

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG ZEOLIT ZSM-5 CHO PHẢN ỨNG SẮP XẾP LẠI EPOXIT ĐỂ TỔNG HỢP ANDEHIT

Phan Huy Hoàng^{1*}, Nguyễn Xuân Bách²

¹*Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội*

²*Đại học Sư phạm Hà Nội 2, Xuân Hòa, Thị xã Phúc Yên, Tỉnh Vĩnh Phúc*

Đền Tòa soạn 19-9-2015; Chấp nhận đăng 19-02-2016

Abstract

This study presented the synthesis of ZSM-5 zeolite particles and their application for styrene oxide rearrangement reaction. This catalyst showed the high catalytic efficiency for liquid phase rearrangement of styrene oxide. The influences of reaction conditions such as solvent, reaction time, catalyst loading and temperature on efficiency of styrene oxide rearrangement were also investigated. Moreover, it was remarkable that the high catalytic activity observed over ZSM-5 zeolite catalyst (conversion over 94 % after 2hrs reaction) was accompanied by the achievement of high selectivities, typically above 80 %, towards desired products with commercial applications. ZSM-5 zeolite also exhibited high efficiency in separation, recycling with long lifetime and no significant loss of catalytic activity.

Keywords. ZSM-5 zeolite, epoxide, rearrangement reaction, aldehyde.

1. MỞ ĐẦU

Zeolit là một loại vật liệu vô cơ được tìm thấy trong tự nhiên chúng được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khoa học cũng như công nghiệp với vai trò chính là chất xúc tác, chất hấp phụ và trao đổi ion. Chúng còn được sử dụng để tách và làm sạch khí, tách ion phóng xạ từ các chất thải phóng xạ và đặc biệt là xúc tác cho nhiều quá trình chuyển hoá hydrocacbon [1, 2]. Chính nhờ những đặc tính nổi trội của nó so với các loại xúc tác khác như: bề mặt riêng lớn, có thể điều chỉnh được lực axit và nồng độ tâm axit, cấu trúc tinh thể xốp với kích thước mao quản đồng đều phù hợp với nhiều loại phân tử có kích cỡ từ 5-12 Å và khả năng biến tính tốt. Do đó zeolit được đánh giá là loại xúc tác có độ bền, hoạt tính và chọn lọc cao. Trong đó, zeolit ZSM-5 là một trong những xúc tác hiệu quả trong tổng hợp hữu cơ cũng như là chất hấp phụ trao đổi ion quan trọng nhờ có kích thước hạt đồng đều, bề mặt riêng lớn, khả năng hấp phụ và trao đổi cation cao, độ chọn lọc cao và hoạt tính xúc tác tốt [3, 4].

Phản ứng sắp xếp lại epoxit là phản ứng quan trọng và có tính thương mại cao bởi vì nó đưa ra các hợp chất trung gian có ích trong công nghiệp hóa học. Nhiều sản phẩm tạo thành từ phản ứng này là nguyên liệu rất có ý nghĩa cho các quá trình tổng

hợp các hợp chất hữu cơ phức tạp để tạo ra nước hoa, hương liệu thực phẩm và dược phẩm... Do đó phản ứng sắp xếp lại epoxit đã và đang được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm nghiên cứu [5-7]. Đây là phản ứng có thể được tiến hành bằng cách sử dụng cả xúc tác đồng thể và dị thể. Việc sử dụng xúc tác đồng thể đối mặt với một số khó khăn như là thất thoát xúc tác sau phản ứng, sự ăn mòn và độc tố. Vì vậy đã có nhiều nghiên cứu nhằm giải quyết các vấn đề khó khăn trên bằng cách sử dụng xúc tác dị thể. Trong các loại xúc tác dị thể thì zeolit, một số oxit và muối sunphat của kim loại là những loại xúc tác thường hay được sử dụng. Như đã biết quá trình sắp xếp lại epoxit có rất nhiều hướng xảy ra cho ta các sản phẩm khác nhau. Tuy nhiên, trong những năm gần đây, vật liệu zeolit thu hút được sự chú ý của các nhà khoa học nhờ hệ thống các lỗ xốp đồng đều sẽ giúp cho dễ dàng kiểm soát sự phân bố sản phẩm, làm giảm được các phản ứng phụ xảy ra. Sản phẩm thu được chủ yếu khi sử dụng zeolit làm xúc tác thường là andehit, một hợp chất trung gian quan trọng trong công nghiệp hóa học [7, 8].

Chính vì vậy, zeolit ZSM-5 đã được lựa chọn nghiên cứu ứng dụng cho phản ứng sắp xếp lại styren oxit để tổng hợp andehit với mong muốn thu được sản phẩm mục tiêu với hiệu quả cao nhất.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu và hóa chất

Hóa chất dùng trong thí nghiệm là hóa chất tinh khiết PA của Sigma-Aldrich và Trung Quốc (TQ): Tetraethyloctosilica-TEOS (Sigma), tetra propyl ammoni – TPAOH (Sigma), KOH, NaAlO₂ (Sigma), styren oxit (Sigma), toluen, axeton, CH₂Cl₂, etyl ete và NH₄Cl (Trung Quốc).

2.2. Tổng hợp zeolit ZSM-5

Zeolit ZSM-5 được tổng hợp theo phương pháp được trình bày trong tài liệu [4]. NaAlO₂ được hòa tan vào nước cất đã khử ion để thu được dung dịch trong suốt, sau đó được bổ sung TPAOH và KOH. Dung dịch này được khuấy trên máy khuấy từ trong vòng 1h cho đến khi hòa tan hoàn toàn. Tiếp đến bổ sung TEOS vào dung dịch vừa thu nhận để được một dung dịch đồng nhất có tỉ lệ mol là: TEOS/TPAOH/NaAlO₂/KOH/H₂O=8/1,05/0,1/0,85/64/500. Dung dịch này được khuấy liên tục trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng khoảng thời gian nhất định. Sau đó chuyển hỗn hợp thu được vào autoclave có thể tích 1 lít đóng chặt và đặt trong lò nung ở nhiệt độ 175 °C trong khoảng thời gian 24 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng sản phẩm là các hạt chất rắn kích thước micro hoặc nano được tách ra bằng máy li tâm và rửa nhiều lần bằng nước cất. Tiếp đó, các hạt zeolit ZSM-5 được sấy khô ở 100 °C.

Vật liệu zeolit Na-ZSM-5 thu được có tỷ số Si/Al = 72, được tiến hành trao đổi ion với dung dịch NH₄Cl 1N theo tỷ lệ rắn: lỏng = 1:10 (g/ml) trong 6 giờ. Sau đó mẫu được rửa sạch, sấy khô mẫu ở 100 °C, nung trong không khí 4 giờ ở 550 °C. Quá trình trao đổi và nung được lặp lại 3 lần nhằm chuyển đổi tối đa zeolit ở dạng Na⁺ về dạng H⁺.

2.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác zeolit ZSM-5 cho phản ứng sắp xếp lại epoxit để tổng hợp andehit

Vật liệu zeolit ZSM-5 được ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng sắp xếp lại epoxit. Phản ứng sắp xếp lại epoxit để tổng hợp andehit sử dụng xúc tác zeolit ZSM-5 được tiến hành cụ thể như sau: Cân 3g styren oxit (tinh khiết dùng cho phản ứng) cho vào bình cầu 3 cổ. Cân 0,09 g xúc tác zeolit ZSM-5 (3 % so với lượng styren oxit) cho vào bình cầu 3 cổ. Đong lượng dung môi 15 ml cũng cho vào bình cầu 3 cổ. Sau đó lắp bình cầu với sinh hàn hồi lưu. Đặt bình cầu 3 cổ trên máy khuấy từ ra nhiệt. Một cổ của bình cầu 3 cổ đặt nhiệt kế và đặt nhiệt độ cho máy khuấy từ sao cho hỗn hợp phản ứng có nhiệt độ là 50 °C. Đặt phản ứng trong khoảng thời gian 120 phút

thì dừng phản ứng. Sau đó lấy hỗn hợp phản ứng quay ly tâm và tác xúc tác ngoài hỗn hợp. Hỗn hợp thu được mang đi cất quay chân không ở nhiệt độ 50 °C để thu được sản phẩm.

2.4. Các phương pháp phân tích

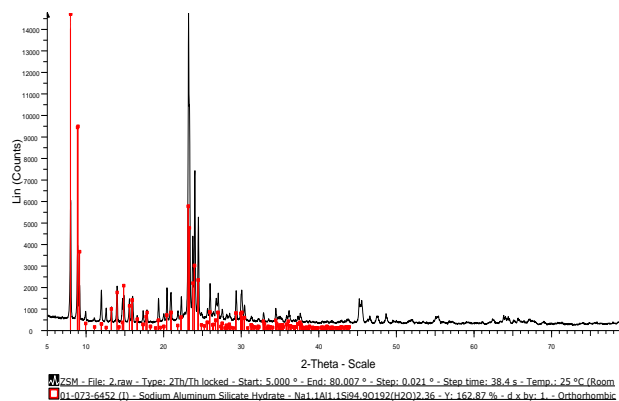
Zeolit tổng hợp được phân tích phổ XRD bằng bằng máy MX Labo sử dụng hệ bức xạ CuK_α (40 kV, 20 mA) với tốc độ quét 1,0 min⁻¹ trong góc quét 10-70 (2θ).

Hỗn hợp phản ứng và sản phẩm của phản ứng sắp xếp lại styren oxit có sử dụng xúc tác zeolit ZSM-5 được lấy ra tại các thời điểm khác nhau, tách loại xúc tác và đem đi phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H-NMR. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân được đo trên máy Bruker AM 500 FT-NMR Spectrometer, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam với TMS là chất chuẩn nội. Hiệu suất chuyển hóa của styren oxit được xác định bằng phổ NMR dựa trên sự biến mất của chất tham gia phản ứng ban đầu (styren oxit) và sản phẩm tạo thành.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

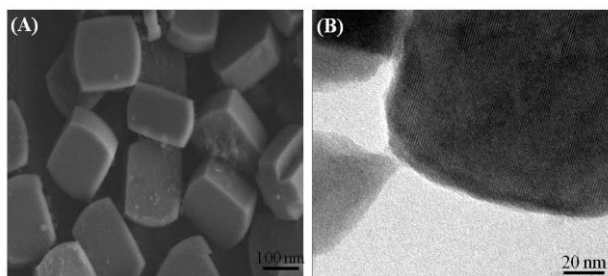
3.1. Tổng hợp zeolit ZSM-5

Zeolit ZSM-5 được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt, được phân tích phổ XRD (hình 1) và SEM, TEM (hình 2) để xác định cấu trúc.



Hình 1: Phổ XRD của zeolit ZSM-5 tổng hợp được

Từ phổ XRD của vật liệu zeolit ZSM-5 tổng hợp được ở nhiệt độ 175 °C với thời gian 24 giờ trong hình 1 nhận thấy, phổ của sản phẩm zeolit ZSM-5 thu được (phổ màu đen) trùng khớp với phổ zeolit ZSM-5 chuẩn lấy từ ngân hàng phổ XRD (phổ màu đỏ). Chứng tỏ rằng sản phẩm zeolit thu được chính là zeolit ZSM-5. Bên cạnh đó, vật liệu zeolit ZSM-5 thu nhận được có độ kết tinh cao (đã kết tinh gần như hoàn toàn) và thể hiện rõ nét ở hình trên với các pic có góc 2θ = 22-25 đặc trưng cho tinh thể ZSM-5.



Hình 2: (A) Ảnh SEM và (B) TEM của hạt xúc tác zeolit ZSM-5

Quan sát ảnh SEM của mẫu vật liệu ZSM-5 trong hình 2, ta thấy hạt zeolit ZSM-5 hình thành đều đặn với kích thước hạt khá đồng đều khoảng 200 đến 250 nm. Bên cạnh đó, hình dạng các hạt vật liệu đồng nhất và có hình dạng đặc trưng của zeolit ZSM-5.

Từ ảnh TEM của sản phẩm, nhận thấy sản phẩm zeolit thu được có độ kết tinh cao, sự sắp xếp mao quản trật tự, đồng đều và có kích thước trung tự như hạt vật liệu thu được ở ảnh SEM.

3.2. Nghiên cứu ứng dụng zeolit ZSM-5 làm xúc tác cho phản ứng sắp xếp lại epoxit để tổng hợp andehit

3.2.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của dung môi

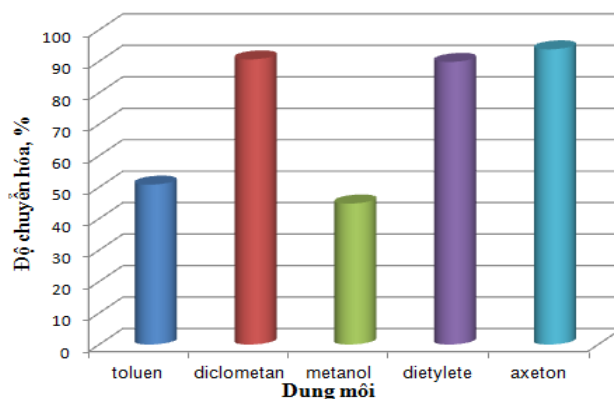
Trong phản ứng tổng hợp hữu cơ, dung môi có ảnh hưởng quan trọng đến hiệu quả của phản ứng, cụ thể là có ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển hóa chất tham gia phản ứng và độ chọn lọc. Dung môi được sử dụng với mục đích là hòa tan các tác nhân phản ứng, tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng xảy ra bằng cách tăng khả năng gặp gỡ, tiếp xúc giữa các tác nhân và giữa tác nhân với xúc tác. Do đó, đã tiến hành nghiên cứu sự ảnh hưởng của dung môi cho phản ứng sắp xếp lại styren epoxit. Trong quá trình thực nghiệm, đã sử dụng các dung môi: toluen, axeton, CH_2Cl_2 , ete và metanol đồng thời cố định những điều kiện phản ứng khác, cụ thể là:

- Nhiệt độ phản ứng: 40 °C
- Mức dùng xúc tác zeolit ZSM-5: 3 %
- Thời gian phản ứng: 90 phút
- Thay đổi dung môi: axeton, toluen, ete, diclometan và metanol.

Kết quả được thể hiện trong đồ thị hình 3.

Nhìn vào đồ thị trên cho thấy với dung môi sử dụng là metanol cho hiệu suất chuyển hóa styren oxit thấp nhất trong các loại dung môi sử dụng với độ chuyển hóa là 44,8 % và độ chọn lọc ở mức trung bình là 80,8 %. Điều này có thể được giải thích là do có sự liên kết hydro giữa các tâm axit của xúc tác zeolit với metanol, làm giảm lực axit của xúc tác và

giảm hoạt tính xúc tác. Khi sử dụng dung môi là toluen thì độ chuyển hóa tác nhân phản ứng là không cao chỉ 50,8 %, cao hơn một ít so với dung môi methanol. Tuy nhiên độ chọn lọc sản phẩm mục tiêu phenylacetaldehyde khi sử dụng toluene lại rất cao, cao nhất trong các loại dung môi (82 %). Độ chọn lọc khi sử dụng toluen là cao nhất có thể là do sự giống nhau về cấu trúc của dung môi toluen và tác nhân phản ứng styren oxit cũng như sản phẩm mục tiêu phenylacetaldehyt [7]. Khi sử dụng CH_2Cl_2 và diethyl ete làm dung môi cho phản ứng thì cho độ chuyển hóa của phản ứng tương đối cao, tương ứng là 90,0 % và 88,5 %, cao hơn hẳn so với 2 dung môi trước. Độ chọn lọc phản ứng khi sử dụng CH_2Cl_2 và diethyl ete tương ứng là 80,2 % và 80,4 %. Như vậy với 2 dung môi này thì cho hiệu suất phản ứng cũng như độ chọn lọc tương đối cao. Sau 90 phút phản ứng, styren oxit đã chuyển hóa gần hết. Với dung môi là axeton thì cho hiệu suất chuyển hóa là cao nhất 91,1 %, với độ chọn lọc cũng tương đối cao là 80,8 %. Điều này chứng tỏ rằng dung môi có ảnh hưởng quan trọng đến hiệu quả của phản ứng. Tuy nhiên cũng có thể thấy rằng, sự chênh lệch về độ chọn lọc phản ứng giữa các dung môi sử dụng là không cao. Bên cạnh đó, khi sử dụng dung môi là axeton thì phản ứng sắp xếp lại styren oxit vừa có hiệu suất của phản ứng cao vừa có độ chọn lọc (tạo thành phenylacetaldehyt) cao. Đã chọn axeton làm dung môi thích hợp cho phản ứng sắp xếp lại styren oxit này.



Hình 3: Ảnh hưởng của dung môi lên hiệu suất chuyển hóa

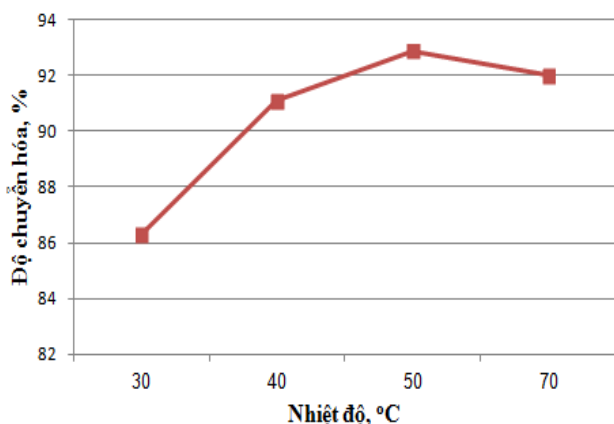
3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Theo lý thuyết nhiệt động hóa học, nhiệt độ là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả của phản ứng hóa học. Vì thế đã tiến hành nghiên cứu nhằm tìm ra nhiệt độ thích hợp cho phản ứng sắp xếp lại styren oxit để tổng hợp andehit. Đã tiến hành thí nghiệm bằng cách thay đổi nhiệt độ

trong khoản 30-70 °C, đồng thời cố định những điều kiện khác, cụ thể là:

- Dung môi: axeton
- Thời gian phản ứng: 90 phút
- Mức dùng xúc tác zeolit ZSM-5: 3 %
- Thay đổi nhiệt độ: 30, 40, 50 và 70 °C.

Kết quả được thể hiện trong đồ thị hình 4.



Hình 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ với hiệu suất chuyển hóa

Từ kết quả thu được trong đồ thị hình 4 cho thấy đối với cùng điều kiện phản ứng thì khi nhiệt độ thay đổi cho hiệu suất phản ứng khác nhau. Có thể thấy nhiệt độ có ảnh hưởng tích cực đối với hiệu suất của phản ứng. Khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 30 đến 50 °C thì độ chuyển hóa tăng, nhưng khi tăng nhiệt độ phản ứng thêm nữa và lên đến 70 °C thì độ chuyển hóa lại giảm. Điều này có thể giải thích là khi tăng nhiệt độ, khả năng khuếch tán cũng như số va chạm hiệu quả giữa các phân tử chất phản ứng với nhau và với các tâm hoạt động trên xúc tác là tăng, phản ứng đã được cấp thêm một phần năng lượng hoạt hóa để có thể diễn ra dễ dàng hơn [7]. Bên cạnh đó, với dung môi là axeton và xúc tác zeolit ZSM-5 ở nhiệt độ 50 °C cho độ chuyển hóa styren oxit lớn nhất. Có thể dự đoán rằng, khả năng khuếch tán cũng như số va chạm hiệu quả giữa các phân tử chất phản ứng với nhau và với các tâm hoạt động trên xúc tác ở điều kiện nhiệt độ này là lớn nhất. Bên cạnh đó, ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chọn lọc của phản ứng là không nhiều. Độ chọn lọc ở các nhiệt độ 30, 40, 50 và 70 °C tương ứng là 80,2; 80,8; 80,5 và 81 %. Qua đó ta có thể thấy rằng nhiệt độ thích hợp cho phản ứng chuyển hoá styren oxit thành andehit là 50 °C. Nhiệt độ thích hợp này được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

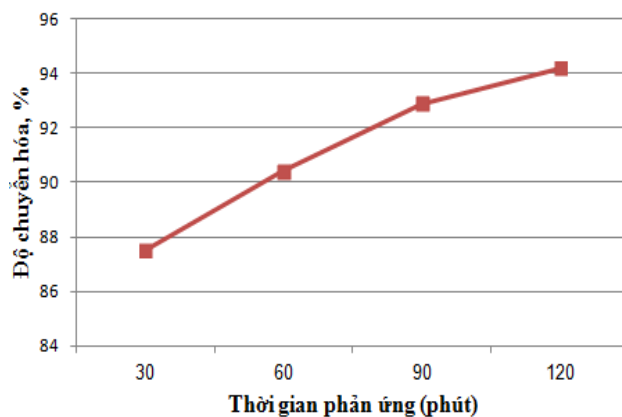
3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Để đánh giá ảnh hưởng của thời gian đối với phản ứng sắp xếp lại styren oxit để tổng hợp andehit,

đã tiến hành phản ứng với sự thay đổi thời gian và cố định những điều kiện khác, cụ thể là:

- Dung môi: axeton
- Nhiệt độ: 50 °C
- Mức dùng xúc tác zeolit ZSM-5: 3 %
- Thay đổi thời gian phản ứng: 30, 60, 90 và 120 phút.

Kết quả được thể hiện trong đồ thị hình 5.



Hình 5: Ảnh hưởng của thời gian với hiệu suất chuyển hóa của phản ứng

Tại cùng điều kiện phản ứng như nhiệt độ, mức dùng xúc tác và dung môi phản ứng thì độ chuyển hoá của phản ứng tăng khi kéo dài theo thời gian phản ứng. Sau thời gian 30 phút độ chuyển hóa của phản ứng là 87,5 %, ở khoảng thời gian là 60 phút thì độ chuyển hóa tăng lên là 90,4 %, ở thời gian là 90 phút thì độ chuyển hóa tiếp tục tăng là 92,9 %, sau 120 phút phản ứng thì độ chuyển hóa là cao nhất 94,2 %, lúc này phản ứng diễn ra gần như hoàn toàn, styren oxit gần như chuyển hóa hết thành các sản phẩm. Tương tự với trường hợp nhiệt độ thì thời gian phản ứng không có ảnh hưởng nhiều đến độ chọn lọc của phản ứng. Độ chọn lọc khoảng 80,0, 81,0, 80,8 và 80,6 % ở các thời gian phản ứng là 30, 60, 90 và 120 phút. Do đó, đã chọn thời gian thích hợp cho phản ứng là 120 phút, thời gian này được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.4. Ảnh hưởng của mức dùng xúc tác

Trong phản ứng tổng hợp hữu cơ, xúc tác có vai trò rất quan trọng thúc đẩy phản ứng diễn ra nhanh hơn, tốc độ phản ứng cao và nhanh chóng thu nhận được sản phẩm mục tiêu với hiệu suất cao. Vì thế đã nghiên cứu ảnh hưởng của mức dùng xúc tác đến hiệu suất phản ứng sắp xếp lại styren oxit để tổng hợp andehit. Đã tiến hành nghiên cứu tại 4 mức dùng xúc tác khác nhau và cố định những điều kiện phản ứng khác, cụ thể là:

- Dung môi: axeton

- Nhiệt độ: 50 °C
- Thời gian phản ứng: 120 phút
- Thay đổi mức dùng xúc tác zeolit ZSM-5: 0, 1, 3 và 5% so với lượng tác nhân styren.

Kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của mức dùng xúc tác với hiệu suất chuyển hóa

Hàm lượng xúc tác (%)	Độ chuyển hóa (%)
0	16,8
1	85,6
3	94,2
5	93,1

Từ kết quả thu được trong bảng 1 ta nhận thấy, khi không sử dụng xúc tác zeolit ZSM-5 (0 %) thì hiệu suất chuyển hóa của phản ứng là khá thấp với 16,8 %. Khi có mặt xúc tác (mặc dù chỉ với mức dùng là 1 %) thì độ chuyển hóa đã tăng lên rõ rệt là 85,6 %. Như vậy có thể thấy, xúc tác có vai trò cực kỳ quan trọng trong việc thúc đẩy phản ứng xảy ra với tốc độ cao. Việc sử dụng xúc tác zeolit ZSM-5 cho phản ứng này là thích hợp và cần thiết, xúc tác đã thể hiện hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng sắp xếp lại epoxit. Tăng mức dùng xúc tác lên 3 % thì độ chuyển hóa tăng, và khi này độ chuyển hóa thu được là cao nhất với 94,2 %. Tuy nhiên, khi tăng mức sử dụng xúc tác lên cao hơn nữa (5 %) thì độ chuyển hóa lại có xu hướng giảm nhẹ xuống thành 93,1 %. Do đó, đã chọn mức dùng xúc tác zeolit ZSM-5 thích hợp cho phản ứng sắp xếp lại epoxit là 3 %.

3.2.5. Nghiên cứu thu hồi và tái sử dụng xúc tác

Trong các quá trình hóa học sử dụng xúc tác, việc thu hồi và tái sử dụng xúc tác là một trong những vấn đề rất quan trọng, quyết định hiệu quả và tính khả thi ứng dụng của chúng. Vì thế đã nghiên cứu thu hồi và tái sử dụng xúc tác bằng cách tiến hành với phản ứng tại điều kiện thích hợp đã được lựa chọn ở trên, cụ thể là:

- Dung môi: axeton
- Nhiệt độ: 50°C
- Mức dùng xúc tác zeolit ZSM-5: 3 %
- Thời gian phản ứng: 120 phút

Kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Từ kết quả thu được trong bảng 2 nhận thấy hiệu quả sử dụng xúc tác zeolit ZSM-5 khi tái sử dụng là khá cao, sau 5 lần tái sử dụng hiệu suất của phản ứng vẫn cao là 84,3 %, chỉ giảm đi một ít so với lần sử dụng đầu tiên. Tuy nhiên, khi tái sử dụng xúc tác zeolit ZSM-5 càng nhiều lần thì hiệu suất chuyển hóa càng giảm. Sau lần tái sử dụng thứ nhất thì hiệu

suất chuyển hóa của phản ứng giảm so với lần sử dụng đầu tiên nhưng vẫn khá cao là 91,8 %. Tiếp tục tái sử dụng lần 2 thì hiệu suất chuyển hóa giảm xuống 90,5 %. Chứng tỏ xúc tác zeolit ZSM-5 có tuổi thọ xúc tác cao, sau khi thu hồi vẫn không bị mất hoạt tính xúc tác và vẫn có hiệu quả cao trong các lần tái sử dụng tiếp theo. Có thể là do xúc tác zeolit ZSM-5 có độ axit mạnh, diện tích bề mặt lớn và hệ thống lỗ xốp đồng đều với kích thước lớn hơn phân tử của styren oxit [6]. Do đó trong quá trình phản ứng, các tác nhân phản ứng dễ dàng được vận chuyển như lên bề mặt và vào trong hệ thống lỗ xốp của xúc tác để tiếp cận các tâm xúc tác. Đồng thời các sản phẩm tạo thành cũng dễ dàng được vận chuyển ra ngoài môi trường phản ứng, không tạo cặn than bít kín hệ thống lỗ xốp của xúc tác. Vì thế hoạt tính xúc tác sau phản ứng vẫn tương đối cao mặc dù có giảm một ít so với ban đầu. Đây chính là một trong những ưu điểm của xúc tác dị thể vì có khả năng thu hồi và tái sử dụng.

Bảng 2: Ảnh hưởng của xúc tác tái sử dụng với hiệu suất chuyển hóa

Lần tái sử dụng	Hiệu suất (%)
1	91,8
2	90,5
3	88,7
4	87,0
5	84,3

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp thành công zeolit ZSM-5 bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu xúc tác thu được có độ tinh thể cao, kích thước hạt đồng đều và hoạt tính xúc tác tốt với độ chọn lọc cao.

2. Xúc tác zeolit ZSM-5 đã được ứng dụng thành công cho phản ứng sắp xếp lại styren oxit để thu nhận phenylaxetaldehyt. Zeolit ZSM-5 đã thể hiện có hoạt tính xúc tác cao, độ chọn lọc cao (trên 80 %) trong phản ứng này cũng như có hiệu quả cao trong việc thu hồi và tái sử dụng.

3. Đã nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng như: dung môi, nhiệt độ, thời gian và mức dùng xúc tác đến hiệu suất chuyển hóa của phản ứng để tìm ra thông số công nghệ thích hợp nhất. Đã đưa ra được qui trình phản ứng sắp xếp lại styren epoxit để thu nhận andehit với điều kiện công thích hợp là:

- Dung môi thích hợp là axeton
- Nhiệt độ phản ứng: 50 °C
- Mức dùng xúc tác zeolit ZSM-5: 3 % (so với lượng styren oxit).

- Thời gian phản ứng: 120 phút.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Mai Tuyên. *Xúc tác zeolit trong hoá dầu*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2004).
2. Barrel' R. M. *Hydrothermal chemistry in zeolites*, Academic Press, London (1982).
3. Phan Huy Hoang, Ho Seok Park, and Dong-Pyo Kim. *Ultrafast and Continuous Synthesis of Unaccommodating Inorganic Nanomaterials in Droplet- and Ionic Liquid-Assisted Microfluidic System*, Journal of American Chemical Society, **133**, 14765-14770 (2011).
4. Phan Huy Hoang, Le Quang Dien. *Synthesis of magnetically recyclable ZSM-5 zeolite for styrene epoxide rearrangement reaction*, Chemical Engineering Journal, **262**, 140-145 (2015).
5. V. Gudla, R. Balamurugan. *AuCl₃/AgSbF₆-catalyzed rapid epoxide to carbonyl rearrangement*, Tetrahedron Letters, **53**, 5243-5247 (2012).
6. D. P. Serrano, R. van Grieken, J. A. Melero, A. Garcia, C. Vargas. *Nanocrystalline ZSM-5: A catalyst with high activity and selectivity for epoxide rearrangement reactions*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **318**, 68-74 (2010).
7. R. van Grieken, D. P. Serrano, J. A. Melero and A. García, J. Mol. Catal. A: Chem, **222**, 167-174 (2004).
8. W.F. Hölderich in: R. A. Sheldon, H. van Bekkum (Eds.). *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley/VCH, Weinheim, 217 (2001).

Liên hệ: Phan Huy Hoàng

Viện Kỹ thuật Hoá học
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội
E-mail: hoang.phanhuy@hust.edu.vn.