

Nghiên cứu điều chế hệ xúc tác Ni/Diatomite trong việc phân hủy trực tiếp NO_2

• Huỳnh Thị Kiều Xuân

• Nguyễn Hữu Khánh Hưng

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

• Phạm Thị Thanh Hương

Trường Đại học Sài Gòn

(Bài nhận ngày 20 tháng 03 năm 2013, nhận đăng ngày 10 tháng 9 năm 2013)

TÓM TẮT

Hệ xúc tác Ni trên diatomite được điều chế bằng phương pháp tẩm khô $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ lên diatomite và khử bằng dòng khí H_2 trong lò nung ống. Hệ xúc tác được thử hoạt tính qua phản ứng phân hủy trực tiếp NO_2 . Các điều kiện: hàm lượng Ni, nhiệt độ nung mẫu, thời gian nung mẫu, nhiệt độ phân hủy NO_2 được khảo sát để tìm kiếm điều kiện chế tạo hệ

xúc tác có hoạt tính deNO_2 tốt nhất. Kết quả thu được cho thấy đã điều chế được hệ Ni kim loại phân tán tốt trên nền diatomite và mẫu có hoạt tính tốt nhất có tỉ lệ Ni:Diatomite là 1% nung ở nhiệt độ 550°C trong thời gian 5 giờ đạt độ chuyển hóa 70% NO_2 với lưu lượng 0,067mmol/phút trên 0,25g xúc tác.

Từ khóa : Ni, diatomite, xúc tác phân hủy trực tiếp NO_2 .

MỞ ĐẦU

Với khí thải NO_x công nghiệp và dân dụng việc có O_2 là điều kiện tự nhiên, vì vậy việc chuyển hóa NO_x thành N_2 luôn được nghiên cứu khi có mặt O_2 . Có một số phương pháp được chú ý là: phương pháp khử chọn lọc NO_x có xúc tác SCR, phương pháp NO_x - trap (bẫy NO_x) và phương pháp phân hủy nhiệt trực tiếp. Giải pháp sử dụng hệ xúc tác cho phản ứng phân hủy nhiệt trực tiếp NO_x thành N_2 và O_2 rất đáng chú ý vì không cần sử dụng chất khử nên cho phép đơn giản hóa quy trình ứng dụng. Một số nghiên cứu về phân hủy nhiệt trực tiếp NO được thực hiện trên các hệ xúc tác trên cơ sở các kim loại quý như Rh, Pt, Ag [1-7], trên các zeolit trao đổi ion ZSM-5, các oxit đất hiếm như CeO_2 , các oxit kim loại như Co_3O_4 , ZnO, NiO... [8-10]. Các phương pháp xử lý NO_x dù đang ở trong giai đoạn thí nghiệm hay đã ứng dụng công nghiệp đều cần

tiếp tục nghiên cứu cải thiện theo quy định nghiêm ngặt của các tiêu chuẩn khí thải mới. Vì vậy việc đặt vấn đề tìm kiếm hệ xúc tác hiệu quả mới trong việc xử lý NO_x và thân thiện với môi trường vẫn luôn thu hút sự quan tâm.

Trong đề tài này chúng tôi khảo sát khả năng sử dụng hệ xúc tác Ni/diatomite, là hệ xúc tác còn chưa được chú ý nghiên cứu trong phản ứng phân hủy trực tiếp NO_2 thành N_2 dưới tác dụng nhiệt và trong điều kiện có oxy.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Điều chế hệ xúc tác Ni/D

Việc đưa muối $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ với hàm lượng nghiên cứu lên diatomite đã xử lý và tinh chế được thực hiện theo phương pháp tẩm khô và sấy ở nhiệt độ 110°C trong 4 giờ. Sản phẩm được khử bằng khí hydrogen ở các nhiệt độ (500°C - 550°C - 600°C) và thời gian (3giờ - 4giờ - 5giờ -

6 giờ) tùy theo yêu cầu thực nghiệm, thu được vi tinh thể niken trên diatomite.

Đánh giá hoạt tính xúc tác

0,25 g xúc tác được đưa vào reactor là ống thạch anh dài 60 cm, đường kính 0,8cm. Reactor được đặt vào lò nung ống có thể điều chỉnh nhiệt độ phản ứng (250°C – 400°C). NO₂ được đưa qua reactor với dung lượng 0,067 mmol/phút (1,5 ml/phút) cùng với không khí lưu lượng 0,8 l/phút. Thời gian phản ứng cố định là 60 phút cho mỗi thí nghiệm. Các yếu tố để đánh giá ảnh hưởng lên hoạt tính xúc tác được khảo sát theo chế độ một biến như sau: tỉ lệ Ni:Diatomite, nhiệt độ khử xúc tác, thời gian khử xúc tác, nhiệt độ deNO₂

Ký hiệu mẫu

aNi/D(b-c-d) với: a- tỉ lệ % khối lượng Ni:Diatomite, b- nhiệt độ khử xúc tác, c- thời gian khử xúc tác, d-nhiệt độ deNO₂

Phương pháp phân tích

- Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên máy Bruker D8 Advance.
- Phương pháp chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) được thực hiện máy FE-SEM 4800.
- Phương pháp tán sắc năng lượng EDX được thực hiện trên máy EDAX - FEI Quanta 200.
- Phương pháp đo độ hấp thụ khí (BET) được thực hiện trên máy Quantachrome Autosorb.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

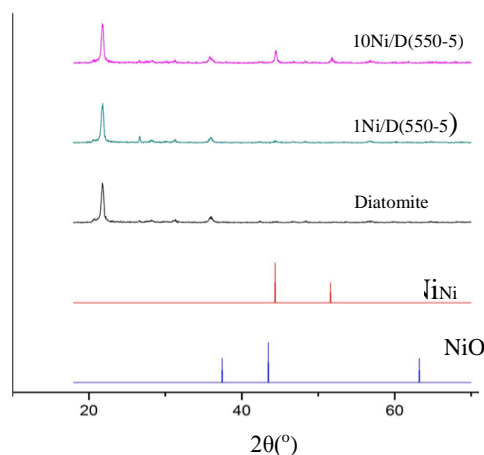
Khảo sát cấu trúc và hình thái tinh thể mẫu xúc tác

Kết quả khảo sát cấu trúc bằng phương pháp XRD (Hình 1) cho thấy mẫu Diatomite chỉ tồn tại các peak SiO₂ đặc trưng cho dạng cristobalite. Trên mẫu 10Ni/D(550-5) có hàm lượng Ni 10%, ngoài các peak của Ni và diatomite không thấy xuất hiện các peak lạ nào khác. Trên mẫu 1Ni/D(550-5) không xuất hiện bất kỳ peak nào

khác ngoài trừ diatomite, vì hàm lượng Ni quá nhỏ (1%), dưới ngưỡng phát hiện của phương pháp XRD.

Kết quả phân tích SEM-EDX của mẫu 1Ni/D(550-5) (Hình 2) cho thấy trên nền diatomite có phân tán khá đều các hạt Ni.

Ảnh SEM của các mẫu xúc tác đều cho thấy trên nền diatomite có các hạt pha hoạt tính phân bố đều trên bề mặt lẫn bên trong lỗ xốp. Ở các mẫu xúc tác được tẩm Ni với hàm lượng thấp, 0,5 và 1% mol Ni/diatomite (Hình 3) các hạt vi tinh thể có kích thước nhỏ từ vài nm đến vài chục nm, có thể xem như xúc tác phân tán dạng lớp trên chất mang. Với hàm lượng Ni cao 10%, các hạt xúc tác bị kết tụ lại lớn hơn, kích thước hạt xúc tác vào khoảng vài chục đến vài trăm nm, có thể xem xúc tác phân tán dạng khối trên bề mặt chất mang. Khi kéo dài thời gian nung mẫu từ 5–6 giờ có sự kết khối các hạt trên bề mặt, kích thước hạt tăng lên rõ rệt do bị ảnh hưởng của quá trình kết tinh lại. Khi tăng nhiệt độ nung mẫu từ 550–600°C, chúng tôi cũng quan sát thấy sự lớn lên của các hạt pha hoạt tính trên bề mặt diatomite, là kết quả của quá trình kết khối ở nhiệt độ cao (Hình 5).



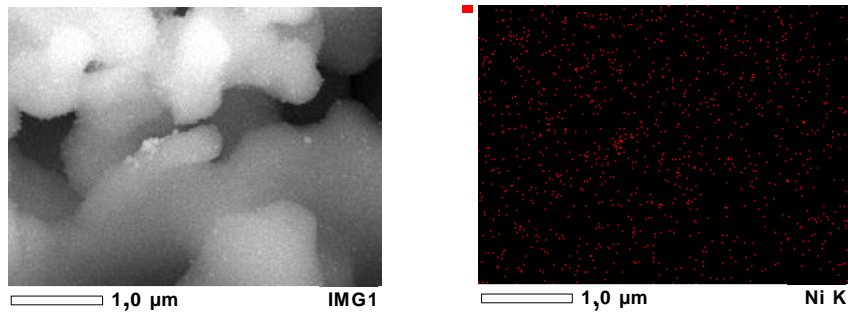
Hình 1. Kết quả XRD của 1Ni/D(550-5) và 10Ni/D(550-5)

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng (Bảng 1) cho thấy quá trình đưa Ni lên diatomite đã làm

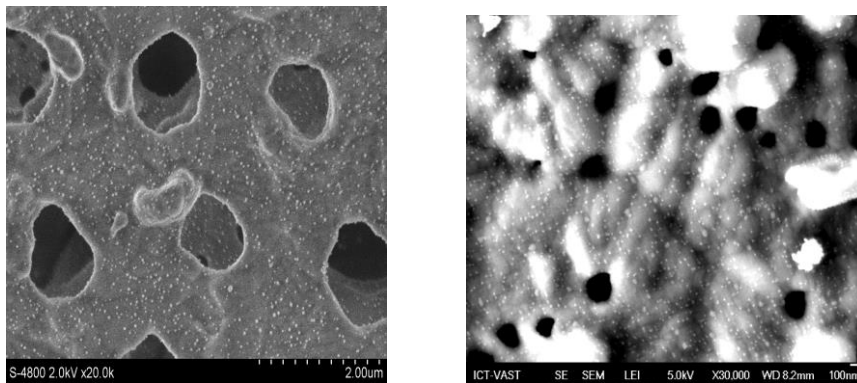
giảm diện tích bề mặt không nhiều, khoảng 13% với mẫu 1Ni/D(550-5) do tác động của quá trình nung khử mẫu ở nhiệt độ cao.

Bảng 1. Diện tích bề mặt của mẫu (BET) diatomite và 1Ni/D(550-5)

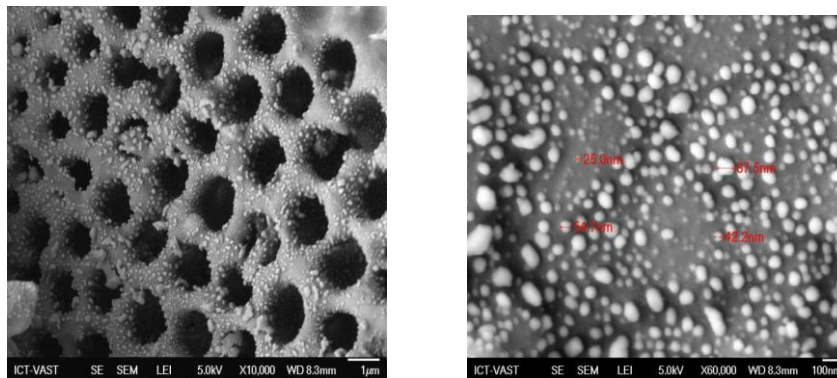
Mẫu	Diện tích bề mặt riêng
Diatomite	2,517m ² /g
1Ni/D(550-5)	2,185m ² /g



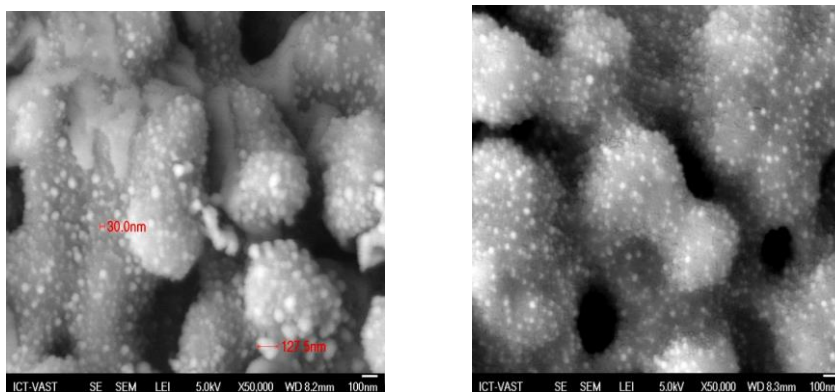
Hình 2. Kết quả phân tích SEM-EDX của mẫu 1Ni/D(550-5)



Hình 3. Ảnh SEM của mẫu 1Ni/D(550-5)



Hình 4. Ảnh SEM của mẫu 10Ni/D(550-5)

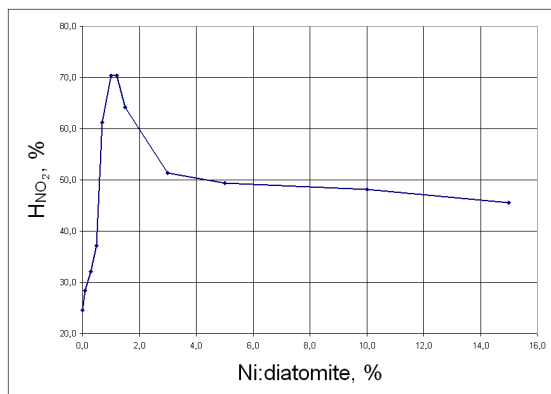


Hình 5. Ảnh SEM của mẫu 1Ni/D(550-6) (trái) và 1Ni/D(600-5) (phải)

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác

Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Ni

Các khảo sát được tiến hành trên lượng Ni thay đổi từ 0,1% đến đến 15%.



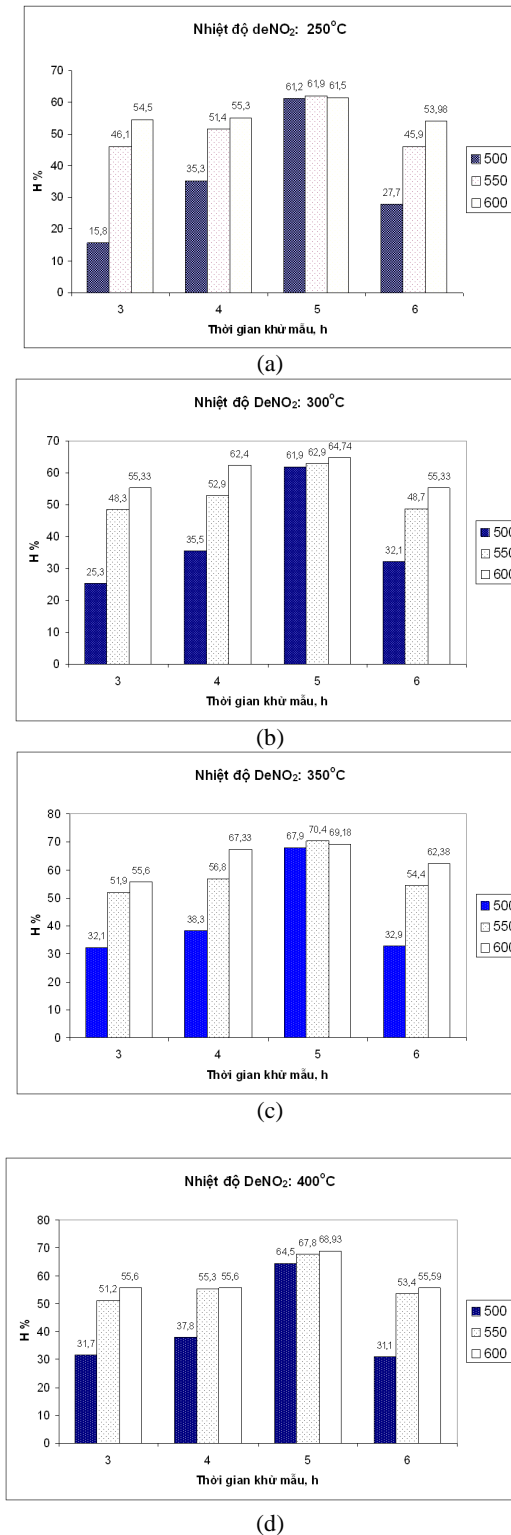
Hình 6. Đồ thị biểu diễn độ chuyển hóa NO₂ theo hàm lượng Ni/D

Kết quả khảo sát mẫu D(550-5-350) không chứa Ni đạt hiệu suất chuyển hóa là 24,6% cho thấy diatomite cũng có tham gia vào phản ứng chuyển hóa NO₂ thành N₂. Cấu trúc xốp của diatomite rõ ràng có vai trò nhất định trong sự chuyển hóa này. Khi hàm lượng Ni trên diatomite tăng, hiệu suất chuyển hóa tăng dần và đạt cực đại ở các mẫu với hàm lượng từ 1,0 – 1,2% (70,4%), sau đó giảm khi tiếp tục tăng hàm lượng Ni, đến 15% thì hiệu suất chuyển hóa còn 45,6%. Mẫu cho hiệu suất cao nhất và mẫu cho hiệu suất thấp nhất trong vùng khảo sát, theo thứ tự, cao gấp 2,9 lần và 1,9 lần so với mẫu diatomite không chứa Ni. Điều này cho thấy Ni thật sự

đóng vai trò xúc tác cho quá trình phân hủy nhiệt trực tiếp NO₂ thành N₂. Khi hàm lượng pha hoạt tính Ni trên bề mặt còn quá ít, số tâm hoạt tính ít, hiệu suất chuyển hóa thấp. Khi hàm lượng pha hoạt tính tăng dần thì số tâm hoạt tính tăng, vì vậy hiệu suất chuyển hóa tăng. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng dần hàm lượng pha hoạt tính thì xuất hiện quá trình kết khối các hạt Ni lại như quan sát thấy trong Hình 3 và Hình 4 làm giảm hiệu quả xúc tác. Cũng có thể rút ra nhận xét là giữa Ni và bề mặt chất mang diatomite có tương tác ưu đãi cho quá trình xúc tác. Ở hàm lượng Ni thấp, tỉ lệ các tâm xúc tác Ni có tiếp xúc với bề mặt diatomite cao hơn hẳn so với Ni kết khối ở hàm lượng cao, khi đó hạt Ni bề mặt đóng vai trò tâm hoạt tính sẽ chủ yếu tiếp xúc với hạt Ni bên dưới thay vì bề mặt diatomite. Tỉ lệ Ni: diatomit là 1% cho hiệu suất xúc tác tốt nhất. Các khảo sát sau chúng tôi sử dụng tỉ lệ này.

Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ khử mẫu, thời gian khử mẫu trong H₂, và nhiệt độ phản ứng deNO₂

Kết quả khảo sát ảnh hưởng lên độ chuyển hóa NO₂ của các yếu tố: thời gian khử mẫu dưới khí hydrogen (3-6 giờ), nhiệt độ khử mẫu dưới khí hydrogen (500-600°C) được thể hiện trên Hình 7 ở từng nhiệt độ deNO₂ khác nhau, (a): ở 250°C, (b): ở 300°C (c): ở 350°C và (d): ở 400°C.



Hình 7. Đồ thị biểu diễn độ chuyển hóa NO₂ của mẫu 1Ni/D ở các nhiệt độ deNO₂ khác nhau theo các nhiệt độ khử mẫu trong H₂ (500-600°C) và thời gian khử

mẫu trong H₂ (3-5 giờ). (a): ở 250°C, (b): ở 300°C (c): ở 350°C và (d): ở 400°C.

Ảnh hưởng của thời gian khử mẫu trong H₂: Đối với tất cả các mẫu khảo sát, thời gian khử mẫu tối ưu là 5 giờ. Khi tăng thời gian khử xúc tác từ 3 – 5 giờ thì hiệu suất chuyển hóa NO₂ tăng dần, điều này cho thấy ở thời gian quá thấp, từ 3 – 4 giờ có khả năng Ni²⁺ bị khử chưa hoàn toàn, do đó hoạt tính xúc tác không cao. Khi tăng thời gian lên 6 giờ thì hiện tượng kết tinh lại trở nên quan trọng làm kích thước các hạt Ni tăng (Hình 5) khiến hiệu suất chuyển hóa giảm.

Ảnh hưởng của nhiệt độ khử mẫu trong H₂: Đối với tất cả các mẫu khảo sát, nhiệt độ khử xúc tác tối ưu là 550°C. Khi tăng nhiệt độ khử xúc tác từ 500°C – 550°C, hiệu suất chuyển hóa tăng, điều này cho thấy ở nhiệt độ thấp 500°C thì khả năng năng Ni²⁺ bị khử chưa hoàn toàn, do đó hoạt tính xúc tác sẽ không cao. Tiếp tục tăng nhiệt độ khử xúc tác lên 600°C, hiệu suất chuyển hóa bắt đầu giảm, do ở nhiệt độ khử xúc tác cao hiện tượng kết tinh lại khiến diện tích bề mặt các hạt Ni giảm (Hình 5) làm giảm hiệu suất.

Ảnh hưởng của nhiệt độ deNO₂: Đối với tất cả các mẫu khảo sát, nhiệt độ tiến hành tốt nhất là 350°C. Trước nhiệt độ này vận tốc phản ứng chưa đủ lớn. Ở nhiệt độ cao hơn 350°C, có thể quá trình tái kết hợp của N₂ và O₂ trở nên quan trọng vì trong môi trường có sự hiện diện của oxygen.

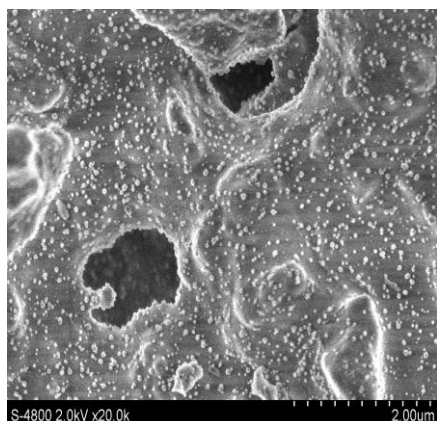
Khảo sát sơ bộ khả năng sử dụng xúc tác kéo dài

Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác của mẫu 1Ni/D(550-5-350) trong phản ứng chuyển hóa NO₂ thành N₂ theo thời gian sử dụng được trình bày trong Bảng 2. Khi kéo dài thời gian làm việc của mẫu xúc tác, chúng tôi quan sát thấy có sự giảm hoạt tính. Từ giờ thứ 14, hoạt tính giảm khoảng 10%, từ 70,4% xuống còn 60,5%. Ảnh SEM của mẫu 1Ni/D(550-5-350) sau 18 giờ hoạt động (Hình 8) cho thấy có sự kết khối các hạt pha hoạt tính trên bề mặt diatomite so với mẫu ban đầu (Hình 3), chính điều này làm giảm hoạt tính

xúc tác của hệ. Tuy nhiên từ giờ thứ 14, hiệu suất chuyển hóa trở nên ổn định và không thay đổi cho đến giờ thứ 18, có thể do cấu trúc bề mặt đã đạt trạng thái ổn định trong điều kiện làm việc

Bảng 2. Độ chuyển hóa NO₂ của mẫu 1Ni/D(550-5-350) theo thời gian sử dụng xúc tác (giờ)

THỜI GIAN SỬ DỤNG (giờ)	ĐỘ CHUYỂN HÓA NO ₂ (%)
1	70,4
3	69,1
4	66,7
6	64,2
10	64,0
13	62,9
14	60,5
17	60,3
18	60,5

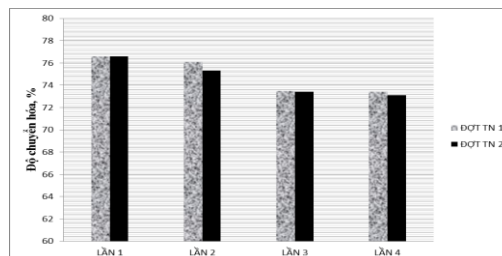


Hình 8. Ảnh SEM của mẫu 1Ni/D(550-5-350) đã sử dụng 18 giờ.

Khảo sát khả năng sử dụng BaO bẫy NO₂ trên hệ xúc tác

Chúng tôi thêm vào hệ xúc tác một lượng BaO trong quá trình điều chế ban đầu (với tỉ lệ Ni :Ba là 1 :10) để khảo sát việc tăng thời gian

lưu NO₂ trên xúc tác ảnh hưởng như thế nào đến hiệu suất chung. Để loại trừ khả năng giữ NO₂ trên xúc tác do tương tác với BaO mà không có sự chuyển hóa thật, chúng tôi thực hiện thí nghiệm 4 lần trên cùng 1 mẫu 1Ni-10Ba/D (550-5-350) và tiến hành 2 đợt thí nghiệm độc lập trên 2 mẫu xúc tác được điều chế ở cùng điều kiện để so sánh.



Hình 9. Đồ thị biểu diễn hiệu suất phản ứng chuyển hóa NO₂ của mẫu 1Ni-10Ba/D (550-5-350)

Kết quả cho thấy hàm lượng NO₂ giảm trong 2 lần khảo sát liên tục và sau đó ổn định từ lần 3, đạt 73%, đây chính là kết quả chuyển hóa thật của hệ xúc tác. So với hiệu suất của mẫu không có BaO, hiệu suất có tăng lên không đáng kể, khoảng 3%. Điều này cho thấy việc tăng thời gian lưu trên hệ xúc tác không làm ảnh hưởng rõ rệt lên hiệu quả xúc tác. Cũng cần lưu ý việc thêm BaO có tính kiềm khá cao vào hệ xúc tác cũng có thể dẫn đến vấn đề phức tạp trong quá trình phản ứng kéo dài.

KẾT LUẬN

Đã điều chế thành công hệ xúc tác Ni/diatomite với sự phân bố Ni khá đều đặn trên bề mặt diatomite. Hệ xúc tác Ni/diatomite đã thể hiện hoạt tính xúc tác cho phản ứng phân hủy trực tiếp NO₂ thành N₂. Việc thay đổi thành phần Ni, nhiệt độ khử mẫu, thời gian khử mẫu đã ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác. Mẫu có hoạt tính tối ưu trong vùng khảo sát là 1Ni/D (550-5-350) với nhiệt độ deNO₂ tốt nhất là 350°C.

Synthesis of Ni/Diatomite catalysts for direct NO₂ decomposition

- **Huynh Thi Kieu Xuan**
- **Nguyen Huu Khanh Hung**
University of Science - VNU-HCM
- **Pham Thi Thanh Huong**
Saigon University

ABSTRACT

Diatomite-supported Ni catalysts were synthesized via the simple immersion of diatomite in Ni(NO₃)₂ solution and the reduction with H₂ in the tube furnace. The activity of synthesized catalysts was evaluated by the degradation of NO₂. Various factors such as Ni amount, calcinations temperature, calcinations time, degradation reaction temperature were

investigated in order to prepare the catalyst with the best activity for NO₂ decomposition. The results indicated that Ni metal was highly dispersed onto the diatomite substrate and the best catalyst was the sample prepared with the Ni/diatomite ratio of 1 %, calcined at 500°C for 5 hours which showed the best NO₂ conversion of 70% with NO₂ flow rate of 0,067mmol/min for 0,25g catalyst.

Key words: Ni, diatomite, NO₂ direct decomposition catalyst.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. H. Abdulhamid, E. Fridell, M. Skoglundh, *Top. Catal.*, 30/31, 161-168 (2004).
- [2]. C. Egawa, K. Onawa, H. Iwai, S. Oki, *Surf Sci*, 557, 31-40 (2004).
- [3]. W.A. Brown, D.A. King, *J Phys Chem B*, 104:2578-95 (2000).
- [4]. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd Edition, Butterworths/Heinemann, London, 443-452 (2001).
- [5]. L.J. Whitman, W. Ho, *J Chem Phys*, 89, 7621-46 (1988).
- [6]. W. Ho, *Electron Spectrosc Relat Phenom*, 45, 1-18 (1987).
- [7]. A. Palermo, R.M. Lambert, I.R. Harkness, I.V. Yentekaksi, O. Marina, C.G. Vayenas, *J Catal*, 161, 471-9 (1996).
- [8]. P.J. Goddard, J. West, R.M. Lambert, *Surf Sci*, 71,447-61 (1978).
- [9]. E.R.S., *Winter J Catal*, 22,158-70 (1971).
- [10]. M. Haneda, Y. Kintaichi, N. Bion, H. Hamada, *Appl. Catal. B: Environ.*, 46, 473-482 (2003).