

## NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP XÚC TÁC LAI TẠP DÙNG CHO PHẢN ỨNG ĐỒNG PHÂN HÓA *n*-HEXAN

Đến Tòa soạn 19-7-2006

LÊ THANH TÙNG, HOA HỮU THU

Bộ môn Hóa học dầu mỏ, khoa Hóa học, trường ĐHKHTN-DHQGHN

### SUMMARY

*A series of hybrid catalysts PtWZr/PtSZr, PtWZr/H-ZSM5 and PtWZr/HPA was been prepared. The structure and the surface property of the hybrid catalysts obtained were characterized by using different methods physical such as XRD, SEM, TEM, BET, NH<sub>3</sub>-TPD. Their catalytic activity in *n*-hexan isomerization was tested by MAT5000 showed that the conversion of this reation on catalysts is from 48,97% to 52,01%, selectivity is from 86,73% to 98,5% and that their stability of catalysts is high.*

### I - GIỚI THIỆU

Chất xúc tác zirconia biến tính, như zirconia tungstate có độ hoạt động xúc tác cao cho phản ứng đồng phân hóa và cracking *n*-parafin dưới những điều kiện êm dịu [1]. Platin được đưa vào hệ xúc tác này nhằm tăng độ hoạt động của xúc tác cơ bản và tăng độ bền vững của chúng, đặc biệt khi có mặt hidro trong hệ thống phản ứng gây ra hiện tượng tràn đầy (spillover) thúc đẩy quá trình đồng phân hoá, giảm thiểu lượng cốc tạo thành [2].

Trong quá trình spillover H<sub>2</sub> phân ly thành H<sup>-</sup> và H<sup>+</sup> sau khi hấp phụ trên bề mặt Pt và hai loại ion này khuếch tán vào pha thứ hai ở đây là PtSZr, H-ZSM5 và HPA và tiếp tục tham gia quá trình đồng phân hóa *n*-ankan. Khi có mặt của W trong pha thứ nhất như PtWZr quá trình tạo thành H<sup>+</sup> và H<sup>-</sup> có thể xảy ra theo cơ chế sau [3, 4]:



Bên cạnh đó khi zirconia được biến tính bằng W, độ bền, độ ổn định của xúc tác tăng lên rõ rệt. Zirconia thường tồn tại ở hai dạng thù hình là monoclinic và tetragonal trong đó dạng tetragonal là dạng bền và dạng monoclinic là

dạng kém bền dễ tương tác với các chất khác. Khi dạng monoclinic tương tác sẽ làm cân bằng tetragonal và monoclinic chuyển dịch sang phía tạo thành monoclinic, làm giảm hàm lượng tetragonal tức làm giảm hoạt tính cũng như độ bền của xúc tác.

Mặt khác, người ta thấy rằng khi đưa W vào hệ xúc tác với hàm lượng 12,5%W, ZrO<sub>2</sub> sẽ tồn tại chủ yếu dưới dạng tetragonal làm cho xúc tác ổn định [5]. Đồng thời khi biến tính zirconia bằng cách sunfat hóa cho ta xúc tác zirconia sunfat (ZrO<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) có tính axit mạnh hơn H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100% có pH = -16,1 đến -19. Vì thế zirconia sunfat hóa có hoạt tính xúc tác rất mạnh thuận lợi cho phản ứng đồng phân hóa ở điều kiện êm dịu. Một số axit rắn có lực axit cao cũng được nghiên cứu dùng cho phản ứng đồng phân hóa như: zeolit H-ZSM5 [6], heteropolyaxit (NH<sub>4</sub>)<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (HPA) [6].

Theo các tài liệu [5, 6], các hợp phần riêng biệt trong thành phần xúc tác lai tạp có ưu điểm và nhược điểm như:

- PtWZr (Pt-WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>) có độ bền cao nhưng hoạt tính đồng phân hóa *n*-hexan của xúc tác không cao.
- PtSZr (Pt-ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), H-ZSM5, HPA

$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) có hoạt tính xúc tác đồng phân hóa *n*-ankan cao nhưng độ bền xúc tác thấp. Vì thế trong công trình này chúng tôi nghiên cứu kết hợp các ưu điểm của từng loại tạo nên kiểu xúc tác lai tạp (hybrid catalyst) dùng cho phản ứng đồng phân hóa *n*-hexan.

## II - THỰC NGHIỆM

Các xúc tác lai tạp được tổng hợp theo tài liệu [4].

### 1. Tổng hợp các vật liệu cơ bản

#### a) Tổng hợp vật liệu 0,5%Pt-12,5%WO<sub>3</sub>.ZrO<sub>2</sub> (PtWZr)

Kết tủa Zr(OH)<sub>4</sub> từ ZrOCl<sub>2</sub> đã tính toán trước bằng dung dịch NH<sub>3</sub> 28% và sấy qua đêm ở 110°C. Tẩm dung dịch amoni metatungstate chứa 12,5% tính theo khối lượng W trong hỗn hợp muốn điều chế lên Zr(OH)<sub>4</sub> sau đó sấy ở 110°C qua đêm và nung ở 700°C trong 3 h. Tiếp tục đưa Pt lên vật liệu zirconia tungstate bằng cách tẩm dung dịch H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> chứa 0,5% theo khối lượng Pt trong hỗn hợp, sau đó sấy hỗn hợp ở 110°C qua đêm và nung ở 550°C trong 3 h. Như vậy, vật liệu thu được có hàm lượng 12,5%W, 0,5%Pt và được viết tắt là PtWZr.

#### b) Tổng hợp vật liệu 0,5%Pt-ZrO<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (PtSZr). Trong vật liệu này hàm lượng SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> được tính theo SO<sub>3</sub> và công thức tổng quát của xúc tác là 0,5%Pt-ZrO<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (6%)

Sau khi tính toán các lượng hóa chất cần thiết để điều chế xúc tác mong muốn, Zr(OH)<sub>4</sub> được biến tính bằng H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, sau đó sấy ở 110°C qua đêm và nung ở 600°C trong 3 h. Đưa Pt lên vật liệu zirconium sunfat hóa bằng cách tẩm dung dịch H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> sau đó sấy hỗn hợp ở 110°C qua đêm và nung ở 550°C trong 3 h. Vật liệu thu được có hàm lượng 6%SO<sub>3</sub>, 0,5%Pt và được viết tắt là PtSZr.

#### c) Dị đa axit HPA, $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Vật liệu HPA được tổng hợp khi cho H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> vào dung dịch NH<sub>4</sub>Cl theo tỉ lệ thích hợp. Hỗn hợp thu được đem ly tâm để thu lấy kết tủa, sau đó sấy khô ở 110°C ta thu được vật liệu HPA.

## 2. Tổng hợp vật liệu xúc tác lai tạp

Từ các vật liệu cơ bản đã tổng hợp và vật liệu đầu H-ZSM5 được kết hợp với nhau theo tỉ lệ 1:1 theo phương pháp trộn khô. Sản phẩm được nghiền bằng chày cối mã nã sau và đem nung ở nhiệt độ thích hợp ta thu được các vật liệu xúc tác lai tạp PtWZr/PtSZr, PtWZr/H-ZSM5, PtWZr/HPA.

## 3. Xác định đặc trưng của các vật liệu xúc tác

Các đặc trưng cấu trúc của các vật liệu xúc tác được xác định bằng các phương pháp vật lý hiện đại: XRD, SEM, TEM, NH<sub>3</sub>-TPD, BET. Sau đó hoạt tính xúc tác của chúng trong phản ứng đồng phân hóa *n*-hexan được thực hiện trên máy MAT5000.

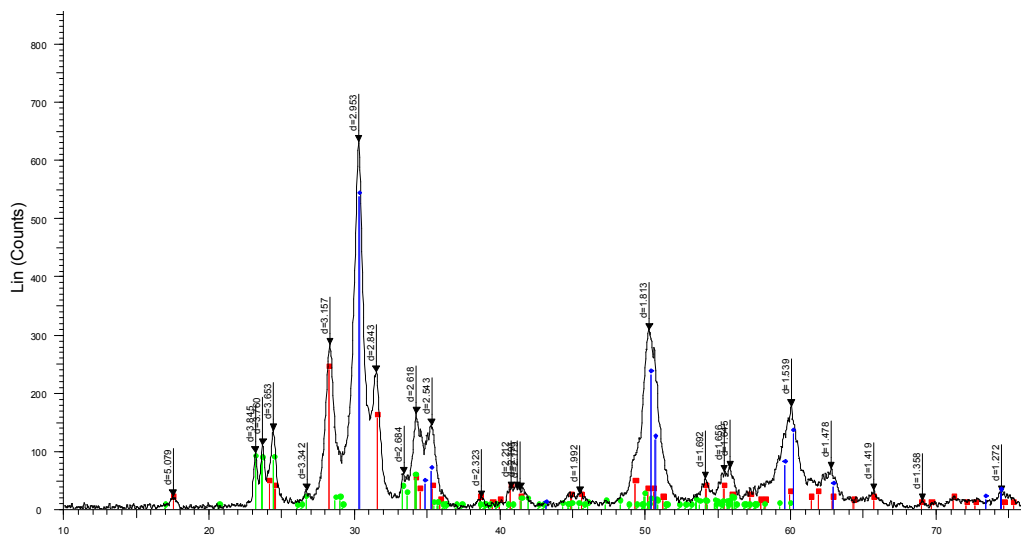
## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giải đồ phân tích XRD của các mẫu PtWZr/PtSZr và PtWZr/HPA được trình bày trên hình 1. Kết quả cho thấy các thành phần của xúc tác lai tạp PtWZr/PtSZr và PtWZr/HPA đều xuất hiện trên nhiễu xạ đồ. Các pic cho thấy xúc tác có độ tinh thể tốt, đối với hệ PtWZr/PtSZr dạng thù hình của ZrO<sub>2</sub> chủ yếu là dạng tetragonal làm ổn định xúc tác, hàm lượng monoclinic là rất nhỏ (do tồn tại trong vật liệu PtSZr).

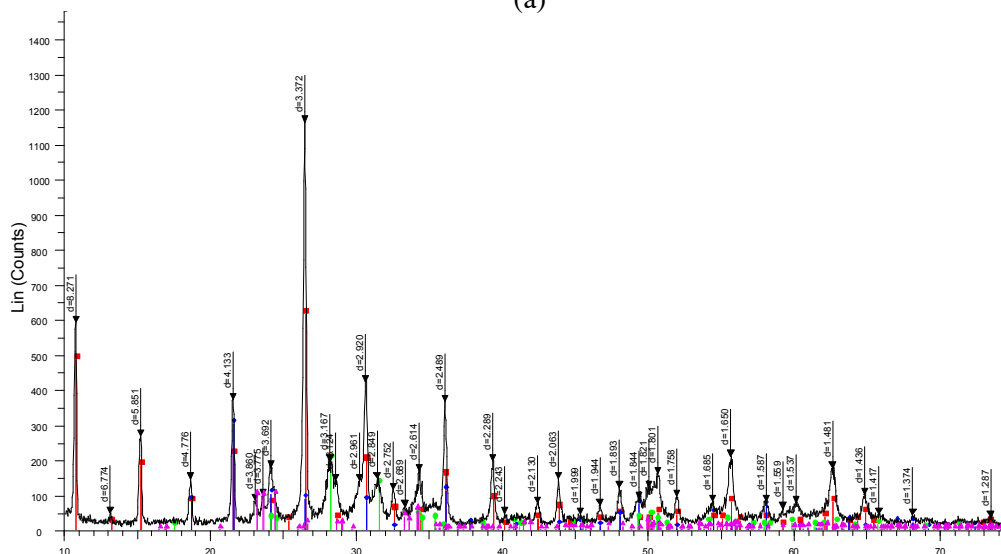
Đối với vật liệu PtWZr/HPA dạng tồn tại của zirconium là tetragonal cho thấy nó có độ ổn định tốt hơn hệ PtWZr/PtSZr.

Ảnh SEM của các hệ xúc tác cho thấy chỉ có mẫu PtWZr/HPA là đồng đều còn mẫu (a) và (b) là lai tạp (xem hình 2). Khi kết hợp với kết quả chụp TEM cho thấy kích thước hạt lớn nằm trong khoảng từ 50 - 70 nm, và các hạt nhỏ có kích thước khoảng vài nm.

Khi dùng phương pháp hấp phụ giải hấp NH<sub>3</sub> theo chương trình nhiệt độ cho thấy hệ xúc tác là các axit có lực axit khác nhau tương ứng với NH<sub>3</sub> được giải hấp ở hai nhiệt độ 195°C và 524°C. Kết quả đó có thể cho là loại axit trung bình do tâm Lewis tạo ra, và loại axit mạnh do các tâm Bronsted gây ra, trong đó hàm lượng của các tâm axit mạnh chiếm hàm lượng cao chứng tỏ có sự chuyển hóa tâm Lewis tạo thành tâm Bronsted trong xúc tác.

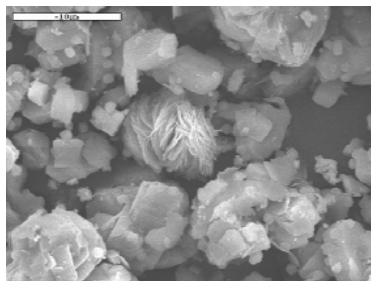


(a)

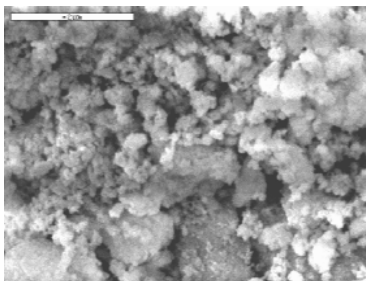


(b)

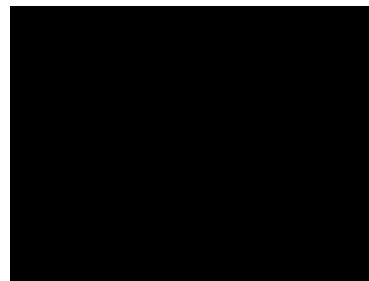
Hình 1: Giải đồ nhiễu xạ tia X của PtWZr trên các nền axit khác nhau  
(a): vật liệu PtWZr/PtSZr, (b): vật liệu PtWZr/HPA



(a)

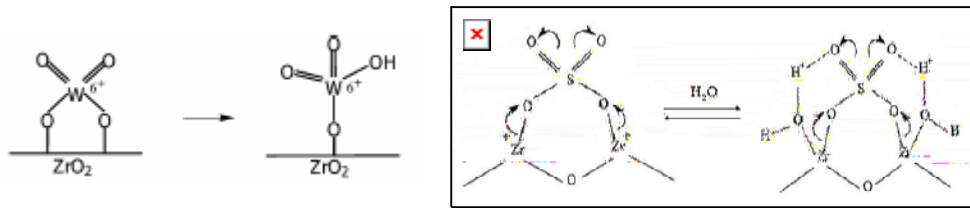


(b)



(c)

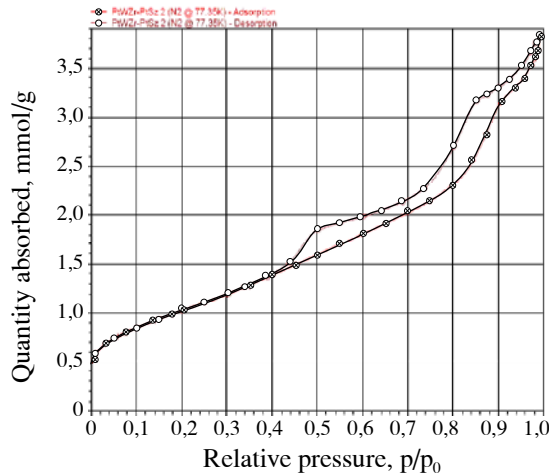
Hình 2: Ảnh SEM của các xúc tác lai tạp  
(a): mẫu PtWZr/H-ZSM5, (b): mẫu PtWZr/PtSZr, (c): mẫu PtWZr/HPA



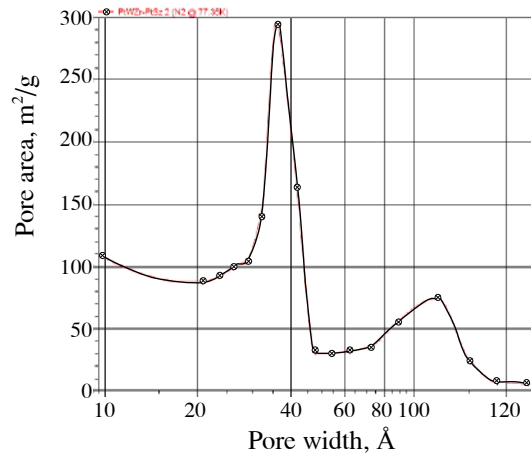
Hình 3: Sự chuyển hóa Lewis-Bronsted

Kết quả nghiên cứu hấp phụ và giải hấp  $N_2$  ở nhiệt độ thấp theo phương pháp BET được trình bày trên hình 4. Đường cong trễ thu được (hình 4a) đặc trưng cho vật liệu mesopore có kích thước lỗ nằm trong khoảng từ 2 nm đến 50 nm

và không đều nhau. Các lỗ này được hình thành là do các hạt tinh thể  $WO_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2 \cdot SO_4^{2-}$  tạo ra khi hình thành xúc tác lai tạp. Điều này rất phù hợp với bản chất của loại xúc tác lai tạp (hybrid catalyst).



(a)



(b)

Hình 4: Kết quả ghi hấp phụ giải hấp  $N_2$  theo BET trên xúc tác PtWZr/PtSZr (a) và đường phân bố kích thước lỗ (b)

Kích thước lỗ của hệ xúc tác PtWZr/PtSZr này rất thích hợp với phản ứng đồng phân hóa  $n$ -ankan. Riêng đối với xúc tác lai PtWZr/H-ZSM5 chứa zeolit có kích thước mao quản trung bình 5,6 Å không thuận lợi cho đồng phân hóa các  $n$ -parafin do H-ZSM5 không thỏa mãn tính chọn lọc hình học đối với sản phẩm phản ứng dẫn tới sản phẩm  $iso$ -parafin bị giảm. Kết quả xác định diện tích bề mặt riêng của hệ xúc tác: PtWZr/PtSZr: 110  $m^2/g$ ; PtWZr/HPA: 125  $m^2/g$  cho thấy hệ xúc tác lai tạp gồm các vi hạt có kích thước cỡ nano tạo nên cho diện tích bề mặt cao và lỗ xốp được hình thành là do các vi hạt chồng chất lên nhau.

Hoạt tính của xúc tác được xác định trên máy MAT5000 được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1

Xúc tác	Độ chuyển hóa, %	Độ chọn lọc, %
PtWZr-PtSZr	48,97	96,63
PtWZr-HZSM5	51,95	86,73
PtWZr-HPA	52,01	98,50

Sau mỗi lần phản ứng, các xúc tác được hoạt hóa lại bằng quá trình đốt cốc. Lượng  $CO_2$  đo được là rất nhỏ hay có thể nói hàm lượng cốc hình thành là không đáng kể, điều này có thể giải thích là do hiện tượng hidro tràn đầy đã

trình bày ở trên. Sau vài lần phản ứng cho thấy hoạt tính của xúc tác giảm ít, xúc tác có độ bền cao.

#### IV - KẾT LUẬN

Chúng tôi đã nghiên cứu và tổng hợp thành công xúc tác lai tạp dùng cho phản ứng đồng phân hóa *n*-hexan.

Các đặc trưng của xúc tác được xác định bằng các phương pháp vật lý hiện đại cho thấy hệ xúc tác phù hợp với quá trình đồng phân hóa *n*-hexan.

Các xúc tác lai tạp thu được có hoạt tính tốt trong phản ứng đồng phân hóa *n*-hexan thành *iso*-hexan. Độ chuyển hóa đạt được từ 48,97 - 52,01%, độ chọn lọc từ 86,73 - 98,5%, độ bền vững của xúc tác tốt.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. N. Essayem, Y. Ben Taarit, C. Feche, P. Y. Gayraud, G. Sapaly and C. Naccache, Journal of Catalysis, Vol. 219, P. 97 - 106, 1 October 2003.
2. Keiichi Tomishige, Akihiro Okabe and Kaoru Fujimoto. Applied Catalysis A: General, Vols. 194 - 195, P. 383 - 393, 13 March 2000.
3. Zhong Zhou, Yulong Zhang, John W. Tierney and Irving Wender. Fuel Processing Technology, Vol. 83, P. 67 - 80, 15 September 2003.
4. A. V. Ivanov, T. V. Vasina, O. V. Masloboishchikova, E. G. Khelkovskaya-Sergeeva, L. M. Kustov and J. I. Houzvicka. Catalysis Today, Vol. 73, P. 95 - 103, 1 April 2002.
5. Sugeng Triwahyono, Takashi Yamada and Hideshi Hattori. Applied Catalysis A: General, Vol. 250, P. 65 - 73, 10 September 2003.
6. Agustín Martínez and Carlos López. Applied Catalysis A: General, Vol. 294, P. 251 - 259, 10 October 2005.