HỖN HỢP NIKEN CLORIT DIHYDRAT VÀ NIKEN-NHÔM OXIT - XÚC TÁC HIDRO HÓA MỚI

Hồ Sơn Long[1,2*], Trần Bội Châu[2], Huỳnh Thành Công[1], Võ Đỗ Minh Hoàng[1], Hồ Sơn Lâm[1,2]

[1]*Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng*

[2]*Trường Đại học Tôn Đức Thắng*

Đến Tòa soạn 27-4-2010

Abstract

New catalysts based on nickel chlorite and aluminum chlorite are aggregated over the period to create complex, then sintered at a temperature of 550^{o}C. The results analyzed by IR, X-ray, BET and SEM showed many similarities between the new catalysts with catalyst Ranay-nickel Merck's standards. Both catalysts are used to carry hydrogenation reaction in the gas phase and in the liquid phase in the autoclave with 2 atm pressure, on the same object as citronella essential oil content of 86% citral. Of the reaction products were analyzed on GC/MS HP 6890 with column HP5MS using helium gas bearing. Products of the reaction showed efficient catalytic hidro genation of these new catalysts are not inferior to standard Ranay-nickel, but also created many other precious products, especially when the liquid phase hidro genation of 2 atm pressure.

Keywords: Catalyst, Raney-Nickel, Hydrogenation.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hidro hóa là phản ứng hóa học phổ biến và được ứng dụng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ như: hương liệu, hóa dầu, hóa dược, thực phẩm, hóa nông, hay sử dụng rộng rãi trong công nghiệp sản xuất hóa chất hữu cơ….

Xúc tác cho phản ứng hidro hóa thường được sử dụng là các kim loại quý hiếm, đặc biệt là platin, palladi, rhodi và rhutheni. Đây là các loại xúc tác có hoạt tính cao, điều kiện phản ứng không quá khắc nghiệt: thường xảy ra khi nhiệt độ và áp suất H_2 thấp. Tuy nhiên, giá thành của các loại xúc tác này tương đối cao.

Xúc tác sử dụng những kim loại không quý hiếm, đặc biệt là những loại xúc tác được làm dựa trên niken (như Urushibara Nickel, Raney-Nickel) có giá thành rẻ hơn, nhưng đòi hỏi nhiệt độ cao hơn [2].

Quá trình hidro hóa thường được tiến hành trong môi trường đồng thể hoặc dị thể. Xúc tác đồng thể thường tan trong dung môi có chứa chất nền chưa bão hòa. Xúc tác dị thể thường ở dạng rắn, không đồng nhất với chất nền trong dung môi, hoặc được sử dụng trong trường hợp chất nền ở dạng khí [1, 3].

Xúc tác đồng thể có chứa rodi như xúc tác của Wilkinson hay xúc tác có chứa iridi như xúc tác Crabtree. Xúc tác đồng thể có hoạt tính kém hơn so với xúc tác dị thể.

Xúc tác dị thể thường được sử dụng trong công nghiệp cho các quá trình hidro hóa. Tính chất của xúc tác dị thể được quyết định bởi những kim loại sẽ sử dụng để tạo nên nó, ví dụ như hidro hóa tạo alkanes mà không ảnh hưởng đến vòng nhân thơm, hay quá trình hidro hóa có chọn lọc ankyl thành ankel, thường sử dụng xúc tác Lindlar [4, 5].

Xúc tác Raney-Nickel được sử dụng nhiều ở Việt Nam cho công nghiệp sản xuất dầu thực vật. Hàng năm lượng xúc tác này phải nhập khẩu là rất lớn, làm cho giá thành sản phẩm tăng, khả năng cạnh tranh trên thị trường của hàng Việt Nam giảm.

Định hướng của đề tài là tổng hợp một loại xúc tác hidro hóa mới theo điều kiện và công nghệ Việt Nam, sao cho hiệu quả tương đương với xúc tác nhập, nhưng có thể sản xuất trong nước với giá thành thấp hơn, tiến tới việc sản xuất Raney-Nikel nhãn hiệu Việt Nam.

Để làm cơ sở khoa học cho các nghiên cứu của mình, chúng tôi đã sử dụng xúc tác Ranay-nikel của hãng Merck làm chất đối chứng trong phản ứng hidro hóa.

2. THỰC NGHIỆM

Xúc tác Raney-Nickel được tạo thành bằng cách xử lí một khối niken - nhôm với xút đặc. Quá trình xử lí này được gọi là kích hoạt, làm tan rã phần lớn lượng nhôm ra khỏi hợp kim, để lại một cấu trúc rỗ, xốp với diện tích bề mặt lớn.

Loại xúc tác điển hình chứa khoảng 85% khối lượng niken, tương ứng với hai nguyên tử niken trên một nguyên tử Nhôm. Lượng nhôm còn lại giúp cho xúc tác giữ được cấu trúc rỗ và xốp [6].

2.1. Tổng hợp xúc tác mới

Xúc tác mới được tổng hợp trên cơ sở muối clorit của niken ($NiCl_2$) và nhôm clorit ($AlCl_3$) ở dạng hóa chất P. Sau khi thu được phức chất dạng chlorin, sản phẩm được tiến hành thiêu kết trong dòng khí trơ ở nhiệt độ 550^oC, nhận được hỗn hợp niken clorit dihydrat và niken-nhôm oxit tinh thể.

Cả hai loại xúc tác (Ranay-Nikel của Hãng Merck và xúc tác mới) được tiến hành phân tích IR, X-ray, BET, SEM.

Cả hai xúc tác được tiến hành phản ứng hidro hóa trên thiết bị hidro hóa trong pha khí và thiết bị trong pha lỏng có áp suất. Đối tượng hidro hóa là tinh dầu sả có hàm lượng xitral chiếm 86%.

2.2. Phản ứng hidro hóa trong pha khí không có áp suất

Phản ứng tiến hành với những điều kiện cố định cho tất cả các nghiên cứu như sau:

- Thể tích lò phản ứng: 90 ml
- Khối lượng xúc tác: 10 gam
- Vận tốc khí hidro: 7 lit/giờ
- Vận tốc nạp nguyên liệu: 30 ml/giờ
- Nhiệt độ phản ứng: trong vùng từ 295^oC đến 335^oC.

Sản phẩm thu được ở dạng lỏng đem phân tích sắc kí khí GC và GC/MS.

2.3. Phản ứng hidro hóa trong pha lỏng có áp suất

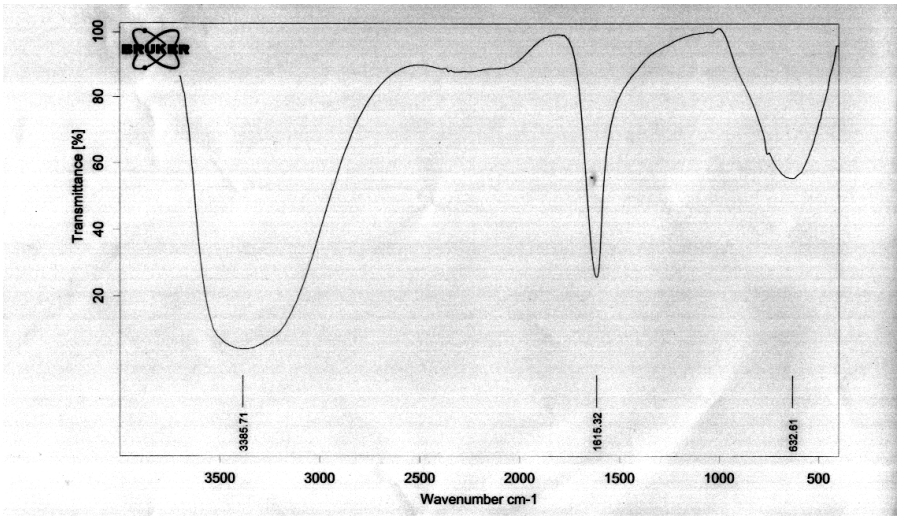
Autoclave sử dụng là thiết bị phản ứng khép kín, chịu được nhiệt độ và áp suất cao, làm bằng thép không gỉ, có dạng hình trụ, đường kính 6,4 cm, chiều cao 7 cm và bề dày 0,8 cm. Trong lòng nồi phản ứng có gắn cặp nhiệt điệt để điều chỉnh nhiệt độ. Nhiệt độ phản ứng 180^oC, áp suất 2 at.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân tích xúc tác

3.1.1. Phân tích IR

Khi phân tích IR các mẫu xúc tác, nhận thấy cấu trúc của nó có vùng đặc trưng ở 3385 (nhóm OH hydrat), vùng 1615(O_2) và vùng 632(Cl). Cả hai mẫu có hình dạng tương tự nhau.



Hình 1: Giản đồ IR của các mẫu xúc tác

3.1.2: Phân tích XRD

Kết quả xác định X-ray của hai mẫu xúc tác cho thấy:

+ Xúc tác Raney-Nikel của Merck (hình 2).

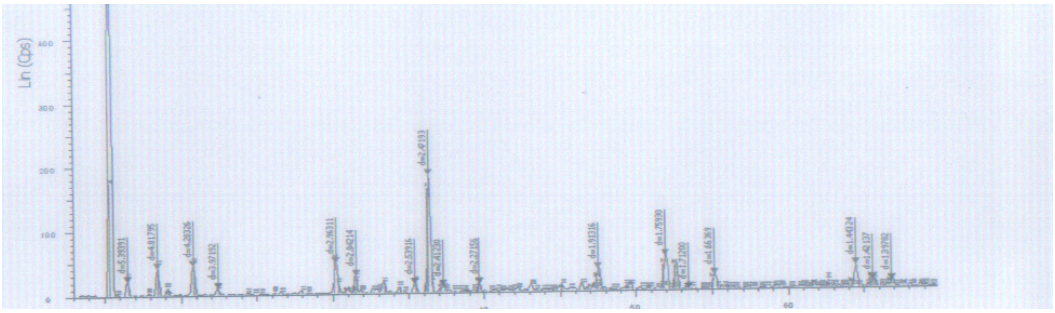
Xúc tác Raney-Niken của Merck (C_{RN}) có 4 thành phần trong pha tinh thể:

Niken-nhôm oxit: tinh thể dạng cubic với các cạnh: a = 8.053, b = 8.053, c = 8.053

Nhôm clorit: tinh thể dạng hexagonal với các cạnh: a = 3475, b = 3.475, c = 8.51

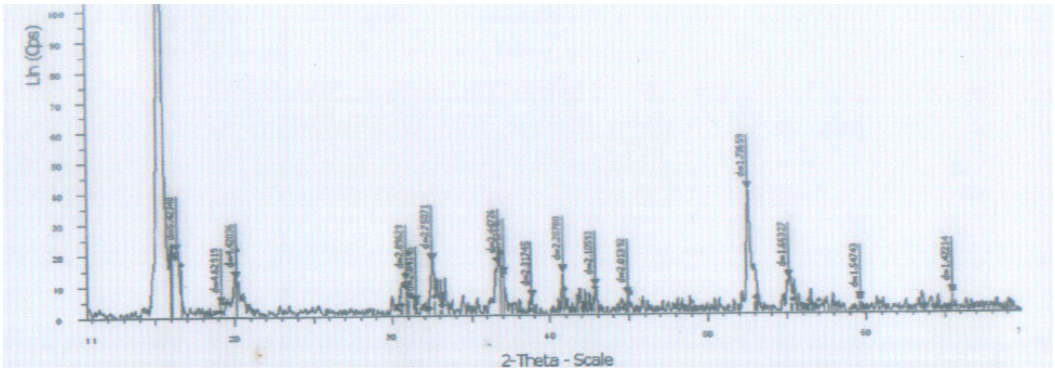
Niken clorit: tinh thể dạng Rombo. H,axes, với các cạnh: a = 3.483, b = 3.483, c = 17.4

Niken clorit tetrahydrat: tinh thể dạng Monoclinic, với các cạnh: a = 13.378, b = 9.301, c = 5.988.



Hình 2: Giản đồ XRD của Raney-Nikel (Merck)

+ Xúc tác mới (C_M)



Hình 3: Giản đồ XRD của xúc tác mới chế tạo

Xúc tác mới chế tạo của chúng tôi có hai thành phần trong pha tinh thể:

Niken clorit dihidrat, tinh thể dạng monoclinic với các cạnh: a = 6.909, b = 6.895, c = 8.829

Niken-nhôm oxit, tinh thể dạng cubic với các cạnh: a = 8.0466, b = 8,0466, c = 8.0466

Sự tương đồng của hai mẫu xúc tác là trong thành phần pha tinh thể đều có niken-nhôm oxit dạng cubic và niken clorit hydrat dạng monoclinic. Tuy nhiên, kích thước của các tinh thể trong xúc tác mới có phần nhỏ hơn.

Sự khác biệt lớn là trong xúc tác mới không có thành phần tinh thể của nhôm clorit và niken clorit. Trong xúc tác mới, niken clorit kết hợp với 2 nước thành niken clorit dihydrat, còn trong xúc tác Raney-niken, niken clorit kết hợp với bốn phân tử nước thành niken clorit tetrahydrat.

3.1.3. Phân tích BET

Kết quả phân tích diện tích bề mặt của hai mẫu xúc tác như sau:

- Xúc tác mới (C_M) có diện tích bề mặt là 21.605 m^2/g
- Xúc tác Raney-Nickel (C_{RN}) của hãng Merck có diện tích bề mặt là 30.132 m^2/g .

3.1.4. Phân tích SEM

Hình SEM của hai mẫu xúc tác Raney-Nickel (C_{RN}) và xúc tác mới (C_M) được thể hiện trong các hình 4 và 5.

Qua hình SEM của hai mẫu xúc tác trên, có thể nhận thấy có sự giống nhau về mặt cấu trúc của chúng. Xúc tác Raney-Nickel của Merck (C_{RN}) hình thành theo dạng bản mỏng từng lớp, tạo thành lỗ xốp dạng viên gạch ống. Xúc tác mới (C_M) cũng có cấu tạo tương tự nhưng mỏng hơn. Kích thước hạt của cả hai xúc tác rất nhỏ và nằm trong khoảng < 50 nm.

Về mặt cảm quan, xúc tác mới nhẹ và xốp hơn, có độ sáng hơn so với xúc tác Ranay-nikel (C_{RN}).

3.2. Phản ứng hidro hóa trong pha khí

3.2.1. Phản ứng hidro hóa sử dụng xúc tác Raney-Nickel của hãng Merck

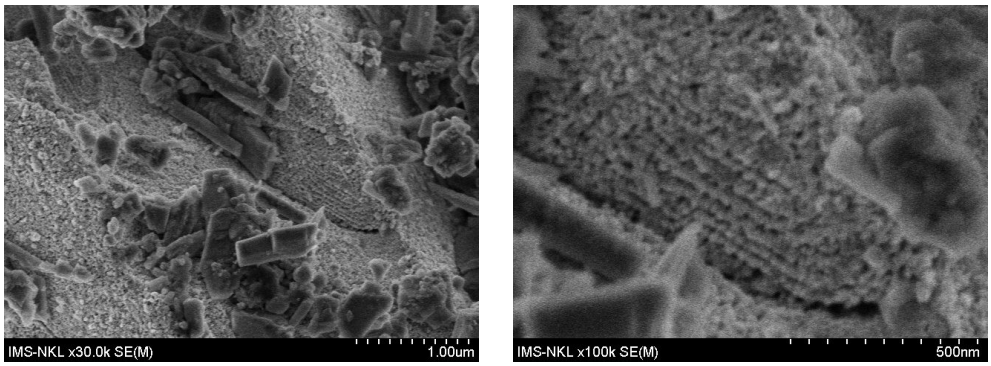
Trong tổng số 75,61% nguyên liệu chuyển hóa thành sản phẩm mới, có:

+ 58,28% thành hidro cacbon không chứa oxi.
+ 14,23% thành sản phẩm chứa oxi:
+ 3,1% hao hụt do hình thành các sản phẩm khí, nước và sai số.

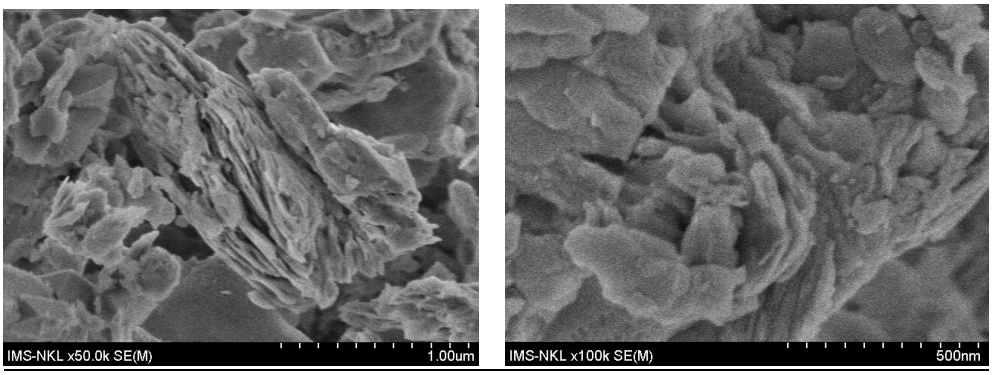
Xúc tác Raney-Nickel của hãng Merck xúc tiến phản ứng hidro hóa rất mạnh và không những thế, nó còn cắt mạch C-C để tạo thành hidro cacbon thấp. 77% sản phẩm mới là hidro carbon không chứa oxi đã chứng minh điều đó:

+ 2,6-dimetyl, 3-hepten, C_9H_{18}(3,07%)
+ 2,6-dimetyl heptan, C_9H_{20}(10,1%).

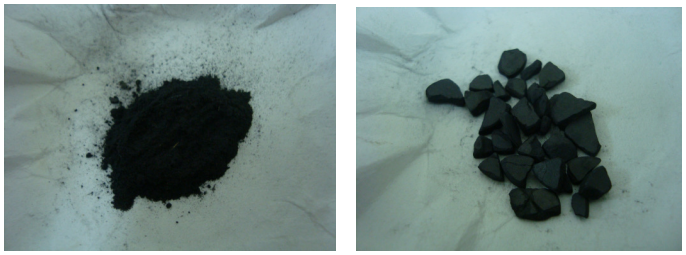
+ 2,6-dimetyl hepten, C_9H_{18}(4,21%)
+ 2,6-dimetyl, 2-hepten, C_9H_{18}(11,32%)
+ 2,6-dimetyl, 1,5-heptadien, C_9H_{16}(14,09%)



Hình 4: Hình chụp SEM của mẫu Raney-Nickel của hãng Merck C_{RN}

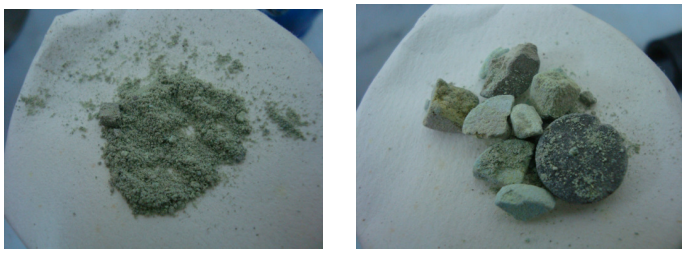


Hình 5: Hình chụp SEM của mẫu xúc tác mới (C_M)



(a) (b)

Hình 6: Xúc tác Raney-Nickel (C_{RN}) dạng bột (a) và sau khi ép viên (a)



(a) (b)

Hình 7: Xúc tác mới (C_M) ở dạng bột (a) và sau khi ép viên (b)

3.2.2. Phản ứng hidro hóa sử dụng xúc tác mới

Trong tổng số 74,54% nguyên liệu đã chuyển hóa, hình thành:

+ 58,22% hidrocacbon vòng không chứa oxi: chiếm 81,62% tổng sản phẩm mới, trong đó, Cymene chiếm 50%.

+ 12,56% hidrocacbon vòng có chứa oxi.

+ 3,0% hao hụt do hình thành các sản phẩm khí, nước và sai số.

- Xúc tác mới là một xúc tác có khả năng không chỉ hidro hóa mà còn có khả năng đóng vòng hidro cacbon rất tốt. Hầu hết các sản phẩm đều được đóng vòng để tạo ra nhiều hợp chất có giá trị như:

+ 1,4-Cyclohexadien, 1-metyl-C_7H_{10} (9,13%)

+ *m*-Cymene, $C_{10}H_{14}$ (33,15%)

+ *p*-Isopropenyl toluen, $C_{10}H_{12}$ (14,76%).

+ *Trans*-Carveol, $C_{10}H_{16}O$ (0,86%)

+ Piperitone, $C_{10}H_{16}O$ (1,16%)

+ 5-Hidro xymetyl-1,1,4a-trimetyl-6-metylendecahidro naphthalen (1,16%).

3.3. Phản ứng hidro hóa trong pha lỏng có áp suất

Các sản phẩm mới khi hidro hóa trong Autoclave với xúc tác là:

Phản ứng hidro hóa khi không có xúc tác: Tổng các chất là 13 chất, trong đó 4 chất mới 6, 8, 11 và 13.

Phản ứng hidro hóa khi có xúc tác C_{RN}: Tổng các chất là 18 chất, trong đó có 9 chất mới 1, 5, 6, 8, 10, 11,13, 27 và 28.

Phản ứng hidro hóa khi có xúc tác C_M: Tổng các chất là 20, trong đó có 13 chất mới: 2, 3, 8, 11, 19, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 27 và 28.

Bảng 1: Sản phẩm mới trong quá trình hidro hóa có áp suất

TT	Tên sản phẩm, cấu tạo phân tử, thời gian hiện pic (RT) và cường độ các pic lớn trong phổ đồ	Không XT	C_{RN}	C_M
1	6-metyl-5-hepten-2-one, $C_8H_{14}O$ [RT: 12.48] {MS: 43 55 69 93 108 126}	-	0,61	-
2	2,6-Dimetyl-1,3,5,7-octatetraene, $C_{10}H_{14}$ [RT: 12.92] .{MS: 77 91 105 119 134}	-	-	5,23
3	1,3,8-p-Menthatriene $C_{10}H_{14}$ [RT: 13.84].{MS: 77 91 119 134}	-	-	7,46
5	Isopulegol, $C_{10}H_{18}O$ [RT: 19.60].{MS: 41 55 69 81 95 109 121}	-	2,26	-
6	Citronellal, $C_{10}H_{18}O$ [RT: 20.06].{MS: 41 55 69 95 111 121}	-	6,80	-
8	trans-Carveol $C_{10}H_{16}O$ [RT: 21.24] {MS:41 83 84 93 108 119 137}	5,58	8,48	2,33
10	Citronellal, $C_{10}H_{18}O$ [RT : 22.30] {MS: 41 55 69 95 111 121}	1,64	1,90	-
11	Cyclohexanol, 2-metylen-5-1metyletenyl-$C_{10}H_{16}O$. [RT: 22.54] {MS: 41 84 91 108 119 137}	3,52	4,89	2,24
13	2,6-octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, $C_{10}H_{18}O$ [RT : 25.14].{MS: 41 69 84 94 109}	1,86	1,82	-
19	p-Isopropenyl toluen $C_{10}H_{12}$ [RT: 50.09].{MS: 41 69 91 105 119 143 157 225}	-	-	3,97
20	Podocarp-7-en-3-one,13.beta.-metyl-13-vinyl-$C_{20}H_{30}O$. [RT: 52.26].{MS: 41 69 79 91 106 119 135 286}	-	-	2,18
22	Retinol, $C_{20}H_{30}O$ [RT: 53.55].{MS: 69 91 105 119 133 157 199}	-	-	8,09
23	Podocarp-7-en-3-one,13.beta.-metyl-13-vinyl-$C_{20}H_{30}O$.[RT: 55.32].{MS: 41 69 91 105 119 286}	-	-	5,35
24	1,6,10,14-Hexadecatetraen-3-ol, 3,7,11,15-tetrametyl-, (E,E)-, $C_{20}H_{34}O$ [RT: 56.92].{MS: 41 69 91 107 119 134}	-	-	1,25
25	Copaiferic axit, $C_{20}H_{32}O_2$ [RT: 58.44].{MS:	-	-	1,87
26	2-[4-metyl-6-(2,6,6-trimetylcyclohex-1-enyl)hexa-1,3,5-trienyl]cyclohex-1-en-1cacboxaldehyt, $C_{23}H_{32}O$ [RT: 58.70].{MS: 43 69 93 119 137 289 304}	-	-	1,81
27	5.alpha.-Androstan-17.beta.-ol, 2.alpha., 3.alpha.,3.alpha.-epoxy-3-metyl-, $C_{20}H_{32}O_2$ [RT: 59.05].{MS: 43 69 93 119 137 289 304}	-	0,26	1,55
28	13alpha-delta(8)-dihidro abietic acid, $C_{20}H_{32}O_2$ [RT: 59.37].{MS: 43 69 93 119 137 289 304}	-	0,45	3,21

+ Các chất 4, 7, 9, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 21 là nguyên liệu ban đầu (trong đó chất 12, 14 là hai dạng *cis* và *trans* của Citral, chiếm 86%) không thể hiện trong bảng.

+ Những chất mới hình thành (20, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28) là phát hiện mới của công trình này. Tám chất mới này chiếm 47% trong tổng số 13 chất mới và có cấu trúc hoàn toàn khác, tương tự các chất có hoạt tính sinh học có giá trị cao như Retinol,[$C_{20}H_{30}O$](chiếm 8%), Podocarp-7-en-3-one, 13.beta.-metyl-13-vinyl-[$C_{20}H_{30}O$] (còn có tên là Sandracopimaric acid) (chiếm 7,53%). Nếu các chất có HTSH trong thực vật chiếm từ 0,5-1%, được xem là nguồn nguyên liệu có khả năng khai thác công nghiệp, thì những chất trên đây, hoàn toàn đáp ứng điều đó và mở ra khả năng tổng hợp chúng.

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được một chất xúc tác mới trên cơ sở muối chlorit nhôm và clorit nikel, có hai thành phần tinh thể chính là niken-nhôm oxit và niken clorit dihydrat. Kết quả phân tích X-ray, BET, IR, SEM cho thấy xúc tác mới (C_M) có cấu trúc tương tự như Raney - Nikel của hãng Merck (C_{RN}).

2. Kết quả khảo sát phản ứng hidro hóa trong pha khí không có áp suất trên hai xúc tác cho thấy:

+ Xúc tác Raney-Nickel của hãng Merck là một chất xúc tiến hidro hóa rất mạnh và không những thế, nó còn cắt mạch C-C để tạo thành mạch hidrocacbon thấp. 77% sản phẩm mới là hidrocacbon không chứa oxi đã chứng minh điều đó.

+ Xúc tác mới (C_M) là một xúc tác có khả năng không chỉ hidro hóa mà còn có khả năng đóng vòng hidro cacbon rất tốt. Hầu hết các sản phẩm đều được đóng vòng. Đặc biệt sự hình thành *m*-Cymene có giá trị lớn (33,15%) và độ chọn lọc cao (50%). Khả năng hidro hóa của xúc tác này không thua kém xúc tác Raney-Nickel của hãng Merck và có những đặc tính trội hơn.

3. Kết quả khảo sát phản ứng hidro hóa trong pha lỏng có áp suất:

+ *Xúc tác Raney-Niken của hãng Merck* cho 9 chất mới, tương tự như trong phản ứng hidro hóa không có áp suất.

+ *Xúc tác mới (C_M)* đã hình thành 5 chất tương tự như khi hidro hóa không có áp suất và 8 chất mới là phát hiện mới của xúc tác này. Tám chất mới này chiếm 47% trong tổng số 13 chất mới và có cấu trúc hoàn toàn khác, tương tự các chất có hoạt tính sinh học có giá trị cao như Retinol, [$C_{20}H_{30}O$] (chiếm 8%), Podocarp-7-en-3-one, 13.beta.-metyl-13-vinyl-[$C_{20}H_{30}O$], còn có tên là Sandracopimaric axit, (chiếm 7,53%). Đây là những chất có giá trị cao trong việc sản xuất thuốc chữa bệnh. Nếu các chất có hoạt tính sinh học trong thực vật chiếm từ 0,5-1%, được xem là nguồn nguyên liệu có khả năng khai thác công nghiệp, thì những chất trên đây, hoàn toàn đáp ứng điều đó và mở ra khả năng tổng hợp chúng.

4. Nghiên cứu sâu hơn về cấu trúc, thành phần hóa học của xúc tác mới cũng như cơ chế hình thành các sản phẩm sẽ công bố trong công trình tiếp theo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. L. Augustine. *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist,* Marcel, Decker, New York 1995.
2. BOITIAUX J. -P. COSYNS J. (Institut Français du Pétrole(1)), *Catalytic Hidro genation from Basic Research to Industrial Applications,* Revue de l'Institut Français du Pétrole 1988, Volume 43, n° 06, p. 855 - 871
3. Fine Chemical though Heterogeneous Catalysis. Ed. R. A. Sheldon and H. Van. Beckum, Viley-VCH Weinheim (2000).
4. G. W. Huber, J. W. Shabaker, J. A. Dumesic. *Raney-NiSn catalyst for H2 production from biomass-derived*. Science **300**, 2075-2077 (2003).
5. A. Rehman et al. *Selective hidro genation of menthone on raney nickel catalysts Indian*. J. Chem. Tech., **13**, 584-590 (2006).
6. Beatriz Zeifert et al. *Raney-Nickel catalysts produced by Mechanical alloying*. Rev. Adv. Mater. Sci., **18**, 632-638 (2008).

Liên hệ: **Hồ Sơn Long**
Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Số 1 Mạc Đĩnh Chi, quận 1, Thành phố Hồ Chí Minh
Email: sonlongh@gmail.com.