

NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG ALKYL HÓA TOLUEN TRÊN XÚC TÁC BENTONIT BIẾN TÍNH

Trần Thị Việt Hoa - Trần Hữu Hải – Phan Thanh Sơn Nam

Trường Đại học Kỹ thuật

(Bài nhận ngày 14/04/2000,

hoàn chỉnh sửa chữa ngày 28/08/2000)

TÓM TẮT : Điều chế xúc tác bentonit biến tính bằng trao đổi với các ion Al^{3+} , Fe^{3+} và xác định hoạt tính của xúc tác trong phản ứng alkyl hóa toluen bằng tert- butylbromua. Phản ứng đạt hiệu suất cao.

Phản ứng alkyl hóa là phản ứng tổng hợp hữu cơ quan trọng và thông dụng để điều chế các dẫn xuất alkyl của hydrocacbon thơm.

Xúc tác cho phản ứng alkyl hóa thường sử dụng các axit lỏng, như H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF... hoặc các axit Lewis : $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$, BF_3 ...

Các loại xúc tác axit lỏng thường có nhược điểm ăn mòn thiết bị, độc hại cho môi trường, còn axit Lewis rất khó bảo quản do tính hút ẩm của nó.

Ngày nay người ta quan tâm đến loại xúc tác mới, có thể khắc phục các hạn chế trên, đồng thời có hoạt tính cao và có khả năng sử dụng nhiều lần. Trong đó bentonit được sử dụng để làm xúc tác cho phản ứng cracking hydrocacbon và các phản ứng tổng hợp hữu cơ như phản ứng alkyl hóa, nitro hóa, halogen hóa, dehydrat hóa v.v...

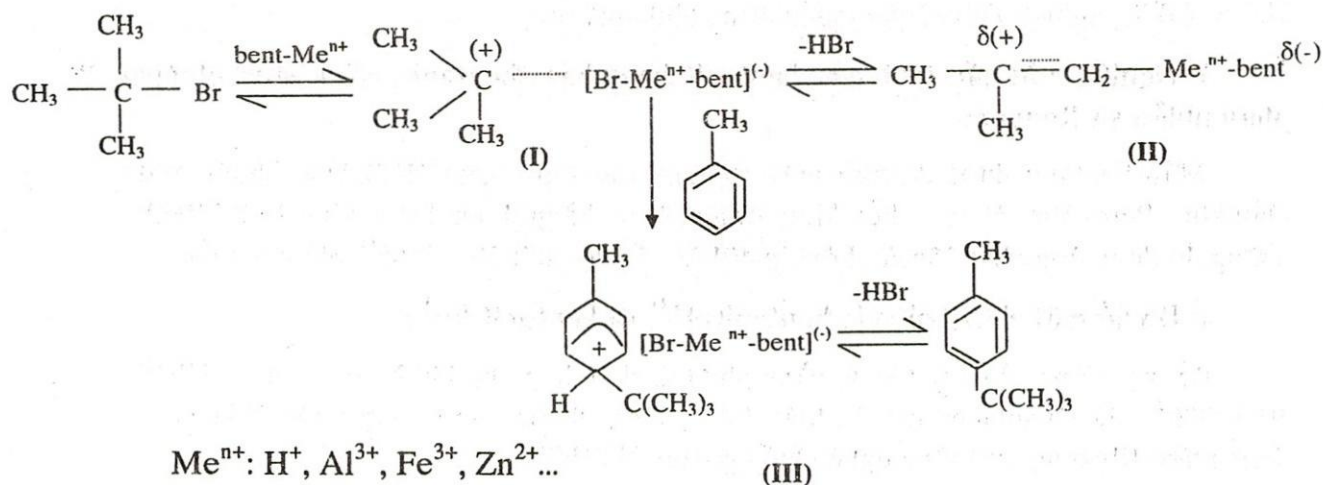
P.Laszlo và các cộng sự [1] đã nghiên cứu phản ứng alkyl hóa toluen, benzen, xilen và các hydrocacbon thơm khác trên xúc tác montmorillonit dưới tên thương mại K10, được trao đổi với muối kim loại chuyển tiếp khác nhau. Kết quả cho hiệu suất cao, thao tác dễ dàng và dễ tách sản phẩm.

Các nhà khoa học Việt Nam bước đầu nghiên cứu cấu trúc, biến tính bentonit Bình Thuận bằng cách trao đổi với các ion Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} ... làm xúc tác cho phản ứng alkyl hóa ở pha khí và lỏng và đạt độ chuyển hóa 80-100 % [2-4].

Ở Việt Nam mỏ khoáng sét trữ lượng bentonit rất lớn như Tam Dương (Vĩnh Phú), Di Linh (Lâm Đồng), Cổ Định (Thanh Hóa) và đặc biệt ở Bình Thuận có trữ lượng khoảng 75 triệu tấn. Chúng thuộc loại sét bentonit có hàm lượng montmorillonit (mont.) rất cao > 95% [5].

Đối với bentonit chế hóa bằng cách trao đổi với các cation kim loại có cấu trúc tương đối xếp, độ axit cao và tồn tại cả hai loại xúc tác là : tâm Lewis xúc tác cho phản ứng alkyl hóa và tâm Bronsted xúc tác cho phản ứng dehydro halogen hóa.

Cơ chế phản ứng alkyl hóa toluen bằng tert-BuBr có thể được giải thích như sau:



Cation cacboni (I) tạo thành hấp phụ trên bề mặt bentonit có khả năng chuyển hóa thành phức (III) khi tác dụng với toluen, hoặc (II). Phức (III) loại $\text{H}^{(+)}$ để trở thành sản phẩm tert-butyltoluen và (II) được hấp phụ trên bề mặt bentonit có thể chuyển hóa ngược lại hành cation (I) để tham gia phản ứng alkyl hóa.

Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu khả năng phản ứng alkyl hóa toluen bằng tert - butylbromua với xúc tác bentonit Bình Thuận được xử lý và biến tính với các ion kim loại Al^{3+} và Fe^{3+} .

THỰC NGHIỆM

1/ Sơ chế và tinh chế khoáng sét

Bentonit Bình Thuận nguyên khai được nghiền mịn và rây qua rây 100 Mesh để loại các tạp chất thô.

Tạo dung dịch huyền phù (10%) bentonit trong nước, khuấy liên tục trong 3 giờ, đổ dung dịch vào ống đong 1 lít, để lắng 24giờ. Sau đó dùng ống xi phông lấy phần trên, bỏ cặn lắng phía dưới.

Dựa vào tốc độ chìm lắng theo phương pháp Stokes, có mối tương quan giữa kích thước hạt và độ sâu ống xi phông trong dung dịch nên kích thước của hạt đạt $\leq 0,005\text{mm}$.

Phần lỏng hút được đem lọc hút chân không và sấy ở 120°C . Bentonit sau khi làm khô đem hoạt hóa bằng HCl 10%, khuấy liên tục trong 6 giờ ở 70°C , với tỷ lệ rắn: lỏng 1:10, sau đó đem lọc, rửa bằng nước cất đến hết ion $\text{Cl}^{(-)}$, sấy khô, nghiền mịn, thu được bentonit $-\text{H}^+$.

2/ Điều chế xúc tác bentonit trao đổi với ion Al^{3+} và Fe^{3+} :

Cân 13,35g AlCl_3 bột, hòa tan và định mức thành 1 lít, thu được dung dịch AlCl_3 0,1M. Lấy 50g bentonit hoạt hóa (bentonit- H^+) cho vào bình cầu 500ml, thêm vào 30ml AlCl_3 0,1M, lắp sinh hàn hồi lưu, đun cách thủy và khuấy liên tục trong nhiều giờ ở 70°C . Đối với mẫu có độ trao đổi trên 30% thì phải trao đổi nhiều lần, giữa các lần trao đổi phải rửa sạch ion $\text{Cl}^{(-)}$ và sấy mẫu 3 giờ ở 120°C . Mức độ trao đổi được xác định bằng nồng độ của cation kim loại trong dung dịch trước và sau khi tiến hành trao đổi.

Đối với bentonit- Fe^{3+} được tiến hành trao đổi tương tự như mẫu bentonit- Al^{3+} .

Các mẫu sau khi trao đổi xong đem lọc, rửa bằng nước cất hết ion Cl^{-} , sau đó sấy khô ở 120°C , nghiền mịn và bảo quản trong bình hút ẩm.

3/ Nghiên cứu cấu trúc của bentonit hoạt hóa (bentonit - H^{+}) bằng phương pháp nhiễu xạ Rongen:

Mẫu bentonit được đo trên máy Rongen Siemens của CHLB Đức, thuộc Viện Dầu khí - Petro Việt Nam ở điều kiện: ống phát tia bằng đồng, bước sóng $\lambda=1,5406\text{\AA}$, cường độ dòng ống phát 35mA, điện áp 40KV, tốc độ quét $2\theta = 3-65^{\circ}$, phim lọc Ni.

4/ Đo bề mặt riêng xúc tác bentonit- Al^{3+} và bentonit- Fe^{3+} :

Bề mặt riêng của xúc tác đo bằng phương pháp hấp phụ khí N_2 trên máy CHEM - BET 3000 của Quantachrome ở nhiệt độ N_2 lỏng, thuộc Viện công nghệ Hóa học - Trung tâm Khoa học và công nghệ Quốc gia tại TP. HCM.

5/ Đo độ axit của bent- H^{+} , bentonit- Al^{3+} và bentonit - Fe^{3+} :

Độ axit của chất xúc tác rắn được xác định bằng phương pháp hấp phụ và giải hấp NH_3 ở nhiệt độ cao.

0,1g xúc tác bentonit được cho vào 1 ống chữ U, hoạt hóa ở 500°C trong 3 giờ. Sau đó đem hấp phụ NH_3 đến khi bão hòa, tiến hành khử hấp phụ ở 100°C trong 4 giờ với dòng N_2 thổi qua có vận tốc 25m/phút. Sau đó tiến hành khử hấp phụ ở 200°C , 300°C và 500°C trong lò nung ổn định nhiệt.

Phương pháp tính toán dựa trên tác dụng thuốc thử Nestle khi có mặt NH_3 tạo tủa dạng hạt keo màu nâu đỏ và tiến hành đo độ hấp thu trên máy quang phổ spectronic "Genesys" 2PC. Dựa vào đường chuẩn "độ hấp thu / nồng độ" của dung dịch NH_4Cl để tính nồng độ NH_3 trong từng nhiệt độ.

Độ axit của mẫu xúc tác = tổng số mol NH_3 / khối lượng xúc tác bentonit đem đo [7].

6/ Khảo sát điều kiện phản ứng alkyl hóa toluen với tert-butylbromua:

Xúc tác bentonit - Al^{3+} và bentonit - Fe^{3+} trước khi sử dụng được hoạt hóa trong tủ sấy ở nhiệt độ 120°C trong 1 giờ. Cho lượng xúc tác, toluen và tert - butylbromua cần khảo sát vào bình phản ứng có lắp sinh hàn hồi lưu, gia nhiệt và khuấy bằng bếp đun khuấy từ. Khí HBr bay ra được sục vào bình chứa dung dịch H_2O . Sau khi phản ứng kết thúc, để nguội hỗn hợp phản ứng, lọc lấy phần chất lỏng và thu hồi xúc tác.

Các sản phẩm được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí trên máy sắc ký khí Giede 18.3.4 của CHLB Đức, với cột nhồi SE30 5% trên chromosorb, dài 3m và nhiệt độ phân tích 102°C .

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Kết quả phổ nhiễu xạ Rongen của bentonit Bình Thuận hoạt hóa bằng HCl 10% chứa thành phần mont. là chủ yếu.

Mũi nhiễu xạ ($\theta = 3,349$) và ($\theta = 4,285$) đặc trưng cho thạch anh, mũi ($\theta=3,03$) của canxi không có hiện diện trong phổ Rongen, điều này chứng tỏ trong quá trình xử lý với HCl 10% khoáng canxi bị loại hoàn toàn. Ngoài ra trong bentonit còn chứa một số khoáng sét khác như plagioglaz, felspat,....

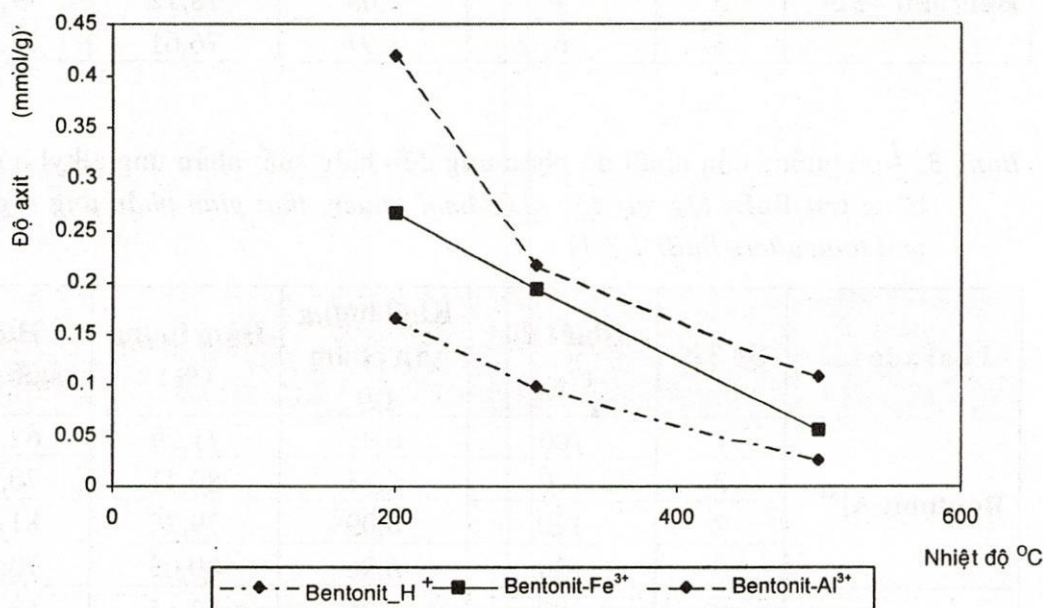
Diện tích bề mặt xúc tác thu được không cao, xúc tác bentonit – Al^{3+} có $S=55,21m^2/g$ và bentonit – Fe^{3+} có $S = 39,17m^2/g$. Tuy nhiên yếu tố bề mặt riêng chưa quyết định nhiều đến độ chuyển hóa phản ứng.

Kết quả nghiên cứu của các tác giả ở ĐH Quốc Gia Hà Nội [2] cho thấy, xúc tác bentonit– $Na^+ - Al^{3+}$ có $S = 58,17m^2/g$ đạt độ chuyển hóa trong phản ứng alkyl hóa 87,25%, còn xúc tác bentonit– $Na^+ - Fe^{3+}$ có $S = 75,5m^2/g$ đạt độ chuyển hóa 12,75%. Điều này khẳng định vai trò kim loại đem biến tính có ý nghĩa quyết định đến độ chuyển hóa.

Kết quả đo độ axit (bảng 1 hình 1) giảm dần theo thứ tự bentonit – $Al^{3+} >$ bentonit– $Fe^{3+} >$ bentonit – H^+ . Qua đó phần nào cũng lý giải được hoạt tính xúc tác bentonit– Al^{3+} cao hơn bentonit– Fe^{3+} trong phản ứng alkyl hóa toluen bằng tert– BuBr.

Bảng 1: Các kết quả đo độ axit

Mẫu	Nhiệt độ ($^{\circ}C$)			Độ axit tổng (mmol/g)
	200	300	500	
Bentonit_ H^+	0.164	0.098	0.025	0.287
Bentonit_ Fe^{3+}	0.267	0.194	0.056	0.517
Bentonit_ Al^{3+}	0.419	0.218	0.108	0.745



Hình 1: Đồ thị biểu diễn độ axit của xúc tác bentonit– Al^{3+} , bentonit– Fe^{3+} và bentonit– H^+ theo nhiệt độ

Bentonit– H^+ trao đổi với dung dịch $AlCl_3$ và $FeCl_3$ cùng nồng độ thì bentonit – Al^{3+} có độ axit cao hơn bentonit – Fe^{3+} .

Khi dùng dung dịch HCl 10% xử lý bentonit, ngoài mục đích loại khoáng canxi còn có tác dụng tạo các trung tâm Bronsted do có sự trao đổi proton H^+ với ion Na^+ trong mạng tinh thể mont. [8].

Yếu tố nhiệt độ nung xúc tác ảnh hưởng đến tỷ lệ tâm Bronsted–Lewis và kích thước mao quản của xúc tác [3.6]. Độ hoạt động của xúc tác bentonit– Al^{3+} và bentonit– Fe^{3+} được đánh giá qua phản ứng alkyl hóa toluen với tert-

butylbromua. Các yếu tố được khảo sát là thời gian, nhiệt độ phản ứng và tỷ lệ mol toluen/tert- butylbromua.

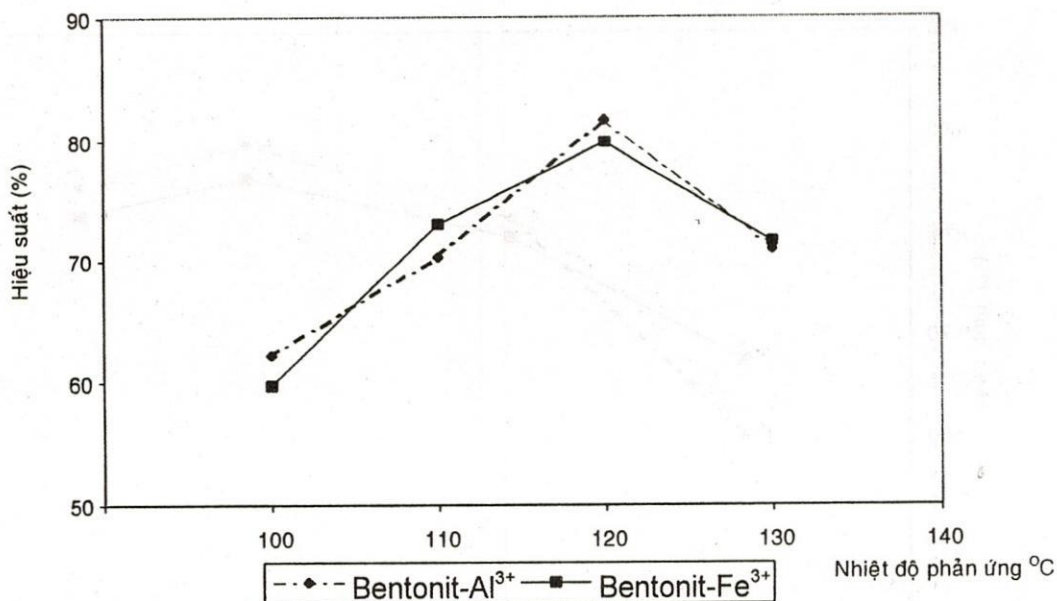
Từ kết quả bảng 2 cho thấy, 2 mẫu xúc tác bentonit – Al^{3+} và bentonit – Fe^{3+} có đặc tính xúc tác tốt cho phản ứng alkyl hóa. Hiệu suất phản ứng đạt trên 80% tại thời gian 4 giờ. Tuy nhiên khi tăng thời gian phản ứng thì hiệu suất giảm, nhất là đối với xúc tác bentonit – Al^{3+} .

Bảng 2: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất phản ứng alkyl hóa toluen bằng tert-BuBr (1g xúc tác /0,094mol toluen, nhiệt độ phản ứng $120^{\circ}C$, tỷ lệ mol toluen /tert-BuBr 1, 7:1)

Loại xúc tác	Số TN	Thời gian phản ứng (giờ)	Khối lượng sản phẩm (g)	Hàm lượng (%)	Hiệu suất phản ứng (%)
Bentonit-Al^{3+}	1	2	8,04	64,57	66,36
	2	4	8,09	79,25	81,64
	3	6	8,04	70,10	71,72
Bentonit – Fe^{3+}	4	2	7,96	74,72	75,67
	5	4	8,03	78,12	79,79
	6	6	7,97	76,61	77,47

Bảng 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất phản ứng alkyl hóa toluen bằng tert-BuBr (1g xúc tác /0,094mol toluen, thời gian phản ứng 4 giờ, tỷ lệ mol toluen/tert-BuBr 1,7:1)

Loại xúc tác	Số TN	Nhiệt độ ($^{\circ}C$)	Khối lượng sản phẩm (g)	Hàm lượng (%)	Hiệu suất (%)
Bentonit Al^{3+}	7	100	6,85	71,29	62,16
	8	110	6,87	80,41	70,28
	2	120	8,09	79,25	81,64
	9	130	6,96	80,03	70,91
Bentonit Fe^{3+}	10	100	6,36	73,65	59,62
	11	110	7,10	80,99	73,06
	5	120	8,03	78,12	79,79
	12	130	7,17	78,47	71,57



Hình 2: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng alkyl hóa toluen bằng tert-BuBr

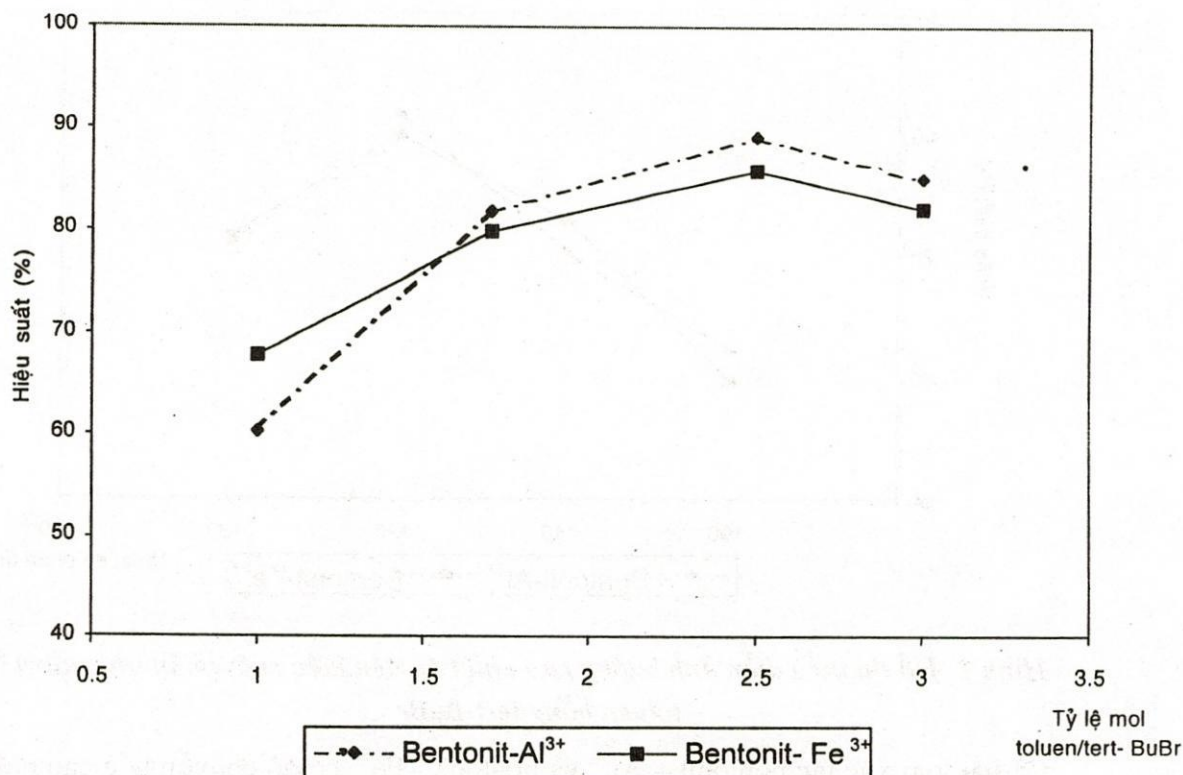
Cả hai loại xúc tác bentonit – Al³⁺ và bentonit – Fe³⁺ có độ chuyển hóa cao nhất ở nhiệt độ 120°C. (kết quả ở bảng 3 hình 2). Khi tăng nhiệt độ từ 100 lên 120°C hiệu suất phản ứng tăng nhanh, tăng tiếp nhiệt độ lên đến 130°C hiệu suất phản ứng giảm. Ở nhiệt độ cao phản ứng dehydrobromua của tert – butylbromua chiếm chủ yếu.

Trong phản ứng alkyl hóa toluen bằng các dẫn xuất alkylhalogenua luôn có sự cạnh tranh với phản ứng tách hydrohalogenua từ alkylhalogenua tạo anken. Tuy nhiên nhờ trung tâm Bronsted mà anken tạo thành hấp phụ lên xúc tác và cùng tham gia vào phản ứng. Điều đó chứng tỏ bentonit tồn tại cả 2 loại trung tâm xúc tác, đây là ưu điểm của khoáng mont. mà xúc tác axit bazơ rắn khác không có được.

Kết quả ở bảng 4 cho thấy cả hai loại xúc tác bentonit-Al³⁺ và bentonit-Fe³⁺ đạt hiệu suất cực đại ở tỷ lệ mol toluen/ tert – BuBr 2,5:1. Lượng toluen dư làm tăng hiệu suất phản ứng alkyl hóa một lần.

Bảng 4: Ảnh hưởng của tỷ lệ mol toluen/tert-BuBr đến độ hiệu xuất phản ứng alkyl hóa (1g xúc tác /0,094mol toluen, nhiệt độ phản ứng 120°C và thời gian phản ứng 4 giờ)

Loại xúc tác	Số TN	Tỷ lệ mol toluen/ tert-BuBr	Khối lượng sản phẩm (g)	Hàm lượng (%)	Hiệu suất (%)
Bentonit.-Al ³⁺	13	1:1	7,88	60,18	60,34
	2	1,7:1	8,09	79,25	81,64
	14	2,5:1	8,40	83,24	89,03
	15	3:1	8,32	80,13	84,84
Bentonit -Fe ³⁺	16	1:1	7,56	70,19	67,82
	5	1,7:1	8,03	78,25	79,79
	17	2,5:1	8,10	82,77	85,57
	18	3:1	7,87	81,72	81,86



Hình 3 : Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng tỷ lệ mol toluen/tert – BuBr đến hiệu suất phản ứng

Xúc tác bentonit-Al³⁺ cho hiệu suất phản ứng cao hơn (89,04%) bentonit-Fe³⁺ (85,27%). Ở tỷ lệ mol toluen/tert-butylbromua 3:1, hiệu suất phản ứng giảm dần trên cả 2 loại xúc tác. Do khi lượng toluen quá dư sẽ làm hỗn hợp phản ứng khó đạt đến nhiệt độ 120°C.

Kết quả phân tích các mẫu sản phẩm trên máy sắc ký khí Giede 18.3.4 (Bộ môn CN Hóa lý – Trường ĐHKT TP. HCM) cho thấy có 2 mũi của toluen và tert – butyltoluen ứng với thời gian lưu là 6,25 phút và 37,12 phút. Sắc ký đồ của tert – butyltoluen chỉ cho 1 mũi duy nhất. Do điều kiện cột phân tích sắc ký quá ngắn (3m) nên không tách được các đồng phân.

Hai mẫu số 2 và 5 được gửi phân tích sắc ký khí ở Trung tâm dịch vụ số 2 Nguyễn Văn Thủ-TP. HCM, với cột mao quản 250 C.2/BP1-0,25, dài 45m và nhiệt độ phân tích là 250°C. Kết quả cho 1 mũi của toluen và 2 mũi của 2 đồng phân tert– butyltoluen.

KẾT LUẬN

1) Phản ứng alkyl hóa toluen bằng tert – butylbromua với xúc tác bentonit biến tính bằng các ion kim loại Al³⁺ và Fe³⁺ cho hiệu suất cao.

2) Hiệu suất phản ứng đối với xúc tác bentonit –Al³⁺ đạt 89,04% và bentonit-Fe³⁺ 85,27%, ở điều kiện:

- Nhiệt độ phản ứng : 120°C
- Thời gian phản ứng : 4 giờ
- Tỷ lệ mol toluen/tert – butylbromua : 2,5:1
- Lượng xúc tác : 1g/0,094mol toluen

3) Việc nghiên cứu thay thế xúc tác axit Lewis bằng xúc tác bentonit biến tính với các ion kim loại trong phản ứng alkyl hóa hydrocacbon thơm và các phản ứng tổng hợp hữu cơ khác cần được tiếp tục.

THE ALKYLATION OF TOLUENE WITH MODIFIED BENTONITE CATALYST.

Tran Thi Viet Hoa - Tran Huu Hai - Phan Thanh Son Nam

ABSTRACT: Modified bentonite catalyst was prepared by Al^{3+} , Fe^{3+} cation-exchanged method. The catalytic activity was investigated in toluene alkylation with tert-butyl bromide. The alkylation reaction gave high yield.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] P.Laszlot Accouts of chemical research 19, P.121, 1986.
- [2] Nguyễn Đức Châu, Trương Minh Lương, Ngô Thị Thuận - Tạp chí hóa học, T.36, tr. 46-50 - 1998.
- [3] Ngô Thị Thuận, Nguyễn Văn Bình, Hoa Hữu Thu - Tạp chí hóa học T.36, số 3, tr. 58-62, 1998.
- [4] Nguyễn Đức Châu, Trương Minh Lương, Hồ Văn Thành, Ngô Thị Thuận, Nguyễn Thanh Trí - Tuyển tập các công trình khoa học toàn quốc, tr. 245-248, 1997.
- [5] Hồ Vương Bình, Phan Văn An - Báo cáo đánh giá triển vọng và sử dụng bentonit kiềm Bình Thuận, Hà Nội 1990.
- [6] T.Cseri, S. Bekassy, F. Figueras, S. Rizner - J.Mol. Catalysis, A. Chemical, 98, P.101 - 107, 1995.
- [7] Trần Thanh Phương - Luận án Phó Tiến sĩ khoa học, Viện khoa học Việt Nam - Phân viện khoa học Việt Nam tại TP. Hồ Chí Minh.
- [8] Ngô Thị Thuận, Nguyễn Văn Bình, Hoa Hữu Thu, Nguyễn Việt Thắng - Tạp chí hóa học và công nghiệp hóa chất số 3, tr. 23-27, 1999.