

Phân tích sản phẩm phản ứng oxi hóa ankylbenzen trên xúc tác hydrotalcite Mg-Co-Al-O

Tào Minh Tiến

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên; Khoa Hóa học

Chuyên ngành: Hóa phân tích; Mã số: 60 44 29

Người hướng dẫn: TS. Nguyễn Tiến Thảo

Năm bảo vệ: 2011

Abstract. Tổng quan về phản ứng oxi hóa ankybenzen; xúc tác hydrotalcite. Trình bày các phương pháp thực nghiệm: điều chế xúc tác; nghiên cứu đặc trưng xúc tác bằng các phương pháp vật lý; phản ứng oxi hóa vinylbenzen; độ chuyển hóa và độ chọn lọc sản phẩm. Đưa ra kết và thảo luận: đặc trưng của mẫu xúc tác Mg-Co-Al-O; phản ứng oxi hóa pha lỏng ankybenzen.

Keywords. Hóa phân tích; Phản ứng oxi hóa; Xúc tác Hydrotalcite

Content.

Ngày nay, ngành công nghiệp lọc hóa dầu đã đi vào hoạt động ổn định thì một lượng lớn các sản phẩm ankybenzen được tạo ra và cần chuyển hóa chúng thành nguyên liệu thứ cấp, cung cấp cho các ngành công nghiệp khác. Các quá trình chuyển hóa được thực hiện trên các hệ xúc tác khác nhau, trong đó phương pháp truyền thống là oxi hóa ankybenzen bằng: peraxit, peroxit, dung dịch dicromat, permanganat hoặc cobalt axetat trong sự có mặt của O₂ phân tử... Nhìn chung, quá trình oxi hóa đồng thể thường tạo ra một lượng lớn sản phẩm thứ cấp là các muối vô cơ kim loại nặng, hỗn hợp sản phẩm phải tách loại và tinh chế gây tốn kém kinh tế. Do vậy, xu hướng chung hiện nay là sử dụng vật liệu rắn để thay thế dần xúc tác nêu trên trong quá trình oxi hóa ankybenzen. Ưu điểm của xúc tác dị thể là giảm thiểu chất thải gây ô nhiễm môi trường, hạn chế lượng dung môi và có thể sử dụng các tác nhân oxi hóa thân thiện với môi trường (oxi không khí, dung dịch H₂O₂).

Để đánh giá xác thực vai trò hoạt động xúc tác phản ứng oxi hóa ankybenzen nói chung và stiren nói riêng, chúng tôi lựa chọn đề tài nghiên cứu phân tích thành phần sản phẩm oxi hóa stiren trên xúc tác hydrotalcite. Từ kết quả phân tích sản

phẩm, cho phép chúng tôi xác định được hoạt tính xúc tác của mẫu vật liệu rắn $Mg_{0,5}Co_{0,2}Al_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,15}.xH_2O$.

Với hai mẫu xúc tác thu được, chúng tôi tiến hành phản ứng oxi hóa pha lỏng stiren ở nhiệt độ $80^\circ C$, thời gian 4 giờ với tác nhân oxi hóa là oxi không khí. Tuy nhiên, kết quả cho thấy mẫu xúc tác không chứa coban ($Mg_{0,7}Al_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,15}.xH_2O$) hầu như không chuyển hóa stiren, nên chúng tôi tập trung nghiên cứu quá trình oxi hóa của stiren trên mẫu xúc tác Mg-Co-Al-O và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng oxi hóa pha lỏng vinylbenzen với tác nhân oxi hóa là H_2O_2 (hoặc O_2).

Luận văn trình bày kết quả nghiên cứu phản ứng oxi hóa stiren trên xúc tác hydrotalcite $Mg_{0,5}Co_{0,2}Al_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,15}.xH_2O$ được điều chế theo phương pháp đồng kết tủa ở $pH = 9.5 \pm 0,5$. Các xúc tác được nghiên cứu các đặc trưng xúc tác bằng các phương pháp vật lý hiện đại như nhiễu xạ tia X, SEM, TEM, BET và IR. Phổ nhiễu xạ tia X, hồng ngoại chỉ ra sự hình thành pha hydrotalcite và các ion cacbonat nằm giữa các lớp hydroxit. Mẫu hydrotalcite điều chế được có diện tích bề mặt riêng của hydrotalcite khá lớn, kích thước hạt đồng đều, được sử dụng làm xúc tác cho phản ứng oxi hóa pha lỏng stiren. Sản phẩm thu được là một hỗn hợp các dẫn xuất của hydrocarbon thơm. Việc phân tích thành phần sản phẩm được thực hiện trên máy sắc ký khí khối phổ cho thấy quá trình oxi hóa tạo ra các sản phẩm ancol benzylic, benandehit, stiren oxit, axit benzoic... trong đó sản phẩm chính là andehit benzoic. Hiệu suất phản ứng phụ thuộc mạnh vào điều kiện phản ứng (nhiệt độ, dung môi, thời gian phản ứng, tác nhân oxi hóa).

Nhiệt độ thích hợp đối với quá trình này được xác định trong khoảng $60-90^\circ C$. Do vậy, chúng tôi lựa chọn nhiệt độ phản ứng là $90^\circ C$ để khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố tiếp theo, kết quả ta chọn được khoảng thời gian thích hợp cho phản ứng là 4-6 giờ. Độ chuyển hóa stiren với chất oxi hóa H_2O_2 lớn gấp 3 lần so với O_2 , trong khi độ chọn lọc benzandehit chênh lệch không đáng kể. Kết quả này liên quan đến bản chất của tác nhân oxi hóa và cơ chế phản ứng. Theo các công trình nghiên cứu, quá trình oxi hóa stiren phản ứng xảy ra liên quan đến sự tạo thành các gốc tự do. Dưới tác động của điều kiện phản ứng, H_2O_2 phân hủy thành gốc tự do, khơi mào cho phản ứng xảy ra dễ dàng hơn so với oxy phân tử. Điều này giải thích khả năng oxi hóa hiệu quả của H_2O_2 với O_2 không khí ở cùng điều kiện thí nghiệm.

Vận độ chọn lọc sản phẩm chính thu được cao nhất ở nhiệt độ phản ứng trong khoảng 60-90°C. Tác nhân oxi hóa H₂O₂ tỏ ra hiệu quả hơn oxi không khí trong quá trình chuyển hóa stiren thành benzandehit sau 4 giờ phản ứng.

References.

Tiếng Việt

- [1] Ngô Thị Thuận, Phạm Thị Thắm, “Nghiên cứu yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của perovskit (La,Ca)Fe_{1-x}Cu_xO₃ trong phản ứng oxi hóa ancol benzylic”, *Tạp chí Hóa học*, 46 (5) (2008), tr. 619-624.
- [2] Ngô Thị Thuận, Nguyễn Tăng Sơn, “Xúc tác oxi kim loại chuyển tiếp/MCM-41 trong phản ứng oxi hóa ancol benzylic”, *Tạp chí Hóa học*, 44 (4) (2006), tr. 423-427.
- [3] Ngô Thị Thuận, Nguyễn Tiến Thảo, Phạm Thị Thắm, “Oxi hóa chọn lọc ancol benzylic trên xúc tác perovskit chứa crom manh trên oxi mao quản trung bình”, *Tạp chí Hóa học*, 47 (2) (2009), tr. 180-198.

Tiếng Anh

- [4] A. Sakthivel, S.E. Dapurkar, P. Selvam, “Mesoporous (Cr)MCM-41 and (Cr)MCM-48 mesoporous sieves: promising heterogeneous catalysts for liquid phase oxidation reactions”, *Catal. Lett.*, 77 (1) (2001), pp. 155-158.
- [5] A. Sakthivel, S.K. Badamali, P. Selvam, “Catalytic oxidation of alkylaromatics over mesoporous (Cr)MCM-41”, *Catal. Lett.*, 38 (20) (2002), pp. 3631-3634.
- [6] B.K. Das, J.H. Clark, “A novel immobilised cobalt(III) oxidation catalyst”, *Chem. Commun.*, (2000), pp. 605.
- [7] B. Viswanathan and B. Jacob, “Alkylation, hydrogenation and oxidation catalyzed by mesoporous materials”, *Catal Rev.*, 47 (2005), pp. 1-82.
- [8] C. Qi, J.C. Amphlett, B.A. Peppley, “Product composition as a function of temperature over NiAl-layered double hydroxide derived catalysts in steam reforming of methanol”, *Appl. Catal.*, A 302 (2006), pp. 237-243.

- [9] C. Subrahmanyam, B. Louis, F. Rainone, B. Viswanathan B., A. Renken and T.K. Varadarajan, "Catalytic oxidation of toluene with molecular oxygen over Cr-substituted mesoporous materials", *Appl. Catal, A* 241 (2003), pp. 205-215.
- [10] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications", *Catal. Today*, 11 (1991), pp. 173-301.
- [11] G. Centi, F. Cavani, F. Trifiro, *Selective oxidation by heterogeneous catalysis*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2001.
- [12] G.R. Williams and D. O'Hare, "Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry", *J. Mater. Chem*, 16 (2006), pp. 3065-3074.
- [13] J. I. Di Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, and C. R. Apestegui, "Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides", *J. Catal*, 178 (1998), pp. 499-510.
- [14] J.S. Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez and J.-P. Besse, "Basic properties of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites containing different metallic compositions", *J. Catal*, 189 (2000), pp. 370-381.
- [15] Ngo Thi Thuan, Nguyen Tien Thao, Pham Thi Tham, Nguyen The Huu, "Calcination temperature effect on LaCrO_3 perovskite structure supported on the mesoporous material", *Tạp chí Hóa học*, 47 (2009), pp. 551-555.
- [16] Nguyen Tien Thao, Nguyen Thi Ngoan, Dang Van Long, "Study on catalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ in the oxidation of styrene", *Science & Technology Development*, 12 (3) (2009), pp. 77-86.
- [17] Noritaka Mizuno, *Modern heterogeneous oxidation catalysis*, Wiley-VCH, 2009.
- [18] P.C.H. Mitchell, S.A. Wass, "Propane dehydrogenation over molybdenum hydrotalcite catalysts", *Appl. Catal, A* 225 (2002), pp. 153-165.
- [19] Q. Zhang, Y. Wang, S. Itsuki, T. Shishido, and K. Tekechira, "Manganese-containing MCM-41 for epoxidation of styrene and stilbene", *J. Mol. Catal, A* 188 (2002), pp. 189-200.

- [20] R.A. Sheldon, J.D. Chen, J. Dakka and E. Neeleman, "Redox molecular sieves: Recyclable catalysts for liquid phase oxidations", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 82 (1994), pp. 515-529.
- [21] R. Zavoianu, R. Birjega, O.D. Pavel, A. Cruceanu, M. Alifanti, "Hydrotalcite like compounds with low Mo-loading active catalysts for selective oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide", *Appl. Catal., A* 286 (2005), pp. 211-220.
- [22] Savita J. Singh, Radha V. Jayaram, "Oxidation of alkylaromatics to benzylic ketones using TBHP as an oxidant over LaMO_3 (M= Cr, Co, Fe, Mn, Ni) perovskites", *Catal. Commun.*, 10 (15) (2009), pp. 2004-2007.
- [23] S.K. Jana, Y. Kubota, T. Tatsumi, "High activity of Mn-MgAl hydrotalcite in heterogeneously catalyzed liquid-phase selective oxidation of alkylaromatics to benzylic ketones with 1 atm of molecular oxygen", *J. Catal.*, 247 (2007), pp. 214-222.
- [24] Stan M. Robert and Geraldine Poignant, *Catalysts for Fine Chemical Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, Vol. 1 (2002).
- [25] S. Ted Oyama, Joe W. Hightower, *Catalytic selective oxidation*, ACS Symposium Series, Washington, DC, 1998.
- [26] Suman K. Jana, Peng Wu, Takashi Tatsumi, "NiAl hydrotalcite as an efficient and environmentally friendly solid catalyst for solvent-free liquid-phase selective oxidation of ethylbenzene to acetophenone with 1 atm of molecular oxygen", *J. Catal.*, 240 (2006), pp. 268-274.
- [27] Sebastian J. Jinka M.K, Jasra V.R, "Effect of alkali and alkaline earth metal ions on the catalytic oxidation of styrene with molecular oxygen using cobalt (II) - exchanged zeolite X", *Journal of catalysis*, 244 (2006), pp. 208-218.
- [28] T. Radhika, S. Sugunan, "Vanadia supported on ceria: Characterization and activity in liquid-phase oxidation of ethylbenzene", *Catal. Commun.*, 8 (2007), pp. 150-156.
- [29] V. Patvulescu and B.L. Su, "Iron, cobalt or nickel substituted MCM-41 molecular sieves for oxidation of hydrocarbons", *Catal. Today*, 69 (2001), pp.

315-322.

- [30] V. R. Choudhary, J.R. Indurkar, V.S. Narkhede, “MoO₄⁻ exchanged Mg-Al hydrotalcite: a stable and reusable/environmental-friendly catalyst for selective oxidation by oxygen of ethylbenzene to acetophenone and diphenylmethane to benzophenone”, *J. Catal*, 227 (2004), pp. 257.
- [31] Y. Wang, Q. Zhang, T. Shishido and K. Takehira, “Characterizations of Iron-containing MCM-41 and its catalytic properties in epoxidation of styrene with hydrogen peroxides”, *J. Catal*, 209 (2002), pp. 186-196.