

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

.....

**TRẦN THỊ THU HUYỀN**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HỆ XÚC TÁC PEROVSKIT  
KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP ĐỂ XỬ LÝ CÁC CHẤT Ô  
NHIỄM TRONG MÔI TRƯỜNG KHÔNG KHÍ**

**Chuyên ngành: Hoá lý thuyết và Hoá lý**

**Mã số: 62.44.31.01**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ HỌC**

**Hà Nội - 2010**

Công trình được hoàn thành tại: Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học:

**1. GS. TSKH. Nguyễn Hữu Phú**

Viện Hoá học - Viện Khoa học & Công nghệ Việt Nam

**2. PGS. TS. Nguyễn Thị Minh Hiền**

Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

Phản biện 1: GS .TS Phạm Hùng Việt

Phản biện 2: GS.TSKH Nguyễn Văn Xuyên

Phản biện 3: PGS.TS Phùng Tiến Đạt

Luận án sẽ được bảo vệ trước hội đồng chấm luận án cấp Nhà nước họp tại trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Vào hồi 8 giờ 30 ngày 05 tháng 10 năm 2010

Có thể tìm hiểu luận án tại: Thư viện Quốc gia

Thư viện Đại học Bách khoa Hà Nội

# MỞ ĐẦU

## 1. Tính cấp thiết của đề tài

Hiện nay, sự ô nhiễm môi trường đang là vấn nạn toàn cầu. Trong các dạng ô nhiễm môi trường (khí, nước và đất) thì dạng ô nhiễm môi trường khí có tác động rộng rãi, bao quát và trầm trọng nhất. Các khí như cacbonclorofloro (CFCs), cacbon oxit ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ), nitơ oxit ( $\text{NO}_x$ ), các chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs, Volatile Organic Compounds),... là các tác nhân hàng đầu gây ô nhiễm môi trường khí. Do đó, việc chế tạo ra chất xúc tác có hoạt tính cao để xử lý các khí này góp phần giảm thiểu sự ô nhiễm môi trường là cần thiết và có ý nghĩa thực tế.

Các xúc tác perovskit có chứa kim loại chuyển tiếp có khả năng oxy hoá  $\text{CO}$ , hydrocacbon và khử  $\text{NO}_x$ , hơn nữa, việc thay thế các ion kim loại ở vị A và B bằng các ion kim loại A' và B' tạo ra các dẫn xuất có hoạt tính cao trong phản ứng oxy hoá hydrocacbon nên chúng được quan tâm đặc biệt trong lĩnh vực xúc tác bảo vệ môi trường. Tuy nhiên, các perovskit có nhược điểm chung là bề mặt riêng thấp và dễ bị ngộ độc bởi  $\text{SO}_2$  nên các ứng dụng của chúng trong lĩnh vực xúc tác vẫn bị hạn chế.

Căn cứ theo những điều kiện đó, luận án đã chọn đề tài theo hướng nghiên cứu chế tạo vật liệu perovskit có bề mặt riêng lớn, hoạt tính tốt và tuổi thọ cao để xử lý m-xylene bằng phương pháp oxy hoá dùng xúc tác.

## 2. Mục đích nghiên cứu của luận án

- Tìm ra một hệ xúc tác perovskit có hoạt tính tốt, tuổi thọ (thời gian làm việc) cao và chế tạo khả thi (giá rẻ, nguyên liệu sẵn có).

- Thông qua nghiên cứu động học phản ứng, xác định bản chất tâm xúc tác, cơ chế phản ứng nhằm đề xuất các ý tưởng mới và đóng góp các kết quả này trong lĩnh vực xúc tác dị thể oxy hoá của perovskit.

### **3. Nội dung và phương pháp nghiên cứu**

- Xác định điều kiện tối ưu để tổng hợp các perovskit có cấu trúc và thành phần mong muốn bằng phương pháp sol-gel xitrat.

- Khảo sát hoạt tính xúc tác của các vật liệu perovskit tổng hợp được nhằm tìm ra một hệ xúc tác tốt nhất (hoạt tính cao, độ bền tốt).

- Bằng các phương pháp phổ hồng ngoại (IR), nhiễu xạ tia X (XRD), khử hoá O<sub>2</sub> theo chương trình nhiệt độ (TPD-O<sub>2</sub>), phổ phân tán năng lượng tia X (EDXS), hấp phụ đẳng nhiệt N<sub>2</sub> ở 77K (BET),... xác định cấu trúc và các tính chất hoá lý đặc trưng của vật liệu.

- Nghiên cứu động học phản ứng oxy hoá m-xylene trên các xúc tác perovskit nhằm làm rõ bản chất tâm xúc tác, mối liên hệ giữa cấu trúc và hoạt tính xúc tác của vật liệu.

- Khảo sát các yếu tố động học (nhiệt độ, thời gian, chất ngộ độc,...) ảnh hưởng đến hoạt tính và độ bền xúc tác,... nhằm đóng góp số liệu động học và nhiệt động học để thiết kế các hệ xử lý thực tế bằng vật liệu perovskit của luận án.

Luận án được trình bày trong 147 trang, 58 hình vẽ và đồ thị, 25 bảng biểu, gồm phần mở đầu, 3 chương và kết luận chung.

## **CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN**

Phần tổng quan giới thiệu các kiến thức cơ bản và các kết quả nghiên cứu có liên quan đến luận án:

- Vật liệu perovskit với thành phần không tỉ lệ lượng gây ra những biến đổi về cấu trúc dẫn đến xuất hiện nhiều tính chất đa dạng, đặc biệt

là tính chất hấp phụ oxy có liên quan chặt chẽ đến hoạt tính xúc tác trong phản ứng oxy hoá các hydrocacbon.

- Để chứng minh sự phù hợp giữa phương trình động học thực nghiệm với cơ chế phản ứng dị thể được đề nghị, luận án đã vận dụng ba cơ chế truyền thống (Langmuir-Hinshelwood, Marc-Van Krevelen, Rideal - Eley), do đó, trong phần tổng quan cũng nhắc lại một vài khái niệm chủ yếu về ba cơ chế đó.

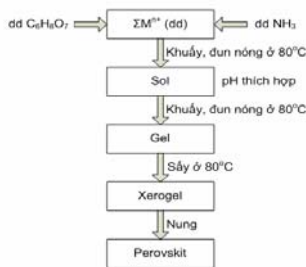
- Tổng quan các phương pháp tổng hợp các perovskit, đặc biệt phương pháp sol-gel xitrat được sử dụng trong luận án nên được trình bày kỹ.

## CHƯƠNG 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

### 2.1. Phương pháp tổng hợp xúc tác: Phương pháp sol-gel xitrat.

a) *Hóa chất:* Các hóa chất được sử dụng đều ở dạng tinh khiết, gồm: dung dịch muối nitrat của các ion kim loại hợp phần:  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ; dung dịch axit xitric  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ; dung dịch  $\text{NH}_3$ .

b) *Qui trình tổng hợp perovskit theo phương pháp sol - gel xitrat:*



Hình 2.1- Sơ đồ tổng hợp perovskit

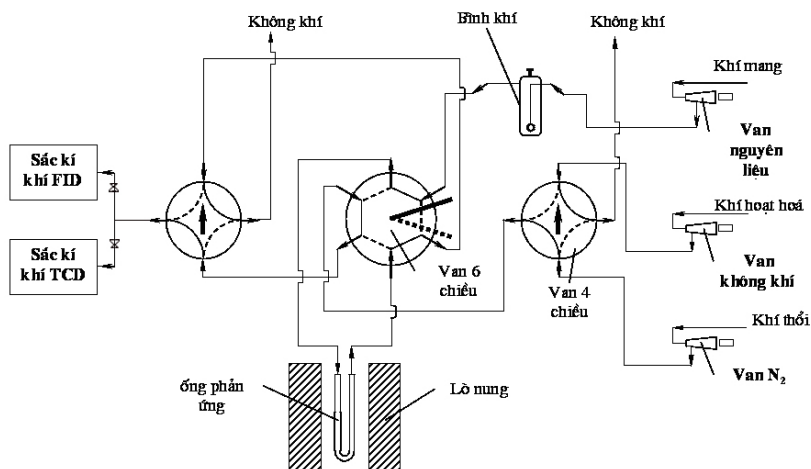
### 2.2. Các phương pháp đặc trưng xúc tác

Luận án sử dụng các phương pháp: phân tích nhiệt (DTA, TGA và DTG), nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

và hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDXS), phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ- khử hấp phụ N<sub>2</sub> ở 77K (BET), hấp phụ-khử hấp phụ oxy theo chương trình nhiệt độ (TPDO) và phương pháp phổ hồng ngoại (IR). Từ giản đồ nhiễu xạ, tính kích thước hạt tinh thể trung bình theo công thức Scherrer và xác định các thông số cấu trúc của vật liệu bằng phương pháp tính Rietveld dùng chương trình Pullprof.

## 2.3. Phương pháp nghiên cứu hoạt tính xúc tác

**2.3.1. Hệ thiết bị phản ứng:** Động học xúc tác được thực hiện trên hệ thiết bị phản ứng vi dòng (hình 2.9).



Hình 2.9- Sơ đồ hệ phản ứng vi dòng đo hoạt tính xúc tác

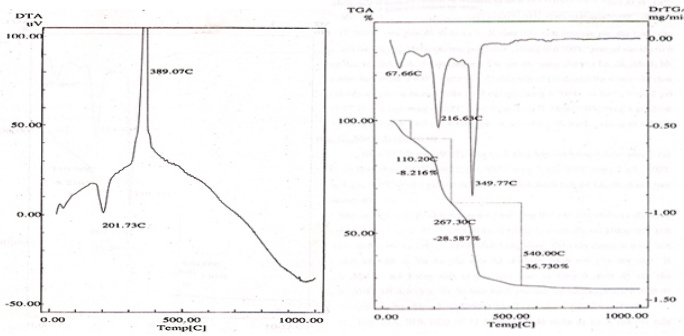
**2.3.2. Điều kiện phản ứng:** Lượng xúc tác: 0,1 g; dùng không khí là khí mang và là khí phản ứng; lưu lượng dòng khí tổng:  $D = 2\text{lít/giờ}$  (ứng với  $\text{GHSV} = 2857\text{ h}^{-1}$ ); áp suất tổng cộng của dòng khí phản ứng: 760 mmHg; hàm lượng m-xylene trong dòng khí tổng là 2165 ppm theo thể tích; nhiệt độ phản ứng: 100 - 350°C.

## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

### 3.1. Tổng hợp và đặc trưng của các perovskit

#### 3.1.1. Kết quả phân tích nhiệt

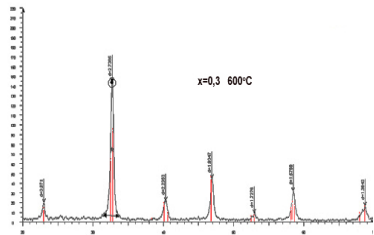
Từ giản đồ phân tích nhiệt (hình 3.1) cho thấy, sự hoạt động của xerogel xảy ra chủ yếu ở dưới 500°C. Từ đó, các xerogel được nung ở các nhiệt độ thích hợp để phân hủy toàn toàn các chất hữu cơ, sau đó được nung lên nhiệt độ cao hơn để tạo thành các perovskit.



Hình 3.1- Giản đồ phân tích nhiệt DTA, TGA và DTG của mẫu  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$

#### 3.1.2. Kết quả nhiễu xạ tia X và phổ tán sắc năng lượng EDXS

Kết quả nhiễu xạ tia X của các mẫu được nung trong 4 giờ ở 600°C cho thấy, hầu hết các mẫu đều cho pha perovskit kết tinh tốt, độ tinh thể cao và hầu như không lẫn các pha lạ; riêng hai mẫu  $La_{0,7}Mg_{0,3}MnO_3$  và  $La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$  cần nhiệt độ nung cao hơn (700°C).

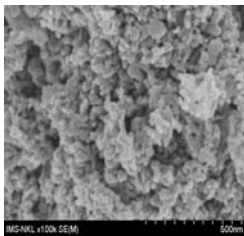


Hình 3.2- Giản đồ XRD của mẫu  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  được nung trong 4 giờ ở 600°C

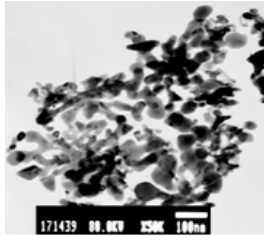
Tính toán kích thước hạt tinh thể trung bình theo công thức Scherrer, cho thấy các hạt có kích thước nhỏ, cỡ khoảng 14-20 nm.

Phổ EDXS của các perovskit được nung trong 4 giờ cho thấy, các perovskit tổng hợp được hầu như chỉ chứa các nguyên tố trong mẫu và tương ứng với thành phần đưa vào ban đầu. Các kết quả XRD và EDXS đều phù hợp với kết quả tính Rietveld.

### 3.1.3. Kết quả kính hiển vi điện tử quét và truyền qua



a)



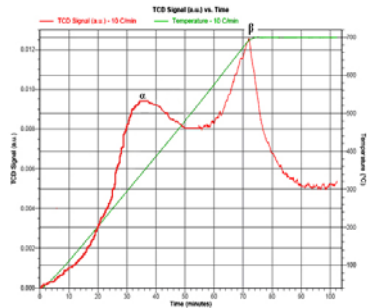
b)

Hình 3.5 - Ảnh SEM (a) và TEM (b) của mẫu  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  được nung trong 4 giờ ở  $600^\circ C$

Từ ảnh SEM và TEM của các mẫu, nhận thấy, các hạt tinh thể perovskit có kích thước nhỏ, cỡ khoảng 20-40 nm và phân bố đều.

### 3.1.4. Kết quả đo TPDO

Phổ TPDO của tất cả các perovskit đều xuất hiện 2 pic: pic thứ nhất ở vùng nhiệt độ thấp (200 -  $300^\circ C$ ) đặc trưng cho các phân tử oxy hấp phụ hoá học trên bề mặt của perovskit; pic thứ hai xuất hiện ở vùng nhiệt độ cao ( $600 - 700^\circ C$ ) đặc trưng cho sự phân cắt của oxy mạng lưới của perovskit.



Hình 3.7- Đường TPDO của perovskit  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$



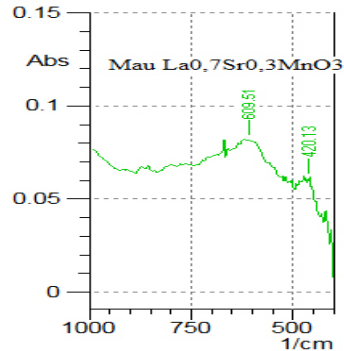
Dựa vào diện tích pic  $\alpha$ -oxy trên các đường TPDO, tính được lượng  $\alpha$ -oxy khử hấp phụ của các mẫu như sau:  $7,5465 \cdot 10^{-5}$  mmol/g trên xúc tác  $\text{LaMnO}_3$ ;  $9,4526 \cdot 10^{-5}$  mmol/g trên xúc tác  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  và  $12,7524 \cdot 10^{-5}$  mmol/g trên xúc tác  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ . Như vậy, khi thay thế một phần  $\text{Sr}^{2+}$  vào vị trí  $\text{La}^{3+}$  trong cấu trúc perovskit  $\text{LaMnO}_3$ , lượng oxy khử hấp phụ  $\alpha$  tăng lên, mẫu  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  cho lượng  $\alpha$ -oxy lớn nhất, từ đó, có thể dự đoán được hoạt tính xúc tác của mẫu  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  sẽ lớn nhất.

### 3.1.5. Kết quả đo bề mặt riêng BET

Từ số liệu thu được từ đường hấp phụ và khử hấp phụ  $\text{N}_2$  ở 77K của các perovskit  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,3; 0,5$ ), thu được các thông số về cấu trúc của vật liệu như sau: bề mặt riêng từ 27 - 36  $\text{m}^2/\text{g}$ , đường kính mao quản trung bình từ 150 - 220Å.

### 3.1.6. Kết quả IR

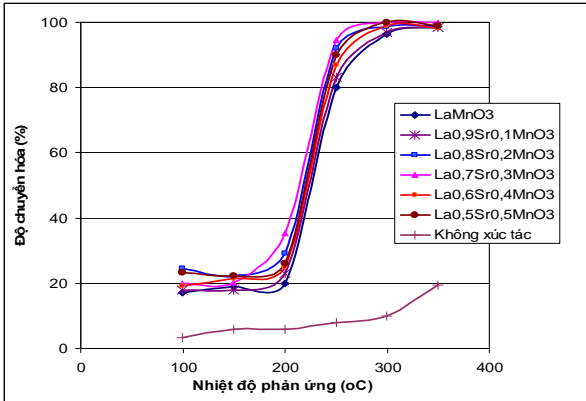
Trên phổ IR của các perovskit đều xuất hiện hai pic ở vùng khoảng 600  $\text{cm}^{-1}$  và 400  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho các dao động hoá trị và dao động biến dạng của các liên kết trong các perovskit. Mẫu  $x = 0,3$  có số sóng đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết Mn-O ngắn nhất ( $609,51\text{cm}^{-1}$ ), chứng tỏ liên kết Mn-O trong xúc tác  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  dài nhất và kém bền nhất và ngược lại đối với mẫu  $x = 0$ .



Hình 3.10- Phổ IR của mẫu  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

### 3.2. Nghiên cứu hoạt tính xúc tác của các vật liệu tổng hợp trong phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene

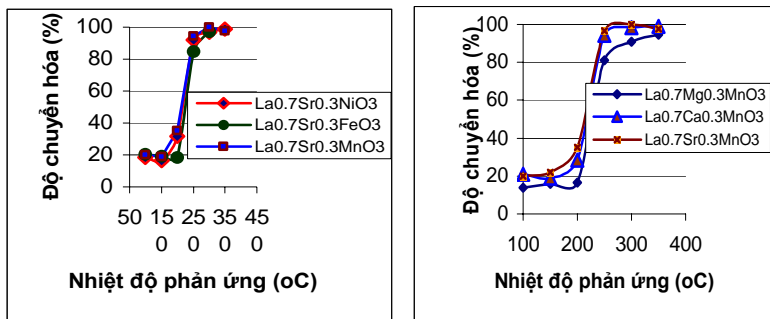
**3.2.1. Tính chất xúc tác của các hệ perovskit trong phản ứng oxy hoá hoàn toàn m-xylene:** Tất cả các hệ xúc tác tổng hợp được đều được khảo sát và so sánh hoạt tính thông qua phản ứng oxy hoá hoàn toàn m-xylene, mục đích tìm ra hệ xúc tác tối ưu.



Hình 3.18 - Độ chuyển hóa m-xylene theo nhiệt độ phản ứng khi có xúc tác  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x = 0,0 \div 0,5$ ) và khi không có xúc tác

Phản ứng được thực hiện trong điều kiện: lượng xúc tác là 0,1g; lưu lượng dòng khí tổng là 2 lít/giờ, nhiệt độ phản ứng từ 100 - 350°C (hình 3.18 và hình 3.19). Có thể nhận thấy, tất cả các xúc tác perovskit tổng hợp được đều có hoạt tính cao trong phản ứng oxy hoá m-xylene và hoạt tính tăng dần theo chiều tăng của nhiệt độ: tăng chậm ở nhiệt độ thấp (100-200°C), tăng nhanh ở nhiệt độ cao (200 - 250°C) và ở 300°C, độ chuyển hoá m-xylene đạt giá trị cao (gần như 100% đối với một số mẫu). Kết quả phân tích hỗn hợp khí sản phẩm của phản ứng ở 300°C trên tất cả các xúc tác này đều cho thấy, khí sản phẩm chủ yếu gồm CO<sub>2</sub>, còn hàm lượng CO và hydrocarbon đều dưới giới hạn phát hiện (thành phần khí độc CO chỉ có mặt trong thành phần sản phẩm đối với mẫu

$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  với lượng 0,07%, như vậy cũng không đáng kể so với  $\text{CO}_2$ ), chứng tỏ phản ứng oxy hóa m-xylene xảy ra hoàn toàn ở  $300^\circ\text{C}$  và phù hợp với mục đích xử lý khí thải có chứa hơi m-xylene bằng cách thực hiện phản ứng đốt cháy hoàn toàn m-xylene trên các xúc tác perovskit.



Hình 3.19 - Độ chuyển hóa m-xylene theo nhiệt độ phản ứng trên xúc tác  $\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ - và  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{BO}_3$

Như vậy, trong điều kiện phản ứng của luận án thì nhiệt độ để sự oxy hóa m-xylene xảy ra hoàn toàn trên xúc tác perovskit là  $300^\circ\text{C}$ . So sánh kết quả nghiên cứu của luận án với kết quả nghiên cứu của một số tác giả khác cũng khảo sát khả năng oxy hoá m-xylene trên một số xúc tác khác (ở cùng điều kiện phản ứng) cho thấy, để chuyển hoá hoàn toàn m-xylene trên các hệ xúc tác khác nói chung cần nhiệt độ cao hơn khoảng  $30\text{-}100^\circ\text{C}$  so với xúc tác perovskit, trừ xúc tác 1%  $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  300 cũng cần nhiệt độ  $300^\circ\text{C}$ , riêng xúc tác  $\text{Cu-APTES-SBA-15}$  cần nhiệt độ thấp hơn  $50^\circ\text{C}$  ( $250^\circ\text{C}$ ), tuy nhiên giá thành để tổng hợp xúc tác này rất cao vì phải cần đến chất APTES để chức năng hoá bề mặt của SBA-15 trong quá trình tổng hợp.

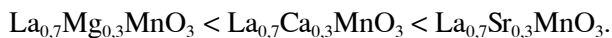
Để đánh giá vai trò của xúc tác trong phản ứng oxy hóa m-xylen, độ chuyển hóa m-xylen được đo khi không dùng xúc tác (hình 3.18). Nhận thấy, độ chuyển hóa m-xylen rất thấp khi không có mặt của chất xúc tác ( $\leq 12\%$  ở vùng nhiệt độ phản ứng  $T \leq 300^\circ\text{C}$ ). Khi tăng nhiệt độ lên  $350^\circ\text{C}$ , độ chuyển hóa tăng dần, tuy nhiên cũng vẫn rất thấp chỉ đạt được  $18\%$ . Như vậy, khi không có xúc tác phản ứng oxy hoá m-xylen gần như không xảy ra ở  $T \leq 300^\circ\text{C}$ .

Như vậy, rõ ràng là với sự có mặt của các xúc tác perovskit thì khả năng oxy hóa hoàn toàn m-xylen xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn và cho độ chuyển hóa cao hơn nhiều so với trường hợp không có xúc tác. Từ đó, có thể đánh giá được vai trò tích cực của xúc tác perovskit trong phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylen. Điều này rất có ý nghĩa trong nghiên cứu công nghệ xử lý khí thải trong các nhà máy sản xuất có chứa hơi m-xylen.

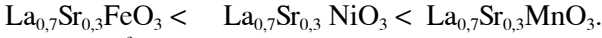
### 3.2.2. Mối liên hệ giữa hoạt tính xúc tác với tính chất bề mặt

3.2.2.1. Ảnh hưởng của sự thay thế các ion kim loại đến hoạt tính xúc tác: Ion  $\text{La}^{3+}$  trong xúc tác  $\text{LaMnO}_3$  được thay thế một phần bằng ion  $\text{Sr}^{2+}$  tạo ra các perovskit  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,1 \div 0,5$ ) làm tăng hoạt tính xúc tác trong phản ứng oxy hoá m-xylen (hình 3.18), mẫu  $x = 0,3$  cho hoạt tính cao nhất ứng với bề mặt riêng cũng như lượng  $\alpha$ -oxy lớn nhất ( $x = 0 < x = 0,1 < x = 0,4 < x = 0,5 < x = 0,2 < x = 0,3$ ).

Khi ion  $\text{Sr}^{2+}$  trong xúc tác  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  được thay thế bằng các ion  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$  (hình 3.19), hoạt tính xúc tác của các perovskit trong phản ứng oxi hoá hoàn toàn m-xylen tăng dần theo chiều :



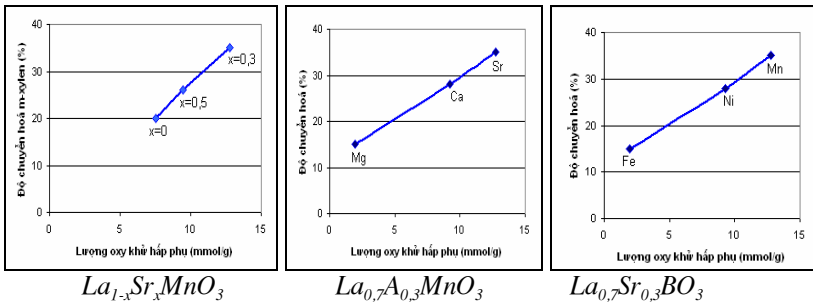
Khi ion Mn ( $Mn^{3+}$  và  $Mn^{4+}$ ) trong xúc tác  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  được thay thế hoàn toàn bằng  $Fe^{3+}$  và  $Ni^{3+}$  (hình 3.19) dẫn đến khả năng oxy hoá hoàn toàn m-xylene tăng dần theo thứ tự sau:



Sự biến đổi hoạt tính xúc tác của các mẫu nói chung đều phù hợp với kết quả phân tích các đặc trưng cấu trúc: XRD, Rietveld, TPO và IR của các mẫu.

### 3.2.2.2. Mối liên hệ giữa hoạt tính xúc tác và lượng $\alpha$ -oxy khử hấp phụ:

Giữa hoạt tính xúc tác của các perovskit và lượng  $\alpha$ -oxy khử hấp phụ hoá học trên xúc tác có một mối liên hệ đồng biến: lượng  $\alpha$ -oxy càng lớn thì hoạt tính xúc tác của perovskit càng tăng.



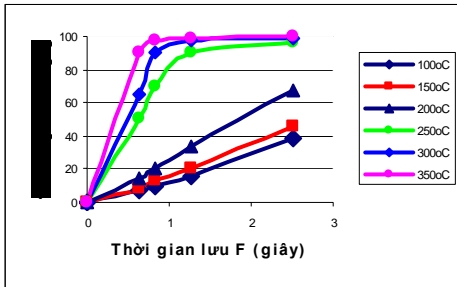
Hình 3.20- Độ chuyển hoá m-xylene theo lượng  $\alpha$ -oxy khử hấp phụ

## 3.2.3. Nghiên cứu động học phản ứng oxy hoá m-xylene trên xúc tác perovskit

### 3.2.3. 1. Khảo sát tìm miền động học của phản ứng

Miền động học của phản ứng được xác định theo quan hệ độ chuyển hóa  $\alpha$  với thời gian lưu của khí phản ứng qua lớp xúc tác F ( $F = m/D$ , với m là khối lượng xúc tác; D là lưu lượng dòng khí tổng). Nếu không có sự cản trở của khuếch tán thì  $\alpha$  biến đổi tuyến tính với F trong miền động học. Hay nói cách khác, trong miền động học  $\alpha$  là

hàm tuyến tính của F. Để thay đổi F, có thể giữ nguyên khối lượng xúc tác m và biến đổi D hoặc ngược lại. Trong thực nghiệm này, chọn

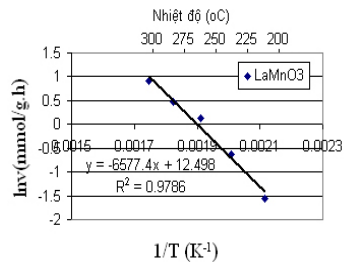


Hình 3.21- Sự phụ thuộc của  $\alpha$  theo F

$m = 0,1g$  và D thay đổi từ 1- 4 lít/ giờ. Kết quả tìm được miền động học nằm trong khoảng nhiệt độ từ 200-300°C với  $D = 4$  lít/giờ.

### 3.2.3.2. Xác định năng lượng hoạt hóa của phản ứng:

Năng lượng hoạt hoá của phản ứng oxy hoá m-xylene được xác định trong miền động học ( $D = 4$  lít/giờ, ở các nhiệt độ phản ứng 200°C, 225°C, 250°C, 275°C, 300°C) trước hết được thực hiện trên xúc tác  $LaMnO_3$ . Sau đó, để



Hình 3.22 - Đồ thị  $\ln v$  theo  $1/T$  trên xúc tác  $LaMnO_3$

phản ứng trên hệ  $LaMnO_3$  với các hệ perovskit biến tính khi có sự thay thế các kim loại vào vị trí của La và Mn để thấy rõ bản chất của các tâm phản ứng, năng lượng hoạt hoá của phản ứng trên các hệ  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  và  $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  (đại diện cho hệ  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ), hệ  $La_{0,7}A_{0,3}MnO_3$  ( $A = Ca, Mg$ ) và hệ  $La_{0,7}Sr_{0,3}BO_3$  ( $B = Fe, Ni$ ) cũng được xác định trong điều kiện tương tự như đối với hệ  $LaMnO_3$ . Kết quả thu được thể hiện trong các bảng 3.15 - 3.17.

Bảng 3.15- Giá trị năng lượng hoạt hóa của hệ  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$   
( $x = 0; 0,3$  và  $0,5$ )

$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	$x = 0$	$x = 0,3$	$x = 0,5$
$E_a$ (kcal/mol)	13,082	11,478	12,406

Bảng 3.16 - Giá trị năng lượng hoạt hóa của hệ  $La_{0,7}A_{0,3}MnO_3$   
( $A = Sr, Ca, Mg$ )

Xúc tác	$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$	$La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$	$La_{0,7}Mg_{0,3}MnO_3$
$E_a$ (kcal/mol)	11,478	11,911	15,415

Bảng 3.17- Giá trị năng lượng hoạt hóa của hệ  $La_{0,7}Sr_{0,3}BO_3$   
( $B = Mn, Ni, Fe$ )

Xúc tác	$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$	$La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$	$La_{0,7}Sr_{0,3}FeO_3$
$E_a$ (kcal/mol)	11,478	12,142	13,398

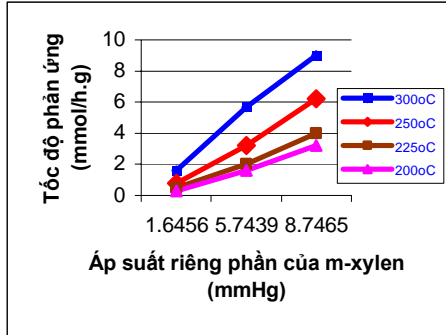
Từ các kết quả trên, nhận thấy rằng lượng  $\alpha$ - oxy khử hấp phụ của các mẫu có mối liên hệ theo qui luật với tính chất xúc tác cũng như giá trị năng lượng hoạt hoá của các mẫu: sự tăng lượng  $\alpha$ - oxy đồng nghĩa với việc tăng hoạt tính xúc tác, và vì thế làm giảm năng lượng hoạt hoá của phản ứng.

### 3.2.3.3. Xác định bậc và phương trình động học của phản ứng

Bậc của phản ứng xác định trong miền động học được thực hiện trên các perovskit  $LaMnO_3$ ,  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  và  $La_{0,7}Sr_{0,3}FeO_3$  trong điều kiện thực nghiệm tương tự như điều kiện xác định năng lượng hoạt hoá: khối lượng xúc tác 0,1g; tốc độ dòng khí là 4 lít/giờ, ở các nhiệt độ phản ứng từ 200 °C, 225°C, 250°C và 300°C.

\*) *Xác định bậc của phản ứng theo m-xylene:*

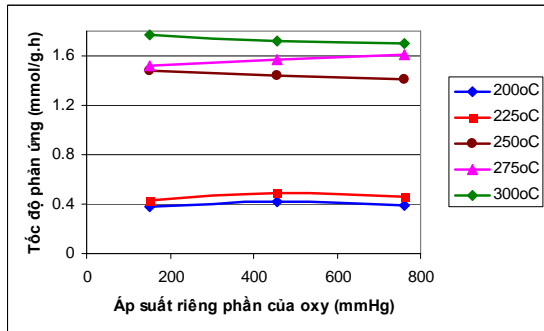
Để xác định bậc của phản ứng theo m-xylene, khảo sát mối quan hệ giữa tốc độ phản ứng ( $v$ ) và áp suất riêng phần của m-xylene (từ 1,646 - 8,746 mmHg),  $P_{\text{oxy}} = \text{const}$ . Kết quả cho thấy,  $v$  phụ thuộc tuyến tính vào  $P_{\text{m-xylene}}$ , tức là bậc của phản ứng theo m-xylene trên các xúc tác perovskit khảo sát đều là 1.



Hình 3.25- Sự phụ thuộc của  $v = f(P_{\text{m-xylene}})$  trên xúc tác  $\text{LaMnO}_3$

\*) *Xác định bậc của phản ứng theo oxy:*

Để xác định bậc của phản ứng theo oxy, khảo sát mối quan hệ giữa tốc độ phản ứng ( $v$ ) và áp suất riêng phần của oxy (từ 150,4 - 758,4 mmHg),  $P_{\text{m-xylene}} = \text{const}$ . Kết quả cho thấy,  $v$  không phụ



Hình 3.28- Biến thiên của tốc độ phản ứng theo áp suất riêng phần của oxy trên các xúc tác  $\text{LaMnO}_3$

thuộc vào  $P_{\text{oxy}}$ , tức là, bậc của phản ứng theo oxy trên các xúc tác perovskit là 0

Từ kết quả thực nghiệm, phương trình động học của phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene trên các xúc tác perovskit là:

$$v = k' \cdot P_{\text{m-xylene}}^1 \cdot P_{\text{O}_2}^0 \quad \text{hay} \quad v = k \cdot P_{\text{m-xylene}}$$

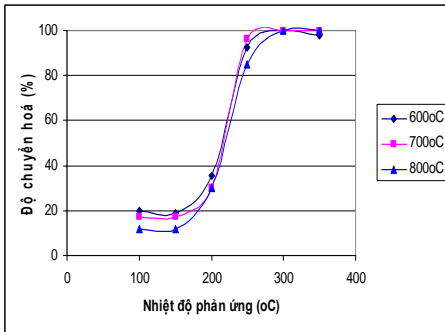


Nghĩa là: bậc phản ứng theo m-xylene là 1, theo oxy là 0 và bậc chung của phản ứng là 1. Từ đó, tính được giá trị hằng số tốc độ phản ứng  $k = 804,455 \text{ mol/g.h.at}$ . Từ kết quả thực nghiệm, xác định được cơ chế phản ứng tuân theo cơ chế Langmuir - Hinshelwood hai tâm.

### 3.2.4. Các yếu tố động học chủ yếu ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

#### 3.2.4.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu đến độ chuyển hóa

Hình 3.30 thể hiện hoạt tính xúc tác của các mẫu  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  được nung ở  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  và  $800^\circ\text{C}$ . Các mẫu đều cho hoạt tính không khác nhau nhiều và chỉ thể hiện rõ ở  $T \leq 250^\circ\text{C}$ : mẫu nung ở  $800^\circ\text{C}$  cho hoạt tính kém hơn chút ít có thể là do khi nung lên nhiệt độ cao, bề mặt riêng của xúc tác bị giảm, các mẫu nung ở  $700^\circ\text{C}$  và  $600^\circ\text{C}$



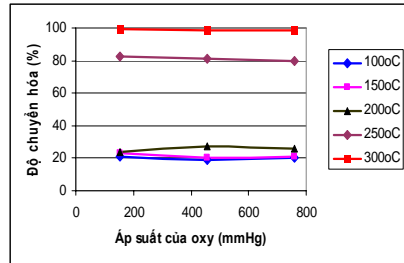
Hình 3.30- Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hoạt tính xúc tác

cho hoạt tính khác nhau không đáng kể; ở  $300^\circ\text{C}$ , độ chuyển hóa đều đạt gần như 100% với cả ba mẫu. Kết quả này phù hợp với giản đồ nhiễu xạ tia X gần như tương tự nhau của các mẫu. Do đó, để thực hiện phản ứng oxy hoá m-xylene, các perovskit chỉ cần nung lên  $600^\circ\text{C}$ .

3.2.4.2. Ảnh hưởng của hàm lượng khí oxy trong thành phần hỗn hợp khí phản ứng (nguyên liệu): Để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng khí oxy trong thành phần hỗn hợp khí phản ứng đến hoạt tính xúc tác của perovskit  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , đo độ chuyển hóa m-xylene ở các áp suất

riêng phần của khí  $O_2$  trong dòng khí phản ứng thay đổi ở các giá trị 150,4mmHg; 454,4 mmHg và 758,4mmHg.

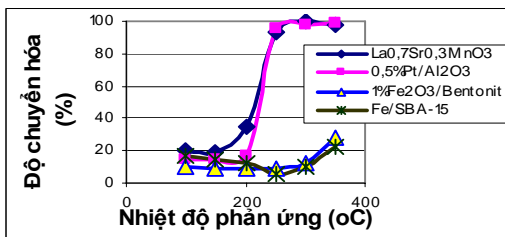
Hình 3.31- Độ chuyển hóa m-xylene theo áp suất riêng phần của oxy trên xúc tác  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$



Kết quả cho thấy, ở các nhiệt độ phản ứng từ 100 - 350°C và khi áp suất oxy thay đổi từ 150,4 - 758,4mmHg, độ chuyển hoá m-xylene hầu như không đổi (hình 3.31). Do đó, có thể dùng không khí nén làm khí phản ứng thay cho việc dùng oxy nguyên chất làm tăng hiệu quả kinh tế mà không ảnh hưởng đến tính chất của xúc tác.

#### 3.2.4.3. So sánh với các xúc tác khác

Hoạt tính xúc tác của perovskit  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  được so sánh với một số xúc tác khác: 1% $Fe_2O_3$ /Bentonit, Fe/SBA-15 và 0,5%Pt/  $Al_2O_3$  trong phản ứng oxy hoá hoàn toàn m-xylene trong cùng một điều kiện phản



Hình 3.32- So sánh hoạt tính xúc tác của perovskit

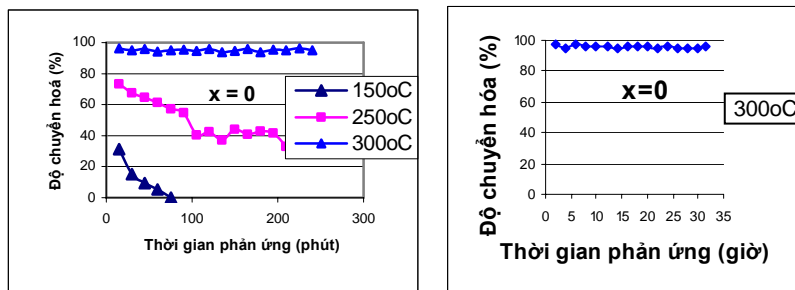
$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  với một số xúc tác khác

ứng: lượng xúc tác là 0,1g; hàm lượng m-xylene là 2165 ppm; lưu lượng dòng khí tổng là 2 lít/giờ (hình 3.32).

Kết quả cho thấy, khả năng oxy hoá hoàn toàn m-xylen trên xúc tác perovskit cao hơn hẳn so với các xúc tác 1%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bent và Fe/SBA-15 và gần như tương đương với xúc tác 0,5%Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ở T ≤ 250°C. Kết quả này chứng minh rõ ràng cho khả năng thay thế các xúc tác sử dụng kim loại quý đắt tiền bằng các xúc tác perovskit với giá thành thấp hơn và qui trình tổng hợp đơn giản hơn.

### 3.2.5. Khả năng ứng dụng của xúc tác

3.2.5.1. Độ bền của xúc tác theo thời gian: Để nghiên cứu độ bền xúc tác, luận án đã khảo sát sự biến thiên độ chuyển hóa m-xylen theo thời gian phản ứng liên tục trong dòng trong điều kiện tốc độ dòng khí là 2 lít/ giờ ở các nhiệt độ phản ứng 150°C, 250°C và 300°C trên một số hệ xúc tác: LaMnO<sub>3</sub>, La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> và La<sub>0,7</sub>Mg<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>.



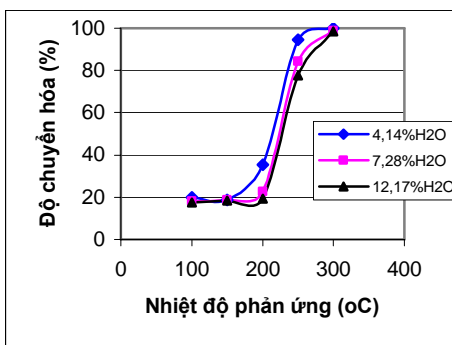
Hình 3.33- Biến thiên của độ chuyển hoá theo thời gian trên xúc tác perovskit LaMnO<sub>3</sub> (x=0)

Ở 150°C, độ chuyển hóa của m-xylen trên các mẫu đều chưa ổn định và giảm nhanh ngay sau 15 phút phản ứng liên tục; ở 250°C, độ chuyển hoá ổn định hơn; ở 300°C, độ chuyển hóa ổn định trong suốt 240 phút phản ứng liên tục đối với tất cả các mẫu. Để kiểm tra thêm độ bền của xúc tác ở nhiệt độ này, tiếp tục cho phản ứng thực hiện ở

300°C liên tục trong suốt 33 giờ đối với mẫu  $x = 0$ , kết quả xúc tác vẫn duy trì độ chuyển hóa khoảng 94-96%. Như vậy, có thể kết luận ở nhiệt độ phản ứng 300°C, xúc tác có khả năng làm việc lâu, nghĩa là các tâm xúc tác không bị đầu độc, chất xúc tác không bị phá huỷ cấu trúc sau phản ứng (qua kiểm tra bằng phân tích XRD). Kết hợp kết quả này với kết quả TPDO của các xúc tác, có thể kết luận rằng, ở 300°C, khả năng hoàn nguyên của các tâm xúc tác hấp phụ  $\alpha$ -oxy mới thực hiện được,  $\alpha$ -oxy vừa tham gia vào phản ứng oxy hoá m-xylene vừa được hoàn nguyên ở 300°C.

### 3..2.5.2. Độ bền xúc tác trong môi trường có mặt của hơi nước

Khi có mặt của hơi nước (từ 4,14 - 12,14%) trong dòng khí phản ứng, độ chuyển hóa m-xylene trên xúc tác perovskit  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  giảm. Tuy nhiên, ở nhiệt độ phản ứng cao (300°C), hoạt tính xúc tác gần như không bị ảnh hưởng khi có mặt hơi nước. Với 12,14% hơi nước



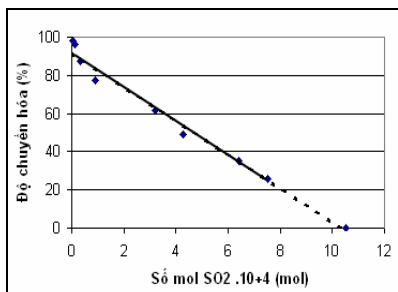
Hình 3.35- Độ chuyển hóa m-xylene trên xúc tác perovskit  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  với các % hơi nước khác nhau

trong dòng khí phản ứng, độ bền của xúc tác  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3 > 33$  giờ với độ chuyển hóa vẫn duy trì khoảng 96% ở 300°C.

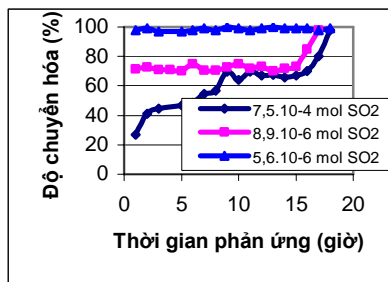
### 3..2.5.3. Độ bền của xúc tác trong môi trường có mặt của $\text{SO}_2$

Để nghiên cứu độ bền của xúc tác trong môi trường có  $\text{SO}_2$ , luận án đã dùng phương pháp đầu độc tại chỗ: từng lượng  $\text{SO}_2$  được bơm vào dòng khí phản ứng tại những thời điểm xác định ở nhiệt độ phản ứng mà

xúc tác đã đạt độ ổn định là 300°C. Hình 3.37 miêu tả sự thay đổi độ chuyển hoá của m-xylen trên xúc tác  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  khi có mặt của  $\text{SO}_2$  với các lượng khác nhau trong điều kiện phản ứng tốc độ dòng 2 lít/giờ, nhiệt độ phản ứng ở 300°C sau 15 phút đầu độc. Độ chuyển hoá m-xylen hầu như không bị thay đổi khi có mặt khoảng 5,6.  $10^{-6}$  mol  $\text{SO}_2$  (chỉ giảm từ 100% xuống còn 98,42%), với 1,12.  $10^{-5}$  mol  $\text{SO}_2$  cũng chỉ làm giảm khoảng 4% (còn 96,28%). Khi số mol  $\text{SO}_2$  tăng lên nhiều hơn nữa, xúc tác bị đầu độc nhiều hơn và hoạt tính giảm đi rõ rệt. Với lượng  $\text{SO}_2$  là 7,5.  $10^{-4}$  mol, độ chuyển hoá giảm còn 25,56%. Như vậy, trong môi trường của khí thải nếu có mặt khoảng  $< 10^{-5}$  mol  $\text{SO}_2$ , có thể coi như không ảnh hưởng đến tính chất xúc tác của perovskit  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ .



Hình 3.37- Độ chuyển hóa m-xylen trên xúc tác  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  khi có  $\text{SO}_2$  sau 15 phút đầu độc ở 300°C



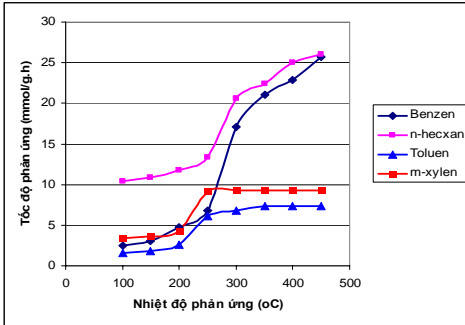
Hình 3.38- Biến thiên độ chuyển hoá m-xylen theo thời gian trên xúc tác  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  khi có mặt  $\text{SO}_2$  ở 300°C

Độ bền của xúc tác theo thời gian trong môi trường có  $\text{SO}_2$  cũng được khảo sát ở các lượng  $\text{SO}_2$  khác nhau (hình 3.38). Có thể thấy rằng xúc tác hầu như không bị đầu độc bởi 5,6.  $10^{-6}$  mol  $\text{SO}_2$  (độ chuyển hoá bị giảm không đáng kể (từ 99% còn 97%) sau 18 giờ phản ứng liên tục); với 8,93.  $10^{-5}$  mol  $\text{SO}_2$  làm độ chuyển hoá m-xylen giảm từ 100% xuống

còn khoảng 70%. Tuy nhiên, sau khi bị đầu độc, xúc tác có độ bền cao, gần như không bị thay đổi sau 15 giờ phản ứng liên tục và sau khi tiếp xúc với không khí, hoạt tính của xúc tác lại được phục hồi và cho độ chuyển hoá m-xylene trở lại gần như 100% ở 300°C. Khi có mặt  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol  $\text{SO}_2$ , xúc tác bị đầu độc rất nhanh, độ chuyển hoá giảm chỉ còn khoảng 26%, sau đó theo thời gian lại được phục hồi dần và đạt khoảng 67% sau 15 giờ phản ứng liên tục, sau khi tiếp xúc với không khí xúc tác được hoàn nguyên lại như ban đầu. Như vậy, xúc tác  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  chỉ bị đầu độc tạm thời bởi  $\text{SO}_2$ , cấu trúc perovskit không bị phá huỷ sau phản ứng (phù hợp với kết quả XRD của xúc tác sau khi đã phản ứng khi có mặt của  $\text{SO}_2$ , cấu trúc perovskit vẫn được giữ nguyên như ban đầu mà không xuất hiện các pha lạ, chứng tỏ không có sự hình thành của các sunfat).

#### *3..2.5.4. Hoạt tính xúc tác của perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ trong phản ứng oxy hóa một số VOCs khác*

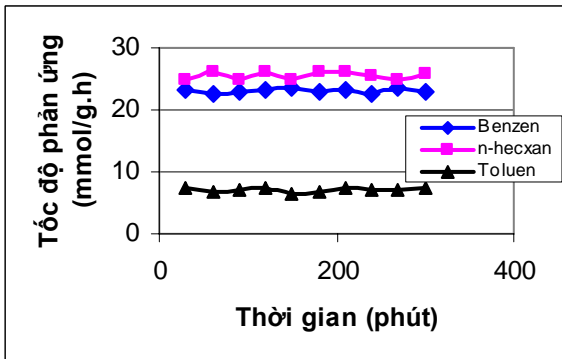
Một số các VOCs khác như: benzen, n-hecxa và toluen có trong thành phần khí thải của nhiều nhà máy và rất độc. Do đó, muốn ứng dụng các perovskit trong lĩnh vực xúc tác xử lý khí thải bảo vệ môi trường thì các perovskit phải có khả năng oxy hóa hoàn toàn các VOCs này thành  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$ . Kết quả của sự nghiên cứu này cho thấy, khả năng chuyển hóa hoàn toàn các VOCs trên xúc tác  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  tăng dần theo thứ tự sau: toluen < m-xylene < benzen < n-hecxa. Khả năng oxy hoá các VOCs này trên xúc tác perovskit thành  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  đều lớn, kết quả này hứa hẹn khả năng ứng dụng xử lý khí thải từ các nhà máy của các perovskit là rất cao.



Hình 3.40- Tốc độ phản ứng oxy hóa các VOCs trên xúc tác  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$

(riêng với n-hec-xan còn có 2,36% n-hec-xan trong hỗn hợp khí sản phẩm do chưa phản ứng hết), tức là phản ứng oxy hoá các VOCs đều xảy ra theo cơ chế oxy hoá hoàn toàn thành  $CO_2$  và  $H_2O$ .

Độ bền của xúc tác perovskit  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  trong phản ứng oxy hoá



Hình 3.41- Biến thiên độ chuyển hoá của các VOCs theo thời gian trên xúc tác  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  ở 450°C

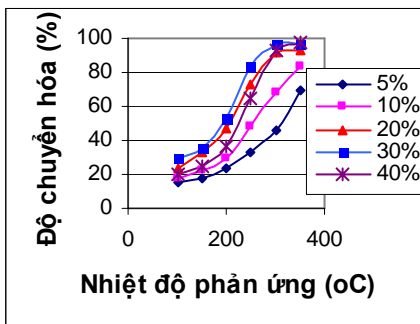
Hỗn hợp khí sản phẩm của phản ứng oxy hoá các VOCs trên xúc tác  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  được phân tích và cho thấy, thành phần chủ yếu chỉ có  $CO_2$ , hàm lượng CO và hydrocarbon đều dưới giới hạn phát hiện

các VOCs này ở 450°C cũng được khảo sát. Kết quả cho thấy, xúc tác hầu như không bị giảm hoạt tính sau 5 giờ phản ứng liên tục đối với phản ứng oxy hoá cả ba VOCs.

3..2.5.5. Hoạt tính xúc tác của perovskit  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  trên chất mang  $\gamma-Al_2O_3$ : Để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng perovskit trên chất mang đến hoạt tính xúc tác, xúc tác  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/\gamma-Al_2O_3$  với hàm

lượng  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  từ 5 - 40% đã được khảo sát hoạt tính thông qua phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene (hình 3.42). Khi hàm

lượng perovskit thấp, perovskit được phân tán tốt trên bề mặt chất mang nhưng số tâm hoạt động còn ít nên hoạt tính xúc tác thấp. Khi tăng hàm lượng perovskit, số tâm hoạt tính tăng, hoạt tính xúc tác tăng lên. Nhưng khi hàm lượng tải perovskit cao

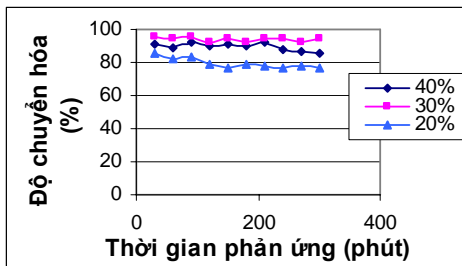


Hình 3.42- Độ chuyển hóa của m-xylene trên  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$

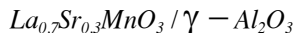
(40%) thì có thể đã xảy ra sự co cụm các tâm của perovskit ở vùng nhiệt độ thấp ( $T \leq 250^\circ\text{C}$ ), do đó hoạt tính xúc tác lại giảm. Đến  $300^\circ\text{C}$  và  $350^\circ\text{C}$ , độ chuyển hoá m-xylene ở các hàm lượng 20%, 30% và 40% lại gần như tương đương nhau, còn độ chuyển hoá m-xylene ở hàm lượng 5% và 10% thì thấp hơn hẳn. Như vậy, ở  $T < 300^\circ\text{C}$  độ chuyển hoá m-xylene được xếp theo chiều tăng dần với các hàm lượng tải như sau:  $5\% < 10\% < 40\% < 20\% < 30\%$ . Như vậy, hàm lượng perovskit tối ưu đưa lên chất mang  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (không quá cao cũng không quá thấp) sao cho đảm bảo yêu cầu số tâm hoạt tính đủ lớn và giảm thiểu được sự co cụm tâm xúc tác là hàm lượng 30%.

Các xúc tác 20 - 40%  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  được khảo sát độ bền trong điều kiện tương tự như việc khảo sát độ bền của các xúc tác  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  trong phản ứng oxy hoá m-xylene (khối lượng xúc tác là 0,1 g; tốc độ dòng 2 lít/giờ) cho kết quả trên hình 3.43. Các xúc tác có độ bền cao, gần như không thay đổi hoạt tính sau 5 giờ phản ứng liên tục.





Hình 3.43- Biến thiên độ chuyển hoá m-xylene theo thời gian trên các xúc tác 20 - 40%



## CÁC KẾT LUẬN CHÍNH CỦA LUẬN ÁN

1. Bằng phương pháp sol-gel xitrat đã tổng hợp được các hệ xúc tác perovskit  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x = 0,0-0,5$ );  $La_{0,7}A_{0,3}MnO_3$  ( $A = Sr, Ca, Mg$ ) và  $La_{0,7}Sr_{0,3}BO_3$  ( $B = Mn, Ni, Fe$ ) đơn pha, có độ tinh thể tốt ở nhiệt độ tổng hợp không cao ( $600 - 700^\circ C$ ), kích thước hạt nhỏ ( $\sim A^\circ$ ) và đặc biệt có bề mặt riêng lớn ( $27 - 36 m^2/g$ ), lớn hơn nhiều so với các công trình đã công bố trước đây.

2. Trong tất cả các mẫu perovskit được nghiên cứu, mẫu  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  là xúc tác tốt nhất cho phản ứng oxy hoá hoàn toàn m-xylene và là mẫu có bề mặt riêng lớn nhất và lượng  $\alpha$ -oxy của TPDO lớn nhất.

3. Sự thay thế đồng hình Sr, Ca, Mg cho La, và Ni, Fe cho Mn đều dẫn đến sự thay đổi lượng  $\alpha$ -oxy hấp phụ trên các mẫu perovskit và tuân theo quy luật: lượng  $\alpha$ -oxy càng tăng thì hoạt tính xúc tác càng tăng và năng lượng hoạt hoá càng giảm. Như vậy,  $\alpha$ -oxy là tác nhân xúc tác oxy hoá quan trọng trong phản ứng oxy hoá m-xylene trên perovskit. Đây là một kết quả nghiên cứu hoàn toàn mới trên các hệ perovskit cho thấy mối liên hệ chặt chẽ giữa tính chất bề mặt và hoạt tính xúc tác của vật liệu.

4. Đã nghiên cứu động học phản ứng oxy hoá hoàn toàn m-xylene trên xúc tác perovskit một cách hệ thống và đầy đủ mà trước đây chưa được nghiên cứu, nhận thấy:

- Năng lượng hoạt hoá của các mẫu có giá trị trong khoảng  $E_a = 11,5 - 15,4$  kcal/mol (khác nhau không nhiều), chứng tỏ phản ứng oxy hoá hoàn toàn m-xylene trên các xúc tác perovskit tuân theo cùng một cơ chế.

- Phương trình động học của phản ứng có dạng:  $v = k \cdot P_{m-xylene}$ , tức là phản ứng có bậc 0 đối với oxy và bậc 1 đối với m-xylene.

- Phản ứng xảy ra theo cơ chế Langmuir - Hinshelwood 2 tâm: một tâm định xứ ở  $BO_{3/2}$  (tâm B) hấp phụ oxy không khí tạo ra  $\alpha$ -oxy, m-xylene hấp phụ trên tâm khác ở  $AO_{3/2}$  (tâm A).

5. Xúc tác perovskit  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  có hoạt tính trong phản ứng oxy hoá m-xylene tốt tương đương với xúc tác quý như  $0,5\%Pt/Al_2O_3$  và hơn hẳn các xúc tác  $1\%Fe_2O_3/Bentonit$  và  $Fe/SBA-15$ . Kết quả này chứng minh khả năng thay thế các xúc tác quý bằng xúc tác perovskit trong phản ứng oxy hoá hoàn toàn m-xylene.

6. Xúc tác  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  có độ bền nhiệt cao, hầu như không bị ngộ độc bởi hơi nước (với  $12,17\% H_2O$ ) và  $SO_2$  (khi có mặt  $\leq 10^{-5}$  mol) ở nhiệt độ  $300^\circ C$ ; có độ phân tán trên chất mang  $\gamma-Al_2O_3$  khá tốt; phản ứng có hằng số tốc độ k lớn ( $\sim 804,455 \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{at}^{-1}$ ). Do đó, có thể triển khai ứng dụng trong xử lý VOCs (m-xylene, benzen, toluen,...) ở các nguồn ô nhiễm tĩnh.

## DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. **Trần Thị Thu Huyền**, Nguyễn Thị Minh Hiền, Nguyễn Hữu Phú (2005), "Tổng hợp, đặc trưng và tính chất xúc tác của perovskit  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ", *Hội nghị xúc tác và hấp phụ toàn quốc lần thứ III*, Huế, Tr. 246-253.
2. **Trần Thị Thu Huyền**, Nguyễn Thị Minh Hiền, Nguyễn Hữu Phú (2007), "Study on the preparation of perovskite oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,3; 0,5$ ) by sol – gel citrate method and their catalytic activity for m-xylene total oxidation", *Hội nghị xúc tác và hấp phụ toàn quốc lần thứ IV*, Tp. Hồ Chí Minh, Tr. 477-482.
3. **Trần Thị Thu Huyền**, Nguyễn Thị Minh Hiền, Nguyễn Hữu Phú (2007), "Nghiên cứu hoạt tính xúc tác của perovskit  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  trong phản ứng oxy hóa m-xylene", *Hội nghị xúc tác và hấp phụ toàn quốc lần thứ IV*, Tp. Hồ Chí Minh, Tr. 483-487.
4. **Trần Thị Thu Huyền**, Nguyễn Thị Minh Hiền, Nguyễn Hữu Phú (2008), "Tổng hợp và khảo sát tính chất xúc tác của các perovskit  $\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$ )", *Tạp chí Hóa học*; T46 (5A), Tr. 223-228.
5. **Trần Thị Thu Huyền**, Trần Thị Luyến, Nguyễn Thị Minh Hiền, Nguyễn Hữu Phú (2009), "Tổng hợp, đặc trưng và tính chất xúc tác của các perovskit  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{BO}_3$  ( $\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$ )", *Tạp chí Hóa học*; T.47 (2A), Tr.14-18.
6. **Trần Thị Thu Huyền**, Nguyễn Thị Minh Hiền, Nguyễn Hữu Phú (2009), "Nghiên cứu động học của phản ứng oxy hóa m-xylene trên các xúc tác perovskit  $\text{LaMnO}_3$  và  $\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$ )", *Tạp chí Hóa học*; T.47 (6A), Tr.132-136.
7. **Trần Thị Thu Huyền**, Nguyễn Thị Minh Hiền, Nguyễn Hữu Phú, "Xác định bậc và cơ chế của phản ứng oxy hóa m-xylene trên xúc tác perovskit  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ", *Hội nghị xúc tác và hấp phụ toàn quốc lần thứ V*, Tr. 862-867.
8. **Trần Thị Thu Huyền**, Nguyễn Thị Minh Hiền, Trần Thị Luyến, Nguyễn Hữu Phú (2009), "The preparation and catalytic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,2; 0,4$ ) perovskites in oxidation of m-xylene", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ các trường Đại học kỹ thuật*, 72A, Tr. 52-56.