

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

CHU THỊ HẢI NAM

**NGHIÊN CỨU XÚC TÁC LƯỢNG KIM LOẠI TRÊN CƠ SỞ Pd CHO
QUÁ TRÌNH HYDRODECLO HÓA TETRACLOETYLEN**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội - 2014

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

CHU THỊ HẢI NAM

**NGHIÊN CỨU XÚC TÁC LƯỢNG KIM LOẠI TRÊN CƠ SỞ Pd CHO
QUÁ TRÌNH HYDRODECLO HÓA TETRACLOETYLEN**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Chuyên ngành: Kỹ thuật Hóa học
Mã số: 62520301

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. PGS. TS. NGUYỄN HỒNG LIÊN
2. GS. TS. ĐÀO VĂN TƯỜNG

Hà Nội - 2014

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi. Các số liệu trong luận án này là trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

TÁC GIẢ

Chu Thị Hải Nam

LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên tôi xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành và sâu sắc của mình tới tập thể hướng dẫn khoa học PGS.TS. Nguyễn Hồng Liên và GS.TS. Đào Văn Tường. Là những người đã gợi mở cho tôi các ý tưởng khoa học và hướng dẫn tôi trong suốt thời gian nghiên cứu luận án bằng tất cả tâm huyết và sự quan tâm hết mực của người thầy đến nghiên cứu sinh.

Đặc biệt cảm ơn các thầy, cô, anh, chị trong Phòng thí nghiệm Công nghệ Lọc Hóa dầu và Vật liệu xúc tác hấp phụ, Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã giúp đỡ tôi rất nhiều về cơ sở vật chất, trang thiết bị thí nghiệm, các kỹ thuật phân tích (BET, TPR-H₂, hấp phụ xung CO, XRD, GC, ...), các kiến thức thực nghiệm, ... để tôi hoàn thành tốt chương trình nghiên cứu của mình.

Tôi xin chân thành cảm ơn các thầy, cô, anh, chị và các bạn đồng nghiệp thuộc Bộ môn Công nghệ Hữu cơ - Hóa dầu, Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã tạo điều kiện và giúp đỡ để tôi hoàn thành công trình nghiên cứu này.

Cảm ơn các em sinh viên và học viên cao học ngành Công nghệ Hữu cơ - Hóa dầu, Trường ĐHBKHN thuộc nhóm nghiên cứu hydrodeclo hóa (HDC) đã giúp đỡ tôi rất nhiều trong nghiên cứu và làm thực nghiệm cho luận án.

Cuối cùng, tôi xin chân thành cảm ơn gia đình. Những người thân luôn động viên về tinh thần, thời gian và vật chất để tôi có động lực trong công việc và nghiên cứu khoa học.

TÁC GIẢ

Chu Thị Hải Nam

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

COC	(Chlorinated organic compound) Hợp chất clo hữu cơ
VOC	(Volatile organic compound) Hợp chất hữu cơ dễ bay hơi
DDT	Diclo diphenyl tricloetan
DCE	Dicloetan
HCFC-142b	1-clo-1,1-difloetan
HCFC-141b	Diclofloetan
PCB	Polyclobiphenyl
PCP	Pentaclophenol
PVC	Polyvinylclo
TCE	Tricloetylen
TTCE	Tetracloetylen
HDC	Quá trình hydrodeclo hóa
C*	Cacbon hoạt tính
D _{Pd}	Độ phân tán Pd
D _{Cu}	Độ phân tán Cu
d _{Pd}	Đường kính hạt hoạt động của Pd
d _{Cu}	Đường kính hạt hoạt động của Cu
IR	(Infrared) Phổ hồng ngoại
XRD	(X-ray diffraction) Phổ nhiễu xạ tia X
TEM	(Transmission electron microscopy) Kính hiển vi điện tử truyền qua
HRTEM	(High-resolution transmission electron microscopy) Kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao
EDX	(Energy Dispersive X-ray spectroscopy) Phổ tán sắc năng lượng tia X
SEM	(Scanning Electron Microscopy) Kính hiển vi điện tử quét
TPR-H ₂	Khử hóa bằng H ₂ theo chương trình nhiệt độ
BET	(Brunauer – Emmett – Teller) Phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu
S _{BET}	Diện tích bề mặt riêng
kl	Khối lượng

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 2.1. Mẫu nghiên cứu lựa chọn kim loại thứ hai cho hợp phần xúc tác Pd/C*	33
Bảng 2.2. Mẫu nghiên cứu lựa chọn chất mang cho quá trình HDC TTCE.....	33
Bảng 2.3. Mẫu nghiên cứu yếu tố ảnh hưởng của quá trình xử lý chất mang C* bằng HNO ₃ đến hoạt tính xúc tác Pd-Cu/C*	34
Bảng 2.4. Mẫu nghiên cứu yếu tố ảnh hưởng của tỷ lệ mol Pd:Cu đến hoạt tính xúc tác...34	
Bảng 2.5. Mẫu nghiên cứu yếu tố ảnh hưởng của tổng hàm lượng kim loại đến hoạt tính xúc tác	34
Bảng 2.6. Mẫu nghiên cứu yếu tố ảnh hưởng của hàm lượng Cu đến hoạt tính xúc tác.....	35
Bảng 2.7. Các dạng liên kết và số sóng $\nu_{(C-O)}$, cm ⁻¹ trong phổ IR	39
Bảng 3.1. Lượng H ₂ tiêu thụ trong quá trình khử hydro với C* và P-100	55
Bảng 3.2. Độ phân tán Pd trên chất mang C* trong xúc tác hai cấu tử.....	59
Bảng 3.3. Nhiệt độ khử và H ₂ tiêu thụ trong xúc tác Pd-Me/C* bằng TPR-H ₂	67
Bảng 3.4. Độ phân tán Pd trong xúc tác Pd-Cu trên các chất mang khác nhau	70
Bảng 3.5. Diện tích bề mặt riêng, kích thước mao quản của chất mang và xúc tác	75
Bảng 3.6. Độ phân tán Pd trong xúc tác trước và sau quá trình xử lý C* bằng HNO ₃	78
Bảng 3.7. Diện tích bề mặt và phân bố mao quản chất mang và xúc tác trước và sau quá trình xử lý axit HNO ₃	80
Bảng 3.8. Nhiệt độ khử và lượng H ₂ tiêu thụ trong xúc tác khi phân tích TPR-H ₂	82
Bảng 3.9. Độ phân tán Pd trong xúc tác Pd-Cu/C* khi thay đổi tỷ lệ mol Pd:Cu.....	85
Bảng 3.10. Độ phân tán và đường kính hoạt động của Pd khi thay đổi hàm lượng kim loại	87
Bảng 3.11. Độ phân tán Pd và đường kính hoạt động của Pd khi thay đổi hàm lượng Cu	90
Bảng 3.12. Độ phân tán Pd trên xúc tác khi thay đổi nhiệt độ hoạt hóa.....	95
Bảng 3.13. Độ phân tán Pd trên xúc tác khi thay đổi thời gian hoạt hóa	95
Bảng 3.14. Độ phân tán Pd trên xúc tác khi thay đổi tốc độ thể tích H ₂ hoạt hóa.....	96

DANH MỤC CÁC HÌNH VÀ ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Công thức cấu tạo của một số hợp chất clo hữu cơ.....	3
Hình 1.2. Mức độ tiêu thụ các hợp chất hữu cơ clo trên thế giới	4
Hình 1.3. Ứng dụng của COC trong các lĩnh vực	5
Hình 1.4. Mức độ ô nhiễm môi trường khí	8
Hình 1.5. Công thức cấu tạo của TTCE	9
Hình 1.6. Các lĩnh vực sử dụng TTCE ở Mỹ năm 2004	10
Hình 1.7. Sơ đồ xử lý PCB theo phương pháp phân hủy bằng natrinaptalit	14
Hình 1.8. Sơ đồ xử lý PCB theo phương pháp phân hủy bằng natri trong môi trường amin	15
Hình 1.9. Các phản ứng có thể xảy ra trong quá trình HDC xử lý 1,2,4-triclobenzen.....	22
Hình 1.10. Các phản ứng có thể xảy ra trong quá trình HDC TCE.....	24
Hình 1.11. Các phản ứng có thể xảy ra trong quá trình HDC TTCE	24
Hình 1.12. Cơ chế của phản ứng HDC dicloetan trên hệ xúc tác Pt	25
Hình 1.13. Cơ chế phản ứng HDC dicloetan trên hệ xúc tác Pt-Cu	26
Hình 1.14. Cơ chế phản ứng HDC DCA trên xúc tác Pd-Ag và Pd-Cu	26
Hình 2.1. Quy trình tổng hợp xúc tác Pd-Me/chất mang.....	32
Hình 2.2. Nhiễu xạ trên mạng tinh thể	35
Hình 2.3 Ba dạng liên kết hấp phụ CO – tâm kim loại.....	38
Hình 2.4. Mô hình sơ đồ hệ phản ứng HDC TTCE.....	48
Hình 2.5. Sơ đồ thực nghiệm hệ phản ứng HDC TTCE tại PTN	49
Hình 3.1. Giản đồ XRD của P-100.....	51
Hình 3.2. Ảnh TEM của chất mang C* (a) và xúc tác P-100 (b)	52
Hình 3.3. Giản đồ tín hiệu TPR-H ₂ của C* (a) và P-100 (b).....	53
Hình 3.4. Cấu trúc hình học và các liên kết nhóm chức của C*	53
Hình 3.5. Phổ IR của chất mang C* và xúc tác P-100	54
Hình 3.6. Độ chuyển hóa TTCE trên xúc tác một cấu tử (1%Pd/C*)	56
Hình 3.7. Phổ IR của 4 mẫu xúc tác hai cấu tử Pd-Me/C*	58

Hình 3.8. Ảnh TEM của xúc tác PA-50 (a) và PC-50 (b)	59
Hình 3.9. Ảnh TEM của xúc tác PF-50 (a) và PN-50 (b).....	60
Hình 3.10. Giảm độ tín hiệu TPR-H ₂ của A-100 (a) và PA-50 (b)	61
Hình 3.11. Giảm độ tín hiệu TPR-H ₂ của C-100 (a) và PC-50 (b).....	62
Hình 3.12. Giảm độ TPR-H ₂ của F-100 (a) và PF-50 (b).....	63
Hình 3.13. Ảnh TEM của xúc tác F-100 (1%Fe/C*).....	64
Hình 3.14. Giảm độ TPR-H ₂ của N-100 (a) và PN-50 (b)	65
Hình 3.15. Ảnh TEM của xúc tác N-100 (1%Ni/C*).....	65
Hình 3.16. Giảm độ tín hiệu TPR-H ₂ của xúc tác hai cấu tử 50Pd-50Me/C*	66
Hình 3.17. Độ chuyển hóa TTCE trên xúc tác một cấu tử và hai cấu tử.....	68
Hình 3.18. Giảm độ tín hiệu hấp phụ hóa học xung CO của 1%Cu/C* và 1%Pd/C*	71
Hình 3.19. Ảnh TEM của SiO ₂ (a), P-100_S (b), C-100_S (c) và PC-50_S (d).....	72
Hình 3.20. Ảnh TEM của γ -Al ₂ O ₃ (a), P-100_A (b), C-100_A (c) và PC-50_A (d)	73
Hình 3.21. Ảnh TEM của C* (a), P-100_C (b), C-100_C (c) và PC-50_C (d)	74
Hình 3.22. Độ chuyển hóa TTCE trên các chất mang khác nhau.....	76
Hình 3.23. Độ chuyển hóa TTCE trên xúc tác Pd-Cu tổng hợp từ các chất mang khác nhau	76
Hình 3.24. Phổ IR của chất mang C* và C* _{xl}	78
Hình 3.25. Cấu trúc hình học của chất mang C* (trước (a) và sau (b) quá trình xử lý C* bằng HNO ₃)	79
Hình 3.26. Ảnh TEM của xúc tác PC-50_C _{xl}	79
Hình 3.27. Giảm độ tín hiệu TPR-H ₂ của C* và C* _{xl}	81
Hình 3.28. Giảm độ tín hiệu TPR-H ₂ của PC-50_C và PC-50_C _{xl}	82
Hình 3.29. Độ chuyển hóa TTCE trên xúc tác PC-50_C và PC-50_C _{xl}	84
Hình 3.30. Độ chuyển hóa TTCE trên xúc tác Pd-Cu/C* khi thay đổi tỷ lệ mol.....	86
Hình 3.31. Ảnh TEM của PC-2_1% (a), PC-2_2% (b) và PC-2_3% (c)	88
Hình 3.32. Độ chuyển hóa TTCE trên xúc tác Pd-Cu/C* khi thay đổi hàm lượng kim loại	89

Hình 3.33. Ảnh HRTEM của PC-2_2% ở các độ phân giải khác nhau 100nm (a); 50nm (b); vùng quét phổ EDX-1 (c) và phổ EDX-1 (d); vùng quét phổ EDX-2 (e) và phổ EDX-2 (f).....	92
Hình 3.34. Hàm lượng Pd và Cu thực tế trong mẫu PC-2_2%	93
Hình 3.35. Độ chuyển hóa TTCE trên xúc tác Pd-Cu/C* khi thay đổi hàm lượng Cu	94
Hình 3.36. Ảnh TEM của PC-2_2% sau quá trình hoạt hóa	96
Hình 3.37. Độ chuyển hóa TTCE trên PC-2_2% khi thay đổi điều kiện hoạt hóa.....	97
Hình 3.38. Độ chuyển hóa TTCE trên PC-2_2% khi thay đổi nồng độ H ₂	99
Hình 3.39. Độ chuyển hóa TTCE trên PC-2_2% khi thay đổi tốc độ thể tích H ₂	100
Hình 3.40. Độ chuyển hóa TTCE trên PC-2_2% khi thay đổi nhiệt độ phản ứng	101
Hình 3.41. Độ chuyển hóa TTCE của xúc tác PC-2_2% trong 60 giờ.....	103
Hình 3.42. Ảnh SEM PC-2_2% trước (a) và sau (b) phản ứng 60 giờ.....	104

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	
DANH MỤC CÁC BẢNG	
DANH MỤC CÁC HÌNH VÀ ĐỒ THỊ	
MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN.....	3
1.1. Hợp chất clo hữu cơ	3
1.1.1. <i>Khái niệm chung</i>	3
1.1.2. <i>Mức độ tiêu thụ các hợp chất clo hữu cơ.....</i>	3
1.1.3. <i>Phát thải và tác hại của hợp chất clo hữu cơ đối với môi trường và con người</i>	6
1.1.4. <i>Hợp chất tetrachloroetylen.....</i>	9
1.2. Các phương pháp xử lý hợp chất clo hữu cơ	11
1.2.1. <i>Phương pháp oxy hóa</i>	11
1.2.2. <i>Phương pháp sinh học</i>	12
1.2.3. <i>Phương pháp khử.....</i>	12
1.2.4. <i>Phương pháp oxy hóa khử kết hợp</i>	13
1.2.5. <i>Phương pháp phân hủy bằng natri naphthalit.....</i>	14
1.2.6. <i>Phương pháp phân hủy bằng natri trong môi trường amin</i>	15
1.2.7. <i>Các phương pháp xử lý COC khác</i>	16
1.3. Quá trình hydrodeclo hóa	16
1.3.1. <i>Khái niệm.....</i>	16
1.3.2. <i>Xúc tác cho quá trình HDC</i>	17
1.3.3. <i>Cơ chế phản ứng HDC.....</i>	22
1.3.4. <i>Hiện tượng mất hoạt tính xúc tác.....</i>	27
1.3.5. <i>Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình HDC</i>	28
1.4. Hướng nghiên cứu của luận án.....	29
Chương 2. THỰC NGHIỆM	31
2.1. Tổng hợp xúc tác	31