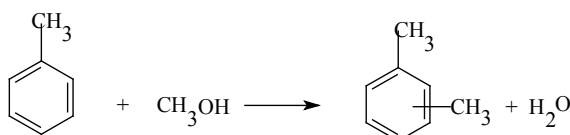


ANKYL HÓA TOLUEN BẰNG METANOL TRÊN XÚC TÁC ZEOLIT

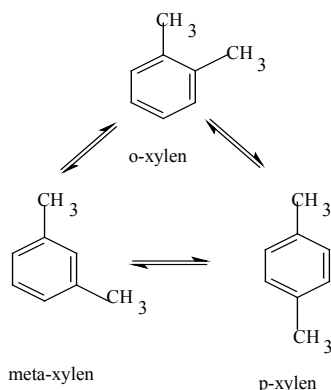
ĐẶNG ĐÌNH BẠCH, NGUYỄN QUANG TÙNG, MAI TUYẾN

I. MỞ ĐẦU

Trong công nghiệp chế biến và hóa dầu hiện đại, hydrocacbon thơm là sản phẩm của quá trình reforming xúc tác. Thông thường, theo quá trình đó, toluen thu được lượng lớn hơn và rẻ hơn, trong lúc đó, xylen luôn luôn thiếu hụt, vì được sử dụng nhiều, đặc biệt *p*-xylen là nguyên liệu quý để sản xuất sợi polyeste [1, 2]. Do đó, cho đến nay, trong công nghiệp đã áp dụng một số quá trình chuyển hóa toluen thành xylen [3]. Nhờ quá trình bất đối hóa, từ một mình toluen có thể nhận được đồng thời cả xylen và benzen. Trong quá trình transalkyl hóa, các nhóm methyl được phân bố lại giữa toluen và trimetylbenzen để tạo ra xylen. Phản ứng ankyt hóa toluen bằng metanol thành xylen được bắt đầu nghiên cứu trên xúc tác zeolit từ năm 1970 [4]. Do metanol được sản xuất lượng lớn trong công nghiệp và tương đối rẻ, nên quá trình methyl hóa toluen thành xylen được quan tâm nghiên cứu nhiều [5, 6]. Sản phẩm của quá trình này gồm xylen và nước.



Hỗn hợp các xylen thu được có thể bao gồm cả ba đồng phân *ortho*-, *meta*- và *para*-xylen



Theo nhiệt động học, tại trạng thái cân bằng, *m*-xylen có hàm lượng lớn nhất, khoảng 52%, còn *o*- và *p*-xylen có hàm lượng gần bằng nhau và vào khoảng 24% [7]. Để thu được hàm lượng lớn hơn của *p*-xylen, cần sử dụng xúc tác có hoạt độ và độ lựa chọn cao và tiến hành phản ứng trong những điều kiện thích hợp.

Đã có được nhiều dữ kiện cho thấy rằng để hoạt hóa phản ứng ankyt hóa toluen bằng metanol, những xúc tác axit [8,9], ví dụ, zeolit cho hiệu quả cao [10], vì zeolit vừa có những trung tâm axit Bronsted vừa có hiệu ứng lưới phân tử, nên vừa có hoạt độ xúc tác cao, vừa có thể có độ lựa chọn cao đối với *p*-xylen. Tuy nhiên, cho đến nay, về những điều kiện tối ưu cho phản ứng này còn ít được chú ý nghiên cứu.

Trong công trình này, chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu quá trình ankyl hóa toluen bằng metanol trên xúc tác zeolit Y biến tính nhằm xác định những điều kiện thu được hàm lượng *p*-xylen cao nhất.

II. THỰC NGHIỆM

Xúc tác: Zeolit loại Y đầu có thành phần gồm (%) Na₂O 12,01; Al₂O₃ 19,87 và SiO₂ 67,86. Trao đổi ion với cation Mg²⁺ được tiến hành trong dung dịch MgCl₂ 0,1 N ở nhiệt độ phòng cho đến khi đạt mức độ trao đổi ion 64%. Hàm lượng Na được phân tích bằng phương pháp quang kế ngọn lửa. Trước khi tiến hành phản ứng, xúc tác được tạo viên với kích thước hạt 0,25 - 0,50 mm và được hoạt hóa trong dòng không khí khô trong 3 giờ.

Toluen và metanol là sản phẩm tinh khiết sắc kí khí.

Phản ứng được tiến hành trên hệ thống dòng. Sản phẩm phản ứng được phân tích bằng sắc kí khí.

Thực nghiệm được tiến hành khi thay đổi đồng thời 3 thông số là nhiệt độ phản ứng (x_1), tốc độ thể tích (x_2) và tỉ số mol toluen/metanol (x_3). Nhiệt độ phản ứng lấy giá trị gốc là 340°C với bước thay đổi là 20°C. Tốc độ thể tích lấy giá trị gốc là 0,98 h⁻¹ và bước thay đổi là 0,20 h⁻¹. Tỉ số mol có giá trị gốc là 1,0 và bước thay đổi là 0,25. Những đại lượng thu được từ các thí nghiệm là hiệu suất tổng cộng của xylen Y_x (mol%) và thành phần *p*-xylen Y_p (mol%) trong hỗn hợp các xylen. Kết quả thí nghiệm được xử lý theo phương pháp quy hoạch thực nghiệm [11].

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đã tiến hành 20 thí nghiệm, trong đó, số thí nghiệm cơ sở là $2^3 = 8$, số thí nghiệm ở các điểm sao là $N_\alpha = 6$ và số thí nghiệm trung tâm là $N_0 = 6$.

Bảng 1 trình bày những giá trị được xử lý theo phương trình bậc hai có dạng:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2,$$

trong đó, b_0 , b_i , b_{ij} và b_{ii} là các hệ số hồi quy. Giá trị của những hệ số này được tìm thấy từ các phép tính trên cơ sở những dữ kiện trong bảng 1 và được nêu trong bảng 2.

Bảng 1. Hiệu suất chung của xylen và thành phần *p*-xylen trong sản phẩm metyl hóa toluen trên xúc tác zeolit (mol%)

No.	X_0	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	X_1^2	X_2^2	X_3^2	Y_x	Y_p
1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	38,0	37,9
2	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	29,7	46,1
3	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	27,5	36,3
4	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	+1	24,5	44,6
5	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	+1	28,3	29,3
6	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	20,8	36,2
7	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	27,0	38,2
8	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	21,6	44,5
9	+1	+1,682	0	0	0	0	0	2,829	0	0	28,3	31,9

10	+1	-1,682	0	0	0	0	0	2,829	0	0	19,0	48,6
11	+1	0	+1,682	0	0	0	0	0	2,829	0	21,0	36,7
12	+1	0	-1,682	0	0	0	0	0	2,829	0	22,6	33,8
13	+1	0	0	+1,682	0	0	0	0	0	2,829	28,6	37,8
14	+1	0	0	-1,682	0	0	0	0	0	2,829	35,7	41,7
15	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	17,1	42,6
16	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	19,0	44,4
17	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18,5	45,7
18	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18,8	43,0
19	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18,1	44,7
20	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	17,4	43,1

Bảng 2. Các hệ số hồi quy và chỉ số có nghĩa của chúng

		b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃
Y _x		18,10	3,14	-1,45	-2,34	-0,93	0,20	1,90	2,27	1,26	5,1
	T{b}	58,38	15,70	7,26	11,70	3,44	0,74	7,03	11,35	6,30	25,5
Y _p		43,82	-3,86	1,39	-1,70	0,10	0,41	2,54	-1,54	-2,78	-1,19
	T{b}	89,42	12,06	4,34	5,30	0,23	0,95	5,90	4,80	8,60	3,72

Trong bảng 2 cũng nêu những giá trị của chỉ số student **t{b}** [12] đối với các hệ số hồi quy tương ứng để đánh giá mức độ có nghĩa của những hệ số đó.

Đối với những trường hợp có hệ số tự do $k_0 = N_0 - 1 = 6 - 1 = 5$ và mức độ tin cậy 95%, thì chỉ số student là 2,57. Sau khi loại ra những hệ số hồi quy có chỉ số student nhỏ hơn giá trị 2,57, đã thu được hai phương trình sau đây:

$$\hat{Y}_x = 18,10 + 3,14x_1 - 1,45x_2 - 2,34x_3 - 0,93x_1x_2 + 1,90x_2x_3 + 2,27x_1^2 + 1,26x_2^2 + 5,1x_3^2 \quad (1)$$

$$\hat{Y}_p = 43,82 - 3,86x_1 + 1,39x_2 - 1,70x_3 + 2,54x_2x_3 - 1,54x_1^2 - 2,78x_2^2 - 1,19x_3^2. \quad (2)$$

Mức độ hợp lí của những phương trình nói trên được kiểm tra theo chỉ số Fisher F [12]. Đối với phương trình (1), đã tìm thấy giá trị $F = 4,43$, còn giá trị chuẩn của F cho trường hợp có mức độ tin cậy 95%, số bậc tự do $k_0 = N_0 - 1 = 5$ và $k_1 = 20 - 9 - 5 = 6$ là $F_c = 4,95$. Đối với phương trình (2), đã tìm thấy giá trị $F = 1,56$, còn giá trị chuẩn của F cho trường hợp có mức độ tin cậy 95%, số bậc tự do $k_0 = 5$ và $k_1 = 20 - 8 - 5 = 7$ là $F_c = 4,88$. Như vậy, cả hai phương trình (1) và (2) đều hợp lí và chúng có thể được chấp nhận để mô tả quá trình ankyl hóa toluen bằng metanol trên xúc taceolit Y có mức độ trao đổi ion Mg 64%, trong những khoảng biến thiên đã sử dụng của nhiệt độ phản ứng, tốc độ thể tích và tỉ số mol toluen/metanol.

Trên cơ sở hai phương trình (1) và (2), sau khi lấy đạo hàm riêng theo x_i , đã tìm thấy tọa độ của các điểm dừng (x_{is}) như nêu trong bảng 3.

Bảng 3. Tọa độ của các điểm dừng đối với hiệu suất xylen và thành phần *p*-xylen

X _{1S}	X _{2S}	X _{3S}	Y _S
-0,68	0,06	0,35	Y _{XS} =36,82mol%
326,4°C	0,99 h ⁻¹	1,087	
-2,50	0,50	-1,42	Y _{PS} =41,99mol%
290°C	0,88 h ⁻¹	0,645	

Khi chuyển các phương trình (1) và (2) thành dạng chính tắc [13], đã nhận được những phương trình sau đây:

$$Y_x - 36,82 = 2,09X_1^2 + 0,26X_2^2 + 6,28X_3^2 \quad (3)$$

$$Y_p - 41,99 = -4,89X_1^2 - 1,09X_2^2 + 0,48X_3^2 \quad (4)$$

Những phương trình dạng chính tắc cho phép nhận định về chiều hướng tác dụng của các thông số động học phản ứng.

Theo các phương trình (3) và (4) có thể nhận thấy rằng nếu tăng giá trị của các yếu tố nhiệt độ phản ứng và tốc độ thể tích, trong khi hiệu suất xylen tăng lên, thì thành phần *p*-xylen lại giảm, trong đó, ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng lớn hơn. Về ảnh hưởng của tỉ số mol toluen/metanol đối với hiệu suất xylen và thành phần *p*-xylen nhận thấy có chiều hướng giống nhau, tức là khi tăng giá trị của yếu tố này trong vùng các điều kiện được áp dụng ở đây, thì có lợi, nhất là về hiệu suất xylen. Kết quả này phù hợp với nhiều dữ kiện thực nghiệm thu được trong các công trình của những tác giả khác [8, 14]. Những kết quả thu được trong công trình này của chúng tôi khi thay đổi đồng thời các thông số động học cũng chứng tỏ rằng trên xúc tác zeolit có thể đạt được độ lựa chọn *p*-xylen vượt hơn nhiều so với trạng thái cân bằng nhiệt động học. Điều đó có ý nghĩa thực tiễn đáng quan tâm, vì như đã nói trên, những điều kiện phản ứng đảm bảo thu được hàm lượng lớn hơn của *p*-xylen trong quá trình ankyl hóa toluen bằng metanol luôn luôn là mục tiêu theo đuổi của các công trình nghiên cứu khoa học định hướng cho những ứng dụng thực tế.

Lời cảm ơn. Công trình này được thực hiện với sự tài trợ về kinh phí của Chương trình nghiên cứu cơ bản trong lĩnh vực khoa học tự nhiên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori - New solid acids and bases, Their Catalytic Properties, Kondansha-Tokyo, Elsevier-Amsterdam, 1989, p.225.
2. D. L. Johnson, R. G. Tinger, R. A. Ware, S. Yurchak - US. Pat. **6** (2003) 642, 426.
3. А. Д. Сулимов - Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья, Москва, Изд. "Химия", 1975, стр.278.
4. T. Yashima, H. Ambad, K. Yamasaki, M. Katsuta, N. Hara - J.Catal. **16** (1970) 273.
5. Nguyễn Bá Xuân, Mai Tuyên, Bùi Thị Bao - Hội nghị Xúc tác và Hấp phụ toàn quốc lần thứ II, Hà Nội, 6-2001, tr.379.
6. G. D. Mohr, R. S. Smith - US.Pat. **5** (1999) 994, 603.
7. S. H. Brown, M. F. Mathias, R. A. Ware, D. H. Olson - US. Pat. **6** (2003) 504, 072.

8. Aboul-Gheit K. Ahmed - Aboul-Fôthuth M.Sameh, Wmam A. Eman, and Ahmed M.Sahar - J.Chin.Chem.Soc. **51**(4) (2004) 817-826.
9. E. B. Pomakhina, I. I. Ivanova, Y. G. Kolyagin, and A. I. Rebrov - Proc.NATO ARW Magnetic Resonance in Colloid and Interface Sciênc, Peterburg, June, 26-30, 2001, p.36.
10. S. H. Brown, M. F. Mathias, and R. A. Ware - D. H. Olson **6** (2002) 423, 879.
11. Б. Божанов И. Вучков - Статистически методи за моделиране и оптимизиране на многофакторни обекти, "Техника", София, 1973.
12. П. М. Малыцев, Н. А. Емельянова - Основа научных исследований, Киев, 1982
13. А.Г.Бондарь, Г. А. Станюха, Планирование эксперимента в химической технологии, Киев, 1976.
14. Mai Tuyen, Chr.Dimitrov - React. Kinet. Catal. Lett. **22** (1983) 154.

SUMMARY

ALKYLATION OF TOLUENE WITH METHANOL BY ZEOLITE CATALYST

Alkylation of toluene with methanol is carried out using zeolite catalyst. The reaction is performed by changing simultaneously values of reaction temperature, volume speed and toluene to methanol molar ratio. The experimental data are treated using the method of experimental planning. The obtained results demonstrate that on the zeolite catalysts the optimized reaction parameters are found for reaching much higher content of p-xylene in comparison with those permitted by thermodynamic equilibrium.

Địa chỉ:

Đặng Đình Bạch, Nguyễn Quang Tùng,
Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.
Mai Tuyên, Viện Hóa học Công nghiệp.

Nhận bài ngày 24 tháng 9 năm 2004