HỆ XÚC TÁC VANADIUM TRONG XỬ LÝ MONOCHLOROBENZENE

Lê Văn Tiệp[1], Nguyễn Phan Thùy Dương[1], Phạm Thị Thanh Huyền[2], Trần Thu Trang[1]

[1]Phòng Xúc tác và Công nghệ môi trường, Viện Khoa học vật liệu ứng dụng, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, số 1 Mạc Đĩnh Chi, Q.1, TP. HCM

[2]Khoa Khoa học Ứng dụng, Đại học Tôn Đức Thắng

1.MỞ ĐẦU

PCBs (PolyChlorinated Biphenyls) là hợp chất hữu cơ rất bền, có áp suất bay hơi và tính cháy nổ thấp. Khi thải vào môi trường, PCBs sẽ đi vào cơ thể con người qua da, phổi và hệ tiêu hóa ảnh hưởng nghiêm trọng đến đời sống và sức khỏe con người, đặc biệt có nguy cơ gây ung thư và chứng vô sinh cao. [1, 2]

Trong dầu biến thế, PCBs được sử dụng như là phụ gia có tính cách điện và thực hiện chức năng chống oxy hóa, có tên thương mại là Aroclor [3]. Dầu biến thế từ các nhà máy nhiệt điện, lò đốt, … là nguồn gây ô nhiễm PCBs lớn nhất trên thế giới nói chung và ở Việt Nam nói riêng.

Hiện nay việc xử lý chất thải – khí thải chứa PCBs chủ yếu sử dụng phương pháp thiêu đốt ở 1000 – 2000^{0}C. Phương pháp này tỏ ra không hiệu quả do đòi hỏi tiêu tốn nhiên liệu và khả năng xử lý chưa triệt để, có thể sinh ra một số sản phẩm thứ cấp độc hại hơn rất nhiều (PCDDs, PCDFs, …).

Do vậy, vấn đề oxy hóa PCBs bằng xúc tác nhằm tăng hiệu quả xử lý và tiết kiệm nhiên liệu đang được rất nhiều nhà khoa học trên thế giới quan tâm và nghiên cứu. Tuy nhiên, đến thời điểm hiện tại vẫn chưa có câu trả lời thỏa đáng cũng như là biện pháp tối ưu cho bài toán khó khăn này.

Điển hình cho phương pháp xử lý PCBs triệt để bằng con đường oxy hóa hoàn toàn trên xúc tác dị thể đặc trưng, chúng tôi chọn sử dụng Monochlorobenzene (MCBz) là chất đại diện cho nhóm hydrocacbon vòng thơm chứa Chlor (nhiệt độ sôi 132^{0}C, nhiệt độ nóng chảy -45.2^0, áp suất hơi bão hòa ở 25^{0}C là 11.8torr, độ hòa tan 0.049g/100ml H_2O).

Các hệ xúc tác được tổng hợp và thử nghiệm là V_2O_5 trên chất mang TiO_2, Al_2O_3 và biến tính một số kim loại. Trong đó, V_2O_5/TiO_2 là hệ xúc tác mới được dùng trong phản ứng khử chọn lọc (SCR), chống lại sự đầu độc SO_2 trong khí thải động cơ, … đặc biệt đây là xúc tác có hiệu quả nhất cho quá trình oxy hóa triệt để PCBs và khống chế đến mức tối thiểu sự sinh ra các hợp chất hữu cơ chứa Chlor thứ cấp độc hại hơn như chlorinated dioxin, furan, benzene … [4, 5]

2.THỰC NGHIỆM

2.1. Phương pháp tổng hợp xúc tác

Xúc tác được tổng hợp theo phương pháp tẩm ướt: Hòa tan muối ammonium metavanadate NH_4VO_3 (Merck) ở 70^{0}C, cho một lượng xác định chất mang vào, cô hỗn hợp dung dịch đến cạn nước ở 80 – 100^{0}C. Sau đó đem phần sệt thu được sấy khô ở 100 - 120^{0}C trong 2h. Nghiền mịn mẫu rắn sau sấy, nung trong dòng O_2 3h ở các chế độ nhiệt nung 300^0, 400^0 và 500^{0}C, ta thu được xúc tác với hàm lượng tẩm mong muốn. Mẫu trước khi tiến hành phản ứng cần hoạt hóa ở nhiệt độ tương ứng.

Các chất mang được sử dụng là TiO_2 (Degussa P25), Al_2O_3 (Merck); biến tính một số kim loại chuyển tiếp và kim loại quý. Xúc tác V_2O_5/TiO_2 được tổng hợp theo 4 phương pháp khác nhau (thay đổi một vài thông số hay thứ tự điều chế):

+ Phương pháp I: áp dụng cách tẩm ướt bình thường.

+ Phương pháp II: xử lý nhiệt TiO_2 trước giai đoạn tẩm và thay đổi chế độ nung mẫu sau sấy.

+ Phương pháp III: Hòa tan NH_4VO_3 bằng dung dịch acid oxalic.

+ Phương pháp IV: tiến hành tẩm khô nhiều lần.

2.2. Khảo sát phản ứng

Hoạt tính xúc tác trong phản ứng oxy hóa hoàn toàn Monochlorobenzene được khảo sát trên hệ thống dòng vi lượng. Hỗn hợp phản ứng được phân tích bằng máy sắc ký khí INTERSMAT IGC 120FL/FB, cột tách SE 30 1.5m, detector FID, nhiệt độ cột 230^{0}C.

Điều kiện tiến hành phản ứng như sau:

+ Tốc độ dòng tổng V_k = 4l/h với dòng nguyên liệu 1l/h, thành phần O_2 trong dòng ra 20%; tốc độ thể tích 20000h^{-1}; khối lượng xúc tác m = 200mg.

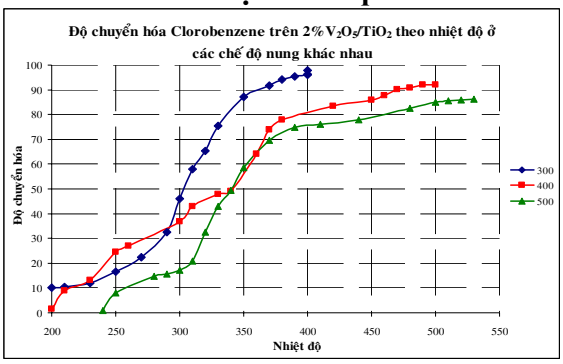
+ Thông số áp suất sắc ký (bar): gas vecteur (N_2) 1.2, H_2 0.85, O_2 0.4; nhiệt độ cột 220^{0}C.

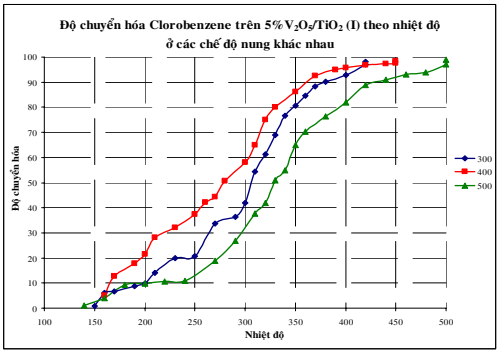
+ Monochlorobenzene được giữ ổn định ở 0^{0}C trong suốt quá trình thí nghiệm với P_{vp} = 0.003 atm, nồng độ MCBz trong dòng tổng là 0.075%.

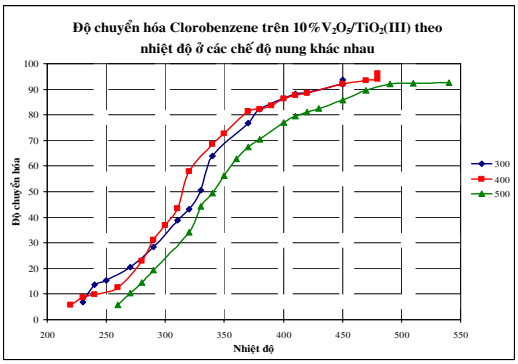
3.KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

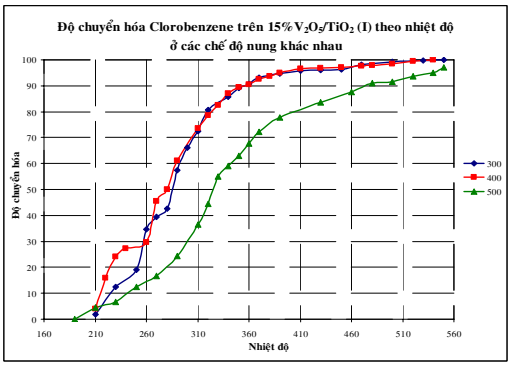
3.1. Ảnh hưởng của chế độ nhiệt nung đến khả năng oxy hóa Monochlorobenzene

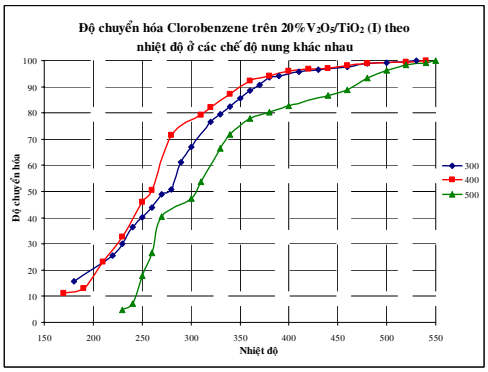
3.1.1. Một số kết quả khảo sát











3.1.2. Nhận xét

Chế độ nung	Nhiệt độ light-off				
	2%V/Ti(I)	5%V/Ti(I)	10%V/Ti(III)	15%V/Ti(I)	20%V/Ti(I)
300^0C	305	305	330	285	280
400^0C	345	280	315	280	260
500^0C	345	330	340	325	305

Nhìn chung, độ chuyển hóa Monochlorobenzene tăng dần theo nhiệt độ khảo sát, cửa sổ nhiệt độ hoạt động chênh lệch nhau rõ rệt và chế độ nung có ảnh hưởng rất lớn đến hoạt tính xúc tác.

Với hàm lượng 2%V_2O_5/TiO_2, độ phân tán vanadium trên bề mặt chất mang thấp nên khả năng xử lý MCB của xúc tác không triệt để, nhiệt độ nung càng cao thì hoạt tính xúc tác càng giảm.

Ở các mẫu còn lại, kết quả nhận được cho thấy 400^0 là chế độ nung thích hợp cho $t_{l\text{-}o}$ và nhiệt độ phản ứng oxy hóa MCBz thấp nhất. Nung xúc tác ở 300^0 hay 500^0C, có thể xảy ra các khả năng sau: [6, 7]

+ Vanadium phân bố trên TiO_2 chuyển từ metavanadate VO_4^{3-} sang divanadium pentoxide V^{5+}, V_2O_4 hay V_6O_{13}

+ Có sự hình thành cấu trúc polyvanadate che phủ diện tích bề mặt TiO_2

+ Sự hiện diện của vanadium thúc đẩy quá trình rutile hóa TiO_2 xảy ra nhanh hơn (sự rutile hóa của TiO_2 tinh khiết bắt đầu ở 700^0C)

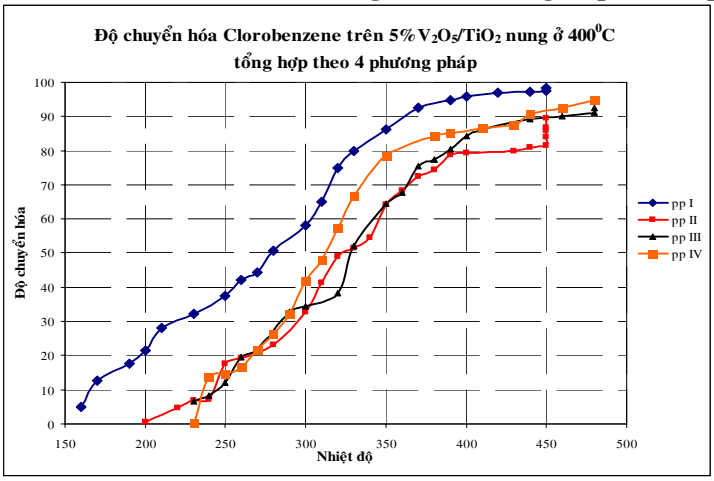
Tất cả các trường hợp trên đều có tác động trực tiếp đến hoạt tính xúc tác. Căn cứ vào kết quả thu được, nung ở 300^0, khả năng oxy hóa MCBz của Vanadium/TiO_2 tốt hơn nhiều so với 500^0C.

Ngoài ra, 400^0C là khoảng nhiệt độ định hình khá vững chắc cấu trúc vanadium pentoxide trên bề mặt chất mang và pha anatase bền nhất. Khi đó, xuất hiện sự tương tác mạnh mẽ giữa hai oxide và vanadium phân tán đều trên khắp bề mặt TiO_2 dẫn đến hoạt tính oxy hóa của xúc tác rất cao.

Tóm lại, nung là một trong những giai đoạn quan trọng trong chế tạo xúc tác. Khi nung, tác dụng nhiệt sẽ giúp bề mặt riêng của xúc tác tăng lên và giải hấp một số chất bị hấp phụ trong quá trình tổng hợp phía trước, nhờ vậy có thể thu được xúc tác có hoạt tính cao. Các kết quả thực nghiệm cho thấy chế độ nhiệt nung có tác động rất lớn đến hoạt tính oxy hóa MCBz của xúc tác và 400^0C là nhiệt độ nung tối ưu.

3.2. Ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp xúc tác

3.2.1. Xúc tác 5%V_2O_5/TiO_2 nung ở 400^0C tổng hợp theo 4 phương pháp



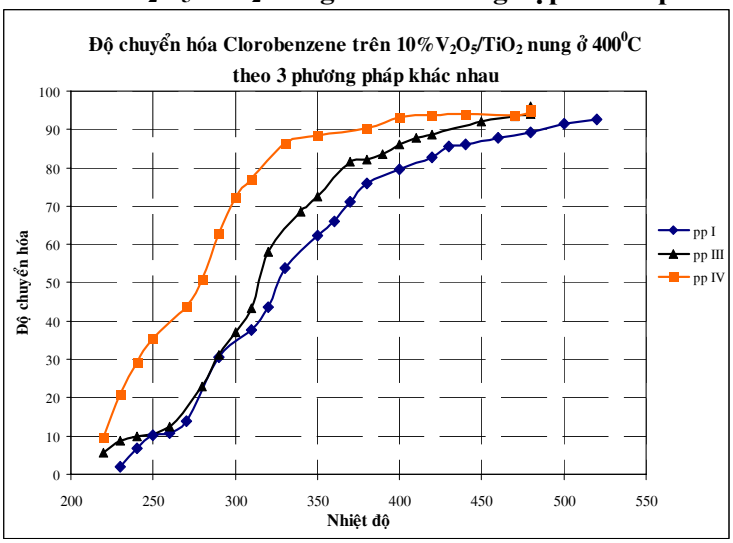
Biểu đồ so sánh trên cho thấy phương pháp tổng hợp có ảnh hưởng quan trọng đến khả năng oxy hóa MCBz, trong đó 5%V_2O_5/TiO_2 tổng hợp theo phương pháp I là tối ưu: $t_{l\text{-}o} = 280^0$C và cửa sổ hoạt động dịch chuyển hẳn về phía trái. Quy trình tổng hợp xúc tác bằng 3 cách còn lại thể hiện ở độ chuyển hóa MCBz có sự khác nhau không đáng kể.

Phương pháp II thay đổi một số thông số định hình cấu trúc xúc tác (nhiệt độ nung, xử lý tiền chất, thời gian tẩm …) và phương pháp III sử dụng dung dịch acid oxalic thay H_2O (làm tăng độ hòa tan muối ammonium monovanadat) lại cho khả năng oxy hóa không cao.

Mặt khác, tẩm khô (IV) truyền thống cũng thu được $t_{l\text{-}o} = 315^0$C. Nồng độ dung dịch vanadat thấp, số lần tẩm khô ít sẽ tương ứng với cấu tử hoạt động xúc tác tăng không đáng kể, do đó xúc tác tổng hợp theo phương pháp IV cho hoạt tính oxy hóa kém hơn so với tẩm ướt.

Như vậy, xúc tác điều chế theo phương pháp tẩm ướt thông thường (I) có hiệu quả oxy hóa triệt để ở 450^0C. Độ phân tán V_2O_5 cao trên bề mặt chất mang và pha hoạt động chủ yếu của TiO_2 ở dạng anatase dẫn đến sự gia tăng đáng kể hoạt tính oxy hóa của xúc tác. Như vậy, đây là loại xúc tác tối ưu và thích hợp nhất dùng trong xử lý khí thải có hợp chất hữu cơ chứa Chlor, từ đó có thể áp dụng cho hướng nghiên cứu khí thải từ nguồn đốt dầu biến thế PCBs.

3.2.2. 10%V_2O_5/TiO_2 nung ở 400^0C tổng hợp theo 3 phương pháp

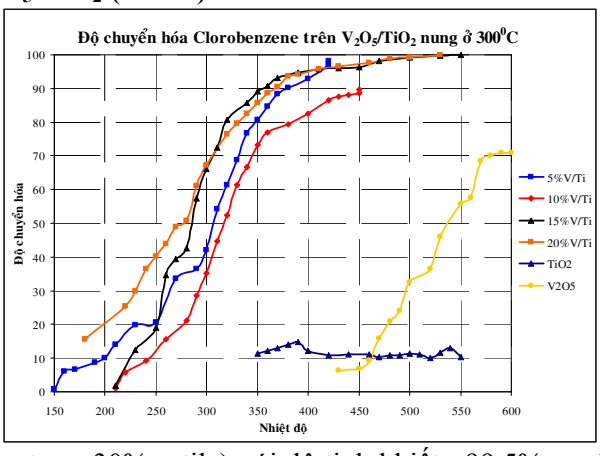


Cửa sổ nhiệt độ hoạt động của 3 loại xúc tác trên khác nhau một cách rõ rệt. Khi sử dụng acid oxalic 2M hòa tan NH_4VO_3, ta nhận thấy đã cải thiện phần nào hoạt tính oxy hóa của xúc tác so với phương pháp tẩm ướt I: nhiệt độ light-off giảm từ 325^0 xuống 315^0C.

Bên cạnh đó, phương pháp tẩm khô tỏ ra là tối ưu cho hàm lượng tẩm 10%V_2O_5 với $t_{l\text{-}o} = 280^0$C. Đường biểu diễn độ chuyển hóa MCBz dịch chuyển hẳn về phía trái của biểu đồ. Tăng hàm lượng V_2O_5 lý thuyết tương ứng với tăng nồng độ dung dịch muối vanadat và dung dịch tẩm sử dụng càng ít, số lần tẩm tăng, khi nung trong dòng O_2 ở 400^0C, cấu tử hoạt động xúc tác tăng và cấu trúc oxide trên bề mặt chất mang ở dạng pentavanadioxide và pha anatase của chất mang có tác động tương hỗ tích cực thể hiện tính oxy hóa hợp chất Chlor cao nhất.

3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng tẩm Vanadium

3.3.1. V_2O_5/TiO_2 (300^0C)

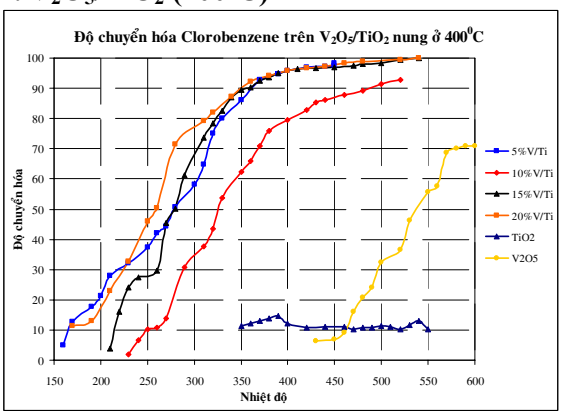


TiO_2 (70% anatase+30% rutile) với độ tinh khiết >99.5% sau khi xử lý nhiệt hoàn toàn không có khả năng oxy hóa, tương tự đối với V_2O_5 tinh: hoạt tính oxy hóa MCBz thấp và nhiệt độ phản ứng rất cao, đòi hỏi phải tiêu tốn rất nhiều nhiên liệu.

Khi mang V_2O_5 từ dung dịch NH_4VO_3 trên TiO_2, kết quả thực nghiệm cho thấy đường biểu diễn độ chuyển hóa MCBz dịch chuyển hẳn về phía vùng nhiệt độ thấp hơn. Với hàm lượng vanadium càng cao, khả năng oxy hóa MCBz của xúc tác càng cao, nhiệt độ light-off càng giảm và tính triệt để trong xử lý càng gia tăng: tối ưu là mẫu $20\%V_2O_5/TiO_2$ có $t_{l\text{-}o} = 280^0$, chuyển hóa hoàn toàn ở 530^0C.

Nhìn chung, V_2O_5/TiO_2 là hệ xúc tác hoàn toàn thích hợp cho phản ứng đốt cháy triệt để MCBz, thúc đẩy quá trình xảy ra nhanh hơn. Phản ứng oxy hóa được cải thiện rất rõ nét, bắt đầu xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn rất nhiều (180 – 200^0C) và cháy hoàn toàn ở 550^0C. Đây là một thành công rất lớn trong lĩnh vực xử lý khí thải có chứa hợp chất Chlor ở nhiệt độ thấp, làm tiền đề khả quan cho hướng nghiên cứu đốt cháy triệt để PCBs trong công nghiệp do tiết kiệm đáng kể nguồn nhiên liệu đốt, chi phí xử lý, không sinh ra các sản phẩm thứ cấp độc hại khác cũng như đơn giản hóa quy trình công nghệ.

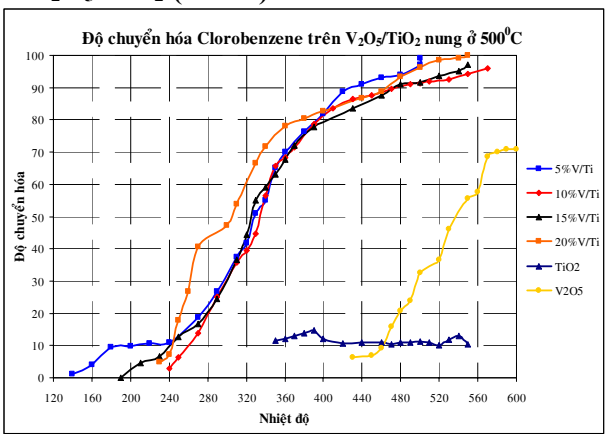
3.3.2. V_2O_5/TiO_2 (400^0C)



Tương tự như trên, từ các dữ liệu thực tế thu được, xúc tác V_2O_5/TiO_2 có tác dụng thúc đẩy quá trình oxy hóa Chlorobenzene xảy ra nhanh và triệt để. Ở 400^0C, sự tương tác mạnh mẽ giữa hai oxide và độ phân tán V_2O_5 đều khắp bề mặt anatase của chất mang TiO_2 tác động tích cực đến khả năng oxy hóa MCBz.

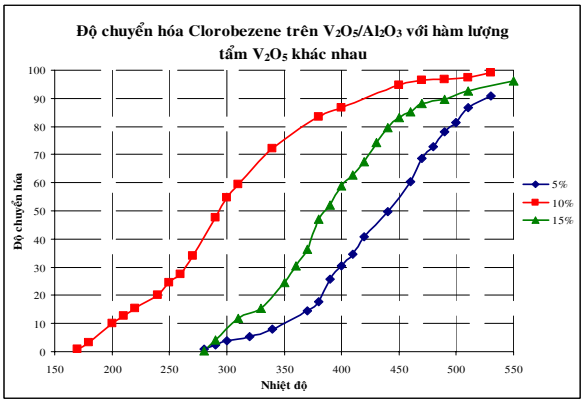
Như vậy, với các hàm lượng tẩm khác nhau, phản ứng oxy hóa MCBz của các xúc tác là khác nhau và hoạt tính tăng dần theo hàm lượng tẩm V_2O_5 do sự gia tăng nồng độ V_2O_5 trong dung dịch tỉ lệ thuận với động lực chuyển động của quá trình tẩm, tương ứng với sự tăng dần hoạt độ xúc tác.

3.3.3. V_2O_5/TiO_2 (500^0C)



Biểu đồ so sánh cho thấy khi thay đổi hàm lượng vanadium từ 5 – 20%, hoạt tính xúc tác là tương đối như nhau, nhiệt độ light-off khoảng 305 - 310^0C. Nồng độ cấu tử hoạt động không có ảnh hưởng đáng kể đến tính chất cúa xúc tác khi nung ở 500^0C. Nguyên nhân có thể do xảy ra sự chuyển pha từ anatase sang rutile của TiO_2 dẫn đến sự giảm mạnh diện tích bề mặt xúc tác, khi đó ảnh hưởng chủ yếu đến hoạt tính oxy hóa không phải từ hàm lượng hay cấu trúc mạng vanadium mà chính là quá trình rutile hóa bề mặt chất mang.

3.4. Ảnh hưởng của chất mang



Chất mang có tác dụng làm nền cho xúc tác kết tủa lên, có tính bền cơ và làm tăng độ bền của xúc tác. Tương tác hóa học giữa chất mang và cấu tử hoạt động xúc tác có thể làm thay đổi kích thước giữa các phân tử trong xúc tác, cấu trúc mạng hay hóa trị trong liên kết, từ đó có ảnh hưởng trực tiếp đến hoạt tính xúc tác. Việc tăng bề mặt hoạt hóa có khả năng làm giảm sự nhạy của xúc tác với chất độc, đồng thời giúp bảo vệ xúc tác khỏi quá nhiệt cục bộ gây kết khối.

Al_2O_3 là chất mang có tính bền cơ, có độ xốp khá lớn 20 – 65%. Phương pháp tẩm Vanadium trên chất mang Al_2O_3 có ảnh hưởng rất lớn đến hoạt tính oxy hóa Monochlorobenzene và tính triệt để của phản ứng. Nồng độ vanadium tẩm trên bề mặt Al_2O_3 có khả năng định hình các kiểu cấu trúc mạng khác nhau như sau: [8]

+ hàm lượng vanadium thấp x = 0.1 - 5%: tồn tại cấu trúc mạng tứ diện (tetrehedral)

+ x >5%: xuất hiện cấu trúc bát diện (octahedral) hoặc vị trí polymer hóa bề mặt nghĩa là hình thành tinh thể V_2O_5.

Theo đó, gia tăng hàm lượng tẩm Vanadium sẽ tương ứng với sự hình thành pha V_2O_5 dẫn đến hoạt tính xúc tác càng cao.

Dựa vào đồ thị, ta có: 5%V/Al : $t_{l-o} = 440^0$

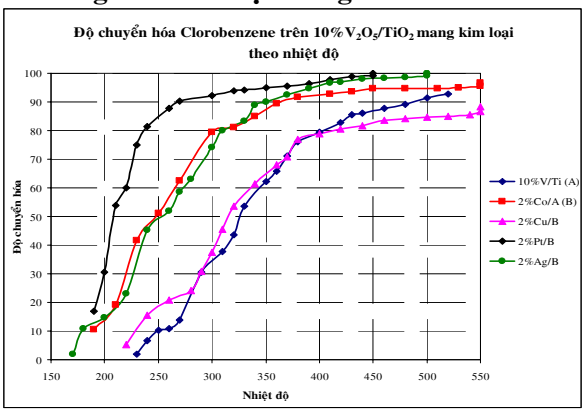
10%V/Al: $t_{l-o} = 293^0$

15%V/Al: $t_{l-o} = 385^0$

Theo đó, khả năng oxy hóa của các mẫu xúc tác khác nhau hoàn toàn, thể hiện ở sự chênh lệch rất lớn giữa 3 đường biểu diễn độ chuyển hóa CB theo nhiệt độ. Trong đó, 10%V/Al_2O_3 có nhiệt độ mồi thấp nhất và oxy hóa hoàn toàn Chlorobenzene ở 550^0C, nguyên nhân có thể do sự hình thành cấu trúc V_2O_5 trên bề mặt Al_2O_3 là thuận lợi nhất cho quá trình oxy hóa. Bên cạnh đó, ở hai mẫu còn lại, có thể do phương pháp tổng hợp cũng như chưa khống chế tốt một số điều kiện phản ứng dẫn đến sự xuất hiện cấu trúc mạng không như mong muốn hoặc khả năng phân tán cấu tử vanadium trên bề mặt chất mang thấp, thể hiện ở độ chuyển hóa hợp chất Chlor không cao.

Nhìn chung, thực nghiệm cho thấy xúc tác V_2O_5/Al_2O_3 có hoạt tính oxy hóa kém hơn so với xúc tác trên cơ sở TiO_2 dù vẫn có tác dụng cải thiện đáng kể quá trình đốt cháy MCBz.

3.5. Ảnh hưởng của kim loại mang trên xúc tác Vanadium



Dựa vào đồ thị, ta nhận thấy phương pháp tẩm bằng các dung dịch chứa cấu tử kim loại hoạt động lên xúc tác V_2O_5/TiO_2 có tác động mạnh mẽ đến quá trình oxy hóa MCBz.

Cấu tử hoạt động Co tồn tại trên xúc tác dưới dạng oxyt thuộc nhóm kim loại chuyển tiếp có tác dụng cải thiện đáng kể khả năng đốt cháy MCBz so với mẫu xúc tác vanadium, đường biểu diễn độ chuyển hóa dịch hẳn về phía trái, nhiệt độ light-off giảm từ 325^0 xuống 250^0C. Nguyên nhân có thể do oxyt cobalt được phân bố trên bề mặt xúc tác thành một lớp mỏng dẫn đến sự gia tăng diện tích hoạt động, từ đó nâng cao khả năng oxy hóa monochlorobenzene của xúc tác. Như vậy, tác động tương hỗ giữa các pha hoạt động của xúc tác mang cấu tử kim loại là tích cực và thúc đẩy quá trình oxy hóa diễn ra tốt hơn.

Tiếp tục đưa một số cấu tử hoạt động khác lên xúc tác Co/V_2O_5-TiO_2 (B), thực nghiệm cho thấy các kết quả khác nhau rõ rệt. Cấu tử đồng làm giảm mạnh hoạt tính xúc tác, $t_{l-o} = 315^0$C; và oxyt bạc không có ảnh hưởng lớn dù có làm tăng sự đốt cháy hoàn toàn MCBz.

Trong khi đó, xúc tác mang Pt là đặc biệt tốt cho quá trình oxy hóa triệt để hợp chất chứa Chlor. Sự ảnh hưởng tích cực của nhóm kim loại quý lên xúc tác mang kim loại chuyển tiếp thể hiện ở sự gia tăng đáng kể bề mặt làm việc của xúc tác, giúp quá trình cháy hoàn toàn xảy ra cực kỳ nhanh và hiệu quả, $t_{,-o} = 208^0$C và $t_{X=100\%} = 450^0$C là tối ưu. Ngoài ra, tuổi thọ của xúc tác không bị rút ngắn và không sinh ra các sản phẩm thứ cấp độc hại khác trong quá trình khảo sát. Đây là một thành công rất lớn của công trình, trên cơ sở đó tiến hành các hướng nghiên cứu sâu rộng hơn cho quá trình đốt cháy triệt để PCBs nhằm đạt được hiệu quả kinh tế cao nhất.

4 KẾT LUẬN

Các hệ xúc tác trên cơ sở vanadium được tổng hợp theo nhiều phương pháp khác nhau là hoàn toàn thích hợp cho phản ứng oxy hóa triệt để Monochlorobenzene ở nhiệt độ thấp do không sinh ra sản phẩm độc hại, tiết kiệm đáng kể nguuồn nhiên liệu đốt và giảm thiểu chi phí xử lý.

Chế độ nhiệt nung, phương pháp điều chế, hàm lượng vanadium, chất mang và pha kim loại đưa lên xúc tác đều có tác động trực tiếp đến hoạt tính oxy hóa của xúc tác. 400^0C là nhiệt độ nung tốt nhất và Pt-Co/V_2O_5-TiO_2 là xúc tác tối ưu. Mặt khác, hàm lượng vanadium trên TiO_2 càng cao thì nhiệt độ light-off của phản ứng càng thấp, điều này đặc biệt có ý nghĩa đối với quy trình xử lý khí thải công nghiệp do yếu tố hiệu quả kinh tế.

Những kết quả nghiên cứu đạt được là khảo sát sơ bộ có ý nghĩa cơ bản, đặt nền tảng cho hướng nghiên cứu thực tiễn và quy mô trong vấn đề oxy hóa triệt để khí thải chứa PCBs bằng xúc tác hiện nay nhằm bảo vệ đời sống và sức khỏe con người.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] U.S. Environmental Protection Agency, Polychlorinated Biphenyls (PCBs), www.epa.gov/cgi-bin/epaprintonly.cgi.

[2] Joyce E. Meredith, Chlorine and the Environment, West Virginia University.

[3] PCBs, PCDDs and PCDFs: Prevention and Control of Accidental and Environmental Exposures, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.

[4] Yuko Habuta, Naoaki Narishige, Kazu Okumura, Naonobu Katada and Miki Niwa, Catalysis Today 78 (2003).

[5] J.Ph. Nogier, A.M. De Kersabiec and J. Fraissard, Applied Catalysis A: General 185 (1999).

[6] Janine Lichtenberger and Michael D. Amiridis, Journal of Catalysis 223 (2004).

[7] John L. Graham, Catherine Bothe Almquist, Sachin Kumar, Sukh Sidhu, Catalysis Today 88 (2003).

[8] R. S. G. Ferreira et al., Applied Catalysis B : Environmental 29 (2001).

[9] G. Hausiger, H. Schmelz, H. Knozinger, Applied Catalysis 39 (1988).

[10] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, Applied Catalysis A: General 176 (1999).

[11] H. K. Matralis, M. Ciardelli, M. Ruwet and P. Grange, Journal of Catalysis 157 (1995).

[12] K. V. R. Chary et al, Applied Catalysis A: General 246 (2003).