



Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội:
Khoa học Tự nhiên và Công nghệ

Website: <https://js.vnu.edu.vn/NST>



Xác định bậc và cơ chế của phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene trên xúc tác perovskit LaMnO_3

Trần Thị Thu Huyền*, Đặng Thị Minh Huệ,
Nguyễn Thị Tuyết Mai, Trần Thị Luyên, Nguyễn Thị Lan

*Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội,
1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 7 tháng 7 năm 2018

Chỉnh sửa ngày 19 tháng 7 năm 2018; Chấp nhận đăng ngày 19 tháng 7 năm 2018

Tóm tắt: Khí m-xylene là một trong những chất ô nhiễm độc phổ biến trong các khí thải, nó được phát thải ra môi trường từ các nhà máy và các động cơ do nhiên liệu trong động cơ không cháy hết. Biện pháp hữu hiệu để loại bỏ khí m-xylene độc hại này nhằm bảo vệ môi trường là chuyển hóa hoàn toàn chúng thành CO_2 và H_2O nhờ các chất xúc tác. Perovskit LaMnO_3 là một trong các xúc tác đã được nhóm nghiên cứu chúng tôi chế tạo và khảo sát hoạt tính trong phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene thành CO_2 và H_2O . Các kết quả nhận được đã chứng tỏ perovskit LaMnO_3 có các đặc trưng xúc tác tốt như bề mặt riêng cũng như lượng α -oxy hấp phụ hóa học trên xúc tác đều lớn, vì thế xúc tác có hoạt tính xúc tác cao ở nhiệt độ phản ứng thấp. Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu tiếp để xác định bậc và cơ chế của phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene trên xúc tác này. Kết quả nghiên cứu cho thấy bậc của phản ứng theo m-xylene bằng 1, bậc của phản ứng theo oxy bằng 0 và bậc chung của phản ứng bằng 1. Các số liệu này chứng tỏ động học của phản ứng tuân theo cơ chế Langmuir – Hinshelwood.

Từ khóa: Xúc tác, perovskit, oxy hóa, m-xylene, cơ chế.

1. Mở đầu

Hiện nay, các xúc tác oxy hóa khử được sử dụng trong công nghiệp chủ yếu là các oxit phức hợp kim loại. Trong đó, các oxit phức hợp kim loại dạng perovskit chứa các kim loại chuyển tiếp như Mn, Co, Fe,... vừa có khả năng

oxy hóa các hydrocarbon và CO, vừa có khả năng khử chọn lọc NO_x nên chúng rất được quan tâm trong lĩnh vực xử lý khí thải bảo vệ môi trường [1-3]. Trong lĩnh vực xúc tác, các perovskit được quan tâm đặc biệt cho phản ứng oxy hoá hydrocarbon. Theo nghiên cứu của các tác giả [4, 5], trong cấu trúc perovskit ABO_3 , khi A được thay thế bằng La và B được thay thế bằng Mn sẽ cho perovskit LaMnO_3 có hoạt tính oxy hoá cao trong phản ứng oxy hóa các hydrocarbon.

*Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-917908895.

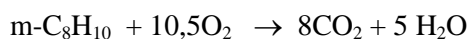
Email: tthuyendhbk@yahoo.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4761>

Trong nghiên cứu trước đây của chúng tôi, xúc tác perovskit LaMnO_3 đã được tổng hợp và khảo sát tính chất xúc tác trong phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene thành CO_2 và H_2O [6]. Kết quả nghiên cứu cho thấy, các xúc tác đều có những đặc trưng xúc tác tốt (bề mặt riêng cũng như lượng α -oxy hấp phụ hóa học trên xúc tác đều lớn), vì thế xúc tác có hoạt tính cao trong phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene ở nhiệt độ thấp. Trong báo cáo này, chúng tôi nghiên cứu tiếp để xác định bậc và cơ chế của phản ứng này. Kết quả nghiên cứu cho thấy, bậc của phản ứng theo m-xylene bằng 1 và bậc của phản ứng theo oxy bằng 0. Các số liệu này chứng tỏ động học của phản ứng tuân theo cơ chế Langmuir – Hinshelwood. Các nghiên cứu về động học để xác định bậc và cơ chế của phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene trên xúc tác perovskit LaMnO_3 cho đến nay chưa thấy có công trình nào công bố.

2. Thực nghiệm

Phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene được biểu diễn bằng phương trình hóa học sau:



Tốc độ của phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene được biểu diễn qua công thức:

$$v = k' \cdot P_{m\text{-xylene}}^m \cdot P_{\text{oxy}}^n \quad (1)$$

Trong đó, v là tốc độ phản ứng thực nghiệm (mmol/g.h); k' là hằng số tốc độ của phản ứng; $P_{m\text{-xylene}}$ và P_{oxy} là áp suất riêng phần của m-xylene và của oxy (mmHg); m, n : bậc riêng của phản ứng theo m-xylene và oxy.

Việc nghiên cứu để xác định bậc và cơ chế của phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene trên xúc tác perovskit LaMnO_3 được thực hiện trong miền động học ở khoảng nhiệt độ phản ứng từ 200 - 300°C. Kết quả khảo sát tìm miền động học này đã được chúng tôi nghiên cứu và tìm được ở [7].

2.1. Xác định bậc của phản ứng theo m-xylene

Để xác định bậc của phản ứng theo m-xylene (m), phản ứng được thực hiện trong điều kiện

áp suất riêng phần của oxy trong hỗn hợp phản ứng được giữ không đổi. Do đó, biểu thức (1) có thể viết thành:

$$v = k \cdot P_{m\text{-xylene}}^m \quad (2); \text{ với } k = k' \cdot P_{\text{oxy}}^n$$

Xây dựng đồ thị $v = f(P_{m\text{-xylene}})$ theo (2) sẽ xác định được giá trị gần đúng của m .

Biến đổi biểu thức (2), có:

$$\ln v = m \ln P_{m\text{-xylene}} + \ln k \quad (3)$$

Lập đồ thị $\ln v = f(\ln P_{m\text{-xylene}})$ sẽ xác định được chính xác giá trị m .

2.2. Xác định bậc của phản ứng theo oxy

Để xác định bậc của phản ứng theo oxy (n), phản ứng được thực hiện trong điều kiện áp suất riêng phần của m-xylene trong hỗn hợp phản ứng được giữ không đổi. Vì vậy, biểu thức (1) có thể viết thành:

$$v = k \cdot P_{\text{oxy}}^n \quad (4); \text{ với } k = k' \cdot P_{m\text{-xylene}}^m$$

Xây dựng đồ thị $v = f(P_{\text{oxy}})$ theo (4) sẽ xác định được giá trị của n .

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Xác định bậc 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 và áp suất riêng phần của m-xylene. Áp suất riêng phần của m-xylene trong dòng khí phản ứng được thay đổi ở các giá trị 1,6456 mmHg; 5,7439 mmHg và 8,7465 mmHg; áp suất riêng phần của oxy trong dòng khí phản ứng được giữ không đổi; phản ứng xảy ra trong miền động học ở các nhiệt độ phản ứng từ 200°C đến 300°C. Kết quả về sự khảo sát này được trình bày trên hình 1. Tất cả các đồ thị hầu như đều có dạng đường thẳng tuyến tính, tức là tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với áp suất riêng phần của m-xylene. Từ biểu thức (2), có thể suy ra bậc của phản ứng theo m-xylene là 1 ($m \sim 1$).

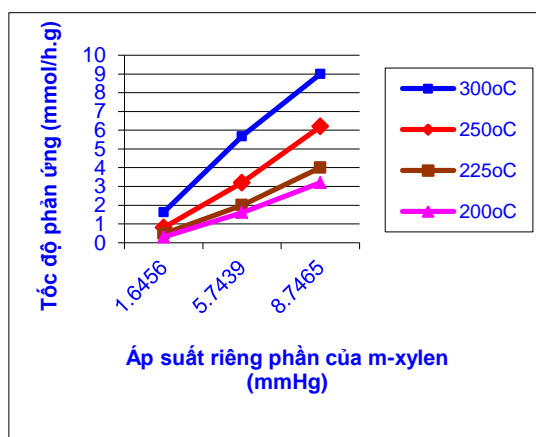
Xây dựng đồ thị $\ln v - \ln P_{m\text{-xylene}}$ sẽ xác định được chính xác giá trị bậc của phản ứng theo m-xylene ở các nhiệt độ khác nhau.

Hình 2 là đồ thị biểu diễn mối quan hệ $\ln v - \ln P_{m\text{-xylen}}$ ở hai nhiệt độ phản ứng là 200°C và 300°C tương ứng với các giá trị bậc phản ứng xác định được là 1,06 và 0,88. Vẽ đồ thị $\ln v - \ln P_{m\text{-xylen}}$ tương tự như vậy ở các nhiệt độ phản ứng 225°C và 250°C, thu được kết quả các giá trị bậc của phản ứng theo m-xylen (m) trong bảng 1.

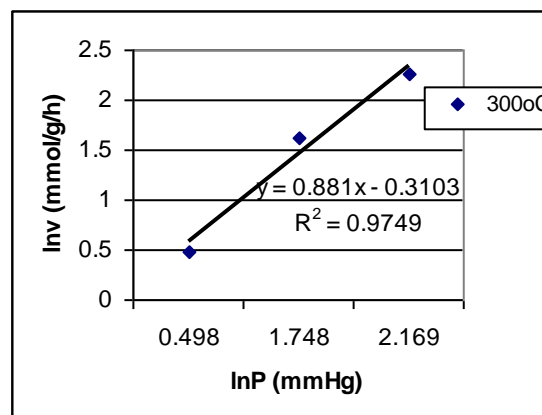
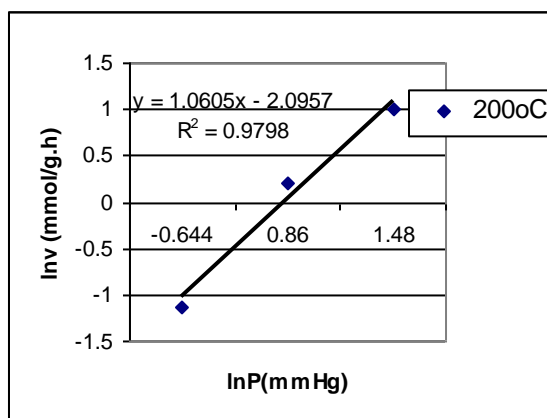
Bảng 1. Kết quả xác định bậc của phản ứng theo m-xylen

Nhiệt độ (°C)	200	225	250	300
m	1,06	1,07	0,90	0,88

Như vậy, có thể coi bậc của phản ứng theo m-xylen xảy ra trong miền động học là 1.

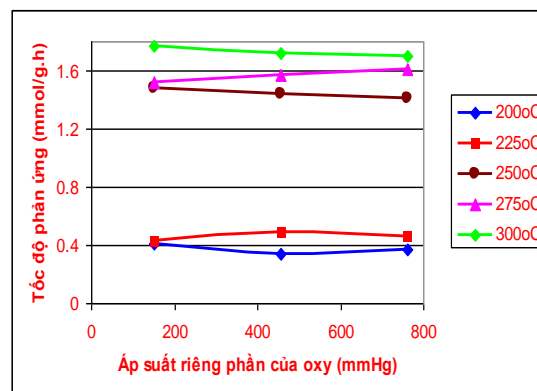


Hình 1. Biến thiên tốc độ phản ứng oxy hóa m-xylen theo áp suất riêng phần của m-xylen.



Hình 2. Đồ thị biểu diễn quan hệ $\ln v - \ln P_{m\text{-xylen}}$ ở 200°C và 300°C.

3.2. Xác định bậc phản ứng theo oxy



Hình 3. Biến thiên tốc độ phản ứng oxy hóa m-xylen theo áp suất riêng phần của oxy.

Để xác định bậc của phản ứng theo oxy trong phản ứng oxy hóa m-xylen trên xúc tác LaMnO_3 , khảo sát mối quan hệ giữa tốc độ phản ứng và áp suất riêng phần của oxy trong dòng khí phản ứng được thay đổi ở các giá trị 150,4 mmHg, 454,4 mmHg và 758,4 mmHg, áp suất riêng phần của m-xylen trong dòng khí phản ứng được giữ không đổi, phản ứng xảy ra trong miền động học ở các nhiệt độ phản ứng từ 200°C đến 300°C. Kết quả sự khảo sát này được trình bày trên hình 3. Tất cả các đồ thị hầu như đều có dạng đường thẳng nằm ngang; khi áp suất của oxy thay đổi từ 150,4 - 758,4 mmHg thì tốc độ phản ứng hầu như không đổi, tức là

tốc độ phản ứng hầu như không phụ thuộc vào áp suất riêng phần của oxy, do đó theo biểu thức (4), có $v = k \cdot P_{\text{oxy}}^n = \text{const}$, tức là bậc của phản ứng theo oxy là 0 ($n = 0$).

3.3. Đề nghị cơ chế hình thức cho phản ứng

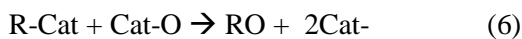
Từ kết quả thực nghiệm, phương trình động học của phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene trên xúc tác perovskit LaMnO_3 là:

$$v = k' \cdot P_{\text{m-xylene}}^1 \cdot P_{\text{oxy}}^0 \quad \text{hay} \quad v = k \cdot P_{\text{m-xylene}} \quad (5)$$

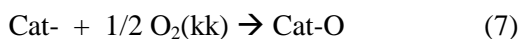
nghĩa là, bậc của phản ứng theo m-xylene bằng 1, theo oxy bằng 0 và bậc chung của phản ứng bằng 1.

Để chứng minh cho sự phù hợp giữa phương trình động học thực nghiệm và các cơ chế phản ứng xúc tác đề nghị, ở đây đã vận dụng ba cơ chế để lựa chọn cơ chế phù hợp cho phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene trên xúc tác LaMnO_3 : cơ chế Langmuir - Hinshelwood, cơ chế Mars -Van - Kreevelen và cơ chế Reald-Eley.

Theo cơ chế Mars -Van - Kreevelen [8], tác nhân phản ứng R (m-xylene) được hấp phụ trên bề mặt xúc tác, sau đó tác dụng với oxy mạng lưới của chất xúc tác rắn như sau:



Sau đó:

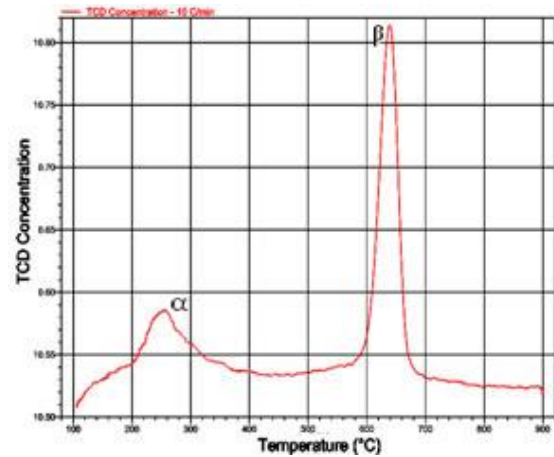


Trong đó, R-Cat là phức hấp phụ của tác nhân phản ứng R với tâm bề mặt chất xúc tác Cat-; Cat-O là liên kết giữa oxy mạng lưới và chất xúc tác rắn.

Phản ứng (7) là phản ứng hoàn nguyên oxy mạng lưới bằng oxy không khí (môi trường phản ứng).

Phản ứng (6) phải xảy ra ở nhiệt độ thích hợp, nghĩa là ở nhiệt độ vừa đủ để phân cắt đồng thời R-Cat và Ca-O, tạo thuận lợi cho phản ứng là kết thành RO. Hay nói một cách khác pic khử oxy mạng lưới β -oxy trên phổ TPDO của oxit phải nằm trong vùng nhiệt độ phản ứng tối ưu. Tức là theo cơ chế này thì phản ứng phải có sự tham gia của oxy mạng lưới của xúc tác LaMnO_3 , xúc tác nhường oxy

mạng lưới cho phản ứng oxy hóa, sau đó được hoàn nguyên lại bằng oxy không khí.



Hình 4. Phổ TPDO của perovskit LaMnO_3 .

Từ phổ TPDO của của xúc tác LaMnO_3 (hình 4), nhận thấy pic khử oxy hấp phụ hoá học α -oxy của LaMnO_3 xảy ra ở nhiệt độ khá thấp khoảng 200-300°C, còn pic phân cắt liên kết oxy mạng lưới β -oxy của LaMnO_3 xảy ra ở nhiệt độ cao khoảng 600 - 700°C. Trong khi đó, phản ứng oxy hoá hoàn toàn m-xylene trên xúc tác LaMnO_3 xảy ra chủ yếu trong khoảng nhiệt độ 200 - 300°C. Do đó, có thể cho rằng, trong trường hợp này, oxy mạng lưới của LaMnO_3 không tham gia vào phản ứng oxy hoá, chỉ oxy hấp phụ hoá học dạng α -oxy đóng vai trò oxy hoá chủ yếu. Tức là phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene trên xúc tác LaMnO_3 không tuân theo cơ chế Mars -Van - Kreevelen.

Theo cơ chế Reald-Eley [8], phản ứng chỉ xảy ra khi một trong hai khí tham gia phản ứng là m-xylene hoặc oxy được hấp phụ hóa học trên các tâm xúc tác của LaMnO_3 , chất còn lại ở pha khí tác dụng trực tiếp vào tiểu phân hấp phụ bề mặt để tạo ra sản phẩm. Trong phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene trên xúc tác LaMnO_3 , trên phổ TPDO của LaMnO_3 (hình 4) cho thấy, cả m-xylene và oxy đều được hấp phụ trên các tâm xúc tác của LaMnO_3 . Do đó, có thể kết luận phản ứng oxy hóa hoàn toàn m-xylene trên xúc tác LaMnO_3 cũng không tuân theo cơ chế Reald-Eley.

Giả thiết rằng, phản ứng oxy hoá hoàn toàn m-xylen trên xúc tác LaMnO_3 xảy ra theo cơ chế Langmuir - Hinshelwood với giả thiết m-xylen và oxy hấp phụ trên hai loại tâm khác nhau, và do đó không cạnh tranh lẫn nhau. Do đó theo [8], ta có: $v = k' \cdot \theta_{m\text{-xylen}} \cdot \theta_{\text{oxy}}$ (8); với $\theta_{m\text{-xylen}}$ và θ_{oxy} là phần bề mặt bị hấp phụ bởi m-xylen và oxy; k' là hằng số tốc độ của phản ứng.

Theo phương trình Langmuir, ta có:

$$\theta_{m\text{-xylen}} = \frac{K_x \cdot P_{m\text{-xylen}}}{1 + K_x \cdot P_{m\text{-xylen}}} \quad (\text{với } K_x = K_{m\text{-xylen}})$$

$$\text{và } \theta_{\text{oxy}} = \frac{K_{\text{oxy}} \cdot P_{\text{oxy}}}{1 + K_{\text{oxy}} \cdot K_{\text{oxy}}}$$

$$\text{Do đó: } v = k' \frac{K_x \cdot P_{m\text{-xylen}}}{1 + K_x \cdot P_{m\text{-xylen}}} \cdot \frac{K_{\text{oxy}} \cdot P_{\text{oxy}}}{1 + K_{\text{oxy}} \cdot P_{\text{oxy}}} \quad (9)$$

Dựa trên điều kiện thực nghiệm, có thể cho rằng: $K_x \cdot P_{m\text{-xylen}} \ll 1$ (áp suất riêng phần của m-xylen không lớn) và $K_{\text{oxy}} \cdot P_{\text{oxy}} \ll 1$ (áp suất riêng phần của oxy rất lớn), nên (9) trở thành:

$$v = k' \cdot K_x \cdot P_{m\text{-xylen}} = k \cdot P_{m\text{-xylen}} \quad (10)$$

(với $k = k' \cdot K_x$).

Biểu thức (10) hoàn toàn trùng với biểu thức tốc độ thực nghiệm (5). Như vậy, có thể kết luận rằng phản ứng oxy hoá hoàn toàn m-xylen trên xúc tác perovskit LaMnO_3 xảy ra theo cơ chế Langmuir - Hinshelwood.

4. Kết luận

Như vậy, phản ứng oxy hoá hoàn toàn m-xylen bằng oxy không khí trên xúc tác perovskit LaMnO_3 là phản ứng bậc 1 đối với m-xylen, bậc 0 đối với oxy không khí, phản ứng có bậc chung bằng 1 và xảy ra theo cơ chế Langmuir - Hinshelwood. Trong phản ứng này, m-xylen hấp phụ trên xúc tác perovskit

LaMnO_3 và phản ứng bề mặt với oxy, hấp phụ hóa học trên một họ tâm khác đối với tâm hấp phụ m-xylen. Do đó phản ứng xảy ra thuận lợi hơn ở nhiệt độ thấp.

Tài liệu tham khảo

- [1] Penã M.A and Fierro J.L.G (2001), "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxide", Chem. Rev, 101, pp 1981-2018.
- [2] Seiyama T., Yamazoe N. and Eguchi K. (1985), "Characterization and Activity of some Mixed Metal Oxide Catalysts", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 24, pp. 19-27.
- [3] Van Santen R. A., Neurock M. (2006), Molecular Heterogeneous catalysis, Wiley – VCH, pp.62-244.
- [4] Petrovics, Terlecki - Baricevic A., Karanovic Lj., Kirilov - Stefanov P., Zdujic M., Dondur V., Paneva D., Mitov I., Rakic V. (2008), "LaMO₃ (M = Mg, Ti, Fe) perovskite type oxides: Preparation, Characterization and Catalytic Properties in Methane deep Oxidation", Appl. Catal. B, Env., 79, pp. 186-198.
- [5] Spinicci R., Tofanari A., Faticanti M., Pettiti I. and Porta P. (2001), "Hexane Total Oxidation on LaMO₃ (M = Mn, Co, Fe) perovskite-type oxides", J. Mole. Catal., 176, pp. 247-252.
- [6] Trần Thị Thu Huyền, Nguyễn Thị Minh Hiền, Nguyễn Hữu Phú (2006), "Study on the preparation of perovskite oxides La_{1-x}Sr_xMnO₃ (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.
- [7] Trần Thị Thu Huyền, Nguyễn Thị Minh Hiền, Nguyễn Hữu Phú (2009), "Nghiên cứu động học của phản ứng oxi hóa hoàn toàn m-xylen trên các xúc tác perovskit LaMnO₃ và La_{0,7}A_{0,3}MnO₃ (A = Sr, Ca, Mg)", Tạp chí Hóa học, T.47 (6A), Tr 132-136.
- [8] Geoffrey C. Bond, Catherine Louis, David T. Thompson (2006), "Catalysis by Gold", Catalytic Science Series-Vol.6.

The Reaction Order and Kinetics of Total Oxidation Reaction of M-xylene over LaMnO₃ Perovskite Catalyst

Tran Thi Thu Huyen, Dang Thi Minh Hue,
Nguyen Thi Tuyet Mai, Tran Thi Luyen, Nguyen Thi Lan

*Institute of Chemical Technology, Hanoi University of Science and Technology,
1 Dai Co Viet, Hai Ba Trung, Hanoi, Vietnam*

Abstract: M-xylene, one of the popular toxic pollutants in exhaust gases, is emitted into the environment from factories and engines. The best solution for removing m-xylene to protect the environment is completely transforming it into CO₂ and H₂O by catalysts. Perovskite of LaMnO₃ is one of the catalysts that was synthesized and studied for its catalytic properties in a total oxidation reaction of m-xylene in a previous report by the authors. The results showed that the LaMnO₃ perovskite had good catalytic characterizations such as large surface area and big amount of α -oxygen adsorbed on the catalyst; more specifically, LaMnO₃ perovskite exhibited a good catalytic activity in a total oxidation of m-xylene at a relatively low reaction temperature. This study determines the reaction order and kinetics of this reaction. The results show that the reaction order with respect to m-xylene was 1; to oxygen, zero, and the general order of reaction was 1. These data show that the pathway of the named reaction followed the Langmuir–Hinshelwood mechanism.

Keywords: Catalyst, perovskite, oxidation, m-xylene, kinetics