

NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG XÚC TÁC V_2O_5/TiO_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHẢ HẤP PHỤ THEO CHƯƠNG TRÌNH NHIỆT ĐỘ (TPD)^(*)

PHẠM THANH HUYỀN, ĐÀO VĂN TƯỜNG, HOÀNG TRỌNG YÊM

Khoa CN Hoá học - Đại học Bách Khoa Hà Nội.

(ĐT: 8692441 - Email: pthuyen@mail.hut.edu.vn)

^(*) Bài báo này đang được gửi đăng trên Tạp chí KH và CN, 2003

Chemisorption has been usually used to quantify the number of surface active sites on metal oxide catalysts in general, on vanadia in particular. This article reports the method to determine the number of surface active sites of V_2O_5/TiO_2 catalysts by TPD and explain the role of mono- and polyvanadate species for the oxidation of toluene.

MỞ ĐẦU

Phương pháp hấp phụ hoá học thường được ứng dụng để xác định số tâm hoạt động của oxit kim loại nói chung, của oxit vanadi nói riêng trên bề mặt xúc tác [1]. Các chất bị hấp phụ thường được sử dụng cho mục đích này là O_2 [2-4], NO, NH_3 [5, 6], CH_3OH [1], N_2O [7] ... Nguyên tắc của phương pháp xác định lượng tâm hoạt tính của xúc tác V_2O_5/TiO_2 bằng phương pháp nhả hấp phụ O_2 theo chương trình nhiệt độ (O_2 _TPD) là dựa vào lượng O_2 nhả hấp phụ tại các nhiệt độ khác nhau trên giản đồ O_2 _TPD để xác định được lượng O_2 hấp phụ và từ đó tính được lượng tâm hoạt tính của xúc tác.

Bài báo trình bày kết quả của phương pháp xác định lượng tâm hoạt tính của xúc tác bằng quá trình nhả hấp phụ oxi theo chương trình nhiệt độ và vai trò của các tâm mono- và polyvanadat đối với quá trình oxi hoá Toluen.

THỰC NGHIỆM

Xúc tác V_2O_5/TiO_2 (ký hiệu VxT, trong đó x là % trọng lượng V_2O_5 mang trên TiO_2) được điều chế bằng phương pháp ngâm tẩm. Dung dịch oxalat vanadi được tẩm lên oxit titan (dạng anatas, có diện tích bề mặt $55 m^2/g$), để khô tự nhiên trong vòng 24 giờ, sau đó sấy ở $120^\circ C$ trong 14 giờ. Nghiền và rây lấy cỡ hạt 0,4 - 0,5 mm. Sau đó nung ở $450^\circ C$ trong 3 giờ để chuyển oxalat vanadi về dạng V_2O_5 .

Quá trình nhả hấp phụ Oxi, Toluen và hỗn hợp Oxi-Toluen theo chương trình nhiệt độ được tiến hành trên máy AutoChem II 2920 Micromeritics (Mỹ) tại Phòng thí nghiệm lọc hoá dầu và vật liệu xúc tác, khoa công nghệ Hoá học, Đại học Bách Khoa Hà nội.

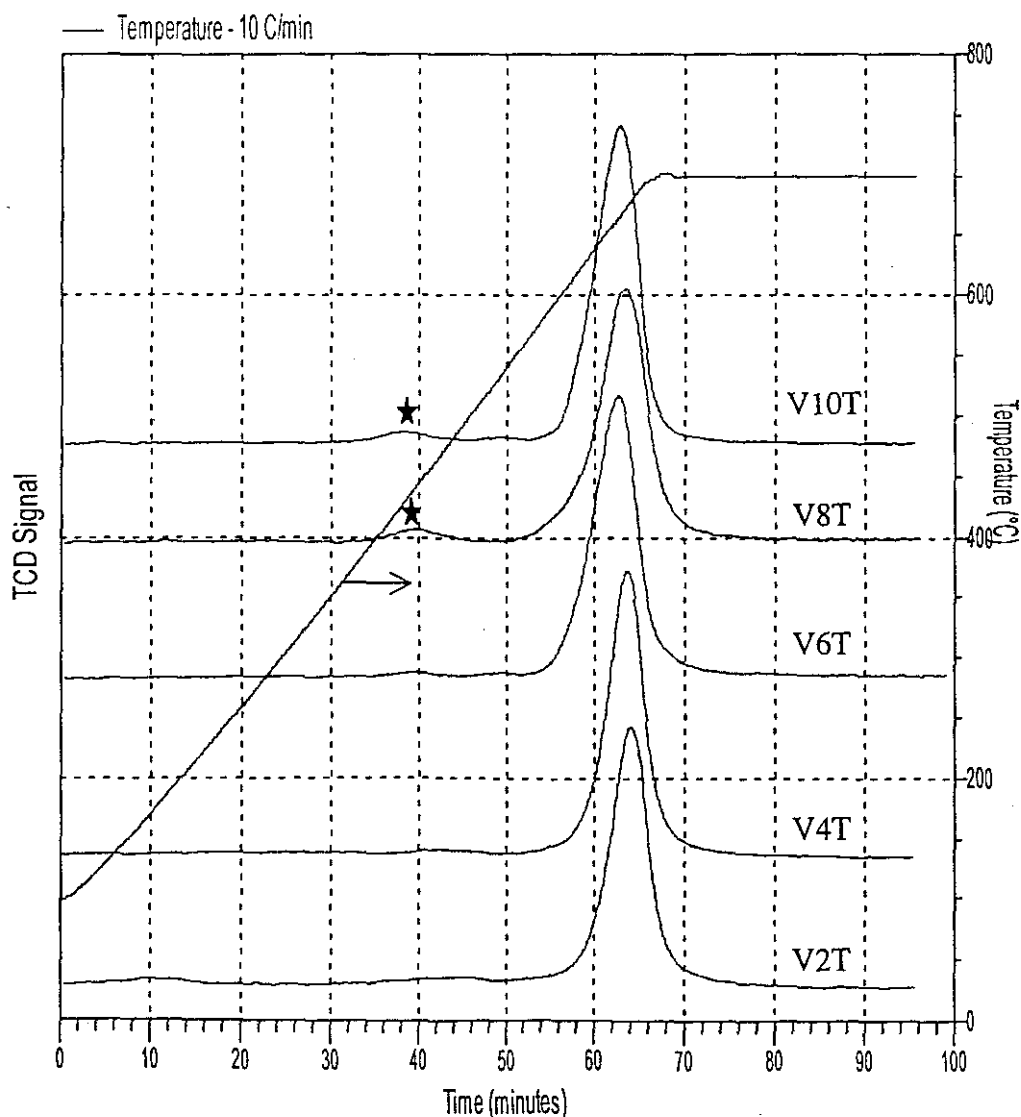
Mẫu xúc tác (200-300 mg) được gia nhiệt đến $300^\circ C$ (30 phút) trong dòng He để làm sạch hơi ẩm và tạp chất bám trên bề mặt. Sau đó được hấp phụ bão hoà O_2 (đối với quá trình O_2 _TPD) hoặc Toluen (đối với quá trình Toluen_TPD) tại nhiệt độ $100^\circ C$ trong 60 phút. Hơi Toluen thu được bằng cách sục Heli qua bình Toluen được ổn nhiệt tại $80-100^\circ C$. Tiếp theo thổi dòng He qua bề mặt mẫu trong 60 phút để đuổi O_2 hoặc Toluen bị hấp phụ vật lý và trong thể tích dư. Quá trình nhả hấp phụ được tiến hành từ nhiệt độ hấp phụ ($100^\circ C$) lên $700^\circ C$ (tốc độ gia nhiệt $10^\circ C/phút$),

giữ ở 700°C trong vòng 30 phút để O₂ và toluen bị nhả hấp phụ hoàn toàn. Hàm lượng khí nhả hấp phụ được theo dõi bằng detector dẫn nhiệt TCD.

Đối với quá trình nhả hấp phụ hỗn hợp Oxi-Toluen, mẫu lần lượt được hấp phụ bão hoà Oxi sau đó là Toluen. Các bước tiến hành tương tự như đối với 2 quá trình trên. Quá trình nhả hấp phụ được tiến hành từ nhiệt độ hấp phụ (100°C) lên 800°C (tốc độ gia nhiệt 10°C/phút). Thu sản phẩm của quá trình nhả hấp phụ tại các khoảng nhiệt độ từ 300-450°C và từ 580-700°C đem phân tích trên sắc ký GC-14B Shimadzu, cột SPB-5, detector FID, nhiệt độ cột 60°C.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.

Quá trình nhả hấp phụ O₂ theo chương trình nhiệt độ được tiến hành ở nhiệt độ từ 100-700°C. Giản đồ O₂-TPD của các mẫu xúc tác VxT được đưa ra trong hình 1.



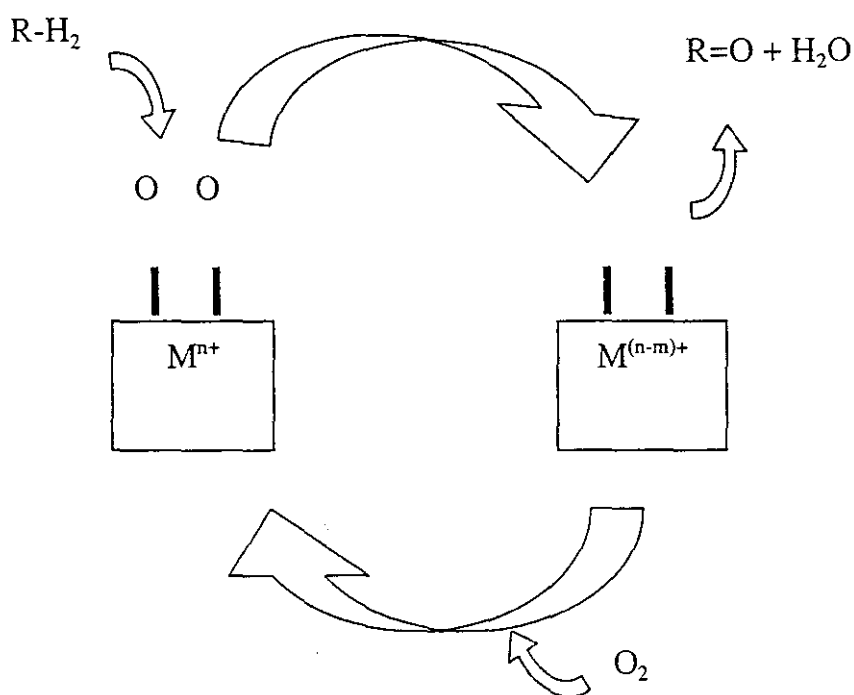
Hình 1. Giản đồ O₂-TPD của mẫu VxT

Giản đồ O₂-TPD của tất cả các mẫu xúc tác đều xuất hiện 1 pic nhả hấp phụ có cường độ lớn tại vùng nhiệt độ cao từ 670-680°C. Pic nhả hấp phụ O₂ ở vùng nhiệt độ thấp hơn (410-430°C)

bắt đầu xuất hiện ở mẫu V6T và tăng dần khi hàm lượng V_2O_5 tăng (thể hiện rõ nhất ở mẫu V8T và V10T).

Theo B. Grzybowska-Swierkosz, khi đưa V_2O_5 lên chất mang, ban đầu khi hàm lượng V_2O_5 thấp trên bề mặt xúc tác chỉ tồn tại dạng monovanadat biệt lập (VO_4), khi tiếp tục tăng hàm lượng V_2O_5 dạng polyvanadat ($[VO_4]_n$) xuất hiện, tiếp theo là V_2O_5 ở dạng vô định hình và tinh thể [8].

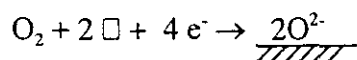
Các mẫu V2T và V4T có hàm lượng V_2O_5 còn thấp, trên bề mặt chỉ tồn tại các tâm monovanadat và trong giản đồ O_2 -TPD chỉ xuất hiện 1 pic nhỏ hấp phụ ở nhiệt độ cao, như vậy, có lẽ pic nhỏ hấp phụ ở nhiệt độ cao ($670-680^\circ C$) tương ứng với sự nhả hấp phụ của O_2 bị hấp phụ mạnh trên các tâm monovanadat biệt lập (VO_4).



Pic nhỏ hấp phụ ở vùng nhiệt độ thấp hơn ($410-430^\circ C$) có thể tương ứng với sự nhả hấp phụ của O_2 bị hấp phụ yếu trên các tâm polyvanadat ($[VO_4]_n$) (vì pic này chỉ xuất hiện ở các mẫu có hàm lượng V_2O_5 cao).

Lượng polyvanadat tăng khi hàm lượng V_2O_5 tăng và do vậy làm tăng cường độ của pic nhỏ hấp phụ O_2 ở vùng nhiệt độ thấp ($410-430^\circ C$). Tuy nhiên khi chuyển sang trạng thái che phủ đa lớp (V10T) thì trên bề mặt xúc tác sẽ xuất hiện các tinh thể V_2O_5 , do vậy làm giảm khả năng hấp phụ O_2 lên các tâm polyvanadat và làm giảm cường độ pic nhỏ hấp phụ O_2 ở vùng nhiệt độ thấp.

Khi hấp phụ lên bề mặt xúc tác, oxi có thể tương tác với các tâm hoạt động trên bề mặt xúc tác (ký hiệu \square) để tạo thành oxo mạng lưới (O^{2-}) theo phương trình sau:



Dựa vào lượng O_2 nhả hấp phụ ta có thể xác định được lượng O_2 hấp phụ và từ đó tính ra số tâm oxit kim loại hoạt động theo hệ số tỉ lượng: $O_2/\text{tâm hoạt động} = 1/2$ (bảng 1).

Bảng 1: Số tâm oxit vanadi bề mặt tính theo lượng O_2 nhả hấp phụ.

Mẫu xúc tác	Polyvanadat ($T_{\max} = 410-430^\circ\text{C}$)		Monovanadat ($T_{\max} = 670 - 680^\circ\text{C}$)	
	mmol O_2/g_{xt}	mmol $(VO_2)_n/g_{xt}$	mmol O_2/g_{xt}	mmol VO_2/g_{xt}
V2T	0,035	0.070	2,264	4,528
V4T	0.068	0.136	2,298	4,596
V6T	0,087	0,174	2,315	4,630
V8T	0,115	0,230	2,387	4,774
V10T	0,097	0,194	2,302	4,604

Khi hàm lượng V_2O_5 tăng, số tâm polyvanadat và monovanadat trên bề mặt tăng và đạt giá trị cực đại tại mẫu V8T ứng với trạng thái che phủ đơn lớp, khi chuyển sang trạng thái che phủ đa lớp lượng tâm polyvanadat và monovanadat đều giảm xuống.

Theo chúng tôi, chính các tâm xúc tác có khả năng hấp phụ oxi yếu (các tâm nhả hấp phụ oxi ở nhiệt độ thấp) mới đóng vai trò xúc tác cho phản ứng oxi hoá. Bởi theo cơ chế Mars-van Krevelen [9-13], trong quá trình oxi hoá hydrocacbon các xúc tác oxit sẽ tham gia vào một chu trình oxi hoá - khử. Trước tiên các oxit sẽ nhường các oxi mạng lưới của mình (O^{2-}) cho hydrocacbon (oxit kim loại bị khử) để chuyển về trạng thái hoá trị thấp hơn, sau đó chúng sẽ bị oxi hoá bởi oxi để chuyển về trạng thái oxi hoá ban đầu. Như vậy, chỉ có tâm xúc tác dễ dàng tham gia vào quá trình oxi hoá khử thì mới đóng vai trò xúc tác.

Hình 2. Cơ chế Mars-van Krevelen đối với quá trình oxi hoá hydrocacbon trên xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp [10]

Để làm sáng tỏ hơn nữa nhận định trên, chúng tôi cũng đã tiến hành nghiên cứu quá trình nhả hấp phụ theo chương trình nhiệt độ đối với toluen và hỗn hợp toluen-oxi. Quá trình hấp phụ được tiến hành ở nhiệt độ 100°C , quá trình nhả hấp phụ theo chương trình nhiệt độ từ $100-800^\circ\text{C}$ với tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$. Giản đồ nhả hấp phụ oxi, toluen và hỗn hợp oxi-toluen trên mẫu xúc tác V8T được đưa trong hình 3.

Như đã trình bày ở phần trước, trên giản đồ O_2 -TPD xuất hiện 2 pic nhả hấp phụ. Pic thứ nhất xuất hiện ở vùng nhiệt độ thấp 410°C , tương ứng với sự nhả hấp phụ của oxi bị hấp phụ yếu trên các tâm polyvanadat. Pic thứ 2 tại 670°C tương ứng với sự nhả hấp phụ của oxi bị hấp phụ mạnh trên các tâm monovanadat.

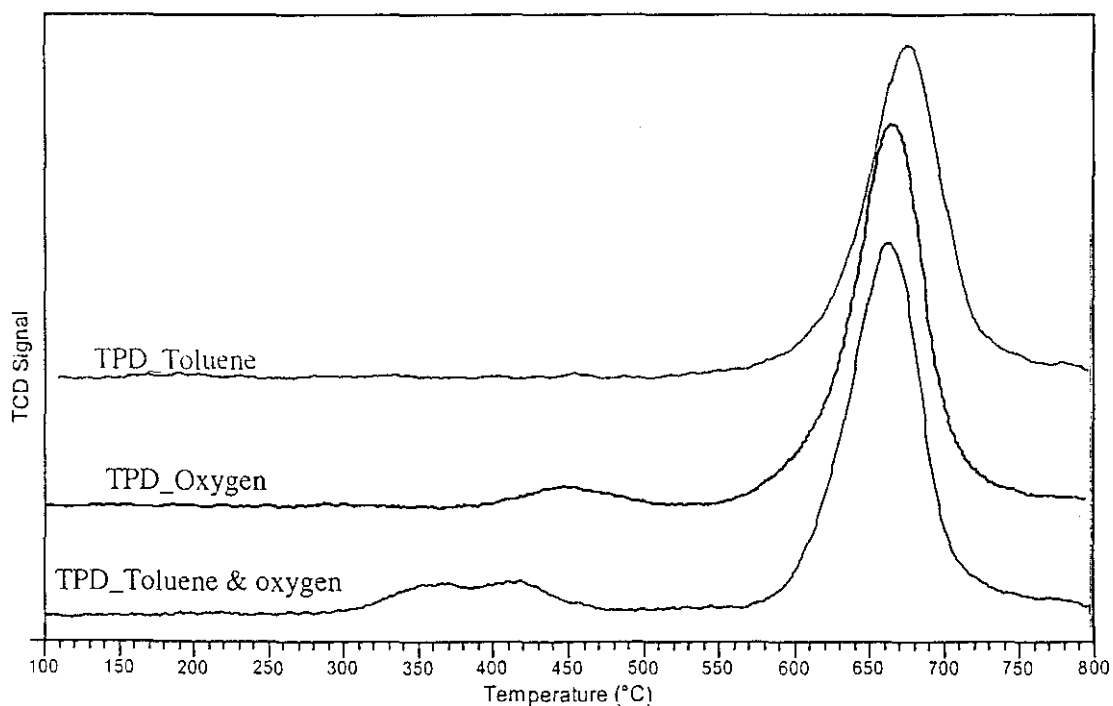
Trên giản đồ Toluene-TPD ta thấy Toluene chỉ nhả hấp phụ ở nhiệt độ cao 680°C , có thể khi không có mặt oxi, toluene chỉ hấp phụ trên các tâm monovanadat.

Khi hấp phụ đồng thời Toluene và Oxi và nâng nhiệt độ để tiến hành nhả hấp phụ, Toluene và oxi bị hấp phụ trên bề mặt xúc tác sẽ tham gia vào phản ứng oxi hoá, trên giản đồ nhả hấp phụ

xuất hiện 3 pic tại 370, 420 và 670°C. Chúng tôi đã tiến hành thu các khí bị nhả hấp phụ tại các khoảng nhiệt độ này và tiến hành phân tích sắc ký

Kết quả cho thấy 2 pic nhả hấp phụ ở nhiệt độ thấp 370 và 420°C, tương ứng với sự nhả hấp phụ của benzaldehyt và axit benzoic. Pic nhả hấp phụ ở nhiệt độ cao (670-680°C) tương ứng với sự nhả hấp phụ của CO_x.

Điều này cho thấy sự có mặt của Oxi đã làm thay đổi tính chất hấp phụ của V8T đối với Toluene. Khi không có mặt oxi, toluen chỉ hấp phụ trên các tâm monovanadat (nhả hấp phụ ở nhiệt độ cao). Khi có mặt oxi, toluen sẽ bị hấp phụ lên cả các tâm polyvanadat, và kết quả là trên giản đồ 'Toluen-Oxi_TPD' xuất hiện sản phẩm của quá trình oxi hoá toluen (nhả hấp phụ ở vùng nhiệt độ thấp).



Hình 3. Giản đồ Toluen-O₂ TPD của mẫu V8T

Như vậy, các tâm polyvanadat sẽ xúc tác cho phản ứng oxi hoá không hoàn toàn toluen thành benzaldehyt và axit benzoic, còn các tâm monovanadat sẽ xúc tác cho phản ứng oxi hoá Toluene thành CO_x.

KẾT LUẬN

- Bằng phương pháp nhả hấp phụ oxi theo chương trình nhiệt độ có thể xác định được lượng tâm hoạt tính cho quá trình oxi hoá của hệ xúc tác V₂O₅/TiO₂. Lượng tâm hoạt tính tăng và đạt cực đại tại mẫu xúc tác V8T tương ứng với trạng thái che phủ đơn lớp bề mặt.

- Các tâm polyvanadat là tâm có độ hoạt tính mạnh cho quá trình oxy hoá toluen thành benzaldehyt và axit benzoic, còn các tâm monovanadat là tâm hấp phụ rất mạnh (bền), có thể không đóng vai trò xúc tác cho phản ứng oxy hoá chọn lọc.

LỜI CẢM ƠN.

Tác giả xin chân thành cảm ơn Ban giám đốc và các đồng nghiệp Phòng thí nghiệm lọc hoá dầu và vật liệu xúc tác, Khoa công nghệ Hoá học, Trường đại học Bách Khoa Hà nội đã tạo điều kiện cho chúng tôi hoàn thành công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Laura E. Briand, William E. Farneth, Israel E. Wachs, *Catalysis Today* 62 (2000) 219–229
- [2] V. A. Shvets, M. E. Sarichev, V. B. Kazansky, *Journal of catalysis* 11 (1968) 378-379.
- [3] B.S. Parekh, S.W. Weller, *Journal of catalysis* 47 (1977) 100-108.
- [4] K. Ramanathan, S.W. Weller, *J. Catal.* 95 (1985) 249-259.
- [5] N.Y. Topsoe, H. Topsoe, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 151 (1995) 226-240.
- [6] N.Y. Topsoe, J.A. Dumesic, H. Topsoe, *J. Catal.* 151 (1995) 241-252.
- [7] Paul A.W., Clyde Orr, "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Micromeritics Instrument Corp., USA(1997).
- [8] B. Grzybowska-Swierkosz, *Appl. Catal. A: General* 157 (1997) 263-310.
- [9] Israel E. Wachs, Bert M. Wechluyen, *Appl. Catal. A: General* 157 (1997) 67-90.
- [10] E.M. Gaigneaux, H.M. Abdel Dayem, E. Godard, P. Ruiz, *Applied Catalysis A: General* 202 (2000) 265–283
- [11] Paul J. Gellings , Henny J.M. Bouwmeester, *Catalysis Today* 58 (2000) 1–53
- [12] Bruce C. Gates, James R. Katzer, G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill book company(1979).
- [13] R. J. Farrauto, C. H. Bartholomew, *Fundamental of Industrial Catalytic Processes*, Blackie Academic & Professional, (1997).