

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA ĐIỀU KIỆN CHẾ TẠO ĐẾN SỰ PHÂN BỐ SỰ PHÂN BỐ Pt TRONG CÁC XÚC TÁC Pt/ γ -Al₂O₃

Đến Tòa soạn 15-3-2000

NGUYỄN HỮU TRINH

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

SUMMARY

In the Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts, the distribution of uniform, small particle-size Pt metal on the carrier with high surface area of metal will result in high catalytic activities and will economize noble metals. The distribution of metal depends on the technology of preparation and post-preparation. The influences of the impregnating, drying, calcining and reducing on the distribution of metal have been studied using by physic methods, scan electronic microscope (SEM), transmission electronic microscope (TEM), and the hydrogen distribution has been measured by the method of hydrogen absorption. The results showed that the samples were impregnated and then dried at 120°C, continuously calcined at 200, 300, 400 and 500°C and by using acidic solvent.

Trong xúc tác Pt/ γ -Al₂O₃ sự phân bố kim loại Pt đồng đều, kích thước tinh thể bé trên chất mang, diện tích bề mặt kim loại lớn v.v., sẽ cho xúc tác hoạt tính cao, tiết kiệm được kim loại quý. Sự phân bố kim loại phụ thuộc vào công nghệ chế tạo và gia công sau chế tạo.

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình ngâm tẩm, sấy, nung và khử tới sự phân bố kim loại bằng các phương pháp vật lý, chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM), truyền qua (TEM), đo độ phân bố hydro bằng phương pháp hấp phụ hydro.

Kết quả cho thấy, ngâm tẩm rồi sấy ở 120°C, nung liên tiếp ở 200, 300, 400, 500°C và dùng dung môi là axit cho kết quả phân tán Pt tốt nhất.

I - THỰC NGHIỆM

Điều chế chất mang: Chất mang γ -Al₂O₃ được điều chế theo [1].

Chế tạo xúc tác: Dùng phương pháp tẩm

H₂PtCl₆ trong các dung môi khác nhau lên γ -Al₂O₃, sấy, nung và khử bằng hydro.

3. Đo độ phân tán Pt trên xúc tác Pt/ γ -Al₂O₃.

4. Dùng phương pháp hấp phụ hydro để nghiên cứu sự phân tán kim loại.

II - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Điều chế xúc tác Pt/ γ -Al₂O₃

Điều chế chất mang: sản phẩm hydroxit thu được đã phân tích bằng nhiễu xạ Ronghen (XRD) kết quả cho thấy là Bemit tinh khiết.

Nung Bemit 6 giờ ở 500°C, sản phẩm thu được phân tích bằng nhiễu xạ Ronghen. Qua biểu đồ Ronghen cho thấy các pic đặc trưng cho γ -Al₂O₃ rõ ràng, không có pic lạ, sản phẩm kết tinh tốt.

Đo độ phân tán Pt trên xúc tác Pt/ γ -Al₂O₃

Pt được đưa lên chất mang bằng phương pháp ngâm tẩm H₂PtCl₆, sấy, nung ở các nhiệt độ khác nhau và khử bằng hydro. Sản phẩm có

màu xám được tiến hành nghiên cứu sự phân tán Pt/ γ -Al₂O₃.

Có nhiều phương pháp nghiên cứu sự phân tán kim loại, trong đó có phương pháp hấp thụ hydro là một phương pháp đơn giản nhưng độ chính xác cao. Dung môi, quá trình sấy, nung,

khử ảnh hưởng lên độ phân tán của Pt.

Ảnh hưởng của quá trình nung tới độ phân tán Pt

Sau khi ngâm tẩm, xúc tác được sấy và nung ở các điều kiện khác nhau, kết quả đo độ phân tán và kích thước tinh thể Pt thể hiện trên bảng 2.

Bảng 2: Ảnh hưởng của chế độ nung tới độ phân tán của Pt (sấy trong 5 giờ, ở mỗi nhiệt độ nung trong 2 giờ)

Mẫu xúc tác	Diện tích bề mặt kim loại, m ² /g	Kích thước bề mặt kim loại, Å	Độ phân tán, %
Mẫu 1 (sấy ở 120°C, nung ở 200, 300, 400, 500°C)	1,46	11,46	98,78
Mẫu 2 (sấy ở 120°C, nung ở 200, 500°C)	1,14	14,73	76,89
Mẫu 3 (sấy ở 120°C, nung ở 300, 500°C)	1,23	13,64	83,01
Mẫu 4 (sấy ở 120°C, nung ở 400, 500°C)	1,33	12,59	89,97
Mẫu 2 (sấy ở 120°C, 500°C)	1,32	12,74	88,88

Từ bảng 2 chúng tôi thấy rằng, khi nung theo chế độ mẫu 1 (nung liên tiếp ở 200, 300, 400, 500°C ở mỗi nhiệt độ giữ trong 2 giờ) là tốt nhất (kích thước tinh thể nhỏ nhất: 11,46 Å, độ phân tán lớn nhất: 98,78%). Có thể lý giải rằng, trong quá trình nung sẽ tạo nên các oxit của Pt. Khi các muối đã được phân bố đồng đều trên bề mặt chất mang, nung từ từ từng bậc sẽ làm cho tốc độ tạo oxit vừa phải tránh được hiện tượng co cụm oxit dẫn đến co cụm kim loại khi khử.

Qua các lập luận đã nêu trên và kết quả thu được chúng tôi nhận thấy: dung môi và chế độ gia nhiệt ảnh hưởng lớn tới độ axit của xúc tác và sự phân tán kim loại Pt trên nhôm oxit. Nếu dùng dung môi là dung dịch HCl và có chế độ gia nhiệt thích hợp sẽ tạo thành 2 hợp chất đóng vai trò tạo nên các tâm axit mạnh hơn (2), đồng thời đảm bảo cho sự phân tán Pt tốt hơn.

2. Dùng kính hiển vi điện tử quét (SEM) để khảo sát các mẫu xúc tác khác nhau

Các kết quả chụp ảnh hiển vi điện tử SEM của một số mẫu xúc tác chứa 0,6% Pt xử lý trong các điều kiện khác nhau được thể hiện trên hình 1 và 2.

Từ kết quả SEM nhận thấy, nếu xúc tác sau khi sấy không nung, khử ngay bằng hydro ở 300°C thì không tạo thành Pt kim loại (hình 1), toàn bộ bề mặt chất mang bị che phủ bởi phức Pt. (vì sau khi sấy sẽ tạo thành phức Pt(IV), [Pt^{IV}(OH)_xCl_y]_s), [3]. Sau khi nung 300°C rồi khử bằng hydro ở 300°C, xuất hiện các tâm kim loại, lớp che phủ giảm (hình 2), song bề mặt chất mang vẫn còn bị che phủ, chứng tỏ quá trình khử đã diễn ra nhưng chậm.

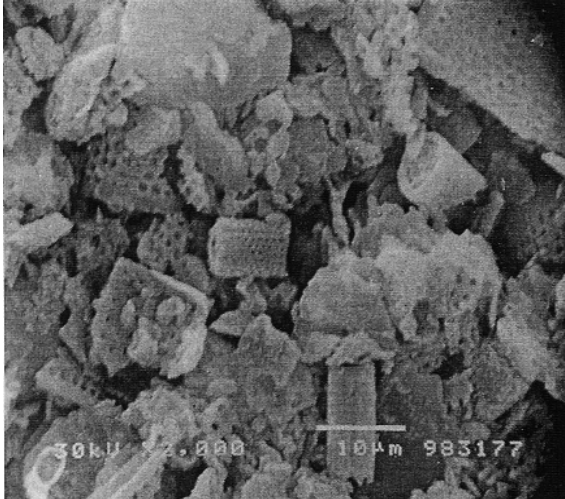
Khi nung ở 200, 300, 400, 500°C (ở mỗi nhiệt độ giữ trong 2 giờ), khử bằng hydro ở 300°C, các tinh thể kim loại định vị trên bề mặt chất mang thể hiện rõ ràng. Rải rác còn các đám phức chứng tỏ thời gian khử chưa đủ.

Ảnh SEM của các mẫu xúc tác khử bằng hydro ở 300°C, với thời gian khử khác nhau: 6 giờ (hình 3, 4), 9 giờ (hình 5, 6), 12 giờ (hình 7).

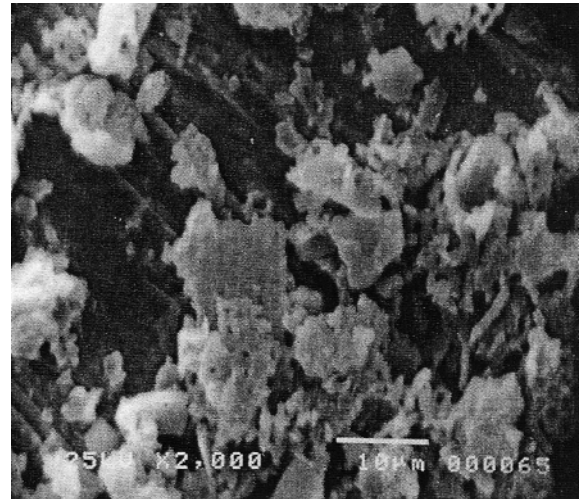
Từ các ảnh SEM cho thấy, xúc tác sau khi sấy trong 5 giờ ở 120°C, nung ở 200, 300, 400, 500°C (ở mỗi nhiệt độ giữ trong 2 giờ) khử bằng hydro ở 300°C trong 6 và 9 giờ phức Pt chưa chuyển hoá hết thành trạng thái kim loại phân tán trên bề mặt chất mang γ -Al₂O₃. Trên bề mặt

chất mang thấy rõ các tâm kim loại và các đám phức xen lẫn. Chúng tôi tiến hành khử trong 12

giờ, thu được kết quả tốt, các tâm kim loại phân bố đồng đều dày đặc (hình 7).



Hình 1: Ảnh SEM của xúc tác chứa 0,6% Pt, không nung, khử bằng H₂ ở 300°C trong 12 giờ



Hình 2: Ảnh SEM của xúc tác chứa 0,6% Pt, nung ở 300°C trong 2 giờ, khử bằng H₂ ở 300°C trong 6 giờ

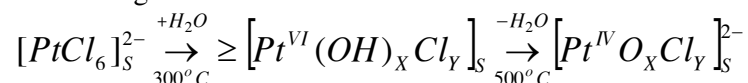


Hình 3: Ảnh SEM của xúc tác chứa 0,3% Pt, sấy 5 giờ ở 120°C, nung ở 200, 300, 400, 500°C (ở mỗi nhiệt độ giữ trong 2 giờ), khử bằng H₂ ở 300°C trong 6 giờ



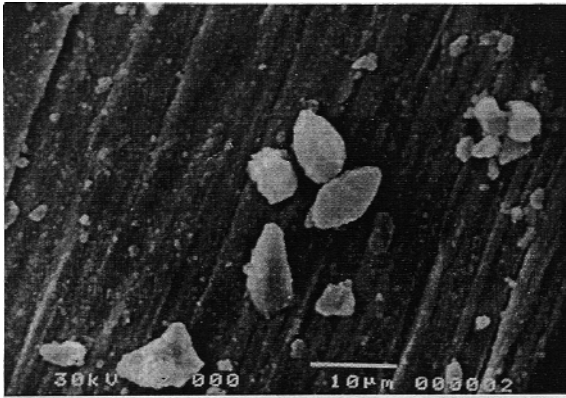
Hình 4: Ảnh SEM của xúc tác chứa 0,6% Pt, sấy 5 giờ ở 120°C, nung ở 200, 300, 400, 500°C (ở mỗi nhiệt độ giữ trong 2 giờ), khử bằng H₂ ở 300°C trong 6 giờ

Các quá trình diễn ra khi nung xúc tác có thể mô tả như sau:

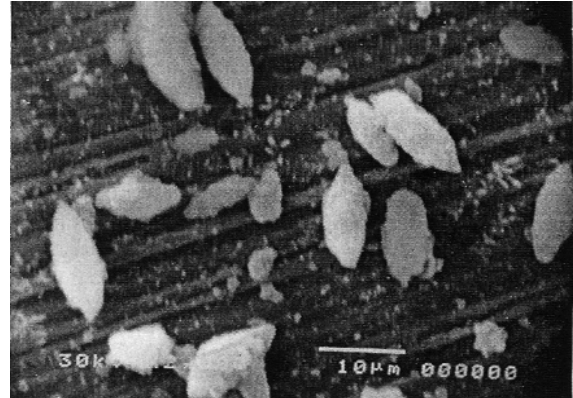


S là bề mặt nhôm oxit.

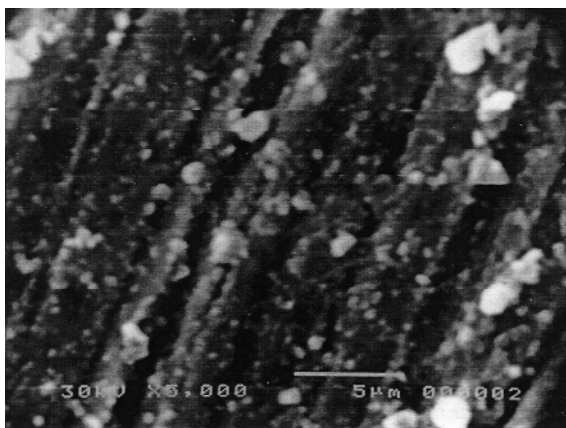
Sản phẩm nung cuối cùng có thể có công thức $[Pt^{IV}O_X Cl_Y]_S^{2-}$ kết hợp với nhôm của chất mang, cũng có thể tồn tại ở dạng dễ khử $[PtO_2]_S$ [3].



Hình 5: Ảnh SEM của xúc tác chứa 0,3% Pt, sấy 5 giờ ở 120°C, nung ở 200, 300, 400, 500°C (ở mỗi nhiệt độ giữ trong 2 giờ), khử bằng H₂ ở 300°C trong 9 giờ



Hình 6: Ảnh SEM của xúc tác chứa 0,6% Pt, sấy 5 giờ ở 120°C, nung ở 200, 300, 400, 500°C (ở mỗi nhiệt độ giữ trong 2 giờ), khử bằng H₂ ở 300°C trong 9 giờ



Hình 7: Ảnh SEM của xúc tác chứa 0,6% Pt, sấy ở 120°C 5 giờ, nung ở 200, 300, 400, 500°C (ở mỗi nhiệt độ giữ trong 2 giờ), khử bằng H₂ ở 300°C trong 12 giờ

Trên hình 3 và 4 cho thấy, hàm lượng kim loại ảnh hưởng tới độ phân tán của kim loại trên xúc tác. Trên hình 3, với xúc tác chứa 0,3% Pt ta thấy số tinh thể kim loại ít, bề mặt chất mang trông nhiều. Trên hình 4, với xúc tác chứa 0,6% Pt, thấy tinh thể kim loại nhiều, phân bố tương đối đồng đều. Trong trường hợp 0,6% Pt số tâm kim loại dày đặc hơn sơ với 3% Pt. Điều này phù hợp với xúc tác công nghiệp của các nước tiên tiến (0,5%-0,6% Pt). Từ hình 5, 6 và 7 cho thấy xúc tác chứa 0,6 Pt nung ở 200, 300, 400, 500°C (ở mỗi nhiệt độ giữ trong 2 giờ), khử

bằng H₂ ở 300°C trong 12 giờ cho độ phân tán Pt tốt nhất. Trên các ảnh (hình 1-7), nhận thấy cấu trúc của bề mặt nhôm oxit có dạng sóng không đồng đều, trên đó có các đường gãy, khe và hốc hõ. Kiểu cấu trúc phức tạp này ảnh hưởng tới tính chất xúc tác và phân bố kim loại trên chất mang.

III - KẾT LUẬN

1. Dung môi có ảnh hưởng lớn tới sự phân bố Pt trên γ -Al₂O₃, trong đó dung môi HCl cho độ phân tán tốt hơn nước.
2. Chế độ nung ảnh hưởng tới độ phân tán Pt trên γ -Al₂O₃. Nung liên tiếp ở 200, 300, 400, 500°C ở mỗi nhiệt độ giữ trong 2 giờ là tốt nhất (kích thước tinh thể nhỏ nhất: 11,46 Å, độ phân tán lớn nhất 98,78%).

3. Dùng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) để nghiên cứu sự phân bố kim loại trên chất mang γ -Al₂O₃ cho kết quả trực quan, rõ ràng phù hợp với kết quả thu được theo phương pháp hấp phụ hidro.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Hữu Trịnh, Đào Văn Tường, Hoàng Trọng Yêm. Tạp chí Hóa học, T. 40, số 1 (2002).

2. Nguyễn Hữu Trinh. Hội nghị xúc tác và hấp phụ toàn quốc lần thứ 3, Huế Tr. 575 (2002).
3. G. P. Khokhlova. Naurnui axnovu tekhnologii katalizatorov Novosibirsk vyp. 13. S.152 (1981).
4. T. V. Butrkova, E. V. Lunhina. Iclodovanie vlianie nanecenia platinu na koncentracii akceptornuc povepxnacti x fizitreckoi ximii γ -Al₂O₃, T. 55. S. 784 (1981)
5. Xin Zhang., fan Hang, Kwong-Yu Chan. Materials letters, 2872 - 2877, Elsevier 58 (2004).