

NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG ANKYL HÓA BENZEN TRÊN XÚC TÁC MCM-22 BIẾN TÍNH

Đến Tòa soạn 3-4-2006

NGÔ THỊ THUẬN¹, CÔNG TIẾN DŨNG²

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN

²Trường Đại học Mỏ - Địa chất

SUMMARY

The alkylation of benzene over Ga-MCM-22 zeolite by ethanol was performed successfully. The influence of temperature, space velocity, feed ratio and time-on-stream on the ethylation of benzene was investigated. It has been shown that Ga-MCM-22 was suitable for the ethylation of benzene with ethanol. Based on the experimental results, the dynamic and chemical mechanisms of the process were proposed.

I - MỞ ĐẦU

Cùng với sự phát triển của công nghiệp dầu mỏ, công nghệ hóa dầu đã đóng góp không nhỏ vào quá trình chuyển hóa các hợp chất hữu cơ có nguồn gốc dầu mỏ trở thành những sản phẩm có giá trị, phục vụ cho các mục đích kinh tế, xã hội. Trong số đó phải kể đến benzen, toluen, xilen (BTX). Đây là ba hợp chất dầu cơ bản và có ứng dụng quan trọng nhất trong ngành công nghệ tổng hợp hữu cơ - hóa dầu. Các sản phẩm này được tạo ra từ hai quá trình chính là reforming và thom hóa hidrocacbon nhẹ. Việc một lượng rất lớn các sản phẩm trên được tạo ra - đặc biệt là benzen - đã thúc đẩy các nhà khoa học nghiên cứu chuyển hóa chúng thành các sản phẩm có giá trị kinh tế và giá trị sử dụng cao hơn như etylbenzen, cumen.... Phản ứng ankylation của benzen với các tác nhân ancol hoặc anken khác nhau đóng vai trò quan trọng để thực hiện mục đích nói trên.

Những năm đầu của thập niên 90, các chuyên gia của hãng Mobil đã tổng hợp ra một loại vật liệu mới có tên là MCM-22 [1]. Đây là một vật liệu xúc tác đầy hứa hẹn cho quá trình ankylation vì diện tích bề mặt riêng lớn, tính

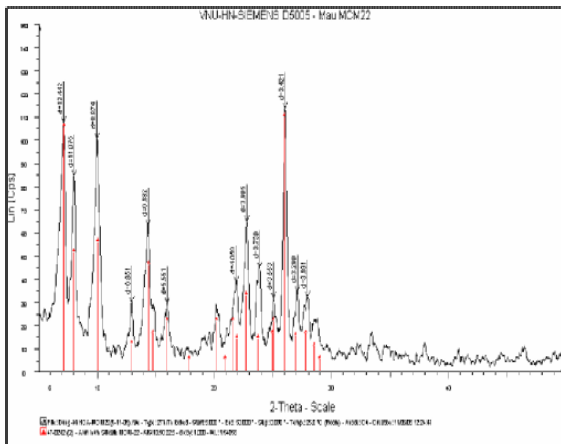
bền nhiệt cao, tính axit không quá mạnh và đặc biệt về cấu trúc - kết hợp được cả hai dạng rộng và lỗ hẹp [2 - 5]. Thực tế, xúc tác dựa trên cơ sở MCM-22 đã bắt đầu được ứng dụng trong quá trình ankylation của pha lỏng theo Mobil - Raytheon [6]. Với vai trò ứng dụng và sự lý thú khoa học như vậy, biến tính vật liệu MCM-22 nhằm nâng cao hơn nữa khả năng ứng dụng của nó đang là đề tài mang tính chất thời sự của các nhà khoa học trên thế giới. Trong công trình này, chúng tôi đã tiến hành biến tính MCM-22, khảo sát các đặc trưng và khả năng xúc tác cho phản ứng ankylation của benzen.

II - THỰC NGHIỆM

MCM-22 được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt [7]. Nhôm dạng Bohmit được hoà tan trong dung dịch chứa NaOH; cho thủy tinh lỏng (27,8% SiO₂) vào dung dịch chứa nhôm trên. Khuấy kỹ cho tới khi tạo thành gel ở pH ≈ 12 thì thêm nhanh chất tạo cấu trúc hexametylenimin (HMI) vào. Gel được tạo ra có tỉ lệ SiO₂/Al₂O₃ = 30. Sau khi già hóa gel ở điều kiện tĩnh, gel được chuyển vào bình Teflon đặt trong Autoclave. Ủ gel ở 150°C trong 9 ngày liên tục.

Sản phẩm bột được rửa đến môi trường trung tính, làm khô ở 120°C trong 2 giờ, nung ở 500°C trong 5 giờ với dòng không khí khô. Dạng Na-MCM-22 được chuyển thành dạng H-MCM-22 bằng phương pháp trao đổi ion NH_4^+ rồi nung ở 500°C trong 5 giờ. Xúc tác H-MCM-22 lại tiếp tục trao đổi ion với dung dịch $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M ở 80°C trong 12 giờ. Sự trao đổi cũng được lặp lại 3 lần. Xúc tác được sấy và nung ở 500°C trong 5 giờ. Ở đây, chúng tôi đã biến tính MCM-22 bằng cách trao đổi ion Ga^{3+} thay thế H^+ . Dạng cuối cùng của quá trình trao đổi là dạng Ga-MCM-22.

Xúc tác điều chế được khẳng định cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, phổ hồng ngoại, hiển vi điện tử quét SEM. Mức độ trao đổi ion được xác định qua phân tích hàm lượng Na^+ trong mẫu trước và sau khi trao đổi. Hàm lượng Ga trong mẫu cũng được phân tích bằng phương pháp AAS. Độ axit và sự phân bố các tâm axit trên xúc tác được đo bằng phương pháp



Hình 1: Phổ XRD

Hàm lượng Na trong mẫu trước trao đổi là $22.10^{-3}\%$ và sau trao đổi là $6.10^{-3}\%$ ứng với thành phần % trao đổi là $\sim 73\%$. Hàm lượng Ga trong mẫu xúc tác biến tính là 0,85%.

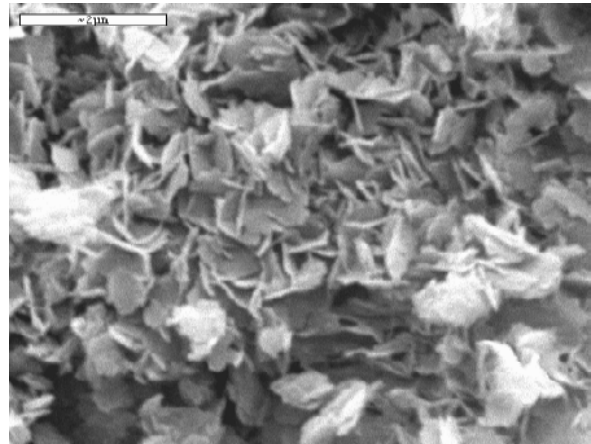
Khi đo độ axit bằng phương pháp giải hấp phụ amoniac của hai mẫu xúc tác H-MCM-22 và mẫu Ga-MCM-22 chúng tôi thấy rằng: cả hai mẫu đều chủ yếu gồm các tâm axit trung bình và yếu. Tuy nhiên, việc chúng tôi trao đổi ion

giải hấp phụ amoniac NH_3 -TPD.

Các phản ứng xúc tác được thực hiện theo phương pháp dòng trong lò ống ở áp suất thường. Xúc tác được hoạt hóa trong dòng không khí khô 5 giờ ở 500°C trước khi thực hiện phản ứng. Chất phản ứng được pha theo tỉ lệ định trước và đưa vào ống phản ứng bằng thiết bị bơm mẫu tự động. Sản phẩm được ngưng ở dạng lỏng và phân tích trên máy sắc kí GS-MS.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Qua kết quả nhiễu xạ tia X (hình 1) của mẫu vật liệu điều chế, chúng tôi thấy rằng những đỉnh pic đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của MCM-22 đều xuất hiện rõ ràng, sắc nét. Những dạng hình lá hay đĩa mỏng của dạng vật liệu cấu trúc MCM-22 cũng rất rõ trên hình chụp hiển vi điện tử quét SEM (hình 2). Như vậy, khẳng định mẫu vật liệu chúng tôi điều chế được là vật liệu có cấu trúc MCM-22.



Hình 2: Ảnh SEM

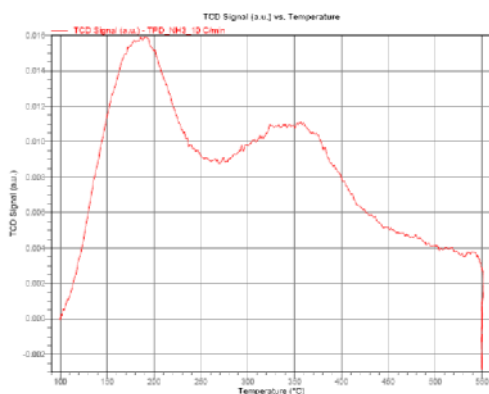
Ga^{3+} đã làm cho độ axit của Ga-MCM-22 giảm so với H-MCM-22. Cụ thể là đỉnh giải hấp phụ đặc trưng cho tâm axit trung bình và yếu ở $T_{\text{max}} \sim 370^\circ\text{C}$ và 215°C của H-MCM-22 dịch chuyển về $T_{\text{max}} \sim 350^\circ\text{C}$ và 190°C trong mẫu Ga-MCM-22. Mặt khác, đường giải hấp phụ của Ga-MCM-22 cũng thấp hơn so với H-MCM-22. Việc giảm độ axit của xúc tác biến tính có ý nghĩa quan trọng vì phản ứng ankylation không cần tính axit quá mạnh.

Nghiên cứu phản ứng ankyl hóa benzen bằng etanol

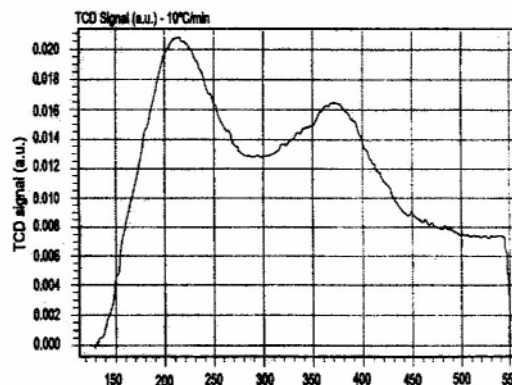
a) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Phản ứng ankyl hóa bằng etanol tuyệt đối

trên xúc tác Ga-MCM-22 được tiến hành với tốc độ thể tích 4 h^{-1} , tỉ lệ mol etanol/benzen là 1 : 6, mẫu lấy ra phân tích sau 20 phút. Kết quả được trình bày ở bảng 1.



(a)



(b)

Hình 3: Giải đồ NH_3 -TPD của (a) Ga-MCM-22 và (b) H-MCM-22

Bảng 1: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng ankyl hóa benzen bằng etanol

Nhiệt độ, °C	Độ chuyển hóa theo benzen, %	Hàm lượng một số sản phẩm chính, %				Độ chọn lọc etylbenzen, %
		Etylbenzen	Toluen	Cumen	Đietylbenzen	
200	43,18	13,17	-	-	0,66	30,45
250	50,58	18,06	0,68	0,48	2,03	35,70
300	52,58	29,23	2,67	1,44	4,88	55,59
350	57,03	38,54	2,97	1,82	8,47	67,57
400	46,15	32,07	6,30	0,77	4,82	69,48

Kết quả cho thấy ở nhiệt độ thấp 200°C , phản ứng đạt độ chuyển hóa khá cao. Tuy nhiên, khoảng nhiệt độ này thuận lợi cho phản ứng tạo sản phẩm phụ là đietylene. Ở nhiệt độ cao hơn, chuyển hóa của phản ứng theo hướng mong muốn đạt khá tốt và độ chọn lọc sản phẩm etylbenzen cao hơn hẳn. Sản phẩm phụ chủ yếu là đietylbenzen, ngoài ra còn có toluen, cumen, xilen... với lượng ít hơn. Các hợp chất phân tử lượng nhỏ tạo thành không đáng kể. So với H-MCM-22 [8] thì trên xúc tác Ga-MCM-22 có ít sản phẩm phụ hơn. Có thể sự giảm tính axit đã hạn chế quá trình cắt mạch và làm tăng độ chọn lọc sản phẩm. Tuy lượng đietylbenzen ở 350°C cao hơn ở 400°C nhưng chúng tôi vẫn chọn nhiệt

độ thấp làm nhiệt độ tiếp tục nghiên cứu vì ở đây độ chọn lọc etylbenzen vẫn cao như ở 400°C và độ chuyển hóa etylbenzen cao hơn khá nhiều.

b) Ảnh hưởng của tỷ lệ nguyên liệu

Điều kiện tiến hành nghiên cứu như sau: nhiệt độ 350°C , tốc độ thể tích 4 h^{-1} , mẫu được lấy phân tích sau 20 phút phản ứng. Kết quả được trình bày ở bảng 2.

Chúng tôi thấy rằng: nói chung, khi tỉ lệ etanol/benzen tăng thì độ chuyển hóa tăng, độ chọn lọc giảm. Song có một điểm đặc biệt là hiệu suất phản ứng từ sau tỉ lệ etanol/benzen = 1/6 tăng chậm, không có điểm cực đại. Điều này

cho phép chúng tôi liên hệ đến cơ chế động học của phản ứng. Phản ứng có thể xảy ra đồng thời theo hai cơ chế: etanol và benzen đồng thời hấp phụ trên hai tâm xúc tác cạnh nhau và phản ứng tạo thành hợp chất trung gian, sau đó giải hấp phụ tạo thành sản phẩm (cơ chế Langmuir-Hinshelwood) [9] và tác nhân phản ứng hấp phụ trên tâm axit tạo thành cacbocation, sau đó hợp chất thơm ở pha khí phản ứng với cacbocation này để tạo thành sản phẩm (cơ chế Rideal-Eley) [10] nhưng cơ chế Rideal-Eley chiếm ưu thế

hơn. Liên hệ với cấu trúc MCM-22 có nhiều hốc lớn, cơ chế Rideal-Eley xảy ra dễ dàng hơn là có cơ sở. Mặt khác, sự hấp phụ cạnh tranh trên các tâm xúc tác tạo thành cation etyl cũng dễ dàng hơn so với cation phenyl. Với tỉ lệ etanol/benzen = 1/6 thì độ chọn lọc sản phẩm etylbenzen là cao nhất. Chúng tôi chọn tỉ lệ mol etanol/benzen này để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tiếp theo.

c) Ảnh hưởng của tốc độ thể tích

Kết quả được trình bày ở bảng 3.

Bảng 2: Ảnh hưởng của tỉ lệ mol etanol: benzen đến phản ứng ankyl hóa benzen

Tỉ lệ mol E: B	Độ chuyển hóa theo benzen, %	Hàm lượng một số sản phẩm chính, %				Độ chọn lọc etylbenzen, %
		Etylbenzen	Toluen	Cumen	Đietylbenzen	
1: 1	63,25	31,02	3,08	0,96	12,50	49,05
1: 2	61,66	31,90	3,47	3,06	13,01	51,74
1: 4	59,82	34,79	2,87	2,22	15,88	58,15
1: 6	57,03	38,54	2,97	1,82	8,47	67,57
1: 8	43,36	29,91	2,35	1,44	5,95	68,99

(Kí hiệu E: B là etanol: benzen).

Bảng 3: Ảnh hưởng của tốc độ thể tích đến phản ứng ankyl hóa benzen bằng etanol

Tốc độ thể tích, h ⁻¹	Độ chuyển hoá theo benzen, %	Hàm lượng một số sản phẩm chính, %				Độ chọn lọc etylbenzen, %
		Etylbenzen	Toluen	Cumen	Đietylbenzen	
2	50,32	24,48	4,14	1,74	6,22	48,64
3	51,86	31,04	4,54	0,74	6,23	59,86
4	57,03	38,54	2,97	1,82	8,47	67,57
5	48,44	31,19	3,32	1,33	8,34	64,38

Từ kết quả nhận được chúng tôi thấy rằng: tốc độ thể tích là 4 h⁻¹ thì hiệu suất ankyl hóa và độ chọn lọc etylbenzen là tốt nhất. Khi tốc độ thể tích nhỏ hơn 4 h⁻¹ thì độ chuyển hóa lại giảm. Điều này có vẻ như không hợp quy luật thông thường. Theo chúng tôi, có thể giải thích dựa vào sự oligome hóa của etilen hoặc crackinh... làm giảm lượng tác nhân ankyl hóa dẫn đến độ chuyển hóa giảm và độ chọn lọc sản phẩm cũng giảm. Tuy nhiên, với tốc độ nhỏ (2 h⁻¹) thì độ chọn lọc etylbenzen vẫn khá cao,

chứng tỏ xúc tác Ga-MCM-22 này rất phù hợp cho quá trình ankyl hóa benzen.

d) Ảnh hưởng của một số tác nhân ankyl hoá

Để thấy rõ hơn vai trò của kích thước mao quản, các hốc tới sự chọn lọc hình học, cơ chế của phản ứng, chúng tôi đã tiến hành phản ứng ankyl hóa benzen với một số tác nhân ancol khác như: metanol, isopropanol, n-propanol. Điều kiện tiến hành phản ứng: nhiệt độ 350°C, tốc độ thể tích 4 h⁻¹, tỉ lệ ancol/benzen = 1/6.

Thời gian lấy mẫu phân tích sắc kí là sau 20 phút. Kết quả được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4: Phản ứng ankylation benzen trên một số ancol C₁ → C₃

Ancol	Độ chuyển hóa theo benzen, %	Độ chọn lọc metylbenzen, %	Độ chọn lọc etylbenzen, %	Độ chọn lọc isopropylbenzen, %
Metanol	64,07	45,58	7,70	7,12
Etanol	57,03	5,21	67,57	3,20
<i>iso</i> -propanol	51,39	6,97	7,18	54,31
<i>n</i> -propanol	47,56	7,01	6,82	52,28

Theo chiều tăng kích thước phân tử metanol < etanol < propanol, độ chuyển hóa của phản ứng ankylation benzen giảm. Kích thước phân tử càng lớn thì khả năng khuếch tán trong các kênh của xúc tác càng giảm. Ngoài ra, sự công kênh còn có thể làm giảm khả năng tiếp cận tâm hoạt động của xúc tác từ đó làm giảm hiệu suất phản ứng. Với tác nhân metanol, độ chuyển hóa cao hơn so với etanol song độ chọn lọc sản phẩm kém hơn. Chúng tôi cho rằng có hai nguyên nhân. Thứ nhất, cacbocation metyl - hình thành do quá trình dehidrat hóa metanol - kích thước động học nhỏ, rất hoạt động nên dễ tham gia vào các phản ứng thứ cấp. Thứ hai, kích thước phân tử sản phẩm thế nhiều lần nhóm metyl vẫn đủ nhỏ để hình thành mà không bị các mao quản cản trở hình học. Với tác nhân propanol, có lẽ sự tiếp cận tâm xúc tác khó khăn hơn - đặc biệt trong các kênh vòng 10 - do kích thước phân tử lớn nên độ chuyển hóa phản ứng giảm xuống, đồng thời khả năng bị cắt mạch lớn hơn nên độ chọn lọc sản phẩm cũng thấp hơn so với tác nhân etanol. Như vậy, tác nhân có kích thước trung bình như etanol là phù hợp cho phản ứng ankylation benzen trên xúc tác khảo sát.

Điểm quan trọng nhất mà chúng tôi rút ra là sự tạo thành cùng một sản phẩm chính *iso*-propylbenzen khi dùng hai tác nhân *iso*-propanol và *n*-propanol. Điều này giúp khẳng định thêm cơ chế động học của phản ứng ankylation theo Rideal-Eley: giai đoạn đầu ancol bị dehidrat hóa tạo anken, sau đó trên tâm xúc tác chuyển thành cacbocation, đây mới là tác nhân tấn công vào nhân benzen theo cơ chế electrophin. Cơ chế này cũng giải thích được

hiệu suất chuyển hóa khi dùng *iso*-propanol cao hơn khi dùng *n*-propanol vì ancol bậc 2 dễ bị dehidrat hơn ancol bậc 1.

Theo thời gian, hoạt tính xúc tác giảm dần, độ chọn lọc tăng. Điều này là hoàn toàn tuân theo quy luật thông thường của quá trình xúc tác. Khảo sát sơ bộ cho thấy Ga-MCM-22 mất hoạt tính sau ~ 3,5 h phản ứng, còn H-MCM-22 mất hoạt tính sau ~ 4 h phản ứng. Có thể sự xuất hiện của tâm Ga đã trở thành trung tâm gây sự tạo cốc - do khả năng xúc tác oxi hóa khử của nó - dẫn tới thời gian sống của xúc tác giảm.

IV - KẾT LUẬN

- Đã điều chế được vật liệu có cấu trúc MCM-22 và biến tính thành dạng Ga-MCM-22 bằng phương pháp trao đổi ion. Xác định được phần trăm trao đổi và hàm lượng Ga trong mẫu MCM-22 biến tính bằng phương pháp AAS.

- Đã xác định độ axit của xúc tác MCM-22 biến tính bằng phương pháp giải hấp phụ NH₃-TPD. Kết quả cho thấy độ axit của MCM-22 biến tính giảm so với H-MCM-22.

- Đã tiến hành phản ứng ankylation benzen trên xúc tác MCM-22 biến tính bằng etanol với các yếu tố ảnh hưởng: nhiệt độ, tốc độ thể tích, tỉ lệ mol nguyên liệu etanol/benzen, thời gian phản ứng. Thấy rằng, phản ứng ankylation benzen bằng etanol trên xúc tác MCM-22 biến tính diễn ra đồng thời theo hai cơ chế Langmuir-Hinshelwood và Rideal-Eley, trong đó cơ chế Rideal-Eley chiếm ưu thế hơn.

Công trình này được sự hỗ trợ của Chương trình cơ bản trong lĩnh vực Khoa học tự nhiên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Howley et al. US Patent. 5001296 (1991).
2. A. Corma et al. Applied Catalysis A, Vol. 129, P. 203 - 215 (1995).
3. N. Kumar, L. E. Lindfor. Applied Catalysis A, Vol. 147, P. 175 - 187 (1996).
4. R. Ravishankar, S. Sivasanker. Applied Catalysis A, Vol. 142, P. 47 - 59 (1996).
5. Donald W. Breck. Zeolite molecular sieves – Structure, Chemistry and Use, New York (1974).
6. Avenlino Corma, Hemenegildo Garcia. Chem. Rev, Vol. 103, P. 4307 - 4365 (2003).
7. Trần Thị Như Mai, Nguyễn Minh Thư, Lê Thị Dung, Nguyễn Hữu Bảo. Các báo cáo khoa học Hội nghị xúc tác và hấp phụ toàn quốc lần thứ III, 263 - 268 (2005).
8. Ngô Thị Thuận, Trần Thị Như Mai, Nguyễn Trường Sơn. Tạp chí Hóa học, số 1, Tr. 26 - 29 (2000).
9. K. A. Becker, H. G. Karge, W. D. Streubel. J. Catal., Vol. 28, P. 403 - 413 (1973).
10. Peng Wu, T. Komatsu, Tatsuaki Yashima. Microporous and Mesoporous Material, Vol. 53, P. 47 - 59 (1998).