

NGHIÊN CỨU ĐẶC TÍNH HÓA LÝ CỦA HỆ OXIT HỖN HỢP V-Mg-O

Đến Tòa soạn 19-4-2007

NGUYỄN ANH VŨ, HOÀNG MINH TÙNG, NGUYỄN THỊ MINH HIỀN

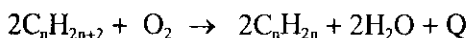
Phòng thí nghiệm Công nghệ Lọc Hóa dầu và Vật liệu Xúc tác, Trường ĐHBK Hà Nội

SUMMARY

Vanadium – Magnesium mixed oxides used for the oxidative dehydrogenation was synthesized by impregnation method. Characterization of catalysts was determined by serial model techniques such as XRD, TPR-H₂, TPD-NH₃, FT-IR and N₂ physisorption. The result of XRD showed that V₂O₅ phase was inhibited in the V-Mg-O mixed oxides prepared with impregnation method. FT-IR spectra and TPR-H₂ profile showed the present of isolated VO₄ tetrahedral species in surface mixed oxide, which enhance catalytic activity of ODH reaction.

I - MỞ ĐẦU

Phản ứng oxidehydro hóa là một phản ứng mới được quan tâm trong những năm gần đây vì các ưu điểm vượt trội của nó so với phản ứng dehydro hóa thông thường, đặc biệt là dehydro hóa các hydrocacbon nhẹ C₂-C₄ sản xuất các olefin tương ứng. Phản ứng oxydehydro hoá (ODH) là phản ứng dehydro hoá với sự có mặt của oxi:



Rất nhiều hệ xúc tác cho phản ứng ODH đã được nghiên cứu và đánh giá trên các công trình nghiên cứu trong nước và quốc tế trong đó chủ yếu dựa trên hệ xúc tác oxit và hỗn hợp oxit trên các chất mang khác nhau [7 - 9]. Trong phần này, chúng tôi tập trung nghiên cứu về đặc tính của hệ hỗn hợp oxit vanadi - magiê. Hoạt tính xúc tác của chúng đối với phản ứng ODH sẽ được trình bày trong công trình tiếp theo.

II - THỰC NGHIỆM

MgCl₂.6H₂O khan hoà tan hoàn toàn vào nước thành dung dịch muối tại nhiệt độ 80°C có khuấy từ. Dung dịch muối được kết tủa với NH₄OH nồng độ 30% tại pH = 9, 10. Mg(OH)₂

được già hóa trong 48 giờ tại nhiệt độ phòng, sau đó lọc rửa, sấy qua đêm tại 170°C, nung đến 600°C trong 6 giờ, tốc độ gia nhiệt 3°C/phút thu được MgO có màu trắng.

Hỗn hợp oxit vanadi – magiê tổng hợp từ Mg(OH)₂ được thêm vào dung dịch amoni vanadat 1 M với lượng vanadat tương ứng để thu được hỗn hợp có các thành phần vanadat tăng dần 10, 30, 50, 70% khối lượng. Hỗn hợp bay hơi trong 2 giờ tại 80°C, sấy qua đêm tại 170°C và nung đến 600°C trong 6 giờ, tốc độ gia nhiệt 5°C/phút, kết quả thu được các hỗn hợp oxit có màu vàng cam ký hiệu lần lượt 10VM, 30VM, 50VM, 70VM.

III - CÁC PHƯƠNG PHÁP HÓA LÝ ĐÁNH GIÁ ĐẶC TÍNH XÚC TÁC

1. Xác định phân bố mao quản và diện tích bề mặt bằng phương pháp hấp phụ vật lý N₂ tại 77 K trên thiết bị ASAP 2010 Micromeritics.

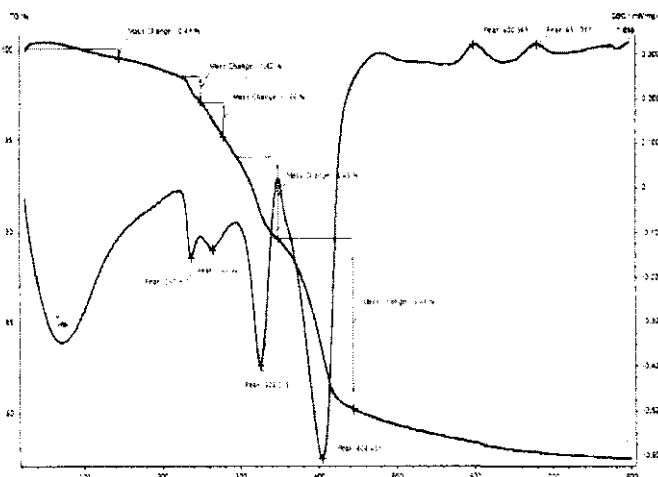
2. Xác định cấu trúc pha bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên thiết bị XRD D8 Advance Bruker, góc quét 2θ từ 5 đến 75°.

3. Khả năng khử hóa trong H₂ theo chương trình nhiệt độ TPR-H₂ trên thiết bị Autochem 2920, Micromeritics. Xấp xỉ 0,5 gram mẫu được

xử lý đến 300°C trong dòng He 25 ml/phút sau đó tiến hành khử từ nhiệt độ phòng đến 850°C trong dòng 40 ml/phút khí hỗn hợp 10% H₂/Ar. Lượng khí H₂ tiêu thụ cho quá trình khử được xác định bằng detector TCD.

4. Xác định cấu trúc các tiểu phân VO₄ trên bề mặt xúc tác bằng phương pháp hồng ngoại trên thiết bị FTIR 6700 - Thermo Nicolet.

IV - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 1: Giản đồ TG/DSC của mẫu 70VM

Bảng 1: Diện tích bề mặt riêng và phân bố mao quản

Mẫu	Lượng V ₂ O ₅ trong mẫu, %KL	S _A , m ² /g	V _p , cm ³ /g	D _p , Å		
				1	2	3
MgO	0	71,2	0,305	39	92	126
10VM	10	87,7	0,461	28	87	240
30VM	30	89,2	0,404	34	89	232
50VM	50	51,4	0,725	32	-	237
70VM	70	38,2	0,737	35	-	240

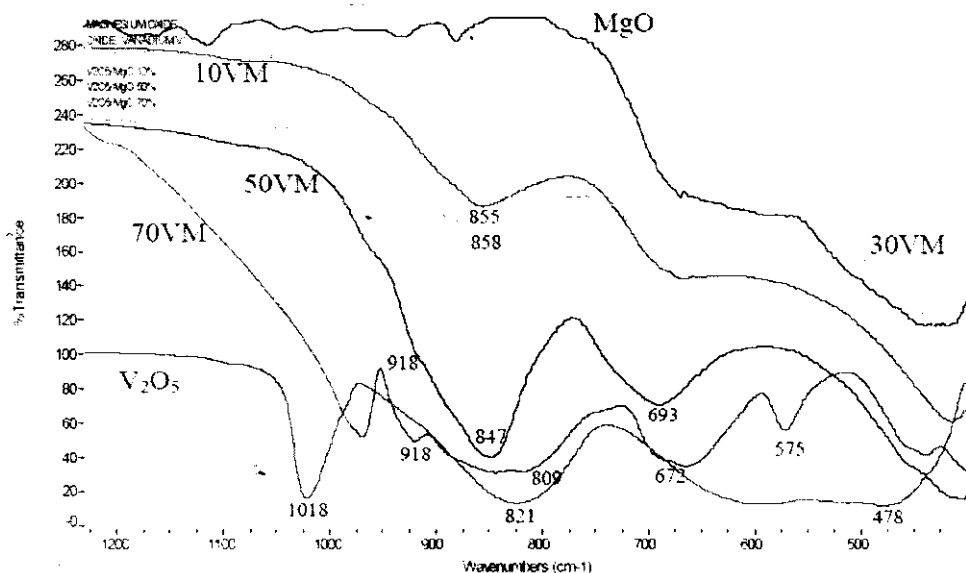
S_A là diện tích bề mặt của mẫu tính bằng phương trình BET; V_p là thể tích mao quản trung bình; D_p là đường kính mao quản, tính theo đường nhà hấp phụ.

Giản đồ TG/DTA trình bày trong hình 1, tốc độ gia nhiệt 10°/phút, đến 800°C, cho thấy xuất hiện hai trạng thái chuyển pha tại 480°C và 540°C sau đó đạt ổn định tại 600°C. Từ kết quả phân tích nhiệt, chúng tôi chọn phương pháp chuẩn bị mẫu như sau: mẫu sau khi ngâm tẩm, sấy ở 170°C trong 12 giờ, nung theo chương trình nhiệt độ đến 600°C, tốc độ gia nhiệt 5°C/phút, giữ tại 600°C trong 6 giờ.

Phân bố kích thước mao quản của MgO tại bảng 1 cho thấy có ba vùng mao quản rõ rệt 39

Å, 92 Å và 126 Å. Nhận thấy khi hàm lượng V₂O₅ tăng thì diện tích bề mặt của xúc tác tăng, tuy nhiên, khi hàm lượng V₂O₅ tăng từ 50% đến 70% thì diện tích bề mặt giảm, điều này được giải thích là khi hàm lượng V₂O₅ tăng sẽ che lấp và làm giảm bớt số các mao quản cỡ nhỏ và trung bình trong MgO và do đó làm tăng rõ rệt số mao quản lớn (> 200 Å), tăng thể tích mao quản và dẫn đến làm giảm diện tích bề mặt riêng của mẫu. Như vậy khi thay đổi hàm lượng V₂O₅ trong hỗn hợp Mg-V-O, dẫn đến sự thay

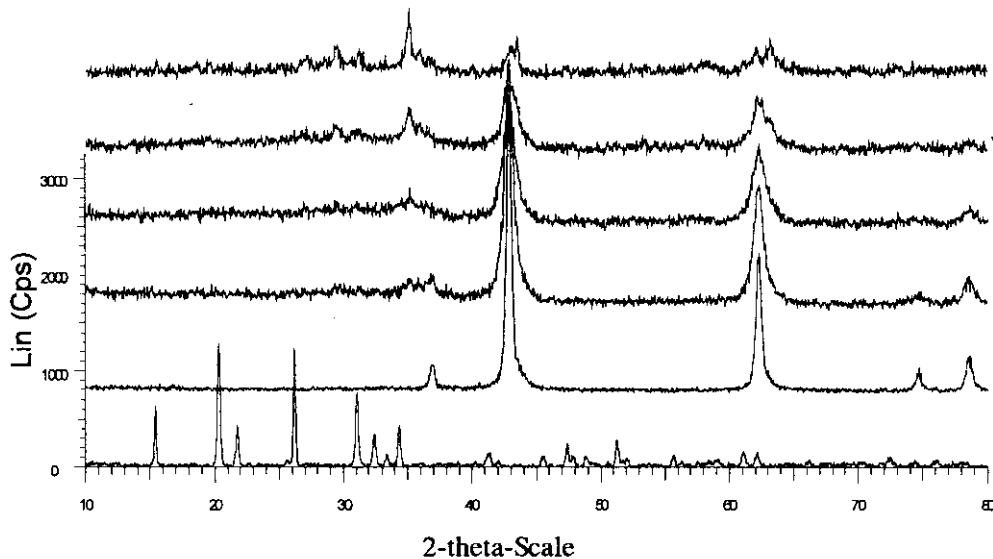
đối diện tích bề mặt và cấu trúc mao quản của hệ.



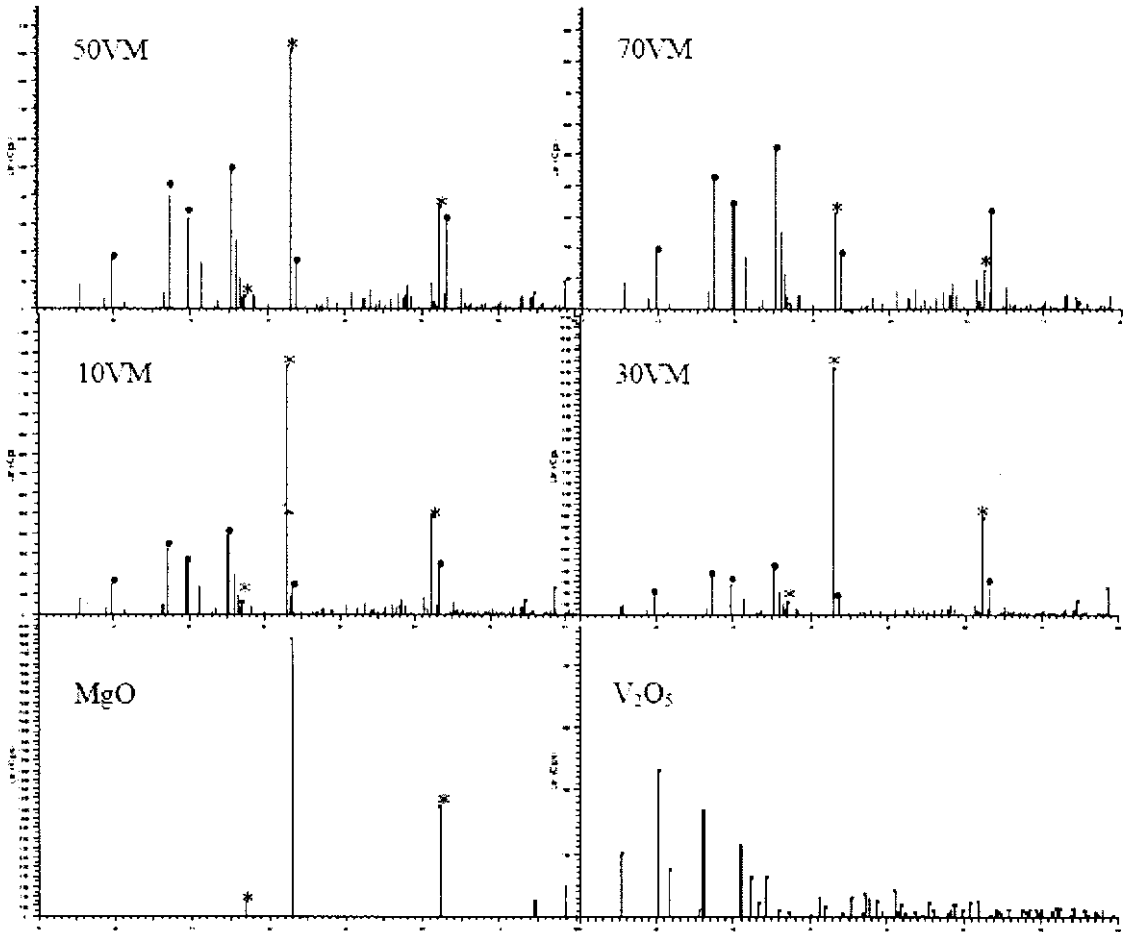
Hình 2: Phổ FTIR kết hợp của các mẫu nghiên cứu

Đánh giá cấu trúc bề mặt của hệ xúc tác nghiên cứu bằng FTIR trong dải số sóng từ 400 - 1200 cm^{-1} . Đối với V_2O_5 xuất hiện dao động tại các số sóng 1018, 821 và 478 cm^{-1} . Đối với mẫu 70VMg xuất hiện dao động tại 972, 918, 847, 809, 672, 575 và 478 cm^{-1} là đặc trưng dao động của nhóm orthovanadat [6, 10], cũng theo

[6, 10], dao động 1018 cm^{-1} xuất hiện rất mạnh trên V_2O_5 là đặc trưng cho dao động của nhóm liên kết V=O không thấy xuất hiện trong các mẫu VMgO ngay cả khi hàm lượng V_2O_5 đạt tới 70%, điều này cho thấy sự khác biệt về đặc tính cấu trúc bề mặt của mẫu hỗn hợp VMgO với mẫu V_2O_5 .



Hình 3: Phổ XRD tổng hợp của các mẫu V_2O_5 , MgO 10VM, 30VM, 50VM, 70VM (lần lượt từ dưới lên)



Hình 4: Phổ nhiễu xạ tia X của hỗn hợp V-Mg-O nung trong 6 giờ tại 600°C
 Các pic (*) đặc trưng cho pha MgO, (•) đặc trưng cho pha $Mg_3V_2O_8$.

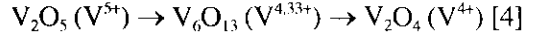
Thêm nữa, quan sát phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu phân tích trên giản đồ 4 cho thấy xuất hiện một pha duy nhất $Mg_3(VO_4)_2$ trên các mẫu VM và cường độ pha tăng dần khi tăng hàm lượng V_2O_5 trên mẫu. Sự khác biệt trên giải thích sự khác nhau về cấu trúc bề mặt của các mẫu nghiên cứu. Cấu trúc V_2O_5 gồm cation V^{5+} liên kết đôi oxi $V=O$, cấu trúc này dễ dàng tạo thành dạng $O=V=O$ trên bề mặt khi có sự xuất hiện oxi [4]. Đối với mẫu 15VM, pha chính vẫn là pha MgO do tỷ lệ Mg/V lớn. Tuy nhiên khi hàm lượng V_2O_5 đạt 30%, bắt đầu nhận thấy trên phổ đồ XRD xuất hiện rõ ràng pha Mg orthovanadat. Sự hình thành pha $Mg_3V_2O_8$ ở đây cùng với sự hình thành các tiểu phân VO_4 trên bề mặt mẫu được đặc trưng bằng dao động tại

bước sóng 858 cm^{-1} (tại hình 2) của các mẫu VM theo tác giả [11] là các cấu tử hoạt tính chính cho phản ứng ODH. Điều này được giải thích là do các phân tử HC hấp phụ lên bề mặt xúc tác và được hoạt hóa bởi oxi bề mặt của các tiểu phân VO_4 sau đó, tách một nguyên tử H ra khỏi liên kết của HC tạo thành gốc alkyl HC và nhóm OH bề mặt. Đây là cơ chế để hình thành Olefin trong phản ứng ODH [1].

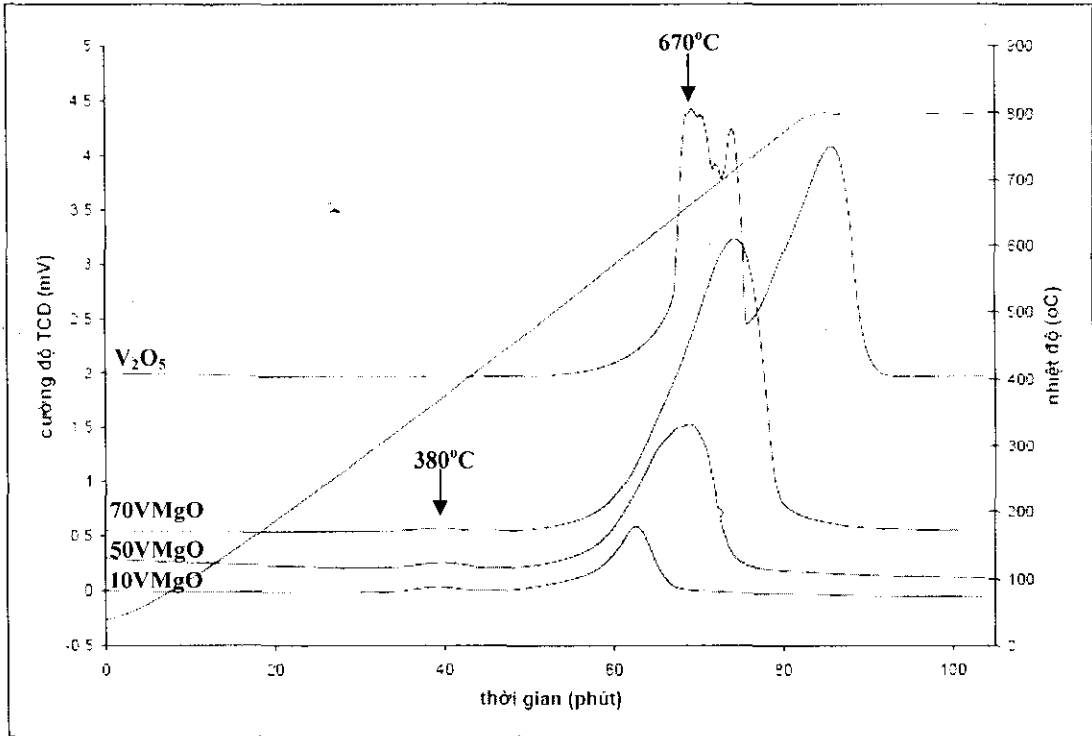
Sự khác nhau về cấu trúc pha giữa vanadi oxit và các mẫu VM là một khẳng định tại sao lại sử dụng các hệ xúc tác trên cơ sở V-Mg-O cho phản ứng oxi dehidro hóa hidrocarbon nhẹ với cấu tử hoạt tính chính là các tiểu phân VO_4 [2, 3].

Nghiên cứu quá trình khử của các mẫu nghiên cứu bằng phương pháp khử hóa chương trình nhiệt độ trong hidro. Từ giản đồ khử và bảng 2 cho thấy mẫu V_2O_5 chỉ bắt đầu khử tại khoảng $550^\circ C$ và đạt cực đại tại $650^\circ C$, đối với pic khử thứ nhất, và đạt các cực đại tại các nhiệt độ tiếp theo là $720^\circ C$ và $800^\circ C$.

Các bước khử này lần lượt như sau:



Với các mẫu VMgO xuất hiện pic khử đầu tiên tại nhiệt độ rất thấp $350^\circ C$ và cực đại tại $380^\circ C$. Điều này cho thấy với cấu trúc hoàn toàn khác của mẫu VM, quá trình khử đầu tiên được giải thích là sự khử của các tiểu phân VO_4 trên bề mặt xúc tác, sau đó mới đến quá trình khử của V^{5+} trong khối $Mg_3V_2O_8$ [3].



Hình 5: Giản đồ khử hóa theo chương trình nhiệt độ của các mẫu V-Mg-O và V_2O_5

Bảng 2: Nhiệt độ khử cực đại (ở trên, in thường) và lượng H_2 tiêu tốn tương ứng (in đậm, ở dưới) của các mẫu phân tích bằng TPR

Mẫu	Pic 1	Pic 2	Pic 3
V_2O_5	678 60,7	717,5 48,5	799 129,6
10VM	365 1,68	595 21,05	----
30VM	372 1,65	653 67,33	----
50VM	376 1,62	678 103,46	----
70VM	362 0,38	708 148,6	----

Nghiên cứu TPR cho thấy sự khác biệt một cách rõ ràng về cấu trúc và tính chất bề mặt của các mẫu VM và V_2O_5 nghiên cứu.

Từ lượng H_2 tiêu hao đối với từng mẫu VM được tổng hợp trong bảng 2 cho thấy tổng lượng VO_4 trên bề mặt tương ứng với khả năng hoạt tính với phản ứng ODH lớn nhất khi hàm lượng V_2O_5 đạt khoảng 50% khối lượng.

V - KẾT LUẬN

Cấu trúc mao quản và diện tích bề mặt của hệ oxit VMgO bị ảnh hưởng khi thay đổi tỷ lệ MgO/ V_2O_5 trong hỗn hợp. Từ nghiên cứu XRD, FTIR và TPR cho thấy sự khác biệt hoàn toàn về cấu trúc pha, đặc tính bề mặt của các mẫu VMgO nghiên cứu với V_2O_5 khi xuất hiện pha $Mg_3V_2O_8$ với sự hình thành các tiểu phân VO_4 trên bề mặt là cấu tử hoạt tính chính cho phản ứng ODH các hydrocacbon nhẹ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. M. Lopez Nieto, P. Concepcion, A. Dejoz, F. Melo. *Catalysis Today*, 61, 361 (2000).
2. T. Blasco, J. M. Lopez Nieto. *Applied catalysis A: General*, 216, 277 (2001).
3. A. Corma, J. M. Lopez Nieto, N. Paredes. *Journal of Catalysis*, 144, 425 (1993).
4. J. Haber, M. Witko, R. Tokarz. *Applied Catalysis A: General*, 157, 3 - 22 (1997).
5. E. A. Mamedov, V. Cortes Corberab. *Applied catalysis A: General*, 127, 1 - 40 (1995).
6. L. Balderas-Tapia, J. A. Wang, I. Hernandez-Perze, G. G. Aguilar-Rios. *Materials Letter*, 58, 3034 (2004).
7. Owen R. Evans, Alexis T. Bell, T. Don Tilley. *Journal of Catalysis*, 226, 292 (2004).
8. B. Solsona a, A. Dejoz b, M. I. Vázquez b, F. Márquez a, J. M. López Nieto. *Applied Catalysis A: General* 208, 99 (2001).
9. A. Pérez Pujol, R. X. Valenzuela, A. Fuerte, E. Wloch, A. Kubacka, Z. Olejniczak, B. Sulikowski, V. Cortés Corberán. *Catalysis Today*, 78, 247 (2003).
10. Xingtao Gao, P. Ruiz, Qui Xin, Xiexian Guo, B. Delmon. *Journal of Catalysis*, 148, 56 (1994).
11. G. Buaca, *Catalysis Today*, 27, 457 (1996).