

Hoạt tính xúc tác oxi hóa hoàn toàn toluene trên các xúc tác MnO_2 , Co_3O_4 và NiO Catalytic activities for the complete oxidation of toluene over MnO_2 , Co_3O_4 and NiO catalystsNguyễn Đình Minh Tuấn^{*1}, Phan Thị Hằng Nga²¹Đại học Bách Khoa, Đại học Đà Nẵng, Đại học Bách Khoa, Đại học Đà Nẵng²Khoa Y Dược, Đại học Đà Nẵng, 41 Lê Duẩn, Thành phố Đà Nẵng

*Email: ndmtuan@dut.udn.vn

ARTICLE INFO

Received: 02/2/2020

Accepted: 30/3/2020

Keywords:

Xúc tác, MnO_2 , Co_3O_4 , NiO , VOCs, toluene, thủy nhiệt

ABSTRACT

In this study, the catalytic performances of the complete oxidation of toluene over different transition metal oxides including MnO_2 , Co_3O_4 and NiO were investigated. These oxides were synthesized by hydrothermal method, followed by annealing. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and Nitrogen isotherm adsorption-desorption before being evaluated their catalytic activity for the total oxidation of toluene in air. As a result, MnO_2 was illustrated as the best catalyst having largest surface area and lowest activation energy, followed by Co_3O_4 and NiO .

Giới thiệu chung

Trong thập kỷ qua, việc nghiên cứu tổng hợp các xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp (như MnO_2 , Co_3O_4 , NiO , CeO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 ...) đang trở thành xu thế của các nhà khoa học trên thế giới nhằm thay thế các xúc tác trên cơ sở kim loại quý như Pt/Al_2O_3 , Pd/Al_2O_3 . Các xúc tác này dùng để xử lý các dòng không khí chứa các hợp chất hữu cơ bay hơi VOCs - (Volatile Organic Compounds) bằng quá trình oxi hóa hoàn toàn nhằm chuyển hóa chúng thành CO_2 và nước. Các hợp chất VOCs như toluene, benzene, formaldehyde, các loại rượu, ketone, trichloroethylene, dichloroethylene, chloroform... bị phát thải trong dân dụng [1,2,3,4]. Các hợp chất VOCs này gây ô nhiễm môi trường không khí trong các tòa nhà cao tầng, trung tâm thương mại và có thể gây tổn hại đến sức khỏe con người, đặc biệt là khi tiếp xúc lâu với chúng dù ở nồng độ rất thấp

[5,6,7,8,9]. Để giảm tác hại của chúng, việc phát thải các hợp chất VOCs này được quy định nghiêm ngặt bởi các quy định của Mỹ, liên minh châu Âu, các chính phủ và liên hợp quốc thông qua các hiệp định như Goteborg-1999, COP21-2015. Như vậy, các hợp chất này cần phải được xử lý triệt để trước khi phát thải ra môi trường. Trong các phương pháp xử lý các hợp chất VOCs ở nồng độ thấp (khoảng vài chục đến vài trăm ppm), phương pháp oxi hóa hoàn toàn sử dụng chất xúc tác rẻ hơn nhờ xử lý ở nhiệt độ từ khoảng 300-400°C, thấp hơn rất nhiều so với phương pháp xử lý nhiệt truyền thống (~ 800-1000°C). Các oxit kim loại chuyển tiếp có giá thành rẻ nhưng hoạt tính xúc tác gần tương đương so với các xúc tác kim loại quý nhờ chứa các phần tử chứa oxi trên bề mặt, các khuyết tật trong cấu trúc và các cặp oxi hóa hoạt động mạnh như Mn^{3+}/Mn^{4+} , Co^{2+}/Co^{3+} , Ni^{2+}/Ni^{3+} , Ce^{3+}/Ce^{4+} [1, 10, 11, 12, 13, 14]. Bản thân các kim loại chuyển tiếp này chứa

các orbital d còn trống giúp cho sự chuyển đổi số oxi hóa của chúng được diễn ra dễ dàng khi thực hiện phản ứng oxi hóa với các hợp chất VOCs [3,13]. Theo cơ chế Mars-Van Krevelen, các phân tử VOCs bị oxi hóa bởi các phần tử chứa oxi của xúc tác (như oxi bề mặt, oxi trong mạng tinh thể) làm cho các kim loại chuyển tiếp bị khử và chuyển số oxi hóa từ cao về thấp. Môi trường phản ứng chứa oxi ở nhiệt độ cao sẽ oxi hóa các ion kim loại đã bị khử về số oxi hóa cao để tạo thành một chu trình xúc tác [1]. Hoạt tính xúc tác phụ thuộc rất lớn vào hình thái, cấu trúc, bề mặt riêng, các cặp oxi hóa khử và cấu trúc mao quản của các oxit kim loại chuyển tiếp [15,16]. Hiệu quả xúc tác cũng như các đặc tính trên lại phụ thuộc trực tiếp vào (1), loại oxit kim loại chuyển tiếp và (2), các phương pháp tổng hợp hay các điều kiện, tiền chất sử dụng để tổng hợp nên các loại oxit. Do hoạt tính của các oxit thường thấp nên đa phần các nghiên cứu tập trung vào các phương pháp tổng hợp mới như oxi hóa khử, kết tủa bằng cách nhỏ giọt hay thủy nhiệt để tạo ra các xúc tác MnO_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , Co_3O_4 , hay NiO có các cặp oxi hóa khử thích hợp hay các khuyết tật đáng kể nhằm tăng hiệu quả xử lý hợp chất VOCs [2,3].

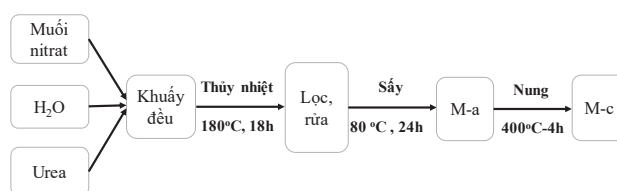
Trong nghiên cứu này, các oxit kim loại chuyển tiếp MnO_2 , Co_3O_4 , và NiO được tổng hợp, đặc trưng và dùng làm xúc tác cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn toluene. Các xúc tác oxit này được tạo ra thông qua hai giai đoạn liên tiếp. Đầu tiên là tạo ra các carbonate hay hydroxyl-carbonate của các muối kim loại bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản từ tiền chất muối kim loại của chúng như mangan (II) nitrate, cobalt (II) nitrate và niken (II) nitrate với dung dịch chứa urea. Sau đó là nung phân hủy các carbonate hay hydroxyl-carbonate trong không khí ở 350 °C để hình thành các oxit tương ứng. Khí CO_2 thoát ra trong quá trình nung sẽ tạo ra kết cấu xốp cho xúc tác. Các tính chất lý hóa cơ bản của xúc tác được đánh giá bằng các kỹ thuật hiện đại như nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), hấp phụ vật lý nitơ. Trong nghiên cứu này, toluene được chọn là hợp chất mô hình đại diện cho các hợp chất bay hơi VOCs.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Thực nghiệm

Các oxit kim loại chuyển tiếp được tổng hợp từ tiền chất là các muối nitrat $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ và $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ có độ tinh khiết >99% của hãng Wako, Nhật) và urea (>99%, Xilong, Trung Quốc) bằng phương pháp thủy nhiệt theo quy trình như trong hình 1. Đối với một xúc tác cụ thể, một lượng các chất phản

ứng với tỉ lệ mol muối nitrat : urea = 1:1 (0,01 mol muối) được cho vào cốc nhựa teflon dung tích 100 ml, hòa tan bởi 25 ml nước cất rồi đặt trong thiết bị phản ứng gián đoạn, đóng kín và đặt trong tủ sấy. Nhiệt độ buồng sấy được duy trì ở 180 °C trong vòng 18 giờ. Sản phẩm sau phản ứng đem lọc rửa nhiều lần bằng nước cất, sau đó rửa lại bằng cồn nóng để loại bỏ các tạp chất và sấy qua đêm ở nhiệt độ 110 °C. Sản phẩm sau khi sấy được nung ở 350 °C trong 4 giờ với tốc độ gia nhiệt 1 °C/phút. Ký hiệu mẫu là M-a hoặc M-c với M là kim loại của muối nitrat sử dụng, a và c lần lượt đại diện cho mẫu chưa nung và mẫu đã nung.



Hình 1: Sơ đồ quy trình tổng hợp các xúc tác MnO_2 , Co_3O_4 và NiO (ký hiệu M: Mn, Co, và Ni)

Các phương pháp phân tích đặc trưng hoá lý

Thiết bị nhiễu xạ tia X, SmartLab (Rigaku - Nhật Bản) được dùng để phân tích cấu trúc tinh thể và thành phần pha của mẫu trước và sau nung với bức xạ $Cu K\alpha$ tại 40kV và 30 mA. Kính hiển vi điện tử quét SEM JSM-6010 Plus/LV (Jeol – Nhật Bản) dùng để đo hình thái bề mặt của mẫu. Phương pháp hấp thụ vật lý đẳng nhiệt N_2 ở 77K được đo trên thiết bị ASAP 2020 (Micromeritics – Mỹ) để xác định diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) và sự phân bố lỗ xốp của các xúc tác. Trước khi tiến hành phép đo, các mẫu được đuổi khí trong chân không ở 150 °C trong 2h.

Đánh giá hoạt tính xúc tác

Phản ứng oxy hóa hoàn toàn toluene trên xúc tác dị thể oxit kim loại chuyển tiếp được thực hiện ở nhiệt độ từ 30 °C đến 300 hoặc 400 °C trên thiết bị phản ứng liên tục (BTRS-jr Parker, Mỹ) dạng ống (đường kính trong 8 mm) với tầng xúc tác cố định. Một lượng chất xúc tác (100 miligam) được nạp vào thiết bị phản ứng và được cố định bằng lớp bông thủy tinh đặt dưới lớp xúc tác. Trước khi phản ứng, xúc tác được hoạt hóa trong không khí (50 mL/phút) ở nhiệt độ 250 °C, trong vòng 2 giờ rồi làm nguội đến 30 °C. Dòng nguyên liệu đi vào hệ thống xúc tác có lưu lượng 100 mL/phút (gồm có không khí 94 mL/phút, nitơ 6 mL/phút, và 500 ppm toluene) được thiết lập bằng hệ thiết bị điều khiển lưu lượng (Parker). Lưu lượng hơi toluene trong nguyên liệu được tạo ra bằng cách sục dòng nitơ vào bình chứa toluene lỏng ở 2 °C. Dòng khí đi ra khỏi

bình chứa toluene được pha loãng bởi dòng không khí. Hỗn hợp này được ổn định trong vòng 1 giờ ở 30°C để xúc tác hấp phụ bão hòa toluene. Sau đó nhiệt độ tăng xúc tác được nâng lên từ 30 °C đến 300 hoặc 400 °C với tốc độ gia nhiệt 1 °C/phút. Vận tốc không gian thể tích (GHSV, *gas hourly space velocity*) của quá trình là 40000 h⁻¹. Dòng sản phẩm chứa CO₂ và toluene chưa phản ứng được phân tích bằng đầu dò dẫn nhiệt TCD và đầu dò ion hóa ngọn lửa FID gắn trên sắc ký khí Agilent 7890 B. Nồng độ CO₂ được định lượng thông qua bình khí chuẩn chứa 5000 ppm CO₂. Nồng độ toluene được xác định gián tiếp thông qua việc đốt cháy hoàn toàn thành CO₂ ở nhiệt độ cao.

Độ chuyển hóa toluene (η_{tol}) và hiệu suất thu sản phẩm của CO₂ (Y_{CO_2}) được tính theo các công thức sau:

$$\eta_{\text{C}_7\text{H}_8} = \frac{P_{\text{C}_7\text{H}_8}^{\text{in}} - P_{\text{C}_7\text{H}_8}}{P_{\text{C}_7\text{H}_8}^{\text{in}}} \times 100 \quad (\text{CT1})$$

$$Y_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{7P_{\text{C}_7\text{H}_8}^{\text{in}}} \times 100 \quad (\text{CT2})$$

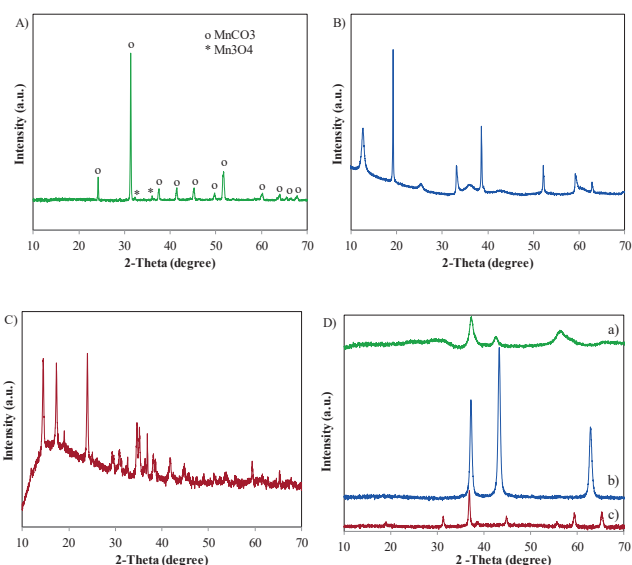
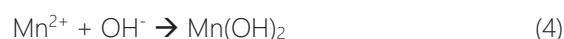
Trong đó, $P_{\text{C}_7\text{H}_8}^{\text{in}}$ và $P_{\text{C}_7\text{H}_8}$ là áp suất riêng phần của toluene đầu vào và đầu ra của thiết bị phản ứng, Y_{CO_2} (%) là hiệu suất thu CO₂; P_{CO_2} là áp suất riêng phần của khí CO₂ tạo thành tại nhiệt độ khảo sát. Hệ số 7 chính là tỉ lệ mol giữa CO₂ tạo thành so với toluene đi vào phản ứng. Cân bằng cacbon được tính từ tổng số mol nguyên tử cacbon đầu ra so với đầu vào thiết bị phản ứng. Một mol toluene ứng với 7 mol cacbon. Một mol CO₂ ứng với một mol cacbon.

Kết quả và thảo luận

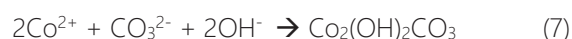
Thành phần pha và cấu trúc

Hình 2 biểu diễn giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu thu được sau quá trình tổng hợp thủy nhiệt (Hình 2A, B, và C) và sau nung ở 350 °C (Hình 2D). Đối với mẫu Mn-a, pha hình thành là hỗn hợp 2 pha gồm chủ yếu là MnCO₃ (jcpds 073-04352) và Mn₃O₄ (jcpds 024-0734) ở dạng vết. Các pic MnCO₃ được xác định tại vị trí 2 θ = 31.4°, 37.6°, và 49.8° trong khi đó Mn₃O₄ tại vị trí 2 θ = 32.4°, 36.1°, và 60.2°. Đối với Ni-a, thành phần pha là α -Ni(OH)₂ với pic 2 θ = 12.7°, 71.5°, và 73.2° có cấu trúc dạng lớp và β -Ni(OH)₂ (jcpds 076-8990) với các pic tại 2 θ = 19.2°, 33.1°, 38.6°, và 59.1° [17, 18]. Còn đối với mẫu Co-a, thành phần pha là Co₂(OH)₂CO₃ (dicobalt dihydroxide carbonate – jcpds 079-7085) với các pic thu được tại vị trí 2 θ = 14.5°, 17.4°, 24°, 34.7°, và 35.2°. Như vậy, trong quá trình tổng hợp, urea bị

thủy phân thành các ion CO₃²⁻ và NH₄⁺ như phương trình (1). Các ion này tương tác với nước theo phương trình (2) và (3) để tạo thành NH₃ và OH⁻. Các ion CO₃²⁻ và OH⁻ này sẽ tương tác với các ion kim loại để có thể tạo ra các carbonate hay hydroxit kim loại. Đối với mangan, chỉ có MnCO₃ tạo thành. Do tác dụng của nhiệt độ, một phần các carbonate này bị phân hủy và oxy hóa bởi oxy có mặt trong bình phản ứng để tạo thành Mn₃O₄. Trong khi đó, các ion của Co, Ni kết hợp với CO₃²⁻ và các ion OH⁻ để hình thành các phức chất carbonate và hydroxit như Co₂(OH)₂CO₃. Các phức niken hydroxyl carbonate có thể không bền và phân ly thành các hydroxit niken ở dạng alpha và beta bền hơn với nhiệt nên không xuất hiện oxit kim loại. Các phương trình phản ứng như sau:



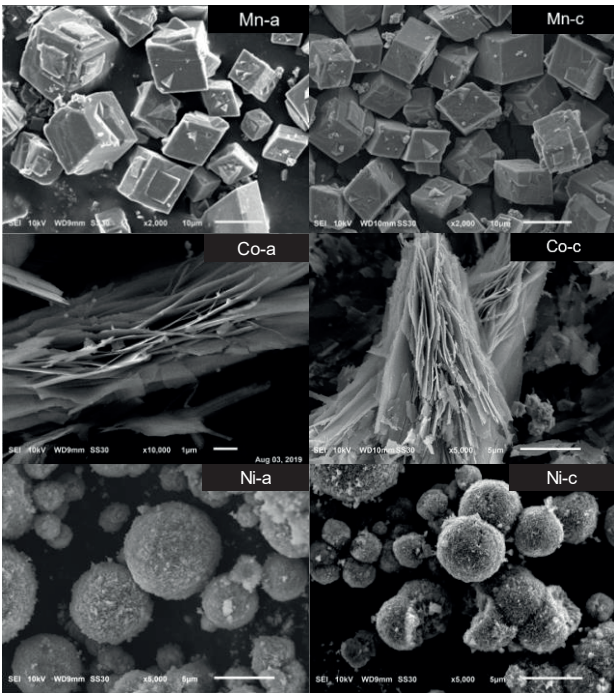
Hình 2: Giản đồ XRD của các mẫu trước nung A) Mn-a, B) Ni-a, và C) Co-a và sau nung D) trong đó a) Mn-c, b) Ni-c, và c) Co-c.



Sau khi nung, các muối mangan carbonate hay cobalt hydroxyl carbonate đều bị phân hủy và oxi hóa thành

các oxit ϵ - MnO_2 , Co_3O_4 như hình 2D. Đối với mẫu Mn-c đã hình thành hỗn hợp chủ yếu là pha ϵ - MnO_2 với tên pha là akhtenskite (JCPDS 030-0820) tại các vạch $2\theta = 37.1^\circ, 42.4^\circ, 56.3^\circ, 65.1^\circ$ và 72.5° . Pha Co_3O_4 (JCPDS 043-1003) hình thành trên mẫu Co-c với các vạch tại các vị trí $2\theta = 18.9^\circ, 31.2^\circ, 36.8^\circ, 38.5^\circ, 44.7^\circ, 55.6^\circ, 59.3^\circ, 65.2^\circ$ và 77.3° . Trong khi đó, pha của Ni-c là NiO (JCPDS 078-4359), với các vạch tại các vị trí $2\theta = 8.2^\circ, 37.2^\circ, 43.2^\circ, 62.8^\circ, 75.2^\circ, 79.3^\circ$. Như vậy, các pha niken hydroxit đã chuyển hóa thành NiO.

Hình thái bề mặt



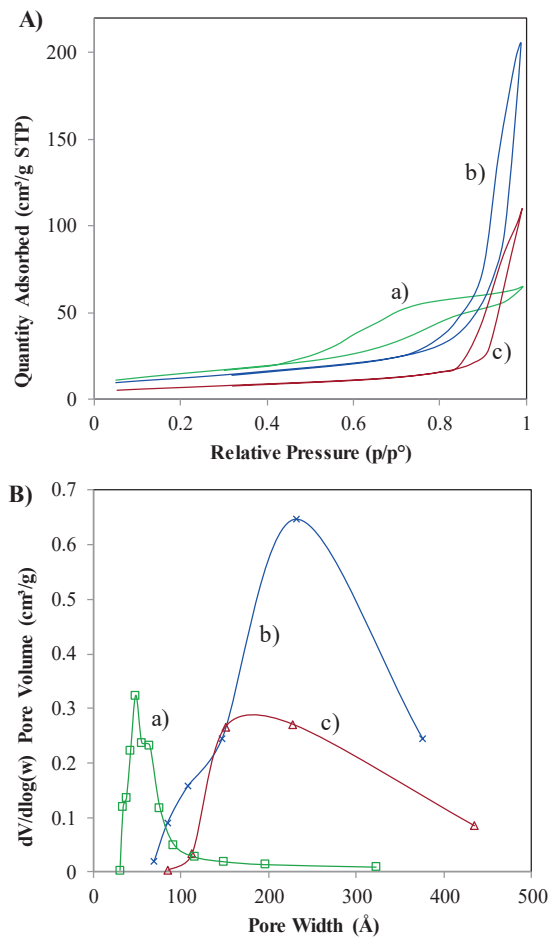
Hình 3: Ảnh SEM mẫu trước (trái) và sau nung (phải)

Hình thái bề mặt của các mẫu vật liệu trước và sau nung được trình bày trong Hình 3. Đối với các mẫu chứa mangan, hình thái trước và sau nung gần như nhau, đều có dạng khối hình hộp với kích thước khoảng 10 μm . Các khối hình hộp của $MnCO_3$ gần như được giữ nguyên khi nung tạo ra các khối ϵ - MnO_2 . Trong khi đó, các mẫu Co-a có hình thái dạng các tấm ghép lại còn Ni-a có dạng các khối cầu với kích thước khác nhau. Sau khi nung, hình thái tổng quát của các mẫu này ít thay đổi.

Diện tích bề mặt riêng và phân bố mao quản

Để đặc trưng sâu hơn về kết cấu lỗ xốp, bề mặt riêng và phân bố mao quản được đo bằng phương pháp hấp phụ vật lý đẳng nhiệt nitơ. Đây là tính chất quan trọng khi ứng dụng vật liệu làm xúc tác dị thể cho các loại phản ứng oxi hóa. Kết quả cho thấy đường hấp phụ - giải hấp phụ của cả 3 mẫu đều xuất hiện vòng trễ loại IV như trên Hình 4A, chứng tỏ rằng tất cả các

mẫu oxit đều thuộc loại vật liệu mao quản trung bình (tức là vật liệu có đường kính mao quản phần lớn nằm trong khoảng 2 - 50 nm) theo phân loại của IUPAC (Liên minh Quốc tế về Hóa học thuần túy và Hóa học ứng dụng). Phân bố kích thước mao quản của các mẫu xúc tác được thể hiện trên Hình 4B. Chúng được tính toán theo phương pháp BJH (Barrett – Joyner – Halenda) dựa trên số liệu của đường giải hấp. Mẫu Mn-c có bán kính mao quản phân bố hẹp trong khoảng từ 40 - 100 Å với đỉnh pic nằm ở 75 Å. Trong khi đó, các lỗ xốp của các mẫu Ni-c và Co-c rộng hơn khoảng 100 - 400 Å và với các đỉnh pic lần lượt là 289 Å và 187 Å. Bề mặt riêng của các mẫu Mn-c, Ni-c và Co-c lần lượt là 53, 44, và 25 m^2/g .



Hình 3: Đường hấp phụ/giải hấp đẳng nhiệt N_2 (A) và phân bố mao quản (B) của các mẫu a) Mn-c, b) Ni-c và c) Co-c

Bảng 1: Diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp và kích thước hạt trung bình, hiệu quả của các xúc tác

Xúc tác	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	Hiệu quả xúc tác			
			T_{10}	T_{50}	T_{90}	E_a (kJ/mol)

MnO ₂	53	0.10	168	224	251	52
NiO	44	0.31	225	303	330	70
Co ₃ O ₄	25	0.16	190	241	256	58

T_{10} , T_{50} , và T_{90} : Nhiệt độ của xúc tác mà tại đó toluene chuyển hóa 10%, 50% và 90%; S_{BET} : bề mặt riêng BET, V_p : thể tích xốp

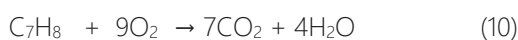
Hoạt tính xúc tác

Trên các xúc tác MnO₂, Co₃O₄ và NiO đã tổng hợp, toluene đã chuyển hóa thành CO₂ và nước khi tăng nhiệt độ lên đến 300 °C hoặc 400 °C. Hoạt tính của các xúc tác này được đánh giá thông qua độ chuyển hóa toluene theo nhiệt độ như trình bày trên Hình 5A. Cân bằng cacbon được tính cho toluene và CO₂ là 100±5%. Chứng tỏ toluene đã chuyển hóa hoàn toàn thành CO₂. Độ chuyển hóa toluene tăng dần khi nhiệt độ tăng và đạt 100% ở 260 °C đối với mẫu Mn-c, Co-c và ở 360 °C đối với mẫu Ni-c. Ở các nhiệt độ thấp hơn, để đánh giá hiệu quả của xúc tác, các giá trị T_{10} , T_{50} và T_{90} tương ứng với độ chuyển hóa toluene ở 10, 50 và 90% được nội suy dựa vào các đường cong trên Hình 5. Kết quả được cho trong Bảng 1. Các giá trị T_{10} , T_{50} và T_{90} của xúc tác MnO₂ đều thấp hơn rất nhiều so với hai mẫu còn lại. T_{90} của MnO₂ thấp hơn 5 °C so với Co₃O₄ và 79 °C so với NiO. Như vậy, hiệu quả xúc tác oxy hóa toluene thành CO₂ và nước theo xu hướng tăng dần theo thứ tự NiO < Co₃O₄ < MnO₂.

Để hiểu sâu hơn vì sao phản ứng trên xúc tác MnO₂ dễ xảy ra nhất so với 2 loại còn lại, năng lượng hoạt hóa của phản ứng trên các xúc tác NiO, Co₃O₄ và MnO₂ được xác định thông qua phương trình Arrhenius khi độ chuyển hóa toluene nhỏ hơn 20%. Tức là chỉ xét đến bản chất của quá trình phản ứng và bỏ qua ảnh hưởng của các quá trình khuếch tán từ ngoài vào đến tâm hoạt tính. Hình 5B biểu diễn sự phụ thuộc của lnk vào nhiệt độ theo phương trình Arrhenius:

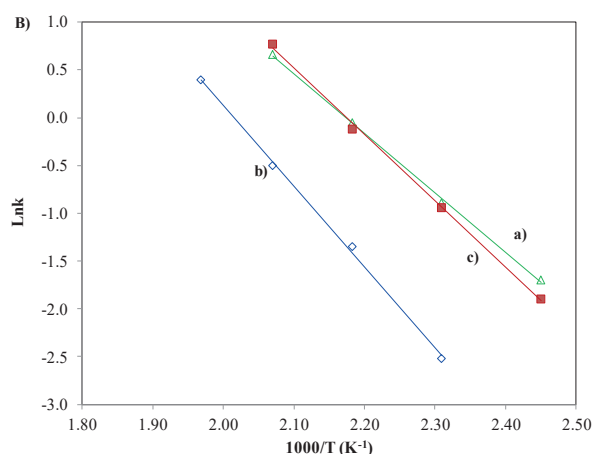
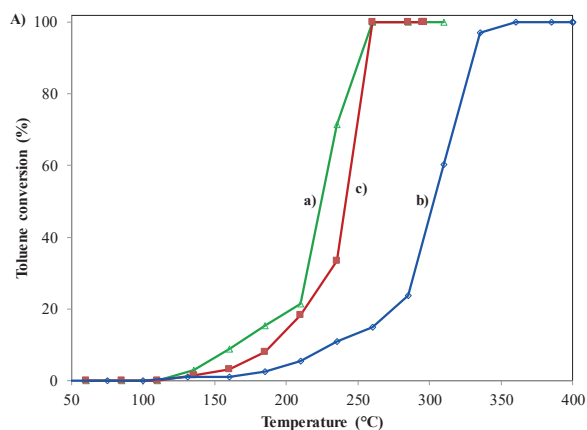
$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \quad (CT3)$$

Trong đó, E_a , R , T và A lần lượt là năng lượng hoạt hóa (J/mol), hằng số khí lý tưởng (8.314 J/mol/K), nhiệt độ của phản ứng (K) và hằng số trước hàm mũ. k là hằng số vận tốc của phản ứng:



và được xác định thông qua định luật vận tốc:

$$r = -\frac{dP_{C_7H_8}}{dt} = kP_{C_7H_8}^x P_{O_2}^y \quad (CT4)$$



Hình 4: A) Độ chuyển hóa toluene theo nhiệt độ và B) giản đồ Arrhenius đối với phản ứng oxy hóa toluene trên các xúc tác a) Mn-c, b) Ni-c và c) Co-c

Trong đó, $P_{C_7H_8}$ và P_{O_2} lần lượt là áp suất riêng phần của toluene và oxy trong phản ứng. x và y lần lượt là bậc phản ứng đối với toluene và oxy. Trong phản ứng này, lượng oxy (~20%) đưa vào phản ứng lớn hơn nhiều so với toluene (500 ppm). Tỷ lệ mol của oxy/toluene gần bằng 400 lớn hơn nhiều so với tỉ lệ cần thiết của phản ứng theo phương trình (10). Khi đó, nồng độ của oxy gần như không thay đổi sau phản ứng dù ở bất cứ nhiệt độ nào của phản ứng, và bậc của phản ứng đối với oxy gần như bằng 0. Ngoài ra, theo các nghiên cứu về phản ứng oxy hóa hoàn toàn, để loại bỏ các hợp chất hữu cơ bay hơi, bậc của toluene được giả sử gần bằng 1 [19, 20]. Như vậy, chúng ta có thể giả sử rằng phản ứng này là bậc 1 đối với toluene. Và phương trình (CT4) được viết thành:

$$r = -\frac{dP_{C_7H_8}}{dt} = kP_{C_7H_8} \quad (CT5)$$

Hơn nữa, thiết bị phản ứng tầng xúc tác cố định trong nghiên cứu này rất nhỏ, thuộc loại thiết bị phản ứng dòng chảy (*Plug flow reactor*) và có thể giả sử bỏ qua quá trình chuyển khối và truyền nhiệt giữa các vị trí

bên trong tầng xúc tác [21]. Như vậy, k (đơn vị s^{-1}) phụ thuộc vào độ chuyển hóa $\eta_{C_7H_8}$ theo công thức CT6 như sau:

$$k = \frac{1}{GHSV \times 3600} \times \ln\left(\frac{1}{1 - 0.01 \times \eta_{C_7H_8}}\right) \quad (CT6)$$

Các số liệu hằng số vận tốc k phụ thuộc tuyến tính vào nhiệt độ theo giản đồ Arrhenius trình bày trên Hình 5B. Năng lượng hoạt hóa E_a của phản ứng oxi hóa toluene đối với các xúc tác MnO_2 , Co_3O_4 và NiO dao động trong khoảng từ 52-62 kJ/mol (Bảng 1). Các giá trị này cũng nằm trong khoảng tính toán được của các nghiên cứu về oxi hóa các hợp chất hữu cơ bay hơi trên xúc tác oxit kim loại [19, 22]. E_a giảm dần theo thứ tự NiO (67 kJ/mol) > Co_3O_4 (58 kJ/mol) > ϵ - MnO_2 (50 kJ/mol). Thứ tự này hoàn toàn phù hợp với thứ tự của hoạt tính xúc tác. Như vậy, xúc tác MnO_2 có hoạt tính tốt nhất và có năng lượng hoạt hóa nhỏ nhất so với các xúc tác còn lại.

Kết luận

Nhóm nghiên cứu đã tổng hợp thành công các vật liệu xốp của các oxit kim loại chuyển tiếp như dioxit mangan loại ahktenskite (ϵ - MnO_2), oxit cobalt (Co_3O_4) và oxit niken (NiO) bằng phương pháp thủy nhiệt và nung ở 350 °C để làm xúc tác cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn toluene. Xúc tác ϵ - MnO_2 có dạng khối hình hộp, NiO có dạng khối cầu và Co_3O_4 có dạng lớp và có bề mặt riêng lần lượt là 53, 44 và 25 m^2/g và thể tích xốp từ 0.10-0.31 cm^3/g . Trong đó, xúc tác ϵ - MnO_2 có hiệu quả cao nhất. Xúc tác này làm giảm đáng kể năng lượng hoạt hóa so với các xúc tác còn lại.

Lời cảm ơn

Nhóm nghiên cứu chân thành cảm ơn Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia đã hỗ trợ kinh phí cho đề tài Nafosted với MS 104.05-2016.34 (28/2017/104/HĐTN) để chúng tôi hoàn thành nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. H. Huang, Y. Xu, Q. Feng, D.Y.C. Leung, Catal. Sci. Technol. 5 (2015) 2649–2669. <https://doi.org/10.1039/C4CY01733A>

2. J. Li, H. Liu, Y. Deng, G. Liu, Y. Chen, J. Yang, Nanotechnol. Rev. 5 (2016), 147-181. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2015-0051>
3. C. He, J. Cheng, X. Zhang, M. Douthwaite, S. Patisson, Z. Hao, Chem. Rev. 119 (2019) 4471–4568. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00408>
4. X. Tang, P.K. Misztal, W.W. Nazaroff, A.H. Goldstein, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 12686–12694. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04415>
5. E. Cetin, M. Odabasi, R. Seyfioglu, Sci. Total Environ. 312 (2003) 103–112. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00197-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00197-9)
6. K. Tzortzatou, E. Grigoropoulou, J. Environ. Sci. Heal. Part A 45 (2010) 534–541. <https://doi.org/10.1080/10934521003595027>
7. J.C. Ge, H.Y. Kim, S.K. Yoon, N.J. Choi, Fuel 218 (2018) 266–274. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.045>
8. Spengler, J. D., Samet, J. M., & McCarthy, J. F. (2001). Indoor air quality handbook (pp. 9-1). New York: McGraw-Hill.
9. Wallace, L. A. (2001). Assessing human exposure to volatile organic compounds. Indoor Air Quality Handbook. McGraw-Hill.
10. Y. Chang and J. G. McCarty, Catal. Today, 30 (1996) 163-170. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00007-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00007-0)
11. V. P. Santos, M. F. R. Pereira, J. J. M. Orfao and J. L. Figueiredo, Appl. Catal., B, 99 (2010) 353-363 <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.007>
12. B. Bai, H. Arandiyani, J. Li, Appl. Catal. B Environ. 142-143 (2013) 677–683. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.056>
13. Y. Li, W. Shen, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 1543–1574. <https://doi.org/10.1039/C3CS60296F>
14. C.Y. Ma, Z. Mu, J.J. Li, Y.G. Jin, J. Cheng, G.Q. Lu, Z.P. Hao, S.Z. Qiao, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 2608–2613. <https://doi.org/10.1021/ja906274t>
15. Z. Zhang, Z. Jiang, W. Shangguan, Catal. Today 264 (2016) 270–278. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.040>
16. M.S. Kamal, S.A. Razzak, M.M. Hossain, Atmos. Environ. 140 (2016) 117–134. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.031>
17. M. Dixit, G.N. Subbanna, P.V. Kamath, J. Mater. Chem. 6 (1996) 1429–1432. <https://doi.org/10.1039/JM9960601429>
18. W. He, X. Li, S. An, T. Li, Y. Zhang, J. Cui, Sci. Rep. 9 (2019) 10838. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47120-9>
19. F. Shi, F. Wang, H. Dai, J. Dai, J. Deng, Y. Liu, G. Bai, K. Ji, C.T. Au, Appl. Catal. A Gen. 433–434 (2012) 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.016>
20. C.T. Wong, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, J. Hazard. Mater. 157 (2008) 480–489. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.012>

21. B. Miranda, E. Díaz, S. Ordóñez, A. Vega, F. V Díez, *Chemosphere* 66 (2007) 1706–15. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.016>
22. M. Florea, M. Alifanti, V.I. Parvulescu, D. Mihaila-Tarabasanu, L. Diamandescu, M. Feder, C. Negrila, L. Frunza, *Catal. Today* 141 (2009) 361–366. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.05.005>