



Khảo sát ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt tới vật liệu SAPO-56 và đánh giá hoạt tính xử lý NO_x bằng quá trình NH₃-SCR của Cu/SAPO-56

Influence of hydrothermal time on the formation of SAPO-56 structure and its catalytic activity of removal NO_x by NH₃-SCR with Cu/SAPO-56

Đặng Thị Thu Anh¹, Nguyễn Tiến Đạt¹, 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: 15/4/2021

Accepted: 25/6/2021

Published: 30/6/2021

Keywords:

AFX, SAPO-56, Cu/SAPO-56, Cu/ZSM-5.

ABSTRACT

The SAPO-56 molecular sieve material was prepared under hydrothermal conditions at 200 °C with different hydrothermal times using precursors including Al(OH)₃, LUDOX AS-30, H₃PO₄, and TMHD (N,N,N',N'-tetramethyl-hexane-1,6-diamine) as an organic structure-directing agent. The samples were characterized by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopes, Energy-dispersive X-ray spectroscopy, NH₃ temperature - programmed desorption, N₂ adsorption-desorption, and UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy methods. Electron paramagnetic resonance technique was applied to determine isolated Cu²⁺ ions in the framework. Although materials shared the same AFX framework structure, they owned different physicochemical properties, especially in terms of crystal size, surface area, and acidity. Next, the catalytic activity of removal NO_x of Cu/SAPO-56 and Cu/ZSM-5 using commercial ZSM-5 as support with the loading of 3 wt%Cu synthesized by aqueous ion-exchange method was assessed in the selective catalytic reduction with NH₃.

Giới thiệu chung

Trong nhiều năm gần đây, việc đẩy mạnh quá trình công nghiệp hóa đã dẫn tới sự suy giảm chất lượng không khí ở nhiều quốc gia đang phát triển. Tại Việt Nam, nitơ oxit (NO_x) được đánh giá là một trong hai tác nhân quan trọng nhất gây ô nhiễm chỉ đứng sau các hạt bụi mịn PM2.5 [1]. Khí thải NO_x (chủ yếu là NO và NO₂) được hình thành chủ yếu từ các hoạt động của con người, phần lớn từ quá trình đốt cháy nhiên liệu của các động cơ đốt trong từ các phương tiện

giao thông vận tải. Tác hại của NO_x có thể kể đến như gây ra hiện tượng mưa axit, sương mù quang hóa, tăng nguy cơ mắc các bệnh về hô hấp và tim mạch, ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người. Do đó, nhu cầu hạn chế tối đa lượng khí thải NO_x từ động cơ diesel là một việc làm cấp thiết, được nhiều quốc gia trên thế giới quan tâm.

Đã có rất nhiều các nghiên cứu cải tiến với nhiều phương pháp hiện đại đang được sử dụng và phát triển để tìm ra các công nghệ mới kiểm soát hàm lượng NO_x thải ra môi trường [2]. Tùy thuộc vào nguồn

phát thải NO_x , có ba công nghệ chính bao gồm: kiểm soát nguồn nhiên liệu, kiểm soát quá trình cháy, và kiểm soát sau quá trình cháy [2]. Trong đó, phương pháp kiểm soát sau quá trình cháy điển hình là quá trình khử chọn lọc NO_x có sử dụng xúc tác với NH_3 (NH_3 -SCR) được coi là phương pháp tối ưu hơn cả để đáp ứng các yêu cầu mới về khí thải. Tuy nhiên, quá trình này đòi hỏi cần phải có chất khử và xúc tác phù hợp [3]. Trong công nghệ SCR, NO_x hình thành sau quá trình đốt cháy hỗn hợp nhiên liệu và không khí được chuyển hóa thành N_2 và H_2O với tác nhân khử được sử dụng là amoniac (NH_3) hoặc hydrocacbon [4]. Trong những năm gần đây, khi công nghệ khử xúc tác đang ngày càng phát triển, việc sử dụng hydrocacbon làm tác nhân khử NO_x không còn hiệu quả với các động cơ hạng nặng như diesel [5]. Thay vào đó, NH_3 được sử dụng như chất khử phổ biến nhất cho quá trình SCR do có tính khử mạnh và có thể tồn tại trong nhiều dạng hợp chất khác nhau phù hợp với từng loại phương tiện [5]. Hiện nay, các loại xúc tác sử dụng chất mang có khung cấu trúc AFX (Cu/SSZ-16, Cu/SAPO-56) [6] và vật liệu khung chabazit (CHA) như Cu/SAPO-34 hay Cu/SSZ-13 [2] đang được quan tâm nghiên cứu ứng dụng cho quá trình NH_3 -SCR. Đặc biệt, SSZ-16 và Cu/SSZ-16 gần đây nhận được nhiều sự chú ý hơn cả do chúng có độ bền thủy nhiệt tốt, khoảng nhiệt độ hoạt động rộng (200 – 600 °C) và độ chuyển hóa NO_x gần như đạt 100% [7]. SAPO-56 là vật liệu vi mao quản, có cấu trúc dạng AFX giống với vật liệu SSZ-16, là liên kết của ba chuỗi lồng (*d4r*, *gme*, *aft*) có kết cấu khung tinh thể khác nhau tạo thành các ô mao quản với kích thước khoảng 3,4 - 3,6 Å [8]. Giống như các loại vật liệu khác thuộc họ silicoaluminophosphat, trong SAPO-56, các nguyên tử silic thay thế một số nguyên tử photpho và nhôm trong khung cấu trúc AlPO_4 trung tính, tạo ra sự hình thành của các tâm axit Brønsted, rất phù hợp làm chất mang cho các phản ứng cần xúc tác axit [9]. Do sở hữu cấu trúc khung tinh thể là AFX với hệ thống lỗ xốp ba chiều và một số đặc tính tương tự với SAPO-34 – đã cho thấy hiệu quả tốt khi được sử dụng như một chất mang cho xúc tác NH_3 -SCR, SAPO-56 hứa hẹn trở thành vật liệu mới với những tính chất vượt trội thích hợp cho quá trình khử chọn lọc NO_x . Vật liệu SAPO-56 được tổng hợp từ hỗn hợp gel gồm axit photphoric, tiền chất nhôm, tiền chất silic và chất định hướng cấu trúc bằng phương pháp thủy nhiệt. Hiện nay, phương pháp thủy nhiệt – dựa vào độ hòa tan của khoáng chất trong nước ở nhiệt độ trên 100 °C và áp suất lớn hơn 1 atm là phương pháp thông dụng nhất để tổng hợp xúc tác dạng AlPO_4 và AlPO_4 biến tính [9,10]. Tuy nhiên thời gian thủy nhiệt khác nhau dẫn tới vật liệu có

những đặc tính hóa lý khác nhau ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác như kích thước tinh thể, diện tích bề mặt, độ kết tinh, hay lượng tâm axit Brønsted.

Đã có nhiều báo cáo chỉ ra rằng các loại xúc tác được tổng hợp dựa trên cơ sở đưa kim loại lên chất mang zeolite cho thấy hiệu quả rất tốt đối với việc kiểm soát NO_x trong khí thải, điển hình là Cu-chabazit (Cu-CHA) [2]. So với các loại xúc tác Cu-zeolit khác, việc sử dụng vật liệu SAPO-34 có cấu trúc vi mao quản cho thấy độ bền thủy nhiệt cao và hoạt tính SCR nổi bật ở khoảng nhiệt độ thấp [11]. Cu-CHA cho thấy độ chuyển hóa NO lên tới 90 – 100%, trong khoảng nhiệt độ từ 250-450 °C [11,12]. Tuy nhiên, gần đây trong quá trình nghiên cứu xúc tác cho quá trình NH_3 -SCR cho thấy Cu-AFX có hoạt tính vượt trội với độ chuyển hóa NO_x xấp xỉ 100%, điển hình là Cu/SAPO-56 [13]. Theo đó, xúc tác lưỡng chức năng Cu/SAPO-56 với chất mang là vật liệu vi mao quản SAPO-56 mang khung cấu trúc AFX chứa các tâm axit Brønsted hoạt động giúp hấp phụ NH_3 lên bề mặt và chuyển hóa chúng thành NH_4^+ trong khi các tâm kim loại Cu^{2+} đóng vai trò là tâm hoạt tính xúc tiến cho phản ứng giữa NH_4^+ và NO_x hứa hẹn là một xúc tác tiềm năng cho quá trình NH_3 -SCR. 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-56 đã được tổng hợp trong điều kiện thủy nhiệt ở 200 °C với thời gian thủy nhiệt khác nhau sử dụng các tiền chất $\text{Al}(\text{OH})_3$, LUDOX AS-30, H_3PO_4 và TMHD làm chất định hướng cấu trúc hữu cơ. Sau đó chất mang SAPO-56 sử dụng để trao đổi ion trong môi trường lỏng với kim loại Cu và thực hiện khảo sát hoạt tính xúc tác cho quá trình xử lý NO_x bằng quá trình NH_3 -SCR. Đồng thời quá trình xử lý này cũng được thực hiện tương tự với xúc tác Cu/ZSM-5 để so sánh hiệu quả xử lý khí thải NO_x với xúc tác Cu/SAPO-56.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp xúc tác

Vật liệu rây phân tử SAPO-34 được tổng hợp thông qua phương pháp thủy nhiệt với tỉ lệ gel theo số mol ban đầu là $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.75 \text{ SiO}_2 : 1.25 \text{ P}_2\text{O}_5 : 2.5 \text{ TMHD} : 50 \text{ H}_2\text{O}$ [14]. Đầu tiên, hoà tan 2 g nhôm hydroxit (99%, Merck) trong 9.46 mL nước cất khuấy đều trong một giờ. Sau đó thêm từ từ 2.17 mL dung dịch axit photphoric (85%, Merck) và tiếp tục khuấy đều hỗn hợp thu được trong một giờ tiếp theo đến khi hỗn hợp đồng nhất. Tiếp tục thêm từ từ 1.59 mL tiền chất silic

LUDOX AS-30 Colloidal Silica (huyền phù 30% trong nước, Sigma) vào hỗn hợp và tiếp tục khuấy thêm 2 giờ. Trong bước tiếp theo, chất định hướng cấu trúc TMHD (N,N,N',N'-tetramethyl-hexane-1,6-diamine) với thể tích 6.92 mL được thêm vào dung dịch. Hỗn hợp gel sau đó được khuấy liên tục trong 24 giờ và được chuyển vào Teflon để già hoá ở nhiệt độ phòng trong 3 giờ mà không có sự can thiệp của bất kì yếu tố khuấy trộn nào. Sau khi già hoá, hỗn hợp gel thu được tiếp tục thực hiện quá trình kết tinh thủy nhiệt dưới áp suất tự sinh do dung môi bay hơi ở nhiệt độ 200 °C với các thời gian khác nhau là 48 giờ, 72 giờ, và 96 giờ. Sau quá trình kết tinh, các tinh thể được lọc bằng ly tâm, rửa bằng nước cất nhiều lần, và được sấy khô ở 120 °C. Cuối cùng, chất định hướng cấu trúc được loại bỏ bằng cách nung mẫu ở 550 °C trong 8 giờ với tốc độ gia nhiệt 2 °C/phút.

Xúc tác Cu/SAPO-56 được tổng hợp thông qua quá trình trao đổi ion lỏng và được thực hiện theo 2 bước. Bước thứ nhất là chuyển vật liệu SAPO-56 được chuyển về dạng NH₄⁺/SAPO-56 bằng cách hòa tan 1 g amonium acetate (98%, Sigma-Aldrich) vào 30 ml nước cất. Sau đó, cho 1 g SAPO-56 đã tổng hợp vào cốc và khuấy liên tục hỗn hợp trong 3 giờ đồng thời gia nhiệt ở nhiệt độ 70 °C. Phần mẫu được lấy ra bằng cách ly tâm, sau đó tiếp tục trao đổi ion với 1 g amonium acetate và 30 mL nước cất và tiếp tục duy trì khuấy trong 18 giờ. Hỗn hợp thu được sau đó được lọc rửa nhiều lần bằng nước cất, sau đó sấy ở 120 °C để loại nước, thu được bột NH₄⁺/SAPO-56. Bước hai, cân 1 g NH₄⁺/SAPO-56 vừa tổng hợp đem trộn cùng với 0.0945 g (3% theo khối lượng) đồng (II) acetate (99%, Sigma-Aldrich) và 30 mL nước đề ion. Hỗn hợp được khuấy liên tục trong 18 giờ ở nhiệt độ phòng trước khi được ly tâm và rửa nhiều lần bằng nước cất. Sau đó, sấy khô ở 120 °C để thu được xúc tác Cu/SAPO-56.

Các phương pháp đặc trưng xúc tác

Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để xác định định tính pha tinh thể của chất mang và xúc tác sau quá trình tổng hợp được tiến hành trên máy Bruker D8 Advance (Đức), ống phát tia Ronghen bằng Cu, bước sóng $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$, góc quét thay đổi từ 5 đến 60, tốc độ quét 0.03 °.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) tích hợp bộ phân tích phổ tán xạ năng lượng tia X xác định thành phần nguyên tố Emax-Horiba. 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 Gemini VII 2390 (Hoa Kỳ). Phương pháp nhả hấp phụ NH₃ theo chương trình nhiệt độ (NH₃-TPD) được thực hiện trên máy Micromeritics Auto Chem 2920, 100 mg mẫu xúc tác được gia nhiệt đến 300 °C trong dòng He để loại ẩm và tạp chất trên bề mặt sau đó được hấp phụ bão hòa NH₃ tại nhiệt độ 120 °C và tiến hành nhả hấp phụ đến 550 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút để đánh giá tính axit của vật liệu. Phương pháp UV-Vis rắn với chế độ đo phản xạ-khuếch tán để xác định các dạng kim loại tồn tại trên chất mang sau quá trình trao đổi ion được tiến hành trên máy Avatest UV-Vis. Để xác định ion Cu²⁺ của các mẫu xúc tác, phương pháp cộng hưởng từ điện tử thuận từ được áp dụng bằng 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

Hoạt tính của các mẫu xúc tác đã tổng hợp được thử nghiệm trên hệ phản ứng NH₃-SCR với thiết bị phản ứng là một ống thạch anh chứa lớp xúc tác cố định. Lưu lượng các dòng khí ra được phân tích bằng máy phân tích khí AO2020 Limas21 trong điều kiện oxy dư. Quá trình thử hoạt tính được tiến hành như sau : Lấy 0.1 g xúc tác đưa vào ống phản ứng làm bằng thạch anh và sử dụng bông thủy tinh để cố định xúc tác. Tổng lưu lượng dòng khí vào hệ phản ứng là 200 mL/phút bao gồm : 1000 ppm NO, 1000 ppm NH₃, 8% thể tích O₂ và còn lại là Ar để cân bằng hệ. Ban đầu, xúc tác sẽ được loại ẩm ở 150 °C trong 15 phút rồi tiến hành hoạt hóa bằng O₂ và Ar ở 550 °C trong 2 giờ. Tiếp theo, tiến hành trộn khí theo tỉ lệ đã nêu ở trên và nâng nhiệt độ lên 600 °C. Sau khi các thông số đã ổn định, bắt đầu tiến hành chạy phản ứng ở dải nhiệt độ giảm dần từ 600 °C đến 200 °C đối với cả hai xúc tác Cu/SAPO-56 và Cu/ZSM-5. Kết quả được ghi lại tại mỗi điểm nhiệt độ trong khoảng từ 200 – 600 °C với khoảng cách mỗi bước là 50 °C.

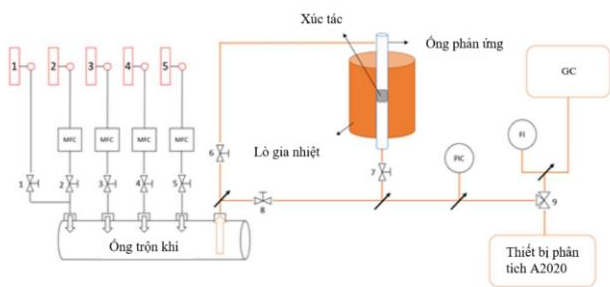
Khi hệ thống đã ổn định, tính toán độ chuyển hoá NO_x theo công thức:

$$\text{Độ chuyển hóa NO}_x (\%) = \left(1 - \frac{[\text{NO}_x]_{pu}}{[\text{NO}_x]_{bd}} \right) \times 100\%$$

Trong đó [NO_x]_{pu}: lượng NO_x đã tham gia phản ứng (ppm);

[NO_x]_{bd} : nồng độ NO_x ban đầu (ppm).

Sơ đồ hệ phản ứng NH₃-SCR được thực hiện như Hình 1:

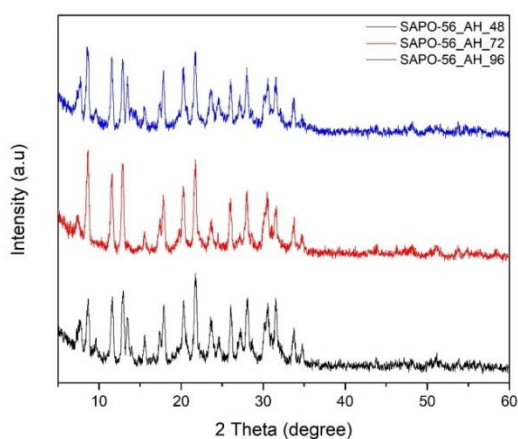


Hình 1: Hệ phản ứng NH₃-SCR

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt đến tính chất của vật liệu SAPO-56

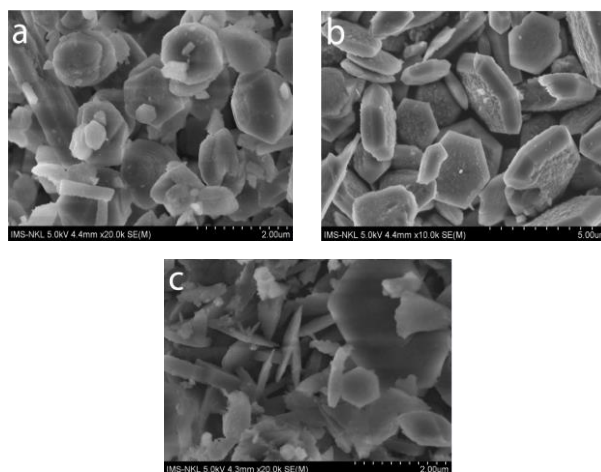
Giản đồ XRD của các mẫu SAPO-56 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở 200 °C với thời gian thủy nhiệt khác nhau lần lượt là 48 giờ, 72 giờ và 96 giờ được biểu diễn trên Hình 2 (tương ứng với ký hiệu mẫu SAPO-56_AH_48, SAPO-56_AH_72, SAPO-56_AH_96). Kết quả cho thấy cả 3 mẫu đều mang các pic đặc trưng của khung tinh thể AFX điển hình cho vật liệu SAPO-56 phù hợp với các tài liệu đã được báo cáo trước đó [8]. Tuy nhiên, cường độ pic, độ rộng pic của các mẫu tương đối khác nhau. So với hai mẫu được thủy nhiệt trong 48 giờ và 96 giờ, mẫu SAPO-56 thủy nhiệt trong thời gian 72 giờ có cường độ cao hơn, chân pic hẹp, các pic đặc trưng có hình dạng sắc nét và tương đối đồng đều. Điều này cho thấy độ tinh khiết của pha AFX và độ tinh thể của mẫu 72 giờ tốt hơn so với các mẫu còn lại [14].



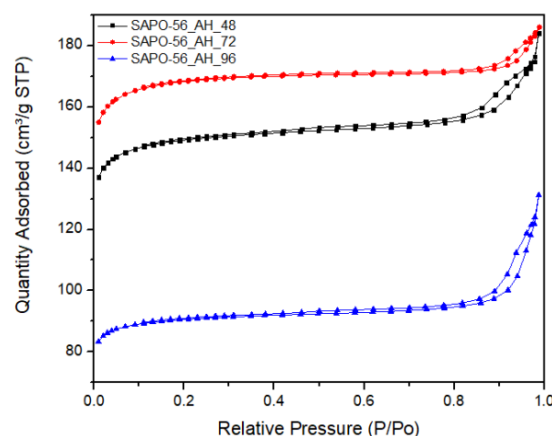
Hình 2: Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu SAPO-56 đã tổng hợp

Ảnh FE-SEM thu được cho thấy các tinh thể SAPO-56 đều có dạng hình lục giác đặc trưng của tinh thể SAPO-56 và kích thước tinh thể cỡ micromet (Hình 3).

Tinh thể mẫu SAPO-56_AH_48 thu được có kích thước tinh thể nhỏ nhất trong ba mẫu và có thể thấy rõ sự xuất hiện của nhiều tinh thể hình que tương ứng với sự tồn tại của SAPO-17 [15]. Đồng thời, hình ảnh xuất hiện một số hạt nhỏ có kích thước không đều nhau bám vào bề mặt nhẵn như là các pha tạp chất. Những hạt này được gán cho các pha vô định hình hoặc SAPO-56 bị hỏng trong quá trình kết tinh. Ngược lại, mẫu SAPO-56_AH_96 lại có kích thước tinh thể lớn nhất và hình dạng không đồng đều. Các tinh thể thu được bị khiếm khuyết nhiều về mặt hình thái do đó việc tăng thời gian thủy nhiệt dường như làm tăng kích thước tinh thể đồng thời làm giảm độ tinh khiết pha. SAPO-56_AH_72 có hình dạng tinh thể hình lục giác phẳng và tinh thể dạng đĩa, kích thước tinh thể thu được đồng đều và hàm lượng pha tạp chất là không đáng kể. Kết quả này phù hợp với độ kết tinh và độ tinh khiết pha kết luận được từ kết quả XRD.



Hình 3: Ảnh FE-SEM của các mẫu a) SAPO-56_AH_48, b) SAPO-56_AH_72, c) SAPO-56_AH_96.



Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - nhả hấp phụ N₂ Kết quả phân tích đo hấp phụ - nhả hấp phụ đẳng nhiệt N₂ thu được từ Hình 4, kết quả cho thấy cả ba

mẫu đều thuộc dạng vật liệu loại I theo phân loại của IUPAC. Với hình dạng của đường đẳng nhiệt hấp phụ - nhả hấp phụ thu được ở áp suất tương đối thấp, có thể nhận định được vật liệu thu được sau tổng hợp là một loại vật liệu thuộc loại vi mao quản. Kết quả từ Bảng 1 cho thấy mẫu SAPO-56_AH_72 có diện tích bề mặt lớn nhất trong ba mẫu. Điều này có thể giải thích do vật liệu được tổng hợp chủ yếu ở pha tinh thể của SAPO-56 (Hình 2) mang đặc trưng cấu trúc lỗ xốp ba chiều của khung AFX, trong khi đó hàm lượng AlPO-17 và SAPO-17 tồn tại như một pha thứ cấp không đáng kể [16]. Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng của mẫu SAPO-56_AH_48 thấp hơn không nhiều so với mẫu SAPO-56_AH_72 mặc dù kích thước tinh thể chỉ bằng một nửa theo kết quả FE-SEM (Hình 3 và Bảng 1). Điều này có thể được gán cho sự tồn tại song song của hai pha SAPO-56 và SAPO-17 mang cấu trúc ERI tương tự với cấu trúc AFX của SAPO-56 [8]. Tuy nhiên, mẫu vật liệu thu được sau thủy nhiệt 96 giờ có diện tích bề mặt thấp nhất và thấp hơn đáng kể so với hai mẫu còn lại. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với giản đồ XRD và hình ảnh FE-SEM thu được trước đó. Có thể nhận định rằng, tổng hợp vật liệu với thời gian thủy nhiệt 72 giờ giúp cho vật liệu SAPO-56 có mật độ mao quản cao hơn, phân bố mao quản trật tự và đồng đều hơn.

Bảng 1: 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)
SAPO-56_AH_48	1.5	523
SAPO-56_AH_72	3	552
SAPO-56_AH_96	4	303
Cu/SAPO-56_AH_72	-	439
ZSM-5	-	145
Cu/ZSM-5	-	65

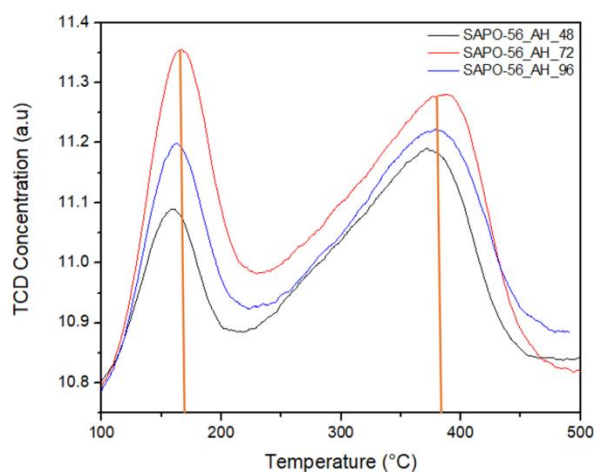
^a xác định bằng FE-SEM ^b xác định từ kết quả hấp phụ - nhả hấp phụ N₂

Bảng 2: Kết quả phân tích thành phần nguyên tố bằng EDS

Tên mẫu	Thành phần nguyên tố (%mol)		
	%Al	%Si	%P
SAPO-56_AH_48	47.27	14.38	38.35
SAPO-56_AH_72	45.98	16	38.02
SAPO-56_AH_96	46.31	18.13	35.56

Hàm lượng mol Si theo lý thuyết trong các mẫu ban đầu là 14% mol, tuy nhiên kết quả trong Bảng 2 cho thấy tỷ lệ Si thực tế thu được trong sản phẩm cao hơn nhiều so với tỷ lệ trên lý thuyết ở tất cả các mẫu. Kết quả này chứng tỏ điều kiện tổng hợp trong nghiên cứu rất thuận lợi cho quá trình liên kết của Si vào mạng tinh thể. Mẫu SAPO-56_AH_48 có hàm lượng Si là nhỏ nhất, chỉ đạt 14,38%. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả XRD đã trình bày ở trên. Theo đó, trong quá trình kết tinh, nếu lượng silic thay thế Al và P không đủ đáp ứng dẫn tới tại những vị trí đó có thể hình thành pha tinh thể AlPO-17 hay SAPO-17 làm giảm độ tinh khiết của vật liệu [8].

Đối với phản ứng NH₃-SCR, xúc tác yêu cầu có tính axit và lượng tâm axit Brønsted càng nhiều càng có lợi cho quá trình, do chúng có nhiệm vụ hấp phụ NH₃ và chuyển thành dạng NH₄⁺ để khử NO_x thành N₂. Sử dụng phương pháp NH₃-TPD để xác định các tâm axit của vật liệu, kết quả thu được thể hiện ở Bảng 3 và Hình 6.

Hình 5: Kết quả NH₃-TPD

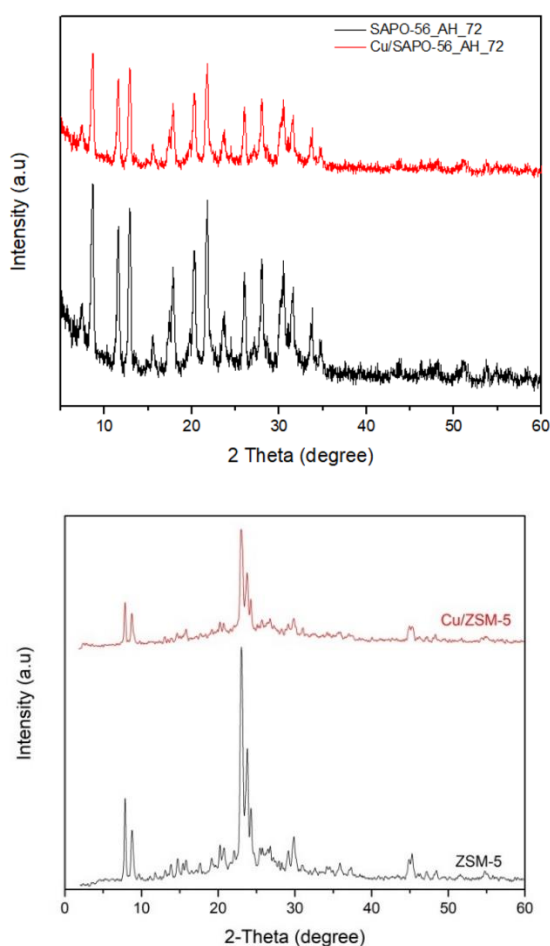
Hình 5 cho thấy 3 mẫu SAPO-56 tổng hợp được đều chứa 2 lực axit bao gồm lực axit trung bình ở 380 °C và lực axit yếu ở 160 °C. Lực axit yếu được gán cho các tâm axit Lewis yếu hoặc các tâm axit Brønsted do các liên kết hydroxyl khuyết tật liên kết không hoàn toàn với AlPO₄ trong mạng tinh thể gây ra như P-OH, Si-OH hay Al-OH [17]. Sự nhả hấp phụ NH₃ ở khoảng nhiệt độ cao hơn 350 °C – 400 °C biểu thị cho lực axit trung bình hình thành do sự liên kết của các nguyên tử Si vào mạng tinh thể của SAPO-56 tạo thành liên kết Si-OH-Al, hoạt động như các tâm axit Brønsted. Theo kết quả lượng NH₃ tiêu thụ của từng mẫu ở Bảng 3, mẫu SAPO-56_AH_72 có lượng tâm axit trung bình lớn hơn đáng kể so với hai mẫu còn lại. Tuy nhiên, căn cứ vào kết quả EDS, hàm lượng Si của mẫu thủy nhiệt trong 72 giờ thấp hơn so với mẫu 96 giờ nhưng lại cho

độ axit tổng, lượng tâm axit trung bình và lượng tâm axit nhiều hơn. Từ đó, có thể kết luận trong mẫu SAPO-56_AH_96 có sự hình thành của các đảo Si làm giảm độ axit của mẫu.

Bảng 3: Tính axit của vật liệu

Tên mẫu	Lượng NH ₃ (mmol/g)		Tổng (mmol/g)
	Pic 1	Pic 2	
SAPO-56_AH_48	0,54	1,04	1,58
SAPO-56_AH_72	0,92	1,54	2,46
SAPO-56_AH_96	0,79	1,33	2,12

Tính chất của vật liệu Cu/SAPO-56 và Cu/ZSM-5



Hình 6: Kết quả phổ nhiễu xạ tia X đối với xúc tác Cu/SAPO-56 và Cu/ZSM-5

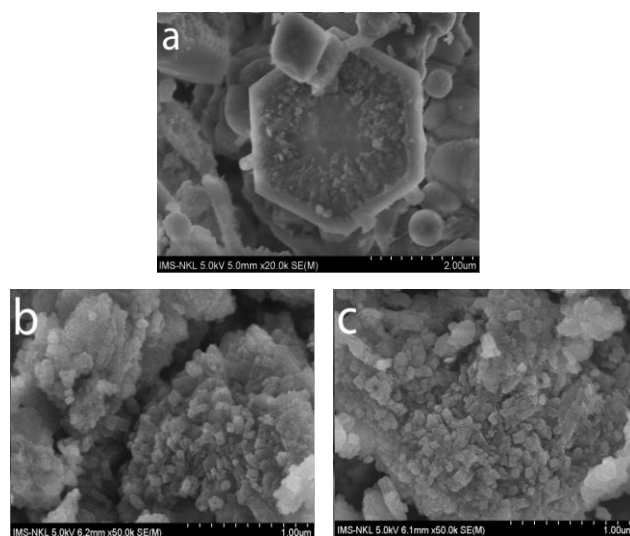
Từ những phân tích đặc trưng nêu trên, nhận thấy rằng mẫu SAPO-56_AH_72 cho hạt có kích thước tinh thể nhỏ, lực axit Brønsted cao nhất, diện tích bề mặt lớn và mao quản đồng đều. Do đó, chất mang SAPO-56_AH_72 sẽ được sử dụng để tổng hợp xúc tác Cu/SAPO-56 với 3 %klgCu. Đồng thời sử dụng vật liệu

ZSM-5 thương mại tổng hợp xúc tác Cu/ZSM-5 với cùng hàm lượng Cu bằng quy trình tương tự. Xúc tác Cu/SAPO-56 và Cu/ZSM-5 sau đó được đánh giá hoạt tính cho quá trình NH₃-SCR ở dải nhiệt độ 200 – 600 °C.

Từ kết quả XRD trên Hình 6 cho thấy khi đưa Cu lên chất mang, vị trí các pic phản xạ đặc trưng cho SAPO-56 và ZSM-5 vẫn được giữ nguyên chứng tỏ việc đưa kim loại Cu lên không làm thay đổi cấu trúc AFX của vật liệu SAPO-56 và cấu trúc MFI của ZSM-5. Các oxit Cu₂O, CuO có các pic đặc trưng ở 2θ = 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, cho thấy rằng kim loại Cu hầu hết được tích hợp dưới dạng các ion cô lập, 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 dưới dạng các hạt oxit rất nhỏ trong cấu trúc của SAPO-56 [18,19]. Ngoài ra, cường độ các pic của mẫu xúc tác đã giảm xuống đáng kể so với mẫu chất mang ban đầu, có thể do sự xuất hiện của các loài đồng trên chất mang SAPO-34 đã hấp thụ một phần bức xạ tia X hoặc do quá trình xử lý trao đổi ion Cu trong môi trường lỏng [20].

Bảng 4: Phân tích thành phần xúc tác bằng EDS

Tên mẫu	%klg				
	Cu	Si	P	O	Al
Cu/SAPO-56_AH_72	2,98	5,15	16,25	57,09	18,54
Cu/ZSM-5	3,03	32,48	-	61,99	2,4



Hình 7: Kết quả FE-SEM của xúc tác a) Cu/SAPO-56, b) ZSM-5, và d) Cu/ZSM-5

Theo số liệu thu được từ Bảng 4, có thể thấy rằng phương pháp trao đổi ion lỏng hai bước được sử dụng để đưa kim loại lên chất mang có hiệu quả khá tốt khi hàm lượng kim loại trên thực tế xấp xỉ bằng với lượng lý thuyết đã tính toán.

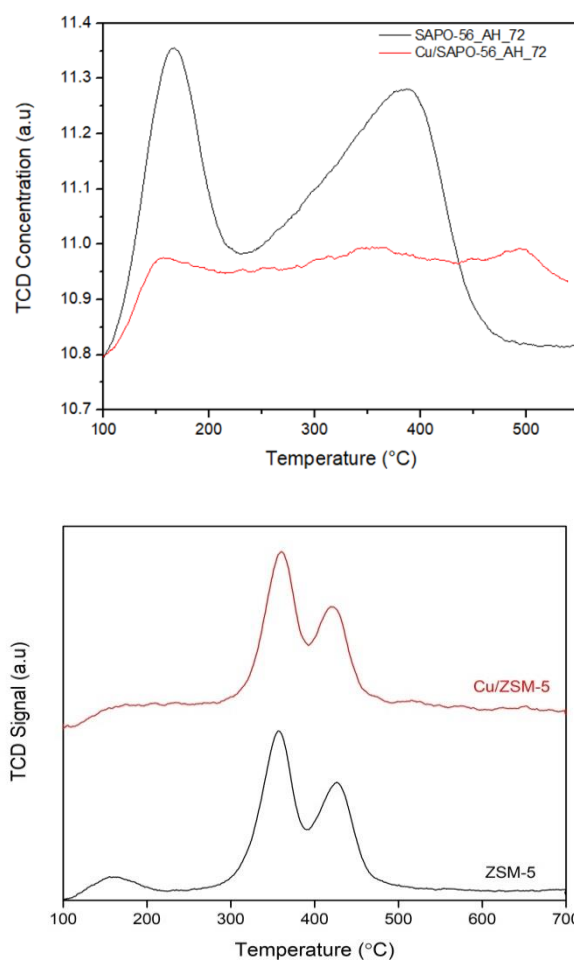
Ảnh FE-SEM của mẫu Cu/SAPO-56_AH_72 trong Hình 7 cho thấy khi đưa Cu lên hình dạng lục giác đặc trưng cho vật liệu vẫn được giữ nguyên, tuy nhiên trên bề mặt khối lục giác có xuất hiện những mảnh tinh thể có hình dáng không xác định, kết hợp với kết quả XRD ở trên khẳng định oxit Cu hình thành rất ít hoặc không có, vì vậy những mảnh tinh thể trên có thể là những tinh thể SAPO-56 khuyết tật. Với xúc tác Cu/ZSM-5, kết quả 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. Điều này phù hợp với kết quả XRD đã trình bày ở trên.

Dựa theo kết quả Bảng 1, diện tích bề mặt riêng của cả hai chất mang SAPO-56 và ZSM-5 đều giảm xuống đáng kể sau khi thực hiện quá trình trao đổi ion đưa tâm kim loại Cu lên chất mang, cụ thể SAPO-56 giảm từ 552 m²/g xuống 306 m²/g trong khi 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 30%, 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.

Từ giản đồ nhả hấp phụ NH₃ theo chương trình nhiệt độ (Hình 8) của mẫu xúc tác Cu/SAPO-56_AH_72 so với mẫu chất mang SAPO-56_AH_72, có thể nhận thấy xúc tác tổng hợp được ngoài sở hữu các pic đặc trưng cho lực axit yếu và trung bình có thêm sự xuất hiện của lực axit mạnh ở khoảng nhiệt độ 450 – 500 °C. Lực axit này là những tâm axit Bronsted mạnh của chất mang SAPO-56 và tâm axit Lewis mới tạo thành khi đưa kim loại Cu lên chất mang [21]. Chất mang ZSM-5 có 3 pic nhả hấp phụ NH₃ đặc trưng ở khoảng nhiệt độ 100 – 250 °C, 300 – 400 °C và 400 – 500 °C tương ứng với các lực axit yếu, trung bình và mạnh. Đồng thời, quan sát phổ NH₃-TPD có thể thấy khi đưa Cu lên chất mang ZSM-5, các pic này vẫn được duy trì, cường độ pic có giảm nhưng không đáng kể.

Sử dụng phương pháp phổ UV-Vis phản xạ khuếch tán (UV-Vis DRS) để nghiên cứu, phát hiện các dạng kim loại Cu tồn tại trong xúc tác. Kết quả phân tích UV-Vis

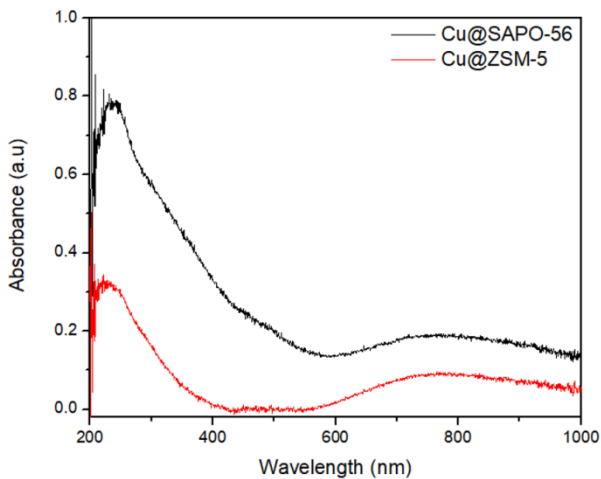
ở Hình 9 cho thấy cả hai mẫu Cu/SAPO-56_AH_72 và Cu/ZSM-5 đều xuất hiện dao động tại bước sóng 230 nm. Dao động này được quy cho sự chuyển dịch của orbital lớp d – d do được kích thích bởi sự chuyển dịch điện tích của các ion Cu²⁺ trong liên kết O – Cu²⁺, trong đó ion Cu²⁺ có lập nhận điện tích từ nguyên tử O trong mạng tinh thể [22]. Ngoài ra, không thấy rõ các dao động đặc trưng cho liên kết [O – Cu – O] và [Cu – O – Cu] biểu thị cho sự tồn tại của các cụm oxit đồng (Cu_xO). Như vậy trong hai mẫu xúc tác được tổng hợp, tâm kim loại Cu tồn tại chủ yếu ở dạng Cu²⁺ hoặc lượng oxit đồng không đáng kể hoặc được phân tán rất tốt trên bề mặt vật liệu.



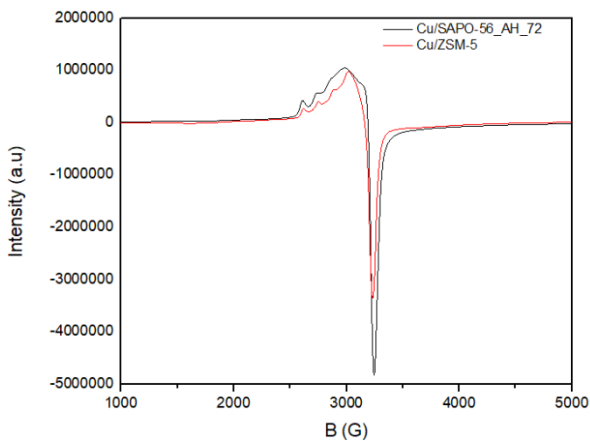
Hình 8: Kết quả NH₃-TPD của xúc tác Cu/SAPO-56 và Cu/ZSM-5

Phương pháp phổ cộng hưởng từ điện tử thuận từ EPR là phương pháp quan trọng để xác định định tính và định lượng các ion Cu²⁺ có lập đóng vai trò tâm hoạt tính cho phản ứng NH₃-SCR. Đặc trưng chính của EPR là nghiên cứu các mẫu có electron chưa ghép cặp [23]. Do đó, Cu²⁺ có lớp electron ngoài cùng là 3d⁹ sẽ cho tín hiệu với EPR mà Cu tồn tại ở các dạng thù hình khác như Cu⁺, Cu⁰ sẽ không có tín hiệu [24]. Kết quả ở

Hình 10 cho thấy xúc tác Cu/SAPO-56_AH_72 và Cu/ZSM-5 có các tín hiệu dọc trục tương đối giống nhau với các tín hiệu tương ứng với các ion Cu^{2+} cô lập tại $g_{\parallel} = 2.29$, $g_{\perp} = 2.07$ đối với Cu/SAPO-56 và $g_{\parallel} = 2.29$, $g_{\perp} = 2.03$ đối với Cu/ZSM-5. Giá trị g này phản ánh sự hình thành ion Cu^{2+} liên kết trong khung mạng tinh thể CHA, là yếu tố quan trọng cho phản ứng SCR. Thêm vào đó, căn cứ vào cường độ tín hiệu điện từ dọc trục, Cu/SAPO-56_AH_72 có hàm lượng ion Cu^{2+} cô lập lớn hơn nhiều so với mẫu Cu/ZSM-5 trong khi đó kết quả EDS lại cho thấy hàm lượng kim loại Cu có trong xúc tác Cu/ZSM-5 lớn hơn so với mẫu Cu/SAPO-56_AH_72 (Bảng 4). Điều này có thể đưa ra giả thuyết rằng mẫu Cu/ZSM-5 chứa một lượng nhỏ các dạng đồng khác có ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng khử NO_x trong phản ứng NH_3 -SCR.



Hình 9: Kết quả UV-VIs

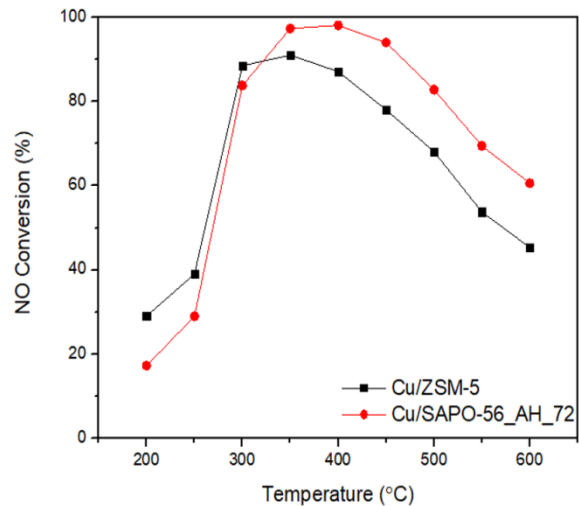


Hình 10: Kết quả EPR

Khảo sát hoạt tính xúc tác của Cu/SAPO-56 và Cu/ZSM-5

Căn cứ vào đường chuyển hóa NO_x của hai xúc tác được biểu diễn trên Hình 11 cho thấy trong khoảng

nhệt độ khảo sát, xúc tác Cu/ZSM-5 và Cu/SAPO-56_AH_72 đều cho độ chuyển hóa NO_x cao, đạt từ trên 80% đến gần 100%. Theo các nghiên cứu trước đó, tính axit và hàm lượng ion Cu là nguyên nhân chính góp phần thúc đẩy hiệu quả quá trình SCR [25]. Do đó, cả hai loại xúc tác đều có tính axit mạnh đồng thời hàm lượng ion Cu^{2+} tương đối lớn, dẫn tới hiệu quả chuyển hóa NO_x cao. Cụ thể, tại nhiệt độ 200 – 250 °C độ chuyển hóa của cả 2 mẫu xúc tác đều rất thấp chỉ khoảng từ 15 – 30% nhưng khi tăng nhiệt độ lên 300 °C độ chuyển hóa tăng lên rất mạnh, đạt xấp xỉ 100% với Cu/SAPO-56 ở khoảng nhiệt độ 350 – 400 °C và 90% với Cu/ZSM-5 ở khoảng 300 – 350 °C. Sau đó, độ chuyển hóa có xu hướng giảm mạnh khi nhiệt độ tăng đến 600 °C, điều này là do ở nhiệt độ cao quá trình khử NO_x bị hạn chế bởi sự oxy hóa NH_3 [26]. Phản ứng oxy hóa NH_3 ở nhiệt độ cao là phản ứng không mong muốn, do cạnh tranh tác nhân khử làm hao hụt NH_3 dùng cho phản ứng SCR [27].



Hình 11: Độ chuyển hóa NO_x

Tuy nhiên, ở khoảng nhiệt độ cao xúc tác Cu/SAPO-56_AH_72 vẫn có kết quả chuyển hóa NO_x rất tốt (80% ở nhiệt độ 500°C và 70% ở 550 °C), cao hơn nhiều so với Cu/ZSM-5 (chỉ đạt 50% tại 550 °C). Đồng thời, trong các báo cáo trước đó, 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 [28]. Vì vậy, Cu/SAPO-56 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 quả đánh giá hoạt tính là hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu đặc trưng đã tiến hành ở trên.

Kết luận

Nghiên cứu này, đã tiến hành tổng hợp thành công vật liệu vi mao quản SAPO-56 bằng phương pháp thủy nhiệt với các thời gian thủy nhiệt khác nhau. Kết quả phân tích đặc trưng cho thấy SAPO-56 thủy nhiệt trong 72 giờ có những ưu điểm vượt trội hơn tạo thành kích thước tinh thể nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn, mao quản đồng đều, dung lượng hấp phụ cao và lực axit Brønsted lớn. Quá trình đưa 3% kim loại Cu lên chất mang SAPO-56 và ZSM-5 thương mại không làm thay đổi cấu trúc vật liệu, đặc biệt Cu/SAPO-56 có xuất hiện thêm tâm axit mạnh. Xúc tác Cu/SAPO-56 và Cu/ZSM-5 được so sánh hoạt tính qua phản ứng NH₃-SCR. Kết quả cho thấy hoạt tính xúc tác của Cu/SAPO-34 tốt hơn so với Cu/ZSM-5 ở dải nhiệt độ khảo sát từ 350 - 600 °C, trong khi xúc tác Cu/ZSM-5 cho thấy độ chuyển hóa cao hơn ở khoảng nhiệt độ thấp hơn so với Cu/SAPO-56. Ở khoảng nhiệt độ cao từ 500 - 600 °C xúc tác Cu/SAPO-56 vẫn cho thấy khả năng xử lý NO_x rất tốt.

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 (VINIF.2020.TS.124) và Quỹ phát triển Khoa học & Công nghệ Quốc gia (104.05-2018.306).

Tài liệu tham khảo

1. Y. Sakamoto, K. Shoji, M. T. Bui, T. H. Pham, T. A. Vu, B. T. Ly, Y. Kajii, Atmospheric Pollution Research 9 (2018) 544-551.
<https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.12.001>
2. Thanh Huyen Vuong, Doan Anh Tuan, Thanh Huyen Pham, Angelika Brückner, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption 7 (2018) 2.
3. T. Yu, D. Fan, T. Hao, J. Wang, M. Shen, and W. Li, Chemical Engineering Journal 243 (2014) 159-168.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.008>
4. P. Jaworski, Ł. J. Kapusta, S. Jarosiński, A. Ziótkowski, A. C. Capetillo, and R. Grzywnowicz, J. KONES., Powertrain Transportation (2015) 139-146.
<https://doi.org/10.5604/12314005.1168463>
5. J. Kašpar, P. Fornasiero, and N. Hickey, Catalysis Today 77 (2003) 419-449.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00384-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00384-X)
6. Ogura, M.; Shimada, Y.; Ohnishi, T.; Nakazawa, N.; Kubota, Y.; Yokoi, T.; Ehara, M.; Shimizu, K.; Tsunooji, N, Catalysts 11 (2021) 163.
<https://doi.org/10.3390/catal11020163>

7. Chokkalingam, W. Chaikittisilp, K. Iyoki, H. Keoh, RSC Advances 9 (2019) 16790-16796.
<https://doi.org/10.1039/c9ra02787d>
8. S. T. Wilson, R. W. Broach, C. S. Blackwell, C. A. Bateman, N. K. Mcguire, R. M. Kirchner, Microporous and Mesoporous Materials 28 (1999) 125-137.
[https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00293-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00293-5)
9. S. Wilson, P. Barger, Microporous and Mesoporous Materials 29 (1999) 117-126.
[https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00325-4](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00325-4)
10. L. Xu, Z. Liu, A. Du, Y. We'i, and Z. Sun, Studies in Surface Science and Catalysis 147 (2004) 445-450.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80092-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80092-2)
11. S. Mohan, P. Dinesha, S. Kumar, Chemical Engineering Journal 384 (2020) 123253.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123253>
12. Chen, H.-Y., Fundamental and Applied Catalysis 2014, 123-147.
https://doi.org/10.1007/978-1-4899-8071-7_5
13. D. W. Fickel, E. D'Addio, J. A. Lauterbach, and R. F. Lobo, Applied Catalysis B: Environmental 102 (2011) 441-448.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.022>
14. T. Doan, K. Nguyen, P. Dam, T.H. Vuong, M.T. Le, H.P. Thanh. Journal of Chemistry 2019.
<https://doi.org/10.1155/2019/6197527>
15. Z. Xie, M. Zhu, A. Nambo, J. B. Jasinski, and M. A. Carreon, Dalton Transactions 42 (2013) 6732-6735.
<https://doi.org/10.1039/C3DT00064H>
16. S. Zhong, S. Song, B. Wang, N. Bu, X. Ding, R. Zhou, W. Jin, Microporous and Mesoporous Materials 263 (2017) 11-20.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.034>
17. Z. Yan, B. Chen, and Y. Huang, Solid State Nuclear Magnetic Resonance 35 (2009) 49-60.
<https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2008.12.006>
18. J. Wang, T. Yu, X. Wang, G. Qi, J. Xue, M. Shen, W. Li, Applied Catalysis B: Environmental 127 (2012) 137-147.
<https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2008.12.006>
19. K. Leistner, F. Brüsewitz, K. Wijayanti, A. Kumar, K. Kamasamudram, L. Olsson, Energies 4(10) (2017) 489.
<https://doi.org/10.3390/en10040489>
20. T. Doan, A. Dang, D. Nguyen, K. Dinh, P. Dam, T. H. Vuong, M. T. Le, P. T. Huyen, Catalysis in Industry 13 (2021) 27-37.
<https://doi.org/10.1134/S2070050421010098>
21. T. Yu, D. Fan, T. Hao, J. Wang, M. Shen, and W. Li, Chemical Engineering Journal 243 (2014) 159-168.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.008>
22. P. S. Metkar, M. P. Harold, and V. Balakotaiah, Chemical Engineering Science 87 (2013) 51-66.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.09.008>
23. R. Fahami *et al.*, Reaction Chemistry & Engineering 4 (2019) 1000-1018.
<https://doi.org/10.1039/C8RE00290H>

<https://doi.org/10.51316/jca.2022.001>

24. X. Liu, X. Wu, D. Weng, Z. Si, and R. Ran, *Catalysis Today* 281 (2017) 596–604.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.021>
25. W. L. Tie Yu, Jun Wang, Meiqing Shen, *Catalysis Science & Technology* 3 (2013) 3234-3241.
<https://doi.org/10.1039/C3CY00453H>
26. M. Sedighi, M. Ghasemi, M. Sadeqzadeh, and M. Hadi Powder Technology, 291 (2016) 131–139.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.11.066>
27. S. Shwan, *Metal-exchanged zeolites for NH₃-SCR applications - Activity and Deactivation studies*. Gothenburg: Chalmers University, 2014.
28. L. Wang, W. Li, S. J. Schmieg, and D. Weng, *Journal of Catalysis* 324 (2015) 98–106.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.01.011>