

CATEGORY	Page
1- Metal-Organic Framework Cu ₂ (OBA) ₂ (BPY) as efficient catalyst for C–O bond formation via oxidative cross-coupling reaction of benzaldehyde and 1,4-dioxane - Huynh Quoc Thai, Nguyen Thi Ngoc Tran, Ha Thanh My Phuong, Dang Huynh Giao, Doan Hoai Son, Phan Thanh Son Nam	2
2- Well-defined rod coil diblock copolymers based on poly(3-hexylthiophene) and poly(methyl methacrylate) via metal-free atom transfer radical polymerization - Nguyen Huu Tam, Tran Minh Hoan, Truong Thu Thuy, Nguyen Tran Ha	10
3- Study the effects of reaction parameter on degradation of janus green B by using nano zinc oxide loaded on activated carbon - Pham Quang Minh, Nguyen Thi Van, Vu Anh Tuan	16
4- Improved photocatalytic activity of ZnO by modification with CuO - Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Tran Thi Thanh Cam, Pham Thi Trinh, Nguyen Thi Lan, Nguyen Van Nghia, Tran Thi Thu Phuong, Vo Vien	23
5- Study on preparation of TiO ₂ Sol using TiCl ₄ as a Precursor for catalytic applications - Pham Minh Tu, Do Manh Hung, Au Thi Hang, Nguyen Bich Ngoc, Vu Thi Thu Ha	30
6- Synthesis of TiO ₂ -V ₂ O ₅ composites for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation - Le Thi Thanh Thuy, Nguyen Anh Thoang, Le Si	36
7- Synthesis and photocatalytic activity of magnetic Fe ₃ O ₄ -ZnO composite - Tran Thi Phuong Hong, Nguyen Thi Hong Nhung, Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vo Vien	43
8- Synthesis of Fe-MIL-101 material and evaluation of photocatytic activity under visible light - Huynh Thi Minh Thanh, Tran Ngoc Tuyen, Dinh Quang Khieu	49
9- Study on phenol adsorption onto Fe-MIL101 in aqueous solution - Tran Ngoc Tuyen, Nguyen Duc Vu Quyen, Ha Thi Thu Hoai, Nguyen Thanh Tan, Huynh Thi Minh Thanh	54
10- Study on the preparation of activated carbon from coffee husk toward the adsorption of dye in aqueous solution - Ta Huu Son, Le Van Khu, Luong Thi Thu Thuy	61
11- Study on building Sylop graph of H ₂ S after activated carbon layer - Bui Van Tai, Hoang Trung Hieu	67
12- Research on column adsorption of Pb ²⁺ by hydroxyapatite granules - Le Thi Duyen, Le Thi Phuong Thao, Do Thi Hai, Vo Thi Hanh, Pham Tien Dung, Pham Thi Nam, Nguyen Thi Thom, Cao Thi Hong, Le Thi Sau, Dinh Thi Mai Thanh	71
13- Synthesis, structural characterization and adsorption capacity of H-δ-MnO ₂ - Dang Thi To Nu, Nguyen Thi My Duyen, Cao Van Hoang, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Phi Hung	80
14- Study on catalyst based on CuO modified with Boron applied for selective oxidation of propylene to acrolein - Pham Thi Mai Phuong, Vu Quoc Quan, Le Minh Thang	86
15- Immobilization of glucose oxidase onto core-shell structure materials Fe ₃ O ₄ NP@SiO ₂ and testing it's catalytic activity - Hoang Ngoc Anh Nhan, Nguyen Ba Trung	92
16- Preparation of bio-char from Acacia Sawdust and Sugarcane bagasse for Solid acid Catalyst Fabrication - Le Quang Dien, Nguyen Trung Thanh, Nguyen Thanh Long, Nguyen Thi Nhi, Nguyen Minh Chau, Nguyen Hoang Chung	98
17- Synthesis of alkanolamide nonionic surfactant using used cooking oil - Tran Thi Thanh Ngoc, Nguyen Thanh Nhat, Bui Tan Nghia	105
18- Mathematical model and simulation of a heterogeneous catalytic reactor for reforming process of heavy gasoline - Nguyen Huu Duong, Vu Hong Thai	111
19- Synthesis of adsorbed materials from Bentonite Co Dinh – Thanh Hoa, Application for removal of ammonium in water treatment - Truong Quoc Anh, Mai Van Tien, Bui Thi Thu	116
20- Study on preparation of nano-ZIF-67 in ethanol - Le Van Duong, Dinh Quang Toan, Pham Thu Huong, Le Ngoc Duong, Nguyen Thi Xuan, Ninh Thi Phuong, Ta Ngoc Don	122
21- Hydropolymerization of ethylene - A future manufacture of fuel production - Nguyen Quang Minh, Dao Quoc Tuy	128



Hoạt tính của xúc tác CuO biến tính bởi B cho phản ứng oxy hóa chọn lọc propylene thành acrolein

Study on catalyst based on CuO modified with Boron applied for selective oxidation of propylene to acrolein

Phạm Thị Mai Phương^{1*}, Vũ Quốc Quân², Lê Minh Thắng²

¹*Viện Tiên tiến Khoa học và công nghệ, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội*

²*Viện Kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội*

*Email: phuong.phamthimai@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 28/3/2018

Accepted: 31/5/2018

Keywords:

CuO catalyst,
Propylene,
Acrolein.

ABSTRACT

This work studied on catalysts based on CuO modified with Boron for the selective oxidation of propylene to acrolein. These catalysts were prepared by precipitation with the addition of Boron from 4- 7 wt.%. XRD, BET techniques were applied to characterize the catalyst. The catalytic activity tests were carried out on micro-line reactor system connected with GC online with detector TCD. It was found that the catalyst CuO - 7% Boron was the best because of the highest rate of acrolein formation but the least rate of propylene consumption.

Giới thiệu chung

Oxy hóa chọn lọc propylene thành acrolein là một trong những quá trình rất phổ biến trong công nghiệp [1 – 2]. Trải qua 50 năm nghiên cứu và phát triển, công nghệ này ngày càng phát triển do sự tiến bộ không ngừng của các thể hệ xúc tác mới. Năm 1948, Adams và Hearne thực hiện quá trình chuyển hóa propylene thành acrolein trên hệ xúc tác CuO nhưng độ chọn lọc acrolein tương đối thấp. Năm 1959, hệ xúc tác Bismuth - Molybdate lần đầu tiên được sử dụng trong quá trình oxy hóa chọn lọc propylene thành acrolein và cho độ chuyển hóa propylene, độ chọn lọc acrolein khá cao (trên 80%).

Xúc tác CuO đã được chứng minh có hoạt tính tốt trong các quá trình như: xúc tác CuO/Al₂O₃ trong quá trình oxy hóa CO [5], xúc tác CuO-Fe₂O₃ trong quá trình oxy hóa chọn lọc NH₃ từ N₂ ở nhiệt độ thấp [6],... Gần đây, xúc tác CuO biến tính bởi B đã được nghiên cứu và ứng dụng trong một số quá trình như: tổng hợp methanol từ CO/H₂ ở nhiệt độ thấp [3], quá

trình hydro hóa nhôm olefin và nhôm cacbonyl [4],.... Tuy nhiên vấn đề về xúc tác CuO biến tính B sử dụng trong phản ứng oxy hóa chọn lọc chưa được chú ý nhiều. Do đó, công trình này nghiên cứu xúc tác CuO biến tính B để ứng dụng trong phản ứng oxy hóa chọn lọc propylene thành acrolein.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Tổng hợp xúc tác

Dung dịch H₃BO₃ 0,05M được pha chế từ B₂O₃. Cân x gam Cu(NO₃)₂. 3H₂O cho vào cốc thủy tinh, hòa tan trong 100 ml nước cất. Sau khi hòa tan hoàn toàn Cu(NO₃)₂. 3H₂O nhỏ từ từ 15 ml dung dịch NH₃ 25% vào và tiến hành khuấy trong 50 phút. Kiểm tra độ pH của dung dịch bằng quỳ tím nếu độ pH từ 11 ÷ 12 thì dừng lại. Thêm V ml dung dịch H₃BO₃ 0,05 M vào hỗn hợp trên, tiến hành khuấy trong 50 phút. Kết thúc quá trình khuấy, hỗn hợp trên được gia nhiệt đến 90°C để cho bay hơi NH₃. Kiểm tra độ pH của dung dịch, nếu độ pH của dung dịch là 6 ÷ 7 thì kết thúc quá trình bay

hơi. Dung dịch được để nguội về nhiệt độ phòng, sau đó được lọc chân không để thu kết tủa. Kết tủa được rửa bằng nước cất 3 lần và rửa lần cuối bằng ethanol. Kết tủa được đem đi sấy ở 120°C trong 10 giờ. Sau đó được nung ở 450°C trong 3 giờ với tốc độ gia nhiệt 3°C/phút.

Xúc tác CuO biến tính B hàm lượng 4% và 7% theo khối lượng được tổng hợp theo quy trình đã trình bày ở trên. Thành phần khối lượng các chất nguyên liệu ban đầu cho mỗi mẫu tổng hợp được đưa ra trong Bảng 1.

2.2. Phương pháp phân tích các đặc trưng của xúc tác

Xúc tác được phân tích XRD trên máy D8 Advance Bruker tại Khoa Hóa- Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc Gia Hà Nội với điều kiện phân tích như sau: bức xạ CuK, bước sóng $\lambda = 0,15406$ nm, góc quét $2\theta = 30 \div 80^\circ$, tốc độ quét $0,03^\circ/\text{giây}$, phân tích BET trên thiết bị The Micromeritics Gemini VII 2390 (Hoa Kỳ) tại Phòng thí nghiệm Công nghệ và Vật liệu thân thiện môi trường – Viện Tiên Tiến Khoa học và Công nghệ – Đại học Bách khoa Hà Nội.

Bảng 1: Tỷ lệ các tiền chất trong tổng hợp xúc tác

Mẫu	x (g)	V(ml)
CuO	15,06	0
CuO -4%B	14,52	363
CuO -7%B	14,06	636

2.3. Phương pháp xác định hoạt tính xúc tác

Hoạt tính của xúc tác được xác định trên sơ đồ vi dòng với 2 dòng nguyên liệu là 5% propylene/ N_2 và 5% O_2/N_2 đi qua ống phản ứng đã đặt cố định 0,2 gam xúc tác (chiều dày là 1 cm) với tốc độ dòng là 30 ml/phút. Phản ứng oxy hóa propylene xảy ra trong ống quartz ở các nhiệt độ 375°C, 400°C, 425°C, 450°C, 475°C và 500°C. Sản phẩm được phân tích online trên sắc ký khí TRACE GC ULTRA, từ sắc ký đồ đánh giá được tương đối thành phần sản phẩm và hoạt tính xúc tác.

Kết quả và thảo luận

3.1 Đặc trưng của xúc tác CuO biến tính B

Thành phần pha của xúc tác được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X - XRD. Trên giản đồ XRD (Hình 1), 2 pic đặc trưng cho pha CuO monoclinic ở góc 2-theta $35,48^\circ$ và $38,69^\circ$ xuất hiện trên tất cả các mẫu xúc tác, chứng tỏ các mẫu được tổng hợp có thành phần pha đồng nhất. Tuy nhiên đường nền của giản đồ cao có thể do các mẫu có pha vô định hình hoặc tinh thể có kích thước rất nhỏ. Từ phổ XRD cho phép ta tính được đường kính trung bình của hạt xúc tác theo công thức Debye-Scherrer:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{nm})$$

Trong đó:

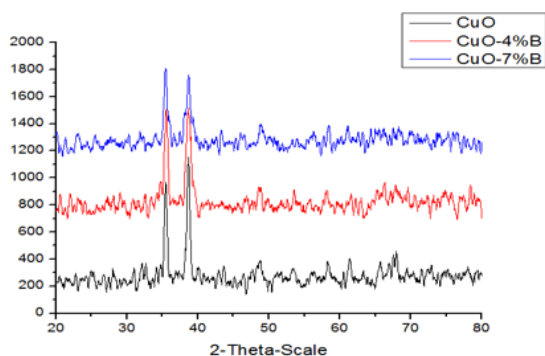
- ✓ d là đường kính trung bình của hạt, nm
- ✓ β là chiều rộng cực đại ở nửa chiều cao cực đại đặc trưng, rad
- ✓ θ là góc nhiễu xạ, độ
- ✓ k là thừa số hình dạng, $k=0,9$
- ✓ λ là bước sóng của tia X, nm

Kích thước hạt của xúc tác được liệt kê trong bảng 2, mẫu CuO có kích thước hạt lớn nhất (19,26 nm), khi bổ sung B thì kích thước hạt giảm, cụ thể là mẫu CuO-4%B, CuO-7%B có kích thước hạt lần lượt là 10,7 và 13,6 nm. Kết quả này cho thấy, khi biến tính B, các tinh thể hình thành có kích thước nhỏ hơn do sự xâm nhập của B vào cấu trúc của kết tủa $Cu(OH)_2$ trong quá trình tổng hợp xúc tác.

Diện tích bề mặt của các mẫu xúc tác được xác định bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp vật lý N_2 , được liệt kê trong Bảng 3. Mẫu xúc tác CuO có bổ sung thêm B cho diện tích BET cao hơn hẳn so với xúc tác không bổ sung B. Mẫu CuO-7%B có diện tích BET lớn nhất, $40 \text{ m}^2/\text{g}$, tăng 20 lần so với mẫu CuO. Tương tự như vậy, mẫu CuO-4%B cũng có diện tích tương đối cao, $15 \text{ m}^2/\text{g}$, gấp hơn 7 lần so với mẫu xúc tác không biến tính. Như vậy, khi thêm B, diện tích bề mặt tăng lên do hình thành tinh thể có kích thước nhỏ hơn mẫu CuO. Kết quả BET hoàn toàn thống nhất với kết quả phân tích XRD.

Bảng 2: Kích thước hạt xúc tác

Tên mẫu	Kích thước hạt xúc tác (nm)
CuO-0%B	19,27
CuO-4%B	10,71
CuO-7%B	13,65



Hình 1: Giải đồ XRD của mẫu xúc tác CuO, CuO-4%B và CuO-7%B

3.2. Hoạt tính xúc tác CuO biến tính B với phản ứng oxy hóa chọn lọc propylene thành acrolein

Hoạt tính của xúc tác được xác định thông qua tốc độ tiêu thụ propylene (mol/g.s) và tốc độ tạo thành acrolein (mol/g.s). Tốc độ tạo thành acrolein đặc trưng cho hoạt tính xúc tác chuyển hóa propylene nói chung, còn tốc độ tạo thành acrolein đặc trưng cho hoạt tính của xúc tác đối với phản ứng chuyển hóa propylene thành acrolein nói riêng.

Công thức tính tốc độ tạo thành acrolein:

$$r, W_{C_3H_4O} = \frac{Y_{C_3H_4O} \times F_{total}}{m_{cat}}$$

Trong đó:

m_{cat} là khối lượng xúc tác

$r, W_{C_3H_4O}$ là tốc độ tạo thành Acrolein, mol/g.s

$Y_{C_3H_4O}$ là phần mol của Acrolein, tính bằng công thức:

$$Y_{C_3H_4O} = \frac{0,75 \times Y_{C_3H_6} \times S_{C_3H_4O}}{S_{bypassC_3H_6}}$$

Trong đó:

$S_{C_3H_4O}$ là diện tích pick của Acrolein trong detector FID.

S_{bypass} là diện tích pick của Propylen khi đưa vào phản ứng trong detector FID.

Bảng 3: Kết quả phân tích BET

Tên mẫu	Diện tích BET (m ² /g)
CuO-0%B	2,81
CuO-4%B	15,04
CuO-7%B	40,19

Công thức tính tốc độ chuyển hóa propylene:

$$r, W_{propylen} = \frac{Y_{propylen} \times F_{total}}{m_{cat}}$$

Trong đó:

$r, W_{propylen}$ là tốc độ chuyển hóa Propylen, mol/g.s

$Y_{propylen}$ là phần mol Propylen phản ứng, tính bằng:

$$Y_{propylen} = \frac{(A_{C_3H_6total} - A_{C_3H_6}) \times Y_{C_3H_6}}{A_{C_3H_6total}}$$

Ta có lưu lượng của dòng nguyên liệu:

Dòng 20% O₂/N₂: 15ml/phút.

Dòng 15% C₃H₆: 20ml/phút

Dòng 100% N₂: 65ml/phút.

Ta tính được phần mol của Propylen và oxy đi vào sơ đồ phản ứng:

$$Y_{C_3H_6} = \frac{0,05 \times 20}{15 + 20} = 0,03$$

$$Y_{O_2} = \frac{0,05 \times 15}{15 + 20} = 0,02$$

m_{cat} là khối lượng xúc tác sử dụng, $m_{cat} = 0,2$ gam.

F_{total} là tổng lưu lượng mol của nguyên liệu, mol/s.

F_{total} được tính theo công thức: $F_{total} = F_{O_2} + F_{C_3H_6}$

F_{O_2} là lưu lượng mol của O₂, tính bằng công thức:

$$F_{O_2} = \frac{P_{O_2} \times V_{O_2}}{R \times T},$$

Trong đó:

P_{O_2} là áp suất riêng phần của O₂, $P_{O_2} = Y_{O_2} \times P$

Với P là áp suất của hỗn hợp khí nguyên liệu, lấy P = 1atm.

V_{O_2} là lưu lượng của dòng O₂ nguyên liệu, $V_{O_2} = 15\text{ml/phút} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ l/s.

R là hằng số khí lý tưởng, R = 0,0824 l.atm/K.mol

T là nhiệt độ hỗn hợp khí trước khi phản ứng, T = 20°C = 293K.

$F_{C_3H_6}$ là lưu lượng mol của C₃H₆, tính bằng công thức:

$$F_{C_3H_6} = \frac{P_{C_3H_6} \times V_{C_3H_6}}{R \times T}$$

Trong đó:

$P_{C_3H_6}$ là áp suất riêng phần của C_3H_6 . $P_{C_3H_6} =$

$Y_{C_3H_6} \times P$.

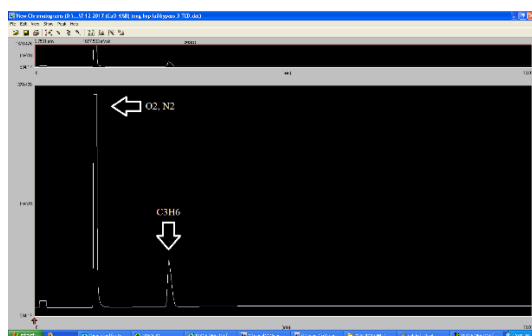
$F_{C_3H_6}$ là lưu lượng của dòng C_3H_6 nguyên liệu,

Ta có $F_{C_3H_6} = 20\text{ml/phút} = 3,33 \cdot 10^{-4}\text{l/s}$.

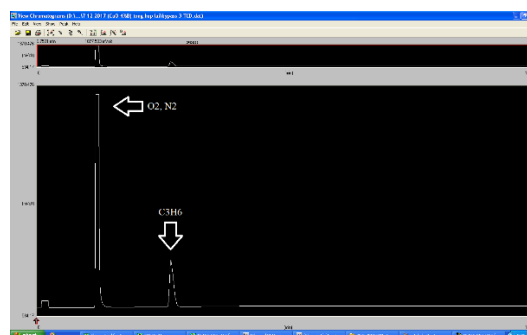
Từ đó ta tính được $F_{total} = 7,16 \cdot 10^{-7}\text{ mol/s}$

Kết quả hoạt tính xúc tác được thể hiện trên hình 2 cho thấy CuO có bổ sung thêm B cho tốc độ tạo thành acrolein cao hơn hẳn so với xúc tác CuO không bổ sung thêm B. Xúc tác CuO-7%B có tốc độ tạo thành acrolein cao nhất, trong khi tốc độ tiêu thụ propylene lại thấp nhất. Ngược lại, xúc tác CuO có tốc độ tạo thành acrolein thấp nhất, trong khi tốc độ tiêu thụ propylene lại cao nhất. Như vậy, kích thước hạt và diện tích bề mặt có ảnh hưởng tới hoạt tính của xúc tác. Kết hợp với đặc trưng của vật liệu ở mục 3.1, ngược lại, xúc tác có bề mặt cao và kích thước hạt nhỏ thì tốc độ tạo thành acrolein cao hơn mẫu còn lại.

Để nghiên cứu sự thay đổi tính chất của vật liệu sau phản ứng, thành phần pha của xúc tác sau phản ứng được phân tích bằng phương pháp XRD. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu trước và sau phản ứng được thể hiện trên hình 7. Đối với mẫu CuO không bổ sung B sau phản ứng, trên giản đồ xuất hiện các pic của Cu ở góc theta 44° và 51° . Tuy nhiên, với các mẫu xúc tác có bổ sung B, sau phản ứng, các pic nhiễu xạ đặc trưng của pha CuO monoclinic đã biến mất, và thay vào đó là các pic nhiễu xạ đặc trưng của pha Cu_2O cubic xuất hiện ở góc theta 36° và 42° , thêm vào đó, cường độ của pic của mẫu CuO-7%B thấp hơn so với mẫu CuO-4%B. Như vậy, khi bổ sung B, Cu^{++} bị khử thành Cu^+ chứ không bị khử trực tiếp về Cu^0 như mẫu CuO.

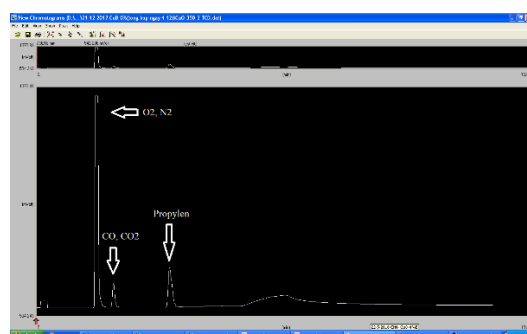


a,

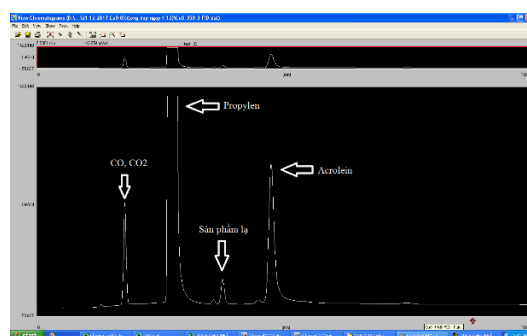


b,

Hình 2: Giản đồ chạy bypass cột TCD (a) và cột FID (b) của các mẫu xúc tác trước phản ứng

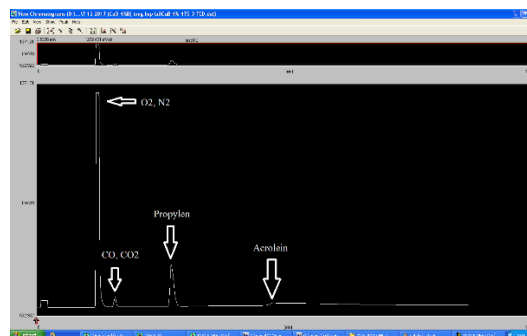


a,

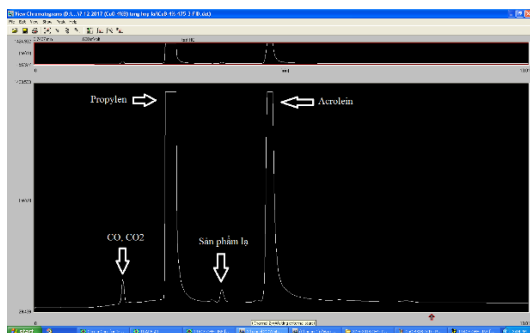


b,

Hình 3: Giản đồ chạy phản ứng cột TCD (a) và cột FID (b) của các mẫu xúc tác CuO

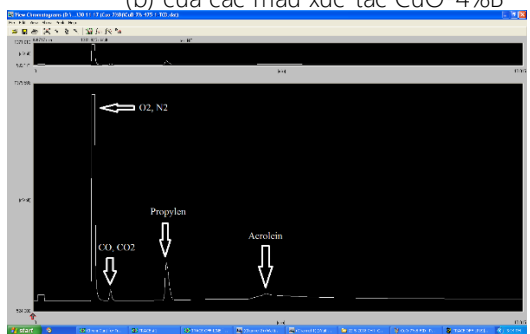


a,

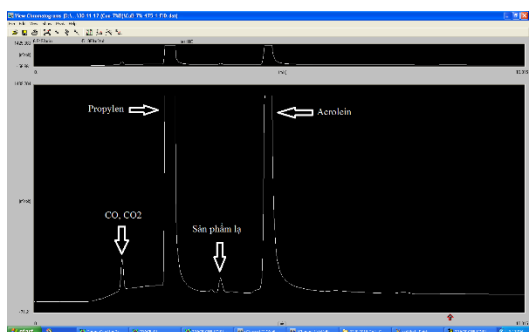


b,

Hình 4: Giản đồ chạy phản ứng cột TCD (a) và cột FID (b) của các mẫu xúc tác CuO-4%B

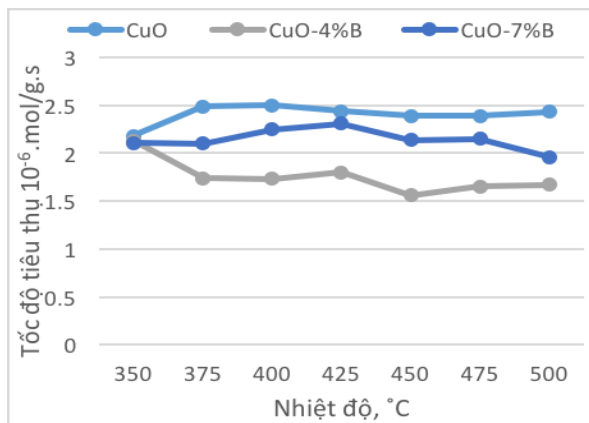


a,

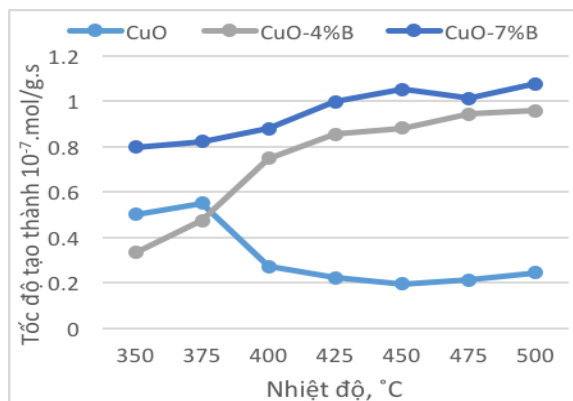


b,

Hình 5: Giản đồ chạy phản ứng cột TCD (a) và cột FID (b) của các mẫu xúc tác CuO-7%B

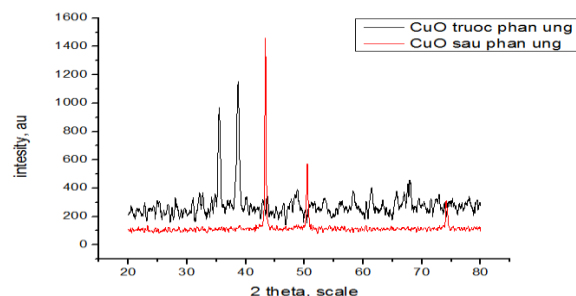


a,

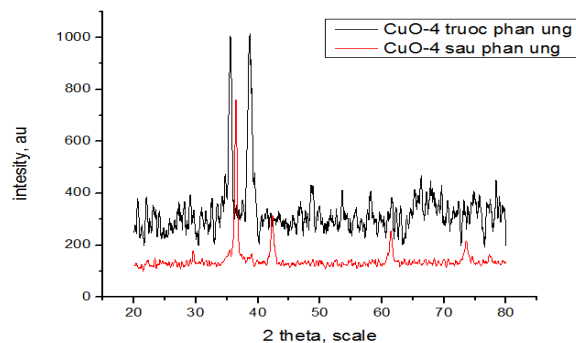


b,

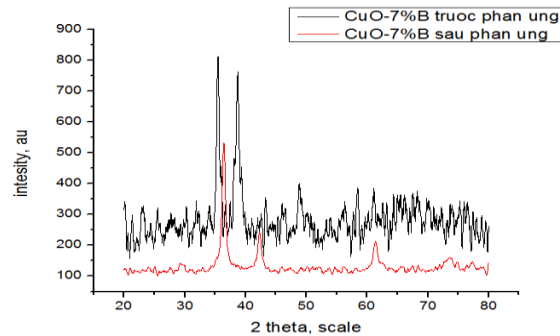
Hình 6: Tốc độ tiêu thụ propylene (a) và tốc độ tạo thành acrolein (b) của các mẫu CuO không bổ sung B và CuO có bổ sung B



a,



b,



c,

Hình 7: Phổ XRD của mẫu xúc tác CuO (a), CuO-4%B (b), CuO-7%B (c) trước và sau phản ứng

Kết luận

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công xúc tác CuO biến tính B bằng phương pháp kết tủa và ứng dụng trong phản ứng oxy hóa chọn lọc propylene thành acrolein. Phân tích đặc trưng cho thấy mẫu CuO-7%B có thành phần pha CuO, kích thước hạt nhỏ và diện tích bề mặt riêng lớn nhất, điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả xác định hoạt tính xúc tác. Mẫu bổ sung 7%B có tốc độ tạo thành acrolein cao nhất, trong khi đó tốc độ tiêu thụ propylene lại thấp nhất. Các kết quả này cho thấy biến tính B có hiệu quả rất tốt trong việc nâng cao hoạt tính của CuO trong phản ứng oxy hóa chọn lọc propylene thành acrolein.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số BK2017-BKA-35.

Tài liệu tham khảo

1. Le Minh Thang, *Synthesis and application of bismuth-molybdate* (2005).
2. J. L. Callahan, B. Gertisser, U.S. Patent 3, 198, 750 (1965).
3. Yin-Zu Chen, Biing-Jye Liaw, Bih-Jen Chen, *One-step synthesis of methanol from CO/H₂ at low temperature over ultrafine CuB catalysts* (2006).
4. B.J. Liaw a, Y.Z. Chen, *Catalysts of ultrafine CuB catalyst for hydrogenation of olefin and carbonyl groups* (1999).
5. Meng-Fei Luo, Ping Fang, Mai He, Yunlong Xie, *In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation* (2005).
6. Qiulin Zhang, Huimin Wang, Ping Ning, Zhongxian Song, Xin Liu, Yankaong Duan, *In situ DRIFTS studies on CuO-Fe₂O₃ catalysts for low teamperature selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen* (2017).