

OXY HÓA MONOXYT CARBON TRÊN XÚC TÁC M-OMS-2

Nguyễn Ngọc Hạnh, Nguyễn Hương Giang

Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG -HCM

(Bài nhận ngày 10 tháng 01 năm 2008, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 12 tháng 05 năm 2008)

TÓM TẮT: Trong phần nghiên cứu này M-OMS-2 ($M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, H^+, Ag^+$) đã được tổng hợp bằng phương pháp khuấy trộn có hoàn lưu sau đó trao đổi ion hoặc đông kết tinh. Các phương pháp định danh sản phẩm nhiễu xạ tia X, phân tích nhiệt (TGA), kính hiển vi điện tử (SEM) và đo bề mặt riêng BET đã được thực hiện. Quá trình khảo sát hoạt tính xúc tác trong phản ứng oxy hóa carbon monoxit cho thấy họ vật liệu OMS-2 có khả năng chuyển hóa CO ở nhiệt độ khá thấp (80-170°C). Khả năng xúc tác có thể sắp xếp theo thứ tự như sau: $Ag\text{-OMS-2} > Cr\text{-OMS-2} > Cu\text{-OMS-2} > Co\text{-OMS-2} > H\text{-OMS-2} > OMS\text{-2}$.

1. GIỚI THIỆU

Carbon monoxit và các hydrocarbon dễ bay hơi phát ra từ nhiều nguồn chủ yếu là do sự cháy không hoàn toàn là nguồn gây ô nhiễm không khí có ở khắp mọi nơi. Các phân tử CO kết hợp với hồng cầu dễ dàng hơn oxy và tồn tại thời gian dài dẫn đến triệu chứng ngộ độc CO làm tổn thương não hay gây tử vong ngay ở liều lượng thấp. Phương pháp xử lý CO bằng xúc tác oxy hóa đã chứng tỏ có hiệu quả về mặt khoa học lẫn kinh tế [1].

Hệ xúc tác đã được nghiên cứu nhiều nhất là xúc tác kim loại quý Au, Pt, Pd, Ir, Ru, Rh... hay các oxit CuO, NiO, Cr₂O₃, ZnO, mang trên các chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MnO₂, perovskite hay các zeolite,... Chúng có hoạt tính cao nhưng đắt tiền hoặc dễ bị đầu độc [2-5]. Oxyt đồng CuO biến tính bằng các phụ gia, các oxit kim loại khác như CeO₂ làm giảm nhiệt độ oxy hóa (100-2000C) với độ chọn lọc cao. Người ta cho rằng Ce làm tăng khả năng phân tán của Cu cũng như khả năng liên kết với cả khối CuO làm tăng hoạt tính [6]. Cách nay gần một thập niên, nhóm nghiên cứu Suib đã tổng hợp được vật liệu rây phân tử bát diện OMS (Octahedral molecular sieves) trên cơ sở oxyt mangan có khả năng phản ứng đa dạng, đặc biệt là phản ứng oxy hóa, đặc biệt đối với các hydrocarbon [1,7].

Phần nghiên cứu này tập trung vào việc tổng hợp và khảo sát hoạt tính các vật liệu M-OMS-2 ($M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, H^+, Ag^+$) trong phản ứng oxy hóa khí CO.

2. THỰC NGHIỆM

Các hóa chất thuộc loại tinh khiết phân tích được mua từ Merck nếu không có ghi chú gì đặc biệt. Để tổng hợp OMS-2, dung dịch 2,89g kali permanganat trong 100ml nước cất khử ion được cho vào dung dịch 18,8g Mn(CH₃COO)₂.4H₂O trong 30ml nước cất và 10ml HNO₃ đậm đặc và khuấy mạnh. Đun hoàn lưu hỗn hợp ở 100oC trong 24 giờ. Sản phẩm được lọc, rửa và sấy trong không khí ở 120oC. Các dạng M-OMS-2 ($M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, H^+, Ag^+$) thu được bằng cách trao đổi ion trong dung dịch muối kim loại tương ứng nồng độ 1M hay đồng tổng hợp có nồng độ 0,1M theo quy trình được mô tả trong tài liệu tham khảo [1,7]. Sản phẩm được lọc rửa kỹ và sấy trong không khí ở 120oC, sau đó nung ở 350-400oC.

2.1. Xác định đặc trưng xúc tác

Các vật liệu tổng hợp được khảo sát các đặc trưng hóa lý trước khi dùng làm xúc tác.

Phổ tia X quan sát trên máy nhiễu xạ tia X Siemens D 5000 dùng tia đơn sắc CuK α ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$), hiệu thế 45-kV, cường độ dòng 40mA, tốc độ quét 1,5o/phút.

Phân tích nhiệt TGA đo trên máy Netzsch TG 209. Mẫu được nung trong dòng nitơ đến 800oC với tốc độ 20oC/phút

Bề mặt riêng xác định bằng phương trình BET trên máy Quantadrome TPRWin v1.0 .

Hình thái vật liệu xúc tác được xác định trên kính hiển vi điện tử JEOL-JSM-6500F qua SEM.

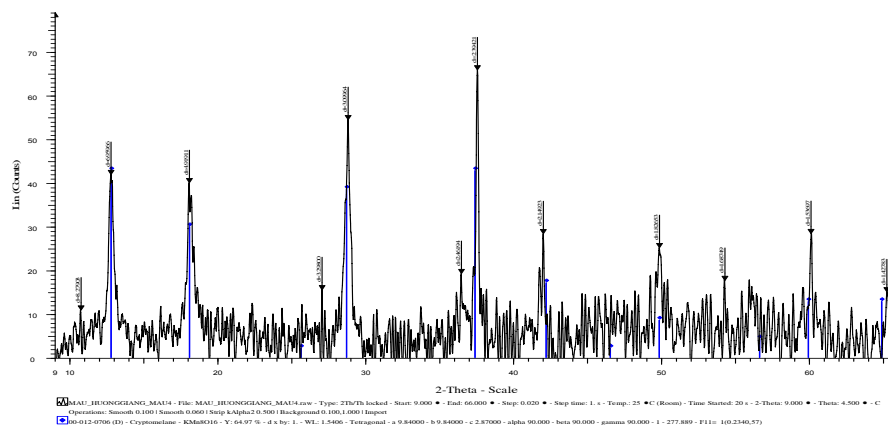
2.2. Khảo sát hoạt tính xúc tác

Hệ thống phản ứng dòng vi lượng gồm ba phần : hệ thống cung cấp khí, bình phản ứng và hệ thống phân tích. Các bình khí O₂ (99,9%) ,N₂ (99,99%) và CO (99,99%)(từ SOVIGAS Biên Hòa) được sử dụng trực tiếp không cần tinh chế. Khí CO được đưa vào bình phản ứng nhờ dòng khí mang nitơ đồng thời hòa với dòng khí Oxy theo một tỷ lệ mol xác định (N₂ : O₂ : CO = 18 : 2 : 1). Tốc độ dòng nạp liệu tổng được điều chỉnh ổn định bằng lưu lượng kế (4 l/h). Xúc tác (0,5g) cỡ hạt qua rây 20 – 40 mesh tạo thành lớp mỏng đặt bên trong bình phản ứng. Cặp nhiệt điện tiếp xúc bình phản ứng tại lớp xúc tác ghi nhận nhiệt độ phản ứng. Xúc tác được hoạt hóa 3 giờ trong dòng nitơ ở 400oC trước khi phản ứng. Các thí nghiệm ban đầu cho thấy trong hỗn hợp sản phẩm không chứa sản phẩm khác CO₂. Độ chuyển hóa được tính từ nồng độ monoxyt carbon trước và sau phản ứng, được ghi nhận trên máy sắc ký Chromatron Gas - Chromatograph GCHF 18.3 với detector dẫn nhiệt TCD, sử dụng phần mềm Gas – Chromatograph.

3.KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Phổ nhiễu xạ tia X

Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu Cr-OMS-2 có bề mặt riêng BET 109m²/g được trình bày trong Hình 1. Tất cả các mũi chính của cryptomelane ở các vị trí 2θ = 13; 18.5; 29; 42; 50o , tương tự kết quả của các tác giả trước đây[1] và mũi đặc trưng Crom ở 2θ = 37o đều có mặt; Cường độ các mũi mạnh cho thấy độ kết tinh khá cao của vật liệu. Ngoài ra, ở vị trí 2θ = 44o có một mũi cường độ yếu có khả năng là spinel (CrMn)₃O₄ có thể hình thành.

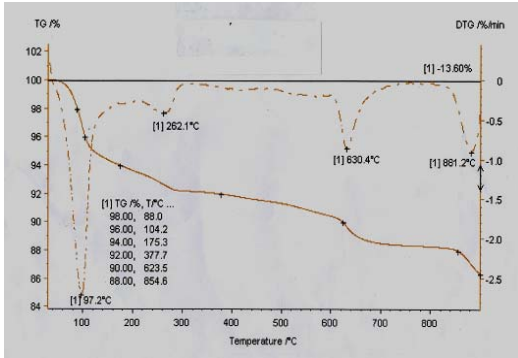


Hình 1. Phổ tia X của Cr-OMS-2

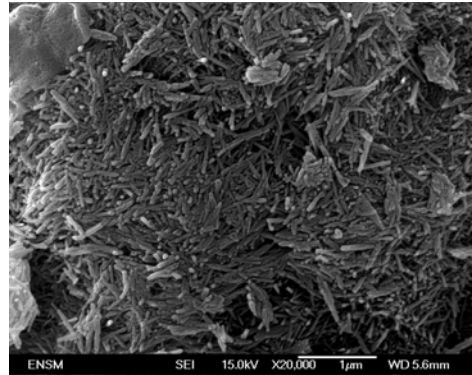
3.2. Phân tích nhiệt TGA

Hình 2 trình bày kết quả phân tích nhiệt mẫu Cr-OMS-2 tổng hợp như trên. Khối lượng mất đầu tiên trong khoảng nhiệt độ phòng và 97.2oC là do mất lượng nước hấp phụ vật lý. Theo các kết quả nghiên cứu trước đây của Suib và các cộng sự [1], khối lượng tiếp theo mất

đi ở khoảng 250oC -265oC tương ứng với sự thoát oxy khỏi mạng mà không phá hủy cấu trúc. Nâng nhiệt độ khoảng 600 đến 700oC gây nên sự giảm đáng kể khối lượng có thể do sự chuyển mẫu thành Mn₂O₃, khi đó các đơn vị MnO₆ bị phá hủy.



Hình 2. Phổ TGA của Cr-OMS-2

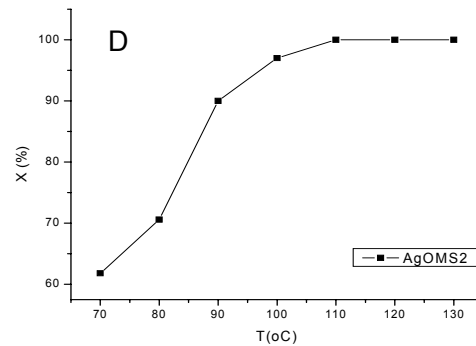
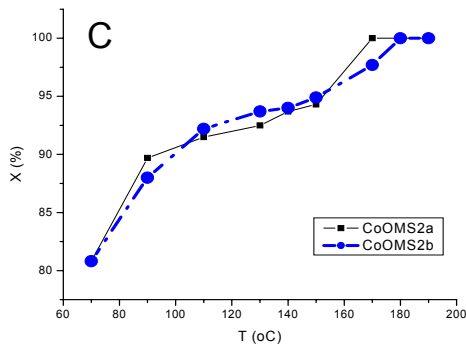
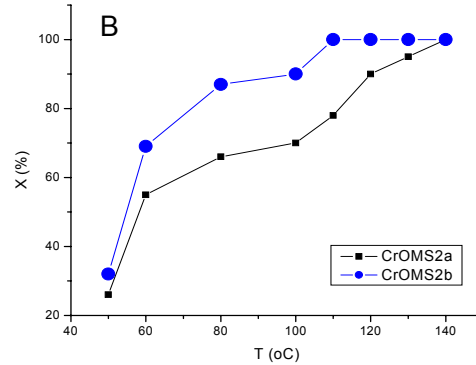
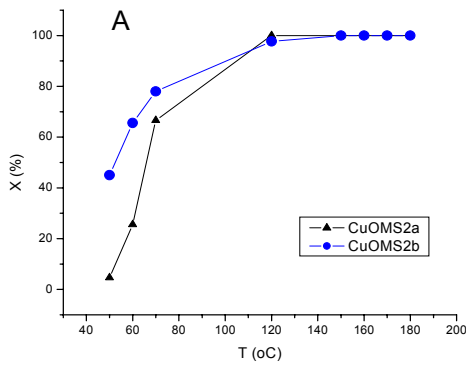


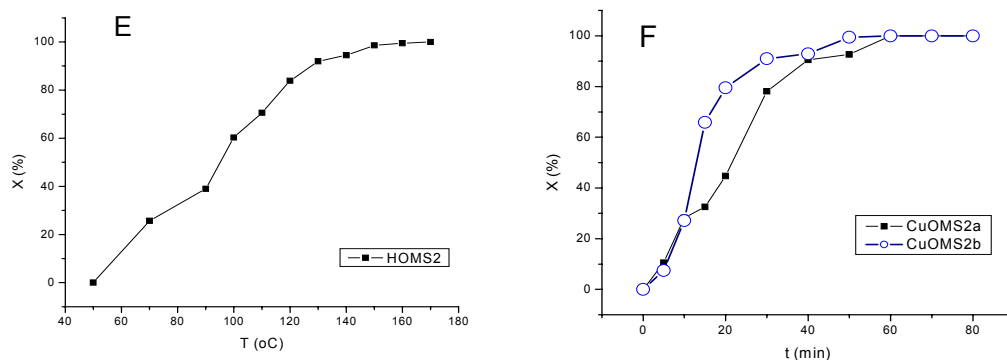
Hình 3. Hình SEM của OMS-2 (phóng đại 20000 lần)

3.3. Kính hiển vi điện tử SEM

Hình SEM phóng đại 20000 lần cho thấy OMS-2 có dạng sợi hình kim, tương đối đồng đều.

3.4. Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác





Hình 4 Độ chuyển hóa CO (x%) ở các nhiệt độ khác nhau trên các xúc tác M-OMS-2 với M =Cu (A); Cr(B); Co(C) , Ag (D), H(E) ; và diễn biến theo thời gian trên Cu-OMS-2 (F)

Khảo sát độ chuyển hóa CO (x%) theo nhiệt độ trên các mẫu xúc tác M-OMS-2 cho thấy, nhìn chung vùng nhiệt độ làm việc của chúng tương đối thấp (từ 100 - 170oC). Có thể hình dung trên bề mặt xúc tác rây phân tử bát diện, các liên kết Mn-O yếu nên các nguyên tử oxy bề mặt linh động có khả năng tham gia vào quá trình chuyển hóa và tự phục hồi lại trạng thái ban đầu khi có dòng oxy đi qua. So với một số chất xúc tác khác, ví dụ hệ xúc tác Pt độ chuyển hóa CO đạt 50% ở 290oC [1] thì M-OMS-2 có hoạt tính cao hơn. Như đã biết, mangan vẫn thường là cấu tử trong nhiều xúc tác oxy hóa do bản chất là kim loại chuyển tiếp có nhiều số phối trí khác nhau. Sự phối hợp giữa Mangan và các kim loại chuyển tiếp khác như Cu, Cr, Co hay kim loại quý Ag..., tạo điều kiện cho các dạng hợp chất mới hình thành và có khả năng xúc tác oxy hóa CO. Chẳng hạn với Cu, Mangan có thể tạo dạng Hopcalit CuMn_2O_4 có hoạt tính oxy hóa cao [5].

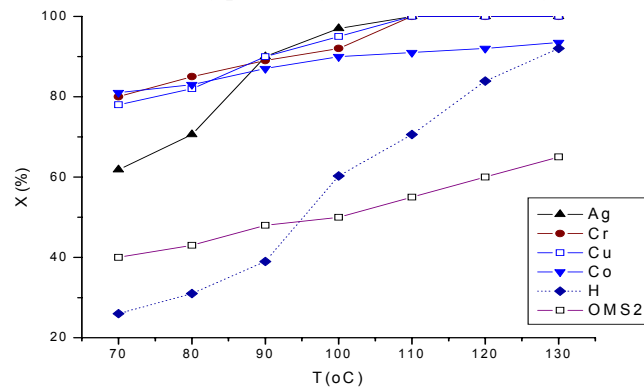
Ngoài ra M-OMS-2 (M= Cu, Cr, Co) điều chế bằng phương pháp đồng kết tinh (ký hiệu b) đều có khả năng oxy hóa CO cao hơn hoặc bằng các chất thu từ phương pháp trao đổi ion (ký hiệu a) ở vùng nhiệt độ thấp. Chẳng hạn ở 50oC độ chuyển hóa CO trên mẫu Cu-OMS-2b là 45% trong khi mẫu Cu-OMS-2a là 4,6%. Hay ở 60oC mẫu Cr-OMS2b cho độ chuyển hóa CO là 70% trong khi mẫu Cr-OMS2a chỉ là 55%... Có thể thấy rằng việc đưa hợp chất của kim loại M vào thành phần hỗn hợp phản ứng trước khi kết tinh OMS tạo hiệu quả tốt ngay ở nhiệt độ thấp. Khi nhiệt độ tăng lên khá cao không có sự khác biệt khả năng hoạt động giữa hai loại (a) và (b). Hơn nữa từ 110oC trở đi xúc tác Cr-OMS2b đã chuyển hóa hầu như 100% CO. Như đã thấy trên phổ tia X sự kết hợp của muối crom và muối của mangan trong quá trình tổng hợp có thể tạo spinel $(\text{CrMn})_3\text{O}_4$ có khả năng tham gia phản ứng Oxy hóa nên làm tăng độ chuyển hóa. Đối với Co-OMS2 thì không có sự khác biệt giữa hai cách chuẩn bị mẫu và loại này có hoạt tính không cao lắm, phải đến 170oC mới chuyển hóa 100% CO.

Trong khi đó, mang kim loại Ag trên OMS-2 bằng cách đồng kết tinh hiệu quả tăng rất rõ rệt. Ngay ở 90oC đã có thể chuyển hóa được 90% khí CO và từ 100oC trở đi hầu như còn lại rất ít khí CO trong bình phản ứng. Có thể nói điều này rất đáng khích lệ vì cho đến nay chỉ có xúc tác nano vàng mới có thể làm giảm đáng kể nhiệt độ oxy hóa.

Ngược lại, làm biến tính OMS bằng cách trao đổi H chỉ có tác dụng làm tăng hoạt tính một ít ở vùng nhiệt độ cao và tốc độ tăng chậm. Vai trò của ion H^+ không được thể hiện trong phản ứng oxy hóa CO.

Khi khảo sát độ chuyển hóa theo thời gian của các mẫu xúc tác Cr,Cu,Co-OMS-2 thấy rằng không có sự khác biệt đáng kể giữa các phương pháp chế tạo xúc tác (H.4F). Có thể cho

rằng các cation được đưa vào bộ khung trong giai đoạn nung xử lý đã được định vị ổn định. Ngoài ra ở mọi nhiệt độ khảo sát, sau một thời gian làm việc khá dài (19-24h), hoạt tính tất cả các xúc tác thay đổi không đáng kể (chỉ giảm 0,5 – 1,5%). Điều này cho thấy độ bền cơ, độ ổn định của xúc tác của M-OMS-2 trong phản ứng oxy hóa trong vùng nhiệt độ khảo sát.



Hình 5. So sánh các xúc tác M-OMS-2

Như vậy so sánh các mẫu cho thấy hoạt tính trong vùng 100-170°C của các mẫu sắp xếp từ cao đến thấp như sau: Ag-OMS-2 > Cr-OMS-2 > Cu-OMS-2 > Co-OMS-2 > H-OMS-2 > OMS-2.

Độ chuyển hóa của CO trên các mẫu Cr-OMS-2 và Ag-OMS-2 rất nhanh đạt đến 100% (chỉ trong vòng 10 phút). Mẫu OMS-2 có hoạt tính oxy hóa thấp hơn hẳn các mẫu M-OMS-2.

4. KẾT LUẬN

Các xúc tác Co-OMS-2, Cr-OMS-2, Cu-OMS-2,... tổng hợp bằng hai cách trao đổi ion và đồng tổng hợp đã được khảo sát hoạt tính trong phản ứng oxy hóa khí monoxit carbon trong thiết bị phản ứng dòng vi lượng. Với độ bền nhiệt tốt (600-800°C) các vật liệu M-OMS-2 tỏ ra hiệu quả và có hoạt tính ổn định theo thời gian. Nhiệt độ phản ứng thấp (oxy hóa hoàn toàn CO ở từ 100 °C- 170°C) trong đó dạng Ag-OMS-2 là hoạt động nhất.

Đây là các chất xúc tác đầy tiềm năng có thể ứng dụng trong công nghiệp xử lý khí thải CO và hydrocarbon.

OXYDATION OF CARBON MONOXIDE ON M-OMS-2

Nguyen Ngoc Hanh, Nguyen Huong Giang
University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT: The M-OMS-2 ($M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, H^+, Ag^+$) catalysts have been synthesized by reflux method following with ion exchange or co-precipitation procedures. Characterisation of these materials by XRD, TGA, SEM and BET surface were fulfilled. Studying of their catalytic activities in the oxidation of carbon monoxide shows the capacity of the OMSs at rather low temperature (80-170°C) in order: Ag-OMS-2 > Cr-OMS-2 > Cu-OMS-2 > Co-OMS-2 > H-OMS-2 > OMS-2.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. J. Luo, Q. Zhang, A. Huang, S L.Suib, *Microporous Mesoporous Materials*, 35-36, (2002).
- [2]. Suib, S. L.; O'Young, *Synthesis of Porous Materials*; Marcel Dekker: New York, pp 215–231, (1998).
- [3]. O'Young, C. L.; Suib, S. L. *Stud. Surf. Sci. Catal. 105*, 189–196, (1997).
- [4]. Ching, S.; Roark, J. L.; Duan, N, *Chem. Mater*, 9, 750–754, (1997).
- [5]. Ching, S.; Petrovay, D. J.; Jorgensen, M. L.; Suib, S. L. *Inorg. Chem*, 36, 883–890, (1997).
- [6]. Tian, Z. R.; Yin, Y. G.; Suib, S. L.; *Chem. Mater*.9, 1126–1133, (1999).
- [7]. X. Chen, Y.F.Shen, S. L.Suib, C.L.O' Young, *Journal of Catalysis*, 197, 292-302, (2004).