

SO SÁNH ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH CỦA HAI HỆ XÚC TÁC SPINEL NiAl VÀ CoAl TRONG PHẢN ỨNG KHỬ CHỌN LỌC KHÍ NO BẰNG C_3H_8

Đến Tòa soạn 3-7-2006

NGUYỄN KIM NGÀ¹, ĐẶNG KIM CHI²

¹Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

²Viện KH & CN Môi trường, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

SUMMARY

A comparison of structure behavior of NiAl and CoAl spinels prepared via sol-gel process is investigated. Characterization of the prepared spinels has been determined by using a variety of techniques such as XRD, UV-VIS, TPR- H_2 and nitrogen adsorption-desorption isotherms. The results shown that these spinels possessed different structure and as a result their catalytic performance was relatively diverse in C_3H_8 -SCR-NO in the presence of excess oxygen.

I - MỞ ĐẦU

Các oxit kim loại là dạng xúc tác quan trọng, được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực nghiên cứu cơ bản cũng như nghiên cứu ứng dụng [8]. Các hỗn hợp oxit kim loại có cấu trúc spinel đã từ lâu được chú ý do các tính chất đặc biệt về cấu trúc của chúng [1], hơn nữa dễ ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác thì spinel của hai oxit kim loại tỏ ra có hiệu quả hơn, do thể hiện hoạt tính cao, có cấu trúc bền và khả năng chống chịu nhiệt cao [1, 6, 7].

Công thức tổng quát của spinel là AB_2O_4 [2, 3], trong đó A và B là các cation có hóa trị II và III tương ứng. Tùy thuộc vào sự phân bố của các cation B có hai dạng spinel: spinel thuận và spinel nghịch. Trong spinel thuận các cation A nằm ở hốc tứ diện (T) và các cation B nằm ở hốc bát diện (O); trong spinel nghịch các cation A và một nửa số cation B chiếm các hốc bát diện, còn một nửa số cation B còn lại chiếm các hốc tứ diện [3]. Nói chung, nhiều tính chất hóa lý của spinel phụ thuộc vào sự phân bố của các cation A và B trong mạng lưới spinel.

Các spinel NiAl và CoAl được biết là xúc tác tương đối hiệu quả đối với nhiều phản ứng xúc tác dị thể như phản ứng khử và oxi hóa chọn lọc các hợp chất hữu cơ [2, 10, 11], tuy nhiên tính chất xúc tác của chúng tương đối khác nhau, do sự phân bố các cation Ni^{2+} , Co^{2+} và Al^{3+} trong mạng lưới các spinel này khác nhau. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu đặc trưng các tính chất hóa lý của hai dạng spinel NiAl và CoAl được tổng hợp bằng kỹ thuật sol-gel, từ đó rút ra kết luận về sự khác nhau giữa cấu trúc cũng như tính chất bề mặt của chúng và do đó hoạt tính của chúng trong phản ứng khử chọn lọc khí NO bằng C_3H_8 với sự có mặt của lượng dư O_2 .

II - THỰC NGHIỆM

Quy trình tổng hợp các spinel NiAl và CoAl được trình bày trong báo cáo trước [5].

Cấu trúc và tính chất bề mặt của các spinel tổng hợp được xác định bằng các phương pháp: nhiễu xạ Ronghen (XRD), thiết bị do Siemens D5005 (Đức); khử bằng H_2 theo chương trình

nhệt độ (TPR-H₂), thiết bị do Autochem 2920 (Micromeritics, Mỹ); đẳng nhiệt hấp phụ nitơ ở 77 K, thiết bị do ASAP 2010 (Micromeritics, Mỹ). Trạng thái của các ion Ni²⁺ và Co²⁺ trong cấu trúc của các mẫu spinel tổng hợp được xác định bằng phương pháp UV-VIS, trên thiết bị UV- 3101 PC (Shimadzu, Nhật bản).

Độ chuyển hóa của các mẫu spinel NiAl và CoAl trong phản ứng khử chọn lọc khí NO bằng C₃H₈ (C₃H₈-SCR-NO) được xác định trên hệ thiết bị vi dòng liên tục dưới áp suất p = 1 atm. Thành phần hỗn hợp khí vào gồm 350 ppm NO, 1000 ppm C₃H₈, 80 ppm SO₂, 10% O₂ và He được xem như khí mang, GHSV= 40.900 h⁻¹. Nồng độ các khí NO, O₂, C₃H₈, SO₂ được đo bằng thiết bị phân tích IMR/2800 (USA).

Độ chuyển hóa NO được xác định theo công thức sau:

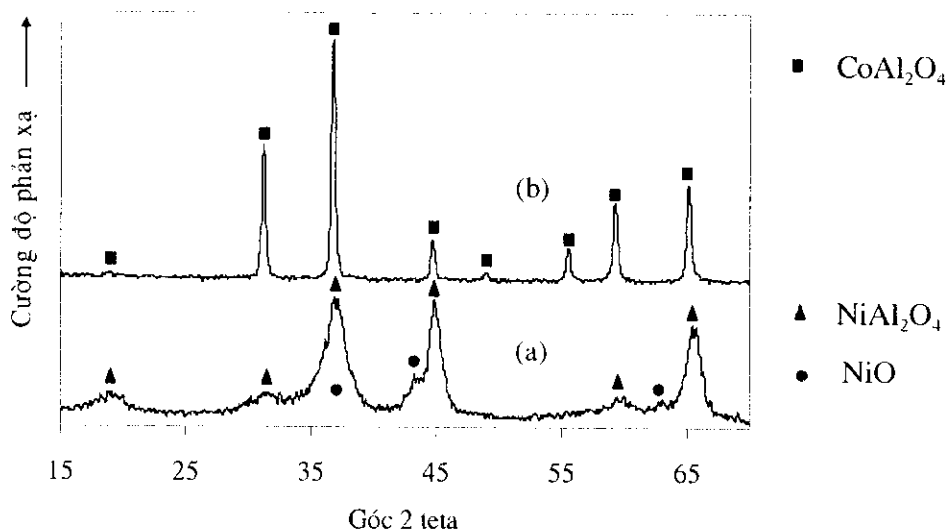
$$\alpha_{NO} \% = \frac{C_{NO}^{\text{trước}} - C_{NO}^{\text{sau}}}{C_{NO}^{\text{trước}}}, \text{ trong đó: } C_{NO}^{\text{trước}}$$

và C_{NO}^{trước} là nồng độ của NO trong hỗn hợp trước và sau phản ứng, ppm.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Kết quả phân tích cấu trúc của các mẫu spinel NiAl và CoAl tổng hợp

Hình 1 là các giản đồ XRD của các mẫu spinel tổng hợp. Các kết quả nghiên cứu trước đã chỉ ra rằng nhiệt độ thích hợp để hình thành hệ spinel NiAl₂O₄ là 800°C, nhưng trong hệ vẫn còn lượng nhỏ oxit NiO [6] và đối với spinel CoAl₂O₄ - là 700°C [5]. Mặt khác, các kết quả trên hình 1 cho thấy rằng, các pic phản xạ đặc trưng cho pha tinh thể spinel NiAl₂O₄ tương đối rộng và thấp, trong đó các pic đặc trưng cho pha tinh thể CoAl₂O₄ rất nhọn. Điều đó chứng tỏ rằng, spinel CoAl₂O₄ đạt độ tinh thể cao hơn so với hệ spinel NiAl₂O₄ cho dù được hình thành ở nhiệt độ thấp hơn 100°C so với spinel NiAl₂O₄. Sự khác nhau này chắc hẳn là do sự phân bố các cation Ni²⁺ và Co²⁺ vào mạng lưới tinh thể của các spinel này là khác nhau. Hốc T có thể tích nhỏ hơn hốc O, do đó các cation có kích thước nhỏ thường được phân bố vào hốc T và quá trình khuếch tán của chúng xảy ra nhanh hơn [12]. Các cation Ni²⁺ được biết là chủ yếu được phân bố vào các hốc O, còn Co²⁺ chủ yếu được phân vào các hốc nhỏ, hốc T [12, 13], do đó hệ spinel NiAl₂O₄ tổng hợp được là spinel nghịch, còn spinel CoAl₂O₄ là spinel thuận. Hơn nữa, sự phân bố của các cation trong mạng lưới để tạo nên spinel thuận là rất thuận lợi về mặt năng lượng [13], chính điều này cho phép lý giải, tại sao spinel CoAl₂O₄ được hình thành ở nhiệt độ thấp hơn, nhưng lại kết tinh tốt hơn spinel NiAl₂O₄.



Hình 1: Các giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu (a) spinel NiAl và (b) spinel CoAl

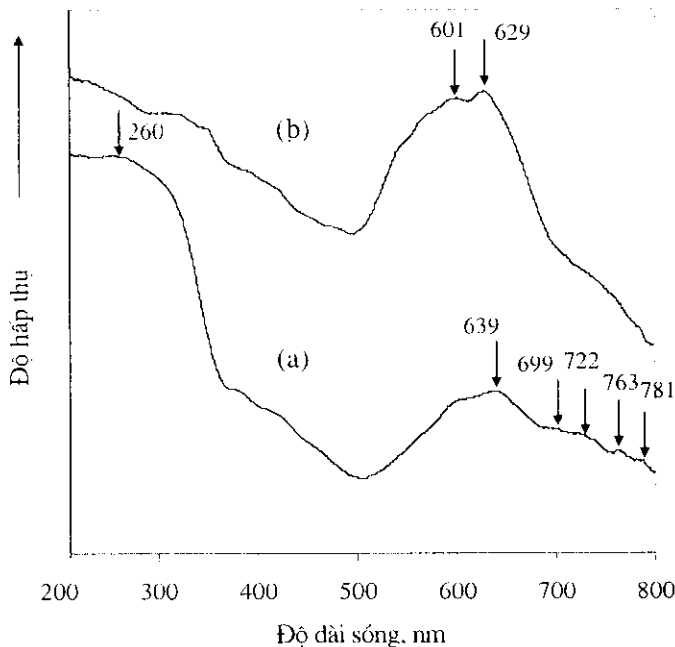
Hình 2 trình bày các phổ UV-VIS của các mẫu spinel nghiền cứu, nhận thấy trên phổ của

mẫu spinel NiAl (hình 2a) có xuất hiện các đám phổ ở 260, 639, 699, 722, 763 và 781 nm. Mặt

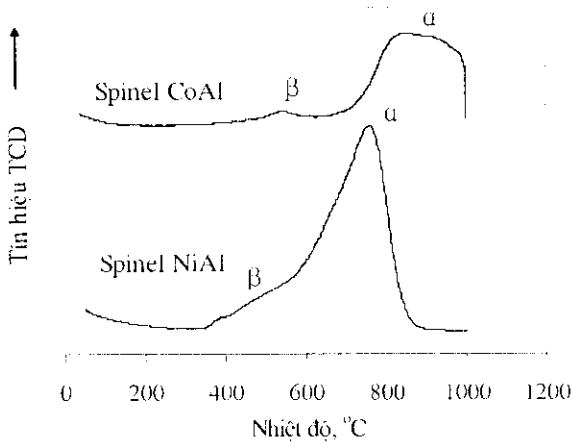
khác, các nghiên cứu trước cho thấy [4] các ion Ni^{2+} ở vị trí hốc bát diện ($Ni(O)$) và hốc tứ diện ($Ni(T)$) trong cấu trúc spinel cho các đám phổ đặc trưng: các $Ni(O)$ thể hiện các đám phổ ở các độ dài sóng là 715, 377 và/hoặc 410 nm, trong khi đó các đám phổ trong khoảng 600 - 645 nm tương ứng cho $Ni(T)$. Do đó, các đám phổ ở 260, 699, 722, 763 và 781 nm trên hình 2a sẽ đặc trưng cho các $Ni(O)$ trong mạng lưới của spinel $NiAl_2O_4$ nghiên cứu, còn đám phổ ở 639 nm sẽ tương ứng với các $Ni(T)$. Hình 2b là phổ hấp thụ của mẫu spinel $CoAl$, cho thấy có các

đám phổ ở 601 và 629 nm. Các đám phổ này đặc trưng cho các ion Co^{2+} nằm trong các hốc tứ diện [14]. Như vậy, các kết quả phân tích UV-VIS rất phù hợp với các kết quả phân tích XRD trên đây một lần nữa cho phép khẳng định, spinel $NiAl_2O_4$ tổng hợp được là spinel nghịch vì phần lớn các ion Ni^{2+} chiếm các hốc O, còn spinel $CoAl_2O_4$ là spinel thuận vì chỉ tìm thấy các ion Co^{2+} ở vị trí hốc T.

Sự khác biệt về cấu trúc của các mẫu spinel cũng được xác định dựa vào các giản đồ TPR- H_2 . Trên cả hai giản đồ (hình 3) đều thấy xuất



Hình 2: Phổ UV-VIS của các mẫu (a) spinel $NiAl$ và (b) spinel $CoAl$



Hình 3: Các giản đồ TPR- H_2 của các mẫu spinel

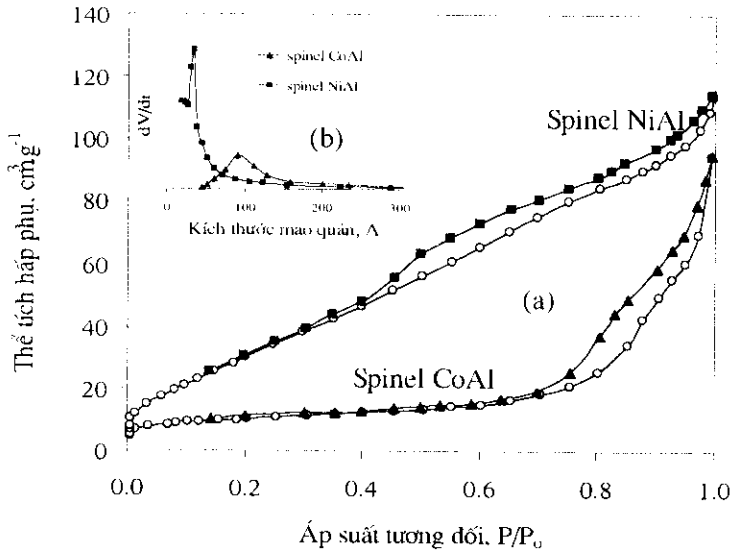
hiện một pic khử lớn ở nhiệt độ cao, ký hiệu là α . Pic α tương ứng với sự khử của các cation Ni^{2+} và Co^{2+} trong mạng lưới spinel $NiAl_2O_4$ [5] và $CoAl_2O_4$ [6]. Pic khử β xuất hiện ở nhiệt độ thấp hơn, tương ứng với sự khử của CoO_x đối với hệ spinel $CoAl$ và NiO đối với hệ spinel $NiAl$, các oxit này được xem là các tạp chất, phân tán trên bề mặt của các mẫu spinel tổng hợp.

Pic khử α của mẫu spinel $NiAl$ tương đối nhọn, chứng tỏ các tâm Ni^{2+} trong mạng lưới spinel $NiAl_2O_4$ có tính chất tương đối đồng đều. Còn pic khử α của mẫu spinel $CoAl$ nằm dài trong khoảng nhiệt độ rộng hơn (700 - 1000°C), chứng tỏ các tâm Co^{2+} trong cấu trúc

spinel CoAl_2O_4 có tính chất kém đồng đều, nên bị khử trong dải nhiệt độ rộng.

Đồng thời, tính chất bề mặt của các spinel được xác định dựa vào các đường đẳng nhiệt hấp phụ- giải hấp nito. Các đường đẳng nhiệt của cả hai mẫu (hình 4a) được đặc trưng bởi vòng trễ ở vùng áp suất tương đối cao. Điều này chứng tỏ

các spinel tổng hợp về cơ bản được xem là vật liệu có mao quản trung bình. Tuy nhiên vòng trễ của hai spinel tương đối khác nhau: đối với spinel CoAl vòng trễ tương đối hẹp, xuất hiện trong khoảng áp suất tương đối ($0,6 < P/P_0 < 0,9$), đặc trưng cho vật liệu có bề mặt riêng thấp, kích thước mao quản lớn [15].



Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ nito (a) và phân bố kích thước mao quản (b) của các spinel tổng hợp

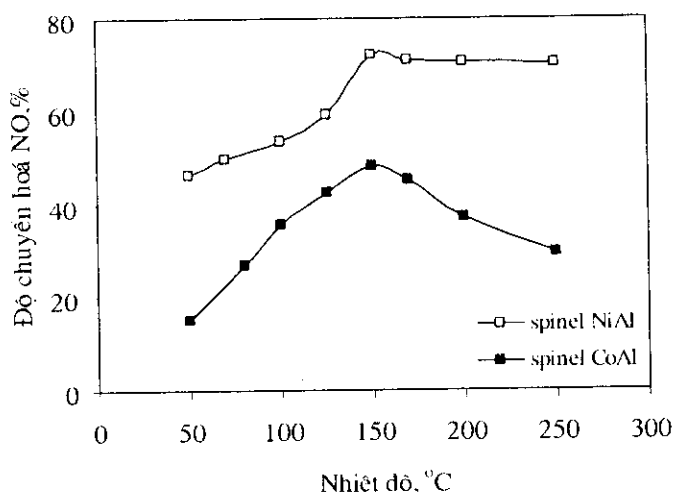
Trong khi đó, vòng trễ của mẫu spinel NiAl xuất hiện trong khoảng áp suất tương đối rộng hơn ($0,4 < P/P_0 < 0,9$), đặc trưng cho vật liệu có bề mặt riêng lớn hơn và kích thước mao quản nhỏ hơn [15]. Đường phân bố kích thước mao quản của spinel NiAl tập trung ở $\sim 3,49$ nm, trong khi đường phân bố kích thước mao quản của spinel CoAl rộng hơn, tập trung ở $\sim 9,2$ nm (hình 4b). Ngoài ra, vòng trễ của spinel NiAl tương ứng với dạng vòng trễ kiểu H_4 đặc trưng cho mao quản hình khe hẹp theo phân loại của De Boer. Vòng trễ của spinel CoAl tương ứng với dạng vòng trễ kiểu H_1 , do đó spinel CoAl được đặc trưng bởi hệ mao quản hình khe [16]. Nhìn chung, không gian giữa các hạt sơ cấp của spinel CoAl thoáng và rộng hơn so với spinel NiAl . Kết quả tính toán từ các đường đẳng nhiệt cũng cho thấy, S_{BET} của spinel NiAl là $128 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ lớn gấp 3,4 lần so với spinel CoAl ($38 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) và thể tích lỗ xốp tương ứng là 0,17 và $0,147 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$

2. Kết quả đo hoạt tính xúc tác trong phản ứng $\text{C}_3\text{H}_8\text{-SCR-NO}$ với sự tham gia của O_2 trên các spinel nghiên cứu

Khả năng chuyển hóa NO trong phản ứng $\text{C}_3\text{H}_8\text{-SCR-NO}$ với sự có mặt của lượng dư O_2 trên các spinel nghiên cứu được trình bày trên hình 5. Kết quả cho thấy, spinel NiAl có khả năng chuyển hóa NO với hiệu suất tương đối cao, đạt cực đại $\sim 72\%$ ở $t = 150^\circ\text{C}$ và giữ ổn định trong khoảng nhiệt độ rộng. Trong khi đó, spinel CoAl có hoạt tính thấp hơn nhiều, với hiệu suất cực đại chuyển hóa NO $\sim 48\%$, nhưng sau giá trị cực đại hiệu suất lại giảm dần. Đặc tính xúc tác của spinel NiAl đối với phản ứng khử chọn lọc NO tương đối khác so với spinel CoAl , điều này chắc hẳn do cấu trúc và tính chất bề mặt của các spinel khác nhau. Spinel NiAl có diện tích bề mặt riêng lớn hơn, do đó hoạt tính cao hơn. Hơn nữa, tính chất các tâm Ni^{2+} trên spinel NiAl đồng đều hơn so với các tâm Co^{2+} , có thể do vậy mà sau khi

đạt hiệu suất cực đại chuyển hóa NO spinel NiAl vẫn giữ được hoạt tính ổn định với sự gia tăng

nhiệt độ phản ứng, trong khi đó thì trên spinel CoAl hoạt tính giảm dần.



Hình 5: Độ chuyển hóa NO trong phản ứng C_3H_8 -SCR-NO trên các spinel
Điều kiện: $[NO] = 350$ ppm, $[C_3H_8] = 1000$ ppm, $[O_2] = 10\%$, $[SO_2] = 80$ ppm, GHSV = 40.900 h⁻¹

IV - KẾT LUẬN

Các kết quả phân tích XRD, UV-VIS, TPR- H_2 và đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ nitơ cho thấy: spinel NiAl tổng hợp được là spinel nghịch và spinel CoAl là spinel thuận. Các spinel tổng hợp về cơ bản là vật liệu mao quản trung bình: spinel NiAl được đặc trưng bởi hệ mao quản hình khe hẹp và spinel CoAl - hệ mao quản hình khe. Các tâm hoạt tính trên spinel NiAl có tính chất đồng đều hơn so với các tâm trên spinel CoAl, spinel NiAl có bề mặt riêng lớn hơn nhiều so với spinel CoAl.

Tính chất bề mặt và đặc trưng cấu trúc là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hoạt tính của các spinel trong phản ứng C_3H_8 -SCR-NO.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. O. Arian, et. al. Mat. Letter, 39, P. 22 (1999).
2. S. Chokkaram, et. al. J. Mol. Catal. A: Chem., 121, P. 157 (1997).
3. Z. Z. Chen, et. al. Mat. Sci. & Eng., B107, P. 217 (2004).
4. P. Jeevanandam, et. al. Mat. Sci. Eng. B90, P. 125 (2002).
5. N. K. Nga, et. al. Adv. in Tech. Mat. & Mat. Proc. J., Vol. 6, P. 336 (2004).
6. N. K. Nga, et. al. the Proc. 12th Regon. Sym. Chem. Eng., Vol. 3, P. 211 - 217 (2005).
7. Md. H. Zahir, et. al. Mat. Chem. Phys. 86, P. 99 - 104 (2004).
8. J. Guo, et. al. Mat. Letters 58, P. 1920 (2004).
9. J. Y. Zheng, et. al. J. Mat. Chem. 11, P. 3367 (2001).
10. B. L. Yang, et. al. Appl. Catal. 70, P. 161 (1991).
11. J. B. Jacobs, et. al. J. Catal. 147, P. 294 (1994).
12. E. E. Platero, et. al. Rev. Chem. Intermed., Vol. 25, P. 187 - 194 (1999).
13. Phan Văn Tường. Vật liệu vô cơ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Tr. 48 (1998).
14. W. Li, et. al. J. Eur. Ceram. Soc., 23, P. 2289 (2003).
15. Vargas A., et. al. Appl. Catal. A, 273, P. 269 - 276 (2004).
16. J. H. De Boer. The shape of Capillaries in The Structure and Properties of Porous Materials, D. H. Everett and F. S. Stone, eds., London, 68 (1958).