



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN  
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



**2-0002509**

(51) **B01J 23/34; B01J 37/03**  
2020.01

(13) **Y**

- 
- (21) 2-2020-00456 (22) 25/08/2017  
(67) 1-2017-03307  
(45) 25/11/2020 392 (43) 25/03/2019 372A  
(73) Trường Đại học Sư phạm Hà Nội (VN)  
136, Xuân Thủy, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội  
(72) Lê Minh Cẩm (VN); Nguyễn Thị Mơ (VN).
- 

(54) **QUY TRÌNH CHẾ TẠO CHẤT XÚC TÁC MANGAN OXIT ĐỂ XỬ LÝ CÁC HỢP  
CHẤT HỮU CƠ DỄ BAY HƠI Ở NHIỆT ĐỘ THẤP**

(57) Mục đích của giải pháp hữu ích là chế tạo chất xúc tác để xử lý các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC, volatile organic compounds) ở nhiệt độ thấp. Cụ thể, giải pháp hữu ích đề cập đến chất xúc tác chứa đồng thời hai pha gồm  $\delta\text{-MnO}_2$  có cấu trúc lớp, dạng lá và  $\alpha\text{-MnO}_2$  có cấu trúc ống, dạng que.

Ngoài ra, giải pháp hữu ích cũng đề cập đến quy trình chế tạo chất xúc tác nêu trên, quy trình này bao gồm các bước:

- i) cho  $\text{KMnO}_4$  vào nước cất, khuấy đều thu được dung dịch  $\text{KMnO}_4$  đồng nhất;
- ii) cho  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  vào nước cất, khuấy đều thu được dung dịch  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  đồng nhất;
- iii) cho từ từ dung dịch  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  thu được ở bước (ii) vào dung dịch  $\text{KMnO}_4$  thu được ở bước (i) đến khi tỉ lệ mol giữa dung dịch  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  và dung dịch  $\text{KMnO}_4$  là 1:3;
- iv) đưa hỗn hợp thu được ở bước (iii) vào bình hấp (autoclave) và gia nhiệt bình hấp ở nhiệt độ  $160^\circ\text{C}$  trong khoảng thời gian từ 1 giờ đến 3 giờ;
- v) tách lấy sản phẩm chất rắn được tạo ra trong bình hấp;
- vi) lọc rửa nhiều lần sản phẩm chất rắn để thu được chất rắn là mangan oxit;
- vii) sấy chất rắn thu được ở bước (vi) ở nhiệt độ  $80^\circ\text{C}$  trong ít nhất 12 giờ; và
- viii) nung chất rắn thu được ở nhiệt độ  $400^\circ\text{C}$  trong 4 giờ.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Giải pháp hữu ích đề cập đến chất xúc tác mangan oxit chứa đồng thời hai pha  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  có cấu trúc lớp, dạng lá; và  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  có cấu trúc ống, dạng que. Chất xúc tác này thể hiện hoạt tính xúc tác cao đối với quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC, volatile organic compounds) ở nhiệt độ thấp. Ngoài ra, giải pháp hữu ích cũng đề cập đến quy trình chế tạo chất xúc tác nêu trên.

### **Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích**

VOC là các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi có mặt rất nhiều trong các nguồn khí thải của các hoạt động đốt cháy nhiên liệu, các quá trình sản xuất trong công nghiệp, đặc biệt trong khí thải của các nhà máy lọc-hóa dầu. VOC thuộc nhóm hợp chất có khả năng gây ung thư, đột biến gen và còn là tác nhân chính gây ra các hiện tượng ô nhiễm môi trường như suy giảm tầng ozon và khói mù quang hóa. Vì vậy việc kiểm soát và xử lý VOC là mối quan tâm lớn mang tính toàn cầu.

Trong các phương pháp đã được sử dụng để xử lý VOC như hấp phụ, oxy hóa nhiệt, oxy hóa xúc tác, lọc sinh học, v.v., phương pháp oxy hóa xúc tác được xem là phương pháp có nhiều triển vọng nhất do có hiệu suất xử lý cao, cho phép thực hiện ở nhiệt độ tương đối thấp và làm giảm sự hình thành các sản phẩm gây ô nhiễm thứ cấp.

Các chất xúc tác kim loại quý như Pt, Pd và Au được mang trên nền mang là các chất xúc tác truyền thống cho phép oxy hóa sâu các hợp chất VOC ở nhiệt độ thấp. Nhưng vì chúng có giá thành cao, kém bền và dễ bị ngộ độc bởi các hợp chất chứa clo và lưu huỳnh nên việc phát triển các hệ xúc tác dựa trên các kim loại quý ngày càng bị hạn chế. Vì thế, các hệ xúc tác dựa trên oxit kim loại chuyển tiếp có giá thành thấp hơn, bền hơn và ít bị ngộ độc xúc tác hơn được coi là các chất xúc tác đầy tiềm năng để thay thế cho các chất xúc tác kim loại quý trong việc xử lý VOC. Tuy nhiên, ở nhiệt độ thấp các xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp thể hiện hoạt tính còn nhiều hạn chế so với xúc tác kim loại quý truyền thống. Vì vậy, việc nâng cao khả năng xúc tác của các hệ xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp ở nhiệt độ thấp được đặt ra như là một thách thức trong vấn đề xử lý các VOC hiện nay.

Trong các xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp, mangan oxit nổi bật là chất xúc tác khá thân thiện với môi trường, thể hiện hoạt tính tốt đối với phản ứng oxy hóa các VOC và có thể dễ dàng tổng hợp được với kích thước nano do oxit này có thể tồn tại bền và dễ dàng biến đổi qua lại giữa nhiều trạng thái oxy hóa cũng như có rất nhiều con đường khác nhau để tổng hợp mangan oxit.

Mangan oxit ( $MnO_2$ ) tồn tại ở nhiều dạng cấu trúc khác nhau như  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - và  $\delta$ - $MnO_2$  khi đơn vị cấu trúc bát diện  $MnO_6$  liên kết theo các cách khác nhau.  $\delta$ - $MnO_2$  được hình thành khi các bát diện  $MnO_6$  chung cạnh với nhau tạo thành các lớp hai chiều với khoảng cách giữa các lớp là 7Å.  $\alpha$ - $MnO_2$  được tạo thành khi các bát diện  $MnO_6$  chung cạnh tạo thành các dây, và các dây tiếp tục chung góc với nhau tạo thành các ống với kích thước ống  $2 \times 2$  (đơn vị là chiều dài cạnh bát diện  $MnO_6$ ). Quá trình hình thành pha của  $MnO_2$  có thể dẫn đến những thay đổi về tính chất và thành phần của mangan oxit, và do đó ảnh hưởng rất lớn đến hoạt tính xúc tác của chúng.

Hiện nay, trên thế giới, các giải pháp hữu ích bậc nhất các chất xúc tác để xử lý các VOC đã khá phổ biến.

US20040028589A1 đề cập đến chất xúc tác chứa kim loại quý nhóm platin trên chất mang  $Al_2O_3$  được làm bền bằng  $La_2O_3$  hoặc trên chất mang  $CeO_2$  được làm bền bằng  $ZrO_2$  và  $Pr_6O_{11}$  với chất trợ xúc tác là hợp chất chứa lưu huỳnh được tạo ra từ một trong các chất:  $PtSO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $TiOSO_4$ ,  $Ti_2(SO_4)_3$  và  $Zr(SO_4)_2$ . Hệ xúc tác này được sử dụng để xử lý dòng khí chứa CO, VOC và hợp chất hữu cơ chứa halogen trong khoảng nhiệt độ từ  $150^\circ C$  đến  $500^\circ C$ .

WO2011066009A3 đề cập đến chất xúc tác chứa ít nhất hai kim loại quý nhóm platin được phân tán trên các chất mang  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  hoặc  $SnO_2$ . Chất xúc tác này được ứng dụng để xử lý CO, VOC và các hợp chất hữu cơ chứa halogen ở khoảng nhiệt độ từ  $250^\circ C$  đến  $450^\circ C$ .

US20100310441A1 đề cập đến quá trình xử lý VOC ở nhiệt độ thấp bằng chất xúc tác trên cơ sở các kim loại quý Pt, Pd và các oxit kim loại chuyển tiếp kết hợp với chất hấp phụ nhôm oxit, silic oxit, titan oxit, zeolit được phân tán trên chất mang nhựa. Hệ xúc tác cho phép xử lý các VOC ở nhiệt độ thấp dưới  $80^\circ C$ .

US20050081443A1 mô tả chất xúc tác xử lý CO, VOC mà trong thành phần chứa ít nhất một oxit kim loại chuyển tiếp ( $CeO_2$ ,  $MnO_x$ ) được phân tán trên chất mang gồm ít nhất hai oxit có diện tích bề mặt lớn như  $Al_2O_3$  và  $CeO_2$ . Các chất xúc tác

này cho phép chuyển hóa 75% CO ở khoảng nhiệt độ từ 170°C đến 220°C và chuyển hóa 75% hydrocacbon (benzen, etan) ở khoảng nhiệt độ từ 330°C đến 500°C.

WO2010123731A1 đề cập đến chất xúc tác xử lý CO, VOC với thành phần chứa ít nhất một oxit kim loại chuyển tiếp (CuO, CeO<sub>2</sub>, v.v.), kết hợp với ít nhất một chất trợ xúc tác kim loại chuyển tiếp (La, Zr, v.v.) được mang trên chất mang oxit: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>. Các chất xúc tác được sử dụng để xử lý các hợp chất VOC như metyl axetat, metan, metyl bromua, benzen, metanol, metyl etyl xeton, butan và buten ở khoảng nhiệt độ thấp hơn 350°C.

US20170014803A1 mô tả chất xúc tác chứa 12% khối lượng MnO và 85% khối lượng MnO<sub>2</sub> được tổng hợp bằng phương pháp oxy hóa khử. Chất xúc tác này được kết hợp với sợi cacbon hoạt tính cho phép chuyển hóa formaldehyt và axetaldehyt thành CO<sub>2</sub> và nước, và để xử lý các hợp chất VOC khác ở nhiệt độ phòng.

Như vậy, hiện nay các giải pháp hữu ích về chất xúc tác xử lý VOC chủ yếu đề cập đến các hệ xúc tác trên cơ sở các kim loại quý có giá thành cao, khan hiếm, kém bền và dễ bị ngộ độc. Các giải pháp hữu ích về chất xúc tác sử dụng oxit kim loại chuyển tiếp hầu hết đều cho thấy hiệu quả xử lý của các xúc tác này chưa cao ở vùng nhiệt độ thấp. Vì vậy, việc chế tạo các hệ xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp với giá thành thấp, bền và ít bị ngộ độc, có khả năng xử lý tốt các VOC ở nhiệt độ thấp là điều mong muốn.

### **Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích**

Mục đích của giải pháp hữu ích là tạo ra chất xúc tác có khả năng oxy hóa các hợp chất VOC ở nhiệt độ thấp, đồng thời không gây ảnh hưởng đến môi trường. Để đạt được mục đích này, giải pháp hữu ích đề xuất chất xúc tác mangan oxit có thành phần chứa đồng thời hai pha:  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> có cấu trúc lớp, dạng lá và  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> có cấu trúc ống, dạng que. Chất xúc tác mangan oxit được sử dụng để xử lý các hợp chất VOC, ưu tiên để chuyển hóa nhóm các hợp chất hydrocacbon, đặc biệt là các hợp chất nhóm BTX (benzen, toluen, xylen) thành CO<sub>2</sub> và nước. Mangan oxit không bị tiêu thụ trong phản ứng chuyển hóa VOC.

Theo một phương án, giải pháp hữu ích cũng đề xuất quy trình chế tạo chất xúc tác mangan oxit chứa hỗn hợp pha  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> và  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> bao gồm các bước sau:

i) cho KMnO<sub>4</sub> vào nước cất, khuấy đều với tốc độ 500 vòng/phút trong 15 phút ở nhiệt độ phòng, nhờ đó thu được dung dịch KMnO<sub>4</sub> đồng nhất;

ii) cho  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  vào nước cất, khuấy đều với tốc độ 500 vòng/phút trong 15 phút ở nhiệt độ phòng, nhờ đó thu được dung dịch  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  đồng nhất;

iii) cho từ từ dung dịch  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  thu được ở bước (ii) vào dung dịch  $\text{KMnO}_4$  thu được ở bước (i) đến khi tỉ lệ mol giữa dung dịch  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  và dung dịch  $\text{KMnO}_4$  là 1:3; sau đó tiếp tục khuấy đều hỗn hợp thu được với tốc độ 500 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ;

iv) đưa hỗn hợp thu được ở bước (iii) vào bình hấp (autoclave) và gia nhiệt bình hấp ở nhiệt độ  $160^\circ\text{C}$  trong khoảng thời gian từ 1 giờ đến 3 giờ;

v) tách lấy sản phẩm chất rắn được tạo ra trong bình hấp;

vi) lọc rửa nhiều lần sản phẩm chất rắn thu được ở bước (v) bằng nước cất để thu được chất rắn là mangan oxit;

vii) sấy chất rắn thu được ở bước (vi) ở nhiệt độ  $80^\circ\text{C}$  trong ít nhất 12 giờ; và

viii) nung chất rắn thu được ở bước (viii) ở nhiệt độ  $400^\circ\text{C}$  trong 4 giờ.

#### Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Để giải pháp hữu ích được hiểu một cách dễ dàng hơn, các hình vẽ sau thể hiện giải pháp hữu ích theo các phương án khác nhau, trong đó:

H.1 biểu diễn giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD, X-ray diffraction) của  $\delta\text{-MnO}_2$  (a),  $\alpha\text{-MnO}_2$  (b) và chất xúc tác mangan oxit chứa hỗn hợp pha  $\delta\text{-MnO}_2$  và  $\alpha\text{-MnO}_2$  (c).

H.2 biểu diễn ảnh TEM của  $\delta\text{-MnO}_2$  (a),  $\alpha\text{-MnO}_2$  (b) và chất xúc tác mangan oxit chứa hỗn hợp pha  $\delta\text{-MnO}_2$  và  $\alpha\text{-MnO}_2$  (c).

H.3 biểu diễn độ chuyển hóa của *m*-xylen trên  $\delta\text{-MnO}_2$  (a),  $\alpha\text{-MnO}_2$  (b) và chất xúc tác mangan oxit chứa hỗn hợp pha  $\delta\text{-MnO}_2$  và  $\alpha\text{-MnO}_2$  (c).

#### Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Như được nêu trên, mục đích của giải pháp hữu ích là chế tạo chất xúc tác có khả năng oxy hóa các VOC ở nhiệt độ thấp, đồng thời không gây ảnh hưởng đến môi trường. Chất xúc tác thu được được ưu tiên sử dụng cho việc xử lý dòng khí chứa hợp chất hydrocarbon nhóm BTX. Những đặc điểm cụ thể của giải pháp hữu ích được mô tả chi tiết hơn dưới đây.

Kali permanganat là chất rắn, có công thức phân tử  $\text{KMnO}_4$ , khối lượng mol là 158,03 g/mol, khối lượng riêng là  $2,70 \text{ g/cm}^3$ , với độ tinh khiết  $> 99,0\%$ , được bán trên thị trường với xuất xứ từ Trung Quốc hoặc của công ty Sigma – Aldrich.

Dung dịch mangan nitrat 50% sử dụng trong giải pháp hữu ích là chất lỏng có khối lượng riêng là  $1,536 \text{ g/cm}^3$  chứa 50% khối lượng mangan nitrat có công thức là  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  và chứa ít hơn 5% axit nitric có công thức là  $\text{HNO}_3$ , được bán trên thị trường với xuất xứ từ Trung Quốc hoặc của công ty Sigma – Aldrich.

Tất cả các trị số được mô tả trong giải pháp hữu ích đều được điều chỉnh bằng từ “khoảng” hoặc “xấp xỉ” với mục đích tính đến sai số của thực nghiệm cũng như những biến đổi phụ thuộc vào kỹ năng của người làm thực nghiệm.

Giải pháp hữu ích đề cập đến chất xúc tác mangan oxit chứa đồng thời hai pha: pha thứ nhất có cấu trúc lớp của binesit, kí hiệu là  $\delta\text{-MnO}_2$ , và pha thứ hai có cấu trúc ống của cryptomelan, kí hiệu là  $\alpha\text{-MnO}_2$ . Chất xúc tác mangan oxit này được sử dụng để xử lý các VOC, ưu tiên sử dụng để chuyển hóa nhóm các hợp chất hydrocacbon, đặc biệt là các hợp chất nhóm BTX thành  $\text{CO}_2$  và hơi nước. Mangan oxit không bị tiêu thụ trong phản ứng chuyển hóa VOC. Theo một phương án của giải pháp hữu ích, chất xúc tác mangan oxit được sử dụng để chuyển hóa *m*-xylen (một hợp chất hydrocacbon thuộc nhóm BTX) thành  $\text{CO}_2$  và nước.

Theo một phương án của giải pháp hữu ích, chất xúc tác mangan oxit có hình thái học hỗn hợp bao gồm dạng lá của binesit với kích thước lá khoảng 100nm và dạng que của cryptomelan với đường kính que trong khoảng 20÷50nm.

Theo một phương án khác của giải pháp hữu ích, chất xúc tác mangan oxit có diện tích bề mặt riêng khoảng  $86 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Ngoài ra, giải pháp hữu ích còn đề cập đến quy trình chế tạo chất xúc tác mangan oxit chứa đồng thời hai pha  $\delta\text{-MnO}_2$  và  $\alpha\text{-MnO}_2$ . Quy trình này bao gồm các bước sau:

i) cho  $\text{KMnO}_4$  vào nước cất, khuấy đều với tốc độ 500 vòng/phút trong 15 phút ở nhiệt độ phòng, nhờ đó thu được dung dịch  $\text{KMnO}_4$  đồng nhất;

ii) cho  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  vào nước cất, khuấy đều với tốc độ 500 vòng/phút trong 15 phút ở nhiệt độ phòng, nhờ đó thu được dung dịch  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  đồng nhất;

iii) cho từ từ dung dịch  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  thu được ở bước (ii) vào dung dịch  $\text{KMnO}_4$  thu được ở bước (i) đến khi tỉ lệ mol giữa dung dịch  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  và dung dịch  $\text{KMnO}_4$  là 1:3; sau đó tiếp tục khuấy đều hỗn hợp thu được với tốc độ 500 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ;

iv) đưa hỗn hợp thu được ở bước (iii) vào bình hấp (autoclave) và gia nhiệt bình hấp ở nhiệt độ  $160^\circ\text{C}$  trong khoảng thời gian từ 1 giờ đến 3 giờ;

- v) tách lấy sản phẩm chất rắn được tạo ra trong bình hấp;
- vi) lọc rửa nhiều lần sản phẩm chất rắn thu được ở bước (v) bằng nước cất để thu được chất rắn là mangan oxit;
- vii) sấy chất rắn thu được ở bước (vi) ở nhiệt độ 80°C trong ít nhất 12 giờ; và
- viii) nung chất rắn thu được ở bước (viii) ở nhiệt độ 400°C trong 4 giờ với tốc độ nâng nhiệt là 5°C/phút.

Giải pháp hữu ích sẽ được minh họa rõ hơn ở các ví dụ dưới đây nhưng không bị giới hạn bởi các ví dụ này.

### Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

#### Ví dụ 1

Tổng hợp chất xúc tác mangan oxit chứa hỗn hợp hai pha  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> và  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>

(i) Hòa tan hoàn toàn 0,95 g KMnO<sub>4</sub> vào 30 mL nước cất bằng cách khuấy đều với tốc độ 500 vòng/phút trong 15 phút ở nhiệt độ phòng để thu được dung dịch KMnO<sub>4</sub>.

(ii) Hòa tan hoàn toàn 0,72 g dung dịch Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 50% vào 30 mL nước cất bằng cách khuấy đều với tốc độ 500 vòng/phút trong 15 phút ở nhiệt độ phòng để thu được dung dịch Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

(iii) Nhỏ từ từ 30mL dung dịch Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> vào 30 mL dung dịch KMnO<sub>4</sub> đồng thời khuấy đều; sau đó tiếp tục khuấy ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ với tốc độ khuấy 500 vòng/phút;

(iv) Đưa hỗn hợp thu được vào bình hấp (autoclave) có dung tích 80 mL, sau đó gia nhiệt bình hấp ở 160°C trong 2 giờ;

(v) Tách lấy sản phẩm chất rắn được tạo ra trong bình hấp bằng cách lọc;

(vi) Rửa sản phẩm thu được 5 lần bằng nước cất để thu được chất rắn là mangan oxit, trong đó thể tích nước cất cho mỗi lần rửa là 200 mL;

(vii) Sấy chất rắn thu được ở nhiệt độ 80°C trong 12 giờ;

(viii) Nung chất rắn đã sấy ở 400°C trong 4 giờ với tốc độ nâng nhiệt là 5°C/phút.

Đặc trưng xúc tác

Chất xúc tác tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại (FTIR), hấp phụ-khử hấp phụ nitơ (BET), hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và khử hydro theo chương trình nhiệt độ (TPR-H<sub>2</sub>).

Chất xúc tác thu được có thành phần gồm hai pha  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> và  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>; trong đó  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> có cấu trúc lớp, dạng lá, và  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> có cấu trúc ống, dạng que. Chất xúc tác thu được có diện tích bề mặt riêng xấp xỉ 86 m<sup>2</sup>/g, cho phép bắt đầu khử H<sub>2</sub> ở nhiệt độ nhỏ hơn 150°C với lượng hydro tiêu thụ là khoảng 8,4 mmol/g.

#### Ví dụ 2

##### Thử nghiệm hoạt tính xúc tác

Hoạt tính của chất xúc tác được xác định nhờ hệ vi dòng nối trực tiếp với sắc ký. Ống phản ứng chứa 0,3g chất xúc tác được đặt trong lò nung nối trực tiếp với bộ điều khiển nhiệt độ để xác định nhiệt độ phản ứng. Trước khi thực hiện phản ứng, bề mặt chất xúc tác được làm sạch bằng cách thổi dòng không khí qua mẫu xúc tác ở nhiệt độ 400°C trong 3 giờ với tốc độ dòng khí 2L/giờ, sau đó làm nguội đến nhiệt độ bắt đầu thực hiện phản ứng. Phản ứng được tiến hành bằng cách thổi dòng không khí với tốc độ dòng không đổi 2L/giờ qua bình sục chứa chất lỏng *m*-xylen được giữ ở 0°C sao cho tỷ lệ *m*-xylen/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> trong dòng khí bằng 1/100/400. Sắc ký khí Shimadzu (GC-2010) được nối trực tiếp với đầu ghi FID cho phép kiểm tra nồng độ của *m*-xylen trong dòng khí trước và sau phản ứng. Phản ứng oxy hóa *m*-xylen được thực hiện ở các nhiệt độ 150°C, 175°C, 200°C, 215°C, 225°C, 235°C và 250°C.

Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác của chất xúc tác mangan oxit chứa đồng thời hai pha  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> và  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> được thể hiện trong Bảng 1 dưới đây.

Nhiệt độ	Độ chuyển hóa <i>m</i> -xylen với các lần thử nghiệm (%)				
	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Lần 4	Lần 5
150°C	1	4	3	2	2
175°C	9	12	10	11	10
200°C	64	67	65	64	65
215°C	89	90	90	89	89
225°C	95	97	96	96	95
235°C	96	98	98	97	97
250°C	> 99	> 99	>99	>99	>99



Kết quả thu được cho thấy chất xúc tác mangan oxit chứa hỗn hợp pha  $\delta\text{-MnO}_2$  và  $\alpha\text{-MnO}_2$  thể hiện hoạt tính xúc tác tốt đối với phản ứng oxy hóa hợp chất *m*-xylen, cho phép bắt đầu chuyển hóa *m*-xylen ở nhiệt độ thấp dưới  $175^\circ\text{C}$  và chuyển hóa hoàn toàn *m*-xylen ở nhiệt độ thấp hơn  $250^\circ\text{C}$ . Chất xúc tác có độ lặp lại tốt với hoạt tính khá ổn định sau 5 lần thực hiện phản ứng.

#### **Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích**

Chất xúc tác mangan oxit tổng hợp chứa đồng thời hai pha  $\delta\text{-MnO}_2$  và  $\alpha\text{-MnO}_2$  có khả năng xử lý các hợp chất hydrocacbon nhóm BTX với hiệu suất chuyển hóa cao ở nhiệt độ thấp, dưới  $250^\circ\text{C}$ . Vì vậy, chất xúc tác mangan oxit này có thể ứng dụng để xử lý dòng khí thải chứa các VOC trong công nghiệp.

**YÊU CẦU BẢO HỘ**

1. Quy trình chế tạo chất xúc tác mangan oxit chứa hỗn hợp pha  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  và  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , quy trình này bao gồm các bước sau:

i) cho  $\text{KMnO}_4$  vào nước cất, khuấy đều với tốc độ 500 vòng/phút trong 15 phút ở nhiệt độ phòng, nhờ đó thu được dung dịch  $\text{KMnO}_4$  đồng nhất;

ii) cho  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  vào nước cất, khuấy đều với tốc độ 500 vòng/phút trong 15 phút ở nhiệt độ phòng, nhờ đó thu được dung dịch  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  đồng nhất;

iii) cho từ từ dung dịch  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  thu được ở bước (ii) vào dung dịch  $\text{KMnO}_4$  thu được ở bước (i) đến khi tỉ lệ mol giữa dung dịch  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  và dung dịch  $\text{KMnO}_4$  là 1:3; sau đó tiếp tục khuấy đều hỗn hợp thu được với tốc độ 500 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ;

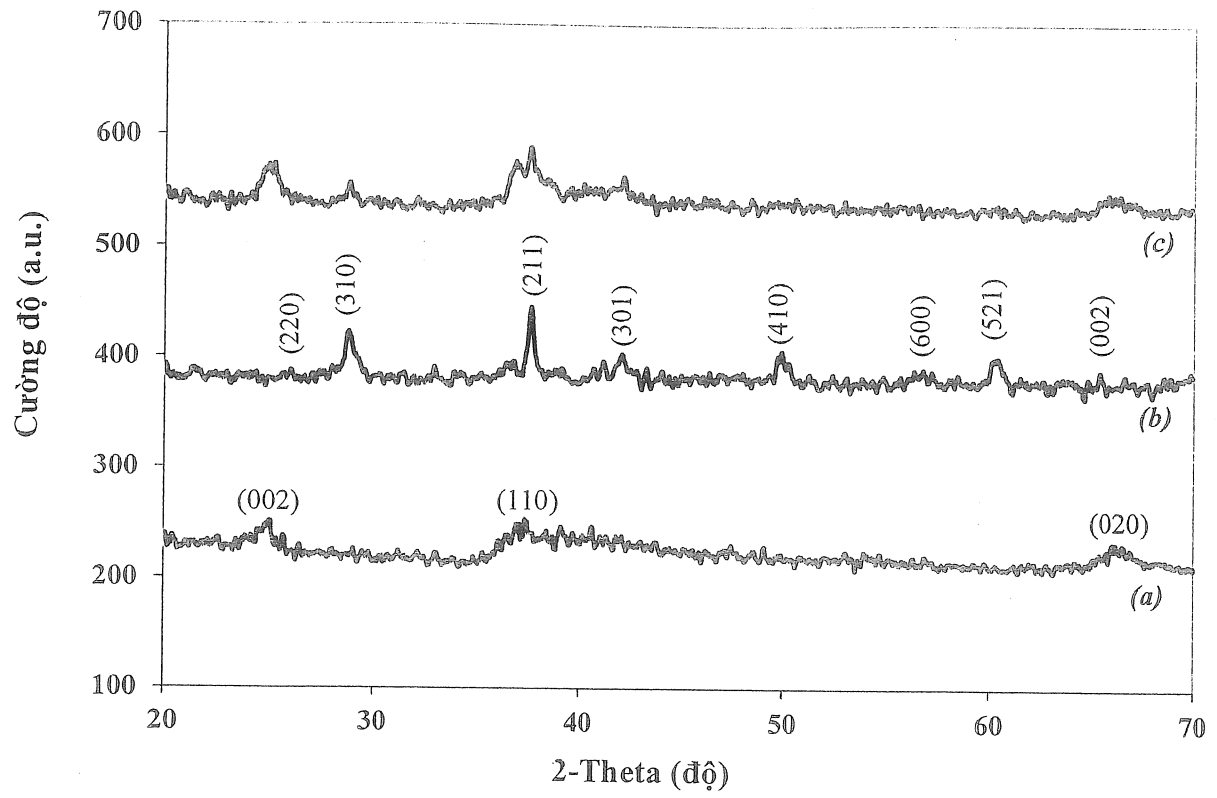
iv) đưa hỗn hợp thu được ở bước (iii) vào bình hấp (autoclave) và gia nhiệt bình hấp ở nhiệt độ  $160^\circ\text{C}$  trong khoảng thời gian từ 1 giờ đến 3 giờ;

v) tách lấy sản phẩm chất rắn được tạo ra trong bình hấp;

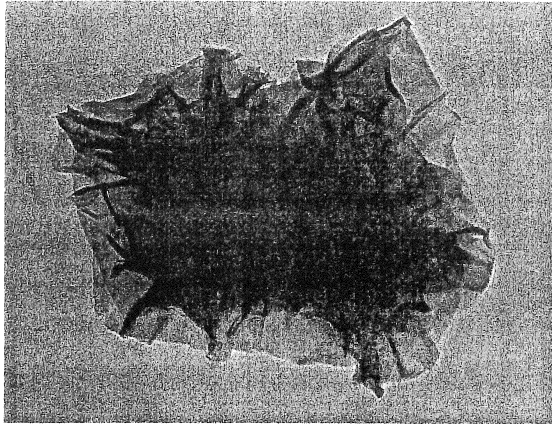
vi) lọc rửa nhiều lần sản phẩm chất rắn thu được ở bước (v) bằng nước cất để thu được chất rắn là mangan oxit;

vii) sấy chất rắn thu được ở bước (vi) ở nhiệt độ  $80^\circ\text{C}$  trong ít nhất 12 giờ; và

viii) nung chất rắn thu được ở bước (viii) ở nhiệt độ  $400^\circ\text{C}$  trong 4 giờ để thu được chất xúc tác mangan oxit chứa hỗn hợp pha  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  và  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ .



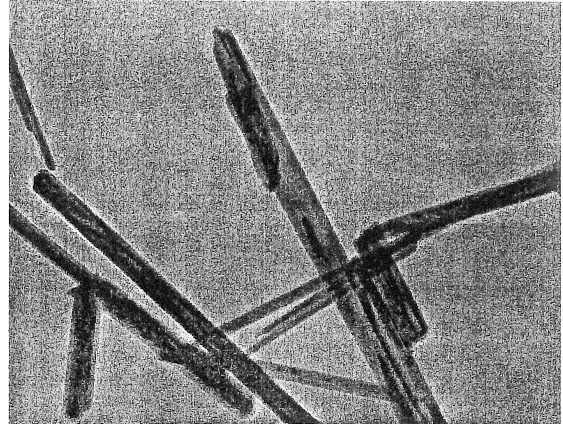
H.1



Mau 6-1.004  
Print Mag: 58200x @ 51 mm  
9:50:56 a 07/08/15  
TEM Mode: Imaging

100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 30000x  
EMLab-NIHE

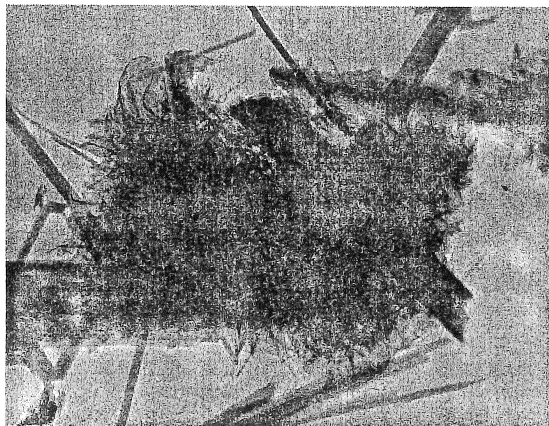
(a)



Mau 1.75-1.006  
Print Mag: 39800x @ 51 mm  
10:13:21 a 07/08/15  
TEM Mode: Imaging

100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 20000x  
EMLab-NIHE

(b)

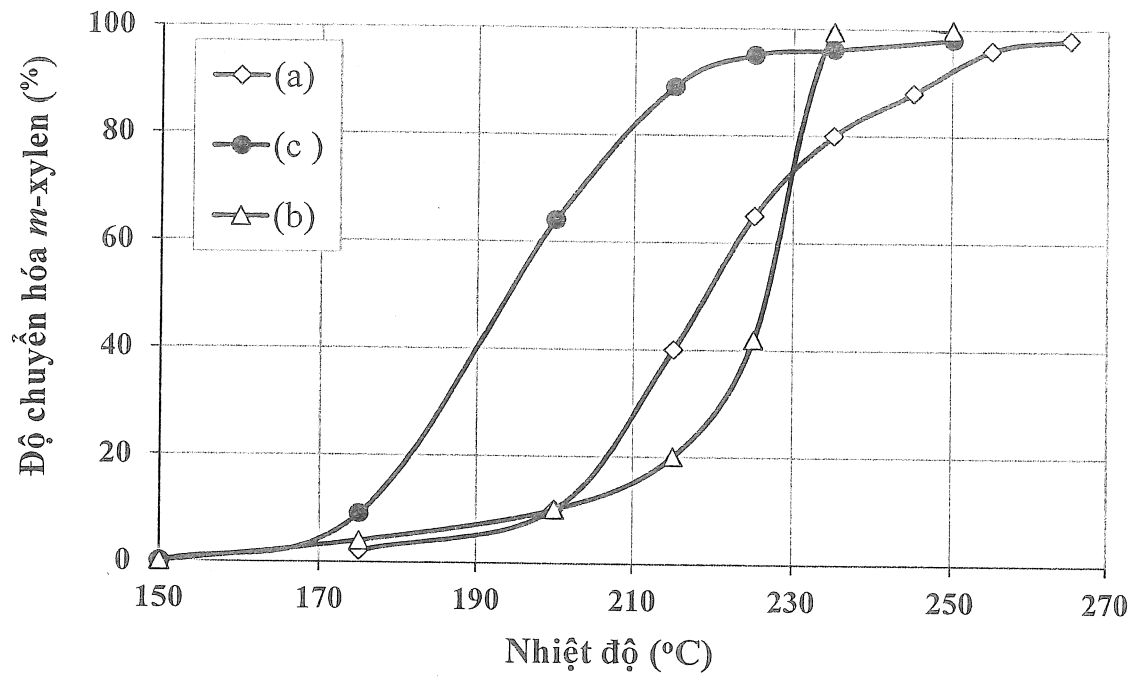


Mau 3-1.004  
Print Mag: 58200x @ 51 mm  
10:00:41 a 07/08/15  
TEM Mode: Imaging

100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 30000x  
EMLab-NIHE

(c)

H.2



H.3