

VAI TRÒ CỦA OXI TRONG PHẢN ỨNG KHỬ CHỌN LỌC NO_x BẰNG C₃H₆ TRÊN XÚC TÁC Cu/ZSM-5

Đến Tòa soạn 14-2-2007

LÊ THANH SON¹, TRẦN VĂN NHÂN²

¹Đại học Huế

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

SUMMARY

The role of oxygen in selective reduction of NO_x by C₃H₆ in the presence of oxygen over Cu/ZSM-5 catalyst was investigated by the temperature programmed surface reaction (TPSR). It was found that oxygen enhances the oxidation of NO by C₃H₆ to NO₂, but also consumes C₃H₆ as an oxidative agent causing a decrease in the decomposition of NO_x. The present results allow demonstrating the reaction mechanism of selective reduction of NO_x by C₃H₆ in real conditions.

I - MỞ ĐẦU

Các kết quả nghiên cứu phản ứng khử chọn lọc NO_x bằng propylen trên xúc tác Cu/ZSM-5 khi có mặt oxi bằng phương pháp phản ứng bề mặt theo chương trình nhiệt độ (Temperature Programmed Surface Reaction-TPSR) đã được chúng tôi công bố trong [1 - 4].

Bài báo này góp phần làm sáng tỏ vai trò của oxi trong phản ứng khử NO_x bằng propylen, một vấn đề không chỉ có ý nghĩa lý thuyết cho phép làm sáng tỏ cơ chế phản ứng, mà còn có ý nghĩa ứng dụng, vì oxi là cấu tử luôn có mặt trong khí thải động cơ.

II - THỰC NGHIỆM

Thành phần hỗn hợp phản ứng gồm: 340 ppm NO_x, 580 ppm C₃H₆, nồng độ oxi thay đổi từ 0% đến 8%. Lượng xúc tác Cu₃/ZSM-5 (chứa 3.10⁻⁴ mol Cu/g ZSM-5) dùng cho mỗi thí nghiệm là 100 mg. Tốc độ dòng nguyên liệu 250 ml/phút, thể tích xúc tác 1 cm³, tốc độ thể tích 15000 h⁻¹, tốc độ nâng nhiệt độ 10⁰C/phút. Thành phần hỗn hợp được xác định trên thiết bị chuyên dùng cho phản ứng DeNO_x của Phân

viện vật liệu (Viện Khoa học và Công nghệ tại Thành phố Hồ Chí Minh) với đầu dò hồng ngoại (IR) và ion hóa ngọn lửa (FID).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Độ chuyển hóa của NO_x (X_{NOx}) trên xúc tác Cu₃/ZSM-5 ở các nhiệt độ phản ứng và các nồng độ oxi khác nhau được đưa ra trên bảng 1 và hình 1.

Kết quả cho thấy, trong vùng nhiệt độ phản ứng (khoảng 350 - 400⁰C), NO_x hầu như không bị phân huỷ nếu trong hỗn hợp không có mặt oxi. Khi tăng dần nồng độ oxi, độ chuyển hóa cực đại của NO_x giảm dần, đồng thời điểm cực đại bị dịch chuyển về phía nhiệt độ thấp.

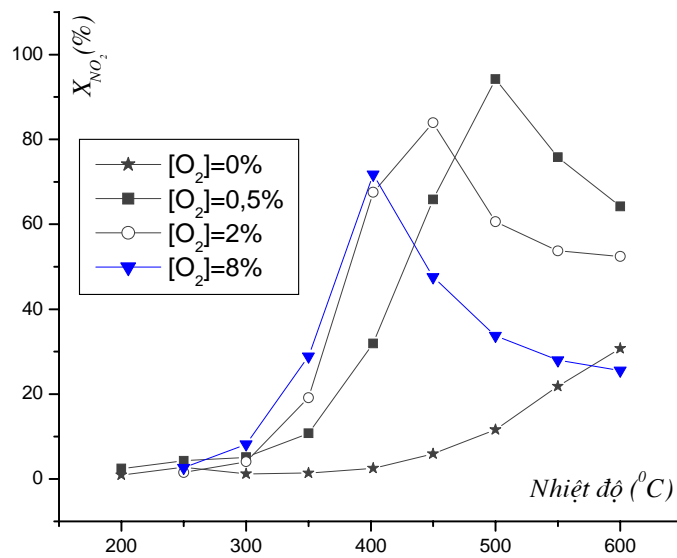
Kết quả nghiên cứu trước đây của chúng tôi [4] đã xác nhận sự tồn tại của một lượng C₃H₆ hấp phụ bất thuận nghịch (C₃H_{6,btm}) trên bề mặt xúc tác và chứng minh được rằng: trong phản ứng khử NO_x, chính lượng C₃H_{6,btm} này (chứ không phải C₃H₆ trong dòng nguyên liệu) mới là tác nhân khử NO_x. Đối với các hỗn hợp phản ứng có chứa oxi, giữa sự biến thiên của lượng C₃H_{6,btm} và X_{NOx} có mối quan hệ đồng biến và đơn trị: cùng tăng dần qua cực đại, sau đó giảm.

Đồng thời, lượng $C_3H_{6,btn}$ càng lớn thì độ chuyển hóa của NO_x cũng càng cao. Quy luật này đã được lặp lại tất cả các mẫu xúc tác Cu/ZSM-5 và ở các nồng độ oxi mà chúng tôi đã nghiên cứu.

Trên hình 2 đưa ra đồ thị sự phụ thuộc của X_{NO_x} và lượng $C_3H_{6,btn}$ vào nhiệt độ trên xúc tác $Cu_3/ZSM-5$ ở nồng độ oxi bằng 2% để minh họa.

Bảng 1: Độ chuyển hóa của NO_x (X_{NO_x}) trên xúc tác $Cu_3/ZSM-5$ ở các nhiệt độ và nồng độ oxi khác nhau

Nhiệt độ, °C	Độ chuyển hóa của NO_x (X_{NO_x}), %			
	[O ₂] = 0%	[O ₂] = 0,5%	[O ₂] = 2%	[O ₂] = 8%
200	0,97	2,42	0,33	0,58
250	2,78	4,29	1,55	2,62
300	1,18	5,14	4,08	8,20
350	1,42	10,77	19,14	28,90
402	2,54	31,95	67,55	71,72
450	5,90	65,82	83,92	47,56
500	11,61	94,22	60,58	33,75
550	21,82	75,82	53,74	28,02
600	30,77	64,23	52,43	25,59

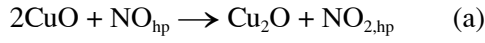


Hình 1: Sự phụ thuộc của độ chuyển hóa X_{NO_x} vào nhiệt độ ở các nồng độ oxi khác nhau trên xúc tác $Cu_3/ZSM-5$

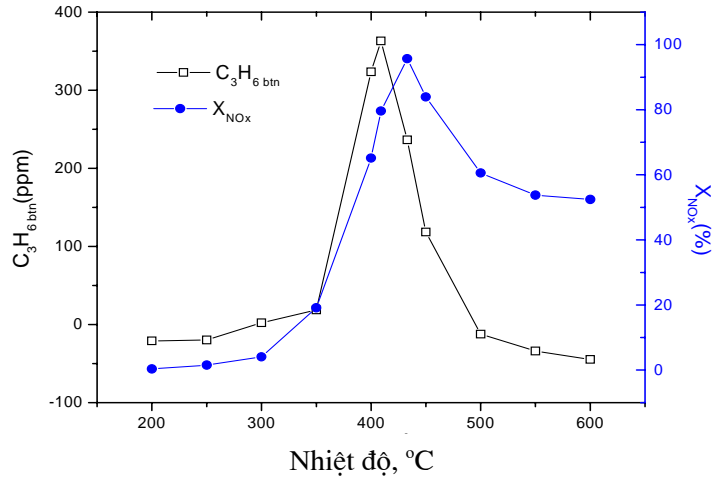
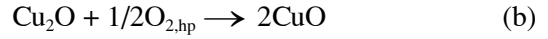
Tuy nhiên khi không có sự hiện diện của oxi trong hỗn hợp phản ứng, mặc dù ở nhiệt độ khá cao (425°C), khi lượng $C_3H_{6,btn}$ đã đạt cực đại (128,38 ppm) nhưng độ chuyển hóa của NO_x lại không đáng kể (4,98%) như đã thấy trên hình 3.

Như vậy có thể khẳng định rằng phản ứng chỉ xảy ra khi trong hỗn hợp có chứa oxi. Điều này có thể được giải thích như sau: trong quá trình khử NO_x , trước hết xảy ra phản ứng oxi hóa NO hấp phụ trên bề mặt xúc tác thành NO_2 .

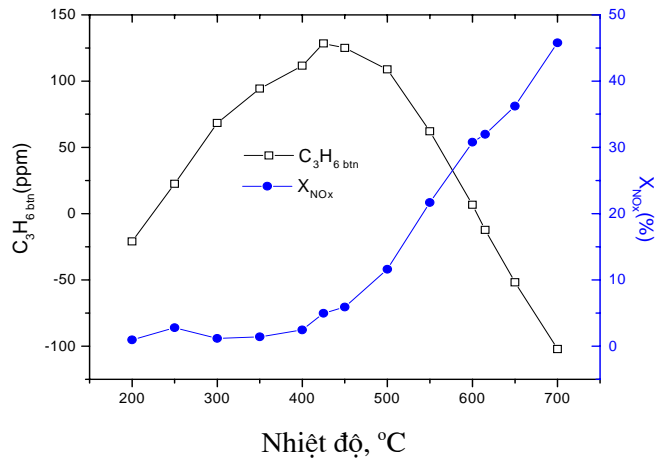
Phản ứng này được thực hiện trên các tâm Cu^{2+} :



Oxi đóng vai trò hoàn nguyên xúc tác theo phản ứng:

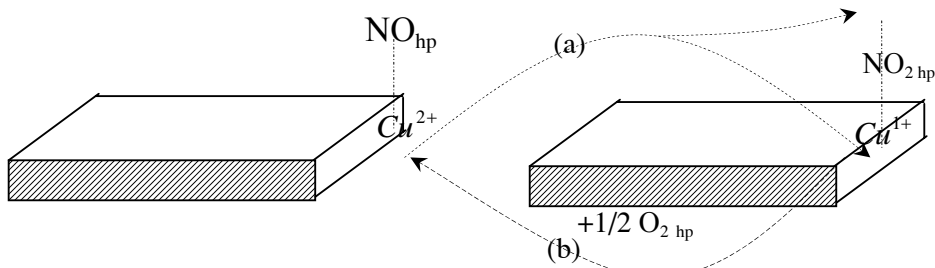


Hình 2: Sự phụ thuộc của lượng $\text{C}_3\text{H}_{6,\text{btm}}$ và độ chuyển hóa của NO_x vào nhiệt độ trên xúc tác $\text{Cu}_3/\text{ZSM-5}$ ở nồng độ oxi bằng 2%



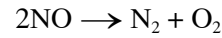
Hình 3: Sự phụ thuộc của lượng $\text{C}_3\text{H}_{6,\text{btm}}$ và độ chuyển hóa của NO_x vào nhiệt độ trên xúc tác $\text{Cu}_3/\text{ZSM-5}$ khi hỗn hợp phản ứng không có mặt oxi

Điều đó thúc đẩy phản ứng (a) và tạo thành vòng oxi hóa-khử trên bề mặt xúc tác:

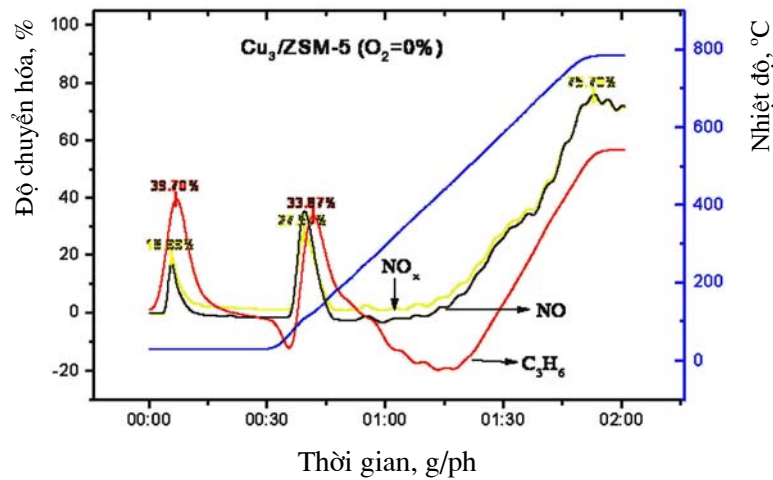


Kết quả trên hình 3 cũng chỉ ra rằng: khi lượng $C_3H_{6,btn}$ bắt đầu giảm thì độ chuyển hóa của NO_x mới tăng dần và đạt cực đại (75,7%) ở nhiệt độ rất cao (784°C). Sự chuyển hóa của NO_x ở nhiệt độ cao là kết quả của phản ứng

phân huỷ trực tiếp:

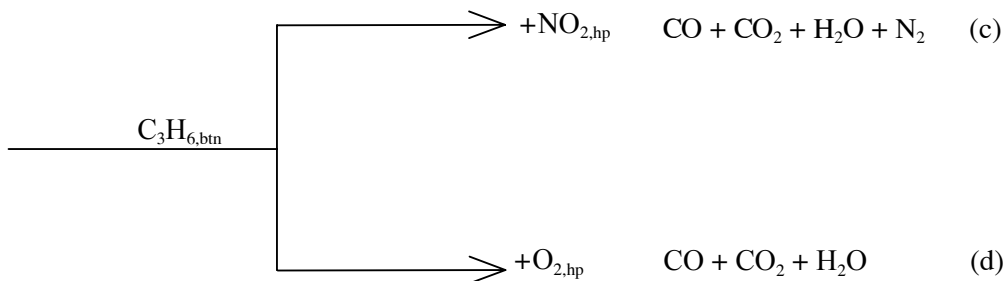


Điều này được thấy rõ qua kết quả TPSR trên hình 4.



Hình 4: Kết quả TPSR của phản ứng khử NO_x trên xúc tác $Cu_3/ZSM-5$ (NO_x : 340 ppm; C_3H_6 : 580 ppm; O_2 : 0%)

Bước tiếp theo là phản ứng cạnh tranh của NO_x và O_2 hấp phụ trên bề mặt xúc tác (đều là các chất oxy hóa) với chất khử $C_3H_{6,btn}$ theo sơ đồ:



Kết quả là khi tăng nồng độ oxy, sẽ làm tăng nhanh tốc độ phản ứng (d) so với phản ứng (c), dẫn đến làm giảm độ chuyển hóa của NO_x như đã nêu ở trên.

IV - KẾT LUẬN

Bằng phương pháp phản ứng bề mặt theo chương trình nhiệt độ (Temperature Programmed Surface Reaction-TPSR), đã nghiên cứu phản ứng khử NO_x bằng propylen trên xúc tác $Cu/ZSM-5$ khi có mặt oxy với những

nồng độ khác nhau. Kết quả cho thấy:

1. Khi có mặt oxy, độ chuyển hóa của NO_x tăng theo nhiệt độ, đạt cực đại ở những nhiệt độ khác nhau. Nồng độ oxy càng lớn, nhiệt độ đạt độ chuyển hóa cực đại của NO_x cũng như độ chuyển hóa cực đại của NO_x càng thấp. Khi không có mặt oxy, NO_x hầu như không bị phân huỷ trong vùng nhiệt độ phản ứng (khoảng 350 - 400°C).

2. Đã đưa ra lý giải về vai trò 2 mặt của oxy trên bề mặt xúc tác: hoàn nguyên xúc tác, thúc đẩy quá trình oxy hóa NO thành NO_2 (tác động

tích cực) và oxi hóa (đốt cháy) $C_3H_{6,brn}$, dẫn đến làm giảm khả năng phân huỷ của NO_2 (tác động tiêu cực). Hai tác động này cùng diễn ra trong quá trình phản ứng. Hiệu quả của sự phân huỷ NO_x phụ thuộc vào việc lựa chọn chất xúc tác và nhiệt độ phản ứng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Thanh Sơn, Trần Văn Nhân. Tạp chí Khoa học, Đại học Huế, số 22, 105 - 111 (2004).
2. Lê Thanh Sơn. Tạp chí Khoa học, Đại học Huế, số 25, 69 - 74 (2004).
3. Trần Văn Nhân, Lê Thanh Sơn, Bùi Xuân Tùng. Tạp chí Hóa học, T. 44 (2), 142 - 146 (2006).
4. Lê Thanh Sơn, Trần Văn Nhân. Tạp chí Hóa học, T. 44 (5), 552 - 555 (2006).