



Tổng hợp xúc tác Cu/SAPO-34 và đánh giá hoạt tính xử lý NO_x bằng quá trình NH₃-SCR so với xúc tác Cu/ZSM-5 sử dụng ZSM-5 thương mại làm chất mang

The synthesis of Cu/SAPO-34 catalysts and evaluation ability of NO_x treatment by NH₃-SCR with Cu/ZSM-5 catalyst using commercial ZSM-5 as support

Nguyễn Hồng Lê¹, Đinh Văn Khánh¹, Doãn Anh Tuấn¹, Vương Thanh Huyền^{1,2}, Phạm Thanh Huyền^{1,*}

¹ Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Việt Nam

² Viện Nghiên cứu Xúc tác LIKAT, Đại học Rostock, CHLB Đức

*Email: huyen.phamthanh@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 02/6/2020

Accepted: 30/6/2020

Keywords:

AS-30, SAPO-34, Cu/SAPO-34, Cu/ZSM-5.

ABSTRACT

SAPO-34 molecular sieves were synthesized under hydrothermal conditions using different combinations of tetraethyl ammonium hydroxide (TEAOH), morpholine (Mor), and triethylamine (TEA) as organic structure-directing agents and economical silicon source by colloidal silica LUDOX AS-30. The products were characterized by X-ray diffraction, Field Emission Scanning Electron Microscopes, Energy-dispersive X-ray spectroscopy, NH₃ temperature - programmed desorption, N₂ adsorption-desorption. Electron paramagnetic resonance technique was applied to identify isolated Cu²⁺ ions in the framework. Although materials with the same chabazite framework structure are obtained, they possess different physicochemical properties, especially crystal size and acidity. Catalytic performances of Cu/SAPO-34 and Cu/ZSM-5 using commercial ZSM-5 as support with the loading of 3 wt% prepared by liquid ion-exchange method was performed for selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with NH₃.

Giới thiệu chung

Khí thải NO_x (chủ yếu là NO và NO₂) gây ra hiện tượng mưa axit, sương mù quang hóa và có thể gây nguy hiểm đến sức khỏe con người. Nguồn phát thải khí thải NO_x chủ yếu do quá trình đốt cháy nhiên liệu trong các động cơ của phương tiện giao thông. Trong những năm qua, đã có rất nhiều nghiên cứu nhằm nỗ lực tìm ra những phương pháp và công nghệ tối ưu để kiểm soát lượng khí thải NO_x [1-3]. Trong đó, phương pháp khử chọn lọc bằng tác nhân khử NH₃ có sử dụng xúc tác là một trong những công nghệ hiệu quả nhất để giảm thiểu khí thải NO_x từ khí thải động cơ. Để quá

trình xảy ra hiệu quả, xúc tác đóng vai trò vô cùng quan trọng [4]. Trong những năm gần đây, vật liệu vi mao quản có cấu trúc dạng Chabazit (CHA) như SAPO-34 và SSZ-13 thu hút rất nhiều sự quan tâm đặc biệt do có hoạt tính xúc tác cao, hạn chế được quá trình loại Al ở nhiệt độ cao và không bị ngộ độc bởi các hydrocacbon trong khí thải của động cơ. Tuy nhiên vật liệu SAPO-34 và Cu/SAPO-34 được chú ý nhiều hơn cả do có độ bền thủy nhiệt tốt hơn và hạn chế sự hình thành sản phẩm phụ N₂O [5-7].

SAPO-34 là vật liệu vi mao quản, có cấu trúc dạng chabazite (CHA) với kích thước mao quản khoảng 3,8 Å. Sự thay thế nguyên tử Si vào mạng lưới tinh thể

aluminophosphat (AlPO_4) đã tạo ra sự chênh lệch điện tích trong khung mạng và những proton còn lại sau quá trình loại bỏ chất tạo cấu trúc sẽ trung hòa các điện tích âm này, kết quả tạo ra những nhóm hydroxyl đóng vai trò là tâm axit Bronsted cho SAPO-34 [8,9]. Tính chất đặc biệt này của SAPO-34 phù hợp cho quá trình NH_3 -SCR. Vật liệu SAPO-34 được tổng hợp từ hỗn hợp gel gồm axit photphoric, tiền chất nhôm, tiền chất silic và chất định hướng cấu trúc. Trong đó chất định hướng cấu trúc là yếu tố rất quan trọng ảnh hưởng đến sự hình thành cấu trúc và sự phân bố của Si trong mạng lưới tinh thể từ đó ảnh hưởng đến tính axit của vật liệu [10-12]. Một số chất định hướng cấu trúc phổ biến thường dùng để tổng hợp SAPO-34 như trietyl amin (TEA), tetraethyl ammonium hydroxit (TEAOH), methylamin (MEA), diethylamin (DEA), morpholin (Mor),...[4,6,10]. Trong một số nghiên cứu, các tác giả đã chỉ ra rằng sự kết hợp các chất định hướng cấu trúc giúp cải thiện tính chất của vật liệu như giảm kích thước tinh thể, tăng diện tích bề mặt xúc tác [13,14]. Nghiên cứu trước đó của nhóm chúng tôi cũng chỉ ra rằng SAPO-34 tổng hợp bằng kết hợp 3 chất định hướng cấu trúc là TEA, TEAOH và Mor với tiền chất silic là TEOS có diện tích bề mặt cao, kích thước tinh thể nhỏ và tính axit cũng được cải thiện [15]. Bên cạnh chất tạo cấu trúc thì nguồn Si cũng có ảnh hưởng đến hình thái và kích thước của vật liệu do độ hòa tan của các tiền chất trong quá trình tổng hợp vật liệu [8]. Ngoài ra, sự phân bố Si trong mạng lưới tinh thể có ảnh hưởng rất lớn đến tính axit của xúc tác, đây là một trong những yếu tố quan trọng quyết định hiệu quả xúc tác cho quá trình NH_3 -SCR [16].

Để cải thiện tính chất của vật liệu SAPO-34 phù hợp làm xúc tác cho các phản ứng đã có rất nhiều những nghiên cứu đưa các kim loại lên chất mang SAPO-34 như Mn, Fe, Co, Cu, Zn,...[17]. Trong đó kim loại được chú ý nhiều nhất là Fe và Cu do tính sẵn có, hoạt tính cao và phù hợp làm xúc tác trong dải nhiệt độ rộng [1]. Kim loại Fe trên chất mang có hoạt tính cao hơn ở khoảng nhiệt độ cao ($>400^\circ\text{C}$), với khoảng nhiệt độ thấp hơn thì xúc tác chứa kim loại Cu lại đem lại hiệu quả tốt hơn, phù hợp với điều kiện khởi động của động cơ. Theo những báo cáo trước, khi đưa Cu lên chất mang SAPO-34 sẽ tạo ra những tâm axit Lewis thúc đẩy cho phản ứng NH_3 -SCR [18]. Ngoài ra, khi tẩm kim loại Cu, độ bền thủy nhiệt của SAPO-34 cũng được cải thiện [19]. Vì vậy, nghiên cứu này thực hiện tẩm 3% khối lượng kim loại Cu để khảo sát hiệu quả xúc tác cho quá trình SCR.

Trong bài báo này, vật liệu SAPO-34 sẽ được tổng hợp kết hợp 3 chất định hướng cấu trúc (OSDA) là TEA,

TEAOH và Morpholin, sử dụng nguồn Si là AS-30, đây là nguồn silic có giá thành rẻ hơn so với TEOS. Quá trình khảo sát hoạt tính xúc tác sẽ so sánh hiệu quả xúc tác của xúc tác 3%Cu/SAPO-34 và xúc tác 3%Cu/ZSM-5 thương mại.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Phương pháp tổng hợp xúc tác

Vật liệu SAPO-34 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với tỷ lệ gel như sau $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,6 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : x \text{ OSDA} : 110 \text{ H}_2\text{O}$ (x theo bảng 1). Đầu tiên, tiền chất Al isopropoxit (98%, Merck) được hoà tan hoàn toàn bằng nước cất, sau đó nhỏ giọt từ từ axit H_3PO_4 (85%, Merck) vào dung dịch và tiếp tục khuấy trong vòng 1 giờ. Tiếp theo, tiền chất Si (LUDOX AS-30, 30%, Sigma Aldrich) được cho vào và khuấy liên tục hỗn hợp trong 1 giờ. Các chất định hướng cấu trúc sử dụng bao gồm trietylamin (TEA, 98%, Merck), tetraethylamonium hydroxit (TEAOH, 25%, Sigma Aldrich) và Morpholin (99%, ACS Reagent) được cho vào tùy theo tỷ lệ của từng mẫu cần tổng hợp. Hỗn hợp gel sau đó được khuấy tiếp trong 6 giờ và để già hóa ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ. Gel thu được chuyển vào autoclave và thực hiện quá trình kết tinh tại điều kiện 200°C , 48 giờ. Sau khi kết thúc quá trình kết tinh, mẫu được lọc rửa bằng máy ly tâm, sấy ở 120°C trong 6 giờ. Để loại bỏ chất định hướng cấu trúc, mẫu được nung ở 550°C trong 6 giờ với tốc độ gia nhiệt $1,5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Mẫu vật liệu tổng hợp được ký hiệu M1-M3 với các tổ hợp và tỷ lệ chất định hướng cấu trúc khác nhau (bảng 1).

Bảng 1: Tỷ lệ OSDA sử dụng tổng hợp SAPO-34

Tên mẫu	Chất tạo cấu trúc (OSDA)		
	Morpholin	TEA	TEAOH
M1	-	3	1
M2	3	-	1
M3	3	3	1

Xúc tác Cu/SAPO-34 được tổng hợp bằng phương pháp trao đổi ion lỏng hai bước. Đầu tiên, vật liệu SAPO-34 đã tổng hợp được chuyển thành dạng NH_4 -SAPO-34 bằng cách thêm 1g muối amoni axetat (98%, Xilong Chemical) cùng 1g SAPO-34 và 80 ml nước cất khuấy liên tục trong 3 giờ ở 60°C . Sau đó hỗn hợp được phân tách bằng máy ly tâm và tiếp tục lặp lại quy trình trao đổi ion với muối amoni axetat và 80 ml nước cất trong 18h nhằm tăng hiệu quả trao đổi với SAPO-34. Sau 18h, hỗn hợp thu được sẽ được lọc rửa nhiều lần bằng máy ly tâm. Vật liệu thu được sấy tại 90°C để thu được NH_4 -SAPO-34. Tiếp theo, lượng NH_4 -SAPO-

34 trên được khuấy cùng 0,09g Cu (II) axetat (99%, Sigma Aldrich) và 50 ml nước cất để thực hiện quá trình trao đổi ion trong 18h. Hỗn hợp thu được sau đó sấy ở 90°C trong 20 giờ. Xúc tác Cu/ZSM-5 với ZSM-5 thương mại (SiO₂/Al₂O₃ = 25, Tosoh corporation) cũng được tổng hợp tương tự như xúc tác Cu/SAPO-34 bằng phương pháp trao đổi ion lỏng.

Phương pháp nghiên cứu đặc trưng xúc tác

Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X để xác định cấu trúc tinh thể của các chất mang và xúc tác sau khi tổng hợp được tiến hành trên máy Bruker D8 (Đức), ống phát tia Ronghen bằng Cu, bước sóng λ = 1.540 Å, góc quét thay đổi từ 5 đến 60, tốc độ quét 0.03^o.ph⁻¹. Hình thái vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FE-SEM trên thiết bị Hitachi S-4800 (Nhật Bản). Thành phần nguyên tố xác định bằng phương pháp tán xạ tia X – EDS bộ phân tích tán xạ tia X tích hợp cùng hệ thống Hitachi S-4800. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu xác định bởi phương pháp hấp phụ - nhả hấp phụ đẳng nhiệt N₂ trên thiết bị Micromeritics ASAP 2020. Phương pháp nhả hấp phụ theo chương trình nhiệt độ với amoniac NH₃-TPD thực hiện trên thiết bị Micromeritics Auto Chem 2920; mẫu xúc tác được gia nhiệt đến 300°C trong dòng khí He để loại ẩm và tạp chất trên bề mặt sau đó được hấp phụ bão hòa NH₃ ở 120°C và quá trình nhả hấp phụ đến 550°C với tốc độ gia nhiệt 10°C /phút để đánh giá tính axit của vật liệu. Phương pháp cộng hưởng từ điện tử EPR xác định ion Cu²⁺ của các mẫu xúc tác thực hiện trên máy Bruker EMX-Micro EPR Spectrometer, dải đo từ 1000 G đến 5000 G, tần số 100 kHz, biên độ 2 G ở 100 kHz, năng lượng sóng 0.188 mW.

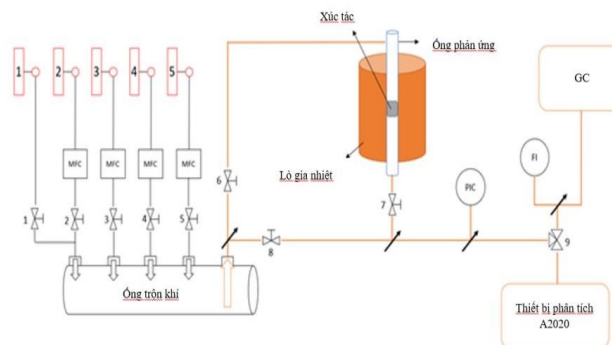
Khảo sát hoạt tính xúc tác

Sơ đồ hệ phản ứng NH₃-SCR được mô tả như Hình 1. Sử dụng khoảng 0,1 (g) xúc tác có kích thước 40 – 60 mesh đưa vào ống phản ứng bằng thủy tinh (đường kính ¼ inch) và cố định bằng bông thủy tinh. Ống phản ứng được đặt trong lò gia nhiệt. Ban đầu xúc tác được loại ẩm ở 150°C trong 15 phút rồi tiến hành hoạt hóa xúc tác bằng khí O₂ và Ar ở 550°C trong 2 giờ. Tiếp theo, tiến hành trộn hỗn hợp khí phản ứng gồm khí NO nồng độ 1000 ppm, NH₃ nồng độ 1000 ppm, O₂ 8% và Ar với lưu lượng dòng tổng là 200 ml/phút. Sau khi các thông số ổn định, tiến hành chạy phản ứng ở khoảng nhiệt độ 200°C - 600°C. Ghi lại kết quả phản ứng từ thiết bị phân tích khí AO2020 tại mỗi điểm.

Hoạt tính xúc tác được xác định qua độ chuyển hóa khí NO_x theo công thức sau:

$$\text{Độ chuyển hóa NO}_x (\%) = \frac{[\text{NO}_x]_{pu}}{[\text{NO}_x]_{bd}} \times 100\%$$

Trong đó: [NO_x]_{pu}: lượng NO_x đã tham gia phản ứng (ppm);
[NO_x]_{bd}: nồng độ NO_x ban đầu (ppm).

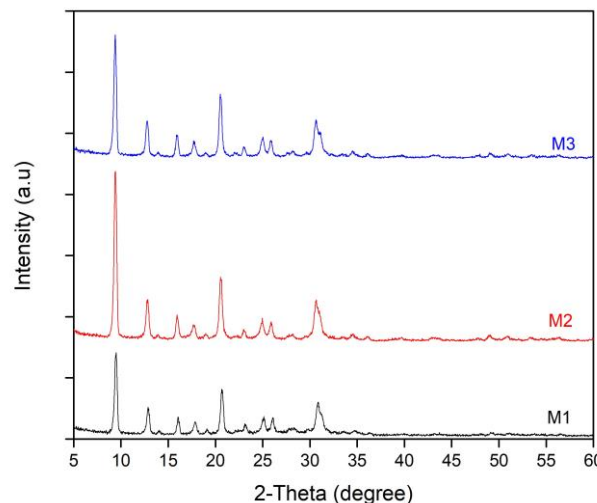


Hình 1: Hệ phản ứng NH₃-SCR

Kết quả và thảo luận

Tính chất của vật liệu SAPO-34 được tổng hợp bằng sự kết hợp các chất định hướng cấu trúc

Kết quả phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác được thể hiện trong hình 2. Kết quả cho thấy cả 3 mẫu đều xuất hiện các pic đặc trưng cho vật liệu SAPO-34. Tuy nhiên cường độ các pic đặc trưng của các mẫu tương đối khác nhau. Với mẫu M1 có cường độ pic thấp nhất, sau đó là mẫu M3 và cao nhất là mẫu M2.

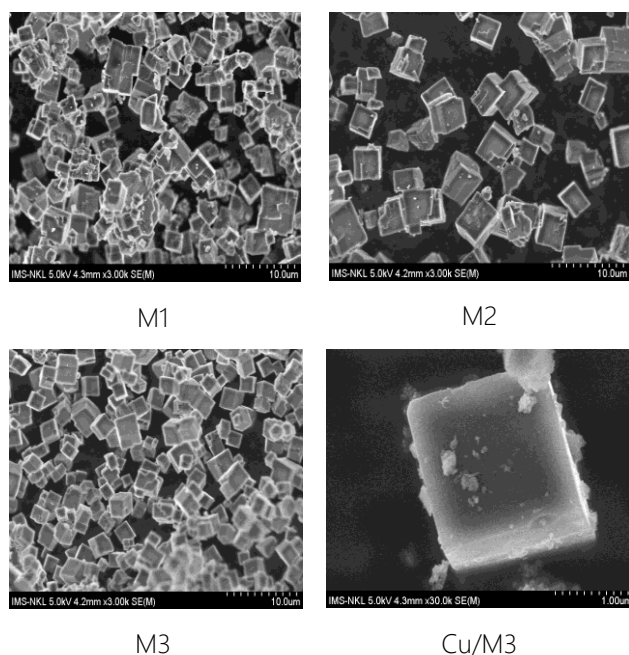


Hình 2: Kết quả phổ nhiễu xạ tia X

Ảnh chụp FE-SEM của các mẫu M1, M2, M3 trong hình 3 cho thấy tất cả các vật liệu tổng hợp được đều có cấu trúc lập phương, tính chất đặc trưng của nhóm cấu trúc CHA. Mẫu M1 và M2 có xuất hiện những tạp chất trên bề mặt tinh thể, đặc biệt trên mẫu M1 các pha tạp chất xuất hiện nhiều hơn dẫn đến giảm độ

tinh thể của vật liệu và kết quả XRD của mẫu M1 có cường độ pic thấp nhất trong 3 mẫu. Trong báo cáo [20] tác giả Shima Masoumi và cộng sự cho rằng sự có mặt của TEA làm xuất hiện pha tạp chất, đồng thời Mor tạo điều kiện cho sự tạo thành pha tinh thể SAPO-34 tinh khiết. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được.

Kích thước tinh thể của mẫu sử dụng kết hợp 3 chất định hướng cấu trúc là nhỏ nhất ($\leq 3 \mu\text{m}$). Điều này có thể lý giải là do số lượng chất tạo cấu trúc càng nhiều thì phần không gian xung quanh các phân tử sẽ thu hẹp lại và dẫn đến làm tăng số lượng mầm tinh thể nhỏ [20].



Hình 3: Kết quả FE-SEM

Kết quả trong bảng 2 cho thấy diện tích bề mặt riêng của các mẫu đạt được khá cao, dao động từ 660 - 694 m^2/g , kết quả này không có sự chênh lệch quá nhiều giữa các mẫu, phù hợp với báo cáo [20].

Bảng 2: Diện tích bề mặt và kích thước tinh thể

Tên mẫu	Kích thước tinh thể trung bình ^a (μm)	Diện tích bề mặt riêng BET ^b (m^2/g)
M1	6	694
M2	7	675
M3	3	660
Cu/M3	-	498
ZSM-5	-	145
Cu/ZSM-5	-	65

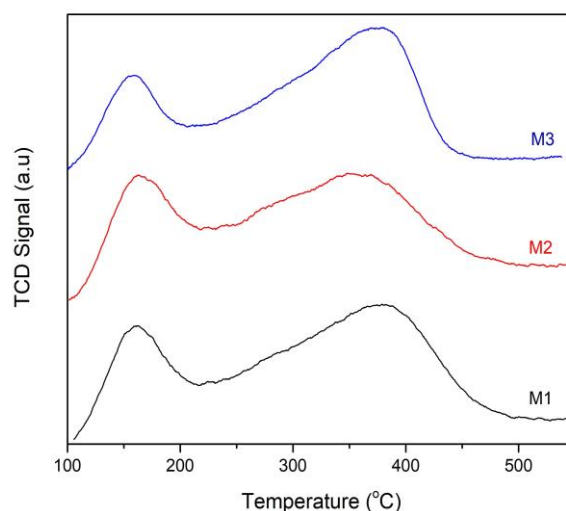
^a xác định bằng FE-SEM ^b xác định từ kết quả hấp phụ nhả hấp phụ N_2

Lượng Si theo lý thuyết trong các mẫu là 13% mol, tuy nhiên kết quả trong bảng 3 cho thấy thực tế hàm lượng Si trong mẫu là lớn hơn. Chứng tỏ Si đã liên kết vào trong mạng tinh thể và/hoặc lượng còn lại tồn tại dưới dạng pha vô định hình [20].

Bảng 3: Kết quả phân tích nguyên tố bằng EDS

Tên mẫu	Thành phần nguyên tố (%mol)		
	%Al	%Si	%P
M1	46.12	14.16	39.72
M2	46.69	15.57	37.74
M3	48.72	15.02	36.26

Tính axit của vật liệu SAPO-34 là đặc trưng quan trọng cũng như đóng vai trò quyết định cho quá trình SCR. Sử dụng phương pháp NH_3 -TPD để xác định các tâm axit của vật liệu, kết quả thu được như hình 4 và bảng 4.



Hình 4: Kết quả NH_3 -TPD

Hình 4 cho thấy 3 mẫu M1, M2, M3 xuất hiện 2 pic đặc trưng ở khoảng nhiệt độ $120^\circ\text{C} - 230^\circ\text{C}$ và $230^\circ\text{C} - 460^\circ\text{C}$ đặc trưng cho các tâm axit yếu và trung bình của vật liệu. Tâm axit yếu đại diện cho các nhóm hydroxyl bề mặt (P-OH, Si-OH) sẽ nhả hấp phụ NH_3 ở khoảng nhiệt độ thấp hơn 230°C [6]. Sự nhả hấp phụ NH_3 ở khoảng nhiệt độ cao hơn ($230^\circ\text{C} - 460^\circ\text{C}$) là do

các tâm axit trung bình tạo thành bởi sự thay thế P bằng Si tạo thành liên kết Si-OH-Al. Theo kết quả lượng NH_3 tiêu thụ của từng mẫu ở bảng 4, mẫu M3 có tổng lượng NH_3 tiêu thụ lớn nhất trong 3 mẫu và lượng tâm axit trung bình cũng cao hơn 2 mẫu còn lại. Chứng tỏ sự kết hợp 3 chất định hướng cấu trúc TEA, TEOH và Mor làm tăng tính axit của vật liệu.

Bảng 4: Tính axit của vật liệu

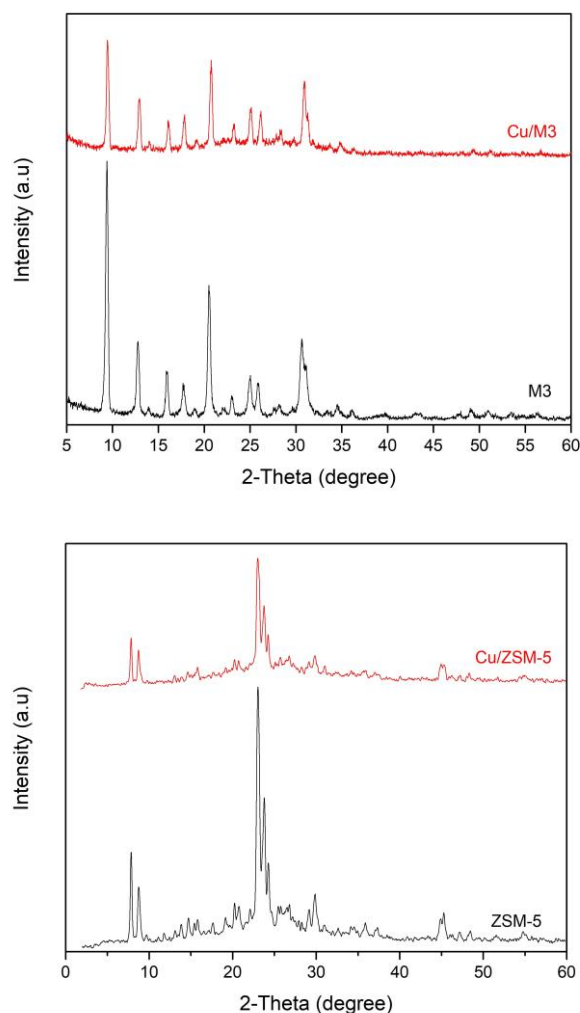
Tên mẫu	Lượng NH_3 (mmol/g)			Tổng (mmol/g)
	Pic 1 < 230°C	Pic 2 280°C – 460°C	Pic 3	
M1	0.65	1.58	-	2.31
M2	0.56	1.36	-	1.90
M3	0.60	1.83	-	2.43
Cu/M3	0.38	1.23	0.06	1.67
ZSM-5	0.1	0.68	0.48	1.26
Cu/ZSM-5	0.11	0.55	0.41	1.07

Tính chất của vật liệu Cu/SAPO-34 và Cu/ZSM-5

Từ những kết quả phân tích trên, nhận thấy vật liệu SAPO-34 tổng hợp bằng sự kết hợp 3 chất tạo cấu trúc TEA, TEOH và Mor (M3) có kích thước tinh thể nhỏ, diện tích bề mặt lớn, tính axit được cải thiện. Do đó, báo cáo chọn chất mang M3 để tiếp tục khảo sát hoạt tính bằng cách tẩm kim loại Cu lên (3% khối lượng), đồng thời vật liệu ZSM-5 thương mại cũng sẽ được tẩm Cu lên với hàm lượng và quy trình như với chất mang M3. Xúc tác Cu/SAPO-34 và Cu/ZSM-5 thương mại thu được sẽ thử hoạt tính xúc tác với quá trình NH_3 -SCR ở dải nhiệt độ 200°C - 600°C.

Từ kết quả XRD trên hình 5 ta thấy khi đưa Cu lên chất mang vị trí các pic đặc trưng cho SAPO-34 và ZSM-5 vẫn được giữ nguyên chứng tỏ việc đưa kim loại Cu lên không làm thay đổi cấu trúc CHA của vật liệu SAPO-34 và cấu trúc MFI của ZSM-5. Oxit Cu_2O , CuO có thể có các pic đặc trưng ở $2\theta = 35,29; 36,30; 38,49$ và $38,72$; Tuy nhiên trên giản đồ phổ XRD không thấy xuất hiện các pic ở vị trí đó, có thể khẳng định rằng Cu kim loại

đã liên kết vào mạng tinh thể hoặc lượng oxit Cu tạo thành tương đối thấp nên không có tín hiệu XRD hoặc các oxit Cu tạo thành phân tán rất tốt [21,22]. Ngoài ra, cường độ các pic đặc trưng của cả 2 mẫu khi đưa kim loại Cu lên đều giảm đáng kể, có thể quá trình đưa Cu lên làm ảnh hưởng đến độ tinh thể của vật liệu.

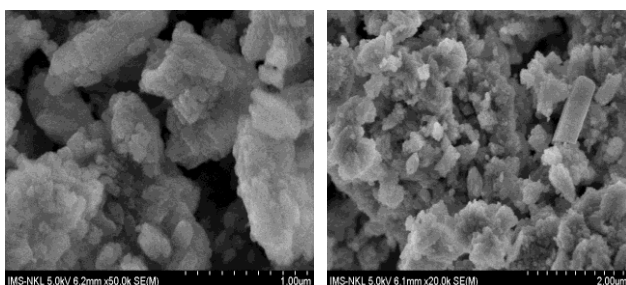


Hình 5: Kết quả phổ nhiễu xạ tia X

Ảnh FE-SEM của mẫu Cu/M3 trong hình 3 cho thấy khi đưa Cu lên hình dạng lập phương đặc trưng cho vật liệu vẫn được giữ nguyên, tuy nhiên trên bề mặt khối lập phương có xuất hiện những mảnh tinh thể có hình dáng không xác định, kết hợp với kết quả XRD ở trên khẳng định oxit Cu hình thành rất ít hoặc không có, vì vậy những mảnh tinh thể trên có thể là những tinh thể SAPO-34. Với xúc tác Cu/ZSM-5, kết quả trên hình 6 cho thấy khi đưa Cu lên hình thái của chất mang không thay đổi. Như vậy, đưa Cu lên chất mang bằng phương pháp trao đổi ion lỏng không ảnh hưởng đến hình thái của vật liệu.

Diện tích bề mặt riêng của cả hai chất mang SAPO-34 và ZSM-5 khi đưa kim loại Cu lên đều giảm đáng kể

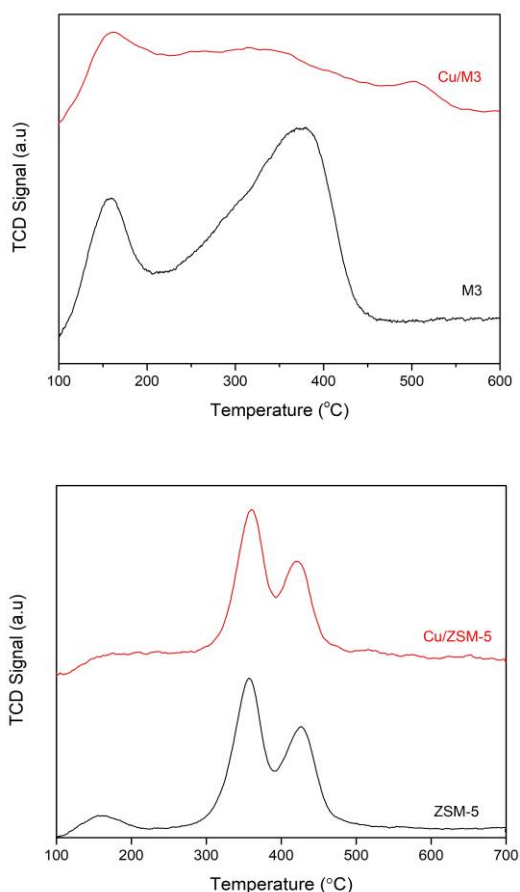
(SAPO-34 giảm từ 660 m²/g xuống 498 m²/g và ZSM-5 giảm từ 145 m²/g xuống 65 m²/g). Nguyên nhân là do một số tâm kim loại phân tán trên các mao quản làm giảm khả năng hấp phụ của vật liệu dẫn đến giảm diện tích bề mặt riêng. Tuy nhiên, diện tích bề mặt riêng của ZSM-5 giảm xuống hai lần trong khi SAPO-34 chỉ giảm khoảng 25%, điều này có thể là do các cụm oxit đồng hình thành trong quá trình trao đổi ion trên ZSM-5 nhiều hơn dẫn đến các mao quản bị che lấp nhiều hơn.



ZSM-5

Cu/ZSM-5

Hình 6: Kết quả FE-SEM mẫu ZSM-5 và Cu/ZSM-5



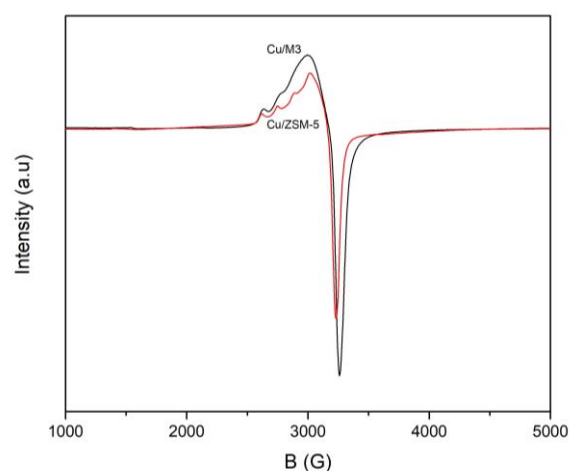
Hình 7: Kết quả NH₃-TPD

Tính axit của xúc tác được xác định bằng phương pháp NH₃-TPD, kết quả cho thấy khi đưa Cu lên chất mang SAPO-34 bên cạnh các pic đặc trưng cho tâm axit yếu

và trung bình có thêm pic đặc trưng ở khoảng nhiệt độ 460°C - 550°C, đây là tâm axit mạnh, những tâm axit này là những tâm axit Bronsted mạnh của chất mang SAPO-34 và tâm axit Lewis mới tạo thành khi đưa kim loại Cu lên chất mang [4].

Chất mang ZSM-5 có 3 pic đặc trưng ở khoảng nhiệt độ 100°C - 250°C, 300°C - 400°C và 400°C - 500°C tương ứng với các tâm axit yếu, trung bình và mạnh. Khi đưa Cu lên các pic này vẫn được duy trì, cường độ pic có giảm nhưng không đáng kể.

Ion Cu²⁺ cô lập đóng vai trò tâm hoạt tính cho phản ứng NH₃-SCR [4]. Phương pháp phổ cộng hưởng từ điện tử EPR được ứng dụng phổ biến để nghiên cứu các chất có những electron chưa ghép cặp. Vì vậy đây là phương pháp hiệu quả để kiểm tra sự có mặt của lượng ion Cu²⁺ cô lập bởi vì Cu²⁺ có lớp electron ngoài cùng là 3d⁹ do đó EPR sẽ cho tín hiệu với Cu²⁺ mà Cu tồn tại ở các dạng thù hình khác như Cu⁺, oxit Cu sẽ không có tín hiệu [18]. Kết quả ở hình 8 cho thấy xúc tác Cu/M3 và Cu/ZSM-5 có các tín hiệu dọc trục tương đối giống nhau. Sự phân tách siêu tinh tế (hyperfine) thể hiện sự tương tác của các electron chưa ghép cặp với hạt nhân có spin = 3/2 [7], cùng giá trị g_{||}=2,29; Cu/M3 có g_⊥ = 2,07 và Cu/ZSM-5 có g_⊥ = 2,03. Giá trị g này phản ánh sự hình thành ion Cu²⁺ liên kết trong khung mạng tinh thể, là yếu tố quan trọng cho phản ứng SCR. Tuy nhiên, cường độ pic đặc trưng của Cu/M3 lớn hơn so với mẫu Cu/ZSM-5 đồng nghĩa với việc hàm lượng Cu²⁺ trong xúc tác Cu/M3 là lớn hơn.

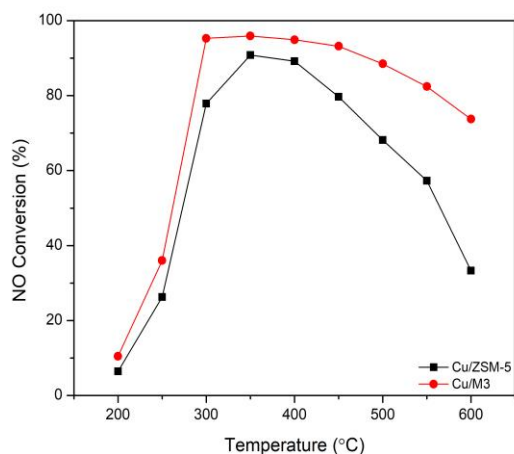


Hình 8: Kết quả EPR

Khảo sát hoạt tính xúc tác của Cu/SAPO-34 và Cu/ZSM-5

Tại tất cả các nhiệt độ 200°C - 600°C xúc tác Cu/M3 đều cho độ chuyển hóa NO_x cao hơn so với Cu/ZSM-5. Tính axit và hàm lượng ion Cu là nguyên nhân chính góp phần thúc đẩy hiệu quả quá trình SCR [23]. Trong

khi đó, xúc tác Cu/SAPO-34 có tính axit mạnh hơn đồng thời hàm lượng ion Cu^{2+} nhiều hơn, chính vì vậy độ chuyển hóa NO_x của Cu/SAPO-34 tốt hơn so với Cu/ZSM-5. Tại nhiệt độ 200°C - 250°C độ chuyển hóa của cả 2 xúc tác đều rất thấp (khoảng 10%) nhưng khi tăng nhiệt độ lên 300°C độ chuyển hóa tăng lên rất mạnh, đạt mức 95% với Cu/M3 và 78% với Cu/ZSM-5. Độ chuyển hóa có xu hướng giảm khi nhiệt độ tăng đến 500°C, điều này là do ở nhiệt độ cao quá trình khử NO_x bị hạn chế bởi sự oxy hóa NH_3 [7].



Hình 9: Độ chuyển hóa NO_x

Tuy nhiên, ở khoảng nhiệt độ cao xúc tác Cu/M3 vẫn có kết quả chuyển hóa NO_x rất tốt (73% ở nhiệt độ 600°C), cao hơn nhiều so với Cu/ZSM-5 (chỉ đạt 33% tại 600°C). Trong báo cáo [23], tác giả Tie Yu và cộng sự cho rằng khi tăng tính axit và độ mạnh của các tâm axit sẽ thúc đẩy phản ứng SCR đồng thời hạn chế sự oxy hóa NH_3 ở nhiệt độ cao. Vì vậy, Cu/SAPO-34 vừa có tính axit mạnh hơn vừa có tổng lượng tâm axit mạnh lớn hơn Cu/ZSM-5 nên ở khoảng nhiệt độ cao dù vẫn có dấu hiệu giảm độ chuyển hóa NO_x nhưng hiệu quả xúc tác vẫn cao hơn so với Cu/ZSM-5.

Kết luận

Tổng hợp thành công chất mang SAPO-34 bằng sự kết hợp các chất định hướng cấu trúc gồm TEA, TEAOH và Morpholin. Kết quả cho thấy chất định hướng cấu trúc có ảnh hưởng lớn đến hình thái, kích thước tinh thể và tính axit của vật liệu. Chất mang tổng hợp từ cả ba chất định hướng cấu trúc TEA, TEAOH và Morpholin cho thấy đặc trưng tốt nhất: kích thước tinh thể nhỏ, diện tích bề mặt cao, tính axit được cải thiện. Quá trình đưa 3% kim loại Cu lên chất mang SAPO-34 và ZSM-5 thương mại không ảnh hưởng đến cấu trúc vật liệu, đặc biệt với SAPO-34 có xuất hiện thêm tâm

axit mạnh. Xúc tác 3%Cu/SAPO-34 và 3%Cu/ZSM-5 được so sánh hoạt tính qua phản ứng NH_3 -SCR. Kết quả cho thấy khả năng xúc tác của Cu/SAPO-34 tốt hơn so với Cu/ZSM-5 ở dải nhiệt độ 200°C- 600°C. Hiệu quả xúc tác của cả 2 đạt cao nhất ở khoảng nhiệt độ 300°C - 450°C. Khi nhiệt độ tiếp tục tăng lên cao sẽ thúc đẩy quá trình oxy hóa NH_3 làm giảm hiệu quả chuyển hóa NO_x .

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup và Quỹ phát triển Khoa học & Công nghệ Quốc gia (104.05-2018.306).

Tài liệu tham khảo

1. A.T.D. Thanh Huyen Vuong, Thanh Huyen Pham, Angelika Brückner, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption 7 (2018) 2.
2. W. Shan, H. Song, Catal. Sci. Technol. 5 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5CY00737B>.
3. R. Martínez-Franco, M. Moliner, C. Franch, A. Kustov, A. Corma, Applied Catalysis B: Environmental 127 (2012) 273. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.034>.
4. Tie Yu, Dequan Fan, Teng Hao, Chemical Engineering Journal 243 (2014), 159.
5. M. Cortés-Reyes, E. Finocchio, C. Herrera, M. Larrubia, L. Alemany, G. Busca, Microporous & Mesoporous Materials 241 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.032>
6. Jungwon Woo, Diana Bernin, Catalysis Science & Technology (2018). <https://doi.org/10.1039/c8cy00147b>.
7. J. Xue, X. Wang, G. qi, M. Shen, W. Li, Journal of Catalysis 297 (2013) 56. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.09.020>.
8. S. Askari, R. Halladj, M. Sohrabi, Reviews on Advanced Materials Science 32 (2012) 83.
9. P. Emrani, S. Fatemi, M. Mirfendereski, Synthesis of SAPO 34 The Effect of Synthesis Parameters on Size and Crystallinity, 2009.
10. T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Alvarez, E. Sastre, Catalysis Today - CATAL TODAY 179

- (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.038>.
11. Z. Yan, B. Chen, Y. Huang, Solid state nuclear magnetic resonance 35 (2009) 49.
<https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2008.12.006>.
 12. H.O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese, Annual Review of Materials Research 35 (2005) 351.
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.35.103103.120732>.
 13. H.-J. Chae, I.-J. Park, Y.-H. Song, K.-E. Jeong, C.-U. Kim, C.-H. Shin, S.-Y. Jeong, Journal of nanoscience and nanotechnology 10 (2010) 195. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1487>.
 14. Y. Zhang, Z. Ren, Y. Wang, Y. Deng, J. Li, Catalysts 8 (2018) 570.
<https://doi.org/10.3390/catal8120570>.
 15. T. Doan, K. Nguyen, P. Dam, T.H. Vuong, M.T. Le, H.P. Thanh, Journal of Chemistry 2019 (2019) 6197527.
<https://doi.org/10.1155/2019/6197527>.
 16. Y. Iwase, K. Motokura, T.-r. Koyama, A. Miyaji, T. Baba, Physical chemistry chemical physics : PCCP 11 (2009) 9268.
<https://doi.org/10.1039/b911659a>.
 17. M. Sedighi, M. Sadeqzadeh, M. Hadi, Powder Technology 291 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.11.066>.
 18. X. Liu, X. Wu, D. Weng, Z. Si, R. Ran, Catalysis Today 281 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.021>.
 19. X. Xiang, M. Yang, B. Gao, Y. Qiao, P. Tian, S. Xu, Z. Liu, RSC Adv. 6 (2016).
<https://doi.org/10.1039/C5RA22868A>.
 20. S. Masoumi, J. Towfighi, A. Mohamadalizadeh, Z. Kooshki, K. Rahimi, Applied Catalysis A: General 493 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.033>.
 21. K. Leistner, F. Brüsewitz, K. Wijayanti, A. Kumar, K. Kamasamudram, L. Olsson, Energies 10 (2017) 489.
<https://doi.org/10.3390/en10040489>.
 22. T. Yu, X. Wang, G. qi, J. Xue, M. Shen, W. Li, Applied Catalysis B: Environmental 127 (2012) 137.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.016>.
 23. T. Yu, M. Shen, W. Li, Catalysis Science & Technology 3 (2013) 3234.
<https://doi.org/10.1039/c3cy00453h>.