

NGHIÊN CỨU CHUYỂN HÓA AXETON THÀNH ĐİAXETON ANCOL VÀ MESITYL OXIT TRÊN NHỰA ANIONIT

Nguyễn Quang Tùng¹, Nguyễn Xuân Cảnh¹
Đặng Đình Bạch², Mai Tuyên³, Vũ Thị Thu Hà³

¹Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

³Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam

Đến Tòa soạn ngày: 10/6/2010

1. MỞ ĐẦU

Điaxeton ancol (DAA) và mesityl oxit (MO) là những sản phẩm công nghiệp hữu ích thu được từ quá trình chuyển hóa axeton. DAA được sản xuất bằng sự ngưng tụ chọn lọc của axeton. DAA là một hợp chất hữu cơ có vai trò quan trọng trong công nghiệp, DAA chủ yếu được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp hóa chất tinh khiết, công nghiệp giấy và nhựa [4], gần đây DAA còn được dùng làm chất tẩy rửa kim loại, chất tẩy nhờn, tẩy màu cho công nghiệp dệt may và dùng làm chất tẩy rửa cho bộ chế hòa khí trong động cơ ô tô [5]. Loại nước của DAA thu được 4-metyl-3-penten-2-on, thường gọi là mesityl oxit (MO), MO có nhiều ứng dụng khác nhau, nó được sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình sản xuất metyl isobutyl xeton. Ngưng tụ MO với axeton cho ta các sản phẩm ngưng tụ ba phân tử như phoron, isophoron.

Trước đây, sản phẩm DAA thu được bằng cách thực hiện phản ứng ngưng tụ aldol giữa hai phân tử axeton với nhau với xúc tác đồng thể là dung dịch bazơ loãng hoặc kiềm rượu. Phản ứng ngưng tụ aldol trên xúc tác bazơ đồng thể gặp nhiều bất lợi như sự xuất hiện các phản ứng phụ không theo ý muốn, các bước tách và làm sạch sản phẩm mất nhiều thời gian và tốn kém, ăn mòn thiết bị và gây ô nhiễm môi trường, đặc biệt là không áp dụng được trong công nghiệp để sản xuất lượng lớn.

Để làm giảm thiểu số chất độc hại thải ra môi trường, việc thay đổi các xúc tác truyền thống bằng các xúc tác mới (các chất xúc tác rắn) sẽ làm giảm thiểu lượng chất độc thải ra môi trường cũng như các bước làm sạch sản phẩm cũng đơn giản hơn [4, 5], như tổng hợp metylbenzoat bằng phương pháp metoxycacbon hóa axetophenol và đimetylcacbonat bằng các chất xúc tác kiềm rắn [2]. Phản ứng đồng phân hóa liên kết đôi $C = C$ cũng được quan tâm nhiều vì các ứng dụng to lớn của nó trong ngành công nghiệp sản xuất các chất hương liệu [3, 6], như tổng hợp hương hoa nhài. Xúc tác bazơ rắn còn được sử dụng cho phản ứng ngưng tụ aldol – croton, phản ứng ngưng tụ Knoevenagel [1, 7].

Nhựa anionit dễ kiểm lại rẻ tiền, mặt khác trên bề mặt của nó lại có sẵn những nhóm hidroxyl vì vậy có thể sử dụng làm xúc tác cho phản ứng chuyển hóa axeton thành điaxeton ancol và mesityl oxit.

Trong bài báo này chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu chuyển hóa axeton thành điaxeton ancol và mesityl oxit trên nhựa anionit. Những kết quả nghiên cứu về quá trình chuyển

hóa axeton trên các xúc tác bazơ khác nhau sẽ lần lượt công bố trong các công trình nghiên cứu tiếp theo.

2. PHẦN THỰC NGHIỆM

2.1. Chuẩn bị xúc tác

Xúc tác được dùng là nhựa Anionit Prurrolite A400 do Trung Quốc sản xuất. Trước khi thực hiện phản ứng, nhựa anionit được xử lý trước như sau: ngâm trong 500 ml dung dịch NaOH 0,5 M, khuấy đều trong 4 giờ, sau đó rửa bằng nước cất nhiều lần cho đến trung tính. Thu hồi nhựa anionit rồi làm khô ở 40°C dưới áp suất thấp, rồi xử lý ở các nhiệt độ khác nhau ở áp suất thường trong 1,5 giờ.

2.2. Phản ứng ngưng tụ aldol của axeton

Phản ứng ngưng tụ aldol của axeton ở pha lỏng được thực hiện trong bình cầu 3 cổ, đáy tròn, dung tích 100 ml có sinh hàn hồi lưu. Cho 47 ml đioxan và 2 ml axeton vào bình cầu. Gia nhiệt đến 56°C, sau đó cho tiếp 3 gam xúc tác là nhựa anionit đã được chuẩn bị ở trên vào bình cầu, máy khuấy từ tốc độ 350 vòng/phút được dùng trong suốt quá trình phản ứng.

Tách loại dung môi và lượng axeton phản ứng còn dư bằng cất quay. Tách loại DAA và MO bằng hệ dung môi n-hexan:etylaxetat với tỷ lệ 5 : 1.

2.3. Xác định cấu trúc của xúc tác và nhận dạng sản phẩm của phản ứng

Phương pháp đo phổ hồng ngoại đã được sử dụng để xác định cấu trúc của xúc tác.

Nhận dạng sản phẩm phản ứng bằng các phương pháp sau: sắc kí khối phổ (GC-MS), phổ hồng ngoại (IR), xác định chỉ số khúc xạ và đo nhiệt độ nóng chảy.

Định lượng sản phẩm của phản ứng bằng phương pháp chuẩn nội trên máy sắc kí GC – MS AJLENT 6890N, cột mao quản DV5 có kích thước 30 × 0,25 × 0,25, detector FID. Sử dụng khí mang He với tốc độ 0,5ml/phút, sử dụng nonanol làm chất chuẩn. Chương trình nhiệt độ của quá trình phân tích như sau: Nhiệt độ đầu 55°C, giữ 2 phút, nâng 5°/phút đến 70°C, nâng 10°/phút đến 250°C, giữ 4 phút.

Độ chuyển hóa của axeton được tính theo hệ thức sau:

$$x(\%) = \frac{m_a}{m_o} (\%)$$

trong đó, m_a là số mol axeton chuyển hóa, m_o là số mol axeton ban đầu.

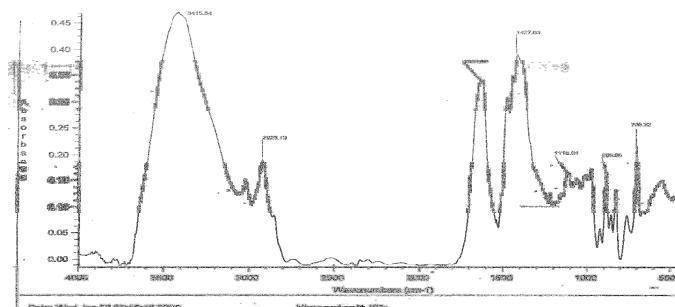
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định cấu trúc của xúc tác bằng phổ hồng ngoại IR

Xúc tác được dùng trong phản ứng aldol hóa axeton thành DAA và MO là nhựa anionit Prurrolite A400, nên cần phải kiểm tra trước khi đem sử dụng. Cấu trúc của nhựa anionit được kiểm tra bằng phổ hồng ngoại IR, hình 1. Một số đặc điểm chính về tính chất và cấu trúc của nhựa anionit được giới thiệu trong bảng 1.

Bảng 1. Một số đặc điểm chính của nhựa Anionit Prurolite A400

Hợp chất	Màu sắc	t ⁰ phân hủy (°C)	Phổ IR(cm ⁻¹)				
			O-H	=C-H	-C-H	-C-N	C ₆ H ₅ -CH
Nhựa anionit	Vàng óng	80	3415	3020	2925	1635	1118



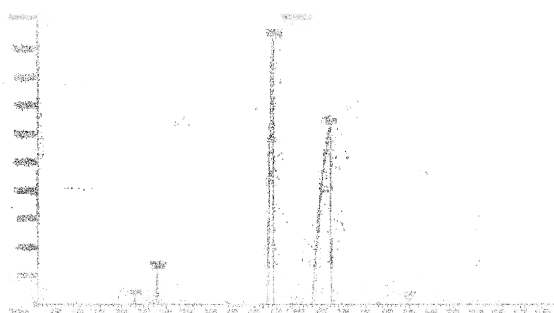
Hình 1. Phổ IR của nhựa anionit Prurolite A400

Vạch có tần số bằng: 3415 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH⁻ tham gia vào liên kết hydro; 3020 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-H trong vòng benzen; 2925 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C-H no kiểu -CH₂ hoặc -CH₃ liên kết với vòng benzen hoặc với N của nhóm -(CH₃)₃N⁺; 1635 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-N, nhóm (CH₃)₃N⁺; 1118 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-H no gắn với vòng benzen.

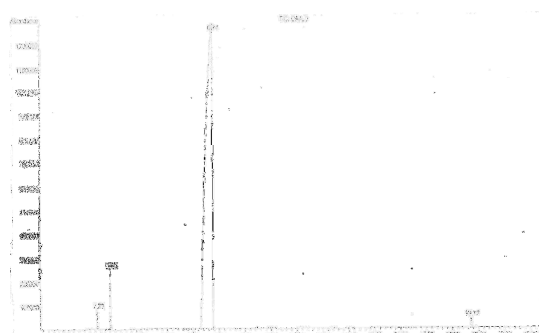
Từ các dữ kiện trên, có thể dự đoán nhựa anionit mang các nhóm hydroxyl trên bề mặt, đó là nhóm -(CH₃)₃N⁺OH⁻ hoạt tính được gắn trên polistiren, có cấu tạo: $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right] \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{OH}^-$

3.2. Phản ứng ngưng tụ axeton trong pha lỏng

3.2.1. Nhận dạng sản phẩm phản ứng DAA



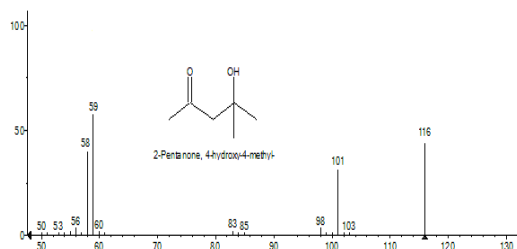
Hình 2. Sắc kí đồ của hỗn hợp sản phẩm đã loại bỏ dung môi



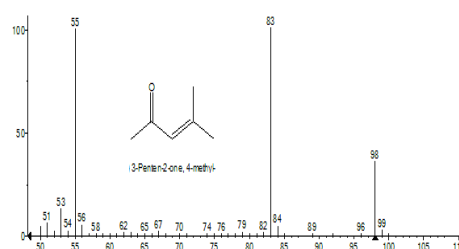
Hình 3. Sắc kí đồ của sản phẩm DAA

Hỗn hợp sản phẩm phản ứng sau khi tách loại dung môi được đem đi nhận dạng bằng GC – MS, hình 2. Hệ dung môi n-hexan : etylaxetat = 5 : 1 được sử dụng để tách thu sản phẩm DAA. Sắc kí đồ của DAA được thể hiện trên hình 3.

Trên sắc kí đồ của sản phẩm phản ứng ngưng tụ axeton xuất hiện 2 đỉnh chính (hình 2), một đỉnh ứng với thời gian lưu 6,71 còn đỉnh kia ứng với thời gian lưu 5,40. Các kết quả thu được từ phân tích MS cho thấy đỉnh ứng với thời gian lưu 6,71 là của DAA (M = 116) còn đỉnh ứng với thời gian lưu 5,40 là của MO (M = 98). Các pic nhỏ chiếm tỷ lệ không đáng kể có thể là của các tạp chất có lẫn trong hỗn hợp sản phẩm.

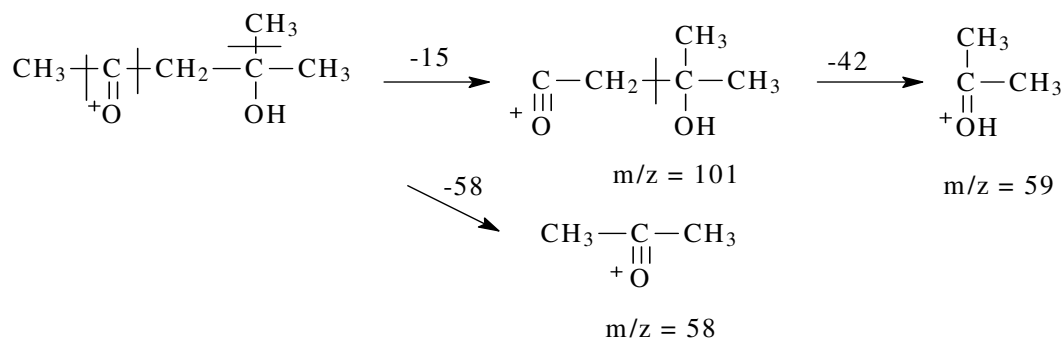


Hình 4. Phổ khối lượng của DAA

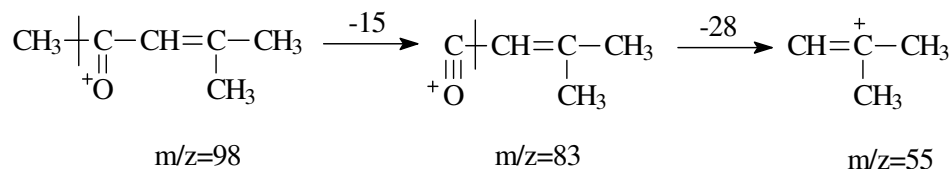


Hình 5. Phổ khối lượng của MO

Kết quả phân tích phổ khối lượng của sản phẩm DAA, hình 4 (pic có thời gian lưu 6,75, hình 3) thu được 4 mảnh chính có tỷ số m/z tương ứng là 116, 101, 59, 58. Từ đó có thể đưa ra cơ chế phân mảnh của DAA, sơ đồ 1.



Phân tích phổ khối lượng của sản phẩm MO (pic có thời gian lưu 5,39, hình 5), thấy có 3 mảnh chính có tỷ số m/z tương ứng là 98, 83, 55. Từ các kết quả phân tích trên đây, cho phép đưa ra sơ đồ phân mảnh MO trên phổ khối lượng, sơ đồ 2.



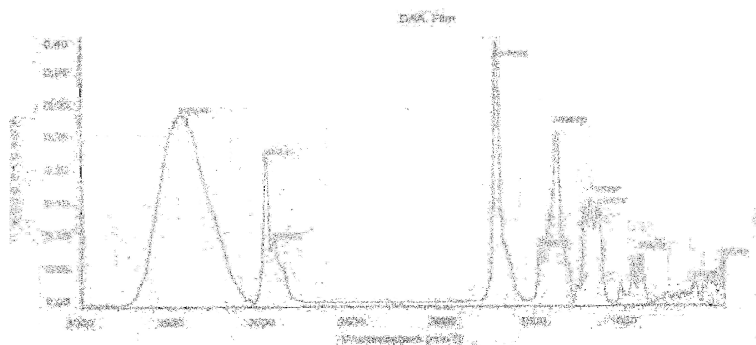
Sơ đồ 2. Sơ đồ phân mảnh của sản phẩm MO

DAA còn được nhận dạng thông qua tính chất vật lí (bảng 2) và phổ hồng ngoại, hình 6.

Bảng 2. Một số tính chất vật lí của DAA

Hợp chất	Trạng thái tập hợp	Màu sắc	$t_{\text{sôi}}^0(^{\circ})$	Chỉ số khúc xạ
DAA	Lỏng	Không màu	169-170	1,4257
MO	Lỏng	Không màu	127 -128	1,4436

Phân tích phổ hồng ngoại (hình 6) của hợp chất thấy xuất hiện các vạch: 1368 cm^{-1} ứng với dao động biến dạng đối xứng của nhóm $-\text{CH}$; 1670 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm $\text{C}=\text{O}$; từ $2900 - 300\text{ cm}^{-1}$ ứng với dao động hóa trị của nhóm $-\text{CH}$; 3434 cm^{-1} ứng với dao động hóa trị của nhóm OH tham gia vào hình thành liên kết hiđro.

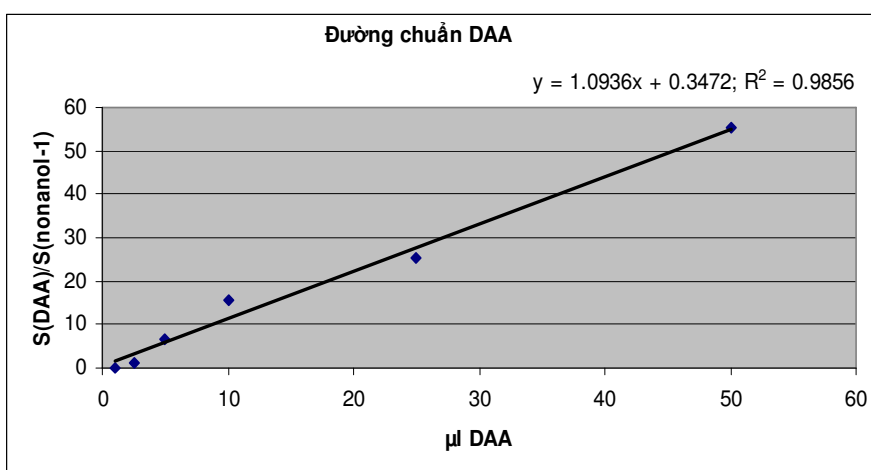


Hình 6. Phổ hồng ngoại của DAA

Sự xuất hiện của nhóm OH cùng với nhóm $\text{C}=\text{O}$ trong cùng một phân tử cho phép khẳng định phản ứng ngưng tụ axeton trên xúc tác là nhựa anionit xảy ra theo hướng tạo thành DAA.

Từ các kết quả phân tích GC-MS, xác định tính chất vật lí như trạng thái tập hợp, đo nhiệt độ sôi, chỉ số khúc xạ và phổ IR chứng tỏ sản phẩm của phản ứng là DAA, còn MO là sản phẩm phụ (được xác định qua % của sản phẩm có trong hỗn hợp).

3.2.2. Xác định độ chuyển hóa của axeton và độ chọn lọc của DAA



Hình 7. Đường chuẩn của DAA

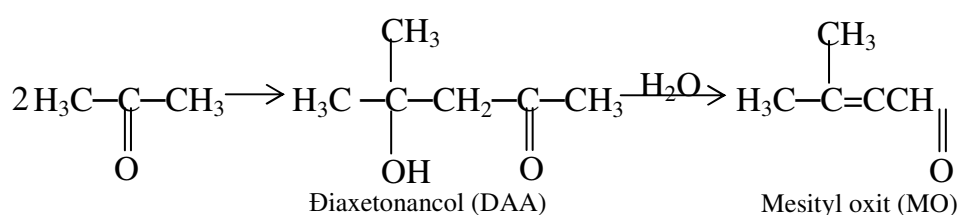
Bảng 3. Độ chuyển hóa của axeton, hàm lượng sản phẩm DAA và MO

T ⁰ hoạt hóa Xúc tác, °C	Khối lượng xúc tác, g	Thời gian Phản ứng, h	Độ chuyển hóa (% mol)	DAA (%mol)	MO (%mol)
65	3,00	2	29,72	87,12	12,88

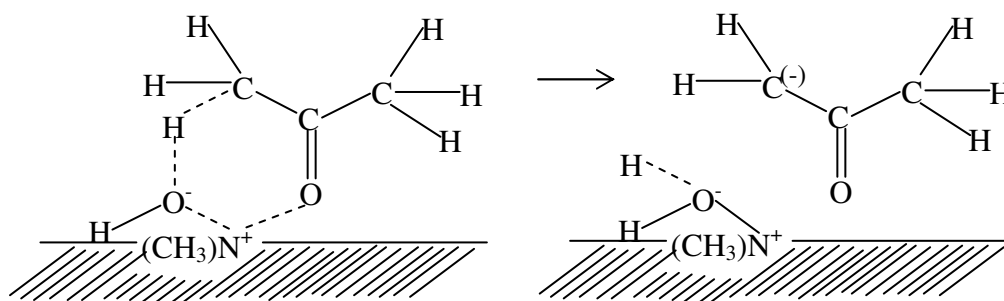
Để xác định độ chuyển hóa của axeton, chúng tôi sử dụng phương pháp chuẩn nội với chất chuẩn là nonanol để xây dựng đường chuẩn của DAA, hình 7.

Sau khi xây dựng được đường chuẩn của DAA, dễ dàng xác định được độ chuyển hóa của axeton và độ chọn lọc của DAA và MO, kết quả được đưa ra ở bảng 3.

Từ kết quả thực nghiệm (hình 2, bảng 3) cho thấy quá trình chuyển hóa axeton diễn ra theo sơ đồ.



Trong đó giai đoạn quan trọng nhất là phản ứng cộng aldol, giai đoạn này có thể xảy ra trên tâm bazơ là ion OH⁻ gắn trên bề mặt nhựa anionit. Ion HO⁻ đóng vai trò là xúc tác hoạt hóa cho quá trình tạo thành cacbanion hoạt động ⁻C₂COCH₃.



Hình 8. Sơ đồ mô phỏng sự tạo thành anion hoạt động trên bề mặt nhựa anionit

4. KẾT LUẬN

Đã chuyển hóa thành công axeton thành DAA và MO trên nhựa Anionit Prurrolite A400, độ chuyển hóa của axeton đạt được là 29,72% trong 2 giờ, trong đó DAA là sản phẩm chính với độ chọn lọc là 87,12% mol.

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy quá trình tạo thành cacbanion ⁻CH₂COCH₃ hoạt động là giai đoạn chậm nhất trong phản ứng ngưng tụ axeton.

LIỆU THAM KHẢO

1. Deepti Jain, Chitralekha, Ashu Rani - Fuel Processing Technology **91** (2010) 1015-1021.
2. Dudu Wu, Wenming Chang - Fuel Processing Technology **89** (2008) 803-807.
3. Sumeet K. Sharma, Parimal A. Parikh - Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **286** (2008) 55-62.
4. M. Zamora, T. López, M. Asomoza - Catalysis Today **116** (2006) 234-238.
5. M. Zamora, T. López, Ricardo Gómez - Applied Surface Science **255** (2005) 828-833.
6. M. Lakshmi Kantam, B. M. Choudary - Chem. Commun. (1998) 1033-1034.
7. Sumeet K. Sharma, Parimal A. Parikh - Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **317** (2010) 27-33.

SUMMARY

TRANSFORMATION OF ACETONE INTO DIACETONE ALCOHOL AND MESITYL OXIDE ON ANIONIT RESIN

Đã chuyển hóa axeton thành điaxeton ancol và mesityl oxit trên nhựa anionit. Độ chuyển hóa của axeton và độ chọn lọc của sản phẩm được xác định bằng GC-MS. Nhận dạng sản phẩm của phản ứng bằng khối phổ MS, phổ hồng ngoại, chỉ số khúc xạ và nhiệt độ nóng chảy.

Acetone was transformed into diacetone ancol and mesityl oxide on anionit resin. Transformation degree of acetone and product selectivity were determined by using GC-MS. Identification of reaction products was realized by using modern technique such as mass spectrometry MS, infrared spectroscopy IR, and using refractive index and melting point.

Liên hệ với tác giả:

Nguyễn Quang Tùng,
Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội,
Email: quangtungdhn@gmail.com