

# NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG OXY HÓA TOLUENE THÀNH BENZALDEHYDE BẰNG TÁC NHÂN OXY HÓA RẮN, BẰNG OXY TRÊN XÚC TÁC $\text{MoO}_3$ MANG TRÊN BENTONITE VÀ $\text{TiO}_2$

Trần Thị Việt Hoa, Huỳnh Khánh Duy, Lê Thanh Phong, Lê Thị Hoàng Anh  
Khoa Công nghệ Hóa học – Trường đại học Bách khoa thành phố Hồ Chí Minh

## ABSTRACT

Toluene can be oxidized to form benzaldehyde over  $\text{MoO}_3$  catalyst on bent- $\text{H}^+$  or  $\text{TiO}_2$  supporter. It's hardly possible to produce benzaldehyde from toluene and solid oxidation reagents such as Clayfen, Claycop,  $\text{KMnO}_4/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{MoO}_3$  catalyst on bent- $\text{H}^+$  or  $\text{TiO}_2$  supported gives significant yield of benzaldehyde (14.53%) and high conversion of toluene (>85%) in partial toluene oxidation. This reaction was conducted in micro flow reactor and it can be used for environmental applications.

Phản ứng oxy hóa, đặc biệt là oxy hóa hydrocacbon, có vai trò quan trọng và to lớn trong sản xuất công nghiệp và đời sống. Các sản phẩm của quá trình oxy hóa được sử dụng làm nguyên liệu trung gian cho quá trình tổng hợp hương liệu, hóa màu, hóa chất, chất hóa dẻo hoặc được ứng dụng trực tiếp trong công nghiệp thực phẩm và hương liệu.

Trước đây, để tổng hợp các hợp chất ancol, carbonyl hoặc acid carboxylic, phương pháp oxy hóa truyền thống dùng các tác nhân trong pha lỏng như dung dịch  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  trong các môi trường khác nhau để làm tác nhân oxy hóa. Sản phẩm sau phản ứng oxy hóa phải qua nhiều giai đoạn tách rửa, làm tinh nên cho hiệu suất và năng suất không cao. Mặt khác, các tác nhân oxy hóa pha lỏng truyền thống thường không cho độ chọn lọc cao, đặc biệt đối với sản phẩm mong muốn là ancol hoặc aldehyde. Tuy có ưu điểm đơn giản về kỹ thuật và công nghệ nhưng phương pháp này đòi hỏi thiết bị phải có khả năng kháng ăn mòn tốt cũng như dễ làm ô nhiễm nguồn nước hoặc tốn nhiều chi phí cho xử lý nước thải.

Phương pháp chlor hóa rồi thủy phân trong kiềm, thường là dung dịch soda, cũng được ứng dụng để sản xuất các hợp chất ancol, carbonyl hoặc acid carboxylic. Ngoài việc đầu tư nhiều cho thiết bị, phương pháp này không thuận lợi cho môi trường khi cho nhiều nước và khí thải có các hợp chất hữu cơ chứa chlor cực kỳ độc hại cho sinh vật và con người.

Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu khả năng thực hiện phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng các tác nhân oxy hóa trên pha rắn và tác nhân oxy với xúc tác  $\text{MoO}_3$  mang trên bentonite và  $\text{TiO}_2$

## 1. THỰC NGHIỆM

### 1.1 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. Dùng ống xi phông lấy phần trên, bỏ cặn lắng phía dưới.

Phần lỏng được đem lọc hút chân không và sấy ở 120 °C. Bentonite sau lọc được acid hóa với

dung dịch HCl 10%, khuấy liên tục trong 3 giờ ở 70 °C, với tỷ lệ rắn lỏng là 1:22 (tính theo tỷ lệ khối lượng khô tuyệt đối), rồi sau đó mang đi lọc, rửa bằng nước cất đến hết  $\text{Cl}^-$ , sấy khô, nghiền mịn, thu được bentonite- $\text{H}^+$  (bent- $\text{H}^+$ ).

### 1.2 Điều chế các tác nhân oxy hóa rắn

Điều chế tác nhân oxy hóa  $\text{KMnO}_4/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : cân  $\text{KMnO}_4$  và  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  theo tỷ lệ khối lượng 1:1,

nghiền mịn hỗn hợp rắn bằng cối sứ đến khi đồng nhất rồi rây qua rây 100 mesh.

Điều chế tác nhân oxy hóa  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  /bent -  $\text{H}^+$  và  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  /bent- $\text{H}^+$ : cân tác nhân oxy hóa và chất mang theo tỷ lệ khối lượng 1:1. Hòa tan tác nhân oxy hóa trong lượng aceton vừa đủ cho đến khi tan hết. Khấy dung dịch vừa điều chế được với bent- $\text{H}^+$  trong 30 phút. Cô quay chân không để loại hết aceton.

### 1.3 Điều chế xúc tác $\text{MoO}_3$ trên các chất mang

Cân lượng thích hợp ammonium molybdate  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck) rồi hòa tan với lượng nước ấm (khoảng 50 – 60 °C) vừa đủ. Cho chất mang rắn  $\text{TiO}_2$  (dạng anatase, Merck) hoặc bentonite hoạt hóa (bent- $\text{H}^+$ ) vào dung dịch ammonium molybdate sao cho hàm lượng  $\text{MoO}_3$  trong các xúc tác sẽ là 5%, 8% và 12%. Khuấy đều hỗn hợp chất mang rắn và dung dịch molybdate trong 12 giờ.

Dùng máy cô quay chân không (vacuum distiller) để tách lượng nước trong hỗn hợp cho đến khi thu được khối rắn khô. Nghiền mịn, lấy phần qua rây 100 mesh nung ở 600 °C trong 3 giờ. Chất rắn sau nung được nghiền lại, phần qua rây 100 mesh được dùng làm xúc tác cho phản ứng oxy hóa.

Trước khi sử dụng làm xúc tác cho phản ứng oxy hóa, các xúc tác điều chế ở trên được hoạt hóa trong dòng oxy ở 200 °C trong 3 giờ.

### 1.4 Khảo sát tính chất hóa lý của bent- $\text{H}^+$ và xúc tác

#### 1.4.1 Xác định phổ Ronghen

Các mẫu bent- $\text{H}^+$  được xác định phổ nhiễu xạ Ronghen tại Viện Dầu khí Việt Nam bằng máy Ronghen Siemens của CHLB Đức trong điều kiện ống phát tia bằng Cu,

bước sóng  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , cường độ dòng ống phát 35 mA, điện áp 40kV, tốc độ quét  $2\theta=3^\circ-65^\circ$ , phin lọc Ni.

#### 1.4.2 Đo bề mặt riêng của xúc tác

Bề mặt riêng của các mẫu xúc tác được xác định bằng phương pháp hấp phụ BET trong  $\text{N}_2$  lỏng ở 77 K. Mẫu được đo tại Viện Công nghệ Hóa học - Trung tâm Khoa học và Công nghệ Quốc gia trên máy Generated by Quantachone TPR Win V1.0.

#### 1.4.3 Đo độ acid của xúc tác

Độ axit của chất xúc tác rắn được xác định bằng phương pháp hấp phụ và giải hấp  $\text{NH}_3$  ở nhiệt độ cao.

0.1 g xúc tác được cho vào một ống chữ U, hoạt hóa ở 500 °C trong 3 giờ. Sau đó đem hấp phụ  $\text{NH}_3$  đến khi bão hòa, tiến hành khử hấp phụ  $\text{NH}_3$  ở 100 °C trong 4 giờ với dòng khí  $\text{N}_2$  thổi qua có vận tốc 25m/phút. Tiến hành khử hấp phụ ở 200 °C, 300 °C và 500 °C trong lò nung ổn định nhiệt. Phương pháp được tiến hành đo độ hấp thu trên máy quang phổ UV-Vis JENWAY 6505 ở bước sóng  $\lambda = 374 \text{ nm}$  dựa vào sự tạo màu của thuốc thử Nestle với  $\text{NH}_3$ , lập đường chuẩn độ hấp thu/nồng độ của dung dịch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  để tính nồng độ  $\text{NH}_3$  theo từng nhiệt độ.

Độ axit của mẫu xúc tác = tổng số mol  $\text{NH}_3$ /khối lượng xúc tác đem đo.

#### 1.4.4 Khảo sát phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng tác nhân oxy hóa pha rắn

Cho thật từ từ toluene vào bình cầu chứa tác nhân oxy hóa trên chất mang (clayfen hoặc claycop) rồi trộn đều hai tác chất này với nhau. Lắp bình cầu vào thiết bị cô quay chân không (sử dụng motor của máy cô quay để làm máy trộn thùng quay), điều chỉnh nhiệt độ và thực hiện phản ứng. Hỗn hợp sau phản ứng được trích bằng dichloromethane 8 lần, mỗi lần 5 ml. Lọc bỏ pha rắn, loại dung môi trích trên bếp đun cách thủy, đem cân và phân tích thành phần bằng phương pháp sắc ký khí.

#### 1.4.5 Thực hiện các nghiên cứu khảo sát phản ứng oxy hóa toluene thành

**benzaldehyde trong pha khí với thiết bị phản ứng dòng thủy động**

Thực hiện các nghiên cứu khảo sát phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde trên xúc tác 8% MoO<sub>3</sub> /bent – H<sup>+</sup> và 8% MoO<sub>3</sub> /TiO<sub>2</sub> trong thiết bị phản ứng dòng thủy động. Xúc tác được cho vào ống phản ứng, gia nhiệt và hoạt hóa xúc tác trong 200 °C trong dòng không khí trong 3 giờ. Toluene được bơm vào ống phản ứng bằng bơm vi lượng. Không khí với lưu lượng thích hợp được cấp vào ống phản ứng bằng bơm màng. Sản phẩm sau phản ứng được ngưng tụ thành dạng lỏng, đem cân và phân tích thành phần bằng phương pháp sắc ký khí.

**1.4.6 Nghiên cứu phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde với xúc tác MoO<sub>3</sub> trên bentonite và TiO<sub>2</sub>, thiết bị phản ứng dòng vi lượng**

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến độ chuyển hóa toluene và hiệu suất benzaldehyde tạo thành của phản ứng oxy hóa toluene với xúc tác MoO<sub>3</sub> tẩm trên bentonite hoạt hóa (bent-H<sup>+</sup>) và TiO<sub>2</sub> ở các nồng độ khối lượng 5%, 8% và 12 %. Xúc tác được cho vào ống phản ứng, gia nhiệt và hoạt hóa xúc tác trong dòng nitơ ở 200 °C trong 3 giờ. Mở dòng oxy, mở dòng nitơ bão hòa toluene, điều chỉnh thích hợp lưu lượng và tỷ lệ giữa hai dòng khí, lấy mẫu khí trước và sau khi qua cột xúc tác rồi phân tích trên máy sắc ký khí Shimadzu GC 17A – Ver. 3 tại bộ môn Công nghệ Hữu cơ – khoa Công nghệ Hóa học – trường Đại học Bách khoa thành phố Hồ Chí Minh. Sau khi thay đổi nhiệt độ hoặc các thông số về dòng, chờ cho hệ thống ổn định từ 30 phút đến 1 giờ rồi mới ghi nhận các số liệu tiếp theo

**2 KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN**

**2.4.1 Khảo sát tính chất hóa lý của bentonite và xúc tác**

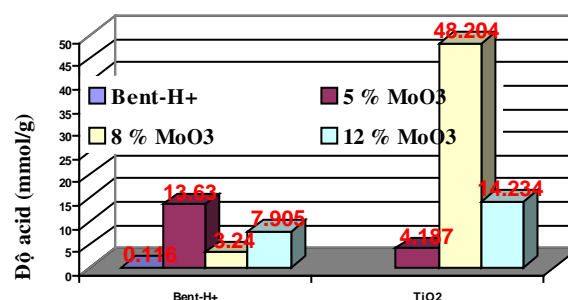
Kết quả phân tích phổ nhiễu xạ Ronghen trên hai mẫu bentonite tinh chế và bentonite hoạt hóa (bent – H<sup>+</sup>) cho thấy peak nhiễu xạ của mẫu bentonite tinh chế

và bent-H<sup>+</sup> phản ánh thành phần monmorillonite thay đổi từ 14.72 Å lên 15.39 Å, nghĩa là thành phần monmorillonite tăng sau khi acid hóa.

Peak nhiễu xạ 3.337 Å và 4.447 Å chứng tỏ thạch anh, một thành phần chính của khoáng sét, đã giảm sau giai đoạn acid hóa so với mẫu bentonite tinh chế. Peak nhiễu

xạ 3.036 Å tương ứng với thành phần rất lớn của khoáng calcite trong mẫu bentonite tinh chế đã gần như mất hẳn trên phổ nhiễu xạ của bent-H<sup>+</sup>. Điều này chứng tỏ quá trình xử lý bằng dung dịch HCl 10% đã loại bỏ tối đa lượng calci có trong khoáng.

Ngoài ra, các phổ cũng cho thấy một số peak đặc trưng cho một số tạp chất có trong bentonite mà các giai đoạn tinh chế không thể loại hết như plagioclaz, kaolinite, ...



**Hình 2.1 – Kết quả đo độ acid của các xúc tác**

Kết quả đo độ acid cho thấy độ acid xúc tác tăng theo nồng độ MoO<sub>3</sub> tẩm trên chất mang. Trên kết quả này, ta thấy xúc tác trên chất mang TiO<sub>2</sub> cho độ acid cao hơn xúc tác trên chất mang bentonite. TiO<sub>2</sub> với Ti là kim loại phân nhóm d, dễ tạo tâm acid Lewis. Mặt khác, khi được tẩm trên chất mang MoO<sub>3</sub> cũng tạo nên một tâm acid Lewis. Chính vì vậy, xúc tác MoO<sub>3</sub> trên chất mang cho độ acid lớn hơn chất mang bentonite.

**2.4.2 Khảo sát phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde bằng tác nhân oxy hóa pha rắn**

Kết quả khảo sát thăm dò phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde với tác nhân  $\text{KMnO}_4 / \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , tác nhân Clayfen, Claycop cho thấy khả năng phản ứng của tác nhân này đối với toluene rất thấp mặc dù đây là các tác nhân oxy hóa hữu hiệu và chọn lọc trong phản ứng oxy hóa ancol thành carbonyl ([4], [5], [6], [7], [8], [9]). Điều này được lý giải do khả năng phản ứng của toluene yếu hơn ancol hoặc hợp chất carbonyl. Ngoài ra, do phản ứng được thực hiện trong pha rắn nên vấn đề truyền chất và truyền nhiệt gặp nhiều khó khăn. Điều này được chứng minh rất rõ ràng qua tác nhân  $\text{KMnO}_4$ . Trong dung dịch nước, dung dịch  $\text{KMnO}_4$  là một tác nhân oxy hóa mạnh. Quá trình oxy hóa toluene không chọn lọc ở giai đoạn trung gian tạo benzaldehyde mà chủ yếu là sinh ra acid benzoic. Nhưng khi ở trong pha rắn, hoạt tính của  $\text{KMnO}_4$  đối với sự oxy hóa toluene rất yếu, do ion  $\text{MnO}_4^-$  nằm trong mạng tinh thể không phát huy được vai trò của nó so với khi ở trong dung dịch cũng như điều kiện pha rắn đã cản trở quá trình truyền chất và truyền nhiệt, đặc biệt là sự khác biệt lớn về độ phân cực của toluene với pha rắn làm hạn chế sự tiếp xúc giữa chúng với nhau.

Nhiệt độ càng cao và thời gian phản ứng càng dài thì lượng benzaldehyde tạo thành càng nhiều. Để giảm thời gian phản ứng thì phải tăng tỷ lệ giữa toluene và tác chất. Mặc dù vậy, hiệu suất phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde với các tác nhân trên không được cải thiện và rất thấp.

**Bảng 2.1 – Kết quả khảo sát phản ứng oxy hóa toluene trên xúc tác  $\text{KMnO}_4 / \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**

Khối lượng toluene (g)	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)	Khối lượng sản phẩm (g)	Hàm lượng sắc ký BA (%)	Hiệu suất BA (%)
Tỷ lệ mol toluene : $\text{KMnO}_4 = 1:1$					
0.3	thường	72	0.7058	0.1160	0.23
0.3	40	4	1.5157	0.0550	0.24
0.3	70	4	1.1102	0.0647	0.21
0.3	70	2		0.00	0.00
0.6	70	2	0.8247	0.1135	0.14
0.6	70	4	1.2263	0.2994	0.52
0.6	40	6	1.3889	0.1081	0.22
Tỷ lệ mol toluene : $\text{KMnO}_4 = 1:5$					
0.6	70	6	1.0046	0.5830	0.3481
0.6	100	6	0.6601	0.3416	0.3105

Tỷ lệ khối lượng  $\text{KMnO}_4 : \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 1 : 1$

**Bảng 2.2 - Kết quả khảo sát phản ứng oxy hóa toluene trên xúc tác  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{bent} - \text{H}^+$**

Khối lượng toluene (g)	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)	Khối lượng sản phẩm (g)	Hàm lượng sắc ký BA (%)	Hiệu suất BA (%)
Tỷ lệ mol toluene : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 1:1$					
0.6	thường	2	0.9098	0.00	0.00
0.6	40	2	0.6085	0.0189	0.0125
0.6	50	3	1.13212	0.0174	0.0079
Tỷ lệ mol toluene : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 1:1.5$					
0.6	40	2	0.6564	0.0034	0.0031

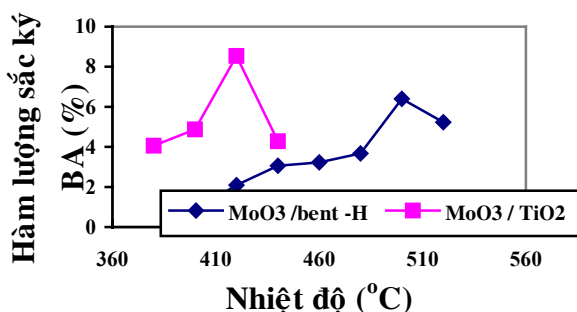
Tỷ lệ khối lượng  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{bent} - \text{H}^+ = 1 : 1$

**Bảng 2.3 - Kết quả khảo sát phản ứng oxy hóa toluene trên xúc tác  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  /bent -  $\text{H}^+$**

Khối lượng toluene (g)	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)	Khối lượng sản phẩm (g)	Hàm lượng sắc ký BA (%)	Hiệu suất BA (%)
Tỷ lệ mol toluene : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ = 1:1					
0.6	thường	2	0.7000	0.03	0.0257
0.6	40	2	0.9483	0.00	0.00
0.6	50	3	0.5500	0.1570	0.1712
Tỷ lệ mol toluene : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ = 1:1.5					
0.6	thường	5	0.9800	0.0945	0.1340
0.6	50	5	1.0200	0.0757	0.1120

Tỷ lệ khối lượng  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  : bent -  $\text{H}^+$  = 1 : 1

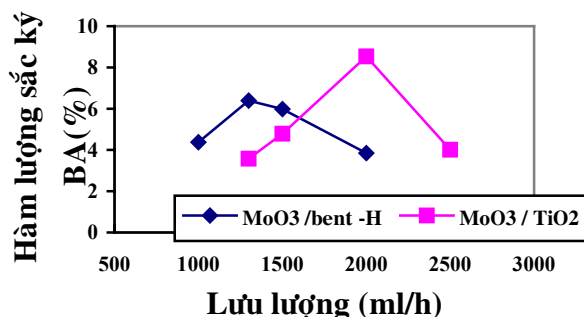
**2.4.3 Khảo sát phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde trong pha khí với thiết bị phản ứng dòng vi lượng**



**Hình 2.2 - Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hàm lượng sắc ký của benzaldehyde**

**Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ:** Nhiệt độ là yếu tố ảnh hưởng mạnh đến tốc độ phản ứng, thành phần và lượng sản phẩm thu được sau phản ứng. Kết quả hình 2.2 cho thấy nhiệt độ tối ưu của phản ứng với xúc tác 8%  $\text{MoO}_3/\text{bent-H}^+$  là 500 °C, với xúc tác 8%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  là 420 °C. Ở các nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ tối ưu, hàm lượng benzaldehyde tăng khi nhiệt độ tăng trong khi lượng toluene bị chuyển hóa giảm. Ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ tối ưu, hàm lượng benzaldehyde giảm trong khi

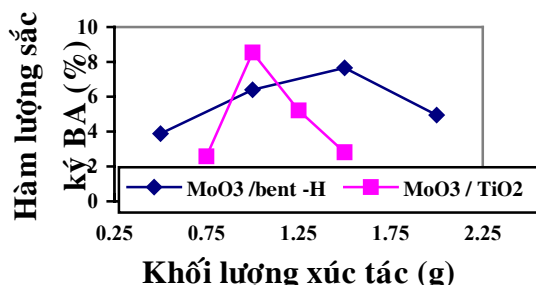
lượng toluene vẫn còn dư rất nhiều. Điều này có thể lý giải do hiện tượng cốc hóa che phủ bề mặt xúc tác, làm giảm hoạt tính xúc tác nên khả năng phản ứng oxy hóa toluene giảm. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy hàm lượng acid benzoic trong sản phẩm cũng biến thiên theo nhiệt độ tương tự như đối với benzaldehyde. Rõ ràng nhiệt độ tăng thì vận tốc tạo benzaldehyde tăng nhưng lại tăng chậm hơn vận tốc các phản ứng cạnh tranh và nối tiếp (nhưng chuyển hóa thành benzoic acid, CO, CO<sub>2</sub>, ...), làm cho hàm lượng benzaldehyde, acid benzoic giảm sau điểm cực trị.



**Hình 2.3 - Ảnh hưởng của lưu lượng không khí đến hàm lượng sắc ký của benzaldehyde**

**Khảo sát ảnh hưởng của lưu lượng không khí:** kết quả ở hình 2.3 cho thấy hàm lượng benzaldehyde phụ thuộc nhiều vào lưu lượng không khí cung cấp, cụ thể là sự phụ thuộc giữa hai yếu tố này đều là đường cong có cực trị đối với cả hai loại xúc tác. Xúc tác 8%  $\text{MoO}_3/\text{bent-H}^+$  có bề mặt riêng lớn hơn bề mặt riêng của xúc tác 8%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  nên có khả năng hấp phụ oxy trên bề mặt nhiều hơn, nghĩa là sử dụng ít oxy hơn (1300 ml/h so với 2000 ml/h). Tuy vậy, ảnh hưởng của độ acid đến hàm lượng benzaldehyde trong trường hợp này mạnh hơn, với xúc tác 8%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  có độ acid cao nên hàm lượng benzaldehyde cao hơn (8.54%) so với xúc tác 8%  $\text{MoO}_3/\text{bent-H}^+$  (5.99%). Khi lượng không khí, cụ thể là lượng oxy ít, không đủ để oxy hóa toluene thì lượng benzaldehyde tạo thành thấp. Nếu lượng không khí quá nhiều, cụ thể là cao hơn lượng tối ưu, thì lượng benzaldehyde sinh ra giảm, làm hàm

lượng giảm do sự tăng lưu lượng oxy đã làm tăng vận tốc phản ứng oxy hóa sâu toluene và phản ứng oxy hóa benzaldehyde thành benzoic acid và các sản phẩm oxy hóa sâu khác.



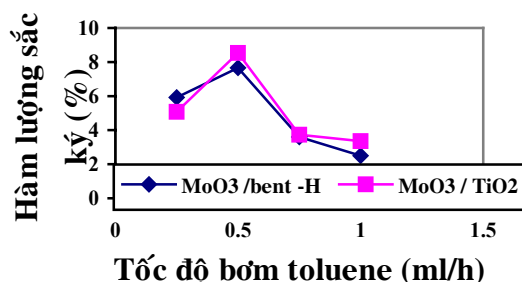
Hình 2.4 - Ảnh hưởng của khối lượng xúc tác đến hàm lượng sắc ký benzaldehyde

**Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng xúc tác:** kết quả khảo sát ở hình 2.4, khối lượng xúc tác tăng thì hàm lượng benzaldehyde và benzoic acid tăng nhanh. Xúc tác 8% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> cho hàm lượng benzaldehyde cao hơn trong khí sử dụng lượng xúc tác ít hơn khi so với xúc tác 8% MoO<sub>3</sub>/bent-H<sup>+</sup>. Kết quả này một lần nữa khẳng định hoạt tính xúc tác phụ thuộc vào độ acid.

Với xúc tác 8% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, khi lượng xúc tác tăng từ 0.75 đến 1.0 g thì lượng benzaldehyde tạo thành tăng, hàm lượng toluene trong hỗn hợp sau phản ứng giảm. Nếu tiếp tục tăng lượng xúc tác thì hàm lượng benzaldehyde giảm nhanh.

Với xúc tác 8% MoO<sub>3</sub>/bent-H<sup>+</sup>, hàm lượng benzaldehyde tăng nhanh khi lượng xúc tác tăng từ 1.0 đến 1.5g. Sau khi đạt cực đại tại khối lượng xúc tác là 1.5 g, hàm lượng benzaldehyde giảm nhanh khi tăng lượng xúc tác.

Khi khối lượng xúc tác tăng, trong khi lưu lượng bơm toluene, lưu lượng không khí và đường kính cột của xúc tác không đổi, có nghĩa là thời gian lưu của toluene và oxy trong xúc tác tăng. Mặt khác, khối lượng xúc tác tăng cũng đồng nghĩa với sự tăng tâm hấp phụ, tâm xúc tác, dẫn đến tăng vận tốc phản ứng tạo benzaldehyde cũng như các phản ứng oxy hóa sâu không mong muốn khác.



Hình 2.5 - Ảnh hưởng của tốc độ bơm toluene đến hàm lượng sắc ký benzaldehyde

**Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ bơm toluene:**

hàm lượng benzaldehyde và benzoic acid tăng nhanh khi tốc độ bơm tăng từ 0.25 đến 0.5 ml/h trên cả hai loại xúc tác. Ở các tốc độ bơm lớn hơn 0.5 ml/h, hàm lượng benzaldehyde giảm nhanh rồi chậm dần. Ở điều kiện nhiệt độ, khối lượng xúc tác, lưu lượng không khí không đổi, tốc độ bơm toluene vào cột xúc tác là yếu tố quyết định thời gian lưu của toluene trong lớp xúc tác. Khi tốc độ bơm nhỏ, nghĩa là thời gian lưu lớn, khả năng xảy ra các phản ứng oxy hóa sâu cũng như khả năng xảy ra phản ứng oxy hóa không dừng lại ở giai đoạn tạo thành benzaldehyde là rất lớn. Kết quả ở bảng 3.10 cho thấy khi thời gian lưu dài, hàm lượng toluene trong sản phẩm tăng, nghĩa là xúc tác có chiều hướng giảm hoạt tính do cốc hóa là nguyên nhân chủ yếu. Chính vì vậy, khi giảm thời gian lưu, hay tăng tốc độ bơm đến điểm cực trị thì hàm lượng benzaldehyde tăng.

Khi thời gian lưu quá ngắn, toluene và sản phẩm oxy hóa trên bề mặt xúc tác không có đủ thời gian để giải hấp và kết quả là sẽ có một lượng lớn toluene không bị hấp phụ nên sẽ không bị oxy hóa. Chính vì vậy, khả năng bị oxy hóa tiếp tục của sản phẩm phản ứng cũng được giảm bớt. Điều này giải thích lý do khi tăng lưu lượng toluene thì hàm lượng benzaldehyde trong sản phẩm giảm.

Kết quả khảo sát phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde trong pha khí với thiết bị phản ứng dòng vi lượng được tổng hợp ở Bảng 2.4

**Bảng 2.4 – Kết quả khảo sát phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde trong pha khí với thiết bị phản ứng dòng vi lượng**

Điều kiện phản ứng tối ưu	8% MoO <sub>3</sub> /bent-H <sup>+</sup>	8% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>
Nhiệt độ (°C)	500	420
Tốc độ không khí (ml/h)	1300	2000
Tốc độ bơm toluene (ml/h)	0.5	0.5
Khối lượng xúc tác (g)	1.5	1.0
Hàm lượng sắc ký BA (%)	7.6589	8.5369
Hiệu suất BA (%)	2.855	1.69
Chuyển hóa toluen (%)	64.425	54.01

Mặc dù hạn chế về đáp ứng, nghĩa là không thể tính đáp ứng trên cơ sở hiệu suất phản ứng tạo benzaldehyde từ toluene vì hiệu suất này  $\leq 3.6\%$ . Hiệu suất phản ứng thấp do lượng sản phẩm ngưng tụ được chỉ bằng khoảng 50% lượng toluene nhập liệu. Sản phẩm sau khi qua lớp xúc tác không ngưng tụ được do luôn có mặt dòng không khí. Dòng không khí này cung cấp oxy cho phản ứng nhưng lại lôi cuốn cả toluene và sản phẩm oxy hóa, khiến cho các chất này không thể ngưng tụ hoàn toàn. Tuy nhiên, việc khảo sát phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde với đáp ứng là nồng độ benzaldehyde trong dung dịch sản phẩm ngưng tụ được cũng phản ánh được tác động của các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả phản ứng. Do đó, với mong muốn khảo sát phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde với hiệu suất tạo benzaldehyde là đáp ứng chính, yêu cầu

đặt ra là phải cải tiến thiết bị sao cho có thể thu được dòng khí sau khi qua khỏi cột xúc tác. Trên cơ sở so sánh diện tích các peak sắc ký khí của dòng khí trước và sau khi qua cột xúc tác, ta có thể tính được độ chuyển hóa tổng và hiệu suất tạo benzaldehyde. Chính vì lý do này, chúng tôi tiến hành thực hiện phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde trên thiết bị phản ứng dòng vi lượng.

#### 2.4.4 Khảo sát phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde với xúc tác MoO<sub>3</sub> mang trên bentonite hoạt hóa và TiO<sub>2</sub> trên thiết bị phản ứng dòng vi lượng

##### Ảnh hưởng của nhiệt độ:

Với xúc tác 8% MoO<sub>3</sub>/bent-H<sup>+</sup>, khi tăng nhiệt độ từ 440 đến 540 °C thì độ chuyển hóa tăng từ 64.60% đến 87.34% trong khi hiệu suất tại benzaldehyde tăng từ 7.36% đến 14.53% tại 500 °C và sau đó giảm xuống 12.65%. Tại nhiệt độ mà hiệu suất tại benzaldehyde đạt cực đại, độ chuyển hóa của toluene là 71.61%.

Với xúc tác 12% MoO<sub>3</sub>/bent-H<sup>+</sup>, hiệu suất phản ứng tạo benzaldehyde đạt cực đại ở nhiệt độ 480 °C là 10.13% và độ chuyển hóa của toluene là 69.25%. Tăng nhiệt độ cao hơn 480 °C thì hiệu suất tạo benzaldehyde giảm và độ chuyển hóa toluene tăng.

Với xúc tác 5% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, khi tăng nhiệt độ từ 240 °C đến 320 °C thì độ chuyển hóa toluene tăng từ 3.94% đến 95.04% trong khi hiệu suất phản ứng tăng từ 0.90%, đạt cực đại 2.57% tại 280 °C và giảm xuống 1.07% tại 320 °C. Tại nhiệt độ mà hiệu suất tạo benzaldehyde cực đại thì độ chuyển hóa của toluene là 53.62%.

Với xúc tác 8% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, khi tăng nhiệt độ từ 260 °C đến 380 °C thì hiệu suất tạo benzaldehyde đạt tăng từ 1.00%, đạt cực đại 3.35% tại 300 °C và sau đó giảm còn 1.47% tại 380 °C. Khi tăng nhiệt độ, độ chuyển hóa toluen tăng từ 34.97% tại 260 °C đến 96.30% tại 380 °C. Tại nhiệt độ mà

hiệu suất tạo benzaldehyde cực đại, độ chuyển hóa của toluene là 56.07%.

Với xúc tác 12% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, độ chuyển hóa toluene tăng khi nhiệt độ tăng từ 260 °C (38.11%) đến 400 °C (92.74%) trong khi hiệu suất tạo benzaldehyde tăng từ 0.38% (ở 260 °C), đạt cực đại 2.94% (ở 360 °C) với độ chuyển hóa của toluene là 86.83% và giảm còn 2.22% ở 400 °C.

Ở vùng nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ tối ưu, nhiệt độ tăng thì hiệu suất phản ứng tạo benzaldehyde tăng, độ chuyển hóa toluene tổng tăng nhanh. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ cao hơn nhiệt độ tối ưu thì hiệu suất tạo benzaldehyde giảm trong khi toluene vẫn bị oxy hóa tiếp tục (độ chuyển hóa tổng tăng). Điều này chứng tỏ sự tăng nhiệt độ đã làm tăng vận tốc phản ứng tạo benzaldehyde và cả vận tốc các phản ứng oxy hóa sâu tạo benzoic acid, acid maleic, CO<sub>x</sub>, ... do hai loại xúc tác MoO<sub>3</sub>/bentonite hoạt hóa và MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> khi ở nhiệt độ cao đều cho phản ứng oxy hóa mở vòng benzene, phản ứng oxy hóa cắt mạch và phản ứng dimer hoặc polymer hóa toluene, tạo các sản phẩm phụ như benzophenone, anhydride phthalic, ...

#### **Ảnh hưởng của tốc độ thể tích:**

Với xúc tác 8% MoO<sub>3</sub>/bent-H<sup>+</sup>, khi tăng tốc độ thể tích từ 381.97 h<sup>-1</sup> lên 763.94 h<sup>-1</sup> thì hiệu suất phản ứng tạo benzaldehyde tăng từ 2.13%, đạt cực đại tại 14.53% với tốc độ thể tích 534.76 h<sup>-1</sup>, sau đó giảm còn 4.06% trong khi độ chuyển hóa toluene giảm từ 85.98% đến 66.11%. Tại tốc độ thể tích mà hiệu suất benzaldehyde đạt cực đại, độ chuyển hóa toluene là 71.61%.

Với xúc tác 12% MoO<sub>3</sub>/bent-H<sup>+</sup>, khi tăng tốc độ thể tích từ 381.91 h<sup>-1</sup> đến 3819.72 h<sup>-1</sup> thì hiệu suất phản ứng tạo benzaldehyde tăng từ 8.48%, đạt cực đại 12,15% ứng với tốc độ thể tích 763.94 h<sup>-1</sup> và chuyển hóa toluene 72.11%, rồi giảm còn 6.87% tại tốc độ thể tích 3819.72%.

Với xúc tác 5% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, khi tăng tốc độ thể tích từ 572.96 h<sup>-1</sup> lên 1336.90 h<sup>-1</sup>, độ chuyển hóa toluene giảm từ 70.65% xuống

6.87% trong khi hiệu suất phản ứng tạo benzaldehyde tăng từ 2.89%, đạt cực đại 4.33% tại tốc độ thể tích 763.94 h<sup>-1</sup> ứng với độ chuyển hóa toluene là 67.97%, sau đó giảm còn 1.98% tại 1336.90 h<sup>-1</sup>.

Với xúc tác 8% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, khi tăng tốc độ thể tích từ 954.93 1336.90 h<sup>-1</sup> đến 2482.82 1336.90 h<sup>-1</sup>, hiệu suất phản ứng tạo benzaldehyde tăng từ 0.55%, đạt cực đại 3.83% tại tốc độ thể tích 2100.85 1336.90 h<sup>-1</sup>, rồi sau đó giảm còn 1.83%. Trong khi đó, độ chuyển hóa toluene giảm từ 97.02% xuống 55.64%. Tại tốc độ thể tích cho hiệu suất benzaldehyde cực đại, độ chuyển hóa toluene là 56.10%

Khi tăng tốc độ thể tích ở xúc tác 12% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, từ 1909.86 1336.90 h<sup>-1</sup> đến 5729.58 1336.90 h<sup>-1</sup>, độ chuyển hóa toluene giảm từ 86.83% xuống 40.35% trong khi hiệu suất phản ứng tạo benzaldehyde tăng từ 2.94%, đạt cực đại 6.52% khi toluene chuyển hóa là 48.29% ứng với tốc độ thể tích 2291.83 1336.90 h<sup>-1</sup>, và giảm còn 2.97% tại tốc độ 5729.58 h<sup>-1</sup>.

Ở vùng tốc độ thể tích thấp hơn giá trị tối ưu, khi tăng tốc độ thể tích thì hiệu suất phản ứng tạo benzaldehyde tăng trong khi độ chuyển hóa tổng của toluene giảm do khi tăng tốc độ thể tích, nghĩa là giảm thời gian lưu, khả năng tiếp xúc của toluene với xúc tác giảm nên khả năng chuyển hóa thấp. Tăng tốc độ thể tích thì trong một đơn vị thời gian, lượng toluene cung cấp vào xúc tác nhiều hơn, làm tăng độ che phủ các trung tâm hoạt động của xúc tác, ngăn trở các phản ứng oxy hóa sâu nên lượng benzaldehyde tạo thành nhiều hơn trong khi độ chuyển hóa tổng của toluene giảm nhanh. Thời gian lưu giảm (tốc độ thể tích tăng) cũng làm tăng khả năng giải hấp benzaldehyde khỏi bề mặt xúc tác, tránh khả năng chất này bị oxy hóa nối tiếp. Chính vì vậy, khi tăng tốc độ thể tích thì lượng benzaldehyde tạo thành tăng. Tuy nhiên sự tăng lượng benzaldehyde trong trường hợp này không bù trừ được sự



tăng lượng toluene cung cấp, dẫn đến kết quả là làm giảm hiệu suất phản ứng.

#### **Ảnh hưởng tỷ lệ oxy/nitơ:**

Với xúc tác 8% MoO<sub>3</sub>/bent-H<sup>+</sup>, khi tăng tỷ lệ oxy/nitơ thì hiệu suất benzaldehyde tăng từ 2.43%, đạt cực đại 14.53% ứng với tỷ lệ oxy/nitơ là 25 : 1 rồi giảm còn 2.38% tại tỷ lệ oxy/nitơ là 50 : 1. Tại tỷ lệ oxy/nitơ cho hiệu suất benzaldehyde cực đại, độ chuyển hóa toluene là 71.61%

Với xúc tác 12% MoO<sub>3</sub>/bent-H<sup>+</sup>, khi tăng tỷ lệ oxy/nitơ từ 2 : 1 lên 40 : 1 thì hiệu suất benzaldehyde tăng từ 2.33%, đạt cực đại 12.15% tại tỷ lệ oxy/nitơ 20 : 1 và giảm còn 6.4% tại tỷ lệ oxy/nitơ là 40 : 1. Độ chuyển hóa toluene trong trường hợp này tăng từ 18.43% đến 80.24%. Tại tỷ lệ oxy/nitơ cho hiệu suất benzaldehyde cực đại, độ chuyển hóa của toluene là 72.11%.

Khi tăng tỷ lệ oxy/nitơ trong trường hợp xúc tác 5% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, hiệu suất benzaldehyde tăng từ 1.13% (tỷ lệ oxy nitơ là 5 : 1), đến giá trị cực đại 9.14% ứng với độ chuyển hóa toluene là 83.45% (tỷ lệ oxy/nitơ là 15 : 1) rồi giảm còn 1.27% tại tỷ lệ oxy/nitơ là 50 : 1.

Với xúc tác 8% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, khi tăng tỷ lệ oxy/nitơ thì độ chuyển hóa toluene tăng từ 31.33% (tỷ lệ oxy/nitơ là 10 : 1) đến 89.08% (tỷ lệ oxy/nitơ là 80 : 1). Hiệu suất benzaldehyde tăng từ 1.27% (tỷ lệ oxy/nitơ là 10 : 1), đạt cực đại 3.83% (tỷ lệ oxy/nitơ là 20 : 1) rồi giảm còn 1.47% (tỷ lệ oxy/nitơ là 80 : 1). Tại tỷ lệ oxy/nitơ cho hiệu suất benzaldehyde cực đại, độ chuyển hóa của toluene là 56.10%.

Với xúc tác 12% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, khi tăng tỷ lệ oxy/nitơ từ 10 : 1 đến 50 : 1 thì toluene chuyển hóa tăng từ 39.50% đến 72.80% trong khi hiệu suất benzaldehyde tăng từ 3.27%, đạt cực đại 6.52% tại tỷ lệ oxy/nitơ là 20 : 1, rồi giảm còn 5.60%. Tại tỷ lệ oxy/nitơ cho hiệu suất benzaldehyde cực đại, độ chuyển hóa toluene là 48.29%.

Ở vùng tỷ lệ oxy/nitơ thấp hơn giá trị tối ưu, khi tăng tỷ lệ oxy/nitơ thì hiệu suất phản ứng tăng, nghĩa là tăng vận tốc phản

ứng tạo benzaldehyde do tăng tỷ lệ oxy/nitơ đồng nghĩa với tăng lượng oxy và giảm lượng toluene trong một đơn vị thời gian nên khả năng oxy hóa toluene tốt hơn. Song song đó, việc tăng tỷ lệ oxy/nitơ làm tăng vận tốc tạo thành các trung tâm hoạt động của xúc tác do tăng vận tốc quá trình oxy hóa Mo<sup>5+</sup> thành Mo<sup>6+</sup> làm sinh ra các ion ái nhân O<sub>2</sub><sup>-</sup>, và ion gốc tự do O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, [10], nghĩa là làm tăng hiệu suất phản ứng tạo benzaldehyde. Khi tỷ lệ oxy/nitơ vượt qua giá trị tối ưu thì lúc này lượng trung tâm hoạt động sinh ra nhiều trong khi lượng toluene bị ít đi, làm cho các phản ứng oxy hóa sâu chiếm ưu thế, hiệu suất tạo benzaldehyde giảm nhưng làm cho độ chuyển hóa của toluene tăng.

Kết quả khảo sát phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde với xúc tác MoO<sub>3</sub> mang trên bentonite hoạt hóa (bent-H<sup>+</sup>) và TiO<sub>2</sub> với thiết bị phản ứng dòng vi lượng được tổng hợp trên bảng 2.5 và hình 2.6

**Bảng 2.6** - Kết quả khảo sát phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde với xúc tác MoO<sub>3</sub> mang trên bentonite hoạt hóa (bent-H<sup>+</sup>) và TiO<sub>2</sub> với thiết bị phản ứng dòng vi lượng

Xúc tác	Nhiệt độ phản ứng (°C)	Tốc độ thể tích (h <sup>-1</sup> )	Tỷ lệ lưu lượng (X:1)	Hiệu suất (%)	Độ chuyển hóa tổng (%)
8% MoO <sub>3</sub> /bent - H <sup>+</sup>	500	534.75	25	14.53	71.61
12% MoO <sub>3</sub> /bent - H <sup>+</sup>	480	763.94	20	12.15	72.11
5% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	280	763.94	15	9.14	83.45
8% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	300	2100.85	20	3.83	56.10
12% MoO <sub>3</sub>	360	2291.83	20	6.52	48.29

/TiO <sub>2</sub>					
-------------------	--	--	--	--	--

8% 8%  
MoO<sub>3</sub>

**Hình 2.6** - Hiệu suất phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde của các loại xúc tác trên thiết bị phản ứng dòng vi lượng

Kết quả nghiên cứu bảng 2.6 và hình 2.6 cho thấy khả năng xúc tác của MoO<sub>3</sub>/bent-H<sup>+</sup> tốt hơn xúc tác MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> mặc dù xúc tác trên chất mang bentonite cho nhiệt độ phản ứng cao hơn.

Với xúc tác trên chất mang bent-H<sup>+</sup>, các thông số hoạt động của xúc tác tương đối ổn định, ít có biến đổi. Với xúc tác trên chất mang TiO<sub>2</sub>, khi tăng lượng MoO<sub>3</sub> thì nhiệt độ phản ứng tăng, tổng lưu lượng khí tăng, lượng oxy cần cấp nhiều hơn trong khi hiệu suất tạo benzaldehyde và độ chuyển hóa toluene tổng lại giảm.

Các nhận xét trên chỉ có thể được giải thích hợp lý trên cơ sở nhận định cấu trúc của xúc tác đã thay đổi nhiều khi thay đổi chất mang và thay đổi nồng độ MoO<sub>3</sub>. Trong quá trình nung ammonium molybdate, MoO<sub>3</sub> hình thành và có tạo liên kết với bề mặt chất mang và các liên kết này đóng vai trò quan trọng trong quá trình oxy hóa toluene ([1], [2], [10], [11], [12], [13], [14]). Các liên kết này được tạo thành theo hai kiểu: Mo<sup>5+</sup> (O<sub>n</sub><sup>-</sup>) (tâm oxy hóa kiểu 1) và Mo<sup>5+</sup> - O<sup>2-</sup> - bề mặt chất mang (tâm oxy hóa kiểu 2). Tâm xúc tác oxy hóa thứ nhất thúc đẩy quá trình oxy hóa sâu (do có các anion gốc O<sub>n</sub><sup>-</sup>) còn tâm xúc tác oxy hóa thứ hai lại cho sự oxy hóa chọn lọc benzaldehyde (hoặc benzoic acid), [1], [2], [10], [11], [12], [13], [14]. Vì vậy, có thể kết luận ở chất mang TiO<sub>2</sub> sự tạo thành tâm oxy hóa kiểu 1 chiếm ưu thế khi nồng

độ MoO<sub>3</sub> thấp và lượng tâm oxy hóa kiểu 2 là ưu thế trên xúc tác mang trên bentonite. Điều này có thể được giải thích do vai trò của tâm Bronsted ở bent-H<sup>+</sup> đã tham gia và o quá trình tách nước khi nung molybdate, tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành các tâm oxy hóa kiểu 2. Chính vì vậy, nhiệt độ phản ứng của xúc tác mang trên bent- H<sup>+</sup> cao hơn nhiều so với xúc tác mang trên TiO<sub>2</sub>, vốn chứa nhiều tâm anion gốc tự do O<sub>n</sub><sup>-</sup> có hoạt tính cao hơn. Tuy nhiên, nhiệt độ phản ứng cao cũng thuận lợi cho các phản ứng oxy hóa nối tiếp sâu hơn và cũng thuận lợi cho sự cốc hóa. Đây cũng là nguyên nhân làm cho xúc tác MoO<sub>3</sub> trên bent-H<sup>+</sup> có độ chọn lọc ở sản phẩm benzaldehyde cao trong khi xúc tác MoO<sub>3</sub> trên TiO<sub>2</sub> lại cho chuyển hóa toluene nhiều hơn, nếu xét trên cùng một điều kiện nhiệt độ.

Sản phẩm của phản ứng oxy hóa toluene với xúc tác MoO<sub>3</sub> trên chất mang TiO<sub>2</sub> và bentonite hoạt hóa tại được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ.

Các sản phẩm của phản ứng oxy hóa toluene với MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> có: Benzene (0.507%), Maleic anhydride (1.162%), Benzaldehyde (9.226%), Benzoic acid (5.373%), Phthalic anhydride (1.127%), 1-methyl-2-phenylmethyl benzene (0.557%)

Các sản phẩm của phản ứng oxy hóa toluene với MoO<sub>3</sub>/bent-H<sup>+</sup> có: Benzene (0.525%), p-benzoquinone (0.147%), Benzaldehyde (14.561%), Benzoic acid (1.113%), Phthalic anhydride (0.896%), 1-methyl-2-phenylmethyl benzene (1.455%), Benzophenone (vết)

Các kết quả này khẳng định xúc tác MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> cho khả năng oxy hóa toluene mạnh hơn xúc tác MoO<sub>3</sub>/bent-H<sup>+</sup> khi làm xuất hiện trong sản phẩm sau phản ứng các hợp chất là sản phẩm của quá trình oxy hóa cắt mạch vòng benzene như anhydride maleic, trong khi sản phẩm oxy hóa toluene với MoO<sub>3</sub>/bent-H<sup>+</sup> chỉ thấy xuất hiện p-benzoquinone. Việc xuất hiện sản phẩm dimer hóa toluene với các đồng phân o-, p-, m- trên phổ sắc ký với hàm lượng

sản phẩm o- là chủ yếu và anhydride phthalic là một minh chứng cho quá trình tạo cốc trên bề mặt xúc tác. Kết quả này một lần nữa khẳng định vai trò chất mang trong phản ứng oxy hóa chọn lọc toluene thành benzaldehyde.

So sánh hoạt tính của xúc tác trong trường hợp sử dụng thiết bị phản ứng dòng vi lượng và thiết bị phản ứng dòng thủy động ta thấy có những nét tương đồng cả về nhiệt độ phản ứng, quy luật biến đổi hàm lượng benzaldehyde trong sản phẩm. Vậy có thể kết luận xúc tác điều chế được khá ổn định với thiết bị và điều kiện công nghệ, khác biệt ở đây chính là việc cải tiến thiết bị để lấy đáp ứng chính xác.

### 3 KẾT LUẬN

1-Điều chế bentonite hoạt hóa từ bentonite Bình Thuận nguyên khai bằng cách sơ chế và acid hóa bằng HCl 10% với điều kiện tối ưu: thời gian 03 giờ, nhiệt độ 70 °C.

2-Điều chế xúc tác MoO<sub>3</sub> trên các chất mang bentonite hoạt hóa, trên TiO<sub>2</sub> ở các nồng độ khối lượng 5%, 8%, 12%.

3-Phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde lần lượt được khảo sát với tác nhân oxy hóa pha rắn, trong pha khí trên thiết bị dòng thủy động, trong pha khí với thiết bị dòng vi lượng. Kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng oxy hóa toluene bằng các tác nhân oxy hóa pha rắn hầu như rất khó xảy ra. Với thiết bị phản ứng dòng thủy động, toluene có thể bị oxy hóa thành benzaldehyde trên xúc tác MoO<sub>3</sub> mang trên bent-H<sup>+</sup> hoặc TiO<sub>2</sub> nhưng cho hiệu suất rất thấp vì sản phẩm sau phản ứng bị thất thoát do đặc điểm thiết bị. Với thiết bị dòng vi lượng, kết quả oxy hóa toluene thành benzaldehyde rất khả quan (hiệu suất 14.53% với 8% MoO<sub>3</sub>/bent-H<sup>+</sup>) và biến đổi phù hợp với các khảo sát phản ứng này trên thiết bị phản ứng dòng thủy động.

4-Định danh các sản phẩm của phản ứng oxy hóa toluene với xúc tác MoO<sub>3</sub> trên chất mang bent-H<sup>+</sup> và TiO<sub>2</sub> bằng phương pháp GC-MS cho thấy phản ứng oxy hóa toluene trên các xúc tác trên không những

tạo benzaldehyde là chủ yếu mà còn tạo các sản phẩm oxy hóa sâu, dimer hóa toluene, cắt mạch và oxy hóa mở vòng benzene như anhydride maleic, anhydride phthalic, benzophenone, 1-methyl-2-(phenyl methyl) benzene và các đồng phân.

5-Hoạt tính, độ chọn lọc của các xúc tác 8%, 12% MoO<sub>3</sub>/bent-H<sup>+</sup> và xúc tác 5%, 8%, 12% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> trong phản ứng oxy hóa toluene thành benzaldehyde phụ thuộc nhiều vào độ acid của xúc tác. Xúc tác MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> có độ acid cao hơn xúc tác MoO<sub>3</sub>/bent-H<sup>+</sup> nên cho độ chuyển hóa toluene cao hơn và độ chọn lọc benzaldehyde thấp hơn.

6-Với độ chuyển hóa toluene khá cao, hơn 96% với 8% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ở 380 °C, gần 90% với 12% MoO<sub>3</sub>/bent-H<sup>+</sup>, các xúc tác MoO<sub>3</sub> trên TiO<sub>2</sub> và bent-H<sup>+</sup> không những có thể sử dụng làm xúc tác oxy hóa chọn lọc toluene thành benzaldehyde mà còn có thể được ứng dụng để xử lý môi trường.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1-MARTA PONZI, CLAUDIA DUSCHATZKY, ALFREDO CARRASCULL, ESTHER PONZI: Obtaining benzaldehyde via promoted  $V_2O_5$  catalysts, Applied Catalysis A: General 169, 373-379, 1998.

2-DMITRI A. BULUSHEV, LIOUBOV KIWI-MINSKER, VLADIMIR I. ZAIKOVSKII, OLGA B. LAPINA, ALEXEI A. IVANOV, SERGEI I. RESHETNIKOV, ALBERT RENKEN: Effect of potassium doping on the structural and catalytic properties of V/Ti-oxide in selective toluene oxidation, Applied Catalysis A: General 202, 243-250, 2000.

3-YE LIU, YONG LU, PU LIU, RUNXIONG GAO, YUANQI YIN: Effects of microwaves on selective oxidation of toluene to benzoic acid over a  $V_2O_5/TiO_2$  system, Applied Catalysis A: General 170, 207-214, 1998.

4-MÁRIA MEČIAROVA, ŠTEFAN TOMA AND ANDREA HERIBANOVÁ: Ultrasound Assisted Heterogeneous Permanganate Oxidations – Tetrahedron 56, 8561-8566, 2000.

5-S. R. SOUDAGAR, S. D. SAMANT : Ultrasonics Sonochemistry Vol. 2, No. 1, 1995.

6-N. B. BARHATE, M. SASIDHARAN, A. SUDALAL, R. D. WAKHARKAR: Tetrahedron Letters, Vol. 37, No. 12, 2067 - 2070, 1996.

7-TAKESHI NISHIGUCHI, FUMI ASANO: Tetrahedron Letters, Vol. 29, No. 48, 6265 - 6266, 1988.

8-TAKAHIRO NISHIMURA, TOMOAKI, KOUICHI OHE, SAKAE UEMURA: Tetrahedron Letters 39, 6011 - 6014, 1998.

9-JACQUES MUZART, ABDELAZIZ N'AIT AJJOU, SAMIA AIT -

MOHAND : Tetrahedron Letters, Vol. 35, No. 13, pp 1989 - 1990, 1994.

10-A. BIELAFISKI A, M. NAJBAR B:  $V_2O_5$ - $MoO_3$  catalysts for benzene oxidation, Applied Catalysis A: General 157, 223-261, 1997.

11-LIUBOV KIWI-MINSKER, DMITRI A. BULUSHEV, FABIO RAINONE, ALBERT RENKEN: Implication of the acid-base properties of V/Ti-oxide catalyst in toluene partial oxidation, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 184, 223-235, 2002.

12-A.P. ANTUNES, M.F. RIBEIRO, J.M. SILVA, F.R. RIBEIRO, P. MAGNOUX, M. GUINET: Catalytic oxidation of toluene over CuNaHY zeolites coke formation and removal, Applied Catalysis B: Environmental 33, 149-164, 2001.

13-DMITRI A. BULUSHEV, SERGEI I. RESHETNIKOV, LIOUBOV KIWI-MINSKER, ALBERT RENKEN: Deactivation kinetics of V/Ti-oxide in toluene partial oxidation, Applied Catalysis A: General 220, 31-39, 2001.

14-DMITRI A. BULUSHEV, LIOUBOV KIWI-MINSKER, ALBERT RENKEN: Transient kinetics of toluene partial oxidation over V/Ti oxide catalysts, Catalysis Today 61, 271-277, 2000

15-D.A. BULUSHEV, L. KIWI-MINSKER, A. RENKEN: Vanadia/titania catalysts for gas phase partial toluene oxidation - Spectroscopic characterisation and transient kinetics study, Catalysis Today 57, 231-239, 2000.

16-DMITRI A. BULUSHEV, LIOUBOV KIWI-MINSKER, VLADIMIR I. ZAIKOVSKII, ALBERT RENKEN: Formation of active sites for selective toluene oxidation during catalyst synthesis via solid-state reaction of  $V_2O_5$  with  $TiO_2$ , Journal of Catalysis 193, 145-153, 2000

17-E. GARCIN, F. LUCK, R. SURANTYN: Preparation of  $V_2O_5/TiO_2$

Eurocat oxide catalysts, *Catalysis Today*  
20, 7-10, 1994

18-MARC G. NOBBENHUIS AND  
ALFONS BAIKER: Titania-supported  
vanadium oxide catalysts for the selective  
oxidation of o-xylene to phthalic anhydride  
- Influence of vanadia content on activity  
and surface species, *Applied Catalysis A:  
General*, 85,157-172, 1992

19-WENXING KUANG, YINING FAN,  
JINGHEN QIU AND YI CHEN: Ultrafine  
La–Mo and Ce–Mo complex oxide particle  
catalysts for selective oxidation of toluene,  
*J. Mater. Chem.*, 8(1), 19–20, 1998.