



KHẢ NĂNG OXY HÓA CO Ở NHIỆT ĐỘ THẤP CỦA XÚC TÁC NANO Au TRÊN CÁC CHẤT MANG KHÁC NHAU

Đoàn Kim Hồng¹, Trần Khắc Chương¹, Nguyễn Quang Long¹, Ngô Thanh An¹ và Đoàn Văn Hồng Thiện²

¹ Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

² Bộ môn Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Cần Thơ

Thông tin chung:

Ngày nhận: 15/08/2013

Ngày chấp nhận: 25/02/2014

Title:

Catalytic activity of nano Au on various supports for Low temperature CO oxidation

Từ khóa:

Nano Au, MgO, Sol vàng, Oxy hóa CO

Keywords:

nano Au, MgO, gold sol, CO oxidation

ABSTRACT

Au nano catalysts on MgO, ZrO₂, and MgO supports mixed with HZSM-5 and ZrO₂ were synthesized by the gold sol method using polyvinyl alcohol (PVA) as a stabilizer. Acidic properties of the supports were determined by the NH₃ temperature programmed desorption (NH₃-TPD). Catalytic activity for CO oxidation at low temperature conditions was investigated. The results showed that the acidic properties affected catalytic activity for CO oxidation at low temperature and MgO exhibited the best performance on the ability of CO oxidation at room temperature.

TÓM TẮT

Chất xúc tác nano Au trên chất mang MgO, ZrO₂ và hỗn hợp MgO với HZSM-5 và với ZrO₂ được tổng hợp bằng phương pháp Sol vàng với chất ổn định cấu trúc là polyvinyl alcohol (PVA). Tính chất acid của chất mang được xác định bằng phương pháp giải hấp NH₃ theo chương trình nhiệt độ (NH₃-TPD). Hoạt tính xúc tác cho phản ứng oxy hóa CO ở điều kiện nhiệt độ thấp được khảo sát trên các chất xúc tác. Kết quả cho thấy loại tâm acid của chất mang có ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác đối với phản ứng oxy hóa CO ở nhiệt độ thấp và chất mang MgO cho kết quả tốt nhất về khả năng oxy hóa của CO ngay ở nhiệt độ phòng.

1 GIỚI THIỆU

Ngày nay, cùng với sự phát triển mạnh mẽ của đất nước theo hướng công nghiệp hoá - hiện đại hoá là sự ô nhiễm môi trường rất trầm trọng, đáng báo động. Trong đó, chủ yếu là ô nhiễm không khí từ các hoạt động công nghiệp, đun nấu, đốt phế thải đô thị và nguồn ô nhiễm do giao thông chiếm phần lớn. Nguồn ô nhiễm từ khí thải động cơ xe gồm đa phần CO, NO_x, SO_x, HC, bụi và muối (PM: Particulate Matter) gây tác hại trực tiếp đến sức khỏe con người [1].

Do tình trạng ô nhiễm không khí gia tăng nhanh bởi khí thải chứa các chất gây hại như CO,

VOC,... từ động cơ xe nên việc kiểm soát và xử lý khí thải động cơ là vấn đề được quan tâm nhất hiện nay. Các nước trên thế giới và nhất là Việt Nam – có lượng xe máy lớn nhất thế giới (khoảng 13 triệu xe) đang áp dụng nhiều biện pháp và ban hành các tiêu chuẩn để kiểm soát nghiêm ngặt hơn lượng khí thải vào khí quyển, đem lại môi trường sống trong lành hơn. Chính phủ các nước châu Âu xây dựng chương trình cắt giảm khí thải xe hơi bằng các tiêu chuẩn Euro: Euro 0 (năm 1987), Euro I (1991), Euro II (1996), Euro III (2000), Euro IV (2005) và hiện nay là Euro V. Cục Đăng kiểm Việt Nam đã áp dụng tiêu chuẩn Euro II vào năm 2007 [2].

Phản ứng oxy hóa CO: $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$ ($\Delta H_{298}^0 = -141 \text{ kJ/mol}$) là phản ứng tỏa nhiệt. Phản ứng tỏa nhiệt nên không cần nhiệt độ cao vừa tốn nhiều năng lượng vừa làm thiêu kết và phá hủy cấu trúc xúc tác hay tạo tinh thể lớn không có hoạt tính. Các hệ xúc tác sử dụng cho phản ứng gồm xúc tác kim loại và oxit kim loại. Hệ xúc tác kim loại quý đã được nghiên cứu nhiều nhất (Au, Pt, Pd, Ir, Ru, Rh...) mang trên các chất mang có bề mặt riêng lớn như cao lanh, Al_2O_3 , MgO, CeO_2 , ZrO_2 , bentonite hay các zeolite... Hệ xúc tác này có ưu điểm là hoạt tính và độ chọn lọc rất cao nên được ứng dụng ở nhiều lĩnh vực, đặc biệt trong xử lý khí thải động cơ đốt trong và công nghiệp. Tuy nhiên, nó có nhược điểm là đắt tiền và dễ bị đầu độc bởi hơi ẩm, NO_x , lưu huỳnh. Một số oxyt của kim loại chuyển tiếp như CuO, NiO, Cr_2O_3 , ZnO,... trên chất mang MnO_2 hay Al_2O_3 ... có hoạt tính khá cao cho phản ứng oxy hóa CO và được sử dụng rộng rãi trong thiết bị hô hấp và khử độc khí thải. Xúc tác loại này có ưu điểm là giá thành thấp, ít bị đầu độc bởi NO_x , lưu huỳnh, CO_2 , độ bền cơ học cao nhưng có hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ cao ($>100^\circ\text{C}$) [3].

Trước năm 1980, các nhà khoa học cho rằng vàng là một kim loại trơ, không có nhiều ứng dụng thực tiễn. Các quan điểm này bị thay đổi nhanh chóng khi nhà khoa học Masatake Haruta (Nhật) ở Viện nghiên cứu Osaka và Graham Hutchings ở Đại học Witwatersrand (Nam Phi) vào năm 1980 đã phát hiện rằng các hạt nano vàng là xúc tác hoạt động kinh ngạc cho phản ứng oxy hóa CO ở nhiệt độ rất thấp và đặc biệt ở $\leq 0^\circ\text{C}$ không giống với các kim loại khác [4, 5].

Xúc tác vàng có hoạt tính rất cao cho nhiều phản ứng như oxy hóa ở nhiệt độ thấp. Nó là một chất xúc tác đặc biệt có hoạt tính tốt nhất cho phản ứng oxy hóa CO ở nhiệt độ phòng (cả ở nhiệt độ 0°C) trong số tất cả các chất xúc tác, thể hiện tính chất kỳ lạ của các hạt nano vàng. Ở hầu hết các nghiên cứu này, các hạt nano vàng nhìn chung có kích thước 2-10 nm được mang trên chất mang oxit bằng các phương pháp kết tủa, đồng kết tủa, tẩm,... Các oxit có tính khử như MnO_x , TiO_2 , FeO_x , CeO_2 đóng góp đáng kể vào hoạt tính xúc tác của vàng, trong khi các oxit kém hoạt động như Al_2O_3 thì không. Vàng chỉ trở nên hoạt động xúc tác ở những trạng thái rất riêng biệt và có nhiều cách để đạt được trạng thái đặc biệt này. Các phương pháp tổng hợp xúc tác đã được nghiên cứu như: tẩm (impregnation), đồng kết tủa (Co-precipitation), lắng kết tủa (Deposition-precipitation), và một

phương pháp tương đối mới là phương pháp sol vàng [6-9].

Theo các nghiên cứu, khả năng hấp phụ CO liên quan đến trung tâm hoạt động acid của chất mang, giảm hàng rào thế năng giúp oxy hóa CO dễ hơn. Ngoài ra, theo tính acid bề mặt của chất mang ảnh hưởng đến kích thước của các hạt vàng. Tính acid nhẹ và các dạng oxygen bền nhiệt hơn trên bề mặt là chất cản trở sự phát triển các hạt kim loại, vì thế có lợi cho sự phân tán kim loại cao [10].

Ở nghiên cứu này, chất xúc tác nano Au được mang trên các chất mang có tính chất tâm acid khác nhau là MgO, ZrO_2 , hỗn hợp MgO với HZSM-5 và với ZrO_2 . Chất xúc tác được điều chế bằng phương pháp Sol vàng và khảo sát khả năng oxy hóa hoàn toàn CO ở điều kiện nhiệt độ thấp.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Tổng hợp và phân tích độ acid của chất xúc tác

2.1.1 Tổng hợp xúc tác nano Au trên chất mang

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: Gold Chloride $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 50% Au được mua từ công ty hóa chất Wako, Nhật Bản, chất khử NaBH_4 và chất mang ZrO_2 được mua từ công ty hóa chất Merck, Đức. Zeolite HZSM-5 có modun là 30 được mua từ công ty Zeolyst international, Mỹ. Chất mang MgO được tạo thành bằng cách nung MgO ở 850°C trong 5 giờ. Các chất mang hỗn hợp MgO_HZ và MgO_Zr được tạo thành bằng cách đưa thêm vào MgO 5% HZSM-5 hoặc ZrO_2 (tỷ lệ khối lượng là 1:6). Hỗn hợp chất mang được nghiền trộn thật kỹ bằng cối mã nã. Việc biến tính chất mang là nhằm khảo sát ảnh hưởng tính acid của chất mang đối với hoạt tính oxy hóa CO và cũng nhằm nâng cao độ bền nhiệt của xúc tác có chất mang được đưa thêm ZrO_2 .

Dung dịch HAuCl_4 có nồng độ 5,076 mM, thêm vào dung dịch PVA 1% khối lượng với các lượng chất khác nhau theo tỉ lệ khối lượng PVA/Au bằng 1, kèm theo việc khuấy mạnh. Sau đó, nhỏ từng giọt dung dịch NaBH_4 0,1 M vừa mới pha vào để khử HAuCl_4 thành dạng vàng kim loại. Sau đó, chất mang được đưa trực tiếp vào sol vàng để các hạt vàng kim loại có kích thước cực bé phân tán đồng đều trên bề mặt chất mang. Lượng chất mang thêm vào được tính toán để thu được sản phẩm chứa 1% Au về khối lượng. Dung dịch được lọc chân không và rửa bằng nước ấm đến khi hết

ion Cl⁻. Cuối cùng, mẫu rắn trên giấy lọc được đem sấy và nung ở 500°C để ổn định cấu trúc.

2.1.2 Phân tích độ acid của chất mang bằng NH₃-TPD

Độ acid của các chất mang xúc tác được xác định bằng phương pháp giải hấp phụ NH₃ theo chương trình nhiệt độ (NH₃-TPD: Temperature programmed desorption). Trong phương pháp này, NH₃ được sử dụng như là một chất dò, được hấp phụ bão hoà trên các tâm acid của bề mặt. Khi tăng nhiệt độ theo chương trình sẽ xảy ra sự giải hấp phụ NH₃ khỏi tâm acid trên bề mặt xúc tác. Dựa vào nhiệt độ giải hấp NH₃, ta xác định được tính chất của các tâm acid trên chất mang. Tâm có nhiệt độ giải hấp NH₃ thấp hơn là trung tâm acid yếu, phần lớn là các tâm Bronsted. Tâm có nhiệt độ giải hấp NH₃ cao hơn là trung tâm acid mạnh, phần lớn là các tâm Lewis. Số lượng các tâm acid được xác định dựa vào việc xác định lượng NH₃ giải hấp phụ bằng phương pháp UV-VIS trên máy quang phổ Spectronic Genesys 2PC.

2.2 Khảo sát hoạt tính xúc tác oxy hóa CO

Hoạt tính của các xúc tác vàng đã điều chế được khảo sát hoạt tính xúc tác oxy hóa CO trên hệ thống thiết bị phản ứng dòng vi lượng đặt tại Phòng thí nghiệm Xúc tác – Khoa Kỹ thuật Hóa học – Trường Đại học Bách Khoa Tp.HCM. Chất xúc tác (0,85 g) được cho vào ống phản ứng thạch anh rồi hoạt hóa ở nhiệt độ 500°C bằng dòng khí O₂ tốc độ 2 lít/giờ để làm sạch và lôi cuốn hơi nước khỏi xúc tác. Sau đó, các dòng khí được trộn theo tỷ lệ V_{N₂} :V_{O₂} :V_{CO} = 18:2:1. Khi đó, CO chiếm 4,8% thể tích của hỗn hợp khí. Tốc độ dòng khí tổng là 6 mL/phút.

Sau thời gian khoảng 30 phút, lấy hỗn hợp khí nguyên liệu, sản phẩm đem phân tích trên máy

sắc ký khí. Thành phần CO, O₂, N₂ của hỗn hợp được phân tích bằng máy sắc ký khí Chromatron Gas-Chromatograp GCHF 18.3, phần mềm Gas-Chromatograp. Các khí được phân tích với đầu dò dẫn nhiệt TCD, dòng nuôi có cường độ 200 mA. Cột tách là cột nhồi ZV-95 (chiều dài 3 m, đường kính 5x8 mm), ở điều kiện đẳng nhiệt 40°C. Khí mang là khí He có tốc độ 2 L/giờ.

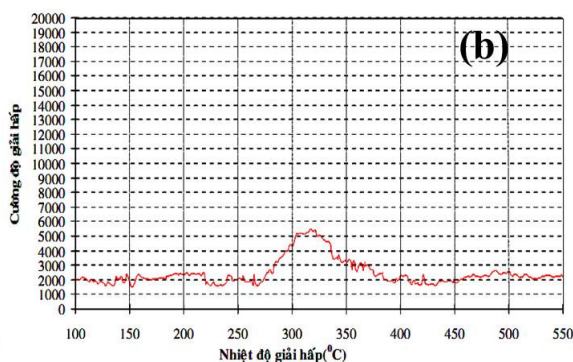
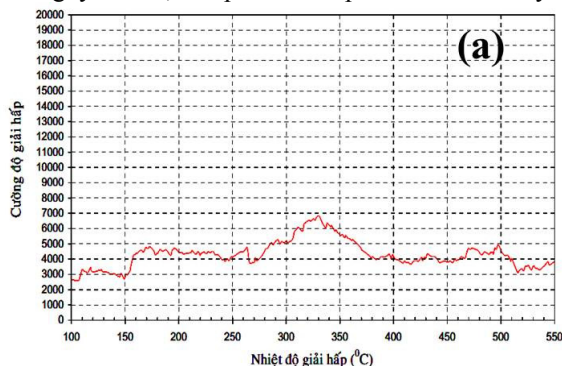
Độ chuyển hóa CO được tính theo công thức: $X = (S^0_{CO} - S_{CO}) / S^0_{CO} * 100 (\%)$

Với X% là độ chuyển hóa của CO, S⁰_{CO} là diện tích pic CO nguyên liệu (trước phản ứng), S_{CO} là diện tích pic CO sản phẩm (sau phản ứng).

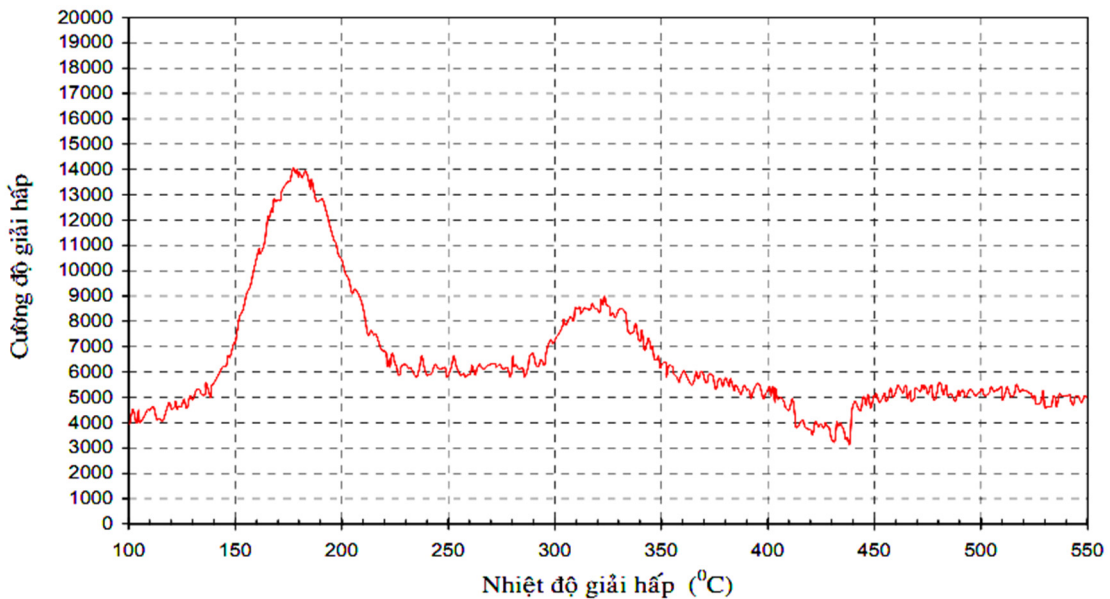
3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Kết quả phân tích độ acid của xúc tác

Kết quả phổ giải hấp NH₃ của chất mang MgO (Hình 1) cho thấy có một mũi cực đại ứng với sự giải hấp NH₃ cực đại ở nhiệt độ khoảng 330°C, có cường độ thấp. Do đó, chất mang MgO chỉ có phần lớn là tâm acid Lewis và độ mạnh trung bình yếu. Tương tự, với ZrO₂ có một mũi giải hấp NH₃ cực đại ở nhiệt độ khoảng 320°C, cường độ không cao. Vì vậy, bề mặt ZrO₂ có các tâm acid với độ mạnh trung bình yếu, phần lớn là các tâm acid Lewis. Ngược lại, với zeolite ZSM-5 (Hình 2) kết quả cho thấy có hai mũi cực đại của giải hấp NH₃ ứng với hai loại tâm acid khác nhau của HZSM-5. Một mũi ở nhiệt độ khoảng 180°C ứng với tâm acid yếu, phần lớn là các tâm acid Bronsted. Một mũi ở nhiệt độ khoảng 325°C ứng với tâm acid mạnh, phần lớn là các tâm acid Lewis. Trong đó, mũi ứng với tâm acid Bronsted có cường độ rất cao và diện tích lớn hơn mũi ứng với tâm acid Lewis. Do đó, HZSM-5 là chất có độ acid mạnh đặc biệt là tính acid Bronsted.



Hình 1: Phổ giải hấp NH₃ theo nhiệt độ của MgO (a) và ZrO₂ (b)



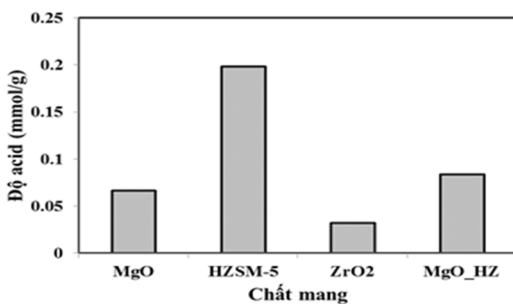
Hình 2: Phổ giải hấp NH₃ theo nhiệt độ của HZSM-5

Từ kết quả độ acid ở Bảng 1 và Hình 3, ta có thể thấy là HZSM-5 có độ acid mạnh hơn rất nhiều so với MgO. Đó chủ yếu là của các tâm acid Bronsted mạnh. ZrO₂ có độ acid gần với MgO được nung ở nhiệt độ 500-600°C và là các tâm acid Lewis trung bình yếu. MgO có trộn thêm 5%

HZSM-5 có tính acid mạnh hơn của MgO. Tuy nhiên, HZSM-5 có chủ yếu là các trung tâm acid Bronsted mạnh, khác với tính chất tâm acid của MgO. Cho nên, độ acid tăng lên khi trộn thêm HZSM-5 không có nghĩa là số tâm hoạt động xúc tác phù hợp của chất mang là tăng lên.

Bảng 1: Độ acid của chất mang

Chất mang	Độ hấp thu A	C (mmol/L)	Độ acid (mmol/g)
MgO	0,309	0,013354	0,06677
MgO+5%HZSM-5 (MgO_HZ)	0,368	0,016714	0,08357
HZSM-5	0,772	0,039728	0,19864
ZrO ₂	0,187	0,064044	0,03202

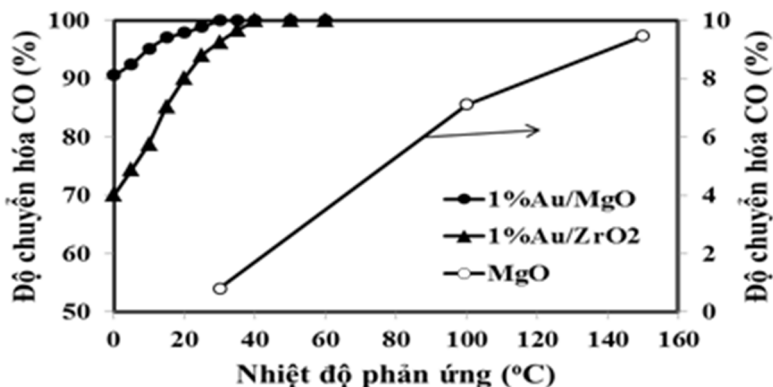


Hình 3: Độ acid của các chất mang khác nhau

3.2 Kết quả hoạt tính xúc tác oxy hóa CO ở nhiệt độ thấp

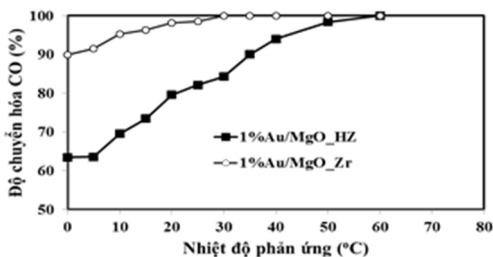
Theo kết quả trình bày trong Hình 4, hầu như

phản ứng oxy hóa CO không xảy ra trên chất mang MgO ở nhiệt độ thường (30°C). Ngay cả khi nhiệt độ phản ứng là 150°C thì độ chuyển hóa của CO trên xúc tác này cũng thấp hơn 10%. Như vậy, khả năng xúc tác cho phản ứng oxy hóa CO của MgO nguyên chất rất thấp. Tuy nhiên, khả năng oxy hóa CO tăng rõ rệt khi các hạt Au được đưa lên chất mang (mẫu 1%Au/MgO). Độ chuyển hóa CO thu được là cao ở ngay nhiệt độ 0°C với 90% CO chuyển hóa trong điều kiện của nghiên cứu này. Tại nhiệt độ thường 30°C thì CO không được phát hiện trong sản phẩm khí với thiết bị phân tích sắc ký khí đầu dò TCD của phòng thí nghiệm. Như vậy, khả năng chuyển hóa CO của chất xúc tác ở điều kiện thường đạt 100%.



Hình 4: Khả năng chuyển hóa CO của xúc tác trên chất mang MgO và ZnO₂

Kết quả phân tích FESEM (không đưa ra ở đây) được thực hiện trên máy Hitachi S-4800 của Viện Khoa học vật liệu (Hà Nội) thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Quốc gia cho thấy kích thước trung bình hạt Au cho thấy mẫu 1% Au/MgO là 7,5 nm. Ngoài ra, mẫu xúc tác 1%Au/MgO có các hạt nano vàng phân tán tương đối tốt trên bề mặt chất mang MgO và đa số là các hạt có kích thước < 10 nm. Điều này góp phần giải thích khả năng chuyển hóa CO rất tốt của chất xúc tác ngay ở nhiệt độ thấp.



Hình 5: Khả năng chuyển hóa CO của xúc tác trên chất mang MgO_HZ và MgO_Zr

Xúc tác vàng trên những chất mang khác nhau thì có hoạt tính khác nhau. Mẫu xúc tác vàng được mang trên ZrO₂ có hoạt tính oxy hóa CO thấp hơn trên MgO (Hình 4, Hình 5). Đó có thể là do số lượng tâm hoạt động (các trung tâm F) của ZrO₂ nhỏ hơn và khả năng lắng của các hạt vàng trên các trung tâm hấp phụ hóa học của ZrO₂ ít hơn so với của MgO. Khi chất mang MgO có đưa thêm các chất khác thì hoạt tính của xúc tác vàng thay đổi đáng kể (Hình 5). Xúc tác vàng trên chất mang MgO + 5% HZSM-5(MgO_HZ) có hoạt tính xúc tác thấp hơn nhiều so với trên chất mang MgO. Do HZSM-5 là chất có tính acid Bronsted rất mạnh nên không có các tâm hấp phụ hóa học CO như của MgO. Ngoài ra, sự có mặt của các tâm acid Bronsted có thể làm cho kích thước các hạt Au lớn và sẽ làm giảm số tâm xúc tác Au trên bề mặt chất

tác. Kết quả là hoạt tính xúc tác oxy hóa CO giảm. Xúc tác vàng trên chất mang MgO + ZrO₂ (6:1) (MgO-Zr) có hoạt tính xúc tác gần với trên chất mang MgO do ZrO₂ cũng có tính acid Lewis trung bình yếu. Cho nên, ít có sự thay đổi về bản chất của các tâm hấp phụ hóa học cũng như kích thước hạt nano Au.

Ngoài ra, để đánh giá ảnh hưởng của tốc độ dòng khí đến hoạt tính xúc tác 1%Au/MgO, phản ứng oxy hóa CO được tiến hành ở 30°C với các điều kiện tốc độ dòng khác nhau. Kết quả được trình bày trong Bảng 2 cho thấy khi tốc độ dòng khí tăng thì thời gian tiếp xúc với xúc tác rắn càng ngắn nên độ chuyển hóa của phản ứng xúc tác đi thê giảm.

Bảng 2: Độ chuyển hóa CO ở nhiệt độ 30°C với các tốc độ dòng khác nhau trên xúc tác 1%Au/MgO

Tốc độ dòng khí (mL/phút)	Độ chuyển hóa CO ở 30°C (%)
6	100
7	100
14	87,43

4 KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã điều chế bằng phương pháp Sol vàng các mẫu xúc tác nano Au trên các chất mang khác nhau gồm MgO, ZrO₂ và hỗn hợp MgO với HZSM-5 và với ZrO₂. Tính chất acid gồm loại tâm và độ acid của xúc tác được xác định bằng phương pháp NH₃-TPD. Kết quả hoạt tính của chất xúc tác nano Au đối với phản ứng oxy hóa CO ở nhiệt độ thấp cho thấy các chất xúc tác có hoạt tính cao ngay ở nhiệt độ thường. Kết quả cho thấy bản chất các tâm acid trên chất mang, chứ không phải là độ acid, có ảnh hưởng quan trọng đến hoạt tính oxy hóa CO ở nhiệt độ thấp. Trong các chất mang sử dụng thì MgO cho

kết quả tốt nhất về độ chuyển hóa CO ở nhiệt độ thấp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Hữu Phước, 2006. Kỹ thuật xử lý chất thải công nghiệp, Trường Đại học Bách Khoa Tp.HCM.
2. <http://www.vr.org.vn/> - cục đăng kiểm Việt Nam (truy cập ngày 08 tháng 8 năm 2013)
3. Anderson J. K., Boudart M., 1983. Catalysis Science & Technology, Berlin, 1983.
4. Haruta, M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N., 1987. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature below 0 °C. Chemistry Letters, 2: 405-408.
5. Hutchings, G. J., 1985. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts. Journal of Catalysis, 96: 292-295.
6. Porta F., Prati L., Rossi M., Coluccia S., Martra G., 2000. Metal sols as a useful tool for heterogeneous gold catalyst preparation: reinvestigation of a liquid phase oxidation, Catalysis Today 61: 165-172.
7. Long Q. N., Salim, S., Hinode, H., 2010. Roles of nano-sized Au in the reduction of NO_x by propene over Au/TiO₂: an in situ DRIFTS study, *Applied Catalysis B*, 96: 299-306.
8. Long Q. N., Salim C., Hinode H., 2009. Promotive effect of MO_x (M=Ce, Mn) mechanically mixed with Au/TiO₂ on the catalytic activity for nitrogen monoxide reduction by propene, *Topics in Catalysis*, 53: 779-783.
9. Long Q. N., Salim C., Hinode H., 2008. Performance of nano-sized Au/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO_x by propene., *Applied Catalysis A*, 347: 94-99.
10. Kung, M. C., Robert J. D., and Harold H., 2007. Understanding Au-catalyzed low-temperature CO oxidation. The Journal of Physical Chemistry C 111: 11767-11775.
11. Yan, Z., Chinta, S., Mohamed, A. A., Fackler, J. P., Goodman, D. W., 2005. The role of F-centers in catalysis by Au supported on MgO. Journal of the American Chemical Society, 127: 1604-1605.