

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP HỆ XÚC TÁC TiO_2 – NiO/SiO_2 (Ia3d) DÙNG CHO PHẢN ỨNG OXI HOÁ HIDROCACBON

Đến Tòa soạn 24-10-2008

TRƯƠNG ĐÌNH ĐỨC¹, HÀ TIẾN DŨNG², NGUYỄN VĂN BẰNG², HOA HỮU THU³

¹Trường Đại học Kinh tế Quốc dân

²Khoa Hóa học, Trường ĐHSP Hà Nội 2

³Khoa Hoá học, Trường Đại học KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội

ABSTRACT

Large-pore three-dimensional (3D) mesoporous silicas are among the most interesting mesoporous materials discovered in recent years, and they have attracted much attention for potential applications to make the supports for polyfunctional catalysts. In this report, the synthesis of the mesoporous silica with a bicontinuous cubic structure of Ia3d symmetry by using a commercially available triblock copolymer ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)–butanol mixture for the structure direction in aqueous solution was investigated. Then, cubic Ia3d mesoporous silica molecular sieves were modified with Ni-Ti mixed oxide and their structural characteristics were determined by X-ray diffraction, nitrogen physical sorption, TEM and their catalytic activity in gas phase oxidation reaction of LPG was studied.

I - MỞ ĐẦU

Năm 1992, Kresge và cộng sự [1] đã tổng hợp thành công vật liệu mao quản trung bình sắp xếp trật tự đầu tiên đặt tên là MCM-41 (cấu trúc không gian p6mm, thuộc họ M41S). Vật liệu này được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trong sự có mặt của chất hoạt động bề mặt cation, xetyl trimetyl amoni halogenua $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Hal}$ có tác dụng định hướng cấu trúc. Sticky và nhóm nghiên cứu [2] đã tổng hợp được một thành viên quan trọng trong họ vật liệu mao quản trung bình trật tự (VLMQTBTT) mới SBA năm 1994, đó là SBA-1 (cấu trúc hốc lập phương có tính đối xứng Pm3n). Thông thường, việc tổng hợp họ vật liệu này được thực hiện trong môi trường axit vô cơ mạnh, với sự có mặt của các chất tạo cấu trúc là các đồng polime với 2, 3 hợp phần có ái lực lưỡng tính. Họ SBA có đường kính mao quản khá lớn, có thể đạt tới 50 nm. Thành mao quản

đầy, bền nhiệt và bền thủy nhiệt. Để điều chế được các vật liệu chất lượng cao theo ý muốn, điều quan trọng là phải khống chế động học của các quá trình điều chế khác nhau bằng cách thay đổi các điều kiện tổng hợp [3].

Gần đây, người ta đã tổng hợp được loại VLMQTBTT với cấu trúc Ia3d rất giống với cấu trúc của vật liệu MCM - 48 [4]. Silica Ia3d mao quản lớn này có đường kính mao quản rất lớn từ 8 đến 12 nm và chiều dài của cạnh tế bào mạng lưới là 22,9 nm (lớn hơn rất nhiều so với vật liệu MCM - 48). Đặc biệt, dễ dàng kiểm soát sự thay đổi đường kính của các kênh mao quản cho phù hợp với loại vật liệu có cấu trúc mong muốn bằng cách thay đổi tỷ lệ của thành phần n -butanol.

Việc tổng hợp vật liệu silica Ia3d thường được thực hiện trong môi trường axit mạnh với hỗn hợp chất tạo cấu trúc là đồng polime ba khối P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) và n -butanol theo

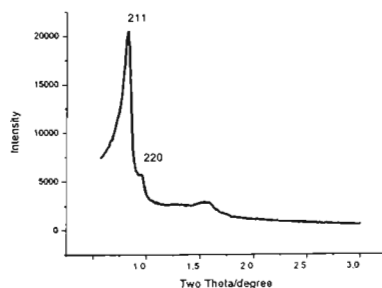
các tỷ lệ khác nhau. Phương pháp này thuận lợi là độ lặp lại tổng hợp cao, thời gian tổng hợp ngắn hơn so với các hệ VLMQTBTT khác và có thể tổng hợp lượng lớn vật liệu [4].

Hiện nay, người ta đang cố gắng nghiên cứu để tìm kiếm các ứng dụng của những hệ vật liệu này trong lĩnh vực hấp phụ và xúc tác bằng cách biến đổi độ axit bề mặt của vật liệu và làm tăng tính bền nhiệt và thủy nhiệt của chúng. Trong báo cáo này, chúng tôi tổng hợp vật liệu silica hệ Ia3d làm nền và mang lên nền này niken oxit với các hàm lượng khác nhau và sau đó các xúc tác x%NiO/SiO₂ Ia3d được kích hoạt bởi 1%TiO₂ để thu được xúc tác oxi hoá cho phản ứng oxi hoá các hidrocarbon.

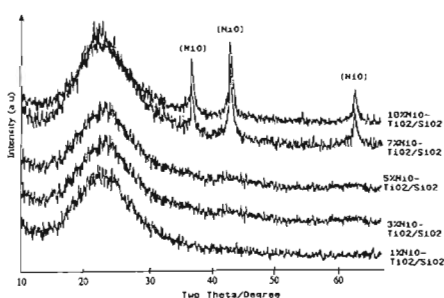
II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp vật liệu Silica Ia3d

Hỗn hợp các nguyên liệu đầu P123 và n-butanol (theo tỷ lệ đã được công bố trong tài liệu [5]) được khuấy liên tục trong 24 giờ ở 35°C. Nhỏ TEOS vào hỗn hợp trên và tiếp tục khuấy ở 35°C trong 24 giờ. Sản phẩm được ủ nhiệt ở 100°C trong 24 giờ trong bình polipropilen. Chất rắn thu được sau quá trình thủy nhiệt được đem lọc và làm khô ở nhiệt độ 80°C không cần rửa, sau đó các chất tạo cấu trúc được loại bỏ bằng cách rửa với hỗn hợp ancol etylic - HCl, tiếp theo nung chất rắn trong không khí ở 550°C.



a. Nền Silica Ia3d



b. Vật liệu Silica Ia3d đã tải 1%TiO₂-x%NiO (x = 1; 3; 5; 7; 10)

Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ X-ray

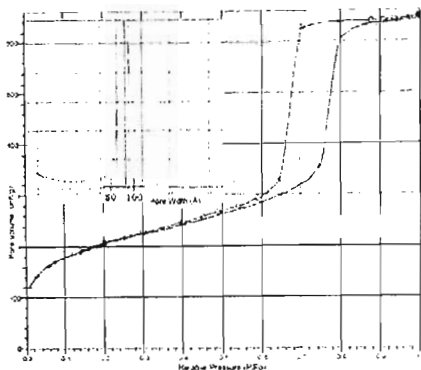
Tổng hợp hệ xúc tác TiO₂-NiO/SiO₂ (Ia3d)

Điều chế hệ xúc tác x% NiO/SiO₂ (Ia3d) (x = 1; 3; 5; 7; 10). Hòa tan các lượng Ni(NO₃)₂ đã được tính toán trước trong etanol. Sau đó, cho từ từ vào SiO₂ (Ia3d) và trộn kỹ sản phẩm thu được. Sản phẩm thu được ở 100°C trong 8 giờ, sau đó nung sản phẩm ở 550°C trong 4 giờ, thu được hệ xúc tác x% NiO/SiO₂ (Ia3d) (x = 1; 3; 5; 7; 10).

Điều chế hệ xúc tác 1%TiO₂-x% NiO/SiO₂ (Ia3d) (x = 1; 3; 5; 7; 10). Hòa tan Ti(OC₃H₇)₄ trong etanol tuyệt đối. Sau đó, tải lên hệ xúc tác x% NiO/SiO₂ (Ia3d) (x = 1; 3; 5; 7; 10) tương tự như trên. Chúng tôi thu được các hệ xúc tác mong muốn 1%TiO₂-x% NiO/SiO₂ (Ia3d) (x = 1; 3; 5; 7; 10).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Chúng tôi đã ghi giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu nền SiO₂ (Ia3d) và các mẫu 1%TiO₂-x%NiO/SiO₂ (Ia3d). Giản đồ nhiễu xạ tia X của chúng được trình bày ở hình 1 a và b. Từ giản đồ nhiễu xạ tia X, chúng tôi nhận thấy là ở mẫu SiO₂ (Ia3d) đã hình thành mao quản trung bình khá rộng (kích thước mao quản khoảng 9nm), độ trật tự cấu trúc cao (hình 1a) và cho thấy có sự hình thành các vi tinh thể oxit NiO trên nền SiO₂ (Ia3d) mang 1%TiO₂ (hình 1b) đặc biệt với các mẫu 1%TiO₂-7%NiO/SiO₂ (Ia3d) và 1%TiO₂-10%NiO/SiO₂ (Ia3d).



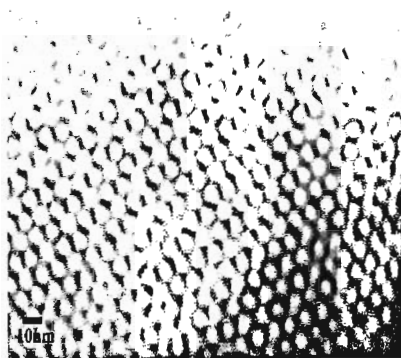
Hình 2: Đường hấp phụ khử hấp phụ và đường cong phân bố của mẫu Silica Ia3d.

Từ các kết quả thu được qua giản đồ nhiễu xạ tia X, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu sản phẩm thu được bằng phương pháp SEM để xác định hình dáng kích thước hạt tinh thể và bề mặt tinh thể. Kết quả thu được cho thấy mẫu silica Ia3d tổng hợp được chứa các cấu trúc hình lập phương, khá hoàn thiện, kích thước vật liệu SiO_2 (Ia3d) thu được khá nhỏ và tương đối đồng đều, khoảng từ 0,5 - 1 μm . Vật liệu thu được thuộc không gian 3 chiều, hệ cấu trúc cubic nhóm không gian Ia3d rất giống với vật liệu MCM - 48.

Tính chất xốp của SiO_2 Ia3d được đánh giá bằng phương pháp đo hấp phụ và khử hấp phụ nitơ. Kết quả cho thấy rằng mẫu thu được có đường cong phân bố hẹp, kích thước mao quản lớn có độ đồng đều cao. Diện tích bề mặt riêng: $S_{\text{BET}} = 730,4 \text{ m}^2/\text{g}$, thể tích mao quản $1 \text{ cm}^3/\text{g}$, đường kính mao quản là 9,1 nm (xem hình 2).

Chúng tôi đã tiến hành chụp ảnh TEM của mẫu SiO_2 (Ia3d) (sau khi nung ở 550°C trong 4 giờ), trên thiết bị JEM-1010, tại Viện vệ sinh dịch tễ Trung ương, Hà Nội, với điện thế gia tốc 80kV, độ phân giải 2 Å, mẫu được chuẩn bị trên lưới đồng phủ cacbon 300 mesh. Kết quả thu được được chỉ ra trên hình 3. Từ hình ảnh này, chúng tôi nhận thấy rằng vật liệu silica Ia3d điều chế được có kích thước mao quản rất đồng đều, độ trật tự cao. Từ phương pháp này, chúng tôi có thể xác định được kích thước mao quản vào khoảng 9 nm (kết quả này phù hợp với

phương pháp hấp phụ giải hấp N_2) và bề dày thành mao quản tính được 1,4 nm. Từ hình 3, chúng tôi nhận thấy vật liệu silica Ia3d điều chế được có kích thước mao quản rất lớn và thành mao quản lớn hơn nhiều so với các vật liệu silica MCM-48 (vật liệu có cùng cấu trúc không gian 3 chiều). Điều này nâng cao độ bền thủy nhiệt và và thuận lợi cho các quá trình khuếch tán của các phân tử chất tham gia phản ứng trong vật liệu silica Ia3d cao hơn nhiều so với các loại vật liệu mao quản trung bình khác.



Hình 3: Ảnh hiển vi điện tử truyền qua của mẫu SiO_2 (Ia3d) (sau khi nung)

Chúng tôi đã đánh giá hoạt tính xúc tác oxy hóa của các vật liệu thu được qua phản ứng oxy hóa LPG bởi ôxi không khí trên hệ thống phản ứng Autoclave (với tốc độ dòng nguyên liệu là $V_{\text{LPG}} = 7,5 \text{ ml/phút}$ và $V_{\text{kk}} = 240 \text{ ml/phút}$) tại Trung tâm Hoá dầu Khoa Hoá học, Trường Đại học KHTN - ĐHQG Hà Nội. Hàm lượng hidro cacbon (HC) và CO của khí cháy được xác định trên thiết bị RiKEN HC, CO Infrared Emission Analyzer tại Trung tâm Hoá dầu, Khoa Hoá học, Trường ĐH KHTN - ĐHQG Hà Nội.

Khoảng nhiệt độ mà chúng tôi nghiên cứu (từ $300 - 450^\circ\text{C}$) là giới hạn nhiệt độ vừa phải để đánh giá độ hoạt động của các xúc tác thu được. Trong phản ứng oxy hóa LPG này, chúng tôi đã dùng dư ôxi, như vậy thành phần hidro cacbon và CO phải không còn sau phản ứng cháy, nhưng vì phản ứng oxy hóa LPG ở khoảng nhiệt độ $300 - 450^\circ\text{C}$ không xảy ra hoàn toàn nên lượng CO,

một sản phẩm trung gian, vẫn được tìm thấy. Mục tiêu của chúng tôi trong báo cáo này là sử dụng hệ xúc tác NiO trên nền silica 1a3d được hiệp trợ bởi TiO₂ cho phản ứng oxy hóa LPG. Từ bảng 2, cho thấy sự hình thành CO trên các mẫu xúc tác đạt giá trị cực đại trong khoảng nhiệt độ từ 350 – 400°C. Trong khoảng nhiệt độ này, phản ứng oxy hóa LPG chưa đủ mạnh và sản phẩm trung gian CO chưa bị oxy hóa tiếp về CO₂. Khi nhiệt độ tăng tới 450°C, thì LPG bị cháy gần hoàn toàn về CO₂ và nước.

Ở 450°C hầu như tất cả các xúc tác cho độ chuyển hóa LPG đạt 100% (xem bảng 1). Đặc biệt, xúc tác 1%TiO₂-10%NiO/SiO₂ cho độ chuyển hóa hoàn toàn LPG ở 400°C. Kết quả này phù hợp với một số công trình công bố trước đây. Điều này có thể giải thích rằng lượng 10%NiO được hiệp trợ 1%TiO₂ đã tạo nên một hệ thống xúc tác phân bố đều trên bề mặt Silica – 1a3d và tác dụng của Silica – 1a3d chỉ làm nền để trải pha hoạt động xúc tác NiO.

Bảng 1: Nồng độ hidrocarbon HC (ppm) và độ chuyển hóa % trong thành phần khí cháy trên các mẫu xúc tác 1%TiO₂-x%NiO/SiO₂-1a3d ở các nhiệt độ khác nhau

T°C		SiO ₂ (1a3d)	1%TiO ₂ / SiO ₂	1%TiO ₂ - 1%NiO/ SiO ₂	1%TiO ₂ - 3%NiO/ SiO ₂	1%TiO ₂ - 5%NiO/ SiO ₂	1%TiO ₂ - 7%NiO/ SiO ₂	1%TiO ₂ - 10%NiO/ SiO ₂
300	HC, ppm	10719	10429	10429	10328	10045	10145	8594
	α, %	(0%)	(2,8%)	(2,7%)	(3,6%)	(6,3%)	(5,4%)	(19,8%)
325	HC, ppm	10615	8905	8905	10185	7451	10377	3581
	α, %	(1%)	(16,9%)	(16,9%)	(5%)	(30,5%)	(3,2%)	(66,6%)
350	HC, ppm	10551	7562	3562	4328	2275	5344	414
	α, %	(1,6%)	(29,5%)	(26,8%)	(59,6%)	(78,8%)	(50,1%)	(96,1%)
375	HC (ppm)	10507	5188	3188	2991	321	3840	175
	α (%)	(2%)	(51,6%)	(70,3%)	(82,1%)	(98,9%)	(64,2%)	(98,4%)
400	HC (ppm)	10432	4340	340	251	67	2100	32
	α, %	(2,7%)	(59,5%)	(99,7%)	(97,7%)	(99,4%)	(80,4%)	(99,7%)
425	HC, ppm	10336	3325	25,5	29	18	430	0
	α, %	(3,6%)	(69%)	(99,8%)	(99,3%)	(99,8%)	(96%)	(100%)
450	HC, ppm	10231	3005	0	0	0	67	0
	α, %	(4,6%)	(72%)	(100%)	(100%)	(100%)	(99,4%)	(100%)

Kết quả ở bảng 2 cho thấy một nhận xét khá thú vị về môi trường là: trong phản ứng đốt cháy các nhiên liệu hóa thạch. Thật vậy, ở các thí nghiệm, chúng tôi đã dùng dư oxy không khí, như vậy về mặt lý thuyết sản phẩm cháy không thể còn CO và hidrocarbon, nhưng kết quả phân tích trên máy vẫn tìm thấy hidrocarbon và CO nghĩa là cần xử lý sản phẩm cháy trước khi thải ra ngoài môi trường.

Trong những năm gần đây, người ta phân tán vật liệu xúc tác nano lên bề mặt các Silica mao quản trung bình nhằm nâng cao độ hoạt động và độ chọn lọc của xúc tác. Độ chọn lọc của các xúc tác nano có thể đạt 100%, đó là các xúc tác xanh, không cho các sản phẩm phụ có

thể gây ô nhiễm môi trường. Chúng tôi hy vọng rằng với hệ xúc tác TiO₂-NiO/SiO₂ chuyển sang dạng xúc tác nano có thể nâng cao hiệu quả oxy hóa hoàn toàn hidrocarbon trong khí thải khi đốt cháy các nhiên liệu hóa thạch.

IV - KẾT LUẬN

Như vậy, chúng tôi đã tổng hợp được các xúc tác x%NiO/SiO₂ (1a3d) (x = 1, 3, 5, 7, 10) được hiệp trợ bởi 1%TiO₂ bằng phương pháp tẩm ướt rồi nung khô và sử dụng các phương pháp phân tích hoá lý tin cậy để đặc trưng cấu trúc và xác định tính chất bề mặt của các sản phẩm thu được. Sử dụng phương pháp nhiễu xạ Röntgen (XRD) chứng minh chính xác sự tồn

Bảng 2: Nồng độ CO (%) trong thành phần khí cháy trên các xúc tác 1%TiO₂ - x%NiO/SiO₂ (x = 1; 3; 5; 7; 10%)

T°C	iO ₂ (Ia3d)	1%TiO ₂ / SiO ₂	1%TiO ₂ - 1%NiO/ SiO ₂	1%TiO ₂ - 3%NiO/SiO ₂	1%TiO ₂ - 5%NiO/ SiO ₂	1%TiO ₂ - 7%NiO/SiO ₂	1%TiO ₂ - 10%NiO/SiO ₂
300	0,025	0,05	0,05	0,06	0,12	0,05	0,07
325	0,03	0,07	0,07	0,16	0,25	0,09	0,16
350	0,03	0,6	0,56	0,23	0,38	0,31	0,4
375	0,04	0,81	0,73	0,30	0,34	0,37	0,43
400	0,05	0,75	0,70	0,20	0,18	0,15	0,35
425	0,05	0,46	0,35	0,11	0,06	0,05	0,18
450	0,05	0,00	0,30	0,04	0,00	0,01	0,05

tại tinh thể cấu trúc 3 chiều lỗ rỗng mao quản trung bình (với độ tinh thể cao) và phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) xác định kích thước và hình dạng lỗ đặc trưng của tinh thể Silica có cấu trúc Ia3d đường kính mao quản dao động cỡ 9, nm. Các kết quả nghiên cứu bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp nitơ (BET) cũng đã xác định được diện tích bề mặt rất phù hợp với kết quả phân tích XRD và BET. Kết quả nhiễu xạ Ronghen (XRD) ở góc rộng chứng minh rằng trong quá trình tải, TiO₂ và NiO đã được giải đều trên bề mặt các hốc của vật liệu Silica Ia3d. Khi hàm lượng lớn (mẫu 7%NiO và 10%NiO) đã xuất hiện các vi tinh thể NiO trong lỗ của các vật liệu Silica Ia3d.

Xét về ý nghĩa môi trường, các hệ xúc tác tổng hợp được có hoạt tính tốt cho phản ứng oxy hoá xúc tác LPG. Chúng tôi nhận thấy rằng hệ xúc tác 1%TiO₂-5%NiO/SiO₂ (Ia3d) là phù hợp nhất để làm xúc tác cho phản ứng oxy hóa hoàn toàn LPG ở 450°C với độ chuyển hóa

hidrocarbon là 100%, nồng độ CO trong sản phẩm cháy đạt 0%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W.J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck. Nature 359, 710 - 712 (1992).
2. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth & G. D. Stucky. Nature 368, 317 - 321.
3. T. R. Pauly, V. Petkov, Y. Liu, S. Billinge, T. Pinnavaia, J. Am. Chem. Soc., (Article), 124(1), 97 - 103 (2002).
4. G. Satish Kumar, M. Palanichamy, M. Hartmann and V. Murugesan; Cat. Commu., Vol. 8(3), 493 - 497 (2007).
5. F. Kleitz, S. H. Choi and R. Ryoo. Chem. Commun., 2136 (2003).

Tác giả liên hệ: **Trương Đình Đức**

Trường Đại học Kinh tế Quốc dân