

NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CỦA XÚC TÁC $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ TRONG PHẢN ỨNG ISOME HOÁ N-HEPTAN

Ngô Thị Thuận¹, Phạm Xuân Núi², Hoa Hữu Thu¹

¹Khoa Hoá học, Trường Đại học khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội.

²Trường Đại học Mô-Địa chất.

ABSTRACT

A series of Mo-promoted sulfated zirconia catalysts with different Molybdenum contents (from 2 ÷ 6 wt.%) were prepared by incipient wetness method. Mo and SO_4^{2-} promoters were co-impregnated to a zirconium hydroxide by a solution $(\text{NH}_4)_6\text{Mo-O}_{24}$ in H_2SO_4 . After calcination at 823 K, the solid revealed catalytic activity of n-heptane isomerization at 503 K. Mo contents from 2 ÷ 6 wt.% increase catalytic activity of $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$. The ammonia temperature-programmed desorption (TPD- NH_3) results showed that enhanced activity of $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ catalytic can not be completely explained due to higher acid strength. In the bimolecular mechanism of n-heptane isomerization, Mo component causes an enhancement in the surface concentration of olefin. In spite of the relatively high Mo concentration, but X-ray diffraction results showed no evidence of any MoO_3 phase due to this oxide is well-dispersed on the surface of $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ in form of small particles.

All these acid catalysts obtained showed activity in n-heptane isomerization. The isomerization products at 503 K were 2-methyl hexane; 3-methyl hexane; 2, 4-dimethyl pentane and methyl-Cyclohexane.

I- MỞ ĐẦU

Hiện nay, một trong những chất xúc tác được dùng cho quá trình isome hoá là xúc tác lưỡng chức $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}^-$. Hệ xúc tác này có nhiều ưu điểm như: độ bền nhiệt, độ chọn lọc cao hơn và có độ chuyển hoá tốt. Tuy nhiên, clo trong thành phần $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lại dễ phân huỷ tạo HCl độc hại, gây ăn mòn thiết bị. Những năm gần đây, đã có nhiều công trình trong và ngoài nước nghiên cứu các hệ xúc tác mới thay thế xúc tác truyền thống $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}^-$ [1, 2]. Qua nhiều cải tiến, người ta thấy rằng hệ xúc tác mới dựa trên nền $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ và $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ khắc phục được một số nhược điểm lớn của xúc tác truyền thống trên.

Thành phần $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ là một superaxit rắn, có độ axit mạnh hơn H_2SO_4 100%, nhưng lại không bền. Khi đưa một lượng nhỏ kim loại lên trên bề mặt $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, độ bền xúc tác tăng lên khá cao, xúc tác trở nên ổn định hơn và thời gian phản ứng lâu hơn. Người ta cho rằng sự tăng diện tích bề mặt riêng của mẫu là lí do làm ổn định của xúc tác. Phản ứng crackinh xúc tác hoặc phản ứng isome hoá ankan thường được sử dụng để nghiên cứu hoạt tính axit của các xúc tác axit rắn này.

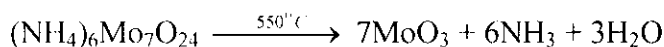
Do sự khơi mào của các phản ứng isome hoá n-parafin có sự tham gia của xúc tác axit được thực hiện theo cơ chế ion cacboni [3], sự tạo thành cacbocation ban đầu đang là một vấn đề được các nhà khoa học quan tâm hiện nay. Việc tạo thành cacbocation từ olefin là khá dễ dàng, do đó dẫn đến giả thuyết cho rằng một lượng vết của olefin có trong hỗn

hợp phản ứng được tạo thành bằng phản ứng crackinh nhiệt hoặc phản ứng dehidro hoá, đóng vai trò là chất khơi mào [4]. Có quan điểm lại cho rằng, cacbocation có thể được tạo ra bởi sự tấn công trực tiếp vào parafin của một tâm axit theo 3 cách khác nhau: tách ra một ion hidrua; hoặc tấn công vào liên kết C-H; hoặc tấn công vào liên kết C- C. Theo quan điểm này, các nhà khoa học cho rằng hoạt tính xúc tác khá mạnh của $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, không phải do các tâm axit mạnh mà thông qua quá trình ổn định hoá của trạng thái phức chuyển tiếp ion kim loại trên bề mặt $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ dẫn đến sự hình thành trạng thái trung gian là các olefin [5]. Trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành điều chế xúc tác $\text{Mo}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ và $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ không chứa Mo và khảo sát các đặc trưng của chúng bằng các phương pháp vật lý hiện đại cũng như bước đầu nghiên cứu hoạt tính trong phản ứng isome hoá *n*-heptan.

II- THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp xúc tác

Xúc tác $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ và $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ được chuẩn bị như sau: Zr(OH)_4 được tạo bởi $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ với dung dịch NH_4OH 25%, khuấy trộn tại nhiệt độ phòng; duy trì pH = 6,0 ÷ 9,4. Kết tủa zirconi hidroxit được sấy khô ở 383K trong khoảng 12h, sau đó ngâm trong dung dịch H_2SO_4 0,5M và lại tiếp tục sấy khô 383K. Sau khi sunfat hoá tiến hành mang MoO_3 với các hàm lượng khác nhau. MoO_3 được hình thành bằng cách nhiệt phân muối amonipoli molipdat:



Theo cách này, xúc tác $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ và $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ được hình thành từ quá trình tẩm $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ trong H_2SO_4 . Tiếp theo là nung trong dòng không khí tại nhiệt độ 973K trong 5h. Thành phần SO_4^{2-} trong mẫu là 3,44% và hàm lượng MoO_3 từ 0 ÷ 6%. Thời gian và phương pháp tẩm, sấy khô và quá trình nung các mẫu đều như nhau. Các mẫu xúc tác được kí hiệu như sau: mẫu không chứa kim loại $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ (ZrS); mẫu chứa Mo là: $x\text{MoZrS}$ ở đây *x* là hàm lượng của Mo trong mẫu. Chúng tôi đã tổng hợp 3 mẫu xúc tác là: 2MoZrS; 4MoZrS; 6MoZrS.

2. Các phương pháp vật lý xác định đặc trưng của hệ xúc tác

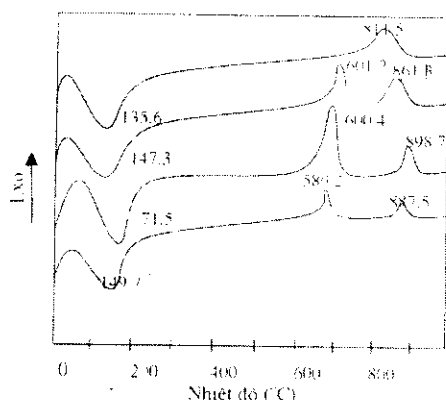
Các kết quả nhận được dựa trên cơ sở phối hợp các phương pháp: nhiễu xạ Ronghen, đo độ axit bằng phương pháp hấp phụ và giải hấp NH_3 (TPD), đo diện tích bề mặt riêng (BET), xác định sự phân bố lỗ xốp và phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DTA). Phổ nhiễu xạ ronghen được ghi trên máy VNU-HN-SIEMENS D5005, sử dụng ống tia X bằng Cu với bước sóng $K_\alpha = 1,5406\text{\AA}$, góc quét 2 θ thay đổi từ 5-55°, tốc độ quét 0,2°/s. 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°C/phút. Dòng 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. Giản đồ DTA được ghi trên máy 2960 instrument trong môi trường không khí đến 1000°C, với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút.

3. Kiểm tra hoạt tính của xúc tác

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

III- THẢO LUẬN KẾT QUẢ

Qua kết quả nhận được trên giản đồ DTA (hình 1) của các mẫu ZrS; 2MoZrS; 4MoZrS; 6MoZrS có thể nhận thấy pik thu nhiệt ở khoảng nhiệt độ $135 \div 171^\circ\text{C}$ để loại bỏ nước hấp phụ và quá trình dehidroxi hoá của $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. đỉnh phát nhiệt rộng tập trung ở nhiệt độ 814°C trên mẫu $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ phù hợp với sự sắp xếp lại cấu trúc tứ diện của ZrO_2 bởi vì có sự hoạt động của ion SO_4^{2-} .



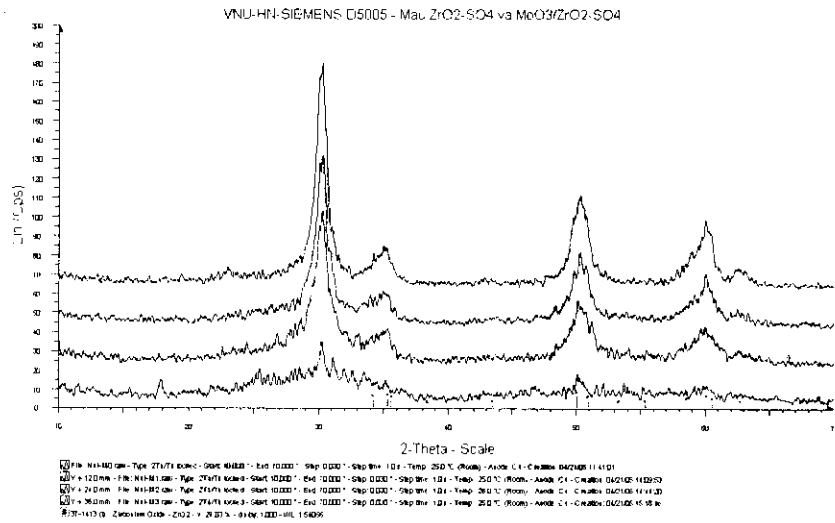
Hình 1. Giản đồ DTA của các mẫu xúc tác ZrS; 2MoZrS; 4MoZrS và 6MoZrS

Chúng ta có thể nhận thấy pik phát nhiệt không ảnh hưởng đến sự kết tinh của ZrO_2 và thành phần của Mo trên chất mang $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ có ảnh hưởng đến sự chuyển dịch một số pic ở nhiệt độ cao hơn. Điều này đã chỉ ra rằng, ở đây sẽ có sự kết hợp giữa Mo và ion SO_4^{2-} làm tăng hoạt tính xúc tác, ổn định pha tứ diện ZrO_2 và các đặc tính bề mặt của nó cũng ổn định khi ở nhiệt độ cao hơn. Trong các mẫu Mo/ $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ có 2 pik phát nhiệt ở khoảng $589 \div 601^\circ\text{C}$ trong khi đó trên mẫu $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ chỉ có 1 pik phát nhiệt. Điều này là vì có sự kết tinh của MoO_3 . Chúng ta có thể dễ dàng nhận thấy pik này trở nên nhọn hơn khi hàm lượng của Mo tăng.

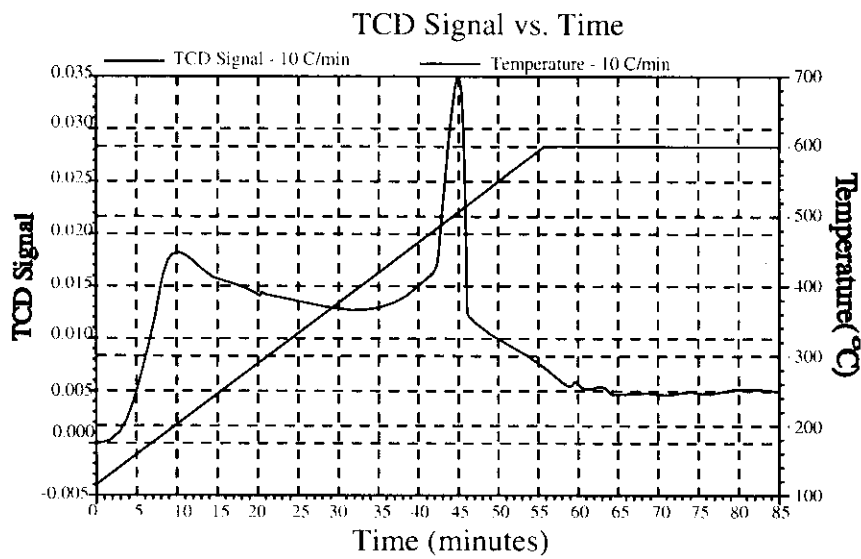
Từ giản đồ nhiễu xạ X-Ray (hình 2) sau khi nung nóng đến 675°C kết quả được đưa ra ở hình 2. Phổ X-Ray trên mẫu $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ không chứa Mo thấy xuất hiện cấu trúc tinh thể và một lượng nhỏ của pha đơn tà. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả trên giản đồ DTA. Chúng ta có thể nhận thấy rằng, sự xuất hiện của Mo đã làm tăng độ ổn định của pha tứ diện $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$. Việc giảm bớt sự xuất hiện của pha đơn tà trong vùng $2\theta = 18^\circ$ chính là do thành phần của Mo tăng lên. Trên giản đồ có thể nhận thấy không thấy pik nhiễu xạ của pha MoO_3 tương ứng với các mẫu 2MoZrS; 4MoZrS; 6MoZrS. Điều này đã chỉ ra sự tồn tại của pha vô tinh thể với kích cỡ nhỏ hơn $30\text{\AA}$, và ở đây đã có sự tương tác mạnh giữa một phần $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ và MoO_3 , chính sự tương tác này đã ngăn chặn sự tạo cốc cho các quá trình sau.

Từ biểu đồ TPD (hình 3) thấy rằng $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ có hai tâm axit vừa và mạnh. Khi thực hiện ở chế độ gia nhiệt 10°C/phút , ta nhận thấy có hai khoảng giải hấp khác nhau, chứng tỏ có hai tâm axit. Ứng với t_{max} ở 510°C là pick cao và nhọn, chứng tỏ độ axit mạnh

và tập trung, pic còn lại ở 205°C ứng với tâm axit trung bình.



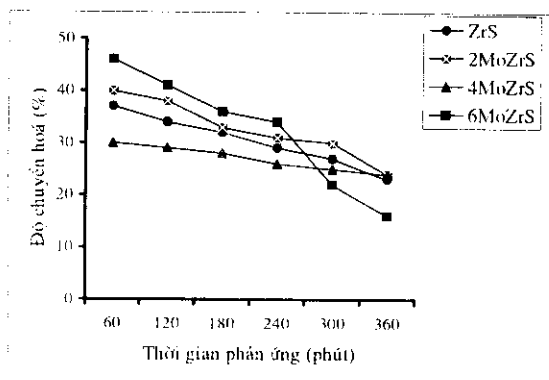
Hình 2. Phổ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu xúc tác ZrS; 2MoZrS; 4MoZrS và 6MoZrS



Hình 3. TPD của ZrO₂-SO₄²⁻

Diện tích bề mặt riêng và sự phân bố lỗ xốp của mẫu xúc tác ZrS; 2MoZrS là 102m²/g với đường kính mao quản 39Å và 2MoZrS là 250 m²/g với đường kính mao quản 46Å tương ứng. Điều nhận thấy ở đây khi có sự xuất hiện của Mo thì diện tích bề mặt và độ xốp thực sự hoàn hảo. Những sự thay đổi cấu trúc lỗ xốp và diện tích bề mặt giữa mẫu xúc tác ZrS; 2MoZrS là do sự kết tinh với các mầm tinh thể tăng nhanh và kèm theo sự chuyển pha là do kết quả của quá trình kết tinh đó. Từ kết quả này, có thể khẳng định đã có sự tương tác giữa ion SO₄²⁻ và ZrO₂ trong mẫu xúc tác và ở đây sự tập trung Mo lớn đã xảy ra sự hấp phụ chọn lọc giữa tiền chất Mo trên chất nền và làm tăng khả năng liên kết của nhóm SO₄²⁻ đến chất mang Zr(OH)₄. Hoạt tính của xúc tác được thực hiện trên phản ứng chuyển hoá *n*-heptan theo thời gian ở nhiệt 230°C với tốc độ thể tích 4h⁻¹. Kết quả được đưa ra ở hình 4. Isohexan là sản phẩm chính với độ chọn lọc ~71%, sau đó là 2,4-dimethyl

pentan và methyl xiclohexan. Trên hình 4, có thể nhận thấy xúc tác chứa 2% Mo và 6% Mo có hoạt tính cao hơn $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ một ít. Chúng ta không thấy sự khác nhau nhiều giữa 2 mẫu xúc tác này. Nhưng với hàm lượng Mo khoảng 4% thì hoạt tính xúc tác hầu như không tăng. Tuy vậy độ chuyển hoá rất ổn định. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các kết quả đo DTA và X ray đã phân tích ở trên. nghĩa là, khi hàm lượng Mo tăng lên đến 6% thì hoạt tính xúc tác hầu như giảm mạnh bởi vì, sự mất ion SO_4^{2-} kết hợp trong pha tứ diện và chuyển sang pha đơn tà và hoạt tính của xúc tác chúng tôi còn tiếp tục nghiên cứu trong bài báo tiếp theo.



Hình 4. Quá trình chuyển hoá n-heptan theo thời gian.

IV- KẾT LUẬN

- Trong công trình nghiên cứu này chúng tôi đã điều chế được hệ xúc tác $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ với các hàm lượng Mo khác nhau. Cấu trúc của xúc tác được đặc trưng bằng các phương pháp vật lý hiện đại như nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp giải hấp phụ NH_3 (TPD), phương pháp xác định bề mặt riêng theo BET và phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DTA). Các kết quả cho thấy hàm lượng Mo có ảnh hưởng trực tiếp đến sự ổn định của pha tứ diện $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$.

- Chúng tôi đã bước đầu tiến hành kiểm tra hoạt tính xúc tác của $\text{Mo/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ và $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ đối với phản ứng isome hoá n-heptan. Điều lí thú là tất cả các mẫu xúc tác đều có khả năng isome hoá n-heptan. Với hàm lượng Mo thích hợp thì độ chuyển hóa có tăng lên một ít, qua kết quả có thể thảo luận thêm về cơ chế của phản ứng lưỡng phân tử, trong đó Mo thúc đẩy sự tạo thành olefin (chất trung gian của phản ứng) hơn là tạo ra các tâm axit mạnh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Liu, G. D. Lei, W. M. H. Sachtlei (1996), *Appl. Catal., A: General*, 146, 165-180.
2. J. E. Tábara and R.J. Davis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91 (1995) 464.
3. Tran Manh Trung, Tran Mạnh Tri, G. Szabo, N. S. Gnep and M. Guisnet (1998), *Influence of the acid site density on the n-butane isomerization over H-Mordenit*, In *Tạp chí Hóa học*, 36, 2, 91 (Hà Nội, Việt Nam).
4. J. C. Yori, J. M. Parera (1996), *Appl. Catal., A: General* 147, 145-157.
5. Kazushi Arata, *Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes*, *Applied Catalysis A: General* 146 (1996) 3-32.