NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT HÓA LÝ CỦA XÚC TÁC OXIT KIM LOẠI TRONG PHẢN ỨNG OXY HÓA SÂU P-XYLEN

Lý Thị Hồng Giang[1], Lưu Cẩm Lộc và Hồ Sĩ Thoảng[2]

ABSTRACT

The Complete oxidation of p-xylene in the presence of H_2O and H_2S has been investigated. Its physico-chemical properties of metallic oxide catalysts have been examined from nitro isotherm adsorption at 77K (the BET method), pulse titration analysis, and temperature program reduction. The results showed that the ideal crystal size causing high conversion of p-xylene was 135-325A^0. When this value was too high, the p-xylene conversion reduced dramatically. In addition, Al_2O_3 and MnO_2 did not affect structures of catalysts, but they have a very important role in preventing the reductions of metallic oxides.

Keywords: metallic oxide catalysts, activity, stability, structures

Title: Investigation of physico-chemical properties of metallic oxide catalysts for complete oxidation

TÓM TẮT

Các tính chất hóa lý của xúc tác trước phản ứng và sau phản ứng trong các điều kiện khác nhau: không có tạp chất, có hơi nước, và có khí H_2S được nghiên cứu bằng các phương pháp BET (BRUNAUER-EMMETT-TELLER), chuẩn độ xung, khử chương trình nhiệt độ (TPR). Kết quả nghiên cứu cho thấy xúc tác có hoạt tính cao khi kích thước tinh thể đạt giá trị tối ưu 135-325A^0. Nguyên nhân giảm hoạt tính của xúc tác là do các ion kim loại trong xúc tác bị khử tạo nên những tinh thể có kích thước quá lớn. Chất mang không ảnh hưởng đến cấu trúc của xúc tác mà có vai trò quan trọng trong việc cản trở quá trình khử các oxit kim loại trong xúc tác làm cho xúc tác có độ bền làm việc cao.

Từ khóa: xúc tác oxit kim loại, hoạt tính, độ bền, cấu trúc

1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Các tính chất hóa lý của xúc tác có ảnh hưởng đáng kể đến tính chất xúc tác và khả năng ứng dụng của chúng vào thực tế. Một nhược điểm hiện nay vẫn tồn tại trong nghiên cứu xúc tác đó là khả năng lặp lại các kết quả trong điều chế xúc tác chưa cao. Điều đó là do các đặc trưng hóa lý của xúc tác chưa được xác định hay xác định một cách chưa đầy đủ, cho nên nội dung bài báo này là nghiên cứu tính chất hóa lý của các xúc tác oxit kim loại trong phản ứng oxi hóa sâu p-xylen để thiết lập được mối quan hệ giữa thành phần, tính chất hóa lý và đặc tính xúc tác nhằm tạo cơ sở khoa học cho việc điều chế xúc tác hiệu quả cao ứng dụng trong thực tế.

2 THỰC NGHIỆM

Các oxit kim loại được mang trên chất mang γ-Al_2O_3 và MnO_2 bằng phương pháp tẩm ướt.Các dung dịch tẩm được sử dụng là: $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, $Cr(NO_3)_3.3H_2O$, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, và $Ce(SO_4)_2.4H_2O$. Khối lượng muối nitrate của các kim loại tẩm

[1] Khoa Khoa học, Trường Đại học Cần Thơ
[2] Viện Công nghệ Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

ướt được tính sao cho hàm lượng của mỗi oxit kim loại trong một mẫu xúc tác là 10%. Sau khi tẩm, hỗn hợp được phơi khô trong không khí. Sau đó được sấy ở 120^{o}C trong 4 giờ nhằm làm mất nước trong xúc tác và tinh thể muối. Xúc tác tiếp tục được nung trong không khí ở 450^{o}C trong 1giờ 30 phút nhằm định vị các oxit kim loại trong hệ xúc tác. Xúc tác được đem đi giã và rây lấy phân đoạn 0,32 – 0,63 mm, và được bảo quản trong bình hút ẩm.

Phản ứng oxi hóa p-xylen được tiến hành trên sơ đồ dòng vi lượng ở nhiệt độ 390^{o}C. Tốc độ dòng khí tổng là 12 l/h. Nồng độ của p-xylen là 5,5 g/m^3 nồng độ hơi nước trong dòng không khí là 14 g/m^3, nồng độ H_2S là 16,7 g/m^3. Khối lượng xúc tác là 1 gam. Thành phần hỗn hợp phản ứng được phân tích trên sắc ký khí HP 6890.

2.1 Xúc tác đơn oxit kim loại

K1. 10%CuO/γ-Al_2O_3 K5. 10%CuO/MnO_2

K2. 10%Cr_2O_3/γ-Al_2O_3 K6. 10%Cr_2O_3/MnO_2

K3. 10%NiO/γ-Al_2O_3 K7. 10%NiO/MnO_2

K4. 10%CeO_2/γ-Al_2O_3 K8. 10%CeO_2/MnO_2

2.2 Xúc tác lưỡng oxit kim loại

K9. 10%CuO+10%Cr_2O_3/γ-Al_2O_3 K15. 10%CuO+10%Cr_2O_3/MnO_2

K10. 10%CuO+10%NiO/γ-Al_2O_3 K16. 10%CuO+10%NiO/MnO_2

K11. 10%Cr_2O_3+10%NiO/γ-Al_2O_3 K17. 10%Cr_2O_3+10%NiO/MnO_2

K12. 10%CuO+10%CeO_2/γ-Al_2O_3 K18. 10%CuO+10%CeO_2/MnO_2

K13. 10%Cr_2O_3+10%CeO_2/γ-Al_2O_3 K19. 10%Cr_2O_3+10%CeO_2/MnO_2

K14. 10%NiO+10%CeO_2/γ-Al_2O_3 K20. 10%NiO+10%CeO_2/MnO_2

2.3 Xúc tác đa oxit kim loại

K21. 10%CuO+10%Cr_2O_3+10%NiO/γ-Al_2O_3

K22. 10%CuO+10%Cr_2O_3+10%NiO/MnO_2

Các tính chất hóa lý của xác tác được nghiên cứu bằng các phương pháp hấp phụ BET, chuẩn độ xung, và khử chương trình nhiệt độ TPR.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Bề mặt riêng và bán kính lỗ xốp của xúc tác

3.1.1 Trước phản ứng

Diện tích bề mặt riêng của γ-Al_2O_3 và MnO_2 tương ứng bằng 252 và 11 g/m^2. Bán kính lỗ xốp trung bình của hai vật liệu này không khác nhau nhiều (22 và 25A^0). Bán kinh lỗ xốp trung bình của tất cả các xúc tác đơn và lưỡng oxit thay đổi trong khoảng 24–30 A^0, của K21 và K22 tương ứng là 38 và 24 A^0. Với kích thước lỗ xốp như trên cho phép các phân tử lớn như p-xylen đi sâu vào trong mao quản và

sử dụng được bề mặt nội. Ngoài ra γ-Al_2O_3 và MnO_2 có độ bền nhiệt lớn nên ngăn ngừa được sự dính kết và kết tinh.

Bảng 1: Bề mặt riêng (S_{BET}, g/m^2) của xúc tác oxit kim loại trước phản ứng

Xúc tác đơn oxit								
Kí hiệu	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8
S_{BET},g/m^2	184	188	275	140	9	9	12	6

Xúc tác lưỡng oxit												
Kí hiệu	K9	K10	K11	K12	K13	K14	K15	K16	K17	K18	K19	K20
S_{BET},g/m^2	167	210	177	125	64	133	6	10	10	9	4	12

Xúc tác đa oxit		
Kí hiệu	K21	K22
S_{BET},g/m^2	113	18

Diện tích bề mặt riêng của γ-Al_2O_3 và MnO_2 tương ứng bằng 252 và 11 g/m^2. Bán kính lỗ xốp trung bình của hai vật liệu này không khác nhau nhiều (22 và 25A^0). Bán kinh lỗ xốp trung bình của tất cả các xúc tác đơn và lưỡng oxit thay đổi trong khoảng 24–30 A^0, của K21 và K22 tương ứng là 38 và 24 A^0. Với kích thước lỗ xốp như trên cho phép các phân tử lớn như p-xylen đi sâu vào trong mao quản và sử dụng được bề mặt nội. Ngoài ra γ-Al_2O_3 và MnO_2 có độ bền nhiệt lớn nên ngăn ngừa được sự dính kết và kết tinh.

Khi mang các oxit kim loại lên chất mang, diện tích bề mặt của xúc tác thay đổi. Nhìn chung các xúc tác mang trên Al_2O_3 vẫn có bề mặt lớn hơn nhiều so với khi chúng được mang trên MnO_2. Đối với xúc tác mang trên γ-Al_2O_3, các oxit kim loại CuO, Cr_2O_3, đặc biệt là CeO_2 đã làm giảm bề mặt riêng của xúc tác nhưng NiO thì làm tăng diện tích bề mặt của xúc tác. Nguyên nhân là do NiO có bề mặt riêng lớn nhất và lớn hơn cả chất mang γ-Al_2O_3 còn CuO, Cr_2O_3, CeO_2 có bề mặt riêng nhỏ hơn chất mang.

Tuy nhiên tính chất này không đúng với xúc tác mang trên MnO_2. Mặc dù các oxit, trừ CeO_2, đều có S_{BET} lớn hơn nhiều so với chất mang nhưng diện tích bề mặt riêng của các xúc tác lại xấp xỉ hoặc nhỏ hơn MnO_2. Điều này là do S_{BET} của MnO_2 nhỏ hơn nhiều so với các oxit khác và với khối lượng của nó chiếm 80-90% nên nó đã quyết định bề mặt của xúc tác.

Đối với xúc tác đa oxit kim loại, diện tích bề mặt của K21 nhỏ hơn các xúc tác đơn (K1-K3) và xúc tác lưỡng (K9-K12), nhưng xúc tác K22 có diện tích bề mặt lớn hơn các xúc tác đơn (K5-K7) và xúc tác lưỡng (K15-K17). Nguyên nhân là do tổng hàm lượng của các oxit tăng nên chúng thể hiện rõ hơn ảnh hưởng của mình.

3.1.2 Sau phản ứng

(a) Trong môi trường không có tạp chất (I)

Phần trăm diện tích bề mặt bị giảm sau phản ứng của các xúc tác mang trên Al_2O_3 cao hơn của các xúc tác mang trên MnO_2. Đối với xúc tác đơn K1-K3 giảm 20%-40% còn K5-K7 chỉ giảm không quá 9%; các xúc tác lưỡng oxit kim loại mang trên Al_2O_3 sau khi đã giảm hoạt tính giảm đi 32%-70%, trong khi xúc tác mang trên MnO_2 có bề mặt hầu như không thay đổi. Điều này chứng tỏ việc giảm bề mặt không phải là nguyên nhân dẫn đến việc mất hoạt tính xúc tác.

Khi tăng thời gian phản ứng thì bề mặt riêng của xúc tác đa K21 và K22 đều giảm.

Bảng 2: Bề mặt riêng (S_{BET}) của xúc tác sau thời gian làm việc đến giảm hoạt tính trong hỗn hợp phản ứng chứa 5,5 g/m^3 xylen, dư oxi và không có tạp chất (I), có chứa 14g/m^3 H_2O (II) và 16,7 g/m^3 H_2S (III) ở 390^{o}C

Xúc tác	S_{BET} (m^2/g)					
	I				II	III
1. Xúc tác đơn oxit kim loại						
K1	124				184	182
K2	148				180	182
K3	196				196	139
K4	121				108	-
K5	9				9	-
K6	9				9	-
K7	11				11	-
2. Xúc tác lưỡng oxit kim loại						
K9	83				148	113
K10	108				203	79
K11	53				176	66
K12	73				90	81
K14	91				128	-
K15	8				-	-
K18	9				-	-
3. Xúc tác đa oxit kim loại						
	Giờ làm việc					
	50	100	150	200		
K21	108	89	88	84	78	64
K22	14,5	8	7	7,5	9	-

(b) Trong môi trường có hơi nước (II)

Diện tích bề mặt riêng giảm đi sau thời gian phản ứng rất ít so với môi trường không có hơi nước. Diện tích bề mặt riêng của các xúc tác chứa Cr_2O_3 và NiO hầu như không thay đổi, trong khi ở trường hợp (I) thay đổi đến 70%.

(c) Trong môi trường có H_2S (III)

Diện tích bề mặt cúa xúc tác sau phản ứng nhỏ hơn so với xúc tác sau phản ứng trong môi trường có hơi nước. So với điều kiện làm việc không có tạp chất thì chỉ có xúc tác K3 và K10 có bề mặt còn lại sau phản ứng trong môi trường có H_2S nhỏ hơn, các xúc tác còn lại có bề mặt riêng hầu như không thay đổi. Như vậy môi trường phản ứng có ảnh hưởng đến việc giảm diện tích bề mặt của xúc tác. Tuy nhiên sự khác biệt này là không nhiều. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy không có mối quan hệ rõ ràng nào giữa đại lượng diện tích bề mặt riêng và hoạt tính của xúc tác.

3.2 Kết quả nghiên cứu chuẩn độ xung

(a) Xúc tác đơn oxit kim loại

Các đại lượng $S_{k.l}$, $S'_{k.l}$, $d_{t.t}$ và γ có mối quan hệ chặt chẽ với nhau. Khi kích thước tinh thể kim loại tăng thì ba đại lượng còn lại giảm. Kích thước tinh thể kim loại

tăng dần theo thứ tự Cr < Cu < Ni. Ở đây, độ phân tán của Cr trong xúc tác K2 đạt giá trị khá cao 26%, còn của Cu và Ni trong xúc tác K1 và K3 tuy có thấp hơn nhưng cũng ở mức khá cao, tương ứng là 13% và 10%. So sánh với độ chuyển hóa ở bảng 4 ta thấy hoạt độ của xúc tác K2 thấp nhất, của xúc tác K1 và K3 xấp xỉ nhau. Có thể thấy rằng để có hoạt độ cao thì kích thước tinh thể phải đạt đến giá trị tương đối lớn.

Bảng 3: Diện tích bề mặt kim loại trên 1 gam xúc tác ($S_{k.l}$), diện tích bề mặt 1 gam kim loại ($S'_{k.l}$), kích thước tinh thể kim loại ($d_{t.t}$) và độ phân tán của kim loại ($\gamma_{k.l}$) của các xúc tác trước phản ứng

Kim loại		$S_{k.l}$ (m^2/g)	$S'_{k.l}$ (m^2/g)	$d_{t.t}$ (A^o)	$\gamma_{k.l}$ (%)
1. Xúc tác đơn oxit					
Cu (K1)		8,5	84,7	119	13
Cr (K2)		18,7	187	67	26
Ni (K3)		6,4	64,5	157	10
2. Xúc tác lưỡng oxit kim loại					
K9	Cu	6,5	65,2	155	10
	Cr	5,9	58,8	213	8
K11	Cr	4,5	45,4	276	6
	Ni	4,8	48	210	7
Cu (K12)		7,5	74,7	135	12
Cr (K13)		6	60,2	208	8
Ni (K14)		4,8	48,3	209	7
Cu (K18)		6	60	168	9
Cr (K19)		5,7	57	220	8
Ni (K20)		3	31	325	5
3. Xúc tác đa oxit kim loại					
K21	Cu	10,6	106	95	16
	Cr	9,5	95,4	131	13
	Ni	10	101	100	15
K22	Cu	10	103	98	16
	Cr	9	92,6	135	13
	Ni	9,8	98,1	103	15

(b) Xúc tác lưỡng oxit kim loại

Sự có mặt của CeO_2 làm cho kích thước tinh thể kim loại tăng lên đáng kể. Cụ thể Cu, Cr, Ni tăng tương ứng $16A^0$, $41A^0$ và $152A^0$. Hoạt độ của các xúc tác lưỡng oxit kim loại cũng tăng so với xúc tác đơn oxit kim loại. Cụ thể, độ chuyển hóa (xem bảng 4) của các xúc tác K11 - K13 tương ứng là 92%, 100% và 99%. Như vậy để có độ chuyển hóa cao thì kích thước tinh thể phải không quá nhỏ và cũng không quá lớn. Bởi vì có thể tâm hoạt động của phản ứng oxi hóa p-xylen là quần thể các cation kim loại có kích thước xác định, nên khi kích thước quá nhỏ hoạt độ riêng của chúng kém hơn, còn khi quá lớn số tâm hoạt động và độ phân tán của kim loại trên bề mặt giảm. CeO_2 một mặt làm tăng kích thước tinh thể đến giá trị cần thiết, mặt khác lại làm giảm độ phân tán, do đó hàm lượng CeO_2 tối thiểu theo các nghiên cứu trước đây là 10% [7, 9].

Với hệ xúc tác lưỡng oxit kim loại trên chất mang MnO_2 (K18-K20) qui luật biến thiên giữa $d_{t.t}$ với $S_{k.l}$ và $\gamma_{k.l}$ vẫn không thay đổi, nghĩa là kích thước tinh thể tăng

thì các đại lượng còn lại sẽ giảm. Các tính chất vật lý của của Cr trong trong xúc tác K13 và K19 là tương tự nhau mặc dù theo phần trên ta thấy MnO_2 có bề mặt riêng nhỏ hơn Al_2O_3 rất nhiều. Trong trường hợp này đại lượng bề mặt riêng của chất mang ảnh hưởng không nhiều đến tính chất của Cr. Nói cách khác, diện tích bề mặt của vật liệu có bề mặt rất thấp như MnO_2 (11 m^2/g) cũng đủ để Cr phân tán như là trên vật liệu có bề mặt phát triển như Al_2O_3 (252 m^2/g) và do đó hoạt độ của hai xúc tác tương tự nhau (99%).

Rõ ràng, nếu trong hệ xúc tác đơn oxit chỉ có tương tác ion kim loại – chất mang quyết định tính chất của xúc tác, thì trong xúc tác lưỡng oxit bên cạnh tương tác ion kim loại – chất mang, tương tác giữa các ion kim loại làm biến tính mạnh xúc tác.

Bảng 4: Độ chuyển hóa (X%) và độ bền (τ) của các xúc tác trong phản ứng oxi hóa sâu p-xylen. (Điều kiện phản ứng $\sum V_{khí} = 12l/h$, $m_{xúc\ tác}$ = 1g, C^0_{xylen} = 5,5g/m^3, dư oxi, nhiệt độ 390°C) [8, 9]

Xúc tác	X (%)	τ (giờ)
K1	69	61
K2	65	38
K3	69	131
K5	65	76
K6	97	127
K7	99	>95
K9	99	400
K10	96	137
K11	92	298
K12	100	320
K13	99	-
K14	87	-
K18	100	-
K19	99	-
K20	77	-
K21	74	110
K21 sau 120 giờ	48	-
K21 sau khi phục hồi	74	-
K22	98	485

(c) Xúc tác đa oxit kim loại

Các đại lượng $d_{t.t}$, $S_{k.l}$ và $\gamma_{k.l}$ của hai xúc tác đa oxit K21 và K22 xấp xỉ nhau. Điều này cho thấy chất mang không ảnh hưởng đến cấu trúc của xúc tác. Tuy nhiên, hoạt độ của K22 cao hơn hẳn K21 (98% so với 74%). Qua đó thấy rằng, bên cạnh cấu trúc của tâm hoạt động thì độ linh động của oxi trong các oxit cũng ảnh hưởng đến hoạt độ của xúc tác [6]. Độ linh động của oxi trong MnO_2 cao hơn trong Al_2O_3 nên xúc tác mang trên MnO_2 có hoạt độ cao hơn xúc tác có thành phần tương tự nhưng mang trên γ-Al_2O_3.

Để làm rõ hơn sự thay đổi tính chất của xúc tác theo thời gian phản ứng, chúng tôi đã tiến hành xác định hoạt độ và tính chất của xúc tác K21 và K22 sau 50, 100, 120, 150 và 200 giờ phản ứng. Ở đây lưu ý rằng thời gian làm việc ổn định của xúc

tác K21 là 110 giờ (nghĩa là sau 110 giờ thì hoạt độ của xúc tác giảm đi 20%) và của xúc tác K22 là 485 giờ.

Xúc tác K21 có sự biến đổi về kích thước tinh thể rất nhanh. Sau 50 giờ kích thước tinh thể tăng hơn gấp đôi và đạt đến giá trị trong khoảng 210-288A^0, nhưng xúc tác vẫn còn hoạt động ổn định. Sau khi làm việc tiếp 50 giờ nữa thì kích thước tinh thể tăng thêm khoảng 20% nữa và đạt giá trị 254-349A^0. Đến 120 giờ làm việc thì kích thước tinh thể của các kim loại tăng lên rất cao, độ phân tán kim loại trên bề mặt chỉ còn 3 - 3,7% và do đó độ chuyển hóa giảm xuống đến 66% so với ban đầu là 74%. Sau 150 giờ kích thước tinh thể tăng khoảng 1,7 lần so với sau 100 giờ làm việc, vì vậy độ phân tán và diện tích bề mặt cũng giảm và độ chuyển hóa chỉ còn 58%. Nhưng xúc tác này sau khi phục hồi trong dòng không khí ở 440^{o}C trong 30 phút thì kích thước tinh thể lại giảm xuống và đạt giá trị khoảng 235 – 323A^0 (xấp xỉ những giá trị của xúc tác sau khi làm việc 100 giờ) và hoạt độ xúc tác lại quay trở về giá trị ban đầu (74%). Điều này cho thấy sự mất hoạt tính của xúc tác là hiện tượng thuận nghịch và các kim loại dễ dàng trở về trạng thái phân tán nhỏ và nhờ đó mà hoạt tính của nó lại được hồi phục.

Bảng 5: Diện tích bề mặt kim loại trên 1 gam xúc tác ($S_{k.l}$), diện tích bề mặt 1 gam kim loại ($S'_{k.l}$), kích thước tinh thể kim loại ($d_{t.t}$) và độ phân tán của kim loại ($\gamma_{k.l}$) của các xúc tác K21 và K22 sau phản ứng trong môi trường không có tạp chất

Kim loại	$S_{k.l}$ (m^2/g)		$S'_{k.l}$ (m^2/g)		$d_{t.t}$ (A^o)		$\gamma_{k.l}$ (%)	
Xúc tác	K21	K22	K21	K22	K21	K22	K21	K22
Sau 50 giờ phản ứng								
Cu	4,8	7,9	48,0	79,2	210	127	7,5	12,3
Cr	4,3	7,0	43,7	71,4	288	175	6,0	10,0
Ni	4,6	7,6	46,0	75,6	220	134	7,0	11,4
Sau 100 giờ phản ứng								
Cu	4,0	4,3	40,0	43,0	254	234	6,0	6,7
Cr	3,6	3,9	36,0	38,8	349	322	5,0	5,5
Ni	3,8	4,1	38,0	41,0	266	246	5,7	6,0
Sau 120 giờ phản ứng								
Cu	2,4	4,5	23,7	45,3	426	223	3,7	7,0
Cr	2,1	4,1	21,4	41,2	585	304	3,0	5,8
Ni	2,3	4,4	22,6	43,6	447	232	3,4	6,5
Sau 150 giờ phản ứng								
Cu	2,3	4,5	23,0	45,3	439	223	3,6	7,0
Cr	2,1	4,1	20,7	41,2	603	304	2,9	5,8
Ni	2,2	4,4	22,0	43,6	460	232	3,3	6,5
Sau 200 giờ phản ứng								
Cu	4,3*	4,8	43,0*	47,6	235*	212	6,7*	7,4
Cr	3,9*	4,3	38,7*	42,9	323*	291	5,4*	6,0
Ni	4,1*	4,6	41,0*	45,4	247*	222	6,0*	6,8

(*) Sau khi phục hồi

Sự thay đổi các tính chất của xúc tác K22 rất chậm so với xúc tác K21. Sau 50 giờ làm việc, kích thước tinh thể tăng lên khoảng 30%, độ phân tán giảm 30% nhưng giá trị vẫn còn cao (10 - 12%). Sau 100 giờ, kích thước tinh thể của các kim loại đạt đến giá trị 234A^0 (Cu), 322A^0 (Cr), 246A^0 (Ni) và độ phân tán đạt đến giá trị trung bình dưới 6% (tương tự như xúc tác K21). Đến lúc này hoạt độ của xúc tác

vẫn giữ ổn định và độ chuyển hóa đạt 98%. Tiếp tục làm việc trong 150 giờ và 200 giờ thì các tính chất của xúc tác thay đổi rất ít và hoạt độ xúc tác vẫn ổn định.

Như vậy để có hoạt độ cao cần phải có một tỷ lệ tối ưu giữa kích thước tinh thể và độ phân tán của kim loại bởi chúng là những đại lượng nghịch biến với nhau. Kết hợp với những nghiên cứu trước đây [2], ta thấy CeO_2 có vai trò điều hòa kích thước tinh thể. Đối với xúc tác đơn oxit kim loại, khi thêm sẽ làm tăng, còn ngược lại với xúc tác đa oxit kim loại trên chất mang Al_2O_3 thì CeO_2 lại làm giảm kích thước tinh thể [2]. Trong các trường hợp này kích thước tinh thể dao động trong khoảng $135A^0$ đến $325A^0$. Chất mang tuy không ảnh hưởng đến kích thước tinh thể của xúc tác mới điều chế nhưng nó có vai trò giữ cho kích thước tinh thể và độ phân tán của kim loại ổn định trong thời gian làm việc.

3.3 Kết quả nghiên cứu TPR

Al_2O_3 bị khử ở 410^{o}C, MnO_2 có nhiệt độ khử trải rộng tử 350 đến 850^{o}C. Quá trình khử của MnO_2 diễn ra qua nhiều giai đoạn ($Mn^{+4} \rightarrow Mn^{+2} \rightarrow Mn$) và cation Mn chỉ bị khử hoàn toàn thành Mn ở nhiệt độ rất cao (850^{o}C).

(a) Xúc tác đơn oxit kim loại trên chất mang γ-Al_2O_3

CeO_2 bị khử ở nhiệt độ cao (712,7^{o}C) do đó xúc tác chứa CeO_2 có hoạt độ và độ bền cao. Nhiệt độ khử của các oxit CuO, Cr_2O_3 và NiO trong các xúc tác K1-K3 tương ứng là 245^{o}C, 335^{o}C và 320^{o}C. Nhiệt độ khử của chất mang Al_2O_3 trong K1 và K3 thấp hơn 410^{o}C. Như vậy sự có mặt của CuO và NiO đã làm cho sự khử của Al_2O_3 dễ hơn, Cr_2O_3 làm cho sự khử của Al_2O_3 khó khăn hơn và với CeO_2 sự khử của Al_2O_3 hầu như không diễn ra.

(b) Xúc tác đơn oxit kim loại trên chất mang MnO_2

Các phổ TPR của K5, K7 và K8 cho thấy chỉ có sự khử của chất mang MnO_2. Đối với K6, ngoài sự khử của chất mang còn có sự khử của Cr_2O_3 ở 325^{o}C. Như vậy, tương tác của Ce, Cu và Ni với MnO_2 mạnh còn Cr tương tác yếu với MnO_2. So với xúc tác trên chất mang Al_2O_3 thì các ion kim loại ở đây đều bị khử khó hơn nhiều, trừ Cr^{3+}.

(c) Xúc tác lưỡng oxit kim loại trên chất mang γ-Al_2O_3

Trong xúc tác K9, CuO không bị khử, Cr_2O_3 bị khử. Kết quả này phù hợp với tài liệu [3], Crom bảo vệ CuO không bị khử thành dạng hoạt độ thấp. Với xúc tác K10 và K11, chỉ có chất mang bị khử. Như vậy trong các xúc tác lưỡng oxit kim loại, bên cạnh tương tác ion kim loại-chất mang còn tồn tại tương tác giữa các ion kim loại với nhau nên sự khử của các ion kim loại này khó khăn hơn so với xúc tác đơn oxit kim loại.

Khi có mặt CeO_2 thì các ion Cu, Ni, Cr không bị khử và ion Ce bị khử dễ dàng hơn. Như vậy, vai trò của Ceri ở đây là giữ cho các ion kim loại ở trạng thái oxi hóa bền vững hơn. Kết hợp với kết quả chuẩn độ xung của xúc tác K12-K14 cho thấy các xúc tác này có độ chuyển hóa cao (bảng 4) một mặt là do có kích thước thinh thể thích hợp, mặt khác do các ion kim loại đều ở trạng thái oxi hóa.

(d) Xúc tác lưỡng oxit kim loại trên chất mang MnO_2

Phổ TPR của các xúc tác K15-K20 cho thấy chỉ có chất mang bi khử. Riêng K19 còn có sự khử của ion Ceri. Như vậy trên MnO_2 tất cả các ion kim loại đều khó bị khử hơn so với trên chất mang Al_2O_3.

(e) Xúc tác đa oxit kim loại trên chất mang γ-Al_2O_3 (K21)

Sự khử diễn ra chủ yếu đối với các ion Cr và Al. Sau 50 giờ làm việc toàn bộ Cr_2O_3 đã bị khử hết và NiO tiếp tục bị khử. Hoạt độ xúc tác sau 110 giờ làm việc chỉ còn 80% so với ban đầu có thể là do Cr^{3+} đã bị khử hoàn toàn và mất hết hoạt tính, Ni^{2+} đã bị khử một phần (24%) còn Cu^{2+} vẫn chưa bị khử.

Kết hợp với kết quả chuẩn độ xung cho thấy trước khi phản ứng các ion kim loại này tương tác với nhau và tương tác mạnh với chất mang làm cho sự khử của chúng khó khăn. Sau 50 giờ làm việc khi có mặt chất khử là xylen, các ion kim loại trở nên dễ bị khử hơn và tương tác của chúng với chất mang yếu đi làm cho kích thước tinh thể của kim loại tăng dần. Như vậy lực tương tác của các ion kim loại với nhau, ion kim loại với chất mang, kích thước tinh thể cũng như hoạt tính của chúng có mối quan hệ chặt chẽ. Trong phản ứng, dưới tác dụng của nhiệt độ và xylen, tương tác giữa các ion kim loại của cùng chất sẽ mạnh hơn còn tương tác giữa ion kim loại với chất mang thì yếu đi do đó sự khử của ion kim loại sẽ dễ dàng hơn và kích thước tinh thể trở nên lớn hơn. Đó chính là nguyên nhân làm giảm hoạt tính của xúc tác trên Al_2O_3.

(f) Xúc tác đa oxit kim loại trên chất mang MnO_2 (K22)

Phổ TPR của xúc tác K22 cho thấy chỉ có sự khử của MnO_2. Sau 200 giờ làm việc, trạng thái oxi hóa của các ion kim loại không thay đổi nhiều so với xúc tác ban đầu, chỉ có lượng Cr^{3+} trong xúc tác giảm nhiều. Tương tự như xúc tác K21, đồng luôn ở trạng thái oxi hóa. Chính vì sự ổn định trạng thái oxi hóa của các ion kim loại giúp cho các tính chất vật lý của chúng ổn định trong một thời gian làm việc dài dẫn đến hoạt độ và độ bền làm việc cao hơn so với xúc tác K21.

4 KẾT LUẬN

Kích thước tinh thể và độ phân tán của kim loại trên chất mang, khả năng bị khử của các ion kim loại trong xúc tác là những yếu tố quyết định hoạt độ của xúc tác. Kích thước tinh thể và độ phân tán của kim loại là các đại lượng nghịch biến, do đó để có hoạt độ cao thì tinh thể kim loại phải có giá trị tối ưu (135-200A^0). Xúc tác lưỡng kim loại có kích thước tinh thể và độ phân tán của kim loại tối ưu nên có hoạt độ cao nhất. Các đại lượng này do thành phần và bản chất của kim loại quyết định.

Chất mang có vai trò giữ cho kích thước tinh thể và độ phân tán của kim loại ổn định trong quá trình làm việc.

Tương tác giữa ion kim loại với chất mang quyết định khả năng bị khử, kích thước tinh thể và độ phân tán của chúng, do đó quyết định hoạt độ của xúc tác. Tương tác của các ion kim loại với MnO_2 mạnh hơn so với Al_2O_3 nên khi mang trên MnO_2 chúng khó bị khử hơn và do đó xúc tác mang trên MnO_2 có hoạt độ và độ bền làm việc cao hơn.

Khả năng bị khử của các ion kim loại giảm dần $Cr^{3+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$, do đó Cr có kích thước tinh thể lớn nhất, độ phân tán và diện tích bề mặt thấp nhất, hoạt độ và độ bền kém nhất.

CeO_2 có vai trò điều hòa kích thước tinh thể kim loại và giữ cho các ion kim loại tồn tại ở trạng thái oxi hóa bền hơn.

Nguyên nhân giảm hoạt tính của xúc tác: sau thời gian làm việc trong môi trường có xylen (chất khử), một phần ion kim loại bị khử dẫn đến giảm số tâm hoạt động của xúc tác, kích thước tinh thể của kim loại tăng lên quá lớn, làm giảm mạnh bề mặt kim loại và độ phân tán của chúng nên hoạt độ xúc tác giảm. MnO_2 có tác dụng giữ cho các ion kim loại ở trạng thái oxi hóa và kích thước kim loại ổn định trong quá trình phản ứng nên xúc tác có độ bền cao hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Lưu Cẩm Lộc, Lý Anh Quân, Nguyễn Kim Dung, Hồ Sĩ Thoảng. Tạp chí Khoa học và Công nghệ T40, số 6, Tr. 32-42, 2002.

Nguyễn Thảo Trang, Nguyễn Kim Dung, Nguyễn Quốc Tuấn. Tuyển tập báo cáo hội nghị toàn quốc về nghiên cứu cơ bản trong lĩnh vực Hóa lý và Hóa lý thuyết. Hà Nội 04/2002 Tr. 35 - 42.

Lưu Cẩm Lộc, Quy luật động học và cơ chế dehidro hóa các paraffin C_3-C_5 trên các hệ xúc tác platin mang trên oxit nhôm, Luận án tiến sĩ Khoa học, Hà Nội, 1995.

Backs C de, Croot C. P. M., Polaen P., Sachtler W. M. H., Surf. Sci. 1983, V. 128, P.81 – 83.

Spath H. T. R. Mayer, Torkar k., J. Cat. 1974, V.35, N.1, P. 163 – 174.

Ziznhezsky V. M., Oxy hóa xúc tác các olefin phân thử lượng thấp, Luận án tiến sĩ khoa học năm 1982.

Hồ Sĩ Thoảng, Lưu Cẩm Lộc, Nguyễn Kim Dung, Nguyễn Thảo Trang, Đặng Thị Ngọc Yến, Investigation on deep oxidation of p – xylene over oxidecatalyst, Silver Jubilee conference, Bangladesh chemical society, 11-3/1/2003. IL-1.5, Tr. 14 – 15.

Nguyễn Thị Ngọc Điệp, Khả năng oxy hóa sâu p – xylen của các oxit kim loại trong môi trường có H_2S, Luận văn thạc sĩ, Cần Thơ, 2003.

Lưu Cẩm Lộc, Nguyễn Thảo Trang, Hồ Sĩ Thoảng, Tuyển tập các báo cáo toàn văn hội nghị toàn quốc các đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản trong lĩnh vực Hóa lý và Hóa lý thuyết. Hà Nội, 2001.