

## VỀ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO NIKEN RANAY

CAO THẾ HÀ, NGÔ THỊ THUẬN.

### Đặt vấn đề:

Xúc tác xếp kiểu Ranay được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp cũng như trong nghiên cứu. Từ 1957 đến 1980 có tới 3000 bài báo và 2000 patent đã được công bố trong lĩnh vực nghiên cứu chế tạo và sử dụng xúc tác loại này. Chúng được dùng trong quá trình điều chế tới 7500 hợp chất [1]. Trong các loại xúc tác xếp, xúc tác niken Ranay (NiR) được nghiên cứu và sử dụng nhiều nhất, nó xúc tác cho nhiều phản ứng quan trọng trong công nghiệp hydro hóa dầu, mỡ, phur-purôl, benzen hoặc để điều chế các amin từ các nitril, các rượu đa chức từ đường, các chất thơm như xitronelal, xitronelol... cho hương liệu.

Ở Việt Nam nghiên cứu và sử dụng xúc tác niken cho các phản ứng hydro hóa đã được đặt ra [2] nhưng nghiên cứu chế tạo các loại xúc tác kim loại xếp mà NiR là đại diện tiêu biểu thì chưa được quan tâm tới. Để có thể thực hiện những phản ứng hydro hóa xúc tác có ý nghĩa thực tế, phòng Động học xúc tác Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội đã nghiên cứu chế tạo xúc tác NiR. Bài báo này nhằm hai mục đích, một là nêu tóm tắt những công trình đã công bố về các phương pháp chế tạo xúc tác hợp kim nói chung và NiR nói riêng. Hai là thông báo những kết quả mà tác giả đạt được trong lĩnh vực chế tạo xúc tác NiR.

### Các phương pháp chế tạo xúc tác hợp kim, bao gồm NiR:

Để chế tạo được xúc tác niken Ranay người ta dùng các phương pháp luyện kim để chế tạo hợp kim Ni—Al, trong đó niken chiếm 30—60% khối lượng, còn nhôm có thể thay bằng Si, Zn, Mg..., sao cho sau khi xử lý bằng các phương pháp thích hợp (thường là bằng dung dịch kiềm) thành phần thứ hai này tan ra và để lại bộ xương bằng niken có cấu trúc xếp, bề mặt phát triển và rất hoạt động vì vậy nó còn có tên là xúc tác «skeleton». Phương pháp hòa tan nhôm ảnh hưởng nhiều tới hoạt tính và các tính chất khác của xúc tác thu được nên nó được nghiên cứu kỹ và chuẩn hóa [3], vì vậy chúng tôi xin phép không đề cập tới. Các phương pháp chế tạo hợp kim ban đầu, thành phần của hợp kim, các phương pháp gia công nhiệt sản phẩm là những yếu tố quyết định chất lượng xúc tác sau này [4] còn ít được công bố dưới dạng patent.

Tập hợp các tài liệu công bố cho phép chúng tôi tạm phân loại các phương pháp chế tạo thành hai loại:

#### A) Các phương pháp luyện kim:

1. Phương pháp luyện kim thông thường: theo Bogoslovski B.M. và Kadarova D.X. [5]: Hợp kim Ni—Al có thể thu được bằng cách nấu chảy nhôm ở gần 700°C, nâng nhiệt độ lên 1200°C để đuổi hết khí, cho dẫn niken vào, khi đó nhiệt độ có thể tự nâng tới 1800°C do nhiệt tạo hợp kim tỏa ra lớn, trộn đều hỗn hợp nóng chảy, rót hợp kim ra khuôn, để nguội rồi đập vụn. Đây là phương pháp

chính đã và đang dùng trong công nghệ chế tạo NiR. Gần đây có nhiều công trình công bố xung quanh phương pháp này [6, 7, 8], nhưng các tác giả tập trung chủ yếu vào cách biến tính NiR bằng thành phần thứ ba, thứ tư mà thường là các kim loại nhóm bạch kim và chuyển tiếp như Pt, Pd, Rh, Cu, Fe, Mo, W... hoặc các kim loại và oxýt đất hiếm như  $La_2O_3$ , Sm, Gd...

2) Các phương pháp đặc biệt: Nếu điểm chảy của kim loại không cao có thể dùng phương pháp bay hơi chân không. H. C. de Jongste và đồng nghiệp (Rijksuniversiteit Leiden, Hà lan) đã dùng phương pháp này để nghiên cứu hợp kim Ni-Cu, Ni-Al, Ni-Pd. [9]. Hoặc có thể dùng phương pháp luyện kim bột [10]. Quá trình tạo hợp kim Monel 400 (66,5% Ni; 33,5% Cu) được mô tả như sau: bột hỗn hợp được ép dưới áp suất 552 MPa tới  $d = 8,5$  rồi nung trong dòng hydro ở 1175°C trong 20 phút [11].

#### B) Các phương pháp hóa học:

1. Phương pháp Adams [12]: hỗn hợp muối kim loại (thường là nitrat hoặc clorua) nấu chảy để chuyển về oxýt rồi khử bằng hydro. Phương pháp này rất hay dùng cho hợp kim nhóm Pt.

2. Phương pháp khử trực tiếp từ dung dịch của hỗn hợp muối hai kim loại [13]. Phương pháp này dùng cho hỗn hợp các kim loại dễ khử như Pt, Au, Ag. Các chất khử thường dùng là fôcmalin, hydrazin hoặc borhydrua.

3. Phương pháp đồng kết tủa rồi khử hỗn hợp oxýt thu được bằng hydro, phương pháp này tương tự như phương pháp chế tạo các kim loại xúc tác oxýt.

Nhìn chung các phương pháp hóa học không thể áp dụng để điều chế hợp kim Ni-Al vì trong các điều kiện kể trên không thể khử được  $Al^{3+}$  về nhóm kim loại.

#### Kết quả thu được:

Chúng tôi đã chọn phương pháp luyện kim bột để chế tạo hợp kim Ni-Al. Cách tiến hành được mô tả trong đăng ký sáng chế N° 407/XNSC (7/1/1988) [14]. Kết quả cho thấy nếu nhiệt độ ủ là 450°C thì sau 6 giờ mẫu thu được có hoạt tính tương đương với mẫu Nissin (Nhật bản) trong phản ứng hydro hóa maleat natri trong dung dịch NaOH 0, 1N. Hoạt tính xúc tác đánh giá theo phương pháp chuẩn của Sokolski D. V. [15]. Kết quả phân tích Ronghen cho thấy mẫu bao gồm các pha  $NiAl_3$ ,  $Ni_2Al_3$  và  $Al^0$ .

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Е. И. Гильдебранд, А. Б. Фасман. Скелетные катализаторы в органической химии. Изд. «Наука» Каз. ССР, Алма-Ата, 1982.
2. Hoàng Quang Vinh, Nguyễn Duy Thiệp. Hồ Sĩ Thoảng. Tạp chí Hóa học 3, 1984. Tạp chí Hóa học 1, 1985.
3. P. Fouilloux. Appl. Cat., 8 (1983); p. 1-42.
4. Э. Г. Мисюк, О. К. Давтян и др. Электрохимия, Т. 7, вып. II, 1971, с. 160. О. К. Давтян, Э. Г. Мисюк и др. - Электрохимия, Т. 7, вып. II, 1971, с. 1595. А. Б. Фасман и др. Кинетика и катализ, Т. XIII, вып. 6, 1972, с. 1513.

(Хет tiếp trang 32)