

NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA TiO_2/SiO_2 TRONG PHẢN ỨNG OXI HÓA STIREN

Nguyễn Tiến Thảo, Nguyễn Thị Ngoan, Đặng Văn Long

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HN

(Bài nhận ngày 05 tháng 09 năm 2008, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 09 tháng 02 năm 2009)

TÓM TẮT: Xúc tác $TiO_2/silica$ được tổng hợp bằng phương pháp tẩm ướt SiO_2 bằng $Ti(i-PrO)_4$ trong dung môi isopropanol ở nhiệt độ phòng. Các mẫu vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp vật lý như XRD, IR, SEM. Phổ X-ray không xuất hiện tín hiệu của TiO_2 ở hàm lượng thấp, nhưng pic của TiO_2 rõ rệt hơn ở nồng độ cao. Các mẫu xúc tác được tiến hành phản ứng oxi hóa pha lỏng stiren dưới điều kiện êm dịu, tạo thành sản phẩm chính là benzandehit. Ảnh hưởng điều kiện phản ứng đến hoạt tính xúc tác cũng được nghiên cứu.

1. MỞ ĐẦU

Benzandehit là một nguyên liệu quý của các ngành công nghiệp dược phẩm, mỹ phẩm, phẩm nhuộm, hóa chất... Trong công nghiệp, hợp chất cacbonyl này thu được từ quá trình oxi hóa toluen thành axit benzoic như là 1 sản phẩm phụ. Do vậy, độ chọn lọc là rất thấp. Trong khi đó, nhu cầu sử dụng benzandehit ngày một gia tăng nên việc tìm kiếm các con đường tổng hợp benzandehit thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học [1-3]. Một trong những hướng nghiên cứu được chú ý nhiều là oxi hóa ancol benzyl thành benzandehit trên các hệ xúc tác dị thể [3,4]. Ưu điểm của quá trình oxi hóa này là sản phẩm thu được không chứa benzyl clorua nên sản phẩm được dùng cho công nghiệp dược phẩm [1]. Xúc tác oxi hóa ancol benzyl là các oxit kim loại chuyển tiếp như V, Cr, Fe, Mn, Ti... mang trên chất mang trợ hoặc zeolit [2-4]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến tổng hợp benzandehit từ tiền chất stiren trên xúc tác TiO_2 mang trên SiO_2 . So với ancol benzyl, stiren là nguyên liệu phổ biến hơn. Do vậy, việc chuyển hóa vinylbenzen thành phenylformandehit không chỉ có ý nghĩa khoa học thực tiễn mà còn mang lại những lợi nhuận về kinh tế.

2. THỰC NGHIỆM

Vật liệu TiO_2/SiO_2 được tổng hợp từ SiO_2 thương mại và titanium ion propioxid bằng phương pháp tẩm trong dung môi isopropanol. $Ti(i-PrO)_4$ được tẩm lên 5 gam SiO_2 bằng cách cho vào cốc thủy tinh chứa 100 mL isopropanol và khuấy bay hơi ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được sấy ở 50 °C trước khi nung ở 550 °C trong 6 giờ.

Mẫu trộn cơ học được điều chế bằng cách trộn 7% TiO_2 với 93% SiO_2 theo khối lượng sau khi nung ở 300 °C.

Phổ nhiễu xạ tia X các mẫu ghi trên máy Bruker D8, ống phát tia X bằng đồng với bước sóng $K\alpha = 1,540\text{Å}$, điện áp 40 kV, cường độ dòng ống phát 30 mA, nhiệt độ 25 °C, góc quét 2 θ thay đổi 5-75°, tốc độ quét 0,2 độ/phút, tại phòng thí nghiệm vật liệu- Khoa Hoá - ĐHKHTN - ĐHQGHN.

Ảnh SEM mẫu xúc tác ghi trên JSM 5300-JEOL, Viện hoá học Việt Nam

Phổ hồng ngoại của các mẫu được chụp trên máy FTIR 8101 SHIMADZU tại nhiệt độ phòng bước sóng 400-4000 cm^{-1} , Viện hoá học Việt Nam.

Phản ứng oxi hóa pha lỏng stiren được thực hiện trong bình cầu 3 cổ có chứa 0,01 mol stiren/ 50 ml axeton và 0,3 g xúc tác. H_2O_2 30% (20 ml) được nhỏ từ từ bằng buret vào bình

cầu ngâm trong thiết bị điều nhiệt. Sản phẩm sau phản ứng được lọc lạnh và định mức tới 1 thể tích nhất định với chất chuẩn nội benzen trước khi phân tích trên máy sắc kí khí khối phổ liên hợp GC/MS HP-6890/5973, cột sắc kí (30 m x 0,25 mm) lớp phim mỏng 0,25 μm , khí mang He (1 mL/phút). Điều kiện phân tích: Nhiệt độ buồng bơm mẫu 250 $^{\circ}\text{C}$. Nhiệt độ detector 260 $^{\circ}\text{C}$. Chương trình nhiệt độ 40 đến 120 $^{\circ}\text{C}$ (5 $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$), tăng 15 $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ đến 220 $^{\circ}\text{C}$ (5 phút) trên máy HP- tại Trung tâm Hoá dầu – Khoa Hoá – ĐHKHTN.

3.KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

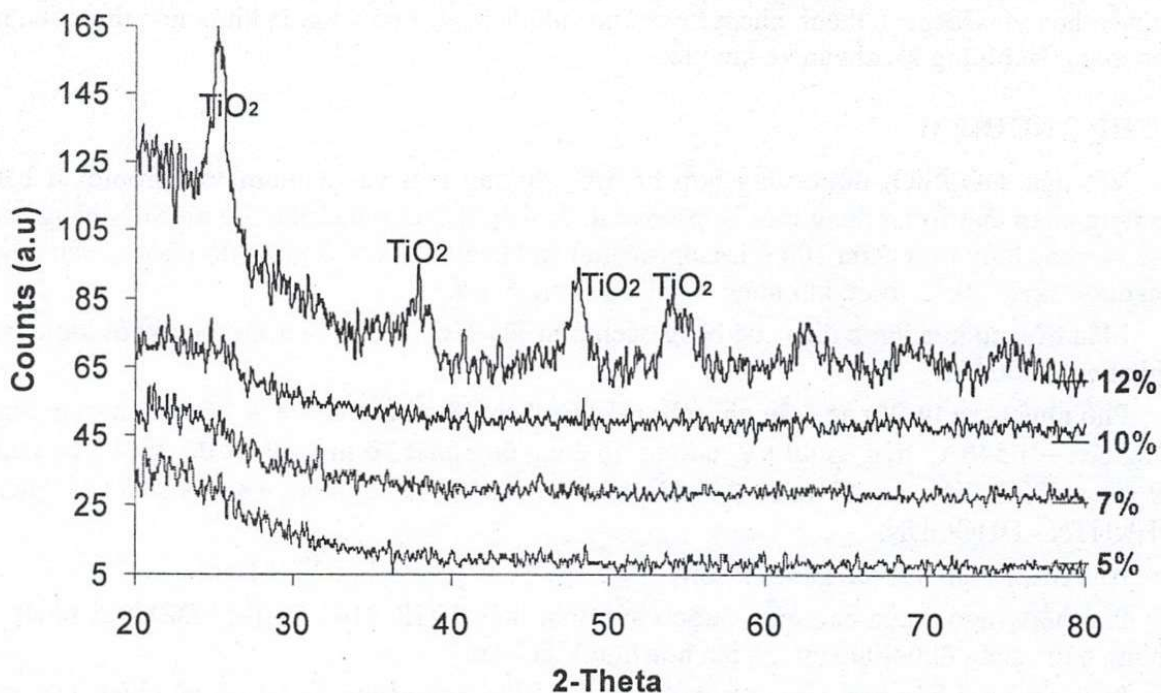
3.1.Nghiên cứu đặc trưng xúc tác

Bằng cách thay đổi lượng titan ion propioxid trong quá trình tẩm, các mẫu xúc tác thu được có hàm lượng $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ biến đổi từ 0-12% theo khối lượng (bảng 1).

Bảng 1. Các mẫu xúc tác

Xúc tác	Hàm lượng $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (%)	Xúc tác	Hàm lượng $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (%)
Mẫu trắng	0	Mẫu 3	10
Mẫu 1	5	Mẫu 4	12
Mẫu 2	7	Mẫu trộn cơ học	7

Xúc tác thu được ở dạng bột xốp, mịn, có màu sắc từ trắng sang ngà phụ thuộc vào hàm lượng TiO_2 . Đặc trưng của vật liệu xúc tác được xác định bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X. Hình 1 đưa ra các phổ Roentger của các mẫu xúc tác nung ở 550 $^{\circ}\text{C}$ trong 6 giờ.

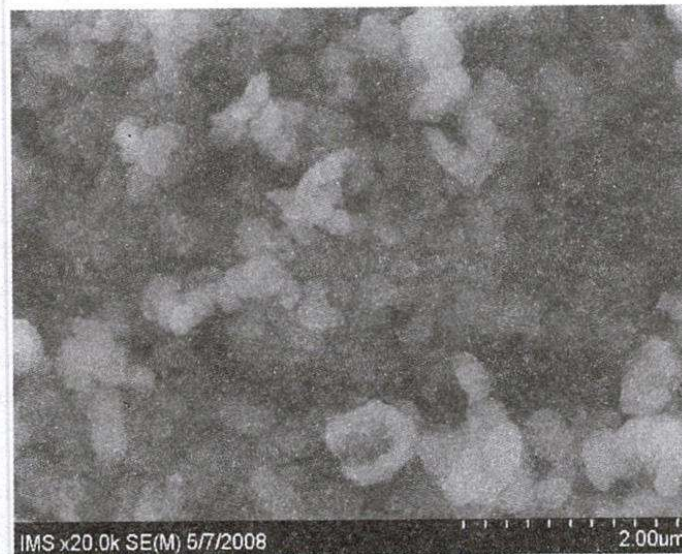


Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Ở nồng độ TiO_2 thấp ($< 7\%$), giản đồ nhiễu xạ tia X không xuất hiện pic đặc trưng của TiO_2 (mẫu 1, 2, 3) mà chủ yếu xuất hiện các tín hiệu vô định hình của SiO_2 . Sự vắng mặt của tín hiệu nhiễu xạ TiO_2 trong các trường hợp này có thể được giải thích là do TiO_2 phân tán khá tốt trên bề mặt SiO_2 . Thực vậy, việc sử dụng tiền chất hữu cơ kim loại đã góp phần hạn chế sự thủy phân Ti^{4+} dẫn đến kết tủa $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Do vậy, hạt titan oxit được tạo ra trong điều kiện này có kích thước nhỏ hơn và có thể một phần ion titan tạo Ti-O-Si [3,4]. Với mẫu chứa hàm lượng TiO_2 cao hơn ($> 10\%$), phổ Roentger xuất hiện pic đặc trưng TiO_2 – anatase với thành phần phần trăm khá cao ($> 80\%$). Điều đó chứng tỏ khi tăng nồng độ TiO_2 dẫn đến sự hình thành các hạt titan oxit lớn hơn [4].

Kính hiển vi quét điện tử - SEM

Hoạt tính xúc tác phụ thuộc nhiều vào hình thái học và kích thước của hạt xúc tác nên việc quan sát hình dạng hạt xúc tác cho những thông tin quan trọng về đặc trưng và khả năng xúc tác của mẫu vật liệu điều chế được. Hình 2 trình bày ảnh SEM của 1 mẫu xúc tác điển hình $7\%\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

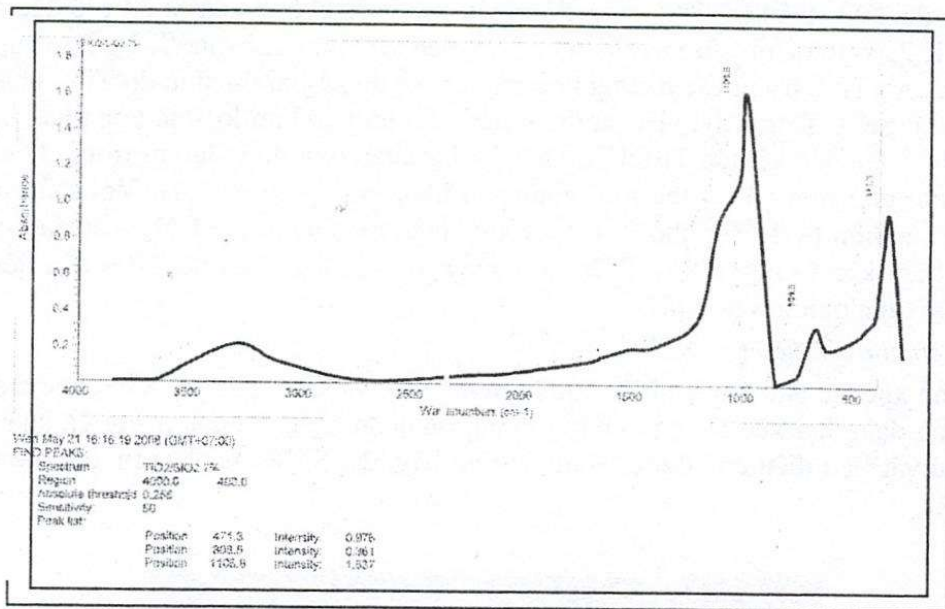


Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu $7\%\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Ảnh SEM cho thấy hạt xúc tác có dạng hình cầu, đường kính từ nm đến μm , giữa các hạt có chứa nhiều khoảng không gian, tạo nên các vi mao quản. Do vậy, xúc tác có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng khá lớn.

Phổ hồng ngoại (IR)

Phổ hồng ngoại nghiên cứu đặc điểm hóa học bề mặt xúc tác. Dựa vào các tần số đặc trưng, các pic trong phổ hồng ngoại chỉ ra sự có mặt các liên kết hóa học trên bề mặt xúc tác.



Hình 3. Phổ hồng ngoại (IR) của vật liệu xúc tác 7%

Hình 3 đưa ra phổ IR của mẫu xúc tác 7%. Phổ xuất hiện dải phổ rộng trong khoảng 3000 – 3600 cm^{-1} đặc trưng sự tồn tại của nước hấp phụ trong silica. Do vậy, đỉnh phổ đặc trưng cho nhóm Si-OH, Ti-OH bị chôn lấp trong giải phổ trên. Hình 3 cho thấy không có sự xuất hiện đỉnh phổ trong khoảng bước sóng từ 2700 đến 3000 cm^{-1} chứng tỏ quá trình xử lý nhiệt ở 550 $^{\circ}\text{C}$ đã loại hoàn toàn gốc hữu cơ isopropyl. Pic ở bước sóng 1106 cm^{-1} có cường độ mạnh đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Si-O [5]. Hai pic ở cường độ thấp hơn ở 466 và 607 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của các liên kết Si-O, Ti-O trong cơ cấu tứ diện TiO_4 và SiO_4 .

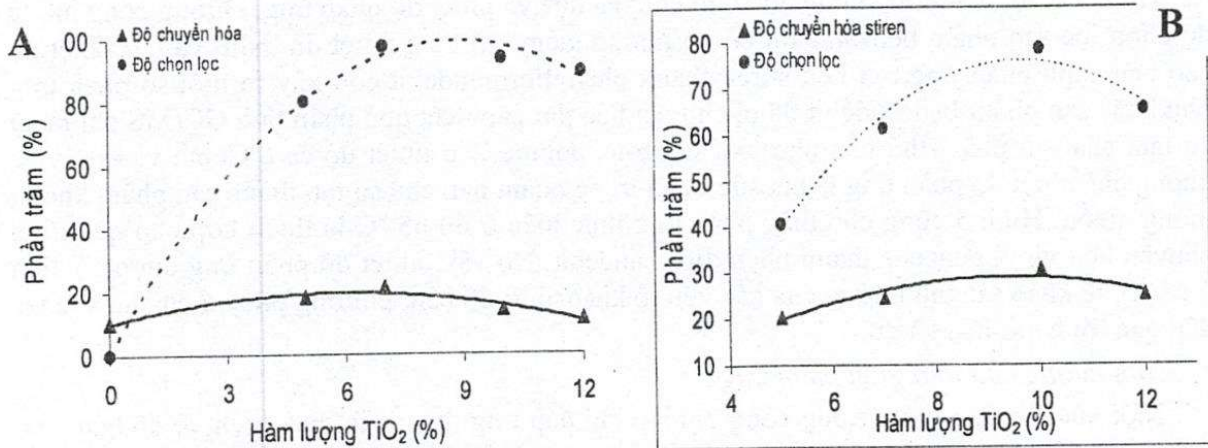
3.2. Phản ứng oxi hóa stiren

Phản ứng oxi hóa pha lỏng được thực hiện trong trong bình cầu, tác nhân oxi hóa là H_2O_2 . Phản ứng phụ thuộc mạnh vào các điều kiện phản ứng, xúc tác, nhiệt độ phản ứng, bản chất tác nhân oxi hóa, dung môi [6-8]. Để xem xét ảnh hưởng của các yếu tố trên đến độ chọn lọc sản phẩm mong muốn, chúng tôi tiến hành phản ứng ở các điều kiện thực nghiệm khác nhau.

Ảnh hưởng của hàm lượng TiO_2

Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng TiO_2 đến phản ứng oxi hóa stiren được tiến hành ở nhiệt độ 65 và 75 $^{\circ}\text{C}$, thời gian 4 giờ, lượng xúc tác sử dụng là 0,2 g, lượng stiren ban đầu là 0,01 mol, lượng H_2O_2 30% là 20 ml. Các kết quả được biểu diễn ở hình 4. Khi tăng hàm lượng titan oxit từ 0-12%, độ chuyển hóa và độ chọn lọc benzandehit tăng lên và đạt cực đại xung quanh mẫu xúc tác 7% TiO_2 . Hình 4 cũng cho thấy phản ứng oxi hóa stiren là khá chọn lọc với sản phẩm benzandehit.

Với mẫu trắng không thấy xuất hiện sản phẩm benzandehit mặc dù khoảng 10% stiren bị chuyển hóa. Điều đó chứng tỏ TiO_2 đóng vai trò xúc tác cho quá trình chuyển hóa stiren thành benzandehit [7]. Tuy nhiên, ở nồng độ cao hơn 7% TiO_2 mang trên silica thì cả độ chuyển hóa và độ chọn lọc sản phẩm đều giảm mạnh chứng tỏ 1 phần TiO_2 bị co cụm lại thành các hạt lớn hơn, làm giảm nồng độ tâm Ti^{4+} . Do vậy, độ chọn lọc sản phẩm benzandehit giảm xuống rõ rệt [7,8].



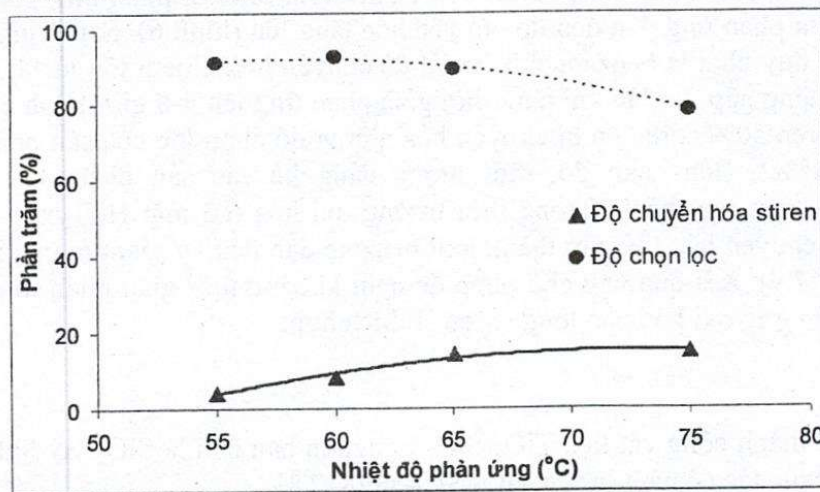
Hình 4. Mối liên hệ giữa hàm lượng TiO₂/SiO₂ và độ chuyển hóa stiren, độ chọn lọc sản phẩm benzandehit ở nhiệt độ 65 °C (A) và 75 °C (B)

Để thấy rõ hơn vai trò hoạt động của TiO₂, phản ứng oxi hóa stiren được thực hiện trên mẫu trắng và mẫu trộn cơ học 7% TiO₂ + 93% SiO₂. Kết quả nhận được là mẫu trắng không cho sản phẩm benzandehit (< 1%); trong khi đó mẫu trộn cho độ chọn lọc sản phẩm là không đáng kể (< 5%). Điều đó chứng tỏ TiO₂ mang trên SiO₂ không đơn thuần là sự trộn lẫn cơ học giữa titan oxit và silica mà có sự tương tác giữa chất mang và chất được mang. Trong trường hợp tẩm lên SiO₂, sự tương tác giữa Ti⁴⁺ với nhóm SiOH của chất nền có thể dẫn đến sự hình thành Si-O-Ti [7]. Các tiểu phân titan nằm dưới dạng cầu liên kết này đóng vai trò quan trọng trong quá trình xúc tác oxi hóa êm dịu các nối đôi olefin [7,8].

So sánh kết quả phản ứng ở hai nhiệt độ (60 và 75 °C, hình 4A và B) cho thấy việc độ chuyển hóa stiren và độ chọn lọc benzandehit phụ thuộc đáng kể vào nhiệt độ phản ứng. Các kết quả phân tích GC – MS cho thấy có sự tạo thành của nhiều sản phẩm phụ (axit benzoic) ở nhiệt độ cao. Rõ ràng, nhiệt độ phản ứng có tác động mạnh đến hiệu suất sản phẩm và việc nghiên cứu ảnh hưởng của yếu tố thực nghiệm này đến quá trình phản ứng là cần thiết.

Anh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng được thực hiện trong khoảng nhiệt độ 55 °C đến 75 °C trên mẫu xúc tác 10% TiO₂.

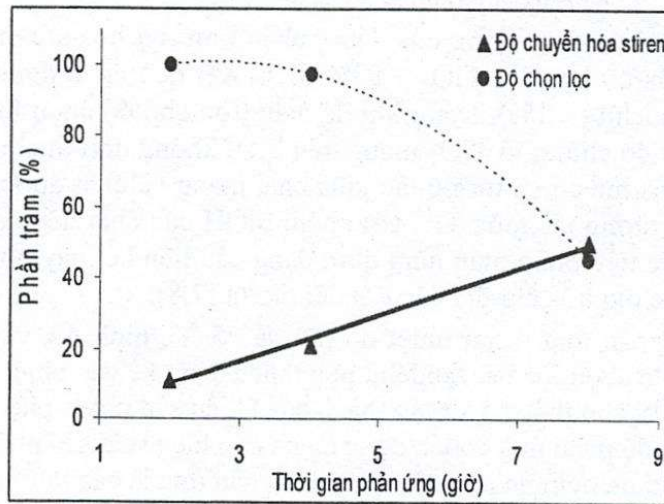


Hình 5. Sự phụ thuộc của nhiệt độ đến phản ứng oxi hoá stiren

Hình 5 biểu diễn mối liên hệ giữa độ chuyển hóa và nhiệt độ phản ứng. Đường cong mô tả độ chọn lọc sản phẩm benzandehit có xu hướng giảm khi tăng nhiệt độ. Như vậy, ở nhiệt độ cao bên cạnh phản ứng oxi hóa stiren thành phenylformandehit còn xảy ra một số phản ứng phụ hoặc sản phẩm benzandehit đã bị chuyển hóa thứ cấp. Kết quả phân tích GC-MS chỉ ra sự có mặt của sản phẩm thứ cấp như axit benzoic, polime... ở nhiệt độ cao. Chính vì vậy, việc khống chế nhiệt độ phản ứng là hết sức quan trọng nhằm hạn chế sự tạo thành sản phẩm không mong muốn. Hình 5 cũng cho thấy phản ứng thực hiện ở 60-65 °C là thích hợp cho quá trình chuyển hóa vinyl benzene thành phenylformandehit. Do vậy, nhiệt độ phản ứng được cố định ở 65 °C để khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố khác như: độ bền, phương pháp điều chế xúc tác đến quá trình oxi hóa stiren.

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Một xúc tác ứng dụng trong công nghiệp khi đáp ứng được các điều kiện về độ bền hoạt tính. Xuất phát từ yêu cầu trên, chúng tôi đã tiến hành khảo sát phản ứng oxi hóa trên mẫu xúc tác 7% TiO₂ trong khoảng thời gian kéo dài từ 2 giờ đến 8 giờ ở 65 °C. Kết quả được trình bày trong hình 6.



Hình 6. Sự biến đổi của độ chuyển hóa và độ chọn lọc benzandehit theo thời gian phản ứng

Vì phản ứng oxi hóa pha lỏng stiren tiến hành trong thiết bị phản ứng gián đoạn nên khi kéo dài thời gian phản ứng dẫn đến độ chuyển hóa tăng lên (hình 6). Sau 2 giờ phản ứng, sản phẩm thu được duy nhất là benzandehit ở một độ chuyển hóa khiêm tốn là 11,2%. Tuy nhiên, độ chuyển hóa tăng gấp 2-5 lần khi tăng thời gian phản ứng lên 4-8 giờ. Hình 6 cho thấy sau 8 giờ phản ứng, trên 50% stiren đã bị chuyển hóa nhưng độ chọn lọc của sản phẩm mong muốn là khá thấp (45%). Bên cạnh đó, một lượng đáng kể các sản phẩm oxi hóa sâu (axit benzoic,...) đã được tạo thành. Trong môi trường oxi hóa (có mặt H₂O₂/xúc tác), một phần benzandehit bị chuyển hóa thứ cấp thành axit benzoic dẫn đến sự giảm mạnh độ chọn lọc sản phẩm (hình 6) [7,9]. Kết quả này cho phép đề nghị khoảng thời gian phản ứng khoảng 4 giờ trên thiết bị phản ứng oxi hóa pha lỏng stiren là thích hợp.

4.KẾT LUẬN

Đã điều chế thành công vật liệu TiO₂/SiO₂ từ nguồn ban đầu là SiO₂ vô định hình và Ti(i-PrO)₄. Các mẫu xúc tác có hàm lượng TiO₂/SiO₂ từ 0-12 %.

Đã khảo sát đặc trưng xúc tác bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phân tích phổ hồng ngoại (IR), phân tích nhiệt và hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả XRD cho thấy ở hàm

lượng TiO_2 thấp (< 5%) không có tín hiệu nhiễu xạ của titan oxit. Hình ảnh SEM cho thấy các hạt xúc tác hình cầu có kích thước khá đồng đều với đường kính từ một đến một vài micromet.

Các mẫu xúc tác $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ tổng hợp bằng phương pháp tẩm tỏ ra khá hiệu quả đối với phản ứng oxi hoá stiren thành benzandehit. Mẫu xúc tác có hàm lượng 7% TiO_2 cho hoạt tính xúc tác khá tốt. Các yếu tố thực nghiệm như nhiệt độ, thời gian phản ứng cũng được xem xét đến. Kết quả cho thấy nhiệt độ thích hợp là 65 °C sau 4 giờ phản ứng.

STUDY ON CATALYTIC ACTIVITY OF $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ IN THE OXIDATION OF STYRENE

Nguyen Tien Thao, Nguyen Thi Ngoan, Dang Van Long
University of Natural and Science, VNU-HN

ABSTRACT: All $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ samples were prepared by the impregnation of $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$ in isopropanol at room temperature followed drying and calcination. The solids were characterized by several techniques including X - ray diffraction (XRD), IR spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM). No reflection lines of TiO_2 are detected at a low content of TiO_2 (< 7%), but are more visible at a higher concentration. The catalysts are tested in the liquid oxidation of styrene under mild conditions, producing mainly benzaldehyde. The effects of variables on the catalytic activity are also investigated.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. V.R. Choudhary, P.A. Chaudhari, V.S. Narkhede, *Solvent-free liquid phase oxidation of benzylic alcohol to benzaldehyde by molecular oxygen using non-noble transition metal containing hydrotalcite-like solid catalysts*, Catal. Commun. 4, 171-175, (2003).
- [2]. X. Wang, G. Wu, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed by Cr (salen) complexes immobilized on MCM-41*, J. Mol. Catal. A 276, 88-97, (2007).
- [3]. M. Cozzolion, M. Di Serio, R. Tesser, E. Santacesaria, *Grafting of titanium alkoxides on high- surface SiO_2 support: an advanced technique for the preparation of nanostructured $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts*, Appl. Catal. A 325, 256-262, (2007).
- [4]. Liang Niel, Ke Ke Xin, Wen Sheng Li, Xiao Ping Zhou, *Benzaldehyde synthesis via styrene oxidation by O_2 over TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$* , Catal. Commun. 8, 488-492, (2007).
- [5]. José Aguado, Rafael Van Grieken, María- José López-Munoz, Javier Marugán, *A comprehensive study of the synthesis, characterization and activity of TiO_2 and mixed $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysts*, Appl. Catal. A 312, 202-212, (2006).
- [6]. Bonelli, M. Cozzolino, R. Tesser, M. Di Serio, M. Piumetti, E. Garrone, E. Santacesaria, *Study of the surface acidity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts by means of FTIR measurements of CO and NH_3 adsorption*, J. Catal. 246, 293-300, (2007).
- [7]. Marco Dusi, Tamas Mallat, Alfons Baiker, *Epoxidation of functionalized olefins over solid catalysts*, Catal. Rev. Sci. Eng. 42(1&2), 213-278, (2007).

- [8]. Chen E. Ramachandran, Hongwei Du, Yoo Joong Kim, Myafair C. Kung, Randall Q. Snurr, Linda, J. Broadbelt, *Solvent effects in the epoxidation reaction of 1-hexene with titanium silicate-1 catalyst*, J. Catal. 253, 148-158, (2008).
- [9]. M. C. Capel- Sanchez, J. M. Campos- Martin, J. L. G. Fierro, M. P. De Fructos, A. Padilla Polo, *Effective alkene epoxidation with dilute hydrogen peroxide on amorphous silica-supported titanium catalysts*, Chem. Commun. 8, 855-856, (2000).