

ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA
NGÀNH CÔNG NGHỆ DẦU KHÍ VÀ KHAI THÁC DẦU



BÁO CÁO ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP
NGÀNH: CÔNG NGHỆ DẦU KHÍ VÀ KHAI THÁC DẦU

Đề Tài:

**Tổng hợp và xác định hiệu quả của vật liệu xúc tác MnO_2
pha Cu và Ni cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn Toluene và
Ethyl acetate**

Lớp sinh hoạt: 20H5

Người thực hiện: Huỳnh Ngọc Huy

Giảng viên hướng dẫn: PGS TS. Nguyễn Đình Minh Tuấn

Đà Nẵng, ngày 28 tháng 1 năm 2026

{Trang trắng này dùng để dán bản Nhận xét của người hướng dẫn, hoặc thay trang này bằng Nhận xét của người hướng dẫn}

{Trang trắng này dùng để dán bản Nhận xét của người hướng dẫn, hoặc thay trang này bằng Nhận xét của người hướng dẫn}

MỤC LỤC	
LỜI CẢM ƠN.....	5
LỜI CAM ĐOAN.....	6
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT.....	7
DANH MỤC HÌNH ẢNH	8
MỞ ĐẦU	10
CHƯƠNG I: TỔNG QUAN HỢP CHẤT HỮU CƠ DỄ BAY HƠI VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ	11
1. Giới thiệu chung về hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) điển hình là Toluene và Ethyl acetate.	11
1.1 khái niệm	11
1.2. Nguồn phát thải VOCs	11
1.3 Ảnh hưởng của VOCs đến môi trường và sức khỏe	12
2. Các phương pháp xử lý VOCs	13
2.1. Hấp phụ	13
2.2. Phương đốt cháy không có xúc tác	14
2.3. Đốt cháy có xúc tác	14
3. Xúc tác oxi hóa hoàn toàn VOCs.....	15
3.1. Cơ chế oxi hóa xúc tác	16
3.2. Các nhóm xúc tác thường sử dụng (kim loại quý, oxit chuyển tiếp, perovskite...)	18
4. Hệ xúc tác MnO ₂	18
4.1. Đặc điểm cấu trúc và tính chất của MnO₂	18
4.2. Vai trò của các kim loại chuyển tiếp Ni, Cu trong việc tăng cường hiệu quả xúc tác của MnO₂	21
4.3. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước	22
5. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu của luận văn	22
CHƯƠNGII: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	23
1. Dụng cụ và hóa chất.....	23
2. Quy trình tổng hợp xúc tác.....	24
2.1. Phương pháp tổng hợp	24
2.2. Xử lý nhiệt và hoạt hóa xúc tác	28
3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu	29
3.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)	29
3.2. Hấp phụ - giải hấp đẳng nhiệt N₂	31

4. Đánh giá hoạt tính xúc tác oxi hóa VOCs.....	34
4.1. Hệ thống phản ứng	34
4.2. Điều kiện phản ứng	35
4.3. Phương pháp phân tích sản phẩm	35
CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	39
3.1. Kết quả đo nhiễu xạ tia X.....	39
2. Bề mặt riêng và phân bố mao quản của vật liệu MnO ₂	41
3. Hoạt tính xúc tác	44
KẾT LUẬN	48
TÀI LIỆU THAM KHẢO	49

LỜI CẢM ƠN

Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến Quý Thầy/Cô trong Khoa Hóa, Trường Đại Học Bách Khoa Đà Nẵng, những người đã tận tình giảng dạy, truyền đạt cho tôi những kiến thức quý báu trong suốt quá trình học tập và rèn luyện tại trường. Đây là nền tảng quan trọng giúp tôi hoàn thành báo cáo tốt nghiệp này.

Tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc nhất đến Thầy PGS TS Nguyễn Đình Minh Tuấn, người đã trực tiếp hướng dẫn, đóng góp nhiều ý kiến quý báu, tận tình chỉ bảo và luôn động viên tôi trong suốt quá trình thực hiện đề tài. Sự hướng dẫn và hỗ trợ của Thầy đã giúp tôi hoàn thành báo cáo đúng tiến độ và đạt được những kết quả nhất định.

Em cũng xin chân thành cảm ơn quý thầy cô trong Hội đồng chấm luận văn đã dành thời gian quý báu để xem xét, đánh giá và đưa ra những nhận xét xác đáng, giúp em có cơ hội nhìn nhận lại đề tài một cách toàn diện hơn và rút ra nhiều bài học kinh nghiệm quý giá.

Mặc dù đã nỗ lực hoàn thành tốt đồ án, nhưng với giới hạn về thời gian và năng lực, em khó tránh khỏi những thiếu sót nhất định. Kính mong nhận được những ý kiến đóng góp từ quý thầy cô và bạn bè để em có thể hoàn thiện hơn không chỉ đồ án tốt nghiệp mà còn trên chặng đường học tập và nghiên cứu sắp tới.

Xin trân trọng cảm ơn!

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan toàn bộ nội dung của đề án này do chính tôi thực hiện, tìm kiếm tài liệu, tham khảo từ nguồn tài liệu, triển khai thực nghiệm, thu thập và phân tích số liệu thực nghiệm như được trình bày trong báo cáo này là đúng sự thật. Không có sao chép từ bất cứ luận văn, đề án khác, tất cả những tham khảo và kế thừa đều được trích dẫn và tham chiếu đầy đủ. Tôi xin chịu trách nhiệm với lời cam đoan của mình.

SINH VIÊN THỰC HIỆN

Huỳnh Ngọc Huy

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

VOCs:	Volatile organic compounds
OVOCs:	Oxygenated VOCs
GC:	Gas Chromatography
FID:	Flame ionization detector
TCD:	Thermal Conductivity Detector
GHSV:	Gas Hourly Space Velocity
BET:	Brunauer – Emmett - Teller
XRD:	X – Ray Diffraction
IUPAC:	International Union of Pure and Applied Chemistry

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1: Sơ đồ nguyên lý quá trình phương pháp hấp phụ VOCs bằng than hoạt tính ^[3]	13
Hình 2: Sơ đồ nguyên lý quá trình phương pháp oxy hóa nhiệt (Thermal Oxidation); (a) RTO (Regenerative Thermal Oxidizer); (b) RCO (Recuperative Thermal Oxidizer) ^[3]	14
Hình 3: Sơ đồ nguyên lý quá trình phương pháp oxy hóa xúc tác (Catalytic Oxidation) ^[3]	15
Hình 4: Sơ đồ nguyên lý của cơ chế Mars–van Krevelen (MVK) ^[5]	17
Hình 5: Sơ đồ nguyên lý của cơ chế Langmuir–Hinshelwood	17
Hình 6: Vật liệu xúc tác MnO ₂	18
Hình 7: Cấu trúc tinh thể của α -MnO ₂	19
Hình 8: Cấu trúc tinh thể của β -MnO ₂	20
Hình 9: Cấu trúc tinh thể của γ -MnO ₂	20
Hình 10: Cấu trúc tinh thể của δ -MnO ₂	21
Hình 11: Cấu trúc tinh thể của λ -MnO ₂	21
Hình 12: Máy đo XRD	29
Hình 13: Nguyên tắc hoạt động của máy XRD	30
Hình 14: Quang phổ nhiễu xạ tia X	31
Hình 15: Hệ thiết bị xác định diện tích bề mặt riêng (ASAP 2020)	32
Hình 16: Các dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ và các loại mao quản xúc tác tương ứng	32
Hình 17: Đồ thị biểu diễn biến thiên của P/V(P ₀ -P) theo phương pháp BET	33
Hình 18: Sơ đồ hệ thống phản ứng tầng xúc tác cố định	34
Hình 19: Hệ thống sắc ký khí Gas Chromatography	35
Hình 20: Kết quả thu được từ đầu dò FID	37
Hình 21: Kết quả thu được từ đầu dò TCD	37
Hình 22: Giải đồ XRD của MnO ₂	39
Hình 23: Giải đồ XRD của MnO ₂ và 0.1Cu-MnO ₂	39
Hình 24: Giải đồ XRD của MnO ₂ và 0.1Cu-MnO ₂ (phóng đại từ 36.8°-38.2°)	40
Hình 25: Giải đồ XRD của 0.1Ni-MnO ₂	40
Hình 26: Giải đồ XRD của 0.1Ni-0.1Cu-MnO ₂	41
Hình 27: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ của xúc tác MnO ₂	41
Hình 28: Biểu đồ phân bố lỗ xốp của xúc tác MnO ₂	42
Hình 29: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ của xúc tác 0.1Ni-MnO ₂ , 0.1Cu-MnO ₂ , MnO ₂	42
Hình 30: Biểu đồ phân bố lỗ xốp của xúc tác 0.1Cu-MnO ₂ , 0.1Ni-MnO ₂ , MnO ₂	43
Hình 31: Biểu đồ hiệu quả của xúc tác MnO ₂	44
Hình 32: Biểu đồ hiệu quả của xúc tác MnO ₂ , 0.1Ni-MnO ₂ , 0.1Cu-MnO ₂ , 0.1Ni-0.1Cu-MnO ₂	45
Hình 33: Biểu đồ hiệu quả của xúc tác MnO ₂	46
Hình 34: Biểu đồ hiệu quả của xúc tác MnO ₂ , 0.1Cu-MnO ₂ , 0.1Ni-0.2Cu-MnO ₂	47

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1: Tác hại ngắn hạn của VOCs ^[3]	12
Bảng 2: Tác hại dài hạn của VOCs ^[3]	12
Bảng 3: Ưu nhược điểm của các phương pháp xử lý VOCs	15
Bảng 4: Hóa chất cần sử dụng	23
Bảng 5: Dụng cụ, thiết bị cần sử dụng	24
Bảng 6: Bề mặt riêng và phân bố mao quản của xúc tác MnO ₂ , 0.1Cu-MnO ₂ , 0.1Ni-MnO ₂	43
Bảng 7: Hiệu quả của xúc tác MnO ₂ , 0.1Ni-MnO ₂ , 0.1Cu-MnO ₂ , 0.1Ni-0.1Cu-MnO ₂	45
Bảng 8: Hiệu quả của xúc tác MnO ₂ , 0.1Cu-MnO ₂ , 0.1Ni-0.2Cu-MnO ₂	47

MỞ ĐẦU

Trong bối cảnh hiện nay, các vấn đề về ô nhiễm môi trường và sức khỏe con người đang ngày càng trở nên nghiêm trọng và nhận được sự quan tâm đặc biệt của xã hội. Sự gia tăng nhanh chóng của các hoạt động công nghiệp và sinh hoạt đã dẫn đến phát thải một lượng lớn các chất ô nhiễm vào môi trường, trong đó các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs – Volatile Organic Compounds) được xem là một trong những tác nhân nguy hại cần được ưu tiên kiểm soát.

VOCs là nhóm các hợp chất hữu cơ có khả năng bay hơi mạnh ở điều kiện thường, phổ biến như toluene, isopropanol (IPA), formaldehyde,... Các hợp chất này không chỉ là tiền chất gây ra hiện tượng mù quang hóa mà còn gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người do tính độc hại, mùi khó chịu và khả năng gây đột biến gen. Nhiều nghiên cứu cho thấy việc tiếp xúc lâu dài với VOCs, ngay cả ở nồng độ thấp, có thể gây kích ứng da, tổn thương mắt, ảnh hưởng đến hệ thần kinh và làm tăng nguy cơ mắc các bệnh nguy hiểm.

Hiện nay, nhiều phương pháp xử lý VOCs đã được nghiên cứu và áp dụng như hấp phụ, đốt nhiệt, xử lý sinh học và oxy hóa xúc tác. Tuy nhiên, các phương pháp này vẫn còn tồn tại những hạn chế nhất định về chi phí, hiệu suất cũng như điều kiện vận hành. Trong số đó, oxy hóa xúc tác được đánh giá là một hướng tiếp cận tiềm năng nhờ khả năng chuyển hóa VOCs thành các sản phẩm ít độc hại hơn ở điều kiện tương đối ôn hòa. Do đó, việc nghiên cứu và phát triển các hệ xúc tác hiệu quả, chi phí thấp nhằm nâng cao hiệu suất xử lý VOCs là vấn đề có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN HỢP CHẤT HỮU CƠ DỄ BAY HƠI VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ

1. Giới thiệu chung về hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) điển hình là Toluene và Ethyl acetate.

1.1 khái niệm

Hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (Volatile Organic Compounds - VOCs) là nhóm các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi tại nhiệt độ và áp suất phòng, thường xuất hiện ở thể khí trong môi trường. Chúng gồm một loạt các hợp chất hữu cơ như hydrocacbon, aldehyd, keton, rượu, este và các dẫn xuất của các chất này. VOCs có xuất xứ tự nhiên và được tạo ra từ các quá trình tự nhiên như từ các nguồn sinh học như rừng, đại dương, và núi lửa. Tuy nhiên, hầu hết VOCs cũng được tạo ra từ hoạt động con người và góp phần gây ô nhiễm không khí và môi trường.^[1]

Toluene (aromatics VOCs) là chất lỏng không màu, có mùi đặc trưng và Ethyl acetate (VOCs chứa oxy) cũng là chất lỏng không màu, có mùi trái cây. Là hai hợp chất VOCs điển hình thường dùng làm chất đại diện để đánh giá hoạt tính xúc tác.

Các loại hóa chất hữu cơ được sử dụng rộng rãi trong đời sống con người: Sơn, vecni và sáp đều chứa dung môi hữu cơ, cũng như nhiều sản phẩm làm sạch, khử trùng, mỹ phẩm, tẩy dầu mỡ và các sản phẩm trang trí. Tất cả các sản phẩm này đều giải phóng các hợp chất hữu cơ trong quá trình sử dụng.^[2]

Theo cấu trúc hóa học và nguồn phát thải, VOCs có thể được phân loại thành:

Hydrocarbon không no: ethylene, propylene...

Hydrocarbon thơm: toluene, benzene, xylene (BTX)

Oxygenated VOCs (OVOCs): etyl axetat, aldehyde, ketone, ester...

Chlorinated VOCs: dichloromethane, trichloroethylene...

VOC sinh học (BVOCs): isoprene, terpen phát thải từ thực vật.^[2]

1.2. Nguồn phát thải VOCs

VOCs bắt nguồn từ cả nguồn tự nhiên và nguồn nhân tạo:

- Nguồn tự nhiên: phát thải từ thực vật (isoprene, monoterpene), cháy rừng, phân hủy sinh học.
- Nguồn nhân tạo (chính):
 - Công nghiệp sơn – phủ bề mặt: VOCs bay hơi trong quá trình phun sơn, Sấy khô lớp phủ. Dung môi thường gặp như Toluene, Ethyl acetate, Butyl acetate.
 - Công nghiệp hóa chất và hóa dầu: Sản xuất dung môi hữu cơ, nhựa, cao su, polymer, Sơn, mực in. VOCs điển hình như Benzen, Toluene, Xylene, Styrene.
 - Giao thông vận tải, quá trình lưu trữ nhiên liệu (xăng dầu bay hơi): thành phần chính là Benzene, Toluene, Formaldehyde.^[3]

VOCs có nguồn phát thải đa dạng, trong đó các hoạt động công nghiệp, giao thông và sinh hoạt dân dụng là những nguồn phát thải chính cần được kiểm soát. Việc xác định rõ nguồn gốc phát thải VOCs là cơ sở quan trọng để lựa chọn công nghệ xử lý phù hợp và xây dựng các chiến lược quản lý môi trường hiệu quả. ^[3]

1.3 Ảnh hưởng của VOCs đến môi trường và sức khỏe

1.3.1. Tác hại đến sức khỏe con người

a. Tác hại ngắn hạn (phơi nhiễm cấp tính):

Biểu hiện	Mô tả
Kích ứng mắt, mũi, họng	Cay mắt, khô họng, ho
Nhức đầu, chóng mặt	Do ảnh hưởng đến hệ thần kinh trung ương
Buồn nôn, mệt mỏi	Khi hít phải ở nồng độ cao
Dị ứng da, phát ban	Một số VOCs gây kích ứng da khi tiếp xúc trực tiếp

Bảng 1: Tác hại ngắn hạn của VOCs ^[3]

b. Tác hại dài hạn (phơi nhiễm mãn tính):

Hệ cơ quan bị ảnh hưởng	Tác hại
Hệ thần kinh trung ương	Rối loạn trí nhớ, lo âu, trầm cảm
Gan và thận	Suy giảm chức năng, tổn thương tế bào
Phổi và hô hấp	Hen suyễn, viêm phế quản mãn tính
Ung thư	Một số VOCs là tác nhân gây ung thư (benzene, formaldehyde)
Hệ nội tiết và sinh sản	Rối loạn hormone, ảnh hưởng thai nhi

Bảng 2: Tác hại dài hạn của VOCs ^[3]

1.3.2. Tác hại đối với môi trường

Góp phần hình thành ozon tầng thấp (O₃)

- VOCs phản ứng với oxit nitơ (NO_x) dưới ánh sáng mặt trời → sinh ra O₃ tầng thấp.

- Gây ra hiện tượng khói mù quang hóa (photochemical smog) ở đô thị.

Ô nhiễm không khí

- Là thành phần chính trong PM2.5, mùi độc hại, khí độc thứ cấp.
- Làm giảm chất lượng không khí, ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe cộng đồng.

Ảnh hưởng sinh thái

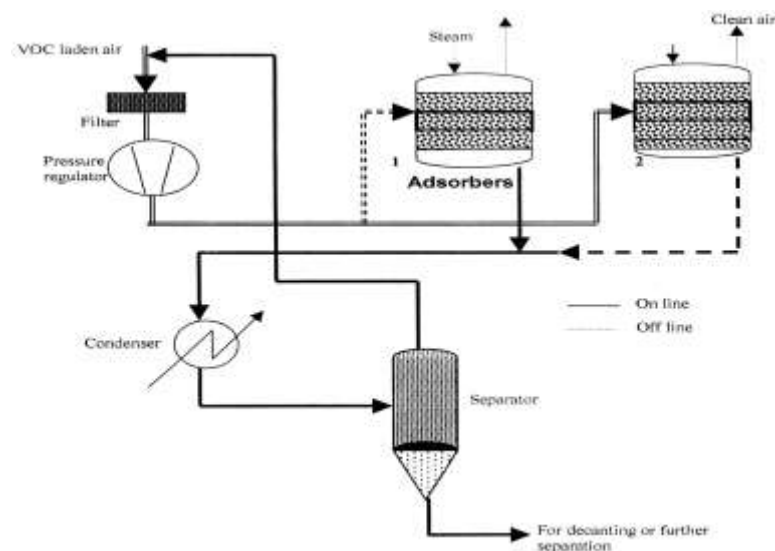
- VOCs gây độc cho vi sinh vật, thực vật, động vật hoang dã.
- Làm giảm đa dạng sinh học ở khu vực bị ô nhiễm. ^[4]

2. Các phương pháp xử lý VOCs

Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi được tạo ra từ nhiều nguồn khác nhau và tồn tại mọi nơi trong không khí, nhiều nhất là các nhà máy sản xuất công nghiệp. Điều này khiến cho việc tìm một phương pháp xử lý VOCs duy nhất trở nên khó khăn. Cho đến khi chúng ta tìm ra cách tạo dựng được sản phẩm mà không hình thành VOCs, các ngành công nghiệp cần phải xử lý VOCs sau khi chúng được sử dụng hoặc phát sinh. ^[3]

2.1. Hấp phụ

Hấp phụ là phương pháp phổ biến để loại bỏ VOC khỏi khí bằng cách gắn các phân tử VOC lên bề mặt chất rắn xốp như than hoạt tính, silica gel hoặc zeolit. Than hoạt tính được sử dụng rộng rãi nhờ diện tích bề mặt riêng cao, chi phí hợp lý và tái sinh dễ dàng. ^[3]



Hình 1: Sơ đồ nguyên lý quá trình phương pháp hấp phụ VOCs bằng than hoạt tính ^[3]

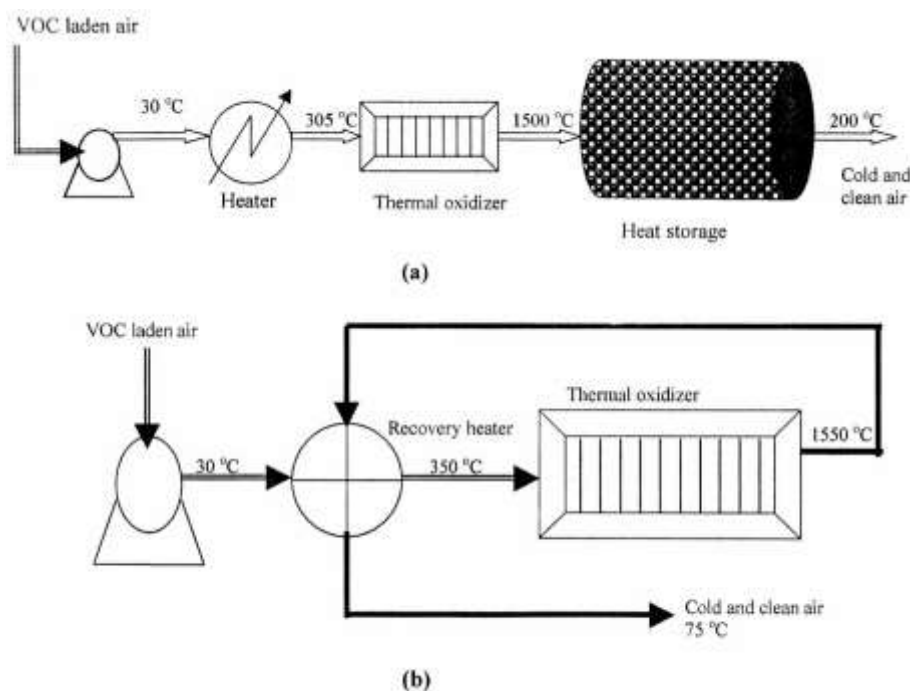
Hấp phụ là phương pháp hiệu quả trong xử lý dòng khí VOCs có nồng độ thấp đến trung bình khoảng (~10 – 2000ppm), nhờ khả năng giữ lại các phân tử ô nhiễm trên bề mặt vật liệu xốp như than hoạt tính hoặc zeolit. Phương pháp này cho phép vận hành linh

hoạt, có thể thu hồi hoặc tái sinh chất hấp phụ, đồng thời dễ tích hợp vào hệ thống xử lý khí thải hiện hữu.

Tuy nhiên, hiệu quả hấp phụ bị ảnh hưởng đáng kể bởi nhiệt độ và độ ẩm, đòi hỏi điều kiện vận hành ổn định. Chất hấp phụ cần được tái sinh định kỳ để tránh bão hòa, và một số vật liệu như than hoạt tính có nguy cơ gây cháy nổ. Ngoài ra, một số VOCs có thể hấp phụ quá mạnh, gây khó khăn trong quá trình giải hấp và thu hồi.^[4]

2.2. Phương đốt cháy không có xúc tác

- Thiết bị: Thermal oxidizer, regenerative thermal oxidizer (RTO).

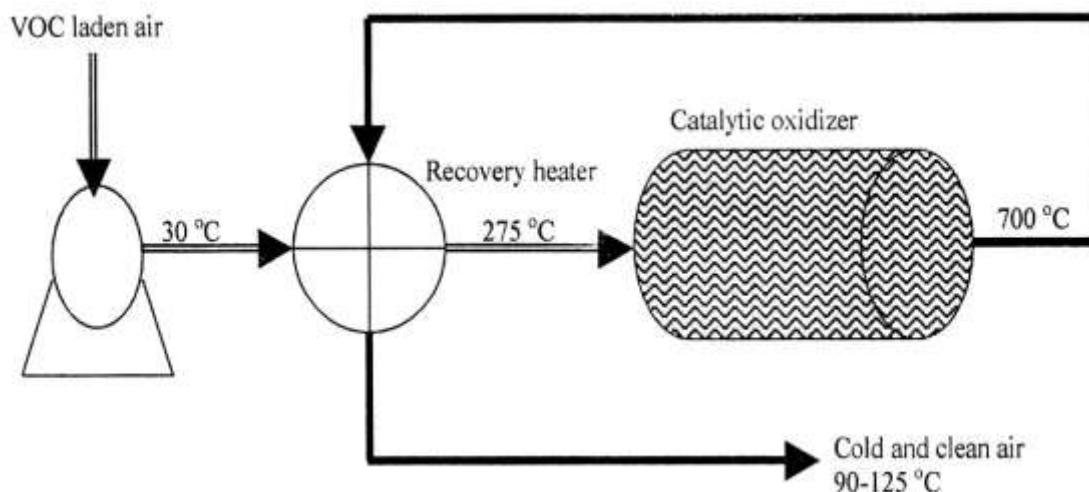


Hình 2: Sơ đồ nguyên lý quá trình phương pháp oxy hóa nhiệt (Thermal Oxidation);
(a) RTO (Regenerative Thermal Oxidizer); (b) RCO (Recuperative Thermal Oxidizer)
[3]

Nguyên lý: Đốt VOCs ở 700–1000 °C trong buồng đốt có thời gian lưu 0,5–1 s. Ứng dụng cho nguồn khí thải có nồng độ VOCs trung bình – cao (~2000 – 20000ppm). Dựa trên việc đốt VOCs ở nhiệt độ cao (700–1000 °C) để chuyển thành CO₂ và H₂O.^[4]

2.3. Đốt cháy có xúc tác

Thiết bị: Buồng phản ứng xúc tác (honeycomb ceramic coated catalyst).



Hình 3: Sơ đồ nguyên lý quá trình phương pháp oxy hóa xúc tác (Catalytic Oxidation) [3]

Nguyên lý: VOCs bị oxy hóa trên bề mặt xúc tác dị thể (Pt, Pd, MnO₂, CuO) ở nhiệt độ 200–400 °C, tạo CO₂ và H₂O. Điều kiện không khí phải sạch bụi và sulfur để tránh “ngộ độc” xúc tác. Phương pháp này sử dụng chất xúc tác (kim loại quý, oxit kim loại) để oxy hóa VOCs thành CO₂ và H₂O ở nhiệt độ thấp (200–400 °C). [4]

2.4. So sánh ưu – nhược điểm

Phương pháp	Ưu điểm	Nhược điểm
Hấp phụ	Hiệu quả ở nồng độ thấp, vận hành đơn giản	Cần tái sinh, vật liệu dễ bão hòa
Đốt cháy không có xúc tác	Hiệu quả cao, xử lý VOC phức tạp	Nhiệt độ cao, tiêu tốn nhiều năng lượng
Đốt cháy có xúc tác	Nhiệt độ thấp, hiệu quả cao, thân thiện với môi trường	Phụ thuộc chất xúc tác

Bảng 3: Ưu nhược điểm của các phương pháp xử lý VOCs

3. Xúc tác oxy hóa hoàn toàn VOCs

- Oxi hóa hoàn toàn VOCs là quá trình chuyển hóa các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) thành các sản phẩm không độc: CO₂, H₂O (VD: $C_6H_5CH_3 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$)

- Phản ứng chỉ xảy ra hiệu quả nhờ xúc tác oxy hóa, cho phép:

Nhiệt độ phản ứng thấp hơn (200–400°C) so với đốt nhiệt thông thường (>700°C).

Hiệu suất chuyển hóa cao, >95%.

Tiết kiệm năng lượng, giảm chi phí vận hành

- Hợp chất VOCs điển hình – Toluene

Toluene là một hợp chất hydrocacbon thơm. Đây là một chất lỏng trong suốt, có mùi, không tan trong cồn, ether, acetone và hầu hết các dung môi hữu cơ khác, tan ít trong nước.

Công thức hóa học

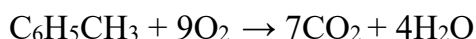
Toluen có công thức là C_7H_8 . Toluen còn có các tên gọi khác nhau đó là metylbenzen hay phenylmetan, Toluol, ...

Tỷ trọng của Toluen: 0.8669 g/cm^3 .

Độ hoà tan trong nước của Toluen: 0.053 g/100 mL ($20\text{-}25^\circ\text{C}$).

Nhiệt độ sôi của Toluene: 110.6°C .

Toluene chủ yếu được dùng làm dung môi hòa tan nhiều loại vật liệu như sơn, mực in, chất hóa học, cao su, mực in, chất kết dính,... . Toluene là một hợp chất VOCs điển hình, với hầu hết các tác hại phổ biến của VOCs đều hiện diện trong nó.



- Hợp chất VOCs điển hình – Etyl axetat

Là dung môi hữu cơ dễ bay hơi, mùi thơm nhẹ trái cây, dễ cháy, tan trong nhiều dung môi hữu cơ, tan hạn chế trong nước

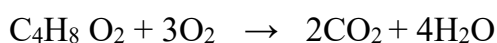
- Công thức $C_4H_8O_2$

- Nhiệt độ sôi : 77°C

- Áp suất hơi cao, do đó phát thải VOCs mạnh trong điều kiện bình thường.

- Ít độc nhưng vẫn gây kích ứng và tác động thần kinh

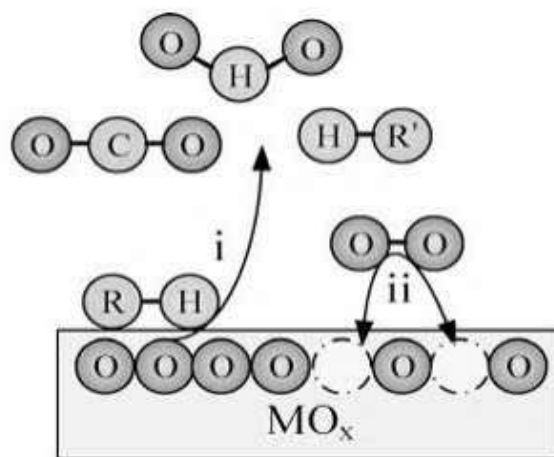
Chủ yếu được dùng làm dung môi hòa tan nhiều loại vật liệu như sơn, mực in, chất hóa học, cao su, mực in, chất kết dính,....



3.1. Cơ chế oxi hóa xúc tác

Hai cơ chế chính thường được mô tả:

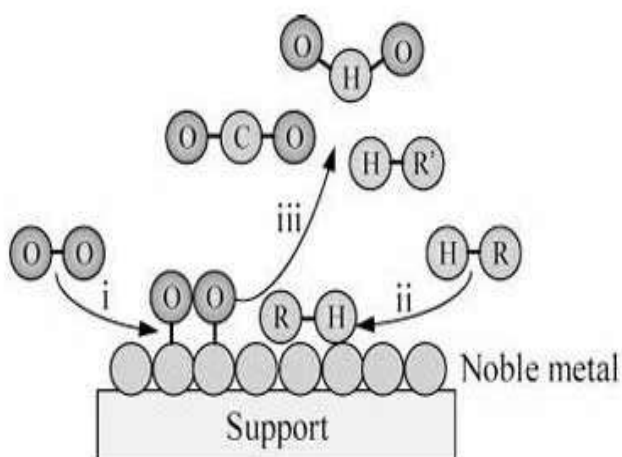
Cơ chế Mars–van Krevelen (MvK): VOC phản ứng với oxy mạng tinh thể của xúc tác → tạo sản phẩm oxy hóa và để lại vị trí khuyết; sau đó oxy khí tái bổ sung vào mạng.



Hình 4: Sơ đồ nguyên lý của cơ chế Mars–van Krevelen (MVK) ^[5]

1. Các phân tử VOC (RH) bị oxi hóa bởi oxy bề mặt, sau đó tạo ra khiếm khuyết oxy; tức là tâm kim loại bị khử.
2. Khiếm khuyết oxy được bù lại khi tâm kim loại được oxi hóa trở lại.

Cơ chế Langmuir–Hinshelwood (L–H): VOC và O₂ đồng hấp phụ lên bề mặt xúc tác, sau đó phản ứng tạo CO₂ và H₂O.



Hình 5: Sơ đồ nguyên lý của cơ chế Langmuir–Hinshelwood

O₂ phân ly tạo O trên bề mặt các tâm kim loại quý.

VOCs (RH) được hấp phụ lên bề mặt kim loại quý mà không bị phân ly.

Nguyên tử O tấn công phân tử RH đã hấp phụ để tạo CO₂, H₂O, và VOCs mới (R'H). VOCs mới R'H tiếp tục đi vào chu trình phản ứng tiếp theo.

Các xúc tác hiệu quả phải có khả năng cung cấp oxy linh động, hoạt hóa O₂ và phân tán pha hoạt tính tốt. ^[5]

3.2. Các nhóm xúc tác thường sử dụng (kim loại quý, oxit chuyển tiếp, perovskite...)

- Kim loại quý: Pt, Pd, Au – cho hoạt tính cao nhưng giá thành đắt.
- Oxit chuyển tiếp: MnO_2 , Co_3O_4 , CuO , NiO – rẻ, hoạt tính tốt, có thể thay thế kim loại quý.
- Perovskite (ABO_3): LaMnO_3 , LaCoO_3 – độ linh động oxy cao, bền nhiệt tốt.
- Vật liệu hỗ trợ: Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 giúp phân tán pha hoạt tính và tăng diện tích bề mặt.

4. Hệ xúc tác MnO_2

Mangan là nguyên tố đa hoá trị nên oxit mangan tồn tại ở nhiều dạng khác nhau như MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 ,... và bền nhất là MnO_2 . MnO_2 là một chất oxy hóa mạnh, có khả năng xúc tác trong nhiều phản ứng hóa học. Trong tự nhiên khoáng vật chính của mangan là hausmannite (Mn_3O_4), pyrolusit (MnO_2) và manganite (MnOOH).^[8]



Hình 6: Vật liệu xúc tác MnO_2

Cho đến nay, người ta đã tìm thấy được rất nhiều dạng cấu trúc của tinh thể MnO_2 , có thể kể đến như: α - MnO_2 , β - MnO_2 , γ - MnO_2 , λ - MnO_2 ,... Tùy thuộc vào phương pháp điều chế có thể thu được các dạng khác nhau.

- Độ bền nhiệt động và hình thái học

Độ bền nhiệt động: β - MnO_2 bền vững nhất ở nhiệt độ phòng, nhưng các dạng khác như γ - MnO_2 và α - MnO_2 có thể có tính chất xúc tác đặc biệt trong các điều kiện khác nhau.

Hình thái học: MnO_2 có thể được điều chế thành các cấu trúc nano như nanorods, nanowires, và nanospheres, giúp tăng diện tích bề mặt và hiệu suất xúc tác.^[7]

4.1. Đặc điểm cấu trúc và tính chất của MnO_2

MnO_2 là một trong những oxit kim loại chuyển tiếp có khả năng oxy hóa mạnh nhờ:

- Nhiều dạng cấu trúc tinh thể (α -, β -, γ -, δ - MnO_2) với kênh và hốc kích thước khác nhau.

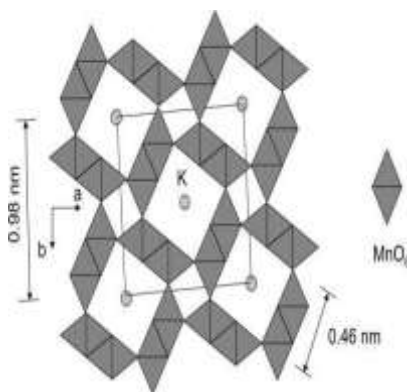
- Có khả năng thay đổi hóa trị linh hoạt $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, thuận lợi cho cơ chế MvK.
- Diện tích bề mặt lớn, khả năng hấp phụ oxy và giải phóng oxy tốt.
- Giá thành rẻ, thân thiện môi trường.

$\alpha\text{-MnO}_2$

Cấu trúc: Cấu trúc $\alpha\text{-MnO}_2$ được đặc trưng bởi các đơn vị octahedral MnO_6 chia sẻ các đỉnh và cạnh tạo thành các kênh rộng trong mạng lưới tinh thể.

Đặc điểm: Dạng này có cấu trúc tunnel với các kênh rộng, cho phép các ion và phân tử di chuyển dễ dàng, làm cho nó hữu ích trong các ứng dụng lưu trữ năng lượng và xúc tác.

Những đặc điểm này giúp $\alpha\text{-MnO}_2$ thể hiện hoạt tính xúc tác vượt trội trong phản ứng oxy hóa VOCs, đặc biệt ở nhiệt độ thấp đến trung bình, với khả năng hấp phụ, hoạt hóa oxy và chuyển hóa VOCs hiệu quả hơn các pha còn lại. [8]



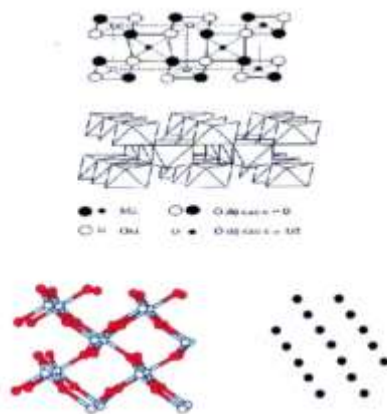
Hình 7: Cấu trúc tinh thể của $\alpha\text{-MnO}_2$

$\beta\text{-MnO}_2$

Cấu trúc: $\beta\text{-MnO}_2$ có cấu trúc tinh thể ổn định, hệ tunneling 1×1 hẹp ($< 3 \text{ \AA}$),

Đặc điểm: Phù hợp cho các ứng dụng lưu trữ ion nhưng không hỗ trợ tốt cho phân tử VOCs kích thước lớn.

Mặc dù $\beta\text{-MnO}_2$ sở hữu độ bền nhiệt cao và tinh thể ổn định, nhưng khả năng xử lý VOCs thường thấp hơn nhiều so với các pha khác như α , γ hoặc $\delta\text{-MnO}_2$. [7]

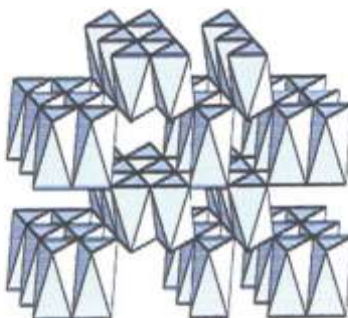


Hình 8: Cấu trúc tinh thể của β - MnO_2

γ - MnO_2

Cấu trúc: γ - MnO_2 là một đồng thể (polymorph) của MnO_2 , có cấu trúc tinh thể không tuần hoàn (defective and intergrowth structure), được xem là sự xen kẽ của hai pha β - MnO_2 và R- MnO_2 (ramsdellite).

Đặc điểm: γ - MnO_2 là một pha oxit mangan có cấu trúc mesoporous và mật độ lỗ trống oxy cao, giúp tăng khả năng hấp phụ và hoạt hóa phân tử oxy trên bề mặt. Nhờ khả năng khử oxy tốt ở nhiệt độ thấp và hỗ trợ hiệu quả cho cơ chế Mars-van Krevelen, γ - MnO_2 thể hiện hoạt tính xúc tác cao trong quá trình oxy hóa VOCs. Nghiên cứu cho thấy γ - MnO_2 có thể đạt hiệu suất chuyển hóa formaldehyde gần 100% ở 155 °C, vượt trội hơn so với các pha khác như β - MnO_2 hay α - MnO_2 . [8]



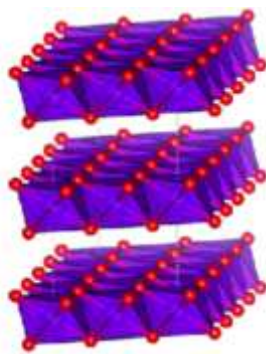
Hình 9: Cấu trúc tinh thể của γ - MnO_2

δ - MnO_2

Cấu trúc: δ - MnO_2 là dạng lớp tầng (layered structure), nơi các đơn vị MnO_6 octahedron xếp cạnh nhau tạo thành các lớp, xen giữa các lớp là cation (Li^+ , Na^+ , K^+) và phân tử nước.

Đặc điểm: Cấu trúc này tạo nên diện tích bề mặt lớn ($>100 \text{ m}^2/\text{g}$) cùng thể tích lỗ xốp cao, thuận lợi cho hấp phụ phân tử VOCs và khuếch tán khí. δ - MnO_2 có hiệu suất oxy

hóa VOCs vượt trội, đặc biệt là toluene, đứng cao hơn α và β , chỉ sau γ - MnO_2 nhờ khả năng hỗ trợ hữu hình quan trọng trong thuyết Mars-van Krevelen.

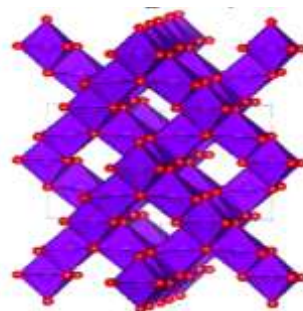


Hình 10: Cấu trúc tinh thể của δ - MnO_2

λ - MnO_2

Cấu trúc: λ - MnO_2 thuộc nhóm cấu trúc spinel (Mn_3O_4 -like), với khung tinh thể 3 chiều (3D porous framework) bao gồm các MnO_6 octahedron ghép khít, tạo nên mạng lưới rỗng (mesoporosity).

Đặc điểm: λ - MnO_2 cho thấy khả năng oxy hóa VOCs hiệu quả ở nhiệt độ thấp, nhờ tối ưu hấp phụ và hoạt hóa tốt, là vật liệu xúc tác tiềm năng thay thế xúc tác kim loại quý.



Hình 11: Cấu trúc tinh thể của λ - MnO_2

4.2. Vai trò của các kim loại chuyển tiếp Ni, Cu trong việc tăng cường hiệu quả xúc tác của MnO_2

Ni và Cu khi pha tạp vào MnO_2 thường mang lại các lợi ích:

- Tạo khuyết oxy nhiều hơn $\rightarrow$ tăng khả năng hoạt hóa oxy.
- Tăng tính dẫn điện và khả năng chuyển electron.

- Phân tán đồng đều pha MnO_2 , tăng diện tích bề mặt.
- Tạo ra các cặp oxi hóa khử $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ hoặc $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ hỗ trợ quá trình oxy hóa VOCs.
- Cải thiện độ bền nhiệt và chống nhiễm độc xúc tác.

Vì vậy hệ Mn–Ni–Cu được nghiên cứu nhiều cho oxi hóa toluene và ethyl acetate và VOCs khác.

4.3. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước

- Trên thế giới: Nhiều nhóm nghiên cứu tập trung tổng hợp MnO_2 và MnO_2 -doped Ni/Cu theo các phương pháp sol–gel, hydrothermal, precipitation. Các công bố gần đây cho thấy xúc tác Mn–Cu và Mn–Ni có hoạt tính cao trong oxi hóa toluene ở 200–300 °C.
- Trong nước: Các nghiên cứu chủ yếu tập trung vào vật liệu oxit chuyển tiếp giá rẻ (MnO_2 , Co_3O_4). Một số nhóm đã nghiên cứu MnO_2 dạng α và γ cho oxi hóa ethanol, toluene nhưng vẫn còn hạn chế so với quốc tế về số lượng và độ sâu nghiên cứu. MnO_2 pha tạp Ni/Cu là hướng còn tiềm năng

5. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu của luận văn

Mục tiêu:

- Tổng hợp và khảo sát hệ xúc tác MnO_2 pha tạp Ni và Cu.
- Đánh giá hoạt tính xúc tác trong phản ứng oxi hóa hoàn toàn Toluene.
- Phân tích cấu trúc – tính chất (XRD, BET, ...) và mối liên hệ với hoạt tính.

Nội dung nghiên cứu gồm:

1. Tổng hợp vật liệu MnO_2 và MnO_2 pha tạp Ni, Cu.
2. Đặc trưng vật liệu bằng các phương pháp: XRD, BET,...
3. Đánh giá khả năng xúc tác oxi hóa Toluene và Ethyl acetate trong điều kiện thực nghiệm.
4. Phân tích ảnh hưởng của cấu trúc, pha tạp kim loại đến hoạt tính xúc tác.
5. Đề xuất cơ chế và so sánh với các nghiên cứu đã công bố.

CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Dụng cụ và hóa chất

1.1. Hóa chất

Tên hóa chất	Ký hiệu	CAS	Nguồn gốc	Mức độ nguy hiểm
Potassium permanganate	KMnO ₄	7722-64-7	USA	Trung bình
Manganese(II) nitrate hexahydrate	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	20694-39-7	USA	Trung Bình
Niken(II) nitrat hexahydrat	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O		USA	Trung bình
Copper(II) nitrate trihydrat	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O		USA	Trung bình
Potassium hydroxide	KOH		Việt Nam	Trung bình
Khí Heli 99,99%	He	7440-59-7	Việt Nam	Không
Khí Nitơ 99,99%	N ₂	7727-37-9	Việt Nam	Không
Khí Hydro	H ₂	1333-74-0	Việt Nam	Không

Bảng 4: Hóa chất cần sử dụng

1.2. Dụng cụ, thiết bị cần chuẩn bị cho quá trình tổng hợp một vật liệu xúc tác

STT	Tên dụng cụ	Số lượng	Công dụng
1	Cốc thủy tinh 500mL	2	Đựng các dung dịch
2	Ống đong 100mL	1	Đong nước cất
3	Cân phân tích	1	Cân mẫu
4	Máy khuấy từ gia nhiệt	1	Khuấy đều dung dịch
5	Con từ	1	Khuấy đều dung dịch

6	Buret	1	Dùng để chuẩn độ dung dịch
7	Máy hút chân không	1	Lọc mẫu
8	Giấy lọc	2	Lọc mẫu
9	Tủ sấy	1	Sấy khô mẫu
10	Cối nghiền	1	Nghiền mẫu
11	Chày nghiền	1	Nghiền mẫu
12	Lò nung	1	Nung mẫu
13	Hộp đựng nhựa	1	Đựng mẫu xúc tác
14	Bao đựng mẫu	1	Đựng mẫu xúc tác
15	Nhãn dán	2	Ký hiệu mẫu xúc tác

Bảng 5: Dụng cụ, thiết bị cần sử dụng

2. Quy trình tổng hợp xúc tác

Quy trình tổng hợp xúc tác (catalyst synthesis procedure) là tập hợp các bước từ chuẩn bị tiền chất, tạo pha hoạt tính, mang tải, xử lý nhiệt – hóa để tạo ra vật liệu xúc tác có cấu trúc, diện tích bề mặt và tính chất phù hợp cho phản ứng mong muốn.

2.1. Phương pháp tổng hợp

2.1.1. Vật liệu xúc tác MnO₂

a. Quy trình

1. Chuẩn bị dụng cụ:

- 2 cốc thủy tinh 500mL
- 1 ống đong 100mL

2. Đong nước:

- Đong 100mL nước cất cho mỗi cốc

3. Thêm hóa chất:

- Cốc 1: Thêm 0.395 gram KMnO_4
- Cốc 2: Thêm 0.93 gram $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

4. Khuấy dung dịch:

- Sử dụng máy khuấy từ để khuấy đều cả 2 cốc

5. Chuẩn bị phản ứng:

- Đổ dung dịch KMnO_4 vào buret.
- Nhỏ từ từ dung dịch KMnO_4 vào cốc chứa $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ với tốc độ nhỏ giọt từ 30-40 giọt/phút và nhỏ thêm từ từ cùng lúc KOH vào để điều chỉnh $\text{pH} \sim 4$.
- Giữ máy khuấy từ hoạt động liên tục với tốc độ 200-300 vòng/phút
- Khi nhỏ giọt hết dung dịch KMnO_4 , cho thêm vào buret 50ml nước cất để tráng và nhỏ từ từ tiếp tục vào cốc 2 để hết dung dịch KMnO_4 .

6. Lắng và lọc:

- Sau khi phản ứng hoàn tất, để dung dịch lắng trong vòng 30 phút đến 1 tiếng
- Lọc kết tủa bằng máy hút chân không và giấy lọc

7. Sấy mẫu:

- Đặt kết tủa vào tủ sấy, điều chỉnh nhiệt độ từ 100°C đến 110°C
- Sấy cho đến khi mẫu khô hoàn toàn (thời gian khoảng 16 tiếng)

Sấy để loại bỏ nước tự do hoặc nước tinh khiết: Tăng độ chính xác trong phản ứng hóa học, tránh phản ứng phụ do nước, đảm bảo tính ổn định và tinh khiết của sản phẩm.

8. Nghiền mẫu:

- Lấy mẫu ra để nguội
- Nghiền mịn mẫu

9. Nung mẫu:

- Cho mẫu vào cốc nung
- Điều chỉnh tốc độ gia nhiệt $1^\circ\text{C}/\text{phút}$
- Nung ở 400°C trong vòng 4 giờ

Nung để phân hủy muối nitrat thu được oxit kim loại, loại bỏ tạp chất hữu cơ, hình thành cấu trúc tinh thể, tăng tính chất vật lý.

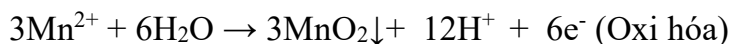
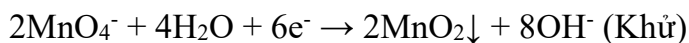
10. Thu mẫu:

- Sau khi nung, để nguội sau đó thu mẫu vào ống đựng và dán nhãn tên mẫu

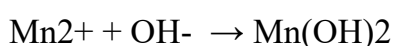
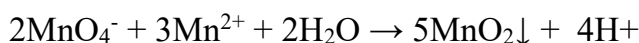
b. Phản ứng xảy ra trong quá trình tổng hợp $\text{MnO}_2\text{-KOH}$ (pH~4)

Phản ứng trong quy trình tổng hợp $\text{MnO}_2\text{-KOH}$ (pH~4) bằng phương pháp nhỏ giọt dung dịch KMnO_4 vào cốc chứa $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ xảy ra như sau:

Phản ứng của quy trình tổng hợp



Phản ứng tổng:



2.1.2. Tổng hợp vật liệu xúc tác $0.1\text{Ni-}0.1\text{Cu-MnO}_2$

a. Quy trình

1. Chuẩn bị dụng cụ:

- 2 cốc thủy tinh 500mL
- 1 ống đong 100mL

2. Đong nước:

- Đong 100mL nước cất cho mỗi cốc

3. Thêm hóa chất:

- Cốc 1: Thêm 0.395 gram KMnO_4
- Cốc 2: Thêm 0.93 gram $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ và 0.18 gram $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ và 0.15 gram $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

4. Khuấy dung dịch:

- Sử dụng máy khuấy từ để khuấy đều cả 2 cốc

5. Chuẩn bị phản ứng:

- Đổ dung dịch KMnO_4 vào buret.
- Nhỏ từ từ dung dịch KMnO_4 vào cốc chứa $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ với tốc độ nhỏ giọt từ 30-40 giọt/phút và nhỏ thêm từ từ cùng lúc KOH vào để điều chỉnh pH~4.
- Giữ máy khuấy từ hoạt động liên tục với tốc độ 200-300 vòng/phút
- Khi nhỏ giọt hết dung dịch KMnO_4 , cho thêm vào buret 50ml nước cất để tráng và nhỏ từ từ tiếp tục vào cốc 2 để hết dung dịch KMnO_4 .

6. Lắng và lọc:

- Sau khi phản ứng hoàn tất, để dung dịch lắng trong vòng 30 phút đến 1 tiếng
- Lọc kết tủa bằng máy hút chân không và giấy lọc

7. Sấy mẫu:

- Đặt kết tủa vào tủ sấy, điều chỉnh nhiệt độ từ 100°C đến 110°C
- Sấy cho đến khi mẫu khô hoàn toàn (thời gian khoảng 16 tiếng)

Sấy để loại bỏ nước tự do hoặc nước tinh khiết: Tăng độ chính xác trong phản ứng hóa học, tránh phản ứng phụ do nước, đảm bảo tính ổn định và tinh khiết của sản phẩm.

8. Nghiền mẫu:

- Lấy mẫu ra để nguội
- Nghiền mịn mẫu

9. Nung mẫu:

- Cho mẫu vào cốc nung
- Điều chỉnh tốc độ gia nhiệt 1°C/phút
- Nung ở 400°C trong vòng 4 giờ

Nung để phân hủy muối nitrat thu được oxit kim loại, loại bỏ tạp chất hữu cơ, hình thành cấu trúc tinh thể, tăng tính chất vật lý.

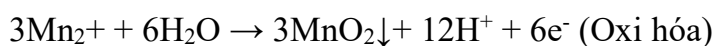
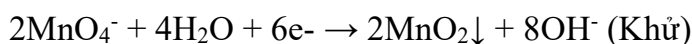
10. Thu mẫu:

- Sau khi nung, để nguội sau đó thu mẫu vào ống đựng và dán nhãn tên mẫu

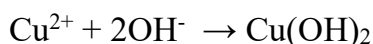
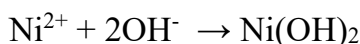
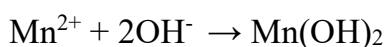
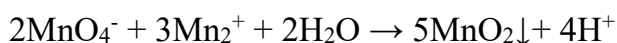
b. Phản ứng xảy ra trong quá trình tổng hợp 0.1Ni-0.1Cu-MnO₂-KOH (pH~4)

Phản ứng trong quy trình tổng hợp 0.1Ni-0.1Cu-MnO₂-KOH (pH~4) bằng phương pháp nhỏ giọt dung dịch KMnO₄ vào cốc chứa Ni(NO₃)₂ và Cu(NO₃)₂ và Mn(NO₃)₂ xảy ra như sau:

Phản ứng của quy trình tổng hợp



Phản ứng tổng:



2.2. Xử lý nhiệt và hoạt hóa xúc tác

2.2.1. Xử lý nhiệt

- Khái niệm: Xử lý nhiệt là quá trình nung vật liệu xúc tác ở nhiệt độ cao, thường trong không khí hoặc môi trường có kiểm soát (N_2 , O_2 , Ar), nhằm tạo pha tinh thể ổn định, loại bỏ tạp chất và phát triển cấu trúc bề mặt thích hợp cho xúc tác hoạt động.

- Các mục đích chính:

- Loại bỏ dung môi và chất hữu cơ
- Tạo pha tinh thể mong muốn
- Ổn định cấu trúc xúc tác
- Chính sửa trạng thái oxi hóa ban đầu

- Các thông số quan trọng của xử lý nhiệt

- Nhiệt độ nung (T): yếu tố quyết định pha tinh thể và mức độ kết tinh.
- Tốc độ tăng nhiệt: quá nhanh sẽ gây nứt, sụp mao quản.
- Thời gian giữ nhiệt: ảnh hưởng đến kích thước hạt.
- Môi trường khí: khí trơ, oxy, không khí, hay khử nhẹ (H_2 loãng).

2.2.2. Hoạt hóa xúc tác

- Khái niệm: Hoạt hóa xúc tác là quá trình xử lý xúc tác để đưa nó về trạng thái hoạt động tối ưu, thường thực hiện ngay trước khi sử dụng trong phản ứng. Mỗi loại xúc tác sẽ có quy trình hoạt hóa khác nhau: oxy hóa, khử, thổi khí, hoặc kết hợp nhiều giai đoạn.

- Mục đích của hoạt hóa:

- Thiết lập trạng thái oxi hóa phù hợp
- Loại bỏ tạp chất bề mặt
- Tái cấu trúc bề mặt hoạt tính

3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

3.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)



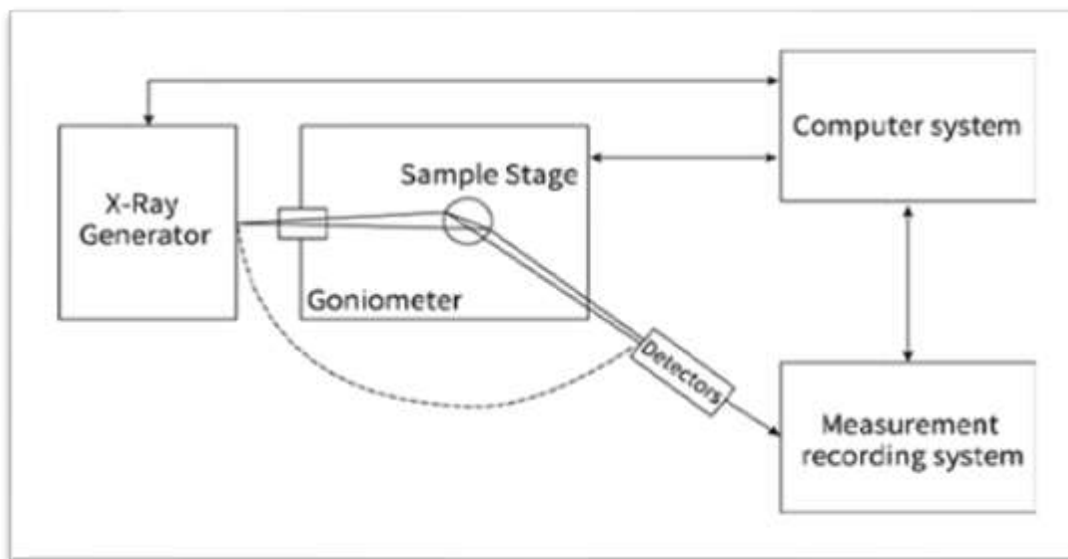
Hình 12: Máy đo XRD

Phương pháp nhiễu xạ tia X là một trong những phương pháp hiệu quả để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu. Phương pháp này có thể xác định các hợp chất hóa học từ cấu trúc tinh thể của chúng chứ không phải từ thành phần của các nguyên tố hóa học. Điều này có nghĩa là có thể xác định được các hợp chất (hoặc pha) khác nhau có cùng thành phần. Các phương pháp nhiễu xạ bao gồm nhiễu xạ tia X, nhiễu xạ electron và nhiễu xạ neutron. Nhiễu xạ tia X của tinh thể được phát hiện vào năm 1912, và kể từ đó nó đã trở thành kỹ thuật được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi nhất để xác định đặc tính vật liệu. Phương pháp nhiễu xạ tia X có thể được phân thành hai loại: quang phổ và chụp ảnh. Kỹ thuật quang phổ được gọi là phép đo nhiễu xạ bột tia X, hoặc đơn giản là phép đo nhiễu xạ tia X (XRD), là phương pháp nhiễu xạ được sử dụng rộng rãi nhất.

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 $0,1^\circ/\text{phút}$.^[18]

Quy trình thực hiện

- Bước 1: Chuẩn bị mẫu vật (thường là bột hoặc tấm tinh thể).
- Bước 2: Chiếu tia X có bước sóng xác định lên mẫu.
- Bước 3: Ghi lại cường độ tia X tán xạ tại các góc khác nhau (2θ).
- Bước 4: Phân tích phổ nhiễu xạ để xác định các vị trí cực đại (đỉnh) và từ đó suy ra khoảng cách mạng tinh thể, kiểu mạng, cấu trúc tinh thể.



Hình 13: Nguyên tắc hoạt động của máy XRD

Theo nguyên lý cấu tạo tinh thể, mạng tinh thể được xây dựng từ các nguyên tử hay ion phân. Theo nguyên lý cấu tạo tinh thể, mạng tinh thể được hình thành từ các nguyên tử hoặc ion sắp xếp có trật tự theo quy luật xác định trong không gian ba chiều. Khi một chùm tia X chiếu tới tinh thể, các mặt phẳng nguyên tử trong mạng tinh thể sẽ đóng vai trò như một hệ cách tử nhiễu xạ. Các nguyên tử hoặc ion bị kích thích bởi tia X sẽ trở thành các tâm phát tán sóng, tạo nên hiện tượng nhiễu xạ.^[18]

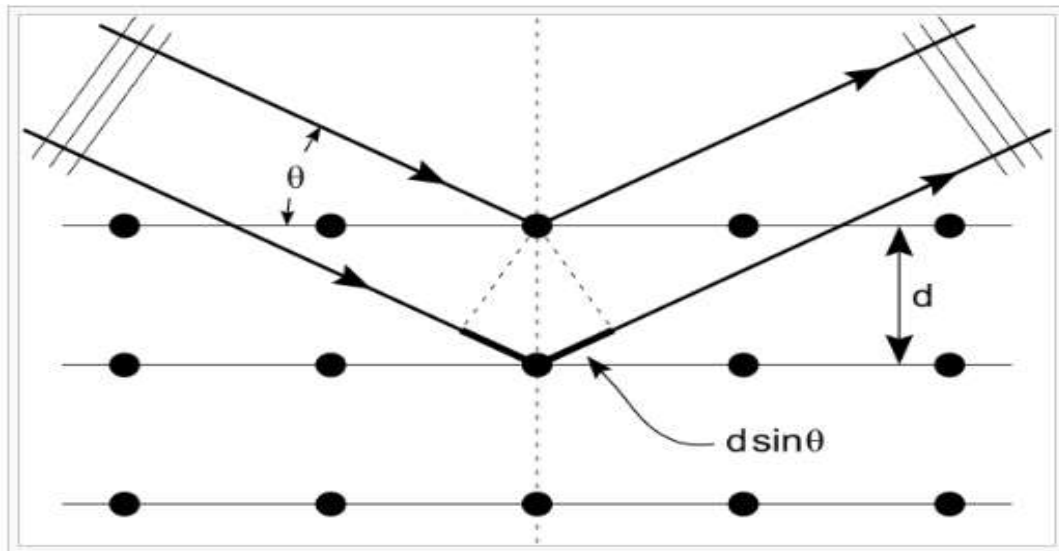
Các nguyên tử này thường phân bố trên các mặt phẳng song song. Khi tia X phản xạ trên các mặt phẳng đó, hiệu quang trình – độ lệch đường đi giữa hai tia phản xạ từ hai mặt phẳng kế tiếp - được xác định bởi công thức

$$\Delta = 2 \times d \times \sin\theta$$

- Trong đó: d : là khoảng cách giữa hai mặt phẳng song song
 - Δ : là góc giữa chùm tia X và mặt phẳng phản xạ
 - $\sin\theta$: là hiệu quang trình của hai tia phản xạ
 - Để xảy ra hiện tượng giao thoa tăng cường (các sóng phản xạ cùng pha), hiệu quang trình Δ phải bằng bội số nguyên của bước sóng λ :
- $$2 \times d \times \sin\theta = n \times \lambda$$

Đây là phương trình Bragg (hay còn gọi là hệ thức Vulf-Bragg), là cơ sở lý thuyết quan trọng trong phương pháp nhiễu xạ tia X.

Bằng cách đo góc nhiễu xạ và biết trước bước sóng tia X, ta có thể tính được khoảng cách d giữa các mặt phẳng trong mạng tinh thể. Việc so sánh giá trị d thu được với cơ sở dữ liệu chuẩn giúp xác định cấu trúc tinh thể và pha vật chất đang khảo sát. Nhờ đó, nhiễu xạ tia X là phương pháp phổ biến và quan trọng trong nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu rắn.



Hình 14: Quang phổ nhiễu xạ tia X

Mục đích: Xác định thông tin cấu trúc tinh thể, thành phần pha (độ tinh khiết) của vật liệu, xác định được kích thước tinh thể^[18]

3.2. Hấp phụ - giải hấp đẳng nhiệt N₂

Phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt N₂ được sử dụng phổ biến để xác định các đặc trưng cấu trúc xốp của vật liệu rắn, bao gồm diện tích bề mặt riêng và phân bố kích thước mao quản. Phương pháp này đặc biệt hữu ích trong nghiên cứu các chất hấp phụ, chất xúc tác và vật liệu có cấu trúc xốp khác.

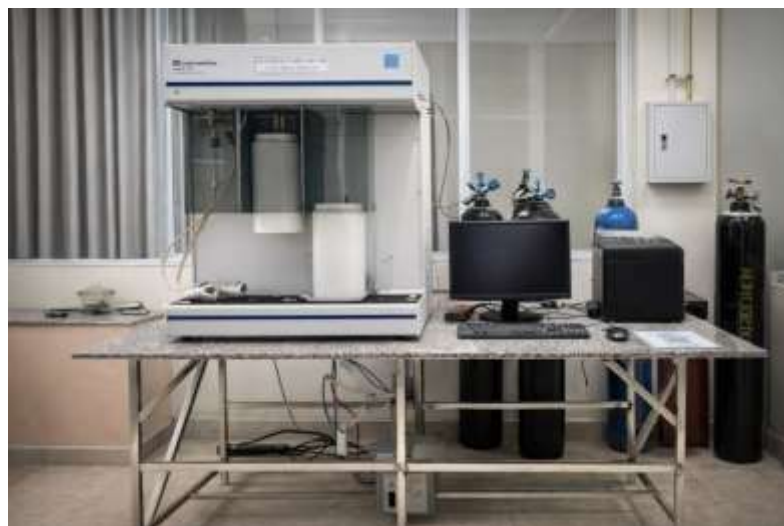
Mục đích: Xác định bề mặt riêng S_{BET} , phân bố mao quản, thể tích xốp.

Nguyên lý:

Phương pháp dựa trên việc xác định lượng khí cần thiết để tạo thành một lớp đơn phân tử phủ đều trên bề mặt mẫu. Lượng khí này được xác định thông qua đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của khí N₂ đo ở nhiệt độ 77K (-196°C), theo phương pháp BET. Ở nhiệt độ này, N₂ lỏng cũng được sử dụng làm chất ổn định nhiệt. Khí N₂ được hấp phụ trên bề mặt vật liệu chủ yếu bằng cơ chế hấp phụ vật lý. Lượng N₂ hấp phụ tại một áp suất xác định được đo bằng cách tính thể tích hoặc khối lượng khí hấp phụ. Trước khi tiến hành đo, mẫu được xử lý bằng cách hút chân không và gia nhiệt trong điều kiện thích hợp nhằm loại bỏ các tạp chất và hơi ẩm bám trên bề mặt chất hấp phụ.

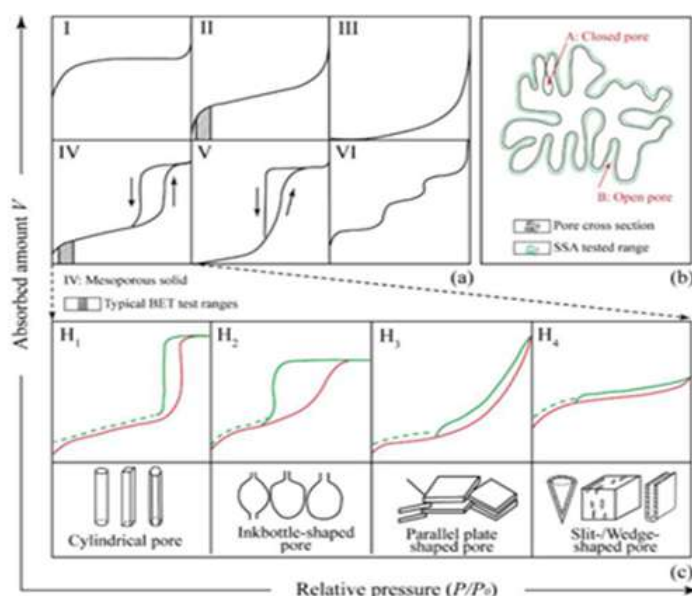
Diện tích bề mặt riêng được tính toán từ đường đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình BET (Brunauer – Emmett – Teller), dựa trên ba giả định cơ bản:

- Bề mặt vật liệu có năng lượng hấp phụ đồng đều tại tất cả các vị trí hấp phụ.
- Không có sự tương tác giữa các phân tử N₂ hấp phụ trên bề mặt.
- Năng lượng hấp phụ của lớp thứ hai và các lớp sau đó tương đương với năng lượng ngưng tụ của N₂ trong pha lỏng.^[20]



Hình 15: Hệ thiết bị xác định diện tích bề mặt riêng (ASAP 2020)

Các đặc trưng mao quản của vật liệu được phản ánh qua hình dạng của đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ, thường được phân loại theo hệ thống IUPAC.



Hình 16: Các dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ và các loại mao quản xúc tác tương ứng

Dựa trên hình dạng của đường cong hấp phụ - giải hấp phụ, các vật liệu được phân loại theo hệ thống IUPAC thành 6 kiểu chính (I-VI) như thể hiện trong hình trên

- Kiểu I đặc trưng cho các vật liệu vi mao quản hoặc không có mao quản, với khả năng hấp phụ nhanh tại áp suất thấp và đạt trạng thái bão hòa sớm.
- Kiểu II và III thường liên quan đến các vật liệu có mao quản lớn hoặc vật liệu có bề mặt không đồng nhất, trong đó kiểu II biểu hiện sự hình thành lớp phủ đơn phân tử và đa phân tử, còn kiểu III thể hiện tương tác hấp phụ yếu.
- Kiểu IV và V là đặc trưng của các vật liệu có mao quản trung bình, có xuất hiện hiện tượng ngưng tụ mao quản khi áp suất tương đối (P/P_0) đạt giá trị nhất định. Đặc điểm nổi bật là vòng trễ giữa các quá trình hấp phụ và giải hấp phụ.

Hiện tượng vòng trễ phát sinh do sự khác biệt về cơ chế giữa quá trình ngưng tụ mao quản trong hấp phụ (diễn ra ở áp suất cao hơn) và quá trình bay hơi mao quản trong giải hấp phụ (diễn ra ở áp suất thấp hơn). Các loại vòng trễ phổ biến (H₁-H₄) thể hiện hình thái và phân bố mao quản khác nhau:

- H₁: mao quản hình trụ đồng đều.
- H₂: mao quản hình bình cổ chai.
- H₃: cấu trúc dạng tấm song song, không đóng kín.
- H₄: mao quản khe hẹp hoặc dạng nêm.

Để định lượng diện tích bề mặt riêng, phương trình BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{C - 1}{V_m \times C} \times \frac{P}{P_0}$$

Trong đó:

P: Áp suất cân bằng

P₀: Áp suất hơi bão hòa của chất hấp phụ ở nhiệt độ thực nghiệm

V: Thể tích của khí hấp phụ ở áp suất P

V_m: Thể tích của lớp hấp phụ đơn phân tử (tính cho một gam chất rắn trong điều kiện chuẩn)

C: Hằng số BET ($C = \exp [(q - q_1)/RT]$)

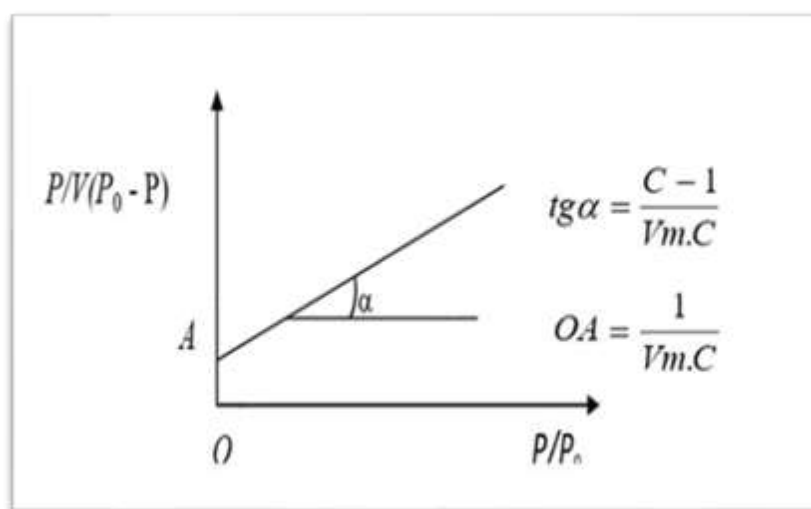
q: Nhiệt hấp phụ của lớp đầu tiên

q₁: Nhiệt hấp phụ của khí trên tất cả các lớp khác

R: Hằng số khí lý tưởng

T: Nhiệt độ Kelvin

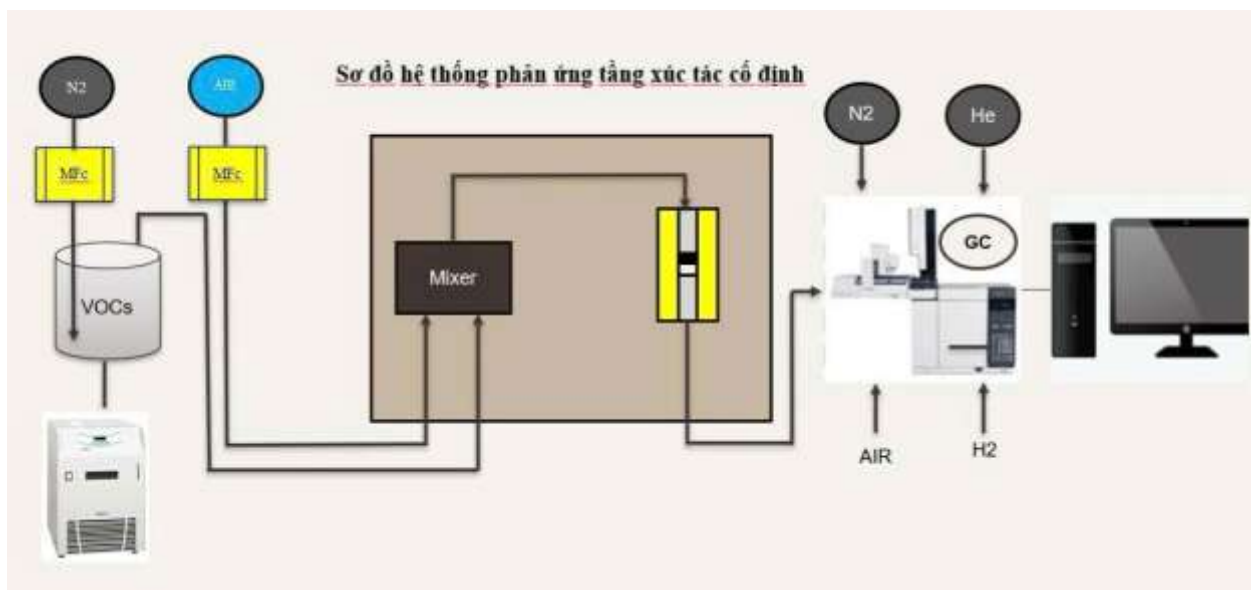
Xây dựng giản đồ mà $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ phụ thuộc vào P/P₀ sẽ thu được một đoạn thẳng trong khoảng P/P₀ từ 0.05 – 0.3. Độ nghiêng (tg) và tung độ của đoạn thẳng cho phép xác định thể tích của lớp phủ đơn lớp (lớp đơn phân tử) V_m và hằng số C.



Hình 17: Đồ thị biểu diễn biến thiên của P/V(P₀-P) theo phương pháp BET

4. Đánh giá hoạt tính xúc tác oxi hóa VOCs

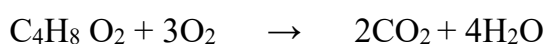
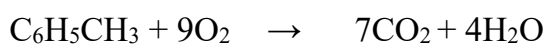
4.1. Hệ thống phản ứng



Hình 18: Sơ đồ hệ thống phản ứng tầng xúc tác cố định

Hệ thống phản ứng tầng xúc tác cố định được sử dụng để đánh giá hoạt tính xúc tác trong phản ứng oxi hóa VOCs. Nguồn khí N₂ và không khí được cấp từ các bình khí cao áp và điều chỉnh lưu lượng chính xác bằng các bộ điều khiển lưu lượng (MFC). Dòng N₂ được dẫn qua bình chứa toluene (hoặc ethyl acetate) có kiểm soát nhiệt độ để tạo dòng khí mang VOCs, sau đó được pha loãng với không khí nhằm đạt nồng độ VOCs mong muốn. Hỗn hợp khí được trộn đều trong bộ trộn trước khi đi vào ống phản ứng dạng tầng cố định, trong đó mẫu xúc tác được đặt ở trung tâm và cố định bằng bông thủy tinh. Ống phản ứng được gia nhiệt cho phép kiểm soát chính xác nhiệt độ phản ứng. Khí sau phản ứng được đưa đến hệ sắc ký khí (GC) để phân tích nồng độ VOCs và các sản phẩm phản ứng như CO₂ và CO, với N₂ hoặc He làm khí mang và H₂, không khí cấp cho đầu dò. Kết quả phân tích được xử lý trên máy tính để xác định hiệu suất chuyển hóa và đánh giá hoạt tính xúc tác.

Phản ứng oxy hóa hoàn toàn Toluene hoặc Ethyl acetate trên vật liệu xúc tác được thực hiện ở nhiệt độ từ 30-300°C (400°C), trên thiết bị phản ứng liên tục dạng ống với tầng xúc tác cố định. 0.1g chất xúc tác được đưa vào thiết bị phản ứng với bông thủy tinh đặt dưới lớp xúc tác để cố định tầng xúc tác. Nhiệt độ của nguyên liệu toluene hoặc etyl axetat được duy trì ở 3.5°C bằng thiết bị làm lạnh. Hỗn hợp nguyên liệu sau đó sẽ vào thiết bị phản ứng. Tại đây, toluene hoặc etyl axetat sẽ bị chuyển hóa hoàn toàn thành CO₂ và H₂O với phản ứng như sau:



Sản phẩm sau khi đi ra khỏi thiết bị phản ứng sẽ được phân tích bằng thiết bị Gas Chromatography có trang bị đầu dò TCD và FID. CO₂ được phát hiện bằng đầu dò TCD, toluene được phát hiện bằng đầu dò FID.

4.2. Điều kiện phản ứng

Điều kiện làm việc:

- Lưu lượng nguyên liệu: ~100 mL/min
- Nồng độ toluene 900 ppm hoặc ethyl acetate: 1200 ppm
- Khối lượng xúc tác: 0.1g
- GHSV: 60.000 ml/phút/g
- Nhiệt độ: 30-300°C (400°C)

Thiết bị Gas Chromatography: hệ thống sắc ký khí bao gồm đầu dò lưu huỳnh (SCD), đầu dò nhiệt độ (TCD), đầu dò ngọn lửa ion hóa (FID)

4.3. Phương pháp phân tích sản phẩm



Hình 19: Hệ thống sắc ký khí Gas Chromatography

Giới thiệu về sắc ký khí (GC)

Hãng sản xuất: Agilent Technologies/Mỹ. Mode: 7890B.

Hệ thống sắc ký khí (GC) bao gồm các thành phần cơ bản sau:

Nguồn cung cấp khí mang: Có thể sử dụng bình chứa khí hoặc các thiết bị sinh khí (thiết bị tách khí N₂ từ không khí, thiết bị cung cấp khí H₂ từ nước cất,...).

Lò cột: dùng để điều khiển nhiệt độ cột phân tích.

Bộ phận tiêm mẫu.

Bộ phận tiêm mẫu dùng để đưa mẫu vào cột phân tích theo với thể tích bơm có thể thay đổi. Khi đưa mẫu vào cột, có thể sử dụng chế độ chia dòng (*split*) và không chia dòng (*splitless*).

Cột phân tích. Có 2 loại cột:

- Cột nhồi (*packed column*): pha tĩnh được nhồi vào trong cột, cột có đường kính 2-4mm.
- Cột mao quản (*capillary*): pha tĩnh được phủ mặt trong (bề dày 0.2-0.5 μ m), cột có đường kính trong 0.1-0.5mm và chiều dài 60 .

Đầu dò dùng phát hiện tín hiệu để định tính và định lượng các chất cần phân tích. Có nhiều loại đầu dò khác nhau tùy theo mục đích phân tích như đầu dò ion hóa ngọn lửa (FID - Flame Ionization Detector), đầu dò dẫn nhiệt (TCD - Thermal Conductivity Detector).

Nguyên lí hoạt động

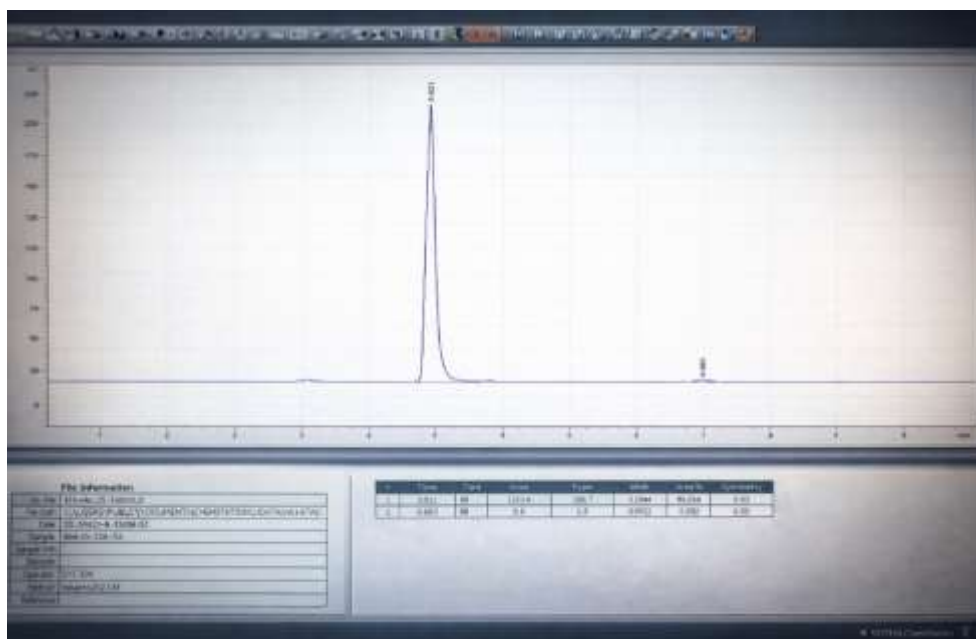
Sau khi đi ra khỏi thiết bị phản ứng mẫu được bơm vào trong và theo dòng khí mang N₂ đưa đến cột sắc ký (pha tĩnh). Mẫu khi qua cột này sẽ được hấp phụ lên trên pha tĩnh. Sau đó, các chất lần lượt tách khỏi cột theo dòng khí ra ngoài được ghi nhận bởi đầu dò TCD và FID. Từ các tín hiệu nhận được máy tính sẽ xử lý và biểu hiện kết quả bằng sắc ký đồ. Các chất được xác định nhờ giá trị thời gian lưu trên sắc ký đồ.

4.4 Xác định hoạt tính xúc tác

a) Kết quả thu được của Ethyl acetate

- Kết quả thu được từ đầu dò FID

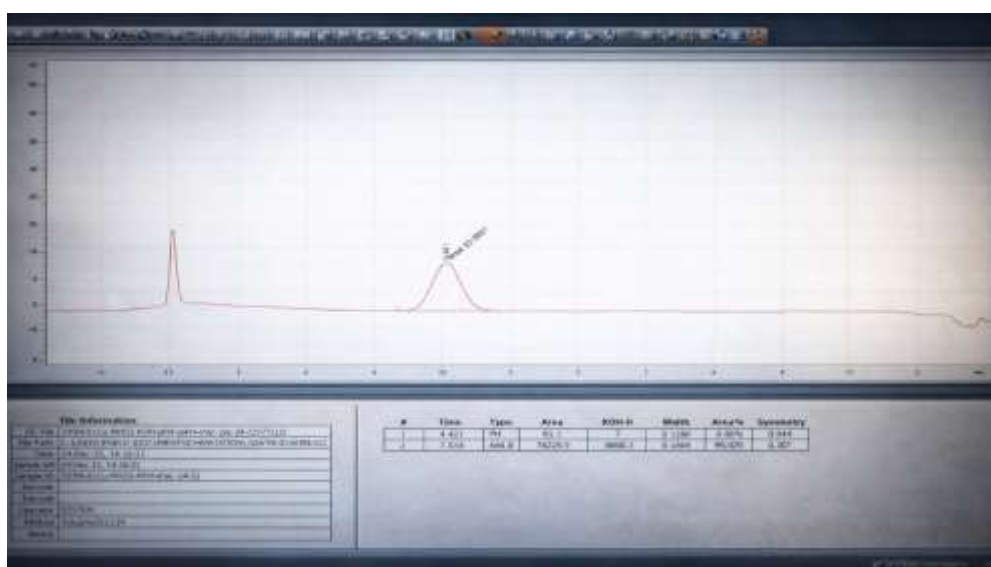
Sản phẩm sau khi phản ứng qua thiết bị phân tích sắc ký khí đầu dò FID sẽ phát hiện ra toluene ở phút thứ 3.92 Tín hiệu thu được sẽ hiển thị qua màn hình máy tính như hình dưới.



Hình 20: Kết quả thu được từ đầu dò FID

- Kết quả thu được từ đầu dò TCD

Tại đầu dò TCD sản phẩm sau khi phản ứng qua thiết bị phân tích sắc ký khí đầu dò TCD sẽ phát hiện ra peak CO_2 tạo thành ở phút thứ 4.42 và của không khí tại phút thứ 7.01. Tín hiệu thu được từ đầu dò TCD sẽ hiển thị qua màn hình máy tính như hình dưới.



Hình 21: Kết quả thu được từ đầu dò TCD

b) Kết quả thu được của Toluene

Kết quả của oxy hóa hoàn toàn Toluene tương tự kết quả tín hiệu thu được từ đầu dò FID và TCD hiển thị trên màn hình máy tính khi oxy hóa hoàn toàn ethyl acetate.

- Kết quả thu được từ đầu dò FID

Sản phẩm sau khi phản ứng qua thiết bị phân tích sắc ký khí đầu dò FID sẽ phát hiện ra toluene ở phút thứ 6.69.

- Kết quả thu được từ đầu dò TCD

Tại đầu dò TCD sản phẩm sau khi phản ứng qua thiết bị phân tích sắc ký khí đầu dò TCD sẽ phát hiện ra peak CO₂ tạo thành ở phút thứ 4.33 và của không khí tại phút thứ 6.29.

c) Các công thức tính toán

- Độ chuyển hóa của toluene

Gọi A₀ và A_i lần lượt là diện tích peak trên sắc ký đồ tương ứng với toluene trước phản ứng (khí dòng khí không qua chất xúc tác) và sau khi đã phản ứng (khí dòng khí đã đi qua chất xúc tác). Khi đó độ chuyển hóa toluene C (%) được tính theo công thức:

$$C(\%) = \frac{[C_7H_8]_0 - [C_7H_8]_i}{[C_7H_8]_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100\%$$

Trong đó:

C (%) : Độ chuyển hóa toluene
 [C₇H₈]₀ : Nồng độ toluene đầu vào
 [C₇H₈]_i : Nồng độ toluene đo được

- Độ chuyển hóa của ethyl acetate

$$C(\%) = \frac{[C_4H_8O_2]_0 - [C_4H_8O_2]_i}{[C_4H_8O_2]_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100\%$$

Trong đó:

C (%) : Độ chuyển hóa Ethyl acetate
 [C₄H₈O₂]₀ : Nồng độ Ethyl acetate đầu vào
 [C₄H₈O₂]_i : Nồng độ Ethyl acetate đo được

- Vận tốc của quá trình

Vận tốc không gian của quá trình (GHSV, *gas hourly space velocity*) thường được tính theo công thức:

$$GHSV = \frac{\text{Lưu lượng nguyên liệu (cm}^3/\text{h)}}{\text{Thể tích xúc tác (cm}^3\text{)}}$$

Trong nghiên cứu này, em không xác định được thể tích xúc tác qua các lần đo. Do vậy, vận tốc không gian được tính theo công thức sau:

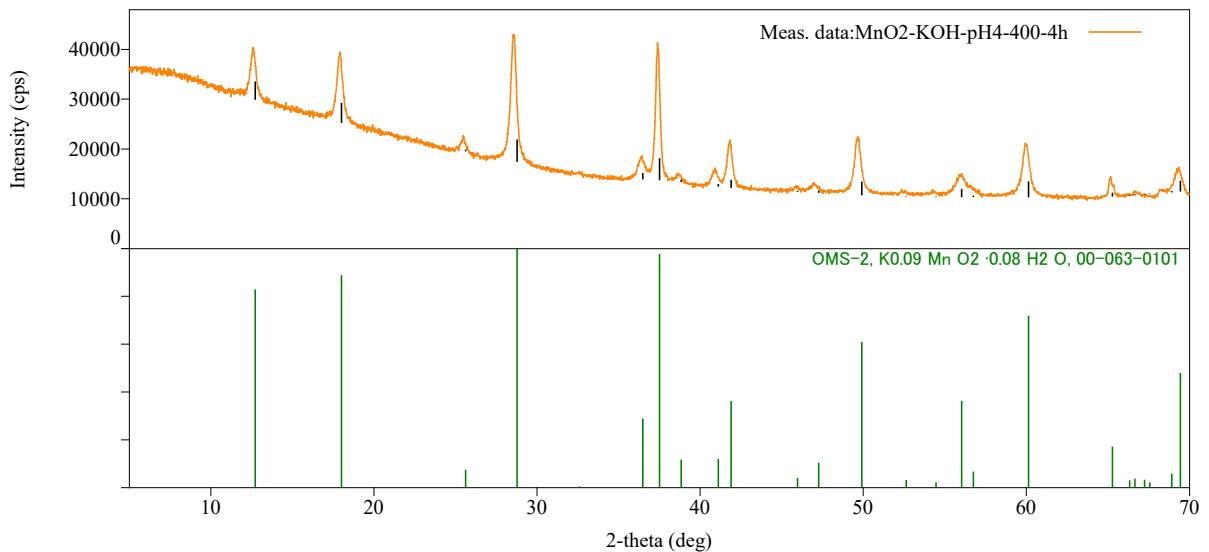
$$SV = \frac{\text{Lưu lượng nguyên liệu (mL/h)}}{\text{Khối lượng xúc tác (g)}}$$

CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả đo nhiễu xạ tia X

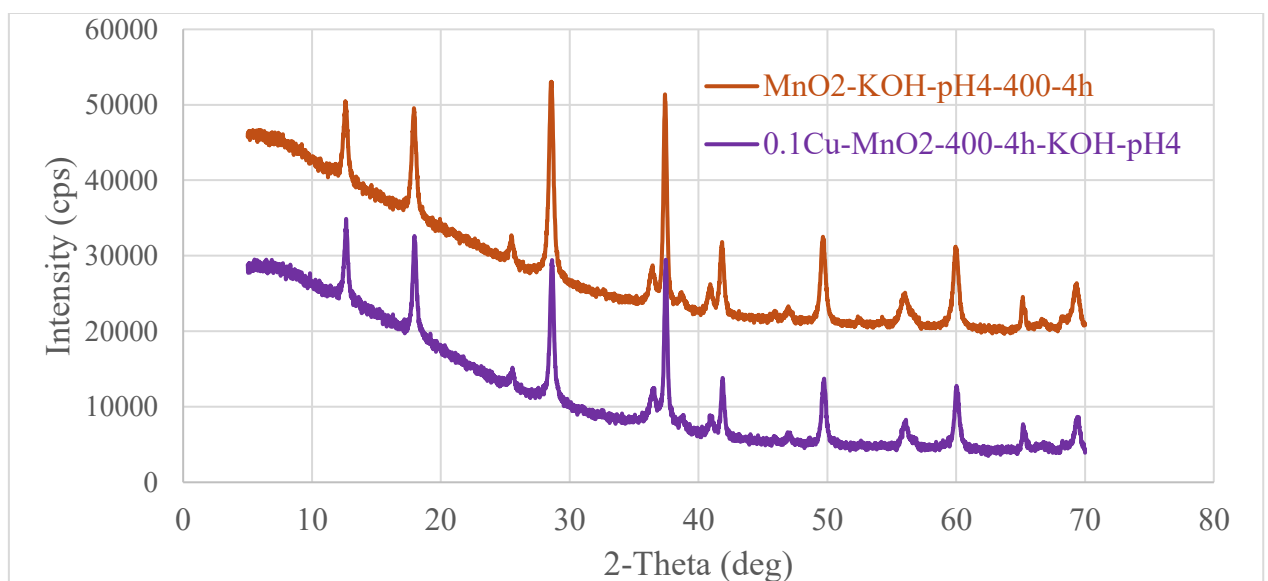
a. Vật liệu MnO_2

Phương pháp XRD dùng để xác định thành phần pha và cấu trúc của MnO_2 và 0.1Cu-MnO_2 . Hình ... là giản đồ XRD của mẫu MnO_2 tổng hợp bằng phương pháp nhỏ giọt KMnO_4 vào dung dịch $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Giản đồ cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng xuất hiện rõ ràng và đều thuộc pha OMS-2 ($\text{K}_{0.09}\text{MnO}_2 \cdot 0.08\text{H}_2\text{O}$, còn gọi là $\alpha\text{-MnO}_2$). Kết quả này có được là nhờ so sánh với thẻ dữ liệu chuẩn 00-063-0101. $\alpha\text{-MnO}_2$ có cấu trúc tạo thành từ khối hai bát diện MnO_6 nối với nhau qua góc tạo thành các hầm 2×2 như Hình 7, trong đó ion kali nằm ở tâm các đường hầm.



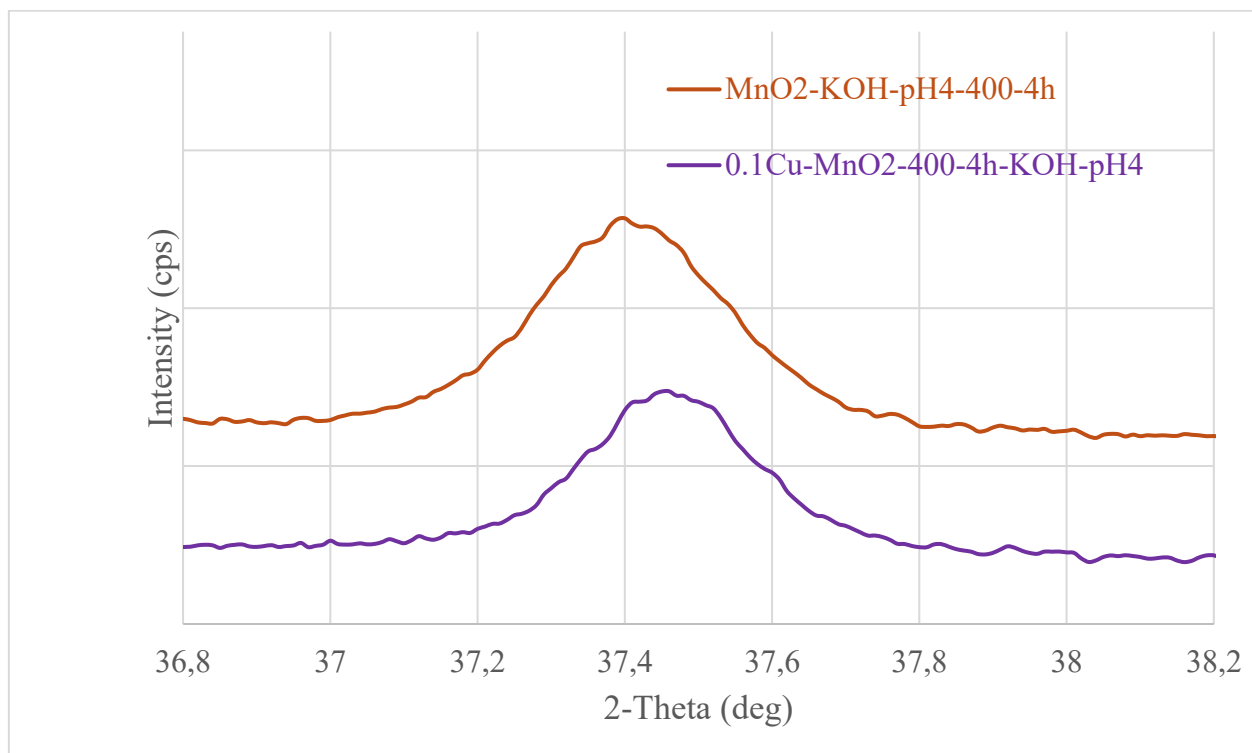
Hình 22: Giản đồ XRD của MnO_2

b. Vật liệu 0.1Cu-MnO_2



Hình 23: Giản đồ XRD của MnO_2 và 0.1Cu-MnO_2

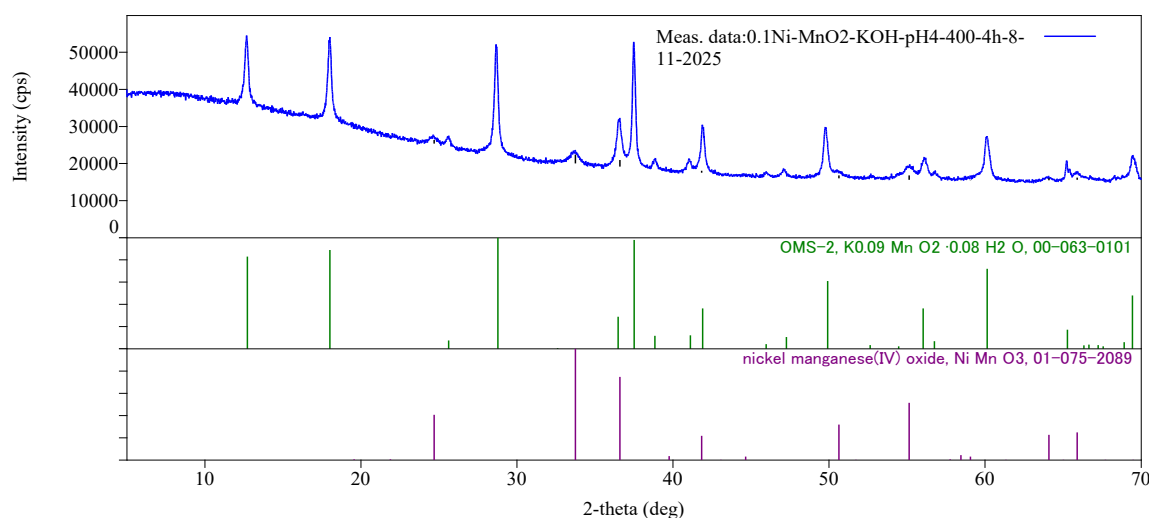
Hình 23 là giản đồ XRD so sánh hai mẫu MnO_2 và 0.1Cu-MnO_2 . Tất cả các đỉnh của mẫu 0.1Cu-MnO_2 có vị trí tương đồng với MnO_2 và không thấy xuất hiện các đỉnh khác. Điều này cho thấy Cu phân tán tốt hoặc tham gia vào mạng tinh thể MnO_2 .



Hình 24: Giản đồ XRD của MnO_2 và 0.1Cu-MnO_2 (phóng đại từ 36.8° - 38.2°)

Khi phóng đại đỉnh nhiễu xạ trong khoảng $2\theta \approx 37.4^\circ$, ta thấy có sự dịch chuyển nhẹ đỉnh pic về phía góc 2θ thấp. Theo công thức Vulf-Bragg, khoảng cách giữa các mặt mạng tinh thể $\alpha\text{-MnO}_2$ tăng khi góc 2θ giảm. Điều này cho thấy sự xâm nhập của Cu vào mạng $\alpha\text{-MnO}_2$, gây biến dạng mạng lưới tinh thể.

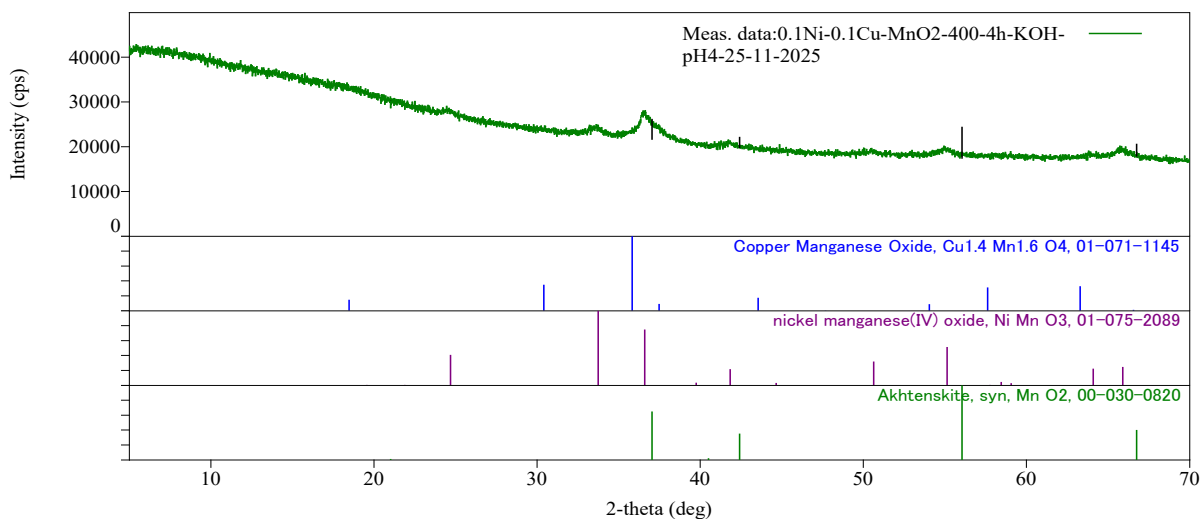
c. Vật liệu 0.1Ni-MnO_2



Hình 25 Giản đồ XRD của 0.1Ni-MnO_2

Giản đồ XRD của Hình 25 cho thấy các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với hai pha α - MnO_2 và NiMnO_3 riêng biệt.

d. Vật liệu $0.1\text{Ni}-0.1\text{Cu}-\text{MnO}_2$

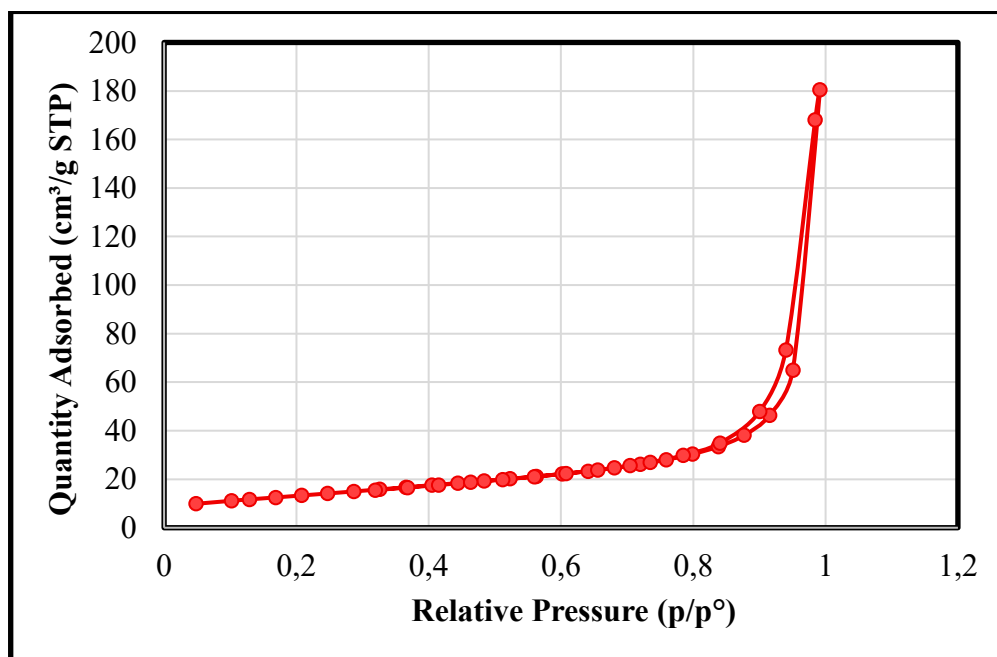


Hình 26: Giản đồ XRD của $0.1\text{Ni}-0.1\text{Cu}-\text{MnO}_2$

Giản đồ XRD của mẫu Hình 22 cho thấy vật liệu có độ kết tinh thấp với nền nhiễu xạ cao và các đỉnh rộng. MnO_2 là pha chủ yếu, tồn tại ở trạng thái akhtenskite (ϵ - MnO_2). Ngoài ra thì còn có pha NiMnO_3 ở đỉnh 2θ 24.5° , 33.6° , 41.8° và 55.3° .

2. Bề mặt riêng và phân bố mao quản của vật liệu MnO_2

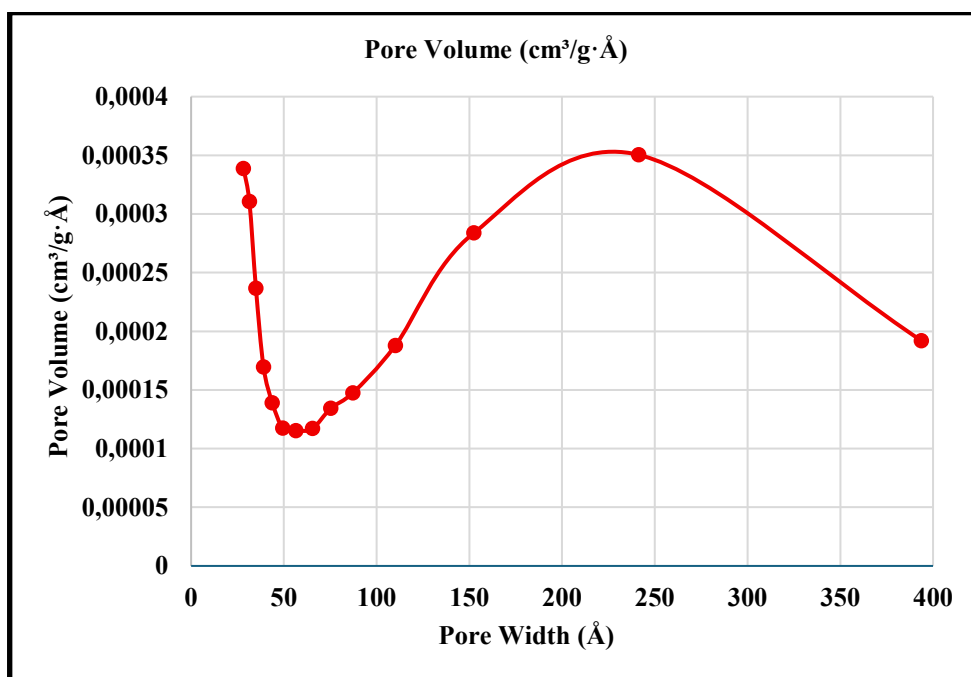
a) Bề mặt riêng và phân bố mao quản của vật liệu MnO_2



Hình 27: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ của xúc tác MnO_2

Đường đẳng nhiệt hấp phụ–khử hấp phụ N_2 của mẫu MnO_2 có vòng trễ thuộc loại H3 theo phân loại của IUPAC Đây là vòng trễ đặc trưng cho lỗ xốp dạng khe, không có

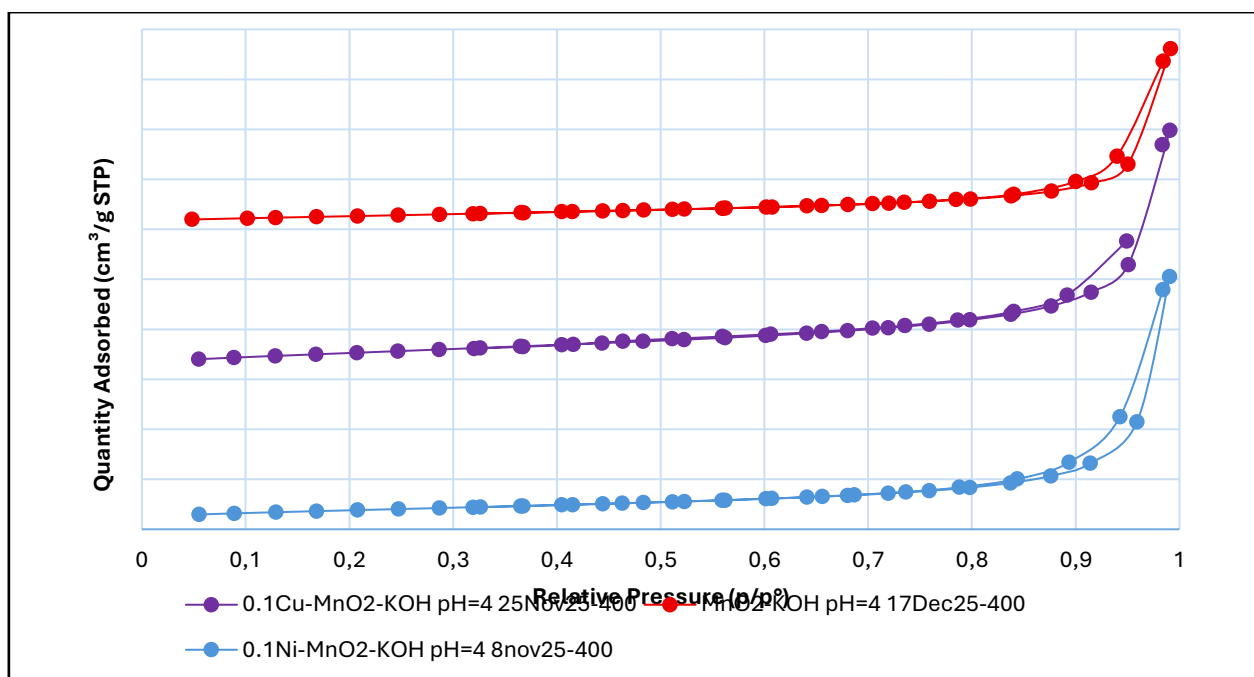
hấp phụ giới hạn ở P/P_0 cao. Mẫu có diện tích bề mặt riêng S_{BET} bằng $48 \text{ m}^2/\text{g}$ và thể tích mao quản V_P bằng $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$.



Hình 28: Biểu đồ phân bố lỗ xốp của xúc tác MnO_2

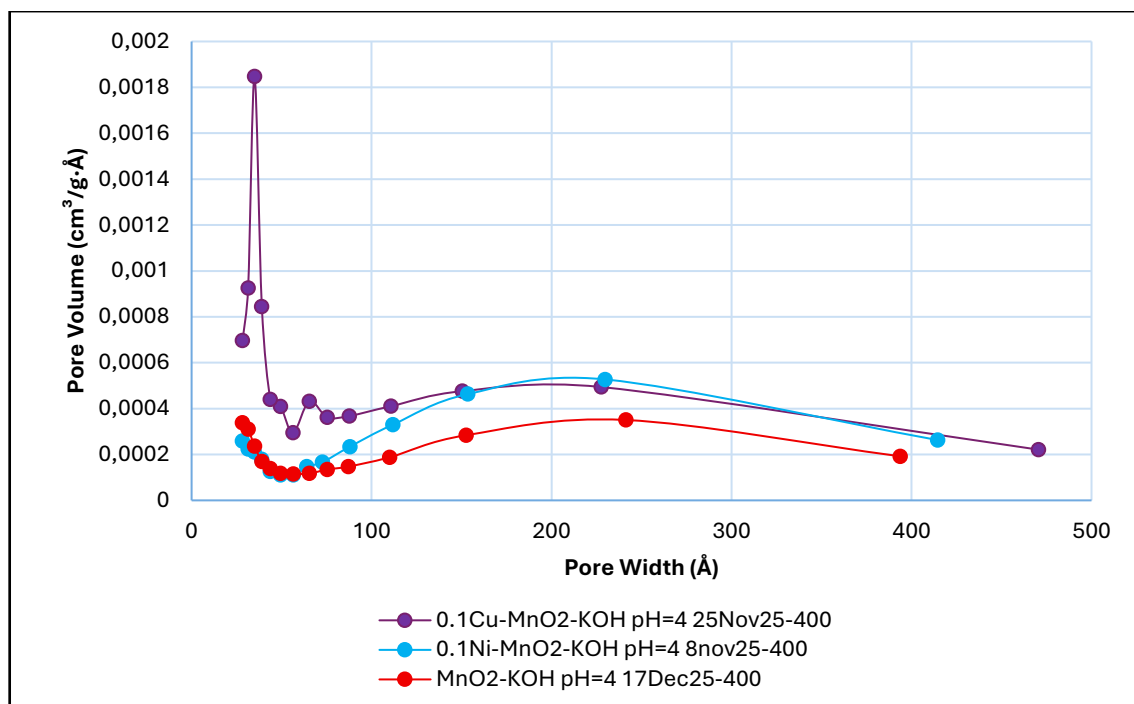
- Đồ thị cho thấy vật liệu chủ yếu có lỗ mao quản trung bình (mesopores), với đỉnh phân bố rõ rệt khoảng $\sim 200\text{--}250 \text{ Å}$, đóng góp lớn nhất vào thể tích lỗ xốp.
- Các lỗ nhỏ ($\sim 40\text{--}60 \text{ Å}$) có thể tích thấp hơn, cho thấy cấu trúc lỗ không đồng đều nhưng ưu thế là mesopore kích thước lớn.

b) So sánh mẫu MnO_2 với các mẫu xúc tác 0.1Cu-MnO_2 , 0.1Ni-MnO_2



Hình 29: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp nitơ của xúc tác 0.1Ni-MnO_2 , 0.1Cu-MnO_2 , MnO_2

Khi có mặt của đồng và nickel, hình dạng vòng trễ không thay đổi đáng kể. Đồ thị phân bố mao quản cho thấy các mẫu đều có hệ mao quản chủ yếu trong vùng mesopore (20–500 Å). Các mẫu pha tạp Cu và Ni có thể tích mao quản cao hơn và phân bố rộng hơn so với MnO_2 nguyên chất, trong đó mẫu Cu– MnO_2 xuất hiện nhiều mao quản nhỏ. Điều này cho thấy pha tạp kim loại giúp cải thiện cấu trúc mao quản, thuận lợi cho quá trình hấp phụ và oxy hóa VOCs.



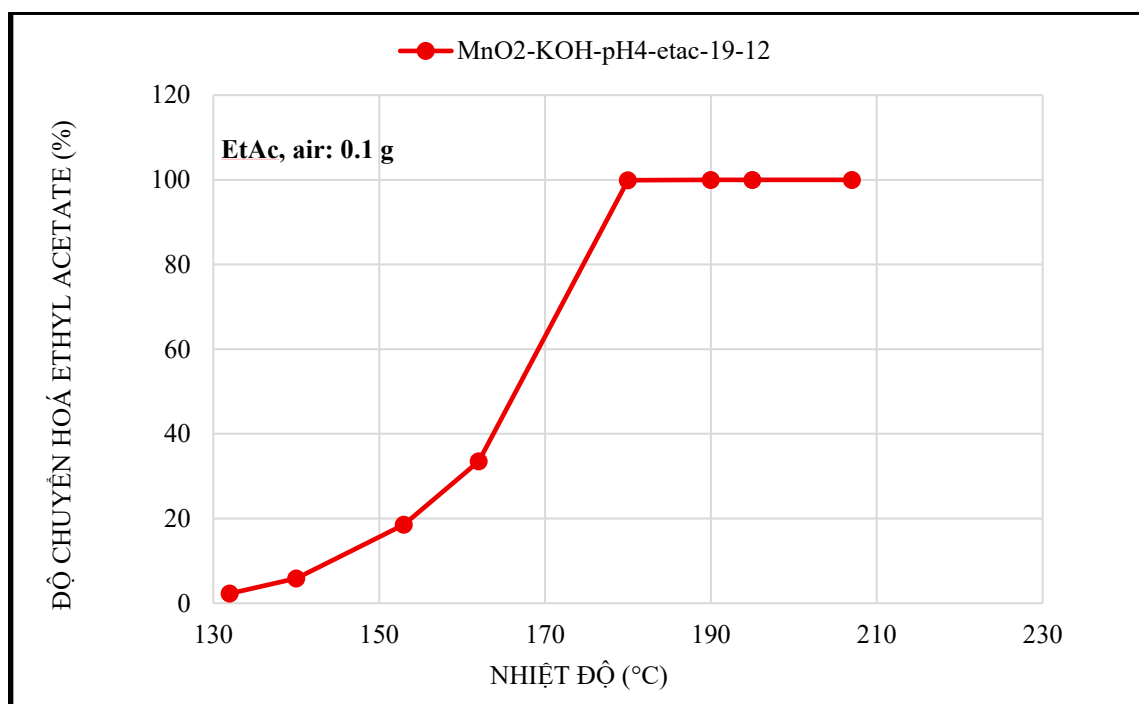
Hình 30: Biểu đồ phân bố lỗ xốp của xúc tác 0.1Cu-MnO₂, 0.1Ni-MnO₂, MnO₂

Vật liệu xúc tác	S_{BET} (m ² /g)	V_p cm ³ /g)	Phân bố mao quản (Å)
MnO₂	48	0.26	50-400
Ni-MnO ₂	62	0.36	50-420
Cu-MnO ₂	94	0.35	30-50

Bảng 6: Bề mặt riêng và phân bố mao quản của xúc tác MnO₂, 0.1Cu-MnO₂, 0.1Ni-MnO₂

3. Hoạt tính xúc tác

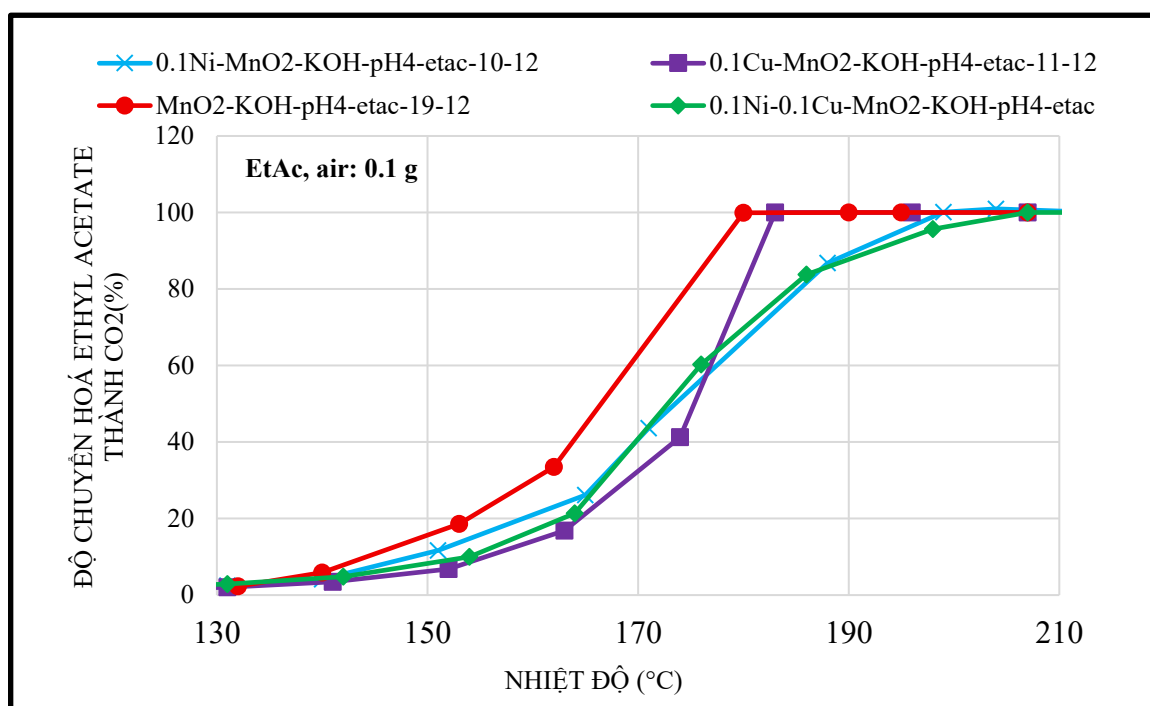
3.1 Kết quả oxy hóa hoàn toàn ethyl acetate



Hình 31: Biểu đồ hiệu quả của xúc tác MnO_2

Đồ thị trên hình 31 biểu diễn độ chuyển hóa ethyl acetate thu được theo nhiệt độ của xúc tác. Đồ thị cho thấy, độ chuyển hóa n ethyl acetate bằng xúc tác MnO_2 tăng dần từ 130 °C đến khoảng 180 oC thì ethyl acetate đã chuyển hóa hoàn toàn. Tại đây toàn bộ ethyl acetate đã chuyển hóa thành CO_2 . Chỉ có tín hiệu của CO_2 trên đầu dò TCD và không có peak nào khác trên đầu dò FID.

Đối với các xúc tác pha thêm nickel và đồng, ethyl acetate chuyển hóa ở nhiệt độ cao hơn (Hình 32). Các giá trị độ nhiệt độ T_{10} , T_{50} và T_{90} được xác định từ các đường cong trên hình 32 và được trình bày như bảng 7. Các giá trị T_{10} , T_{50} và T_{90} của các xúc tác pha thêm Ni và đồng đều thấp hơn nhiều so với MnO_2 . Điều này cho thấy hiệu quả các xúc tác này giảm.



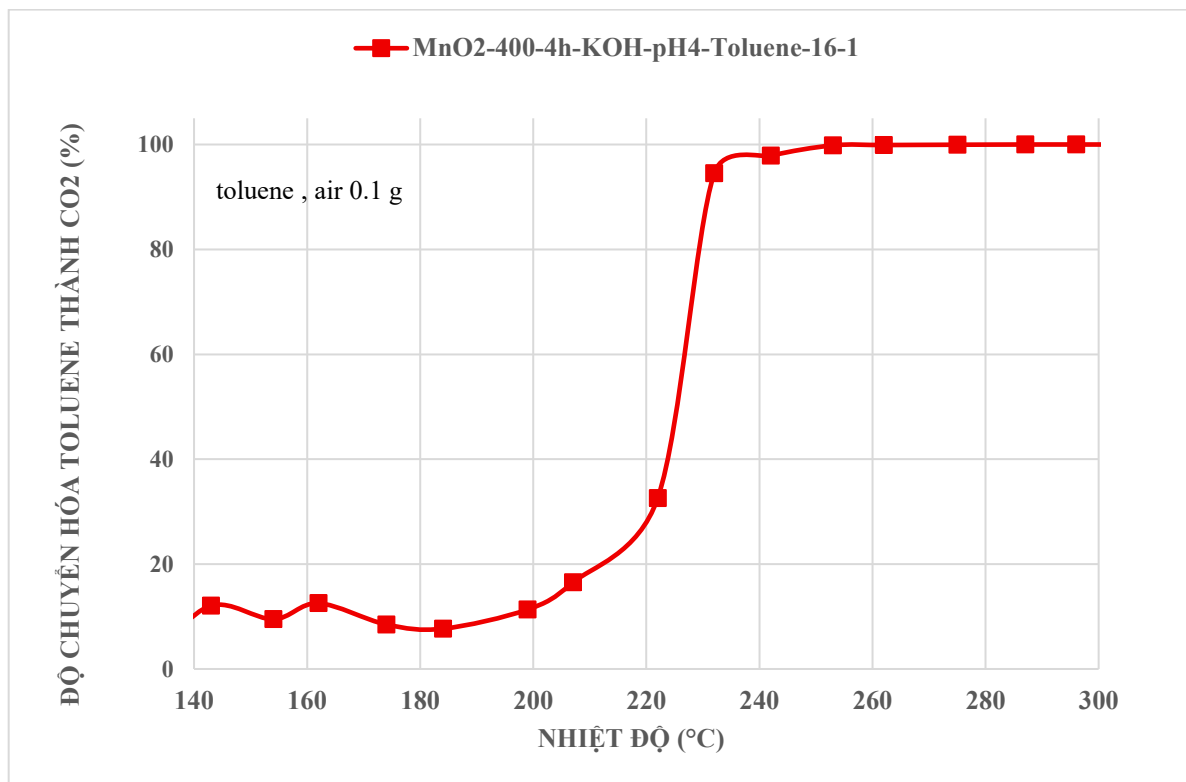
Hình 32: Biểu đồ hiệu quả của xúc tác MnO_2 , $0.1Ni-MnO_2$, $0.1Cu-MnO_2$, $0.1Ni-0.1Cu-MnO_2$

Vật liệu xúc tác	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{90%} (°C)
MnO ₂	142	163	178
0.1Ni-MnO ₂	150	174	190
0.1Cu-MnO ₂	155	175	183
0.1Ni-0.1Cu-MnO ₂	153	173	191

Bảng 7: Hiệu quả của xúc tác MnO_2 , $0.1Ni-MnO_2$, $0.1Cu-MnO_2$, $0.1Ni-0.1Cu-MnO_2$

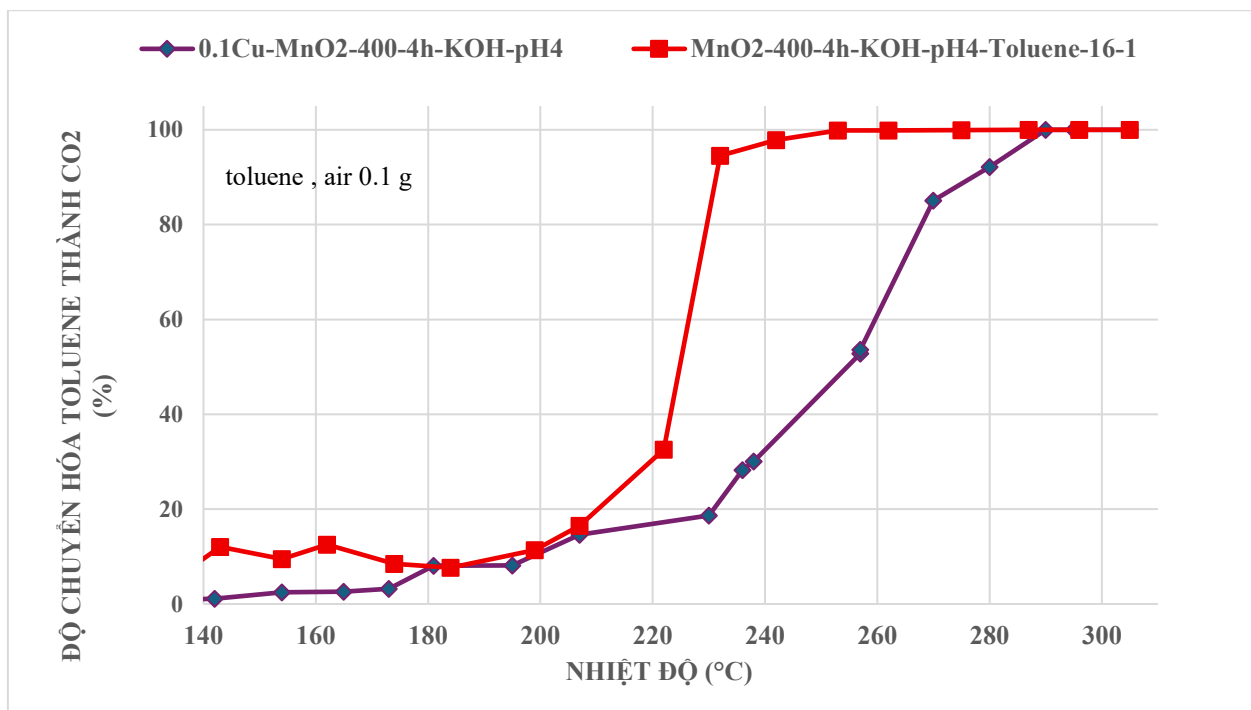
Từ bảng 6 Kết quả thí nghiệm cho thấy mẫu MnO_2 thể hiện hoạt tính oxy hóa ethyl acetate cao với nhiệt độ chuyển hóa hoàn toàn thấp nhất. Việc pha tạp Ni và Cu hoặc Ni-Cu kỳ vọng đạt hiệu quả cao hơn. Nhưng từ biểu đồ cho thấy việc pha tạp Ni và Cu hoặc Ni-Cu không cải thiện rõ rệt và thậm chí còn giảm hoạt tính ở vùng nhiệt độ thấp.

3.2. Kết quả oxy hóa hoàn toàn toluene



Hình 33: Biểu đồ hiệu quả của xúc tác MnO₂

Từ biểu đồ hình 30 ta thấy: oxy hóa hoàn toàn toluene cũng tương tự oxy hóa hoàn toàn ethyl acetate so với mẫu MnO₂, Ở nhiệt độ thấp 140-180 độ thì hiệu suất oxy hóa còn thấp chứng tỏ hoạt tính xúc tác MnO₂ chưa rõ rệt. Khi tăng nhiệt độ lên 180-220 độ chuyển hóa tăng dần cho thấy các tâm hoạt động bắt đầu được kích hoạt. Đặc biệt, trong khoảng 220-240 độ thì độ chuyển hóa tăng đột ngột lên trên 90%, thể hiện khả năng oxy hóa hoàn toàn toluene của xúc tác. Ở nhiệt độ cao hơn 240-300 độ thì hiệu suất duy trì ổn định quanh 90-95% chứng tỏ xúc tác MnO₂ có hoạt tính cao trong phản ứng oxy hóa toluene.



Hình 34: Biểu đồ hiệu quả của xúc tác MnO_2 , $0.1Cu-MnO_2$, $0.1Ni-0.2Cu-MnO_2$

Vật liệu xúc tác	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{90\%}$ (°C)
MnO_2	140	225	233
$0.1Cu-MnO_2$	181	255	280

Bảng 8: Hiệu quả của xúc tác $MnO_2, 0.1Cu-MnO_2$

Hình 31 và Bảng 7 cho thấy: Hiệu quả oxy hóa hoàn toàn Toluene thành CO_2 của xúc tác MnO_2 , $0.1Ni-MnO_2$ phụ thuộc vào nhiệt độ. Khi nhiệt độ tăng cao trên 230 độ thì cả hai xúc tác đều cho thấy tăng mạnh và MnO_2 cho thấy có hoạt tính oxy hóa tốt nhất ở nhiệt độ cao.

KẾT LUẬN

Trong quá trình làm đồ án tốt nghiệp này, em đã tập trung nghiên cứu và thực hiện đề tài **“Tổng hợp và xác định hiệu quả của vật liệu xúc tác MnO_2 pha Cu và Ni cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn Toluene và Ethyl acetate”** với mục tiêu tổng hợp, đặc trưng và đánh giá hoạt tính của vật liệu xúc tác. Các nội dung nghiên cứu chính đã được triển khai một cách có hệ thống và đạt được những kết quả nhất định.

- Tổng hợp thành công các xúc tác bằng phương pháp nhỏ giọt.
- Đánh giá được tính chất đặc trưng bằng phương pháp hóa lý đặc trưng của mẫu bằng nhiễu xạ tia X (XRD), BET.
- Đánh giá được hoạt tính xúc tác của vật liệu xúc tác cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn Ethyl acetate và Toluene thành CO_2 và H_2O .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application A state-of-the-art review 2015
- [2] "EU Council Directive," 23 October 2001.
- [3] "Removal of VOCs from Polluted Air, Khan & Ghoshal, 2000"
- [4] Reviews in Environ. Sci. & Biotech. (2015)
- [5] "A critical review on plasma-catalytic removal of VOCs: Catalyst development, process parameters and synergetic reaction mechanism" Tian Chang, Yu Wang, Yaqi Wang, Zuotong Zhao, Zhenxing Shen,...
- [6] "Giới thiệu về Mangan," [Online]. Available: <https://luanvan.co/luan-van/chuong-1-gioi-thieu-chung-ve-oxit-mangan-755/>
- [7] <https://www.minstrong.com/vi/product/Manganese-Dioxide-MNO2.html>
- [8] "Recent Insights into Manganese Oxides " in 2015
- [9] "Thermal stability of MnO₂ polymorphs" Takuya Hatakeyama, Norihiko L. Okamoto, Tetsu Ichitsubo
- [10] "Tuning crystal structure of MnO₂ during different hydrothermal synthesis temperature and its electrochemical performance as cathode material for zinc ion battery" Liujing Zeng, Gengbang Zhang, Xiaobing Huang
- [11] "Insights into the full cycling of oxygen in VOCs oxidation on α -MnO₂:A NAP-XPS study" Sai Luo, Xiaoguang Zha, Yakun Qu, Lixin Wang,...
- [12] "Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties"DEVARAJ S, Munichandraiah Nookala.
- [13] "Effect of MnO₂ Crystalline Structure on the Catalytic Oxidation of Formaldehyde" Huiqi Lin, Dong Chen, Haibo Liu, Xuehua Zou, Tianhu Chen
- [14] "Fan et al., ChemCatChem, 2020; Wang et al., Catalysis Today, 2023"
- [15] "Investigation into the effect of MnO₂ structure toward thermal/microwave-assisted catalytic oxidation of benzene"
- [16] PGS.TS. Nguyễn Thị Diệu Hằng. Giáo trình các phương pháp phân tích hóa lý.
- [17] "Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60(2), pp. 309–319" Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938).
- [18] "Giáo trình kỹ thuật xúc tác" PGS.TS. Nguyễn Thị Diệu Hằng.