

# **Nghiên Cứu Xúc Tác Pd-Me/C\* Cho Quá Trình Hydrodeclo Hóa**

## **LỜI MỞ ĐẦU**

Đa số các hợp chất clo hữu cơ đều gây hại cho môi trường và sức khỏe con người, thậm chí góp phần gây thủng tầng ôzôn. Tuy nhiên trong công nghiệp, các hợp chất này lại được sử dụng rộng rãi làm nguyên liệu, dung môi cho các quá trình hóa học, chúng được sử dụng nhiều trong công nghệ dệt may, giặt khô, sản xuất thuốc bảo vệ thực vật.

Trên thực tế, người ta tìm thấy lượng rất lớn các hợp chất clo hữu cơ trong nước thải công nghiệp và trong nước ngầm, một trong số những hợp chất tiêu biểu nhất chính là tetracloetylen (TTCE).

Trong các nhà máy, do nhiều hạn chế về vốn và công nghệ, việc xử lý các hợp chất clo hữu cơ trong nước thải vẫn đang bị thờ ơ, điều này gây nguy hại nghiêm trọng tới môi trường và sức khỏe con người.

Trên thế giới hiện nay có ba phương pháp chính xử lý các hợp chất clo hữu cơ: phương pháp ôxy hóa, phương pháp sinh học, và phương pháp khử. Trong đó phương pháp khử hứa hẹn hiệu suất cao, an toàn, thu được sản phẩm hydrocacbon có lợi trong công nghiệp.

Các nhà khoa học đã nghiên cứu và thử nghiệm thành công xúc tác lưỡng kim loại cho phản ứng hydrodeclo hóa (HDC) TTCE. So với xúc tác đơn kim loại, xúc tác lưỡng kim loại thể hiện sự ưu việt về hoạt tính cũng như độ ổn định hoạt tính cao. Kim loại thứ nhất thường là kim loại quý như Pd, Pt; kim loại thứ hai thường là kim loại chuyển tiếp như Fe, Co, Ni.... Đồ án này thực hiện nghiên cứu ảnh hưởng của kim loại thứ hai (Fe, Ni) đến hoạt tính của xúc tác Pd-Me/C\* cho phản ứng HDC TTCE.

## PHẦN 1

### TỔNG QUAN LÝ THUYẾT

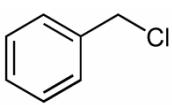
#### 1.1. Đặt vấn đề

##### 1.1.1. Hợp chất clo hữu cơ: Đặc tính - Ứng dụng - Ảnh hưởng tới hệ sinh thái

Hợp chất clo hữu cơ là hợp chất mà trong phân tử có chứa một hoặc nhiều nguyên tử clo gắn với gốc hữu cơ. Có thể phân loại các hợp chất clo hữu cơ thành: Hợp chất clo hữu cơ no, không no và hợp chất clo hữu cơ thơm.

Hợp chất clo hữu cơ no có chứa các nguyên tử clo liên kết với một gốc hydrocacbon no mạch hở hoặc mạch vòng. Ví dụ etyl clorua  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$ .

Hợp chất clo hữu cơ không no có chứa các nguyên tử clo liên kết với một gốc hydrocacbon không no mạch hở hoặc mạch vòng. Ví dụ TTCE  $\text{Cl}_2\text{-C=C-Cl}_2$ .

Hợp chất clo hữu cơ thơm có chứa các nguyên tử clo liên kết với một hay nhiều vòng thơm. Ví dụ Benzyl clorua .

Về nguồn gốc, một số ít các hợp chất clo hữu cơ hình thành từ các hiện tượng tự nhiên như trong khói núi lửa, cháy rừng, còn đa số là kết quả của các quá trình tổng hợp nhân tạo.

Chất clo hữu cơ được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp nhờ đặc tính tẩy rửa tốt. Chúng thường được dùng trong các quy trình giặt là, làm sạch bề mặt kim loại, tẩy dầu mỡ nhờn. Ngoài ra, chúng còn được ứng dụng làm dung môi, phụ gia, nguyên liệu tổng hợp nhựa. Ví dụ: Diclometan làm hóa chất tẩy sơn, sản xuất chất tạo bọt; vinyl clorua là nguyên liệu sản xuất nhựa PVC; tricloetylen là phụ gia sản xuất keo, 1,4-diclobenzen dùng để sản xuất thuốc trừ sâu, thuốc nhuộm, hóa chất

khử mùi trong nhà vệ sinh, thuốc diệt mối; pentaclophenol dùng để sản xuất thuốc sát trùng...

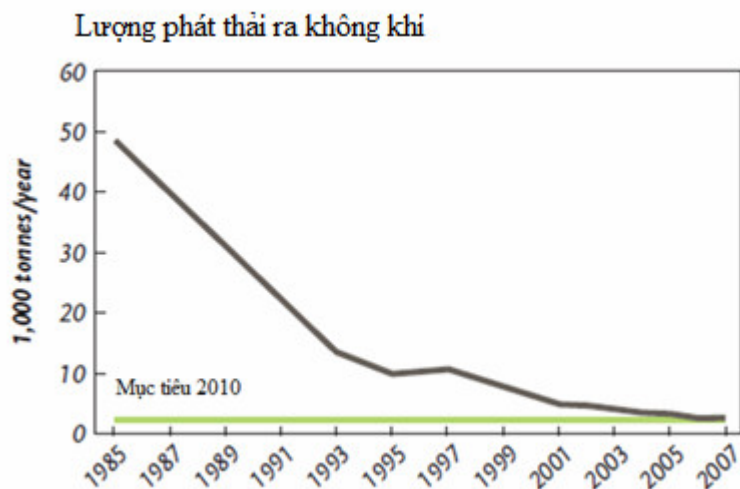
Mỗi năm trên thế giới sản xuất và tiêu thụ khoảng 24 triệu tấn chất clo hữu cơ. Sau khi thải ra môi trường, chúng tích lũy lại gây nguy hại cho môi trường và sức khỏe con người. Trong hệ nước ngầm và nước thải công nghiệp thường tìm thấy một số hợp chất như DCE, TCE, TTCE...với nồng độ không nhỏ.

Các hợp chất chứa clo đa số gây hại cho sức khỏe con người, chúng độc với da và mắt, khi hít phải các hợp chất chứa clo dễ bay hơi có thể gây buồn nôn, ngất xỉu, hôn mê, thậm chí tử vong. Đặc biệt, các hợp chất clo hữu cơ khi đi vào cơ thể người có khả năng tích lũy và tồn tại rất lâu, chúng gây ra nhiều loại bệnh có tính di truyền. Ví dụ: DDT (di-(para-clophenyl)-tricloetan) là hợp chất chứa clo được sử dụng rộng rãi sau chiến tranh thế giới thứ hai để phòng chống sốt rét, sốt phát ban, ứng dụng trong công nghệ sản xuất vải sợi. Tuy nhiên, DDT tích lũy trong cơ thể người gây các bệnh về thần kinh và ung thư. Diôxin là chất độc chiến tranh, người nhiễm phải diôxin sinh ra con cái dị tật, di chứng kéo dài qua nhiều thế hệ.

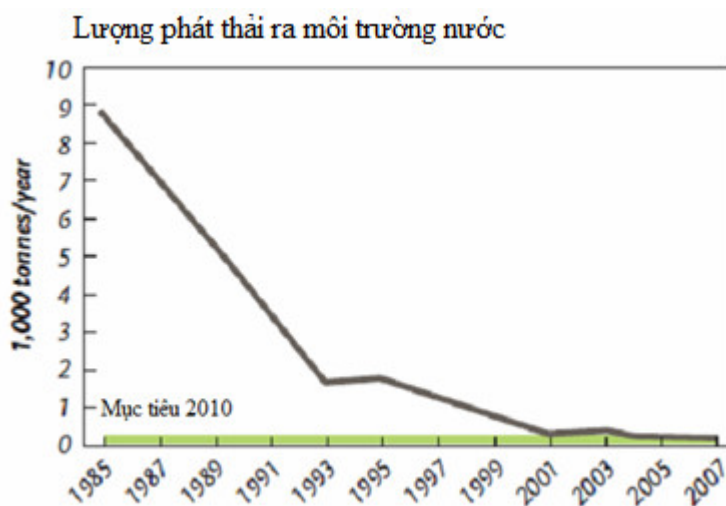
Đối với môi trường, các hợp chất clo hữu cơ góp phần phá hủy tầng ôzôn, gây mưa axit và độc hại với các sinh vật sống. Ví dụ diôxin có thể hủy diệt cả hệ sinh thái, CFCs (clo flo cacbon), tetraclorua cacbon, metyl cloroform gây suy giảm tầng ôzôn trong tầng bình lưu. Việc này làm gia tăng cường độ bức xạ của các tia cực tím, làm chết các sinh vật phù du trong nước biển, gây ung thư đối với con người và động vật. Các hợp chất clo hữu cơ có mạch vòng thường có cấu trúc ổn định, tồn tại rất bền vững và luân chuyển trong môi trường thông qua chuỗi thức ăn. Thời gian phân hủy các hợp chất này kéo dài tới hàng chục năm, rất khó để xử lý chúng một cách triệt để và đôi khi việc xử lý lại sinh ra nhiều sản phẩm phụ độc hại hơn.

Vì những lí do đó, chúng ta cần phải có biện pháp giảm lượng phát thải các hợp chất clo hữu cơ và nghiên cứu xử lý triệt để chúng trước khi thải ra môi trường.

Hình 1 và 2 mô tả lượng chất clo hữu cơ phát thải ra môi trường không khí và nước tại các nước Tây Âu trong một số năm qua.



Hình 1: Lượng chất clo hữu cơ phát thải ra không khí tại Tây Âu [2]



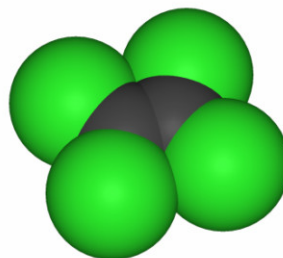
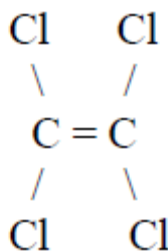
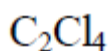
Hình 2: Lượng chất clo hữu cơ phát thải ra môi trường nước tại Tây Âu [2]

Từ hai hình trên ta có thể thấy, các nước Châu Âu đang đặt ra mục tiêu giảm thiểu lượng hợp chất clo hữu cơ ra môi trường. Cụ thể mục tiêu là tới năm 2010 giảm 50% lượng chất thải chứa clo vào không khí và giảm 75% lượng chất thải chứa clo vào nước, so với năm 2001.

### **1.1.2. Hợp chất tetrachloetylen (TTCE) [1,2]**

#### **a. Đặc tính của TTCE**

Tetrachloetylen (TTCE) có công thức hóa học là  $C_2Cl_4$ , tên quốc tế là: tetrachloroethene hay perchloroethylene, perchloroethene, perc, hoặc PCE, có công thức cấu tạo như sau:



TTCE là một chất lỏng không màu, không bắt cháy và có mùi đặc trưng. TTCE không có sẵn trong tự nhiên mà được tổng hợp với khối lượng lớn trong công nghiệp hóa chất.

TTCE dễ bay hơi, nó dễ bị phá hủy khi tiếp xúc với các kim loại mạnh (Ba, Li), xút ăn da, kali cacbonat, các ôxit mạnh. TTCE tan được trong rượu, ête, benzen, chloroform, dầu, hexan và hòa tan được nhiều hợp chất hữu cơ.

Bảng 1 đưa ra những tính chất vật lý đặc trưng của TTCE.

Bảng 1: Một số tính chất vật lý quan trọng của TTCE.

Khối lượng phân tử M, g.mol <sup>-1</sup>	165,8
Nhiệt độ sôi (101.3 kPa), °C	120
Nhiệt độ nóng chảy, °C	-22,7
Tỉ trọng $d_{20}^{20}$ , g/cm <sup>3</sup>	1.622
Áp suất hơi (20°C), kPa	19
Độ nhớt (20°C), mPa.s	1.62
Độ tan trong nước (20°C), g.kg <sup>-1</sup>	0,15

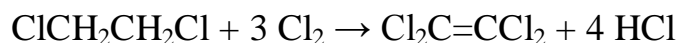
### **b. Sản xuất TTCE**

TTCE được sản xuất bằng con đường clo hóa hoặc ôxyclo hóa nguyên liệu gốc như propylen, dicloetan, clopropan hoặc clopropen.

Michael Faraday là người đầu tiên tổng hợp được TTCE bằng phương pháp phân hủy nhiệt từ tetracloetan, phản ứng như sau:



Hầu hết TTCE hiện nay được sản xuất bằng phương pháp clo hóa các hợp chất hydrocacbon nhẹ ở nhiệt độ cao. Ví dụ: phản ứng của 1,2 dicloetan với clo ở 400 °C thu được TTCE, phương trình như sau:



Xúc tác cho quá trình là KCl và AlCl<sub>3</sub> hoặc C\*, sản phẩm chính TTCE được thu lại bằng phương pháp chưng cất.

### **c. Ứng dụng của TTCE**

TTCE hiện nay là một hóa chất thương mại cũng như là một hợp chất trung gian quan trọng trong công nghiệp hóa học. Sản lượng sản xuất TTCE năm 1995 trên thế giới ước tính đạt 712000 tấn, TTCE sản xuất ra được sử dụng trong các lĩnh vực chủ yếu sau:

➤ 55% làm hợp chất trung gian trong công nghệ tổng hợp hữu cơ: là nguyên liệu cho việc sản xuất các dung môi và chất tải lạnh như R113, R114 và R115. TTCE còn dùng để sản xuất các chất thay thế CFC như HFCs và HCFCs

➤ 25 % TTCE được dùng cho công nghiệp làm sạch và tẩy dầu mỡ bề mặt kim loại nhờ đặc tính hòa tan chọn lọc nhiều hợp chất hữu cơ và vô cơ.

➤ 15 % TTCE được sử dụng trong công nghiệp giặt khô làm sạch vải sợi. TTCE được sử dụng như một dung môi có khả năng loại bỏ dầu dính ở vải sợi sau khi đan, dệt cũng như các quá trình sử dụng máy móc khác. Đó là nhờ khả năng làm sạch dầu, mỡ, hydrocacbon mà không làm ảnh hưởng tới bản chất của vải sợi của TTCE.

➤ 5% còn lại được sử dụng vào các mục đích khác như làm chất tẩy khô, mực in, thuốc nhuộm, chất bôi trơn...

### **d. Ảnh hưởng của TTCE tới môi trường và con người**

Hàng ngày, hơn 90% TTCE đã sử dụng được thải trực tiếp ra môi trường trong đó 99,86 % thải trực tiếp vào không khí, 0,13 % vào nước và 0,1% vào đất, lượng TTCE này đã và đang gây ra những hậu quả nghiêm trọng tới môi trường và sức khỏe con người.

Khi TTCE được thải vào không khí, nó thường bị phân hủy sau một vài tuần, tạo ra những hợp chất gây ảnh hưởng xấu tới tầng ôzôn. Khi con người tiếp xúc



với TTCE có trong nước thải, khí thải công nghiệp trong một thời gian đủ lâu, với một nồng độ nhất định sẽ có triệu chứng buồn nôn, đau đầu, chóng mặt, nếu nặng hơn có thể dẫn đến hôn mê và tử vong. TTCE thường gây ra các bệnh về thần kinh, gan, các bệnh đường hô hấp cấp tính và mãn tính, ngoài ra TTCE là nguyên nhân dẫn đến nhiều loại bệnh ung thư.

Theo thống kê của cơ quan dịch vụ sức khỏe và con người (DHHS), TTCE nằm trong số 31 chất độc xuất hiện nhiều nhất, nguy hiểm nhất đối với sức khỏe con người.

Theo tiêu chuẩn nước thải công nghiệp TCVN 5945:1995, hàm lượng TTCE cho phép trong nước thải công nghiệp loại A, B, C là 0,02; 0,1; 0,1 mg/L.

Chính những tác động nguy hiểm của TTCE đối với con người và môi trường sống như vậy, các nhà khoa học trên thế giới đang khẩn trương nghiên cứu tìm ra phương pháp giảm những ảnh hưởng bất lợi này.

## **1.2. Các phương pháp xử lý hợp chất clo hữu cơ**

Hiện nay các phương pháp chính đang được sử dụng để xử lý các hợp chất clo hữu cơ là: phương pháp ôxy hóa, phương pháp khử, phương pháp sinh học, phương pháp kết hợp ôxy hóa – khử.

### **1.2.1. Phương pháp ôxy hóa**

Bản chất của phương pháp ôxy hóa là đốt các hợp chất chứa clo ở nhiệt độ cao, có hoặc không có mặt của chất xúc tác. Các sản phẩm tạo ra gồm có CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> và một số sản phẩm phụ khác. Hiện nay, phương pháp này là con đường nhanh nhất, dễ nhất để xử lý TTCE trong nước và khí thải.

### **a. Phương pháp ôxy hóa không sử dụng xúc tác [3]**

Phương pháp ôxy hóa không sử dụng xúc tác là quá trình phá vỡ liên kết clo trong phân tử bằng cách thiêu đốt hợp chất clo hữu cơ trong dòng ôxy không khí ở nhiệt độ cao (hơn 900 °C). Phương pháp này tỏ ra kém hiệu quả và chi phí rất cao. Mặt khác nó nguy hiểm vì sau khi đốt tạo ra các sản phẩm phụ như điôxin và dibenzôfuran, là những hợp chất còn độc hại hơn gấp nhiều lần.

### **b. Phương pháp ôxy hóa có sử dụng xúc tác [7, 11]**

Ưu điểm của phương pháp này là độ chuyển hóa của quá trình cao, hơn 90%. Các hợp chất chứa clo được biến đổi thành các hợp chất an toàn hơn như CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O và Cl<sub>2</sub> ở nhiệt độ 550°C, thấp hơn so với phương pháp không sử dụng xúc tác.

Xúc tác thường sử dụng trong quá trình này là Pd hoặc Pt trên chất mang  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tuy nhiên xúc tác Pt thường bị ngộ độc bởi chính hợp chất chứa clo. Hướng nghiên cứu hiện nay của các nhà khoa học trên thế giới là nâng cao độ ổn định của hoạt tính xúc tác, có thể thay đổi tỉ lệ kim loại quý Pd, Pt, thay đổi nhiệt độ phản ứng, chế độ hoạt hóa xúc tác, lưu lượng dòng H<sub>2</sub>.

Đánh giá chung về phương pháp ôxy hóa, ưu điểm của nó là phân hủy hoàn toàn một số hợp chất clo hữu cơ, công nghệ không phức tạp. Tuy nhiên phương pháp này có một số nhược điểm lớn như: Kém an toàn, không tận dụng được sản phẩm, gây ô nhiễm môi trường. Trong phương pháp ôxy hóa, việc thu gom, vận chuyển hợp chất clo hữu cơ đến nơi xử lý tương đối phức tạp, nguy hiểm và tốn kém. Việc sinh ra các sản phẩm phụ độc hại hiện chưa có cách khắc phục. Việc đốt cháy cũng làm tăng đáng kể lượng phát thải CO<sub>2</sub> ra môi trường, gây mất cân bằng sinh thái, có thể dẫn đến thay đổi khí hậu. Lý do là đa số các hợp clo hữu cơ là do con người tổng hợp nên chứ không phải sẵn có trong tự nhiên. Hơn thế nữa, phương pháp này được đánh giá là không “xanh”, trong khi xu hướng sản xuất hiện

nay đang là: hạn chế phát thải ra môi trường, tận dụng nguồn thải trong công nghiệp để tái chế.

### **1.2.2. Phương pháp sinh học [2]**

Đây là phương pháp sử dụng các loại vi khuẩn có khả năng phân huỷ được các hợp chất clo hữu cơ thành các sản phẩm ít độc hại. Sử dụng kỹ thuật này đảm bảo các sản phẩm của quá trình không gây ô nhiễm môi trường và không có hại đối với sức khỏe con người. Tuy nhiên phương pháp chỉ có thể xử lý các hợp chất clo hữu cơ với số lượng không nhiều mà lại cần thời gian xử lý khá dài. Các sản phẩm của quá trình tạo ra không được tái sử dụng vào sản xuất. Do vậy, kỹ thuật này chưa giải quyết được tất cả các vấn đề ô nhiễm, có thể kết hợp với các phương pháp khác để đạt hiệu quả cao hơn.

### **1.2.3. Phương pháp khử**

Thông thường dùng  $H_2$  khử clo của các hợp chất clo hữu cơ sử dụng các kim loại quý và kim loại phụ trợ mang trên một số loại chất mang, có tác dụng cắt đứt liên kết C-Cl sau đó thay nguyên tử Cl bằng nguyên tử H, phương pháp này gọi là hydrodeclo hóa (HDC).

Ưu điểm của phương pháp này là tốc độ phản ứng nhanh, hiệu suất cao, không tạo ra các sản phẩm độc hại cho môi trường, có lợi về mặt kinh tế.

Điểm giới hạn cho quá trình khử trong công nghiệp là độ chọn lọc và độ ổn định hoạt tính của xúc tác. Các hướng nghiên cứu hiện nay đang tập trung vào việc nâng cao thời gian sống của xúc tác, chọn lọc ra các sản phẩm có giá trị cao trong công nghiệp.

Bảng 2 mô tả các nghiên cứu về xúc tác quá trình HDC trên thế giới

Bảng 2: Các xúc tác thường dùng cho quá trình HDC [7]

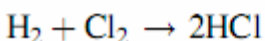
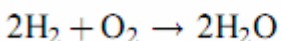
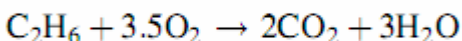
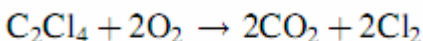
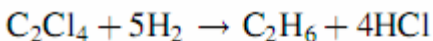
<b>XÚC TÁC</b>	<b>ĐỐI TƯỢNG CẦN XỬ LÝ</b>
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Chlorinated benzenes
Ni/Mo - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dichloromethane, 1,1,1-TCA, TCE, PCE
Pd/C	1,2,4,5-Tetrachlorobenzene
Ni/SiO <sub>2</sub> và zeolite Y	Chlorophenols, dichlorophenols, trichlorophenols, pentachlorophenol
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Chlorobenzene
Pt/C, Pd/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-Chloro-2-nitrophenol
Rh/SiO <sub>2</sub>	Dichloroethane (DCA), TCE
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dichloroethylene (DCE)
Pd/C*	Chlorofluorocarbons
Pt/các chất mang	Carbon tetrachloride (CCl <sub>4</sub> )
Pt/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Carbon tetrachloride
Pt/MgO	Carbon tetrachloride
PdO/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1,2-Trichlorotrifluoroethane
Ni/zeolite Y	Carbon tetrachloride
Pd-Cu-Sn/C*	PCE
Pt-Cu-Ag-Au/C*	1,2-Dichloropropane
Ni/ ZSM-5 và Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TCE and TCA

Pd/C	TCE, TCA, and chlorobenzene
Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlF <sub>3</sub>	1,1-Dichlorotetrafluoroethane, dichlorodifluoromethane
Các kim loại nhóm VIII	Dichlorodifluoromethane
Pd, Rh, Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PCE
Pd/SiO <sub>2</sub>	1,1,1-Trichloroethane (TCA)
NiMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PCE, TCE, 1,1-dichloroethylene, cis- dichloroethylene and trans-dichloroethylene
Pd/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> (CFC-12)
Ni-Raney, Ni/ SiO <sub>2</sub> , Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt/Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ru/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> và sulfided Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,1,1-TCA, TCE and PCE
Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TCA
Pt, Pd/ Vycor, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C, AlF <sub>3</sub>	Chloromethanes, chlorobenzene

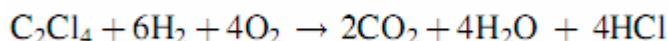
#### **1.2.4. Phương pháp ôxy hóa – khử kết hợp [7]**

Đây là phương pháp mới sử dụng xúc tác là kim loại quý trên chất mang (ví dụ Pt/Rh/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ), cùng với dòng khí là O<sub>2</sub> và H<sub>2</sub> ở một tỉ lệ nhất định, đưa vào thiết bị phản ứng ở nhiệt độ > 400 °C. Phương pháp này cho phép phá hủy cấu trúc chứa clo của nhiều phân tử. Sự kết hợp cả quá trình ôxy hóa và quá trình khử mang lại kết quả đặc biệt cao: hiệu suất > 90% và xúc tác duy trì được hoạt tính trong 2 năm. Quá trình tái sinh xúc tác có thể được thực hiện dễ dàng và thuận tiện.

Cơ chế phản ứng với tetrachloetylen được đề xuất như sau:



Tổng quát:



Tuy nhiên nhược điểm của phương pháp này là sản phẩm không có khả năng tái sử dụng, nhiệt cung cấp cho phản ứng còn khá lớn ( $>400^\circ\text{C}$ ), nguy cơ cháy nổ vẫn có thể xảy ra. Vì vậy phương pháp này hiện mới được thử nghiệm trên mô hình nhỏ.

### **1.2.5. Phương pháp khác**

Một số phương pháp khác thường dùng như:

Hấp phụ TCE, PCE, DCE bằng C\* (với nước hoặc khí nhiễm bẩn). Phương pháp này có thể tách loại những hợp chất Clo hữu cơ nhưng không phân hủy chúng, cho nên chúng ta cần xử lý sâu hơn.

Khử bằng kim loại: dùng Fe khử clo của các dung dịch hữu cơ.

Dùng dung môi metanol để phân hủy một số hợp chất như PCE.

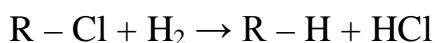
Các phương pháp này bị giới hạn bởi hiệu quả không cao, quy mô nhỏ, tuy nhiên có thể là giải pháp tạm thời trong trường hợp hạn chế về công nghệ.

Trong số các phương pháp nêu trên, phương pháp HDC tỏ ra ưu việt hơn hẳn và hứa hẹn một tương lai phát triển bền vững trong nền công nghiệp, đồ án này nghiên cứu xúc tác Pd-Me/C\* cho quá trình HDC TTCE.

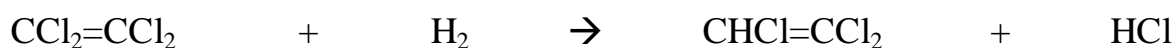
### **1.3. Phản ứng HDC**

#### **1.3.1. Định nghĩa**

Phản ứng HDC là phản ứng cắt bỏ liên kết C-Cl của hợp chất clo hữu cơ trong dòng khí H<sub>2</sub> và thay thế nguyên tử Cl bằng nguyên tử H.



Ví dụ:



Người ta sử dụng xúc tác để thúc đẩy phản ứng xảy ra ở điều kiện mềm, nhiệt độ và áp suất thấp.

#### **1.3.2. Xúc tác**

Xúc tác cho phản ứng HDC thường có dạng kim loại mang trên chất mang. Các kết quả nghiên cứu cho thấy Pt, Pd, Ni và Rh có hiệu quả tốt, độ ổn định cao hơn các kim loại khác trong phản ứng HDC ở pha khí. Người ta có thể sử dụng xúc tác đơn kim loại, đa kim loại, hoặc oxit của các kim loại chuyển tiếp như: oxit đồng, oxit coban, oxit mangan, oxit sắt, oxit crôm, oxit niken.

Về chất mang,  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  và  $\text{SiO}_2$  là những chất mang có khả năng sử dụng cho xúc tác HDC, tuy nhiên chúng dễ bị tấn công bởi sản phẩm HCl nên bị mất hoạt tính nhanh chóng. Trong khi đó C\* có giá thành rẻ, trơ về mặt hóa học, diện tích bề mặt lớn, trở thành một chất mang tiềm năng cho phản ứng HDC pha khí.

#### **a. Kim loại Pd [1]**

Pd (palladium) là kim loại quý thuộc nhóm VIII B, chu kỳ 5, số hiệu nguyên tử 46. Pd kim loại có màu trắng bạc, được phát hiện ra từ năm 1803 bởi William Hyda Wollsatton. Muối nitrat, clorua của Pd tan chậm trong axit.

Pd có nhiều ứng dụng trong nhiều ngành khác nhau:

Trong ngành điện tử: Pd được dùng làm điện dung gốm đa lớp, đầu cảm biến điện tử, hoặc làm lớp bảo vệ cho cảm biến điện tử và các mối hàn đặc biệt.

Trong công nghệ: Pd dùng trong thiết bị làm sạch khí, thiết bị chế tạo hydro tinh khiết, đó là nhờ Pd có khả năng hấp phụ hydro tốt.

Trong việc làm xúc tác: Pd tán mịn trên C là xúc tác cho quá trình hydro hóa và dehydro hóa, ứng dụng cho phản ứng cracking các sản phẩm dầu mỏ. Ưu điểm của việc sử dụng Pd làm xúc tác là độ chuyển hóa cao, tác dụng nhanh. Tuy nhiên, nó có nhược điểm là giá thành cao, nhanh mất hoạt tính.

Ngoài ra, Pd còn được ứng dụng khác trong các ngành nhiếp ảnh, nghệ thuật...

#### **b. Chất mang C\* [1]**

C\* là một trong những vật liệu hấp phụ tốt, diện tích bề mặt lớn, từ 500 đến 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ngoài thành phần chính là cacbon, than hoạt tính còn chứa 5-10% khối lượng các nguyên tố khác ở dạng ôxit kim loại, hydrôxit. Trong thành phần các ôxit kim loại thường chứa các nguyên tố: Al, Si, Fe, Mg, Ca, Na, K, S, P.



Một số đặc trưng của C\* là diện tích bề mặt riêng, cấu trúc lỗ xốp, các đặc trưng này liên quan mật thiết đến tính chất hấp phụ của C\*.

Diện tích bề mặt riêng là diện tích bề mặt tính cho một đơn vị khối lượng, nó bao gồm tổng diện tích bề mặt trong mao quản và bên ngoài các hạt.

Hình dáng mao quản trên bề mặt C\* có thể chia ra làm bốn loại cơ bản: hình trụ, hình khe, hình chai, hình nêm. Phân bố kích thước của các mao quản hoặc lỗ xốp được xác định theo sự biến đổi của thể tích hoặc diện tích bề mặt mao quản với kích thước mao quản.

Theo tiêu chuẩn của IUPAC, có thể chia kích thước mao quản thành ba loại: Mao quản lớn có đường kính mao quản trung bình lớn hơn 50 nm, mao quản trung bình có đường kính từ 2 đến 50 nm, mao quản bé có đường kính nhỏ hơn 2 nm.

Trong quá trình hấp phụ, người ta thường đánh giá khả năng hấp phụ của C\* thông qua diện tích bề mặt riêng và phân bố lỗ xốp. Diện tích bề mặt riêng càng lớn thì khả năng hấp phụ càng cao. Kích thước mao quản lớn thì dung lượng hấp phụ thấp nhưng tốc độ hấp phụ cao. Các mao quản lớn thường là nơi chứa các hạt xúc tác kim loại sau quá trình ngâm tẩm. Với hệ mao quản trung bình, ngoài hiện tượng hấp phụ có thể xảy ra hiện tượng ngưng tụ mao quản, khi đó kích thước mao quản bị thu hẹp lại. Đối với hệ mao quản nhỏ, dung lượng hấp phụ thường cao nhưng tốc độ hấp phụ chậm.

Ưu điểm của C\* khi sử dụng làm chất mang cho xúc tác là tính trơ, rẻ, diện tích bề mặt lớn. Bề mặt lớn của C\* có được là nhờ cấu trúc xơ rỗng thừa hưởng từ nguồn gốc hữu cơ và điều kiện hình thành. Ngoài ra, việc xử lý C\* sau khi dùng rất đơn giản.

C\* có tính chất khử clo, người ta đã đưa ra một thông số độ dày bán hấp phụ khử Clo, đo lường hiệu quả loại bỏ clo của C\*. Đó chính là độ dày cần thiết của

lớp C\* có thể giảm mức clo trong dòng từ 5 ppm xuống 3.5 ppm. Độ dài này càng bé chứng tỏ hoạt tính của C\* càng mạnh.

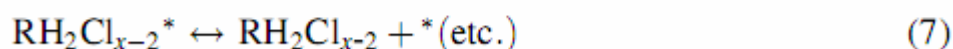
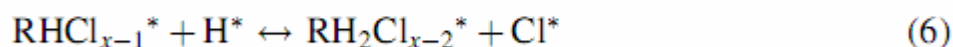
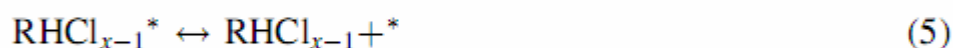
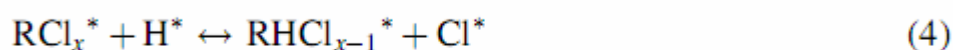
### **c. Kim loại thứ hai [1]**

Sắt là kim loại chuyển tiếp thuộc nhóm VIII, chu kì 4, số hiệu nguyên tử 26. Fe ứng dụng nhiều nhất trong xây dựng, ngoài ra, Fe được chọn làm xúc tác cho một số quá trình nhờ tính chất ôxy hóa khử.

Niken là kim loại chuyển tiếp thuộc nhóm VIII B, chu kì 4, số hiệu nguyên tử 28. Ni cũng có khả năng khử clo nhưng hoạt tính kém hơn Pd. Tuy vậy, ưu điểm rất lớn của Ni là rẻ và dễ kiếm hơn nhiều so với Pd nên có thể ứng dụng làm xúc tác trên quy mô lớn.

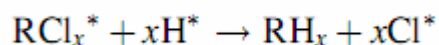
### **d. Cơ chế phản ứng HDC [6, 7]**

Phản ứng HDC được giả thiết xảy ra theo hai cơ chế: nối tiếp và song song. Các phản ứng có thể xảy ra trong quá trình HDC bao gồm:



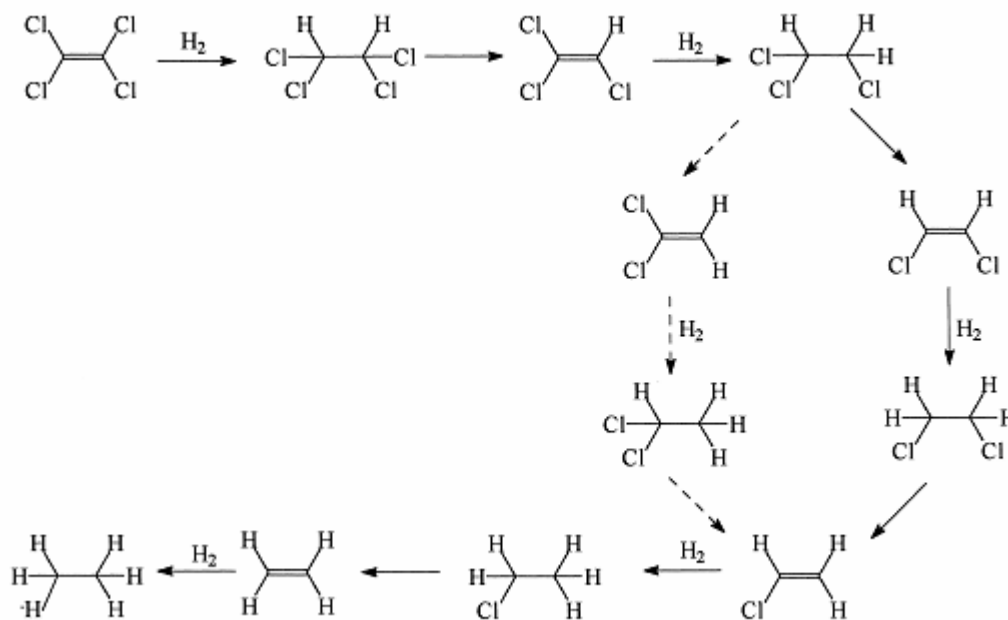
Trong đó \* là biểu thị một phần hoạt động trên bề mặt xúc tác,  $\text{RCl}_x$  là hợp chất hữu cơ chứa clo.

Phản ứng (4) và (6) xảy ra trên bề mặt xúc tác, giữa phân tử  $RCl_x$  và nguyên tử H đã hấp phụ trên bề mặt xúc tác. Phản ứng (5),(7) là phản ứng nhả hấp phụ. Phản ứng tổng quát có thể viết như sau:



Có thể dễ dàng nhận thấy: sản phẩm của phản ứng hydrodeclo hóa không chỉ là một chất không chứa clo mà là một hỗn hợp nhiều chất có thể còn chứa clo, nên cơ chế nói tiếp không còn chính xác. Cơ chế song song mô tả phản ứng HDC tốt hơn [7].

Cơ chế phản ứng HDC TTCE với xúc tác đơn kim loại như sau:



Hình 3: cơ chế phản ứng HDC TTCE với xúc tác đơn kim loại Pd [6].

Mô tả cơ chế phản ứng: Đầu tiên, các tâm hoạt tính Pd hấp phụ  $H_2$  và chuyển hydro phân tử về dạng hydro nguyên tử. TTCE cũng bị hấp phụ lên các tâm hoạt tính, liên kết C-Cl trong phân tử TTCE bị nguyên tử H và Pd tấn công, hình thành

liên kết mới C-H và H-Cl. Sản phẩm phản ứng tách ra khỏi tâm hoạt tính xúc tác và đi ra ngoài.

Có thể thấy vai trò của kim loại Pd vừa là cắt liên kết C – Cl, vừa là tạo ra các hydro nguyên tử ( $H^*$ ) từ  $H_2$ . Hydro nguyên tử mới sinh ra sẽ thay thế các nguyên tử Cl bị cắt đi, tạo liên kết với Cl còn lại để tạo thành HCl, đồng thời các nguyên tử H cũng được dùng để tái sinh Pd đã mất hoạt tính. Do Pd phải làm cả hai nhiệm vụ nên khả năng xúc tiến quá trình hydro hóa TTCE không cao và khả năng bị ngộ độc bởi HCl sinh ra là rất lớn. Chính vì vậy xúc tác chứa đơn kim loại Pd thường nhanh bị mất hoạt tính.

Khi thêm kim loại thứ hai vào hợp phần xúc tác, Fe và Ni sẽ tham gia vào cơ chế phản ứng, sau đó che chắn cho Pd khỏi bị ngộ độc bởi Cl. Pd vẫn giữ vai trò hấp phụ H nguyên tử và cắt đứt liên kết C-Cl trong phân tử TTCE như bình thường, tạo ra sản phẩm  $C_2H_6$ . Kim loại thứ hai cũng tham gia cắt liên kết C-Cl nhưng lại tạo ra các hợp chất trung gian. Sau đó, các hợp chất trung gian này nhả hấp phụ kim loại, hình thành lượng lớn sản phẩm  $C_2H_4$ . Ngoài ra, Fe và Ni có đường kính nguyên tử bé hơn Pd, che chắn cho Pd khỏi bị mất hoạt tính bởi tác động của sản phẩm HCl. Sự khác nhau giữa cơ chế đơn kim loại và đa kim loại là ở chỗ sản phẩm cuối có chứa một lượng lớn olefin và chỉ chứa một lượng nhỏ parafin.

#### **1.4. Các phương pháp điều chế xúc tác [22]**

Hiện nay trên thế giới đang sử dụng các phương pháp điều chế xúc tác HDC như sol-gel, trao đổi ion, ngâm tẩm. Mỗi phương pháp đều có những ưu nhược điểm riêng:

Phương pháp sol-gel ứng dụng với kim loại mang trên chất mang  $SiO_2$ , phương pháp này cho đường kính hạt kim loại phân tán trên chất mang nhỏ, độ

phân tán tốt. Đường kính của các hạt kim loại sau khi tạo gel là khoảng vài nm. Trong điều kiện tốt nhất, phương pháp sol-gel tạo ra tinh thể kim loại với đường kính 2 -3 nm được định vị trong mao quản của SiO<sub>2</sub>. Khi đó hạt kim loại được bảo vệ và không bị thiêu kết trong suốt quá trình hoạt động ở nhiệt độ cao. Nhược điểm của phương pháp này là quy trình phức tạp, thời gian điều chế xúc tác dài, cần sử dụng nhiều loại hóa chất để tạo phức và cầu nối trung gian cho quá trình tổng hợp.

Phương pháp trao đổi ion sử dụng nhựa trao đổi ion. Người ta nhỏ từ từ dung dịch muối kim loại vào cột đựng các hạt nhựa trao đổi ion và khuấy đều. Sau đó lọc, sấy các hạt nhựa, lấy các hạt nhựa khô đi khử nhiệt cacbon. Phương pháp này cho độ phân tán kim loại trên xúc tác rất cao nhưng khó kiểm soát sự mất mát kim loại trong quá trình tổng hợp.

Cuối cùng, phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất là phương pháp ngâm tẩm.

Ví dụ khi điều chế xúc tác cho phản ứng HDC TTCE, dung dịch muối kim loại (Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) được tẩm lên bề mặt C\*, sau đó ta cho bay hơi nước dư sẽ thu được kim loại mang trên chất mang. Ưu điểm của phương pháp này là tiến hành nhanh, đơn giản. Tuy nhiên, muốn thu được độ phân tán kim loại cao ta cần khuấy đều trong và sau khi tẩm. Xúc tác kim loại được chuẩn bị bằng phương pháp ngâm tẩm thường có tâm kim loại lớn, đường kính hạt khoảng 5-30 nm, phân bố hầu hết trên bề mặt chất mang.

### **1.5. Hướng nghiên cứu của đề tài**

Trong đồ án này, em sử dụng phương pháp ngâm tẩm để tổng hợp xúc tác lưỡng kim loại Pd-Fe/C\* và Pd-Ni/C\* và thay đổi thứ tự tẩm nhằm tìm ra xúc tác tốt nhất cho phản ứng HDC TTCE. Những nghiên cứu bước đầu cho thấy, so với xúc tác đơn kim loại quý, xúc tác lưỡng kim loại thể hiện nhiều ưu điểm rõ rệt về

hoạt tính và thời gian làm việc. Ngoài việc tiết kiệm được kim loại quý, sự có mặt của kim loại thứ hai giúp cải thiện hoạt tính và độ chọn lọc xúc tác, làm mềm hóa điều kiện tiến hành phản ứng. Điều này mở ra triển vọng áp dụng thực tế cho phản ứng HDC trong quá trình xử lý hợp chất clo hữu cơ.

## PHẦN 2

### THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Tổng hợp xúc tác

##### 2.1.1. Hóa chất dụng cụ

Bảng 3 mô tả các loại hóa chất đã dùng tổng hợp xúc tác cho phản ứng HDC TTCE.

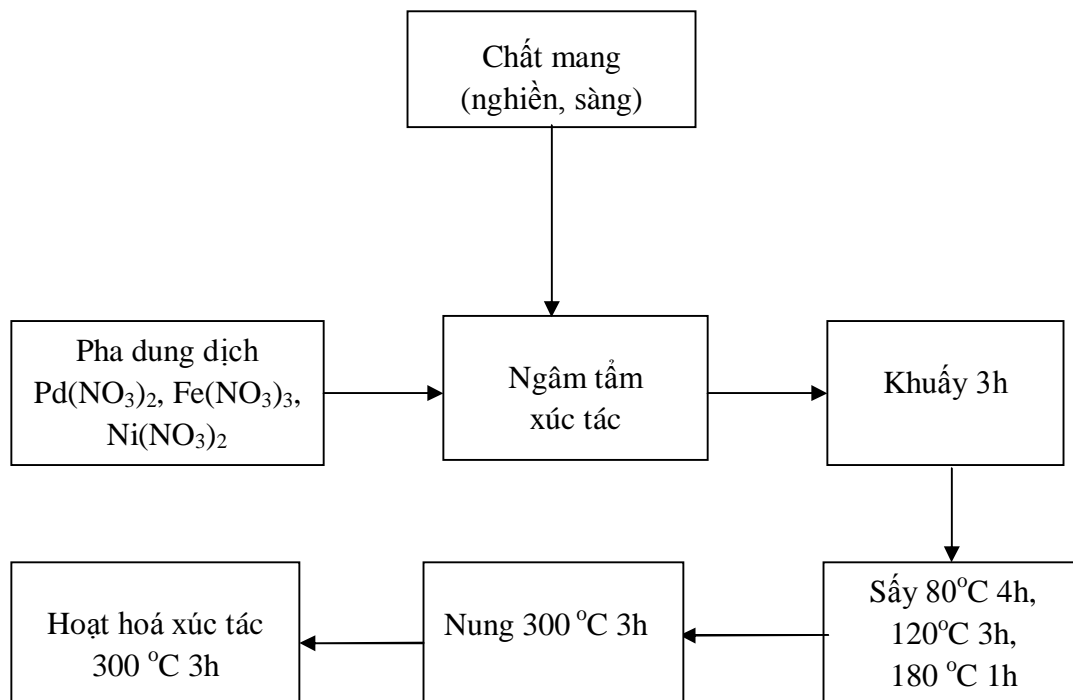
Bảng 3: Các loại hóa chất sử dụng cho tổng hợp xúc tác.

Tên hóa chất	Công thức phân tử	Hãng sản xuất	Độ tinh khiết (%)
Paladi nitrat	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	99,9
Niken nitrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck	99,9
Sắt (III) Nitrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		
Nitric acid	$\text{HNO}_3$	Merck	67
Than hoạt tính	$\text{C}^*$		

Dụng cụ cần dùng gồm có: Máy khuấy từ, sàng, tủ sấy, lò nung, cân, micro-pipet, cốc có mỏ 100ml ...

##### 2.1.2. Quy trình tổng hợp xúc tác

Quy trình tổng hợp xúc tác được mô tả trên hình 4.



Hình 4: Quy trình tổng hợp xúc tác

Chất mang C\* được nghiền, sàng với mắt sàng 0,3 mm. Sau đó dung dịch Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> , Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> , Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> được pha theo nồng độ tính toán. Sử dụng các cốc có mỏ 100 ml, mỗi cốc chứa 1g C\*, thêm 3 ml nước deion làm ướt bề mặt, khuấy đều trong 1h. Dùng micro-pipet lấy và tẩm từ từ các dung dịch Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> , Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> , và Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> vào, thứ tự tẩm và thể tích mỗi lần tẩm theo tính toán. Sau khi tẩm, các cốc được khuấy đều trong 3h, cho bay hơi nước dư bằng cách sấy ở 80 °C trong 4h, sấy 120 °C trong 3 h và 180 °C trong 1h. Nung xúc tác ở nhiệt độ 300 °C trong 3h, tốc độ gia nhiệt 3 °C / phút. Cuối cùng, xúc tác được hoạt hóa ở 300 °C trong 3h, có dòng H<sub>2</sub>/ Ar 10% (80 ml/phút) chạy qua.

Xúc tác tổng hợp có dạng hạt màu đen, mịn, tỷ lệ thành phần của các mẫu xúc tác đã tổng hợp được mô tả trong bảng 4



Bảng 4: Các mẫu xúc tác đã tổng hợp

Kí hiệu mẫu	Hợp phần (%)	Kí hiệu mẫu	Hợp phần (%)
<b>BM 1</b>	100Pd/C*	<b>BM 6</b>	75Pd 25Ni/C*
<b>BM 2</b>	75Pd 25Fe/C*	<b>BM 7</b>	50Pd 50Ni/C*
<b>BM 3</b>	50Pd 50Fe/C*	<b>BM 8</b>	25Pd 75Ni/C*
<b>BM 4</b>	25Pd 75Fe/C*	<b>BM 9</b>	100Ni/C*
<b>BM 5</b>	100Fe/C*		

## 2.2. Đánh giá đặc trưng hóa lý của xúc tác

### 2.2.1. Phương pháp hấp phụ và nhả hấp phụ vật lý N<sub>2</sub>

Hấp phụ và nhả hấp phụ vật lý N<sub>2</sub> hoạt động theo nguyên tắc:

Vật liệu được hấp phụ khí N<sub>2</sub> tại nhiệt độ N<sub>2</sub> lỏng là 77°K. Từ phương trình BET:

$$\frac{P}{V_a \cdot (P_a - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \times \frac{P}{P_0}$$

*Trong đó:*

V<sub>a</sub>: số mol khí bị hấp phụ ở áp suất P<sub>a</sub>, (mol/g).

C: hằng số BET.

V<sub>m</sub>: thể tích cần thiết để hình thành đơn lớp hấp phụ trên bề mặt, mol/g.

P: áp suất khí (mmHg).

P<sub>0</sub>: áp suất hơi bão hòa của chất bị hấp phụ tại nhiệt độ đã cho (mmHg).

Có thể xây dựng được đồ thị biểu diễn mối quan hệ  $\frac{P}{V.(P_0 - P)}$  và  $\frac{P}{P_0}$ , đó là một đường thẳng trong khoảng  $P/P_0 = 0,05 \div 0,3$ . Dựa vào hệ số góc và điểm cắt trục tung của đường thẳng biểu thị mối quan hệ giữa  $P/V_a(P_a - P)$  và  $P/P_0$ , xác định được  $V_m$  và từ đó tính được diện tích bề mặt riêng  $S(m^2/g)$  theo công thức:

$$S = V_m \cdot a_n \cdot N_a \cdot 10^{-20}$$

*Trong đó:*

$a_n$ : tiết diện ngang của phân tử  $N_i$ ,  $^{\circ}A$ .

$N_a$ :  $= 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , số Avogadro

Trên cơ sở xác định lượng  $N_2$  mà vật liệu có thể hấp phụ vào cũng như nhả ra khi thay đổi áp suất mà người ta xác định được cấu trúc xốp và diện tích bề mặt riêng của vật liệu.

Trong nghiên cứu này, các mẫu xúc tác được xác định diện tích bề mặt riêng và cấu trúc xốp ở điều kiện: nhiệt độ 77°K trên thiết bị của hãng Micromeritic ASAP 2010.

### **2.2.2. Phương pháp ICP AES và AAS**

ICP-AES (*Inductively-Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry*) và AAS (*Atomic Absorption Spectrophotometric*) là các phương pháp phân tích được ứng dụng để xác định hàm lượng kim loại thực tế trong các mẫu xúc tác. Nguyên lí của các phương pháp này là axit hóa, đưa mẫu về dạng lỏng, phá vỡ liên kết của các nguyên tử kim loại với nhau và với chất mang. Người ta làm bay hơi mẫu ở nhiệt độ nguyên tử hóa, sau đó đo nồng độ nguyên tử kim loại tự do thông qua mức độ hấp thụ hay phát xạ ánh sáng của nguyên tử kim loại tại một tần số quang phổ đặc trưng. Từ kết quả phân tích này, ta đánh giá được hiệu quả của quá trình điều

chế xúc tác, so sánh giữa hàm lượng kim loại lý thuyết và thực tế, có được số liệu thực tế để thực hiện các phương pháp phân tích khác như hấp phụ xung CO.

Trong đồ án này, các mẫu xúc tác được phân tích hàm lượng kim loại đưa lên chất mang bằng ICP AES và AAS tại Phòng thí nghiệm Công nghệ Lọc Hóa dầu và Vật liệu Xúc tác trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

### **2.2.3. Phương pháp hấp phụ xung CO**

Đây là phương pháp xác định độ phân tán của một số kim loại trên bề mặt xúc tác và kích thước các phần tử hoạt động trên cơ sở: Đo lượng khí CO hấp phụ lên kim loại trên bề mặt của mẫu phân tích (trong trường hợp này là Pd) và từ đó tính được sự phân bố kim loại trên bề mặt chất mang.

Trong nghiên cứu này, độ phân tán của các tâm kim loại trên chất mang được xác định bằng phương pháp hấp phụ xung CO ở điều kiện nhiệt độ 350°C, lưu lượng dòng CO/Ar 10% là 10ml/phút trên thiết bị Autochem II của hãng Micromeritic.

### **2.2.4. Phương pháp TEM [1]**

Để nghiên cứu đặc trưng phân bố và kích thước các tâm kim loại của xúc tác, em đã sử dụng kỹ thuật hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron microscopy - TEM).

Kính hiển vi điện tử truyền qua là một thiết bị nghiên cứu vi cấu trúc vật rắn, sử dụng chùm điện tử có năng lượng cao chiếu xuyên qua mẫu vật rắn mỏng và sử dụng các thấu kính từ để tạo ảnh với độ phóng đại lớn (có thể tới hàng triệu lần), ảnh có thể tạo ra trên màn huỳnh quang, phim quang học, hay ghi nhận bằng các máy chụp kỹ thuật số.

Ta biết rằng kính hiển vi quang học sử dụng ánh sáng khả kiến để quan sát các vật nhỏ, do đó độ phân giải của kính hiển vi quang học bị giới hạn bởi bước sóng ánh sáng khả kiến, và không thể cho phép nhìn thấy các vật có kích thước rất nhỏ.

Một điện tử chuyển động với vận tốc  $v$ , sẽ có xung lượng  $p = m_0.v$ , và nó tương ứng với một sóng có bước sóng cho bởi hệ thức de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Ta thấy rằng bước sóng của điện tử nhỏ hơn rất nhiều so với bước sóng ánh sáng khả kiến nên việc sử dụng sóng điện tử thay cho sóng ánh sáng sẽ tạo ra thiết bị có độ phân giải tốt hơn nhiều kính hiển vi quang học.

### **Cấu tạo và nguyên lý làm việc của kính hiển vi điện tử truyền qua:**

\* Súng phóng điện tử.

Trong TEM, điện tử được sử dụng thay cho ánh sáng (trong kính hiển vi quang học). Điện tử được phát ra từ súng phóng điện tử. Có hai cách để tạo ra chùm điện tử:

Thứ nhất là sử dụng nguồn phát xạ nhiệt điện tử: Điện tử được phát ra từ một catốt được đốt nóng (năng lượng nhiệt do đốt nóng sẽ cung cấp cho điện tử động năng để thoát ra khỏi liên kết với kim loại. Do bị đốt nóng nên súng phát xạ nhiệt thường có tuổi thọ không cao và độ đơn sắc của chùm điện tử thường kém. Nhưng ưu điểm của nó là rất rẻ tiền và không đòi hỏi chân không siêu cao. Các chất phổ biến dùng làm catốt là W, Pt, LaB<sub>6</sub>...

Thứ hai là sử dụng súng phát xạ trường (Field Emission Gun). Các TEM sử dụng nguyên lý này thường được viết là *FEG TEM*: Điện tử phát ra từ catốt nhờ một điện thế lớn đặt vào vì thế nguồn phát điện tử có tuổi thọ rất cao, cường độ

chùm điện tử lớn và độ đơn sắc rất cao, nhưng có nhược điểm là rất đắt tiền và đòi hỏi môi trường chân không siêu cao.

\* Các hệ thấu kính và lăng kính.

Vì trong TEM sử dụng chùm tia điện tử thay cho ánh sáng khả kiến nên việc điều khiển sự tạo ảnh không còn là thấu kính thủy tinh nữa mà thay vào đó là các thấu kính từ. Thấu kính từ thực chất là một nam châm điện có cấu trúc là một cuộn dây cuốn trên lõi làm bằng vật liệu từ mềm. Từ trường sinh ra ở khe từ sẽ được tính toán để có sự phân bố sao cho chùm tia điện tử truyền qua sẽ có độ lệch thích hợp với từng loại thấu kính. Tiêu cự của thấu kính được điều chỉnh thông qua từ trường ở khe từ, có nghĩa là điều khiển cường độ dòng điện chạy qua cuộn dây. Vì có dòng điện chạy qua, cuộn dây sẽ bị nóng lên do đó cần được làm lạnh bằng nước hoặc nitơ lỏng.

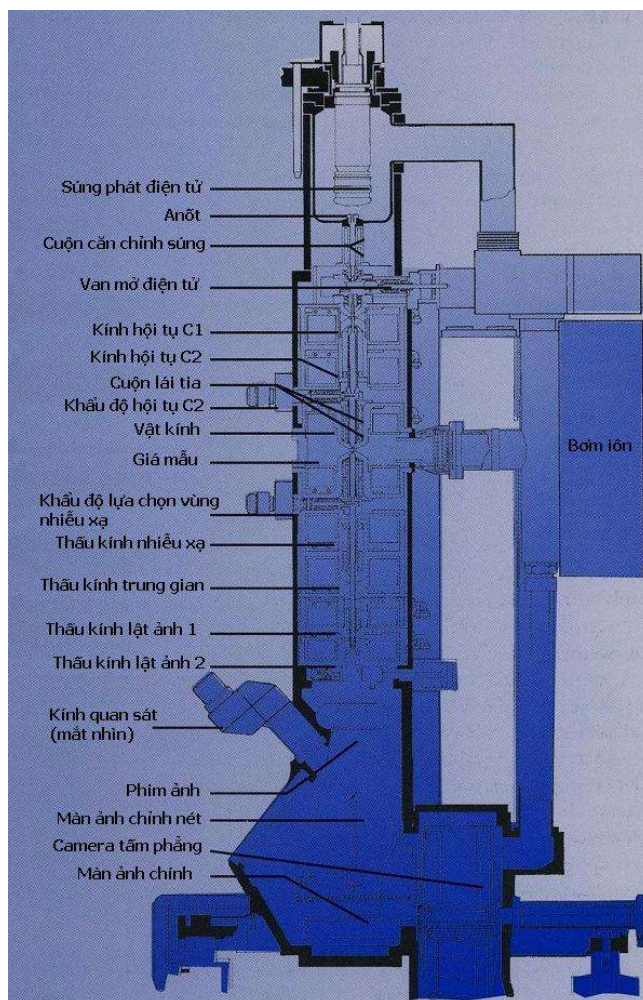
Nguyên lý ghi ảnh trường sáng và trường tối trong TEM: Là thấu kính ghi nhận chùm điện tử đầu tiên từ mẫu vật và luôn được điều khiển sao cho vật sẽ ở vị trí có khả năng lấy nét khi độ phóng đại của hệ được thay đổi.

\* Bộ phận ghi nhận và quan sát ảnh.

Khác với kính hiển vi quang học, TEM sử dụng chùm điện tử thay cho nguồn sáng khả kiến nên cách quan sát ghi nhận cũng khác. Để quan sát ảnh, các dụng cụ ghi nhận phải là các thiết bị chuyển đổi tín hiệu, hoạt động dựa trên nguyên lý ghi nhận sự tương tác của điện tử với chất rắn.

Màn huỳnh quang và phim quang học: là dụng cụ ghi nhận điện tử dựa trên nguyên lý phát quang của chất phủ trên bề mặt. Trên bề mặt của màn hình, người ta phủ một lớp vật liệu huỳnh quang. Khi điện tử va đập vào màn hình, vật liệu sẽ phát quang và ảnh được ghi nhận thông qua ánh sáng phát quang này. Cũng tương

tự nguyên lý này, người ta có thể sử dụng phim ảnh để ghi lại ảnh và ảnh ban đầu được lưu dưới dạng phim âm bản và sẽ được tráng rửa sau khi sử dụng.



Hình 5: Cấu tạo máy chụp TEM.

### **Sự tạo ảnh trong TEM:**

Xét trên nguyên lý, ảnh của TEM vẫn được tạo theo các cơ chế quang học, nhưng tính chất ảnh tùy thuộc vào từng chế độ ghi ảnh. Điểm khác cơ bản của ảnh TEM so với ảnh quang học là độ tương phản khác so với ảnh trong kính hiển vi quang học và các loại kính hiển vi khác. Nếu như ảnh trong kính hiển vi quang học có độ tương phản chủ yếu đem lại do hiệu ứng hấp thụ ánh sáng thì độ tương phản của ảnh TEM lại chủ yếu xuất phát từ khả năng tán xạ điện tử.



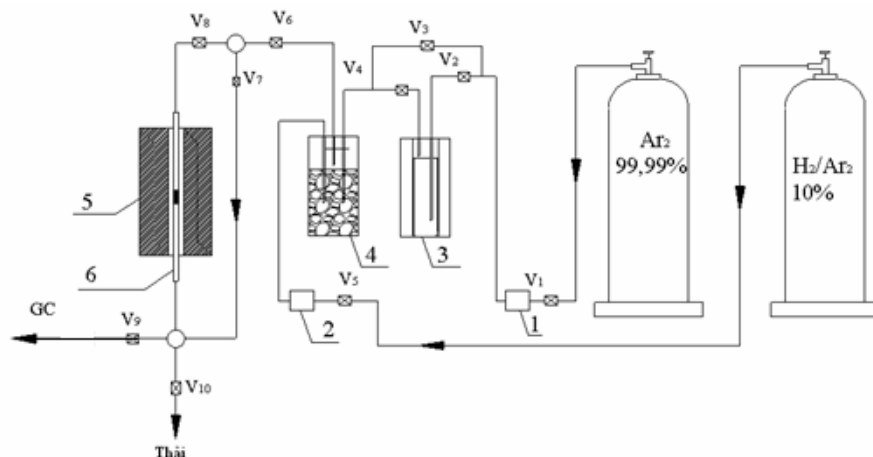
### **2.2.5. Phương pháp FE SEM**

FE SEM là phương pháp phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét, trong đó sử dụng chùm tia điện tử để tạo ảnh của mẫu nghiên cứu. Ảnh được hiển thị trên màn hình với độ phóng đại có thể thay đổi theo yêu cầu. Chùm tia điện tử được tạo ra từ catôt qua hai thấu kính từ sẽ được hội tụ lên mẫu nghiên cứu. Khi chùm điện tử đập vào mẫu, trên bề mặt mẫu phát ra chùm điện tử thứ cấp. Điện tử phát xạ được thu nhận bằng detector, tín hiệu điện được khuếch đại và hiển thị cho ta ảnh của mẫu trên màn hình, mỗi điểm trên mẫu tương ứng với điểm sáng trên màn ảnh. Độ sáng tối trên màn ảnh phụ thuộc vào lượng điện tử thứ cấp phát ra tới detector và phụ thuộc vào hình dạng bề mặt mẫu nghiên cứu. Do vậy phương pháp này cho ta kết quả về địa hình bề mặt mẫu. Đây là một công cụ rất hữu ích trong việc phân tích xác định hình thái học bề mặt các loại vật liệu.

Khảo sát vật liệu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (FE SEM) được thực hiện trên hệ máy HITACHI S4800 tại PTN trọng điểm vật liệu và linh kiện điện tử, viện khoa học vật liệu, Viện khoa học công nghệ Việt Nam.

### **2.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác**

Để đánh giá hoạt tính xúc tác đối với phản ứng HDC TTCE, các mẫu xúc tác sau khi được chuẩn bị và đánh giá đặc trưng hóa lý sẽ được nghiên cứu trên sơ đồ phản ứng dạng vi dòng (hình 5). Thành phần nguyên liệu cũng như sản phẩm trước và sau phản ứng sẽ được phân tích bằng sắc ký khí kết nối trực tiếp với hệ phản ứng.



- |  |                 |
|--|-----------------|
| 1, 2. Thiết bị đo & điều khiển lưu lượng khí | 5. Lò gia nhiệt |
| 3. Thiết bị bay hơi nguyên liệu TTCE         | 6. Ống phản ứng |
| 4. Bộ trộn                                   |                 |

Hình 6: Sơ đồ hệ phản ứng vi dòng hydro đề clo hóa TTCE

Phản ứng HDC TTCE được tiến hành ở áp suất thường, trên hệ thống sơ đồ phản ứng làm bằng thép không gỉ. Xúc tác thử nghiệm đặt ở trung tâm ống phản ứng (làm bằng thạch anh, dài 500 mm, đường kính 5mm). Nhiệt độ vùng phản ứng được điều khiển bằng lò điện, với sai số  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , sử dụng thiết bị điều khiển nhiệt RKC C100 (Taiwan). Các khí sử dụng cho phản ứng và khí mang được kiểm soát bằng bộ điều khiển lưu lượng Omega FMA 5400/5500.

Nguyên liệu TTCE được giữ ở  $25^{\circ}\text{C}$  và đưa tới phản ứng dưới dạng hơi bão hòa bởi khí mang argon. Sản phẩm của phản ứng được phân tích trực tiếp bằng sắc ký khí (Trace GC Ultra - Italy), cột TR5 – 260E143P (Thermo Electron Corporation) và detector FID có khả năng nhận biết các hợp chất hydrocacbon chứa clo với nồng độ  $> 1 \text{ ppm}$ .

Các thông số nghiên cứu quá trình phản ứng:



Lượng xúc tác: 50 mg.

Lưu lượng dòng H<sub>2</sub>: 80 ml/phút (10% H<sub>2</sub>/Ar).

Lưu lượng dòng Ar: 120 ml/ phút (99,99% Ar).

Nhiệt độ vùng phản ứng: 300<sup>0</sup>C.

Trước khi phản ứng, xúc tác được hoạt hóa ở 300<sup>0</sup>C trong 3h bằng dòng khí 10% H<sub>2</sub>/Ar lưu lượng 80 ml/phút.

Chế độ phân tích sản phẩm bằng sắc kí khí được đưa ra trong bảng 5:

Bảng 5: Chế độ đo của máy sắc ký khí

<b>Detector</b>	FID	
	Nhiệt độ	250 <sup>0</sup> C
	Không khí	130 ml/phút
	H <sub>2</sub>	40 ml/phút
	N <sub>2</sub>	30 ml/phút
<b>Cột</b>	Cột mao quản, cột Thermo TR-5 30x0.32mm ID x 0.25µm film	
<b>Lò</b>	Nhiệt độ	40 <sup>0</sup> C
	Thời gian	15 phút
<b>Dòng vào</b>	Có chia dòng	
	Tốc độ dòng	54 ml/phút
	Nhiệt độ	150 <sup>0</sup> C
	Tỉ lệ chia dòng	67
<b>Khí mang</b>	0,8ml/phút	

Hoạt tính xúc tác được đánh giá qua độ chuyển hóa của nguyên liệu TTCE. Độ chuyển hóa nguyên liệu (C) được tính theo công thức:

$$\text{Độ chuyển hóa C, \%} = 100 \times \frac{\text{Số mol TTCE phản ứng}}{\text{Số mol TTCE cấp vào}}$$

$$\text{hay C \%} = 100 \times \frac{\text{Số mol TTCE cấp vào} - \text{Số mol TTCE chưa phản ứng}}{\text{Số mol TTCE cấp vào}}$$

Do số mol TTCE trước và sau phản ứng đều tỷ lệ với diện tích pic TTCE khi phân tích trên sắc ký đồ nên công thức trên được thay bằng:

$$\text{C \%} = 100 \times \frac{\text{Diện tích pic TTCE trước phản ứng} - \text{Diện tích pic TTCE sau phản ứng}}{\text{Diện tích pic TTCE trước phản ứng}}$$

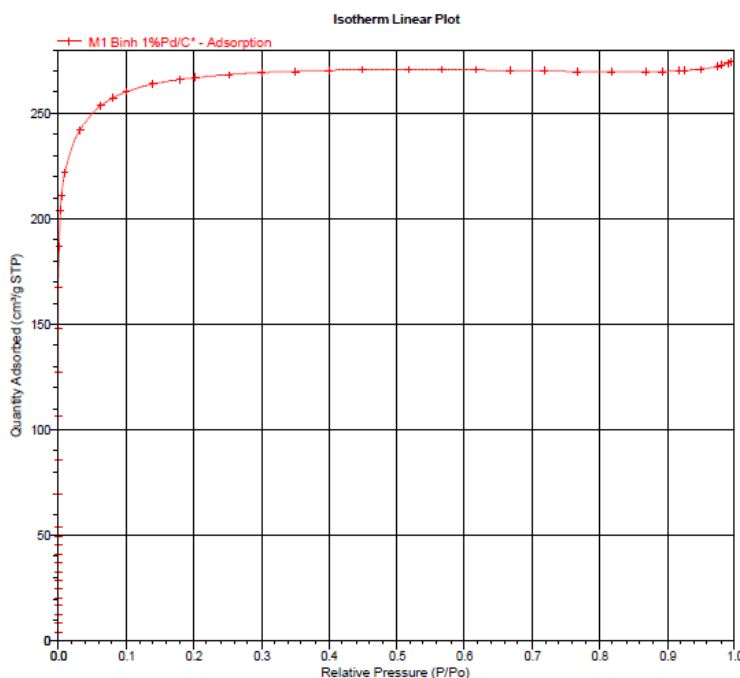
## PHẦN 3

### KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Đặc trưng cấu trúc hóa lý của xúc tác

##### 3.1.1. Đặc trưng diện tích bề mặt riêng của xúc tác

Diện tích bề mặt riêng của xúc tác BM1 (100Pd/C\*) xác định theo phương pháp Langmuir là 1181,29 m<sup>2</sup>/g, đường kính mao quản trung bình tập trung ở 9,14 Å. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhả hấp phụ của vật liệu được đưa ra trên hình 7.

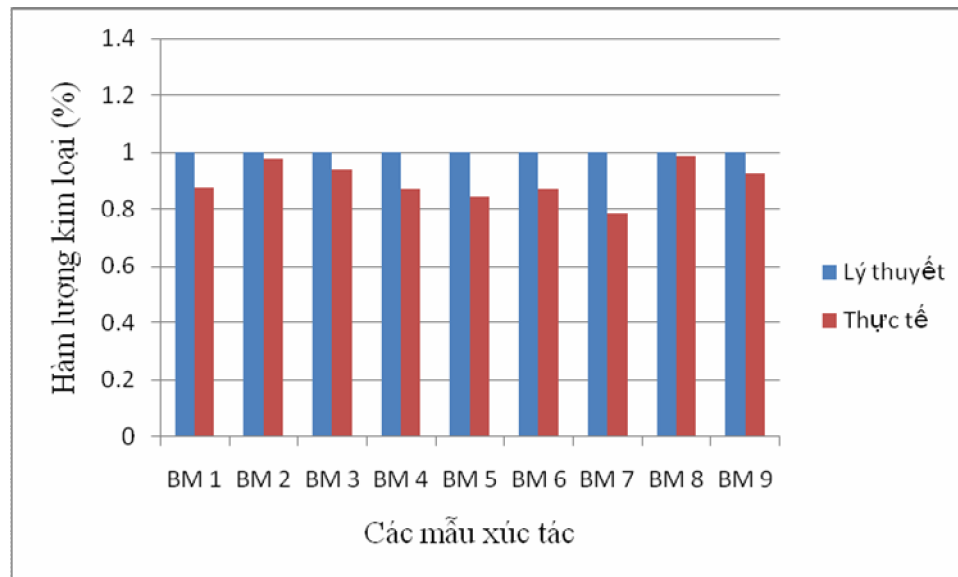


Hình 7: Đường đẳng nhiệt hấp phụ của xúc tác BM1

Như vậy, BM1 thể hiện đường đẳng nhiệt hấp phụ loại 1, không xuất hiện vòng trễ. Điều này chứng tỏ xúc tác này là vật liệu vi mao quản.

### 3.1.2. Hàm lượng kim loại thực tế

Hàm lượng kim loại thực tế đưa lên chất mang sau ngâm tẩm được phân tích bằng phương pháp ICP AES. Kết quả đưa ra trên hình 8.



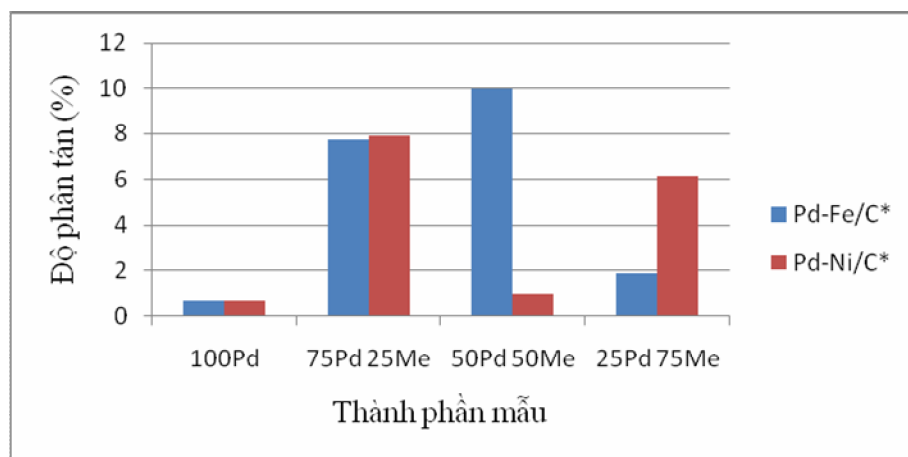
Hình 8: So sánh tổng hàm lượng kim loại theo lý thuyết và thực tế

Hình 8 cho thấy hàm lượng kim loại theo lý thuyết và theo thực tế có sự khác biệt: Theo lý thuyết, tổng hàm lượng hai kim loại bằng 1% khối lượng xúc tác nhưng thực tế các mẫu xúc tác đã tổng hợp có tổng hàm lượng hai kim loại thấp hơn dự kiến. Như vậy, quá trình ngâm tẩm kim loại lên chất mang mới chỉ đạt hiệu quả khoảng 90%.

Sự sai khác này có thể do quá trình tổng hợp xúc tác chưa chính xác, hoặc do các kim loại phân bố không đồng đều trên bề mặt chất mang C\*.

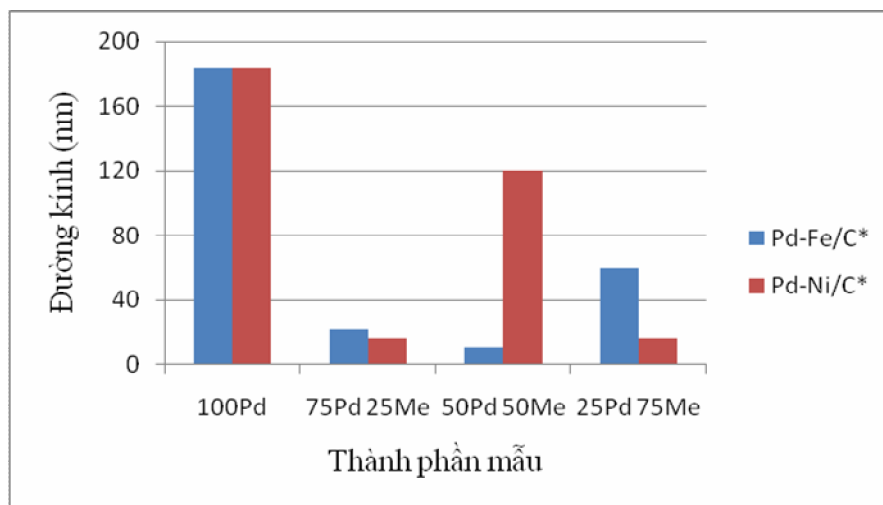
### 3.1.3. Độ phân tán kim loại

Độ phân tán của các tâm kim loại trên chất mang được xác định bằng phương pháp đo hấp phụ xung CO. Kết quả độ phân tán và đường kính hoạt động trong xúc tác được đưa ra trên hình 9 và 10:



Hình 9: Độ phân tán kim loại Pd trên các mẫu xúc tác HDC TTCE

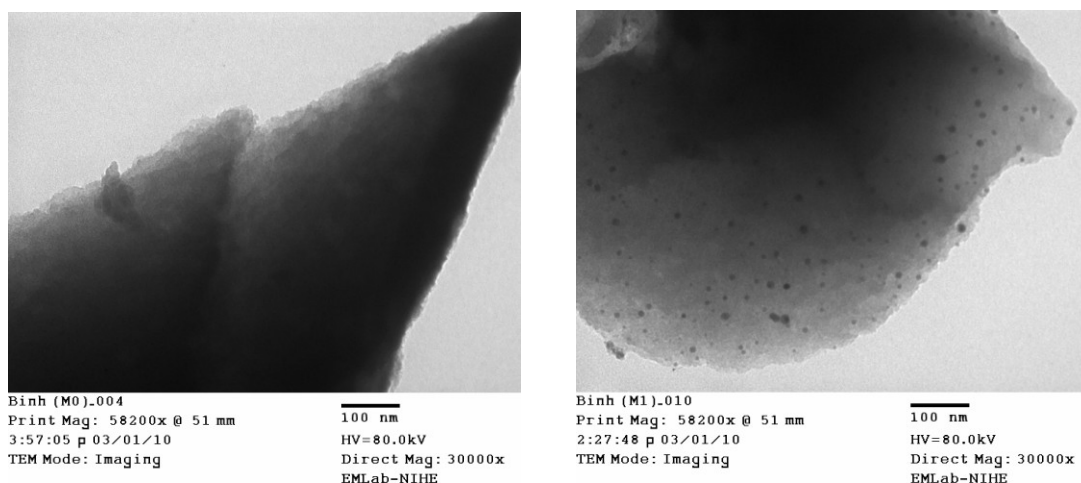
Hình 9 cho thấy độ phân tán kim loại cao nhất trên mẫu 50Pd 50Fe/C\*, độ phân tán thấp nhất trên mẫu 100Pd/C\*. Các mẫu 75Pd 25Ni/C\*, 75Pd 25Fe/C\* cũng cho độ phân tán tương đối tốt.



Hình 10: Đường kính hoạt động trong xúc tác

Hình 10 cho thấy đường kính hạt hoạt động của xúc tác, mẫu nào có độ phân tán tâm kim loại càng cao thì đường kính hạt hoạt động càng bé (mẫu 50Pd-50Fe/C\* có đường kính hạt hoạt động là 11,04 nm), và ngược lại, mẫu 100Pd/C\* đường kính hạt hoạt động cao nhất là 183,24 nm. Vậy độ phân tán Pd trên chất mang thường tăng khi có mặt kim loại thứ hai và mức độ tăng (có thể lên tới 15 lần) tùy thuộc vào bản chất và hàm lượng của kim loại thứ hai này.

#### **3.1.4. Sự phân bố kim loại trên bề mặt xúc tác theo phương pháp TEM**



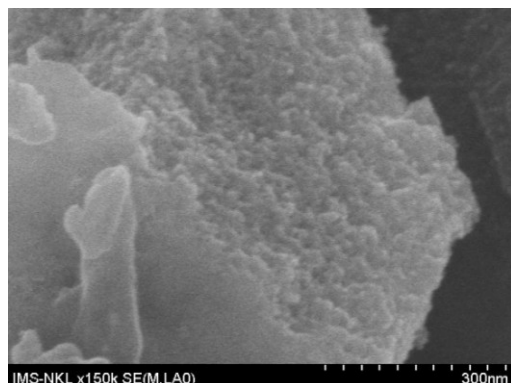
a) C\*

b) BM1 (100Pd/C\*)

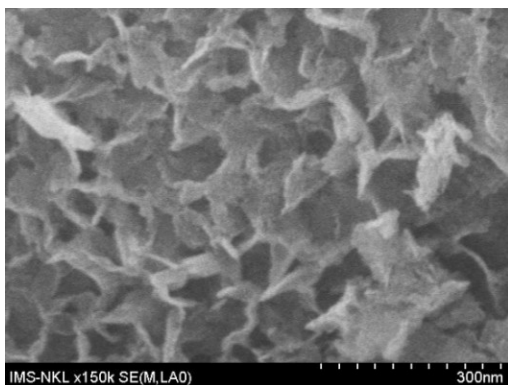
Hình 11: Sự phân bố kim loại trên bề mặt xúc tác

So sánh kết quả TEM của hai mẫu: chất mang C\* đơn thuần và BM1 (100Pd/C\*) ta nhận thấy: khi tẩm Pd lên chất mang C\*, trên bề mặt than xuất hiện các hạt kim loại, phân bố tương đối đồng đều. Chính các hạt này là tâm hoạt tính của xúc tác, có vai trò hấp phụ H nguyên tử, hấp phụ TTCE để xảy ra phản ứng HDC.

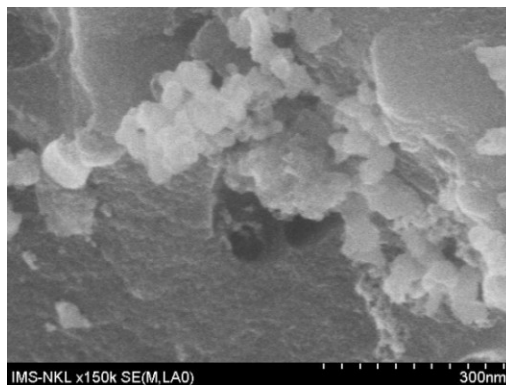
### 3.1.5. Sự phân bố kim loại trên bề mặt xúc tác theo phương pháp FE SEM



a) BM1 (100Pd/C\*)



b) BM5 (100Fe/C\*)

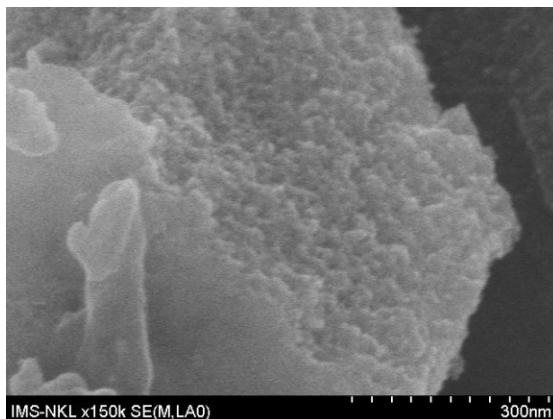


c) BM9 (100Ni/C\*)

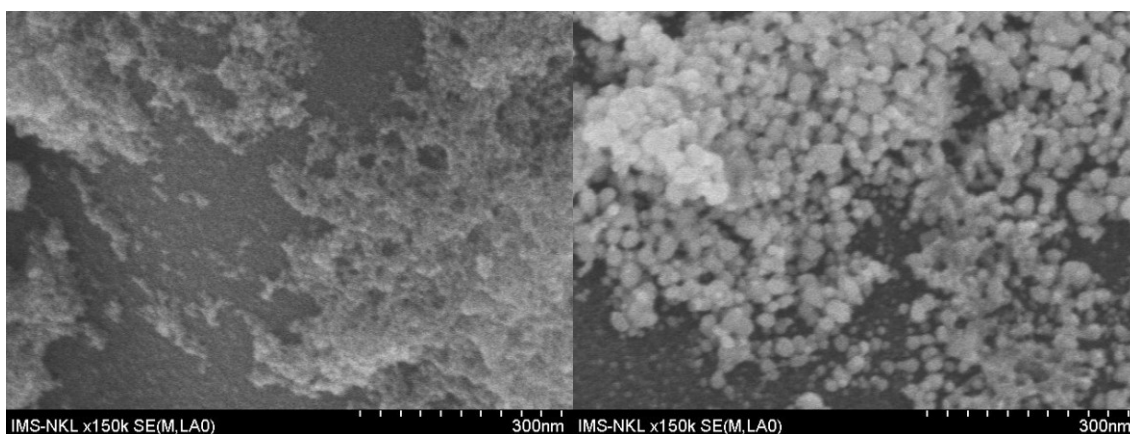
Hình 12: Sự phân bố đơn kim loại trên chất mang C\*

Cùng trên một bề mặt chất mang, cùng độ phóng đại 150000 lần, mẫu chứa kim loại khác nhau, ta quan sát thấy: Tầm kim loại Pd lên C\* cho xúc tác có bề mặt mịn và đồng đều; tầm kim loại Fe lên C\* ta được xúc tác có bề mặt mấp mô, nhiều góc cạnh, và tương đối đồng đều; tầm kim loại Ni lên C\* ta được xúc tác có bề mặt không đồng đều, có sự phân biệt các cụm kim loại to nhỏ khác nhau.

Mặt khác, khi so sánh sự phân bố kim loại trên bề mặt xúc tác đơn kim loại Pd (BM1) và lưỡng kim loại Pd-Fe (BM3), Pd-Ni (BM6) ta có kết quả như trên hình 13:



a) BM1 (100Pd/C\*)



b) BM 3 (50Pd 50Fe/C\*)

c) BM6 (75Pd 25Ni/C\*)

Hình 13: Sự phân bố kim loại trong mẫu xúc tác lưỡng kim loại

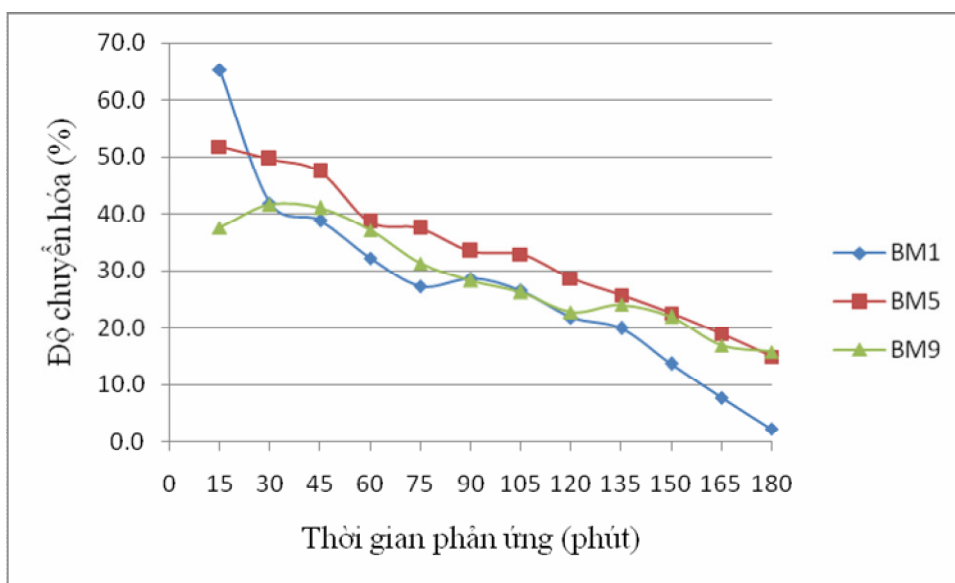
Khi có mặt kim loại thứ hai (Fe, Ni) vào hợp phần xúc tác Pd/C\*, ta thấy bề mặt xúc tác thay đổi. Fe làm cho bề mặt xúc tác không còn trắng mịn, tạo ra các hạt to nhỏ bám trên bề mặt chất mang C\*. Các đám Pd bị phân tán thành các hạt rời rạc nhưng vẫn tồn tại ở dạng đám lớn. Mặt khác, khi có mặt kim loại Ni vào hợp phần xúc tác Pd/C\*, xúc tác có sự kết hạt to nhỏ khác nhau và có sự phân biên hạt rõ ràng. Ni đã làm cho bề mặt xúc tác không còn trắng mịn, các đám trắng Pd tách rời hẳn, để lộ ra nền đen của chất mang C\*.



## 3.2. Hoạt tính xúc tác Pd-Me/ C\*

### 3.2.1. Hoạt tính xúc tác của các mẫu đơn kim loại Me/C\*

Kết quả thử nghiệm trên các mẫu chỉ chứa Pd, Fe hoặc Ni 1% khối lượng được đưa ra trên hình 14.

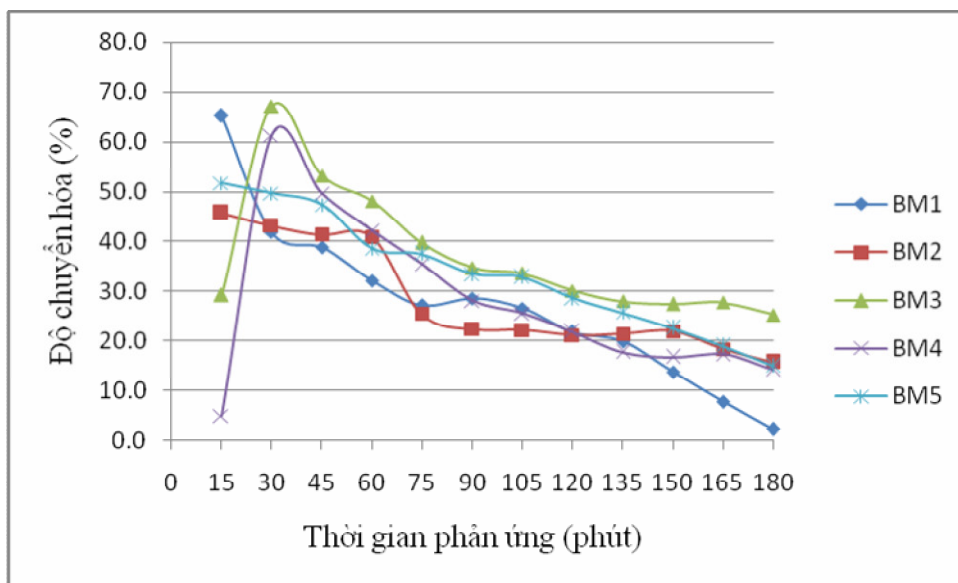


Hình 14: Độ chuyển hóa TTCE theo thời gian phản ứng trên các mẫu xúc tác Me/ C\*

Quan sát hình 14 ta thấy: Mẫu BM1 (100 Pd/C\*) cho độ chuyển hóa cao nhất trong 3 mẫu, giá trị cao nhất đạt khoảng 65%, hai mẫu còn lại đạt độ chuyển hóa thấp hơn, cao nhất chỉ đạt 51% và 41%. Tuy nhiên, cả 3 mẫu này đều thể hiện sự mất hoạt tính nhanh chóng, sau 90 phút thì hoạt tính còn lại khoảng 30% và sau 180 phút hoạt tính của BM5 và BM 9 còn lại khoảng 15%, thậm chí hoạt tính của BM 1 chỉ còn lại 2% . Điều này thể hiện rằng xúc tác đơn kim loại có khả năng khử clo của TTCE nhưng chưa ổn định, đặc biệt xúc tác đơn kim loại quý bị mất hoạt tính nhanh hơn nhiều so với các kim loại khác. Đặc điểm này sẽ ngăn cản việc triển khai xúc tác trên quy mô lớn vì thời gian làm việc của xúc tác quá ngắn.

### 3.2.2. Hoạt tính xúc tác lưỡng kim loại Pd-Fe/C\*

Để nghiên cứu ảnh hưởng của hợp phần Fe đến xúc tác Pd/C\*, hệ xúc tác Pd-Fe/C\* được thử nghiệm phản ứng, kết quả đưa ra trên hình 15.

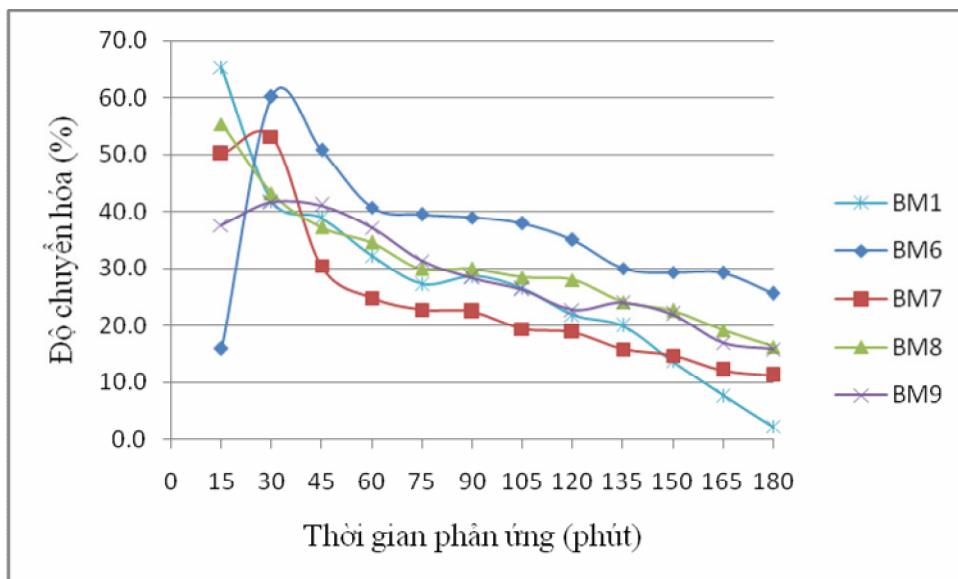


Hình 15: Độ chuyển hóa TTCE theo thời gian phản ứng trên các mẫu xúc tác Pd-Fe/ C\*

Từ hình 15 ta thấy: Khi thêm Fe vào hợp phần xúc tác thì độ chuyển hóa cực đại tăng không đáng kể nhưng độ ổn định của xúc tác có thể duy trì ở mức 30% (BM3), đây là một ưu thế lớn nếu so sánh với mẫu BM1 chỉ chứa đơn thuần Pd/C\*, độ chuyển hóa giảm xuống còn 2% sau thời gian phản ứng 3h. Trong số các tỉ lệ Fe bổ sung, 50% Fe (BM3) thể hiện khả năng duy trì hoạt tính xúc tác tốt nhất.

### 3.2.3. Hoạt tính xúc tác lưỡng kim loại Pd-Ni/C\*

Để nghiên cứu ảnh hưởng của hợp phần Ni đến xúc tác Pd/C\*, hệ xúc tác Pd-Ni/C\* được thử nghiệm phản ứng, kết quả đưa ra trên hình 16.



Hình 16: Độ chuyển hóa TTCE theo thời gian phản ứng trên các mẫu xúc tác Pd - Ni/ C\*

Từ hình 16 ta thấy: Khi thêm kim loại Ni vào, độ chuyển hóa không tăng nhưng hoạt tính có phần ổn định hơn nhiều. Đường biểu diễn độ chuyển hóa phụ thuộc vào thời gian phản ứng có xu hướng đi ngang và duy trì ở mức 30-40% (mẫu BM6). Như vậy việc bổ sung Ni chủ yếu có tác dụng duy trì ổn định hoạt tính xúc tác và tỉ lệ 25% Ni thể hiện khả năng hỗ trợ tốt nhất.

### **Nhận xét:**

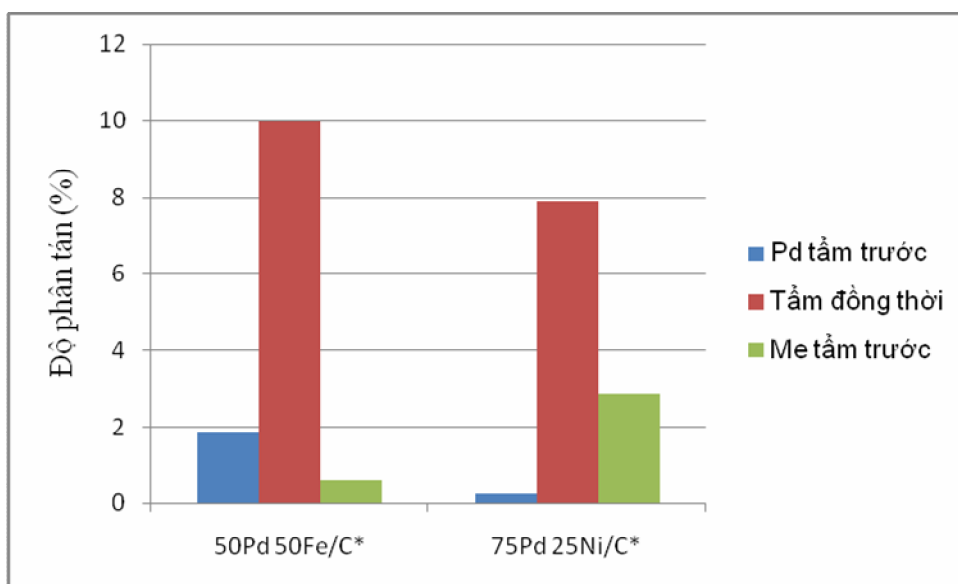
Trong 2 bộ xúc tác Pd-Fe/C\* và Pd-Ni/C\*, ta nhận thấy hai mẫu BM3 và BM6 là xúc tác tốt nhất. Cả hai kim loại Ni và Fe đều góp phần tăng tính ổn định hoạt tính của xúc tác, ngoài ra, kim loại Fe còn có tác dụng làm tăng hoạt tính xúc tác.

Từ đây ta tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của thứ tự tẩm kim loại đến hoạt tính xúc tác. Với BM3 và BM6, thứ tự tẩm kim loại khi tổng hợp xúc tác là tẩm đồng thời Pd và kim loại thứ hai (Fe, Ni). Em tổng hợp thêm các mẫu xúc tác mới có thứ tự tẩm như trong bảng 6 nhằm khảo sát đặc trưng độ phân tán kim loại và độ chuyển hóa của các mẫu xúc tác này.

Bảng 6: Các mẫu xúc tác mới tổng hợp

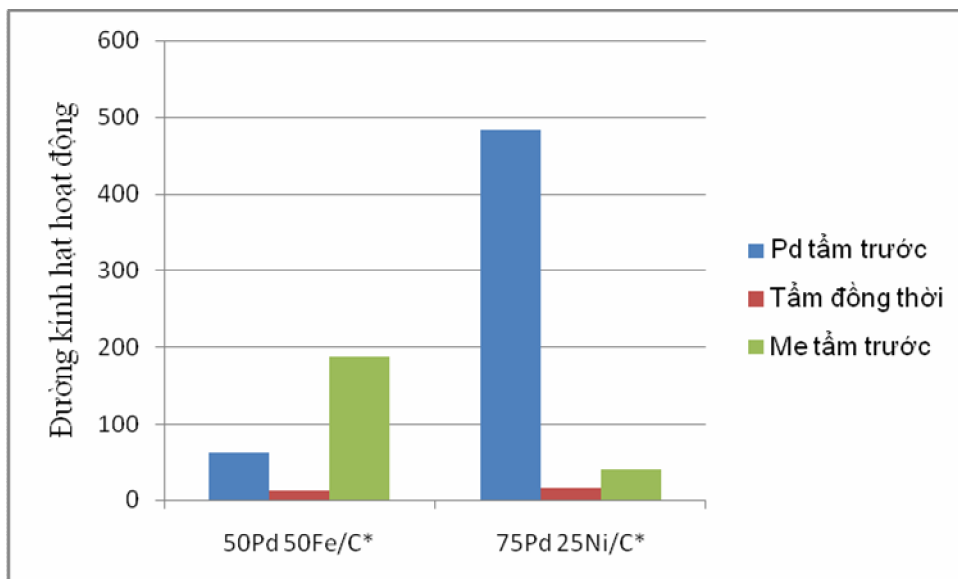
Kí hiệu	Thành phần	Thứ tự tẩy	Kí hiệu	Thành phần	Thứ tự tẩy
BM3	50Pd 50Fe/C*	Tẩy đồng thời	BM6	75Pd 25Ni/C*	Tẩy đồng thời
BM3 Pd	50Pd 50Fe/C*	Tẩy Pd trước	BM6 Pd	75Pd 25Ni/C*	Tẩy Pd trước
BM3 Fe	50Pd 50Fe/C*	Tẩy Fe trước	BM6 Ni	75Pd 25Ni/C*	Tẩy Ni trước

### 3.2.4 Đặc trưng độ phân tán kim loại khi thay đổi thứ tự tẩy



Hình 17: Độ phân tán kim loại khi thay đổi thứ tự tẩy

Hình 17 cho thấy khi thay đổi thứ tự tẩy kim loại thì bề mặt xúc tác có thay đổi theo. Độ phân tán cao nhất thể hiện trên mẫu 50Pd-50Fe/C\* tẩy đồng thời và mẫu 75Pd-25Ni/C\* tẩy đồng thời. Mẫu 75Pd-25Ni/C\* tẩy Ni trước cũng cho độ phân tán tương đối tốt.

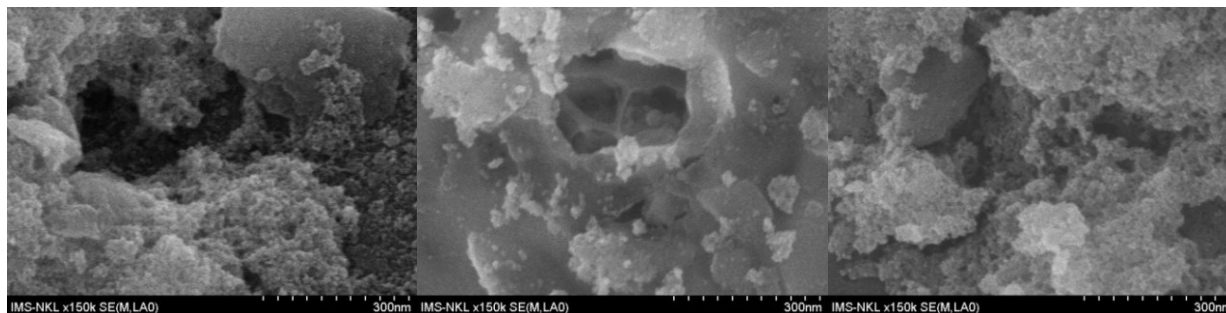


Hình 18: Đường kính hoạt động của xúc tác khi thay đổi thứ tự tẩm

Hình 18 cho thấy đường kính hạt hoạt động của xúc tác khác nhau khi thay đổi thứ tự tẩm. Ta nhận thấy mẫu nào có độ phân tán tâm kim loại cao thì tương ứng với đường kính hạt hoạt động càng bé (mẫu 50Pd 50Fe/C\* tẩm đồng thời có đường kính hạt hoạt động là 11,04 nm). Ngược lại, mẫu nào có độ phân tán kim loại thấp thì đường kính hạt hoạt động sẽ cao, ví dụ mẫu 75Pd 25Fe/C\* tẩm Pd trước có đường kính hạt hoạt động là 483,35 nm. Điều này chứng tỏ rằng để có các tâm hoạt động bé, ta nên tẩm hai kim loại đồng thời với nhau.

### 3.2.5. Đặc trưng phân bố kim loại trên bề mặt xúc tác khi thay đổi thứ tự tẩm (phương pháp FE SEM)

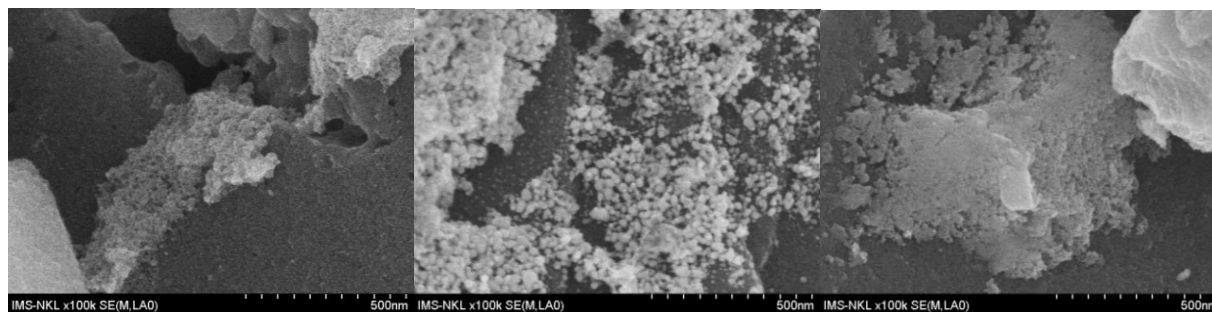
Hình ảnh thể hiện đặc trưng phân bố kim loại trên bề mặt xúc tác của các mẫu Pd-Fe/C\* và Pd-Ni/C\* khi thay đổi thứ tự tẩm, xác định theo phương pháp FE SEM như sau:



a) 50Pd 50Fe/C\* tẩm đồng thời b) 50Pd 50Fe/C\* tẩm Fe trước c) 50Pd 50Fe/C\* tẩm Pd trước

Hình 19: Sự phân bố kim loại trên bề mặt chất mang của xúc tác 50Pd 50Fe/C\* khi thay đổi thứ tự tẩm

Quan sát hình 19 ta nhận thấy: khi thay đổi thứ tự tẩm thì bề mặt xúc tác có thay đổi theo. Việc tẩm đồng thời Pd và Fe tạo ra nhiều tâm kim loại nhỏ hơn và đồng đều hơn so với tẩm riêng biệt.



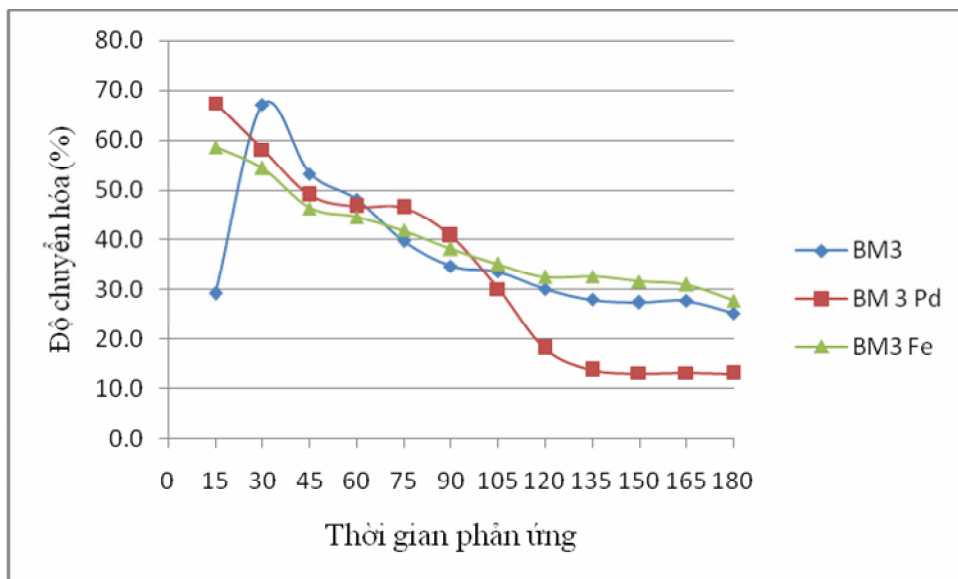
a) 75Pd 25Ni tẩm đồng thời b) 75Pd 25Ni tẩm Ni trước c) 75Pd 25Ni tẩm Pd trước

Hình 20: So sánh sự phân bố kim loại trên bề mặt chất mang của xúc tác 75Pd 25 Ni/C\* khi thay đổi thứ tự tẩm.

Hình 20 cho thấy việc tẩm Ni trước sẽ tạo ra nhiều tâm hoạt tính nhỏ trên bề mặt xúc tác. Xúc tác 75Pd 25Ni tẩm Pd trước hoặc tẩm đồng thời làm cho các tâm kim loại phân bố không đều và rộng bằng mẫu tẩm Ni trước.

### 3.2.6. Độ chuyển hóa xúc tác khi thay đổi thứ tự tẩm

#### a. Hoạt tính xúc tác 50Pd-50Fe/C\* khi thay đổi thứ tự tẩm



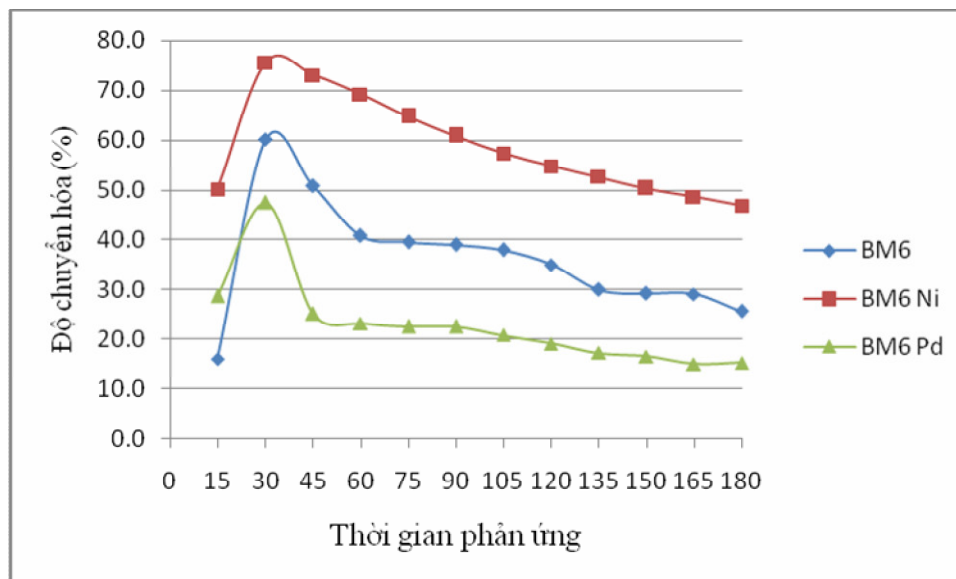
Hình 21: Độ chuyển hóa TTCE theo thời gian phản ứng trên các mẫu xúc tác 50Pd-50Fe/ C\* thay đổi thứ tự tẩm

Từ hình 21 ta thấy: Khi thay đổi thứ tự tẩm kim loại lên chất mang, hoạt tính xúc tác cũng thay đổi. BM3 và BM3 Pd cho độ chuyển hóa cao, giá trị cực đại đạt 67%. Tuy nhiên, hoạt tính của BM3 Pd kém ổn định, sau 135 phút phản ứng thì độ chuyển hóa chỉ còn trên 10%. Mẫu BM3 Fe có độ chuyển hóa thấp hơn một chút, giá trị cao nhất đạt 59%, nhưng ổn định hơn. Sau 180 phút phản ứng, độ chuyển hóa của BM3 và BM3 Fe vẫn giữ ở mức xấp xỉ 30% .

Như vậy, đối với các mẫu xúc tác Pd-Fe/C\*, tẩm Fe trước hoặc tẩm đồng thời thì độ chuyển hóa cao và ổn định hơn, tẩm Pd trước thì độ chuyển hóa cao nhưng kém ổn định.



b. Hoạt tính xúc tác 75Pd-25Ni/C\* khi thay đổi thứ tự tẩm



Hình 22: Độ chuyển hóa TTCE theo thời gian phản ứng trên các mẫu xúc tác 75Pd-25Ni/ C\* thay đổi thứ tự tẩm

Từ hình 22 ta thấy: Khi thay đổi thứ tự tẩm kim loại lên chất mang, hoạt tính xúc tác cũng thay đổi rõ rệt. BM6 Ni cho độ chuyển hóa cao hơn hẳn BM6 và BM6 Pd. Độ chuyển hóa cao nhất của BM6 Ni đạt trên 75%, sau đó ổn định ở khoảng 50%. Độ chuyển hóa cao nhất của BM6 đạt 60% sau đó ổn định ở khoảng 30-40%. Mẫu BM6 Pd cho độ chuyển hóa thấp, cao nhất chỉ đạt 47% và sau 45 phút còn dưới 30%.

Như vậy đối với Pd-Ni/C\*, tẩm Ni trước thì độ chuyển hóa cao và ổn định hơn so với tẩm Pd trước hoặc tẩm đồng thời.



## **KẾT LUẬN**

Từ các kết quả nghiên cứu xúc tác Pd-Me/C\* cho phản ứng HDC TTCE, em rút ra kết luận:

1. Việc đưa kim loại thứ hai vào hợp phần xúc tác Pd/C\* có tác dụng làm tăng độ phân tán kim loại này trên bề mặt chất mang.
2. Các kim loại thứ hai Fe, Ni chủ yếu làm tăng độ ổn định của hoạt tính xúc tác. Ngoài ra, Fe góp phần làm tăng hoạt tính của xúc tác.
3. Việc thay đổi thứ tự tẩm có ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác: Với Pd-Fe/C\* tẩm đồng thời hai kim loại, và với Pd-Ni/C\* tẩm Ni trước sẽ đạt hiệu quả hoạt tính xúc tác cao và duy trì ổn định nhất.

Những kết quả trên cho thấy, hướng nghiên cứu tiếp theo nên tập trung vào việc điều chỉnh tỉ lệ các kim loại phụ trợ như Fe, Ni để tạo ra xúc tác đa kim loại Pd, Fe, Ni có hoạt tính xúc tác và độ ổn định làm việc tốt nhất cho quá trình HDC xử lý các hợp chất clo hữu cơ.

## **TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. <http://en.wikipedia.org>
2. <http://www.eurochlor.org>
3. Salvador Ordóñez, Fernando V. Díez, Herminio Sastre , Characterisation of the deactivation of platinum and palladium supported on activated carbon used as hydrodechlorination, catalysts Applied Catalysis B: Environmental 31 [2001] 113–122.
4. Ruben F. Bueres, Esther Asedegbega-Nieto, Eva Díaz, Salvador Ordóñez, Fernando V. Díez, Performance of carbon nanofibres, high surface area graphites, and activated carbons as supports of Pd-based hydrodechlorination catalysts, Catalysis Today [2009]
5. Ruben F. Bueres, Esther Asedegbega-Nieto, Eva Díaz, Salvador Ordóñez , Fernando V. Díez, Preparation of carbon nanofibres supported palladium catalysts for hydrodechlorination reactions, Catalysis Communications 9 [2008] 2080–2084
6. Neil C. Concibido, Tetsuji Okuda, Yoichi Nakano, Wataru Nishijima and Mitsumasa Kadaa, Enhancement of the catalytic hydrodechlorination of tetrachloroethylene in methanol at mild conditions by water addition, Tetrahedron Letters 46 [2005] 3613–3617
7. Ozer Orbay , Song Gao , Brian Barbaris , Erik Rupp , A. Eduardo Sa´ez, Robert G. Arnold , Eric A. Betterton, Catalytic dechlorination of gas-phase perchloroethylene under mixed redox conditions, Applied Catalysis B: Environmental 79 [2008] 43–52

8. E.V. Golubina, E.S. Lokteva, V.V. Lunin, N.S. Telegina, A.Yu. Stakheevb, P. Tundo, The role of Fe addition on the activity of Pd-containing, catalysts in multiphase hydrodechlorination, *Applied Catalysis A: General* 302 (2006) 32–41

9. Wataru Nishijima, Yusuke Ochi, Tsung-Yueh Tsai, Yoichi Nakano, Mitsumasa Okada, Catalytic hydrodechlorination of chlorinated ethylenes in organic solvents at room temperature and atmospheric pressure, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 135–140

10. Anna S. Śrebowata, Wojciech Juszczuk, Zbigniew Kaszkur, Janusz W. Sobczak, Leszek Kępin'ski, Zbigniew Karpiński, Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane and dichlorodifluoromethane over Ni/C catalysts: The effect of catalyst carbiding, *Applied Catalysis A: General* 319 (2007) 181–192

11. J.R. González-Velasco, A. Aranzabal, R. López-Fonseca, R. Ferret, J.A. González-Marcos, Enhancement of the catalytic oxydation of hydrogen-lean chlorinated VOCs in the presence of hydrogen-supplying compounds, *Applied Catalysis B: Environmental* 24 (2000) 33–43

12. Salvador Ordóñez, Herminio Sastre, Fernando V. Díez, Characterisation and deactivation studies of sulfided red mud used as catalyst for the hydrodechlorination of tetrachloroethylene, *Applied Catalysis B: Environmental* 29 (2001) 263–273

13. David R. Luebke, Lalith S. Vadlamannati, Vladimir I. Kovalchuk, Julie L. d'Itri, Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane catalyzed by Pt–Cu/C: effect of catalyst pretreatment, *Applied Catalysis B: Environmental* 35 (2002) 211–217

14. M. Legawiec-Jarzyna, A. Śrebowata, W. Juszczuk, Z. Karpiński, Hydrodechlorination over Pd–Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts A comparative study of chlorine removal from dichlorodifluoromethane, carbon tetrachloride and 1,2-dichloroethane, *Applied Catalysis A: General* 271 (2004) 61–68

15. Debasish Chakraborty, Parag P. Kulkarni, Vladimir I. Kovalchuk, Julie L. d'Itri, Dehalogenative oligomerization of dichlorodifluoromethane catalyzed by activated carbon-supported Pt–Cu catalysts: effect of Cu to Pt atomic ratio, *Catalysis Today* 88 (2004) 169–181
16. János Halász, Mária Hodos, István Hannus, Gyula Tasi, Imre Kiricsi, Catalytic detoxification of C2-chlorohydrocarbons over iron-containing oxide and zeolite catalysts, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 265 (2005) 171–177.
17. Hocheol Song, Elizabeth R. Carrawa, Catalytic hydrodechlorination of chlorinated ethenes by nanoscale zero-valent iron, *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 53–60
18. S. Ordóñez, H. Sastre, F.V. Díez, Catalytic hydrodechlorination of tetrachloroethylene over red mud, *Journal of Hazardous Materials* B81 (2001) 103–114
19. Claudia Amorim, Guang Yuan, Patricia M. Patterson, Mark A. Keane, Catalytic hydrodechlorination over Pd supported on amorphous and structured carbon, *Journal of Catalysis* 234 (2005) 268–281
20. Neil C. Concibido, Tetsuji Okuda, Wataru Nishijima, Mitsumasa Okada, Deactivation and reactivation of Pd/C catalyst used in repeated batch hydrodechlorination of PCE, *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (2007) 64–69
21. Xiangyu Wang, Chao Chen, Ying Chang, Huiling Liu, Dechlorination of chlorinated methanes by Pd/Fe bimetallic nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 815–823
22. Stéphanie Lambert, Benoît Heinrichs, Alain Brasseur, André Rulmont, Jean-Paul Pirard, Determination of surface composition of alloy nanoparticles

and relationships with catalytic activity in Pd–Cu/SiO<sub>2</sub> cogelled xerogel catalysts, *Applied Catalysis A: General* 270 (2004) 201–208

23. Tadeusz Janiak, Janina Okal, Effectiveness and stability of commercial Pd/C catalysts in the hydrodechlorination of meta-substituted chlorobenzenes, *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 384–392

24. S. Ordóñez, F.V. D'íez, H. Sastre, Hydrodechlorination of tetrachloroethylene over sulfided catalysts: kinetic study, *Catalysis Today* 73 (2002) 325–331

25. Salvador Ordóñez, Herminio Sastre, Fernando V. D'íez, Hydrodechlorination of aliphatic organochlorinated compounds over commercial hydrogenation catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 25 (2000) 49–58

26. Misael Martino, Roberto Rosal, Herminio Sastre, Fernando V. D'íez, Hydrodechlorination of dichloromethane, trichloroethane, trichloroethylene and tetrachloroethylene over a sulfided Ni/Mo±g-alumina catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 20 (1999) 301±307

27. S. Ordóñez, H. Sastre, F.V. D'íez, Hydrodechlorination of tetrachloroethylene over modified red mud: deactivation studies and kinetics, *Applied Catalysis B: Environmental* 34 (2001) 213–226