

ĐỘ ỔN ĐỊNH VÀ HOẠT TÍNH CỦA XÚC TÁC Pt-SO₄²⁻/ZrO₂ TRONG QUÁ TRÌNH ISOME HÓA *n*-HEXAN

Đến Tòa soạn 21-9-2006

NGÔ THỊ THUẬN¹, PHẠM XUÂN NÚT²

¹Trường Đại học khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

²Trường Đại học Mỏ - Địa chất

SUMMARY

A procedure to prepare Pt-promoted sulfated zirconia (SZ) catalysts which results in highly active and stable catalyst for n-hexane isomerization at atmospheric conditions. High temperature calcination of SZ prior to Pt addition leads to elimination of loosely-bound sulfur species from the zirconia surface. It is proposed that regenerative oxidation cycles lead to a restructuring of the acid and metal sites which facilitates hydrogen migration and helps to arrest deactivation. We propose a mechanism involving Lewis sites and hydride species.

I - MỞ ĐẦU

Vào những năm đầu thập niên 60 của thế kỷ 20, Holm và Bailey [1] là những người đầu tiên phát hiện ra hệ xúc tác Pt trên zirconi sunfat hóa (Pt/SZ) có tính axit phù hợp cho quá trình ankylation của các hydrocarbon. Đến thập niên 70, các nhà khoa học thông báo rằng zirconi sunfat hóa (SZ) là một 'siêu axit' và nó được đưa vào thử hoạt tính cho các ankan nhẹ ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, SZ rất nhanh mất hoạt tính khi có sự tiếp xúc của xúc tác với các hydrocarbon do quá trình tạo cốc bởi cacbon, mất tính axit, ngộ độc bởi lưu huỳnh hoặc do sự kết hợp của các yếu tố này, làm hạn chế khả năng áp dụng của SZ trong công nghiệp.

Để nâng cao hoạt tính của SZ đã có nhiều công trình nghiên cứu, như việc thêm Al vào SZ sử dụng chất hoạt động bề mặt copolyme P123 [2], hoặc đưa vào SZ một số kim loại như Mn, Fe, Pt, Cu. Kết quả cho thấy việc thêm Fe, Mn hoạt tính được nâng cao khi phản ứng thực hiện ở nhiệt độ thấp, còn khi thêm Pt, Cu thì làm giảm tốc độ mất hoạt tính. Vai trò của Pt đã cải

thiện được hoạt tính nhưng có rất nhiều quan điểm khác nhau về trạng thái tồn tại của Pt trong xúc tác Pt/SZ.

Trước đó, đã có một số tác giả nghiên cứu quá trình isome hóa *n*-butan và *n*-pentan trên hệ xúc tác SZ [3, 4] và cho rằng việc thêm Pt làm giảm tốc độ mất hoạt tính và tốc độ chuyển hóa xảy ra ngay ở giai đoạn đầu. Việc thay đổi hoạt tính xúc tác trên cơ sở chất mang SZ đã được thực hiện cho phản ứng isome hóa *n*-pentan trong điều kiện áp suất cao [5, 6] và đã tìm ra được độ ổn định của xúc tác trong thời gian dài.

Trong công trình trước [7], chúng tôi đã nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quy trình tổng hợp SZ như ảnh hưởng của tiền chất sử dụng, nồng độ SO₄²⁻ tham gia sunfat hoá, thời gian già hóa gel, phương pháp sunfat hoá... thấy rằng các yếu tố này ảnh hưởng rất lớn đến cấu trúc cũng như hoạt tính của xúc tác.

Trong công trình này, chúng tôi tiếp tục đưa ra quy trình tổng hợp Pt trên chất mang SZ bằng các phương pháp xử lý khác nhau như:

+ Tiến hành nung Zr(OH)₄/SO₄²⁻ ở nhiệt độ

cao trước khi thêm kim loại Pt.

+ Tiến hành thêm đồng thời Pt và SO_4^{2-} vào $\text{Zr}(\text{OH})_4$ sau đó xử lý nung ở nhiệt độ cao.

+ Xử lý xúc tác Pt/SZ bằng chu trình oxy hóa tái tạo trong điều kiện áp suất khí quyển.

Các xúc tác thu được nhằm duy trì hoạt tính ổn định và cho độ chuyển hóa cao trong phản ứng isome hóa *n*-hexan trong điều kiện áp suất khí quyển.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp xúc tác

Quy trình tổng hợp Pt trên chất mang SZ được tiến hành như sau:

+ Phương pháp thứ nhất

- $\text{Zr}(\text{OH})_4$ được tổng hợp từ dung dịch $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ và dung dịch NH_3 (28%), hỗn hợp được khuấy đều và duy trì ở $\text{pH} \approx 10$. Sau đó lọc kết tủa được, rửa nhiều lần để loại bỏ hết ion Cl^- và sấy khô qua đêm ở 110°C , thu được $\text{Zr}(\text{OH})_4$.

- Từ $\text{Zr}(\text{OH})_4$ thu được ở trên, tiến hành sunfat hóa bằng dung dịch H_2SO_4 0,5 M (với SO_4^{2-} chiếm 4% khối lượng). Cho bay hơi hỗn hợp ở 90°C , sau đó nung trong không khí ở các nhiệt độ khác nhau 500°C ; 550°C và 650°C . Kết quả thu được 3 mẫu xúc tác kí hiệu là SZ_{500} ; SZ_{550} và SZ_{650} .

- Từ SZ_{550} ; SZ_{650} thu được ở trên tiến hành tẩm dung dịch H_2PtCl_6 (với 1% khối lượng Pt). Hỗn hợp được bay hơi ở 90°C và nung trong không khí ở 550°C trong 3 h. Kết quả thu được 2 mẫu xúc tác kí hiệu: $\text{Pt}(\text{o})/\text{SZ}_{550}$ và $\text{Pt}(\text{o})/\text{SZ}_{650}$.

+ Phương pháp thứ hai

- Tiến hành tẩm đồng thời Pt và ion SO_4^{2-} lên $\text{Zr}(\text{OH})_4$. Sau đó cho bay hơi ở 90°C và nung ở 550°C trong không khí khoảng 3h, thu được Pt/SZ.

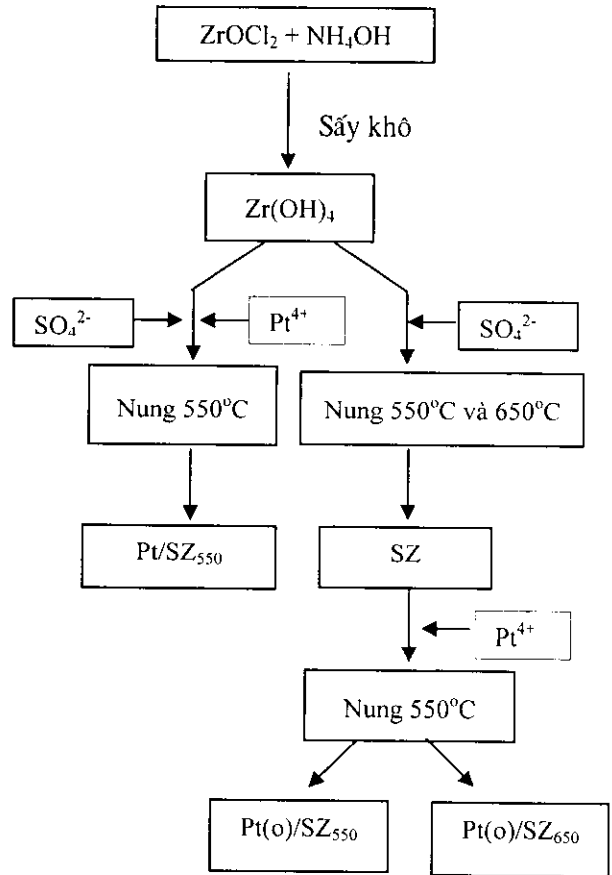
Quy trình tổng hợp được biểu diễn theo sơ đồ 1.

2. Các phương pháp vật lí đặc trưng cho xúc tác

a) 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 $5 \div 55^\circ$, tốc độ quét $0,2^\circ/\text{s}$.



Sơ đồ 1

b) Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)

Giản đồ TGA được ghi trên máy 2960 INSTRUMENT trong môi trường không khí đến 1000°C , với tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

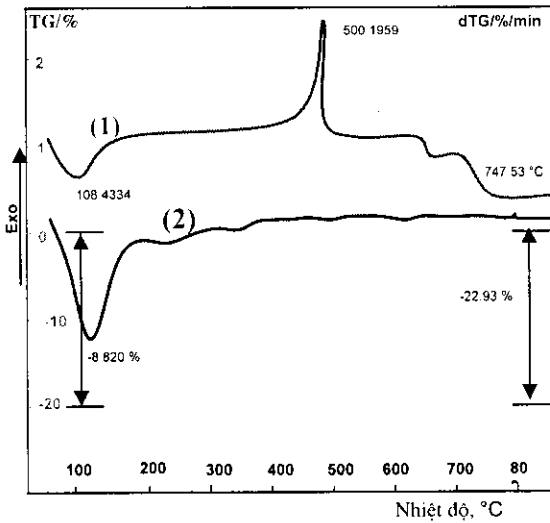
Từ kết quả đo diện tích bề mặt cho thấy SZ khi nung ở nhiệt độ 550°C (SZ_{550}) có $S_{\text{BET}} = 104 \text{ m}^2/\text{g}$, so với mẫu nung ở 650°C (SZ_{650}) diện tích bề mặt giảm xuống còn $89 \text{ m}^2/\text{g}$. Như vậy, khi nung ở nhiệt độ cao dẫn đến sự mất liên kết của các nhóm S với bề mặt hình thành SO_2 hoặc SO_3

làm cho diện tích bề mặt giảm. Có thể nhận thấy điều này qua giản đồ phân tích nhiệt (hình 1).

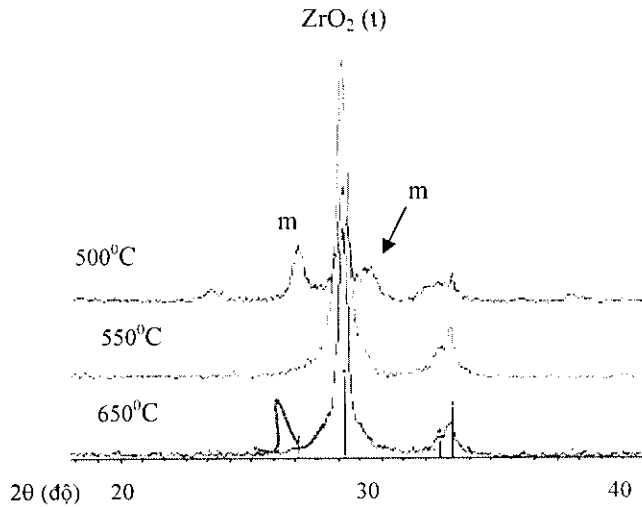
Hình 1, đưa ra sự mất khối lượng từ $Zr(OH)_4/SO_4^{2-}$ khi nhiệt độ nung được thực hiện đến 800°C. Nhận thấy trên giản đồ có 2 vùng nhiệt độ riêng biệt, trước và sau 500°C, trong vùng nhiệt độ 108°C, khối lượng giảm 8% đó chính là sự mất nước từ hidroxit. Sự mất khối lượng này tiếp tục cho đến 500°C nhưng tốc độ giảm và xuất hiện pic phát nhiệt trong khoảng nhiệt độ 500°C, điều này được ghi nhận là do sự chuyển pha, từ pha vô định hình sang pha tứ diện nghiêng của tinh thể ZrO_2 . Mặt khác, khi nhiệt độ nung được thực hiện cao hơn tới 650°C, sự giảm khối lượng xảy ra nhanh và bắt đầu ở 610°C. Một lần nữa khẳng định, sự mất khối lượng này chính là sự bay hơi SO_2 . Sự mất khối lượng tương tự được nhận thấy khi nhiệt độ nung cuối cùng ở 750°C. Trên mẫu lưu huỳnh

liên tục mất khối lượng và sự mất khối lượng xảy ra với tốc độ nhanh và cách xa khoảng nhiệt độ 650°C. Toàn bộ khối lượng giảm hơn 20% so với ban đầu. Sự nung $Zr(OH)_4/SO_4^{2-}$ trên 650°C dẫn đến sự hình thành pha đơn nghiêng, pha này xuất hiện rất nhanh trong suốt quá trình nung từ 650 đến 750°C.

Trên giản đồ nhiễu xạ rơnghen cũng nhận thấy sự xuất hiện của pha đơn nghiêng (m) khi nhiệt độ nung SZ ở 650°C (hình 2). Trên mẫu SZ_{650} có độ tinh thể cao hơn so với mẫu nung SZ_{550} và SZ_{500} , được thể hiện qua cường độ pic nhiễu xạ cao hơn. Sự tăng độ tinh thể này là do quá trình thiêu kết và tinh thể tăng lên. SZ có pha tứ diện nghiêng (t) của tinh thể ZrO_2 hoàn toàn chiếm ưu thế với cường độ pik d_{111} và góc tương ứng $2\theta = 31^\circ$. Pha tứ diện nghiêng thực sự mang lại hoạt tính cho quá trình isome hóa [8].



Hình 1: Giản đồ TGA trên mẫu xúc tác $Zr(OH)_4/SO_4^{2-}$ (1)- TG; (2)- dTG



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ rơnghen của 3 mẫu xúc tác SZ_{500} , SZ_{550} và SZ_{650}

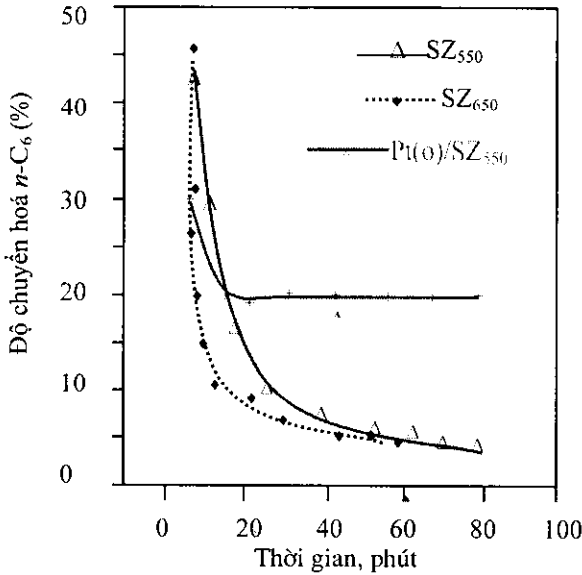
Kết quả chuyển hóa *n*-hexan trên xúc tác SZ_{550} và SZ_{650} được thực hiện ở 200°C, với tốc độ thể tích $1,5 \text{ h}^{-1}$ trong điều kiện áp suất khí quyển, được chỉ ra ở hình 3. Ngay từ đầu SZ thể hiện hoạt tính rất cao, chuyển hóa trên 40%. Nhưng hoạt tính xúc tác giảm nhanh sau 20 phút đầu xuống còn 5%.

Chính vì vậy, vấn đề đặt ra là làm thế nào để

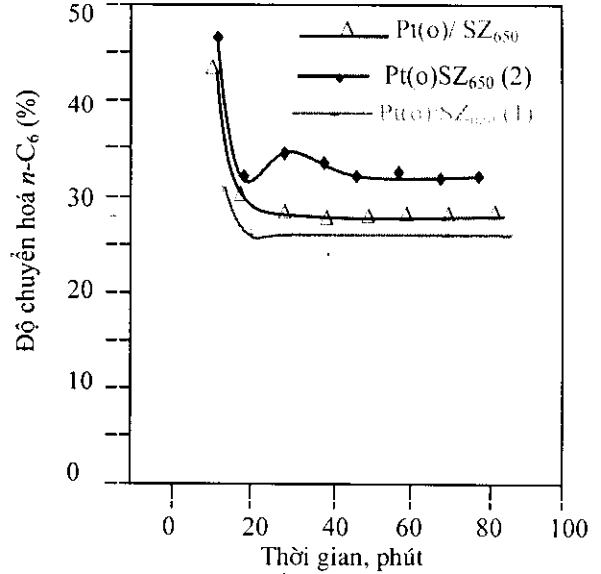
ngăn chặn khả năng mất hoạt tính và tăng độ ổn định của xúc tác để có độ chuyển hóa ngang bằng với giá trị ban đầu. Việc thêm Pt vào SZ_{550} , kết quả là tốc độ mất hoạt tính xảy ra chậm hơn và độ chuyển hóa của *n*-hexan cao hơn so với mẫu xúc tác SZ sau 20 phút ban đầu (độ chuyển hóa trên 20%). Điều đó chứng tỏ khi có mặt của Pt trên chất mang SZ đã thực sự ngăn chặn khả

năng mất hoạt tính, một lần nữa khẳng định vai trò của Pt với sự có mặt của hidro di chuyển trên

bề mặt Pt, tạo ra các tâm hoạt động và duy trì hoạt tính trong phản ứng reforming hidrocarbon.

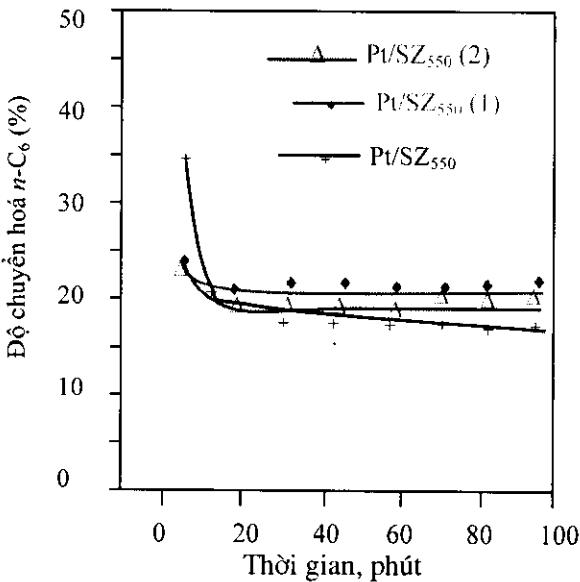


Hình 3: Sự chuyển hóa *n*-hexan trên xúc tác Pt(o)/SZ₅₅₀; SZ₅₅₀ và SZ₆₅₀

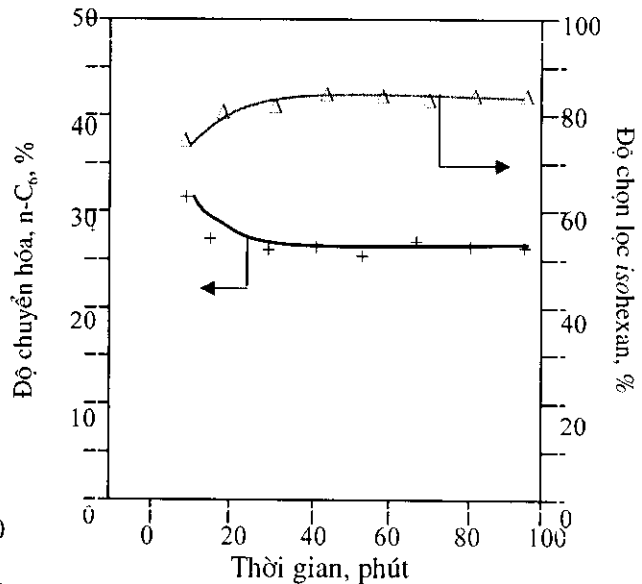


Hình 4: Sự chuyển hóa *n*-hexan trên xúc tác Pt(o)/SZ₆₅₀ và sau khi xử lý oxi hóa tái tạo

Pt(o)/SZ₆₅₀ (1): Sự tái tạo oxi hóa lần thứ nhất
Pt(o)/SZ₆₅₀ (2): Sự tái tạo oxi hóa lần thứ hai



Hình 5: Độ chuyển hóa *n*-hexan trên xúc tác Pt/SZ và sau khi oxi hóa tái tạo



Hình 6: Độ chuyển hóa và chọn lọc *n*-hexan trên Pt(o)/SZ₅₅₀ sau chu trình tái tạo (1)

Hoạt tính của xúc tác Pt trên SZ khi nung ở 650°C (Pt(o)SZ₆₅₀) được đưa ra ở hình 4. Các kết quả cho thấy, xúc tác có độ chuyển hóa cao ở

giai đoạn đầu, độ chuyển hóa này cũng giảm sau 20 phút tương tự như trên xúc tác Pt(o)/SZ₅₅₀. Nhưng, có một điều thú vị trên xúc tác này là sự

khôi phục hoạt tính xúc tác theo thời gian đã làm cho xúc tác ổn định và có độ chuyển hóa cao hơn (trên 25%) so với Pt(o)/SZ₅₅₀. Hơn nữa, khi xúc tác đã trải qua chu trình oxi hóa tái tạo trong không khí, xúc tác thực sự được khôi phục với độ chuyển hóa trên 30%.

Chúng tôi cho rằng sự có mặt của các nhóm S liên kết với bề mặt SZ khi nung ở 550°C có thể ngộ độc bề mặt kim loại Pt dẫn đến giảm tác dụng ngăn chặn sự mất hoạt tính. Trong khi đó SZ nung ở nhiệt độ cao hơn 650°C, kết quả là loại bỏ được liên kết giữa các nhóm S với bề mặt SZ và làm cho khả năng ngộ độc bởi S của Pt kém đi, do đó thuận lợi cho quá trình hấp phụ và phân tách hidro trong suốt các điều kiện phản ứng, điều này cũng phù hợp với ý kiến của Li và Gonzalez [10]. Như vậy, quá trình nung Zr(OH)₄/SO₄²⁻ ở nhiệt độ cao là nguyên nhân làm mất liên kết của các nhóm S với bề mặt SZ và sự có mặt của các tinh thể Pt lớn hơn đã ngăn chặn được sự mất hoạt tính.

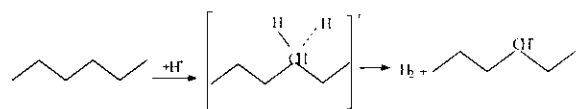
Khi tiến hành điều chế xúc tác Pt/SZ₅₅₀ theo phương pháp thông thường (cùng tấm Pt và S đồng thời lên chất mang), kết quả quá trình isome hóa *n*-hexan cho thấy, độ chuyển hóa trên xúc tác này có thấp hơn so với Pt(o)/SZ₅₅₀, nhưng hoạt tính của xúc tác vẫn được duy trì sau khi thực hiện chu kỳ oxi hóa tái tạo trong không khí. Kết quả được nhận thấy trên hình 5.

Nguyên nhân của sự tăng độ chuyển hóa trong mỗi chu trình oxi hóa tái tạo có thể là do sự phân bố lại bề mặt các tâm Pt trên tinh thể, hoặc các tâm axit trên nền SZ, hoặc sự phân bố lại cả tâm kim loại và tâm axit, sự phân bố này xuất hiện trong suốt quá trình xử lý khác nhau.

Trên các xúc tác SZ và Pt/SZ, trong các trường hợp đều có hoạt tính ban đầu rất cao nhưng sau đó giảm rất nhanh và đó chính là nguyên nhân cracking *n*-hexan trong vài phút đầu tiên của sự tương tác giữa *n*-hexan và xúc tác trong lò phản ứng. Như vậy, có sự khác biệt giữa xúc tác Pt/SZ sử dụng với xúc tác lưỡng chức kim loại trên chất mang axit ở đó anken trung gian được hình thành trong pha khí. Trên loại xúc tác Pt/SZ này, ban đầu chỉ có các tâm axit SZ hoạt động cho quá trình isome hóa và chưa có các tâm Pt tham gia, như vậy chức năng phân tách hidro trên tâm này chưa được thực

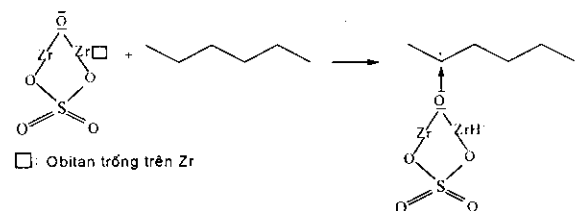
hiện. Một lần nữa các tâm axit chiếm ưu thế và cracking olefin còn sót lại làm cho hoạt tính giảm đi nhanh chóng. Khi hidro hấp phụ và phân tách trên tâm Pt trong suốt quá trình thực hiện phản ứng để sự hidro hóa cốc được dễ dàng trên tâm axit cận kề [6, 11] và do đó ngăn chặn được khả năng mất hoạt tính xảy ra trên tâm này. Tốc độ di chuyển của hidro tạo ra cơ chế phản ứng được thực hiện trên tâm axit, với chức năng của các tâm kim loại Pt cận kề làm cho hoạt tính xúc tác trở nên ổn định trong thời gian dài. Như vậy, khi thực hiện quá trình oxi hóa tái tạo, các tâm axit đã bị bao bọc bởi sự cốc hóa đã được khử và tái tạo trở lại các tâm axit này, sau đó hidro di chuyển trên bề mặt và trải qua sự phân bố lại các tâm axit, và các tâm kim loại Pt bao quanh bởi tâm này.

Chúng ta đều biết rằng, tính axit đều được tạo ra bởi các tâm Bronsted [12], trong đó các ion cacbeni được tạo thành từ ankan qua các hợp chất ion cacboni trung gian và hidro được hình thành.

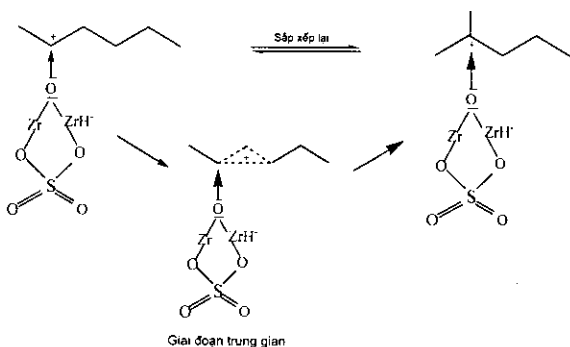


Sự hình thành ion cacbeni từ ankan

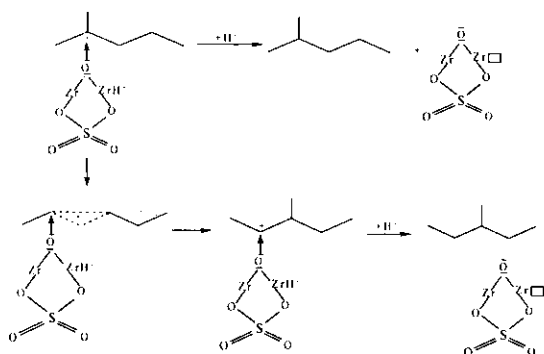
Tuy nhiên, kết quả từ quá trình isome hóa *n*-hexan cho thấy, quá trình diễn ra phản ứng ở giai đoạn đầu hoàn toàn không phù hợp với tốc độ cân bằng. Mặt khác, các tâm Lewis cũng được tạo thành nhanh chóng trong suốt quá trình hoạt hóa SZ [12]. Chính vì vậy, chúng tôi đề nghị cơ chế bao gồm các tâm axit Lewis, theo cơ chế này các hidrua được tạo ra từ *n*-hexan dựa trên sự phối trí chưa bão hòa của các nguyên tử zirconium tạo ra các ion cacbeni:



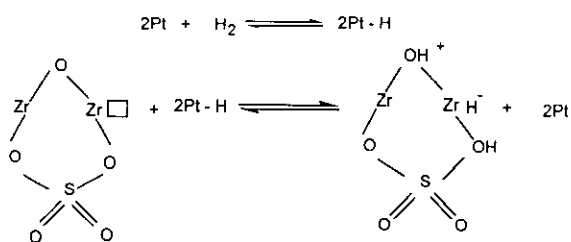
Các ion cacbeni này hấp phụ trên tâm bazơ Lewis, tâm này được tạo bởi cấu liên kết của các nguyên tử oxi. Giai đoạn này có sự sắp xếp lại ion cacbeni trung gian:



Như vậy, các ion *n*-cacbeni chuyển thành các ion isocacbeni, sau đó tách và giải hấp ra khỏi bề mặt xúc tác đi vào pha khí:



Mặt khác, hydro có ảnh hưởng đến tốc độ isome hoá và sự di chuyển hydro liên quan đến sự hoạt động của tâm kim loại Pt. Như vậy, sự phân tách hydro trên tâm kim loại Pt có thể diễn ra như sau:



IV - KẾT LUẬN

- Từ các kết quả thu được cho thấy, quy trình tổng hợp xúc tác Pt chứa trên SZ và quá trình xử lý oxi hóa không khí đã thực sự ngăn chặn được sự mất hoạt tính, làm cho xúc tác có hoạt tính và độ chuyển hóa ổn định trong quá trình isome hóa *n*-hexan.

- Kết quả thực nghiệm cũng cho thấy việc nung $\text{Zr}(\text{OH})_2/\text{SO}_4^{2-}$ ở nhiệt cao trước khi tiến hành tẩm Pt đã mang lại độ chuyển hóa cao trong suốt quá trình isome hoá. Xúc tác được xử lý qua chu trình oxi hóa tái tạo ở áp suất thường đã mang lại hoạt tính xúc tác hoàn toàn ổn định. Sự chuyển hóa thực sự vượt trội được thể hiện trên xúc tác Pt(o)/SZ₆₅₀ khi tiến hành nung ở 650°C.

- Quá trình oxi hóa tái tạo này chính là sự sắp xếp lại các tâm kim loại hoặc các tâm axit hoặc sắp xếp lại toàn bộ tâm kim loại – axit và chính tâm kim loại Pt đã ngăn chặn tốc độ mất hoạt tính của xúc tác.

- Bước đầu đề nghị cơ chế phức tạp của quá trình isome hóa *n*-hexan diễn ra trên tâm Lewis của zirconi sunfat hoá.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. V. C. F. Holm, G. C. Bailey, US Patent No. 3032599 (1962).
2. Ngô Thị Thuận, Phạm Xuân Núi. Tạp chí Hóa học, T. 44, 3, 362 - 366 (2006).
3. M. A. Risch. PhD Thesis, University of Notre Dame, Notre Dame, IN, USA (1999).
4. M. Risch, E. E. Wolf. Stud. Surf. Sci. Catal., 130C, P. 2381 - 2386 (2000).
5. J. C. Yori, J. M. Parera. Appl. Catal. A: Gen. 129 (2), L151 - L156 (1995).
6. H. Liu, G. D. Lei, W. M. H. Sachtler. Appl. Catal. A: Gen. 146 (1), 165 - 180 (1996).
7. Ngô Thị Thuận, Phạm Xuân Núi. Các báo cáo khoa học hội nghị xúc tác và hấp phụ toàn quốc, lần thứ 3, Huế, 9/2005, 185 - 191.
8. C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, M. Signoretto. J. Catal., 157, 109 - 123 (1995).
9. R. J. Farrauto, C. J. Bartholomew. Fund. Indus. Catal. Process., Blackie Acad. & Profess., London (1997).
10. B. H. Li, R. D. Gonzalez. Appl. Catal. A: Gen. 165 (1 - 2), 291 - 300 (1997).
11. E. Iglesia, S. L. Soled, G. M. Kramer. J. Catal. 144, 238 - 253 (1993).
12. T. Yamaguchi. Appl. Catal., 61, 1 (1990).