

NGHIÊN CỨU MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG TỚI HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA PEROVSKIT $(\text{La}, \text{Ca})\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ TRONG PHẢN ỨNG OXI HÓA ANCOL BENZYLIC

Đến Tòa soạn 28-01-2008

NGÔ THỊ THUẬN, PHẠM THỊ THẨM

Khoa Hóa học, Đại học Khoa học Tự nhiên

SUMMARY

Perovskites $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.4$) and $\text{CaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ were synthesized by the method of Pechini, while the $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ sample was synthesized by sol - gel one. Their structures were characterized by means of X - Ray diffraction, and Scanning Electron Microscopy (SEM). A study of several factors affecting the benzyl alcohol oxidation reaction in vapor phase in the presence of those solids indicates that Cu content in perovskites phase; preparation method and character of a component in ABO_3 chemical formula of perovskites have significantly affected the catalytic activity. It was found that $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ sample, which was prepared via the method of Pechini, showed the best catalytic performance at 350°C , 1.5h^{-1} , and 30 minute reaction time.

I - MỞ ĐẦU

Từ hơn ba chục năm trở lại đây, các oxit phức hợp có cấu trúc perovskit ABO_3 đang được quan tâm đặc biệt bởi tính chất điện, tính chất từ, tính chất quang và tính chất xúc tác độc đáo [1]. Gần đây việc nghiên cứu ứng dụng perovskit trong lĩnh vực xúc tác rất được chú ý vì nó được dùng để xử lý khí thải [2], oxi hóa parafin [3], và hidro hóa CO tạo sản phẩm rượu [4]...

Cấu trúc lí tưởng của perovskit là cấu trúc lập phương, trong đó A là cation có bán kính lớn hơn B. Kim loại A thường được sử dụng là các nguyên tố đất hiếm, kim loại B thường là những kim loại chuyển tiếp. Trong xúc tác người ta cho rằng kim loại chuyển tiếp B đóng vai trò làm tâm xúc tác [2].

Perovskit có thể được tổng hợp từ rất nhiều con đường khác nhau, ví dụ như thủy phân ancoxít [5], thủy phân các muối [6], các quá trình sol - gel khác [7, 8],...

Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành tổng hợp các xúc tác perovskit $(\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3, x = 0 -$

$0.4, \text{CaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{2.5})$ với thành phần kim loại khác nhau, phương pháp tổng hợp khác nhau để so sánh và khảo sát hoạt tính của các xúc tác thu được qua phản ứng oxi hóa ancol benzylic trong pha khí trong khoảng nhiệt độ từ 250°C đến 400°C .

II - THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , axit xitric, etilen glycol, axit nitric, nước cất.

2. Quy trình điều chế

- Phương pháp 1: các mẫu perovskit: $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4$) và mẫu $\text{CaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ được tổng hợp theo phương pháp Pechini [7,8].

- Phương pháp 2: một mẫu $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ được tổng hợp bằng phương pháp sol - gel chỉ sử dụng axit xitric [9].

3. Đặc trưng xúc tác

Các xúc tác được kiểm tra và xác nhận cấu trúc bằng phương pháp XRD chụp trên máy D8ADVANCE, ống phát tia $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), cường độ dòng ống phát 40 mA, góc quét 2θ từ $20^\circ - 70^\circ$, tốc độ góc quét $0,2^\circ/\text{phút}$, tại Khoa Hóa học. Hai mẫu $\text{LaFe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ điều chế bằng hai phương pháp khác nhau được chụp SEM trên máy CMS - VNU - HN, tại khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

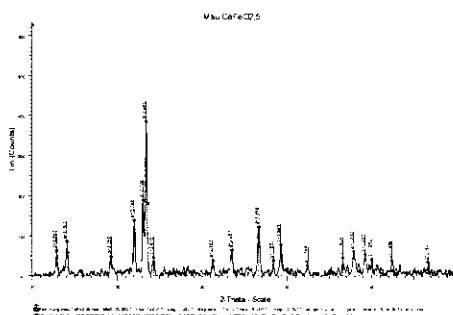
Hoạt tính của các mẫu xúc tác được kiểm tra

qua phản ứng oxi hóa ancol benzylic trong pha khí ở điều kiện không có oxi tại phòng xúc tác Hữu cơ, sản phẩm phản ứng được phân tích trên máy GC - 2010, tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.

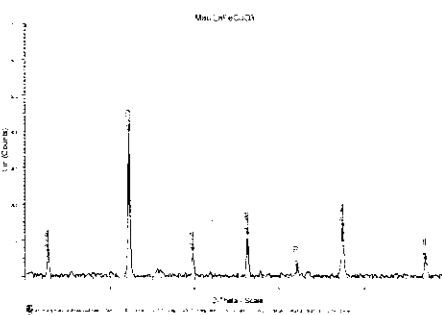
III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Xác định cấu trúc bằng phổ nhiễu xạ tia X

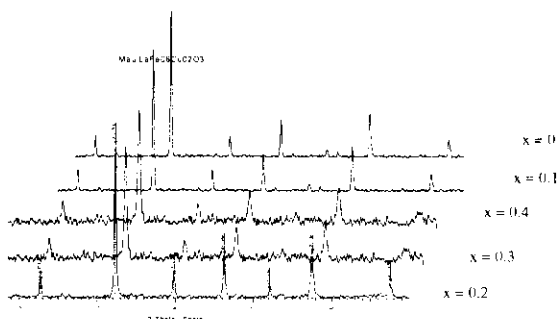
Kết quả thu được từ kết quả XRD được trình bày trên hình 1, 2, 3 và bảng 1.



Hình 1: Phổ XRD của mẫu $\text{CaFe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{2,5}$



Hình 2: Phổ XRD của mẫu $\text{LaFe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ điều chế bằng phương pháp 2



Hình 3: Phổ XRD của các mẫu $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

Bảng 1: Các kết quả thu được từ nhiễu xạ tia X

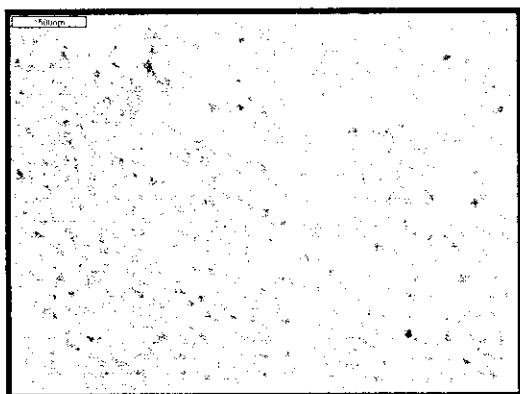
Mẫu	Phương pháp điều chế	Pha tinh thể	Cấu trúc perovskit
LaFeO_3	1	FeLaO_3	Orthorhombic
$\text{LaFe}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$	1	FeLaO_3	Orthorhombic
$\text{LaFe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$	1	LaFeO_3	Cubic
$\text{LaFe}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_3$	1	$\text{LaFeO}_3, \text{La}_2\text{O}_3$	Cubic
$\text{LaFe}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_3$	1	$\text{LaFeO}_3, \text{La}_2\text{O}_3$	Cubic
$\text{LaFe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$	2	LaFeO_3	Cubic
$\text{CaFe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{2,5}$	1	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3$	orthorhombic

Kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy cấu trúc perovskit đã được hình thành trong tất cả các mẫu. Tuy nhiên ở mẫu $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ và mẫu $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ thì có một lượng nhỏ là oxit La_2O_3 dư, do sự thay thế Fe bằng Cu là không cùng hóa trị, dẫn đến khi cho một lượng lớn Cu vào thì La sẽ dư. Với tỉ lệ Cu thay thế là $x = 0$ hoặc 0,1 thì perovskit nhận được là FeLaO_3 với cấu trúc Orthorhombic, trong khi tỉ lệ Cu thay thế là $x = 0,2; 0,3; 0,4$ thì pha perovskit nhận được là LaFeO_3 với cấu trúc Cubic. Ngay cả khi thay đổi phương pháp điều chế, với mẫu $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ được điều chế bằng phương pháp

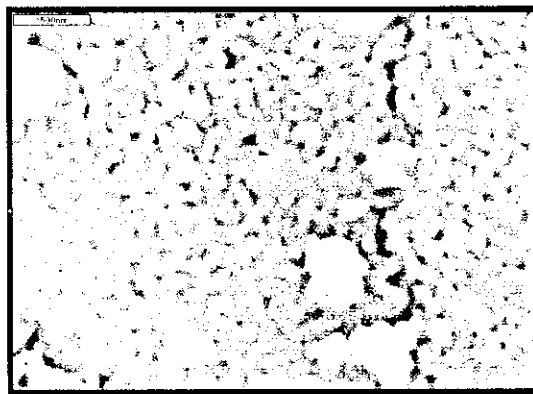
2 thì pha perovskit thu được vẫn là $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ với cấu trúc Cubic. Pha FeLaO_3 và pha LaFeO_3 chỉ có sự khác nhau về nhóm đối xứng không gian và chiều dài ô mạng cơ sở, chiều b và c có sự đổi chỗ vì thế Fe và La được đảo vị trí cho nhau trong cách viết. Thực chất chúng cùng được gọi là lanthanum orthoferrite.

2. Hình ảnh SEM của hai mẫu $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ được điều chế bằng hai phương pháp khác nhau

Kết quả chụp SEM được trình bày trên hình 4 và 5.



Hình 4: Ảnh SEM của mẫu xúc tác perovskit $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ điều chế bằng phương pháp Pechini



Hình 5: Ảnh SEM của mẫu xúc tác perovskit $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ điều chế bằng phương pháp sol-gel chỉ dùng axit xitric

Kết quả chụp SEM cho thấy mẫu xúc tác được điều chế bằng phương pháp 1 cho kích thước hạt nhỏ hơn và độ đồng đều của xúc tác là tốt hơn so với mẫu được điều chế bằng phương pháp 2. Có thể lí giải điều này như sau: khi ta thêm etilen glycol thì có sự hình thành polyme đa chiều giữa etilenglicol và axit xitric, vì cả hai chất này đều là những hợp chất đa chức, làm cho các kim loại được phân bố đồng đều hơn trong gel. Trong khi nếu chỉ sử dụng axit xitric thì gel hình thành đơn giản là do phức giữa các ion kim loại và axit.

3. Hoạt tính xúc tác

a) Khảo sát ảnh hưởng của bản chất chất xúc tác

Trên 4 mẫu xúc tác $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0 -$

0,4) được điều chế theo phương pháp 1 khi tiến hành phản ứng oxi hóa ancol benzylic ở 325°C , tốc độ dòng 1.5h^{-1} , thời gian phản ứng là 30 phút, kết quả thu được ở bảng 2.

Kết quả cho thấy, khi tăng hàm lượng Cu thì độ chuyển hóa nhìn chung là tăng, tuy nhiên độ chọn lọc đạt cực đại ở mẫu Cu được thay thế với tỉ lệ $x = 0,2$. Ta có thể thấy rằng ảnh hưởng của thành phần các kim loại trong perovskit đến hoạt tính xúc tác là rất lớn. Khi hàm lượng Cu thay thế là lớn dẫn đến sự dư oxit La_2O_3 làm độ chọn lọc của sản phẩm giảm do có nhiều phản ứng phụ xảy ra. Vì vậy việc lựa chọn tỉ lệ kim loại thay thế là rất có ý nghĩa.

Từ những kết quả thu được chúng tôi quyết định chọn mẫu $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ để khảo sát điều kiện tối ưu cho phản ứng.

b) Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hàm lượng sản phẩm

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hàm lượng sản phẩm trên mẫu xúc tác $\text{LaFe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ được đưa ra ở bảng 3.

Bảng 2: Ảnh hưởng của bản chất chất xúc tác đến hàm lượng sản phẩm

Chất xúc tác	Hàm lượng các chất sau phản ứng, %				Độ chọn lọc theo benzandehit, %
	Benzandehit	Toluen	Ancol benzylic	Các sản phẩm khác	
LaFeO_3	10,90	2,15	72,98	13,97	40,34
$\text{LaFe}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$	17,22	1,67	68,01	13,10	53,98
$\text{LaFe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$	17,83	0,99	79,57	1,61	87,92
$\text{LaFe}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_3$	19,16	2,05	72,84	4,19	76,16
$\text{LaFe}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_3$	19,89	2,13	67,43	9,60	72,53

Bảng 3: Ảnh hưởng nhiệt độ đến hàm lượng sản phẩm (thời gian phản ứng 30 phút, tốc độ dòng 1.5h^{-1})

Nhiệt độ, °C	Hàm lượng các chất sau phản ứng, %				Độ chọn lọc theo benzandehit, %
	Benzandehit	Toluen	Ancol benzylic	Các sản phẩm khác	
250	3,4	0,02	93,01	3,57	49,71
275	4,65	0,06	93,16	2,13	69,51
300	7,85	0,52	87,54	4,09	63,77
325	17,83	0,98	79,57	1,62	87,92
350	42,12	0,95	50,92	6,01	86,08
375	46,28	2,05	43,50	8,17	82,13
400	22,82	1,35	71,47	4,36	80,41

Kết quả trên cho thấy, nhiệt độ ảnh hưởng lớn đến hoạt tính xúc tác. Nhìn chung, trong khoảng từ 250°C đến 375°C thì độ chuyển hóa và độ chọn lọc đều tăng. Nhưng đến 400°C thì độ chuyển hóa và độ chọn lọc giảm xuống đáng kể. Độ chọn lọc sản phẩm mong muốn benzandehit lớn nhất ở 325°C sau đó giảm dần theo nhiệt độ. Ta thấy xúc tác làm việc tốt trong khoảng nhiệt độ từ 325°C đến 375°C , tuy nhiên nếu xét mối tương quan giữa độ chuyển hóa và độ chọn lọc ta có thể thấy xúc tác làm việc tốt nhất ở 350°C .

d) Ảnh hưởng của phương pháp điều chế đến hoạt tính xúc tác

Chúng tôi đã chọn điều kiện tối ưu cho phản ứng oxi hóa ancol benzylic để khảo sát ảnh hưởng của phương pháp điều chế đến hoạt tính xúc tác của mẫu $\text{LaFe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ thu được kết quả ở bảng 4.

Kết quả cho thấy, hai mẫu xúc tác cho độ chuyển hóa gần như tương đương, nhưng mẫu được điều chế bằng phương pháp Pechini (phương pháp 1) cho độ chọn lọc cao hơn hẳn mẫu được điều chế bằng phương pháp sol - gel

thông thường chỉ sử dụng axit xitric (phương pháp 2).

Từ đó rút ra kết luận, không chỉ thành phần các kim loại tạo nên perovskit có ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của loại xúc tác này mà phương pháp điều chế cũng là một yếu tố ảnh hưởng quan trọng tới hoạt tính xúc tác. Vì thế hướng nghiên cứu tiếp theo của chúng tôi sẽ là nghiên cứu các phương pháp điều chế perovskit

mới để có thể tổng hợp được nanopervoskit.

e) Ảnh hưởng của kim loại A

Trên hai mẫu xúc tác $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ và $\text{CaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ được điều chế theo phương pháp 1, chúng tôi cũng tiến hành phản ứng oxi hóa ancol benzylic trong pha khí ở điều kiện vắng mặt oxi, nhiệt độ 350°C , tốc độ dòng 1.5h^{-1} , thời gian phản ứng là 30 phút, đã thu được các kết quả ở bảng 5.

Bảng 4: Ảnh hưởng của phương pháp điều chế đến hoạt tính xúc tác

Chất xúc tác	Phương pháp điều chế	Hàm lượng các chất sau phản ứng, %				Độ chọn lọc theo benzandehit, %
		Benzandehit	Toluen	Ancol benzylic	Các sản phẩm khác	
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	1	42,12	0,95	50,92	6,01	86,08
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	2	38,89	3,15	48,54	9,42	75,59

Bảng 5: Ảnh hưởng của kim loại A

Chất xúc tác	Hàm lượng các chất sau phản ứng, %				Độ chọn lọc theo benzandehit, %
	Benzandehit	Toluen	Ancol benzylic	Các sản phẩm khác	
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	42,12	0,95	50,92	6,01	86,08
$\text{CaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	8,75	4,16	82,13	4,96	48,98

Ta thấy rằng mẫu $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ cho hoạt tính xúc tác cao hơn hẳn mẫu $\text{CaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{2.5}$, qua đó ta thấy mặc dù trong phản ứng, kim loại B đóng vai trò là tâm xúc tác nhưng ảnh hưởng của kim loại A cũng rất đáng kể đến hoạt tính xúc tác. Điều này có thể là do trong cấu trúc perovskit thì trạng thái điện tử của kim loại A gây ảnh hưởng đến trạng thái điện tử của kim loại B, do đó nó cũng đóng vai trò quan trọng với hoạt tính xúc tác [1].

IV - KẾT LUẬN

1. Đã điều chế được các mẫu xúc tác $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0,4$) và mẫu $\text{CaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ theo phương pháp Pechini và mẫu $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ bằng phương pháp sol - gel sử dụng axit xitric.

2. Đã tiến hành kiểm tra đặc trưng của các

mẫu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy tất cả các mẫu xúc tác đều có cấu trúc perovskit. Đã tiến hành chụp SEM hai mẫu $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ được điều chế bằng phương pháp Pechini và phương pháp sol - gel chỉ sử dụng axit xitric để so sánh kích thước hạt, độ đồng đều của xúc tác thu được, thấy rằng phương pháp Pechini cho xúc tác có kích thước hạt nhỏ hơn và độ đồng đều tốt hơn.

3. Đã khảo sát hoạt tính của tất cả các mẫu xúc tác trên phản ứng oxi hóa ancol benzylic trong pha khí. Kết quả thu được cho thấy xúc tác được điều chế bằng phương pháp Pechini cho hoạt tính tốt hơn phương pháp sol- gel chỉ sử dụng axit xitric, và kim loại A cũng đóng một vai trò quan trọng đối với hoạt tính xúc tác của perovskit, cụ thể là khi dùng kim loại La làm kim loại A thì perovskit có hoạt tính cao

hơn khi Ca làm kim loại A.

4. Kết quả thu được từ khảo sát phản ứng cũng cho thấy hàm lượng Cu đóng vai trò quan trọng đối với hoạt tính của xúc tác của mẫu $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Tuy nhiên, chỉ nên thay thế hàm lượng Cu ở một tỉ lệ phù hợp. Mẫu $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ cho hoạt tính tốt nhất và điều kiện nhiệt độ tối ưu cho phản ứng oxi hóa ancol benzylic với xúc tác này là 350°C .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. A. Pena, J. L. G. Fierro. Chem. Rev.101. 1981 (2001).
2. H. Tanaka, M. Misono, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 5. 381 (2001).
3. J. Nitadori, M. J. Misono. Catal., 93, 459 (1985).
4. Nguyen Tien-Thao, M. Hassan Zahedi-Niaki, Houshang Alamdari, Serge Kaliaguine. J. Catal., 245, 348 - 375 (2007).
5. I.Tan, H. Tanaka, M. Uenishi, N. Nishihata, M. Taniguchi, Y.Nihihata, J. Mizuki, Soc. Automot. Eng, sp - 1756, 23 (2003).
6. M. Thirumal, P. Jain, A. K. Ganguli. Marter. Chem. Phys., 70, 7 (2007).
7. Monica Popa, Masato Kakihana. Solid State Ioics, 151, 251 - 257 (2002).
8. Markus J. Koponen, Japani Vernalainen, Mikasuvanto, Kaulo Kallinen, Toni- J. J Kinnunen, Matti Harknoen, Janani, A. Pakkanen. Cataly A. Genenal, 311, 79 - 85, (2006).
9. Nguyễn Việt Sơn, Nguyễn Hữu Phú. Tạp chí Hóa học, T. 40(4), 35 (2002).