

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ NO_x (de NO_x) BẰNG XÚC TÁC OMS-2 VÀ OMS-2 BIẾN TÍNH BẠC KIM LOẠI (Ag-OMS-2)

DIỆP KHANH^(*)
 LÊ THỊ ANH PHƯƠNG^(**)
 PHẠM HOÀ SƠN^(***)
 ĐẶNG XUÂN DỤ^(****)

TÓM TẮT

Trong bài báo này, quá trình khử NO_x (de NO_x) sử dụng xúc tác OMS-2 và Ag-OMS-2 đã được nghiên cứu. Xúc tác OMS-2 và Ag-OMS-2 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt và trao đổi ion. Vật liệu xúc tác tạo thành bằng phương pháp đặc trưng nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ hồng ngoại (IR). Hoạt tính của xúc tác được đánh giá bằng phương pháp phản ứng bề mặt theo chương trình nhiệt độ (TPSR). Kết quả cho thấy độ chuyển hoá của NO_x trên xúc tác Ag-OMS-2 ở 260oC là 54%.

Từ khoá: OMS-2, Ag-OMS-2, khử NO_x , xúc tác ba hướng

ABSTRACT

In this paper, the removal of NO_x (de NO_x) by means of the OMS-2 and Ag-OMS-2 catalysts was investigated. The OMS-2 and Ag-OMS-2 catalysts were synthesized by the hydrothermal and ion exchange methods. These synthesized catalytic materials were characterized by the X-ray diffraction (XRD) and the infrared spectra (IR). Besides, the catalytic activities were performed by using the temperature programmed surface reaction (TPSR). The results showed that the NO_x conversion with the Ag-OMS-2 catalyst was measured 54% at 260oC.

Key words: OMS-2, Ag-OMS-2, de NO_x , three-way catalyst

1. MỞ ĐẦU

Đa phần các oxit của nitơ (NO_x) là những chất khí độc hại. Đối với con người, NO_x là tác nhân gây ra các bệnh về đường hô hấp như viêm phổi và viêm phế quản. Đối với môi trường, NO_x là tác nhân gây mưa axit và phá huỷ tầng ozon của khí quyển bằng các phản ứng quang hoá. Các ngành công nghiệp có sử dụng các lò đốt ngày càng nhiều như: nhà máy nhiệt điện, lò đốt rác thải,.. và các phương tiện giao thông chạy bằng động cơ đốt trong là các nguồn phát thải NO_x chủ yếu ra môi trường. Nồng độ của NO_x được thải ra từ

đốt. Nhiệt độ đốt càng cao thì lượng NO_x sinh ra càng lớn. Ở 500°C, lượng NO_x sinh ra khoảng 2 ppm, khi nhiệt độ đốt là 1500°C thì nồng độ của NO_x sinh ra có thể lên tới 3700 ppm [7]. Nghiên cứu loại bỏ NO_x (de NO_x) là một vấn đề rất cấp thiết trong lĩnh vực bảo vệ môi trường hiện nay. Theo lý thuyết thì việc khử NO_x thành N_2 có thể được tiến hành theo các phương pháp sau [1]: Khử trực tiếp với tác nhân khử là amoniac và urê không dùng xúc tác (1). Khử chọn lọc có xúc tác với tác nhân khử là amoniac, urê, hydrocacbon hay CO (2). Phân huỷ trực tiếp có xúc tác, không sử dụng chất khử (3).

(*) (**)^(*)ThS, Đại học Bà Rịa – Vũng Tàu.

(***)^(***)ThS, Viện Khoa học Công nghệ Việt Nam.

(****)^(****)ThS, Đại học Sài Gòn.

động cơ phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ là hướng nghiên cứu được quan tâm nhất trong việc xử lý NO_x có trong khí thải của động cơ đốt trong. Hệ xúc tác 3 - hướng (*Three way Catalyst, hướng 1: 2NO_x → xO₂ + N₂; hướng 2: 2CO + O₂ → 2CO₂; hướng 3: C_xH_{2x+2} + [(3x+1)/2]O₂ → xCO₂ + (x+1)H₂O*) đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi cho các xe sử dụng động cơ xăng có môi trường đốt nghèo oxy (lean-burn), với hiệu quả xử lý NO_x rất cao. Tuy nhiên, đối với động cơ diesel có môi trường đốt giàu oxy (rich-burn) thì hệ xúc tác 3-hướng không còn hoạt động hiệu quả nữa vì trong điều kiện dư oxy thì phản ứng khử của NO_x rất khó xảy ra.

Quá trình khử NO_x thành N₂ trong điều kiện dư oxy với chất khử propen đã được nghiên cứu trên các hệ xúc tác zeolit có biến tính thêm các kim loại quý với kết quả thu được rất khả quan. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của các hệ xúc tác trên cơ sở zeolit này thường có độ bền nhiệt thấp và dễ bị mất hoạt tính khi có mặt hơi nước và SO₂ trong thành phần khí thải [8]. Đối với các hệ xúc tác γ-Al₂O₃ biến tính bạc (Ag) thì kết quả thu được cho hiệu suất chuyển hoá NO_x thành N₂ trên 90%. Tuy nhiên, vùng nhiệt độ phản ứng của hệ còn khá cao, khoảng 400°C - 500°C, nên rất khó triển khai áp dụng vào thực tế [7].

Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành khảo sát hoạt tính khử NO_x bằng chất khử propen trong điều kiện dư oxy trên xúc tác OMS-2 và OMS-2 được biến tính Ag nhằm tìm ra một hệ xúc tác có khả năng chuyển hoá NO_x cao, ở vùng nhiệt độ thấp.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất, dụng cụ

AgNO₃ là sản phẩm tinh khiết của Merck. Các hoá chất khác như: MnSO₄.H₂O, KMnO₄, HNO₃,... được dùng ở dạng tinh khiết phân tích. Autoclave, tủ nung, máy khuấy từ... được sử dụng cho thí nghiệm.

Những năm gần đây, phương pháp (2)

2.2. Phương pháp thực nghiệm

2.2.1. Phương pháp tổng hợp vật liệu xúc tác

Xúc tác OMS-2 được tổng hợp theo phương pháp hồi lưu nhiệt [3]: Cho lần lượt 30 ml dung dịch chứa 8,80 g MnSO₄.H₂O và 100 ml dung dịch chứa 5,89 g KMnO₄ vào cốc 500 ml khuấy mạnh. Điều chỉnh pH của hỗn hợp về pH = 1, sử dụng dung dịch HNO₃ đậm đặc. Hỗn hợp phản ứng sau khi khuấy đều được cho vào autoclave. Phản ứng được tiến hành ở điều kiện 100 °C, trong 24 giờ. Hỗn hợp sau phản ứng được lọc, rửa và sấy khô ở 120°C trong 16 giờ.

Xúc tác Ag-OMS-2 được tổng hợp bằng phương pháp trao đổi nóng chảy ở 250°C giữa xúc tác OMS-2 với dung dịch AgNO₃ [2]: Chuẩn bị 20 ml dung dịch AgNO₃ 1M trong cốc thuỷ tinh 100 ml, cân chính xác 2,0 g xúc tác OMS-2 cho vào dung dịch trên. Khuấy đều rồi tiến hành nung ở 150°C trong 3 giờ, sau đó nâng nhiệt độ lên 250°C và giữ ở nhiệt độ này trong 12 giờ tiếp theo. Hỗn hợp sản phẩm sau phản ứng được để nguội, rửa sạch rồi sấy khô ở 120°C trong 16 giờ.

2.2.2. Các phương pháp đặc trưng cấu trúc và hoạt tính của xúc tác

Các mẫu xúc tác OMS-2 và Ag-OMS-2 được khảo sát đặc tính trên máy XRD - Siemens D5000, Đức, sử dụng ống phát tia CuK_α (1,5406 angstrom), điện áp 40 kV, cường độ dòng ống phát 40 mA, góc quét 2θ thay đổi từ 0 ÷ 70 độ, tốc độ quét 0,2 độ/phút. Phổ IR của các mẫu được xác định ghi trên máy Equinox 55 của hãng Bruker tại phòng phân tích Hoá lí, Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng – Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam tại thành phố Hồ Chí Minh. Hoạt tính khử NO_x của xúc tác được khảo sát trên thiết bị chuyên dùng cho deNO_x, sử dụng đầu dò hồng ngoại và đầu dò FID của sắc ký khí Siemens, Đức, có khả năng ghi nhận đồng thời biến thiên

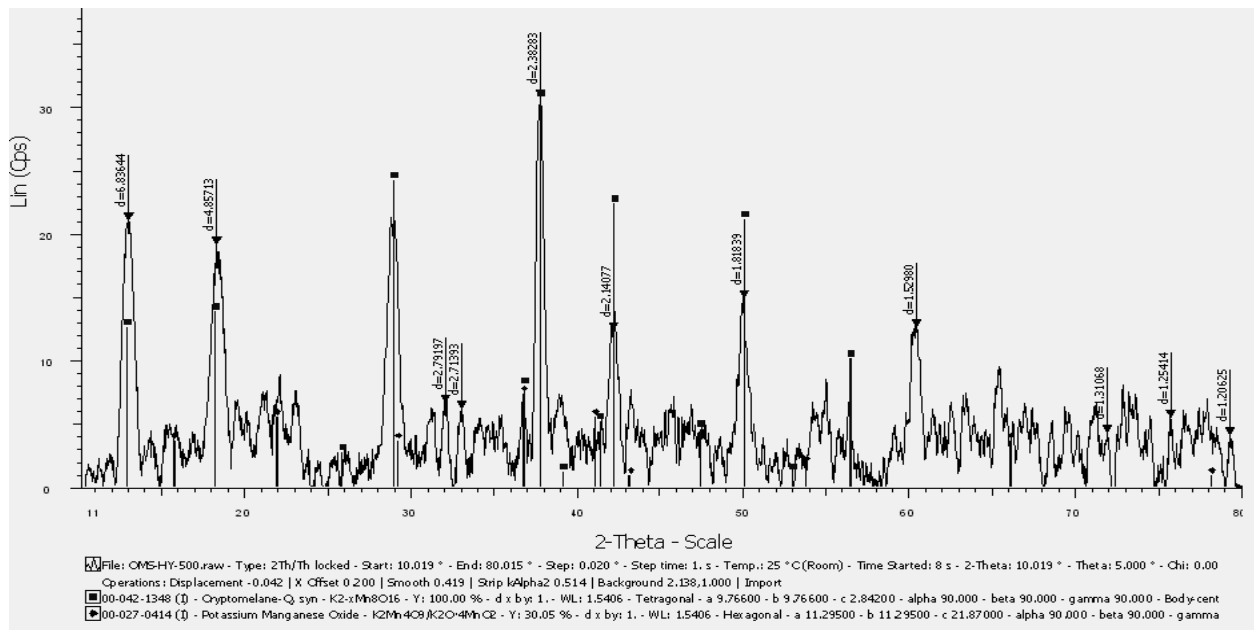
nồng độ của hydrocarbon (C_3H_6), NO, NO_2 , CO, CO_2 và N_2O .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

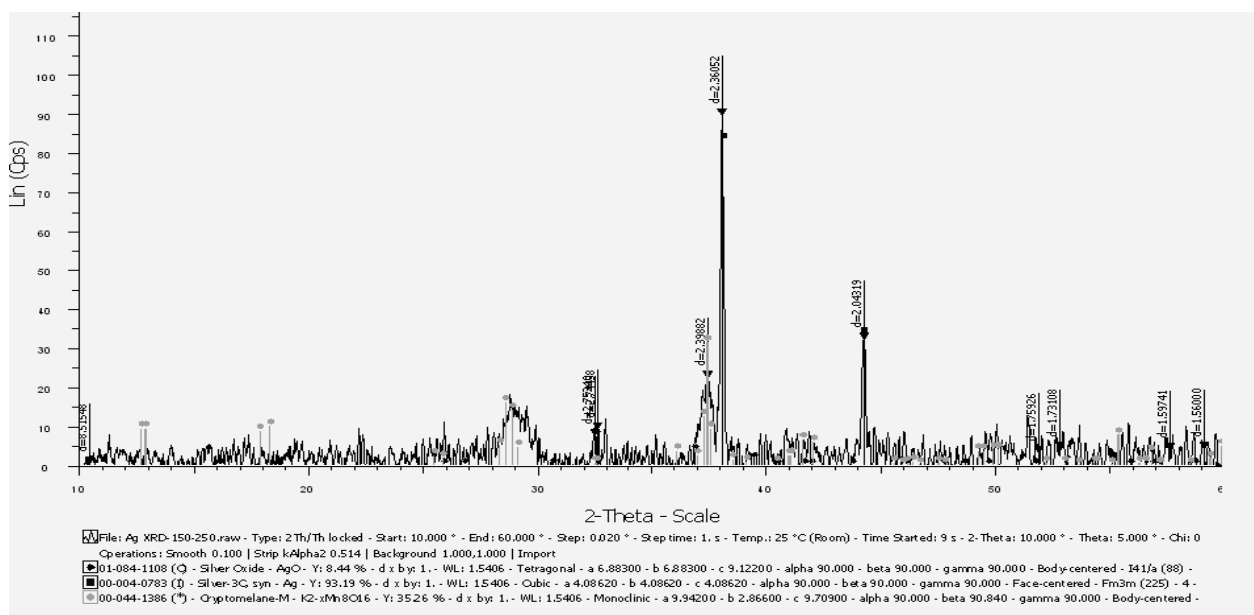
3.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)

Kết quả từ giản đồ XRD (hình 1 và hình 2) cho thấy các nhiễu xạ ở góc $2\theta = 12,8; 18,2; 28,7; 37,8; 42,5; 50,5; 60,3;$

65,9 và 69,5 độ đặc trưng cho vật liệu OMS-2 [4]. Đối với mẫu xúc tác Ag-OMS-2 có sự xuất hiện thêm hai nhiễu xạ tại 38,2 và 44,4 độ đặc trưng của dạng Ag^0 và một số nhiễu xạ đặc trưng cho oxit bạc (Ag_2O) với cường độ rất nhỏ [2].



Hình 1: Giản đồ XRD của xúc tác OMS-2

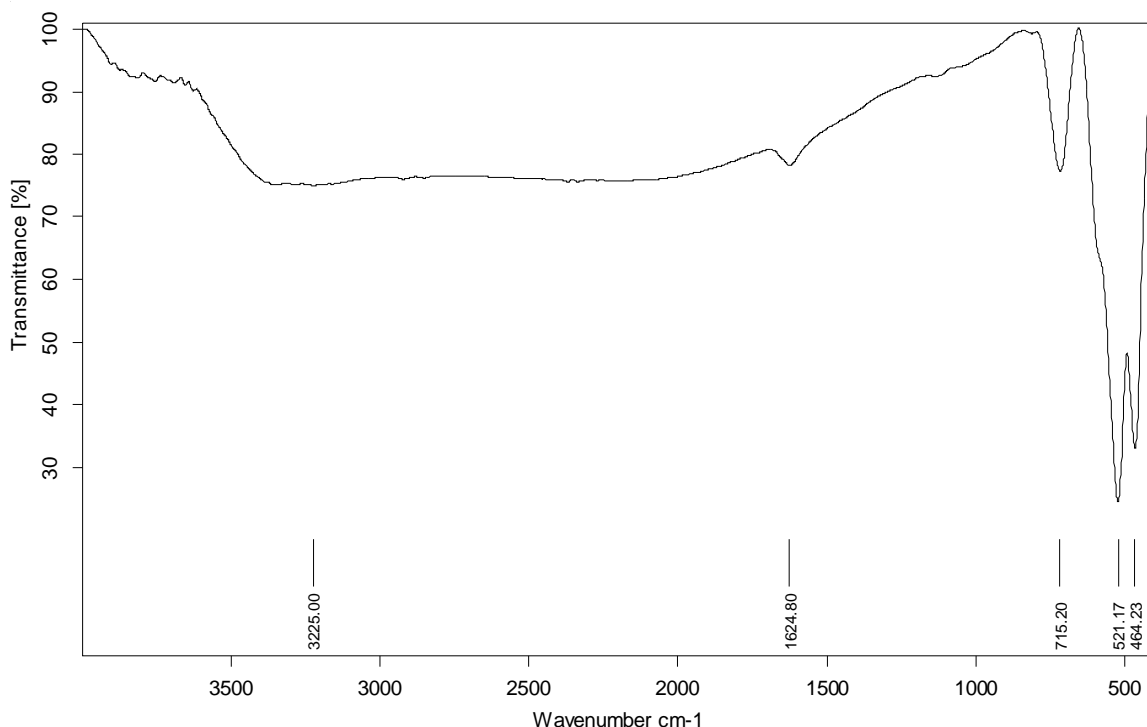


Hình 2: Giản đồ XRD của xúc tác Ag-OMS-2

3.2. Phổ IR

Phổ IR của xúc tác OMS-2 (hình 3) có 3 dải hấp phụ đặc trưng của cryptomelan tại các pic : 473, 531 và 706 cm^{-1} . Trong đó, pic 473 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết Mn-O trong bát diện MnO_6 ; pic 531 đặc trưng

cho dao động chuyển động của bộ khung; pic 706 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị bất đối xứng của liên kết Mn-O-Mn bên trong bát diện. Bên cạnh đó, còn có pic uốn, có cường độ thấp ở vùng 1700-1550 cm^{-1} cho thấy nước chiếm một vị trí nhỏ và không xác định trong cấu trúc tinh thể [3, 4].



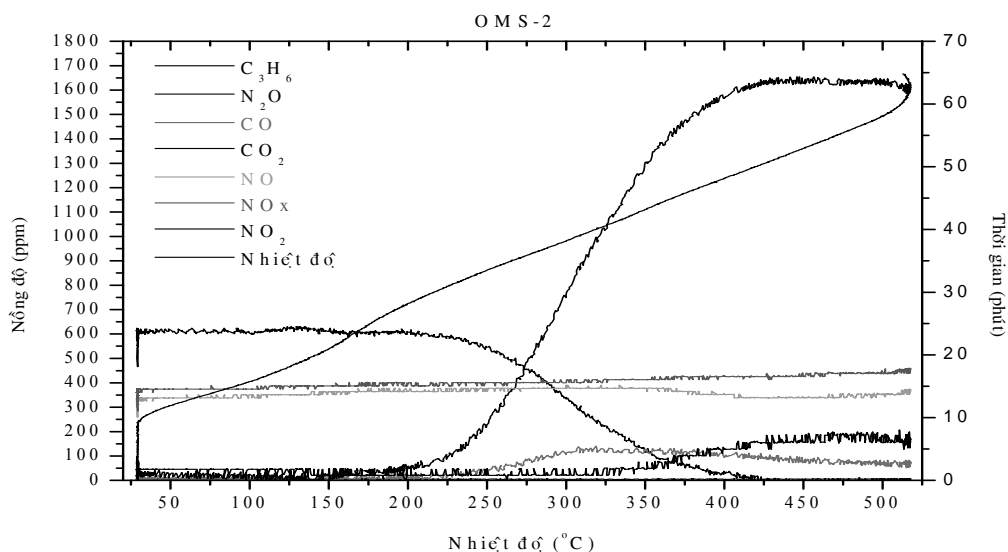
Hình 3: Phổ IR của mẫu xúc tác OMS-2

3.3. Giảm độ TPSR

Phản ứng khử NO_x được tiến hành trong điều kiện giả lập môi trường khí thải của động cơ ô tô chạy bằng diesel có dung tích xi-lanh < 2000 cc theo mô hình nghiên cứu ở tài liệu [6,7], với hỗn hợp phản ứng gồm: 340 ppm NO_x (308 ppm NO + 32 ppm NO_2) + 580 ppm C_3H_6 + 6% O_2 + N_2 cân bằng. Lưu lượng dòng thể tích qua mẫu xúc tác $Q = 15000 \text{ mL/giờ}$, tốc độ dòng thể

tích $SV = \frac{Q}{V} = \frac{15000}{0.1} = 150.000 \text{ h}^{-1}$. Phản

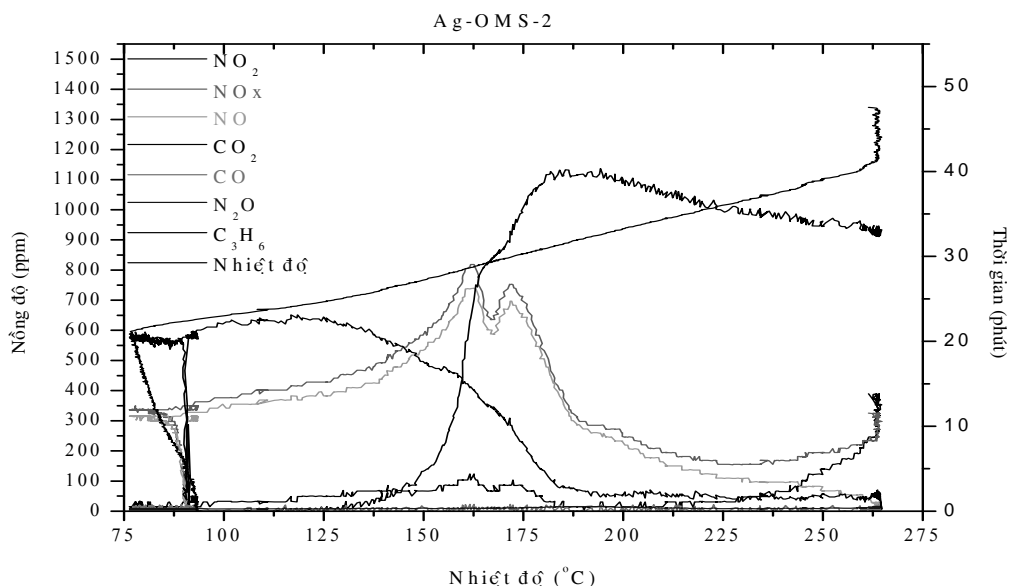
ứng được khảo sát từ nhiệt độ phòng cho tới khoảng 500°C, tốc độ nâng nhiệt là 10°C/phút, áp suất 1,0 atm, lượng xúc tác cần dùng là 50 mg - tương ứng với thể tích là 0,1 ml. Xúc tác được hoạt hoá trong dòng không khí ở 500°C trong 2 giờ trước khi tiến hành khảo sát.



Hình 4: TPSR trên xúc tác OMS-2

TPSR của xúc tác OMS-2 (hình 4) cho thấy xúc tác OMS-2 thể hiện khả năng oxi hoá mạnh, không thể hiện hoạt tính khử NO_x . Ở 200°C, ta thấy C_3H_6 đã bắt đầu bị oxi hoá mạnh hoàn toàn chuyển hoá thành CO_2 . Tại nhiệt độ 420°C, nồng độ CO_2 đạt lớn nhất ~ 1650 ppm. Hàm lượng CO tạo thành chiếm lượng nhỏ khoảng 100 ppm ở

310°C. Ngoài ra, còn có sự bắt đầu chuyển hoá của NO thành NO_2 ở 340°C và đến 469°C thì đạt hàm lượng khoảng 200 ppm. Kết quả này là hợp lý vì theo cơ chế xúc tác ba chức năng của tác giả Djéga và cộng sự thì một xúc tác có tính oxi hoá quá mạnh khó có thể thể hiện hoạt tính khử NO_x [5, 6].



Hình 5: TPSR trên xúc tác Ag-OMS-2

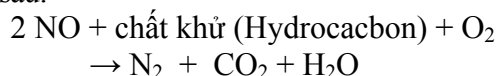
TPSR của xúc tác Ag-OMS-2 (hình 5) cho thấy nhiệt độ của các phản ứng xảy ra trên xúc tác này là khá thấp, từ 130°C –

250°C. Ở nhiệt độ 125°C, C_3H_6 bắt đầu chuyển hoá và CO_2 cũng bắt đầu được tạo ra. Lượng CO_2 tạo thành cao nhất ở 225°C,

khoảng 1100 ppm, lượng C₃H₆ còn lại là khoảng 75 ppm. Các pic hấp phụ của C₃H₆, NO và NO_x là khá lớn ở nhiệt độ 80°C. Ở nhiệt độ 160°C và 175°C có sự xuất hiện hai pic của NO và NO_x với cường độ lớn và hai pic của NO₂ với cường độ nhỏ. Theo nghiên cứu của tác giả Lê Văn Tiệp, Djéga cùng các đồng sự thì sự hiện diện của pic hấp phụ và giải hấp này là dấu hiệu cho thấy sẽ có hoạt tính khử NO_x xảy ra [7]. Thực tế trên giản đồ TPSR của xúc tác này cho thấy sự khử NO_x tạo thành N₂ xảy ra ở vùng nhiệt độ từ 185 °C – 260°C với độ chuyển hoá khoảng 54%. Ngoài ra, sản phẩm phụ của quá trình khử chỉ có CO₂, không có sự tạo thành các sản phẩm CO, N₂O, NO₂. Điều này chứng tỏ toàn bộ hàm lượng propen (C₃H₆) đã được sử dụng vào mục đích deNO_x. Quá trình khử NO_x thành N₂ kết thúc khi nhiệt độ vượt qua 260°C, lúc này chỉ có phản ứng oxi hoá NO thành NO₂ trong dòng khí oxy và lượng CO₂ sinh ra giảm.

Theo nhận định của chúng tôi, sự deNO_x xảy ra trên xúc tác Ag-OMS-2 có thể do sự

hiện diện của bạc kim loại dưới dạng Ag⁰ và dạng Ag₂O trên bề mặt xúc tác. Các tâm bạc này xúc tiến cho quá trình khử NO_x theo cơ chế xúc tác ba chức năng. Tâm OMS-2 đảm nhận vai trò oxi hoá NO thành NO₂, tâm Ag và Ag₂O oxi hoá êm dịu hydrocacbon (C₃H₆) thành hợp chất oxygenate (C_xH_yO_z) với sự tham gia của NO₂. Cũng chính tâm Ag, Ag₂O này và một phần các tâm axit của OMS-2 xúc tiến cho phản ứng giữa NO với C_xH_yO_z để cho ra N₂, CO_x và H₂O. Phản ứng tổng quát như sau:



4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu xúc tác OMS-2 đã được tổng hợp và biến tính thành công bằng phương pháp trao đổi nóng chảy tạo ra Ag-OMS-2. Vật liệu thu được có hoạt tính deNO_x ở vùng nhiệt độ khá thấp, 185°C – 260°C, với hiệu suất chuyển hoá NO_x khoảng 54%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. V.I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon (1998), *Catalysis Today*, 46, 233 – 326.
2. L. Li, D. L King (2006), *Octahedral Molecular Sieve Sorbents and Catalysts*, US patent N° 0177367A1, 15 – 18.
3. C.L. O'Young, R. A. Sawicki, Y. F. Shen (1996), *Manganese oxide octahedral molecular sieve as acid-base catalyst*, US patent number 5523509, 1 – 10.
4. H. Nur, F. Hayati, H. Hamdan (2007), *On the location of different titanium sites in Ti-OMS-2 and their catalytic role in oxidation of styrene*, *Catalysis Communications*, 8, 2007 – 2011.
5. Gabrielsson, B. Roduit (2004), *3-D modeling of SCR of NO_x by NH₃ on vanadia honeycomb catalysts*, *AiChE Journal*, 44 (12), 2731 – 2744.
6. G. Djéga-Mariadassou (2004), *From three-way to deNO_x catalysis: a general model*, *Catalysis Today*, 90, 27 – 34.
7. L.V. Tiep, N.Q. Thiet, G. Dejga-Mariadassou (2004), *Catalytic properties of Alumina in the reduction of Nitrogen monoxide by propylene in the presence of oxygen: « NO » adsorption and catalytic activity*, *Reward*, I, 785 – 792.
8. K. Rahkamaa-Tolonen, T. Maunula, M. Lomma, M. Huuhtanen, R.L. Keiski (2005), *The effect of NO₂ on the activity of fresh and aged zeolite catalysts in the NH₃-SCR reaction*, *Catalysis Today*, 100, 217 – 222.

* Ngày nhận bài: 14/7/2013. Biên tập xong: 12/10/2013. Duyệt đăng: 15/10/2013.