CÁC ĐẶC TÍNH HÓA LÝ VÀ HOẠT TÍNH CỦA MỘT SỐ HỆ XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ CÁC OXÍT VANADI VÀ VONFRAM DÙNG CHO OXI HÓA CHLOROBENZENE

Nguyễn Văn Hòa
Trường Đại Học Tôn Đức Thắng

TÓM TẮT: Các đặc tính hóa lý cũng như hoạt tính của các xúc tác V_2O_5/TiO_2, WO_3/TiO_2 và $WO_3/V_2O_5/TiO_2$ đã được nghiên cứu trong đề tài này. Chlorobenzene được sử dụng để đo hoạt tính của các hệ xúc tác trên. Một số đặc trưng hóa lý của xác tác (được xác định bằng các phương pháp XRD, TPR và IR) có ảnh hưởng quan trọng đến khả năng oxi hóa của xúc tác.

1. MỞ ĐẦU

Việc thải ra môi trường các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC), các hợp chất hữu cơ chứa clo… đã gây ra nhiều vấn đề về môi trường, chúng góp phần làm tăng hiệu ứng sương – khói quang hóa, mưa axít, làm suy giảm tầng ozon … Hơn nữa, chúng có độc tính và có khả năng là tác nhân gây bệnh ung thư. Trong số đó thì các dung môi clo hữu cơ được xem là nguy hiểm nhất, chúng có thể tồn tại bền vững trong môi trường, còn khi phân huỷ nhiệt chúng có khả năng tạo thành các hợp chất hữu cơ độc hại như Polychlorua dibenzodioxin và Polychlorua dibenzofuran … [1,2,3,5,6].

Một số công trình khoa học nghiên cứu tác hại của các hợp chất hữu cơ chứa clo trong khí thải và đưa ra nhiều giải pháp xử lý nó như đốt cháy ở nhiệt độ cao, hấp phụ trên than hoạt tính, oxi hóa dưới có xúc tác [1]. Trong đó phương pháp phân hủy có xúc tác thành CO_2 và HCl tỏ ra hiệu quả, vì vai trò của xúc tác là làm cho quá trình phân hủy hay chuyển hóa các chất ô nhiễm xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn và không hình thành các sản phẩm phụ độc hại [2,5].

Các xúc tác kim loại quý (như Pt, Pd, Rh …) trên các chất mang khác nhau thường có hoạt tính cao cho phản ứng oxi hóa các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi. Tuy nhiên, những chất xúc tác trên không thích hợp cho phản ứng oxi hóa các hợp chất hữu cơ chứa clo vì hoạt tính của nó bị giảm do sự đầu độc xúc tác (xúc tác bị tạo thành muối clorua của kim loại). Trong khi đó, xúc tác V_2O_5 hoặc xúc tác hỗn hợp V_2O_5-WO_3 được biết đến vì chúng có hoạt tính cao, có khả năng oxi hóa hoàn toàn các hợp chất hữu cơ chứa clo ở nhiệt độ thấp [2,5,6,8].

2. THỰC NGHIỆM

2.1 ĐIỀU CHẾ XÚC TÁC

Tất cả các xúc tác sử dụng trong nghiên cứu này được điều chế theo phương pháp tẩm ướt. Các hóa chất để điều chế xúc tác bao gồm Amoni Metavanadat (pro analysi – Merck, ≥ 99%) và Amoni Wolframat (Prolabo – Merck) được sử dụng làm tiền chất để điều chế V_2O_5 và WO_3. Chất mang TiO_2 (Degussa P25 – Merck). Các mẫu xúc tác sau khi tẩm được sấy qua đêm ở 105^0C sau đó nung trong lò nung từ nhiệt độ phòng đến 520^0C với tốc độ nâng nhiệt 120^0/h, lưu ở 520^0C trong thời gian 6 giờ.

2.2 CÁC TÍNH CHẤT HÓA LÝ CỦA XÚC TÁC

Các tính chất hóa lý của xúc tác được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ Rơnghen (XRD) với máy nhiễu xạ kế Siemens D5000 ống phát tia CuK_α góc quét $5^0 < 2\theta < 80^0$, khử chương trình nhiệt độ (TPR) với máy Chromatron và đầu dò TCD, quang phổ hồng ngoại (IR) với máy Brucker Tensor 37.

2.3 KHẢO SÁT PHẢN ỨNG OXI HÓA CHLOROBENZENE

Phản ứng oxi hóa chlorobenzene được thực hiện trên phản ứng dòng vi lượng. Khối lượng xúc tác thử nghiệm 200mg, nồng độ chlorobenzene trong dòng khí 4225ppm, 20% thể tích O_2 và 80% thể tích N_2. Tốc độ thể tích (SV) 37000 h^{-1}.

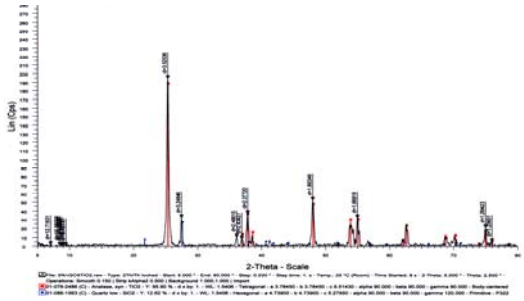
Tất cả các xúc tác trước khi tiến hành phản ứng được hoạt hóa trong dòng oxy ở 520^0C trong 2 giờ

Các sản phẩm phản ứng được phân tích bằng máy sắc ký khí HEWLETT PACKARD 5890 Series II, cột tách HP5, dài 30m, đường kính trong 0,32mm, bề dày lớp phim 0,25µm, khí mang là N_2, và máy sắc ký khối phổ Agilent Technologies 5973, cột tách HP5MS, dài 30m, đường kính trong 0,18mm, bề dày lớp phim 0,32µm, khí mang He. Clo được kiểm tra bằng cách cho sản phẩm sau phản ứng đi qua dung dịch o-tolidin trong môi trường axít.

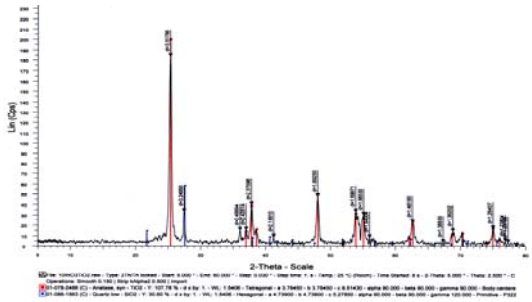
3. KẾT QUẢ - BÀN LUẬN

3.1 Các tính chất hóa lý của các hệ xúc tác5%V_2O_5/TiO_2, 10%WO_3/TiO_2 và 6%WO_3/5%V_2O_5/TiO_2

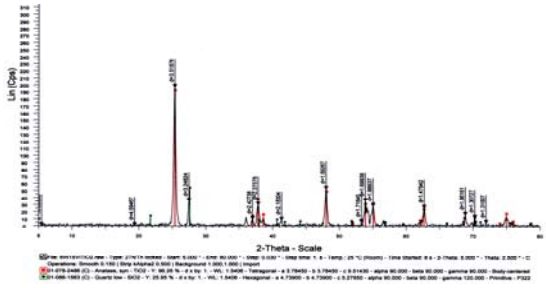
3.1.1 Kết quả phân tích Rơnghen (XRD)



Hình 1: Phổ XRD của xúc tác 5%V_2O_5/TiO_2



Hình 2: Phổ XRD của xúc tác 10%WO_3/TiO_2



Hình 3: Phổ XRD của xúc tác 10%WO_3/5%V_2O_5/TiO_2

Kết quả phân tích XRD của các mẫu xúc tác trên đều không xuất hiện các pic của V_2O_5, WO_3.

Để giải thích vì sao các mẫu xúc tác V_2O_5/TiO_2 v à WO_3/TiO_2 đều không xuất hiện các pic đặc trưng của V_2O_5, WO_3 các tác giả [5,9] cho rằng có sự hình thành các nhóm tiểu phân monomer và polymer của vanadi hoặc vonfram trên bề mặt xúc tác. Bên cạnh đó, các tác giả [13] còn cho thấy sự tương tác của vanadi với TiO_2 tạo thành $V_xTi_{1-x}O_2$ đối với xúc tác V_2O_5/TiO_2 và sự tương tác của WO_3 với TiO_2 tạo thành $W_xTi_{1-x}O_2$ đối với xúc tác WO_3/TiO_2. Chính sự tạo thành các tiểu phân monomer và polymer hoặc sự tạo thành

$V_xTi_{1-x}O_2$ và $W_xTi_{1-x}O_2$ làm thay đổi hằng số mạng d của V_2O_5 và WO_3 nên kết quả phân tích XRD không xuất hiện các pic của các oxít này.

Đối với xúc tác $WO_3/V_2O_5/TiO_2$, các tác giả [9] cho rằng trên bề mặt của vanadi oxít và vonfram oxít có sự tương tác mạnh mono-oxo vanadi và vonfram. Chính sự tương tác mạnh đó sẽ hình thành pha mới. Pha mới đó được Jean-Marie Herrmann và Jean Disdier [7] giải thích là xảy ra phản ứng sau:

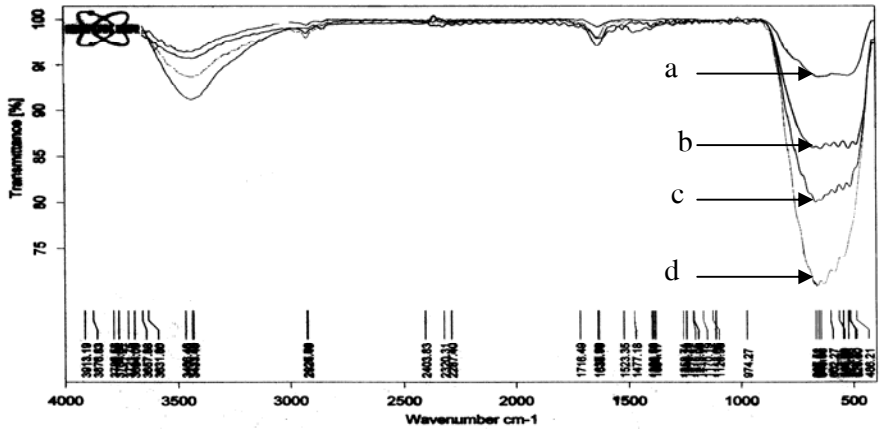
$$(1\text{-}x\text{-}y)TiO_2 + xWO_3 + \frac{1}{2}yV_2O_5 \rightarrow Ti_{1-x-y}W_xV_yO_{2+x+y/2}$$

Sự gắn kết các cation khác loại (W^{6+} và V^{5+}) vào mạng lưới của titan được bù trừ bởi $(x+\frac{1}{2}y)$ anion ngoại từ đó hình thành các lỗ trống anion dễ dàng hơn, kết quả là tạo ra các oxy đặc biệt kém ổn định hơn trên bề mặt.

$$Ti^{4+}_{1-x-y}\,W^{6+}_{x}\,V^{5+}_{y}\,O^{2-}_{2+x+(y/2)} \Leftrightarrow [Ti^{4+}_{1-x-y}\,W^{6+}_{x}\,V^{5+}_{y}\,O^{2-}_{(2+x+(y/2)-\varepsilon)}\square_{\varepsilon}] + \frac{1}{2}\varepsilon\,O_2$$

Như vậy sự gắn kết các cation W^{6+} và V^{5+} vào mạng lưới của TiO_2 làm thay đổi cấu trúc của các oxít vanadi và vonfram. Đây có thể là lí do làm cho kết quả phân tích XRD của xúc tác $WO_3/V_2O_5/TiO_2$ không xuất hiện các pic của WO_3 và V_2O_5.

3.1.2 Kết quả phân tích hồng ngoại (IR).



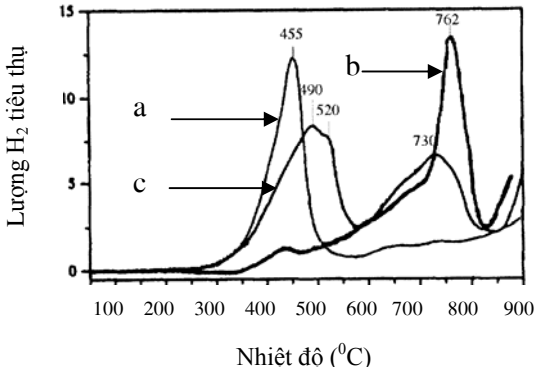
Hình 4: Phổ IR của TiO_2 (a); $10\%WO_2/TiO_2$ (b); $5\%V_2O_5/TiO_2$ (c);

$6\%WO_3/5\%V_2O_5/TiO_2$ (d)

Kết quả phân tích IR cho thấy, đối với TiO_2 xuất hiện các đám phổ đặc trưng $522cm^{-1}$ và $653cm^{-1}$. Đối với xúc tác $5\%V_2O_5/TiO_2$ ngoài 2 đám phổ của TiO_2 còn xuất hiện thêm 2 đám phổ $545cm^{-1}$ và $581cm^{-1}$. Đối với xúc tác $10WO_3/TiO_2$ ở giữa 2 đám phổ của TiO_2 có xuất hiện 2 đám phổ $520cm^{-1}$ và $564cm^{-1}$. Cuối cùng xúc tác $6\%WO_3/5\%V_2O_5/TiO_2$ chỉ cho ta 1 đám phổ duy nhất $668cm^{-1}$.

Như vậy, đối với xúc $6\%WO_3/5\%V_2O_5/TiO_2$ bên cạnh sự tương tác có thể có của V_2O_5 và WO_3 với TiO_2 còn có sự tương tác đồng thời giữa 3 oxít V_2O_5, WO_3, TiO_2 với nhau. Kết quả của sự tương tác đồng thời này làm thay đổi sự dao động của các oxít, vì vậy trên phổ IR chỉ cho 1 đám phổ đặc trưng duy nhất $668cm^{-1}$.

3.1.3 Kết quả phân tích khử chương trình nhiệt độ (TPR)

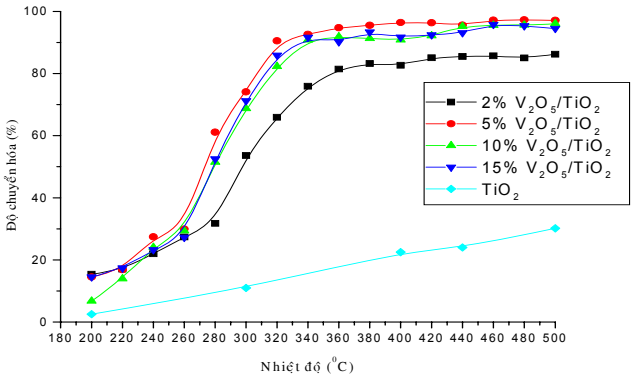


Hình 5: Phổ TPR của 5%V_2O_5/TiO_2 (a); 10%WO_3/TiO_2 (b); 6%WO_3/5%V_2O_5/TiO_2 (c)

Kết quả phân tích TPR cho phép ta so sánh sự xuất hiện các đỉnh khử của xúc tác $WO_3/V_2O_5/TiO_2$ với các đỉnh khử của xúc tác V_2O_5/TiO_2 và WO_3/TiO_2. Đối với xúc tác $WO_3/V_2O_5/TiO_2$, nếu nói rằng các tiểu phân vanadi và vofram tồn tại độc lập trên bề mặt của titan thì các đỉnh khử của nó sẽ ở các vị trí tương ứng với xúc tác V_2O_5/TiO_2 và WO_3/TiO_2 nhưng kết quả phân tích TPR cho ta thấy đối với xúc tác $WO_3/V_2O_5/TiO_2$ còn xuất hiện 1 đỉnh khử mới ở 520^{0}C, điều đó chứng tỏ rằng có sự tương tác mạnh giữa vanadi và vonfram.

3.2 Kết quả khảo sát phản ứng oxi hóa chlorobnezene trên các hệ xúc tác V_2O_5/TiO_2, WO_3/TiO_2 và $WO_3/V_2O_5/TiO_2$

3.2.1 Kết quả khảo sát phản ứng oxi hóa chlorobenzene trên xúc tác V_2O_5/TiO_2



Đồ thị 1: Ảnh hưởng của lượng tẩm V_2O_5 trên TiO_2 đến khả năng oxi hóa chlorobenzene

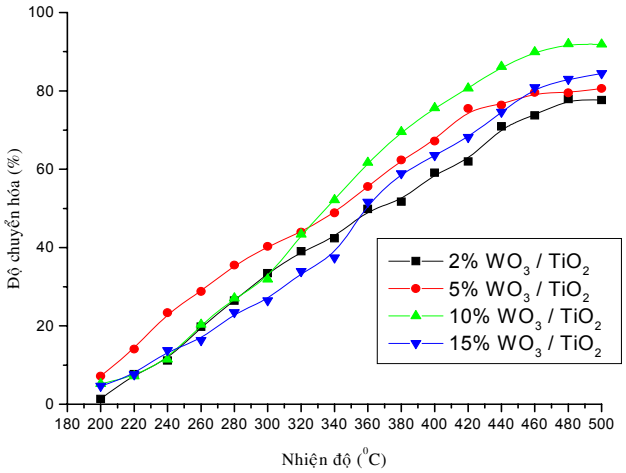
Chất mang TiO_2 cũng có hoạt tính cho phản ứng nhưng rất yếu. Tuy nhiên, TiO_2 được sử dụng làm chất mang bởi vì nó có thể tương tác với chất xúc tác để tạo thành những tâm hoạt động, đây là điểm khác biệt của chất mang TiO_2 so với các chất mang trơ khác như γ-Al_2O_3 hay SiO_2 [6]. Độ chuyển hóa chlorobenzene đã tăng lên rất nhiều khi tẩm vanadi lên chất mang. Trong khoảng từ 0 đến 5%V_2O_5 độ chuyển hóa tăng lên khi tăng lượng tẩm V_2O_5 và độ chuyển hóa giảm không đáng kể khi lượng tẩm lớn hơn 5%V_2O_5.

Những nghiên cứu trên phổ UV-vis DR các tác giả [9] cho thấy vanadi phân tán trên TiO_2 tạo thành các tiểu phân monomer vanadi và các tiểu phân polymer V_xO_y trên bề mặt xúc tác, khi lượng tẩm V_2O_5 thấp thì các tiểu phân monomer vanadi chiếm ưu thế. Việc kiểm tra hoạt tính của xúc tác cũng cho thấy rằng các tiểu phân polymer V_xO_y có hoạt tính cao hơn nhiều so với các tiểu phân monomer vanadi trên bề mặt xúc tác.

Đối với mẫu xúc tác $2\%V_2O_5/TiO_2$ có hoạt tính thấp có thể là do sự hình thành các tiểu phân monomer vanadi chiếm ưu thế. Ngược lại, khi lượng tẩm trên $5\%V_2O_5$ thì sự hình thành các tiểu polymer V_xO_y chiếm ưu thế hơn.

Như vậy, với lượng tẩm $5\%V_2O_5$ trên chất mang là thuận lợi cho việc tạo thành các tiểu phân polymer V_xO_y và thích hợp cho quá trình xử lý chlorobenzene.

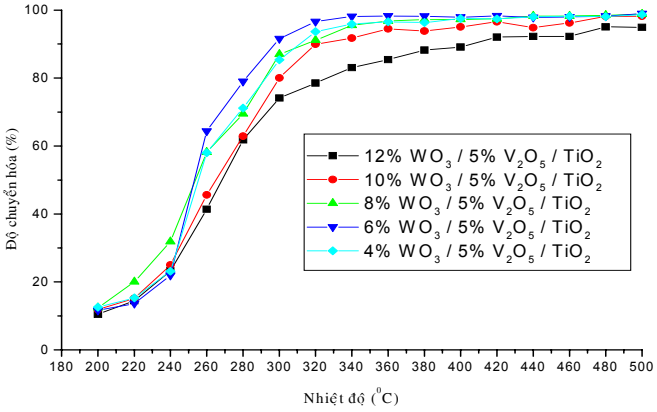
3.2.2 Kết quả khảo sát phản ứng oxi hóa chlorobenzene trên xúc tác WO_3/TiO_2



Đồ thị 2: Ảnh hưởng của lượng tẩm WO_3 trên TiO_2 đến khả năng oxi hóa chlorobenzene

Từ kết quả ở đồ thị 2, ta thấy hoạt tính của các mẫu xúc tác tăng không đáng kể khi ta tăng dần lượng tẩm WO_3. Với mẫu xúc tác $2\%WO_3/TiO_2$ cho độ chuyển hóa chlorobenzene thấp nhất có thể là do sự tạo thành các tiểu phân polymer W_xO_y ít hơn các mẫu còn lại. Hoạt tính cao của xúc tác WO_3/TiO_2 cũng được giải thích tương t ự như xúc tác V_2O_5/TiO_2.

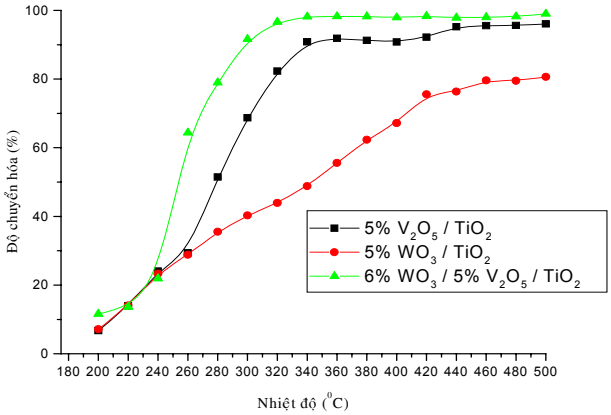
3.2.3 Kết quả khảo sát phản ứng oxi hóa chlorobenzene trên xúc tác $WO_3/V_2O_5/TiO_2$



Đồ thị 3: Ảnh hưởng của lượng tẩm WO_3 trên xúc tác $5\%V_2O_5/ TiO_2$ đến khả năng oxi hóa chlorobenzen

Các mẫu xúc tác $WO_3/V_2O_5/TiO_2$ đều có hoạt tính rất cao, ví dụ như mẫu xúc tác $6\%WO_3/5\%V_2O_5/TiO_2$ có độ chuyển hóa chlorobenzene 99% ở 500^0C, $t^0_{light\text{-}off} = 253^0C$. Hoạt tính cao của nó là do có sự tương tác giữa các oxít vanadi, vonfram và titan, sự tương tác đó được quan sát rõ nét trên các kết quả phân tích IR và TPR. Chính sự tương

tác đó làm cho hoạt tính của xúc tác $WO_3/V_2O_5/TiO_2$ cao hơn so với các xúc tác V_2O_5/TiO_2 và WO_3/TiO_2. Sự so sánh này được thấy rõ trong đồ thị 4:



Đồ thị 4: Độ chuyển hóa chlorobenzene theo nhiệt độ của các xúc tác $5\%V_2O_5/TiO_2$, $5\%WO_3/TiO_2$ và $6\%WO_3/5\%V_2O_5/TiO_2$

Như vậy, việc thêm WO_3 vào xúc tác V_2O_5/TiO_2 đã làm xuất hiện pha hoạt động mới. Pha hoạt động mới này có thể là do trên bề mặt của các oxít vanadi và vonfram có sự tương tác mạnh mono-oxo vanadi và vonfram [9] hoặc có thể có sự gắn kết đồng thời các cation W^{6+} và V^{5+} vào mạng lưới của titan từ đó hình thành các lỗ trống anion $[Ti^{4+}_{1-x-y}\,W^{6+}_{x}\,V^{5+}_{y}\,O^{2-}_{(2+x+(y/2)-\varepsilon)}\,\square_{\varepsilon}]$ và các oxy đặc biệt kém ổn định trên bề mặt xúc tác [7].

4. KẾT LUẬN

Phản ứng oxi hóa chlorobenzene đã được nghiên cứu trên các hệ xúc tác V_2O_5/TiO_2, WO_3/TiO_2 và $WO_3/V_2O_5/TiO_2$. Sự tương tác của các oxít vanadi, vofram và titan hoặc sự xuất hiện các lỗ trống anion và oxy đặc biệt kém ổn định trên bề mặt đã làm cho hoạt tính của xúc tác oxít đa kim loại tăng lên đáng kể so với các xúc tác oxít đơn kim loại.

Kết quả thử nghiệm độ bền của xúc tác $6\%WO_3/5\%V_2O_5/TiO_2$ cho thấy hoạt tính của nó gần như không đổi trong suốt 28 giờ phản ứng và khi phân tích các sản phẩm phản ứng cũng cho thấy không có sự tạo thành clo và polychlorobenzene.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Phạm Văn Bôn-Kỹ thuật xử lý khí thải công nghiệp-Đại học Bách khoa Tp.HCM-2003

[2] F. Bertinchamps, A. Attianese, M. M. Mestdagh, E. M. Gaigneaux. "Catalysts for chlorinated VOCs abatement: Multiple effects of water on the activity of VO_x based catalysts for the combustion of chlorobenzene". Catalysis Today 112 (2006) 165-168.

[3] F. Bertinchamps, M.Treinen, N. Blangenois, E. Mariage,E. M. Gaigneaux. "Positive effect of NO_x on the performances of VO_x/ TiO_2-based catalysts in the total oxidation abatement of chlorobenzene". Journal of Catalysis 230 (2005) 493-498.

[4] G. Cristallo, E. Roncari, A. Rinaldo, F. Trifirò. "Study of anatase-rutile transition phase in monolithic catalyst V_20_5/TiO_2 and V_2O_5 - WO_3/TiO_2". Appliet catalysis A: General 209 (2001) 249-256.

[5] John L. Graham, Catherine Bothe Almquist, Sachin Kumar ,Sukh Sidhu. "An investigation of nanostructured vanadia/titania catalysts for the oxidation of mono chlorobenzene". Catalysis Today 88 (2003) 73-82.

[6] Janine Lichtenberger and Michael D. Amiridis. "Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over V_20_5/TiO_2 catalysts". Journal of Catalysis 223 (2004) 296-308.

[7] Jean-Marie Herrmann, Jean Disdier. "Electrical properties of V_2O_5 - WO_3/TiO_2 EUROCAT catalysts evidence for redox process in selective catalytis reduction (SCR) de NO_x". Catalysis Today 56 (2000) 389-401.

[8] Luis J. Alemany, Francesco Berti, Guido Busca, Gianguido Ramis, Davide Robba, Gian Pietro Toledo, Marcella Trombetta. "characterization and composition of commercial V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 SCR catalysts". Applied Catalysis B: Environmental 10 (1996) 299-311.

[9] Luis J. Alemany, Luca Lietti, Natale Ferlazzo, Pio Forzatti, Guido Busca, Elio Giamello, and Fiorenzo Bregani. "Reactivity and Physicochemical Characterization of V_2O_5 - WO_3/TiO_2 De - NO_x Catalysts". Journal of Catalysis 155, 117-130 (1995).

[10] Luca Lietti, Isabenlla Nova, Gianguido Ramis, Lorenzo Dall'Acqua ,Guido Busca,Pio Forzatti, and Fiorenzo Bregani. "Characterization and Reactivity of V_2O_5 - WO_3/TiO_2 De - NO_x SCR Catalysts". Journal of Catalysis 187, 419-435 (1999).

[11] Luca Lietti. "Reactivity of V_2O_5 - WO_3/TiO_2 de - NO_x catalysts by transient methods". Applied Catalysis B: Environmental 10 (1996) 281-297.

[12] M. A. Reiche, T. Burgi, A. Scholz, B. Schnyder,A. Wokaun. "Vanadia and tungsta grated on TiO_2: influence of the grafting sequence on structural and chemical properties". Appliet catalysis A: General 198 (2000) 155-169

[13] S. Djerad, L. Tifouti, M. Crocoll and W. Weisweiler. "Effects of vanadia and tungsten loading on the physiccal and chemical characteristics of V_2O_5 - WO_3/TiO_2 catalysts". Journal of Molecular Catalysis A" Chemical VOLUME 208, Issues 1-2,2 February 2004, Pages 257-265.