

TỔNG HỢP OXIT MANGAN CÓ BỀ MẶT RIÊNG LỚN CHO PHẢN ỨNG OXY HÓA HOÀN TOÀN ISOPROPANOL Ở NHIỆT ĐỘ THẤP

SYNTHESIS OF HIGH SURFACE AREA MANGANESE OXIDE FOR TOTAL CATALYTIC OXIDATION OF ISOPROPANOL AT LOW TEMPERATURE

Phan Mạnh Duy, Nguyễn Đình Minh Tuấn

Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng; pmduy@dut.udn.vn, ndmtuan@dut.udn.vn

Tóm tắt - Xúc tác oxit mangan có bề mặt riêng lớn được tổng hợp từ phản ứng oxy hóa khử từ tiền chất axit oxalic và KMnO_4 bằng phương pháp nhỏ giọt đồng thời. Các xúc tác sau khi tổng hợp được phân tích đặc trưng bằng các phương pháp XRD, SEM, BET và được đánh giá hoạt tính trên thiết bị phản ứng liên tục pha khí cho phản ứng oxy hóa hoàn toàn isopropanol ở nhiệt độ thấp dưới 250°C . Nghiên cứu cho thấy việc sử dụng tỷ lệ khác nhau giữa axit oxalic và KMnO_4 trong quá trình tổng hợp ảnh hưởng trực tiếp đến sự hình thành pha, kích thước tinh thể, diện tích bề mặt riêng của vật liệu, từ đó ảnh hưởng đến hoạt tính chuyển hóa isopropanol. Tỷ lệ tối ưu của Oxalic/ KMnO_4 là 2,25, cho phép hình thành pha cryptomelane có kích thước tinh thể nhỏ nhất (5,6 nm), bề mặt riêng lớn nhất ($147,8 \text{ m}^2/\text{g}$) và đạt hiệu suất chuyển hóa isopropanol cao nhất.

Từ khóa - xúc tác; oxit mangan; cryptomelane; VOCs; isopropanol

Abstract - High surface area of MnO_x catalysts are synthesized by means of an oxidation/reduction route with oxalic acid and KMnO_4 as precursors using dropwise method. Morphological, structural and specific surface area characterizations of the synthesized catalysts are done by SEM, XRD and BET. To evaluate their activity, the low-temperature catalytic oxidation of isopropanol is investigated in temperature range below 250°C . The study finds that difference molar ratio of oxalic acid and KMnO_4 during synthesis has strongly affected physico-chemical properties of MnO_x and then influenced on their catalytic activity. The value of 2.25 is found as an optimal molar ratio of Oxalic/ KMnO_4 which allows us to obtain the smallest crystallite size (5.6 nm), the largest surface ($147.8 \text{ m}^2/\text{g}$) of MnO_x cryptomelane structure and the highest isopropanol conversion compared to other molar ratios.

Key words - catalyst; manganese oxide; cryptomelane; VOCs; isopropanol

1. Đặt vấn đề

Hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs - Volatile Organic Compounds) là các chất hữu cơ có nhiệt độ sôi thấp, thường được sử dụng trong các khu công nghiệp hóa chất, dầu khí và trong các hoạt động của con người (như là dung môi pha trong sơn, trong xử lý bề mặt). Vì vậy, chúng rất dễ phát thải VOC vào trong môi trường không khí, gây ảnh hưởng lớn đến sức khỏe của con người và môi trường sống do tính độc hại của chúng. Theo nhiều nghiên cứu cho thấy, VOCs với một nồng độ thấp (vài ppm đến vài trăm ppm) như toluene, benzene, formaldehyde, các loại rượu, ete, ketone hay các hợp chất chứa clo như chloroform, trichloroethylene có thể gây kích thích da, mắt, hệ thống khí quản, hệ tiêu hóa, ảnh hưởng đến hệ thần kinh. Ví dụ như, việc tiếp xúc lâu dài với benzene thậm chí với nồng độ rất thấp $\sim 1 \text{ ppm}$ cũng có thể dẫn đến ung thư [1]. Chính vì vậy, việc hạn chế và tiến tới loại bỏ hoàn toàn các VOCs phát thải ra môi trường là rất cần thiết và đã nhận được rất nhiều sự quan tâm, nghiên cứu trong nhiều thập kỷ qua [2].

Theo các nghiên cứu trên thế giới, trong những năm gần đây, nhiều phương pháp đã được sử dụng để loại bỏ VOCs như sự hấp thụ, đốt nhiệt, sinh học, oxy hóa bằng xúc tác [3]. Trong số đó, khi hàm lượng VOCs trong giới hạn thấp (khoảng vài trăm ppm) thì phương pháp đốt cháy với sự có mặt của xúc tác đã cho thấy có hiệu quả hơn trong việc loại bỏ được triệt để các VOCs này bằng phản ứng oxy hóa hoàn toàn thành CO_2 và H_2O với chi phí thấp [4]. Khi không có mặt xúc tác, quá trình đốt cháy trong công nghiệp phải thực hiện ở nhiệt độ rất cao, lên đến 1000°C , làm tăng chi phí và gây ra phát thải thứ cấp NO_x .

Theo các nghiên cứu, xúc tác sử dụng cho quá trình này thường là kim loại quý trên chất mang như Pt, Pd, Au, và Ag cho hoạt tính cao nhưng giá thành đắt. Hoặc là các oxit

kim loại chuyển tiếp (như Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CuO , NiO , CeO_2 , MnO_2 và Co_3O_4) cho hoạt tính tương đương, có giá thành rẻ hơn nhiều và dễ áp dụng rộng rãi trong công nghiệp [5].

Trong đó, các oxit mangan (như MnO_2 , Mn_2O_3 và Mn_3O_4) được biết là có hoạt tính tốt trong quá trình oxy hóa hoàn toàn hydrocarbon và thân thiện với môi trường. Nhóm tác giả S. C. Kim và đồng nghiệp đã cho thấy hiệu quả của các oxit mangan này trong phản ứng oxy hóa hoàn toàn benzene và toluene [6]. Một ví dụ điển hình khác là Y. Sekine và đồng nghiệp đã cho thấy rằng MnO_2 trong phản ứng phân hủy formaldehyde cho hoạt tính cao hơn hẳn các oxit kim loại khác như Ag_2O , PdO , CoO , TiO_2 , CeO_2 , Mn_3O_4 [7].

Oxit mangan có thể được tổng hợp từ Mn^{2+} bằng các hợp chất oxy hóa mạnh KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, hoặc là từ KMnO_4 bằng các chất khử như ethanol, glucoza, axit ascorbic, axit fumaric, axit maleic, ethylene glycol, hoặc polyvinyl alcohol hoặc nung KMnO_4 [6]. Nhiều phương pháp khác nhau đã được áp dụng như thủy nhiệt, hồi lưu hay kết tụ [6, 8]. Việc lựa chọn phương pháp tổng hợp ảnh hưởng rất lớn đến việc hình thành pha và cấu trúc cũng như hoạt tính của xúc tác. Đặc biệt, bề mặt riêng lớn được cho là thông số quan trọng ảnh hưởng lớn đến hoạt tính xúc tác.

Trên cơ sở đó, nhóm tác giả hướng đến tổng hợp xúc tác oxit mangan MnO_x bằng phương pháp oxy hóa khử, để thực hiện với giá thành thấp từ tiền chất axit oxalic và KMnO_4 . Đồng thời, nhóm tác giả nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ giữa hai tiền chất này đến các đặc trưng của vật liệu và đến hoạt tính xúc tác cho phản ứng oxy hóa hoàn toàn isopropanol (IPA) ở nhiệt độ thấp. Trong nghiên cứu này, IPA được chọn là hợp chất mô hình cho phản ứng oxy hóa xúc tác trong dòng khí chứa 1.000 ppm IPA.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp oxit mangan

Một lượng axit oxalic và KMnO_4 (Merck) được pha vào 2 cốc riêng biệt chứa 230 mL H_2O nước cất. Phản ứng tổng hợp MnO_x được thực hiện bằng cách nhỏ giọt đồng thời 2 dung dịch này vào một cốc lớn. Các tỷ lệ mol giữa oxalic và KMnO_4 (viết tắt, O/K) được sử dụng lần lượt là 1,25; 1,5; 2,25 và 3. Hỗn hợp dung dịch sau phản ứng được gia nhiệt lên đến 60°C và giữ tại nhiệt độ này trong 30 phút. Kết tủa có màu nâu đen được đem đi lọc chân không, rồi rửa bằng nước cất đến pH = 7. Các mẫu xúc tác thu được sau khi đã được sấy khô ở 110°C trong 24 giờ và nung trong không khí ở 400°C trong vòng 4 giờ.

2.2. Phân tích đặc trưng hoá lý

Nhiều xạ tia X (XRD): Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của mẫu được phân tích nhiễu xạ tia X trên thiết bị SmartLab X-ray Diffractometer (Rigaku - Nhật Bản) với bức xạ Cu K α tại 40kV và 30 mA, góc quét $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$ và bước quét $0,1^\circ/\text{phút}$. Các thông số như cường độ pic, độ rộng nửa pic (FWHM) được xử lý và tính toán bằng phần mềm PDXL. Kích thước Dc tính bằng công thức Scherrer từ giá trị độ rộng nửa pic [9].

Kính hiển vi điện tử quét (SEM): Hình thái cấu trúc của mẫu được đo bằng kính hiển vi điện tử quét SEM JSM-6010 Plus/LV (Jeol - Nhật Bản) với độ phóng đại từ 30x đến 20.000x.

Diện tích bề mặt riêng (BET): Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) và sự phân bố lỗ xốp của các mẫu được đo trên thiết bị ASAP 2020 (Micromeritics - Mỹ) bằng phương pháp hấp thụ đẳng nhiệt N_2 ở 77K. Trước khi tiến hành phép đo, các mẫu được đuổi khí trong chân không ở 110°C trong 2h. Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) được xác định bằng phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET), diện tích bề mặt ngoài (S_{EXT}), diện tích vi mao quản (MPA), thể tích vi mao quản (MPV), tổng thể tích lỗ xốp (TPV) được xác định bằng phương pháp t-plot của De Boer [10] và kích thước trung bình của hạt (APS) được xác định từ công thức $S_{\text{BET}} = 6/\rho \cdot \text{APS}$ [11]. Trong đó, ρ là khối lượng riêng của vật liệu.

2.3. Hoạt hoá và đánh giá hoạt tính xúc tác

Phản ứng oxy hóa IPA trên xúc tác dị thể MnO_x được thực hiện ở nhiệt độ từ 30°C đến 250°C tại Phòng Thí nghiệm Công nghệ Chế biến Dầu khí, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng trên thiết bị phản ứng liên tục (BTRS-jr Parker, Mỹ) dạng ống (đường kính trong 8mm) với tầng xúc tác cố định. Một lượng chính xác chất xúc tác MnO_x (100 miligam) được nạp vào thiết bị phản ứng và được cố định bằng lớp bông thủy tinh đặt dưới lớp xúc tác. Dòng nguyên liệu đi vào hệ thống xúc tác có lưu lượng 100mL/phút (gồm có heli 6,4 mL/phút, oxy 26,4 mL/phút, nitơ 45,7mL/phút và 1.000ppm IPA) được thiết lập và kiểm soát bằng hệ thiết bị điều khiển lưu lượng. Vận tốc không gian của quá trình là 20.000 h^{-1} . Sản phẩm đi ra từ thiết bị phản ứng được phân tích bằng thiết bị sắc ký khí Agilent 7890 B có trang bị đầu dò TCD và FID.

Độ chuyển hóa isopropanol η (IPA conversion) được tính theo công thức (1) và hiệu suất chuyển hóa IPA thành CO_2 và acetone được tính theo công thức (2) và (3):

$$\eta = \frac{[\text{IPA}]_{\text{in}} - [\text{IPA}]_{\text{out}}}{[\text{IPA}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (1)$$

$$Y_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2]}{3 \times [\text{IPA}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (2)$$

$$Y_{\text{Acetone}} = \frac{[\text{Acetone}]}{[\text{IPA}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (3)$$

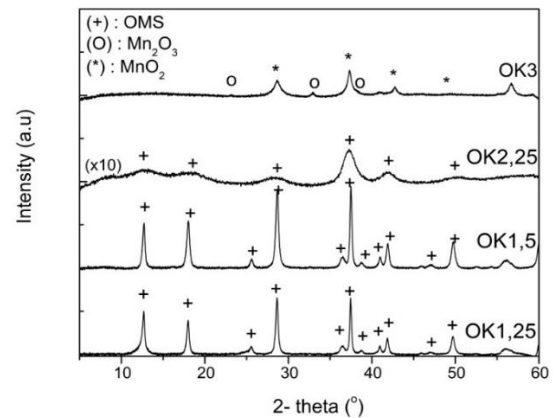
Trong đó, $[\text{IPA}]_{\text{in}}$, $[\text{IPA}]_{\text{out}}$ là nồng độ isopropanol đầu vào và đầu ra (tính bằng ppm), Y_{CO_2} (%) và Y_{Acetone} (%) là hiệu suất chuyển hóa IPA thành CO_2 và acetone, $[\text{CO}_2]$ và $[\text{Acetone}]$ là nồng độ khí CO_2 và acetone (tính bằng ppm) tạo thành tại nhiệt độ khảo sát.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng xúc tác

Thành phần pha – XRD

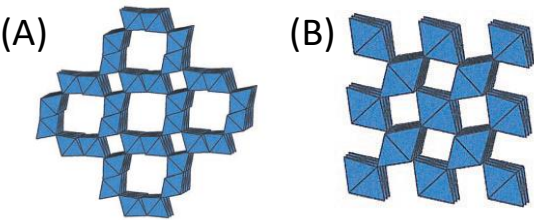
Hình 1 biểu diễn giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu tổng hợp được với các tỉ lệ O/K sử dụng khác nhau. Các mẫu OK1,25, OK1,5 và OK2,25 cho một pha duy nhất là cryptomelane (viết tắt là OMS) với cấu trúc tinh thể đơn nghiêng (monoclinic) có công thức hóa học $\text{K}_{0,09}\text{MnO}_2 \cdot 0,08\text{H}_2\text{O}$. Cấu trúc này được xác định dựa trên các vạch 2θ : $12,5^\circ$; 18° ; $28,5^\circ$; $37,4^\circ$; 42° và $49,5^\circ$ trùng vị trí với pha JCPDS 00-062-0245 trong cơ sở dữ liệu cấu trúc pha PDF-2-ICDD2015. Khi tỷ lệ O/K là 3, các vạch đặc trưng cho OMS tại vị trí 2θ $12,5^\circ$ và 18° tương ứng với mặt tinh thể (1,0,-1) và (2,0,0) biến mất. Điều này cho thấy không có sự hình thành cấu trúc OMS nữa. Khi đó, sản phẩm thu được là hỗn hợp hai pha, pyrolusite (MnO_2 , cấu trúc tứ diện) tại các vị trí 2θ : $28,6^\circ$; $37,3^\circ$; $40,9^\circ$; $42,7^\circ$; $46,1^\circ$ và $56,5^\circ$ [trùng với pha JCPDS 01-081-2261] chiếm đa số và bixbyite (Mn_2O_3 , cấu trúc lập phương) tại các vị trí 2θ : $23,1^\circ$; $32,9^\circ$; $38,2^\circ$; và $55,1^\circ$ [trùng với pha JCPDS 01-071-0636]. Một số nghiên cứu cũng cho giản đồ XRD của pha cryptomelane, pyrolusite và bixbyite tương tự [12].



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu MnO_x tổng hợp từ các tỷ lệ mol O/K khác nhau (cường độ phổ nhiễu xạ tia X của mẫu OK2,25 đã được nhân lên 10 lần)

Theo nhiều nghiên cứu, cryptomelane là cấu trúc rây phân tử gồm chuỗi các khối bát diện cơ bản MnO_6 kết nối với nhau qua cạnh và góc của chúng thành dạng hầm lớn với kích thước $\sim 4,7 \text{ \AA} \times 4,7 \text{ \AA}$ (Hình 2). Các hầm lớn này được tạo thành từ các khối 2 bát diện MnO_6 (2×2). Bên cạnh đó, cấu trúc còn chứa các hầm nhỏ (1×1). Thành phần hóa học của OMS là $\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ với cation kali nằm trong

hầm và giữ vai trò ổn định cấu trúc [13]. Sự có mặt của kali trong cấu trúc làm cho số oxy hóa của vật liệu oxit mangan này là hỗn hợp của Mn^{3+} và Mn^{4+} .



Hình 2. Cấu trúc oxit mangan (A) Cryptomelane, (B) Pyrolusite [14]

Trong khi đó, pyrolusite được biết đến như một cấu trúc bền vững và khá phổ biến của oxit mangan [14]. Pyrolusite cũng được cấu tạo từ chuỗi các bát diện MnO_6 . Tuy nhiên, khác với cryptomelane, các chuỗi bát diện này nối với nhau qua cạnh và nối với các chuỗi bát diện khác qua góc tạo thành cấu trúc dạng hầm (1×1).

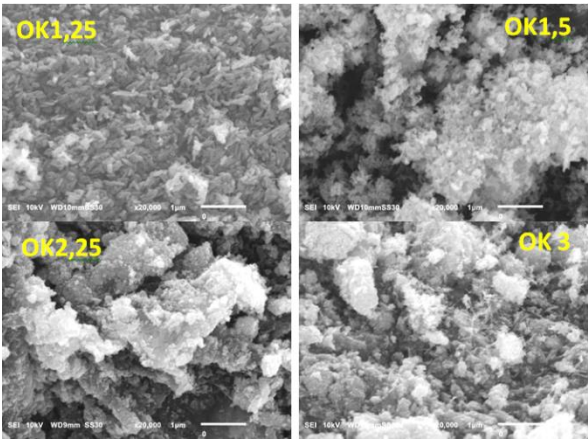
Kích thước tinh thể (D_c) được tính theo công thức Scherrer cho mặt mạng (2,1,-1) tại vị trí $2\theta\ 37,4^\circ$, được thể hiện trong Bảng 1. Trong đó, mẫu OK2,25 có kích thước tinh thể tính toán được nhỏ nhất (5,6 nm), tương ứng với độ rộng nửa chiều cao FWHM của các pic trên kết quả nhiễu xạ tia X là lớn nhất. Kích thước tinh thể D_c của OMS lần lượt là 35,7 nm và 43,1 nm cho các mẫu OK1,5 và OK1,25. Đối với mẫu OK3, D_c của MnO_2 tại mặt mạng (1,0,1) vị trí $2\theta\ 37,3^\circ$ là 16,9 nm.

Bảng 1. Thông số khoảng cách giữa các mặt mạng (d), độ rộng nửa pic (FWHM) và kích thước tinh thể (D_c) của mặt mạng (2,1,-1) tại vị trí $2\theta\ 37,4^\circ$

Mẫu	2-theta (°)	d (Å)	FWHM (°)	D_c (nm)
OK1,25	37,44	2,400	0,20	43,1
OK1,5	37,48	2,398	0,25	35,7
OK2,25	37,44	2,410	1,56	5,6
OK3*	37,27	2,411	0,52	16,9

(*) Tính cho mặt mạng (1,0,1) của pha pyrolusite (MnO_2) tại vị trí $2\theta\ 37,3^\circ$

Hình thái vật liệu – SEM

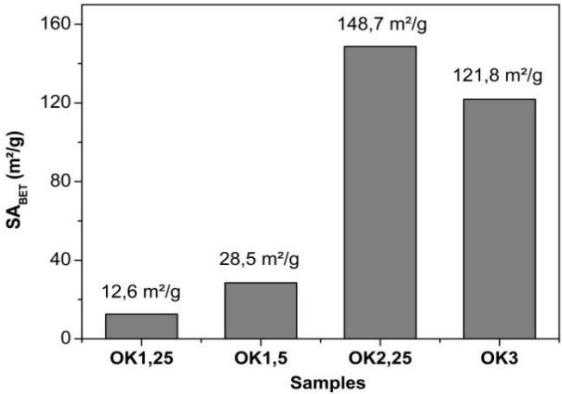


Hình 3. Hình chụp SEM các mẫu sau khi nung, OK1,25; OK1,5; OK2,25 và OK3

Kết quả chụp SEM cho thấy ở độ phóng đại 20.000 lần

(Hình 3), hình thái bề mặt các mẫu có sự khác biệt lớn ở các tỷ lệ mol khác nhau. Cụ thể, vật liệu tổng hợp được có dạng sợi, phân bố đồng đều (chiều dài trung bình xấp xỉ 200-250 nm) đối với mẫu OK1,25. Mẫu OK1,5 cũng cho cấu trúc các sợi nhỏ và ngắn hơn mẫu OK1,25 (dài xấp xỉ 100-150 nm). Mẫu OK2,25 có hình thái dạng hạt kết khối lại với nhau và mẫu OK3 là hỗn hợp của các khối (chiếm đa số) và các sợi nhỏ, dài xấp xỉ 1 μm .

Diện tích bề mặt riêng và cấu trúc mao quản



Hình 4. Diện tích bề mặt riêng BET của MnO_x được tổng hợp theo các tỷ lệ khác nhau

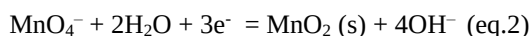
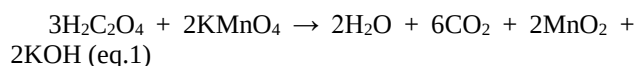
Từ kết quả BET ở Hình 4, nhóm tác giả nhận thấy rằng việc thay đổi tỷ lệ mol của axit oxalic và $KMnO_4$ có ảnh hưởng lớn đến diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Cụ thể, khi lượng axit oxalic tăng từ 1,25 đến 1,5 lần $KMnO_4$, bề mặt riêng của OMS thu được thấp (28,5 m^2/g). Khi tăng tỷ lệ này lên 2,25, OMS thu được có bề mặt riêng lớn nhất (148,7 m^2/g), cao hơn so với nhiều nghiên cứu đã từng công bố trước đây về vật liệu OMS này [15]. Tuy nhiên, bề mặt riêng của xúc tác bị giảm khi tăng tỉ lệ O/K lên 3. Kết quả này tương thích với hình thái mẫu SEM, khi O/K trong khoảng 1,25 - 1,5, cấu trúc OMS thu được có dạng sợi nên có bề mặt riêng nhỏ.

Bảng 2 thể hiện các giá trị diện tích bề mặt riêng, diện tích bề mặt ngoài của vật liệu và diện tích của vi mao quản, tổng thể tích lỗ xốp, thể tích vi mao quản và kích thước hạt trung bình. Mật độ vi mao quản ($d < 2\text{ nm}$) có thể được đánh giá thông qua giá trị MPA. Các vật liệu MnO_x tổng hợp được đều có các vi mao quản với mật độ tăng dần từ 2,3 m^2/g đến 16,8 m^2/g theo tỷ lệ O/K. Trong đó, mẫu OK2,25 có diện tích bề mặt vi mao quản (16,8 m^2/g) và thể tích vi mao quản (0,0078 cm^3/g) lớn nhất so với các mẫu còn lại. Kích thước hạt trung bình APS của các mẫu OK1,25; OK1,5 và OK2,25 tính theo kết quả giải hấp thu được trong Bảng 2 có cùng xu hướng với kích thước tinh thể thu được từ XRD.

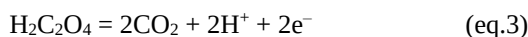
Bảng 2. Diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp và kích thước hạt trung bình

Mẫu	Bề mặt riêng (m^2/g)			Thể tích xốp (cm^3/g)		APS (nm)
	SA BET	SA Ext	MPA	MPV	TPV	
OK1,25	12,6	10,3	2,3	0,0011	0,0815	477,7
OK1,5	28,5	19,5	9,0	0,0045	0,0315	210,9
OK2,25	148,7	131,9	16,8	0,0078	0,352	40,3
OK3	121,8	109,1	12,7	0,0058	0,4822	49,3

Để hiểu kỹ hơn về ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp đến sự hình thành MnO_x , ta xem xét yếu tố nhiệt động học của phản ứng oxy hóa khử giữa KMnO_4 và axit oxalic xảy ra. Khi tỉ lệ O/K thấp, phản ứng ưu tiên xảy ra theo phản ứng (eq.1) cho sản phẩm là MnO_2 vì hiệu điện thế dương tính theo phương trình Nernst giữa hai cặp oxy hóa khử $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ (eq.2) và $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (eq.3) trong điều kiện nghiên cứu. Khi tỉ lệ mol O/K từ 2,25, lượng axit oxalic lớn hơn so với tỉ lệ 1,5 của phản ứng (eq.1). Do vậy, phản ứng (eq.4) có thể xảy ra và kết quả là một phần MnO_2 hình thành bị hòa tan bởi $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dư, dẫn đến kích thước của MnO_2 hình thành nhỏ hơn và cho bề mặt riêng lớn hơn. Từ kết quả XRD, khi tăng tỉ lệ O/K từ 1,25 đến 2,25, ta thấy rằng cấu trúc của vật liệu vẫn giữ được pha cryptomelane chứa kali với sự xuất hiện của mặt mạng (1,0,-1) và (2,0,0). Cường độ của chúng giảm dần khi tăng tỉ lệ O/K. Tuy nhiên, khi tỉ lệ O/K này bằng 3, phản ứng (eq.4) có thể xảy ra mạnh hơn, dẫn đến việc hòa tan MnO_2 nhiều hơn và ảnh hưởng đến sự hình thành pha. Thực vậy, kết quả trên giản đồ XRD chỉ ra rằng 2 mặt mạng trên hoàn toàn biến mất và pha thu được là hỗn hợp của pyrolusite và bixbyite.



$$E_0 = 0,595 \text{ V}$$



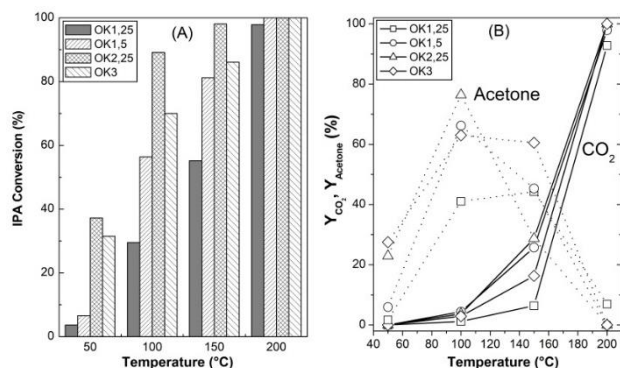
$$E_0 = 0,490 \text{ V}$$



$$E_0 = 1,224 \text{ V}$$

3.2. Hoạt tính xúc tác

Trong khuôn khổ của nghiên cứu này, nhóm tác giả tiến hành so sánh hoạt tính các xúc tác thông qua phản ứng chuyển hóa 1.000 ppm IPA và hiệu suất chuyển hóa IPA thành CO_2 và acetone tại các nhiệt độ là 50°C, 100°C, 150°C và 200°C.



Hình 5. (A) Độ chuyển hóa isopropanol và (B) Hiệu suất chuyển hóa IPA thành CO_2 và acetone từ quá trình oxy hóa IPA của các mẫu xúc tác tại các giá trị nhiệt độ (50°C, 100°C, 150°C và 200°C)

Hình 5A biểu diễn độ chuyển hóa IPA của các xúc tác MnO_x theo các giá trị nhiệt độ. Tất cả các mẫu xúc tác đều có hoạt tính đối với IPA ngay cả ở 50°C và độ chuyển hóa tăng dần theo nhiệt độ và đạt 100% ở 200°C (ngoại trừ

OK1,25 đạt 98%). Hoạt tính oxy hóa IPA tăng dần theo thứ tự $\text{OK1,25} < \text{OK1,5} < \text{OK3} < \text{OK2,25}$. Đặc biệt nhất là mẫu OK2,25 cho độ chuyển hóa IPA cao nhất ở tất cả các nhiệt độ khảo sát, thậm chí ở 50°C, gần 40% lượng IPA đã được chuyển hóa.

Hình 5B biểu diễn hiệu suất chuyển hóa IPA thành CO_2 và acetone sau quá trình oxy hóa IPA với sự có mặt của các xúc tác MnO_x . Kết quả nghiên cứu cho thấy, acetone được hình thành ngay cả ở nhiệt độ thấp (từ 2%-30% acetone tạo thành ở 50°C) và không có sự xuất hiện của CO_2 tại nhiệt độ này. Khi nhiệt độ phản ứng tăng đến 100°C, lượng acetone tạo ra nhiều hơn và có sự xuất hiện của CO_2 (2%-5%). Trên 100°C, acetone giảm và CO_2 tạo ra tăng. Điều này có thể là do acetone tạo ra nhanh chóng bị oxy hóa hoàn toàn trên xúc tác để tạo thành CO_2 theo chuỗi phản ứng $\text{IPA} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Acetone} \rightarrow \text{CO}_2$. Đặc biệt, ở 200°C, sản phẩm chính đi ra khỏi thiết bị phản ứng gần như chỉ có CO_2 , ngoại trừ mẫu OK1,25.

Từ các kết quả đặc trưng và hoạt tính xúc tác, nhóm tác giả nhận thấy rằng độ chuyển hóa IPA và hiệu suất chuyển hóa IPA thành CO_2 và acetone có liên quan mật thiết đến các tính chất lý hóa của các xúc tác nghiên cứu, đặc biệt là bề mặt riêng và kích thước tinh thể. Cụ thể, thứ tự hoạt tính oxy hóa của các mẫu $\text{OK1,25} < \text{OK1,5} < \text{OK3} < \text{OK2,25}$ tương ứng với thứ tự S_{BET} tăng dần (Hình 3) và D_c giảm dần. Điều này giải thích cho việc độ chuyển hóa IPA của các mẫu xúc tác cũng tăng theo thứ tự này. Trong đó, mẫu OK2,25 có bề mặt riêng cao nhất (148,7 m^2/g), có kích thước tinh thể bé nhất (5,6 nm) và cho hoạt tính xúc tác trong chuyển hóa IPA cao nhất. Thêm vào đó, nhiệt độ phản ứng cũng ảnh hưởng đến loại sản phẩm tạo thành, cụ thể là acetone là sản phẩm chính của quá trình ở nhiệt độ thấp (dưới 100°C) và CO_2 là sản phẩm chính khi thực hiện ở nhiệt độ cao hơn.

4. Kết luận

Nhóm nghiên cứu đã tổng hợp thành công xúc tác oxit mangan có cấu trúc cryptomelane bề mặt riêng lớn 148,7 m^2/g bằng phương pháp oxy hóa khử và đã khảo sát được ảnh hưởng của tỉ lệ O/K đến sự hình thành pha và hoạt tính xúc tác. Cryptomelane có cấu trúc rây phân tử chỉ hình thành khi tỉ lệ O/K từ 1,25 đến 2,25. Các xúc tác thu được đều cho hoạt tính cao và theo thứ tự tăng dần độ chuyển hóa IPA $\text{OK1,25} < \text{OK1,5} < \text{OK3} < \text{OK2,25}$ và 100% IPA đã chuyển hóa hoàn toàn ở nhiệt độ 200°C. Với tỷ lệ oxalic/ KMnO_4 tối ưu là 2,25, xúc tác có hoạt tính mạnh nhất với bề mặt riêng là cao nhất 148,7 m^2/g , có thể oxy hóa hoàn toàn IPA ở nhiệt độ 200°C.

Lời cảm ơn: Công trình này được tài trợ bởi đề tài cấp cơ sở Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng, mã số T2017-02-77.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Wallace, L. A., *Assessing human exposure to volatile organic compounds*, Indoor Air Quality Handbook, McGraw-Hill, 2001.
- [2] Tzortzatou, K., & Grigoropoulou, E., "Catalytic oxidation of industrial organic solvent vapors", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45(5), 2010, pp. 534-541.
- [3] Hunter, P., & Oyama, S. T., *Control of volatile organic compound emissions*, John Wiley, 2000.

- [4] Zhang, Z., Jiang, Z., & Shanguan, W., "Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review", *Catalysis Today*, 264, 2016, pp. 270-278.
- [5] Kamal, M. S., Razzak, S. A., & Hossain, M. M., "Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)–A review", *Atmospheric Environment*, 140, 2016, pp. 117-134.
- [6] Kim, S. C., & Shim, W. G., "Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(3), 2010, pp. 180-185.
- [7] Sekine, Y., "Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature", *Atmospheric Environment*, 36(35), 2002, pp. 5543-5547.
- [8] Wu, Y., Lu, Y., Song, C., Ma, Z., Xing, S., & Gao, Y., "A novel redox-precipitation method for the preparation of α -MnO₂ with a high surface Mn⁴⁺ concentration and its activity toward complete catalytic oxidation of o-xylene", *Catalysis Today*, 201, 2013, pp. 32-39.
- [9] Patterson, A. L., The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical review*, 56(10), 1939, pp. 978-982.
- [10] Voogd, P., Scholten, J. J. F., & Van Bekkum, H., "Use of the t-plot-De Boer method in pore volume determinations of ZSM-5 type zeolites", *Colloids and surfaces*, 55, 1991, pp. 163-171.
- [11] Zielinski, J. M., & Chemicals, I., *Pharmaceutical Physical Characterization: Surface Area and Porosity*, 2013.
- [12] Post, J. E., Von Dreele, R. B., & Buseck, P. R., "Symmetry and cation displacements in hollandites: Structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite", *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 38(4), 1982, pp. 1056-1065.
- [13] Suib, S. L., "Porous manganese oxide octahedral molecular sieves and octahedral layered materials", *Accounts of Chemical Research*, 41(4), 2008, pp. 479-487.
- [14] Post, J. E., "Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7), 1999, pp. 3447-3454.
- [15] Subramanian, N., Viswanathan, B., & Varadarajan, T. K., "A facile, morphology-controlled synthesis of potassium-containing manganese oxide nanostructures for electrochemical supercapacitor application", *RSC Advances*, 4(64), 2014, pp. 33911-33922.

(BBT nhận bài: 01/12/2017, hoàn tất thủ tục phản biện: 26/12/2017)