

OXI HÓA CHỌC LỘC ANCOL BENZYLIC TRÊN XÚC TÁC PEROVSKIT CHỨA CROM MANG TRÊN OXIT MAO QUẢN TRUNG BÌNH

Đến Tòa soạn 29-9-2008

NGÔ THỊ THUẬN, NGUYỄN TIẾN THẢO, PHẠM THỊ THẨM
Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQGHN

ABSTRACT

A perovskite containing-chromium supported on the mesoporous material was synthesized by hydrothermal method using hexadexyl trimethyl ammonium bromide. The solid was characterized by several techniques including X-ray diffraction, SEM, TEM, and Raman spectroscopy. The obtained material has been tested for the liquid oxidation of benzyl alcohol under milder conditions. A rather high selectivity to benzaldehyde is formed.

I - MỞ ĐẦU

Benzandehit có nhiều ứng dụng trong sản xuất nước hoa, phẩm nhuộm, y dược, và công nghiệp hóa học [1]. Phần lớn benzandehit hiện nay được tổng hợp từ phản ứng oxi hóa ancol benzylic. Hiệu suất và độ chọn lọc sản phẩm phụ thuộc nhiều vào điều kiện tiến hành phản ứng cũng như bản chất xúc tác [1 - 5]. Tuy nhiên, xu hướng tổng hợp mới hiện nay là sử dụng xúc tác dị thể cũng như tác nhân oxi hóa sạch (oxi không khí, H_2O_2) để bảo vệ môi trường và vẫn mang lại hiệu quả kinh tế cao [2 - 5]. Bên cạnh những xúc tác truyền thống như vanadi, sắt, crom, mangan oxit mang trên nền silica, nhôm oxit, zeolit... cho hiệu suất không cao thì các xúc tác phức hợp chứa crom, mangan đang được chú ý nhiều [3, 4]. Họ vật liệu mới này có khả năng oxi hóa pha lỏng các ancol thành andehit với độ chọn lọc khá cao [2, 5 - 7].

Với mục tiêu tìm kiếm hệ xúc tác có khả năng chuyển hóa hiệu quả ancol benzylic thành benzandehit, chúng tôi đã tiến hành tổng hợp và nghiên cứu đặc trưng xúc tác của hỗn hợp oxit ở dạng mao quản trung bình chứa crom (La-Cr-Zr). Những kết quả ban đầu cho thấy mẫu xúc

tác chứa crom oxit mang trên chất mang La-Zr có hoạt tính khá cao trong phản ứng oxi hóa ancol benzylic thành benzandehit.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp xúc tác

Hỗn hợp oxit mao quản trung bình chứa crom (La-Cr-Zr) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Các ion kim loại được đưa vào theo tỉ lệ mol (La + Cr/La + Cr + Zr) bằng 0,5, tỉ lệ mol (La/Cr/Zr) bằng 1/1/2. Tiền phức chất La-Cr xitrat được chuẩn bị bằng cách cho 2,91 gam $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; 2,10 gam $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; 3,21 gam axit xitric vào 5,5 gam chất hoạt động bề mặt hexadexyl trimetyl amoni bromua được hòa tan trong 120 ml nước cất chứa 30 ml dung dịch HCl 10%. Hỗn hợp được khuấy khoảng 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó thêm vào 50 ml dung dịch $ZrOCl_2$ (3,25 g) và tiếp tục khuấy trong 2 giờ, thêm 80 ml dung dịch NaOH 2 M vào hỗn hợp và điều chỉnh pH dung dịch đến 11- 12. Tiếp tục khuấy trong 6 giờ. Ủ hỗn hợp thu được ở $120^\circ C$ trong 2 ngày trước khi lọc rửa kết tủa bằng nước cất và cồn. Sấy khô và nung kết tủa ở $550^\circ C$ trong 6 giờ.

2. Đặc trưng xúc tác

Nhiều xạ tia X được chụp trên máy D8ADVANCE, ống phát tia $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056$ Å), cường độ dòng ống phát 40 mA, góc quét 2θ từ $0 - 70^\circ$, tốc độ góc quét $0,2^\circ/\text{phút}$, tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội. Hình ảnh SEM được ghi tại Viện Vật liệu – Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ Raman được đo ở bước sóng 488 nm của Ar-Laser tại Viện Vật liệu – Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Ảnh TEM được đo tại viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.

3. Phản ứng oxi hóa ancol benzylic

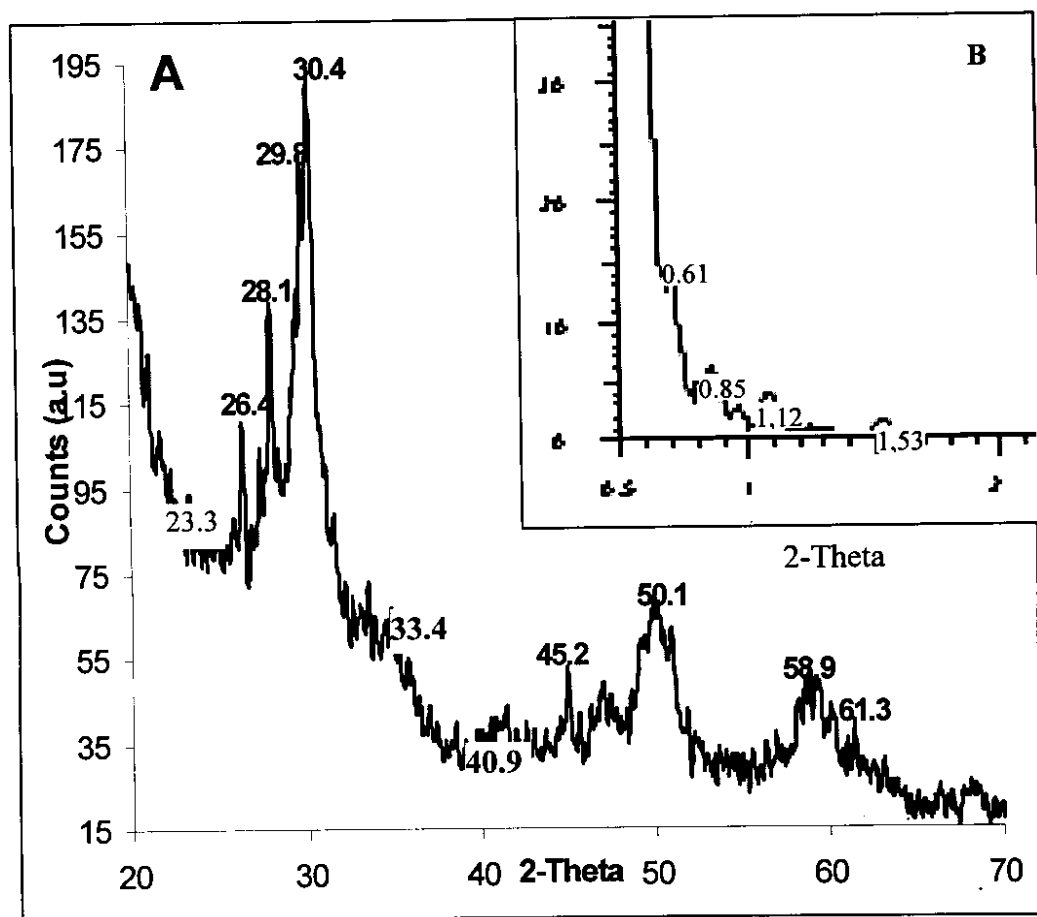
Phản ứng oxi hóa ancol benzylic được thực hiện ở pha lỏng với tác nhân oxi hóa là H_2O_2 . Sản phẩm phản ứng được phân tích bằng phương pháp chuẩn nội trên máy sắc khí kí khối phổ

liên hợp (GC-MS) tại Trung tâm Hóa dầu, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Kết quả nhiễu xạ tia X

Bằng phương pháp thủy nhiệt, mẫu xúc tác chứa lanthan-crom-zirconi (LCZ) chuẩn bị được tính toán theo tỉ lệ mol của tiền chất ban đầu là $\text{La} + \text{Cr}/\text{La} + \text{Cr} + \text{Zr} = 0,5$. Mẫu chất rắn được kiểm tra cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X với góc nhiễu xạ trong khoảng rộng $2\theta = 0 - 70^\circ$. Hình 1 trình bày phổ Ronghen mẫu LCZ trong các khoảng góc nhiễu xạ khác nhau. Trong vùng góc nhiễu xạ rộng ($2\theta = 20 - 70^\circ$), giản đồ Ronghen (hình 1A) cho thấy mẫu vật liệu chứa hỗn hợp các kim loại oxit. Thực vậy,



Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu LCZ: A góc lớn, B: góc nhỏ ($0-2^\circ$)

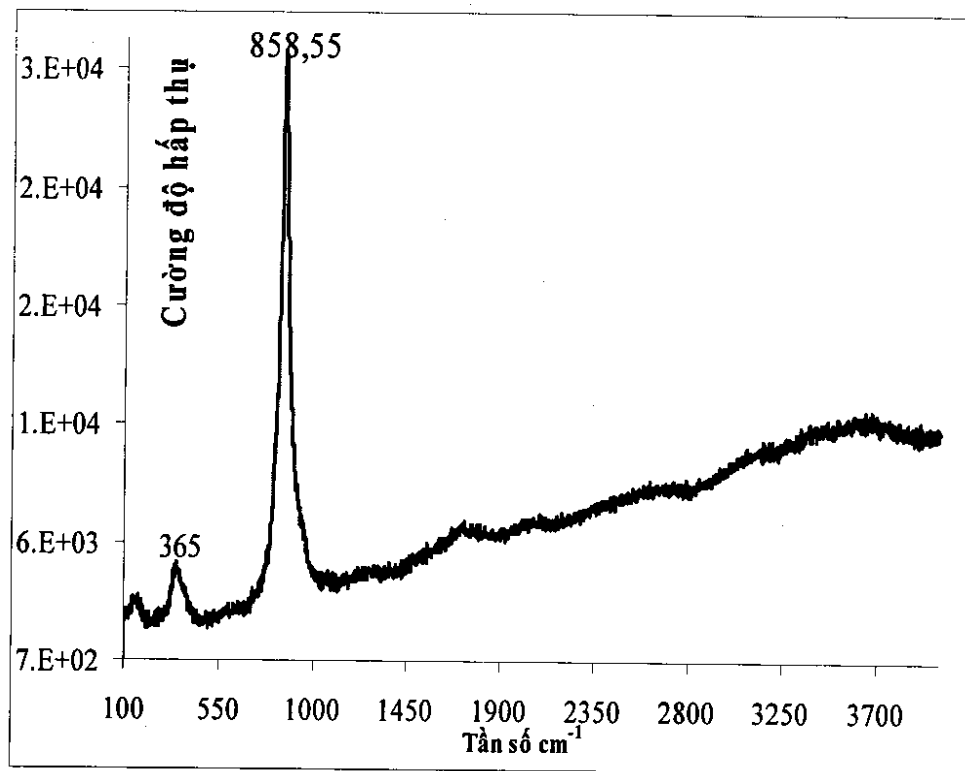
các pic có góc $2\theta = 28,1; 30,4; 33,5^\circ$ đặc trưng cho pha ziconi oxit, chứng tỏ một lượng đáng kể ziconi nằm dưới dạng đơn oxit. Phổ nhiễu xạ tia X không xuất hiện các pic đặc trưng cho pha đơn oxit của crom và lanthan; thay vào đó là các tín hiệu khá mạnh ở $2\theta = 29,8; 49,5; 50,1; 61,3$ đặc trưng cho sự hình thành của pha hỗn hợp oxit La-Zr khi so sánh với mẫu phổ chuẩn JCPDS No. 01-086-338 (JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Các tín hiệu nhiễu xạ yếu ở $2\theta = 23,3; 33,4; 40,9; 47,1; 58,9^\circ$ là các pic đặc trưng cho pha tinh thể của perovskit LaCrO_3 tạo thành ở nhiệt độ nung thấp (550°C) [8]

Phổ XRD cũng chỉ ra sự tạo thành của các hạt nano oxit La - Zr với sự mở rộng của các pic nhiễu xạ tia X ở các góc đặc trưng $29,8$ và $50,1^\circ$. Trong khi đó, phổ nhiễu xạ tia X góc nhỏ có sự xuất hiện một số pic với cường độ thấp trong khoảng góc $2\theta = 0,7 - 1,5^\circ$, được giải thích là do

sự hình thành pha meso-oxit kém trật tự của La-Zr [9].

2. Phổ Raman

Phổ Raman là công cụ hữu ích nghiên cứu đặc trưng xúc tác chứa crom mang trên chất mang bởi vì nó có thể cho phép phân biệt cấu trúc khác nhau của các tiểu phân crom oxit bề mặt. Giảm đồ Raman của mẫu LCZ nung ở 550°C được chỉ ra ở hình 2. Pic ở tần số $858,5\text{ cm}^{-1}$ có cường độ mạnh đặc trưng cho dao động của cấu liên kết Cr-O-Cr của các tiểu phân polycromat [10-11]. Pic ở 365 cm^{-1} của mẫu nung ở 550°C tương ứng với sự phá vỡ liên kết Cr-O [10-11]. Sự vắng mặt của các tín hiệu của La_2O_3 (ở các tần số đặc trưng: $104, 191, 408\text{ cm}^{-1}$) trên giảm đồ Raman (hình 2) chứng tỏ lantan không tồn tại dạng đơn oxit mà tạo thành pha mesoxit với ziconi (La-Zr), perovkit với crom (LaCrO_3) phù hợp với kết quả nghiên cứu nhiễu xạ tia X [12].



Hình 2: Phổ Raman của mẫu La-Cr-Zr nung ở 550°C

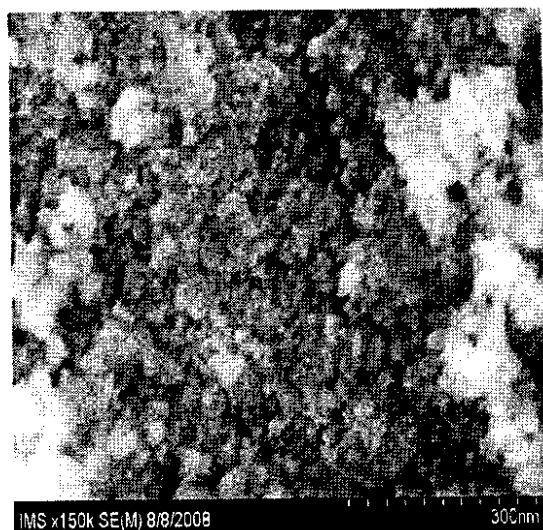
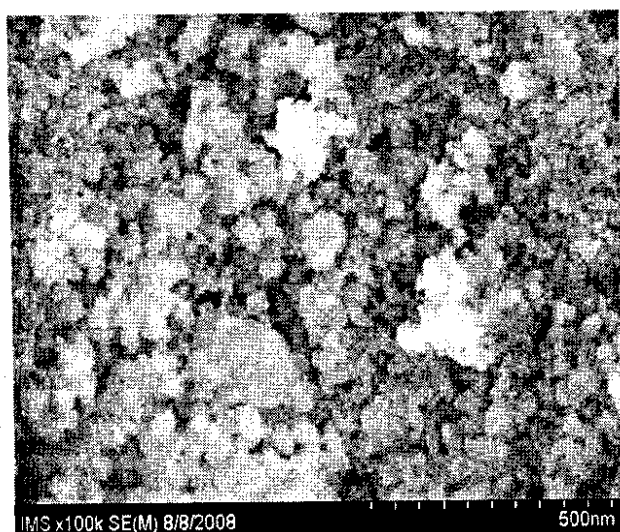
3. Ảnh SEM và TEM

Hình 3 đưa ra ảnh SEM của mẫu xúc tác

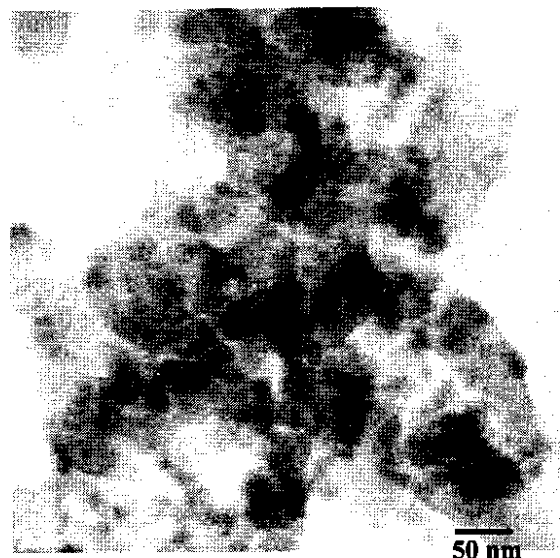
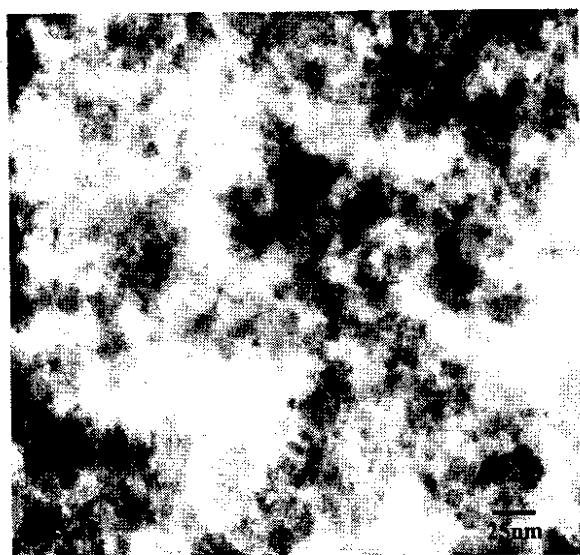
chứa La-Cr-Zr sau khi nung ở 550°C để loại bỏ chất tạo cấu trúc. Kết quả cho thấy các hạt thu

được có kích thước nhỏ, đồng đều có đường kính từ 0,3 μm đến vài micromet. Hạt xúc tác được tạo bởi các nhóm hạt cơ bản có kích thước nanomet. Do vậy, bề mặt xúc tác tạo bởi các khoảng không gian giữa hạt cơ sở, tạo nên cấu trúc bề mặt xốp. Hình ảnh SEM cũng cho thấy

có sự tạo thành các hốc ngoài, với các kênh mao quản ngoài được hình thành từ sự nhóm hợp các hạt cơ bản. Hình ảnh TEM cho ta những nhận định rõ ràng hơn về cấu trúc, hình dạng mao quản và hình thể học mẫu vật liệu thu được.



Hình 3: Ảnh SEM của mẫu $\text{La+Cr/La+Cr+Zr} = 0,5$



Hình 4: Ảnh TEM của mẫu $\text{La+Cr/La+Cr+Zr} = 0,5$

Hình 4 minh họa mẫu xúc tác oxit La-Cr-Zr phân bố đồng thể với cấu trúc mao quản kém trật tự. Hình ảnh TEM chỉ rõ đường kính hạt các

hạt cơ bản khoảng 25 - 50 nm. Sự phong phú về cấu trúc bề mặt và sự tồn tại các kiểu cấu trúc mao quản này góp phần cải thiện đáng kể khả

năng vận chuyển, khuếch tán của tác nhân, sản phẩm trong quá trình phản ứng trên các tâm hoạt động trong khung mạng cấu trúc [9].

4. Phản ứng oxi hóa pha lỏng ancol benzylic

Mẫu xúc tác thu được thử với phản ứng oxi hóa ancol benzylic. Phản ứng được thực hiện ở

pha lỏng, sử dụng tác nhân oxi hóa là H_2O_2 , trong thời gian 4 giờ, lượng H_2O_2 nhỏ dần vào trong bình phản ứng ở nhiệt độ thích hợp. Kết quả phân tích thu được sản phẩm chính benzandehit và một lượng nhỏ axit benzoic. Bảng 1 tóm tắt kết quả thu được ban đầu của phản ứng oxi hóa ancol benzylic.

Bảng 1: Oxi hóa ancol benzylic trên xúc tác La-Cr-Zr sau khi nung ở 550°C

Nhiệt độ, °C	Độ chuyển hóa, %	Độ chọn lọc benzandehit, %
Nhiệt độ phòng	< 1	-
35	12,3	95,3
45	32,9	95,2
55	35,3	70,1
65	35,8	33,7

Kết quả nhận được cho thấy phản ứng oxi hóa ancol benzylic thành benzandehit có thể xảy ra ở nhiệt độ khá thấp (30 - 50°C) và khá chọn lọc với sản phẩm benzandehit, khác với các kết quả nhận được trước đây. Do phản ứng ở điều kiện êm dịu nên đã hạn chế các phản ứng phụ và sự chuyển hóa thứ cấp của benzandehit. Điều này giải thích độ chọn lọc cao của benzandehit ở 35°C. Tuy nhiên, độ chuyển hóa ở nhiệt này là không cao dẫn đến hiệu suất phản ứng thấp. Khi tăng nhiệt độ lên 45°C, độ chuyển hóa ancol benzylic tăng khoảng 2,5 lần nhưng độ chọn lọc sản phẩm vẫn duy trì ở giá trị cao (> 95%). Điều này cho thấy mẫu xúc tác La + Cr/La + Cr + Zr = 0,5 tỏ ra khá hiệu quả cho phản ứng oxi hóa pha lỏng ancol benzylic ở nhiệt độ thấp. Tiếp tục tăng nhiệt độ phản ứng nhằm tăng hiệu suất benzandehit tạo thành thu được kết quả trái lại, độ chuyển hóa tăng nhưng độ chọn lọc sản phẩm giảm xuống 71% ở 55°C và còn 33,7% ở 65°C (bảng 1). Bảng 1 cũng cho thấy nhiệt độ tiến hành phản ứng có ảnh hưởng trực tiếp đến độ chuyển hóa và độ chọn lọc. Ở nhiệt độ cao trong sự có mặt của hidro peoxit (H_2O_2), song song với quá trình oxi hóa ancol benzylic thì một phần sản phẩm benzandehit đã bị chuyển hóa thứ cấp thành các sản phẩm oxi hóa sâu (axit benzoic). Với những kết quả nghiên cứu ban đầu trên đây cho phép chúng tôi đưa ra nhận định rằng mẫu vật liệu La-Cr-Zr điều chế được là chất xúc tác khá hiệu quả cho quá trình oxi

hóa chọn lọc ancol benzylic thành benzandehit dưới điều kiện êm dịu (< 50°C). Kết quả này là tiền đề khích lệ cho những bước nghiên cứu sâu tiếp theo về tổng hợp và ứng dụng làm xúc tác của họ vật liệu này.

IV - KẾT LUẬN

1. Đã điều chế được xúc tác perovskit, oxit chứa crom mang trên mao quản trung bình bằng phương pháp thủy nhiệt có sử dụng chất tạo cấu trúc hexadexyl trimetyl amoni bromua.

2. Đặc trưng xúc tác của mẫu vật liệu được kiểm tra bằng các phương pháp vật lý hiện đại như nhiễu xạ tia X, phổ Raman, SEM, TEM. Kết quả cho thấy xúc tác thu được là pha hỗn hợp của oxit, perovskit. Mẫu chất rắn có cấu trúc xốp, chứa các hạt xúc tác kích thước nanomet.

3. Bước đầu nghiên cứu ứng dụng mẫu vật liệu La + Cr/La + Cr + Zr oxit làm xúc tác cho phản ứng oxi hóa pha lỏng ancol benzylic thành benzandehit bằng H_2O_2 . Kết quả ban đầu cho thấy mẫu xúc tác có khả năng chuyển hóa chọn lọc ancol benzylic thành benzandehit dưới điều kiện êm dịu (30 - 40°C).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. G. Buonomenna, E. Drioli. Appl. Catal.

- B 79, 35 - 42 (2008).
2. X. Wang, G. Wu, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 276, 86 (2007).
3. Z. Weng, G. Liao, J. Wang, X. Jian. *Catal. Commun.*, 8, 1493 (2007).
4. M. G. Buonomenna, A. Figoli, I. Spezzano, E. Drioli. *Catal. Commun.*, 9, 2209 (2008).
5. G. Wu, X. Wang, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun. *Catal. Today*, 131, 402 (2008).
6. S. Xiang, Y. Zhang, Q. Xin, C. Li. *Chem. Commun.*, 2696 (2002).
7. H. Zhang, Y. Zhang, Q. Xin, C. Li. *Chem. Commun.*, 1209 (2005).
8. Q. Zhang, J. Lu, F. Saito. *Powder Technol.*, 122, 145 (2002).
9. D. Trong On, S. V. Nguyen. S. Kaliaguine. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 2724 (2005).
10. M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, A. Iglesias-Juez, A. B. Hungria, J. A. Anderson, J.C. Conesa J. Soria. *J. Catal.*, 214, 220 (2003).
11. B. M. Weckhuysen, I.E. Wach. *J. Phys. Chem. B* 101, 2793 (1997).
12. B. Grzybowska, J. Sloczynski, R. Grabowski, K. Wcislo, A. Kozłowska, J. Stoch, J. Zielinski. *J. Catal.*, 178, 687 (1998).

- B 79, 35 - 42 (2008).
2. X. Wang, G. Wu, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 276, 86 (2007).
 3. Z. Weng, G. Liao, J. Wang, X. Jian. *Catal. Commun.*, 8, 1493 (2007).
 4. M. G. Buonomenna, A. Figoli, I. Spezzano, E. Drioli. *Catal. Commun.*, 9, 2209 (2008).
 5. G. Wu, X. Wang, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun. *Catal. Today*, 131, 402 (2008).
 6. S. Xiang, Y. Zhang, Q. Xin, C. Li. *Chem. Commun.*, 2696 (2002).
 7. H. Zhang, Y. Zhang, Q. Xin, C. Li. *Chem. Commun.*, 1209 (2005).
 8. Q. Zhang, J. Lu, F. Saito. *Powder Technol.*, 122, 145 (2002).
 9. D. Trong On, S. V. Nguyen. S. Kaliaguine. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 2724 (2005).
 10. M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, A. Iglesias-Juez, A. B. Hungria, J. A. Anderson, J.C. Conesa J. Soria. *J. Catal.*, 214, 220 (2003).
 11. B. M. Weckhuysen, I.E. Wach. *J. Phys. Chem. B* 101, 2793 (1997).
 12. B. Grzybowska, J. Sloczynski, R. Grabowski, K. Wcislo, A. Kozłowska, J. Stoch, J. Zielinski. *J. Catal.*, 178, 687 (1998).