

ẢNH HƯỞNG CỦA PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẤT MANG LÊN HOẠT TÍNH VÀ ĐỘ CHỌN LỌC CỦA XÚC TÁC TRONG PHẢN ỨNG OXI HÓA PHA LỎNG BENZYLALCOL.

Ngô Thị Thuận*, Trần Thị Văn Thi**

* Khoa Hoá, trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.

** Khoa Hoá, trường Đại học Khoa học Huế.

SUMMARY

THE EFFECT OF PREPARATION METHOD OF SUPPORT ON CATALYST'S ACTIVITY AND SELECTIVITY IN BENZYL ALCOHOL LIQUID PHASE OXIDATION

The supports were prepared by some different methods and were characterized by specific area, acidity and X-ray diffraction. Samples of catalyst containing vanadium on these supports were used in benzyl alcohol oxidation reaction. $TiO_2 - ZrO_2 - K_2O$ from the homogeneous hydrolysis method is an effective support and produces highly benzaldehyde.

Trong bài báo trước đây, chúng tôi đã khảo sát và sử dụng vanadi oxit trên TiO_2 cũng như trên ZrO_2 làm xúc tác cho phản ứng oxi hoá benzylalcol trong pha lỏng. Nhiều công trình nghiên cứu đã chỉ ra rằng, có mối tương quan chặt chẽ giữa khả năng chuyển oxi với tính axit - bazơ cũng như cấu trúc của chất mang [1]. Mặt khác, tính chất của chất mang lại chịu ảnh hưởng lớn bởi phương pháp điều chế.

Vì vậy, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu lựa chọn phương pháp điều chế chất mang thích hợp nhằm cải thiện hoạt tính oxi hoá benzylalcol và nâng cao độ chọn lọc benzandehit trên hệ xúc tác vanadi oxit / chất mang.

THỰC NGHIỆM

1. Điều chế và khảo sát tính chất của chất mang.

Chất mang sử dụng đi từ nhiều phương pháp điều chế khác nhau:

- (1). TiO_2 (Merck).
- (2). TiO_2^A : đi từ dung dịch $TiCl_4 / HCl$, kết tủa bằng NH_4OH .
- (3). TiO_2^U : đi từ dung dịch $TiCl_4 / HCl$, kết tủa bằng ure.
- (4). $TiO_2 - ZrO_2^A$: đi từ dung dịch $TiCl_4 - ZrOCl_2 / HCl$ với thành phần mol khác nhau, đồng kết tủa bằng NH_4OH .
- (5). $TiO_2 - ZrO_2^U$: đi từ dung dịch $TiCl_4 - ZrOCl_2 / HCl$ với thành phần mol khác nhau, đồng kết tủa bằng ure.

Kết tủa được sấy $120^\circ C$ (24 giờ) và nung $500^\circ C$ (6 giờ) trong không khí.

Sau khi điều chế chất mang oxit hỗn hợp $TiO_2 - ZrO_2^U$, sử dụng một trong các dung dịch K_2CO_3 , H_3BO_3 , $NH_4H_2PO_4$, Rb_2CO_3 để tẩm, sấy và nung một lần nữa, chúng tôi có các chất mang 6, 7 và 8.

- (6). $TiO_2 - ZrO_2^U - K_2O$ (tỉ lệ mol 1 : 1 : 0,02).
- (7). $TiO_2 - ZrO_2^U - B_2O_3$ (tỉ lệ mol 1 : 1 : 0,02).
- (8). $TiO_2 - ZrO_2^U - P_2O_5 - Rb_2O$ (tỉ lệ mol 1 : 1 : 0,005 : 0,002) [2].

Sử dụng phương pháp hấp phụ bão hoà benzen để xác định diện tích bề mặt của chất mang, tính axit tổng được đo bằng phương pháp hấp phụ và giải hấp NH_3 , cấu trúc chất mang được khảo sát bằng XRD.

2. Điều chế và khảo sát tính chất của xúc tác.

Xúc tác được điều chế bằng phương pháp tẩm với dung dịch NH_4VO_3 trong axit oxalic 1M. Các mẫu sử dụng đều có hàm lượng vanadi là 0,070 ntg%.

3. Xác định hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác.

Phản ứng oxi hoá benzylancol được tiến hành ở áp suất thường, pha lỏng, có máy khuấy từ và điều nhiệt bằng nhiệt kế rơle thủy ngân. Chất oxi hoá là dung dịch H_2O_2 30% và dung môi là metanol.

Hỗn hợp sản phẩm được phân tích trên máy GC - 6890 - HP theo chương trình nhiệt độ.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Tính chất của chất mang đi từ các phương pháp điều chế khác nhau.

Tính chất của các chất mang đi từ các phương pháp điều chế khác nhau được chỉ ra trên bảng 1 cho thấy:

- TiO_2 đi từ các phương pháp điều chế khác nhau có diện tích bề mặt riêng, tính axit và độ tinh thể rất khác nhau.

Bảng 1. Tính chất của chất mang đi từ các phương pháp điều chế khác nhau

Mẫu số	Chất mang	SA (m^2/g)	Tính axit ($(\mu\text{mol}/\text{m}^2)$)				Cấu trúc (độ tinh thể, %) (từ XRD)
			100 - 200°C	200 - 300°C	300 - 500°C	Tổng	
1	TiO_2 (Merck)	57,55	0,870	0,042	0	0,912	-
2	TiO_2^{A}	86,52	0,897	0,105	0,093	1,095	anatase (≈ 76)
3	TiO_2^{II}	171,00	1,324	0,048	0	1,372	anatase (≈ 97)
4	$\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2^{\text{A}}$	99,45	0,713	0,352	0,064	1,129	vô định hình
5	$\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2^{\text{II}}$	188,52	1,903	0,146	0,039	2,058	vô định hình
6	$\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2^{\text{II}} \cdot \text{K}_2\text{O}$	171,78	1,899	0,108	0	2,007	vô định hình
7	$\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2^{\text{II}} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	170,66	1,900	0,354	0,264	2,518	-
8	$\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2^{\text{II}} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Rb}_2\text{O}$	171,59	1,900	0,142	0	2,042	-

- Phương pháp thủy phân - kết tủa đồng thể đã được sử dụng nhiều trong lĩnh vực hóa phân tích, nhưng ít được dùng để điều chế xúc tác. Theo chúng tôi, trong phương pháp kết tủa dị thể bằng NH_4OH thông thường, nồng độ OH^- sẽ thay đổi và chênh lệch nhau tại các vị trí khác nhau trong dung dịch trong suốt quá trình hình thành kết tủa, nghĩa là kết tủa được tạo thành trong môi trường có nồng độ ion OH^- khác nhau. Trong trường hợp thêm một lượng thừa ure thay cho NH_4OH , ở nhiệt độ 95-100°C, ure phân hủy chậm để cung cấp NH_4OH :



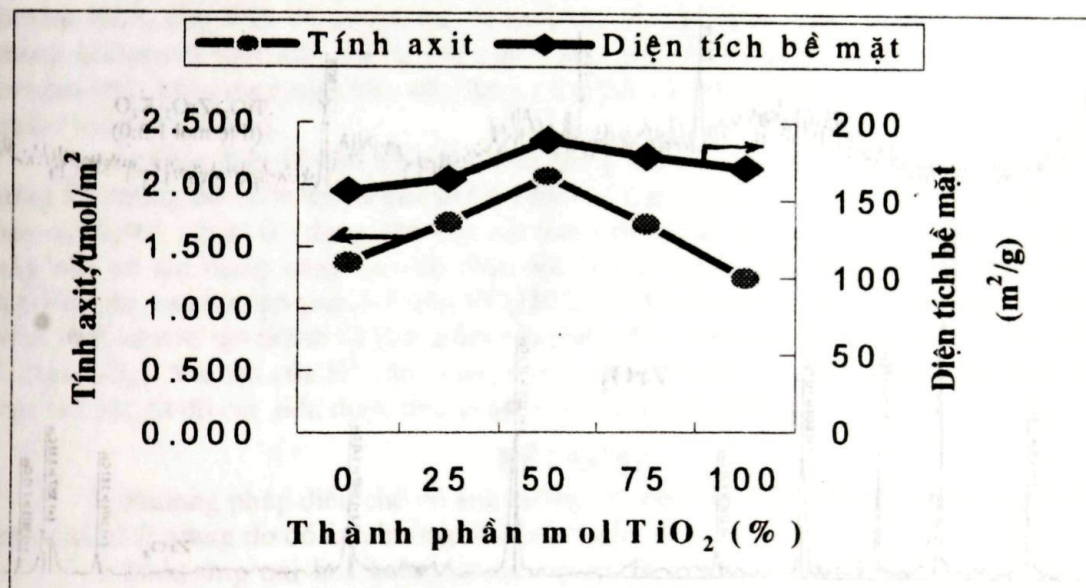
Ion OH^- tạo thành cung cấp cho quá trình kết tủa, trong đó quá trình kết tủa xảy ra nhanh hơn quá trình phân hủy của ure. Vì vậy, sự chênh lệch nồng độ OH^- ở các vị trí khác nhau trong dung dịch có thể xem như không đáng kể: kết tủa được hình thành trong môi trường có nồng độ OH^- như nhau.

Môi trường hình thành kết tủa khác nhau đã góp phần tạo thành các oxit mang có tính chất đặc trưng khác nhau. Oxit mang điều chế từ kết tủa đồng thể cho chất mang "xốp" hơn: có diện tích bề mặt cao hơn hẳn (bảng 1). Cùng một hàm lượng kim loại hoạt động,

diện tích bề mặt cao cho phép phân tán cao hơn, có khả năng tạo một số lớn hơn các tâm hoạt tính ở cùng khối lượng xúc tác. Có lẽ sự tạo thành CO_2 do sự phân hủy ure (hay urotropin) đã có ảnh hưởng đến “độ xốp” của oxit tạo thành [3].

Ngoài diện tích bề mặt, một điều đáng ngạc nhiên là các tính chất khác của hỗn hợp hai oxit TiO_2 - ZrO_2^U cũng có xu hướng thay đổi rõ rệt. Tính axit của TiO_2 - ZrO_2^U tăng mạnh, kể cả so với TiO_2^U và ZrO_2^U (hình 1). Điều này cũng đã được ghi nhận trong một số nghiên cứu: [4] đã điều chế được hỗn hợp oxit TiO_2 - ZnO_2 với diện tích bề mặt cao hơn hẳn và tính chất khác hẳn với tính chất của mỗi oxit thành phần. Điều thú vị là sự tăng tính axit có liên quan đến việc tăng các tâm axit yếu và trung bình, trong khi số tâm axit mạnh giảm xuống. Phương pháp điều chế làm thay đổi cấu trúc bề mặt oxit mang nên đã làm thay đổi tính chất của chúng. Theo Tanabe [4], tính axit và bazơ của hỗn hợp hai oxit được tạo thành bởi một lượng thừa điện tích âm hay điện tích dương trong cấu trúc.

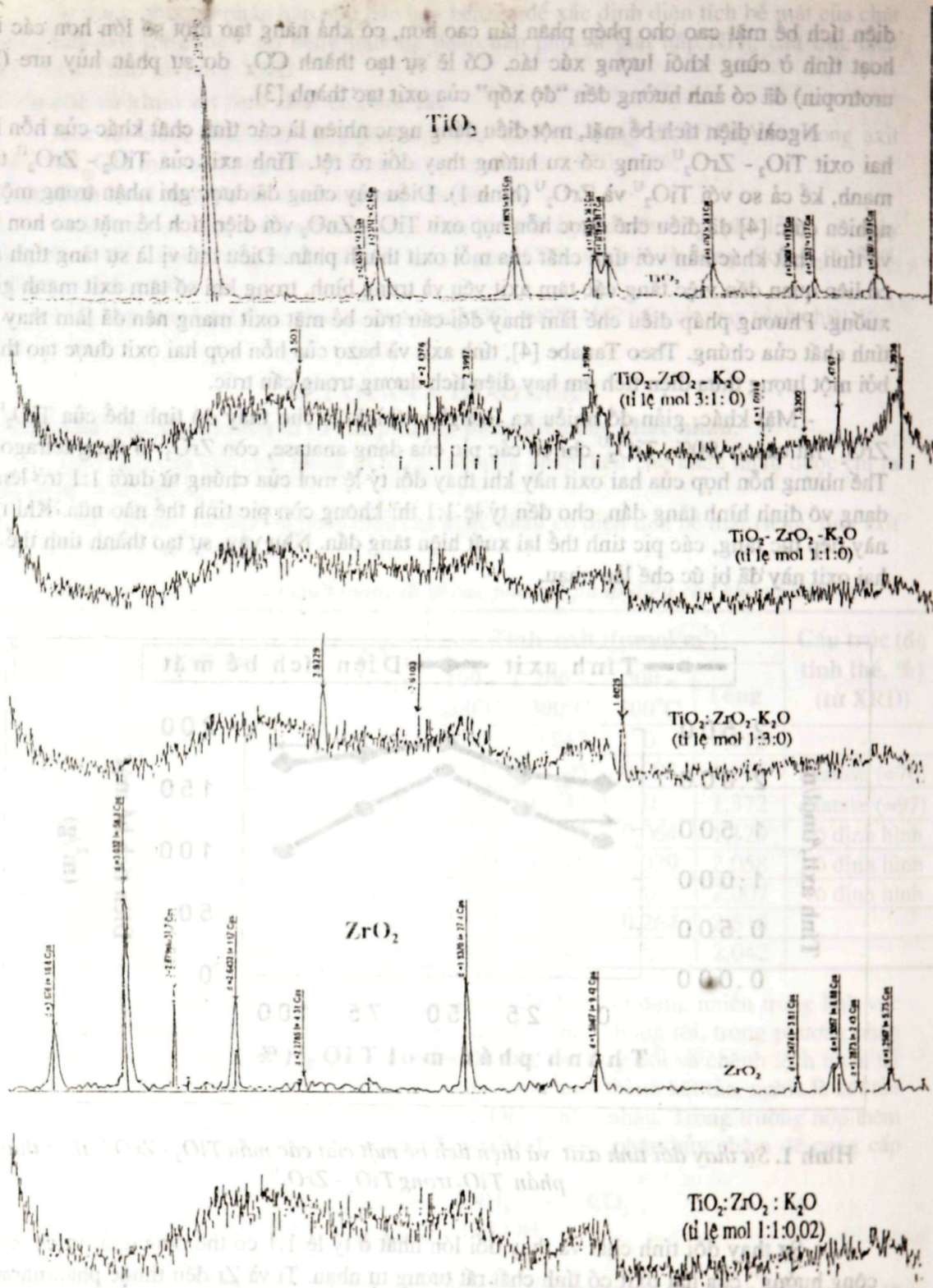
- Mặt khác, giản đồ nhiễu xạ Ronghen (hình 2) cho thấy độ tinh thể của TiO_2^U và ZrO_2^U rất cao: $> 90\%$, TiO_2^U chỉ có các pic của dạng anatase, còn ZrO_2^U ở dạng tetragonal. Thế nhưng hỗn hợp của hai oxit này khi thay đổi tỷ lệ mol của chúng từ dưới 1:1 trở lên thì dạng vô định hình tăng dần, cho đến tỷ lệ 1:1 thì không còn pic tinh thể nào nữa. Khi tỷ lệ này tiếp tục tăng, các pic tinh thể lại xuất hiện tăng dần. Như vậy, sự tạo thành tinh thể của hai oxit này đã bị ức chế lẫn nhau.



Hình 1. Sự thay đổi tính axit và diện tích bề mặt của các mẫu TiO_2 - ZrO_2^U theo thành phần TiO_2 trong TiO_2 - ZrO_2^U

Sự thay đổi tính chất và thay đổi lớn nhất ở tỷ lệ 1:1 có thể được giải thích: có “sự cộng hưởng” của hai oxit có tính chất rất tương tự nhau. Ti và Zr đều thuộc phân nhóm IV B, có các tính chất gần giống nhau. [3] cho rằng đó là do sự tương tác hóa học tương hỗ (the mutual chemical interaction) của hai oxit đồng kết tủa. Do sự tương tác này, tại tỷ lệ TiO_2 : ZrO_2 là 1:1 về số mol, các tính chất của hỗn hợp hai oxit mang đều bị “đột biến”.

Sự có mặt của K_2O hay P_2O_5 - Rb_2O đã loại được các tâm axit mạnh trên bề mặt xúc tác, còn B_2O_3 thì ngược lại, trung hòa các tâm bazơ mạnh bề mặt.



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ Rơnghen của mẫu $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-K}_2\text{O}$ theo sự thay đổi thành phần

Bảng 2. Hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác trên chất mang đi từ các phương pháp điều chế khác nhau.

Mẫu số	Chất mang	Độ chuyển hoá benzyllanol (%)	Độ chọn lọc benzandehit (%)
1	TiO ₂ (Merck)	98,00	40,52
2	TiO ₂ ^A	98,00	34,46
3	TiO ₂ ^U	99,00	44,13
4	TiO ₂ - ZrO ₂ ^A	97,75	34,66
5	TiO ₂ - ZrO ₂ ^U	99,54	52,45
6	TiO ₂ - ZrO ₂ ^U - K ₂ O	98,32	58,45
7	TiO ₂ - ZrO ₂ ^U - B ₂ O ₃	100,00	5,89
8	TiO ₂ - ZrO ₂ ^U - P ₂ O ₅ -Rb ₂ O	98,66	45,77

2. Hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác trên chất mang khác nhau (bảng 2).

- Chất mang điều chế từ phương pháp thủy phân có các tâm axit trung bình và yếu tăng lên, số tâm axit mạnh giảm xuống. Điều này cũng xảy ra đối với oxit hỗn hợp TiO₂ - ZrO₂ so với từng oxit TiO₂ và ZrO₂ riêng rẽ. Sự biến đổi này đã làm tăng độ chuyển hoá benzyllanol. Như vậy phản ứng oxi hoá benzyllanol xảy ra tốt trên các tâm axit trung bình và yếu.

- Ngoài ra sự có mặt của K₂O và P₂O₅- Rb₂O đều làm tăng đáng kể độ chọn lọc của benzandehit, còn B₂O₃ thì ngược lại. Sự tạo thành benzandehit được ưu tiên xảy ra trên chất mang không có tính axit mạnh. Điều đó được giải thích: nhóm cacbonyl của sản phẩm benzandehit hấp phụ mạnh trên các tâm axit mạnh và tiếp tục bị chuyển hoá thành các sản phẩm oxi hoá sâu hơn.

- Sự khác biệt về tính axit của chất mang khi sử dụng K₂O hay P₂O₅ - Rb₂O không đáng kể nhưng độ chọn lọc benzandehit được cải thiện nhiều hơn trên xúc tác có K₂O. Điều này chứng tỏ, ngoài tác dụng đầu độc các tâm axit mạnh gây oxi hóa sâu, các chất phụ gia này còn có tác dụng nâng cao độ chọn lọc benzandehit bằng một cơ chế khác. Một số nghiên cứu oxi hóa propanol-2 trên VO₂/TiO₂ [4] đã đề nghị là sự có mặt của K⁺ làm tăng hiệu suất axeton tạo thành và làm giảm sản phẩm dehidrat hóa, giảm sự phân cắt liên kết C-C (tạo CO_x). Vai trò của K⁺ vẫn chưa rõ ràng, còn có thể là do K⁺ đã trao đổi điện tử với xúc tác [4], từ đó cải tiến được tính chất oxi hóa khử của xúc tác.

KẾT LUẬN

1. Phương pháp điều chế có ảnh hưởng lớn đến diện tích bề mặt, sự phân bố lỗ, tính axit của chất mang do đó ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác.
2. Phản ứng oxi hoá benzyllanol xảy ra tốt trên các chất mang có tâm axit trung bình và yếu, trong khi đó sản phẩm benzandehit lại được ưu tiên tạo thành trên chất mang có tính bazơ.
3. Để thu được hiệu suất benzandehit cao, chất mang phù hợp là: TiO₂- ZrO₂^U - K₂O (tỉ lệ 1 : 1 : 0,02 về số mol).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Stiles A.B. (1987), *Catalyst supports and supported catalysis: theoretical and applied concepts*, Butterworths, London.
- [2]. Bond J.C. (1997), "Preparation and properties of vanadia / titania monolayer catalysts", *Appl. Catal. A: General* 157, pp. 91 -103.
- [3]. Tanabe K., Itoh M. (1976), "The effect of preparation method on the acidity of mixed oxides", *Preparation of catalysts*, Elsevier Science, Amsterdam, pp 65 - 78.
- [4]. Tanabe K. (1970), *Solid acids and bases their catalytic properties*, Kondsha, Tokyo, p.29.