

Tổng hợp và nghiên cứu hoạt tính xúc tác của hệ oxit $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cho phản ứng oxi hóa toluene

Phạm Tùng Sơn

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Luận văn Thạc sĩ ngành: Hóa dầu và xúc tác hữu cơ; Mã số: 60 44 35

Người hướng dẫn: TS. Nguyễn Thanh Bình

Năm bảo vệ: 2011

Abstract: Tổng quan về tổng hợp và nghiên cứu hoạt tính xúc tác hỗn hợp cho $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cho phản ứng oxi hóa Toluene: Các quy định đối với việc kiểm soát quá trình phát thải các hợp chất Hữu cơ dễ bay hơi, các phương pháp kiểm soát các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi hiện nay, phân tích, lựa chọn kỹ thuật xử lý, Xúc tác trong phương pháp oxi hóa xúc tác VOCs. Tiến hành các phương pháp thực nghiệm: Tổng hợp xúc tác và nghiên cứu hoạt tính xúc tác; Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng xúc tác. Đưa ra các kết quả và đánh giá các kết quả đạt được.

Keywords: Hoạt tính xúc tác; Hóa dầu; Xúc tác hữu cơ; Phản ứng oxi hóa toluene

Content

Ô nhiễm môi trường là vấn đề thời sự của toàn xã hội trong thời gian gần đây, trong đó ô nhiễm không khí tỏ ra khó kiểm soát nhất. Thành phần khí ô nhiễm chính là các khí CO , NO_x và các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi VOCs (Volatile Organic Compounds). Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) có thể được tìm thấy trong hầu hết các dung môi pha loãng, các chất tẩy nhờn, nước giặt, trong dầu nhờn và trong thành phần nhiên liệu lỏng. Một số các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi thường được sử dụng được trình bày trong bảng 1, trong đó bao gồm metan, etan, tetraoctan, metylclorit, và một số các clohydrocacbon và perflhydrocacbon. Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi là các chất khí gây ô nhiễm thường được tạo ra bởi ngành công nghiệp hóa chất và ngành công nghiệp hóa dầu. Quá trình giải phóng các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi bắt nguồn từ việc thất thoát trong quá trình tồn chứa (các bể chứa, bồn chứa), từ các hệ thống thông hơi trong quá trình sản xuất, thất thoát từ các hệ thống thiết bị và đường ống, từ các dòng nước thải không qua xử lý, và từ các hệ thống trao đổi nhiệt. Việc kiểm soát quá trình phát thải các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi là một trong những cam kết chính và cũng là một mối quan tâm chính của các ngành công nghiệp trên đối với môi trường.

Dựa trên quan điểm môi trường, rất cần thiết phải hạn chế và kiểm soát việc tạo thành các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi bởi vì chúng sẽ tác động đến quá trình biến đổi khí hậu, quá trình sinh trưởng và phát triển của thực vật, cũng như ảnh hưởng đến sức khỏe của con người và tất cả các sinh vật sống nói chung. Lấy một ví dụ, theo như báo cáo của viện khoa học quốc gia Ấn Độ, quá trình giải phóng hợp chất cloflometan và các hợp chất có chứa clo vào bầu khí quyển đã làm tăng quá trình hấp thụ và phát xạ các bức xạ hồng ngoại. Nếu như quá trình giải phóng nhiệt từ trái đất bị làm chậm lại sẽ ảnh hưởng và tác động đến nhiệt độ và khí hậu.

của trái đất . Quá trình nghiên cứu một số các hydrocacbon có thể là tác nhân gây bệnh ung thư đã chỉ ra cho ta thấy một số bệnh ung thư xuất hiện là do tiếp xúc với các hydrocacbon thơm có trong nhựa đường và trong cao thuốc lá . Các hydrocacbon khi được kết hợp với NO_x dưới tác động của ánh sáng mặt trời sẽ xảy ra quá trình ôxi hóa quang hóa sẽ tạo thành một màn sương quang hóa có tác động xấu đối với môi trường .

Để giảm thiểu sự phát thải của VOCs ra môi trường, có nhiều biện pháp công nghệ được áp dụng như: hấp phụ, hấp thụ, đốt cháy,... Trong đó, đốt cháy nhiệt là biện pháp được ứng dụng khá rộng rãi do tính đơn giản về mặt công nghệ. Tuy nhiên, phương pháp này tiến hành ở nhiệt độ cao và tiêu tốn khá nhiều năng lượng. Để giảm năng lượng tiêu tốn, đốt cháy xúc tác (oxi hóa hoàn toàn) là con đường đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trong thời gian gần đây. Trong vài năm gần đây, hệ xúc tác có chứa CeO_2 thu hút được sự quan tâm đặc biệt do CeO_2 là một vật liệu đa chức năng có khả năng thúc đẩy phản ứng ở nhiệt độ thấp, làm bền xúc tác ở nhiệt độ cao và có khả năng điều tiết O_2 tốt nhờ vào chu trình ôxi hóa khử $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ dễ dàng .Hoạt tính xúc tác của xeri oxit sẽ tăng lên đáng kể khi được kết hợp với một số oxit kim loại khác . Trong luận văn này chúng tôi tiến hành tổng hợp hỗn hợp $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cho quá trình ôxy hóa toluen . Hoạt tính của xúc tác được nghiên cứu bằng phương pháp XRD , phương pháp SEM , BET và TPR H_2 .

Loạt xúc tác Ce-Fe-O được tổng hợp bằng phương pháp xitrat. Tỉ lệ Ce:Fe lần lượt là 0.95:0.05, 0.9:0.1, 0.8:0.2, 0.6:0.4. Các mẫu được đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý khác nhau. Kết quả phổ nhiễu xạ tia X cho thấy thu được hỗn hợp oxit $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ trên các hàm lượng thay thế khác nhau trừ mẫu thay thế với tỉ lệ 0.95:0.05 không xuất hiện pha oxit Fe_2O_3 . Kết quả này có thể do một phần Fe^{3+} thay thế vào vị trí Ce^{4+} trong cấu trúc của oxit CeO_2 . Với tỉ lệ có hàm lượng Fe lớn hơn, do kích thước khá lớn của ion Fe^{3+} , hầu hết các ion Fe^{3+} không nằm trong mạng tinh thể CeO_2 mà tồn tại dưới dạng tinh thể Fe_2O_3 . Kết quả này cũng phù hợp với phân tích nguyên tố bằng phương pháp EDS. Các phương pháp đặc trưng cấu trúc hình thái (SEM, BET) cho thấy diện tích bề mặt thay đổi không đáng kể khi bổ xung Fe vào oxit CeO_2 . Kết quả đo TPR- H_2 cho thấy vùng khử H_2 dịch chuyển về vùng nhiệt độ thấp, chứng tỏ có sự xuất hiện của oxi linh động ở vùng nhiệt độ thấp hơn trên bề mặt mẫu thay thế. Kết quả này phù hợp với hoạt tính xúc tác thu được cho phản ứng oxi hóa toluene với hoạt tính cao nhất là của mẫu $\text{Ce}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}$. Thứ tự hoạt tính các xúc tác như sau: $\text{Ce}_{0.95}\text{Fe}_{0.05} > \text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_{0.1} > \text{Ce}_{0.8}\text{Fe}_{0.2} > \text{Ce}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}$.

References

TIẾNG VIỆT

1. Nguyễn Hữu Phú (1998), *Hấp phụ và xúc tác trên bề mặt vật liệu vô cơ và mao quản*, NXB KHKT, Hà Nội.
2. Nguyễn Việt Sơn (2002) , *Nghiên cứu các hệ xúc tác perovskit / MQTB tổng hợp, đặc trưng và tính chất xúc tác trong phản ứng oxi hoá hoàn toàn metan*, Luận án Tiến sĩ hoá học , Viện Hóa Học , Viện KH và CN Việt Nam.
3. Hoa Hữu Thu, Trần Thị Như Mai, Lê Thanh Sơn (2002), *Bài giảng vật liệu xúc tác và các phương pháp vật lý nghiên cứu xúc tác rắn*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
4. Nguyễn Đình Triệu (2006), *Các phương pháp vật lý ứng dụng trong hoá học*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, tr.157-158.

TIẾNG ANH

5. Faisal I.Khan, Alope Kr.Ghoshal (2000) , “Removal of volatile organic compounds from polluted air” , *Journal of Loss Prevention in Process Industries* , 13 , pp. 527-545.

6. Alice Oana Rusu, Emil Dumitriu (2003) , “Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation” , *Environmental Engineering and Management Journal* , Vol.2 , pp.273-302.
7. Beck J. S., Vartuli J. C., Kennedy G. J., Kresge C. T., Roth W. J. and Schamm S. E. (1994), “Defining the role of Surfactant Chemistry in the formation of Microporous and Mesoporous molecular Sieves”, *Molecular or Supramolecular Templating* , *Chem. Mater* , 6 , pp . 1916 – 1921
8. B.Mendyka, A. Musialik-Piotrowska, K. Syczewska (1992), *Catal. Today* 11 , pp. 597.
9. Z.Zhang, Y. Zhang, Z. Mu, et al (2007) , “ Synthesis and catalytic properties of $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ solid solutions in the oxidation of soluble organic fraction from diesel engines”, *Applied Catalysis B*, Vol. 76, no. 3-4, pp. 335-337.
10. Alessandro Trovarelli (1996) , *Catalytic properties of ceria and CeO_2 containing materials* , pp. 440-441.
11. A.Trovarelli (1996) , “Catalytic properties of ceria and CeO_2 - containing materials”, *Catalysis Reviews; Science and Engineering*, vol.38, no. 4, pp. 439-520.
12. A.TschÖpe, W. Liu, M. Flytzani- Stephanopoulos, and J. Y. Ying (1995), “Redox activity of nonstoichiometric cerium oxide – based nanocrystalline catalysts”, *Journal of Catalysis*, vol. 157, no. 1, pp. 42-50.
13. A.TschÖpe, J. Y. Ying (1994), “Nanocrystalline cerium oxide catalytic materials”, in *Nanophase Materials Synthesis – Properties – Applications*, G. C. Hadjiipanayis and R. W. Siegles, Eds., pp. 781-784, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
14. J. Kaspar, P. Fornasiero, and M. Graziani (1999), “Use of CeO_2 -based oxides in the three –way catalysis”, *Catalysis Today*, vol. 50, no. 2, pp. 285-298.
15. M.Mogensen, N. M. Sammes, and G. A. Tompsett (2000), “Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria”, *Solid State Ionics*, vol. 129, no. 1, pp. 63-94.
16. G.Avgouropoulos and T. Ioannides (2003), “Selectiven CO oxidation over $CuO-CeO_2$ catalysts prepared via the urea-nitrat combustion method”, *Applied Catalysis A*, vol. 244, pp. 155-167.
17. H.C. Yao and Y.F. Yao (1984), “Ceria in automotive exhaust catalysts.I.Oxygen storage”, *Journal of Catalysis*, vol. 86, no. 2, pp. 254-265.
18. S.Dikmen, P. Shuk, and M. Greenblatt (1998), “Hydrothermal synthesis and properties of $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ solid solutions”, *Solid State Ionics*, vol. 112, no. 3-4, pp. 299-307.
19. Paula C.A.Brio , Daniel A.A.Santos (2010) , “ Structural and magnetic study of Fe-doped CeO_2 ” , *Physica B* , 405 , pp. 1821-1825.
20. Kongzhai Li , Hua Wang , Yonggang Wei , Dongxia Yan (2011) , “Transformation of methane into synthesis gas using the redox property of Ce-Fe mixed oxides : Effect of calcination temperature” , *International Journal of hydrogen energy* , pp. 1-12.
21. Kongzhai Li , Hua Wang , Yonggang Wei , Dongxia Yan (2010) , “ Direct conversion of methane to synthesis gas using lattice oxygen of $CeO_2-Fe_2O_3$ complex oxides” , *Chemical engineering Journal* , 156 , pp. 512-518.
22. Huizhi Bao, Xin Chen, Jun Fang, Zhiqian Jiang and Weixin Huang ,“Structure-activity Relation of $Fe_2O_3-CeO_2$ Composite Catalysts in CO Oxidation” , *Catalysis letters* , Volume 125, Numbers 1-2, pp. 160-167.
23. Tanya Tsoncheva , Ljubomira Ivanova , Christo Minchev , Micheal Froba (2009) , “ Cobalt-modified mesoporous MgO , ZrO_2 and CeO_2 oxides as catalysts for methanol decomposition” , *Journal of Colloid and Interface Science* , 333 , pp. 277-284 .

24. Danqing Yu , Yue Liu , Zhongbiao Wu (2010) , “Low-temperature catalytic oxidation of toluene over mesoporous $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ prepared by sol-gel method” , *Catalysis Communications* , 11 , pp. 788-791.
25. Zhiging Liu, Renxian Zhoa, Xiaoming Zheng (2000), “Comparative study of different methods of preparing CuO-CeO_2 catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen”, *Enviromental* 28, pp. 13-15.