

TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG CỦA XÚC TÁC $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ CẤU TRÚC MAO QUẢN TRUNG BÌNH

Đến Tòa soạn 29-6-2007

NGÔ THỊ THUẬN¹, PHẠM XUÂN NÚI², NÔNG HỒNG NHẬN¹

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

²Trường Đại học Mỏ - Địa chất

SUMMARY

Two series of Al-promoted sulfated zirconia catalysts with 3% mol Al_2O_3 were prepared. In one case, Al-promoted mesostructured sulfated zirconia (Al-MSZ) catalysts have been synthesized from the template of the Pluronic P123 in aqueous solution. Zirconium and aluminum hydroxide has been prepared at 100°C under hydrothermal condition. In the other case, Al-promoted sulfated zirconia (Al-SZ) has been synthesized by the co-precipitation method. Al-SZ and Al-MSZ catalysts show high thermal stability. Al-MSZ catalysts show higher catalytic activity than Al-SZ.

I - GIỚI THIỆU

Zirconi sunfat hóa là một siêu axit rắn đang được các nhà khoa học rất quan tâm bởi nó có tiềm năng ứng dụng cho nhiều quá trình như đồng phân hóa hidrocacbon, ankyl hóa, ete hóa, □ nhưng nó lại có nhược điểm là nhanh mất hoạt tính. Để tăng hoạt tính của zirconi sunfat hóa, các nhà khoa học đã đưa ra nhiều phương pháp khác nhau. Việc thêm một lượng nhỏ Pt [2] đã làm tăng được hoạt tính và độ bền của xúc tác nhưng Pt lại quá đắt. Gần đây, các nhà khoa học quan tâm nhiều đến zirconi sunfat hóa có chứa Al vì Al là một kim loại phổ biến, giá thành rẻ mà lại nâng cao được hoạt tính xúc tác và có độ ổn định cao.

Mặt khác, vật liệu mao quản trung bình với cấu trúc lỗ xốp có độ trật tự cao rất có khả năng ứng dụng cho các quá trình xúc tác, hấp phụ và tách chất nhưng chúng lại thể hiện tính axit yếu [3, 4]. Zirconi sunfat hóa đã được mang trên các vật liệu mao quản trung bình như MCM-41 [5-6], FSM-16 [7]... để tăng độ axit của vật liệu. Đã có nhiều vật liệu được tổng hợp thành công, có độ axit mạnh hơn so với vật liệu mao quản trung

bình thông thường. Tuy nhiên, các lỗ xốp của vật liệu bị $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ bịt kín, làm giảm diện tích bề mặt. Hơn nữa, những vật liệu tổng hợp được vẫn thể hiện tính axit yếu hơn $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ thông thường.

Vì vậy, vật liệu zirconi sunfat hoá có cấu trúc mao quản trung bình với lực axit mạnh và diện tích bề mặt lớn đang rất được quan tâm nghiên cứu.

Trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành tổng hợp zirconi sunfat hóa cấu trúc mao quản trung bình có chứa Al bằng cách bằng cách sử dụng chất hoạt động bề mặt copolime P123 làm chất tạo cấu trúc, nhằm tạo ra một vật liệu có diện tích bề mặt lớn, kích thước mao quản đồng đều, có độ bền và hoạt tính xúc tác cao cho quá trình đồng phân hóa *n*-parafin.

II - THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất sử dụng

Chất hoạt động bề mặt (HĐBM) pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$).

Muối $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ và $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.
Dung dịch NH_4OH 28% và H_2SO_4 0,5M.

2. Tổng hợp $SO_4^{2-}/Al_2O_3-ZrO_2$ không sử dụng chất tạo cấu trúc (Al-SZ)

Hòa tan $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ và $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ vào H_2O với tỷ lệ 3% mol Al_2O_3 .

Khuấy đều dung dịch, đun đến nhiệt độ khoảng $60^\circ C$ rồi từ từ thêm dung dịch NH_4OH 28% để tạo gel, khống chế pH trong khoảng 10.

Lọc rửa kết tủa bằng nước cất đến hết ion Cl^- . Sấy khô ở $110^\circ C$. Tẩm dung dịch H_2SO_4 0,5 M rồi sấy khô ở $110^\circ C$ trong 24 giờ. Nung kết tủa ở $650^\circ C$ trong 4 giờ, thu được mẫu xúc tác kí hiệu là Al-SZ.

3. Tổng hợp vật liệu mao quản trung bình $SO_4^{2-}/Al_2O_3-ZrO_2$ (Al-MSZ)

Hòa tan P123 vào nước, sau đó thêm $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ và $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ với tỉ lệ 3% mol Al_2O_3 , khuấy đều hỗn hợp trong 6 giờ ở $45-60^\circ C$. Sau đó, từ từ thêm dung dịch NH_4OH 28% đến khi gel được hình thành (khống chế pH = 10). Khuấy gel trong vòng 2h rồi chuyển sản phẩm vào autoclave và duy trì ở nhiệt độ $100^\circ C$ trong vòng 24 giờ.

Lọc, rửa kết tủa bằng nước cất đến hết ion Cl^- (thử bằng dung dịch $AgNO_3$) rồi sấy khô ở $110^\circ C$. Loại bỏ chất hoạt động bề mặt bằng cách ngâm kết tủa trong etanol rồi chiết và sấy khô. Tẩm dung dịch H_2SO_4 0,5 M rồi sấy khô ở $110^\circ C$. Nung kết tủa ở $650^\circ C$ trong 4 giờ ta thu được mẫu xúc tác kí hiệu là Al-MSZ-24.

Với quy trình tổng hợp như với Al-MSZ-24 nhưng thời gian kết tinh trong autoclave lần lượt là 36h và 48 giờ chúng tôi thu được các xúc tác Al-MSZ-36 và Al-MSZ-48.

4. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng của 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 $K_\alpha = 1,5406 \times 10^{-8}$ cm, góc quét 2θ thay đổi từ $5 - 55^\circ$, tốc độ quét $0,2^\circ/s$.

b) Phương pháp chụp bề mặt SEM

Ảnh SEM được chụp trên máy JMS 5300-JEOL. Mẫu được rửa sạch bằng etanol, phân tán và sấy khô trước khi chụp.

c) Phương pháp xác định bề mặt riêng BET

Đường đẳng nhiệt hấp phụ được ghi trên máy Micromeritics ASAP 2010. Quá trình hấp phụ ở nhiệt độ $-196^\circ C$, áp suất 770 mmHg, lưu lượng khí mang 25 ml/phút.

d) Kiểm tra hoạt tính xúc tác

Để xác định hoạt tính của hệ xúc tác trên, chúng tôi tiến hành phản ứng đồng phân hóa *n*-hexan theo phương pháp dòng, nhiệt độ phản ứng $250^\circ C$, thời gian 30' và tốc độ dòng $3h^{-1}$. Sản phẩm phản ứng được phân tích trên máy GC-MS của khoa Hoá học, Trường ĐH KHTN.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

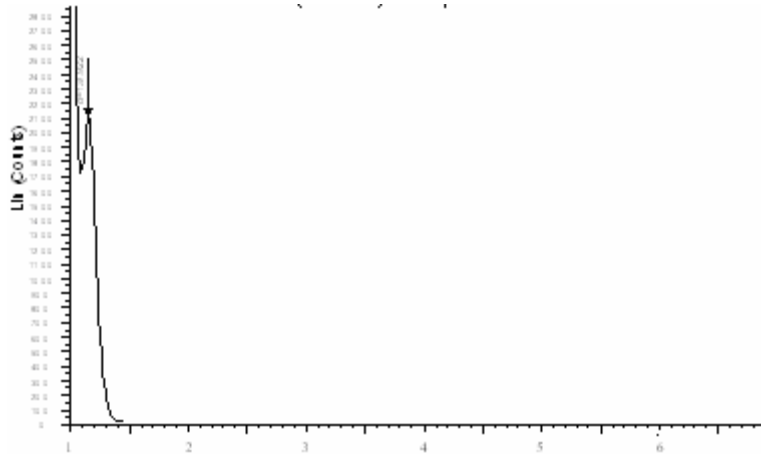
1. Phổ nhiễu xạ Ronghen

Kết quả đo phổ nhiễu xạ Ronghen được biểu diễn trên hình 1, 2 và 3.

Kết quả đo phổ XRD của xúc tác Al-MSZ-24 trong vùng góc hẹp (hình 1) cho thấy mẫu này có pic phản xạ (d_{100}) ở góc $2\theta = 0 \div 2^\circ$, đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình, chứng tỏ mẫu xúc tác sử dụng chất tạo cấu trúc Al-MSZ-24 có cấu trúc mao quản trung bình.

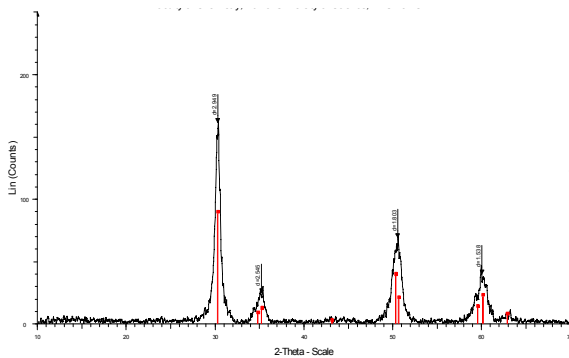
Trên giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu xúc tác Al-SZ (hình 2) và Al-MSZ (hình 3a, 3b, 3c) đều có pic nhiễu xạ ứng với các góc $2\theta = 30, 35, 50$ và 60° , là những góc nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc pha tứ diện của tinh thể ZrO_2 . Điều đó chứng tỏ rằng pha tứ diện của tinh thể ZrO_2 đã được hình thành trên các xúc tác Al-SZ và Al-MSZ. Pic nhiễu xạ của pha Al_2O_3 không hề xuất hiện trên giản đồ XRD của các mẫu Al-SZ và Al-MSZ, chứng tỏ Al_2O_3 ở trạng thái vô định hình và đã được phân tán tốt trên ZrO_2 .

Từ các giản đồ trên ta nhận thấy những mẫu xúc tác có sử dụng chất tạo cấu trúc P123 (hình 3a, 3b, 3c) có cường độ pic cao hơn, diện tích pic rộng và đường nền phẳng hơn. Điều đó chứng tỏ P123 có ảnh hưởng tích cực trong việc ổn định cấu trúc pha tứ diện của tinh thể ZrO_2 . Hơn nữa, đối với các xúc tác Al-MSZ, cường độ pic và diện tích pic tăng khi thời gian làm già

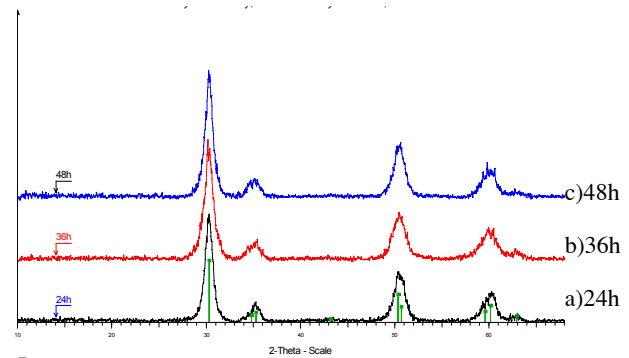


20

Hình 1: Giải đồ XRD góc hẹp của Al-MSZ-24



Hình 2: Giải đồ XRD của Al-SZ



Hình 3: Giải đồ XRD của 3 xúc tác Al-MSZ

mẫu trong autoclave tăng, chứng tỏ thời gian làm già mẫu có ảnh hưởng lớn đến cấu trúc và độ bền pha tứ diện của tinh thể ZrO_2 .

Như chúng ta đã biết, nhiệt độ nung ảnh hưởng rất lớn đến sự hình thành tâm siêu axit trong quá trình điều chế zirconium sunfat hóa [8]. Nói chung, nhiệt độ nung $650^\circ C$ là phù hợp cho quá trình tạo thành pha tứ diện của tinh thể ZrO_2 trong các xúc tác này [9] nhưng zirconium sunfat hoá thông thường chỉ bền đến nhiệt độ $550^\circ C$ [1].

Từ giản đồ nhiễu xạ Ronghen góc lớn (hình 2, 3) dễ nhận thấy rằng khi thêm một lượng nhỏ Al thì pha tứ diện của tinh thể ZrO_2 trở nên rất ổn định ở nhiệt độ nung $650^\circ C$ trong các mẫu xúc tác Al-SZ và Al-MSZ. Như vậy, độ bền nhiệt trong cấu trúc của mẫu zirconium sunfat hóa

có chứa Al cao hơn mẫu xúc tác không có chứa Al đã được tổng hợp và nghiên cứu từ trước đó [1]. Điều này chứng tỏ sự có mặt của Al đã làm tăng độ bền nhiệt của xúc tác zirconium sunfat hóa một cách rất hiệu quả, có thể sự có mặt của các phân tử nhỏ Al đã ngăn chặn sự hình thành các tinh thể lớn, qua đó làm ổn định pha tứ diện của tinh thể ZrO_2 .

2. Xác định diện tích bề mặt riêng BET

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 của xúc tác Al-SZ và Al-MSZ-24 được biểu diễn trên hình 4 và sự phân bố kích thước mao quản được biểu diễn trên hình 5.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 của hai xúc tác Al-SZ và Al-MSZ-24 (hình 4) thuộc kiểu đường hấp phụ-giải hấp đặc trưng số IV

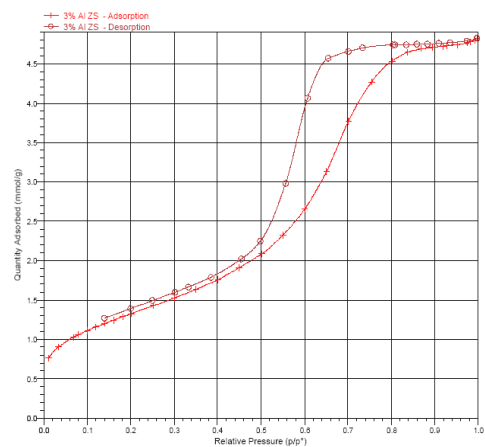
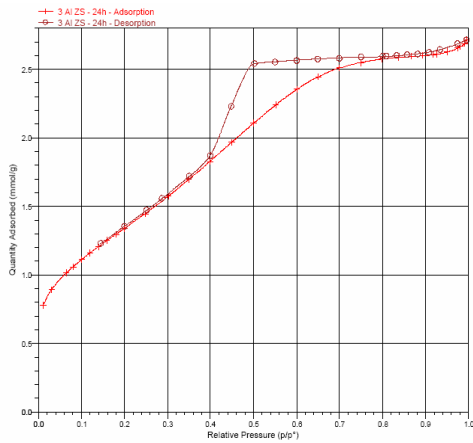
theo phân loại của IUPAC. Vòng trễ xuất hiện giữa đường hấp phụ và giải hấp được quy cho là do phần đóng góp của cấu trúc mao quản trung bình.

Vòng trễ của mẫu Al-MSZ-24 (hình 4b) có nhánh hấp phụ và giải hấp gần như song song, đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình có mao quản hình trụ với khoảng phân bố mao quản hẹp, kích cỡ mao quản đồng đều. Ngược lại, vòng trễ của mẫu Al-SZ (hình 4a) có nhánh hấp phụ dốc hơn nhánh giải hấp, đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc lỗ xốp phức tạp, hình dạng và kích thước lỗ xốp không đồng đều. Điều đó chứng tỏ chất tạo cấu trúc đã tạo nên mạng lưới

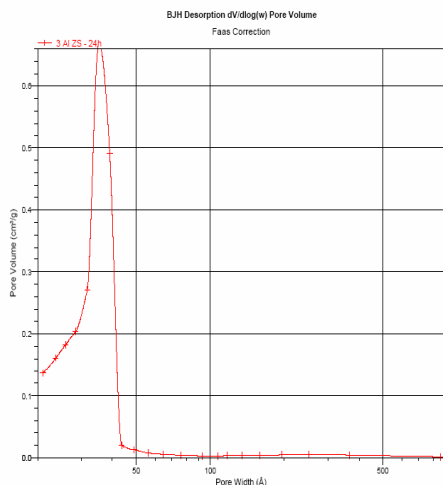
mao quản trung bình với độ trật tự cao cho zirconium sunfat hoá.

Đường cong phân bố kích thước mao quản của mẫu Al-MSZ-24 (hình 5b) có chân hẹp và đỉnh nhọn, chứng tỏ khoảng phân bố kích thước mao quản hẹp và kích thước mao quản rất đồng đều. Ngược lại, đường cong của mẫu Al-SZ (hình 5a) có chân rộng, biểu thị cho kích thước mao quản không đồng đều và được phân bố trong khoảng rộng.

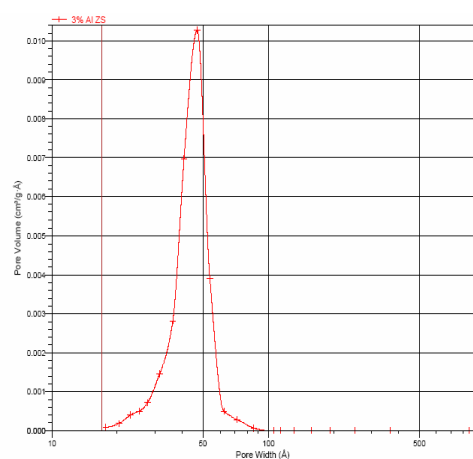
Áp dụng phương trình BET và định luật Kelvin ta tính được diện tích bề mặt cũng như thể tích lỗ xốp của các xúc tác Al-SZ và Al-MSZ-24. Kết quả được đưa ra trong bảng 1.



Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N₂ của Al-SZ và Al-MSZ-24



a) Al-SZ



b) Al-MSZ

Hình 5: Đường phân bố kích thước mao quản của Al-SZ, Al-MSZ-24

Bảng 1: Các thông số bề mặt của xúc tác Al-SZ và Al-MSZ

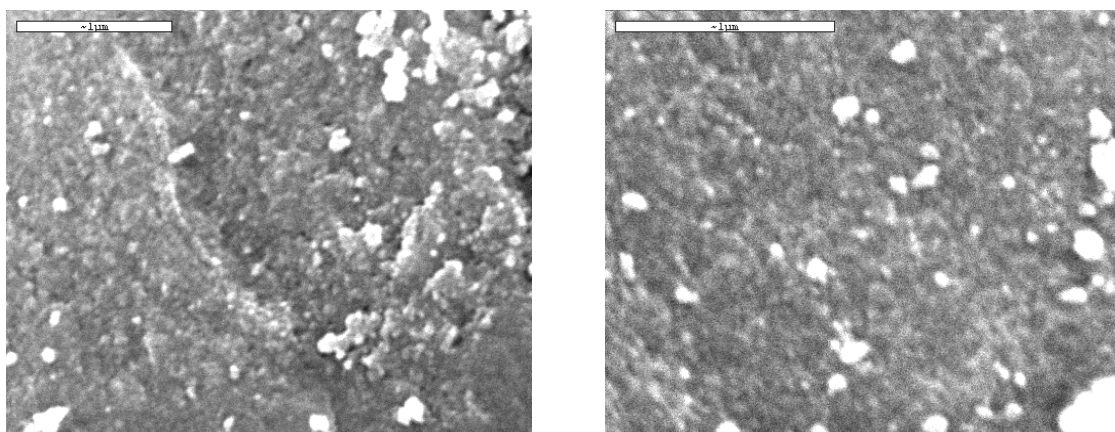
Xúc tác	Nhiệt độ nung, °C	Diện tích bề mặt S_{BET} , m ² /g	Thể tích lỗ xốp, cm ³ /g	Đường kính mao quản, Å
Al-SZ	650	110	0,171	36,00
Al-MSZ	650	169	0,262	44,75

Như vậy, khi thêm một lượng nhỏ Al, diện tích bề mặt của zirconi sunfat hoá là 110 m²/g nhưng khi sử dụng chất tạo cấu trúc thì diện tích bề mặt tăng lên tới 169 m²/g. Điều đó chứng tỏ chất hoạt động bề mặt P123 đã có vai trò rất quan trọng, làm tăng diện tích bề mặt riêng và

thể tích lỗ xốp của xúc tác một cách đáng kể, qua đó sẽ làm tăng hoạt tính cũng như độ bền của xúc tác.

3. Ảnh SEM

Kết quả chụp SEM được biểu diễn trên hình 6.



Hình 6: Kết quả chụp SEM của mẫu xúc tác Al-MSZ-36 trên thang đo 1 μm

Ảnh SEM cho thấy mẫu xúc tác Al-MSZ-36 có độ tinh thể cao, kích thước hạt đồng đều, phù hợp cho các quá trình xúc tác.

Hoạt tính xúc tác được kiểm tra trên hai mẫu xúc tác Al-SZ và Al-MSZ-24 trong phản ứng đồng phân hóa *n*-hexan được thực hiện theo phương pháp dòng. Kết quả thu được được biểu diễn ở bảng 2.

4. Nghiên cứu hoạt tính xúc tác

Bảng 2: Hàm lượng, độ chuyển hóa và độ chọn lọc của sản phẩm phản ứng đồng phân hóa *n*-hexan trên hai mẫu xúc tác Al-SZ và Al-MSZ-24

Xúc tác	Al-SZ	Al-MSZ-24
Sản phẩm, %		
Sản phẩm iso*	16,11	22,48
Metylcyclopentan	7,36	4,29
Xiclohexan	3,33	4,42
<i>n</i> -hexan	73,20	68,81
Độ chuyển hóa, %	26,80	31,19
Độ chọn lọc, %	60,11	72,07

*Sản phẩm iso: 2-methylpentan; 3-methylpentan.

Bước đầu nghiên cứu hoạt tính của hệ xúc tác Al-SZ và Al-MSZ-24, chúng tôi nhận thấy các xúc tác này đều có khả năng xúc tác cho phản ứng isome hoá *n*-hexan với hoạt tính và độ chọn lọc khá cao.

Đặc biệt, có thể thấy rõ ràng, độ chọn lọc sản phẩm của Al-MSZ-24 cao hơn hẳn so với Al-SZ. Đó là do cấu trúc mao quản trung bình với các lỗ xốp có độ trật tự cao đã nâng cao được độ chọn lọc cho xúc tác Al-MSZ. Điều này đã khẳng định ưu thế của Al-MSZ so với Al-SZ và qua đó khẳng định vai trò quan trọng của chất tạo cấu trúc trong quá trình điều chế xúc tác đã nâng cao hoạt tính và độ bền của zirconium sunfat hoá có chứa Al.

Các kết quả thu được khi nghiên cứu hoạt tính của xúc tác hoàn toàn phù hợp với các kết quả XRD, BET.

IV - KẾT LUẬN

- Chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu mao quản trung bình Al - zirconium sunfat hóa nhờ chất hoạt động bề mặt P123.

- Đặc trưng của xúc tác đã được kiểm tra bằng đo phổ nhiễu xạ Ronghen (XRD), đo diện tích bề mặt BET và chụp SEM. Kết quả cho thấy việc thêm một lượng nhỏ Al vào zirconium sunfat hoá có tác dụng làm tăng độ bền nhiệt của xúc tác, ổn định cấu trúc pha tứ diện của tinh thể ZrO_2 . Chất hoạt động bề mặt P123 và thời gian làm già mẫu có ảnh hưởng lớn trong việc ổn định cấu trúc và độ bền của tinh thể ZrO_2 . Mẫu xúc tác Al-MSZ có độ tinh thể cao, phù hợp cho quá trình xúc tác. Diện tích bề mặt, đường kính

mao quản trung bình của Al-MSZ tăng lên nhiều so với mẫu xúc tác Al-SZ. Độ ổn định của xúc tác Al-MSZ tăng khi thời gian làm già mẫu tăng.

- Bước đầu khảo sát hoạt tính xúc tác cho thấy mẫu xúc tác sử dụng chất tạo cấu trúc có hoạt tính tốt, độ chọn lọc cao hơn hẳn mẫu không có chất tạo cấu trúc.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ngô Thị Thuận, Phạm Xuân Núi, Đặng Thị Thu Hằng. Tạp chí KH ĐHQG, KHTN và CN, T. XX, số 1, PT, 32-37 (2004).
2. K. Ebitani, J. Knoishi, H. Hattori. J. Catal., 130, 257 (1991).
3. Ngô Thị Thuận, Phạm Xuân Núi. Tạp chí Hoá học, T. 45 (1), 77 - 82 (2007).
4. D. Trong On, S. Kaliaguine. J. Am. Chem. Soc. 125, 618 (2003).
5. Y.Y. Sun, L. Zhu, H. Lu, R. Wei, S. Lin, D. Jiang, F. -S. Xiao. Appl. Catal. A, 237, 21 (2002).
6. Q. -H. Xia, K. Hidajat, S. Kawi. Chem. Commun., 2229 - 2230 (2000).
7. H. Matsushashi, M. Tanaka, H. Nakamura, K. Arata. Appl. Catal. A, 208, 1 (2001).
8. X. M. Song, A. Sayari. Catal. Rev. Sci. Eng., 38, 329 - 412 (1996).
9. X. Yang, F. C. Jentoft, R. E. Jentoft, F. Girgsdies, T. Ressler. Catal. Lett., 81, 25 (2002).