

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA**

NGUYỄN TRÍ

**NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG OXY HÓA SÂU
CARBON MONOXIDE VÀ p-XYLENE TRÊN XÚC TÁC
Pt + CuO VỚI CÁC CHẤT MANG KHÁC NHAU**

Chuyên ngành: Kỹ thuật Hóa học
Mã số: 62520103

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT

TP. HỒ CHÍ MINH, NĂM 2016

Công trình được hoàn thành tại **Trường Đại học Bách Khoa –
Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh**

Người hướng dẫn khoa học: GS.TSKH. Lưu Cẩm Lộc

Phản biện độc lập 1: ...

Phản biện độc lập 2: ...

Phản biện 1: ...

Phản biện 2: ...

Phản biện 3: ...

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án họp tại Trường Đại học Bách Khoa – Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh

Vào lúc ... giờ ..', ngày ... tháng ... năm 201....

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- Thư viện Khoa học Tổng hợp Tp. HCM

- Thư viện Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM

GIỚI THIỆU

1. Đặt vấn đề

Oxy hóa sâu ở nhiệt độ thấp bằng xúc tác là một trong những phương pháp hiệu quả để xử lý các chất ô nhiễm trong không khí. Hiện nay kim loại quý được sử dụng làm chất xúc tác oxy hóa sâu nhiệt độ thấp, nhưng chúng có giá thành cao, khan hiếm và dễ thiêu kết ở nhiệt độ cao, còn xúc tác oxide kim loại có hoạt độ xấp xỉ xúc tác kim loại quý ở nhiệt độ cao, nhưng ở nhiệt độ thấp có hoạt tính thấp. Do đó nghiên cứu thiết kế hệ xúc tác hỗn hợp nhằm tận dụng ưu điểm và khắc phục nhược của hai hệ xúc tác trên là điều cần thiết.

Các nghiên cứu trước đây của chúng tôi đã tìm ra hệ xúc tác oxide kim loại trên cơ sở $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có hoạt tính cao cho phản ứng oxy hóa sâu, tuy nhiên hệ xúc tác này có hoạt độ chưa cao ở nhiệt độ thấp và bị ảnh hưởng của hơi nước hấp phụ. Để khắc phục các nhược điểm trên nhằm đáp ứng làm xúc tác oxy hóa nhiệt độ thấp, trong luận án này, hệ xúc tác hỗn hợp trên cơ sở kết hợp $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ với một lượng nhỏ Pt và mang trên chất mang kỵ nước CeO_2 và TiO_2 được điều chế và khảo sát hoạt tính trong phản ứng oxy hóa sâu CO, p-xylene (đại diện cho hợp chất hữu cơ dễ bay hơi) và hỗn hợp trong vùng nhiệt độ thấp. Để làm sáng tỏ đặc điểm của phản ứng oxy hóa nhiệt độ thấp trên các hệ xúc tác hỗn hợp mới, động học của các phản ứng oxy hóa CO, p-xylene cũng như hỗn hợp của chúng và cơ chế phản ứng oxy hóa CO trên các xúc tác Pt + CuO được nghiên cứu.

2. Mục tiêu của đề tài luận án

- + Chế tạo các hệ xúc tác oxy hóa nhiệt độ thấp có hoạt tính cao và bền trong môi trường phản ứng trên cơ sở kết hợp xúc tác CuO và kim loại quý Pt và sử dụng các chất mang khác nhau. Làm sáng tỏ vai trò của Pt và bản chất của chất mang đến hoạt tính xúc tác.
- + Làm sáng tỏ quy luật oxy hóa hỗn hợp hai chất có bản chất khác nhau (CO và p-xylene) và ảnh hưởng hơi nước trên xúc tác Pt + CuO.
- + Đề xuất phương trình động học của các phản ứng oxy hóa CO, p-xylene và hỗn hợp trên các hệ xúc tác Pt + CuO; so sánh đặc điểm động học của phản ứng trên xúc tác hỗn hợp và trên xúc tác oxide kim loại và xúc tác Pt thuần.
- + Đề xuất mô hình động học của phản ứng oxy hóa CO, bao gồm phương trình động học và cơ chế phản ứng trên các xúc tác Pt + CuO.

3. Nội dung chính của luận án

- + Biến tính các xúc tác CuO trên chất mang ưa nước $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\text{CeO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bằng lượng nhỏ Pt. Xác định nhiệt độ xử lý và thành phần tối ưu của Pt trong các hệ xúc tác Pt + CuO thông qua khảo sát hoạt tính xúc tác trong phản ứng oxy hóa CO.
- + Điều chế xúc tác CuO và CuO biến tính Pt trên chất mang kỵ nước (TiO_2 và CeO_2), xác định phương pháp điều chế và thành phần tối ưu của CuO và Pt để đạt hiệu quả oxy hóa CO cao nhất.
- + Khảo sát hoạt độ của các xúc tác và chọn các xúc tác tối ưu trong oxy hóa sâu p-xylene và hỗn hợp CO + p-xylene.
- + Khảo sát ảnh hưởng của hơi nước đến hoạt độ và độ bền của các xúc tác Pt + CuO tốt nhất trên các chất mang khác nhau.
- + Xác định các đặc trưng lý - hóa của các xúc tác bằng các phương pháp: XRD, hấp phụ BET, TPR, SEM, TEM, EDS và IR-CO.
- + Nghiên cứu động học oxy hóa sâu CO, p-xylene và hỗn hợp trên các xúc tác Pt+CuO, làm sáng tỏ ảnh hưởng tương hỗ của các tác chất trong hỗn hợp khí và đặc điểm động học của các phản ứng trên xúc tác oxide kim loại và xúc tác hỗn hợp.
- + Nghiên cứu và đề xuất cơ chế phản ứng oxy hóa CO trên các xúc tác Pt + CuO điển hình trên cơ sở quy luật của phản ứng trong trạng thái chưa ổn định và động học của các phản ứng.

4. Đóng góp của đề tài luận án

- + Đã chế tạo thành công các xúc tác hỗn hợp mang ưu điểm của xúc tác oxide kim loại và kim loại quý trên cơ sở kết hợp CuO và Pt và sử dụng chất mang kỵ nước. Đặc điểm của hệ xúc tác này là có hoạt độ oxy hóa cao ở nhiệt độ thấp và không bị sự hấp phụ của hơi nước kìm hãm, phù hợp cho quá trình oxy hóa nhiệt độ thấp, có khả năng ứng dụng cao. Khẳng định ưu thế của hệ xúc tác mới so với hệ xúc tác CuO/ Al_2O_3 .
- + Đã làm sáng tỏ tương tác của các tác chất có bản chất khác nhau trong oxy hóa hỗn hợp trên các hệ xúc tác Pt + CuO thông qua khảo sát hoạt độ xúc tác và động học các phản ứng oxy hóa sâu CO, p-xylene và hỗn hợp của chúng và chứng minh trên hệ xúc tác hỗn hợp này đã khắc phục được nhược điểm của xúc tác kim loại quý là sự kìm hãm của CO trong oxy hóa các hydrocarbon.
- + Đề xuất động học phản ứng oxy hóa sâu CO, p-xylene và hỗn hợp trên các xúc tác Pt + CuO, cung cấp những thông tin quan trọng cho việc thiết kế bình phản ứng và lựa chọn điều kiện phản ứng tối ưu; đề xuất

ơ chế phản ứng oxy hóa CO trên các xúc tác hỗn hợp Pt + CuO với những đặc điểm riêng biệt.

5. Cấu trúc luận án

Luận án gồm 115 trang (không kể phụ lục 36 trang). Ngoài phần giới thiệu và kết luận, luận án được chia thành 3 chương chính: Chương 1: Tổng quan (19 trang); Chương 2: Thực nghiệm (13 trang); Chương 3: Tính chất và hoạt tính của các xúc tác Pt + CuO trong phản ứng oxy hóa sâu CO và p-xylene (37 trang); Chương 4. Động học và cơ chế phản ứng phản ứng oxy hóa sâu CO và p-xylene trên các xúc tác Pt + CuO (31 trang). Luận án có 19 bảng, 39 hình và sử dụng 128 tài liệu tham khảo.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Sử dụng xúc tác có hoạt tính cao cho phản ứng oxy hóa sâu ở vùng nhiệt độ thấp có ý nghĩa to lớn trong việc tiết kiệm năng lượng cho quá trình xử lý khí thải. Xúc tác truyền thống cho phản ứng oxy hóa sâu nhiệt độ thấp là các xúc tác kim loại quý, phổ biến nhất là Pt. Tuy nhiên, sự khan hiếm và giá thành cao đã hạn chế ứng dụng chúng. Trong các xúc tác oxide kim loại có hoạt tính cao trong phản ứng oxy hóa sâu đồng oxide được coi là có tiềm năng thay thế xúc tác kim loại quý trong xử lý các khí ô nhiễm CO và VOCs. Tuy nhiên hoạt độ của xúc tác oxide kim loại trong vùng nhiệt thấp không sánh được xúc tác kim loại quý và trong một số trường hợp xúc tác bị mất dần hoạt tính khi tiếp xúc với môi trường oxy hóa/khử và chịu ảnh hưởng của hơi nước. Có thể tăng hoạt độ và độ bền của xúc tác oxide kim loại bằng cách bổ sung chất phụ gia hoặc kết hợp với xúc tác oxide kim loại khác. Ceri oxide được xem là phụ gia tốt làm tăng hoạt tính của các xúc tác oxide kim loại. Trong công trình trước đây chúng tôi đã nghiên cứu và đưa ra hệ xúc tác CuO mang trên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\text{CeO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có khả năng chuyển hóa hoàn toàn CO và p-xylene ở nhiệt độ tương ứng là 150 °C và 285 °C. Tuy nhiên, sự hấp phụ hơi nước của xúc tác này kìm hãm phản ứng oxy hóa CO và p-xylene ở nhiệt độ < 350 °C, đặc tính này không đáp ứng yêu cầu của chất xúc tác oxy hóa nhiệt độ thấp. Do đó, cần phải tăng hoạt độ và tăng tính kháng chịu nước và độ bền của chúng.

Tài liệu tham khảo cho thấy các xúc tác kim loại và oxide kim loại chủ yếu được mang trên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và khảo sát hoạt tính trong phản ứng oxy hóa CO hoặc hydrocarbon. Bản chất tâm hoạt động và ảnh hưởng của chất mang đến hoạt tính và độ bền của hệ xúc tác Pt + CuO, oxy hóa hỗn hợp, đặc biệt là hỗn hợp gồm hai khí có bản chất khác nhau (CO,

VOC) và ảnh hưởng hơi nước chưa được làm sáng tỏ. Hơn nữa, nghiên cứu về cơ chế phản ứng oxy hóa CO trên hệ xúc tác hỗn hợp kim loại quý và oxide kim loại còn hiếm. Luận án này góp phần giải quyết những vấn đề trên.

CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Điều chế xúc tác

2.1.1. Điều chế các hệ xúc tác trên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$

Điều chế hai xúc tác CuO trên chất mang ưa nước có thành phần tối ưu: 10%CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10CuAl) và 10%CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 20%CeO₂ (10Cu20Ce-Al) biến tính Pt theo phương pháp tẩm - nhiệt phân tuần tự. Hàm lượng Pt thay đổi từ 0,05 đến 0,3 %kl. Ảnh hưởng của nhiệt độ (250, 300, 350 và 400 °C) và thời gian xử lý xúc tác (2, 3 và 4 giờ) đến tính chất và hoạt tính xúc tác được khảo sát. Từ đó chọn hàm lượng Pt, nhiệt độ và thời gian xử lý xúc tác phù hợp và quy trình điều chế tối ưu.

2.1.2. Điều chế các hệ xúc tác trên TiO_2 và CeO_2

Xúc tác CuO/ TiO_2 được điều chế bằng phương pháp tẩm ướt, còn xúc tác CuO/ CeO_2 được điều chế bằng phương pháp nhiệt phân hỗn hợp muối nitrat có bổ sung urea. Biến tính xúc tác với 0,1–0,2 %kl Pt. Xúc tác Pt + CuO/ TiO_2 được điều chế bằng hai phương pháp: tẩm - nhiệt phân đồng thời và phương pháp tẩm - nhiệt phân tuần tự hỗn hợp muối nitrat và phức H_2PtCl_6 lên chất mang. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng CuO (5–15 %kl) và nhiệt độ xử lý xúc tác (500, 600 và 700 °C) lên tính chất và hoạt tính của xúc tác nhằm chọn thành phần tối ưu và nhiệt độ xử lý thích hợp.

2.2. Nghiên cứu các đặc trưng lý - hóa của xúc tác

Các xúc tác được khảo sát các đặc trưng lý - hóa: diện tích bề mặt riêng (BET); trạng thái pha, cấu trúc tinh thể (XRD); tính oxy hóa - khử bằng phương pháp khử theo chương trình nhiệt độ (TPR); tâm hoạt động bằng phổ hồng ngoại hấp phụ CO của mẫu xúc tác (IR-CO) và hình thái cấu trúc bề mặt (FE-SEM, TEM, EDS).

2.3. Khảo sát hoạt tính của các xúc tác, nghiên cứu động học và cơ chế phản ứng

Khảo sát hoạt tính xúc tác và nghiên cứu động học phản ứng thực hiện trên sơ đồ dòng tuần hoàn không gradient. Nghiên cứu phản ứng trong trạng thái không ổn định bằng phương pháp phản hồi tức thời

(transient response) được thực hiện trên sơ đồ thể tích nhỏ kết nối với cảm biến CO₂ hoặc CO. Phương trình động học phản ứng được thiết lập trên cơ sở tính toán số liệu sử dụng công cụ Solver của phần mềm Excell. Cơ chế phản ứng được đề xuất trên cơ sở các kết quả nghiên cứu động học, phổ IR-CO và các phổ phản hồi tức thời.

2.4. Phân tích hỗn hợp phản ứng

Hỗn hợp phản ứng được phân tích trên máy sắc ký khí Agilent Technologies 6890 Plus sử dụng detector ion hóa ngọn lửa FID, cột mao quản DB-624 cho phân tích các hydrocarbon và detector dẫn nhiệt TCD, cột mao quản HP-Plot Moleseive 5 Å cho phân tích CO. Định lượng CO₂ và hơi nước trên máy sắc ký khí nối ghép khối phổ 6890N/MSD5973 inert cột HP-Plot Q và detector MS-5973N.

CHƯƠNG 3. TÍNH CHẤT VÀ HOẠT TÍNH CỦA CÁC XÚC TÁC Pt + CuO TRONG PHẢN ỨNG OXY HÓA SÂU CO VÀ p- XYLENE

3.1. Tính chất và hoạt tính của các xúc tác Pt + CuO trong phản ứng oxy hóa CO

3.1.1. Ảnh hưởng chất mang đối với hệ xúc tác CuO

Giải đồ XRD cho thấy trong các xúc tác chất mang nhôm oxide tồn tại ở trạng thái vô định hình, CeO₂ và TiO₂ ở trạng thái tinh thể kích thước vài chục nm. Nên xúc tác mang trên CeO₂ và TiO₂ có S_{BET} thấp hơn xúc tác mang trên γ -Al₂O₃. Diện tích bề mặt riêng của xúc tác do chất mang quyết định và xếp theo thứ tự sau: CuO/ γ -Al₂O₃ > CuO/CeO₂ + γ -Al₂O₃ > CuO/CeO₂ > CuO/TiO₂. Trong xúc tác TiO₂ tồn tại chủ yếu ở pha rutile (93–100%) nên có S_{BET} thấp nhất.

Giải đồ XRD cho thấy trên xúc tác mang trên γ -Al₂O₃ đồng oxide tồn tại ở trạng thái tinh thể kích thước ~12 nm, trên các chất mang còn lại CuO tồn tại ở trạng thái phân tán mịn, trong đó trên ceri oxide CuO phân tán cao nhất, gần như ở pha vô định hình. Điều này cho thấy CeO₂ và TiO₂ phân tán CuO tốt hơn γ -Al₂O₃. Ngoài ra, thêm CeO₂ vào xúc tác CuAl làm giảm tương tác Cu-Al₂O₃ nên giảm hình thành spinel CuAl₂O₄ không hoạt tính. Tăng nhiệt độ nung xúc tác CuCe từ 500 lên 700 °C, mức độ tinh thể hóa của CeO₂ tăng dần, tăng hàm lượng CuO, cường độ của các đỉnh đặc trưng cho CeO₂ giảm, các đỉnh đặc trưng CuO xuất hiện rõ nét hơn.

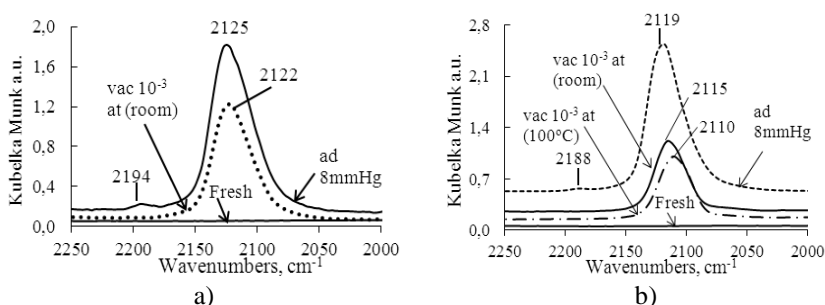
Phổ IR hấp phụ CO khẳng định CO hấp phụ cả trên γ -Al₂O₃ và CeO₂. Tăng áp suất CO hấp phụ từ 8 mmHg lên 15 mmHg, vị trí của dải

hấp phụ dịch chuyển sang vùng bước sóng dài hơn, cho thấy trên bề mặt xúc tác tồn tại hai loại tâm CeO_2 , có thể là CeO_2 tự do và liên kết với Al_2O_3 .

Bảng 1. Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), kích thước tinh thể TiO_2 (d_{TiO_2}) tại góc $2\theta = 27,4^\circ$; kích thước tinh thể CeO_2 tại góc $2\theta = 28,6^\circ$ (d_{CeO_2}) theo giản đồ XRD, nhiệt độ khử cực đại (T_{max}) và mức độ khử của Cu^{2+} (K_{red}) của các hệ xúc tác CuO trên các chất mang khác nhau

Ký hiệu	Thành phần	S_{BET} , m^2/g	d_{TiO_2} , d_{CeO_2} , nm	T_{max} , $^\circ\text{C}$	K_{red} , %
10CuAl	10% CuO/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	177,0	-	245; 375	13,0
10Cu20CeAl	10% CuO+20% $\text{CeO}_2/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	72,3	33,1	276; 321	17,6
5CuCe-600	5% CuO/ CeO_2	18,6	27,4	194, 310, 470	11,5
7,5CuCe-600	7,5% CuO/ CeO_2	13,2	41,2	196, 202, 360, 730	26,9
10CuCe-600	10% CuO/ CeO_2	13,1	27,5	201,750	12,3
7,5CuCe-700	7,5% CuO/ CeO_2	-	55,0	206, 270	12,8
7,5CuCe-500	7,5% CuO/ CeO_2	6,0	47,1	157, 175, 196, 730	8,3
10CuTi-600	10% CuO/ TiO_2	3,4	46,7	166, 199, 248	10,9
12,5CuTi-600	12,5% CuO/ TiO_2	6,8	46,6	155, 247	10,1
15CuTi-600	15% CuO/ TiO_2	-	49,5	236	9,8
12,5CuTi-700	12,5% CuO/ TiO_2	-	54,0	246	5,5
12,5CuTi - 500	12,5% CuO/ TiO_2	-	50,0	161, 229, 309, 430	7,2

Ký hiệu chữ số sau cùng ký hiệu xúc tác là giá trị nhiệt độ nung xúc tác ($^\circ\text{C}$)



Hình 1. Phổ IR hấp phụ CO của xúc tác 10CuAl (a) và 10Cu20CeAl (b)

Phổ IR hấp phụ CO của mẫu 10CuAl và 10Cu20CeAl (hình 1), ngoài dải dao động của $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CO}$ ở 2194 cm^{-1} , còn xuất hiện dao động ở $2110 - 2125\text{ cm}^{-1}$, đặc trưng cho $\text{Cu}^+\text{-CO}$, với cường độ mạnh hơn nhiều. Cu^+ được tạo thành do sự khử của Cu^{2+} trong điều kiện hấp phụ CO. Sau khi giải hấp ở 10^{-3} Tor vẫn còn dao động đặc trưng cho $\text{Cu}^+\text{-CO}$ trên phổ IR của các mẫu xúc tác, cho thấy hấp phụ CO trên Cu^{1+} bền.

Kết quả khử theo chương trình nhiệt độ của các xúc tác cho thấy hai xúc tác 10CuAl và 10Cu20CeAl đều có 2 đỉnh khử của CuO hạt nhỏ và CuO khối lớn. Hai nhiệt độ khử cực đại của xúc tác 10Cu20CeAl thấp hơn so với xúc tác 10CuAl (bảng 1), chứng tỏ phụ gia CeO_2 làm xúc tác dễ khử hơn, mức độ khử cao hơn.

Kết quả XRD, SEM và TPR chứng minh trên các xúc tác CuCe và CuTi, CuO tồn tại chủ yếu ở trạng thái phân tán mịn, dễ khử, khử ở nhiệt độ thấp (nhiệt độ đỉnh khử chính $<250\text{ }^\circ\text{C}$). Trên giản đồ TPR của xúc tác CuCe còn xuất hiện đỉnh khử CeO_2 ở $T_{\text{max}} = 730\text{ }^\circ\text{C}$.

Bảng 2. Độ chuyển hóa CO (X%) trên các xúc tác trên chất mang khác nhau ($V = 75.000\text{ h}^{-1}$; $C_{\text{CO}}^0 = 0,5\text{ \% mol}$; $C_{\text{O}_2}^0 = 10,5\text{ \% mol}$)

Xúc tác	Nhiệt độ phản ứng, $^\circ\text{C}$								
	75	100	125	150	175	200	225	250	310
10CuAl						13,6	49,7	73,7	100
10Cu20CeAl	14,0	53,3	97,4	100					
5CuCe-600	3,5	22,4	86,6	98,8	100				
7,5CuCe-600	8,9	49,7	91,5	100					
10CuCe-600		25,4	74,4	90,6	96,2	100			
7,5CuCe-500	2,6	51,9	89,4	96,5	100				
7,5CuCe-700		8,0	43,1	74,2	92,3	98,5	100		
5CuTi-600			12,3	32,3	61,7	100			
7,5CuTi-600			10,1	39,6	76,0	93,6	100		
10CuTi-600		4,7	24,4	69,8	100				
12,5CuTi-600		7,4	29,0	81,3	100				
15CuTi-600			9,0	40,3	93,8	100			
12,5CuTi-500		3,8	16,2	58,4	95,4	100			
12,5CuTi-700				11,0	28,6	44,2	67,7	98,2	

Bảng 2 cho thấy, trên 2 chất mang CeO_2 và TiO_2 , khi tăng hàm lượng CuO hoạt tính xúc tác tăng dần và đạt cực trị ở hàm lượng CuO là 7,5 %kl và 12,5 %kl tương ứng trên CeO_2 và TiO_2 . Nhiệt độ nung tối ưu xúc tác CuO trên các chất mang đều là $600\text{ }^\circ\text{C}$. Các mẫu xúc tác xử lý ở $700\text{ }^\circ\text{C}$ có hoạt tính thấp nhất do CuO bị thiêu kết, diện tích bề mặt riêng nhỏ, mức độ khử thấp và TiO_2 chuyển pha anatase thành pha rutile, dẫn đến CuO phân tán kém.

So sánh hoạt tính của các xúc tác CuO trên các chất mang khác nhau có thành phần tối ưu cho thấy hai xúc tác chứa CeO₂ (7,5CuCe-600 và 10Cu20CeAl) có hoạt tính cao hơn xúc tác không có CeO₂ (10CuAl và 12,5CuTi-600). Hoạt tính cao của hai xúc tác chứa CeO₂ là nhờ CeO₂ giúp phân tán tốt CuO, tinh thể CuO có kích thước nhỏ hơn, xúc tác dễ khử hơn (bảng 1). Mặt khác, theo kết quả XRD trên xúc tác CuCeAl sự hiện diện của CeO₂ hạn chế hình thành CuAl₂O₄ và kết quả IR-CO chứng minh CeO₂ là tâm hấp phụ CO.

3.1.2. Ảnh hưởng của Pt đối với các hệ xúc tác CuO

Bảng 3. Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), nhiệt độ khử cực đại (T_{max}) và mức độ khử Cu²⁺ (K_{red}) của các xúc tác Pt+CuO trên chất mang khác nhau

Ký hiệu	Thành phần xúc tác	S _{BET} , m ² /g	T _{max} , °C	K _{red} , %
0,1Pt10CuAl	0,1%Pt+10% CuO/γ-Al ₂ O ₃	95,9	217	36,7
0,2Pt10CuAl	0,2%Pt+10% CuO/γ-Al ₂ O ₃	95,1	-	-
0,1Pt10Cu20CeAl	0,1%Pt + 10%CuO/ 20%CeO ₂ + γ-Al ₂ O ₃	80,1	255	45,8
0,2Pt10Cu20CeAl	0,2%Pt+10% CuO/ 20%CeO ₂ + γ-Al ₂ O ₃	86,0	-	-
0,1Pt 7,5CuCe(ĐT)	0,1%Pt + 7,5%CuO/CeO ₂	14,8	184, 214	32,2
0,1Pt 7,5CuCe(TT)	0,1%Pt + 7,5%CuO/CeO ₂	0,7	267, 730	17,2
0,1Pt12,5CuTi(ĐT)	0,1%Pt12,5% CuO/TiO ₂	16,2	233, 275, 415, 730	8,6
0,2Pt12,5CuTi(ĐT)	0,1%Pt+12,5% CuO/TiO ₂	7,0	-	-
0,1Pt12,5CuTi(TT)	0,1%Pt+12,5% CuO/TiO ₂	2,1	213, 255, 310, 520	4,9

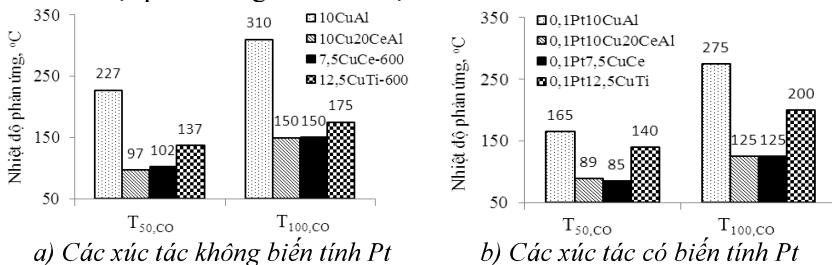
Thêm Pt với hàm lượng 0,1 ÷ 0,3% Pt không làm thay đổi đặc trưng giản đồ XRD, nhưng làm thay đổi diện tích bề mặt riêng, nhiệt độ khử và mức độ khử của xúc tác (bảng 1 và 3). Nhìn chung việc biến tính Pt giúp CuO phân tán tốt trên bề mặt chất mang, làm cho CuO dễ khử và tăng mức độ khử của xúc tác.

Ảnh SEM cho thấy so với các xúc tác CuO không biến tính, xúc tác biến tính Pt có bề mặt xốp và đồng đều hơn. Từ ảnh TEM ta thấy, trên bề mặt xúc tác CuO biến tính Pt tồn tại các hạt Pt kích thước ~1 nm và các hạt CuO hình cầu với kích thước nhỏ nhất trên hai chất mang chứa nhôm oxide (γ-Al₂O₃ và γ-Al₂O₃ + CeO₂) với d_{CuO} ~10–20 nm, tiếp theo trên chất mang CeO₂ (20–30 nm) và lớn nhất là trên chất mang TiO₂ (50–100 nm). Ảnh EDS của các xúc tác cho thấy Pt và Cu phân bố khá đều trên

bề mặt xúc tác 0,1Pt7,5CuCe. Trên bề mặt xúc tác 0,1Pt10Cu20CeAl có các vùng phân bố Pt và Cu khác nhau, trên CeO₂ chúng phân bố tập trung cao hơn và đồng đều hơn so với trên γ -Al₂O₃.

Phổ IR của xúc tác 0,1PtAl hấp phụ CO cho thấy ngoài đỉnh dao động của phức Al₂O₃-CO còn có một dao động mạnh ở 2118 cm⁻¹ và rất yếu ở 2174 cm⁻¹ tương ứng đặc trưng cho Pt²⁺-CO và Pt⁴⁺-CO. Phổ IR của các xúc tác 01Pt10CuAl và 01Pt10Cu20CeAl có dao động ở vùng 2118 – 2131 cm⁻¹, đặc trưng cho Cu⁺-CO. Tương tự hai xúc tác không biến tính Pt (10CuAl và 10Cu20CeAl), sau khi giải hấp CO ở áp suất 10⁻³ Tor vẫn còn dao động đặc trưng cho phức Cu⁺-CO trên phổ IR của các xúc tác biến tính, cho thấy CO hấp phụ bền trên tâm Cu¹⁺ của các xúc tác. Trong các xúc tác biến tính Pt tồn tại tâm hoạt động Cu¹⁺ và Pt²⁺. Sự xuất hiện dải dao động ở 2119–2131 cm⁻¹ cho thấy việc khử các ion Cu²⁺ trên xúc tác này diễn ra dễ dàng. Điều này được chứng minh trong kết quả TPR, theo đó mức độ khử của ion Cu trên xúc tác 01Pt10CuAl và 01Pt10Cu20CeAl tương ứng là 36,7% và 45,8%, cao hơn nhiều so với xúc tác không biến tính (13% và 17,6% tương ứng của CuAl và CuCeAl).

Khảo sát hoạt tính của các xúc tác Pt + CuO trên các chất mang khác nhau đã xác định được hàm lượng Pt tối ưu là 0,1%kl; điều kiện hoạt hóa tối ưu đối với xúc tác CuO biến tính Pt là 300 °C trong thời gian 2 giờ và chọn được quy trình điều chế xúc tác thích hợp: phương pháp tẩm - nhiệt phân tuần tự cho hệ xúc tác Pt + CuO trên γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ + CeO₂ và tẩm - nhiệt phân đồng thời cho hệ xúc tác Pt + CuO trên CeO₂ và TiO₂.



Hình 2. Nhiệt độ chuyển hóa 50% CO (T_{50,CO}) và 100% CO (T_{100,CO}) của các hệ xúc tác CuO mang trên các chất mang khác nhau, không có (a) và có biến tính Pt (b) (V = 75.000 h⁻¹, C_{co} = 0,5% mol, C_{o₂} = 10,5 % mol)

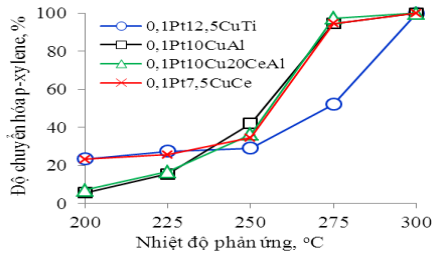
Hình 2 cho thấy việc biến tính với 0,1% Pt góp phần làm tăng hoạt độ của xúc tác đồng oxide nhờ Pt làm cho CuO dễ khử, mức độ khử cao hơn, bên cạnh đó Pt cũng là tâm hoạt động hoạt độ cao cho phản ứng oxy hóa. Nhiệt độ chuyển hóa 100%CO trên các xúc tác biến tính giảm 25 ÷

35 °C so với xúc tác chưa biến tính, còn nhiệt độ chuyển hóa 50%CO giảm mạnh đến 62 °C. Hoạt độ oxy hóa CO của các xúc tác xếp theo thứ tự: PtCuCeAl \approx PtCuCe > PtCuTi > PtCuAl.

3.2. Hoạt tính của các hệ xúc tác trong phản ứng oxy hóa sâu p-xylene, hỗn hợp CO với p-xylene và ảnh hưởng của hơi nước

3.2.1. Oxy hóa p-xylene

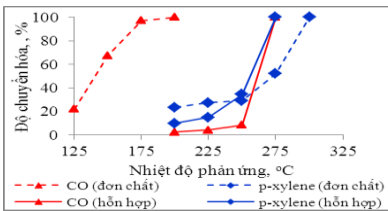
Do p-xylene là hydrocarbon mạch vòng khó bị oxy hóa hơn CO nên xúc tác chỉ bắt đầu có hoạt tính oxy hóa p-xylene ở 200 °C (hình 3) và độ chuyển hóa của p-xylene đều đạt 100% ở 300 °C. Giá trị $T_{50, \text{xyI}}$ của các xúc tác xếp theo thứ tự: 0,1Pt10CuAl \approx 0,1Pt10Cu-20CeAl \approx 0,1Pt7,5CuCe < 0,1Pt12,5CuTi.



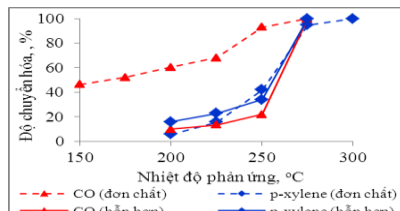
Hình 3. Độ chuyển hóa p-xylene theo nhiệt độ phản ứng trên các xúc tác Pt + CuO ($V = 75.000 \text{ h}^{-1}$, $C_{\text{xyI}}^o = 0,34 \text{ \% mol}$,

$$C_{\text{O}_2}^o = 10,5 \text{ \% mol}$$

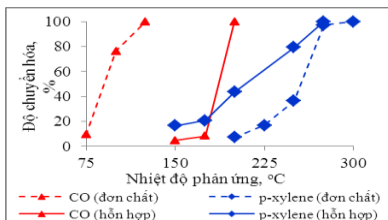
3.2.2. Oxy hóa hỗn hợp CO + p-xylene



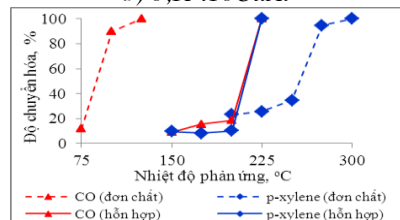
a) 0,1Pt12,5CuTi



b) 0,1Pt10CuAl



c) 0,1Pt10Cu20CeAl



d) 0,1Pt7,5CuCe

Hình 4. Độ chuyển hóa CO và p-xylene trong phản ứng oxy hóa CO, p-xylene đơn chất (đường đứt) và hỗn hợp CO + p-xylene (đường liền) trong môi trường không có tạp chất trên các xúc tác Pt + CuO ($V = 75.000 \text{ h}^{-1}$, $C_{\text{CO}}^o = 0,5 \text{ \% mol}$,

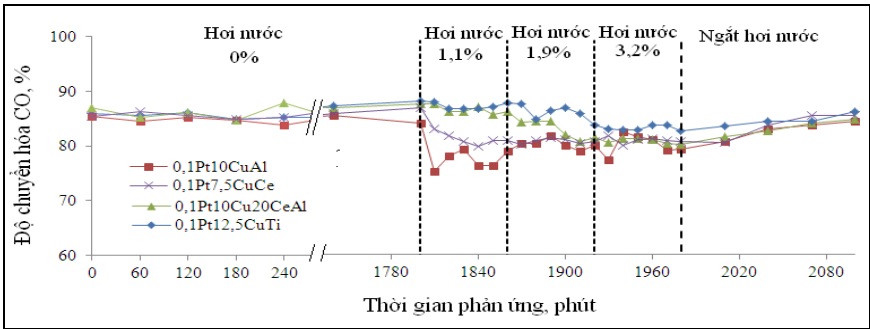
$$C_{\text{xyI}}^o = 0,34 \text{ \% mol}, C_{\text{O}_2}^o = 10,5 \text{ \% mol}$$

Trong oxy hóa hỗn hợp, quy luật tăng đột biến độ chuyển hóa CO và p-xylene trong vùng nhiệt độ hẹp như trong phản ứng riêng lẻ từng chất vẫn được thể hiện trên cả 4 xúc tác (hình 4). So với oxy hóa CO đơn chất, trong oxy hóa hỗn hợp với p-xylene, giá trị của $T_{100,CO}$ của các xúc tác tăng 75–100 °C tùy vào xúc tác. Trong khi đó giá trị của $T_{100,xyl}$ trong hỗn hợp với CO giảm 25–75 °C so với trong phản ứng oxy hóa riêng lẻ p-xylene. Đây là sự khác biệt giữa xúc tác hỗn hợp so với xúc tác kim loại quý. Có thể cho rằng trong các xúc tác hỗn hợp Pt-CuO p-xylene ưu tiên hấp phụ trên các tâm oxide kim loại với mật độ cao, CO ưu tiên hấp phụ trên tâm Pt, nên sự hiện diện của CO không ảnh hưởng đến oxy hóa p-xylene như trên xúc tác kim loại quý, mặt khác trong oxy hóa hỗn hợp nhiệt lượng tỏa ra từ phản ứng oxy hóa CO, là phản ứng dễ diễn ra hơn, đã cung cấp một lượng nhiệt thúc đẩy quá trình oxy hóa p-xylene.

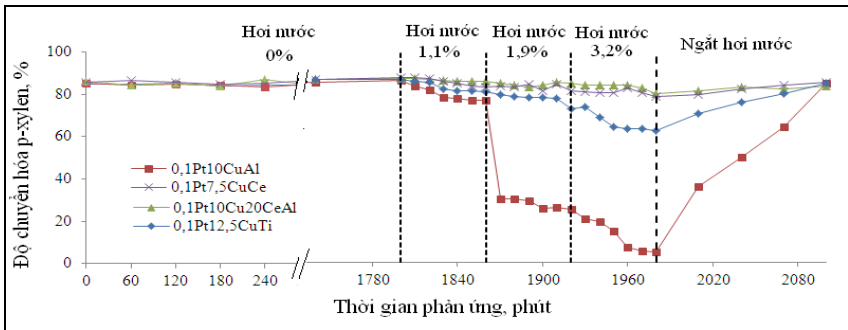
Trên 03 xúc tác 0,1Pt12,5CuTi; 0,1Pt10CuAl và 0,1Pt7,5CuCe trong oxy hóa hỗn hợp hai phản ứng diễn ra hầu như đồng thời. Trong khi đó, trên xúc tác 0,1Pt10Cu20CeAl oxy hóa p-xylene chỉ diễn ra mạnh khi CO đã chuyển hóa hầu như hoàn toàn. Điều này cho thấy trong trường hợp thứ nhất, trong phản ứng hỗn hợp có thể có phức chất chung tạo thành nên oxy hóa CO và p-xylene diễn ra đồng thời. Trong trường hợp thứ hai, CO hấp phụ mạnh trên các tâm Pt, Cu và các chất mang, như phổ IR-CO đã chứng minh, nên phản ứng oxy hóa CO diễn ra trước.

3.2.3. Oxy hóa trong môi trường có hơi nước

Bốn xúc tác có hoạt tính ổn định trong oxy hóa CO khi có hơi nước (hình 5a), sau thời gian 180 phút phản ứng sự hiện diện của 1,1–3,2 %mol hơi nước chỉ làm giảm độ chuyển hóa CO khoảng 5–8% so với giá trị ban đầu. Trong phản ứng oxy hóa p-xylene (hình 5b), với hàm lượng 1,1 %mol hơi nước hầu như không ảnh hưởng lên độ chuyển hóa p-xylene trên 4 xúc tác. Ở nồng độ cao hơn (1,9 %mol và 3,2 %mol) hơi nước thể hiện sự ảnh hưởng không rõ rệt lên xúc tác 0,1Pt10Cu20CeAl và 0,1Pt7,5CuCe, trong khi đó độ chuyển hóa p-xylene trên xúc tác 0,1Pt12,5CuTi giảm nhẹ, nghĩa là hơi nước ảnh hưởng rất yếu lên oxy hóa p-xylene trên 2 xúc tác này do TiO_2 và CeO_2 đều là chất mang kỵ nước. Ở điều kiện tương tự, hoạt tính của xúc tác 0,1Pt10CuAl giảm mạnh khi có 1,9 và 3,2 %mol hơi nước trong hỗn hợp, có thể do $\gamma-Al_2O_3$ là chất mang ưa nước, nên có sự hấp phụ cạnh tranh giữa p-xylene và hơi nước.



a) Oxy hóa CO ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{CO}}^{\circ} = 0,5 \text{ \% mol}$, $C_{\text{O}_2}^{\circ} = 10,5 \text{ \% mol}$)



b) Oxy hóa p-xylene ($T = 267^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Xyl}}^{\circ} = 0,34 \text{ \% mol}$, $C_{\text{O}_2}^{\circ} = 10,5 \text{ \% mol}$)

Hình 5. Độ chuyển hóa CO (a) và p-xylene (b) theo thời gian phản ứng trên các xúc tác Pt + CuO trong phản ứng oxy hóa từng chất CO và p-xylene với môi trường phản ứng không có và có hơi nước

Trong tất cả các trường hợp, khi loại hơi nước ra khỏi hỗn hợp phản ứng, hoạt tính của các xúc tác phục hồi. Từ kết quả này cho phép khẳng định, hơi nước chỉ kìm hãm phản ứng, không đầu độc xúc tác và khả năng kháng ảnh hưởng của hơi nước phụ thuộc vào bản chất của chất mang.

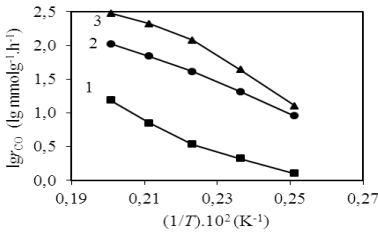
Trong phản ứng oxy hóa hỗn hợp CO + p-xylene trên cả 04 xúc tác độ chuyển hóa của CO và p-xylene trong hỗn hợp khi không có và có hơi nước thay đổi rất ít. Rõ ràng, có sự khác biệt về ảnh hưởng của hơi nước trong phản ứng oxy hóa p-xylene và oxy hóa hỗn hợp CO + p-xylene trên 0,1Pt10CuAl. Hơi nước kìm hãm mạnh phản ứng oxy hóa p-xylene đơn chất, nhưng không ảnh hưởng lên oxy hóa hỗn hợp mặc dù phản ứng diễn ra ở nhiệt độ thấp hơn. Điều này có thể do trong oxy hóa hỗn hợp chất trung gian chung của CO và p-xylene hình thành trên tâm kim loại, nơi không ưu tiên hấp phụ hơi nước.

CHƯƠNG 4. ĐỘNG HỌC VÀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG OXY HÓA SÂU CO VÀ p-XYLENE TRÊN CÁC XÚC TÁC Pt + CuO

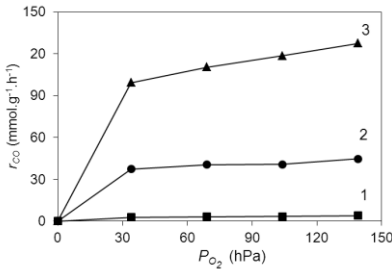
4.1. Động học phản ứng oxy hóa CO, p-xylene và hỗn hợp của chúng

Kết quả kiểm tra cho thấy không có ảnh hưởng của khuếch tán ngoại và khuếch tán nội khi tốc độ dòng khí tổng ≥ 3 L/h và kích thước hạt xúc tác ≤ 1 mm. Tốc độ của bơm tuần hoàn (120 L/h) cao hơn nhiều so với tốc độ dòng khí phản ứng, đảm bảo chế độ không có gradient về nồng độ và nhiệt độ.

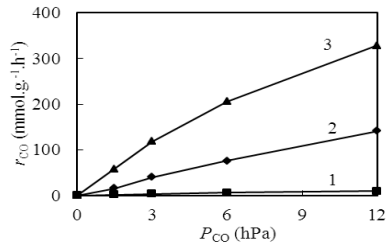
4.1.1. Oxy hóa CO



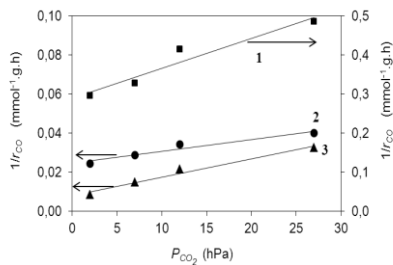
Hình 6. Sự phụ thuộc $\lg r_{CO}$ vào đại lượng nghịch đảo của nhiệt độ phản ứng ($1/T$) trên các xúc tác: 1) 0,1Pt10CuAl; 2) 0,1Pt10Cu20CeAl; 3) 0,1Pt7,5CuCe. ($P_{CO}=3$ hPa; $P_{O_2} = 104$ hPa; $P_{CO_2} = 2$ hPa)



Hình 8. Sự phụ thuộc tốc độ oxy hóa CO (r_{CO}) vào áp suất riêng phần oxy (P_{O_2}) trên các xúc tác: 1) 0,1Pt10CuAl; 2) 0,1Pt10Cu20CeAl; 3) 0,1Pt7,5CuCe ($T = 175$ °C; $P_{CO} = 3$ hPa; $P_{CO_2} = 2$ hPa)



Hình 7. Sự phụ thuộc tốc độ oxy hóa CO (r_{CO}) vào áp suất riêng phần của CO (P_{CO}) trên các xúc tác: 1) 0,1Pt10CuAl; 2) 0,1Pt10Cu20CeAl; 3) 0,1Pt7,5CuCe ($T = 175$ °C; $P_{O_2} = 104$ hPa; $P_{CO_2} = 2$ hPa)



Hình 9. Sự phụ thuộc đại lượng nghịch đảo tốc độ phản ứng ($1/r_{CO}$) vào áp suất riêng phần CO_2 (P_{CO_2}) trên các xúc tác: 1) 0,1Pt10CuAl; 2) 0,1Pt10Cu20CeAl; 3) 0,1Pt7,5CuCe ($T = 175$ °C; $P_{CO} = 3$ hPa; $P_{O_2} = 104$ hPa).

Sự phụ thuộc $\lg r_{CO} \sim 1/T$ trong hệ tọa độ Arrhenius là không tuyến tính (hình 6) cho thấy, phương trình động học phản ứng trên cả 3 xúc tác không phải là phương trình mũ mà có thể dạng phân số. Sự phụ thuộc r_{CO} vào P_{CO} có dạng gần tuyến tính (hình 7) cho thấy tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với nồng độ CO và P_{CO} có thể tham gia vào phương trình tốc độ phản ứng với số mũ là 1. Sự phụ thuộc r_{CO} vào P_{O_2} trên 3 xúc tác (hình 8) không tuyến tính, chứng tỏ oxy có mặt ở cả tử lẫn mẫu số của phương trình động học của phản ứng. Dạng tuyến tính của đồ thị phụ thuộc đại lượng $1/r_{CO}$ vào P_{CO_2} (hình 9) cho thấy trong phương trình động học phản ứng P_{CO_2} có mặt ở mẫu số với số mũ là 1.

Từ các phân tích trên cho phép đề xuất dạng tổng quát của phương trình động học phản ứng oxy hóa CO trên các xúc tác Pt + CuO:

$$r_{CO} = \frac{k_{CO} P_{CO}^{m_1} P_{O_2}^{m_3} + k'_{CO} P_{CO}^{m_1} P_{O_2}^{m_4}}{(1 + k_1 P_{CO}^{m_1} + k_3 P_{O_2}^{m_3} + k_4 P_{O_2}^{m_4} + k_5 P_{CO_2}^{m_5})^{2\alpha}} \quad (4.1)$$

Kết quả tính toán có giá trị phù hợp nhất với số liệu thực nghiệm khi $n_1 = n_4 = m_1 = m_3 = m_5 = 1$; $n_3 = m_4 = 0,5$; $\alpha = 0,5$, $k_{CO}' = k_1 = k_3 = 0$. Với kết quả tính toán đó phương trình động học (4.1) có dạng:

$$r_{CO} = \frac{k_{CO} P_{CO} P_{O_2}^{0,5}}{1 + k_4 P_{O_2}^{0,5} + k_5 P_{CO_2}} \quad (4.2)$$

Hằng số của phương trình động học (4.2) được trình bày ở bảng 5. Sai số trung bình phương 19–22%.

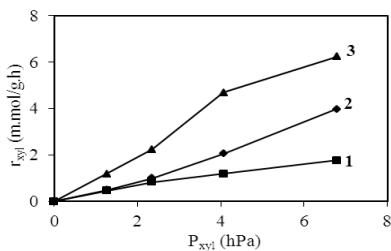
Bảng 5. Giá trị hằng số phương trình động học (4.2)

Xúc tác	0,1Pt10CuAl	0,1Pt7,5CuCe	0,1Pt10Cu20CeAl
k_{CO} , $\text{mmol.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{hPa}^{-1,5}$	$4,15 \cdot e^{-1421/RT}$	$1,110^3 \cdot e^{-1496/RT}$	$9,6910^2 \cdot e^{-1139/RT}$
k_4 , $\text{hPa}^{-0,5}$	$10^{-7} \cdot e^{13846/RT}$	$0,005 \cdot e^{7028/RT}$	$6,910^{-8} \cdot e^{16130/RT}$
k_5 , hPa^{-1}	$2,10^{-16} \cdot e^{30302/RT}$	$0,210^{-3} \cdot e^{8756/RT}$	$1,653 \cdot e^{1323/RT}$

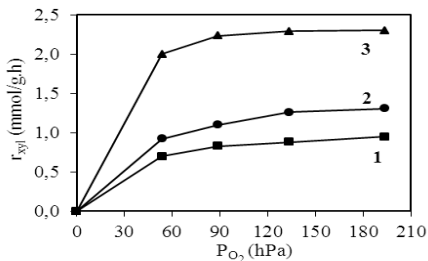
$R = 1,987 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $E_i (\text{cal.mol}^{-1})$

4.1.2. Oxy hóa p-xylene

Sự phụ thuộc $\lg r_{xy1} \sim 1/T$ trong hệ tọa độ Arrhenius không tuyến tính, do vậy phương trình động học của phản ứng oxy hóa p-xylene trên các xúc tác Pt + CuO là phương trình dạng phân số.

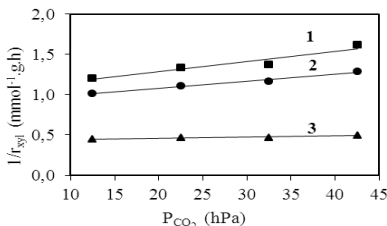


Hình 10. Sự phụ thuộc tốc độ oxy hóa sâu p-xylene (r_{xyl}) vào áp suất riêng phần p-xylene (P_{xyl}) trên các xúc tác: 1) 0,1Pt10CuAl; 2) 0,1Pt10Cu20CeAl; 3) 0,1Pt7,5CuCe ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $X_{xyl} = 0,4$; $P^{o_{xyl}} = 2,1-11,3\text{ hPa}$; $P^{o_{O_2}} = 105\text{ hPa}$; $P^{o_{CO_2}} = P^{o_{H_2O}} = 0\text{ hPa}$).

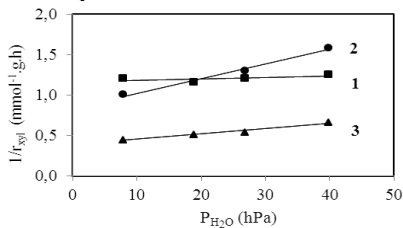


Hình 11. Sự phụ thuộc tốc độ oxy hóa sâu p-xylene (r_{xyl}) vào áp suất riêng phần oxy (P_{O_2}) trên các xúc tác: 1) 0,1Pt10CuAl; 2) 0,1Pt10Cu-20CeAl; 3) 0,1Pt7,5CuCe ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_{xyl} = 2,35\text{ hPa}$; $P_{CO_2} = 12,51\text{ hPa}$; $P_{H_2O} = 7,82\text{ hPa}$).

Đồ thị phụ thuộc r_{xyl} vào P_{xyl} (hình 10) gần tuyến tính và vào P_{O_2} (hình 11) có dạng đường cong lồi, chứng tỏ p-xylene và oxy tham gia vào cả tử số lẫn mẫu số của phương trình động học, nhưng sự kìm hãm của p-xylene là yếu. Sự phụ thuộc tuyến tính giữa đại lượng $1/r_{xyl}$ vào P_{CO_2} và P_{H_2O} (hình 12 và 13) chứng tỏ các đại lượng P_{CO_2} và P_{H_2O} tham gia vào mẫu số của phương trình động học với số mũ là 1. Độ dốc của đồ thị phụ thuộc $1/r_{xyl}$ vào P_{CO_2} và P_{H_2O} nhỏ, cho phép dự đoán sự kìm hãm của các sản phẩm đối với phản ứng là khá thấp.



Hình 12. Sự phụ thuộc giá trị nghịch đảo tốc độ phản ứng oxy hóa sâu p-xylene ($1/r_{xyl}$) vào áp suất riêng phần CO_2 (P_{CO_2}) trên các xúc tác Pt + CuO: 1) 0,1Pt10CuAl; 2) 0,1Pt10Cu20CeAl; 3) 0,1Pt7,5CuCe ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_{xyl} = 2,35\text{ hPa}$; $P_{O_2} = 88,51\text{ hPa}$; $P_{H_2O} = 7,82\text{ hPa}$).



Hình 13. Sự phụ thuộc giá trị nghịch đảo tốc độ phản ứng oxy hóa sâu p-xylene ($1/r_{xyl}$) vào áp suất riêng phần H_2O (P_{H_2O}) trên các xúc tác Pt + CuO: 1) 0,1Pt10CuAl; 2) 0,1Pt10Cu20CeAl; 3) 0,1Pt7,5CuCe ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P_{xyl} = 2,35\text{ hPa}$; $P_{O_2} = 88,51\text{ hPa}$; $P_{CO_2} = 12,51\text{ hPa}$).

Từ những phân tích trên có thể đề xuất phương trình động học tổng quát cho phản ứng oxy hóa sâu p-xylene trên các xúc tác Pt + CuO:

$$r_{xyl} = \frac{k_{xyl} P_{xyl}^{n_2} P_{O_2}^{n_3} + k'_{xyl} P_{xyl}^{n_2} P_{O_2}^{n_4}}{(1 + k_2 P_{xyl}^{m_2} + k_3 P_{O_2}^{m_3} + k_4' P_{O_2}^{m_4} + k_5' P_{CO_2}^{m_5} + k_6 P_{H_2O}^{m_6})^{2\alpha}} \quad (4.3)$$

Tốc độ phản ứng tính theo phương trình (4.3) phù hợp với số liệu thực nghiệm khi $n_2 = n_4 = m_2 = m_3 = m_5 = m_6 = 1$; $n_3 = m_4 = 0,5$ và $\alpha = 0,5$, $k_{xyl}' = k_3 = 0$, nghĩa là phương trình động học có dạng:

$$r_{xyl} = \frac{k_{xyl} P_{xyl} P_{O_2}^{0,5}}{1 + k_2 P_{xyl} + k_4' P_{O_2}^{0,5} + k_5' P_{CO_2} + k_6 P_{H_2O}} \quad (4.4)$$

Hằng số của phương trình động học trình bày ở bảng 6. Sai số trung bình bình phương là 17,5 – 21,3%.

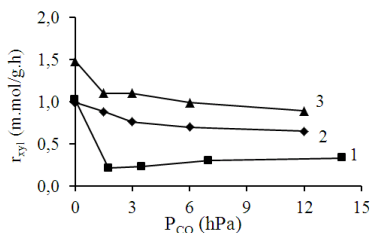
Bảng 6. Giá trị các hằng số phương trình động học (4.4)

Xúc tác	PtCuAl	PtCuCe	PtCuCeAl
k_{xyl} , $\text{mmol.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{hPa}^{-1,5}$	$1,65 \cdot 10^2 \cdot e^{-3057/RT}$	$1,1 \cdot 10^2 \cdot e^{-2498/RT}$	$1,54 \cdot 10^2 \cdot e^{-2137/RT}$
k_2 , hPa^{-1}	$1,48 \cdot e^{1933/RT}$	$2,17 \cdot e^{1407/RT}$	$3,35 \cdot 10^{-2} \cdot e^{1130/RT}$
k_4' , $\text{hPa}^{-0,5}$	$4,12 \cdot e^{1108/RT}$	$1,93 \cdot e^{1789/RT}$	0
k_5' , hPa^{-1}	$0,16 \cdot e^{2187/RT}$	0	0
k_6 , hPa^{-1}	$0,4 \cdot 10^{-2} \cdot e^{3362/RT}$	$1,5 \cdot 10^{-2} \cdot e^{4883/RT}$	$0,58 \cdot e^{566/RT}$

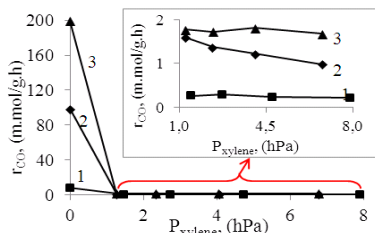
$R = 1,987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $E_i (\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1})$

4.1.3. Oxy hóa hỗn hợp CO + p-xylene

Với giả thiết xảy ra ảnh hưởng đơn thuần giữa CO và p-xylene trong phản ứng oxy hóa hỗn hợp, phương trình tốc độ phản ứng cho từng chất trong hỗn hợp được thiết lập dựa trên các phương trình động học oxy hóa CO (4.2) và p-xylene (4.4) với các hằng số tốc độ phản ứng tương ứng từ các biểu thức ở bảng 5 và 6. Tính toán cho thấy, sai số quá lớn (258%; 1043% và 2274% tương ứng cho xúc tác 0,1Pt10CuAl; 0,1Pt7,5CuCe và 0,1Pt10Cu20CeAl). Vậy, giả thiết ảnh hưởng đơn thuần giữa CO và p-xylene trong phản ứng hỗn hợp không thích hợp do chúng có bản chất rất khác nhau.



Hình 14. Ảnh hưởng của CO lên tốc độ oxy hóa p-xylene (r_{xy}) trong hỗn hợp oxy hóa CO + p-xylene. ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P^{\circ}_{xy} = 3,9\text{ hPa}$; $P^{\circ}_{O_2} = 105\text{ hPa}$; $P^{\circ}_{CO_2} = P^{\circ}_{H_2O} = 0\text{ hPa}$)



Hình 15. Ảnh hưởng của p-xylene lên tốc độ oxy hóa CO (r_{CO}) trong hỗn hợp oxy hóa CO + p-xylene. ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P^{\circ}_{CO} = 20\text{ hPa}$; $P^{\circ}_{O_2} = 105\text{ hPa}$; $P^{\circ}_{CO_2} = P^{\circ}_{H_2O} = 0\text{ hPa}$)

Hình 14 và 15 cho thấy, thêm lượng nhỏ một chất (CO hoặc p-xylene) tốc độ phản ứng của chất còn lại giảm mạnh đến một giá trị xác định, tiếp tục tăng nồng độ của nó tốc độ oxy hóa của chất còn lại thay đổi không đáng kể. Điều này cho phép kết luận trong hỗn hợp phản ứng không xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh mạnh và không có chất nào có khả năng đẩy hoàn toàn chất còn lại ra khỏi bề mặt xúc tác và là biểu hiện sự ảnh hưởng phức tạp giữa CO và p-xylene và trong phản ứng hỗn hợp có thể tạo thành các hợp chất trung gian mới và các tuyến phản ứng mới.

Kết quả tính toán thu được các phương trình động học cho oxy hóa CO và p-xylene trong hỗn hợp:

$$r_{CO}^* = \frac{k_{CO}^* P_{CO} P_{O_2}^{0.5}}{1 + k_1^* P_{CO} + k_2^* P_{xy} + k_4^* P_{O_2}^{0.5} + k_5^* P_{CO_2} + k_6^* P_{H_2O}} - \frac{k_{CO}^{**} P_{CO} P_{xy}}{(1 + k_1^* P_{CO})(1 + k_7^* P_{CO} P_{xy})} \quad (4.5)$$

$$r_{xy}^* = \frac{k_{xy}^* P_{xy} P_{O_2}^{0.5}}{1 + k_1^* P_{CO} + k_2^* P_{xy} + k_4^* P_{O_2}^{0.5} + k_5^* P_{CO_2} + k_6^* P_{H_2O}} - \frac{k_{xy}^{**} P_{CO} P_{xy}}{(1 + k_2^* P_{xy})(1 + k_7^* P_{CO} P_{xy})} \quad (4.6)$$

Giá trị hằng số của các phương trình động học (4.5) và (4.6) được nêu trong bảng 7. Sai số trung bình bình phương của tốc độ phản ứng tính theo các phương trình trên so với số liệu thực nghiệm trong khoảng 16,9–21,8%, cho thấy giả thiết về ảnh hưởng tương hỗ phức tạp giữa CO và p-xylene trong oxy hóa hỗn hợp là phù hợp. Sự xuất hiện của số hạng $k_7 P_{CO} P_{xy}$ trong các phương trình động học (4.5), (4.6) cho thấy có hợp chất trung gian giữa CO và p-xylene hình thành. Có số hạng thứ hai trong vế phải của các phương trình động học (4.5), (4.6) giải thích vì sao trong phản ứng hỗn hợp sự khác biệt của tốc độ phản ứng của hai phản ứng là thấp hơn nhiều so với phản ứng đơn chất.

Bảng 7. Giá trị các hằng số của phương trình động học oxy hóa hỗn hợp CO và p-xylene khi xảy ra tương tác phức tạp

Xúc tác	PtCuAl	PtCuCe	PtCuCeAl
k_{CO}^* , $\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{hPa}^{-1.5}$	$10,35.e^{-2188/RT}$	$10,69.e^{-1514/RT}$	$9,27.e^{-1343/RT}$
k_{CO}^{**} , $\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{hPa}^{-2}$	0	$0,02.e^{-4220/RT}$	$0,39.e^{-1715/RT}$
k_{xyI}^* , $\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{hPa}^{-1.5}$	$7,6.e^{-1894/RT}$	$10,73.e^{-1977/RT}$	$12,84.e^{-1836/RT}$
k_{xyI}^{**} , $\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{hPa}^{-2}$	0	$0,8.10^{-2}.e^{-3471/RT}$	$1,97.e^{-3191/RT}$
k_1^* , hPa^{-1}	0	$0,17.e^{2013/RT}$	$2,95.e^{1109/RT}$
k_2^* , hPa^{-1}	0	$1,3.10^{-2}.e^{4475/RT}$	$4,14.e^{1999/RT}$
k_4^* , $\text{hPa}^{-0.5}$	$6,35.e^{290/RT}$	$2,4.10^{-12}.e^{26121/RT}$	$7,44.e^{1496/RT}$
k_5^* , hPa^{-1}	$2.10^{-4}.e^{9259/RT}$	$6.10^{-16}.e^{30568/RT}$	0
k_6^* , hPa^{-1}	$8.10^{-7}.e^{12206/RT}$	$4.10^{-27}.e^{53723/RT}$	$1,4.10^{-3}.e^{2601/RT}$
k_7^* , hPa^{-2}	0	$5,9.10^{-2}.e^{2903/RT}$	$3,2.10^8.e^{18026/RT}$

So sánh với xúc tác oxide kim loại CuAl và CuCeAl, trên xúc tác hỗn hợp Pt+CuO các quy luật động học phản ứng là tương tự. Đặc điểm chung của động học của ba phản ứng này là diễn ra trong vùng che phủ trung bình, oxy tham gia ở dạng nguyên tử hấp phụ phân ly, còn CO và p-xylene đều tham gia phản ứng ở dạng phân tử. Sản phẩm phản ứng ảnh hưởng yếu đến tốc độ phản ứng. Sự ảnh hưởng tương hỗ của CO và p-xylene trong oxy hóa hỗn hợp là phức tạp.

Tuy không làm thay đổi quy luật động học phản ứng nhưng Pt làm giảm năng lượng hoạt hóa của các phản ứng, giảm hằng số hấp phụ oxy, dẫn đến tăng mạnh hoạt độ xúc tác Pt+CuO. CeO₂ làm tăng hằng số tốc độ phản ứng, trong đó k_{CO} tăng hơn 200 lần, trong khi k_{xyI} tăng không quá 2 lần. Nghĩa là CeO₂ có hiệu ứng trong phản ứng oxy hóa CO cao hơn oxy hóa p-xylene.

4.2. Cơ chế phản ứng oxy hóa CO trên các hệ xúc tác Pt + CuO

Kết quả nghiên cứu động học phản ứng oxy hóa CO trên các xúc tác Pt + CuO cho thấy P_{CO} không xuất hiện trong mẫu số phương trình (4.2). Vậy CO tham gia phản ứng ở trạng thái hấp phụ hay từ pha khí và oxy tham gia phản ứng ở dạng nguyên tử trong mạng xúc tác hay O₂ hấp phụ phân ly? Những vấn đề này sẽ được làm sáng tỏ trong phần này.

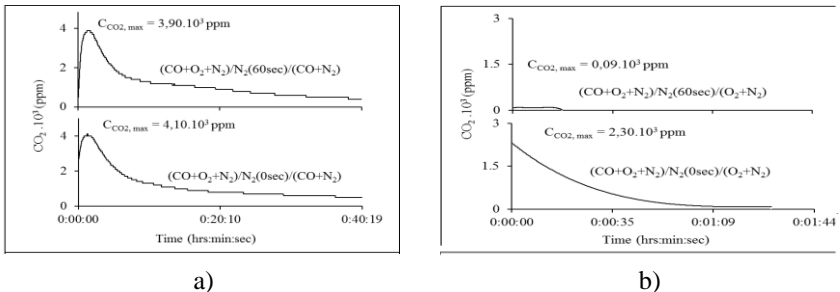
4.2.1. Sự hấp phụ CO trên bề mặt xúc tác

Nghiên cứu hấp phụ CO (xung $N_2/(CO+N_2)$) và giải hấp CO (xung $(CO + N_2)/N_2$) ở $200^\circ C$ cho thấy trên xúc tác 0,1Pt10CuAl đại lượng CO hấp phụ thấp hơn nhiều so với 0,1Pt10Cu20CeAl và 0,1Pt7,5CuCe (0,25 so với 0,61 và 0,57 mmol/g). Đại lượng hấp phụ bền CO trên các xúc tác giảm theo thứ tự: 0,1Pt7,5CuCe > 0,1Pt10Cu20CeAl > 0,1Pt10CuAl, (0,26; 0,19 và 0,01 mmol/g), phù hợp với thứ tự hoạt độ và kết quả phổ IR-CO của 3 xúc tác. Như vậy, CeO_2 làm tăng lượng CO hấp phụ bền.

4.2.2 Phổ phản hồi nhất thời của xung $(O_2+N_2)/N_2/(CO+N_2)$ và $(CO+N_2)/N_2/(O_2+N_2)$

Trong cả 2 xung $(O_2+N_2)/N_2(t)/(CO+N_2)$ và $(CO+N_2)/N_2(t)/(O_2+N_2)$ đều có CO_2 tạo thành, chúng tỏ oxy và CO tham gia phản ứng ở trạng thái hấp phụ. Sự hấp phụ của CO và oxy là bền, sau 60 giây thổi N_2 lượng CO_2 tạo thành giảm không quá 1/3, trong đó hấp phụ oxy mạnh hơn CO.

4.2.3 Phổ phản hồi nhất thời của xung $(CO+O_2+N_2)/N_2/(CO+N_2)$ và $(CO+O_2+N_2)/N_2/(O_2+N_2)$

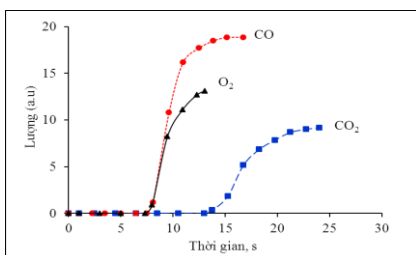


Hình 16. Lượng CO_2 tạo thành trên xúc tác 0,1Pt10Cu20CeAl của các xung a) $(CO+O_2+N_2)/N_2/(CO+N_2)$ và b) $(CO+O_2+N_2)/N_2/(O_2+N_2)$

Hình 16 cho thấy có CO_2 tạo thành trong 2 xung $(CO+O_2+N_2)/N_2/(CO+N_2)$ và $(CO+O_2+N_2)/N_2/(O_2+N_2)$, chúng tỏ có hợp chất trung gian (có thể là COO) tạo thành trên bề mặt xúc tác và hợp chất trung gian hấp phụ bền. Hình dạng của hai xung $(CO+O_2+N_2)/N_2/(CO+N_2)$ và $(CO+O_2+N_2)/N_2/(O_2+N_2)$ khác nhau. Trong xung 16b, hỗn hợp phản ứng được thay thế bằng dòng O_2 , lượng CO_2 tạo thành giảm dần đến 0, còn trong xung 16a, thay thế hỗn hợp bằng dòng CO lượng CO_2 tạo thành lúc đầu tăng, đạt đỉnh cực đại trước khi giảm dần đến không. Biến thiên lượng CO_2 tạo thành qua cực đại

trong xung $(CO+O_2+N_2)/N_2/(CO+N_2)$ và giảm đơn điệu trong xung $(CO+O_2+N_2)/N_2/(O_2+N_2)$ trên tất cả các xúc tác được giải thích do hấp phụ yếu của CO so với O_2 . Chính lý do này trong phổ 16a lượng CO_2 tạo thành giảm chậm khi tăng thời gian đuổi N_2 trung gian và sau khi đuổi N_2 60 giây vẫn còn lượng CO_2 đáng kể tạo thành, trong khi trong phổ 16b lượng CO_2 tạo thành giảm nhanh và sau khi đuổi N_2 60 giây không còn CO trên bề mặt.

Do hấp phụ của CO yếu hơn oxy, nên trong mẫu số phương trình động học (3.2) không có số hạng CO hấp phụ mà chỉ có số hạng thể hiện sự kim hãm của oxy hấp phụ ($k_4 P_{O_2}^{0.5}$). Lượng CO_2 tạo thành hay lượng hợp chất trung gian trên các chất xúc tác giảm dần theo thứ tự $0,1Pt10Cu20CeAl > 0,1Pt7,5CuCe > 0,1Pt10CuAl$, cho thấy CeO_2 làm tăng lượng hợp chất trung gian tạo thành.



Hình 17. Lượng CO, O_2 , CO_2 trong xung $He/(CO+O_2+He)$ trên xúc tác $0,1Pt10Cu20CeAl$

Hình 17 cho thấy, hấp phụ CO và O_2 diễn ra nhanh. Sự xuất hiện đồng thời CO và O_2 và dạng đường monotone của các đường hấp phụ cho thấy hai chất tham gia phản ứng hấp phụ đồng thời. Thời gian xuất hiện CO_2 trong pha khí trễ hơn so với CO và O_2 là 10 giây, cho thấy việc hình thành CO_2 diễn ra chậm.

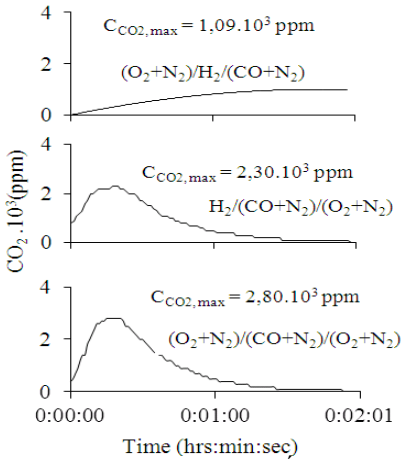
Kết quả xung giải hấp $(CO+O_2+He)/He$ cho thấy CO và O_2 đã giải hấp gần như hoàn toàn sau 15s, trong khi CO_2 vẫn còn tạo thành đến giây 30. Điều này một lần nữa khẳng định giai đoạn hình thành CO_2 từ hợp chất trung gian là chậm hoặc CO_2 hấp phụ bền hơn CO và O_2 .

4.2.4. Phổ phản hồi nhất thời của xung sau khi xử lý khác nhau

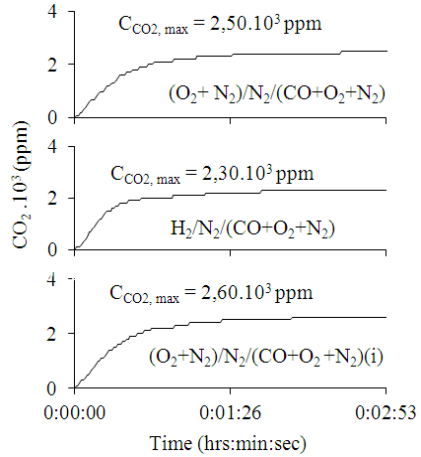
a) Xung xử lý I: $(O_2+N_2, 200^\circ C, 2h)/(CO+N_2)/(O_2+N_2) \rightarrow (H_2, 300^\circ C, 2h)/(CO+N_2)/(O_2+N_2) \rightarrow (O_2+N_2, 300^\circ C, 2h)/(H_2, 300^\circ C, 2h)/(CO+N_2)$

Đồ thị biến thiên lượng CO_2 tạo thành theo thời gian trong xung $(O_2 + N_2)/(H_2)/(CO + N_2)$ (hình 18) tăng đơn điệu đến trạng thái ổn định. Điều này chứng tỏ, sau khi khử, theo kết quả TPR có không quá 48% CuO bị khử, do đó O trong mạng các oxide phản ứng với CO hấp phụ tạo thành CO_2 . Lượng O trong mạng này đủ lớn để phản ứng diễn ra ổn định trong nhiều phút. Sự xuất hiện cực đại lượng CO_2 theo thời gian trong hai xung xúc tác oxy hóa: $(O_2+N_2)/(CO+N_2)/(O_2+N_2)$ và khử:

$(H_2)/(CO+N_2)/(O_2+N_2)$ chứng tỏ CO có thể hấp phụ cả trên xúc tác oxy hóa (xung 1) và khử (xung 2) và hấp phụ này là bền. Khi đưa O_2 vào hệ, lượng oxy hấp phụ phân ly OZ tăng dần, dẫn đến lượng CO_2 tạo thành tăng dần, sau khi đạt giá trị cực đại lượng CO hấp phụ còn lại giảm dần, nên lượng CO_2 giảm dần.



(sửa tên trục hoành sang tiếng việt)
 Hình 18. Lượng CO_2 tạo thành trên xúc tác 0,1Pt10Cu20CeAl trong 3 xung I xử lý nối tiếp nhau:
 $(O_2+N_2)/(CO+N_2)/(O_2+N_2)$
 $\rightarrow H_2/(CO+N_2)/(O_2+N_2)$
 $\rightarrow (O_2+N_2)/H_2/(CO+N_2)$.



Hình 19. Lượng CO_2 tạo thành trên xúc tác 0,1Pt10Cu20CeAl trong 3 xung II nối tiếp nhau:
 $(O_2+N_2)/N_2/(CO+O_2+N_2)$
 $\rightarrow H_2/N_2/(CO+O_2+N_2)$
 $\rightarrow O_2+N_2)/N_2/(CO+O_2+N_2)$.

b) Xung xử lý II: $(O_2+N_2, 200^\circ C)/N_2/(CO+O_2+N_2) \rightarrow (H_2, 200^\circ C, 1h)/N_2/(CO+O_2+N_2) \rightarrow (O_2+N_2, 200^\circ C)/N_2/(CO+O_2+N_2)$

Có CO_2 tạo thành trong ba xung (hình 19) và lượng CO_2 tạo thành trong các xung tăng dần và đạt giá trị ổn định xấp xỉ nhau, cho thấy phản ứng diễn ra trên xúc tác oxy hóa và khử tạo thành CO_2 , CO và O_2 cùng hấp phụ nhanh. Sự khác biệt dạng đồ thị biến thiên lượng CO_2 tạo thành theo thời gian trong các xung $(O_2+N_2)/(CO+N_2)/(O_2+N_2)$ và $(O_2+N_2)/N_2/(CO+O_2+N_2)$ chứng tỏ oxy hấp phụ cũng tham gia vào phản ứng.

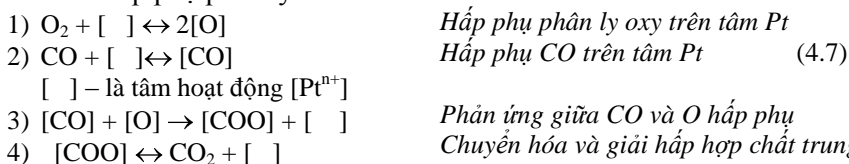
Lượng CO_2 cực đại tạo thành trong xung trong xung $(O_2+N_2)/H_2/(CO+N_2)$ (hình 18) bằng gần $\frac{1}{2}$ trong xung $H_2/N_2/(CO+O_2+N_2)$ (hình 19), cho thấy vai trò của O trong mạng không thua kém O hấp phụ phân ly từ pha khí.

c) *Xung xử lý III: $(O_2+N_2, 200^\circ C)/N_2/(CO+N_2) \rightarrow (H_2, 200^\circ C, 1h)/N_2/(CO+N_2) \rightarrow (H_2, 400^\circ C, 1h)/N_2/(CO+N_2)$*

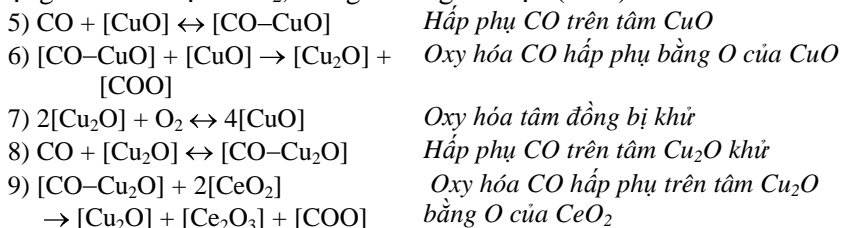
Trong xung thứ III, trên xúc tác được oxy hóa trước ở 200 °C và khử trước ở 200 và 400 °C cũng đều có CO₂ tạo thành khi đưa CO vào, điều này một lần nữa khẳng định O trong mạng của CuO và đặc biệt của CeO₂ tham gia vào phản ứng và ngay cả khi nâng nhiệt độ khử lên đến 400 °C vẫn có lượng O trong mạng có khả năng tham gia phản ứng và lượng CO₂ cực đại tạo thành bằng 2/3 so với trong xung $(O_2+N_2)/N_2/(CO+N_2)$.

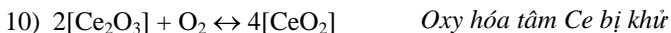
Từ các phân tích trên có thể đưa ra một số kết luận cơ bản về cơ chế oxy hóa CO trên các xúc tác hỗn hợp Pt + CuO/chất mang: CO và oxy tham gia phản ứng ở dạng hấp phụ; Oxy hấp phụ và oxy trong mạng của đồng oxide và ceri oxid đều tham gia vào phản ứng. Nghĩa là phản ứng diễn ra song song theo 2 cơ chế Langmuir-Hinshelwood (L-H) và Mars Van Krevelen (MVK); CO và O₂ hấp phụ - giải hấp nhanh và tốc độ giải hấp CO₂ không chậm, còn tốc độ tạo thành hợp chất trung gian tạo thành chậm và hoạt độ xúc tác phụ thuộc vào lượng CO hấp phụ bền và lượng hợp chất trung gian tạo thành. Bên cạnh đó từ nghiên cứu đã xác định tâm hấp phụ CO và tham gia trong phản ứng là Cu²⁺ dễ khử thành Cu¹⁺ trong môi trường có CO, Pt⁴⁺, Pt²⁺ và ceri oxide. Kết hợp những kết quả phân tích trên với phương trình động học (4.2), cho phép đề xuất cơ chế cho phản ứng oxy hóa CO trên các xúc tác hỗn hợp Pt + CuO theo hệ phương trình (3.7) sau:

Trên tâm Pt phản ứng diễn ra theo cơ chế L-H có sự tham gia giữa CO và O hấp phụ phân ly:



Trên tâm oxide kim loại phản ứng diễn ra theo cơ chế L-H giữa CO hấp phụ và O hấp phụ phân ly và cơ chế MVK giữa CO hấp phụ và O trong mạng từ CuO hoặc CeO₂, bao gồm cả giai đoạn (1-10):





Trong đó, giai đoạn (3), (6) và (9) tạo thành chất trung gian COO là chậm và tốc độ phản ứng bằng: $r_{\text{CO}} = r_3 + r_6 + r_9$. Từ hệ cơ chế (4.7) thiết lập được phương trình động học phản ứng trùng với phương trình (4.2) thu được trong nghiên cứu động học.

KẾT LUẬN

Luận án đã điều chế và nghiên cứu 38 mẫu xúc tác trên cơ sở CuO biến tính Pt trên các chất mang khác nhau. Các xúc tác đã được xác định các tính chất lý - hóa và khảo sát hoạt độ, độ bền và động học trong phản ứng oxy hóa CO, p-xylene và hỗn hợp trong vùng nhiệt độ thấp. Trên cơ sở các kết quả đã đạt được, những kết luận sau được rút ra:

1) Đã chế tạo thành công các xúc tác hỗn hợp mang ưu điểm của xúc tác oxide và kim loại quý trên cơ sở kết hợp CuO và Pt và sử dụng chất mang kỵ nước. Đặc điểm của hệ xúc tác này là có hoạt độ oxy hóa cao ở nhiệt độ thấp và không bị sự hấp phụ của hơi nước kìm hãm, phù hợp cho quá trình oxy hóa nhiệt độ thấp. Đã xác định được thành phần tối ưu và quy trình điều chế thích hợp cũng như làm sáng tỏ vai trò của các thành phần và bản chất tâm hoạt động của các xúc tác.

+ Pt với hàm lượng nhỏ (0,1 %kl) cũng đã làm tăng độ phân tán và mức khử của Cu^{2+} , giảm tạo CuAl_2O_4 và tăng hấp phụ CO, làm tăng hoạt tính xúc tác.

+ TiO_2 có diện tích bề mặt riêng nhỏ và dễ bị chuyển pha ở điều kiện phản ứng, nên tạo ra các cụm CuO kích thước lớn, hoạt độ thấp. CeO_2 với tư cách là phụ gia cũng như chất mang làm tăng phân tán pha hoạt động, giúp xúc tác dễ khử, góp phần làm tăng hoạt tính xúc tác.

+ Phương pháp tẩm - nhiệt phân tuần tự phù hợp cho điều chế xúc tác Pt + CuO mang trên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$; và phương pháp tẩm - nhiệt phân đồng thời phù hợp cho điều chế xúc tác Pt + CuO mang trên CeO_2 và TiO_2 .

+ Thành phần xúc tác Pt + CuO tối ưu trên bốn chất mang là: 0,1 %kl Pt + 10 %kl CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 0,1 %kl Pt + 10 %kl CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$; 0,1 %kl Pt + 7,5 %kl CuO/ CeO_2 ; 0,1 %kl Pt + 12,5 %kl CuO/ TiO_2 . Xúc tác Pt + CuO mang trên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ và CeO_2 có hoạt độ oxy hóa cao nhất, có thể chuyển hóa 100% CO và 100% p-xylene ở nhiệt độ tương ứng 125 °C và 275 °C ở tốc độ thể tích 75.000 h⁻¹.

+ Trong phản ứng oxy hóa trên xúc tác hỗn hợp thì Pt^{4+} , Pt^{2+} và Cu^{2+} là tâm hoạt động.

- 2) Trong hệ xúc tác hỗn hợp, CO ưu tiên hấp phụ trên Pt, còn p-xylene hấp phụ trên tâm oxide kim loại, sự hiện diện của CO kích hoạt oxy hóa p-xylene. Hệ xúc tác hỗn hợp đã khắc phục được đặc điểm đặc trưng của xúc tác Pt (sự kìm hãm của CO đối với phản ứng của hydrocarbon) và xúc tác oxide kim loại (sự ảnh hưởng hơi nước trong oxy hóa CO và hỗn hợp CO với p-xylene).

Việc sử dụng chất mang kỵ nước CeO_2 và TiO_2 khắc phục được sự kìm hãm của hơi nước hấp phụ đối với xúc tác ở điều kiện phản ứng nhiệt độ thấp.

Với hoạt độ cao, nhiệt độ phản ứng thấp và bền với hơi nước đồng thời giá thành cạnh tranh các xúc tác có khả năng ứng dụng trong xử lý hỗn hợp khí thải độc hại.

- 3) Đã đề xuất phương trình động học các phản ứng oxy hóa đơn chất CO, p-xylene và hỗn hợp trên 03 xúc tác Pt + CuO khác nhau. Thành phần và bản chất chất mang làm thay đổi tính chất, hoạt độ oxy hóa cũng như khả năng hấp phụ của xúc tác nhưng không làm thay đổi quy luật động học của các phản ứng. Với hai chất có bản chất khác nhau (CO và p-xylene), sự ảnh hưởng tương hỗ giữa chúng trong oxy hóa hỗn hợp là ảnh hưởng phức tạp với sự hình thành hợp chất trung gian chung.

- 4) Kết hợp đặc điểm của phản ứng oxy hóa CO trong vùng chưa ổn định với kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại hấp phụ CO và động học phản ứng đề xuất cơ chế phản ứng oxy hóa CO trên các hệ xúc tác hỗn hợp Pt + CuO. Phản ứng diễn ra song song theo 2 cơ chế Langmuir-Hinshelwood và Mars Van Krevelen. CO tham gia phản ứng ở dạng hấp phụ phân tử, oxy tham gia phản ứng ở dạng nguyên tử, gồm O hấp phụ và O trong mạng và giai đoạn phản ứng giữa CO và O nguyên tử tạo hợp chất trung gian là giai đoạn chậm. Phương trình động học và hệ cơ chế phản ứng oxy hóa CO trên xúc tác hỗn hợp Pt + CuO thống nhất với nhau.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

- 1) L. C. Loc, N. Tri, H. T. Cuong, H. C. Anh, Kinetics of CO oxidation over Pt-modified CuO nanocatalysts, *Mater. Trans.*, 56 (9), 1403-1407, 2015.
- 2) Luu Cam Loc, Nguyen Tri, Hoang Tien Cuong, Ha Cam Anh, Ho Si Thoang, N. A. Gaidai, Yu. A. Agafonov, A. L. Lapidus, Mechanism of carbon monoxide oxidation on supported copper catalysts modified with cerium and platinum, *Kinetics and Catalysis*, 56(6), 774-780, 2015
- 3) Cam Loc Luu, Tri Nguyen, Tien Cuong Hoang, Minh Nam Hoang, Cam Anh Ha, The role of carriers in properties and performance of Pt-CuO nanocatalysts in low temperature oxidation of CO and p-xylene, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 6 (2015) 015011 (9pp).
- 4) L. C. Loc, N. Tri, H. T. Cuong, H. S. Thoang, Yu. A. Agafonov, N. A. Gaidai, N. V. Nekrasov, and A. L. Lapidus, Kinetics of the deep oxidation of para_xylene and its smixtures with carbon monoxide over supported copper catalysts, *Kinetics and Catalysis*, 55 (5), 611–619, 2014.
- 5) L. C. Loc, N. Tri, Yu. A. Agafonov, N.A. Gaidai, H. T. Cuong, H. C. Anh, H. S. Thoang, A.L. Lapidus, H. K. P. Ha, Influence of Pt on the properties and activity of CuO-based catalysts for low temperature oxidation of carbon monoxide, *ASEAN Eng. J., Part B*, 4(2), 22-33, 2014.
- 6) L. C. Loc, N. Tri, H. T. Cuong, Yu. A. Agafonov, N. A. Gaidai, H. S. Thoang, A. L. Lapidus, Kinetics of carbon monoxide oxidation over modified supported CuO catalysts, *Proceedings - DGMK Conference*, October 9 – 11, Germany, 199-205, 2013.
- 7) L. C. Loc, N. Tri, H. T. Cuong, H. S. Thoang, “Kinetics of deep oxidation of p-xylene and the mixture of p-xylene and carbon monoxide over CuO-based catalysts”, *Proceedings - the 4th IWNA*, 151-154, 2013.
- 8) L. C. Loc, N. Tri, H. T. Cuong, H. C. Anh, H. S. Thoang, N. A. Gaidai, Yu. A. Agafonov and A. L. Lapidus, Mechanism of carbon monoxide oxidation over supported CuO catalysts modified by Ce and Pt, *Proceedings - DGMK Conference*, October 13-15, Germany, 167-176, 2014.
- 9) Nguyễn Trí, Lưu Cẩm Lộc, Hoàng Tiến Cường, Hà Cẩm Anh, Hồ Sĩ Thoảng, Ảnh hưởng chất mang đến tính chất và độ bền hệ xúc tác Pt + CuO trong phản ứng oxy hóa sâu p-xylene có hơi nước, *Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ*, 3(3), 166-172, 2014.
- 10) Nguyễn Trí, Lưu Cẩm Lộc, Trương Phương Thịnh, Triệu Quang Tiến, Hoàng Tiến Cường, Đặng Hoàng Nam, Điều chế xúc tác CuO/CeO₂ biến tính Pt cho phản ứng oxy hoá sâu carbon monoxide và p-xylene trong môi trường có hơi nước, *Tạp chí Hóa học*, 51 (4AB), 435-441, 2013.
- 11) Nguyễn Trí, Lưu Cẩm Lộc, Hoàng Tiến Cường, Hoàng Minh Nam, Oxy hóa sâu hỗn hợp carbon monoxide và p-xylene trên các hệ xúc tác Pt-CuO, *Tạp chí Hóa học*, 51(6ABC), 715-720, 2013.

