

TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VÀ HOẠT TÍNH CỦA XÚC TÁC $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ TRONG QUÁ TRÌNH ISOME HOÁ n -PARAFIN C_6

Phạm Xuân Núi, Đại học Mở-Địa chất

Ngô Thị Thuận, Đại học Khoa học Tự nhiên-Đại học Quốc gia Hà Nội

Tóm tắt: Al chứa trong zirconi sunfat (Al-MZrS) đã được tổng hợp thành công khi dùng chất hoạt động bề mặt copolime P123. Cấu trúc của Al-MZrS thực sự ổn định và độ bền nhiệt cao khi tiến hành nung ở nhiệt độ 650°C . Hoạt tính xúc tác Al-MZrS đã được khảo sát trong phản ứng isome hoá n -parafin C_6 , cho thấy độ chuyển hoá và độ chọn lọc cao hơn so với zirconi sunfat không chứa Al (ZrS) và xúc tác chứa Al khi không dùng chất hoạt động bề mặt copolime P123 (Al-ZrS).

Xúc tác Al-MZrS đã được đặc trưng bằng các phương pháp vật lý XRD, phương pháp xác định bề mặt riêng theo BET, phương pháp SEM.

1. Mở đầu

Trong thành phần hoá học của dầu mỏ Việt Nam, n -parafin nhẹ chiếm một tỉ lệ khá lớn, đây là nguồn nguyên liệu rất tốt cho quá trình isome hoá. Vì sản phẩm của quá trình này không những có tác dụng nâng cao trị số octan của xăng mà còn đảm bảo sức khoẻ của con người vì nó không gây ô nhiễm cho môi trường. Vì vậy, việc nghiên cứu và hoàn thiện công nghệ, trong đó quan trọng nhất là quá trình điều chế xúc tác, đang được các nhà nghiên cứu đặc biệt quan tâm.

Trong nửa đầu thế kỉ XX, các nhà khoa học đã tìm ra nhiều chất xúc tác cho phản ứng isome hoá n -parafin như hệ HF-SbF_5 ; $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$,...có khả năng xúc tác phản ứng ở nhiệt độ 150°C , nhưng xúc tác này cho độ chọn lọc thấp, lại dễ phân huỷ.

Hiện nay, quá trình isome hoá dùng phổ biến là xúc tác lưỡng chức $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được clo hoá. Hệ xúc tác này có nhiều ưu điểm hơn hệ xúc tác cổ điển vì chúng có độ bền nhiệt, độ chuyển hoá và độ chọn lọc cao. Tuy nhiên, sự có mặt của clo dễ phân huỷ tạo HCl độc hại, gây ăn mòn thiết bị [1, 2].

Đã có nhiều công trình nghiên cứu quá trình chuyển hoá n -parafin thành iso parafin. Xúc tác cho quá trình mang tính axit để thúc đẩy giai đoạn hình thành cacbocation. Có nhiều loại xúc tác đã được nghiên cứu, trong đó zirconi sunfat hoá đang được các nhà khoa học quan tâm trong những năm gần đây, vì loại xúc tác này là một "siêu" axit rắn và có hoạt tính cho quá trình isome hoá n -parafin khi thực hiện ở nhiệt độ thấp. Nhưng nhược điểm của xúc tác này là nhanh mất hoạt tính. Để tăng hoạt tính của zirconi sunfat hoá các nhà khoa học đã đưa ra nhiều loại phương pháp khác nhau như đưa vào một lượng nhỏ Pt [3] đã làm tăng độ bền và hoạt tính của xúc tác, nhưng giá thành cao, nên khó áp dụng vào thực tế. Qua tìm hiểu nhận thấy zirconi sunfat hoá có chứa Al đã cải thiện được hoạt tính và độ bền của hệ xúc tác này.

Chính vì vậy, chúng tôi tiến hành tổng hợp zirconi sunfat hoá có chứa Al bằng cách sử dụng chất hoạt động bề mặt copolyme P123, nhằm tạo ra vật liệu xúc tác có diện tích bề mặt lớn thành mao quản bền và hoạt tính xúc tác cao trong quá trình isome hoá n -parafin C_6 .

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp xúc tác

- Chất hoạt động bề mặt (HDBM) P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)
- $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Dung dịch NH_3 , 28%
- Dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5M

- Nước cất.

• **Tổng hợp zirconium sunfat hoá có chứa nhôm không sử dụng chất hoạt động bề mặt copolime P123**

Hoà tan $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ vào nước với tỉ lệ 3% mol Al_2O_3 , khuấy đều, thêm từ từ dung dịch NH_3 28%, gel được hình thành, khống chế đến pH = 10.

Lọc rửa kết tủa bằng nước cất đến hết ion Cl^- (thử bằng ion AgNO_3). Sấy khô qua đêm ở 110°C . Tiến hành tắm dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5M, cho bay hơi ở 110°C trong 12h. Sau đó tiến hành nung ở 650°C trong 4h, thu được mẫu xúc tác kí hiệu là Al-ZrS

• **Tổng hợp zirconium sunfat hoá có chứa nhôm bằng cách sử dụng chất hoạt động bề mặt copolime P123**

Hoà tan P123 vào nước, sau đó thêm hỗn hợp $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ và $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với tỉ lệ 3% mol Al_2O_3 , khuấy đều hỗn hợp trong 6h, duy trì ở nhiệt độ $35 \pm 40^\circ\text{C}$.

Thêm tiếp dung dịch NH_3 28% vào hỗn hợp cho đến khi gel được hình thành (duy trì pH = 10). Tiếp tục khuấy trong 6h, sau đó gel được chuyển vào autoclave duy trì ở nhiệt độ 100°C trong 24h.

Sản phẩm được lọc, rửa bằng nước cất, sấy khô ở 110°C trong 12h, chất hoạt động bề mặt được loại bỏ bằng cách hoà tan vào etanol, khuấy trong 30 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó chiết và sấy khô cho bay hơi hết etanol.

Tắm dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5M rồi sấy khô ở 110°C . Sau đó nung ở 650°C , thu được xúc tác kí hiệu là Al-MZrS

2.2. Đặc trưng của xúc tác

2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD)

Phổ nhiễu xạ ronghen được ghi trên máy HUT - PCM Brucker D8, sử dụng ống tia ronghen bằng Cu với bước sóng $K_\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$, góc quét 2θ thay đổi từ 5° - 55° , tốc độ quét $0,2^\circ/\text{s}$.

2.2.2. Phương pháp giải hấp phụ NH_3 theo chương trình nhiệt độ (TPD)

Đo độ axit của mẫu bằng phương pháp giải hấp phụ NH_3 theo chương trình nhiệt độ (TPD) trên máy Micromeritics AUTOCHEM II 2920 (Mỹ). Tiến hành giải hấp phụ NH_3 bằng cách nâng nhiệt độ dòng khí He lên 500°C với tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$.

2.2.3. Phương pháp xác định bề mặt riêng theo BET

Đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 được ghi trên máy Micromeritics ASAP 2010. Quá trình hấp phụ ở nhiệt độ -196°C (77 K); áp suất 770 mmHg; lưu lượng khí mang 25 ml/phút.

2.2.4. Phương pháp hiển vi điện tử quét SEM: Mẫu được ghi ảnh trên JSM-5300 của hãng Jeol-Nhật.

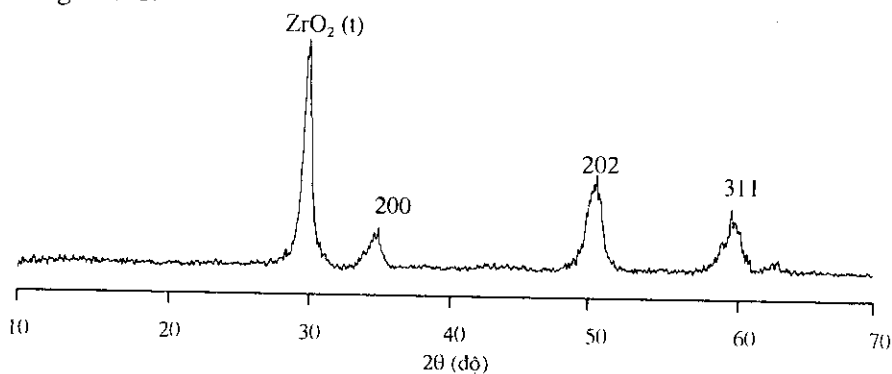
2.3. Kiểm tra hoạt tính của xúc tác

Để xác định hoạt tính của hệ xúc tác trên, chúng tôi tiến hành phản ứng isome hoá *n*-hexan theo phương pháp dòng. Sản phẩm phản ứng được phân tích trên máy GC-MS.

3. Kết quả và thảo luận

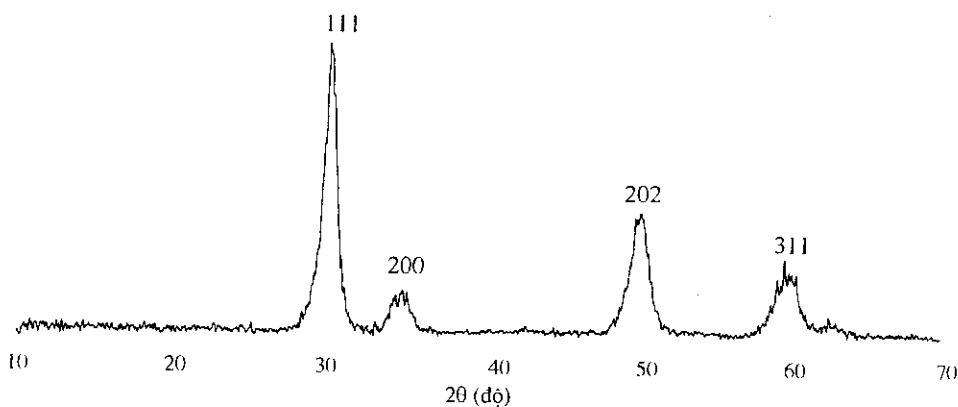
Trên giản đồ nhiễu xạ Ronghen của 2 mẫu xúc tác Al-MZrS và Al-ZrS (hình 1, 2) đều có pik nhiễu xạ ở 30° , 35° , 50° và 60° , được xác nhận là pha tứ diện nghiêng của tinh thể ZrO_2 . Những kết quả này chỉ ra rằng pha tứ diện nghiêng của tinh thể ZrO_2 đã được hình thành trên xúc tác Al-ZrS và Al-MZrS. Một thực tế cho thấy, sau khi một

lượng nhỏ Al được thêm vào thì cấu trúc mao quản của zircon sunfat thực sự được ổn định ở nhiệt độ nung 650°C.



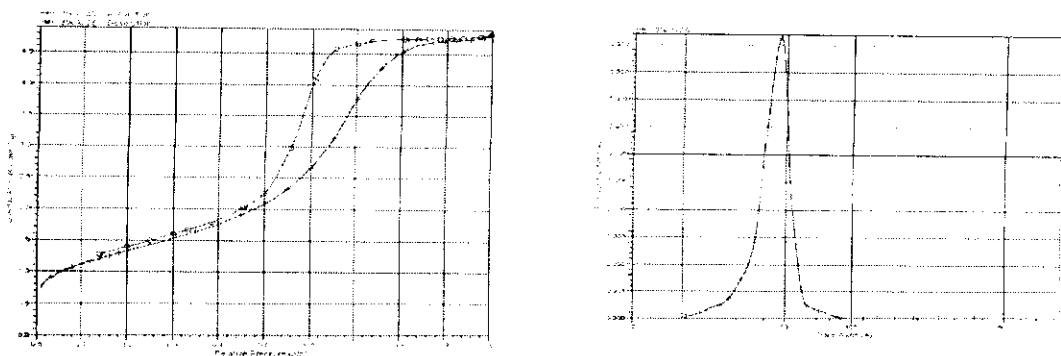
Hình 1. Giải đồ nhiễu xạ tia X của Al-SZ

Cũng có thể nhận thấy, Al-MZrS có độ tinh thể cao hơn, thậm chí pik rộng và cường độ pik cao và nhọn hơn. Điều đó chứng tỏ ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt đến cấu trúc pha tứ diện nghiêng của tinh thể ZrO₂ ($2\theta = 31^\circ$) tại d_{111} là rất rõ ràng.

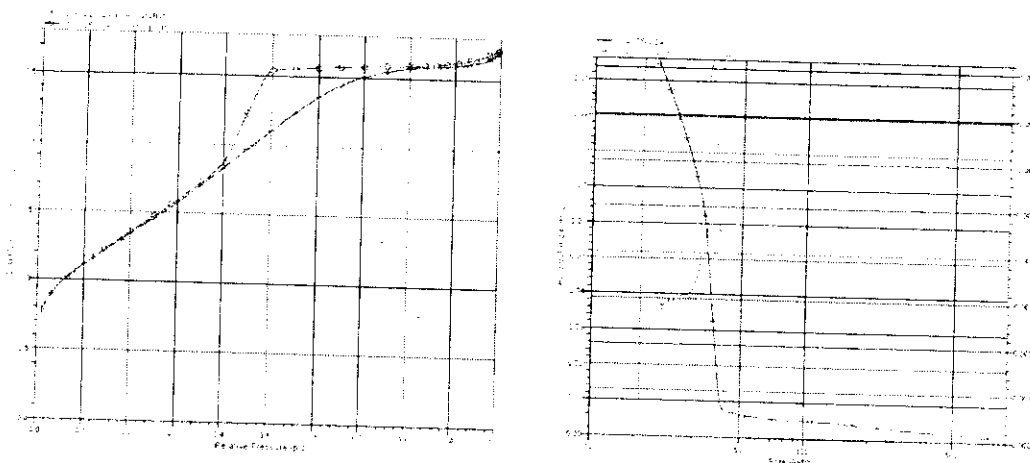


Hình 2. Giải đồ nhiễu xạ tia X của Al-MSZ

Diện tích bề mặt riêng của xúc tác Al-ZrS và Al-MZrS được xác định bằng phép đo trong vùng tuyến tính của đường cong BET ($0,5 < P/P_0 < 1,0$). Kết quả được trình bày ở hình 3 và hình 4.



Hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ- khử hấp phụ N₂ và đường phân bố kích thước mao quản của mẫu Al-ZrS.

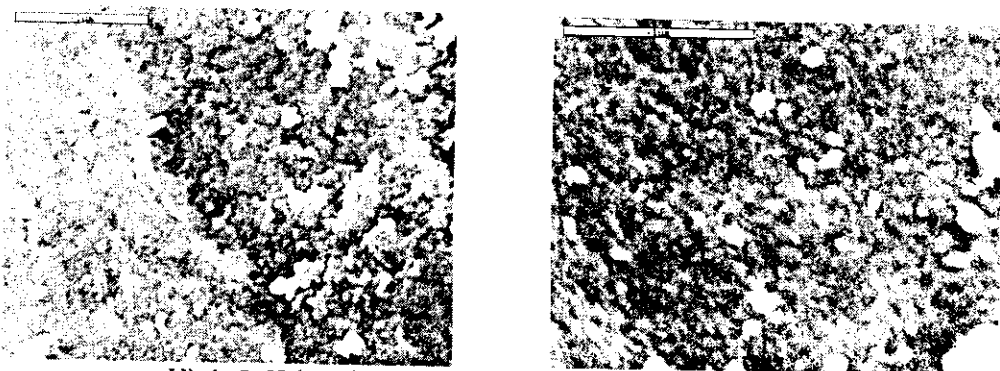


Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 và đường phân bố kích thước mao quản của mẫu Al-MZrS.

Từ hình dạng của đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ trên 2 mẫu xúc tác Al-ZrS và Al-MZrS có thể nhận thấy chúng có kích thước tương ứng của vật liệu mesopore. Theo quy trình tổng hợp thông thường vật liệu ZrS không chứa Al [4] và ZrS có chứa Al (Al-ZrS) có diện tích bề mặt theo BET, thể tích lỗ xốp tương ứng là 104; 110 m^2/g và 0,105; 0,171 cm^3/g . Trong khi đó, khi tổng hợp zirconisunfat hoá chứa nhôm sử dụng chất hoạt động copolime P123 thì diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp tương ứng tăng lên là 169 m^2/g và 0,262 cm^3/g , lớn hơn nhiều so với thông số tương ứng của 2 mẫu xúc tác khi không sử dụng chất hoạt động bề mặt.

Mặt khác, chúng ta cũng biết rằng nhiệt độ nung ảnh hưởng rất lớn đến sự hình thành tâm axit trong quá trình điều chế zirconisunfat hoá. Có thể nhận thấy nhiệt độ nung phù hợp cho quá trình hình thành pha tứ diện nghiêng của tinh thể ZrO_2 trong các mẫu xúc tác có chứa Al là 650°C, trong khi đó nhiệt độ nung phù hợp cho mẫu xúc tác ZrS không chứa Al chỉ tồn tại pha tứ diện nghiêng trong tinh thể là 550°C [5]. Như vậy độ bền trong zirconisunfat hoá có chứa Al đã thực sự tăng, điều này chứng tỏ sự có mặt của Al trong ZrS đã làm tăng độ bền nhiệt và có tác dụng làm ổn định pha cấu trúc, ngăn chặn sự hình thành các tinh thể lớn. Pha này thực sự cần thiết cho quá trình isome hoá *n*-parafin.

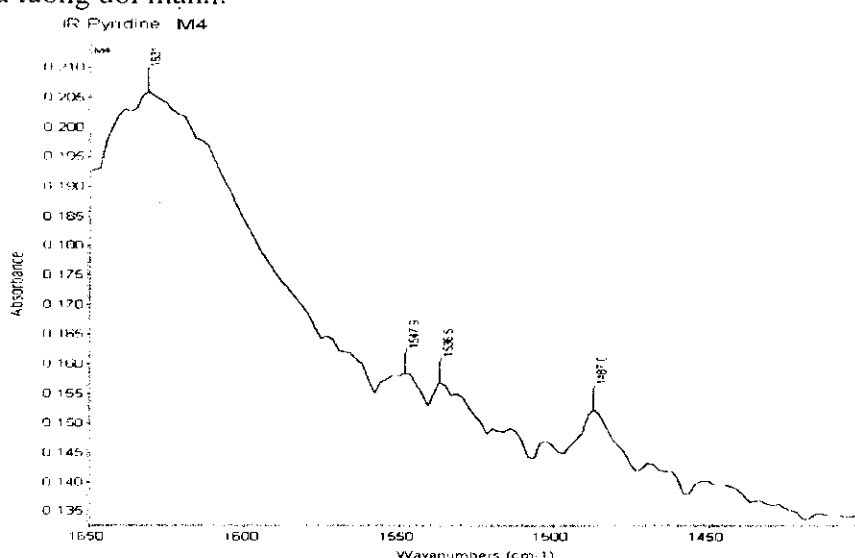
Kết quả chụp SEM cho thấy, trên xúc tác Al-MZrS có độ tinh thể cao, kích thước đồng đều, hoàn toàn phù hợp cho quá trình isome hoá.



Hình 5. Kết quả chụp SEM của mẫu xúc tác Al-MZrS

Tiến hành chụp phổ hồng ngoại (IR) hấp phụ piridin (hình 6) thấy xuất hiện cả 2 tâm axit Lewis xuất hiện tại dải 1487 cm^{-1} và tâm Bronsted đặc trưng tại dải 1548 cm^{-1} .

Qua đó chúng tôi chứng tỏ rằng trên xúc tác Al-MZrS xuất hiện cả 2 loại tâm axit Lewis và Bronsted là tương đối mạnh.



Hình 6. Phổ hồng ngoại IR-piridin của mẫu xúc tác Al-MZrS

Hoạt tính của xúc tác được khảo sát trên 3 mẫu xúc tác ZrS; Al-ZrS và Al-MZrS trong phản ứng isome hoá *n*-hexan. Chúng tôi đã tiến hành quá trình isome hoá *n*-hexan ở nhiệt độ phản ứng 210°C, tốc độ thể tích 1,5h⁻¹. Sản phẩm phản ứng được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Thành phần % sản phẩm isome hoá *n*-hexan

Mẫu xúc tác	ZrS	Al-ZrS	Al-MZrS
Sản phẩm			
Các sản phẩm nhẹ C ₁ ÷ C ₄	3,66	2,66	3,83
2,3-Đi methylbutan (2,3DMB)	7,09	5,91	5,28
2-Metyl pentan (2MP)	14,73	16,03	18,42
3-Metyl pentan (3MP)	5,42	8,26	10,36
<i>n</i> -Hexan	67,20	64,60	60,98
Metylxiclohexan	1,90	2,54	1,13
Độ chọn lọc*	83,05	85,30	87,29
Độ chuyển hoá	32,80	35,40	39,02

*Độ chọn lọc của quá trình isome hoá được tính theo thành phần phần trăm của 2,3DMB; 2MP và 3MP.

3. Kết luận

Bước đầu chúng tôi đã tổng hợp thành công zirconi sunfat hoá có chứa Al khi sử dụng chất hoạt động bề mặt copolime P123 (Al-MZrS). Sử dụng các phương pháp vật lý hiện đại để phân tích cấu trúc xúc tác như phương pháp đo diện tích bề mặt riêng theo BET, nhiễu xạ Ronghen (X-ray), phương pháp hiển vi điện tử quét SEM. Kết quả cho thấy xúc tác hoàn toàn có thể ứng dụng cho quá trình isome hoá *n*-parafin C₆.

Xúc tác Al-MZrS tổng hợp được có diện tích bề mặt riêng tăng lên rõ rệt 169m²/g đường kính mao quản trung bình 44 Å⁰ so với SZ thông thường là 104m²/g và đường kính mao quản 36Å⁰.

Xúc tác Al-MZrS đã mở ra một triển vọng mới áp dụng cho quá trình isome hoá *n*-parafin trong tương lai.

(xem tiếp trang 116)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Đức Liêm. Nghiên cứu xác định hàm lượng và dạng tồn tại vết chì (Pb) và đồng (Cu) trong nước biển bằng phương pháp von-ampe hòa tan. Luận án Tiến sĩ Hóa học. Thư viện Quốc gia. Hà Nội, 10-2004.
- [2]. Trình Xuân Gian, Lê Lan Anh, Le Duc Liem. Research on Electroanalytical Chemical Methods for trace Metal Speciation in Sea Water Samples
Paper Present at the Fifth Asian Conference on Analytical Sciences. May, 1999. Xiamen University, Xiamen, China
- [3]. Bernhard Welz. Speciation analysis: where is it going? an attempt at a forecast
Elsevier Spectrochimica Acta Part B 53 (1998) 169-175

Người biên tập: *Vũ Kim Thư*

TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VÀ HOẠT TÍNH...

(tiếp theo trang 121)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Tran Manh Trung, Tran Manh Tri, G. Szabo, N. S. Gnep and M. Guisnet, Tạp chí Hoa học, 36, 2, (Hà Nội, Viet Nam). (1998)
- [2]. H. Liu, G. D. Lei, W. M. H. Sachtlei, Appl. Catal. , A: General 146, p. 165-180. (1996)
- [3]. K. Ebitani, J. Knoishi, H. Hattori, J. Catal. 151 (1995) 257.
- [4]. Phạm Xuân Núi, Ngô Thị Thuận. Ảnh hưởng của các điều kiện điều chế đến cấu trúc và hoạt tính xúc tác của $ZrO_2-SO_4^{2-}$. Các báo cáo khoa học hội nghị xúc tác và hấp phụ toàn quốc, lần thứ 3, Huế, 9-2005, tr 485-490.
- [5]. Phạm Xuân Núi, Ngô Thị Thuận, (2006) Tạp chí hoá học, T.44, 3, PP 356, 361.

SUMMARY

Synthesis, characterization and catalytic activity sulfated zirconia by aluminium promoter in *n*-paraffin C_6 isomerization

Pham Xuan Nui, University of Mining and Geology

Ngo Thi Thuan, Natural Science University, National University of Ha Noi

Al-promoted sulfated zirconia (Al-MZrS) has been successfully synthesized from the template of triblock polymer surfactant (P123) in aqueous solution. Al-MZrS show high thermal stability and it can preserve its characteristic until calcinations at 650°C. Catalytic data for *n*-paraffin C_6 isomerization show that the Al-MZrS exhibits higher catalytic activity and better stability than both sulfated zirconia (ZrS) conventional and Al-promoted sulfated zirconia (Al-ZrS).

The Al-MZrS sample was characterized by XRD, N_2 – adsorption isotherms and numerous other techniques.

Người biên tập: *Hà Mạnh Hùng*