

## TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU XÚC TÁC Cu/SBA-15 TRONG PHẢN ỨNG OXI HOÁ HOÀN TOÀN LPG

Đến Tòa soạn 12-4-2007

TRẦN VĂN NHÂN, HOÀNG HIỆP, HOA HỮU THU, LÊ THANH SƠN, KHÚC QUANG ĐẠT

Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN ĐHQG Hà Nội

### SUMMARY

*The mesoporous SBA-15 with large pore sizes as a new type of material was for the first time synthesized by Stucky and Co-workers in 1998 [1]. These materials with ordered hexagonal meso structure, thick silica walls and high surface areas are obtained by using polyethylene oxide-polypropylene oxide-polyethylene oxide called P123, as structure-directing agent in acid media. The subject of this article is to obtain SBA-15 and to use Cu/SBA-15 as catalyst in the oxidation of LPG.*

### I - MỞ ĐẦU

Vật liệu mao quản trung hình SBA-15 có kích thước mao quản trung bình là một loại vật liệu mới được Stucky và cộng sự tổng hợp được đầu tiên năm 1998 [1]. Vật liệu này có cấu trúc mao quản lục lăng trung bình, có thành silic dày và bề mặt riêng cao đã được tổng hợp khi dùng chất tạo cấu trúc là polyetylen oxit-polypropilen oxit—polyetylen oxit được gọi là P123 trong môi trường axit. Nội dung của bài báo này là tổng hợp SBA-15 và mang Cu lên bề mặt để làm xúc tác cho phản ứng oxi hoá LPG.

### II - THỰC NGHIỆM

SBA-15 được tổng hợp bằng cách cho 3 g P123 vào 27 ml H<sub>2</sub>O đã thêm 7,8 ml HCl 37% trong một bình bằng polypropilen, giữ ở nhiệt độ 35°C trong 3 giờ. Thêm 6,9 ml TEOS (tetraetoxisilan) vào và khuấy mạnh, SiO<sub>2</sub> màu trắng kết tủa trong vòng 1 giờ. Tiếp tục khuấy ở 35°C trong 24 giờ, ngừng khuấy, đưa vào lò ở nhiệt độ 110°C trong 24 giờ. Lọc mẫu không rửa, sau đó làm khô ở 100°C trong 12 giờ. Để loại P123 còn dư, rửa mẫu bằng etanol + HCl

37%, khuấy, lọc, cho etanol bay hơi ở 100°C. Sản phẩm nung ở nhiệt độ 550°C trong 4 giờ.

Cu/SBA-15 được chế tạo bằng cách tẩm SBA-15 bằng dung dịch Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> với nồng độ và thời gian khác nhau để thu được xúc tác có hàm lượng Cu mong muốn.

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Các đặc trưng cấu trúc

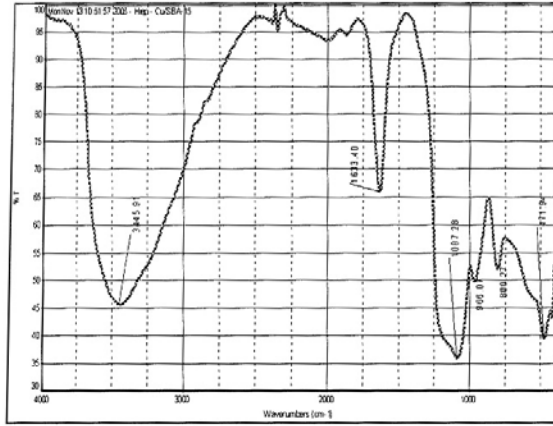
a) Phổ hồng ngoại (IR) của mẫu Cu/SBA-15 (hình 1) xuất hiện các pic đặc trưng cho cấu trúc của SBA-15.

b) Giảm độ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu SBA-15 (hình 2) cho thấy sự xuất hiện các pic ở góc quét hẹp,  $2\theta = 1-2^\circ$  đặc trưng cho cấu trúc mao quản trung bình. Pic sắc nhọn chứng tỏ độ kết tinh cao.

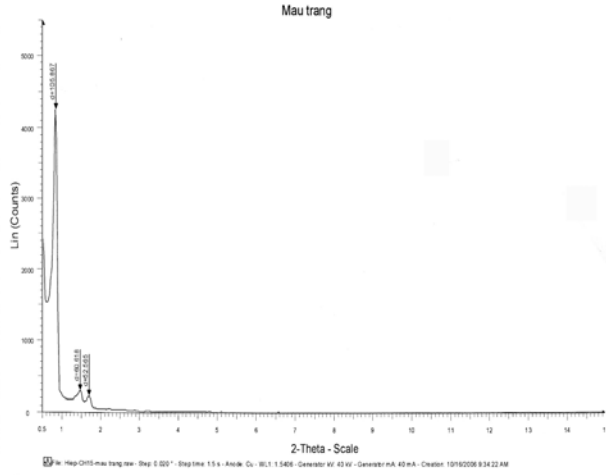
c) Hấp phụ và giải hấp phụ N<sub>2</sub>. Đường đẳng nhiệt hấp phụ — giải hấp phụ của mẫu SBA-15 (hình 3) có vòng trễ ở vùng áp suất  $P/P_0 = 0,80 - 0,95$  đặc trưng cho kiểu mao quản hình trụ hở 2 đầu. Đường thẳng BET (hình 4) cho phép xác định được diện tích bề mặt riêng của SBA-15 là

$S = 430 \text{ m}^2/\text{g}$ . Đường phân bố kích thước mao quản (hình 5) cho phép xác định được kích

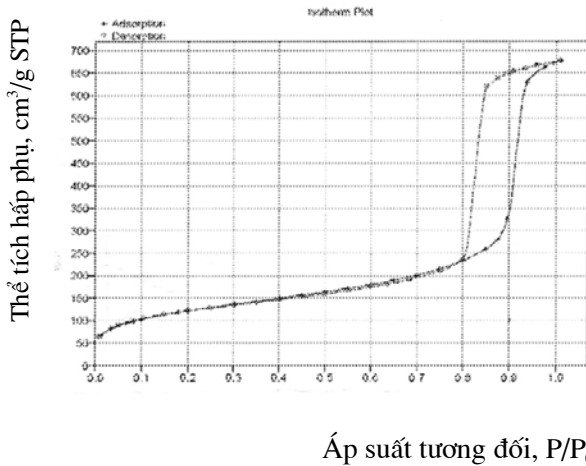
thước mao quản trung bình của SBA-15 là  $d = 10 \text{ nm}$ .



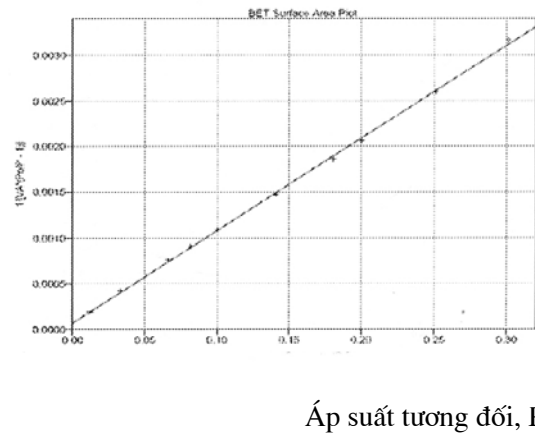
Hình 1: Phổ hồng ngoại của Cu/SBA-15



Hình 2: Giảm độ XRD của mẫu SBA-15



Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp nitơ của mẫu SBA-15



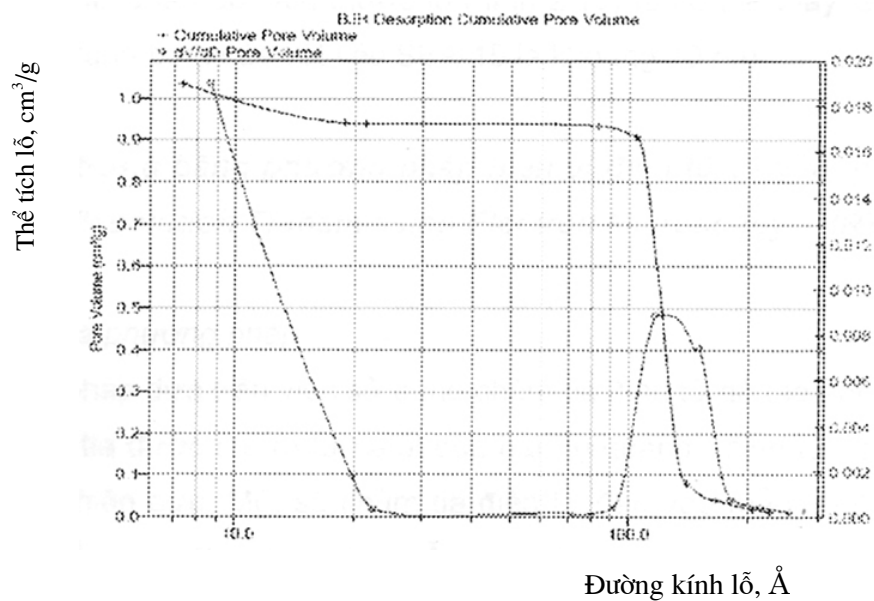
Hình 4: Đường thẳng BET của mẫu SBA-15

d) Ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM)

Ảnh HR-TEM của mẫu SBA-15 (hình 6) cho thấy rõ các mao quản lục lăng đều đặn trật tự cao, có thể ước lượng độ dày thành mao quản cỡ 6,5 — 7 nm và đường kính mao quản 10 nm, trùng khớp với kết quả đo đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp N<sub>2</sub> ở trên.

e) Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)

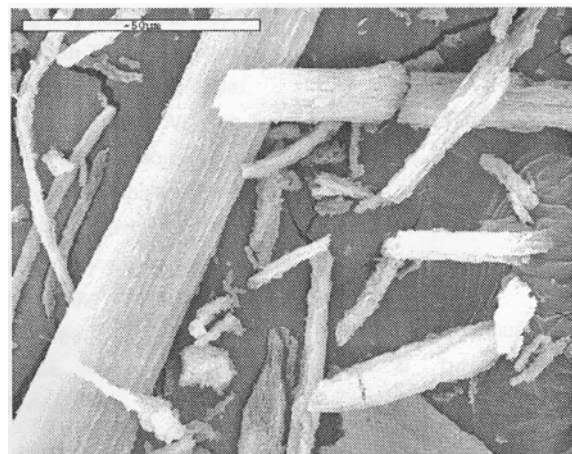
Ảnh SEM của mẫu SBA-15 (hình 7) cho phép thấy rõ vật liệu SBA-15 được tạo thành từ các bó sợi, đường kính bó khoảng 10 μm và dài hàng trăm μm.



Hình 5: Đường phân bố kích thước lỗ của SBA-15



Hình 6: Ảnh HR-TEM của mẫu SBA-15



Hình 7: Ảnh SEM của mẫu SBA-15

## 2. Các đặc trưng xúc tác

Đã chế tạo 4 mẫu Cu/SBA-15 với hàm lượng  $1-8 \cdot 10^{-4}$  mol Cu/g SBA-15 nhằm chứng minh quan hệ giữa độ phân tán và bậc phản ứng đối với kim loại trên chất mang, trong một phản ứng cụ thể là oxi hoá hoàn toàn LPG. Phản ứng tiến hành theo phương pháp dòng, dòng LPG =  $4,5 \text{ l.h}^{-1}$ , dòng không khí  $20,5 \text{ l.h}^{-1}$ , thể tích xúc tác  $2 \text{ cm}^3$ , tốc độ thể tích  $12500 \text{ h}^{-1}$ , nồng độ đầu LPG  $C_0 = 5536 \text{ ppm}$ . Cách tính độ chuyển hoá

X, hằng số tốc độ  $k_v$  ( $\text{s}^{-1}$ ), ( $\text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ) và  $k_n$  ( $\text{s}^{-1} \cdot \text{mol Cu}^{-1}$ ) theo tài liệu [2].

### a) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Kết quả thí nghiệm ở 5 nhiệt độ trên một xúc tác Cu/ SBA-15 được trình bày trên bảng 1.

Dựng đồ thị  $\ln k_v$ ,  $\ln k_n$ , phụ thuộc  $1/T$ . Từ độ dốc của đường thẳng Arrhenius tính được năng lượng hoạt hoá  $E = 12,29 \text{ kcal/mol}$ .

**Nhận xét:** SBA-15 là vật liệu lưỡng mao quản, gồm các mao quản trung bình kích cỡ 10 nm và các vi mao quản xuyên qua thành các mao quản trung bình [3, trang 34]. Việc thu được năng lượng hoạt hoá tương đối lớn (12, 29 kcal/mol) chứng tỏ phản ứng không bị cản trở bởi khuếch

tán, nghĩa là xảy ra trong vùng động học trên bề mặt của mao quản trung bình.

*b) Ảnh hưởng của hàm lượng kim loại*

Kết quả thí nghiệm với 4 mẫu xúc tác có hàm lượng Cu khác nhau ở nhiệt độ không đổi (310°C) được trình bày ở bảng 2.

**Bảng 1:** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng trên xúc tác Cu/SBA-15

Xúc tác	T(K)	1/T x 10 <sup>3</sup> (K <sup>-1</sup> )	[LPG] (ppm)	X	k <sub>v</sub> (s <sup>-1</sup> )	K <sub>m</sub> (s <sup>-1</sup> , g <sup>-1</sup> )	lnk <sub>v</sub>	lnk <sub>m</sub>
Cu/SBA-15	543	1,840	5324	0,038	0,392	7,840	-0,936	2,509
	583	1,715	4530	0,182	2,016	40,320	0,701	3,697
	623	1,605	3607	0,348	4,119	82,385	1,417	4,411
	663	1,508	2965	0,464	5,845	116,90	1,765	4,761
	703	1,422	2052	0,629	8,401	168,031	2,128	5,124

**Bảng 2:** Ảnh hưởng của hàm lượng kim loại đến tốc độ phản ứng ở 310°C

Chất xúc tác	Số mol Cu/1g SBA-15	ln(Cu)	[LPG] (ppm)	x	k <sub>v</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>m</sub> , s <sup>-1</sup> .molCu <sup>-1</sup>	Lnk <sub>v</sub>	lnk <sub>m</sub>
Cu/SBA-15	1.10 <sup>-4</sup>	-9,21	4825	0,128	1,418	1,418.10 <sup>4</sup>	0,349	4,349
	2.10 <sup>-4</sup>	-8,52	4480	0,190	2,105	1,015. 10 <sup>4</sup>	0,744	4,015
	5.10 <sup>-4</sup>	-7,60	3552	0,358	3,966	0,793. 10 <sup>4</sup>	1,378	3,768
	8.10 <sup>-4</sup>	-7,13	2701	0,512	5,673	0,709. 10 <sup>4</sup>	1,736	3,656

Dạng đồ thị lnk<sub>v</sub>, lnk<sub>m</sub> phụ thuộc ln [Cu], từ độ dốc của các đường thẳng tính được bậc phản ứng n đối với kim loại Cu. Trên đồ thị lnk<sub>v</sub>-ln[Cu] tính được n(Cu) = 0,79. Trên đồ thị lnk<sub>m</sub> — ln(Cu) tính được n(Cu) = -0,26. Các bậc âm và dương này đã được giải thích trong các công trình [2, 4]. Từ bậc phản ứng đối với kim loại có thể đánh giá độ phân tán của kim loại trên chất mang như đã công bố trong công trình [4,5]. Theo [4, 5] nếu giả thiết các nguyên tử Cu tập hợp lại thành các cụm lớn (cluster) hình cầu thì n(Cu) = 0,66; Ngược lại, nếu giả thiết các nguyên tử Cu ở trạng thái bị phối ra hoàn toàn (số nguyên tử Cu trong 1 cluster < 27) thì n(Cu) = 1.

Gọi: M là tổng hàm lượng Cu trên chất mang;

M<sub>1</sub> là hàm lượng Cu bị phối ra hoàn toàn

(cluster có số nguyên tử < 27);

M<sub>2</sub> là hàm lượng Cu trong cụm lớn hơn.

Vì bậc phản ứng đối với Cu là n(Cu) = 0,79, nên ta có thể viết các phương trình.

$$M = M_1 + M_2 \quad (1)$$

$$K_v = kM^{0,79} = k(M_1^1 + M_2^{0,66}) \quad (2)$$

Từ 2 phương trình (1) và (2), biết M, bằng phương pháp gần đúng tính được M<sub>1</sub> và M<sub>2</sub>. Kết quả tính toán được trình bày trên bảng 3.

Nhận xét: Trên 4 mẫu xúc tác Cu/SBA-15 đã nghiên cứu, có 80-85% hàm lượng Cu ở trạng thái phân tán nguyên tử và cluster bé (< 27 nguyên tử) và 15 - 20% còn lại nằm trong cluster lớn (> 27 nguyên tử) khi một số nguyên tử bị che khuất. Hàm lượng Cu càng cao thì tỉ lệ bị che khuất càng cao.

Bảng 3: Hàm lượng Cu trong cụm bé  $M_1$  và cụm lớn  $M_2$

Mẫu xúc tác	M (mol Cu)	$M_1$ (mol Cu)	$M_2$ (mol Cu)	$M_1/M$	$M_2/M$
1	$1.10^{-4}$	$0,85.10^{-4}$	$0,15.10^{-4}$	0,850	0,150
2	$2.10^{-4}$	$1,67.10^{-4}$	$0,33.10^{-4}$	0,835	0,165
3	$5.10^{-4}$	$4,09.10^{-4}$	$0,91.10^{-4}$	0,818	0,182
4	$8.10^{-4}$	$6,43.10^{-4}$	$1,57.10^{-4}$	0,803	0,197

#### IV - KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được vật liệu mao quản trung bình SBA-15 dùng P123 làm chất tạo cấu trúc trong môi trường axit. Bằng các phương pháp IR, XRD, BET, TEM, SEM đã kiểm tra cấu trúc và xác định được các đặc trưng: SBA-15 gồm các mao quản lục lăng đồng nhất đường kính cỡ 10nm xếp song song thành bó sợi có đường kính cỡ 10  $\mu\text{m}$ , dài hàng trăm  $\mu\text{m}$ , có bề mặt riêng cỡ 430  $\text{m}^2/\text{g}$ .

2. Đã mang Cu lên bề mặt SBA-15 làm xúc tác cho phản ứng oxi hoá LPG. Đã xác định được năng lượng hoạt hoá E cỡ 12 kcal/mol chứng tỏ phản ứng xảy ra trong vùng động học trong mao quản trung bình.

3. Đã xác định bậc phản ứng đối với Cu, từ đó tính được có khoảng 80 - 85% Cu ở trạng thái phân tán nguyên tử và cluster bé (< 27 nguyên tử), 15 - 20% nằm trong các cluster lớn (> 27 nguyên tử) làm cho một phần Cu bị che khuất.

*Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của chương trình nghiên cứu cơ bản trong lĩnh vực khoa học tự nhiên.*

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrikson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky. Science, 279, 548 - 552 (1998).
2. Lê Thanh Sơn. Luận án tiến sĩ, Trường ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội (2004).
3. Hoàng Vĩnh Thắng. Luận án tiến sĩ Trường Đại học Laval, Québec, Canada (2005).
4. Trần Văn Nhân, Lê Thanh Sơn. Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, KHTN và CN, T. XXII, No3C AP, 137-140 (2006).
5. Hoàng Hiệp. Luận văn Thạc sĩ khoa học, Trường ĐHKHTN, ĐHQG HN (2006).