

XÚC TÁC $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ TRÊN VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH SBA-15 TRONG PHẢN ỨNG ISOME HÓA n -HEPTAN

Đến Tòa soạn 3-8-2006

NGÔ THỊ THUẬN¹, PHẠM XUÂN NÚI²

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Trường Đại học Mỏ - Địa chất

SUMMARY

WO_3/ZrO_2 (W/Z) mixed oxides supported on SBA-15 were prepared. Their acidities and catalytic activities in n -heptane isomerization were examined. For the mesoporous silica SBA-15 was found to retain after loading with W/Z mixed oxide. HR-TEM photographs shown that tungstated zirconia was dispersed inside the mesoporous channels of SBA-15 and that the surface area and pore volume decreased with the loading. The mesoporous SBA-15 supports played an important role in stabilizing the mixed oxide W/Z with Pt 1%.wt catalyst.

I - MỞ ĐẦU

Năm 1992, hãng Mobil Oil đã có phát minh quan trọng là vật liệu mao quản trung bình [1]. Kể từ đó tới nay, đã có nhiều công trình nghiên cứu với mục đích điều khiển kích thước vật liệu này sao cho phù hợp, nhằm sử dụng chúng làm xúc tác hoặc chất mang xúc tác trong công nghiệp lọc-hóa dầu, tổng hợp hữu cơ và các quá trình sản xuất hóa chất tinh khiết khác. Họ vật liệu này có diện tích bề mặt riêng lớn ($\approx 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) độ bền nhiệt cao ($\approx 800^\circ\text{C}$), tuy nhiên, chúng lại có đường kính mao quản lớn và tính axit rất yếu, yếu hơn rất nhiều so với zeolit. Để khắc phục những nhược điểm trên, đã có một số công trình nghiên cứu đưa ra quy trình tổng hợp vật liệu này dựa trên sự 'lai tạp' giữa hai loại vật liệu vô cơ - hữu cơ bằng cách sử dụng các nhóm axit ankyl sunfonic nhằm tạo ra lực axit đủ mạnh cho các phản ứng ngưng tụ và phản ứng ete hóa. Nhưng, vật liệu 'lai tạp' này không được áp dụng một cách có hệ thống cho các phản ứng thực hiện ở nhiệt độ trên 250°C , do sự phân hủy của các hợp phần hữu cơ cấu thành nên vật liệu.

Mặt khác, do tác động mạnh mẽ của môi trường, xúc tác axit rắn dần được thay thế các axit thông thường là HF và H_2SO_4 mà các axit này hiện nay đang được áp dụng cho công nghiệp dầu khí. Trong suốt thập kỉ qua, zirconi sunfat hóa (SZ) đã được nhiều nhà khoa học quan tâm, bởi vì nó có hoạt tính trong quá trình isome hóa n -parafin khi phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ thấp [2, 3]. Axit rắn này thực sự có hiệu quả do quá trình liên kết giữa cation kim loại hoặc oxit kim loại với chất mang để hình thành cấu trúc ổn định tạo ra proton (H^+) cho tâm axit Bronsted. Theo Hino và Arata [4], vonfram oxit hoặc molipden oxit phân tán tốt trên chất mang zirconi oxit bằng phương pháp tẩm dung dịch amoni hidroxavonframmat và dung dịch amoni polymolipdat, sau đó nung trong không khí ở 800°C có tính axit mạnh trong phản ứng isome hóa n -parafin thực hiện ở nhiệt độ thấp. Cho đến nay, chưa có công trình nào nghiên cứu đầy đủ hỗn hợp oxit (WZ) này mang lên vật liệu mao quản trung bình.

Chính vì vậy trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp xúc tác $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ trên vật liệu mao quản trung bình

SBA-15 cho quá trình isome hóa *n*-parafin C_7 .

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp xúc tác $Pt/WO_3-ZrO_2/SBA-15$

+ Tổng hợp SBA-15

Hoà tan Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) vào dung dịch HCl 2 N. Vừa khuấy vừa thêm TEOS vào hỗn hợp trên, tiếp tục khuấy trong 24 h ở nhiệt độ $45^\circ C$. Sau đó già hóa mẫu trong autoclave ở $80^\circ C$. Lọc gel thu được, rửa sạch Cl^- , sấy khô và nung ở $550^\circ C$.

Thành phần hỗn hợp của gel tạo thành có tỉ lệ sau: P123: 60 TEOS:1506 HCl: 9706 H_2O .

+ Tổng hợp $Pt/WO_3-ZrO_2/SBA-15$

Hỗn hợp oxit WO_3/ZrO_2 (W/Z) với tỉ lệ 0,45 (theo % khối lượng) được mang lên chất mang SBA-15 bằng phương pháp 'đồng tắm' hỗn hợp dung dịch $ZrOCl_2$ và $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$.

Vật liệu SBA-15 thu được ở trên, được phân tán trong dung dịch metanol có chứa $ZrOCl_2$, hỗn hợp được khuấy mạnh, sau đó thêm dung dịch $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ và tiếp tục khuấy, vừa khuấy vừa nhỏ dung dịch NH_4OH (28%) cho đến khi $pH \approx 10$. Hỗn hợp được ủ, lọc, rửa và sấy qua đêm ở $110^\circ C$. Sau đó nung trong không

khí ở $800^\circ C$ khoảng 3 h, thu được xúc tác $WO_3-ZrO_2/SBA-15$.

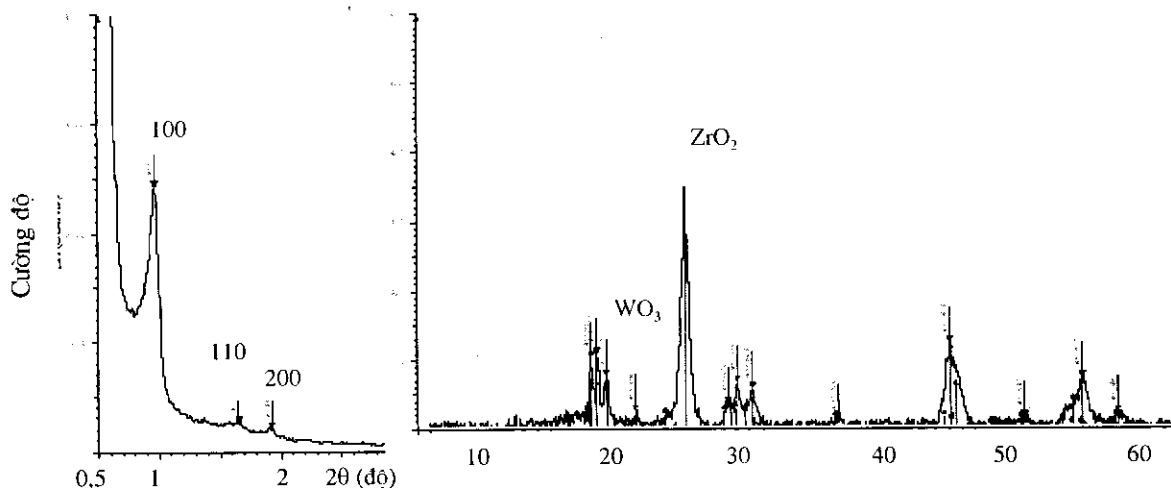
Tiến hành tắm H_2PtCl_6 lên $WO_3-ZrO_2/SBA-15$ với 1%Pt. Sau đó sấy qua đêm ở $110^\circ C$ và nung trong 3h ở $550^\circ C$ thu được xúc tác $Pt/WO_3-ZrO_2/SBA-15$.

2. Các phương pháp vật lí dùng để đặc trưng xúc tác

Xúc tác đã được đặc trưng bằng các phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD), phương pháp hấp phụ NH_3 theo chương trình nhiệt độ (TPD- NH_3), phương pháp xác định bề mặt riêng theo BET, phương pháp hiển vi điện tử truyền qua với độ phân giải cao (HR-TEM) và phổ hồng ngoại (IR) hấp phụ piridin.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

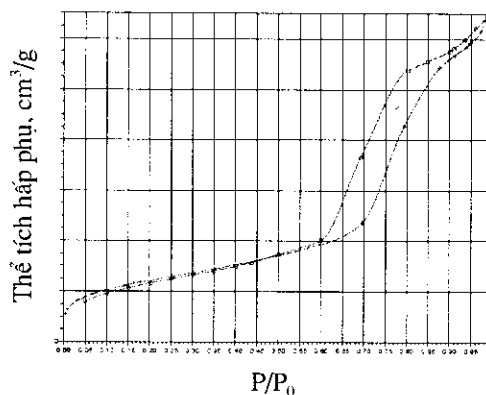
Ảnh nhiễu xạ ronghen của mẫu xúc tác $Pt/WO_3-ZrO_2/SBA-15$ được biểu diễn ở hình 1, góc đo trong vùng nhỏ $2\theta = 0,5 \div 5^\circ$ ứng với các mặt phản xạ d_{100} , d_{110} và d_{200} đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình SBA-15. Điều này chứng tỏ rằng cấu trúc lục lăng của vật liệu SBA-15 vẫn được duy trì sau khi tắm hỗn hợp oxit W/Z.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ ronghen của $Pt/WO_3-ZrO_2/SBA-15$

Trong vùng góc rộng $2\theta = 20 \div 70^\circ$, pha tinh thể tứ diện nghiêng của ZrO_2 bắt đầu xuất hiện tương ứng với các góc 31° , 35° , 50° , 60° , đồng thời cũng xuất hiện các pic nhỏ tương ứng của pha tinh thể của WO_3 ở trong vùng $23,3^\circ$; $23,8^\circ$ và $24,5^\circ$.

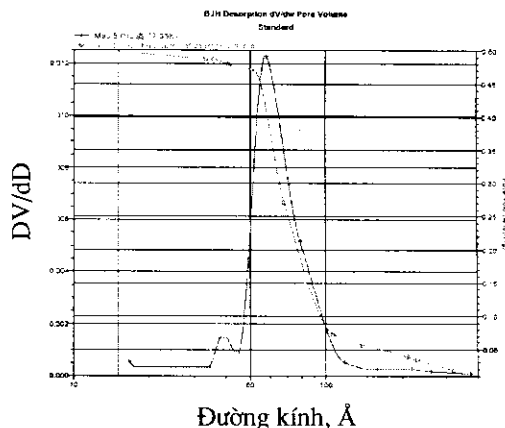
Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp N_2 trên xúc tác $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2/\text{SBA-15}$ được dẫn ra ở



Hình 2: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp N_2 và sự phân bố kích thước mao quản của $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2/\text{SBA-15}$

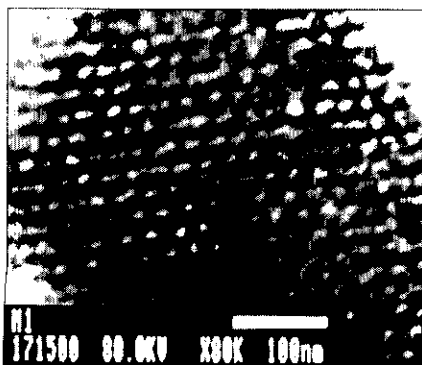
Có thể thấy rằng đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp ứng với áp suất tương đối P/P_0 từ 0,8 ÷ 1,0 không khác nhau, chứng tỏ vật liệu xúc tác sau khi mang $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ đã làm thay đổi một phần dạng lỗ, nghĩa là xúc tác $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2/\text{SBA-15}$ có thể biến dạng phân tử, trong đó cấu trúc lục lăng của vật liệu SBA-15 vẫn chiếm

hình 2. Với vật liệu SBA-15 nung ở 550°C có diện tích bề mặt là $636 \text{ m}^2/\text{gam}$, thể tích lỗ xốp và sự phân bố kích thước mao quản trung bình tương ứng là $0,86 \text{ cm}^3/\text{g}$, $8,4 \text{ nm}$ [5], thì sau khi tẩm hỗn hợp oxit W/Z lên SBA-15, mẫu nung ở 800°C có diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp và đường kính mao quản giảm xuống tương ứng còn $196,42 \text{ m}^2/\text{g}$, $0,42 \text{ cm}^3/\text{g}$ và $6,73 \text{ nm}$.



chủ yếu. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng cũng khẳng định điều này.

Ảnh TEM của mẫu xúc tác $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2/\text{SBA-15}$ ở hình 3, cho thấy cấu trúc lục lăng của vật liệu vẫn được duy trì. Qua đó có thể khẳng định rằng $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ đã phân tán chính bên ngoài mao quản.



Hình 3: Ảnh HR-TEM của xúc tác $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2/\text{SBA-15}$

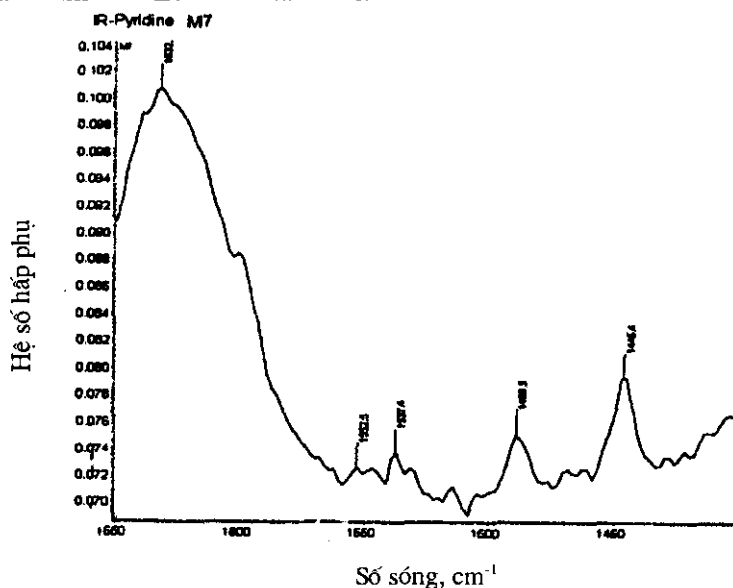
Khử theo chương trình nhiệt độ (TPD- NH_3) đã được thực hiện để xác định số tâm và lực axit trên xúc tác. Sự có mặt của Pt trên mẫu xúc tác

không làm thay đổi cường độ pic TPD- NH_3 . Xúc tác $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2/\text{SBA-15}$ có 2 khoảng giải hấp ở 130°C và 441°C . Ở nhiệt độ 441°C ứng với

lực axit trung bình. Trên cơ sở diện tích pic, có thể kết luận rằng Pt/WO₃-ZrO₂ trên chất mang SBA-15 xuất hiện tâm axit nhiều hơn trên W/Z khi không có chất mang [6, 7]. Điều này phù hợp với kết quả đo diện tích bề mặt riêng theo BET. Qua đó, chứng tỏ hỗn hợp W/Z có khả năng phân tán cao và đồng đều trên chất mang SBA-15, nghĩa là số tâm axit đã được trải rộng trên chất mang nhằm tạo ra số tâm axit được nhiều hơn.

Khi tiến hành chụp phổ hồng ngoại (IR) hấp phụ piridin (hình 4) ở các nhiệt độ khác nhau, thấy xuất hiện cả 2 tâm axit Lewis và tâm axit

Bronsted. Tâm axit Lewis xuất hiện tại các dải 1445,4, 1488,3 và 1605 cm⁻¹ và tâm Bronsted đặc trưng tại dải 1552,5 cm⁻¹. Đánh giá từ tỉ lệ diện tích pic, có thể kết luận rằng số tâm axit Lewis nhiều hơn tâm axit Bronsted. Khi tăng nhiệt độ giải hấp, cường độ pic đặc trưng của 2 tâm đều giảm. Lực axit của tâm axit Lewis mạnh hơn tâm Bronsted, sự mạnh hơn này được duy trì ngay từ khi hình thành đến nhiệt độ 500°C, nhưng sau đó tâm axit này bị loại bỏ hoàn toàn. Sự tồn tại pic piridin cho đến nhiệt độ 500°C, điều đó thể hiện lực axit của tâm Lewis chứa trên chất mang W/Z là tương đối mạnh.



Hình 4: Phổ hồng ngoại IR-piridin của mẫu xúc tác Pt/WO₃-ZrO₂/SBA-15

Hoạt tính xúc tác của SBA-15 chứa Pt/WO₃-ZrO₂ được khảo sát trong phản ứng isome hóa *n*-heptan thành isoheptan. Việc đưa một lượng

1%Pt tẩm lên WO₃-ZrO₂ là nguyên nhân chính làm tăng độ chuyển hóa và độ chọn lọc của sản phẩm isoheptan (bảng 1).

Bảng 1: Quá trình isome hóa *n*-heptan trên các mẫu xúc tác khác nhau

Các mẫu xúc tác	Độ chuyển hóa <i>n</i> -heptan, %	Độ chọn lọc isoheptan, %
WO ₃ -ZrO ₂	4,2	83
Pt/WO ₃ -ZrO ₂	26	89
Pt/WO ₃ -ZrO ₂ /SBA-15	42,6	91
WO ₃ -ZrO ₂ /SBA-15	3,7	85

Xúc tác WO₃-ZrO₂/SBA-15 không chứa Pt cho hoạt tính rất thấp với độ chuyển hóa 3,7%

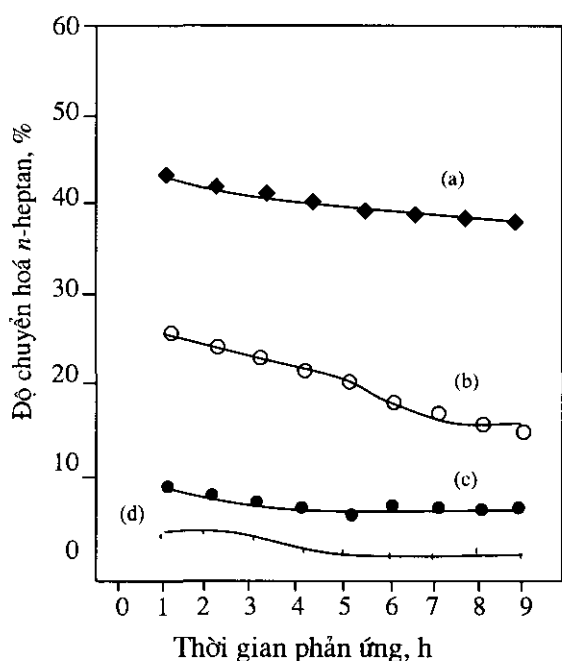
và xúc tác WO₃-ZrO₂ với độ chuyển hóa 4,2%. Tuy nhiên, với việc thêm 1% Pt vào 2 mẫu xúc

tác trên hoạt tính xúc tác tăng lên rõ rệt. Qua đó có thể khẳng định, Pt là tác nhân chính làm tăng hoạt tính xúc tác.

Trên xúc tác 1%Pt/WO₃-ZrO₂ cho độ chuyển hóa tương đối cao, nhưng hoạt tính xúc tác giảm nhanh so với mẫu xúc tác chứa 1% Pt/WO₃-ZrO₂ khi có chất mang SBA-15. Kết quả này được trình bày trên hình 5.

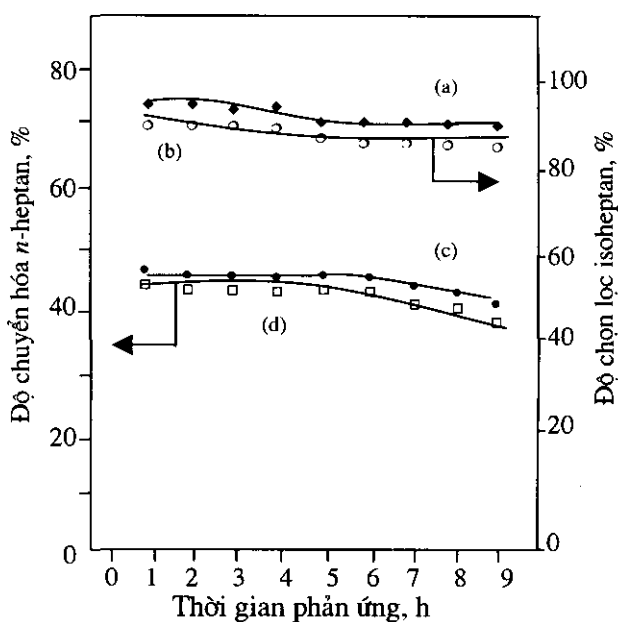
Nhiều công trình nghiên cứu quá trình isome hóa *n*-ankan trên xúc tác Pt chứa chất mang ZrO₂-SO₄²⁻ và WO₃-ZrO₂ đã đề nghị cơ chế 'định vị' hidro bao gồm: Sự dịch chuyển các hidrua H tạo ion cacbeni trung gian của phản

ứng, ion cacbeni trung gian này được giải hấp bởi ankan và ion H⁺ được định vị tạo ra tâm axit Bronsted [8, 9]. Cơ chế 'định vị' hidro này khác với cơ chế dehidro hóa và hidro hóa đã được đề nghị trước đó. Như vậy, ion cacbeni đã được thay thế bởi anken trong giai đoạn trung gian khi thực hiện quá trình isome hóa. Mặt khác, kết quả đo TPD-NH₃ trên mẫu xúc tác WO₃-ZrO₂ không chứa chất mang cho thấy cường độ lực axit rất yếu [7]. Qua đây một lần nữa khẳng định tâm axit Bronsted được tạo ra từ 'sự định vị' proton (H⁺) trong suốt quá trình isome hóa *n*-heptan và chính tâm này giữ vai trò quan trọng trong quá trình isome hóa *n*-heptan.



Hình 5: Độ chuyển hóa *n*-heptan theo thời gian
(a) 1%Pt/WO₃-ZrO₂/SBA-15; (b) 1%Pt/WO₃-ZrO₂;
(c) WO₃-ZrO₂/SBA-15; (d) WO₃-ZrO₂

Xúc tác Pt/WO₃-ZrO₂/SBA-15 sử dụng trong quá trình isome hóa *n*-heptan được thực hiện theo chu trình tái tạo 2 lần, nhằm kiểm tra sự mất hoạt tính của xúc tác. Kết quả thực nghiệm ở hình 6, cho thấy xúc tác sau 9h làm việc ở nhiệt độ 210⁰C với tốc độ thể tích 1,5 h⁻¹ vẫn duy trì được hoạt tính.



Hình 6: Hoạt tính xúc tác của Pt/WO₃-ZrO₂/SBA-15 sau 2 lần tái tạo
(a), (b): độ chọn lọc *iso*-heptan tương ứng với lần tái tạo 1 và 2; (c), (d): độ chuyển hóa *n*-heptan tương ứng với lần tái tạo 1 và 2

IV - KẾT LUẬN

- Đã tổng hợp thành công hỗn hợp oxit W/Z trên chất mang SBA-15. Cấu trúc của vật liệu mao quản trung bình SBA-15 vẫn được duy trì sau khi thẩm đống thời hỗn hợp oxit. Vonfram zircon oxit được phân tán chủ yếu bên ngoài

kênh mao quản của SBA-15. Từ kết quả BET cho thấy, diện tích bề mặt riêng của vật liệu xúc tác giảm sau khi được tẩm hỗn hợp oxit này.

- Qua phép đo phổ hồng ngoại IR hấp phụ piridin đã nhận thấy xuất hiện cả 2 loại tâm axit Lewis và tâm axit Bronsted trên vật liệu xúc tác tổng hợp.

- Với xúc tác $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ chứa chất mang và không chứa chất mang SBA-15, đều cho thấy Pt có ảnh hưởng rất lớn đến hoạt tính xúc tác trong quá trình isome hóa *n*-heptan. Sự có mặt của Pt làm tăng hoạt tính và xúc tác thực sự ổn định. Qua đó có thể khẳng định, hoạt tính xúc tác không những phụ thuộc vào lực axit mà còn phụ thuộc bởi 'sự định vị' các proton (H^+) tạo ra tâm axit Bronsted, và chính tâm axit Bronsted này giữ vai trò quan trọng trong xúc tác isome hóa *n*-heptan.

- Vật liệu mao quản trung bình SBA-15 giữ vai trò quan trọng cho sự ổn định xúc tác $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$. Xúc tác chứa chất mang có hoạt tính xúc tác giảm rất chậm so với xúc tác không chứa chất mang. Xúc tác của $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2/\text{SBA-15}$ hoàn toàn có thể tái tạo trở lại. Vonfram zircon oxit trên chất mang SBA-15 là cần thiết đáp ứng được yêu cầu về kích cỡ đặc

biệt để tạo nên tâm hoạt động cho quá trình isome hóa *n*-parafin nói chung.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Back. *Nature* 359, 710 (1992).
2. A. Corma. *Chem. Rev.*, 95, 559 (1995).
3. X. Song, A. Sayari. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 38, 392 (1996).
4. M. Hino, K. Arata. *Chem. Lett.*, 971 (1989).
5. Tao Li, She-Tin Wong, Man-Chien Chao, Hong-Ping Lin, Chung-Yuan Mou, Soofin Cheng. *Appl. Catal. A General* 261, 211 - 219 (2004).
6. J. C. Yori, C. L. Pieck, J. M. Parera. *Appl. Catal. A*, 181, 5 (1999).
7. S. R. Vaudagna, R. A. Comelli, N. S. Fýgoli. *Appl. Catal. A* 164, 265 (1997).
8. T. Kusakari, K. Tomishige, K. Fujimoto. *Appl. Catal. A* 224, 219 (2002).
9. T. Shisido, H. Hattori. *J. Catal.* 161, 194 (1996).