

OXY HÓA CHỌN LỌC RƯỢU BENZYLIC TRÊN XÚC TÁC OMS

Nguyễn Ngọc Hạnh, Bùi Dương Quyền, Vũ Thị Kim Oanh

Khoa Công Nghệ Hóa Học, Đại học Bách khoa, Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam

TÓM TẮT

Quá trình oxy hóa chọn lọc rượu benzylic thành benzaldehyt trong pha lỏng với tác nhân oxy hóa không khí được thực hiện trong dung môi toluen. Các vật liệu rây phân tử bát diện trên cơ sở oxyt mangan được dùng làm xúc tác. Sản phẩm được phân tích bằng sắc ký khí. Kết quả cho thấy ở nhiệt độ 100°C, OMS-2 và H-OMS-2 có hoạt tính oxy hóa cao hơn OMS-1, độ chuyển hóa đạt trên 87% và độ chọn lọc trên 95%.

ABSTRACT

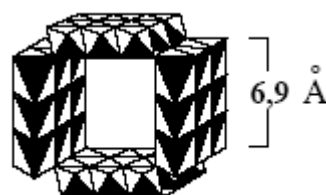
The selective oxidation of benzylic alcohol to benzaldehyde in liquid phase using air as oxidative agent was moderately fulfilled in toluene. Some octahedral molecular sieves based on manganese oxides were used as catalysts. The products were determined by gas chromatography. The results showed that OMS-2 and H-OMS-2 displayed catalytic activities better than OMS-1 at 100°C. The conversion was more than 87% and the selectivity over 97% was achieved.

1. GIỚI THIỆU

Các phản ứng oxy hóa chọn lọc các hợp chất hữu cơ ngày càng được nghiên cứu nhiều vì nó phản ánh hiệu quả của quá trình điều chế, làm hạ giá thành sản phẩm, và đặc biệt là không sử dụng các hợp chất tách chiết sản phẩm nên rất thân thiện với môi trường.

Sử dụng các tác nhân oxy hóa đồng thể như KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, ... để oxy hóa rượu thì thường gây oxy hóa sâu tạo axit (đối với rượu bậc một), và acetone (đối với rượu bậc hai) hay nghiêm trọng hơn là oxy hóa hoàn toàn tạo CO_2 và H_2O (khi nhiệt độ phản ứng khá cao và xảy ra trong pha khí).

Ngày nay, với sự xuất hiện ngày càng nhiều của các xúc tác mới như zeolite, bentonite, rây phân tử bát diện OMS (octahedral molecular sieves), ... đã mở ra nhiều hướng nghiên cứu mới trong lĩnh vực oxy hóa chọn lọc. Đặc biệt trong số này, rây phân tử bát diện OMS mới được phát hiện trong thập kỷ gần đây có các tính chất rất đặc trưng. Chúng được xây dựng từ các khối bát diện MnO_6 liên kết nhau theo kiểu góc chung cạnh hay chung góc để hình thành các cấu trúc khác nhau OMS-1 (hình 1) và OMS-2 (hình 2)



H.1 Mô hình cấu trúc OMS-1



H.2 Mô hình cấu trúc OMS-2

Bảng 1. Các thông số cơ bản của OMS-1 và OMS-2.

Loại rây phân	Kiểu liên kết	Kích thước mao quản (Å)	Chỉ số oxy hóa trung bình của

tử			mangan
OMS-1	3 x 3	6,9	3,5
OMS-2	2 x 2	4,6	3,9

OMS có cấu trúc đặc trưng, tính chất vật lý và tính chất của các cation mao quản, oxyt hoạt động bề mặt, khuyết tật trống oxy trong cấu trúc mạng, ... là những đặc trưng quan trọng cho các phản ứng xúc tác dị thể. Do đó, chúng được ứng dụng làm xúc tác dị thể cho các phản ứng oxy hóa hydrocarbon, rượu và CO, khử NO, hydro hóa alken, làm chất hấp phụ, [1-4] Đặc biệt, OMS có khả năng trao đổi ion rất mạnh, tạo ra nhiều loại rây phân tử có tính chất khác nhau và được ký hiệu là M-OMS (trong đó, M là cation trao đổi), chẳng hạn H-OMS, Mg-OMS... [5,6,7]

Phần nghiên cứu này tập trung ứng dụng H-OMS-2 và OMS-1, OMS-2 tổng hợp được vào phản ứng oxy hóa chọn lọc rượu benzylic thành benzaldehyt trong pha lỏng với tác nhân oxy hóa oxy không khí.

2. THỰC NGHIỆM

Các xúc tác rắn được tổng hợp theo phương pháp đã được mô tả trong các báo cáo trước đây [8,9]. Vật liệu OMS-1, OMS-2 được xác định tính chất bề mặt riêng (OMS-2 174m²/g, OMS-1 105m²/g) và nhiễu xạ tia X trước thí nghiệm. Vật liệu H-OMS-2 thu được bằng cách trao đổi ion H⁺ trong dung dịch acid HNO₃ loãng trong 12 giờ ở 60°C.

Hỗn hợp phản ứng gồm toluen và rượu benzylic (tỉ lệ thể tích rượu : dung môi = 1:20) cùng xúc tác rắn được cho vào vào một bình cầu ba cổ được đun hoàn lưu. Không khí được sục trực tiếp vào pha lỏng. Toàn bộ bình cầu được cho vào bể dầu parafin có khuấy từ và điều khiển nhiệt độ. Các yếu tố ảnh hưởng được quan tâm là hàm lượng xúc tác (1,3-3g), nhiệt độ (80-110°C), tốc độ khuấy (0-1250v/phút) và tốc độ sục không khí (0-300ml/phút). Trong quá trình phản ứng, hàm lượng tác chất và sản phẩm sẽ được xác định trên máy sắc ký khí Chromatron Gas-Chromtograph GCHF 18,3 (tại phòng thí nghiệm hóa lý trường ĐHBK TP.HCM). Máy

sử dụng cột nhồi SE 30/prolite 5%, phân cực trung bình, dài 3m, nhiệt độ cột 130°C, detector FID.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

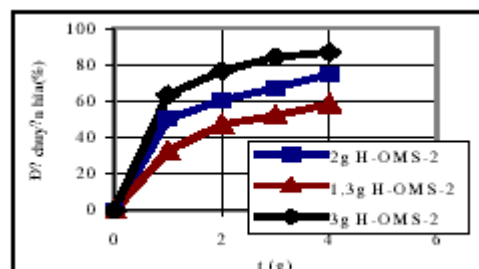
3.1. Nhiễu xạ tia X :

Phép đo nhiễu xạ tia X cho các mẫu xúc tác được thực hiện trên nhiễu xạ kế Siemens D500 của CHLB Đức (Trung tâm phân tích dầu khí Việt Nam). Nguồn tia nhiễu xạ Cu-K α , bước sóng $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, cường độ dòng ống phát là 35 mA, điện áp 40 KV, góc quét $\theta = 3^\circ \div 50^\circ$, phim lọc Ni, mẫu đo dạng bột.

Kết quả cho thấy các mũi đặc trưng cho OMS-1 (4,62 ; 6,99; 2,42 \AA) và OMS-2 (6,98; 4,83; 3,08; 2,34; 2,15 \AA) đều có mặt với cường độ tương ứng trong các phổ trong tài liệu tham khảo [6-7].

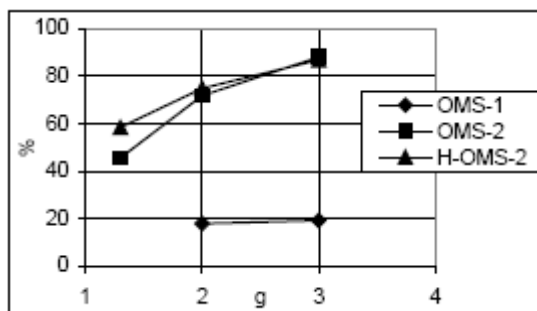
3.2 Các yếu tố ảnh hưởng :

Các kết quả ghi nhận diễn biến độ chuyển hóa theo thời gian của rượu benzylic với các xúc tác khác nhau đều tương tự nhau và bắt đầu đạt giá trị gần ổn định sau 4 giờ phản ứng. Hình 1 là kết quả thu được trên H-OMS-2.

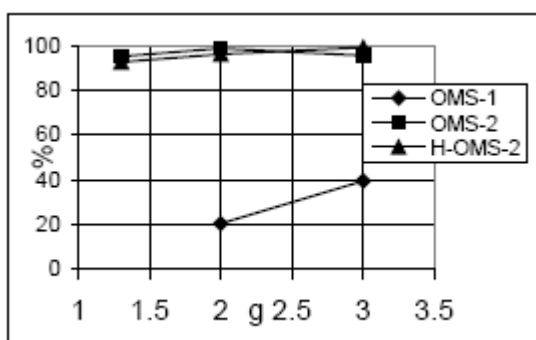


H.3 Độ chuyển hóa thay đổi theo thời gian trên H-OMS-2.

Lượng chất xúc tác:



H.4. Độ chuyển hóa rượu benzylic sau 4 giờ theo lượng xúc tác.



H.5 Độ chọn lọc rượu benzylic chuyển hóa thành benzaldehyt theo lượng xúc tác.

Độ chuyển hóa tăng khi tăng lượng xúc tác theo thứ tự : H-OMS-2 > OMS-2 > OMS-1 chứng tỏ có sự ảnh hưởng theo chiều hướng tốt khi tăng lượng H⁺ trong mao quản.

Độ chọn lọc hầu như không thay đổi trên các xúc tác hoạt tính mạnh.

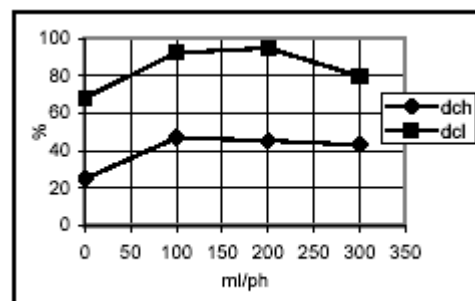
Bảng 2. So sánh các loại xúc tác dùng để oxy hóa rượu benzylic thành benzaldehyt.

Loại xúc tác	Tỉ lệ mol xúc tác : benzylic	Thời gian và nhiệt độ (giờ, °C)	Độ chuyển hóa (%)	Độ chọn lọc (%)
OMS-2	3 : 4	4giờ, 110°C	88	95
H-OMS-2	3 : 4	4giờ, 110°C	87	99
Fe(NO ₃) ₃ -Mont.10% [2]	2 : 1	3giờ, t ^o phòng	74	42

Bảng so sánh các loại xúc tác khác nhau (Bảng 2) cho thấy H-OMS-2 và OMS-2 hiệu

quả hơn so với khoáng bentonite được tẩm Fe(NO₃)₃. Các thí nghiệm tiếp theo được thực hiện trên OMS-2.

Tốc độ dòng không khí :

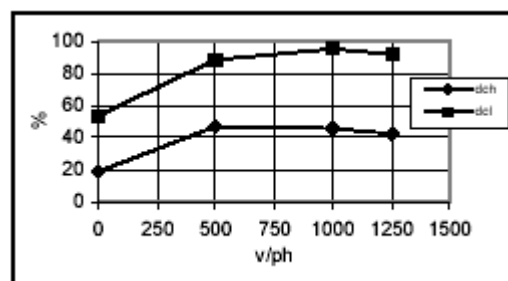


H.6 Độ chuyển hóa và độ chọn lọc của rượu benzylic thành benzaldehyt theo tốc độ dòng không khí.

Độ chuyển hóa và độ chọn lọc đạt cao nhất khi tốc độ sục khí từ 100 ÷ 200 ml/phút. Khi không sục dòng không khí, độ chuyển hóa đạt khoảng 25% chứng tỏ có sự tham gia của oxy bề mặt xúc tác. Tuy nhiên, điều này cần được chứng minh thêm.

Tốc độ dòng không khí lớn (>300 ml/phút) đã làm giảm cả độ chuyển hóa lẫn độ chọn lọc vì có thể cản trở sự tiếp xúc pha giữa OMS và tác chất rượu. Đồng thời oxy dư cũng tiếp tục oxy hóa benzaldehyt thành axit benzoic (vì benzaldehyt rất dễ bị oxy hóa ngoài không khí tạo axit benzoic) đã làm giảm độ chọn lọc của phản ứng.

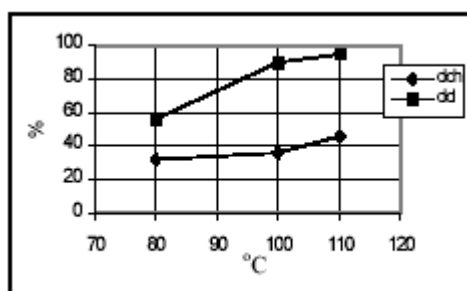
Tốc độ khuấy trộn :



H.7. Độ chuyển hóa và độ chọn lọc của rượu benzylic thành benzaldehyt 4 giờ theo tốc độ khuấy trộn.

Sự ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn đến độ chuyển hóa và độ chọn lọc của phản ứng cho thấy tác động của khuếch tán ngoài đến quá trình phản ứng. Tốc độ khuấy thích hợp nhất là khoảng 1.000 vòng/phút. Khi tốc độ khuấy thấp hay không khuấy, sự tiếp xúc pha giữa tác chất và xúc tác không tốt làm giảm độ chuyển hóa và ngay cả độ chọn lọc của phản ứng. Khi tốc độ khuấy quá lớn, thực chất lúc này chỉ là sự tạo phễu, sự khuấy trộn gần như không còn hiệu quả, do đó, đã làm giảm độ chuyển hóa của phản ứng.

Theo nhiệt độ :



H.8. Độ chuyển hóa và độ chọn lọc của rượu benzylic thành benzaldehyt theo nhiệt độ phản ứng.

Trong môi trường toluen, khi nhiệt độ tăng, độ chuyển hóa và độ chọn lọc đều tăng. Ở nhiệt độ 100°C độ chuyển hóa gần đạt giá trị ổn định.

4. KẾT LUẬN :

Kết quả nghiên cứu cho thấy phản ứng oxy hóa chọn lọc rượu benzylic thành benzaldehyt diễn ra tốt nhất trên xúc tác OMS-2 và H-OMS-2 ở nhiệt độ 100°C. Tốc độ dòng không khí sục vào từ 100 ÷ 200 ml/phút và tốc độ khuấy trộn khoảng 1.000 vòng/phút là thích hợp trong điều kiện phòng thí nghiệm. Sau 4 giờ độ chuyển hóa đạt trên 87% và độ chọn lọc đạt trên 95%. Phản ứng không tạo sản phẩm phụ.

Họ OMS-2 gây phản ứng oxy hóa êm dịu nên có thể áp dụng tốt cho các phản ứng oxy hóa chọn lọc chỉ đến sản phẩm trung gian như oxy hóa các rượu bậc hai thành aceton.

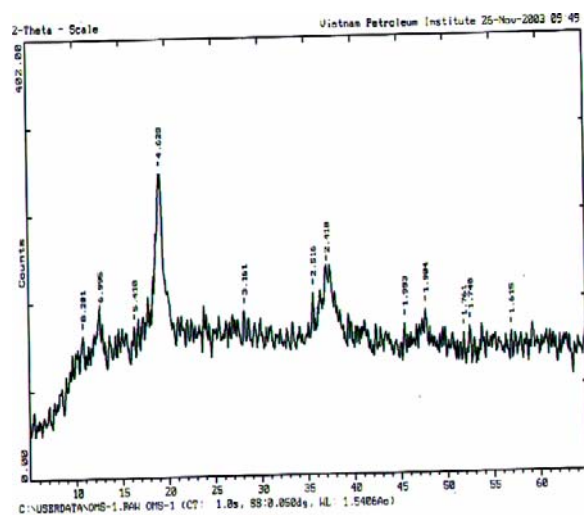
Đây là loại xúc tác rẻ tiền và dễ tổng hợp, phản ứng đơn giản, sử dụng các tác nhân oxy hóa oxy không khí và lại cho hiệu quả cao nên việc ứng dụng vào sản xuất thực tế là hoàn toàn khả thi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

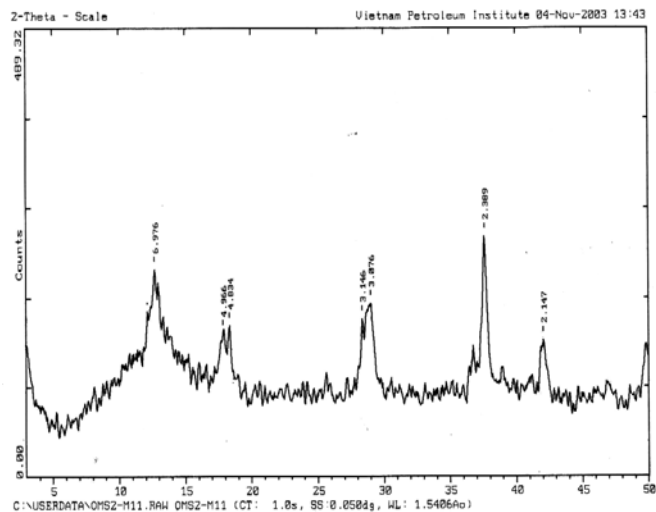
1. Yan-Fei Shen, S.L. Suib & Chi-Lin O'Young, Cu- containing Octahedral Molecular Sieves and Octahedral Layered Material, *Journal of Catalysis*, 161, 1996, p. 115-122.
2. Steven L. Suib, Synthesis, Characterization and Catalysis with Microporous Ferrierites, Octahedral Molecular Sieves, and Layered Material, *Studies in surface Science and Catalysis*, vol. 102, 1996, p. 47-74.
3. Stanton Ching, Jennifer A. Landrigan, and Mathew L. Jorgensen, Niangao Duan and S.L. Suib, & Chi-Lin O'Young, Sol-gel Synthesis of Birnessite from $KMnO_4$ and Simple Sugars, *Chem. Master*, 7, 1995, p.1604-1606.
4. Elizabeth Vileno, Ying Ma, Hua Zhou, Steven L. Suib, Facile synthesis of synthetic todorokite in the presence of a microwave field, *Microporous and Mesoporous Materials*, 20, 1998, p.3-15.
5. Jian Luo, Aimin Huang, Ssang Hyun Park, Steven L. Suib, and Chi-Lin O'Young, Crystallization of Sodium – Birnessite and Accompanied Phase Transformation, *Chem. Master*, 10, 1998, p. 1561-1568.
6. Jun Cai, Steven L. Suib, Preparation of layer structure birnessite by air oxidation, *Inorganic Chemistry Communication*, 4, 2001, p. 493-495.
7. H.Zhou, Y.F.Shen, J.Y>Wang, X.Chen, Chi-Lin O'Young and Steven L. Suib, Studies of Decomposition of H_2O_2 over Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves Materials, *Journal of Catalysis*, 176, 1998, p. 321-328.
8. Nguyễn ngọc Hạnh, Trần thụy Tuyết Mai, Nguyễn Thanh Trúc, Tổng hợp OMS-1, Hội nghị Khoa học lần 8, Đại Học Bách Khoa TPHCM, 2002.
9. Nguyễn ngọc Hạnh, Trần Thụy Tuyết Mai, Võ thanh Trúc, Catalytic oxidation of toluen with molacular oxygen on

- OMS-2, International Symposium on Advanced Science and Engineering, Hochiminh, Vietnam, 2004.
10. Steven L. Suib, Sorption, Catalysis, and Separation by design, *Chemical Innovation*, vol. 30, No. 3, 2000, p. 27-33.
 11. Isabel W. C. E. Arends, Roger A. Sheldon, Martin wallau, and Ulf Schuchardt, Oxidative Transformations of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sieves, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 1997, p. 1144-1163.

Phụ lục :



Hình 9. Phổ tia X của OMS-1



Hình 10. Phổ tia X của OMS-2