

NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG ISOME HÓA *n*-HEXAN TRÊN XÚC TÁC $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Đến Tòa soạn 15-3-2006

NGUYỄN HỮU TRỊNH

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

SUMMARY

At the present, in order to increase octan number the izomerization of hydrocarbon has been studied in the world. Amongst metals and metal oxides on carriers, Pt on the alumina carrier is used most widely owing to the advantages such as thermal stability, high activity and high selectivity etc. The conversion and selectivity of the izomerization depend on the catalysts (the composition of the catalysts, the structure of the carriers, the distribution of metal, the acidity, the catalytic activity of the catalysts) and the reaction condition (temperature, volume flow, carrier gases ...).

I - MỞ ĐẦU

Hiện nay trên thế giới đã và đang nghiên cứu phản ứng isome hóa hydrocacbon để làm tăng giá trị số octan. Oxit kim loại trên chất mang và các kim loại trên chất mang làm xúc tác cho phản ứng isome hoá, trong đó nhờ các tính ưu việt như độ bền nhiệt, hoạt tính cao, độ chọn lọc lớn v.v. Pt trên chất mang nhôm oxit được sử dụng rộng rãi nhất.

Độ chuyển hóa, độ chọn lọc của phản ứng isome hóa phụ thuộc vào xúc tác (thành phần của xúc tác, cấu trúc của chất mang, độ phân tán của kim loại, độ axit, hoạt tính của xúc tác...). Điều kiện chế tạo xúc tác ảnh hưởng lớn tới hoạt tính của xúc tác.

II - THỰC NGHIỆM

1. Chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ chế tạo theo (1), xúc tác $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ chế tạo bằng phương pháp tẩm H_2PtCl_6 trong dung môi là nước và HCl lên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sau đó được sấy, nung ở nhiệt độ khác nhau và khử bằng hidro.

2. Độ phân tán Pt đo bằng phương pháp hấp

phụ hidro.

3. Hoạt tính của xúc tác được đo trên sơ đồ vi dòng

4. Sản phẩm được phân tích bằng máy sắc kí khí Shimadzu GC-14B và IGC-120 FB.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Ảnh hưởng của dung môi

Các dung môi đã sử dụng là dung dịch HCl 0,8N (mẫu 1) và nước (mẫu 2) với thời gian sấy 5 giờ ở nhiệt độ 120°C. Mẫu được nung lần lượt ở 200, 300, 400 và 500°C trong thời gian là 2 giờ, khử bằng hidro trong 12 giờ ở 300°C. Kết quả phân tán Pt được trình bày ở bảng 1.

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, dùng dung dịch HCl làm dung môi cho độ phân tán tốt hơn, đường kính tinh thể kim loại nhỏ hơn khi sử dụng nước làm dung môi. Trong quá trình ngâm tẩm, các ion $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ được hấp phụ lên tâm axit của Al_2O_3 cho đến khi đạt tới cân bằng. Theo [3] sự phân bố Pt phụ thuộc vào thành phần dung dịch tẩm. Nếu trong dung dịch nước H_2PtCl_6 bị hấp phụ nhanh từ dung dịch và tạo ra một lớp

trên bề mặt chất mang Al_2O_3 , kết quả tạo ra một lượng lớn muối trên bề mặt xúc tác và sự phân bố Pt đồng đều vào sâu trong mao quản kém. Khi dùng HCl làm dung môi, trong môi trường axit $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ hấp phụ không tạo thành lớp muối vì có dung dịch HCl là một chất dẫn đường cho $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ vào sâu trong mao quản. Cũng theo [4] khi có HCl làm tốc độ chuyển dịch $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ vào sâu trong hạt. Trong trường hợp này, tất cả Pt phân bố trong lỗ trống của chất mang.

2. Ảnh hưởng của dung môi chế tạo đến độ chuyển hóa *n*-hexan trên xúc tác Pt/ Al_2O_3

Dung môi hòa tan H_2PtCl_6 để ngâm tẩm ảnh hưởng tuổi độ phân tán của Pt và thành phần của xúc tác, do vậy ảnh hưởng tới hoạt tính của xúc

tác. Đã sử dụng H_2O và dung dịch HCl làm dung môi hòa tan H_2PtCl_6 để ngâm tẩm lên nhôm oxit, xúc tác được đo hoạt tính bằng phản ứng isome hóa *n*-hexan, kết quả được trình bày ở bảng 2.

Bảng 1: Ảnh hưởng của dung môi tới độ phân tán Pt

Mẫu xúc tác	Diện tích bề mặt kim loại, m^2/g	Kích thước bề mặt kim loại, Å	Độ phân tán, %
Mẫu 1	1,46	11,46	98,78
Mẫu 2	1,20	13,96	81,12

Bảng 2: Ảnh hưởng của dung môi chế tạo đến độ chuyển hóa *n*-hexan trên xúc tác Pt/ Al_2O_3 (nhiệt độ 350°C , tốc độ thể tích 8 h^{-1} , chất mang N_2 , xúc tác 1 và 6)

Dung môi	Độ chuyển hóa α , %	Isome hóa S_i , %	Cracking S_{cr} , %	Hợp chất vòng C_6 , %
Xúc tác 1 (dung dịch HCl)	63	34	9	20
Xúc tác 6 (H_2O)	34	25	2	7

Kết quả ở bảng 2 cho thấy, nếu dùng H_2O làm dung môi thì hoạt tính xúc tác thấp hơn so với trường hợp dùng dung dịch HCl làm dung môi. Nguyên nhân là do độ axit của xúc tác và độ phân tán Pt khi dùng dung dịch HCl làm dung môi cao hơn so với khi sử dụng nước.

3. Nghiên cứu phản ứng isome hóa *n*-hexan trên các mẫu xúc tác chế tạo ở các điều kiện khác nhau

Xúc tác Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được chế tạo với các chế độ nung khác nhau. Xúc tác 1 nung ở $200, 300, 400$ và 500°C , xúc tác 2 nung ở 200 và 500°C , xúc tác 3 nung ở 300 và 500°C , xúc tác 4 nung ở 400 và 500°C , xúc tác 5 nung ở 500°C . Quá trình nung được tiến hành liên tiếp từ thấp tới cao, ở mỗi nhiệt độ giữ trong 2 giờ. Isome hóa *n*-hexan trên xúc tác 1, 2, 3, 4, 5 ở nhiệt độ 350°C , tốc độ thể tích 8 h^{-1} với chất mang là nitơ kết quả trình bày ở bảng 3.

Từ kết quả thu được ở bảng 3 và 4 chúng tôi nhận thấy, mẫu xúc tác 2 và 3 cho độ chuyển

hóa cao. Bên cạnh đó sản phẩm cracking lớn, xyclohexan và benzen đạt 12-13%. Điều này chứng tỏ 2 mẫu xúc tác này có độ axit lớn. Kết quả này phù hợp với số liệu đo độ axit và phân tán Pt trên chất mang (3 và 2). Mẫu xúc tác 4 và 5 cho độ chuyển hóa thấp, độ cracking nhỏ, nhưng sản phẩm đóng vòng và thơm hóa cao. Qua kết quả này có thể nhận thấy rằng mẫu xúc tác 4 và 5 có độ axit thấp hơn. Trong quá trình chế tạo nung ngay ở nhiệt độ cao nên dung môi HCl bay hơi nhanh không thuận lợi cho quá trình tạo hợp chất giữa HCl, nhóm hydroxyl và chất mang, mà các hợp chất này lại có vai trò tăng độ axit. Trên xúc tác 4 phân tán Pt tốt hơn xúc tác 3, nên khả năng phản ứng đóng vòng và dehydro hóa tạo ra benzen xảy ra trên xúc tác này lớn hơn, sản phẩm vòng hóa đạt 20%.

Mẫu xúc tác 1 với quy trình nung ở $200, 300, 400$ và 500°C (ở mỗi nhiệt độ giữ trong 2 giờ) tập hợp được tính chất của 2 nhóm xúc tác 2, 3 và 4, 5. Xúc tác này cho hiệu suất chuyển hóa cao, độ chọn lọc isome hóa cao (34%), hàm

lượng xyclohexan và benzen lớn, độ chọn lọc cracking nhỏ.

Bảng 3: Kết quả của phản ứng isome hóa *n*-hexan trên xúc tác 1 - 5

Xúc tác	Độ chuyển hóa α , %	Isome hóa S_i , %	Cracking S_{cr} , %	Hợp chất vòng C_6 , %
Mẫu 1	63	34	9	20
Mẫu 2	55	33	10	12
Mẫu 3	56	32	9	15
Mẫu 4	39	15	4	20
Mẫu 5	38	16	3	19

Bảng 4: Sự phân bố sản phẩm isome hóa *n*-hexan trên các mẫu xúc tác Pt/ γ - Al_2O_3 (nhiệt độ phản ứng: 350°C, tốc độ thể tích: 8 h⁻¹, khí mang: N₂)

Sản phẩm	Xúc tác 1	Xúc tác 2	Xúc tác 3	Xúc tác 4	Xúc tác 5	Xúc tác 6
Sản phẩm isome hóa (%):	34,1	33	32	15	16	25
- 2,2-dimetylbutan	3,5	1,8	1,7	1,8	1,8	3,2
- 2,3-dimetylbutan	18,8	19,0	18,2	8,1	8,6	13,5
- Metylpentan	11,8	12,2	12,1	5,1	5,6	8,3
Sản phẩm cracking (%):	8,7	10,0	9,0	4,3	3,0	2,0
- Hydrocacbon C ₁ -C ₃	1,5	1,8	1,6	0,9	0,5	0,1
- Isobutan	1,5	1,1	1,0	0,8	0,6	0,4
- Butan	2,1	3,0	2,6	1,1	1,0	0,5
- 2,3dimetylpropan	0,5	1,1	1,0	0,3	0,2	0,2
- 2-metylbutan	2,0	2,1	2,0	0,8	0,5	0,5
- Pentan	1,0	0,8	0,7	0,4	0,2	0,2
- Xyclopentan	0,1	0,1		0,01	0,01	0,1
Sản phẩm đóng vòng (%):	19,9	12	13	20	19,0	7,0
- Benzen	5,9	4,7	6,2	9,3	8,8	2,8
- Xyclohexan	14,0	7,3	9,8	10,7	10,2	4,2
Nguyên liệu chưa chuyển hóa (%):						
<i>n</i> -hexan	37,3	45,0	44,0	60,7	62	66,0

IV - KẾT LUẬN

cho hoạt tính cao nhất.

3. Sản phẩm isome hóa đạt 34%.

1. Để chế tạo xúc tác Pt/ γ - Al_2O_3 dùng dung môi HCl cho độ phân tán Pt hoạt tính lớn hơn khi sử dụng nước.

2. Xúc tác trước khi khử nung ở 200, 300, 400 và 500°C (ở mỗi nhiệt độ giữ trong 2 giờ)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Hữu Trịnh, Đào Văn Tường, Hoàng Trọng Yêm. Tạp chí Hóa học, T. 40, số 1,

- Tr. (2002).
2. Nguyễn Hữu Trinh. Tạp chí Hóa học, T. 45, số 3, Tr. 229 - 273 (2007).
 3. Nguyễn Hữu Trinh. Hội nghị Xúc tác và Hấp phụ toàn quốc lần thứ 3, Huế, Tr. 575 (2005).
 4. Borskova G. K. geterogenui catalis materialu III vsesauz conf. po mekhanizmu catalititrexkix reakxi. Novosibirsk in-t cataliza co an sssr (1982).
 5. X. Zhang, K. Y. Chan. J. Mater. Chem., 12 1203. J. A. Melero (2002).