

Oxi hóa CO trên xúc tác CuO biến tính Pt trong môi trường có hơi nước và SO₂

- Nguyễn Trí
- Hà Cẩm Anh

Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM

- Lưu Cẩm Lộc
- Hoàng Tiến Cường
- Trịnh Thị Yến Thi
- Nguyễn Thị Loan Phương

Viện Công nghệ Hóa học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

- Yu. A. Agafonov
- N. A. Gaidai

Viện Hóa hữu cơ Zelinskii, Viện Hàn lâm Khoa học Nga

(Bài nhận ngày 12 tháng 12 năm 2014, nhận đăng ngày 18 tháng 09 năm 2015)

TÓM TẮT

Các hệ xúc tác CuO biến tính kim loại quý Pt có thành phần tối ưu mang trên hai chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ được điều chế. Tính chất lý – hóa của các xúc tác được nghiên cứu bằng các phương pháp hấp phụ N₂ (BET), nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử truyền qua (TEM), khử chương trình nhiệt độ (TPR) và chuẩn độ xung (HPC). Sự hấp phụ CO trên các tâm hoạt động của các hệ xúc tác được nghiên cứu bằng phổ IR-CO trong vùng bước sóng 4000 – 400 cm⁻¹. Ảnh hưởng của hỗn hợp hơi nước và SO₂ đến hoạt tính của các hệ xúc tác được khảo sát ở nhiệt độ 200 °C và 350 °C với nồng độ oxi, CO, hơi nước và

SO₂ trong hỗn hợp khí lần lượt là 10,5 % mol, 0,5 % mol, 1,1 % mol và 0,0625 % mol, khí cân bằng là N₂. Kết quả cho thấy tâm hoạt động của các hệ xúc tác là Cu¹⁺ và Pt²⁺. Trong xúc tác CO hấp phụ trên các tâm hoạt động Cu²⁺, Pt²⁺, CeO₂ cũng như $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, việc bổ sung CeO₂ giúp tăng hấp phụ CO và mức độ khử của xúc tác, nhưng làm giảm diện tích bề mặt riêng và độ phân tán của xúc tác. Xúc tác Pt + CuO mang trên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ có hoạt tính cao nhưng làm việc kém bền hơn so với xúc tác mang trên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Hỗn hợp hơi nước SO₂ đầu độc thuận nghịch hai xúc tác Pt-CuO ở nhiệt độ 350 °C và bất thuận nghịch ở 200 °C.

Từ khóa: CO oxidation, Pt-modified CuO catalyst, CeO₂, water vapour, SO₂.

MỞ ĐẦU

Độ bền của chất xúc tác là một đại lượng quan trọng quyết định hiệu quả kinh tế của các quá trình có sử dụng xúc tác nói chung và quá trình oxi hóa xúc tác hỗn hợp khí nói riêng [1]. Thực tế, bên

cạnh CO, trong hỗn hợp khí thải còn có các tạp chất khác như hơi nước (sản phẩm của quá trình đốt cháy nhiên liệu), hợp chất chứa lưu huỳnh (SO_x hoặc H₂S),..., ảnh hưởng đến hoạt độ và độ

bền của xúc tác. Do vậy, ngoài tiêu chí có hoạt tính cao thì xúc tác cần làm việc bền trong môi trường có tạp chất. Trong các nghiên cứu trước đây của chúng tôi [2], quy trình điều chế, các đặc trưng hóa lý và thành phần tối ưu các hệ xúc tác Pt + CuO mang trên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ cho phản ứng oxi hóa CO đã được xác định. Các xúc tác có hoạt tính cao được xác định là 0,1 % kl Pt + 10 % kl CuO/ Al_2O_3 (PtCu/Al) và 0,1 % kl Pt + 10 % kl CuO + 20 % kl $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (PtCu/CeAl). Để làm sáng tỏ mối quan hệ giữa thành phần, hoạt độ và độ bền của xúc tác đối với các tạp chất, làm cơ sở để chọn được hệ xúc tác Pt-CuO có hoạt tính tốt hướng đến ứng dụng trong thực tế, trong bài báo này bản chất tâm hoạt động của xúc tác được xác định và ảnh hưởng của hơi nước và SO_2 đến hoạt tính oxi hóa CO đã được khảo sát.

PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

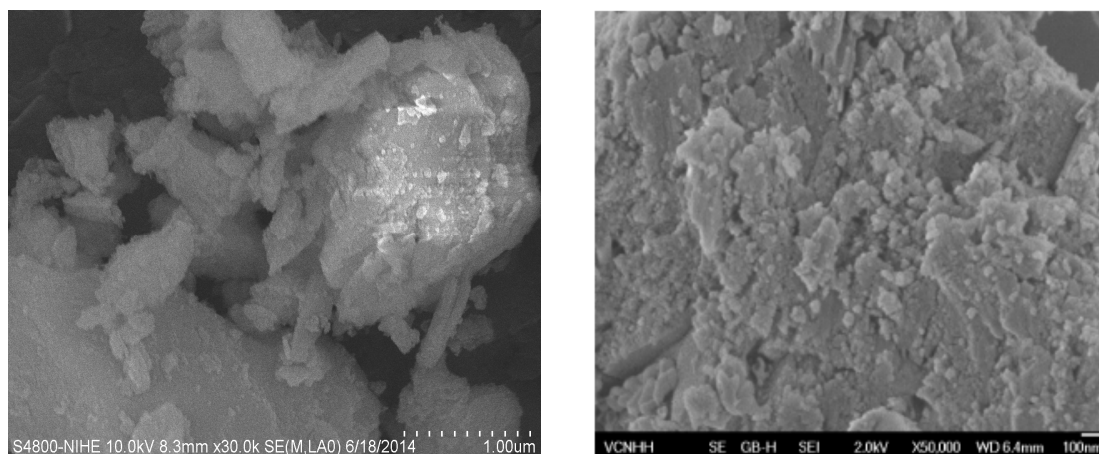
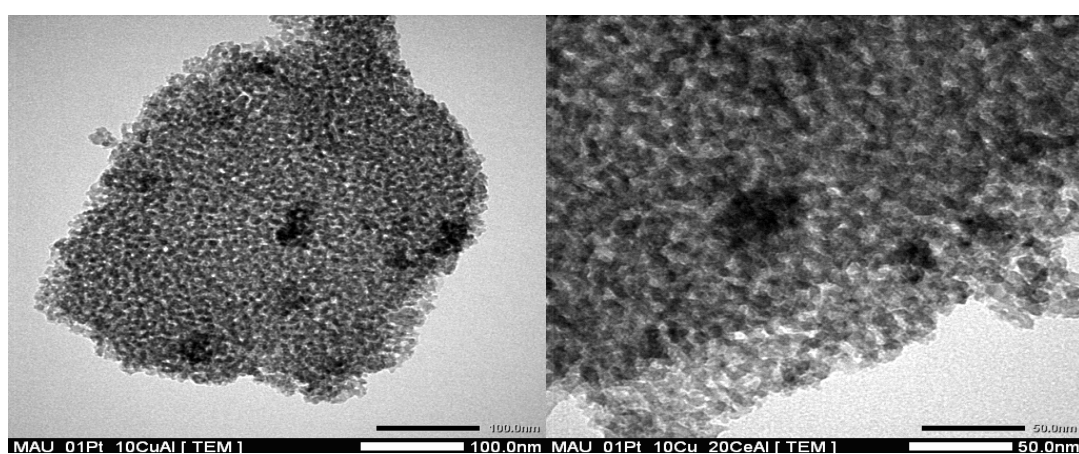
Các hệ xúc tác Pt + CuO mang trên chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ được điều chế bằng phương pháp tẩm lần lượt theo quy trình như được trình bày trong [2]. Bản chất tâm hoạt động trong các xúc tác cho phản ứng oxi hóa CO được xác định trên cơ sở kết hợp các đặc trưng hóa lý đã được phân tích trong [2] và phổ hồng ngoại của các mẫu xúc tác hấp phụ CO. Phổ hồng ngoại IR được phân tích trên thiết bị phân tích Nicolet – Spectrometer 460 trong vùng bước sóng 4000 – 400 cm^{-1} . Trước khi phân tích phổ IR, các mẫu xúc tác oxit kim loại được xử lý ở 600 °C và các mẫu chứa Pt được xử lý ở 300 °C trong dòng oxi với tốc độ dòng là 5 lít/giờ trong 1 giờ. Sau xử lý hạ nhiệt độ mẫu đến nhiệt độ phòng và hấp phụ CO ở áp suất $P_{\text{CO}} = 8 \text{ mm Hg}$ hoặc 15 mm Hg trong 20 phút. Sau đó phân tích phổ IR mẫu xúc tác hấp phụ CO. Tiếp theo, giải hấp CO ở áp suất 10^{-3} Tor ở nhiệt độ phòng hoặc 100 °C trong 20 phút và phân

tích lại phổ IR của xúc tác. Trước khi tiến hành phản ứng, các xúc tác được hoạt hóa trong dòng không khí với lưu lượng 12 lít/giờ ở 300 °C trong 4 giờ. Phản ứng oxi hóa CO trong môi trường có hỗn hợp tạp chất hơi nước và SO_2 được tiến hành trong sơ đồ dòng vi lượng ở nhiệt độ phản ứng 200 °C và 350 °C. Nồng độ các chất khí O_2 và CO lần lượt là 10,5 % mol và 0,5 % mol, còn lại là N_2 . Nồng độ tạp chất hơi nước và SO_2 trong hỗn hợp khí lần lượt là 1,1 % mol và 0,0625 % mol. Hỗn hợp phản ứng được phân tích trên máy phân tích sắc ký khí Agilent Technologies 6890 Plus, sử dụng đầu dò TCD, cột HP-PLOT Molecular-Sieve 5A.

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Đặc trưng hóa lý của xúc tác

Theo kết quả phân tích của chúng tôi trong [2], giản đồ XRD của xúc tác PtCu/Al có các đỉnh đặc trưng cho tinh thể CuO ($2\theta = 35,5^\circ; 38,6^\circ; 48,8^\circ; 58,3^\circ; 61,5^\circ; 67,9^\circ$) có cường độ mạnh nhất, các đỉnh đặc trưng cho $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 37^\circ; 46^\circ; 67,7^\circ$), CuAl_2O_4 ($2\theta = 45^\circ; 56^\circ; 59^\circ; 66^\circ$) và Pt ($2\theta = 39,7^\circ; 46,2^\circ; 67,6^\circ$) có cường độ yếu. Việc tạo thành CuAl_2O_4 được giải thích là do sự khuếch tán của ion Cu^{2+} vào mạng của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và xảy ra tương tác giữa chúng [3]. Trong giản đồ XRD của xúc tác PtCu/CeAl bên cạnh các đỉnh đặc trưng của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CuO, CuAl_2O_4 , Pt như trong mẫu PtCu/Al, còn xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho CeO_2 ở $2\theta = 28,6^\circ; 33^\circ; 47,4^\circ; 56,3^\circ; 59^\circ; 69,4^\circ; 76,7^\circ; 79^\circ$. Trong các xúc tác này CuO và CeO_2 tồn tại ở dạng tinh thể kết tinh tốt, còn các thành phần khác tồn tại ở trạng thái phân tán cao hoặc vô định hình. Tinh thể CeO_2 tương tác yếu với chất mang có cường độ đỉnh là mạnh nhất.

a) *PtCu/Al*b) *PtCu/CeAl***Hình 1.** Ảnh FE-SEM của các xúc táca) *PtCu/Al*b) *PtCu/CeAl***Hình 2.** Ảnh TEM của các xúc tác

Ảnh SEM (Hình 1) cho thấy ở cả 2 xúc tác xuất hiện các hạt hình cầu tương đối đồng trên bề mặt chất mang. Ảnh TEM (Hình 2) cho thấy, trong

cả 2 xúc tác PtCu/Al và PtCu/CeAl đều quan sát thấy các hạt Pt có kích thước 1–3 nm phân tán rải rác, còn CuO tập trung thành từng cụm.

Bảng 1. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu xúc tác (S_{BET}), kích thước quần thể Cu (d_{Cu}), độ phân tán của Cu (γ_{Cu}), nhiệt độ khử cực đại (T_{max}) và mức độ khử của ion Cu^+ (K_{Red} , %) của các mẫu xúc tác.

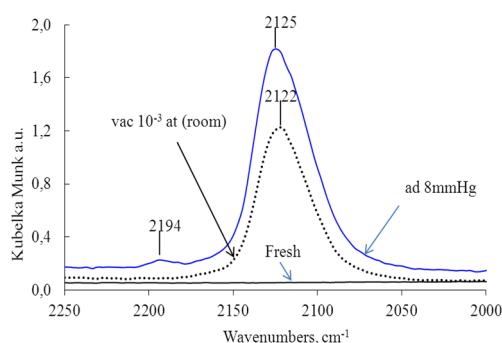
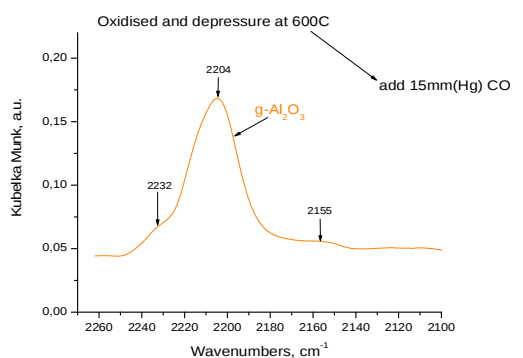
Xúc tác	S_{BET} , m^2/g	d_{Cu} , nm	γ_{Cu} , %	T_{max} , $^{\circ}\text{C}$	K_{Red} , %
---------	--	----------------------	--------------------------	---------------------------------------	----------------------

PtCu/Al	95,9	11,6	13,42	274, 400	36,7
PtCu/CeAl	80,1	35,2	4,45	255	45,8

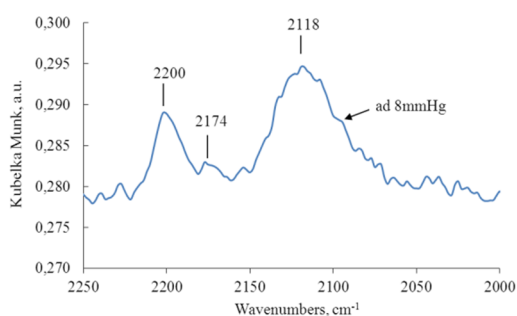
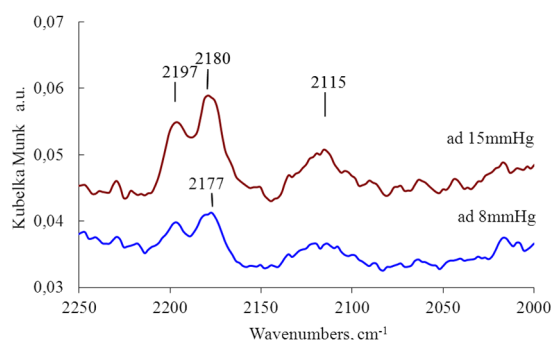
Kết quả Bảng 1 cho thấy bổ sung CeO_2 một mặt làm giảm diện tích bề mặt riêng của xúc tác 1,2 lần, mặt khác làm suy yếu tương tác giữa CuO và $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dẫn đến làm giảm cường độ dao động đặc trưng của CuAl_2O_4 trong giản đồ XRD, làm tăng kích thước quần thể Cu từ 11,6 nm lên đến 35,2 nm và giảm mạnh độ phân tán Cu từ 13,42 % xuống 4,45 %.

Kết quả phân tích khử chương trình nhiệt độ của 2 xúc tác được nêu trong Bảng 1, trên xúc tác PtCu/Al có 2 đỉnh khử ở nhiệt độ 274 °C và vai khử ở 400 °C, tương ứng đặc trưng cho sự khử của cluster CuO và CuO khối tương tác yếu với chất mang thành Cu^0 [4, 5]. Không xuất hiện đỉnh khử của Pt, theo tài liệu tham khảo [6] trong vùng nhiệt

độ 300 – 500 °C hoặc ở 240 °C theo [7]. Khi bổ sung 20 % CeO_2 vào thành phần chất mang, trên giản đồ khử chương trình nhiệt độ (không trình bày) của xúc tác PtCu/CeAl chỉ xuất hiện 1 đỉnh khử duy nhất ở nhiệt độ 255 °C đặc trưng cho sự khử của cluster CuO. Bổ sung CeO_2 làm suy yếu tương tác của CuO với chất mang, dẫn tăng mức độ khử của xúc tác. Mức độ khử của xúc tác PtCu/Al có và không có CeO_2 lần lượt là 36,7 % và 45,8 %. Theo tác giả [4] các ion oxi mạng trên bề mặt của CeO_2 có thể hình thành liên kết với các ion Cu^{2+} , hay nói cách khác liên kết của các ion oxi trên ranh giới phân chia pha của các ion Cu^{2+} và các ion Ce^{2+} để hình thành liên kết Cu-O-Ce, sự liên kết giữa Cu và Ce khiến cho tính khử của Cu tốt hơn.



a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hấp phụ CO
b) 10 % CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



c) 20 %CeO₂/γ-Al₂O₃
f) 0,1 % Pt+10 % CuO+ 20 % CeO₂/γ-Al₂O₃

Hình 3. Phổ IR của các xúc tác

Phổ IR của CO hấp phụ trên chất mang γ-Al₂O₃ (Hình 3a) có một dao động chính ở 2204 cm⁻¹ đặc trưng cho sự hấp phụ CO trên các tâm acid Lewis yếu của các cation Al³⁺ chưa bão hòa dạng phối trí tetrahedral [8] và hai dao động yếu ở 2155 và 2232 cm⁻¹.

Trên phổ IR của CO hấp phụ trên Cu/Al (Hình 3b), ngoài dải dao động Al₂O₃-CO trên cation Al³⁺ chưa bão hòa dạng phối trí octahedral ở 2194 cm⁻¹, còn xuất hiện dao động ở 2125 cm⁻¹, đặc trưng cho dao động của Cu⁺-CO [8], với cường độ mạnh hơn nhiều. Ion Cu⁺ được tạo thành do sự khử của Cu²⁺ trong điều kiện có hấp phụ có CO.

Phổ IR của CO hấp phụ trên xúc tác 20 % CeO₂/Al₂O₃ (Hình 3c) có hai dao động ở 2115 cm⁻¹ và 2177 – 2180 cm⁻¹, đặc trưng cho phức CeO₂-CO và một dải dao động ở 2197 cm⁻¹, đặc trưng cho hấp phụ CO trên tâm acid Lewis của chất mang. Kết quả khẳng định CO hấp phụ cả trên γ-Al₂O₃ và CeO₂. Tăng áp suất của CO hấp phụ từ 8 mmHg lên 15 mm Hg, vị trí của dải hấp phụ dịch chuyển sang vùng bước sóng dài hơn (2180 cm⁻¹ so với 2177 cm⁻¹). Có thể cho rằng trên bề mặt xúc tác tồn tại hai loại tâm CeO₂: CeO₂ tự do và CeO₂-Al₂O₃ liên kết với chất mang. Điều này cho thấy rất có thể liên kết CeO₂-Al₂O₃ đã hình thành.

Phổ IR CO hấp phụ của xúc tác Pt/γ-Al₂O₃ (Hình 3d) ngoài đỉnh dao động của phức Al₂O₃-CO ở 2200 cm⁻¹ còn có một dao động mạnh ở 2118 cm⁻¹ và rất yếu ở 2174 cm⁻¹. Theo tác giả [9], dao động đặc trưng cho phức nguyên tử Pt CO ở bước sóng 2100 cm⁻¹. Do đó hai dao động ở 2118 cm⁻¹

và 2174 cm⁻¹ được cho là đặc trưng tương ứng cho Pt²⁺-CO và Pt⁴⁺-CO. Như vậy trên xúc tác này Pt tồn tại chủ yếu ở trạng thái Pt²⁺.

Phổ IR của các xúc tác PtCu/Al và PtCu/CeAl (Hình 3e và f) có dao động ở vùng 2110 – 2131 cm⁻¹, đặc trưng cho phức Cu⁺-CO. Qua kết quả phân tích phổ IR của các mẫu xúc tác sau khi giải hấp ở áp suất 10⁻³ Tor, vẫn còn dao động đặc trưng cho phức Cu⁺-O nhưng chuyển dịch vào vùng dao động thấp hơn. Cho thấy trên bề mặt xúc tác có các dạng Cu⁺ khác nhau và hấp phụ CO trên tâm Cu¹⁺ bền.

Như vậy trong các xúc tác PtCu/Al và PtCu/CeAl 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. Thật vậy, trong Bảng 1 mức độ khử của ion Cu trên xúc tác PtCu/Al và PtCu/CeAl đạt tương ứng là 36,7 % và 45,8 %, cao hơn nhiều so với xúc tác không có Pt. Mức độ khử của xúc tác Cu/Al và Cu/CeAl tương ứng là 13 % và 17,6 % [2,3].

Hoạt tính các xúc tác trong phản ứng oxi hóa carbon monoxide

Hoạt tính xúc tác trong môi trường phản ứng không có tạp chất

Để so sánh hoạt tính của các xúc tác cần tiến hành phản ứng ở cùng điều kiện: nhiệt độ phản ứng (T), nồng độ các tác chất (C_{CO}^0 , $C_{O_2}^0$) và độ chuyển hóa CO (X). Theo kết quả nghiên cứu trước đây [2] chọn điều kiện phản ứng để độ chuyển hóa đầu của CO ~ 95 % ở 200 và 350 °C

Bảng 2. Độ chuyển hóa (X) và tốc độ phản ứng oxi hóa CO (r) trên các xúc tác ứng với tốc độ thể tích (V) và nhiệt độ phản ứng (T) khác nhau, cùng điều kiện $C_{O_2}^o = 10,5 \text{ \% mol}$, $C_{CO}^o = 0,5 \text{ \% mol}$.

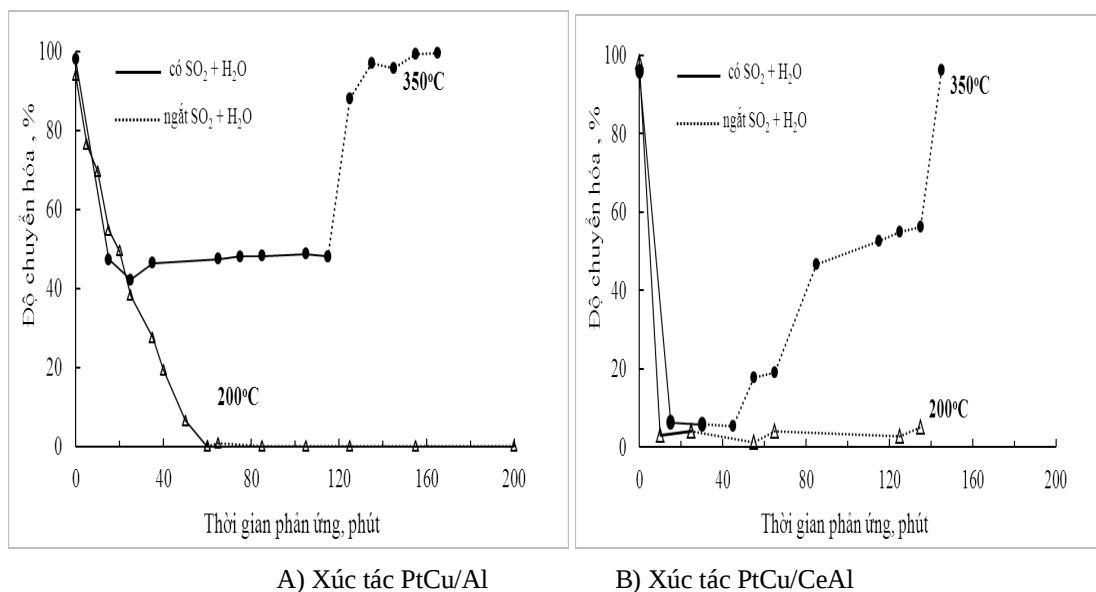
Xúc tác	T (°C)	V (h ⁻¹)	X (%)	r (mmol.g ⁻¹ .h ⁻¹)
PtCu/Al	200	1,2.10 ³	94,0	2,8
	350	7,1.10 ⁵	98,0	175,0
PtCu/CeAl	200	1,6.10 ⁵	98,3	39,5
	350	10,7.10 ⁵	95,9	256,3

Kết quả Bảng 2 cho thấy tốc độ phản ứng oxi hóa CO trên xúc tác PtCu/CeAl cao gấp 14 và 1,5 lần so với xúc tác PtCu/Al tương ứng ở nhiệt độ 200 °C và 350 °C. Điều này được lý giải do CeO₂ một mặt làm tăng mức độ khử xúc tác, mặt khác, trên xúc tác PtCu/CeAl tâm hấp phụ của CO bên cạnh ion Cu⁺, Pt²⁺ và Al³⁺ như trong xúc tác PtCu/Al còn thêm CeO₂, đồng thời sự hấp phụ CO trên xúc tác biến tính CeO₂ bền hơn so với trên xúc tác PtCu/Al như kết quả nghiên cứu IR CO hấp phụ đã chứng minh. Khảo sát hoạt tính của các xúc tác trong môi trường phản ứng không có tạp chất, nhận thấy cả 2 xúc tác có hoạt độ ổn định trong suốt 30 giờ phản ứng. Điều này cho phép kết luận các xúc tác bền ở cả 2 nhiệt độ phản ứng 200 và 350 °C.

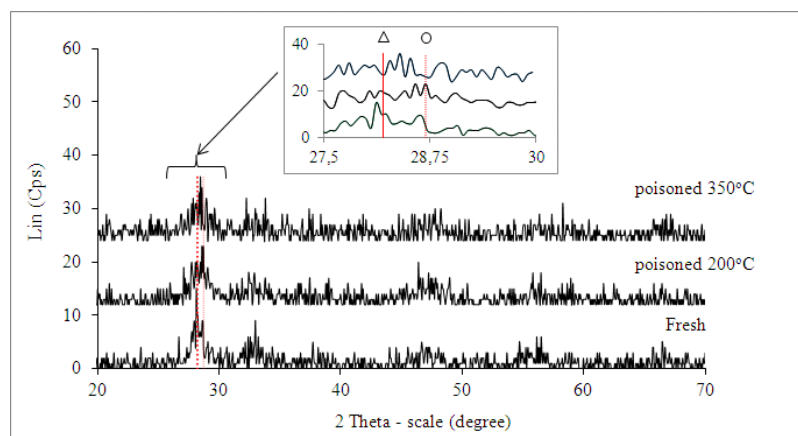
Hoạt tính xúc tác trong môi trường phản ứng có tạp chất có hơi nước + SO₂

Hình 4 cho thấy trong môi trường có cả SO₂ và hơi nước, hoạt tính cả 2 xúc tác đều giảm. Ở nhiệt độ phản ứng 200 °C hoạt tính của 2 xúc tác giảm nhanh hơn so với ở 350 °C. Điều này có thể được giải thích là do ở nhiệt độ thấp sự hấp phụ tạp chất trên bề mặt xúc tác mạnh hơn. Trên xúc

tác PtCu/Al trong môi trường có tạp chất hoạt độ giảm chậm hơn so với xúc tác PtCu/CeAl. Trên xúc tác thứ nhất ở 200 °C độ chuyển hóa CO giảm từ 95 % xuống đến ~ 0 % sau 60 phút, còn ở 350 °C trong 20 phút đầu độ chuyển hóa giảm xuống đến 40 %, sau đó giá trị X không đổi. Trên xúc tác thứ hai độ chuyển hóa CO ở cả hai nhiệt độ đều giảm đến ~ 0 % trong 15 phút phản ứng. Điều này có thể do xúc tác PtCu/CeAl có diện tích bề mặt riêng thấp hơn, độ phân tán Cu rất thấp và thấp hơn so với PtCu/Al 3 lần. Lượng tâm CuO giới hạn trên bề mặt xúc tác PtCu/CeAl làm cho độ bền của nó giảm. Cần lưu ý rằng trên xúc tác có CeO₂, tuy cùng điều kiện phản ứng (nồng độ tác chất và tạp chất giống nhau) nhưng để có cùng độ chuyển hóa đầu là 0,95 thì tốc độ hỗn hợp phản ứng cho xúc tác PtCu/CeAl cao hơn và lượng SO₂ tham gia phản ứng tính trên 1 gam xúc tác phản ứng đối với xúc tác PtCuCeAl cao gấp 13,5 và 1,5 lần so với xúc tác PtCuAl tương ứng ở nhiệt độ 200 °C và 350 °C, cũng góp phần làm cho hoạt tính của xúc tác giảm nhanh hơn.



Hình 4. Độ bền của các xúc tác trong phản ứng oxy hóa CO có hỗn hợp tạp chất SO₂ + hơi nước và khả năng hồi phục của các xúc tác ở nhiệt độ 200 và 350 °C ($C_{CO}^o = 0,5 \text{ \% mol}$; $C_{O_2}^o = 9,2 \text{ \% mol}$; $C_{H_2O}^o = 1,1 \text{ \% mol}$ và $C_{SO_2}^o = 0,0625 \text{ \% mol}$).



Hình 5. Giản đồ XRD của xúc tác PtCu/CeAl trước và sau khi phản ứng trong môi trường phản ứng oxy hóa CO có hỗn hợp tạp chất SO₂ + hơi nước ở nhiệt độ 200 và 350 °C (Δ- Đồng sulfat; o- Ceri oxit sulphit)

Sau khi đầu độc, ngắt dòng SO₂ + hơi nước, ở nhiệt độ phản ứng 350 °C hoạt tính của cả hai xúc tác dần hồi phục trở lại hoạt tính ban đầu, còn ở 200 °C hoạt tính hầu như không hồi phục (Hình 4). Kết quả phân tích thành phần pha xúc tác PtCu/CeAl trước và sau khi phản ứng có tạp chất

(Hình 5) cho thấy, trên giản đồ XRD của các mẫu xúc tác vẫn xuất hiện các dao động đặc trưng cho CeO₂ và CuO. Tuy nhiên đối với xúc tác sau khi đã phản ứng ở 200 °C trên giản đồ XRD xuất hiện thêm đồng sulfat (Cu₂SO₄) ở $2\theta = 28,2^\circ$ và ceri oxit sulfit (Ce₄O₄S₃) ở $2\theta = 28,7^\circ$, điều này không

xảy ra với xúc tác đã trải qua phản ứng ở 350 °C. Kết quả nghiên cứu trên xúc tác oxit kim loại CuO/ γ -Al₂O₃ [10] cũng thu được kết quả tương tự, ở nhiệt độ 250 °C, khi có đồng sulfat tạo thành hoạt tính xúc tác không hồi phục. Theo các tác giả [11], phản ứng SO₂ với oxi tạo SO₃ thuận lợi ở nhiệt độ

thấp hơn 350 °C và SO₃ tương tác với kim loại hoạt động tạo dạng sulfat làm mất hoạt tính xúc tác. Điều này cho phép kết luận việc tạo thành sunphat của các kim loại hoạt động là nguyên nhân gây nên sự đầu độc bất thuận nghịch của xúc tác trên cơ sở CuO.

CO oxidation over Pt-modified CuO catalysts in the presence of water vapour and SO₂

- Nguyen Tri
- Ha Cam Anh

University of Technology, VNU-HCM

- Luu Cam Loc
- Hoang Tien Cuong
- Trinh Thi Yen Thi
- Nguyen Thi Loan Phuong

Institute of Chemical Technology, VAST

- Yu. A. Agafonov
- N. A. Gaidai

N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS

ABSTRACT

The optimal Pt-modified CuO supported on γ -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃ + CeO₂ catalysts have been prepared. Physico-chemical characteristics of catalysts were investigated and determined by the methods of N₂ adsorption (BET), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM),

transmission electron microscopy (TEM), temperature-programmed reduction (TPR), and hydrogen pulse chemisorption (HPC). The characteristics of carbon monoxide (CO) adsorption on catalysts were defined by the method of infrared spectroscopy (IR) in the range of 4000 – 400 cm⁻¹. The effect of the

mixture of water vapour and SO_2 on the activity of these catalysts for the CO oxidation was assessed. Reactions were conducted at 200°C and 350°C in the absence and presence of the mixture of water vapour (1.1 mol %) and SO_2 (0.0625 mol %). Concentrations of O_2 and CO in the gas mixture were 9.2 mol % and 0.5 mol %, respectively. The results showed that in the catalysts there exist highly active centers Cu^{1+} and Pt^{2+} . On the catalysts the

Keywords: CO oxidation, Pt-modified CuO catalyst, CeO_2 , water vapour, SO_2 .

adsorption of CO on Cu^{2+} , Pt^{2+} , CeO_2 , and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ centres was observed. Addition of CeO_2 led to increase the reductivity, CO adsorption but decrease in specific surface area of catalyst. The result PtCu/CeAl catalyst shown higher active, but lower stability compared to PtCu/Al catalyst. The mixture of water vapour and SO_2 showed the reversible poisoning toward the Pt-CuO catalysts at a temperature of 350 °C, but irreversible at 200 °C.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. J. Hagen, *Industrial Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2006).
- [2]. L.C. Lộc, Đ.T.T. Mai, N. Trí, H.T. Cường, B.T. Hương, H.S. Thoảng, Khảo sát các chất xúc tác hỗn hợp oxide-kim loại trên cơ sở CuO và Pt cho phản ứng oxy hóa carbon monoxide, *Tạp chí Hóa học*, 48, 4C, 84-89 (2010).
- [3]. L.C. Loc, H.T. Cuong, N. Tri, H.S. Thoang, Influence of CeO_2 on properties and activity of oxide catalysts in carbon monoxide oxidation, *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 4, 2, 48-55 (2010).
- [4]. W.P. Dow, Y.P. Wang, T.J. Huang, TPR and XRD studies of yttria-doped ceria/ γ -alumina-supported copper oxide catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 190, 25-34 (2000).
- [5]. E. Moretti, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, T. Montanari, G. Busca, E. R. Castellón, A. J. López, M. Turco, G. Bagnasco, R. Frattini, One-step synthesis of a structurally organized mesoporous $\text{CuO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system for the preferential CO oxidation, *Applied Catalysis A: General*, 335, 46-55 (2008).
- [6]. S. Subramanian, Temperature - programmed reduction of platinum group metals catalysts, *Platinum Metals Review*, 36, 98-103 (1992).
- [7]. S.R. De Miguel, G.T. Baronetti, A.A. Castro, O.A. Scelza, Platinum-Tin/Alumina catalyst: modification of the metallic phase after successive oxidation - reduction cycles, *Applied Catalysis*, 45, 61-69 (1988).

- [8]. V.A. Sadykov, R.V. Bunina, G.M. Alikina, A.S. Ivanova, D.I. Kochubei, B.N. Novgorodov, E.A. Paukshtis, V.B. Fenelonov, et al., Supported CuO+Ag/Partially stabilized zirconia catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x under lean burn conditions: 1. Bulk and surface properties of the catalysts, *Journal of Catalysis*, 200, 1, 117- 130 (2001).
- [9]. V.A. Sadykov, T.G. Kuznetsova, V.P. Doronin, T.P. Sorokina, G.M. Alkina, D.I. Kochubei, B.N. Novgorodov, E.A. Paukshtis, et al., Zirconia pillared clays: Synthesis, characterization and catalytic properties in NO_x selective reduction by hydrocarbons in the oxygen excess, *Chemistry for Sustainable Development*, 11, 249-262 (2003).
- [10]. H.T. Cường, L.C. Lộc, N. Trí, Ảnh hưởng của hơi nước và lưu huỳnh dioxide đến hoạt tính các hệ xúc tác CuO/ γ -Al₂O₃ trong phản ứng oxi hóa carbon monoxit và p-xylene, *Tạp chí Hóa học*, 47, 6A, 56-64 (2009).
- [11]. C. Grisel, M. Ramón, V.L. Carlos, Promoting and inhibiting effect of SO₂ on propane oxidation over Pt/Al₂O₃, *Catalysis Communications*, 3, 11, 533-539 (2002).