

NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG, CÁC HIỆN TƯỢNG XẢY RA TRONG QUÁ TRÌNH ĐIỀU CHẾ VÀ HOẠT TÍNH CỦA XÚC TÁC AUỶ CHO PHẢN ỨNG OXI HÓA HOÀN TOÀN TOLUEN

Đến Tòa soạn 11-7-2008

PHẠM THANH HUYỀN^{1*}, LÊ THỊ NHƯ QUỲNH², ĐÀO VĂN TUỜNG¹

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

²Đại học Phạm Văn Đồng

ABSTRACT

Gold catalysts supported on zeolite Y were prepared by ion-exchange. The catalysts were characterized by XRD, TGA/DTA, IR, SEM and TEM. It is shown that gold crystallites are deposited on framework of zeolite and zeolite structure is not deformed after being dried at 110°C and calcined at 400°C. The average size of the gold particles depends on the gold content of the support. The complete oxidation of toluene in air was carried out over AuY. Catalytic activity was tested at temperature of 250 to 400°C. Toluene was converted completely to CO_x. No organic byproducts were detected. Catalytic activity depends on temperature, gold content and time on stream.

I - GIỚI THIỆU

Trước đây Au chỉ được ứng dụng trong lĩnh vực trang sức, tiền tệ, công nghiệp điện tử, còn trong lĩnh vực xúc tác thì Au được coi là không có hoạt tính. Gần đây, các nhà khoa học đã thấy được khả năng xúc tác của Au và thấy rằng đây là một xúc tác có hoạt tính cao nếu được phân tán ở kích thước nano [1]. Khi Au được mang trên chất mang, xuất hiện hiệu ứng điện tử giữa Au và chất mang làm cho Au trở nên hoạt động [2]. Từ đó xúc tác chứa Au đã được ứng dụng thành công cho phản ứng oxi hóa CO ở ngay nhiệt độ phòng [3] và hiện đang được nghiên cứu cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs).

Chất mang cũng đóng vai trò quan trọng trong xúc tác. Zeolit là một chất mang có nhiều ưu điểm: có diện tích bề mặt riêng lớn, khả năng trao đổi ion, tính chất chọn lọc hình dạng, khả năng phân tán kim loại và hấp phụ tốt,...[4, 5].

Do vậy nghiên cứu các hiện tượng xảy ra trong quá trình điều chế xúc tác AuỶ bằng phương pháp trao đổi ion sẽ góp phần làm sáng tỏ bản chất và đặc trưng của hệ xúc tác này. Trong công trình này chúng tôi cũng nghiên cứu phản ứng oxi hóa hoàn toàn toluen trên xúc tác Au/zeolit Y nhằm đánh giá hoạt tính và tìm ra các điều kiện tối ưu cho phản ứng.

II - THỰC NGHIỆM

Xúc tác 3 - 12% Au/Y được điều chế bằng phương pháp trao đổi ion giữa dung dịch H₂SO₄ và zeolit NaY.

Cân chính xác 2 g zeolit NaY cho vào 200 ml dung dịch H₂SO₄ đã được điều chỉnh đến pH = 6 bằng dung dịch NH₃ (khối lượng H₂SO₄ đã được tính toán tương ứng với lượng Au cần trao đổi với NaY). Khuấy trên máy khuấy từ ở 80°C (tuỳ theo hàm lượng Au trao đổi mà thời gian khuấy sẽ khác nhau). Sau đó đem lọc rửa

hiều lần cho hết ion Cl^- (thử bằng dung dịch AgNO_3). Xúc tác được sấy ở nhiệt độ từ 60 - 110°C, mỗi lần nâng lên 10°C và kéo dài trong 1h, tổng thời gian sấy là 6h. Sau khi sấy, xúc tác được nung ở nhiệt độ 400°C trong 2h, tốc độ gia nhiệt là 5°/phút.

Đặc trưng xúc tác được nghiên cứu bằng các phương pháp: TGA/DTA, IR, XRD, TEM, ICP.

Phân tích nhiệt TGA và DTA được tiến hành trên máy SETARAM Labsys TG tại phòng phân tích nhiệt, Khoa Hoá học, Trường KHTN, ĐHQG Hà Nội. Các mẫu phân tích được đặt trong chén cân Pt, nung trong môi trường nitơ từ nhiệt độ phòng đến 800°C, tốc độ gia nhiệt là 5°C/phút.

Mẫu xúc tác rắn được phân tích hồng ngoại IR theo kỹ thuật ép viên với KBr trên máy Nicolet 6700 Spectrometer của Perkin Elmer (tại phòng thí nghiệm công nghệ hoá dầu và vật liệu xúc tác, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội). Các mẫu được phân tích ở nhiệt độ phòng trong vùng bước sóng 400 - 4000 cm^{-1} .

Giản đồ XRD được ghi trên máy D8 Advance - Brucker - Đức (tại Khoa Hoá học, Trường Đại học KHTN, ĐHQG Hà Nội và tại Phòng thí nghiệm Công nghệ lọc hoá dầu và vật liệu xúc tác, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội). Chế độ phân tích: ống phát tia X bằng Cu với bước sóng $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, điện áp 40 KV, cường độ dòng điện 40 mA, nhiệt độ 25°C, góc quét $2\theta = 5 - 70^\circ$, bước quét $0,1^\circ \text{ v.v...}$

Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được chụp trên máy 120 KV TEM Philips EM 400 T có kết nối với hệ EDXS tại trường Đại học Trento (Italia). Mẫu được đưa lên để đỡ là màng phim bằng cacbon với lưới Cu (400 mesh).

Hàm lượng Au được xác định trên máy quang phổ ICP Spectro Ciros tại trường Đại học Trento (Italia).

Hoạt tính xúc tác được đánh giá qua phản ứng oxi hóa toluen bằng không khí. Quá trình được tiến hành trên sơ đồ dòng vi lượng với 0,3 gam xúc tác và 0,7 gam thạch anh (vai trò chất độn), nhiệt độ phản ứng thay đổi trong khoảng 250 - 400°C, tốc độ dòng không khí là 48ml/phút, tỉ lệ toluen/không khí là 1/19.

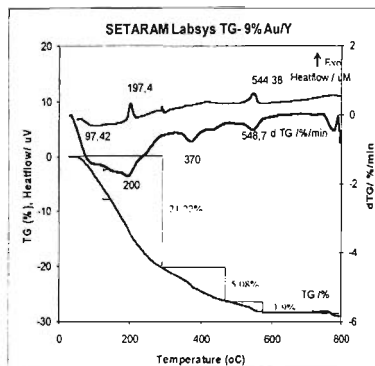
III - KẾT QUẢ THẢO LUẬN

1. Nghiên cứu đặc trưng xúc tác

a) Phân tích nhiệt TGA/DTA

Kết quả phân tích nhiệt của mẫu Au9Y được trình bày trong hình 1.

Pic thu nhiệt tại 97,42°C thể hiện quá trình mất nước vật lý của xúc tác. Pic này nhỏ chứng tỏ lượng nước vật lý trong xúc tác không nhiều.



Hình 1: Giản đồ DTA/TGA của xúc tác Au9Y

Pic toả nhiệt tại 197,4°C có thể là do quá trình phân hủy tiền chất của Au, tương ứng trên đường dTG là điểm thay đổi cấu trúc tại khoảng 200°C, quá trình này làm giảm 21,22% trọng lượng.

Đường dTG thể hiện pic thay đổi cấu trúc tại 370°C. Từ 270 đến 465°C mẫu giảm 5,08% trọng lượng, trong khoảng này, mẫu có xu hướng tỏa nhiệt nhẹ. Trong quá trình điều chế xúc tác chúng tôi đã dùng NH_4OH để điều chỉnh pH của dung dịch tiền chất. Trong quá trình trao đổi cation với NaY thì NH_4^+ đã trao đổi với NaY tạo NH_4Y , khi gia nhiệt đến trên 300°C, NH_4Y bắt đầu phân hủy thành NaY làm cấu trúc xúc tác bị thay đổi, đồng thời trọng lượng xúc tác giảm.

Trong khoảng 465 - 582°C mẫu mất 1,9% trọng lượng đồng thời xuất hiện 1 pic toả nhiệt tại 547,48°C và 1 điểm thay đổi cấu trúc tại 544,38°C, đây có thể là do quá trình mất nước

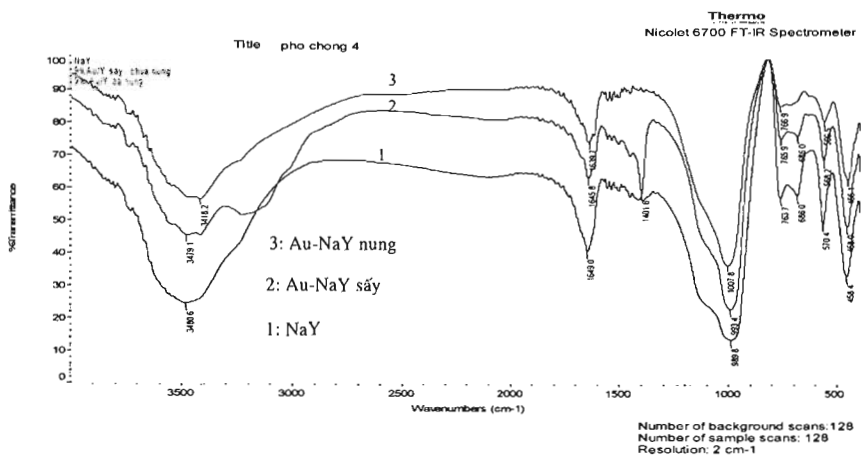
cấu trúc, dehydroxyl và tách nhôm của zeolit.

Từ 582 – 760°C mẫu giữ nguyên trạng thái, không thay đổi trọng lượng. Từ 760°C trọng lượng xúc tác giảm nhanh chứng tỏ xúc tác bị

phá vỡ cấu trúc.

b) Phân tích hồng ngoại (IR)

Phổ hồng ngoại của các mẫu xúc tác NaY, Au9Y sấy và nung được trình bày trên hình 2.



Hình 2: Phổ hồng ngoại của các mẫu NaY, AuY sau sấy và sau nung

Phổ hồng ngoại của mẫu AuY sau sấy và chưa nung, ngoài các cực đại hấp thụ có trong phổ của NaY còn xuất hiện một cực đại hấp thụ tại số sóng 1404,6 cm^{-1} . Pic này là đặc trưng cho dao động của nhóm NH_4^+ [8]. Có pic này là do đã dùng NH_4OH để điều chỉnh pH của dung dịch. Trong quá trình trao đổi cation với NaY thì NH_4^+ đã trao đổi với NaY tạo NH_4Y . Khi sấy xúc tác ở 110°C chỉ làm bay hơi nước mà không phân huỷ được NH_4^+ nên trên phổ hồng ngoại xuất hiện pic đặc trưng cho NH_4^+ tại 1404,6 cm^{-1} . Tuy nhiên NH_4^+ dễ bị phân huỷ ở nhiệt độ cao nên khi nung xúc tác ở 400°C thì NH_4^+ bị phân huỷ thành NH_3 bay đi và do vậy trên phổ hồng ngoại của mẫu AuY đã nung không xuất hiện pic này. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả của quá trình phân tích nhiệt.

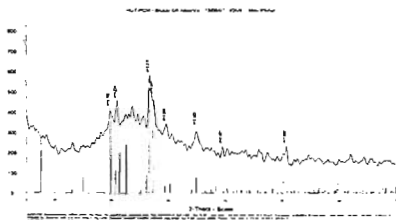
Ngoài ra trên phổ của mẫu AuY sau sấy (chưa nung) còn xuất hiện pic tại 3200 cm^{-1} là do khi trao đổi có một lượng nước đi vào khung zeolit, sau sấy lượng nước này vẫn còn, sau khi nung lượng nước này mất đi và pic này bị mất.

c) Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

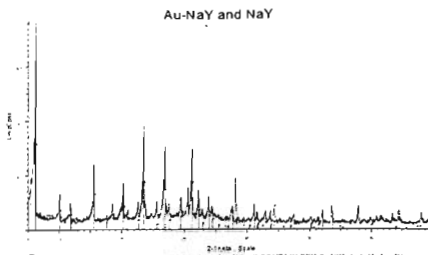
+ Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến quá trình trao đổi ion

pH đóng vai trò quan trọng trong quá trình trao đổi trên zeolit. Theo tài liệu [6] thì trong môi trường axit mạnh zeolit sẽ bị phá vỡ cấu trúc tinh thể. Ngoài ra, trong môi trường axit mạnh có thể xảy ra trao đổi giữa các ion Na^+ và H^+ , do đó khó xác định mức độ trao đổi của cation kim loại muốn đưa vào zeolit và sự trao đổi giữa cation kim loại khác với zeolit xảy ra khó. Còn trong môi trường kiềm, cation đa hoá trị có thể bị thủy phân và tách ra dưới dạng hydroxit ($\text{M}_m(\text{OH})_n^{(m-n)+}$), và do đó có thể xảy ra trao đổi không đương lượng. Chính vì nguyên nhân đó, cần quan tâm đến yếu tố pH của dung dịch trao đổi trước khi trao đổi, cũng như những thay đổi trong quá trình trao đổi ion.

Kết quả XRD của các mẫu zeolit trao đổi ion với Au tại các pH khác nhau được thể hiện trên hình 3 và 4.



Hình 3: Phổ XRD của xúc tác Au9Y trao đổi ở pH = 2



Hình 4: Phổ XRD của của xúc tác Au9Y trao đổi ở pH = 6

Trong quá trình trao đổi ion Au với NaY, khi giữ pH = 2 của dung dịch HAuCl_4 , kết quả phân tích XRD của mẫu xúc tác thu được (hình 3) cho thấy cấu trúc zeolit bị phá vỡ. Các pic đặc trưng cho zeolit NaY (tại góc $2\theta = 5^\circ$) không còn, nền phổ cao, không phẳng chứng tỏ mẫu đã bị mất dạng cấu trúc tinh thể và chuyển gần như hoàn toàn về dạng vô định hình và xuất hiện các pic đặc trưng cho SiO_2 .

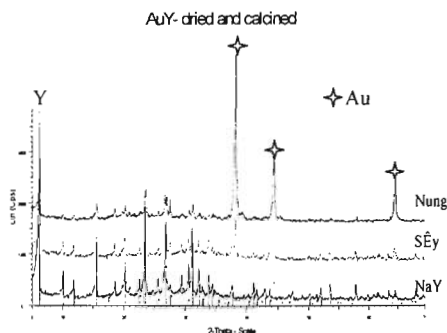
Khi trao đổi ở pH = 6 (hình 4) thì các pic đặc trưng cho NaY vẫn còn giữ nguyên. Tuy nhiên cường độ và độ rộng của pic giảm chứng tỏ Au đã được trao đổi và đi vào cấu trúc của zeolit. Ngoài ra còn thấy các pic đặc trưng cho Au xuất hiện với cường độ mạnh tại góc $2\theta = 38,2$ và $44,4^\circ$. Ngoài ra, kiểm tra pH trong suốt thời gian trao đổi thì pH của dung dịch được ổn định.

Ảnh hưởng của điều kiện sấy, nung

Trên hình 5 so sánh pic của tinh thể Au (tại góc $2\theta = 38,2$ và $44,4^\circ$) của mẫu xúc tác sau sấy và sau nung ta thấy pic ở mẫu nung có cường độ cao hơn sau sấy. Mẫu sau sấy có pic đặc trưng của NaY (tại góc $2\theta = 5^\circ$) có cường độ mạnh hơn nhiều so với pic của Au, ngược lại ở mẫu sau nung thì cường độ của pic Au mạnh hơn cường độ pic của NaY. Điều này cho thấy khi tăng nhiệt độ thì Au kết tinh tốt hơn.

c) Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Au

Hình 6 so sánh phổ XRD của các mẫu xúc tác với hàm lượng Au khác nhau.

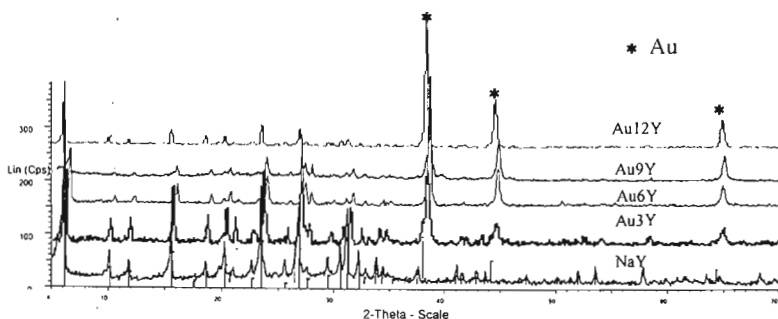


Hình 5: Phổ XRD của mẫu Au9Y sau sấy, nung so với mẫu NaY

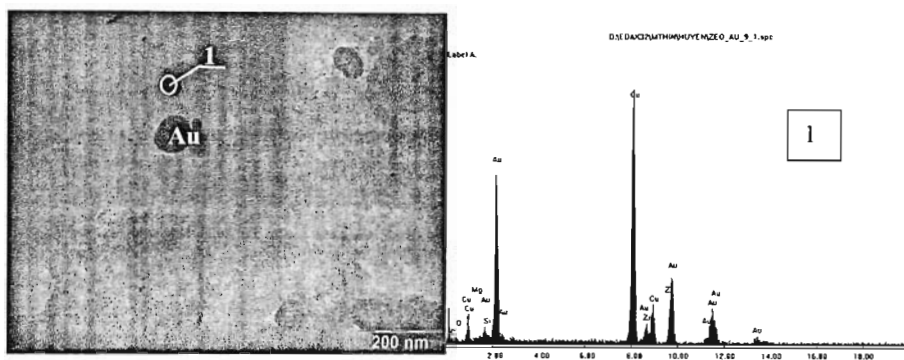
Trên phổ cho thấy cường độ pic đặc trưng cho pha tinh thể Au (tại $2\theta = 38; 44,5$ và $64,5^\circ$) tăng dần đồng thời cường độ pic đặc trưng cho zeolit Y giảm từ mẫu Au3Y đến Au12Y, chứng tỏ lượng Au được trao đổi tăng dần. Kích thước tinh thể Au có thể tính toán dựa trên các kết quả thu được của phổ XRD theo phương trình Sherrer [7]. Với kích thước tinh thể Au nằm trong khoảng 22,25 - 31,62 nm (bảng 1), các tâm xúc tác nano Au này có thể xúc tác cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi.

d) Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua TEM và phân tích ICP

Ảnh TEM của mẫu Au9Y được trình bày trên hình 7.



Hình 6: Phổ XRD của các mẫu Au_xY



Hình 7: Ảnh TEM và phổ EDXS tại vị trí 1 của mẫu Au₉Y

Trên ảnh TEM của mẫu Au₉Y ta thấy các hạt Au (chấm đen- được chứng minh là Au trên phổ EDXS) có kích thước nằm trong khoảng 20 - 40 nm. Ngoài ra ta còn thấy rõ cấu trúc mao quản rất đồng đều của chất mang zeolit Y. Điều này chứng minh sự tồn tại của các hạt Au trong hệ thống mao quản của Y, chứng tỏ Au và được trao đổi vào hệ mao quản của Y.

Cũng với mẫu xúc tác này, chúng tôi đã tiến hành phân tích ICP để xác định hàm lượng Au trong xúc tác, kết quả thu được mẫu chứa 9% Au (bằng với lượng Au đã tính toán ban đầu), như vậy toàn bộ lượng Au trong dung dịch trao đổi cation đã đi vào trong mao quản zeolit Y.

2. Nghiên cứu hoạt tính xúc tác cho phản ứng oxy hóa hoàn toàn toluen

a) Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Để tìm ra nhiệt độ tối ưu cho phản ứng, chúng tôi đã tiến hành phản ứng trên mẫu xúc tác Au₉Y, với nhiệt độ thay đổi từ 250 - 400°C. Kết quả phản ứng sau 30 phút được trình bày trong hình 8.

Từ kết quả thu được ở đồ thị hình 8 cho thấy, độ chuyển hoá tăng dần khi tăng nhiệt độ. Độ chuyển hoá tăng mạnh từ 250 đến 300°C và sau đó tăng chậm, đến gần 350°C thì độ chuyển hoá tăng không đáng kể và không thay đổi ở 400°C. Như vậy 300 - 350°C là nhiệt độ tối ưu nhất cho phản ứng. ở nhiệt độ thấp (250°C), các sản phẩm trung gian chưa chuyển hoá được hết thành CO₂ và H₂O, hơn nữa khả năng khuếch tán thấp, nên các sản phẩm này bị giữ lại bên trong mao quản zeolit làm cản trở sự hấp phụ và

tiếp xúc của toluen và oxi lên tâm hoạt tính nên độ chuyển hoá toluen thấp. ở nhiệt độ cao, các sản phẩm trung gian dễ dàng oxi hóa sâu thành CO_2 và H_2O khuếch tán ra ngoài, không cản trở sự hấp phụ của oxi và toluen lên tâm hoạt tính nên độ chuyển hoá toluen tốt hơn.

b) Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác

Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Au trong xúc tác AuY chúng tôi tiến hành phản ứng với các mẫu xúc tác Au_xY ở nhiệt độ 350°C, sau 30 phút phản ứng. Kết quả phản ứng trình bày trong đồ thị hình 9.

Đồ thị 9 cho thấy, độ chuyển hoá toluen tăng dần theo hàm lượng xúc tác từ 3% đến 9%Au, đạt cực đại tại mẫu 9%Au và sau đó lại giảm ở mẫu 12%Au. Độ chuyển hoá tăng theo hàm lượng Au từ mẫu 3% đến 9%Au được giải thích là do số tâm hoạt tính tăng nên đã xúc tiến phản ứng xảy ra nhanh (thể hiện ở cường độ pic đặc trưng cho Au tăng trong phổ XRD).

Qua bảng 1 ta thấy kích thước tinh thể Au tăng theo hàm lượng Au trao đổi với zeolit. Khi hàm lượng Au tăng lên 12% đã xảy ra sự tụ tập các hạt nhỏ lại tạo hạt có kích thước lớn. Kích thước hạt Au tính theo phương trình Sherrer

Bảng 1: Kích thước tinh thể Au tính theo phương trình Sherrer

Xúc tác	d, nm
Au3Y	22,25
Au6Y	29,1
Au9Y	31,62
Au12Y	30,69

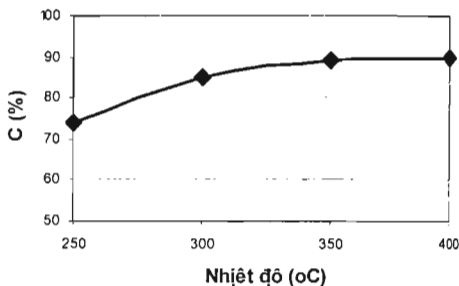
c) Ảnh hưởng của thời gian làm việc

Độ chuyển hoá toluen thay đổi theo thời gian được khảo sát trên mẫu AuY ở nhiệt độ 350°C. Kết quả được trình bày trong hình 10.

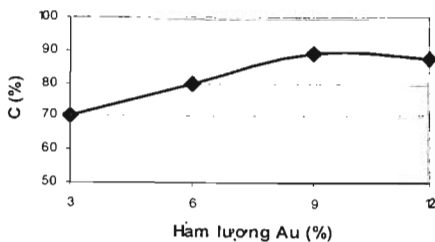
Hình 10 cho thấy lúc đầu xúc tác có hoạt tính rất cao, ở 5 phút đầu độ chuyển hoá toluen như là hoàn toàn, lúc này các tâm hoạt tính chưa

hoàn toàn phù hợp với kết quả đo được khi chụp ảnh TEM. Các hạt Au với kích thước nano này chính là các tâm xúc tác cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn toluen.

Với mẫu Au12Y thì độ chuyển hoá lại giảm là do khi hàm lượng Au quá cao, các tinh thể vàng không phân tán ở trạng thái đơn lớp mà kết tinh lại làm cho kích thước hạt vàng và bề mặt hoạt tính của xúc tác giảm, do vậy làm giảm khả năng hấp phụ toluen [1]. Như vậy hàm lượng tối ưu nhất cho xúc tác là 9% Au.

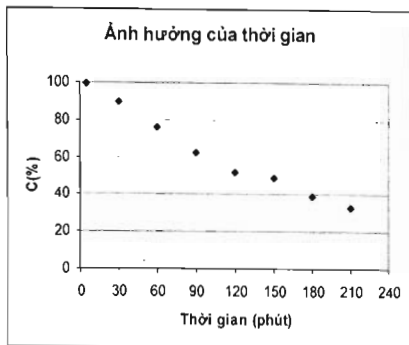


Hình 8: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hoá toluen

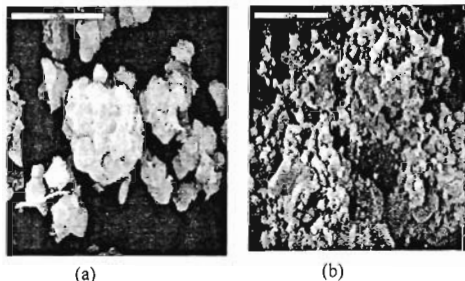


Hình 9: Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến độ chuyển hoá toluen

bị che phủ bởi các sản phẩm trung gian và cốc. Sau đó độ chuyển hoá giảm dần theo thời gian phản ứng, hoạt tính xúc tác giảm nhanh trong 150 phút đầu, sau đó thì giảm chậm hơn. Như vậy sau thời gian phản ứng thì cốc và các sản phẩm trung gian chưa kịp phân huỷ đã che lấp các tâm hoạt tính làm cho độ chuyển hoá toluen bị giảm. Chỉ sau 210 phút làm việc độ chuyển hoá giảm từ 99% xuống còn 33%.



Hình 10: Quan hệ giữa thời gian phản ứng và độ chuyển hoá toluen



Hình 11: Hình ảnh kính hiển vi điện từ quét (SEM) của mẫu Au9Y trước (a) và sau phản ứng (b)

Để giải thích nguyên nhân mất hoạt tính xúc tác chúng tôi đã kiểm tra sự thay đổi bề mặt của xúc tác trước và sau phản ứng bằng phương pháp SEM (hình 11).

Từ hình 11 cho thấy trước phản ứng xúc tác AuY có cấu trúc tinh thể với những hạt lớn kích thước 2 μm (do theo SEM), sau phản ứng ngoài những hạt lớn còn xuất hiện những đám hạt nhỏ với kích thước 0,1 - 0,2 μm . Những hạt nhỏ này chính là cốc tạo ra sau phản ứng. Sự hình thành cốc trên bề mặt còn dễ dàng nhận thấy bằng mắt thường qua sự đổi màu của xúc tác từ màu tím hoa cà sang màu đen. Cốc tạo ra bám trên bề mặt, bịt các mao quản, che lấp các tâm hoạt tính của xúc tác không cho toluen tiếp xúc với các tâm hoạt tính, do vậy đây chính là nguyên nhân đã làm mất hoạt tính của xúc tác.

IV - KẾT LUẬN

- Đã điều chế được xúc tác AuY bằng phương pháp trao đổi ion. Độ pH tối ưu của dung dịch trao đổi từ 6 - 7, kích thước tinh thể Au tăng khi hàm lượng Au trao đổi tăng và nằm trong khoảng 22,25 - 31,62 nm (tính theo Sherrer), 20 - 40 nm (theo TEM)

- Đã lý giải được các hiện tượng xảy ra đối với mẫu xúc tác trong quá trình sấy, nung, cấu trúc xúc tác không bị thay đổi ở nhiệt độ nung 400°C. Khi tăng nhiệt độ thì các hạt Au di chuyển sâu vào bên trong mao quản zeolit và

khả năng phân tán của Au tăng lên. Xúc tác bị vỡ cấu trúc ở nhiệt độ trên 760°C.

- Hoạt tính xúc tác phụ thuộc hàm lượng Au, mẫu Au9Y với hàm lượng Au 9% là tốt nhất, nhiệt độ phản ứng tối ưu là 350°C.

- Hoạt tính xúc tác giảm nhanh sau một thời gian phản ứng (210 phút), nguyên nhân mất hoạt tính chủ yếu do cốc tạo thành bám trên bề mặt và nằm trong mao quản che lấp các tâm hoạt tính của xúc tác.

Lời cảm ơn: Chúng tôi xin chân thành cảm ơn PGS. TS. Tạ Ngọc Đơn, Trường Đại học Bách khoa HN đã cung cấp zeolit Y cho đề tài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Geoffrey C. Bond, David T. Thompson. Catalysis by Gold, Catal. Rev - Sci. Eng., 41 (3 & 4), 319 - 388 (1999).
2. La Thế Vinh. Luận án tiến sĩ Hóa học, ĐHBKHN (2006).
3. M. Haruta. Catal. Today, 36, 153 (1997).
4. C. Y. H. Chao, C. W. Kwong, K. S. Hui. Potential use of a combined ozone and zeolit system for gaseous toluene elimination. Journal of Hazardous Material (in press) (2006)
5. Hiroshima Einaga, Shigeru Futamura. Catalytic communication, 557 - 560 (2007).

6. Mai Tuyên. Xúc tác zeolit trong lọc hoá dầu, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2004).
7. V. Idakiev, T. Tabakova, A. Naydenow, Z-Y. Yuan, B-L. Su. Appl. Catal. B: Environment 63,178 - 186 (2006).
8. Zhengping Zhu, Zhenyu Liu, Shoujun Liu, Hongxian Niu. Appl. Catal. B: Environment 30, 267 - 276 (2001).

Tác giả liên hệ: **Phạm Thanh Huyền**

Khoa Công nghệ Hóa học
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội
Email: pthuyen@mail.hut.edu.vn