

NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG OXY HÓA TOLUENE THÀNH BENZALDEHYDE BẰNG OXI KHÔNG KHÍ TRÊN XÚC TÁC OXYT KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP MANG TRÊN CHẤT MANG RẮN

Trần Thanh Vũ, Trần Thị Việt Hoa, Phạm Thành Quân,
Bùi Đức Tôn, Trần Duy Thăng, Tống Thanh Danh
Trường Đại Học Bách Khoa, ĐHQG-HCM

TÓM TẮT: Phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde sử dụng xúc tác MoO_3 trên chất mang rắn là TiO_2 và bentonite đã được hoạt hóa bằng axit. Phản ứng cho thấy có thể đạt được hiệu suất khá cao.

Từ khóa: oxy hóa, toluene, benzaldehyde.

1. GIỚI THIỆU

Phản ứng oxy hóa, đặc biệt là phản ứng oxy hóa hydrocacbon, đóng vai trò quan trọng trong sản xuất công nghiệp và đời sống. Các sản phẩm của phản ứng oxy hóa như aldehyde, ceton, acid, ... được sử dụng làm dung môi và là các hợp chất trung gian trong tổng hợp hữu cơ.

Trước đây, để tổng hợp các hợp chất ancol, cacbonyl hoặc acid cacboxylic, phương pháp oxy hóa truyền thống dùng các tác nhân trong pha lỏng như dung dịch KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trong các môi trường khác nhau để oxy hóa. Sản phẩm sau phản ứng phải qua nhiều giai đoạn tách rửa, làm tinh nên gây ô nhiễm môi trường.

Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu khả năng phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng xúc tác oxyt kim loại chuyển tiếp MoO_3 mang trên chất mang rắn là TiO_2 và bentonite Bình Thuận đã được xử lý và hoạt hóa bằng HCl .

2. THỰC NGHIỆM

Sơ chế và tinh chế khoáng sét:

Bentonite Bình Thuận nguyên khai được nghiền mịn và rây qua rây 100 MESH để loại các tạp chất thô. Tạo dung dịch huyền phù (10%) bentonite trong nước, khuấy liên tục trong 3 giờ, đổ dung dịch vào ống đong 1 lít, để lắng trong 24 giờ. Sau đó dùng ống xiphông lấy phần trên, bỏ phần cặn lắng dưới.

Phần lỏng được đem hút chân không và sấy ở 120°C . Bentonite sau khi lọc được hoạt hóa bằng HCl 10%, khuấy liên tục trong 3 giờ ở 70°C , với tỷ lệ rắn lỏng là 1:22 (tính theo khối lượng khô tuyệt đối), sau đó đem lọc và rửa bằng nước hết ion Cl^- , sấy khô, nghiền mịn thu được bentonit- H^+ .

Điều chế xúc tác mang trên chất mang:

Cân lượng thích hợp amonium molydate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ rồi hòa tan với lượng nước vừa đủ ở nhiệt độ thường. Cho chất mang TiO_2 rắn dạng anatase hoặc bentonit- H^+ vào dung dịch amonium molydate để đạt hàm lượng MoO_3 thích hợp. Chất rắn sau khi nung được nghiền mịn qua rây 100 Mesh. Phần qua rây được sử dụng làm xúc tác cho phản ứng.

Khảo sát phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng xúc tác MoO_3 mang trên chất mang TiO_2 hoặc bentonit- H^+ :

Cân 1g xúc tác cho vào thiết bị phản ứng, gia nhiệt và hoạt hóa xúc tác trong nitơ 500°C trong vòng 3 giờ. Mở dòng oxy, dòng khí nitơ bão hòa toluene, điều chỉnh lưu lượng kế sao cho đạt được các thông số lưu lượng cần khảo sát. Sản phẩm được định lượng bằng phương pháp sắc ký khí.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

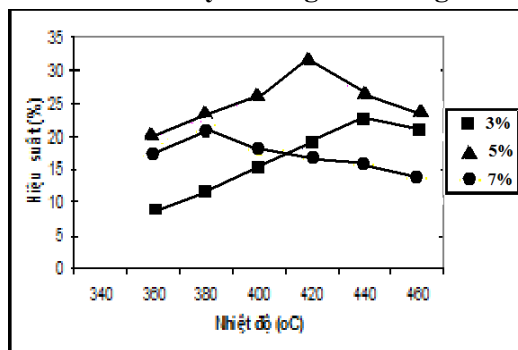
Kết quả đo bề mặt riêng

Bảng 1: Bề mặt riêng xúc tác theo % hàm lượng MoO_3 mang trên chất mang.

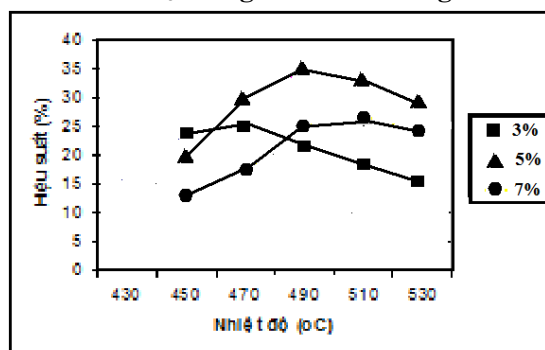
Xúc tác	Bề mặt riêng (m^2/g)	Xúc tác	Bề mặt riêng (m^2/g)
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 3%	21.03	$\text{MoO}_3/\text{bent-H}^+$ 3%	75.72
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 5%	19.09	$\text{MoO}_3/\text{bent-H}^+$ 5%	58.09
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 7%	14.15	$\text{MoO}_3/\text{bent-H}^+$ 7%	38.12

Như vậy, bề mặt riêng của xúc tác giảm đều khi hàm lượng của MoO_3 là 3% và 5% và giảm mạnh khi hàm lượng MoO_3 là 7%.

Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng oxi không khí trên xúc tác MoO_3 mang trên chất mang:



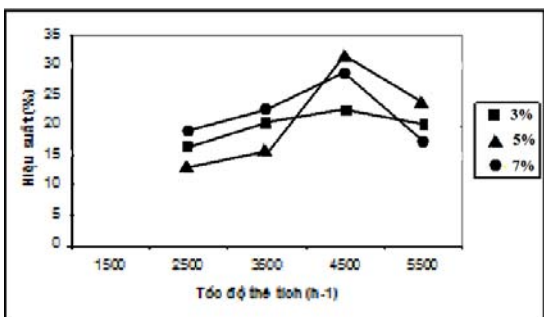
Đồ thị 1: Ảnh hưởng nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng xúc tác $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ theo hàm lượng 3%, 5% và 7%.



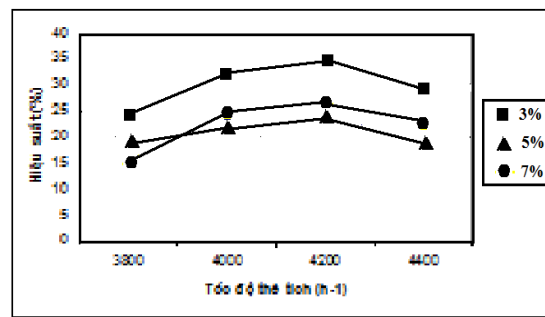
Đồ thị 2: Ảnh hưởng nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng xúc tác $\text{MoO}_3/\text{bent-H}^+$ theo hàm lượng 3%, 5% và 7%.

Kết quả khảo sát cho thấy nhiệt độ là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde trên xúc tác rắn. Từ kết quả đồ thị 1 cho thấy: khi tăng nhiệt độ thì hiệu suất phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng xúc tác MoO_3 mang trên TiO_2 tăng và đạt cực đại lần lượt tại 440 °C (đối với xúc tác có hàm lượng 3%), 420 °C (5%) với hiệu suất cao nhất là 31.44% và 380°C (7%). Sau các điểm cực đại hiệu suất sẽ giảm khi ta tăng nhiệt độ. Kết quả thu được tương tự đối với phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng xúc tác MoO_3 mang trên bent- H^+ . Điểm đạt hiệu suất cực đại lần lượt tại 470°C (đối với xúc tác có hàm lượng 3%), 490°C (5%) với hiệu suất cao nhất là 34.80% và 510°C (7%). Sau các điểm cực đại hiệu suất sẽ giảm khi ta tăng tiếp tục nhiệt độ.

Ảnh hưởng của tốc độ thể tích đến hiệu suất phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng oxi không khí trên xúc tác MoO_3 mang trên chất mang:



Đồ thị 3: Ảnh hưởng tốc độ thể tích đến hiệu suất phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng xúc tác MoO₃/TiO₂ theo hàm lượng 3%, 5% và 7%.

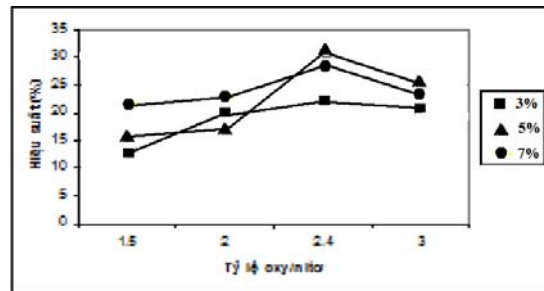


Đồ thị 4: Ảnh hưởng tốc độ thể tích đến hiệu suất phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng xúc tác MoO₃/bent-H⁺ theo hàm lượng 3%, 5% và 7%.

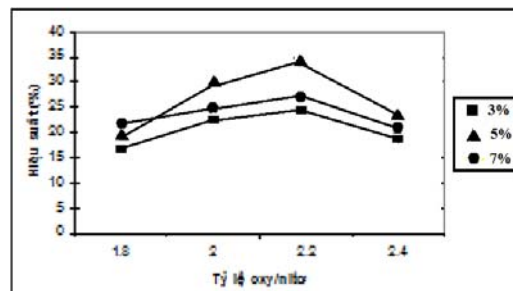
Kết quả khảo sát cho thấy tốc độ thể tích cũng là một trong các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phản ứng. Đồ thị 3 cho thấy, khi tăng tốc độ thể tích đạt 4.500 h⁻¹ thì hiệu suất phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng xúc tác MoO₃/TiO₂ đạt cực đại lần lượt là 31.44% (5%). Khi tiếp tục tốc độ thể tích thì hiệu suất sẽ giảm xuống. Đối với xúc tác MoO₃/bent-H⁺ thì hiệu suất đạt cực đại tại giá trị tốc độ thể tích 4.200 h⁻¹ là 34.80%.

Ảnh hưởng của tỷ lệ oxy/nitơ đến hiệu suất phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng oxi không khí trên xúc tác MoO₃ mang trên chất mang

Kết quả khảo sát cho thấy phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng oxi không khí trên xúc tác MoO₃/TiO₂ có hiệu suất cao nhất tại tỷ lệ oxy/nitơ là 2.4:1. Khi tiếp tục tăng tỷ lệ này thì hiệu suất sẽ giảm xuống. Từ đồ thị 6, tại tỷ lệ oxy/nitơ 2.2:1 thì hiệu suất sẽ đạt cao nhất.



Đồ thị 5: Ảnh hưởng tỷ lệ oxy/nitơ đến hiệu suất phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng xúc tác MoO₃/TiO₂ theo hàm lượng 3%, 5% và 7%.



Đồ thị 6: Ảnh hưởng tỷ lệ oxy/nitơ đến hiệu suất phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng xúc tác MoO₃/bent-H⁺ theo hàm lượng 3%, 5% và 7%.

4. KẾT LUẬN

Phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng xúc tác oxýt MoO₃ mang trên TiO₂ đạt hiệu suất cao nhất là 31.44% tại điều kiện nhiệt độ là 420°C, tốc độ thể tích là 4500 h⁻¹ và tỷ lệ oxy/nitơ là 2.4.

Phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng xúc tác oxýt MoO₃ mang trên bent-H⁺ đạt hiệu suất cao nhất là 34.80% tại điều kiện nhiệt độ là 420°C, tốc độ thể tích là 4500 h⁻¹ và tỷ lệ oxy/nitơ là 2.4.

Đã xác định được vai trò của bentonit hoạt hóa như là chất mang, đồng thời là chất xúc tác, tức làm tăng hiệu suất chuyển hóa toluene thành benzaldehyde. Kết quả công trình cũng mở ra hướng nghiên cứu ứng dụng bentonite Bình Thuận – nguồn nguyên liệu dồi dào của Việt Nam trong công nghệ tổng hợp các hợp chất hữu cơ.

STUDY OF OXIDATION OF TOLUENE TO BENZALDEHYDE BY OXYGEN IN THE AIR USING TRANSITION METAL OXIDE CATALYSTS OVER SOLID LIGANDS

Tran Thanh Vu, Tran Thi Viet Hoa, Pham Thanh Quan,
Bui Duc Ton, Tran Duy Thang, Tong Thanh Danh
University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT: *The oxidation reaction of toluene to benzaldehyde by MoO_3 /acid-treated bentonite and TiO_2 were conducted in gas phase. The experiment result show that the catalyst has significantly improved the reaction yield.*

Keywords: *oxidation, toluene, benzaldehyde.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Phạm Văn An, Hồ Vương Bính và cộng sự, *Đánh giá triển vọng và khả năng sử dụng bentonite kiềm vùng Thuận Hải*, Báo cáo nghiệm thu đề tài – Viện Địa Chất Khoáng Sản Hà Nội (1990).
- [2]. Vũ Anh Tuấn, Nguyễn Hữu Phú, *Nghiên cứu phản ứng oxy hóa toluene pha hơi trên xúc tác $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$* , Tạp chí Hóa học T26, số 4, trang 18-19 (1988).
- [3]. Dmitri A. Bulushev, Fabio Raione, Libou Kiwi-Misker, *Partial oxidation of toluene to benzaldehyde and benzoic acid over model vanadia/titania catalysts: role of vanadia species*, Catalysts Today 96, 195-203, p.327-336 (2004).
- [4]. Mata Ponzi, Claudia Duschatzky, Alfredo Carracull, Esther Ponzi, *Obtain benzaldehyde via promoted V_2O_5 catalysts*, Applied Catalysis A: General 169 (1998).