

## NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ TÍNH CHẤT XÚC TÁC CỦA NHÔM OXIT CẤU TRÚC NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL

Đến Tòa soạn 27-8-2007

PHẠM XUÂN NÚI

Trường Đại học Mở - Địa Chất

### SUMMARY

*Alumina were synthesized by using the sol-gel. In order to study the gel aging effect, Samples were aged for 1, 5, 15 and 30 days. The products obtained were characterized with X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) with pyridine adsorption, nitrogen physisorption, TG-DTA and by their catalytic activity for cyclohexene isomerization. The specific surface area of the sample aged for 30 days was 346 m<sup>2</sup>/g and it present. The highest catalytic activity for cyclohexene isomerization whereas the lowest activity obtained with the sample aged for 1 day. The intrinsic activity correlated linearly with the Lewis acid site density.*

### I - MỞ ĐẦU

Nhôm oxit được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực xúc tác và hấp phụ, đặc biệt chúng được sử dụng làm chất mang xúc tác trong công nghệ lọc - hoá dầu. Sở dĩ chúng được sử dụng rộng rãi là do giá thành thấp, độ bền nhiệt cao, diện tích bề mặt lớn và có tính chất axit bề mặt [1, 2]. Trong công nghiệp, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa, sấy khô và nung AlO-OH. Tính chất xúc tác của nhôm oxit phụ thuộc rất nhiều vào kích thước tinh thể và hình dạng cấu trúc. Phương pháp tổng hợp có ảnh hưởng rất lớn đến đặc tính bề mặt, mặc dù cấu trúc tinh thể của chúng như nhau [3]. Và chính phương pháp tổng hợp với các quy trình hydrat hoá khác nhau dẫn đến sự khác nhau về tính chất bề mặt.

Trong thời gian gần đây, một số nhà khoa học [4, 5] đã nghiên cứu quy trình tổng hợp nhôm oxit với cấu trúc nano, bằng cách điều khiển các đặc tính cấu trúc của chúng. Do vậy, nhiều phương pháp đã đưa ra để điều khiển các đặc trưng đó như sử dụng các điều kiện sấy khô vượt quá tới hạn của "gel khô" và sử dụng các chất hoạt động bề mặt [6 - 8]. Phương pháp sol-

gel đã được sử dụng để điều chế nhôm oxit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cấu trúc nano bởi vì quy trình này thuận tiện cho việc điều khiển cấu trúc, thể tích mao quản và diện tích bề mặt riêng của vật liệu xúc tác rắn [9].

Với mục đích tìm hiểu sâu hơn về cấu trúc, đặc tính bề mặt và tính chất của  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, trong bài báo này chúng tôi tiến hành nghiên cứu, tổng hợp  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cấu trúc nano. Sử dụng các phương pháp như nhiễu xạ X-Ray, phổ hồng ngoại (IR) đã hấp phụ piridin, phân tích nhiệt trọng lượng (TG/DTA) và phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ N<sub>2</sub> theo (BET) để phân tích cấu trúc cũng như tính chất axit của  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Đồng thời, tính chất xúc tác của  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được đánh giá qua phản ứng isome hoá xiclohexen.

### II - THỰC NGHIỆM

#### 1. Tổng hợp nano $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Hoà tan aluminum tri-sec-butoxide (ATB) vào etanol (EtOH) và khuấy ở nhiệt độ phòng trong thời gian 1h cho tan hết chất rắn.

Cho dung dịch HCl 2 N vào hỗn hợp trên và tiếp tục khuấy ở nhiệt độ 75°C trong 3 giờ để phản ứng thủy phân tạo hỗn hợp sol-gel xảy ra hoàn toàn.

Tỉ lệ mol của các chất tham gia phản ứng như sau:

EtOH:ATB = 62:1; HCl:ATB = 0,03:1  
và H<sub>2</sub>O:ATB = 1:1

Tiến hành già hoá các mẫu trong thời gian 1; 5; 15; 30 ngày tại nhiệt độ phòng. Các mẫu sau thời gian già hoá được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ hết ion Cl<sup>-</sup>, rồi sấy khô ở 110°C qua đêm. Các mẫu thu được kí hiệu là Al-1; Al-5; Al-15 và Al-30.

Sau khi sấy khô các mẫu được nung từ nhiệt độ phòng đến 400°C với tốc độ gia nhiệt 2°C/phút duy trì mẫu ở nhiệt độ này trong 4 giờ và từ nhiệt độ 400°C mẫu được nâng dần ở các nhiệt độ khác nhau 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C với tốc độ gia nhiệt là 4°C/phút.

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

Diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp và sự phân bố độ xốp của mẫu xúc tác thu được từ phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp N<sub>2</sub> theo BET. Tính chất axit của mẫu được xác định bằng phổ hồng ngoại (IR) đã hấp phụ piridin. Phổ nhiễu xạ röntgen được ghi trên máy HUT-PCM Brucker D8, sử dụng ống tia röntgen bằng Cu với bước sóng CuK<sub>α</sub> = 1,5406 Å, góc quét

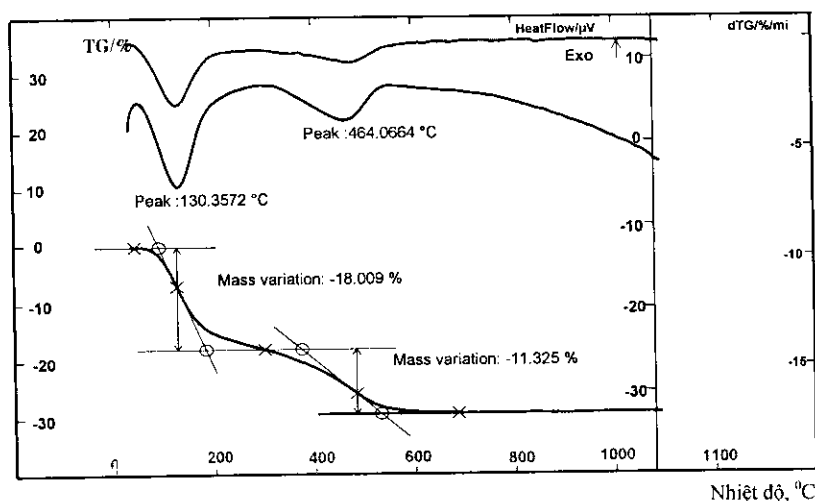
2θ thay đổi từ 5 ÷ 55°, tốc độ quét 0,2°/s. Giảm độ TGA được ghi trên máy 2960 Instrument trong môi trường không khí đến 1000°C, với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút.

## 3. Phản ứng isome hoá xiclohexen

Hoạt tính xúc tác của γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được đánh giá qua phản ứng isome hoá xiclohexen. Phản ứng được thực hiện ở 400°C trong điều kiện áp suất khí quyển, theo phương pháp dòng. Sản phẩm phản ứng được phân tích trên máy sắc kí GC/MS. Độ chuyển hoá xiclohexen (XiC<sub>6</sub>) được xác định bằng thành phần % của chất phản ứng chuyển thành sản phẩm isome là metyl-xiclopenten (MXiC<sub>5</sub>).

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Dựa vào giản đồ TG/DTA ta thấy pic tại nhiệt độ 130°C, đó chính là sự mất nước vật lí khoảng 18% và sự giảm khối lượng này khi tiếp tục nâng nhiệt độ lên 464°C. Khi nhiệt độ nâng đến 1000°C, khối lượng hầu như không thay đổi, không thấy xuất hiện các hiệu ứng khác. Như vậy, khi nâng nhiệt đến 464°C thì Boehmit đã chuyển hoá thành Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tiếp tục nâng nhiệt độ thì cấu trúc bắt đầu đi vào ổn định và dạng γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thực sự ổn định khi nhiệt độ ở 850°C. Tiếp tục nâng nhiệt độ tới 1000°C không thấy xuất hiện các hiệu ứng khác và sự mất khối lượng của mẫu là không đáng kể (hình 1).

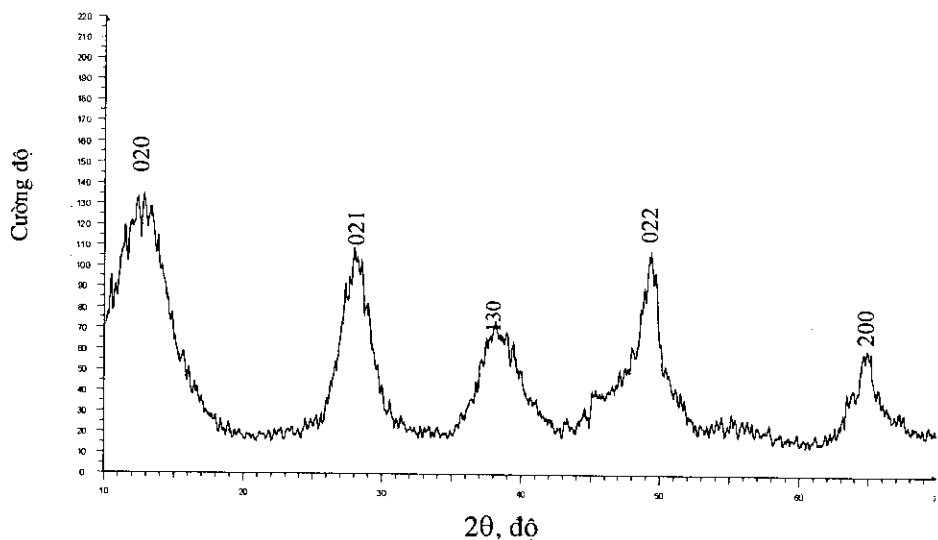


Hình 1: Giản đồ TG/DTA của mẫu Boehmit

Mẫu Boehmit với thời gian già hoá 30 ngày, có pic nhiều xạ tương ứng với boehmit tinh thể (hình 2). Các pic này hoàn toàn phù hợp với mẫu Boehmit chuẩn [10]. Sự xuất hiện pic  $d_{020}$  cho thấy lớp kép của cấu trúc tinh thể boehmit có tương quan với nhau và dựng lên ô mạng cơ sở. Mặt khác cũng nhận thấy sự xuất hiện các pic nhiều xạ khác của boehmit, chứng tỏ rằng

việc dựng lên đơn lớp boehmit của cặp bát diện tạo với oxi, nhôm và các nhóm hidroxyli chưa được hình thành [10].

Pic nhiều xạ  $d_{021}$  được tạo thành bằng cặp các mặt nguyên tử qua liên kết hidro [11] dịch chuyển về vùng có góc nhỏ hơn, điều đó cho thấy liên kết hidro trong sol-gel boehmit yếu hơn trong tinh thể của chúng.



Hình 2: Giảm độ nhiễu xạ rơnghen của mẫu Boehmit với thời gian già hoá 30 ngày

Sự chuyển từ boemit thành dạng  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  là dạng “giả hình”, độ xốp của  $\text{Al}_2\text{O}_3$  được xác định bằng mỗi một mẫu boehmit tương ứng. Kết quả nhiễu xạ Rơnghen với mẫu Al -1 khi tiến hành nung ở  $800^\circ\text{C}$  và  $900^\circ\text{C}$  (hình 3) cho thấy: pha tinh thể  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  xuất hiện, nhưng đỉnh pic thấp, nền không bằng phẳng, một phần ở dạng vô định hình và vẫn có sự lắng đọng boehmit. Khi nhiệt độ nung tăng lên đến  $900^\circ\text{C}$  vẫn xuất hiện nhóm -OH trên bề mặt. Như vậy, trong điều kiện nhiệt độ nung cao proton dễ chuyển dịch theo bề mặt, từ từ giảm diện tích bề mặt riêng và chậm chạp tạo nên các dạng thù hình của  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ở nhiệt độ cao chúng tỏ xảy ra sự chuyển dịch ion oxi và nhôm.

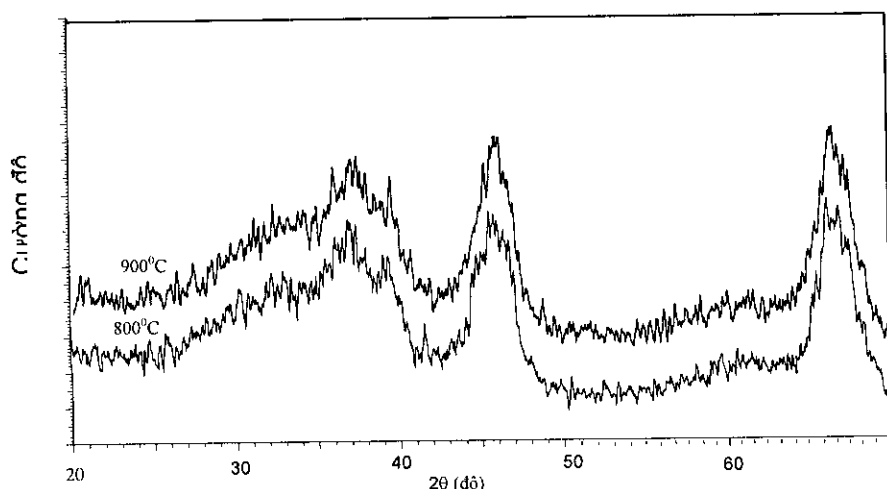
Tiếp tục nâng nhiệt độ nung 3 mẫu Al-5, Al-15 và Al-30 lên  $1000^\circ\text{C}$  (hình 4). Kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy, khi nhiệt độ nung tăng, đỉnh pic nhọn, đường nền trở lên bằng phẳng và tính đối xứng của các pik càng thể hiện rõ nét hơn, đặc biệt là mẫu Al-30 khi thời gian già hoá gel kéo dài trong suốt 30 ngày. Cấu trúc tinh thể và

độ chọn lọc tinh thể hoàn toàn ổn định và chiếm ưu thế.

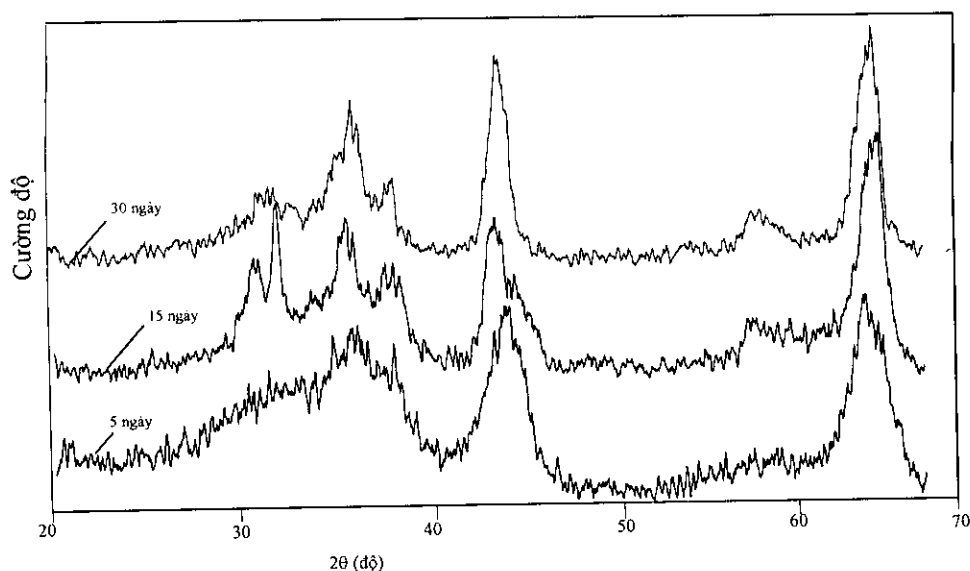
Với mục đích xác định sự hình thành cấu trúc nano của tinh thể  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Cấu trúc tinh thể nano đã xuất hiện với các ô mạng cơ sở, từ kết quả nhiễu xạ tia X trong vùng góc lớn ( $2\theta = 20 - 70^\circ$ ) và dựa vào công thức thực nghiệm:  $d = 0,9. \lambda / \beta. \cos\theta$ , kích thước hạt tinh thể nano  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  đã được xác định trong khoảng 3 - 5 nm (bảng 1), điều này hoàn toàn phù hợp với pic nhiễu xạ với vùng dải rộng.

Bảng 1: Kích thước tinh thể nano  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  với các thời gian già hoá khác nhau

| Thời gian già hóa, ngày | Kích thước tinh thể $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ d, nm |
|-------------------------|----------------------------------------------------------|
| Al-1                    | 5,62                                                     |
| Al-5                    | 5,04                                                     |
| Al-15                   | 4,32                                                     |
| Al-30                   | 3,60                                                     |



Hình 3: Giảm độ nhiễu xạ X. ray của mẫu Al-1 nung ở 800°C, 900°C



Hình 4: Giảm độ nhiễu xạ tia X của mẫu Al-5; Al-15 và Al-30 nung ở 1000°C

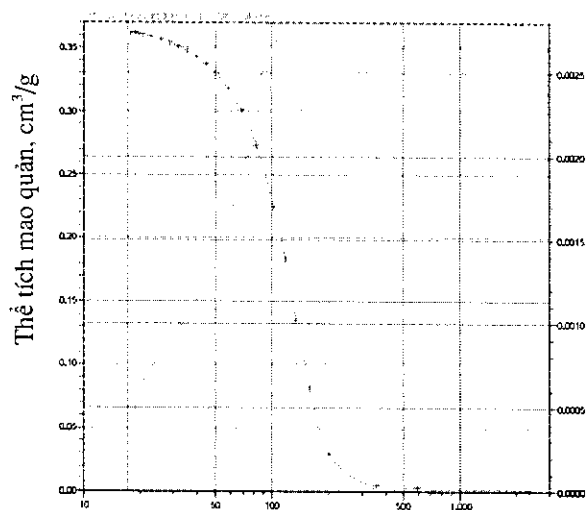
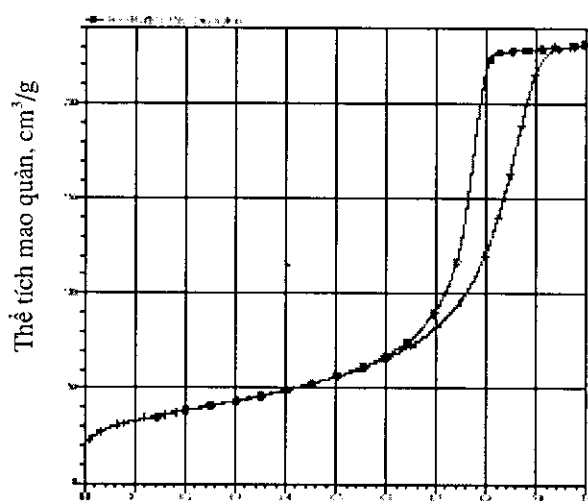
Từ kết quả trên cho thấy, kích thước nano  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  cũng phụ thuộc vào thời gian già hoá, kéo dài thời gian già hoá thu được các hạt có kích thước nhỏ hơn. Do vậy có thể điều chỉnh được kích thước hạt bằng sự lựa chọn các điều kiện thích hợp từ quy trình tổng hợp và quá trình xử lý mẫu xúc tác rắn.

Diện tích bề mặt riêng, đường kính mao quản và thể tích lỗ xốp của mẫu Al-30 được đưa ra ở hình 5.

Đường đẳng nhiệt kiểu IV đặc trưng cho vật

liệu mesoporous. Với mẫu Al-30 khi nung ở 1000°C có diện tích bề mặt là 346 m<sup>2</sup>/g, thể tích lỗ xốp 0,36 cm<sup>3</sup>/g và đường kính mao quản tương ứng là 6,73 nm.

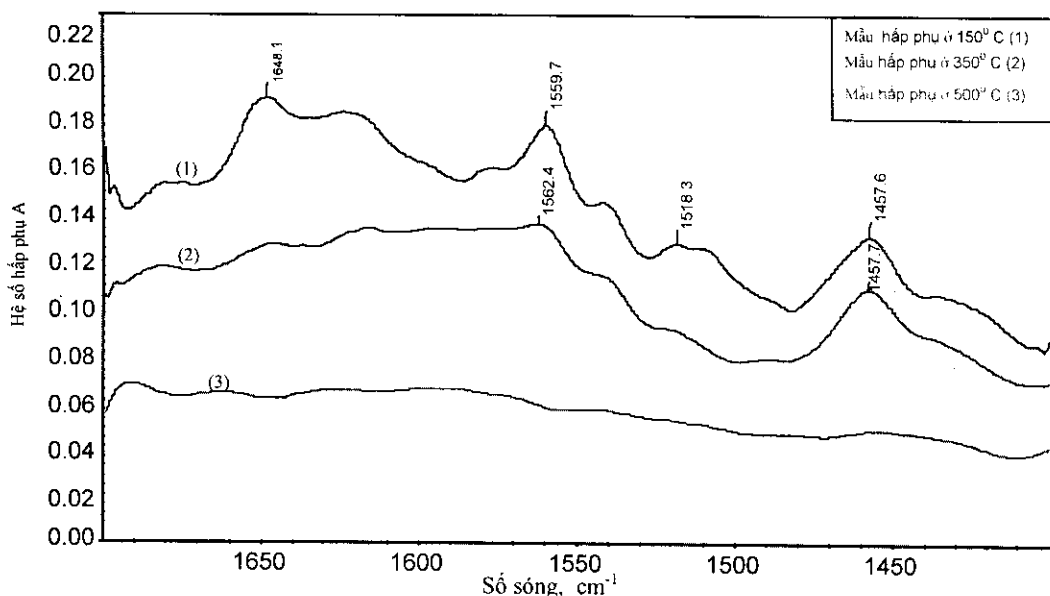
Phổ hồng ngoại của mẫu Al-30 hấp phụ piridin, xuất hiện các pic đặc trưng cho piridin bị hấp phụ trên các tâm axit Lewis. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đó [12]. Hình 6, là phổ IR của piridin bị hấp phụ ở các nhiệt độ khác nhau từ 150 đến 500°C.



Áp suất tương đối ( $P/P_0$ )

Đường kính mao quản, Å

Hình 5: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp  $N_2$  và sự phân bố kích thước mao quản của Al-30



Hình 6: Phổ hồng ngoại IR của piridin bị hấp phụ trên mẫu Al-30

Như vậy, ở nhiệt độ  $150^\circ\text{C}$  có 2 loại tâm axit Lewis và tâm axit Bronsted đặc trưng ở  $1648,1\text{ cm}^{-1}$  và  $1518,3\text{ cm}^{-1}$ . Khi nhiệt độ tăng khả năng hấp phụ piridin giảm xuống. Điều đó chứng tỏ rằng lực axit của các tâm axit liên quan trực tiếp đến nhiệt độ mà tại đó piridin được duy trì. Khi nhiệt độ tăng đến  $350^\circ\text{C}$ , mẫu Al-30 hấp phụ piridin vẫn được duy trì. Và nhiệt độ tiếp tục tăng, quá trình dehidrat hoá xảy ra và số tâm

Bronsted chuyển dần thành tâm Lewis. Tâm axit Lewis do nhôm nằm trong cấu trúc quyết định.

Bảng 2 đưa ra độ chuyển hoá và độ chọn lọc của  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  trong phản ứng isome hoá xiclohexen. Mặc dù có sự khác nhau không nhiều về cấu trúc tinh thể  $\text{Al}_2\text{O}_3$  khi thời gian kết tinh khác nhau Al-1; Al-10; Al-15; Al30, nhưng có sự khác biệt rất lớn trong phản ứng

chuyển hoá xiclohexen. Sự chuyển hoá tăng cùng với thời gian già hoá mẫu tăng, hoạt tính xúc tác tốt nhất xuất hiện trên mẫu với thời gian già hoá 30 ngày. Trong khi đó, hoạt tính xúc tác thấp nhất tương ứng với mẫu xúc tác khi thời gian già hoá là 1 ngày, mặc dù, cả 2 mẫu xúc tác đều có sự tạo thành cấu trúc tinh thể  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Sản phẩm isome hoá xiclohexen thu được chủ yếu là metylxiclopenten, tuy nhiên, với mẫu xúc tác  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  với thời gian già hoá 30 ngày xuất hiện một lượng nhỏ sản phẩm no là metylxiclohexan, điều này có thể giải thích thông qua cơ chế về sự chuyển dịch hidro. Mặt khác, quá trình isome hoá xiclohexen được thực

hiện trên tâm axit Lewis, kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả đo phổ hồng ngoại của piridin bị hấp phụ trên bề mặt mẫu. Như vậy, có thể thấy rằng tính chất axit của  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  liên quan đến mật độ các tâm axit Lewis khi thời gian già hoá mẫu khác nhau, qua đó cũng chỉ ra rằng các tâm axit Lewis giữ vai trò chính mang lại hoạt tính cho phản ứng isome hoá xiclohexen.

Do vậy, có thể cho rằng quá trình xử lý già hoá tiền chất nhôm ban đầu có thể điều chỉnh được các loại tâm axit. Số lượng và sự xuất hiện các loại tâm sẽ phụ thuộc vào đặc thù của từng phản ứng riêng biệt.

Bảng 2: Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác của  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  trong phản ứng isome hoá xiclohexen

| Mẫu xúc tác | Độ chuyển hoá, %<br>mol | Độ chọn lọc, % mol |                  |
|-------------|-------------------------|--------------------|------------------|
|             |                         | Metylxiclopenten   | Metylxiclopentan |
| Al-1        | 2,5                     | 100                | 0,0              |
| Al-5        | 5,7                     | 100                | 0,0              |
| Al-15       | 12,4                    | 99,03              | 0,7              |
| Al-30       | 30,5                    | 99,0               | 0,8              |

#### IV - KẾT LUẬN

- Đã điều chế được Boehmit bằng phương pháp sol-gel, điều kiện tối ưu với mẫu già hoá 30 ngày cho diện tích bề mặt  $346 \text{ m}^2/\text{g}$ , thể tích lỗ xốp  $0,36 \text{ cm}^3/\text{g}$  và đường kính mao quản tương ứng là  $6,73 \text{ nm}$ . Kết quả này cũng được nhận thấy trên hình ảnh nhiễu xạ XRD.

- Nhận thấy các tâm axit Lewis xuất hiện trên mẫu xúc tác  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  qua kết quả đo phổ hồng ngoại (IR) đã hấp phụ piridin. Lực và số lượng tâm axit phụ thuộc vào thời gian già hoá mẫu. Số lượng piridin hấp phụ giảm khi nhiệt độ tăng lên. Mẫu hấp phụ piridin được duy trì ở  $350^\circ\text{C}$ . Tuy nhiên, đặc tính axit tốt nhất không chỉ liên quan đến các thông số cấu trúc mà còn liên quan đến việc tạo ra các loại tâm axit mới trong suốt quá trình già hoá mẫu.

- Hoạt tính xúc tác trong phản ứng isome hoá xiclohexen cho thấy, tính chất axit trong mẫu xúc tác rắn  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  liên quan đến mật độ các tâm axit Lewis. Độ chọn lọc của sản phẩm

không giống nhau khi kéo dài thời gian kết tinh, khi đó xuất hiện một lượng nhỏ sản phẩm no. Các sản phẩm này xuất hiện được giải thích thông qua cơ chế chuyển dịch hidro, ở đó có thể do các tâm axit khác nhau. Do vậy, xử lý già hoá mẫu có thể điều khiển được các tâm axit Lewis.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. T. Kotanigawa, M. Yamamoto, M. Utiyama, H. Hattori, K. Tanabe. Appl. Catal., 1, 185 (1981).
2. K. Hellgardt, D. Chadwick. Ind. Eng. Chem. Res., 37, 405 (1998).
3. K. Jiratova, L. Beranek. Appl. Catal., 2, 125 (1982).
4. G. M. Pajonk. Catal. Today, 35, 319 (1997).
5. M. Schneider, A. Baiker. Catal. Rev. Sci. Eng., 37 (4), 515 (1995).
6. M. Yada, H. Hiyoshi, K. Ohe, M. Machida, T. Kijima. Inorg. Chem., 36, 5565 (1997).

7. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *Chem. Mater.* 11, 2813 (1999).
8. Z. Zang, T. J. Pinnavaia. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 12294 (2002).
9. J. Livage. *Catal. Today*, 41, 3 (1998).
10. X. Bokhimi, J. A. Toledo-Antonio, M. L. Guzmán, B. Mar, F. Hernández, J. Navarrete. *J. Solid State Chem.*, 161, 319 (2001).
11. X. Bokhimi, J. Sánchez-Valente. *J. Solid State Chem.*, 166, 182 (2002).
12. S. H. Elder, F. M. Cot, Y. Su, S. M. Heald, A. M. Tyryshkin, M. K. Bowman, Y. Gao, A. G. Joly, M. L. Balmer, A. C. Kolwaite, K. A. Magrini, D. M. Blake. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 5138 (2000).