

# OXY HÓA 1-BUTANOL VÀ 1-PENTANOL BẰNG TÁC NHÂN OXY HÓA TRÊN PHA RẮN KHÔNG DUNG MÔI

Trần Thanh Vũ, Trần Thị Việt Hoa, Phạm Thành Quân  
Khoa CN Hóa học- Trường Đại học Bách Khoa TP Hồ Chí Minh

## TÓM TẮT

Phản ứng oxy hóa 1-butanol và 1-pentanol tạo thành acid butanoic và pentanoic với xúc tác bentonit hoạt hóa bằng acid và  $CuSO_4.5H_2O$  được thực hiện trong pha rắn khan nước. Phản ứng oxy hóa rượu thành acid bởi  $KMnO_4/acid-treated\ bentonite$  và  $CuSO_4.5H_2O$  cho hiệu suất cao ( 73,2 và 69,5 %). Acid điều chế được đạt các tiêu chuẩn thương mại.

## ABSTRACT

The oxidation reaction of 1-butanol and 1-pentanol to butanoic and pentanoic acid by oxidation reagent/acid-treated bentonite and  $CuSO_4.5H_2O$  were conducted in dry media. The oxidation reaction of alcohols to acids by  $KMnO_4/acid-treated\ bentonite$  and  $CuSO_4.5H_2O$  gave high yield. Acids synthesised are compatible with the standard.

## 1. GIỚI THIỆU

Phản ứng oxy hóa ancol là phản ứng quan trọng trong công nghệ tổng hợp các hợp chất hữu cơ. Các sản phẩm của phản ứng oxy hóa như aldehyd, ceton, axit ... được sử dụng làm dung môi và là những hợp chất trung gian trong tổng hợp hữu cơ.

Việc oxy hóa ancol thành hợp chất cacbonyl theo phương pháp cổ điển thường thực hiện trong pha lỏng, trong môi trường axit hoặc kiềm và với các tác nhân oxy hóa  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ , ... Phương pháp này thường gây ô nhiễm môi trường, một số tác nhân oxy hóa như  $K_2Cr_2O_7$  còn gây độc hại đối với sức khỏe.

Vì vậy, xu thế hiện nay là nghiên cứu phản ứng oxy hóa với các tác nhân oxy hóa ở pha rắn vì khả năng ít ăn mòn thiết bị, ít độc hại, không gây ô nhiễm môi trường, ...

Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu khả năng phản ứng oxy hóa 1-butanol và 1-pentanol thành axit butanoic và pentanoic bằng tác nhân oxy hóa  $KMnO_4$  tẩm trên các chất mang  $CuSO_4.5H_2O$  và bentonit Bình Thuận đã được xử lý và hoạt hóa bằng HCl.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1 Sơ chế và tinh chế khoáng sét

Bentonit 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%) bentonit 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 xi phông lấy phần trên, bỏ cặn lắng phía dưới.

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

### 2.2 Điều chế tác nhân oxy hóa cho phản ứng:

Lấy một lượng chất mang  $CuSO_4.5H_2O$  hoặc bentonit hoạt hóa và lượng  $KMnO_4$  theo tỷ lệ thích hợp cho vào cối sứ, nghiền mịn, trộn đều hoàn toàn cho đến khi

**2.3 Khảo sát điều kiện phản ứng oxy hóa 1-butanol và 1-pentanol thành axit butanoic và pentanoic**

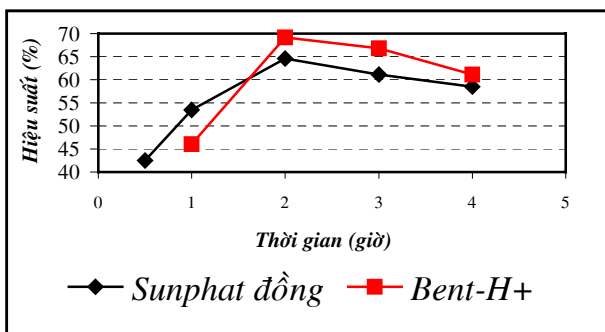
Tác chất oxy hóa được cho vào bình cầu cổ nhám 100 ml và làm lạnh. Sau đó cho ancol từ từ vào hỗn hợp trên, trộn đều và lắp bình phản ứng vào máy cô quay. Phản ứng giữ ở nhiệt độ khảo sát bởi bể điều nhiệt (nếu nhiệt độ khảo sát lớn hơn 80°C thì dùng nồi chứa glycerin).

Sản phẩm sau phản ứng được trích ly 3 lần bằng diethyl ether, mỗi lần 10 ml ether, sau đó chưng loại dung môi trên bếp đun cách thủy và cân. Sản phẩm được định lượng và định danh bằng phương pháp sắc ký khí (GC), phương pháp sắc ký ghép khối phổ (GC-MS).

**3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN**

**Khảo sát phản ứng oxy hóa :**

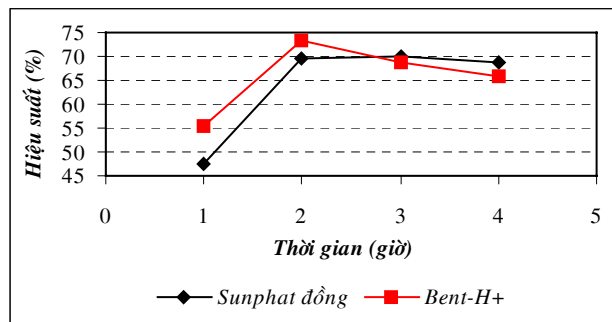
**3.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian :**



**Hình 1:** Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phản ứng oxy hóa 1-butanol theo thời gian

Thời gian là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến phản ứng oxy hóa ancol thành axit cacboxylic. Hiệu suất phản ứng, độ chọn lọc của phản ứng và độ ổn định của các chất xúc tác theo thời gian là một trong những yếu tố để đánh giá khả năng sử dụng thực tế của xúc tác.

Từ kết quả hình 1 và 2 cho thấy phản ứng oxy hóa 1-butanol và 1-pentanol thành axit tương ứng thì hiệu suất phản ứng tăng khi tăng thời gian phản ứng từ 1 giờ lên 2 giờ và hiệu suất đạt cực đại tại 2 giờ. Tiếp tục tăng thời gian phản ứng lên 3 giờ và 4 giờ thì hiệu suất giảm xuống.

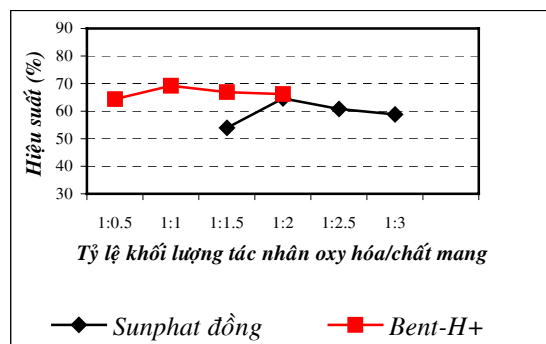


**Hình 2:** Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất phản ứng oxy hóa 1-pentanol theo thời gian

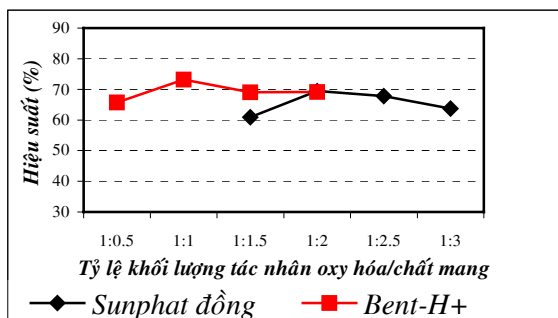
Kết quả trên cũng cho thấy phản ứng oxy hóa ancol bằng tác nhân oxy hóa  $KMnO_4/CuSO_4 \cdot 5H_2O$  diễn ra dễ dàng hơn so với  $KMnO_4/bent-H^+$  (phản ứng xảy ra tốt ở nhiệt độ 30°C).

Đối với tác nhân  $KMnO_4/CuSO_4 \cdot 5H_2O$  thì hiệu suất đạt cực đại đối với 1-butanol là 64.63% và đối với 1-pentanol là 69.47% (2 giờ).

**3.2. Khảo sát ảnh hưởng tỷ lệ khối lượng tác nhân oxy hóa/ chất mang**



**Hình 3:** Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng  $KMnO_4$ /chất mang đến hiệu suất phản ứng oxy hóa 1-butanol



**Hình 4:** Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng KMnO<sub>4</sub>/chất mang đến hiệu suất phản ứng oxy hóa 1-pentanol

**Nhận xét:**

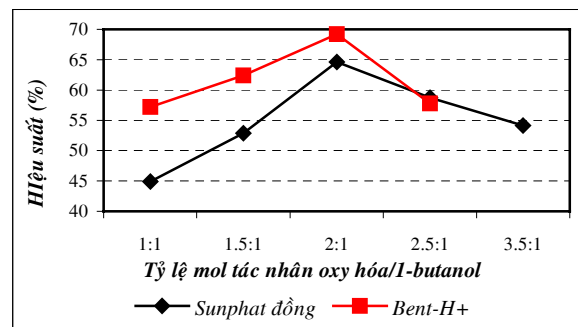
Quá trình oxy hóa ancol thành các sản phẩm phẩm mong muốn luôn phụ thuộc vào sự chọn lựa lượng chất mang thích hợp để quá trình oxy thành sản phẩm mong muốn đạt hiệu suất cao nhất.

- Từ đồ thị 4 và 5 ta thấy, đối với chất mang CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, khi tăng lượng chất mang từ tỷ lệ 1:1.5 lên 1:2 thì hiệu suất phản ứng tăng theo và đạt cực đại 64.63% (đối với axit butanoic) 69.48% (đối với axit pentanoic) tại tỷ lệ khối lượng KMnO<sub>4</sub>/CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O = 1:2. Tuy nhiên, tiếp tục tăng lượng chất mang thì hiệu suất giảm xuống.

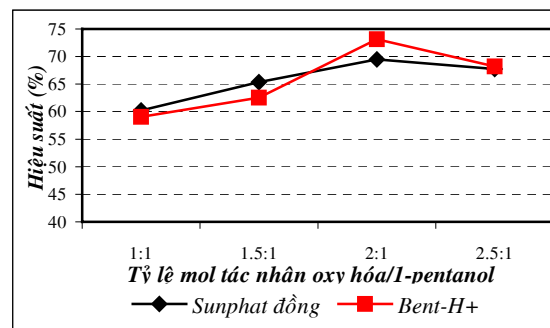
- Đối với chất mang bent-H<sup>+</sup>, khi tăng tỷ lệ khối lượng giữa tác nhân oxy hóa/bent-H<sup>+</sup> từ 1:0.5 lên 1:1 thì hiệu suất phản ứng tăng và hiệu suất phản ứng đạt cực đại ở tỷ lệ 1:1 là 69.20% (đối với axit pentanoic) và 73.15% (đối với axit pentanoic). Tuy nhiên, khi tăng lượng bent-H<sup>+</sup> cao hơn tỷ lệ này thì hiệu suất phản ứng giảm xuống.

Như vậy, tỷ lệ khối lượng KMnO<sub>4</sub>/CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O và KMnO<sub>4</sub>/bent-H<sup>+</sup> tối ưu lần lượt là 1:2 và 1:1.

**3.3. Khảo sát ảnh hưởng tỷ lệ mol tác nhân oxy hóa/ ancol**



**Hình 5:** Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của tỷ lệ mol KMnO<sub>4</sub>/1-butanol đến hiệu suất phản ứng oxy hóa 1-butanol



**Hình 6:** Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của tỷ lệ mol KMnO<sub>4</sub>/1-pentanol đến hiệu suất phản ứng oxy hóa 1-pentanol

**Nhận xét:**

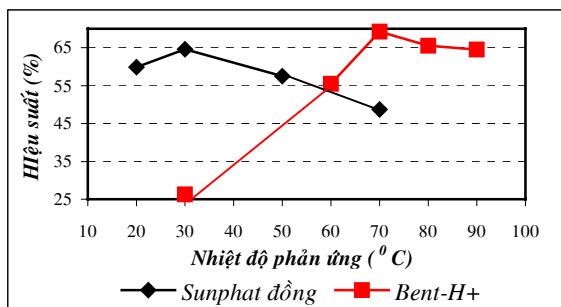
Tỷ lệ mol giữa tác nhân oxy hóa và tác chất phản ứng cũng có vai trò rất quan trọng đối với hiệu suất chuyển hóa thành sản phẩm mong muốn của phản ứng oxy hóa.

Chúng tôi tiến hành thí nghiệm bằng cách sử dụng tỷ lệ mol giữa tác nhân oxy hóa và ancol khác nhau. Kết quả cho thấy:

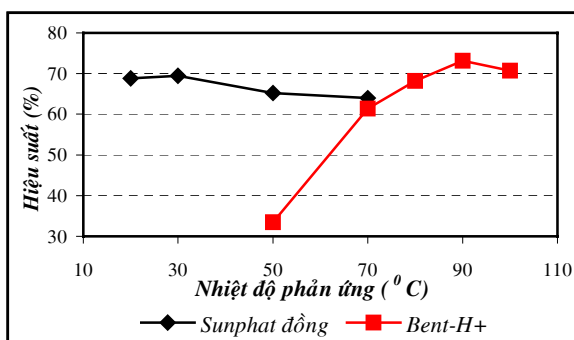
- Khi tăng lượng tác nhân oxy hóa thì hiệu suất phản ứng tăng dần từ tỷ lệ mol KMnO<sub>4</sub>/ancol từ 1:1 đến 2:1 thì hiệu suất phản ứng đạt cực đại. Tiếp tục tăng lượng tác nhân oxy hóa thì hiệu suất phản ứng giảm xuống.

Như vậy, tỷ lệ mol KMnO<sub>4</sub>/ancol tối ưu đối với cả hai chất mang CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O và bent-H<sup>+</sup> là 2:1.

### 3.4. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ



**Hình 7:** Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất phản ứng oxy hóa 1-butanol



**Hình 8:** Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất phản ứng oxy hóa 1-pentanol

#### Nhận xét:

Kết quả từ đồ thị 7 và 8 cho thấy, khi oxy hóa 1-butanol và 1-pentanol với tác nhân oxy hóa  $\text{KMnO}_4/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  thành axit tương ứng thì hiệu suất phản ứng đạt cực đại ở  $30^\circ\text{C}$ , tiếp tục tăng nhiệt độ phản ứng ( $50^\circ\text{C}$  và  $70^\circ\text{C}$ ) thì hiệu suất phản ứng giảm.

Tương tự như vậy, đối với trường hợp oxy hóa 1-butanol và 1-pentanol với tác nhân oxy hóa  $\text{KMnO}_4/\text{bent-H}^+$ , hiệu suất chuyển hóa đạt cao nhất tại nhiệt độ  $70^\circ\text{C}$  (axit butanoic) và  $90^\circ\text{C}$  (axit pentanoic).

Như vậy, nhiệt độ tối ưu khi oxy hóa 1-butanol và 1-pentanol thành axit tương bằng tác nhân  $\text{KMnO}_4/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  là  $30^\circ\text{C}$ . Đối với tác nhân oxy hóa  $\text{KMnO}_4/\text{bent-H}^+$  thì nhiệt

độ tối ưu là  $70^\circ\text{C}$  (1-butanol) và  $90^\circ\text{C}$  (1-pentanol).

## 4. KẾT LUẬN

1/ Hiệu suất phản ứng oxy hóa 1-butanol thành acid butanoic bằng các hệ oxy hóa  $\text{KMnO}_4$  tẩm trên chất mang bent- $\text{H}^+$  và  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  lần lượt là 69.20%, 64.63%.

2/ Hiệu suất phản ứng oxy hóa 1-butanol thành acid pentanoic bằng các hệ oxy hóa  $\text{KMnO}_4$  tẩm trên chất mang bent- $\text{H}^+$  và  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  lần lượt là 73.15%, 69.47% .

3/ Sản phẩm acid butanoic và acid pentanoic được nhận danh bằng các phương pháp hóa lý như GC, IR, GC-MS. Sản phẩm có các chỉ số hóa lý và kết quả phổ GC-MS trùng với mẫu chuẩn.

4/ Đã xác định được vai trò của bentonit đã hoạt hóa như là chất mang, đồng thời là xúc tác acid rắn, nghĩa là làm tăng hiệu suất chuyển hóa thành acid và độ chọn lọc cao. Kết quả của công trình này cũng mở ra hướng nghiên cứu cho phản ứng oxy hóa trên pha rắn không dung môi, đồng thời tăng hiệu quả sử dụng bentonit Thuận Hải – nguồn nguyên liệu dồi dào của Việt Nam.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Văn An, Hồ Vương Bính và cộng sự, *Đánh giá triển vọng và khả năng sử dụng bentonit kiềm vùng Thuận Hải*, Báo cáo nghiệm thu đề tài – Viện Địa chất Khoáng sản Hà Nội, 1990.
2. Lê Ngọc Thạch và cộng sự, *Oxy hóa một số propenilbenzen và ancol nhị bằng  $\text{KMnO}_4$  tẩm trên chất mang  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  trong điều kiện không dung môi*, Báo cáo hội nghị khoa học và công nghệ hóa hữu cơ toàn quốc lần 2, trang 174-177, 2001.

3. Choudary B. M., Durgaprasad A. and Valli V.I.K., *Selective oxidation of alcohols by chromia-pillared monmorillonite catalyst*, Tetrahedron Letters, 1990, Vol. 31, No. 40, 5785-5788.
4. Flessner U., Jones D.J., Roziere J. and Storato, *A Study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 168, 2001, 247-256.
5. Noureldin N.A. and Donald G. Lee, *Selective oxidation of unsaturated alcohols by potassium permanganate absorbed on solid support*, Tetrahedron Letters, Vol. 22, No. 49, p. 4889-4890.