

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC ĐỂ XỬ LÝ KHÍ THẢI ĐỘNG CƠ ĐỐT TRONG

**Vương Diễm Mi, Đỗ Quang Thắng, Đinh Thị Nhung,
Lê Thị Quỳnh Như, Bùi Thùy Trang, Nguyễn Thanh Ngọc**
Trường Đại học Thủ Dầu Một

TÓM TẮT

Hệ xúc tác Mn, Ba mang trên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được điều chế bằng phương pháp kết tủa và dùng để nghiên cứu hoạt tính phân hủy trực tiếp NO_x của vật liệu này. Các điều kiện: hàm lượng Mn, nhiệt độ nung mẫu, thời gian nung mẫu được khảo sát để tìm kiếm điều kiện chế tạo hệ xúc tác có hoạt tính DeNO_x tốt nhất. Cấu trúc và hình thái của các mẫu xúc tác đã được nghiên cứu bằng phương pháp hấp phụ N_2 , XRD và SEM. Hàm lượng Mn, sự phân bố của Ba trên bề mặt và diện tích bề mặt BET đóng vai trò quan trọng đối với hoạt tính xử lý NO_x theo con đường phân hủy nhiệt trực tiếp của các hệ xúc tác nghiên cứu. Khả năng xử lý NO_x giảm mạnh đối với mẫu có hàm lượng Mn cao ($x = 1,5$) cho thấy oxit mangan chính là tâm hoạt tính của hệ xúc tác này. Hiệu suất chuyển hóa NO_x trên các hệ xúc tác $x\text{MnBa/Al}$ (x là tỉ lệ mol của Mn/Ba) đạt được giá trị cao nhất là 56.2% với hệ 0,5MnBa/Al nung ở nhiệt độ 600°C trong thời gian 4 giờ.

Từ khóa: hệ xúc tác, phân hủy trực tiếp, xử lý khí thải, động cơ.

*

1. Giới thiệu

Ở nước ta hiện nay, dù thông số đo đặc chưa được đầy đủ nhưng nhiều chuyên gia đã đánh giá là một trong những nước bị ô nhiễm môi trường không khí nghiêm trọng do lưu lượng ô tô, xe máy, số lượng phương tiện giao thông vận tải và nhà máy gia tăng khá nhanh từ hơn 10 năm qua. Trong đó hoạt động giao thông vận tải, là những nguồn chính gây ô nhiễm không khí ở đô thị chiếm tỷ lệ khoảng 70% [10,13]. Hơn nữa, biến đổi khí hậu cũng đặt ra các thách thức mới cho việc kiểm soát ô nhiễm không khí, bảo vệ sức khỏe cộng đồng và giảm thiểu thiệt hại kinh tế ở nước ta trong tương lai [10].

Theo báo cáo môi trường quốc gia Ba Lan, năm 2007, đối với sự phát thải NO_x , thì các phương tiện giao thông đóng góp khoảng 55% [4]. Có một số phương pháp

xử lý NO_x với sự tác động của xúc tác như sử dụng hệ xúc tác NO_x -trap [1,5], hệ xúc tác khử chọn lọc NO_x (SCR- NO_x) [2,6] hay thông qua con đường phân hủy nhiệt trực tiếp NO_x [3,7,11]. Trong các phương pháp giảm thiểu ô nhiễm môi trường do khí thải động cơ gây ra thì phương pháp xử lý NO_x thông qua con đường phân hủy nhiệt trực tiếp vẫn luôn thu hút nhiều sự quan tâm vì không cần dùng thêm một chất khử và kim loại quý nào. Đây là phương pháp có thể sản xuất nhiều sản phẩm xử lý khí thải rẻ tiền, góp phần hữu ích trong việc bảo vệ môi trường.

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu việc dùng phương pháp kết tủa kết hợp với hiệu ứng phân hủy nhiệt để nâng cao hiệu suất chuyển hóa NO_x của hệ xúc tác trên cơ sở oxit của Mn và Ba mang trên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp xúc tác

Điều chế γ - Al_2O_3

Các hóa chất sử dụng đều thuộc loại tinh khiết phân tích của Trung Quốc (ngoại trừ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ được mua từ Sigma Aldrich). Theo quy trình tổng hợp gamma Al_2O_3 [12]: dung dịch $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ và dung dịch NH_3 5% được cho vào 2 buret, tiến hành nhỏ giọt đồng thời (tốc độ nhỏ giọt là 2ml/phút vào một becher đến khi pH đạt giá trị 8-9. Để yên hỗn hợp sau phản ứng khoảng 12 giờ sau đó ly tâm tách $\text{Al}(\text{OH})_3$ (khoảng 2.000 vòng/ phút). Rửa lại $\text{Al}(\text{OH})_3$ bằng nước và $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ để loại sạch các ion. Lọc rửa $\text{Al}(\text{OH})_3$ và để khô ngoài không khí, sau đó sấy khô 100°C trong 5 giờ. Nung chất rắn sau khi sấy ở nhiệt độ 500°C trong 5 giờ để thu được oxit nhôm. Sản phẩm thu được là γ - Al_2O_3 .

Điều chế hệ xúc tác MnBa/γ - Al_2O_3 dạng bột

Các mẫu xúc tác được điều chế theo phương pháp đưa các pha hoạt tính lên chất mang γ - Al_2O_3 như đã được tiến hành từ những nghiên cứu trước của chúng tôi [8,9]. Trước tiên, khuấy một khối lượng γ - Al_2O_3 với một ít nước ở nhiệt độ 60°C , điều chỉnh dung dịch đạt pH = 10, giữ mẫu ổn định trong 15 phút. Sau đó, các muối $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ được hòa tan với lượng nước vừa đủ. Khối lượng các muối được tính toán sao cho tỉ lệ của BaO trong mẫu xúc tác là 10%, tỉ lệ số mol Mn : Ba theo các tỉ lệ 0.5; 1.0 và 1.5. Cho đồng thời dung dịch của hai muối $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ vào becher chứa γ - Al_2O_3 ở nhiệt độ 60°C , trong vòng 30 phút. Sau đó nâng nhiệt độ đến 100°C để cô cạn dung dịch. Chất rắn sau khi cô cạn được sấy trong 12 giờ. Sản phẩm được

đem nung ở các nhiệt độ (500°C – 600°C – 700°C) và thời gian (3giờ – 4giờ – 5giờ) tùy theo yêu cầu thực nghiệm, thu được các mẫu xúc tác.

2.2. Đặc trưng xúc tác

Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để xác định cấu trúc, thành phần pha trong mẫu xúc tác khi đo trên thiết bị Bruker AXS D8, dùng điện cực Cu (40kV, 40 mA). Bên cạnh đó, diện tích bề mặt riêng của xúc tác được đo bằng phương pháp B.E.T trên thiết bị Quanta Chrome Autosorb. Các mẫu được chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị JEOL JSM-5500.

2.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác

Với 0,25g xúc tác được đưa vào reactor là ống inox dài 100cm, đường kính 0,8cm. Cho ống phản ứng inox đặt vào pô xe máy ở vị trí cách cổ góp pô là 10 cm, rồi cho xe máy chạy ở chế độ không tải 30 phút đầu để ổn định hệ thống. Quá trình khảo sát bao gồm các thông số luôn được cố định gồm: vận tốc xe máy là 40 km/giờ, và để chạy ổn định ở một chế độ, nhiên liệu là xăng 92 và thời gian khảo sát là 30 phút (không kể thời gian ổn định hệ thống là 30 phút đầu).

Động cơ thí nghiệm là của hãng Daelim (của Hàn Quốc), loại 4 kỳ và có dung tích xy lanh 97cm^3 . Hỗn hợp khí thải ra của ống phản ứng được phân tích bằng máy đo các thông số khí thải tự động (Automotive Emission Analysis Testo 350-XL) để xác định hàm lượng NO_x . Hiệu suất chuyển hóa NO_x được tính:

$$H(\%) = \frac{\text{NO}_{x \text{ vào}} - \text{NO}_{x \text{ ra}}}{\text{NO}_{x \text{ vào}}} \times 100\%$$

2.4. Ký hiệu mẫu

Các mẫu xúc tác chứa mangan-barium mang trên γ - Al_2O_3 được kí hiệu là aMnBa/Al(b-c) với: a – tỉ lệ mol của Mn:Ba,

b – nhiệt độ nung xúc tác, c – thời gian nung xúc tác.

3. Kết quả và thảo luận

3.1 Tính chất hóa lý của xúc tác

Chúng tôi cũng tiến hành khảo sát cấu trúc tinh thể bằng phương pháp XRD của một mẫu đại diện 0.5MnBa/Al(600-4). Kết quả được trình bày ở hình 1 cho thấy đã xuất hiện các pic đặc trưng của Mn_2O_3 , $BaMnO_3$ và chất mang alumina vẫn ở dạng $\gamma-Al_2O_3$. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng (Bảng 1) cho thấy quá trình đưa oxit của Ba hay Mn lên $\gamma-Al_2O_3$ đã làm giảm diện tích bề mặt của các mẫu không nhiều.

Bảng 1: Diện tích bề mặt BET của các mẫu

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng m^2/g
$\gamma-Al_2O_3$	183,4
Ba/Al	164,6
0.5MnBa/Al(600-4)	150,7

3.2. Hoạt tính xúc tác

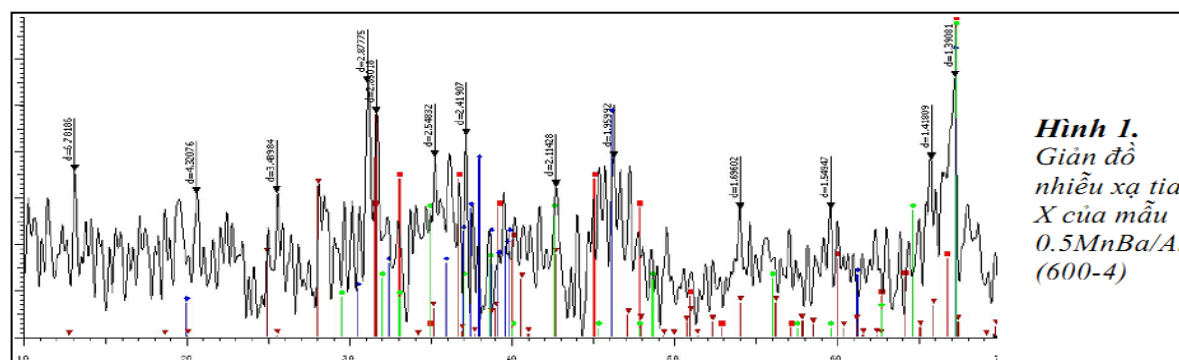
- Khảo sát khả năng sử dụng của BaO

Theo các nghiên cứu đã công bố thì BaO có vai trò là tác nhân bazơ để bẫy NO_x nhằm tăng thời gian lưu của NO_x trên hệ

xúc tác từ đó tăng khả năng chuyển hóa NO_x [11-13,18]. Chúng tôi tiến hành khảo sát khả năng chuyển hóa NO_x trên hệ xúc tác Ba/Al theo thời gian sử dụng để làm rõ vai trò của Ba trong quá trình chuyển hóa NO_x . Các kết quả được trình bày trong Bảng 2 cho thấy độ chuyển hóa NO_x giảm xuống qua các lần thí nghiệm và giảm dần về 0 ở lần thứ 3, 4. Điều này có thể giải thích là sau 20 phút sử dụng xúc tác, các tâm bẫy NO_x đã hoàn toàn bị chiếm dẫn đến khi tiến hành thí nghiệm ở lần 3 và 4 thì hệ xúc tác không còn khả năng lưu giữ khí NO_x . Kết quả này cho thấy mẫu Ba/Al không có khả năng chuyển hóa NO_x (hiệu suất gần bằng 0 chỉ sau 3 lần thí nghiệm) mà chỉ có khả năng bẫy NO_x . Như vậy nếu tỉ lệ của BaO trong các mẫu xúc tác nghiên cứu là 10% thì sẽ tăng khả năng bẫy NO_x .

Bảng 2. Độ chuyển hóa NO_x của mẫu Ba/Al theo thời gian sử dụng xúc tác (phút)

Thời gian sử dụng (phút)	Độ chuyển hóa NO_x (%)
10	32.3
20	8.5
30	1.6
40	1.2



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu 0.5MnBa/Al (600-4)

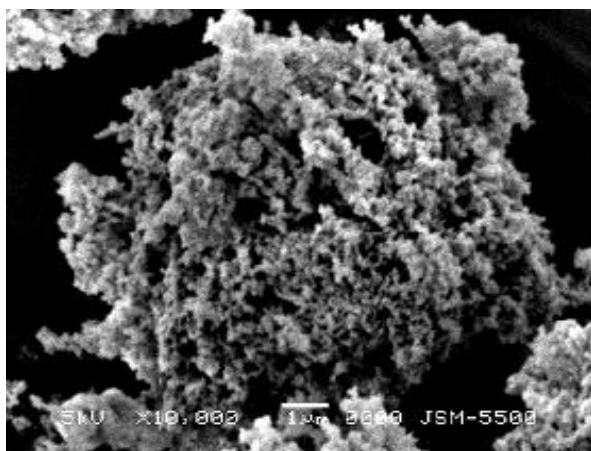
- Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Mn

Các khảo sát được tiến hành trên lượng Mn thay đổi theo tỉ lệ số mol Mn:Ba từ 0.5 đến 1.5. Các kết quả được trình bày trong bảng 3 cho thấy với cùng chế độ nung (ở

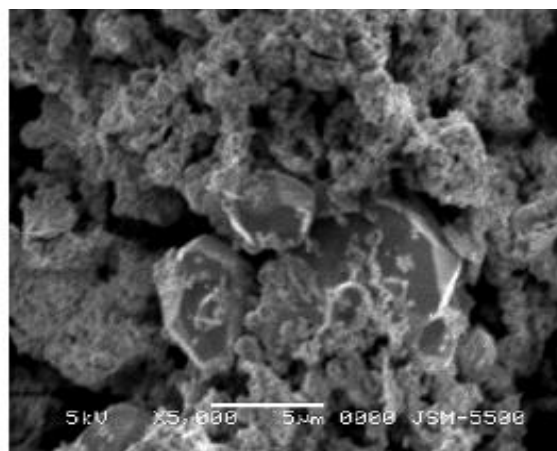
600°C trong 4 giờ), khi tăng tỷ lệ mol Mn:Ba từ 0.5 đến 1.5 thì độ chuyển hóa NO_x của các hệ xúc tác giảm dần. Điều thú vị là đối với mẫu 0.5MnBa/Al và 1.0MnBa/Al thì hiệu suất chuyển hóa NO_x hầu như ít thay đổi, đạt gần 56% và 52%.

Tuy nhiên hai mẫu này khác biệt rất nhiều so với các kết quả có được trên hệ Ba/Al và hệ 1.5MnBa/Al. Điều này cho thấy oxit mangan và BaMnO₃ thật sự đóng vai trò xúc tác cho quá trình phân hủy NO_x

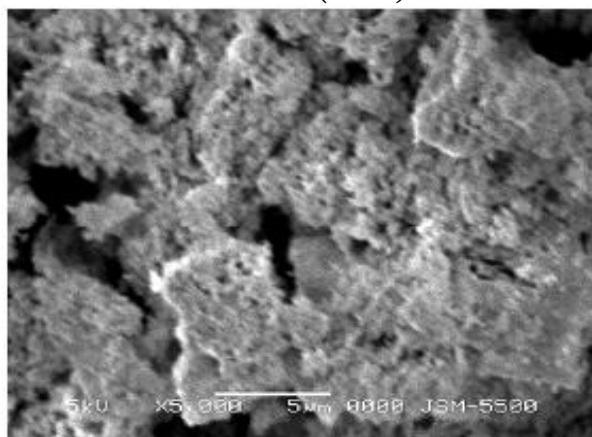
thành N₂. Trên hình 2a, ảnh SEM của mẫu 0.5MnBa/Al (600-4) là hệ có hoạt tính xúc tác cao nhất cho thấy, mẫu có độ xốp lớn, kích thước hạt cũng rất nhỏ khoảng 100 nm và hình ảnh rõ nét (hình 2a).



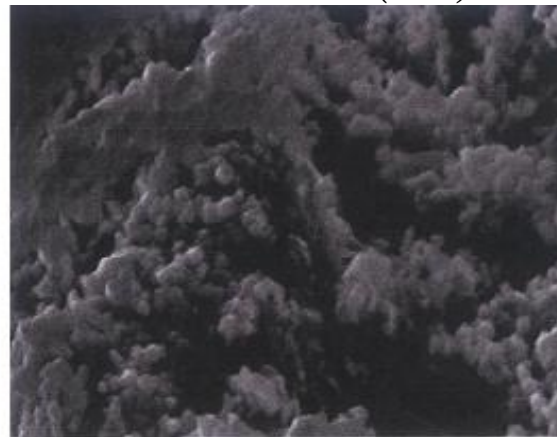
2a: 0.5MnBa/Al (600-4)



2b: 1.5MnBa/Al (600-4)



2c: 0.5MnBa/Al (700-4)



2d: 0.5MnBa/Al(600-5)

Hình 2. Ảnh SEM của các mẫu xúc tác

Nếu tăng hàm lượng pha hoạt tính (pha có chứa Mn) quá cao thì xuất hiện quá trình kết tụ các hạt chứa Mn và Ba và mẫu có độ xốp bị giảm đi (hình 2b) làm kích thước hạt lớn hơn và làm giảm mạnh diện tích bề mặt riêng và sự hiện diện của pha bẫy NO_x (chứa bari oxit) trên bề mặt nên giảm hiệu quả xúc tác.

Kết quả là hiệu suất chuyển hóa NO_x giảm rất mạnh ở mẫu 1.5MnBa/Al. Như vậy, hiệu suất chuyển hóa NO_x được quyết

định bởi sự cân bằng của ba yếu tố: kích thước hạt và số lượng pha hoạt tính (Mn₂O₃ và BaMnO₃) – sự hiện diện của pha BaO lưu giữ NO_x trên bề mặt – diện tích bề mặt riêng của cả hệ xúc tác. Ở các mẫu 0.5MnBa/Al và 1.0MnBa/Al chúng ta có thể đạt được sự cân bằng của các yếu tố trên nên hiệu suất chuyển hóa NO_x là cao nhất. Do mẫu xúc tác 0.5MnBa/Al có hoạt tính cao nhất, đạt tới độ chuyển hoá 56.2% nên các khảo sát tiếp theo chúng tôi sẽ sử

dụng tỉ lệ này để đánh giá hiệu suất chuyển hóa NO_x .

Bảng 3: Điều kiện tiến hành và hiệu suất chuyển hóa NO_x

Yếu tố khảo sát	Mẫu xúc tác	H (%)
Tỉ lệ mol của Mn: Ba	0.5MnBa/Al(600-4)	56.2
	1.0MnBa/Al(600-4)	51.7
	1.5MnBa/Al(600-4)	31.4
Nhiệt độ nung	0.5MnBa/Al(500-4)	46.3
	0.5MnBa/Al(600-4)	56.2
	0.5MnBa/Al(700-4)	50.4
Thời gian nung	0.5MnBa/Al(500-3)	42.3
	0.5MnBa/Al(600-4)	56.2
	0.5MnBa/Al(700-5)	49.5

- *Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian nung mẫu xúc tác đến độ chuyển hóa NO_x*

Đối với tất cả các mẫu khảo sát, nhiệt độ nung mẫu tối ưu là 600°C . Khi tăng nhiệt độ nung từ 500°C lên 600°C , hiệu suất chuyển hóa tăng, điều này cho thấy ở nhiệt độ thấp 500°C thì mẫu nung phản ứng chưa hoàn toàn, do đó hoạt tính xúc tác sẽ chưa cao. Tiếp tục tăng nhiệt độ nung xúc tác từ 600°C lên 700°C , hiệu suất chuyển hóa bắt đầu giảm. Điều này có thể giải thích là do ở nhiệt độ nung cao, kích thước hạt cũng lớn dần lên và có hiện tượng kết tinh lại khiến diện tích bề mặt các hạt xúc tác giảm (hình 2c) làm giảm hiệu suất.

Đối với tất cả các mẫu khảo sát, thời gian nung mẫu tối ưu là 4 giờ. Khi tăng thời gian nung xúc tác từ 3 lên 4 giờ thì

hiệu suất chuyển hóa NO_x tăng dần, điều này cho thấy ở thời gian 3 giờ, có khả năng mẫu xúc tác phản ứng chưa hoàn toàn, do đó độ chuyển hóa NO_x sẽ chưa cao. Tuy nhiên khi tăng thời gian lên 5 giờ thì hiệu suất chuyển hóa NO_x giảm. Điều này có thể giải thích là do ở thời gian nung cao thì có hiện tượng kết tinh lại, nên kích thước hạt cũng lớn dần lên và làm giảm mạnh diện tích bề mặt của các hạt xúc tác giảm (hình 2d) và làm giảm hiệu suất.

4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công hệ xúc tác 0.5MnBa/Al (600-4) với hiệu suất chuyển hóa NO_x đạt được là 56.2% đi từ muối vô cơ thông dụng giá rẻ là $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Vật liệu xúc tác tốt nhất tìm được có diện tích bề mặt xúc tác $150,7\text{m}^2/\text{g}$ tương ứng với hàm lượng BaO 10%, tỉ lệ số mol Mn:Ba là 0.5 và nung ở 600°C trong 4 giờ.

Việc thay đổi thành phần Mn, nhiệt độ nung mẫu và thời gian nung mẫu đều có ảnh hưởng nhất định đến hoạt tính của các hệ xúc tác nghiên cứu qua con đường phân hủy nhiệt trực tiếp NO_x . Các kết quả nghiên cứu này đã mang tới cái nhìn mới về khả năng xử lý NO_x của xúc tác. Chúng ta có thể hi vọng vào hiệu suất chuyển hóa NO_x sẽ cao hơn hẳn và độ bền của xúc tác sẽ tốt hơn khi ứng dụng thực tế vào động cơ xe máy.

*

INTEGRATED RESEARCH FOR THE USE OF CATALYTIC MATERIALS IN HANDLING COMBUSTION ENGINE EMISSIONS

Vuong Diem Mi, Do Quang Thang, Dinh Thi Nhung, Le Thi Quynh Nhu,
Bui Thuy Trang, Nguyen Thanh Ngoc

Thu Dau Mot University

ABSTRACT

Mn, Ba catalytic system on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is prepared by the precipitation method and used for research on the direct decomposition activity NO_x of this material. Conditions: Mn content, sample firing temperature and time were carefully examined to identify conditions

to make the best DeNO_x active catalytic system. The structure and morphology of the catalysts were studied by means of N₂, XRD and SEM adsorption. Mn content, the distribution of Ba on the surface and BET surface area act as an important role to NO_x activity by direct thermal decomposition of the researched catalytic systems. NO_x ability significantly reducing in samples with high Mn content ($x = 1,5$) shows that manganese oxide is the center activity of the catalyst system. Metabolic performance of NO_x on $x\text{MnBa}/\text{Al}$ catalytic systems (x is the molar ratio of Mn/Ba) achieved the highest value at 56.2% with 0,5MnBa/Al heated at 600^oC in 4 hours.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Corbos, E.C., et al., *Impact of the support oxide and Ba loading on the sulfur resistance and regeneration of Pt/Ba/support catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. 80(1–2): p. 62-71.
- [2] Epling, W.S., et al., *Overview of the Fundamental Reactions and Degradation Mechanisms of NO_x Storage/Reduction Catalysts*. Catalysis Reviews, 2004. 46(2): p. 163-245.
- [3] Junjiang Zhu, Dehai Xiao, Jing Li, Xiangguang Yang, YueWua *Effect of Ce on NO direct decomposition in the absence/presence of O₂ over La_{1-x}Ce_xSrNiO₄ ($0 \leq x \leq 0.3$)*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 234 (2005), 99–105.
- [4] Kinga Skalska, Trends in NO_x abatement: A review, Science of the Total Environment, (2010) 408 3976–3989.
- [5] Lietti, L., I. Nova, and P. Forzatti, *Role of ammonia in the reduction by hydrogen of NO_x stored over Pt–Ba/Al₂O₃ lean NO_x trap catalysts*. Journal of Catalysis, 2008. 257(2): p. 270-282.
- [6] Maunula, T., J. Ahola, and H. Hamada, *Reaction mechanism and kinetics of NO_x reduction by propene on CoOx/alumina catalysts in lean conditions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2000. 26(3): p. 173-192.
- [7] Nobuhito Imanaka, Toshiyuki Masui, Review Advances in direct NO_x decomposition catalysts. Appl. Catal. A 431 (2012) 1–8.
- [8] Le Phuc Nguyen, Do Quang Thang, *Emission Control for Diesel and Lean Gasoline Engines: The Role of Catalysts and Fuel Quality*, 2nd International Conference on Automotive Technology, Engine and Alternative Fuels (ICAEF2012), HCMC University of Technology, (2012) 28-32.
- [9] Le Phuc, N., et al., *A study of the ammonia selectivity on Pt/BaO/Al₂O₃ model catalyst during the NO_x storage and reduction process*. Catalysis Today, 2011. 176(1): p. 424-428.
- [10] Kim Oanh, N.T., Phuong, M.T.T., and Permadi, Analysis of motorcycle fleet in Hanoi for estimation of air pollution emission and climate mitigation co-benefit of technology implementation. Atmospheric Environment, (2012). 59, p. 438-448.
- [11] Shinji Iwamoto, Ryosuke Takahashi, Masashi Inoue, *Direct decomposition of nitric oxide over Ba catalysts supported on CeO₂-based mixed oxides*. Applied Catalysis B: Environmental, 70 (2007), 146-150.
- [12] Bùi Vĩnh Tường, Lê Phúc Nguyên và cộng sự: *Nghiên cứu tổng hợp và phát triển Al₂O₃ từ nguồn hydroxide nhôm Tân Bình để làm chất mang cho các hệ xúc tác sử dụng trong tổng hợp hóa dầu*, Tạp chí Dầu khí (4), (2013) 28-35.
- [13] Phạm Minh Tuấn, *Khí thải động cơ và ô nhiễm môi trường*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 2009.