

KHÍA CẠNH NHIỆT ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG KHỬ CHỌN LỌC NO_x BẰNG HIDROCARBON KHI CÓ MẶT OXI

Đến Tòa soạn 12-4-2007

TRẦN VĂN NHÂN¹, LÊ VĂN TIỆP², LÊ THANH SƠN³

¹Khoa Hóa học, ĐHQG Hà Nội

²Viện Khoa học vật liệu ứng dụng Tp. Hồ Chí Minh

³Trường Đại học Khoa học Huế, Đại học Huế

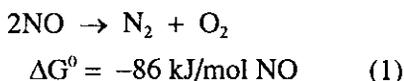
SUMMARY

The selective catalytic Reduction of NO_x by hydrocarbon (HC-SCR) in the presence of oxygen over Cu/ZSM-5 in the range of temperature 200 - 500°C has been studied. It is shown that the temperature at which conversion of NO_x reaches its maximal value corresponds to the temperature at which hydrocarbon oxidation is complete. It should be noted that the active temperature region of HC-SCR is lower than that of NO decomposition. The experimental results are explained from the point of view of thermodynamics.

I - MỞ ĐẦU

Giảm thiểu NO_x bằng xúc tác là một biện pháp lớn trong việc bảo vệ môi trường không khí. Có 4 hướng nghiên cứu:

1. Phân huỷ trực tiếp NO_x bằng xúc tác không dùng chất khử. Đây là giải pháp hấp dẫn vì sản phẩm chỉ gồm N₂ và O₂ không độc hại. Về nhiệt động học, sự phân huỷ trực tiếp:



có thể xảy ra ở dưới nhiệt độ 900°C, nhưng do năng lượng hoạt hóa cao (364 kJ/mol [1]) nên phản ứng đòi hỏi phải có xúc tác. Mặc dù vậy cho đến nay chưa tìm ra chất xúc tác thích hợp đáp ứng đủ hoạt tính, độ bền và khả năng khắc phục sự cản trở của oxi đối với phản ứng [1, 2].

2. Xúc tác 3 hướng (Three Ways Catalyst-TWC) nhằm khử NO_x đồng thời oxi hóa CO và hydrocarbon thải ra từ động cơ xăng, đã được thương mại hóa từ năm 1979 ở Mỹ. Nhược điểm của TWC là nó chỉ hoạt động trong vùng “cửa

sổ” hẹp của tỷ lệ đương lượng không khí/nhiên liệu (A/F) do đó không kiểm soát được NO_x trong khí thải giàu oxi, ví dụ từ động cơ diesel [3, 4].

3. Xúc tác khử chọn lọc bằng amoniac (amonia selective catalytic reduction, NH₃-SCR) cũng đã được thương mại hóa trong công nghiệp, chủ yếu áp dụng cho các nguồn NO_x cố định (ví dụ ở nhà máy sản xuất axit nitric). Mặc dù NH₃ có tính khử cao nhưng nó lại là chất độc nên việc sử dụng nó để xử lý khí thải cho động cơ là rất khó thực hiện. Mặt khác quy trình này thường tạo ra sản phẩm độc hại như N₂O thông qua các phản ứng phụ, nghĩa là tạo ra chất ô nhiễm mới.

4. Xúc tác khử chọn lọc NO_x bằng hydrocarbon (hydrocarbon selective catalytic reduction, HC-SCR). Đây là một hướng nghiên cứu mới có nhiều triển vọng, vì hydrocarbon thường có sẵn trong khí thải. Chất xúc tác được nghiên cứu nhiều nhất là zeolit trao đổi ion với kim loại, đặc biệt là Cu-ZSM-5 được Iwamoto và cộng sự phát hiện ra năm 1980 về khả năng

phản huỷ NO [5]. Sau đó đến năm 1990 Iwamoto và cộng sự [6], Hetd và cộng sự [7] đã sử dụng ankan và anken để khử NO trên Cu-ZSM-5 khi có mặt oxi. Khác với phản ứng phân huỷ NO bị cản trở bởi oxi, trong phản ứng khử NO bằng hidrocarbon, oxi là chất thúc đẩy phản ứng tạo thành N₂.

II - THỰC NGHIỆM

Chất xúc tác là zeolit ZSM-5 (tỉ lệ Si/Al = 47) được trao đổi với dung dịch Cu(NO₃)₂ để thu được Cu/ZSM-5 với hàm lượng Cu từ 1.10⁻⁴ đến 5.10⁻⁴ mol Cu/ZSM-5. Phản ứng được tiến hành trên thiết bị phản ứng bề mặt theo chương trình nhiệt độ (Temperature Programmed Surface Reaction-TPSR) cho phép xác định đồng thời nồng độ của C₃H₆, NO, NO₂, N₂O, CO và CO₂ theo thời gian và theo nhiệt độ (tốc độ gia nhiệt 10°C/phút. Hỗn hợp phản ứng có thành phần: 340 ppm NO_x, 580 ppm C₃H₆, 8% O₂; tốc độ dòng 250 ml/phút; lượng xúc tác trong mỗi phản ứng 100 mg.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả thí nghiệm đối với mẫu Cu₁/ZSM-5 (chứa 1.10⁻⁴ mol Cu/g ZSM-5) được trình bày trên hình 1.

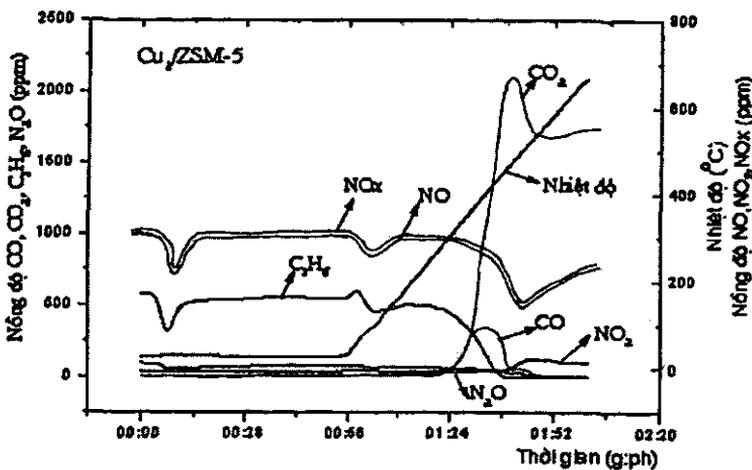
Từ hình 1 ta thấy:

- Đối với chất phản ứng thứ nhất NO_x: ở

30°C, có 1 pic hấp phụ vật lý với lượng hấp phụ đo được là 151,8 ppm (44,64%); ở 80°C có 1 pic hấp phụ hóa học với lượng hấp phụ cực đại là 41 ppm (12,05%); ở 300°C bắt đầu xảy ra phản ứng, độ chuyển hóa NO_x tăng dần và đạt cực đại X_{NO_x,max} = 58,7% ở 454°C, sau đó giảm đến X_{NO_x} ≈ 0 ở 680°C.

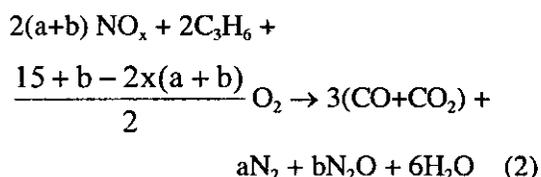
- Đối với chất phản ứng thứ hai C₃H₆: ở 30°C, có 1 pic hấp phụ vật lý (260 ppm; 44,82%). Ở 70°C có 1 pic giải hấp phụ vật lý, tiếp ngay sau đó là một pic hấp phụ hóa học với lượng hấp phụ 119 ppm (20,51%); ở 300°C bắt đầu xảy ra phản ứng, độ chuyển hóa C₃H₆ cũng tăng dần và đạt cực đại X_{C₃H₆,max} = 100% ở 454°C. Ta có nhận xét là độ chuyển hóa cực đại của NO_x (X_{NO_x,max}) và độ chuyển hóa cực đại của C₃H₆ (X_{C₃H₆,max}), cùng đạt được ở nhiệt độ 454°C.

- Đối với các sản phẩm phản ứng: CO và CO₂ đều đi qua cực đại, N₂O hình thành không đáng kể, còn N₂ không đo được vì đó chính là khí mang có trong hỗn hợp. Các biểu đồ tương tự như trên được ghi cho 21 mẫu xúc tác khác nhau: Cu_n/ZSM-5 (n = 1 - 5); Co_n/ZSM-5 (n = 1-3); Cr_n/ZSM-5 (n = 1 - 3); Pt_n/ZSM-5 (n = 1-3); Pd_n/ZSM-5 (n = 1 - 3); Cu_nCr_n/ZSM-5 (n = 1); Cu_nCo_n/ZSM-5 (n = 1); Co_nCr_n/ZSM-5 (n = 1); Cu_nPt_n/ZSM-5 (n = 1) với n là số mol kim loại x 10⁻⁴/g ZSM-5.



Hình 1: Kết quả TPSR trên xúc tác Cu₁/ZSM-5

Hình 1 thể hiện những nét chung của hệ phản ứng khảo sát được biểu diễn bởi phương trình tổng cộng:



Điều đặc biệt là khi tăng nhiệt độ, độ chuyển hóa của NO (X_{NO}) tăng đến cực đại rồi giảm, và nhiệt độ T_{max} tại điểm độ chuyển hóa của NO cực đại ($X_{\text{NO}_x, \text{max}}$) cũng là nhiệt độ khi hydrocarbon đã phản ứng hết ($X_{\text{C}_3\text{H}_6} = 100\%$). Kết quả này là chung cho tất cả 21 mẫu xúc tác đã nghiên cứu và phù hợp với kết quả của Iwamoto và cộng sự đã công bố.

Một số kết quả thu được về mặt động học

khi nghiên cứu hệ phản ứng đã được công bố trong các công trình [9 - 13].

Nội dung của bài báo này là xem khía cạnh nhiệt động học nhằm góp phần giải thích các kết quả động học sau đây:

1. Vì sao độ chuyển hóa NO_x đạt cực đại khi tăng nhiệt độ ?
2. Vì sao sự có mặt của hydrocarbon làm tăng độ chuyển hóa NO_x ?
3. Vì sao sự có mặt của oxi ở nồng độ thấp làm tăng độ chuyển hóa NO_x , còn ở nồng độ cao làm giảm độ chuyển hóa NO_x ?

Việc lí giải bắt đầu bằng việc đưa ra các phản ứng đơn giản hơn có khả năng tham gia trong quá trình (2).

Phản ứng tổng cộng (2) có thể là tập hợp của các phản ứng đơn giản hơn mà các đặc trưng nhiệt động trình bày ở bảng (1).

Bảng 1: Các đặc trưng nhiệt động và hằng số cân bằng của các phản ứng trong hệ nghiên cứu

TT	Phản ứng	ΔH_{298}^0 , kJ/mol	ΔS_{298}^0 , J/mol	ΔG_{298}^0 , kJ/mol	$K_{p, 298}$	$K_{p, 873}$	$\frac{K_{p, 298}}{K_{p, 873}}$
1	$\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$	-57,20	-73,3	-35,35	$1,57 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^4$
2	$\text{NO}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$	-33,09	80,9	-51,25	$9,6 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^3$	$8,7 \cdot 10^5$
3	$\text{NO} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 1/2 \text{N}_2$	-90,29	-12,38	-86,60	$1,5 \cdot 10^{15}$	$1,5 \cdot 10^5$	10^{10}
4	$\text{NO} \rightarrow 1/2 \text{NO}_2 + 1/4 \text{N}_2$	-73,74	-42,85	-60,97	$4,8 \cdot 10^{10}$	$4,4 \cdot 10^3$	10^7
5	$\text{NO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2\text{O} + 1/4 \text{O}_2$	-49,29	-49,46	-34,51	$1,1 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^2$	10^4
6	$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$	-82,04	74,17	-104,17	$1,8 \cdot 10^{18}$	$1,7 \cdot 10^6$	10^{12}
7	$\text{NO} + 1/10 \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow 3/10 \text{CO}_2 + 4/10 \text{H}_2\text{O} + 5/10 \text{N}_2$	-294,6	4,47	-294,2	$3,7 \cdot 10^{51}$	$4 \cdot 10^{17}$	10^{34}
8	$\text{NO}_2 + 1/5 \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow 3/5 \text{CO}_2 + 4/5 \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{N}_2$	-441,88	81,1	-446	$4,8 \cdot 10^{41}$	$7,6 \cdot 10^{27}$	$6 \cdot 10^{53}$
9	$\text{O}_2 + 1/5 \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow 3/5 \text{CO}_2 + 4/5 \text{H}_2\text{O}$	-408,8	20,174	-414,8	$5,1 \cdot 10^{72}$	$6,6 \cdot 10^{24}$	$7,7 \cdot 10^{47}$
10	$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-283	-86,38	-257,22	$1,2 \cdot 10^{45}$	$2,4 \cdot 10^{16}$	5.1029

Các số liệu ở bảng 1 cho ta thấy:

1. Tất cả các phản ứng được liệt kê đều phát nhiệt ($\Delta H < 0$) và đều thuận lợi về nhiệt động học ($\Delta G < 0$).

2. Vì các phản ứng đều phát nhiệt, nên khi tăng nhiệt độ, theo nguyên lý nhiệt động học, cân bằng phản ứng chuyển dịch về phía thu nhiệt, có nghĩa là hằng số cân bằng $K_{p, T}$ giảm khi T tăng. Điều này là hệ quả của hệ thức:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Vì $\Delta H < 0$ nên K_p nghịch biến với T . Các giá trị K_p , 873, K_p , 298 (ba cột cuối trong bảng 1) minh họa cho điều này. Từ đây rút ra kết luận về vai trò của nhiệt độ đối với hệ nghiên cứu: đối với quá trình khử hoặc phân hủy NO_x thành N_2 thì việc tăng nhiệt độ trong giới hạn nhất định tuy có lợi về mặt động học (tăng tốc độ phản ứng) nhưng bất lợi về mặt nhiệt động học (giảm hằng số cân bằng). Chính điều này giải thích sự xuất hiện cực đại của độ chuyển hóa NO_x (X_{NO_x}) theo nhiệt độ như được thấy trên các đường ở hình 1.

3. Nếu so sánh sáu phản ứng đầu (1 - 6) không có hidrocarbon và hai phản ứng tiếp theo (7 và 8) có hidrocarbon, ta thấy hai phản ứng sau có ΔG^0 âm hơn hẳn, tương ứng K_p lớn hơn hẳn so với sáu phản ứng đầu. Điều này giải thích cơ sở khoa học của phương pháp xúc tác khử chọn lọc NO_x bằng hidrocarbon (HC-SCR) đã nêu ở trên.

4. Nếu so sánh phản ứng 7 và 8, ta thấy phản ứng 8 có K_p lớn hơn hẳn (ΔG^0 âm hơn hẳn) so với phản ứng 7. Điều này giải thích vai trò tích cực của oxi trong hệ phản ứng. Chính O_2 đã oxi hóa NO trong phản ứng 1 thành NO_2 , sau đó NO_2 bị khử bởi hidrocarbon thành N_2 (phản ứng 8). Như vậy hai phản ứng 1 và 8 tạo ra khâu then chốt trong cơ chế phản ứng như sẽ được đề cập đến trong một bài báo khác.

5. Sẽ thú vị nếu so sánh hai phản ứng 8 và 9 khi hai chất oxi hóa tranh nhau chất khử hidrocarbon. Đây cũng là khâu then chốt trong cơ chế phản ứng. Ở nhiệt độ thấp, K_p của phản ứng 8 lớn hơn nhiều so với phản ứng 9 (10^{81} so với 10^{72}), nhưng ở nhiệt độ cao K_p của phản ứng 8 giảm rất mạnh ($\approx 10^{54}$ lần) so với phản ứng 9 ($\approx 10^{48}$ lần), có nghĩa là ở T cao hidrocarbon bị oxi đốt cháy thành CO_2 , không còn gì để khử NO_2 và độ chuyển hóa của NO_x (X_{NO_x}) đi qua cực đại khi tăng nhiệt độ là điều dễ hiểu.

Như vậy, nếu phản ứng 1 thể hiện vai trò tích cực thì phản ứng 9 thể hiện vai trò tiêu cực của oxi đối với quá trình khử NO_x , vai trò hai

mặt của oxi sẽ được chứng minh đầy đủ hơn trong một bài báo khác.

IV - KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu phản ứng khử NO_x bằng propylen trên xúc tác Cu/ZSM-5 khi có mặt oxi. Khi tăng nhiệt độ, độ chuyển hóa của NO_x (X_{NO_x}) đi qua cực đại, cũng chính là nhiệt độ mà tại đó chất khử propylen đạt độ chuyển hóa 100%. Kết quả thực nghiệm này và một số kết quả khác được giải thích theo quan điểm nhiệt động học như 5 điểm vừa nêu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Fritz, V. Pitchon. Appl. Catal, B13, 1 - 25 (1997).
2. J. N. Armor. Catal. Today, 26, 99 - 105 (1995).
3. T. Shikada, K. Fujimoto, T. Kunugi, H. Tominaga. J. Chem. Tech. Biotechnol., A 33, 446 (1995).
4. R. J. Farauto, R. M. Heck. Catal, Today, 51, 351 - 360 (1999).
5. M. Jwamoto, H. Fukukawa, Y. Mine, F.1 Uemura, S. Mikuriya, S. Kagawa. J. Chem. Soc. Chem. Commum., 1272 (1986).
6. M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yu-u, S. Shundo, N. Mizuno. Shokubai, 32, 430 (1990).
7. W. Held, A. Konig, T. Richter, L. Puppe. SAE Trans. Section 4, No. 900469, 209 (1990).
8. S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta. Handbook of Zeolite Science and Technology, P. 794, Marcel Dekker, Inc, New York, Basel (2003).
9. Lê Thanh Sơn. Luận án Tiến sĩ hóa học, Hà Nội (2004).
10. Lê Thanh Sơn, Trần Văn Nhân. Tạp chí khoa học Đại học Huế, số 22, 105 - 111 (2004).
11. Lê Thanh Sơn, Trần Văn Nhân. Các báo cáo khoa học Hội nghị xúc tác và hấp phụ toàn

- quốc lần thứ 3, Huế, Tr. 234 - 238 (2005).
12. Trần Văn Nhân, Lê Thanh Sơn, Bùi Xuân Tùng, Tạp chí Hóa học, T. 44. số 2, 142 - 146 (2006).
 13. Trần Văn Nhân, Lê Thanh Sơn, Tạp chí Khoa học, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội. T. 22, số 3 CAP, 137 - 140 (2006).