

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG XÚC TÁC CỦA Pd/C* VÀ Pt/C* TRONG PHẢN ỨNG HYDRODECLO HÓA PHA LỎNG 2,3,7,8-TETRACHLORODIBENZO-P-DIOXIN

Trần Đức Hùng^{1*}, Nguyễn Quan Thắng¹, Chu Thị Hải Nam², Nguyễn Hồng Liên²

¹Viện Hóa học-Môi trường Quân sự

²Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến Tòa soạn 3-3-2016; Chấp nhận đăng 10-6-2016

Abstract

In this study, two types of commercial catalysts Pd/C* and Pt/C* with different metal concentrations were investigated for their catalytic activities in the hydrodechlorination (HDC) of 2,3,7,8-p-dioxin-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) in liquid phase. Products of the reaction were determined by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). The results showed that, Pt was not able to promote the reaction. Meanwhile Pd revealed good catalytic activity with over 99 % of 2,3,7,8-TCDD was dechlorinated. The final product of the process was only DD, an expected chlorine-free hydrocarbon at much lower toxicity compared to the raw material 2,3,7,8-TCDD.

Keywords. 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin, Hydrodechlorination, Pd/C*, Pt/C*.

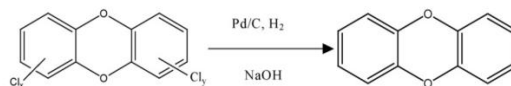
1. MỞ ĐẦU

Dioxin và furan là các hóa chất độc nhất được biết đến hiện nay. Chúng là sản phẩm phụ của nhiều quá trình sản xuất công nghiệp liên quan đến clo như: các lò đốt chất thải, sản xuất hóa chất, thuốc trừ sâu và dây chuyền tẩy trắng trong sản xuất giấy, Một số khu vực bị ô nhiễm nặng dioxin và furan trên thế giới điển hình là Thị trấn Seveso - Ý; Khu công nghiệp Obaka, Tvaran, Gimonas - Thụy điển; Tiểu bang Missouri, Montana Pole, Kent, Wide Beach Mỹ và Việt Nam [16].

Ngày nay, có rất nhiều công trình nghiên cứu xử lý dioxin và furan bằng các phương pháp vật lý, hóa học và sinh học khác nhau. Những nghiên cứu đó còn tồn tại nhược điểm lớn là chưa loại bỏ triệt để độc tính của chúng [3, 15, 16]. Gần đây, phương pháp nghiên cứu xử lý các hợp chất này bằng phản ứng hydrodechloro hóa (HDC) sử dụng xúc tác kim loại quý đang là hướng được nhiều nhà khoa học trên thế giới quan tâm nghiên cứu.

Trong các dạng đồng phân của dioxin và furan thì 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) là dạng đồng phân độc nhất [12, 15, 16]. Bằng phản ứng khử HDC, các nguyên tử clo đính vào gốc dibenzo-p-dioxin (DD) sẽ bị khử dần và thay thế vào vị trí của chúng là các nguyên tử hydro để tạo thành sản phẩm cuối cùng là dibenzo-p-dioxin

(DD), hầu như không độc hại với môi trường và con người [1, 11].



Hình 1: Sản phẩm của phản ứng khử 2,3,7,8-TCDD

Trên thế giới, phản ứng HDC cũng đã được nghiên cứu thử nghiệm để xử lý nhiều loại hợp chất clo hữu cơ họ dioxin. Kết quả cho thấy: 99 % octachlorodibenzofuran được chuyển hóa [1], 2,7-dichlorodibenzodioxin cũng được chuyển hóa đến 98 % [10]; còn quá trình xử lý dioxin và furan trên xúc tác Pd/C* và Pt/C* trong dung môi iso-octane và môi trường khí hydro cho phép đạt độ chuyển hóa trên 95 % [4].

Trong nước, một số công trình nghiên cứu về quá trình HDC xử lý các hợp chất hữu cơ chứa clo cũng đã cho kết quả rất khả quan [13, 14]. Tuy nhiên, các nghiên cứu đó mới chỉ được thực hiện trên các hợp chất clo hữu cơ có cấu trúc đơn giản và dễ khử hơn dioxin như tetracloroetylen, hay chlorobenzen.

Do đó, nghiên cứu này sẽ thực hiện thử nghiệm xử lý dioxin, loại có độc tính lớn nhất là 2,3,7,8-TCDD, theo phương pháp HDC trên 2 loại xúc tác là Pt/C* và Pd/C*.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Hóa chất sử dụng cho phản ứng HDC: 2,3,7,8-TCDD có độ tinh khiết 99,5 % của Sigma-Aldrich – Mỹ; xúc tác Pd/C* và Pt/C* với các hàm lượng kim loại thay đổi (2, 5 và 10 % kl) của Sigma-Aldrich – Mỹ; toluene, iso-propanol, etanol, natrihydroxit, axit clohydric của Merck – Đức; khí hydro (tinh khiết 99,999%) do Air liquide – Việt Nam cung cấp.

Hóa chất phục vụ phân tích định lượng dioxin: cột silicagel đa lớp; cột than 2 lớp; chất nội chuẩn ^{13}C của Supelco – Mỹ.

2.2. Đánh giá đặc trưng xúc tác

Diện tích bề mặt riêng theo BET và phân bố mao quản của vật liệu được phân tích bằng phương pháp hấp phụ và nhả hấp phụ vật lý N_2 tại 77 K trên thiết bị ASAP 2010 Micromeritics, Mỹ. Độ phân tán Pd và Pt kim loại trên chất mang C* được xác định bằng phương pháp hấp phụ xung CO trên thiết bị Autochem II 2920 Micromeritics, Mỹ. Khả năng phân tán các kim loại trong xúc tác được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM trên thiết bị Hitachi, Nhật Bản.

2.3. Phản ứng HDC 2,3,7,8-TCDD

Phản ứng HDC được thực hiện trong pha lỏng tại áp suất thường. Trước phản ứng, xúc tác (Pd/C* và Pt/C*) được hoạt hóa trong dòng 10 % H_2/Ar với tốc độ 50 ml/phút ở nhiệt độ 200 °C trong 30 phút, sau đó mẫu được làm nguội về nhiệt độ phòng trong dòng khí trơ N_2 với tốc độ 50 ml/phút.

Phản ứng được thực hiện như sau: Cho 50 ml chất phản ứng 2,3,7,8-TCDD với nồng độ 50.000 ng/l pha trong dung môi etanol:nước (tỷ lệ 1:4 v/v) vào bình phản ứng có khuấy (tốc độ 200 vòng/phút); khối lượng xúc tác 400 mg; NaOH 80 mg; nhiệt độ phản ứng 50 °C; tốc độ dòng 10 % H_2/Ar là 5 ml/phút; tại các khoảng thời gian phản ứng: 10; 30; 60; 120 và 180 phút. Sau phản ứng, sản phẩm được phân tích trên máy sắc ký khí khối phổ phân giải cao (GC-MS) AutoSpec Premie.

Quy trình phân tích dioxin trong sản phẩm phản ứng theo tiêu chuẩn US-EPA 1613 [7] và US-EPA 8280a [8].

Do chất mang của xúc tác là loại vật liệu C* có cấu trúc xốp và diện tích bề mặt riêng lớn nên chất phản ứng và các sản phẩm của quá trình có khả năng hấp phụ lên bề mặt và trong mao quản của vật liệu. Để xác định chính xác các chất, khi phân tích GC-MS mẫu sẽ được gom chung cả chất xúc tác và dung

dịch sau phản ứng để xác định tổng lượng của các chất sau quá trình phản ứng. Độ chuyển hóa của 2,3,7,8-TCDD theo công thức sau:

$$CH = \frac{(C_{bd} - C_{spu})}{C_{bd}} \times 100 (\%)$$

CH là độ chuyển hóa của 2,3,7,8 -TCDD (%)

C_{bd} là nồng độ 2,3,7,8-TCDD trước phản ứng (ng/l)

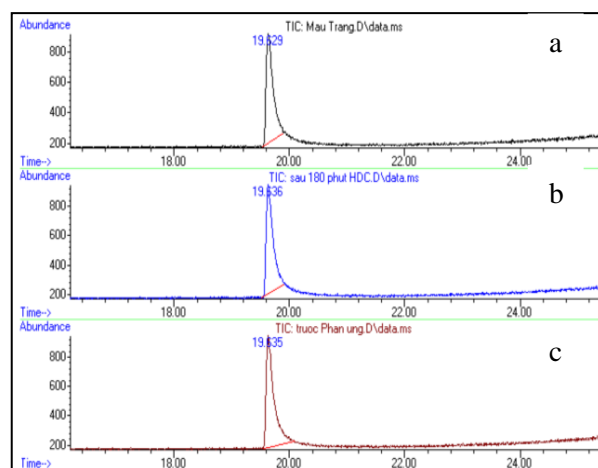
C_{spu} là nồng độ 2,3,7,8-TCDD sau phản ứng (ng/l).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hoạt tính xúc tác Pd/C* và Pt/C* cho phản ứng HDC 2,3,7,8-TCDD

Để đánh giá khả năng chuyển hóa 2,3,7,8-TCDD bằng phản ứng HDC trên xúc tác Pd/C*, Pt/C* (hàm lượng 10 % kl), tiến hành lần lượt từng phản ứng trong 180 phút. Sau mỗi phản ứng, lấy 03 mẫu để phân tích GC-MS (mẫu trắng; mẫu trước phản ứng và mẫu sau phản ứng). *Mẫu trắng* là mẫu được tiến hành đồng thời với mẫu thử nghiệm nhưng không có mặt của NaOH và khí H_2 để không xảy ra phản ứng HDC. *Mẫu trước phản ứng* là mẫu ban đầu. *Mẫu phản ứng* là mẫu được thử nghiệm trong hệ phản ứng HDC.

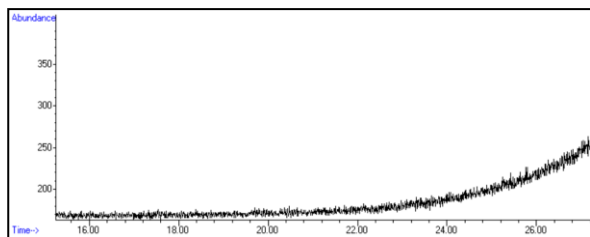
Kết quả tại hình 2 với xúc tác 10 %Pt/C* cho thấy, trên cùng hệ trục tọa độ, chiều cao của 3 đỉnh peak 2,3,7,8-TCDD của 3 mẫu tương tự nhau. Chứng tỏ, phản ứng HDC 2,3,7,8-TCDD trên xúc tác Pt/C* đã không xảy ra hoặc xảy ra với tốc độ rất chậm.



Hình 2: Sắc đồ GC-MS của 2,3,7,8-TCDD cho phản ứng HDC trên xúc tác Pt/C* (a: mẫu trắng; b: mẫu sau phản ứng và c: mẫu trước phản ứng)

Các sản phẩm của quá trình declo hóa là Trichlorodibenzo-p-dioxin (TriCDD), Dichlorodibenzo-p-dioxin (DCDD),

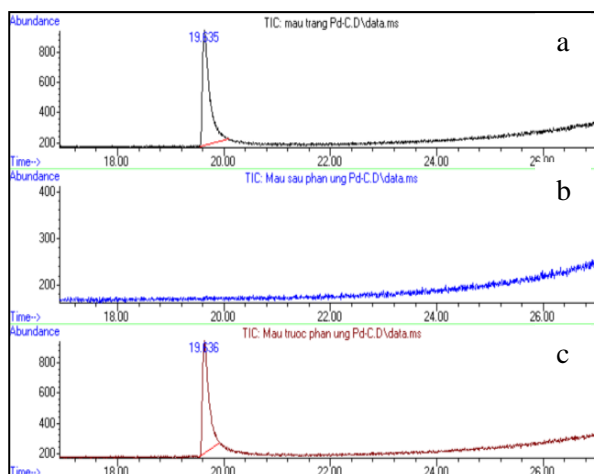
Monochlorodibenzo-p-dioxin (MCDD) và dibenzo-p-dioxin (DD) đều thấp hơn giới hạn phân tích, thể hiện trên sắc đồ GC-MS (hình 3).



Hình 3: Sắc đồ GC-MS xác định tri-CDD; DCDD; MCDD và DD trong mẫu sau phản ứng HDC trên xúc tác Pt/C*

Như vậy xúc tác Pt/C* không có hoạt tính hoặc có hoạt tính rất thấp với phản ứng HDC 2,3,7,8-TCDD.

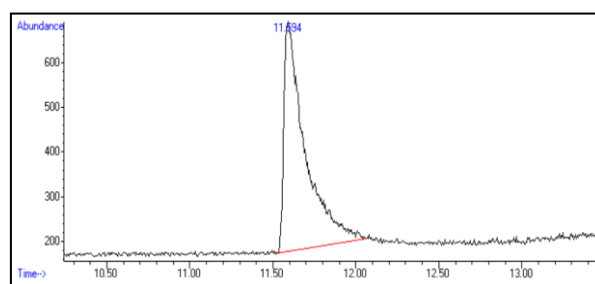
Hình 4 cho thấy, mẫu trắng (hình 4a) và mẫu trước phản ứng (hình 4c) có chiều cao pic 2,3,7,8-TCDD là giống và tương đương nhau. Hình 4b cho thấy, không có một pic nào ở mẫu sau phản ứng HDC. Điều này chứng tỏ, 2,3,7,8-TCDD đã tham gia phản ứng hết hoặc còn với lượng rất thấp (dưới ngưỡng phát hiện của máy 30 ng/l). Kết quả thu được độ chuyển hóa đạt 99,9 % và sản phẩm của quá trình (hình 5) cho thấy chỉ là DD không chứa clo. Chứng tỏ, phản ứng HDC 2,3,7,8-TCDD chuyển hóa hoàn toàn thành DD là sản phẩm không độc.



Hình 4: Sắc đồ GC-MS của 2,3,7,8-TCDD cho phản ứng HDC trên xúc tác Pd/C* (a: mẫu trắng; b: mẫu sau phản ứng và c: mẫu trước phản ứng)

Như vậy, xúc tác Pd/C* có hoạt tính rất tốt với phản ứng HDC 2,3,7,8-TCDD, trong khi xúc tác Pt/C* hầu như không thể hiện hoạt tính. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể bắt nguồn từ sự khác biệt về thể tích hấp phụ của hydro trên hai kim loại

xúc tác. Với Pd, nhiệt hấp phụ của hydro là 94,1KJ/mol [6], xấp xỉ với Pt, nhưng thể tích hấp phụ hydro trên Pd lớn gấp 9,35 lần so với Pt trong cùng điều kiện [2]. Điều này dẫn đến tăng đáng kể mật độ nguyên tử hydro trên 1 đơn vị diện tích kim loại Pd, làm tăng tốc độ phản ứng HDC 2,3,7,8-TCDD. Một số công trình nghiên cứu khác cũng chỉ ra rằng, Pt có hoạt tính thấp hơn nhiều so với Pd trong phản ứng HDC [4, 5, 9].



Hình 5: Sắc đồ GC-MS xác định tri-CDD; DCDD; MCDD và DD trong mẫu sau phản ứng HDC trên xúc tác Pd/C*

Vì vậy, xúc tác Pd/C* sẽ tiếp tục được sử dụng cho các nghiên cứu sâu hơn về quá trình này.

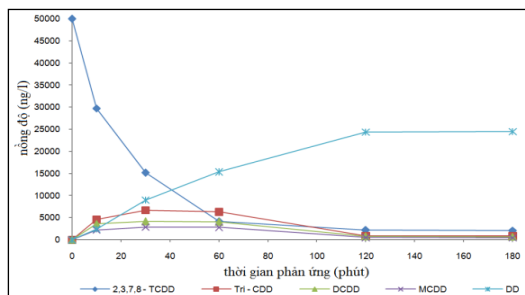
3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng Pd đến phản ứng HDC 2,3,7,8-TCDD

Để nghiên cứu yếu tố ảnh hưởng của hàm lượng Pd kim loại đến phản ứng HDC 2,3,7,8-TCDD, ba mẫu xúc tác có hàm lượng thay đổi 2, 5 và 10 % Pd đã được nghiên cứu trong cùng điều kiện phản ứng. Quan sát sự hình thành và thay đổi của các sản phẩm trung gian có thể tạo thành là TriCDD; DCDD; MCDD và sản phẩm cuối cùng là DD theo thời gian phản ứng HDC được trình bày trên hình 6.

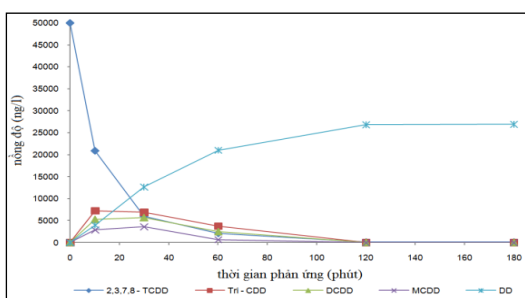
Hình 6 cho thấy, trong 10 phút đầu của phản ứng nồng độ nguyên liệu 2,3,7,8-TCDD giảm rất nhanh và bắt đầu hình thành các sản phẩm TriCDD; DCDD; MCDD và DD đối với cả ba mẫu xúc tác. Sự hình thành các sản phẩm trung gian (TriCDD; DCDD và MCDD) chỉ đến 120 phút phản ứng. Sau phút 120 trở đi, sản phẩm chỉ còn là DD, còn các sản phẩm trung gian khác chỉ xuất hiện ở nồng độ rất thấp. Điều này cho thấy phản ứng HDC đã chuyển hóa hoàn toàn 2,3,7,8-TCDD thành sản phẩm DD. Riêng phản ứng trên xúc tác 2%Pd/C* (hình 6a) sau 180 phút thử nghiệm vẫn xuất hiện 2,3,7,8-TCDD trong sản phẩm phản ứng.

Vậy xúc tác Pd/C* ở cả 3 hàm lượng kim loại (2; 5 và 10 %) đều có hoạt tính tốt. Nhưng vì Pd là kim loại quý, có giá thành cao nên việc lựa chọn được hàm lượng Pd thích hợp cho phản ứng là điều rất quan trọng. Vì lẽ đó, yếu tố ảnh hưởng của hàm

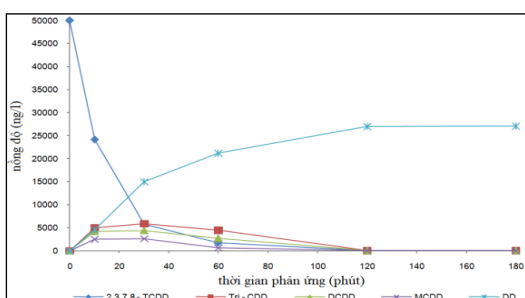
lượng Pd đến khả năng xử lý 2,3,7,8-TCDD bằng phản ứng HDC sẽ được xem xét qua độ chuyển hóa nguyên liệu này (hình 7).



(a)

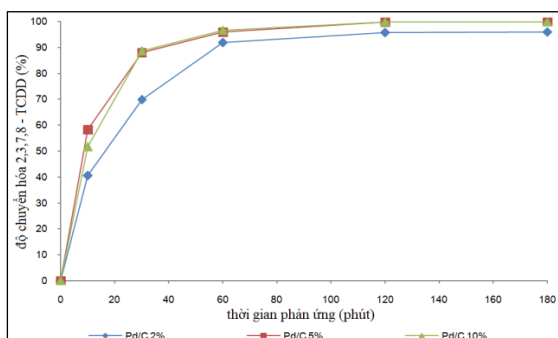


(b)



(c)

Hình 6: Sự thay đổi nồng độ của các sản phẩm trung gian theo thời gian phản ứng HDC 2,3,7,8-TCDD (a) 2%Pd/C*; (b) 5%Pd/C* và (c) 10 %Pd/C*



Hình 7: Độ chuyển hóa 2,3,7,8-TCDD trên xúc tác Pd/C* khi thay đổi hàm lượng Pd

Quan sát hình 7 có thể thấy, với hàm lượng Pd là 2% thì độ chuyển hóa 2,3,7,8-TCDD đạt giá trị cao

nhất khoảng 95 %, còn mẫu 5 % và 10 % hiệu quả xấp xỉ nhau 99,9 %. Điều này được giải thích như sau: Với 2 %Pd lượng kim loại ít không đủ số tâm Pd cho tham gia phản ứng nên độ chuyển hóa cao nhất chỉ đạt được 95 %. Còn với mẫu chứa trên 5 %Pd, số tâm hoạt tính nhiều, đủ cho phản ứng nên độ chuyển hóa đạt 99,9 %.

Các kết quả phân tích đặc trưng 3 mẫu xúc tác cũng cho phép khẳng định nhận xét này. Với diện tích bề mặt riêng, độ lớn giảm dần khi hàm lượng Pd tăng dần từ 2 % đến 10 %kl do sự chiếm chỗ của các nguyên tử Pd trên bề mặt C*, kèm theo sự giảm dần về đường kính mao quản (bảng 1).

Bảng 1: Diện tích bề mặt riêng, phân bố mao quản và độ phân tán Pd kim loại

Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	d_{mq} (Å)	d_{Pd} (%)
2%Pd/C*	673	41,8	10,5
5%Pd/C*	665	41,5	10,1
10%Pd/C*	661	41,3	9,9

S_{BET} : Diện tích bề mặt riêng theo BET; d_{mq} : Đường kính mao quản tập trung; d_{Pd} : Độ phân tán Pd kim loại.

Còn kết quả phân tích độ phân tán Pd/C* cho thấy độ phân tán Pd cũng giảm dần khi tăng hàm lượng Pd mang trên chất mang. Với hàm lượng Pd lớn, trong khi diện tích bề mặt chất mang không tăng, các hạt Pd không đủ chỗ phân tán trên bề mặt, xếp chồng lên nhau, làm giảm độ phân tán kim loại như đã đo được bằng hấp phụ xung CO.

Điều này cũng được xác nhận lần nữa qua kết quả chụp ảnh TEM về sự phân bố của các hạt Pd trên chất mang (hình 8).

Hình 8 cho thấy, với mẫu 5 %Pd (hình 8b) các kim loại phân bố đều hơn trên bề mặt C*, còn mẫu 10%Pd (hình 8a) rất nhiều khoảng màu sẫm bao phủ trên bề mặt C*, do phần lớn các hạt Pd bị xếp chồng lên nhau làm giảm thể tích mao quản, giảm diện tích bề mặt riêng và giảm độ phân tán như số liệu đã thống kê trong bảng 1.

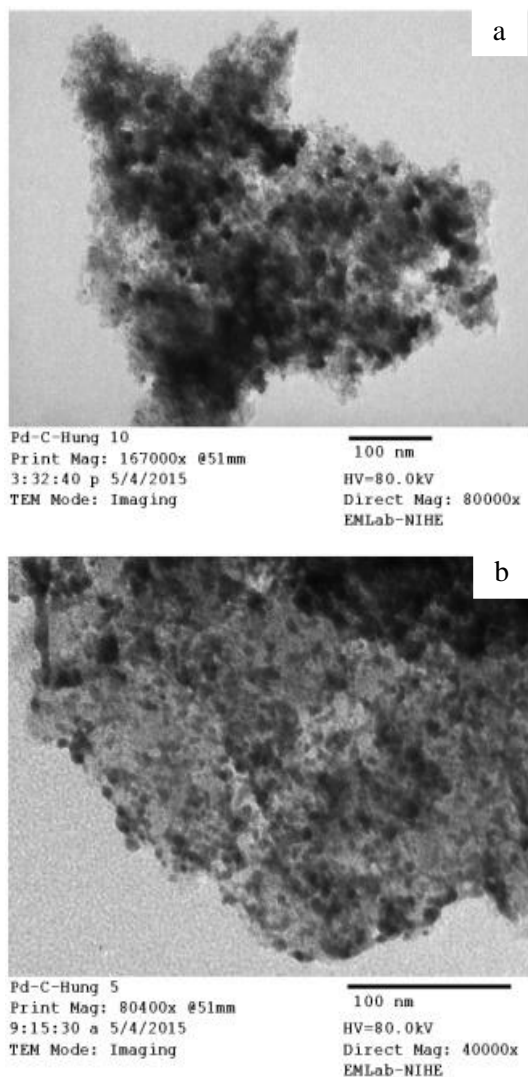
4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu về khả năng phản ứng HDC 2,3,7,8-TCDD trong pha lỏng trên hai loại xúc tác Pd/C* và Pt/C* thương mại đã cho thấy, xúc tác Pt/C* không thể hiện hoạt tính với phản ứng này.

Trong khi đó, xúc tác Pd/C* thể hiện hoạt tính tốt, đặc biệt ở hàm lượng kim loại lớn (5 % kl và 10 % kl). Với xúc tác này, trên 99 % 2,3,7,8-TCDD được chuyển hóa thành các chất không chứa clo (chủ yếu là DD).

Kết quả nghiên cứu này cho thấy hướng xử lý dioxin và furan theo phương pháp hydrodechloro hóa

trên xúc tác Pd/C* rất khả quan, mở ra khả năng ứng dụng thực tế xử lý dioxin tại Việt Nam.



Hình 8: Ảnh TEM của mẫu 10 %Pd/C* (a) và 5 % Pd/C* (b)

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được tài trợ bởi nguồn kinh phí của đề tài NCKH cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số B2015-01-103.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Feng Zhang, Jiping Chen, Haijun Zhang. *Dechlorination of dioxins with Pd/C in ethanol-water solution under mild conditions*, Separation and Purification Technology, **59**, 164-168 (2008).
- Ohki, T. Ohsawa, G. Tanaka, H. Chihara, Kagaku Dai Jiten. *Characterization of palladium and platinum*, Tokyo Kagaku Dojin, **26**, 1781-1798 (1992).
- Phrashant S., Kulkarni. *Dioxin source and current remediation technologies – A review*, Science Direct, **34**, 139-153 (2008).
- Pietro Tundo, Alvise Perosa, Maurizio Selva. *A mild catalytic detoxification method for PCDDs and PCDFs*, Applied Catalysis B: Environmental **32**, L1-L7 (2001).
- Pietro Tundo, Alvise Perosa, Sergei Zinovyev. *Modifier effects on Pt/C, Pd/C, and Raney-Ni catalysts in multiphase catalytic hydrogenation systems*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **204-205**, 747-754 (2003).
- Tarama, S. Yoshida, S. Ishida, H. Kakioka. *Bull Spectroscopic Studies of Catalysis by Vanadium Pentoxide*, Chem. Soc. Jpn., **41**, 2840-2845 (1968).
- US. EPA. *Method 1613-Analysis of Dioxins and Furans in Wastewater by High resolution gas chromatography/High resolution mass spectrometry (HRGC-LRMS)*, US (2007).
- US.EPA. *Method 8082a -polychlorinated biphenyls by High resolution gas chromatography/High resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS)*, US (2007).
- Yoshihito Hashimoto, Yoshio Uemichi, *Low-temperature hydrodechlorination mechanism of chlorobenzenes over platinum-supported and palladium-supported alumina catalysts*, Applied Catalysis A: General **287**, 89-97 (2005).
- Yuji Ukisu, Tatsuo Miyadera. *Dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins catalyzed by noble metal catalysts under mild conditions*, Chemosphere **46**, 507-510 (2002).
- Zhijun Yang, Chuanhai Xia, Qing Zhang, Jiping Chen, Xinmiao Liang. *Catalytic detoxification of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in fly ash*, Waste Management, **27**, 558-592 (2007).
- WHO Europe, Chapter 5.11 dibenzo-p-dioxin, Air quality guidelines -second edition (2000).
- Chu Thị Hải Nam, Nguyễn Hồng Liên. *Hoạt tính xúc tác của Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ tổng hợp từ hai nguồn chất mang khác nhau cho phản ứng Hydrodechlor hóa Tetrachloetylen*, Tạp chí Hóa học, **48(4)**, 194-198, (2010).
- Chu Thị Hải Nam, Cao Thủy Tiên, Đào Văn Tường, Nguyễn Hồng Liên. *Nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình hoạt hóa xúc tác đến hoạt tính của Pd-Ag/C* trong phản ứng Hydrodechlor hóa Tetrachloetylen*, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ, **1(1)**, 66-72 (2012).
- Mai Thanh Truyết. *Câu chuyện Da cam/Dioxin Việt Nam*, Hội khoa học & Kỹ thuật Việt Nam, Hà Nội (2008).
- Vũ Chiến Thắng. *Tác động của chất độc hóa học của Mỹ sử dụng trong chiến tranh đối với môi trường và con người Việt Nam*, Bộ Tài nguyên và Môi trường, Hà Nội (2010).

Liên hệ: **Trần Đức Hùng**

Viện Hóa học – Môi trường quân sự
Số 282, Lạc Long Quân, Quận Tây Hồ, Hà Nội.