

ẢNH HƯỞNG CỦA HƠI NƯỚC ĐẾN HOẠT TÍNH CỦA MỘT SỐ XÚC TÁC OXIT KIM LOẠI TRONG PHẢN ỨNG OXI HÓA HOÀN TOÀN *p*-XYLEN

Đến Tòa soạn 24-01-2007

LUU CẨM LỘC, NGUYỄN THỊ DIỄM PHÚC, HỒ SĨ THOẢNG

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

SUMMARY

*Physico-chemical characteristics and activity of mono- and poly-oxide catalyst, based on CuO, Cr₂O₃, MnO₂, CeO₂ on γ - and α -Al₂O₃ as carriers, have been studied. Interactions between active phases as well as interactions of active phases with carriers and promoting additive CeO₂ were characterized by BET, XRD and TPR methods. Activity of the catalysts was determined in complete oxidation of *p*-xylene at the temperature range 200 - 340°C in a flow of nitrogen, containing molecular oxygen and various concentrations of water steam. It has been found that all poly-oxide catalysts (CuO-Cr₂O₃, CuO-MnO₂, CuO-MnO₂-Cr₂O₃ supported on γ - as well as α -Al₂O₃) expressed the highest activity; the catalysts containing single oxide indicated less activity, but an addition of CeO₂ improved their activity except for the catalyst of 15%MnO₂/ γ -Al₂O₃ modified by 7% CeO₂. In the presence of water steam, except for CuO, all mono-oxide catalysts indicated the less stability. Cr₂O₃ has been found to be a stabilizing component in poly-oxide catalysts. The catalyst 5%MnO₂+2%CeO₂/ α -Al₂O₃ has been indicated as the most stable one in the presence of water steam. The activity as well as the stability of catalysts were discussed in the relation with their physico-chemical properties.*

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong hỗn hợp khí thải có một số chất, với lượng không lớn, có khả năng làm giảm một phần hoạt tính hoặc đầu độc hoàn toàn chất xúc tác. Đối với các xúc tác oxit kim loại, hơi nước là một trong những chất độc điển hình. Trong các công bố [1 - 6] chúng tôi đã nghiên cứu và xác định được thành phần tối ưu của một số hệ xúc tác đơn và đa oxit kim loại cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn CO và *p*-xylen. Để có thể ứng dụng các xúc tác oxit cho các quy trình làm sạch khí thải, cần nghiên cứu khả năng chịu đựng của chúng đối với các tạp chất độc. Trong công trình này chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của hơi nước đối với hoạt tính của các xúc tác có thành phần đã được xác định là tối ưu

trong phản ứng oxi hóa *p*-xylen.

II - PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Kế thừa kết quả nghiên cứu trước đây, chúng tôi đã điều chế và sử dụng các chất xúc tác có thành phần tối ưu cho phản ứng oxi hóa (bảng 1). Các chất xúc tác được điều chế bằng phương pháp tẩm đồng thời các muối nitrat tương ứng lên chất mang theo qui trình tương tự như trong [1]. Riêng xúc tác chứa xeri oxit các muối nitrat được tẩm trên chất mang hỗn hợp, điều chế bằng cách trộn nhôm oxit và CeO₂. Trước khi tiến hành phản ứng, xúc tác được hoạt hóa trong dòng không khí 4 giờ, ở 450°C với lưu lượng 12 lít/giờ. Phản ứng oxi hóa *p*-xylen được tiến hành trên sơ đồ dòng vi lượng tại các nhiệt

độ 200 - 340°C; tốc độ dòng khí tổng (khí mang là nitơ) là 12 l/h và khối lượng xúc tác là 1g. Nồng độ của *p*-xylen và không khí trong hỗn hợp khí phản ứng tương ứng là 0,34 và 10,5%

mol. Nồng độ hơi nước trong dòng khí thay đổi trong khoảng 0 - 3,2% mol. Thành phần hỗn hợp phản ứng được phân tích trên sắc ký khí HP 6890 tương tự như mô tả trong [1].

Bảng 1: Thành phần, ký hiệu và diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) của các chất xúc tác được khảo sát

Thành phần xúc tác	Kí hiệu xúc tác	S_{BET} (m ² /g)
10%CuO/ γ -Al ₂ O ₃	10Cu/ γ -Al ₂ O ₃	177
10%Cr ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	10Cr/ γ -Al ₂ O ₃	171
15%MnO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	15Mn/ γ -Al ₂ O ₃	63
5%MnO ₂ / α -Al ₂ O ₃	5Mn/ α -Al ₂ O ₃	10
10%CuO+10%Cr ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	10Cu10Cr/ γ -Al ₂ O ₃	166
10%CuO+15%MnO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	10Cu15Mn/ γ -Al ₂ O ₃	48
10%CuO+5%MnO ₂ / α -Al ₂ O ₃	10Cu5Mn/ α -Al ₂ O ₃	10
10%CuO+15%MnO ₂ +10%Cr ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	10Cu15Mn10Cr/ γ -Al ₂ O ₃	51
10%CuO+20%CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	10Cu20Ce/ γ -Al ₂ O ₃	67
15%MnO ₂ +7%CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	15Mn7Ce/ γ -Al ₂ O ₃	85
5%MnO ₂ +2%CeO ₂ / α -Al ₂ O ₃	5Mn2Ce/ α -Al ₂ O ₃	14

(Diện tích bề mặt riêng của γ -Al₂O₃ và α -Al₂O₃ tương ứng bằng 252 và 13 m²/g).

Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) của các chất xúc tác được xác định bằng phương pháp hấp phụ BET, thành phần pha được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và đặc trưng oxi hóa-khử của các chất xúc tác được nghiên cứu bằng phương pháp khử theo chương trình nhiệt độ (TPR) như đã mô tả trong [1].

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Các đặc trưng lý-hóa của chất xúc tác

Các chất xúc tác chứa MnO₂, đặc biệt là trên chất mang α -Al₂O₃ có bề mặt riêng thấp do MnO₂ và α -Al₂O₃ có diện tích bề mặt riêng nhỏ. Xúc tác 10Cu20Ce/ γ -Al₂O₃ có diện tích bề mặt riêng thấp hơn rất nhiều so với xúc tác 10Cu/ γ -Al₂O₃. Ngược lại, hai xúc tác 15Mn7Ce/ γ -Al₂O₃ và 5Mn2Ce/ α -Al₂O₃ có diện tích bề mặt riêng cao hơn xúc tác không chứa CeO₂. Điều này có thể là do bề mặt riêng của CeO₂ thấp hơn bề mặt của CuO nhưng lại cao hơn của MnO₂.

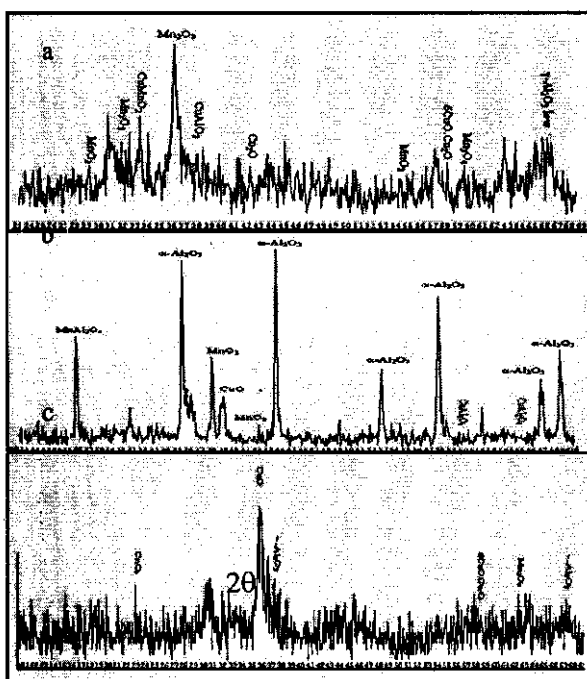
Phổ XRD của 10Cu/ γ -Al₂O₃ cho thấy có sự hình thành pha spinel CuAl₂O₄ ($2\theta = 61^\circ$) tồn tại bên cạnh CuO (2θ ở 35, 38, 49, 62, 67°) và γ -Al₂O₃ ($2\theta = 37, 45, 68^\circ$). Ngược lại, trong xúc

tác 10Cr/ γ -Al₂O₃, crom oxit tồn tại ở dạng vô định hình hoặc phân tán cao. Điều đó chứng tỏ, tương tác của crom với nhôm oxit yếu hơn đồng. Trên γ -Al₂O₃, mangan oxit tồn tại ở các trạng thái oxi hóa khác nhau nhưng Mn₂O₃ (2θ ở 33°) chiếm ưu thế, trong khi đó, trên α -Al₂O₃, mangan oxit tồn tại chủ yếu ở dạng MnO₂ ($2\theta = 28^\circ$ và 37°) và Mn₃O₄ ($2\theta = 29, 42, 54^\circ$). Khác với mẫu 15Mn/ γ -Al₂O₃ có chứa một lượng nhỏ MnAl₂O₄ ($2\theta = 63^\circ$), trong mẫu 5Mn/ α -Al₂O₃ không xuất hiện pha hỗn tạp Mn-Al. Điều này cho thấy tương tác MnO_x với γ -Al₂O₃ mạnh hơn với α -Al₂O₃. Trong phổ XRD của mẫu lưỡng oxit 10Cu10Cr/ γ -Al₂O₃ có tồn tại vạch phổ đặc trưng cho CuCr₂O₄ ($2\theta = 36, 37^\circ$) bên cạnh CuO, nhưng không thấy có Cr₂O₃ cũng như aluminat CuAl₂O₄, chứng tỏ trong xúc tác này tương tác mạnh giữa Cu và Cr, một mặt, làm suy yếu tương tác Cu-Al, mặt khác, tạo ra spinel CuCr₂O₄. Phổ XRD của xúc tác 10Cu15Mn/ γ -Al₂O₃ (hình 1) cho thấy có nhiều dạng oxit khác nhau tồn tại như Mn₂O₃, Cu₂O, spinel CuAlO₂ ($2\theta = 38^\circ$) và CuMnO₂ ($2\theta = 33^\circ$), trong đó vạch phổ đặc trưng cho Mn₂O₃ có cường độ lớn nhất. Đặc biệt, sự xuất hiện của Cu¹⁺ ($2\theta = 42^\circ$) được

coi là có ảnh hưởng tích cực lên hoạt tính xúc tác [7]. Trong phổ của mẫu 10Cu5Mn/ α -Al₂O₃ (hình 1) có các vạch đặc trưng cho α -Al₂O₃ (2θ = 35, 44, 53, 58, 67, 69), CuO, MnO₂, MnAl₂O₄ và CuAl₂O₄, nghĩa là, oxit mangan tồn tại ở dạng MnO₂, tuy nhiên, sự xuất hiện thêm pha spinel MnAl₂O₄ cho thấy, sự hiện diện của CuO làm tương tác Mn-Al mạnh lên. Như vậy, trạng thái pha của các thành phần xúc tác phụ thuộc vào trạng thái pha của chất mang. Trong xúc tác 10Cu15Mn10Cr/ γ -Al₂O₃ chỉ tồn tại các pha CuO, Mn₂O₃ và Cu⁺, nhưng không xuất hiện spinel CuCr₂O₄, chứng tỏ oxit mangan làm suy yếu tương tác giữa oxit CuO-Cr₂O₃. Đồng thời, crom oxit hạn chế sự hình thành spinel

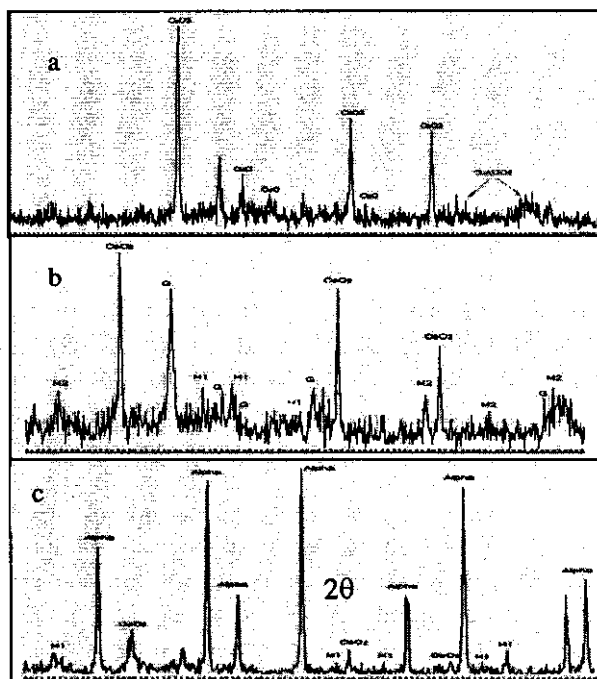
CuMnO₂.

Đối với các xúc tác hỗn hợp oxit kim loại chứa CeO₂ phổ XRD (hình 2) đều cho thấy có sự tồn tại tinh thể chất mang và CeO₂ (2θ = 28, 49, 57°). Trong mẫu 10Cu20Ce/ γ -Al₂O₃ tồn tại tinh thể CuO và CuAl₂O₄, trong mẫu 15Mn7Ce/ γ -Al₂O₃ có MnO₂ và Mn₂O₃, còn trong mẫu 5Mn2Ce/ α -Al₂O₃ chỉ có MnO₂ mà không thấy xuất hiện các dạng khác của mangan oxit cũng như các dạng spinel. Điều này cho phép kết luận, trong tất cả các xúc tác, CeO₂ tồn tại ở trạng thái tự do, tương tác yếu với chất mang, nó không làm suy yếu tương tác Cu với γ -Al₂O₃ nhưng làm suy yếu tương tác Mn với γ -Al₂O₃.



Hình 1: Phổ XRD của các xúc tác hỗn hợp oxit:
a) 10Cu15Mn/ γ -Al₂O₃; b) 10Cu5Mn/ α -Al₂O₃;
c) 10Cu15Mn10Cr/ γ -Al₂O₃

Trong giản đồ TPR của xúc tác 10Cu/ γ -Al₂O₃ có hai đỉnh chính ở 245°C và 375°C, đặc trưng cho sự khử Cu²⁺ trong CuO ở pha phân tán tự do và khối [7]. Đối với xúc tác 10Cr/ γ -Al₂O₃ có hai đỉnh khử chính đặc trưng cho Cr₂O₃ ở 335°C và 442°C. Theo tài liệu [8] có thể cho



Hình 2: Phổ XRD của các xúc tác chứa CeO₂:
a) 10Cu20Ce/ γ -Al₂O₃; b) 15Mn7Ce/ γ -Al₂O₃;
c) 5Mn2Ce/ α -Al₂O₃
G: γ -Al₂O₃, Alpha: α -Al₂O₃, M1: MnO₂, M2: Mn₂O₃

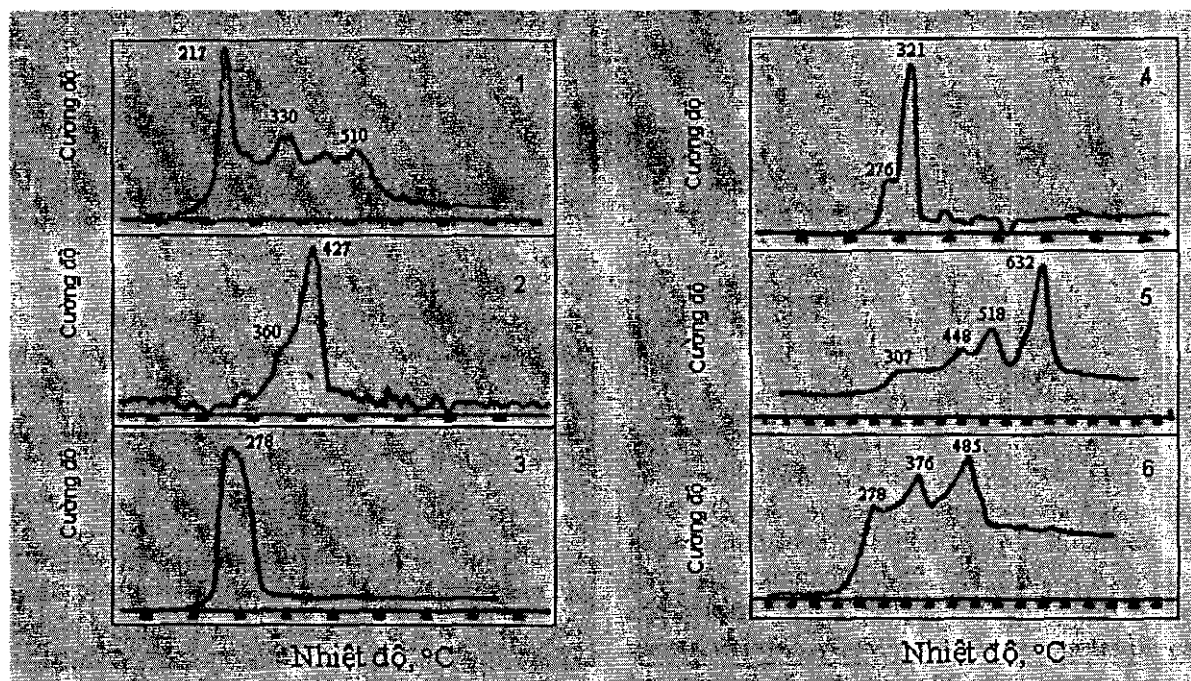
rằng, đỉnh khử ở 335°C đặc trưng cho quá trình khử của ion Cr⁶⁺ thành Cr³⁺, còn đỉnh 442°C đặc trưng cho sự khử của Cr³⁺. Như vậy, trong xúc tác này số tâm nhiều nhất là Cr³⁺. Đối với xúc tác 15Mn/ γ -Al₂O₃ có đỉnh đặc trưng cho sự khử của Mn₂O₃ pha phân tán cao ($T_{\max}$ = 450°C) và

khối lớn ($T_{\max} = 520^{\circ}\text{C}$), còn trong xúc tác $5\text{Mn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ có các đỉnh khử của MnO_2 phân tán ($T_{\max} = 300^{\circ}\text{C}$), MnO_2 dạng tương tác ($T_{\max} = 420^{\circ}\text{C}$) và Mn_3O_4 khối lớn ($T_{\max} = 539^{\circ}\text{C}$).

Đối với mẫu xúc tác hỗn hợp $10\text{Cu}10\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có một đỉnh khử lớn với $T_{\max} = 335^{\circ}\text{C}$ và hai đỉnh nhỏ với $T_{\max} = 475^{\circ}\text{C}$ và 670°C , tương ứng đặc trưng cho sự khử của CuO tương tác với chất mang và Cu^{2+} trong spinel CuCr_2O_4 . Dễ dàng thấy rằng, nhiệt độ khử của CuO trong xúc tác này thấp hơn so với trong xúc tác $10\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, chứng tỏ tương tác CuO với nhôm oxit trong xúc tác hỗn hợp yếu hơn so với trong xúc tác đơn oxit.

Giản đồ TPR của xúc tác $10\text{Cu}15\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Al_2O_3 (hình 3) có ba đỉnh khử ở 217°C , 330°C và 510°C , tương ứng đặc trưng cho sự khử của Cu_2O , CuO và Mn_2O_3 khối lớn, tương tác với chất mang. Cường độ các đỉnh sắp xếp theo thứ tự sau: $S_{217} > S_{330} > S_{510}$. Xúc tác $10\text{Cu}5\text{Mn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ có hai đỉnh khử chính ở 360°C và 427°C , là các đỉnh khử của CuO và MnO_2 khối tương tác với chất mang. Đối với xúc tác $10\text{Cu}15\text{Mn}10\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ trong giản đồ TPR chỉ có một đỉnh khử trải dài từ $250 - 350^{\circ}\text{C}$ với $T_{\max} = 278^{\circ}\text{C}$, đặc trưng cho sự khử của CuO dạng không tương tác. Sự dịch chuyển đỉnh khử của CuO vào vùng nhiệt độ thấp hơn so với trong các xúc tác $10\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $10\text{Cu}15\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $10\text{Cu}10\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cho thấy, trong hệ đa cấu tử các ion kim loại dễ khử hơn.



Hình 3: Phổ TPR của xúc tác hỗn hợp oxit: 1) $10\text{Cu}15\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2) $10\text{Cu}5\text{Mn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3) $10\text{Cu}15\text{Mn}10\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 4) $10\text{Cu}20\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 5) $15\text{Mn}7\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 6) $5\text{Mn}2\text{Ce}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Khi thêm $20\%\text{CeO}_2$ vào xúc tác $10\%\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nhiệt độ khử của CuO giảm từ 375°C xuống đến 321°C (hình 3). Theo tác giả Magali Ferrandon [9] và Per-Oloff Lasson [10] trong xúc tác $\text{CuO}+\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, bên cạnh CuO dạng khối tương tác với Al_2O_3 còn tồn tại CuO liên

kết với CeO_2 với nhiệt độ khử thấp hơn. Giản đồ TPR của xúc tác $15\text{Mn}7\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (hình 3) có 4 đỉnh khử với nhiệt độ $T_{\max} = 307, 448, 518$ và 632°C tương ứng, đặc trưng cho MnO_2 pha phân tán tự do (307°C), Mn_2O_3 phân tán (448°C) và khối lớn (518°C) và đỉnh khử lớn nhất với $T_{\max} =$

632°C là của CeO_2 . Xúc tác $5\text{Mn}2\text{Ce}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cũng có các đỉnh khử tương tự như xúc tác $5\text{Mn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nhưng ở nhiệt độ thấp hơn, gồm MnO_2 tự do (278°C) và MnO_2 dạng tương tác với chất mang (376°C) và Mn_2O_3 (485°C). Nhiệt độ khử của các đỉnh thấp hơn so với các đỉnh tương ứng trong mẫu $5\text{Mn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cho thấy, CeO_2 đã làm suy yếu liên kết $\text{Mn}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ và các oxit mangan trở nên dễ khử hơn.

2. Hoạt độ của các xúc tác trong phản ứng oxi hóa *p*-xylen

a) Trong môi trường không có hơi nước

Đặc điểm chung của hoạt tính các chất xúc tác là độ chuyển hóa *p*-xylen tăng theo nhiệt độ phản ứng và đạt cực đại (xấp xỉ 100%) tương đối đột biến tại một nhiệt độ nhất định nào đó, được gọi là T_{100} . Đối với các xúc tác đơn oxit nhiệt độ đột biến T_{100} là 270°C, riêng của $\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ là 300°C. Các xúc tác đa oxit kim loại có T_{100} là 230°C, còn xúc tác biến tính bằng CeO_2 là 250°C, trừ xúc tác $15\text{Mn}7\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có T_{100} là 340°C. Giá trị T_{100} trên các mẫu được trình bày dưới đây:

$10\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$T_{100} = 270^\circ\text{C}$
$10\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$T_{100} = 300^\circ\text{C}$
$15\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$T_{100} = 270^\circ\text{C}$
$5\text{Mn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$T_{100} = 270^\circ\text{C}$
$10\text{Cu}10\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$T_{100} = 230^\circ\text{C}$
$10\text{Cu}15\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$T_{100} = 230^\circ\text{C}$
$10\text{Cu}5\text{Mn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$T_{100} = 230^\circ\text{C}$
$10\text{Cu}15\text{Mn}10\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$T_{100} = 230^\circ\text{C}$
$10\text{Cu}20\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$T_{100} = 250^\circ\text{C}$
$15\text{Mn}7\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$T_{100} = 340^\circ\text{C}$
$5\text{Mn}2\text{Ce}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$T_{100} = 250^\circ\text{C}$

Như vậy, so với nhóm các chất xúc tác đơn oxit, các chất xúc tác lưỡng và đa oxit có hoạt độ cao hơn, mặc dù ở nhiệt độ thấp (200°C) hoạt độ của hai nhóm xúc tác (không được dẫn ra) không khác nhau mấy. Từ kết quả nghiên cứu tính chất lý-hóa của các xúc tác có thể thấy, sở dĩ các xúc tác lưỡng và đa oxit có hoạt độ cao là do, trong xúc tác $\text{CuCr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, bên cạnh CuO ,

có CuCr_2O_4 với hoạt tính oxi hóa cao; trong $\text{CuMn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\text{CuMn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ có các pha hoạt động CuO , Cu_2O và MnO_x .

Các chất xúc tác biến tính bằng CeO_2 có hoạt độ cao hơn xúc tác đơn oxit nhưng lại thấp hơn so với nhóm xúc tác lưỡng và đa oxit. Thêm CeO_2 vào xúc tác $10\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hoạt độ xúc tác tăng do khi có CeO_2 , CuO được khử ở nhiệt độ thấp hơn, nghĩa là, trong phản ứng, CuO dễ cho oxi cho phản ứng oxi hóa *p*-xylen hơn. Có thể hiểu, CuO và Cu_2O tương tác với CeO_2 và CeO_2 là nguồn cung cấp oxi cho phản ứng oxi hóa [9, 10]. Kết quả tương tự cũng quan sát thấy đối với cặp mẫu xúc tác $5\text{Mn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $5\text{Mn}2\text{Ce}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Trong hai mẫu xúc tác đều có tồn tại các pha Mn_2O_3 và MnO_2 , nhưng nhiệt độ khử của chúng trong mẫu có chứa CeO_2 thấp hơn, cho thấy, tương tác với CeO_2 đã làm cho mangan dễ khử hơn. ảnh hưởng của xeri oxit trong mẫu xúc tác $15\text{Mn}7\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lại hoàn toàn khác; thêm 7% CeO_2 , nhiệt độ T_{100} tăng từ 270°C lên 340°C. Phân tích số liệu phổ XRD và giản đồ TPR của hai mẫu xúc tác cho thấy, tuy trong hai xúc tác đều tồn tại Mn_2O_3 nhưng diện tích đỉnh khử của cả hai dạng oxit này trong mẫu chứa CeO_2 thấp hơn nhiều, nghĩa là, số tâm hoạt động chắc chắn phải ít hơn, nên hoạt độ thấp hơn mẫu không chứa CeO_2 . Như vậy, CeO_2 là phụ gia có tác dụng tích cực cho xúc tác $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\text{Mn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nhưng lại có tác dụng tiêu cực cho xúc tác $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

b) Hoạt độ của các xúc tác trong môi trường có hơi nước

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hơi nước đến hoạt độ của các xúc tác trình bày trong bảng 2. Các số liệu thực nghiệm cho thấy, ảnh hưởng của hơi nước đối với các xúc tác trong phản ứng oxi hóa *p*-xylen có quy luật chung là trong vùng nhiệt độ thấp, hơi nước kìm hãm phản ứng và độ chuyển hóa *p*-xylen càng thấp khi hàm lượng hơi nước càng cao; khi nhiệt độ tăng ảnh hưởng của hơi nước giảm và ở nhiệt độ "tới hạn" (tại nhiệt độ đó độ chuyển hóa *p*-xylen đã đạt 100% trong môi trường không có hơi nước) hơi nước không ảnh hưởng đến hoạt độ xúc tác và nhiệt độ T_{100} của mỗi xúc tác với nồng độ hơi nước khác nhau là không đổi. Do đó, trong thực tế,

nếu tiến hành phản ứng ở nhiệt độ không thấp hơn nhiệt độ T_{100} thì hơi nước không kìm hãm phản ứng. Tuy nhiên, đặc điểm và mức độ ảnh

hưởng của hơi nước đến hoạt độ oxi hóa p -xylen trên từng xúc tác khác nhau là khác nhau, mặc dầu không thật rõ rệt.

Bảng 2: Độ chuyển hóa p -xylen trên các xúc tác tại các nhiệt độ khác nhau trong môi trường có hàm lượng hơi nước khác nhau

Xúc tác	Hàm lượng hơi nước, %	Độ chuyển hóa p -xylen tại các nhiệt độ, °C					
		200	215	230	250	270	300
10Cu/ γ -Al ₂ O ₃	0	9,3		21,9	30,2	98,5	-
	1,1	7,5		20,2	24,6	97,0	-
	1,9	6,4		18,7	20,7	96,5	-
	3,2	5,1		15,9	19,2	96,4	-
10Cr/ γ -Al ₂ O ₃	0	11,1		20,8	34,1	40,9	99,6
	1,1	9,1		13,1	29,8	33,7	99,6
	1,9	6,2		8,9	20,4	26,3	99,6
	3,2	5,2		8,6	18,9	23,6	99,6
15Mn/ γ -Al ₂ O ₃	0	12,5		27,0	81,8	99,3	-
	1,1	8,4		14,4	63,4	99,4	-
	1,9	7,4		12,9	59,7	99,6	-
	3,2	5,1		9,4	62,7	99,6	-
5Mn/ α -Al ₂ O ₃	0	-		11,3	36,5	99,4	-
	1,1	-		8,5	28,6	99,4	-
	1,9	-		5,3	24,8	99,4	-
	3,2	-		3,8	23,1	99,3	-
10Cu10Cr/ γ -Al ₂ O ₃	0	10,5	12,4	99,5	-	-	-
	1,1	9,2	12,0	99,5	-	-	-
	1,9	9,1	11,4	99,5	-	-	-
	3,2	7,8	9,9	99,5	-	-	-
10Cu15Mn/ γ -Al ₂ O ₃	0	15,3	23,9	99,6	-	-	-
	1,1	9,2	14,6	99,5	-	-	-
	1,9	8,8	11,8	99,6	-	-	-
	3,2	8,1	11,3	99,7	-	-	-
10Cu5Mn/ α -Al ₂ O ₃	0	10,7	17,7	96,9	99,2	-	-
	1,1	8,5	15,2	95,4	99,2	-	-
	1,9	8,1	13,4	95,3	99,2	-	-
	3,2	6,8	10,7	95,5	99,3	-	-
10Cu15Mn10Cr/ γ -Al ₂ O ₃	0	16,2	30,5	99,7	-	-	-
	1,1	12,2	20,2	99,7	-	-	-
	1,9	10,3	19,2	99,7	-	-	-
	3,2	9,8	17,7	99,7	-	-	-

Hơi nước ảnh hưởng rất ít đến hoạt độ của xúc tác 10Cu10Cr/ γ . So sánh các xúc tác 10Cu/ γ -Al₂O₃, 10Cr/ γ -Al₂O₃ và 10Cu10Cr/ γ -Al₂O₃ cho thấy, spinel CuCr₂O₄, một mặt, làm tăng hoạt độ oxi hóa, mặt khác, làm cho xúc tác

có khả năng chịu đựng hơi nước tốt hơn. Ảnh hưởng của hơi nước đối với xúc tác đa oxit 10Cu15Mn10Cr/ γ -Al₂O₃ tương tự đối với 15Mn/ γ -Al₂O₃ và 10Cu15Mn/ γ -Al₂O₃, nghĩa là, hoạt độ xúc tác giảm mạnh khi đưa 1,1% hơi

nước vào hỗn hợp phản ứng, sau đó, tiếp tục tăng hàm lượng hơi nước không làm độ chuyển hóa giảm nhiều. Có thể nói, trên xúc tác đa oxit biến thiên độ chuyển hóa nhỏ hơn so với trên

xúc tác $10\text{Cu}15\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và xấp xỉ với trên mẫu $10\text{Cu}5\text{Mn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Như vậy, Cr có tác dụng giữ cho xúc tác $\text{CuMn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bền với hơi nước hơn.

Bảng 3: Độ chuyển hóa *p*-xylen trên các xúc tác được biến tính bằng CeO_2 tại các nhiệt độ khác nhau trong môi trường có hàm lượng hơi nước khác nhau

Xúc tác	Hàm lượng hơi nước, %	Độ chuyển hóa <i>p</i> -xylen tại các nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)						
		230	240	250	270	300	320	340
$10\text{Cu}20\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	23,2	48,7	96,7	99,0	-	-	-
	1,1	18,1	35,7	96,0	99,0	-	-	-
	1,9	16,4	28,0	95,5	99,0	-	-	-
	3,2	14,0	26,6	94,5	99,0	-	-	-
$15\text{Mn}7\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	-	-	-	13,8	33,5	57,7	99,4
	1,1	-	-	-	9,9	22,3	48,2	99,3
	1,9	-	-	-	7,6	19,1	45,3	99,2
	3,2	-	-	-	6,3	16,0	40,2	99,1
$5\text{Mn}2\text{Ce}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	12,7	20,4	97,8	99,8	-	-	-
	1,1	12,8	18,2	96,9	99,8	-	-	-
	1,9	13,7	16,7	95,3	99,8	-	-	-
	3,2	12,2	16,4	94,3	99,8	-	-	-

Xúc tác $10\text{Cu}20\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được biến tính bằng CeO_2 có T_{100} thấp hơn xúc tác đơn oxit $10\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (250°C so với 270°C). Tuy nhiên, mức độ giảm độ chuyển hóa khi có hơi nước trong vùng nhiệt độ $< 250^{\circ}\text{C}$ của hai xúc tác này gần như tương đương. Đối với xúc tác $15\text{Mn}7\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, đại lượng giảm độ chuyển hóa khi có hơi nước trong môi trường phản ứng xấp xỉ với xúc tác không chứa CeO_2 ($15\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Tuy nhiên, khác với xúc tác $15\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, khi tăng nồng độ hơi nước từ 0 đến 3,2% thì độ chuyển hóa giảm đều. Điều này có thể do CeO_2 làm suy yếu tương tác Mn-chất mang, nên MnO_x phân tán mịn hơn (cường độ vạch phổ XRD của MnO_x yếu hơn) và dễ khử hơn. Do đó sự hấp phụ của hơi nước trên các tâm bề mặt hoạt động và chất mang đồng đều hơn.

Xúc tác $5\text{Mn}2\text{Ce}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ là xúc tác chịu ảnh hưởng của hơi nước ít nhất (bảng 3). Với hàm lượng hơi nước cao nhất (3,2%), ở nhiệt độ 230 - 240°C độ chuyển hóa giảm không quá 20%, trong khi đó độ chuyển hóa trên xúc tác $5\text{Mn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ giảm nhiều hơn. So sánh phổ XRD và TPR cho thấy không có sự thay đổi

trong thành phần pha nhưng có thể CeO_2 đã làm suy yếu tương tác Mn- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, nên các oxit của mangan được khử trong vùng nhiệt độ thấp hơn. Có thể giả thiết rằng, trong xúc tác $5\text{Mn}2\text{Ce}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tương tác giữa MnO_x với CeO_2 đã làm cho quá trình hấp phụ hơi nước trên các pha MnO_x yếu đi, các tâm hấp phụ nước chủ yếu là của chất mang $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tổng hợp kết quả nghiên cứu có thể sắp xếp mức độ ảnh hưởng của hơi nước đến hoạt tính của các xúc tác oxit kim loại như sau:

$15\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx 5\text{Mn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx 10\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx 15\text{Mn}7\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > 10\text{Cu}20\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx 10\text{Cu}15\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx 10\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > 10\text{Cu}5\text{Mn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx 10\text{Cu}15\text{Mn}10\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \gg 10\text{Cu}10\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > 5\text{Mn}2\text{Ce}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

IV - KẾT LUẬN

Trong các xúc tác đơn oxit $10\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có khả năng chịu hơi nước tốt nhất và độ chịu nước của nó xấp xỉ với xúc tác lưỡng oxit $10\text{Cu}15\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Xúc tác $10\text{Cu}10\text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,

một mặt, có hoạt độ cao nhất, mặt khác có độ bền với ảnh hưởng của hơi nước cao là do trong chất xúc tác này có sự hình thành spinel CuCr_2O_4 hoạt độ cao và khả năng hấp phụ hơi nước yếu. Xúc tác $5\text{Mn}2\text{Ce}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ có độ bền cao trong môi trường hơi nước có thể là do, trong các xúc tác này, các tâm mangan tương tác với CeO_2 làm cho hơi nước hấp phụ trên $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ là chính và không làm giảm hoạt tính xúc tác của MnO_x . Trong hệ xúc tác $\text{CuO} + \text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, sự tồn tại nhiều pha có thể là nguyên nhân làm cho các tâm hoạt động được hình thành từ CuO ít bị tác động bởi hơi nước. Trên tất cả các mẫu xúc tác được khảo sát, tại (nhiệt độ tới hạn) T_{100} , hơi nước không ảnh hưởng đến hoạt độ xúc tác, vì vậy, trong thực tế, trong trường hợp khí thải có chứa hơi nước, nên tiến hành phản ứng oxi hóa hoàn toàn ở nhiệt độ T_{100} để loại bỏ ảnh hưởng của nó.

Lời cảm ơn: *Tập thể tác giả chân thành cảm ơn Chương trình nghiên cứu cơ bản trong lĩnh vực Khoa học tự nhiên đã hỗ trợ kinh phí để hoàn thành công trình này.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Luu Cam Loc, Nguyen Thi Thanh Hien, Nguyen Kim Dung, Hoang Tien Cuong, Ho Si Thoang. J. Advances in Natural Sciences, N. 1 (2006).
2. Lưu Cẩm Lộc, Hoàng Tiến Cường, Nguyễn Kim Dung, Nguyễn Hữu Huy Phúc. Tuyển tập các báo cáo Hội nghị toàn quốc về nghiên cứu cơ bản trong lĩnh vực Hoá lý thuyết - Hoá lý, Hà Nội 12/2005, Tr. 185.
3. Lưu Cẩm Lộc, Nguyễn Thảo Trang, Nguyễn Kim Dung et al. Toàn văn báo cáo Hội nghị toàn quốc về Nghiên cứu cơ bản trong lĩnh vực Hóa lý thuyết - Hóa lý, Hà Nội 1/2001, Tr. 51.
4. Luu Cam Loc, Nguyen Thao Trang, Nguyen Kim Dung, Ho Si Thoang. Proc. Symposium EUROPACAT V, Limerick, Ireland, September (2001).
5. Lưu Cẩm Lộc, Nguyễn Thảo Trang, Nguyễn Kim Dung, Hồ Sĩ Thoảng. Tuyển tập Hội nghị toàn quốc lần thứ hai về Xúc tác - Hấp phụ, Hà Nội, 6/2001, Tr. 272.
6. Lưu Cẩm Lộc. Proc. 4th Inter. Symposium "Global Renaissance by Green Energy Revolution", Nagaoka, Japan, 1/2005, P. 75.
7. Yilu Fu, Yangchao Tian, and Peiyan Lin. Journal of Catalysis V. 132, 85 - 91 (1991).
8. Jaana M. Kanervo and A. Outi I. Krause. Journal of Catalysis V. 207, 57 - 65 (2002).
9. Magali Fèrandon. Mix metal oxide-noble metal catalysts for total oxidation of volatile organic compounds and carbon monoxide, Department of chemical engineering and technology chemical reaction engineering royal institute technology stockholm (2001).
10. Per-Olof Larsson, Arne Andersson. Applied Catalysis B: Environmental, V. 24, 175 - 192 (2000).