

## ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC CHẤT TẠO CẤU TRÚC TỚI SỰ HÌNH THÀNH XÚC TÁC VAPO

Đến Tòa soạn 9-3-2007

PHẠM THANH HUYỀN<sup>1</sup>, NGUYỄN THỊ YẾN<sup>2</sup>, ĐÀO VĂN TƯỜNG<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Khoa Công nghệ Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội

<sup>2</sup>Sở khoa học và công nghệ Hải Dương

### SUMMARY

*Vanadium aluminophosphates (VAPO) are good catalysts for oxidation reaction and they are being interested by many scientists. In this paper, the synthesis of VAPOs from aluminum sulfate, phosphoric acid, vanadium pentoxide with different templates is reported. The role of these templates is explained. The catalysts were characterized by XRD, IR and SEM.*

### I - GIỚI THIỆU

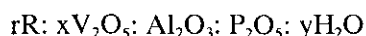
Từ sau khi họ rây phân tử aluminophosphat được phát minh vào năm 1982, đến nay đã có rất nhiều nghiên cứu về  $AlPO_4$  và thay thế đồng hình của các kim loại chuyển tiếp trong  $AlPO_4$ -n đã được tiến hành. Trong đó VAPO là sản phẩm của sự thay thế đồng hình nguyên tử P hoặc Al trong mạng lưới  $AlPO_4$  bằng nguyên tố V. Quá trình tổng hợp và nghiên cứu đặc trưng của các loại VAPO được một số nhà khoa học trên thế giới nghiên cứu [1 - 7] và VAPO được đánh giá là xúc tác có rất nhiều triển vọng, đặc biệt cho phản ứng oxi hóa các hydrocacbon thành các sản phẩm có giá trị [1, 2, 5 - 7].

Chất tạo cấu trúc là các tác nhân có khả năng góp phần tạo mạng lưới cấu trúc, định hướng cho quá trình tạo nhân và phát triển tinh thể, làm bền khung và kiểm soát sự hình thành cấu trúc đặc thù của rây phân tử.

Chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp VAPO từ các chất tạo cấu trúc khác nhau bằng phương pháp thủy nhiệt. Cấu trúc của VAPO được nghiên cứu đặc trưng bằng các phương pháp XRD, IR và SEM.

### II - THỰC NGHIỆM

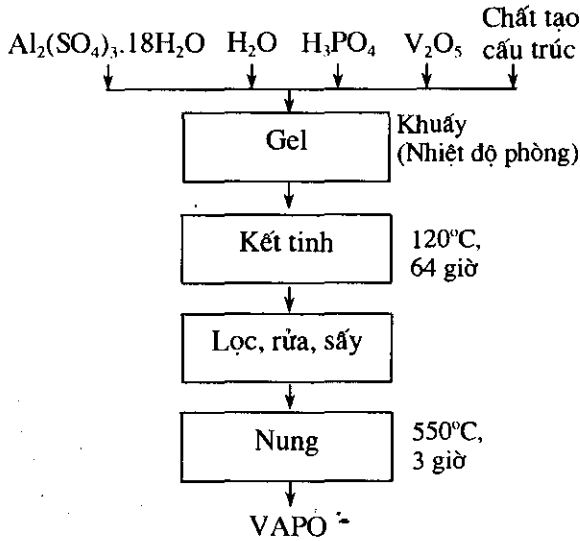
Xúc tác VAPO được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt với các nguồn Al, P, V và các chất tạo cấu trúc khác nhau. Thành phần của gel tổng hợp VAPO được biểu diễn:



Trong đó: R là chất tạo cấu trúc; r, x, y là các hệ số.

Các nguồn nguyên liệu chính sử dụng trong quá trình tổng hợp VAPO bao gồm:  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ;  $V_2O_5$ ;  $H_3PO_4$  và các chất tạo cấu trúc.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của các chất tạo cấu trúc đến quá trình tổng hợp xúc tác VAPO chúng tôi đã sử dụng các chất tạo cấu trúc đi từ hai loại cơ bản: loại phân tử hữu cơ trung hòa: xyclohexylamin (CHA:  $C_6H_{11}NH_2$ ), trietylamin (TEA:  $(C_2H_5)_3N$ ), trietanolamin (TEoLA:  $(CH_2OH-CH_2)_3N$ ) và loại phân tử hữu cơ tích điện: tetra propyl amoni bromua (TPABr:  $[(C_3H_7)_4N]Br$ ) (các mẫu xúc tác với các chất tạo cấu trúc khác nhau được ký hiệu tương ứng là M1, M2, M3 và M4).



Hình 1: Sơ đồ điều chế xúc tác

Mẫu xúc tác M1 được điều chế như sau (hình 1): Cho 166,5 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  vào 100 ml nước cất, khuấy trong 45 phút. Cho tiếp 57,64 g axit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) từ từ vào dung dịch đang khuấy. Khuấy hỗn hợp này trong 2 giờ. Sau đó thêm 0,91 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  và tiếp tục khuấy ít nhất trong 30 phút. Cuối cùng thêm vào 24,75 g chất tạo cấu trúc xyclohexylamin vào hỗn hợp trên và khuấy trong vòng 6 giờ tạo thành một dạng gel đồng nhất. Gel được chuyển vào autoclave giữ ở nhiệt độ  $120^\circ\text{C}$  trong 64 giờ. Sau đó mẫu được làm lạnh, lọc và rửa bằng nước cất, sấy ở  $80 - 120^\circ\text{C}$  và được nung ở nhiệt độ  $550^\circ\text{C}$  trong 3 giờ (các mẫu với các chất tạo cấu trúc khác được điều chế tương tự như trên)

Phổ nhiễu xạ Ronghen XRD được ghi trên máy Bruker D8 – Advance (Đức) tại Phòng thí Công nghệ lọc hóa dầu và Vật liệu xúc tác, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội và Siemens D5005–Bruker (Đức) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội với cùng chế độ chụp: điện áp: 50 k, ống phát bằng đồng,  $K_{\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$ , bước quét  $0,03^\circ$ , góc quét  $10^\circ < 2\theta < 50^\circ$ , thời gian mỗi bước quét 1 giây. Phổ hấp thụ hồng ngoại IR được phân tích trên máy hồng ngoại Larga 760 – Nicolet (Mỹ) tại Trung tâm Hoá dầu – Khoa Hóa học,

ĐHKHTN Hà Nội. Ảnh SEM được chụp trên máy SEM 5410 LV (Nhật Bản) tại Trung tâm Khoa học Vật liệu – Trường ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội.

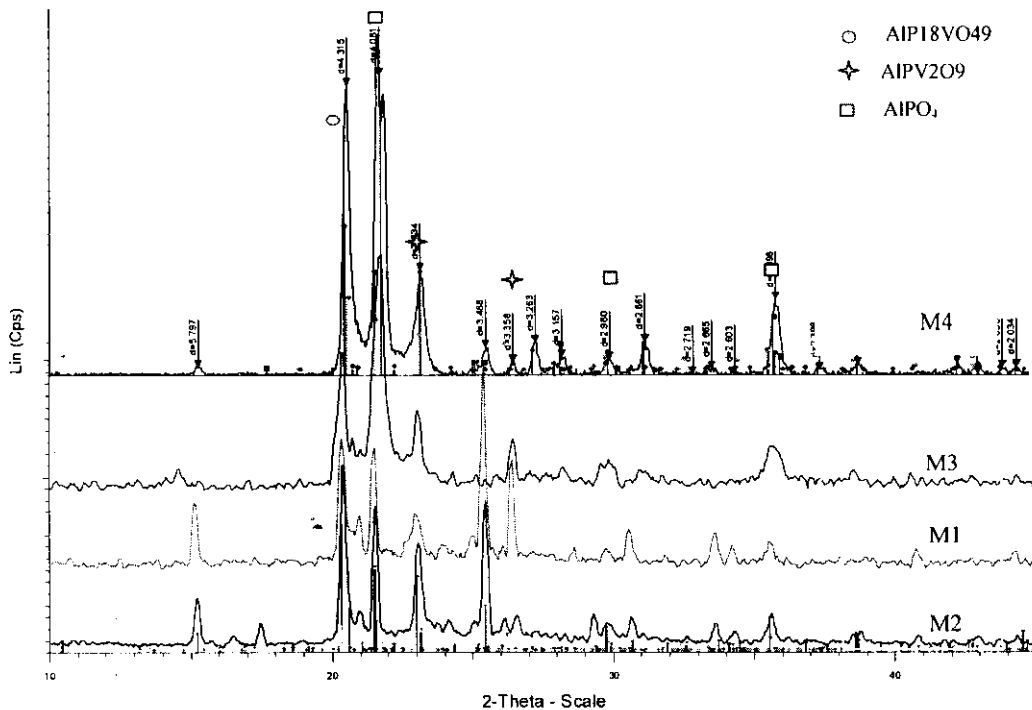
### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Nghiên cứu đặc trưng VAPO bằng phương pháp XRD

Như chúng ta đã biết, chất tạo cấu trúc là các tác nhân có khả năng góp phần tạo mạng lưới cấu trúc, định hướng cho quá trình tạo nhân và phát triển tinh thể, làm bền khung rây phân tử và kiểm soát được sự hình thành cấu trúc đặc thù của rây phân tử. Các chất này vừa là môi trường phản ứng, vừa là tác nhân thúc đẩy quá trình tạo dạng cấu trúc rây phân tử trong quá trình phát triển tinh thể bằng cách choán đầy các hệ lỗ nhỏ và do đó làm bền mạng lưới lỗ xốp. Các chất tạo cấu trúc này sẽ được loại bỏ khỏi mạng lưới cấu trúc VAPO trong quá trình nung để lại các mao quản rỗng.

Phổ đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu M1, M2, M3 và M4 được trình bày trên hình 2.

Từ hình 2 cho thấy, trong cả 4 mẫu, vanadi đã xâm nhập được vào mạng  $\text{AlPO}_4$  với các dạng cấu trúc khác nhau:  $\text{AlPV}_2\text{O}_9$  ( $2\theta = 23; 26,5$ ) và  $\text{AlV}_{18}\text{PO}_{49}$  ( $2\theta = 20,5$ ). So sánh cường độ các pic đặc trưng cho  $\text{AlPO}_4$  ( $2\theta = 21,5$  và  $35,5$ ) và VAPO giữa các mẫu cho thấy ở mẫu M2 và M3 cường độ pic đặc trưng cho VAPO thấp, cường độ pic đặc trưng cho  $\text{AlPO}_4$  lớn, chứng tỏ sự thay thế đồng hình của vanadi trong khung  $\text{AlPO}_4$  không cao. Ở các mẫu xúc tác với chất tạo cấu trúc là xyclohexylamin và tetra propyl amoni bromua (M1 và M4) thì cường độ pic của  $\text{AlPO}_4$  giảm, cường độ pic sản phẩm VAPO tăng. Tỷ lệ cường độ pic đặc trưng cho VAPO và  $\text{AlPO}_4$  trên mẫu M4 là tương đương nhau. Như vậy, lượng vanadi thay thế đồng hình vào khung mạng tinh thể  $\text{AlPO}_4$  đã tăng lên đối với mẫu M1 và M4. Ngoài ra đường nền của mẫu M1 và M4 phẳng hơn so với đường nền của mẫu M2 và M3. Điều này chứng tỏ độ tinh thể của các mẫu M1 và M4 cao hơn so với M2 và M3.



Hình 2: Phổ XRD của các mẫu M1, M2, M3 và M4

Khi dùng chất tạo cấu trúc là các amin hữu cơ trung hòa điện thì VAPO-CHA (M1) có mức độ thay thế đồng hình là cao nhất, sau đó là VAPO-TEA (M2) và thấp nhất là VAPO-TEoLA (M3). Điều này có thể giải thích bằng sự khác biệt giữa kích thước và bản chất của các chất tạo cấu trúc sử dụng. Trong các chất tạo cấu trúc là các amin trung hòa về điện, CHA có kích thước phân tử lớn nhất, do vậy trong quá trình kết tinh, nó dễ dàng tạo điều kiện cho vanadi thay thế đồng hình vào mạng lưới tinh thể của  $\text{AlPO}_4$ . Còn TEA và TEoLA có kích thước tương tự nhau, nhưng TEoLA phân cực hơn nên trong quá trình tạo gel vanadi bị cản trở khó xâm nhập vào mạng hơn.

Chất tạo cấu trúc là amin hữu cơ tích điện TPABr (M4) cho độ thay thế đồng hình vanadi vào trong khung mạng tinh thể  $\text{AlPO}_4$  cao. Điều này có thể là do khi sử dụng chất tạo cấu trúc là những phân tử mang điện sẽ tạo nên một môi trường phản ứng có lực tương tác tĩnh điện, môi trường này tạo điều kiện thuận lợi cho vanadi xâm nhập vào mạng tinh thể  $\text{AlPO}_4$ .

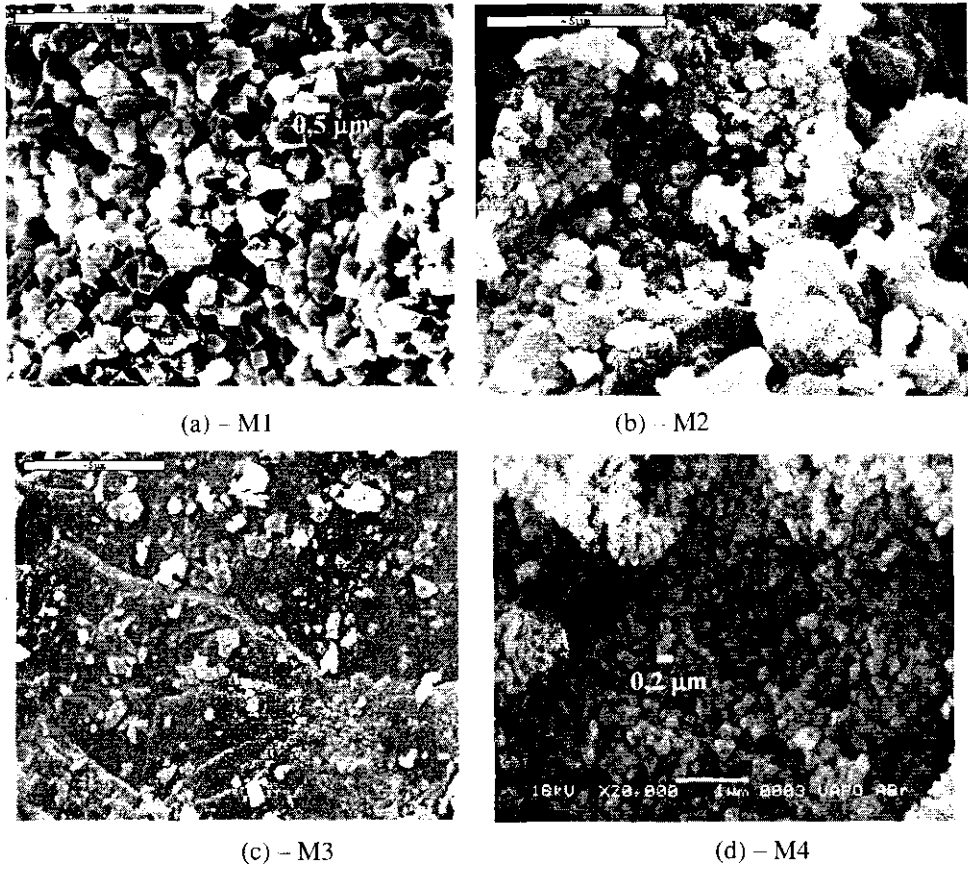
## 2. Nghiên cứu đặc trưng VAPO bằng phương pháp SEM, IR

Ảnh kính hiển vi điện tử quét của các mẫu VAPO với chất tạo cấu trúc khác nhau được trình bày trên hình 3.

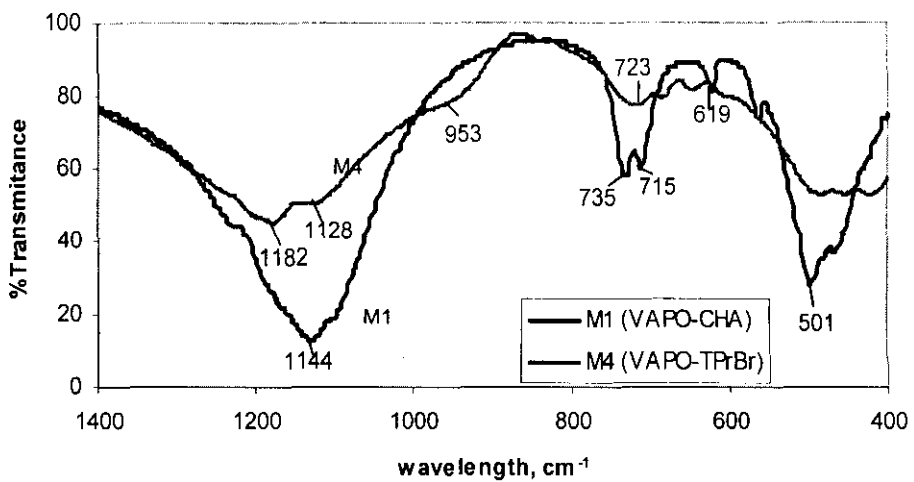
Hình 3 cho thấy chỉ khi sử dụng chất tạo cấu trúc là xyclohexylamin và tetra propyl amoni bromua thì dạng tinh thể của VAPO mới được hình thành một cách rõ rệt. Khi sử dụng chất tạo cấu trúc là xyclohexylamin (M1), các tinh thể thu được có hình dạng lập phương, kích thước rất đồng đều, đường kính trung bình của tinh thể thu được khoảng 0,5  $\mu\text{m}$ . Mẫu sử dụng chất tạo cấu trúc là tetra propyl amoni bromua (M4) cũng thu được các tinh thể hình lập phương, tuy nhiên kích thước của các tinh thể nhỏ hơn nhiều so với các tinh thể trong mẫu M1 (kích thước 0,2  $\mu\text{m}$ ). Ảnh SEM của mẫu M2 và M3 cho thấy VAPO có độ tinh thể không cao. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được khi nghiên cứu đặc trưng VAPO bằng phương pháp XRD.

Kết quả chụp phổ hồng ngoại của mẫu M1 trong vùng 400 – 1400  $\text{cm}^{-1}$  là vùng đặc trưng

cho cấu trúc zeolit và aluminophotphat được trình bày trong hình 4.



Hình 3: Ảnh SEM của các mẫu M1, M2, M3 và M4



Hình 4: Phổ IR của mẫu xúc tác M1, M4

Như chúng ta đã biết, VAPO là sản phẩm của sự thay thế đồng hình nguyên tử P hoặc Al trong mạng lưới  $AlPO_4$  bằng nguyên tố vanadi. Về mặt cấu trúc có thể coi  $AlPO_4$  như là sự kết hợp của các tứ diện  $AlO_4$  và  $PO_4$  luân phiên qua các cầu nối oxi ở các đỉnh. Vì vậy cấu tạo VAPO là các tứ diện  $TO_4$  (T = V, Al hoặc P).

Phổ hồng ngoại của các mẫu M1 và M4 đều có các vùng hấp phụ mạnh nhất tương ứng với các dao động đặc trưng của tứ diện  $TO_4$ , đặc biệt là các đám phổ ở vùng  $500\text{ cm}^{-1}$ ,  $720\text{ cm}^{-1}$  và  $1100 - 1200\text{ cm}^{-1}$ . Đám phổ ở vùng  $500\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng của các liên kết T-O trong tứ diện  $TO_4$ . Đám phổ ở vùng  $720\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng T-O-T trong và ngoài  $TO_4$ . Đám phổ vùng  $1100 - 1200\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hoá trị bất đối xứng bên trong các tứ diện  $TO_4$ . Đây là 3 đám phổ có cường độ mạnh nhất và đặc trưng cho tứ diện  $TO_4$  của tinh thể. Các đám phổ này không phụ thuộc vào các dạng cấu trúc mao quản khác trong tinh thể.

Trong phổ hồng ngoại của mẫu M4 (VAPO-TPrBr) còn thấy xuất hiện 1 vai ở vùng  $953\text{ cm}^{-1}$ . Đây là đám phổ đặc trưng cho dao động của liên kết  $V=O$  [8]. Điều này cho thấy rõ hơn sự tồn tại của vanadi trong tinh thể của VAPO.

#### IV - KẾT LUẬN

- Đã điều chế được xúc tác VAPO bằng các chất tạo cấu trúc khác nhau.

- Đã sử dụng các phương pháp XRD, IR và SEM để nghiên cứu cấu trúc tinh thể xúc tác. Kết quả cho thấy rằng VAPO được điều chế từ chất tạo cấu trúc xyclohexylamin và tetra propyl amoni bromua cho hàm lượng VAPO lớn nhất và các tinh thể đồng đều nhất.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Thanh Huyền, Đào Văn Tường, Hoàng Trọng Yêm. Tạp chí Hoá học, T. 41, số 4, 45 - 49 (2003).
2. M. J. Haanepen, J. H. C. Van Hooff. Appl. Catal A: General, 152, 183 - 201 (1997).
3. K. J. Chao, A. C. Wei, H. C. Wu, J. F. Lee. Catalysis Today, 49, 277 - 284 (1999).
4. F. Bedioui, E. Briot, J. Devynck, J. Kenneth, J. Balkus. Inorganica Chimica Acta, 254, 151 - 155 (1997).
5. Fernando J. Luna, S. E. Ukawa, Martin Wallau, U. Schuchardt. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 117, 405 - 411 (1997).
6. Puyam. S. Singh, K. Kosuge, V. Ramaswamy, B. S. Rao. Appl. Catal. A: General, 177, 149 - 159 (1999).
7. M. J. Haanepen; A. M. Elemans- Mehring; J. H. C Van Hooff. Appl. Catal. A: General, 152, 203 - 219 (1997).
8. G. V. Chertihin, W. D. Bare and L. Andrews. J. Phys. Chem. A, 101, 5090 (1997).