NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH OXI HOÁ TRỰC TIẾP BENZEN THÀNH PHENOL BẰNG O_2 TRÊN XÚC TÁC V-W-OXIT/SiO_2

Nguyễn Thị Bích Lộc

Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội

I.* Yamanaka, *K. Otsuka et al.

Tokyo Institute of Technology

I. MỞ ĐẦU

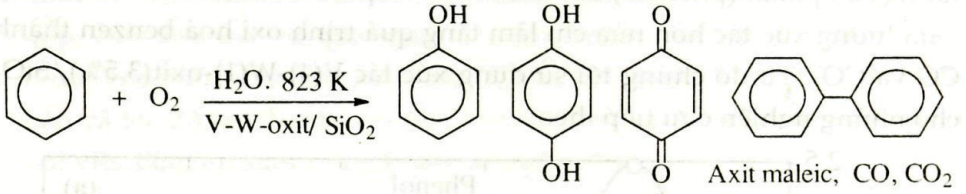
Phenol là một trong những nguyên liệu trung gian quan trọng của ngành công nghiệp hoá chất. Ngày nay phenol chủ yếu được sản suất bằng phương pháp Cumen. Phương pháp này khá phức tạp, đi từ nguyên liệu đầu là benzen qua một số giai đoạn trung gian và sản phẩm thu được ngoài phenol còn có axeton. Việc tạo ra axeton như một đồng sản phẩm với phenol đã đẩy giá thành của phenol lên cao. Vì vậy việc tìm ra một phương pháp mới nhằm tổng hợp trực tiếp phenol từ benzen là rất cần thiết.

Trong bài báo này chúng tôi trình bày những kết quả bước đầu trong quá trình nghiên cứu sử dụng oxi để oxi hoá trực tiếp benzen thành phenol trên xúc tác V-W-oxit/SiO_2.

II. THỰC NGHIỆM

– Xúc tác V-W-oxit/SiO_2 với thành phần % khối lượng V_2O_5 và WO_3 khác nhau trong tổng hàm lượng hai oxit là 5% trên chất mang SiO_2 được điều chế theo phương pháp thông thường đi từ dung dịch các muối NH_4VO_3, $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}.5H_2O$ và SiO_2.

– Quá trình oxi hoá benzen bằng oxi được tiến hành trong hệ thống thiết bị dòng trong đó các chất tham gia phản ứng (ở thể khí) được dẫn qua cột chứa xúc tác làm bằng thạch anh. Phản ứng diễn ra theo sơ đồ:



trong đó sản phẩm chính gồm: phenol (PhOH), hiđroquinon (HQ) và benzoquinon (BQ). PhOH + HQ + BQ = Phenols.

Phản ứng được thực hiện trong những điều kiện sau:

– Nhiệt độ thực hiện phản ứng: 823 K

– Khối lượng xúc tác: 0,2 gam

– Áp suất riêng phần của benzen $P_{(C_6H_6)}$: 5,6 kPa

– Áp suất riêng phần của oxi $P_{(O_2)}$: 11,3 kPa

– Áp suất riêng phần của nước $P_{(H_2O)}$: 75,6 kPa

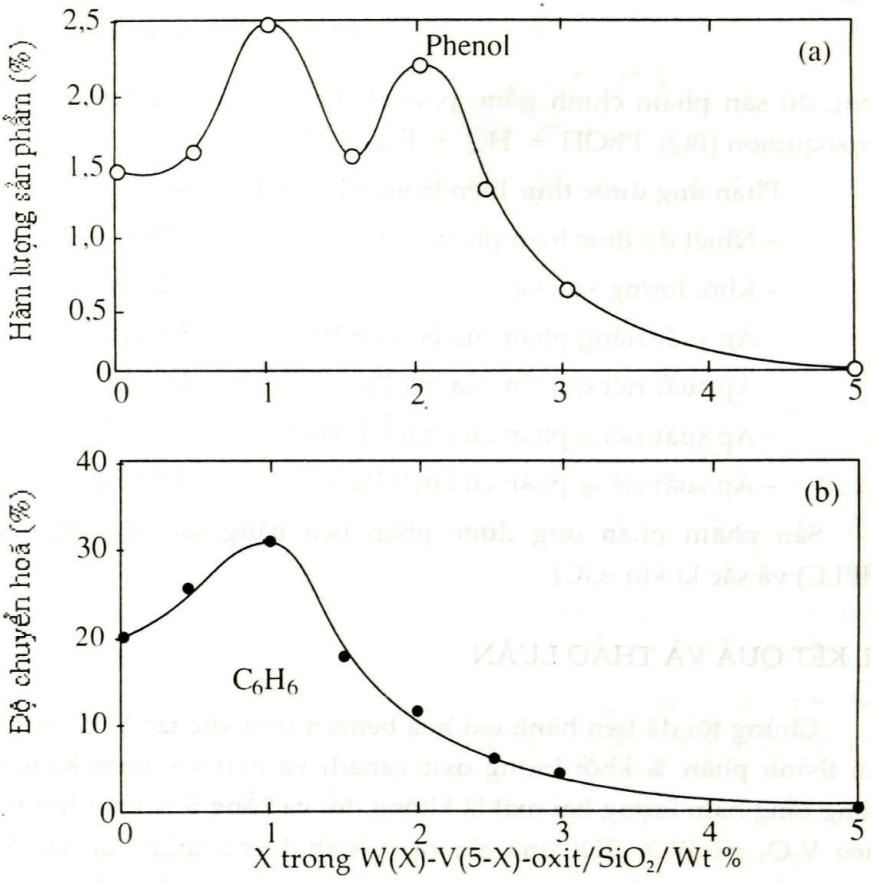
– Áp suất riêng phần của heli P(He): 8,8 kPa

Sản phẩm phản ứng được phân tích bằng sắc kí lỏng cao áp (HPLC) và sắc kí khí (GC).

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

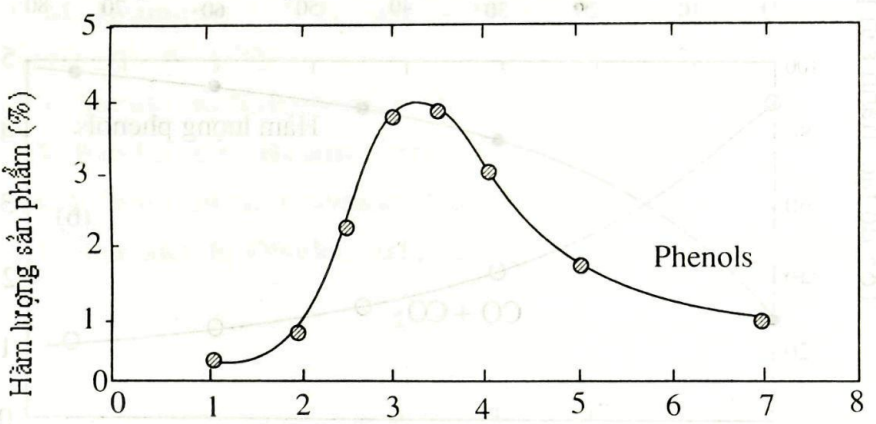
Chúng tôi đã tiến hành oxi hoá benzen trên xúc tác V-W-oxit/SiO_2 với thành phần % khối lượng oxit vanađi và oxit vonfram khác nhau trong tổng hàm lượng hai oxit là không đổi và bằng 5 % khối lượng tính theo V_2O_5 và WO_3. Kết quả chỉ ra ở hình 1 cho thấy xúc tác V-oxit (5%)/SiO_2 tỏ ra có hiệu ứng xúc tác cho quá trình oxi hoá benzen bằng oxi nhưng hiệu xuất và độ chọn lọc thấp. Mặt khác xúc tác W-oxit không có hiệu ứng xúc tác đối với quá trình oxi hoá benzen. Nhưng khi 2 oxit được trộn lẫn với nhau hiệu ứng xúc tác tăng rõ rệt. Đặc biệt đối với xúc tác V (4%)-W (1%)-oxit/SiO_2 chúng tôi đã quan sát được hiệu ứng xúc tác đạt giá trị cực đại với hàm lượng sản phẩm (phenols) 2,5%.

Quá trình khảo sát các xúc tác có tỉ lệ không đổi về khối lượng V-oxit : W-oxit = 4 : 1. Trong đó tổng % khối lượng 2 oxit/SiO_2 thay đổi dẫn đến kết quả thu được xúc tác V(4)-W(1)-oxit (3,5%)/SiO_2 tỏ ra có hiệu ứng xúc tác cao nhất đối với quá trình oxi hoá benzen với hàm lượng sản phẩm (phenols) đạt trên 4%. Kết quả chỉ ra ở hình 2. Việc tăng hàm lượng xúc tác hơn nữa chỉ làm tăng quá trình oxi hoá benzen thành CO và CO_2. Từ đó chúng tôi sử dụng xúc tác V(4)-W(1)-oxit(3,5%)/SiO_2 cho những nghiên cứu tiếp theo.



Hình 1. Sự oxi hoá benzen với oxi trên các xúc tác V-W-oxit/SiO_2 với hàm lượng hai oxit khác nhau.

Qua tham khảo một số công trình đã công bố [1-5] chúng tôi dự đoán sự có mặt hơi nước trong hỗn hợp phản ứng có thể ảnh hưởng đến quá trình tạo thành sản phẩm. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã khảo sát sự ảnh hưởng của yếu tố này đến quá trình oxi hoá benzen, kết quả được chỉ ra ở hình 3. Khi không có mặt hơi nước trong hỗn hợp phản ứng, chủ yếu xảy ra quá trình oxi hoá benzen thành CO và CO_2. Khi lượng hơi nước đưa vào vượt quá 30 kPa, tốc độ tạo thành CO, CO_2 giảm hẳn và tốc độ tạo thành phenol, hiđroquinon và benzoquinon tăng cùng với việc tăng áp suất riêng phần của hơi nước.

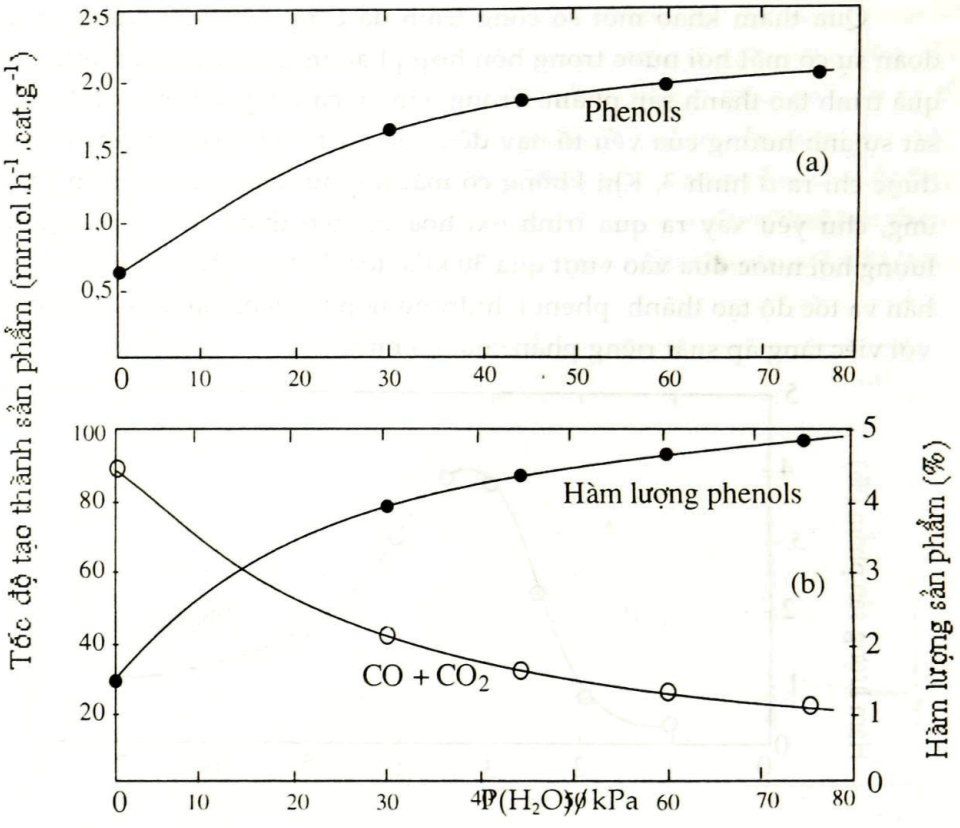


Hình 2. Sự oxi hoá benzen với oxi trên các xúc tác V(4)-W(1)-oxit/SiO_2 với hàm lượng V-W- oxit khác nhau.

Để tìm được điều kiện tối ưu cho phản ứng oxi hoá trực tiếp benzen thành phenol bằng oxi phân tử, chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của một loạt các yếu tố đến phản ứng oxi hoá như: áp suất riêng phần của oxi $P(O_2)$, áp suất riêng phần của benzen: $P(C_6H_6)$, áp suất riêng phần của hơi nước $P(H_2O)$, ảnh hưởng của nhiệt độ, T, v.v....

Kết quả đã thu được hàm lượng sản phẩm chính tối đa (benzen, hiđroquinon, benzoquinon) = 4,9 % tương ứng với độ chọn lọc của phenols = 32% dưới điều kiện phản ứng tối ưu như sau:

T = 823 K; $P(O_2)$ = 12 kPa; $P(C_6H_6)$ = 5,6 kPa; $P(H_2O)$ = 75,6 kPa, xúc tác: V(4)-W(1)-oxit (3,5%)/SiO_2; m_{xt} = 0,2 gam.



Hình 3. ảnh hưởng của áp suất riêng phần của hơi nước trong phản ứng oxi hoá trực tiếp benzen trên xúc tác V(4)-W(1)-oxit (3,5%)/SiO_2.

IV. KẾT LUẬN

Qua nghiên cứu chúng tôi đã tìm được một xúc tác mới V-W-oxit/SiO_2 có khả năng oxi hoá trực tiếp benzen thành phenol, hiđroquinon, benzoquinon bằng oxi. Hiệu ứng xúc tác của oxit vanađi và oxit vofram lên quá trình oxi hoá benzen đã quan sát được.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình oxi hoá ($P_{(C_6H_6)}$, $P_{(O_2)}$, $P_{(H_2O)}$, T, v.v...) cũng đã được khảo sát nhằm đưa ra điều kiện tối ưu cho quá trình phản ứng và kết quả đã được đề cập đến ở phần trên. Theo như chúng tôi được biết thì cho đến nay xúc tác V(4)-W(1)-oxit (3,5%)/SiO_2 là xúc tác tốt nhất cho quá trình oxi hoá trực tiếp benzen thành phenol bằng oxi phân tử.

Hàm lượng phenol tạo thành tăng đồng biến với hơi nước có mặt trong hỗn hợp phản ứng cho phép dự đoán rằng sự có mặt của hơi nước với nồng độ cao trong hỗn hợp phản ứng là một trong những yếu tố quyết định đến hiệu suất tổng hợp phenol. Tuy nhiên cơ chế của quá trình này vẫn chưa được làm rõ và hi vọng những nghiên cứu tiếp theo sẽ giải đáp được vấn đề này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. **M. Iwamono, J. I. Hirata, K. Matsukami and S. Kagawa,** *J. Phys. Chem.*, 87, 903 (1983).

2. **E. Suzuki, K. Nakashiro, Y. Ono,** *Chem. lett.*, 953 (1988).

3. **R. Burch and C. Howitt,** *Appl. Catal.*, 98, 33 (1993).

4. **G.I. Panov, et al.,** *Chemical Week,* 159, 11 (1997).

5. **I. Ymanaka, K. Otsuka, etal.,** *ICC 12th in Granada,* D-10, (2000).

STUDY ON THE DIRECT OXIDATION OF BENZENE TO PHENOLS WITH O_2 OVER V-W-OXIDE/SiO_2 CATALYSTS.

V-W-oxitde/SiO_2 catalyst was active for the partial oxidation of benzene to phenols (phenol, hydroquinone and benzoquinone) with O_2. A synergism of V-oxide and W-oxide on the partial oxidation of benzene was observed, the yield of phenols was dramaticaly enhanced by addition of water vapor.