

**ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ ĐIỀU KIỆN TỔNG HỢP CaO-CuO-CeO_2
ĐẾN HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA NÓ
TRONG PHẢN ỨNG OXI HÓA PHENOL**

Đến tòa soạn 30 - 12 - 2015

Hoàng Thị Hương Huế, Trần Thị Nhung

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

**EFFECT OF PREPARATION CONDITIONS OF CaO-CuO-CeO_2 CATALYST
FOR THE OXIDATION OF PHENOL**

This study focuses on phenol oxidation activity of CaO-CuO-CeO_2 catalysts synthesized by the impregnation method. The obtained solids were characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The phenol oxidation was tested at low temperature ($70-80^\circ\text{C}$) and at the atmospheric pressure. The results showed that, the material with the molar ratio of $\text{Cu}/\text{Ca}+\text{Cu}+\text{Ce}=0.15$, $\text{Ca}/\text{Ca}+\text{Cu}+\text{Ce}=0.075$; calcined at 600°C for 1h was sufficient for maximum activity (94.96% conversion of phenol).

1. MỞ ĐẦU

Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) như phenol, formaldehyt, benzen, toluen, axeton... Các chất này phát sinh từ nhiều nguồn khác nhau như từ thiết bị văn phòng (máy in, máy tính, máy photocopy...), công nghiệp dệt, thuốc trừ sâu, các chất tẩy rửa... Tiếp xúc thường xuyên và kéo dài với các VOCs sẽ ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người ngay cả ở nồng độ

tương đối thấp. Để làm giảm hàm lượng của các chất này, người ta đã sử dụng một số phương pháp như hấp phụ, oxi hóa nhiệt và oxi hóa có xúc tác. Phương pháp oxi hóa nhiệt hình thành các sản phẩm phụ không mong muốn như NO_x , SO_x ... và đòi hỏi nhiệt độ tiến hành phản ứng cao. Phương pháp oxi hóa có xúc tác có khả năng xử lý các hợp chất hữu cơ khá triệt để, nhiệt độ tiến hành phản ứng thấp, tiết kiệm được

năng lượng. Phương pháp oxi hóa có xúc tác thường sử dụng các hệ xúc tác trên cơ sở các kim loại quý, tuy nhiên giá thành của các chất xúc tác này tương đối cao và kém bền khi có mặt của các hợp chất chứa clo.

Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng khi đưa oxit của các kim loại chuyển tiếp như: Fe, Cr, Mn, Co, Ni... lên các chất mang khác nhau: SiO_2 , Al_2O_3 , zeolit, than hoạt tính, CeO_2 ... thì CeO_2 được cho là chất mang tốt nhất cho quá trình tổng hợp các hệ xúc tác oxi hóa. Khi CeO_2 được pha tạp bởi các oxit kim loại chuyển tiếp và các kim loại quý, các lỗ trống oxi trong mạng lưới tinh thể của CeO_2 được tạo thành sẽ làm tăng khả năng oxi hóa của hệ xúc tác [1-3]. Có rất nhiều công trình đã chỉ ra rằng oxit hỗn hợp CuO-CeO_2 được coi là chất xúc tác có hiệu quả cho các phản ứng oxi hóa, nó có khả năng xúc tác cho một số phản ứng oxi hóa ngay ở nhiệt độ thấp [2-5]. Hơn nữa, hoạt tính xúc tác của của oxit hỗn hợp CuO-CeO_2 được cải thiện đáng kể khi pha tạp thêm các oxit kim loại khác như Ca, K, Zr....[6, 7].

Với mong muốn tìm ra những hệ xúc tác trên cơ sở của CuO-CeO_2 có hoạt tính xúc tác cao cho phản ứng oxi hóa các hợp chất hữu cơ, trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của một số điều kiện tổng hợp oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO_2 bằng phương pháp tẩm

đến khả năng xúc tác của nó cho phản ứng oxi hóa phenol.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

• Tổng hợp oxit hỗn hợp CaO-CeO_2

Oxit hỗn hợp CaO-CeO_2 được điều chế bằng phương pháp đốt cháy gel từ polyvinyl ancol (PVA), dung dịch $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 1M, dung dịch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1M và axit xitric 2M, sao cho phần trăm khối lượng của $\text{PVA}/[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ce}(\text{NO}_3)_3] = 30\%$ và tỉ lệ mol xitric/ $\text{Ce}^{3+} = 2/1$. Dung dịch hỗn hợp được làm bay hơi nước trong điều kiện khuấy liên tục ở nhiệt độ $80-90^\circ\text{C}$. Khi 2/3 lượng nước bay hơi, bọt khí thoát ra nhiều tạo thành khối xốp. Nâng nhiệt độ lên khoảng 160°C để làm khô gel. Sau khoảng 10-20 phút, gel khô và tạo thành khối xốp có màu vàng nhạt và tự cháy. Nung sản phẩm ở nhiệt độ 500°C trong 1 giờ với tốc độ nâng nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ thu được chất mang là oxit hỗn hợp oxit CaO-CeO_2 dạng bột mịn màu vàng.

• Tổng hợp oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO_2

Oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO_2 được tổng hợp bằng phương pháp tẩm: ngâm oxit hỗn hợp CaO-CeO_2 trong dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1 M theo tỉ lệ mol $\text{Cu}/(\text{Ca}+\text{Cu}+\text{Ce}) = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3$ và tỉ lệ mol $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Cu}+\text{Ce}) = 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,15$. Hỗn hợp được tẩm 10 giờ, sau đó làm khô ở 80°C qua đêm và nung ở các nhiệt độ khác nhau $350^\circ\text{C}; 400^\circ\text{C}; 500^\circ\text{C}; 600^\circ\text{C}$ và

700 °C trong 1 giờ, thu được sản phẩm là oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂ ở dạng bột mịn màu xám.

2.2. Phương pháp nghiên cứu.

- Giảm đồ nhiễu xạ tia X được đo trên máy D8 ADVANCE (Bruker, Đức) với bức xạ CuK α (bước sóng 0,15406 nm), điện thế 40 kV, 40mA, góc đo 25 ÷ 70°, bước quét 0,03°/0,2 giây.

- Giảm đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy Labsys TG/DSC - Setaram (Pháp) trong không khí với tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút.

- Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được ghi trên máy Máy HITACHI S-4800 Scanning Microscope (Nhật Bản).

2.3. Khảo sát khả năng xử lý phenol bằng H₂O₂ dưới tác dụng của xúc tác CaO-CuO-CeO₂

Lấy 150 ml phenol nồng độ 536 mg/l cho vào bình nón dung tích 250 ml, thêm tiếp vào bình phản ứng 2ml H₂O₂ 30% và 0,025 g xúc tác CaO-CuO-CeO₂. Hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt ở 70-80°C trong khoảng thời gian 45 phút với tốc độ khuấy 300 vòng/phút. Sau đó, lọc hỗn hợp để loại bỏ xúc tác. Nước lọc thu được đem xác định COD.

Hàm lượng phenol trong dung dịch được xác định bằng phương pháp đo chỉ số COD. Chỉ số COD của mẫu được xác định theo phương pháp tiêu chuẩn Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺ trên máy đo quang Spectroquant NOVA 30, Merck (Đức) tại bước sóng 605 nm [8]. Hiệu suất xử

lý phenol được tính theo công thức:

$$H = \frac{[phenol]_{tr} - [phenol]_s}{[phenol]_{tr}} \cdot 100\%$$

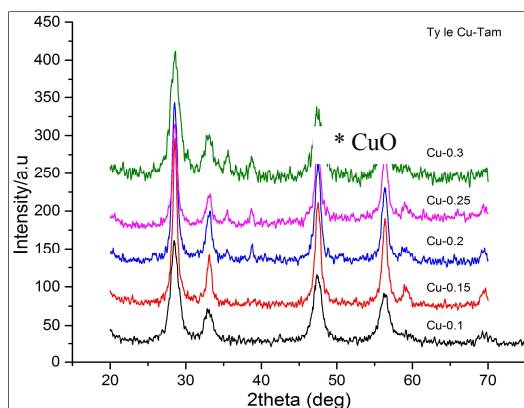
ở đó: [phenol]_{tr} và [phenol]_s là nồng độ phenol (mg/l) của dung dịch phenol trước và sau khi xử lý bằng H₂O₂ với xúc tác là oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

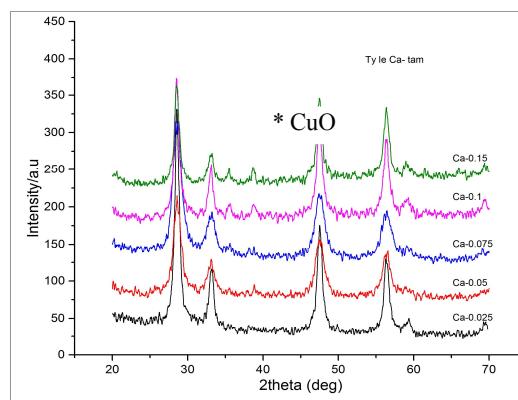
3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Cu/(Ca+Cu+Ce) đến thành phần pha và hiệu suất xử lý phenol

Trong oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂, CeO₂ vừa đóng vai trò chất mang vừa là chất lưu giữ và giải phóng oxi cho phản ứng oxi hóa, CuO là chất oxi hóa chính, còn CaO là chất pha tạp làm tăng mức độ khuyết tật mạng lưới tinh thể của CeO₂. Vì vậy hàm lượng của CuO trong oxit hỗn hợp có ảnh hưởng rất lớn đến hoạt tính của xúc tác CaO-CuO-CeO₂. Do đó, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ mol Cu/(Ca+Cu+Ce) đến khả năng xử lý phenol.

Trong thí nghiệm này, chúng tôi cố định các yếu tố: tỷ lệ mol Ca/(Ca+Cu+Ce) = 0,05; thời gian tắm là 10 giờ, sấy qua đêm ở nhiệt độ 80°C, nhiệt độ nung là 500°C trong thời gian là 1 giờ và thay đổi tỉ lệ mol Cu/(Ca+Cu+Ce) = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25 và 0,3. Sản phẩm được chụp X- ray và thử khả năng xử lý phenol. Các kết quả được chỉ ra trên hình 1 và bảng 1.



Hình 1. Giải đồ XRD của sản phẩm khi tỉ lệ mol Cu thay đổi



Hình 2. Giải đồ XRD của sản phẩm khi tỉ lệ mol Ca thay đổi

Bảng 1: Ảnh hưởng của tỉ lệ mol Cu/(Ca+Cu+Ce) đến thành phần pha và hiệu suất

Tỷ lệ mol Cu/(Ca+Cu+Ce)	Thành phần pha	[phenol] _{tr} (mg/l)	[phenol] _s (mg/l)	Hiệu suất (%)
0,1	CeO ₂ lập phương	536	118,34	77,92
0,15	CeO ₂ lập phương	536	87,34	83,70
0,2	CeO ₂ lập phương CuO đơn tà	536	166,48	68,94
0,25	CeO ₂ lập phương CuO đơn tà	536	279,30	47,89
0,3	CeO ₂ lập phương CuO đơn tà	536	316,07	41,03

xử lí phenol

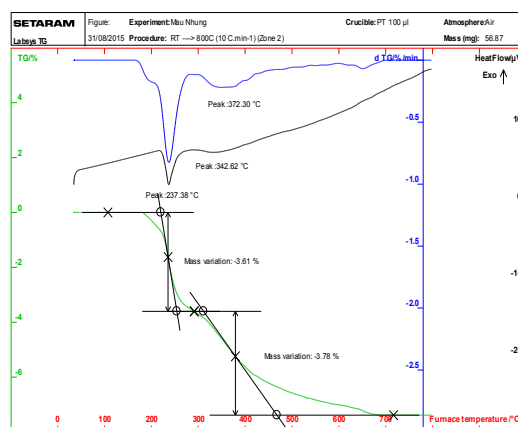
Từ hình 1 và bảng 1 cho thấy: tỉ lệ mol Cu/(Cu+Ca+Ce) thay đổi từ 0,1 đến 0,3 có ảnh hưởng nhiều đến thành phần pha và hiệu suất xử lí phenol của sản phẩm thu được. Khi tỉ lệ Cu/(Cu+Ca+Ce) =

0,1; 0,15, sản phẩm chỉ có một pha là CeO₂ với cấu trúc lập phương tâm mặt. Nhưng khi tăng tỉ lệ này lên 0,2; 0,25; 0,3, sản phẩm lại có thêm pha tinh thể CuO với cấu trúc đơn tà. Theo chúng

tôi khi tỉ lệ mol Cu/(Cu+Ca+Ce) nhỏ, CuO có thể tồn tại ở trạng thái vô định hình và phân tán đều trên bề mặt của CeO₂ hoặc Cu²⁺ đi vào cấu trúc tinh thể của CeO₂ để tạo thành dung dịch rắn dạng Ce_{1-x-y}Cu_xCa_yO_{2-θ}, điều này cũng phù hợp với kết quả của một số công trình [6, 7]. Khi tỉ lệ Cu/(Cu+Ca+Ce) lớn hơn 0,15 có sự kết tụ của các hạt CuO nhỏ thành những tập hợp CuO lớn hơn nên đã hình thành pha tinh thể CuO và chính điều này làm giảm sự phân tán của các tiểu phân CuO trên chất mang CeO₂ và làm giảm hoạt tính xúc tác của sản phẩm [9,10]. Kết quả từ giản đồ XRD cũng phù hợp với kết quả xử lý phenol: khi tỉ lệ Cu/(Cu+Ca+Ce) tăng từ 0,1 đến 0,15 thì hiệu suất xử lý phenol tăng từ 77, 92% đến 83,70%, nhưng khi tỉ lệ này lớn hơn 0,15 hiệu suất xử lý phenol giảm (từ 83,70% xuống 41,03%). Do vậy chúng tôi chọn tỉ lệ mol Cu/(Cu+Ca+Ce) =0,15 cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Ca/(Ca+Cu+Ce) đến thành phần pha và hiệu suất xử lý phenol

Trong thí nghiệm này, chúng tôi cố định các yếu tố: tỷ lệ mol Cu/(Ca+Cu+Ce) = 0,15; thời gian tắm là 10 giờ, sấy qua đêm ở nhiệt độ 80°C, nhiệt độ nung là 500°C trong thời gian là 1 giờ và thay đổi tỉ lệ mol Ca/(Ca+Cu+Ce) =0,025; 0,05; 0,075; 0,1 và 0,15. Sản phẩm được chụp X- ray và thử khả năng xử lý phenol. Các kết quả được chỉ ra trên hình 2 và bảng 2.



Hình 3. Giản đồ phân tích nhiệt của tiền chất

Bảng 2: Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Ca/(Ca+Cu+Ce) đến thành phần pha và hiệu suất xử lý phenol

Tỷ lệ mol Ca/(Ca+Cu+Ce)	Thành phần pha	[phenol] _{tr} (mg/l)	[phenol] _s (mg/l)	Hiệu suất (%)
0,025	CeO ₂ lập phương	536	104,91	80,56
0,05	CeO ₂ lập phương	536	87,37	83,70
0,075	CeO ₂ lập phương CuO đơn tà	536	60,03	88,80
0,1	CeO ₂ lập phương CuO đơn tà	536	143,80	73,17
0,15	CeO ₂ lập phương CuO đơn tà	536	229,89	57,11

Từ hình 2 và bảng 2 ta thấy: khi tỉ lệ mol $\text{Ca}/(\text{Cu}+\text{Ca}+\text{Ce}) = 0,025; 0,05$ chỉ xuất hiện một pha tinh thể CeO_2 , nhưng khi tỉ lệ này lớn hơn 0,05 đã xuất hiện thêm pha tinh thể CuO . Các tác giả của tài liệu [7] chỉ ra rằng khi thêm Ca^{2+} vào CeO_2 thì Ca^{2+} sẽ thay thế Ce^{4+} trong cấu trúc tinh thể của CeO_2 tạo ra lỗ trống oxi và làm cho hoạt tính xúc tác của sản phẩm tăng lên. Do đó, khi tỉ lệ $\text{Ca}/(\text{Cu}+\text{Ca}+\text{Ce})$ tăng từ 0,025 đến 0,075 hiệu suất xử lý phenol tăng từ 80,56% đến 88,80%. Vì bán kính ion của Ca^{2+} ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,100\text{nm}$) gần với bán kính ion của Ce^{4+} hơn ion Cu^{2+} ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0,097\text{nm}$ và $r_{\text{Cu}^{2+}} = 0,072\text{nm}$) nên ion Ca^{2+} được ưu tiên thay thế ion Ce^{4+} hơn ion Cu^{2+} . Vì vậy, khi tỉ lệ mol $\text{Ca}/(\text{Cu}+\text{Ca}+\text{Ce})$ lớn hơn 0,05, có thể khả năng thay thế của Ca^{2+} đã gần bão hòa, nên khi tỉ lệ này tăng đến 0,075 thì có một lượng nhỏ nữa Ca^{2+} thay thế Ce^{4+} đồng thời đẩy Cu^{2+} ra khỏi dung dịch rắn $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Ca}_y\text{O}_{2-\theta}$ và tạo thành pha tinh thể CuO nên trên giản đồ XRD của sản phẩm xuất hiện thêm pha tinh thể CuO . Trong trường hợp này có thể việc tạo thành lỗ trống oxi vẫn có lợi hơn việc tạo thành pha tinh thể CuO

nên hiệu suất xử lý phenol vẫn tăng lên. Nhưng khi tỉ lệ này lớn hơn 0,075 thì không tạo thêm lỗ trống oxi mà chỉ tạo thêm tinh thể CuO nên hiệu suất xử lý phenol giảm xuống.

Vì vậy, chúng tôi chọn tỉ lệ mol $\text{Ca}/\text{Cu}+\text{Ca}+\text{Ce} = 0,075$ cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến kích thước hạt và hiệu suất xử lý phenol

Trong thí nghiệm này, chúng tôi cố định các yếu tố: tỉ lệ mol $\text{Cu}/(\text{Ca}+\text{Cu}+\text{Ce}) = 0,15$; $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Cu}+\text{Ce}) = 0,075$; thời gian tắm là 10 giờ, sấy qua đêm ở nhiệt độ 80°C , thời gian nung là 1 giờ và thay đổi nhiệt độ nung.

Để có cơ sở nung mẫu, chúng tôi đã chụp phân tích nhiệt của tiền chất sau quá trình làm khô qua đêm ở 80°C . Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu được chỉ ra ở hình 3.

Từ hình 3 cho thấy: trên đường DSC có 2 hiệu ứng thu nhiệt ở nhiệt độ $237,38^\circ\text{C}$ và $342,62^\circ\text{C}$ tương ứng với 2 quá trình mất khối lượng trên đường TG. Các hiệu ứng này được gán cho sự phân hủy của muối đồng nitrat. Do đó, chúng tôi chọn nhiệt độ nung mẫu từ 350°C đến 700°C .

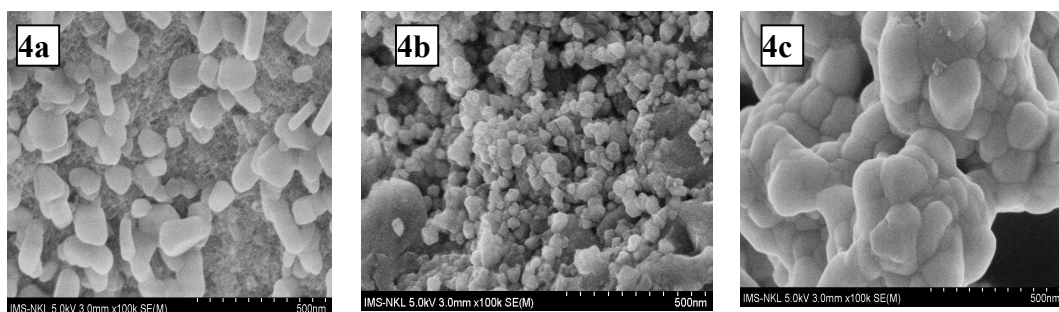
Bảng 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hiệu suất xử lý phenol

Nhiệt độ nung ($^\circ\text{C}$)	[phenol] _{tr} (mg/l)	[phenol] _s (mg/l)	Hiệu suất(%)
350	536	109,40	79,59
400	536	67,21	87,46
500	536	60,03	88,80
600	536	27,01	94,96
700	536	102,16	80,94

Ta thấy, khi nhiệt độ nung tăng từ 350°C đến 600°C, hiệu suất xử lý phenol tăng từ 79,59% đến 94,94%, khi nhiệt độ nung tiếp tục tăng từ 600°C – 700°C thì hiệu suất xử lý phenol lại giảm từ 94,96% xuống 80,94%.

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến kích thước hạt và hình thái học của các hạt sản phẩm được chỉ ra ở hình 4. Hình 4a cho thấy: khi nung ở 350°C các hạt có kích thước không đều và các hạt có hình thái học không rõ ràng. Có thể ở nhiệt

độ này vẫn còn những phần muối đồng nitrat chưa bị phân hủy. Hình 4b (nung ở 600°C) các hạt có hình thái học rõ ràng và kích thước hạt tương đối đồng đều (khoảng 30 đến 50nm). Khi nhiệt độ nung tăng đến 700°C (hình 4c), sự kết tụ của các hạt lớn, bề mặt phân chia giữa các hạt không rõ ràng.



Hình 4: Ảnh SEM của sản phẩm nung ở: (4a) 350°C ; (4b) 600°C và (4c) 700°C

Từ các kết quả xử lý phenol và ảnh SEM thấy rằng nhiệt độ nung tối ưu là 600°C.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂ bằng phương pháp tẩm và khảo sát ảnh hưởng của một vài yếu tố đến thành phần pha, kích thước hạt và hiệu suất xử lý phenol của nó. Kết quả cho thấy, hiệu suất xử lý phenol cao nhất khi tỷ lệ mol của Cu/(Ca+Cu+Ce)=0,15; Ca/(Ca+Cu+Ce)=0,075 ; nhiệt độ nung: 600°C và sản phẩm thu được có kích thước tương đối nhỏ khoảng 30nm -50 nm.

Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài QG.14.20.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Massa P, Dafinov A, Cabello F.M, Fenoglio R. (2008), “Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over Fe₂O₃/CeO₂ and WO₃/CeO₂ catalyst systems”, *Catalysis Communications*, 1533–1538, 9.
2. Santos A., Yustos P., Quintanilla A., Garcia-Ochoa F (2005). “Kinetic model of wet oxidation of phenol at basic pH using a copper catalyst”, *Chemical Engineering Science*, 4866–4878, 60.
3. Arias M, Hungria A. B, Munuera G, Gamarra D. (2006), “Preferential

oxidation of CO in rich H_2 over CuO/CeO₂: Details of selectivity and deactivation under the reactants stream”, *Applied CatalysisB: Environmental*, 207-216, 65.

4. Astudillo J, Aguila G, Diaz F, Guerrero S, Araya P (2010). “Study of CuO–CeO₂ catalysts supported on SiO₂ on the low-temperature oxidation of CO”, *Applied Catalysis A: General*, 169–176, 381.

5. GurbaniA, AyastuyJ.L, Gonza’lez-Marcos M.P, Herrero J.E, Guil J.M, Gutie’rrez-OrtizM.A. (2009), “Comparative study of CuO–CeO₂ catalysts prepared by wet impregnation and deposition–precipitation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 547 – 553, 34.

6. Li J. Zhu P, Zu, o S, Huang Q., Zhou R (2010). “Influence of Mn doping on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in hydrogen-rich streams”, *Applied*

Catalysis A: General, pp. 261–266, 381.

7. Qiao D, LuG., Mao D, LiuX., Li H, Guo Y, Guo Y. (2010), “Effect of Ca doping on the catalytic performance of CuO–CeO₂ catalysts for methane combustion”, *Catalysis Communications*, 858–861, 11.

8. APHA (1995), *Standard methods for water and wastewater examinations*, Washington D.C.

9. Luo M. F., Song Y. P., Wang X. Y., Xie G. Q., Pu Z. Y., Fang P., Xie Y. L. (2007), “Preparation and characterization of nanostructured Ce_{0.9}Cu_{0.1}O_{2-δ} solid solution with high surface area and its application for low temperature CO oxidation”, *Catalysis Communication*, 834-838, 8.

10. Sedmak G., Hocevar S., and Levec J (2003). “ Kinetics of selective CO oxidation in excess of H_2 over the nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} catalyst”, *Journal of Catalysis*, 135-150, 213.