

Tạp chí Hóa học, **54**(5): 652-657, 2016  
DOI: 10.15625/0866-7144.2016-00382

## Tổng hợp và nghiên cứu hoạt tính xúc tác của hệ Cu/bentonit chống lớp cho phản ứng oxi hóa CO

Lương Thị Thu Thủy\*, Lê Minh Cầm

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Đền Tòa soạn 25-02-2016; Chấp nhận đăng 25-10-2016

### Abstract

Montmorillonite clay was intercalated and pillared by polycation Al, then used as a support for copper and cerium oxides catalytic systems. The pillared bentonite as well as pillared bentonite supported-catalysts was characterized by means of XRD, SEM, BET and TGA. The prepared catalysts were tested for the oxidation process of CO. The pillared bentonite is proved to make a better support than parent clay since it can improve the CO conversion from 13 % over Ce-Cu/Bent-TC to 70 % over Ce-Cu/Bent-Al with the same amount of the active oxides. By introducing 2 % Ce (Ce-Cu/Bent-Al), a higher CO conversion was found at temperature as low as 250 °C in comparison to that over Cu/Bent-Al sample. In addition, the impregnation method had created a more active Ce than Ce adding direct into the intercalation solution, the catalyst not only showed its activity at a lower temperature but also gave a higher CO conversion. The catalyst was then tested for 3 times and showed a potential in reuse.

**Keywords.** Pillared bentonite, CO oxidation, cesium oxide.

### 1. MỞ ĐẦU

Hàng năm, hàng trăm triệu tấn khí cacbon monoxide (CO) thải vào môi trường gây nhiều hậu quả nghiêm trọng đến sức khỏe con người [1]. Bên cạnh nguồn phát thải tự nhiên, CO còn được sinh ra do sự cháy không hoàn toàn các chất có chứa cacbon ở động cơ đốt trong của ô tô xe máy, lò đốt công nghiệp, lò đốt rác thải.... Để đáp ứng các yêu cầu tiêu chuẩn về khí thải, nhiều phương pháp xử lý đã được nghiên cứu và một số đã được thương mại hóa [2]. Một trong những biện pháp xử lý hiệu quả CO là oxi hóa thành CO<sub>2</sub> với sự có mặt của chất xúc tác [3].

Cho đến nay, hầu hết những xúc tác được nghiên cứu cho quá trình oxi hóa CO là xúc tác dựa trên kim loại quý [4], đặc biệt là Pt và Au. Au trên chất mang oxit mặc dù có hoạt tính rất tốt nhưng lại đòi hỏi hàm lượng lớn (wt. 5%) và không thích hợp với tốc độ dòng cao [5]; Au và Pt đều bị mất hoạt tính nhanh trong môi trường CO<sub>2</sub> hoặc hơi nước [6,7]. Do giá thành cao nên kim loại quý bị hạn chế trong ứng dụng thực tiễn và đang dần được thay thế bởi kim loại chuyển tiếp [8]. Trong số đó, Cu được đề cập nhiều nhất do tính khử cao và có thể chuyển hóa CO ở nhiệt độ thấp [9]. Các nghiên cứu cho thấy hoạt tính xúc tác của CuO phụ thuộc vào trạng thái oxi hóa của Cu và đặc biệt vào bản chất chất mang. Một số chất mang thông dụng là CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, zeolit, vật liệu mao quản trung bình, cacbon.... Sự tăng hoạt

tính xúc tác của Cu khi được mang trên những oxit có tính khử như CeO<sub>2</sub> được lý giải là do hiệu ứng hiệp đồng xúc tác nhờ sự phân tán tốt của CuO trên CeO<sub>2</sub> dẫn đến khả năng bị khử ở nhiệt độ thấp hơn so với CuO [10].

Bentonit là loại sét tự nhiên có thành phần chính là montmorilonit, được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp, thực phẩm, xây dựng, dầu khí... nhờ các đặc tính bề mặt và cấu trúc xốp của nó. Tuy nhiên, tính bền nhiệt của bentonit thấp.... Một trong những giải pháp cho vấn đề này là tạo các cột chống (pillar) oxit kim loại giữa các lớp sét khi trao đổi các cation ở giữa các lớp sét với polycation vô cơ có kích thước lớn (bentonit chống lớp). Trên bentonit chống lớp xuất hiện cấu trúc lỗ xốp mới và tăng cường một số tâm hoạt động. Như vậy, việc phối hợp sử dụng các kim loại chuyển tiếp và bentonit chống lớp sẽ dẫn đến sự hình thành các hệ xúc tác có hoạt tính cao, tính chọn lọc và độ bền tốt [11].

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu bentonit chống lớp, xác định các đặc trưng vật lý và hoạt tính xúc tác của nó trong phản ứng oxi hóa CO thành CO<sub>2</sub>.

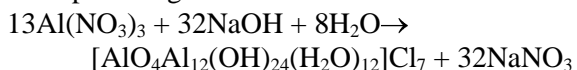
### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Tổng hợp xúc tác

Bentonit Cố Định sau khi tinh chế (Bent-TC)

được sử dụng để tổng hợp bentonit chống lớp bằng polycation kim loại gồm 2 bước:

(i) Chuẩn bị các dung dịch chống polycation Al dựa trên cơ sở phản ứng:



- Dung dịch chống polycation Al: Nhỏ từ từ 200 mL NaOH 0,2 M vào 100 mL  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  0,2 M (khuấy từ với tốc độ 150 vòng/phút). Dung dịch được tiếp tục khuấy trong 2 giờ và già hóa ở 60 °C trong 3 giờ. Cuối cùng khuấy ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ thu được dung dịch chống polycation Al.

- Dung dịch chống polycation Al-Ce: thủ tục chuẩn bị hoàn toàn như trên, trong đó dung dịch NaOH 0,2 M được nhỏ từ từ vào dung dịch  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  0,2M chứa 10 % Ce (dạng  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ ).

(ii) Nhỏ dung dịch chống vào huyền phù Bent-TC đã ngâm trương nở, khuấy tốc độ cao hỗn hợp trong 3 giờ, già hóa trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Kết tủa sau đó được lọc, rửa rồi sấy ở 60 °C trong 3 giờ, thu được bentonit chống lớp. Với 2 loại dung dịch chống ở trên thu được 2 loại bentonit chống lớp tương ứng, ký hiệu lần lượt là Bent-Al và Bent-Al-Ce.

Các mẫu xúc tác với hàm lượng 5% Cu, 2% Ce được tổng hợp bằng phương pháp tẩm  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  lên các chất mang tương ứng: Cu/Bent-Al, Ce-Cu/Bent-Al, Ce-Cu/Bent-TC, Cu/Bent-Al-Ce. Sau khi tẩm, các mẫu được sấy ở 60 °C trong 3 giờ, lấy ra nghiền mịn rồi tiếp tục sấy ở 60 °C trong 5 giờ.

## 2.2. Xác định các đặc trưng hóa lý

Giản đồ XRD được chụp trên máy D8 Advance Bruck. Ảnh SEM được chụp trên máy S4800-Hitachi. Bề mặt riêng và đặc trưng mao quản được xác định trên máy TRI START 3000 Micromeritics. Giản đồ TPR- $\text{H}_2$  được thực hiện trên máy AutoChem Micromeritics. Phép đo TGA được thực hiện trên máy DTG-60H Shimadzu.

## 2.3. Khảo sát hoạt tính xúc tác cho phản ứng oxy hóa CO

Phản ứng chuyển hóa CO thành  $\text{CO}_2$  được thực hiện trên hệ phản ứng vi dòng với sắc ký khí RGA 7 cột Ultra Thermo ở áp suất thường và nhiệt độ trong khoảng 70~300 °C. Xúc tác với khối lượng 0,3 g cho mỗi lần phản ứng được ép viên và đưa vào ống phản ứng bằng thạch anh với đường kính trong 1,5 cm. Lưu lượng dòng tổng là 20 mL/phút với tỷ lệ  $\text{CO}:\text{O}_2:\text{He} = 1:0,5:18,5$ . Trước mỗi thí nghiệm, xúc tác được hoạt hóa trong dòng không khí ở 400 °C trong 3 giờ. Dựa vào tín hiệu trên sắc ký đồ, độ

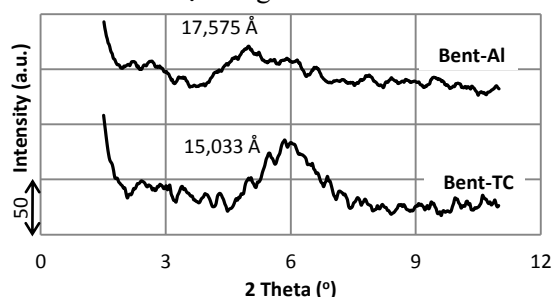
chuyển hóa của CO được xác định theo công thức:

$$\text{Độ chuyển hóa (\%)} = \frac{V_{\text{CO}} - V_{\text{CO}}}{V_{\text{CO}}} \times 100\%$$

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Một số đặc trưng của vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X của Bent-TC và Bent-Al được giới thiệu trên hình 1. Từ giản đồ XRD của Bent-TC cho thấy pic nằm trong khoảng góc quét  $2\theta = 2\sim 7^\circ$  tương ứng với  $d_{001} = 15,033$  Å đặc trưng cho montmorilonit (JCPDS card No. 13-0135) xuất hiện khá rõ nét. Ngoài ra, cường độ các pic nhiễu xạ tại  $2\theta = 20,9$  và  $26,7^\circ$  đặc trưng cho quartz (JCPDS card No. 89-8934) rất nhỏ (3,345 Å và 3,614 Å, không đưa ra ở đây). Điều đó cho thấy trong quá trình tinh chế, quartz bị loại bỏ đáng kể và hàm lượng montmorilonit được tăng lên.



Hình 1: Giản đồ XRD của Bent-TC và Bent-Al

Khi sử dụng polycation Al để chống lớp ta thấy pic đặc trưng của montmorilonit đã dịch chuyển từ  $2\theta = 5,96^\circ$  đến  $5,02^\circ$ , chứng tỏ Al đã chèn vào giữa các lớp sét. Khoảng cách giữa hai lớp cũng được “nong” rộng hơn ( $d_{100} = 17,575$  Å) nhờ cột chống Al.

Ảnh SEM của các mẫu vật liệu chế tạo được được trình bày trên hình 2. Bentonit tinh chế có cấu trúc lớp đặc trưng với hình thái dạng lá mỏng, mặt đối mặt, đặc sít. Khi được chống bởi polycation Al, các cation hydrat ở khoảng giữa các lớp được trao đổi với polycation Al dẫn đến cấu trúc mặt đối mặt bị thay đổi và kết cấu cạnh đối mặt và cạnh đối cạnh được hình thành làm tăng mức độ hỗn hợp của bentonit chống lớp. Ngoài ra, có thể thấy phương pháp đưa Ce lên mẫu không tạo nên sự khác biệt rõ nét về hình thái học của vật liệu (Mẫu Ce-Cu/Bent-Al và mẫu Cu/Bent-Al-Ce).

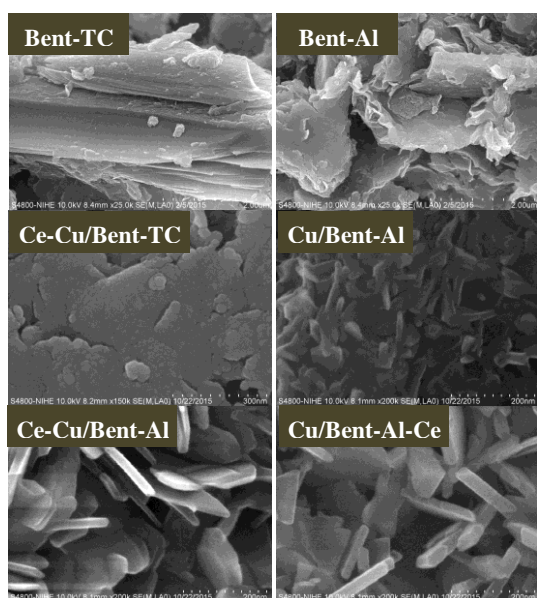
Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ  $\text{N}_2$  của các mẫu vật liệu được trình bày trên hình 3. Kết quả xác định bề mặt riêng và các đặc trưng mao quản được tóm tắt trong bảng 1. Các đường biểu diễn đều có dạng trễ thuộc loại IV theo sự phân loại của IUPAC [12] chứng tỏ các mẫu nghiên cứu thuộc loại vật liệu mao quản trung bình. Mẫu Bent-TC có đường trễ rộng nhất, cho thấy bentonit tinh chế có

hàm lượng mao quản trung bình rất lớn. Diện tích bề mặt riêng của bentonit tinh chế chỉ đạt 55 m<sup>2</sup>/g, trong đó diện tích mao quản trung bình chiếm ưu thế (42 m<sup>2</sup>/g), đường kính mao quản trung bình là 9,284 nm, phù hợp tốt với những công bố của montmorillonit [13]. Ở mẫu Bent-Al, có sự tăng diện tích bề mặt riêng (131 m<sup>2</sup>/g) với phần đóng góp chủ yếu bởi mao quản trung bình (98 m<sup>2</sup>/g). Nhờ sự tương tác giữa Cu và Ce làm cho Cu phân tán tốt hơn dẫn tới diện tích bề mặt riêng của mẫu Ce-Cu/Bent-Al tăng lên tới 174 m<sup>2</sup>/g. Các mẫu đều có tổng thể tích mao quản trung bình lớn hơn tổng thể tích vi mao quản, đó là do sự xuất hiện của các khe rỗng tạo nên bởi sự sắp xếp không đặc khít của các tiểu phân Cu và Ce.

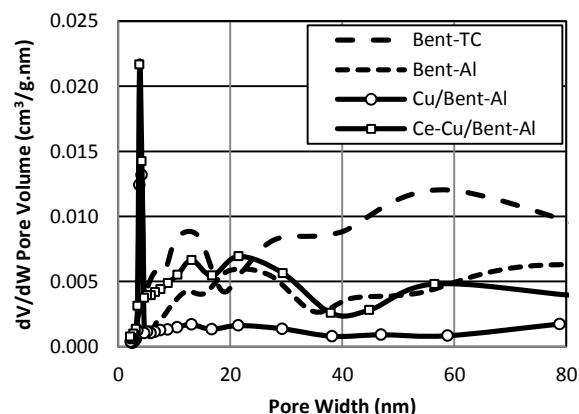
mao quản rất phát triển, chứa chủ yếu là mao quản trung bình và mao quản lớn. Việc chống lớp và chế tạo các mẫu xúc tác từ bentonit tinh chế đã làm giảm lượng mao quản có kích thước lớn hơn 30 nm nhưng lại làm tăng lượng mao quản có độ rộng nhỏ hơn 30 nm, làm tăng bề mặt riêng của các mẫu xúc tác. Lượng mao quản trung bình tăng dần theo thứ tự Cu/Bent-Al < Bent-Al < Ce-Cu/Bent-Al, trùng với thứ tự về diện tích bề mặt riêng của các mẫu xúc tác đã trình bày ở phần trước.

Bảng 1: Bề mặt riêng và đặc trưng mao quản của các mẫu vật liệu

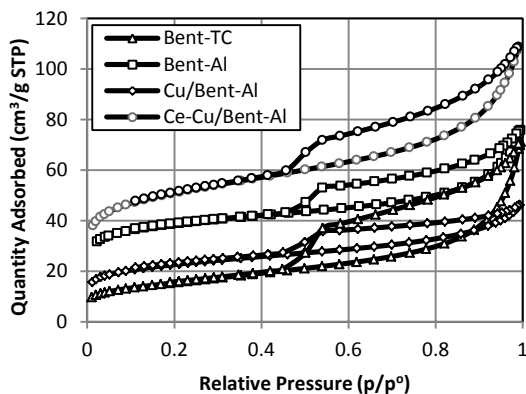
| Mẫu           | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | S <sub>B<sub>JH</sub></sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | V <sub>B<sub>JH</sub></sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | D <sub>mq</sub> (nm) |
|---------------|--|--|---|---|--|----------------------|
| Bent-TC       | 55   | 13   | 42  | 0,006   | 0,088  | 9,284                |
| Bent-Al       | 131  | 98   | 32  | 0,046   | 0,068  | 8,415                |
| Cu/Bent-Al    | 79   | 49   | 29  | 0,023   | 0,047  | 6,296                |
| Ce-Cu/Bent-Al | 174  | 110  | 64  | 0,052   | 0,112  | 6,932                |



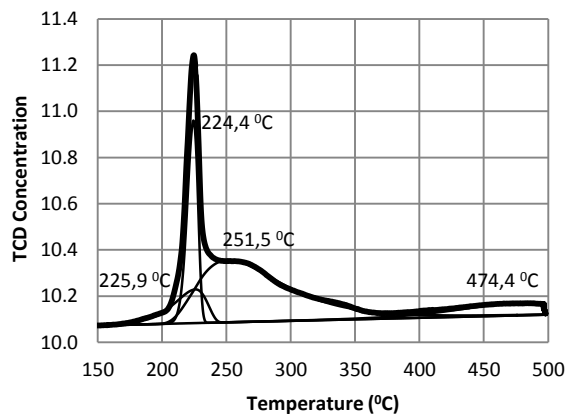
Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu vật liệu chế tạo được



Hình 4: Phân bố mao quản của các mẫu vật liệu



Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N<sub>2</sub> ở 77 K của các mẫu vật liệu chế tạo được



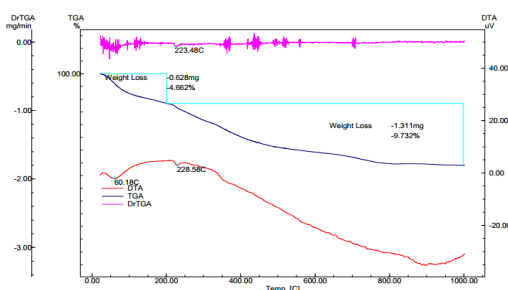
Hình 5: Giám đồ TPR-H<sub>2</sub> của mẫu Ce-Cu/Bent-Al

Sự phân bố mao quản của các mẫu vật liệu được giới thiệu trên hình 4. Có thể thấy vật liệu có

Thực hiện phép đo TPR-H<sub>2</sub> với mẫu tiêu biểu Ce-Cu/Bent-Al và kết quả được chỉ ra trên hình 5. Pic khử ở nhiệt độ thấp (T<sub>max</sub> = 224,4 °C, 225,9 °C)

được gán cho lớp mỏng CuO phân tán tốt trên bề mặt CeO<sub>2</sub> và dễ dàng bị khử. Khả năng bị khử ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ khử của CuO nguyên chất (266 °C) đưa đến nhận định rằng các tiểu phân Cu này tồn tại riêng rẽ và liên kết với chất mang. Tổng thể tích H<sub>2</sub> dùng cho vùng này chiếm đến 33,8 % (16,2 cm<sup>3</sup>/g) tổng thể tích H<sub>2</sub> tiêu thụ cho quá trình khử. Vì thế có thể kết luận rằng, tâm hoạt tính Cu với sự hiệp trợ của Ce trên bentonit chống lớp được phân tán tốt và hứa hẹn hoạt tính xúc tác cao trong các quá trình oxi hóa. Vùng khử thứ hai ứng với nhiệt độ khử T<sub>max</sub> = 251,5 °C. Nhiệt độ khử này gần với nhiệt độ T<sub>max</sub> của CuO nguyên chất [14], vì thế có thể giả thiết rằng đây là sự khử của Cu ở sâu trong tinh thể hoặc các cluster Cu liên kết yếu với CeO<sub>2</sub> bề mặt hoặc với bentonit. Vùng cuối cùng, vùng khử ở nhiệt độ cao, với T<sub>max</sub> = 474,4 °C có thể liên quan tới sự khử của Ce<sup>4+</sup> bề mặt và sự khử của CeO<sub>2</sub> trong xúc tác. Quá trình khử này có thể được xúc tiến nhờ sự có mặt của Cu.

Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng và nhiệt vi sai của mẫu Ce-Cu/Bent-Al60 trong dòng không khí được trình bày trên hình 6. Có thể chia đường TGA thành 4 khoảng tương ứng với các sự giảm khối lượng: i) Sự giảm khối lượng ở vùng nhiệt độ 60 °C kèm theo sự xuất hiện pic thu nhiệt ở nhiệt độ 60 °C trên đường DTA được gán cho sự bay hơi nước hấp phụ trên bề mặt ngoài vật liệu; ii) Sự giảm khối lượng ở vùng nhiệt độ 230 °C cũng kèm theo một pic thu nhiệt được gán cho sự mất nước trong tinh thể; iii) sự giảm khối lượng tiếp theo trong vùng nhiệt độ 450-600 °C là sự dehydrat hóa của các polycation Al; iv) ở nhiệt độ cao hơn nữa vật liệu khá ổn định nhiệt. Như vậy nhiệt độ nung xúc tác và nhiệt độ làm việc của xúc tác có thể lên đến 500 °C.



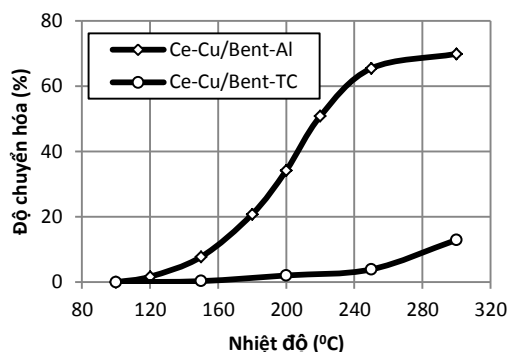
Hình 6: Giản đồ TGA-DTA của mẫu Ce-Cu/Bent-Al

## 3.2. Khảo sát khả năng xúc tác cho quá trình oxi hóa CO của vật liệu tổng hợp được

### 3.2.1. Tính ưu việt của bentonit chống lớp

Để khảo sát tính chất này, hai mẫu xúc tác được tổng hợp với cùng tâm hoạt tính là 5 % Cu, được bổ

sung thêm 2 % Ce mang lên hai chất mang bentonit tinh chế và bentonit chống lớp bởi polycation Al: Ce-Cu/Bent-TC và Ce-Cu/Bent-Al. Kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác được chỉ ra trên hình 7.



Hình 7: Độ chuyển hóa CO trên hai mẫu xúc tác Ce-Cu/Bent-TC và Ce-Cu/Bent-Al theo nhiệt độ

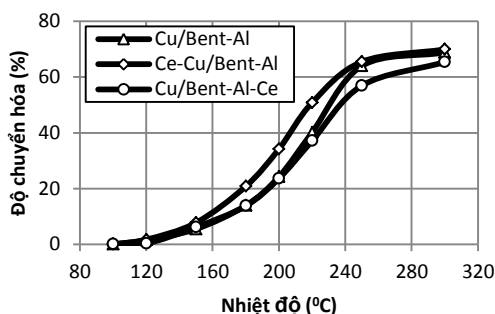
Để thấy rằng độ chuyển hóa CO tăng khi nhiệt độ tăng và độ chuyển hóa bắt đầu từ nhiệt độ khá thấp (150 °C), chứng tỏ các mẫu xúc tác đều có hoạt tính tốt cho phản ứng này. Tuy nhiên, trong cùng điều kiện phản ứng như nhau, Ce-Cu/Bent-Al thể hiện hoạt tính tốt hơn rất nhiều Ce-Cu/Bent-TC, chuyển hóa của CO trên xúc tác Ce-Cu/Bent-Al đạt 32 % ở 200 °C và lên tới 65 % khi nhiệt độ tăng thêm 50 °C, trong khi tốc độ chuyển hóa CO trên Ce-Cu/Bent-TC rất chậm, chỉ đạt 5 % ở 250 °C và tới 300 °C mới chỉ đạt 13 %. Tính năng vượt trội của bentonit chống lớp đã được chỉ ra ở phần đặc trưng vật liệu, sự chống lớp nhờ polycation Al nông rộng khoảng cách giữa các lớp sét làm tăng diện tích bề mặt riêng và đồng thời giúp cho các phân tử CO khuếch tán dễ dàng tới các tâm hoạt tính.

### 3.2.2. Ảnh hưởng của Ce đến hoạt tính xúc tác

2% Ce được đưa lên xúc tác bằng phương pháp tẩm và được so sánh với mẫu xúc tác Cu/Bent-Al, độ chuyển hóa CO trên các mẫu xúc tác được giới thiệu trên hình 8. Có thể thấy sự có mặt của Ce làm tăng khả năng xúc tác của Cu trên chất mang, ở 150 °C CO chỉ chuyển hóa được 5,5 % trên Cu/Bent-Al trong khi trên Ce-Cu/Bent-Al ở nhiệt độ này chuyển hóa của CO đã đạt 7,8 %. Khi nhiệt độ tăng lên đến 220 °C, Ce-Cu/Bent-Al chuyển hóa được 50 % CO, còn Cu/Bent-Al chỉ chuyển hóa được 40 % CO. Sự trợ xúc tác của Ce với Cu đã được chỉ rõ qua phân tích giản đồ TPR-H<sub>2</sub>. Nhờ sự tương tác giữa Ce với Cu mà Cu phân tán tốt hơn, và do đó thể hiện hoạt tính xúc tác tốt ngay ở vùng nhiệt độ 180~220 °C, là vùng khử của CuO độc lập phân tán tốt trên CeO<sub>2</sub>.

### 3.2.3. Ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp đến hoạt tính xúc tác

Ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp đến hoạt tính xúc tác cũng được chỉ ra trên hình 8. Ce được đưa lên mẫu xúc tác theo hai cách: i) Ce đưa vào giai đoạn cuối cùng bằng cách tẩm cùng với muối Cu lên bentonit đã chống lớp (Ce-Cu/Bent-Al) và ii) Ce được đưa vào giai đoạn đầu khi tạo dung dịch polycation nhôm để chống lớp (Cu/Bent-Al-Ce). Dễ thấy việc đưa thêm Ce bằng phương pháp tẩm tạo mẫu xúc tác có hoạt tính cao hơn so với mẫu đưa thêm Ce trong quá trình tổng hợp dung dịch chống. Tuy khả năng chuyển hóa CO trên hai mẫu xúc tác tương tự nhau ở nhiệt độ dưới 150 °C nhưng ở 180 °C độ chuyển hóa CO trên Ce-Cu/Bent-Al là 20,8 % thì trên Cu/Bent-Al-Ce mới chỉ đạt 13,8 %. Ở khoảng nhiệt độ 180~250 °C, trong khi chuyển hóa của CO trên Cu/Bent-Al-Ce chỉ tăng từ 13,8 % đến 56,3 % thì trên mẫu Ce-Cu/Bent-Al chuyển hóa đã đạt tới 65,5 % ở cùng nhiệt độ. Ở 300 °C, CO chuyển hóa tới 69,9 % trên Ce-Cu/Bent-Al nhưng chỉ đạt 65,3 % trên mẫu Cu/Bent-Al-Ce.

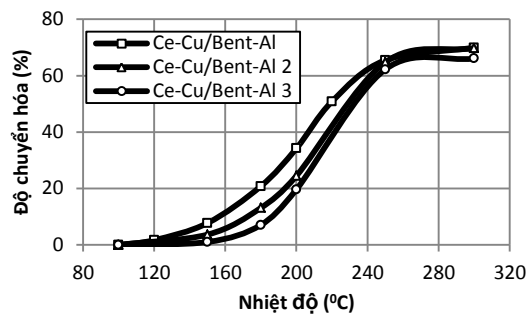


Hình 8: Độ chuyển hóa CO trên các mẫu xúc tác Cu/Bent-Al, Ce-Cu/Bent-Al và Cu/Bent-Al-Ce

### 3.2.4. Bước đầu đánh giá độ bền xúc tác

Độ bền hoạt tính bước đầu được khảo sát với mẫu xúc tác Ce-Cu/Bent-Al và được thể hiện trên hình 9. Hoạt tính xúc tác của mẫu đối phản ứng oxi hóa CO có giảm nhẹ ở vùng nhiệt độ thấp nhưng không có sự khác nhau nhiều ở nhiệt độ từ 250~300 °C. Xúc tác vẫn đạt tới 94,5 % độ chuyển hóa ban đầu sau 3 chu kỳ phản ứng cho thấy xúc tác có khả năng tái sử dụng.

Mặc dù các mẫu xúc tác tổng hợp được có hoạt tính rất tốt cho chuyển hóa CO thành CO<sub>2</sub> nhưng không xúc tác nào đạt hiệu suất chuyển hóa 100 %. Điều này có thể giải thích là do tỉ lệ CO:O<sub>2</sub> trong nguyên liệu được lấy đúng theo hệ số tỉ lượng của phản ứng. Nếu oxi được lấy dư thì chuyển hóa sẽ đạt hiệu suất cao hơn. Những nghiên cứu tiếp theo sẽ làm sáng tỏ vấn đề này.



Hình 9: Độ chuyển hóa CO trên xúc tác Ce-Cu/Bent-Al sau 3 chu kỳ phản ứng

## 4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, bentonit đã được chống lớp thành công bằng polycation Al. Kết quả phân tích đặc trưng cấu trúc cho thấy khoảng cách giữa các lớp sét đã được “nong” rộng hơn, bentonit chống lớp có diện tích bề mặt riêng lớn, chứa chủ yếu mao quản trung bình, có độ bền nhiệt cao và có khả năng làm chất mang tốt cho Cu trong phản ứng oxi hóa CO.

Kết quả khảo sát sự chuyển hóa CO trên các xúc tác chế tạo được đã chứng tỏ được sự ưu việt của bentonit chống lớp so với bentonit tinh chế. Ce là chất trợ xúc tác tốt cho Cu/Bent-Al. Với sự có mặt của 2 %Ce, Cu phân tán tốt hơn và bị khử ở nhiệt độ thấp hơn so với CuO nguyên chất. Tính chất này dẫn đến khả năng hoạt hóa CO ngay ở nhiệt độ 120 °C và chuyển hóa đạt tới hơn 65 % ở nhiệt độ chỉ 250 °C. Nghiên cứu còn cho thấy xúc tác Ce-Cu trên chất mang bentonit chống lớp có thể quay vòng và tái sử dụng.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Oliver T. Sykes, Edward Waker. *The neurotoxicology of carbon monoxide - Historical perspective and review*, Cortex, **74**, 440-448 (2016).
2. P. Li, D. E. Miser, S. Rabiei et al. *The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles*, Appl. Catal. B: Environmental, **43**, 151-162 (2003).
3. Hồ Sĩ Thoảng, Lưu Cẩm Lộc. *Chuyển hóa hidrocarbon và cacbon oxit trên các hệ xúc tác kim loại và oxit kim loại*, Nxb. Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội (2007).
4. F. Marino, C. Descorme, D. Duprez. *Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX)*, Appl. Catal. B, **54**, 59-66 (2004).
5. Luengnaruemitchai, D. T. Kim Tho, S. Osuwan, E. Gulari. *A comparative study of Au/MnO<sub>x</sub> and Au/FeO<sub>x</sub> catalysts for the catalytic oxidation of CO in hydrogen rich stream*, Int. J. Hydrogen Energy, **30**, 981-987 (2005).



6. M. Olea, M. Tada, Y. Iwasawa. *TAP study on carbon monoxide oxidation over supported gold catalysts Au/Ti(OH)<sub>4</sub>\* and Au/Fe(OH)<sub>3</sub>\*: Moisture effect*, J. Catalysis, **248**, 60-67 (2007).
7. K. Liu, A. Wang, T. Zhang. *Recent advances in preferential oxidation of CO reaction over platinum group metal catalysts*, ASC Catalysis, **2**, 1165-1178 (2012).
8. J. L. Cao, G. S. Shao, Y. Wang, Y. Liu, Z. Y. Yuan. *CuO catalysts supported on attapulgite clay for low-temperature CO oxidation*, Catal. Comm., **9**, 2555-2559 (2008).
9. U. R. Pillai, S. Deevi. *Room temperature oxidation of carbon monoxide over copper oxide catalyst*, Appl. Catal. B, **64**, 146-153 (2006).
10. D. Mrabet, A. Abassi, R. Cherizol, T.O. Do. *One-pot solvothermal synthesis of mixed Cu-Ce-O<sub>x</sub> nanocatalysts and their catalytic activity for low temperature CO oxidation*, Appl. Catal. A: General, 447-448, 60-66 (2012).
11. S. Mnasri-Ghinimi, N. Frini-Srasra. *Promoting effect of cerium on the characteristic and catalytic activity of Al, Zr, and Al-Zr pillared clay*, Appl. Clay Sci., 88089, 214-220 (2014).
12. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, et al. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, Pure and Applied Chemistry, **57**, 603-619 (1985).
13. B. Shen, J. Chen, S. Yue, Jianhong Chen, Shiji Yue. *Removal of elemental mercury by titanium pillared clay impregnated with potassium iodine*, Microporous Mesoporous Mater.s, **203**, 216-223 (2015).
14. V. Ramaswamy, S. Malwadkar, S. Chilukuri. *Cu-Ce mixed oxides supported on Al-pillared clay: Effect of method of preparation on catalytic activity in the preferential oxidation of carbon monoxide*, Appl. Catal. B: Environmental, **84**, 21-29 (2008).

**Liên hệ: Lương Thị Thu Thủy**

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Số 136, Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: thuytt@hnue.edu.vn; Điện thoại: 0983572848.