

ĐẶC TRƯNG VÀ TÍNH CHẤT CỦA XÚC TÁC $\text{Pt/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL

Đến Tòa soạn 31-8-2006

NGÔ THỊ THUẬN¹, PHẠM XUÂN NÚI²

¹Trường Đại học khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Trường Đại học Mỏ - Địa chất

SUMMARY

*The catalysts with 1.0 wt% amounts of Pt supported on $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ (ZrO_2 70 wt%; Al_2O_3 17.5 wt%; ZrO_2 12.5 wt%) prepared by sol-gel in the isomerization of *n*-heptane. The catalysts were characterized by N_2 physisorption, XRD, TPR and FT-IR of adsorbed pyridine. The preparation of ZrAlW mixed oxides by sol-gel favored the high dispersion of WO_3 and the stabilization of zirconia in the tetragonal phase. The Al_2O_3 incorporation avoided the formation of monoclinic WO_3 bulk phase and increase surface area of the catalysts. Various oxidation states of WO_3 species coexist on the surface of the catalysts after calcination. The improvement in the activity of Pt/ZrAlW catalysts is ascribed to a moderated acid strength and acidity, which can be correlated to the coexistence of W^{6+} and reduced-state WO_x species. Selectivity results showed that the catalyst produced 2MH, 3MH and the high octane 2,3DMP, 2,4DMP isomers.*

I - MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây việc nghiên cứu, tổng hợp xúc tác cho quá trình isome hóa *n*-parafin đóng một vai trò rất quan trọng trong công nghiệp reforming xúc tác, vì sản phẩm của quá trình này làm tăng chỉ số octan trong xăng [1, 2]. Hiện nay, công nghiệp đang sử dụng xúc tác cho quá trình isome hóa là $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được clo hóa và Pt hoặc Pd/Mordenit. Tuy nhiên, do cảnh báo của môi trường, hệ xúc tác lưỡng chức $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$, trong đó clo có trong thành phần Al_2O_3 dễ bị phân huỷ khi ngộ độc nước tạo HCl gây độc hại và ăn mòn thiết bị. Mặt khác, xúc tác Pt hoặc Pd/Mordenit lại có hoạt tính xúc tác kém khi quá trình isome hóa thực hiện ở nhiệt độ cao và cho hiệu suất phản nhánh thấp.

Trong các công trình nghiên cứu trước [3, 4] chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu quá trình isome hóa trên cơ sở chất mang zirconi sunfat hóa và hệ xúc tác này có hoạt tính khi thực hiện

quá trình isome hóa ở nhiệt độ thấp, nhưng hoạt tính xúc tác của chúng lại không bền. Theo Barton và các cộng sự [5], xúc tác Pt trên hỗn hợp chất mang zirconi vonfram oxit có hoạt tính trong quá trình hidroisome hóa khi thực hiện ở nhiệt độ vừa phải. Tuy nhiên, với diện tích bề mặt nhỏ và lực axit mạnh, dẫn đến độ chọn lọc của sản phẩm isome hóa không cao. Do vậy, việc tăng diện tích bề mặt và tạo ra vật liệu xúc tác có lực axit vừa phải là rất cần thiết cho quá trình isome hóa các *n*-parafin nhẹ. Qua tìm hiểu chúng tôi nhận thấy, việc thêm Al_2O_3 vào hỗn hợp chất mang oxit $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$ nhằm tăng diện tích bề mặt và cải thiện tính axit cho đến nay vẫn chưa có công trình nào nghiên cứu một cách đầy đủ. Để cải thiện 2 yếu tố trên, thì quy trình tổng hợp xúc tác đóng một vai trò hết sức quan trọng, vì hoạt tính xúc tác không những phụ thuộc vào quá trình tương tác giữa các chất mang mà còn phụ thuộc vào sự tương tác giữa chất mang với xúc tác kim loại.

Chính vì vậy, trong công trình nghiên cứu này chúng tôi sử dụng phương pháp sol-gel trong quy trình tổng hợp xúc tác Pt/ZrO₂-Al₂O₃-WO₃ và nghiên cứu mối tương quan giữa hoạt tính của xúc tác đến độ chọn lọc của quá trình isome hóa *n*-heptan từ các xúc tác tổng hợp được.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp xúc tác Pt/ ZrO₂-Al₂O₃-WO₃

• Nguyên liệu

- Aluminum-tri-sec-but oxit (ATB)
- Etanol C₂H₅OH 98%;
- Dung dịch NH₃ 28%;
- Dung dịch amoni metavanframat (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀.nH₂O;
- Muối ZrOCl₂.8H₂O;
- H₂PtCl₆;
- Nước cất.

• Quy trình tổng hợp

Hỗn hợp chất mang oxit ZrO₂-Al₂O₃-WO₃ (kí hiệu là ZrAlW) với 70%ZrO₂; 17,5%Al₂O₃ và 12,5% WO₃ theo khối lượng. Quá trình được tiến hành như sau:

Hoà tan amoni metavanframat vào dung dịch NH₃ 15% để quá trình thủy phân xảy ra hoàn toàn, thêm tiếp dung dịch ZrOCl₂.H₂O và khuấy liên tục trong 2 h, lọc và tách các tạp chất, thu được dung dịch trong suốt (dung dịch 1).

Hoà tan aluminum tri-sec-butoxit (ATB) trong etanol, dung dịch được khuấy trong 4 h và duy trì ở nhiệt độ 60°C (dung dịch 2).

Cho dung dịch (1) vào dung dịch (2) và tiếp tục khuấy trong 8 h, duy trì ở nhiệt độ 35°C, sau đó nhỏ từ từ dung dịch NH₃ 28% vào hỗn hợp cho đến pH ≈ 10. Hỗn hợp được ủ sau 24 h tại nhiệt độ phòng. Gel được lọc, rửa nhiều lần cho hết ion Cl⁻ và sấy qua đêm ở 110°C và nung ở 800°C trong 4 h. Thu được hỗn hợp chất mang oxit ZrO₂-Al₂O₃-WO₃ (ZrAlW).

Tiến hành tẩm 1%Pt lên hỗn hợp oxit

ZrAlW bằng dung dịch H₂PtCl₆. Sau khi tẩm mẫu được sấy khô theo 2 bước: Bước 1, sấy ở 60°C trong 4 h và sau đó tiếp tục nâng nhiệt độ đến 100°C trong 2 h. Bước 2, nung mẫu ở 550°C trong 3 h. Xúc tác thu được kí hiệu là Pt/ZrAlW.

2. Các phương pháp vật lí đặc trưng xúc tác

a) Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD)

Phổ nhiễu xạ ronghen được ghi trên máy HUT-PCM Brucker D8, sử dụng ống tia ronghen bằng Cu với bước sóng K_α = 1,5406 Å, góc quét 2θ thay đổi từ 5 ÷ 55°, tốc độ quét 0,2°/s.

b) Phương pháp giải hấp NH₃ theo chương trình nhiệt độ (TPD)

Đo độ axit của mẫu bằng phương pháp giải hấp NH₃ theo chương trình nhiệt độ (TPD) trên máy Micromeritics AUTOCHEM II 2920 (Mỹ). Tiến hành giải hấp NH₃ bằng cách nâng nhiệt độ dòng khí He lên 500°C với tốc độ gia nhiệt 10°/phút.

c) Phương pháp xác định bề mặt riêng theo BET

Đường đẳng nhiệt hấp phụ N₂ được ghi trên máy Micromeritics ASAP 2010. Quá trình hấp phụ ở nhiệt độ -196°C (77 K); áp suất 770 mmHg; lưu lượng khí mang 25 ml/phút. Chế độ phân tích vật lý tĩnh đa điểm trong N₂ lỏng, mẫu được xử lý chân không ở 120°C trong vòng 4 h và 350°C trong vòng 9 h trước khi đo.

d) Phổ hồng ngoại IR hấp phụ piridin

Phổ hồng ngoại IR-piridin của mẫu xúc tác được tiến hành tại Petrochemical and Catalysis Material Laboratory, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

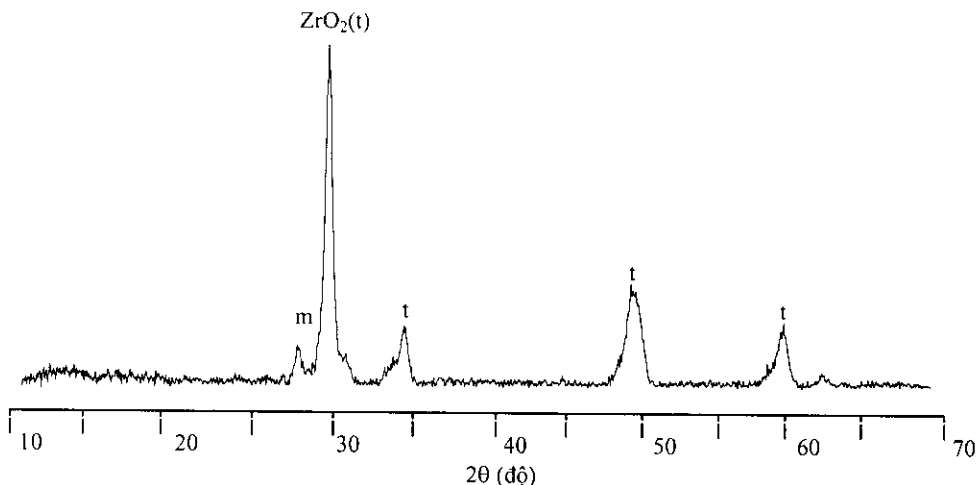
e) Phương pháp khử theo chương trình nhiệt độ (TPR)

Đo tính chất oxi hóa khử theo chương trình nhiệt độ (TPR) được tiến hành trên máy Micromeritics AUTOCHEM II 2920 (Mỹ). Mẫu xúc tác (khoảng 200 mg) được khử trong dòng khí H₂ (40 ml/phút) đồng thời được gia nhiệt theo chương trình nhiệt độ (10°C/phút) ở 25°C lên 800°C.

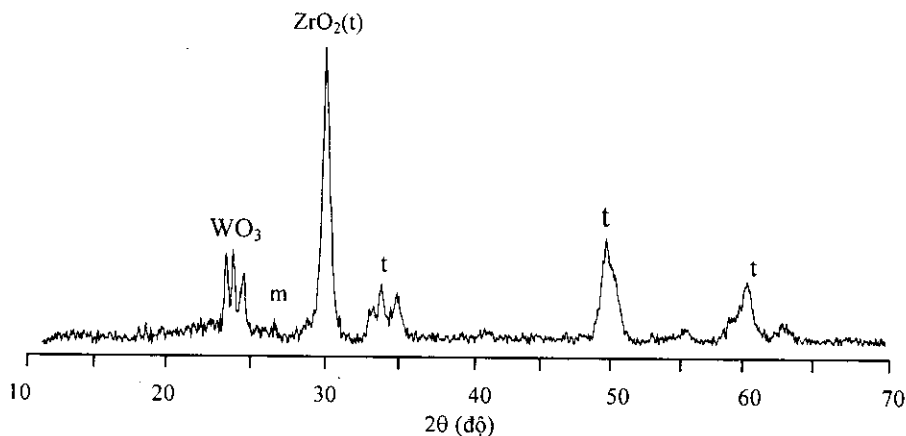
II - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả đo diện tích bề mặt cho thấy xúc tác Pt/ZrAlW có diện tích bề mặt thực sự tăng ($119 \text{ m}^2/\text{g}$) so với xúc tác Pt/ZrW ($67 \text{ m}^2/\text{g}$). Như vậy, có thể nhận thấy việc thêm Al_2O_3 vào hỗn hợp có ảnh hưởng đến cấu trúc bên ngoài của $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$ (ZrW). Mặt khác, qua giản đồ nhiễu xạ của mẫu xúc tác này (hình 1) không nhận thấy pic nhiễu xạ đặc trưng cho pha tinh thể Al_2O_3 và chỉ thấy xuất hiện pik duy nhất đặc trưng cho pha tứ diện nghiêng của tinh thể ZrO_2 . Qua đó có thể khẳng định chất mang oxit ZrAlW đã có sự hợp nhất giữa các thành phần oxit trong vật liệu và WO_3 có khả năng phân tán cao trên bề mặt hỗn hợp zirconium nhôm oxit.

Ảnh nhiễu xạ nhiễu xạ của xúc tác Pt/ZrW được biểu diễn ở hình 2, góc đo trong vùng nhỏ $2\theta = 23,3; 23,8$ và $24,5^\circ$ đặc trưng cho pha tinh thể của WO_3 trên chất mang oxit ZrW, điều này cho thấy bằng phương pháp tẩm dung dịch amoni metavanphamat lên ZrO_2 đã hình thành các pha tinh thể WO_3 riêng biệt. Mặt khác, cũng trên giản đồ này nhận thấy pic nhiễu xạ trong vùng $50,5^\circ$ có cường độ pic rộng và cao hơn so với pic tương ứng của xúc tác Pt/ZrAlW, điều này đã chứng tỏ có sự hợp nhất các thành phần nhôm oxit và zirconium vonfram oxit làm biến đổi thành phần vật liệu xúc tác, tạo ra vật liệu xúc tác có kích thước hạt tinh thể ZrO_2 nhỏ hơn so với kích thước tinh thể ZrO_2 trên xúc tác ZrW.

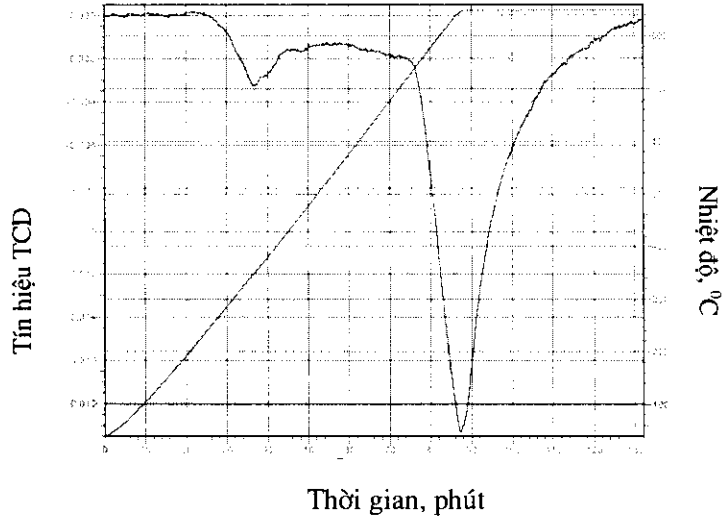


Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ nhiễu xạ của mẫu xúc tác Pt/ZrAlW



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ nhiễu xạ của mẫu xúc tác Pt/ZrW

Cường độ pic khử TPR của xúc tác Pt/ZrAlW (hình 3) tương ứng với 2 khoảng nhiệt độ, pic khử tập trung trong khoảng nhiệt độ 400°C được xác nhận là sự khử một số vi tinh thể WO_3 [6, 7]. Pic trong khoảng rộng $t = 600 \div 900^\circ\text{C}$ được xác nhận là sự khử các nhóm dime vonframát trong phối trí tứ diện [6, 8]. Khi cường độ pic khử ở nhiệt độ cao hơn 800°C được xác định là quá trình khử nhóm monome vonframát riêng biệt trong phối trí tứ diện mà phối trí này có liên kết mạnh với zirconium và nhôm oxit [6, 8].



Hình 3: Giảm độ TPR của mẫu xúc tác Pt/ZrAlW

Hoạt tính xúc tác của Pt/ZrAlW được thực hiện trên phản ứng isome hóa *n*-heptan. Kết quả đưa ra ở bảng 1.

Bảng 1: Thành phần % các sản phẩm isome hóa *n*-heptan trên xúc tác Pt/ZrW và Pt/ZrAlW (1% Pt; 12,5% WO_3 ; 17,5% Al_2O_3 ; $t_{pr} = 200^\circ\text{C}$; tốc độ thể tích 2 h^{-1})

	Pt/ZrW	Pt/ZrAlW
Các sản phẩm nhẹ $C_1 \div C_4$	2,29	0,2
2,4-dimetyl pentan (2,4-DMP)	1,32	2,93
2,3-dimetyl pentan (2,3-DMP)	2,43	1,64
3-metyl hexan (3-MH)	15,54	13,47
2-metyl hexan (2-MH)	3,85	4,76
<i>n</i> -heptan	74	76
Metyl xiclohexan	0,57	1,0
Độ chuyển hoá	26	24
Độ chọn lọc*	89	95

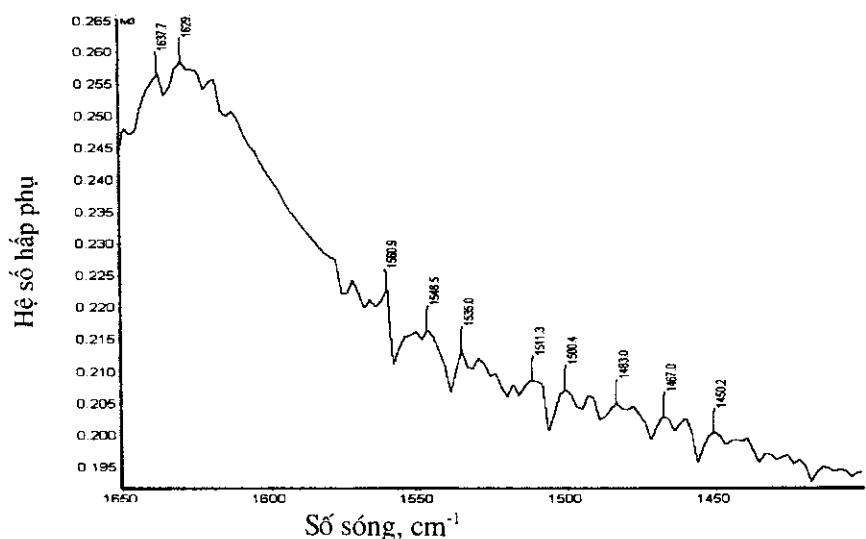
*Độ chọn lọc được tính theo 2,3-DMP; 2,4-DMP; 2-MH và 3-MH.

Có thể nhận thấy độ chuyển hóa trên xúc tác Pt/ZrW cao hơn so với Pt/ZrAlW (khoảng 2%) nhưng độ chọn lọc sản phẩm isome hóa trên xúc tác này lại giảm xuống 6%. Độ chuyển hóa tăng và độ chọn lọc giảm trên Pt/ZrW đã chứng tỏ lực và tâm axit trên xúc tác này mạnh hơn so với Pt/ZrAlW, dẫn đến quá trình cracking và tạo thành các sản phẩm nhẹ. Điều này được khẳng định trong phổ hồng ngoại IR-piridin (hình 4),

qua cường độ các pic 1450; 1483 cm^{-1} (tâm Lewis) và 1548 cm^{-1} (tâm Bronsted) những tâm này được duy trì đến nhiệt độ 400°C. Trong khi đó, các dải pik này trên xúc tác Pt/ZrAlW đều bị loại bỏ ở nhiệt độ 300°C, chứng tỏ toàn bộ số tâm Bronsted và tâm Lewis đã bị giảm. Mặt khác, lực axit mạnh xuất hiện trên xúc tác Pt/ZrW là do cùng tồn tại trạng thái W^{5+} với $W^{6+}(WO_3)$ trên bề mặt tinh thể chất mang ZrO_2 .

Sự tồn tại này được thể hiện qua sự xuất hiện pha tinh thể $W_{20}O_{58}(WO_{2.59})$, sự xuất hiện trạng thái W^{5+} trong ZrW là do hiện tượng ngưng tụ bề mặt monome vonframmat thành các polyme [9

- 11]. Do vậy, có thể khẳng định rằng các tâm axit mạnh của xúc tác Pt/ZrW sẽ được phát ra cùng với sự tồn tại trạng thái W^{5+} và W^{6+} liên kết mạnh với Pt.

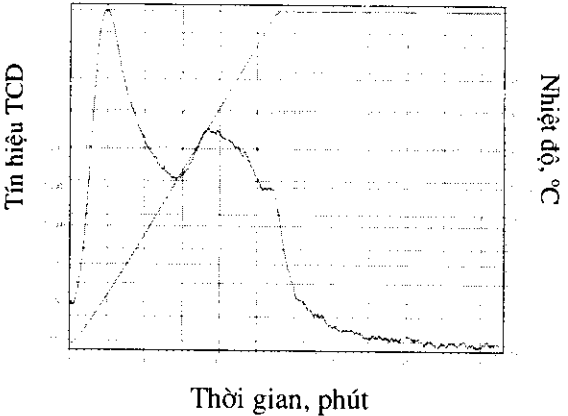


Hình 4: Phổ hồng ngoại IR-piridin của mẫu xúc tác Pt/ZrAlW

Với mục đích thêm nhôm oxit vào hỗn hợp ZrW nhằm tạo ra xúc tác có lực và số tâm axit phù hợp cho quá trình isome hóa *n*-heptan và kết quả đo hấp phụ NH_3 trên xúc tác Pt/ZrAlW (hình 5).

cường độ rất yếu và không rõ ràng. Qua đó, cho thấy lực axit hoàn toàn phù hợp cho quá trình isome hóa này.

Nguyên nhân gây ra tính axit yếu của Pt/ZrAlW chính là do lực và số tâm axit trên xúc tác Pt/ZrAlW giảm, sự cùng tồn tại W^{6+} và trạng thái khử WO_x (W^{4+} hoặc trạng thái oxi hóa thấp hơn) hình thành phối trí tứ diện oxo vonframmat [12]. Một nguyên nhân khác làm giảm tính axit của xúc tác là do sự tạo thành tâm bazơ Lewis, tâm này hình thành từ các ion nhôm oxit phối trí chưa bão hòa, trong suốt quá trình nung mẫu ở 800°C. Tâm bazơ Lewis khác cũng xuất hiện dễ dàng qua quá trình dehidrat hóa khi proton liên kết với nguyên tử oxi qua cầu bát diện và các nguyên tử Al tứ diện được kết hợp với nhóm hydroxyl của các nguyên tử Al trong phối trí bát diện [10, 11, 13]. Do đó, bằng quá trình dehidrat hóa thông thường của Al, các nguyên tử Al có cả phối trí bậc 5 (tạo tâm axit Lewis) và các nguyên tử oxi phối trí chưa bão hòa (tạo tâm bazơ Lewis) đều được tạo thành.



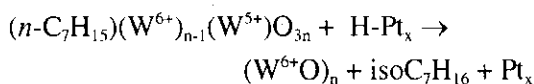
Hình 5: Giản đồ hấp phụ NH_3 theo chương trình nhiệt độ của Pt/ZrAlW

Trên giản đồ TPD- NH_3 , chỉ thấy xuất hiện 2 pic nhọn và rộng ứng với giá trị $T_{max} = 128,6^{\circ}C$ và $421,3^{\circ}C$ chứng tỏ vật liệu xúc tác có tâm axit trung bình. Còn pic ứng với $T_{max} = 561^{\circ}C$ có

Như vậy có thể kết luận rằng, sự xuất hiện của các tâm axit Lewis do trạng thái khử WO_x và các nguyên tử Al có phối trí bậc 5 chưa bão

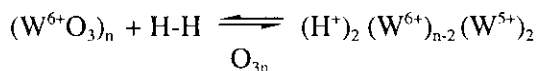
hoà có lực ngang bằng với tâm bazơ Lewis do các ion nhôm oxit phối trí chưa bão hoà. Các kết quả này, hoàn toàn phù hợp với độ chọn lọc sản phẩm khi thực hiện quá trình isome hóa *n*-heptan.

Trên cơ sở những kết quả thu được, có thể nhận thấy quá trình hình thành các sản phẩm isome hóa trên xúc tác Pt/ZrAlW qua các giai đoạn hấp phụ và giải hấp *n*-heptan gần như cân bằng và giới hạn các giai đoạn isome hóa bề mặt trong toàn bộ quá trình hấp phụ và giải hấp này. Do đó, hidro di chuyển dễ dàng qua các giai đoạn làm giảm thời gian tiếp xúc trên bề mặt chất mang của giai đoạn trung gian, dẫn đến quá trình giải hấp các sản phẩm isome hóa trước khi xảy ra quá trình phân cắt β , thậm chí quá trình này xuất hiện ngay trên tâm axit WO_x . Cũng chính tại tâm WO_x này, hidro được định vị và xảy ra sự phân tách trên bề mặt Pt. Quá trình này được mô tả như sau:



Sơ đồ phân tách hidro trên bề mặt Pt tại tâm WO_x

Mặt khác, quá trình hấp phụ hidro xuất hiện trên bề mặt WO_3 và được định vị ở đó để tạo thành các proton H^+ . Quá trình hình thành proton (H^+) biểu diễn như sau:



Sơ đồ phân tách hidro trên tâm WO_x

Có thể thấy, sự hấp phụ các nguyên tử hidro được tạo thành do quá trình phân tách hidro trên bề mặt Pt làm mất một số electron tới tâm axit Lewis WO_3 , tại tâm axit Lewis này điện tích được khử chuyển vị và làm cho proton trở nên ổn định. Như vậy, sự hấp phụ hidro không những giải hấp được các hợp chất trung gian hấp phụ mà còn tạo proton và duy trì các tâm axit Bronsted và chính các tâm này giữ vai trò quan trọng trong quá trình isome hóa *n*-heptan.

IV - KẾT LUẬN

- Quá trình thêm nhôm oxit vào hỗn hợp chất mang ZrW bằng phương pháp sol-gel, đã

thu được chất mang oxit ZrAlW với diện tích bề mặt cao và từ phổ nhiễu xạ rơnghen cho thấy pha tứ diện nghiêng của tinh thể ZrO_2 hoàn toàn chiếm ưu thế. Qua đó khẳng định rằng, nhôm oxit đã làm biến đổi khả năng kết tinh, tránh tạo thành các vi tinh thể WO_3 , thể hiện qua sự phân tán cao của WO_3 trên bề mặt chất mang oxit.

- Hoạt tính xúc tác của Pt/ZrAlW được cải thiện là do sự kết hợp giữa lực và tâm axit. Lực và tâm axit này liên quan đến sự tồn tại đồng thời trạng thái oxi hóa W^{6+} và WO_x (W^{4+} hoặc số oxi hóa thấp hơn) hình thành phối trí tứ diện oxo vonfram và sự xuất hiện tâm bazơ Lewis của nhôm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Corma, J. M. Serra, A. Chica. Catal. Today 81, 405 (2003).
2. Y. Ono. Catal. Today 81, 3 (2003).
3. Ngô Thị Thuận, Phạm Xuân Núi. Các báo cáo khoa học hội nghị xúc tác và hấp phụ toàn quốc, lần thứ 3, Huế, 9/2005, Tr. 185 - 191.
4. Ngô Thị Thuận, Phạm Xuân Núi. Tạp chí Hóa học (đang chờ in)
5. D. G. Barton, E. Iglesia, S. L. Soled, S. Miseo, J. E. Baumgartner, W. E. Gates, G. A. Fuentes and G. D. Meitzner. Stud. Surf. Sci. Catal., 101, 533 (1996).
6. V. M. Benitez, C. A. Querini, N. S. Fyngoli. Appl. Catal. A: Gen., 252, 427 (2003).
7. M. Sun, T. Burgi, R. Cattaneo, R. Prins. J. Catal., 197, 172 (2001).
8. J. Horsley, I. Wachs, J. Brown, G. via, F. Hardcastle. J. Phys. Chem. 91, 4014 (1987).
9. F. Di Gregorio, V. Keller. J. Catal. 225, 45 (2004).
10. C. Bigey, L. Hilaire, G. Maire. J. Catal. 184, 406 (1999).
11. C. Bigey, G. Maire. J. Catal., 196, 224 (2000).
12. E. Iglesia. Proceedings of the XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Mérida, Yucatan, México, Sep. 5-11 (2004).
13. H. Knözinger, P. Ratnasamy. Catal. Rev. 17, 31 (1978).