh thành công vật liệu TiO₂/SiO₂ từ ngu n ban đầu là SiO₂ vô nh hình và Ti(i-PrO)₄. Các mẫu xúc tác có hàm lượng TiO₂/SiO₂ từ 0-12 %.

Để khảo sát cấu trúc xúc tác bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phân tích phổ hồng ngoại (IR), phân tích nhiệt và hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả XRD cho thấy hàm

l ượng TiO_2 thấp (< 5%) không có tín hiệu nhiễu xạ của titan oxit. Hình ảnh SEM cho thấy các hạt xúc tác hình cầu có kích thước khác nhau với đường kính trung bình từ vài micromet.

Các mẫu xúc tác TiO_2/SiO_2 tổng hợp bằng phương pháp tẩm ra khác nhau qua việc phản ứng oxy hóa stiren thành benzandehit. Mẫu xúc tác có hàm lượng 7% TiO_2 cho hoạt tính xúc tác khá tốt. Các yếu tố thực nghiệm như nhiệt độ, thời gian phản ứng cần xem xét. Kết quả cho thấy nhiệt độ thích hợp là 65 °C sau 4 giờ phản ứng.

STUDY ON CATALYTIC ACTIVITY OF TiO_2/SiO_2 IN THE OXIDATION OF STYRENE

Nguyen Tien Thao, Nguyen Thi Ngoan, Dang Van Long
University of Natural and Science, VNU-HN

ABSTRACT: All TiO_2/SiO_2 samples were prepared by the impregnation of $Ti(i-PrO)_4$ in isopropanol at room temperature followed drying and calcination. The solids were characterized by several techniques including X - ray diffraction (XRD), IR spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM). No reflection lines of TiO_2 are detected at a low content of TiO_2 (< 7%), but are more visible at a higher concentration. The catalysts are tested in the liquid oxidation of styrene under mild conditions, producing mainly benzaldehyde. The effects of variables on the catalytic activity are also investigated.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. V.R. Choudhary, P.A. Chaudhari, V.S. Narkhede, *Solvent-free liquid phase oxidation of benzylic alcohol to benzaldehyde by molecular oxygen using non-noble transition metal containing hydrotalcite-like solid catalysts*, Catal. Commun. 4, 171-175, (2003).
- [2]. X. Wang, G. Wu, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed by Cr (salen) complexes immobilized on MCM-41*, J. Mol. Catal. A 276, 88-97, (2007).
- [3]. M. Cozzolion, M. Di Serio, R. Tesser, E. Santacesaria, *Grafting of titanium alkoxides on high-surface SiO_2 support: an advanced technique for the preparation of nanostructured TiO_2/SiO_2 catalysts*, Appl. Catal. A 325, 256-262, (2007).
- [4]. Liang Niel, Ke Ke Xin, Wen Sheng Li, Xiao Ping Zhou, *Benzaldehyde synthesis via styrene oxidation by O_2 over TiO_2 and TiO_2/SiO_2* , Catal. Commun. 8, 488-492, (2007).
- [5]. José Aguado, Rafael Van Grieken, María- José López-Munoz, Javier Marugán, *A comprehensive study of the synthesis, characterization and activity of TiO_2 and mixed TiO_2/SiO_2 photocatalysts*, Appl. Catal. A 312, 202-212, (2006).
- [6]. Bonelli, M. Cozzolino, R. Tesser, M. Di Serio, M. Piumetti, E. Garrone, E. Santacesaria, *Study of the surface acidity of TiO_2/SiO_2 catalysts by means of FTIR measurements of CO and NH_3 adsorption*, J. Catal. 246, 293-300, (2007).
- [7]. Marco Dusi, Tamas Mallat, Alfons Baiker, *Epoxidation of functionalized olefins over solid catalysts*, Catal. Rev. Sci. Eng. 42(1&2), 213-278, (2007).

- [8]. Chen E. Ramachandran, Hongwei Du, Yoo Joong Kim, Myafair C. Kung, Randall Q. Snurr, Linda, J. Broadbelt, *Solvent effects in the epoxidation reaction of 1-hexene with titanium silicate-1 catalyst*, J. Catal. 253, 148-158, (2008).
- [9]. M. C. Capel- Sanchez, J. M. Campos- Martin, J. L. G. Fierro, M. P. De Fructos, A. Padilla Polo, *Effective alkene epoxidation with dilute hydrogen peroxide on amorphous silica-supported titanium catalysts*, Chem. Commun. 8, 855-856, (2000).