BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI

PHÙNG THỊ LAN

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT HẤP PHỤ - XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU LƯỠNG CHỨC NĂNG TRÊN CƠ SỞ Co_3O_4/THAN HOẠT TÍNH TRONG XỬ LÝ *META* - XYLENE

Chuyên Ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý
Mã số: 62.44.01.19

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HÀ NỘI - 2016

LUẬN ÁN ĐƯỢC HOÀN THÀNH TẠI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI

Người hướng dẫn khoa học:

1. GS.TS. NGUYỄN HỮU PHÚ

2. PGS.TS. LÊ MINH CẦM

Phản biện 1: PGS. TS. Đặng Tuyết Phương
(Viện Hóa học)

Phản biện 2: PGS. TS. Nguyễn Hồng Liên
(Trường Đại học Bách khoa Hà Nội)

Phản biện 3: PGS. TS. Lê Thanh Sơn
(Trường Đại học KHTN – ĐHQG Hà Nội)

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng cấp trường họp tại
Trường Đại học Sư phạm Hà Nội
vào hồi … giờ, ngày … tháng năm 2016

Có thể tìm đọc luận án tại:

- Thư viện Quốc gia;
- Thư viện Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

MỞ ĐẦU

Sự ô nhiễm các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) đã ảnh hưởng rất lớn đến môi trường khí quyển, sức khỏe con người và các sinh vật thủy sinh.

Oxi hóa xúc tác được xem là kỹ thuật tiên tiến nhất để xử lý triệt để VOCs thành CO_2 và H_2O. Xúc tác kim loại quý có hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng oxi hóa VOCs bởi không khí là Pt và Pd. Do kém bền ở nhiệt độ cao, dễ ngộ độc bởi các tạp chất chứa lưu huỳnh, clo và có giá thành cao, nên hướng ứng dụng của xúc tác kim loại quý trong xử lý môi trường chưa thực sự khả thi về mặt kinh tế. Hiện nay, việc thay thế kim loại quý bằng oxit kim loại chuyển tiếp để xử lý VOCs đã và đang được phát triển mạnh mẽ do những ưu điểm như độ bền hóa và độ bền nhiệt cao, ít bị ngộ độc bởi các tạp chất chứa lưu huỳnh, clo, giá thành thấp và dễ chế tạo.

Một trong những hạn chế của xúc tác kim loại chuyển tiếp là hoạt tính xúc tác chưa cao ở nhiệt độ thấp (< 200°C). Do vậy, để đạt được tính khả thi về kinh tế trong ứng dụng các chất xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp, vấn đề cần đặt ra cho các nhà khoa học xúc tác là tìm biện pháp làm giảm nhiệt độ chuyển hóa VOCs mà vẫn đạt hiệu quả xử lý cao. Có hai cách thức có thể can thiệp để giải quyết vấn đề đó là: (i), chế tạo xúc tác và (ii), thực hiện một kỹ thuật tiến hành phản ứng phù hợp.

Từ những thông tin về phương pháp hấp phụ và phương pháp oxi hóa có thể nhận thấy: (i) phương pháp hấp phụ không phù hợp cho xử lý VOCs ở nồng độ cao; quá trình hoàn nguyên vật liệu cần thêm các giai đoạn xử lý tiếp theo các VOCs bị hấp phụ thành những chất không độc hại thân thiện với môi trường, (ii) phương pháp oxi hóa thích hợp cho xử lý VOCs ở nồng độ cao nhưng lại không thích hợp với xử lý VOCs ở nồng độ thấp. Để khắc phục những nhược điểm và phát huy tối đa những ưu điểm của hai phương pháp trên, gần đây ý tưởng "tích hợp" hai phương pháp thành một kỹ thuật mới - kỹ thuật hấp phụ/xúc tác đã được đề xuất bởi các nhà khoa học. Với kỹ thuật này, VOCs có thể được xử lý hiệu quả ngay ở nhiệt độ thấp (< 200°C).

Trên cơ sở những luận giải đã nêu, ý tưởng luận án ***"Nghiên cứu tính chất hấp phụ - xúc tác của vật liệu lưỡng chức năng trên cơ sở Co_3O_4/than hoạt tính trong xử lý meta-xylene"*** đã được hình thành. Mục đích khoa học của luận án là:

Nghiên cứu xác lập điều kiện thích hợp nhất để thực hiện thành công kỹ thuật hấp phụ/xúc tác trên cơ sở sử dụng một vật liệu vừa có chức năng hấp phụ và vừa có chức năng xúc tác. Vật liệu lưỡng chức năng được lựa chọn trong luận án là oxit coban trên than hoạt tính Trà Bắc.

Để đạt được mục đích đó, luận án đã thực hiện những nội dung như sau:

1. Tổng hợp vật liệu chứa coban oxit trên chất mang than hoạt tính với ba hàm lượng Co khác nhau 3,0%, 5,0% và 9,0% về khối lượng (kí hiệu Co/AC). Bằng các phương pháp đặc trưng hóa lý đánh giá tính chất bề mặt của các vật liệu tổng hợp được, từ đó lựa chọn hàm lượng coban thích hợp nhất với mục tiêu nghiên cứu của luận án. Việc lựa chọn than hoạt tính làm chất mang dựa trên ý tưởng chế tạo vật liệu có khả năng tích hợp cả hai tính chất hấp phụ và xúc tác.

2. Nghiên cứu, đánh giá vai trò của chất mang than hoạt tính và oxit coban trong quá trình xử lý *meta*-xylene. Nghiên cứu tính chất hấp phụ *meta-xylene* của than hoạt

tính và ảnh hưởng của oxit coban có mặt trên than hoạt tính đến khả năng và dung lượng hấp phụ *meta-xylene* của than.

3. Nghiên cứu đánh giá hiệu suất xử lý *meta-xylene* của vật liệu Co/AC bằng hai kỹ thuật khác nhau: kỹ thuật tiến hành phản ứng một giai đoạn và kỹ thuật hấp phụ/xúc tác hai giai đoạn.

4. Nghiên cứu động học và cơ chế của quá trình oxi hóa *meta-xylene* trên vật liệu Co/AC.

Những điểm mới của luận án

1. Xuất phát từ than hoạt tính Trà Bắc (AC) dạng hạt nhỏ (kích thước 0,65 - 1,00 mm) và muối coban clorua đã chế tạo được vật liệu lưỡng chức năng hấp phụ/xúc tác Co/AC, trong đó Co_3O_4 đóng vai trò làm tâm xúc tác còn AC đóng vai trò làm chất mang và tâm hấp phụ. Trên cơ sở vật liệu lưỡng chức năng này đã đề xuất kỹ thuật phản ứng hai giai đoạn: hấp phụ và sau đó oxi hóa xúc tác.

2. Bằng phương pháp xây dựng đường cong thoát đã tìm được điều kiện thích hợp nhất để xử lý thành công *meta-xylene* với hiệu suất 96 - 99% ở nhiệt độ thấp 180 - 200°C. Đó là: Thời gian hấp phụ t_x = 100 phút, thời gian oxi hóa xúc tác 150 phút, tốc độ không gian thể tích VHSV = 1936,11 h^{-1}, khối lượng xúc tác: 0,62g.

3. Đã nghiên cứu động học của quá trình oxi hóa meta-xylene trên vật liệu lưỡng chức năng Co/AC và đã đề xuất được cơ chế chuyển hóa *meta-xylene* bởi oxi không khí như sau: *meta-xylene* ưu tiên hấp phụ trên AC tạo ra phức hấp phụ bề mặt $(AC\text{-}X)_{hp}$ còn oxy không khí ưu tiên hấp phụ trên các tâm Co_3O_4 tạo ra phức hấp phụ bề mặt $(Co_3O_4\text{-}O_2)_{hp}$. Sau đó, hai phức này tương tác với nhau tạo ra các sản phẩm CO_2 và H_2O đồng thời giải phóng các tâm hấp phụ và tâm xúc tác.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Chương này trình bày tổng quan về nguồn gốc, tác hại của VOCs, các phương pháp xử lý VOCs, tình hình nghiên cứu xử lý *meta*-xylene và đồng phân của *meta*-xylene tại Việt Nam, một số kiến thức cơ bản về quá trình hấp phụ, hấp phụ động.

Từ các công trình đã công bố cho thấy việc tích hợp kỹ thuật hấp phụ và kỹ thuật oxi hóa kết hợp với việc sử dụng vật liệu lưỡng chức năng hấp phụ/xúc tác là phương pháp hiệu quả xử lý triệt để VOCs. Mặt khác, coban là kim loại chuyển tiếp, tồn tại ở hai trạng thái oxi hóa khác nhau Co^{2+}, Co^{3+} có hoạt tính xúc tác tốt đối với các quá trình oxi hóa các hợp chất VOCs. Than hoạt tính là vật liệu hấp phụ rất tốt VOCs đồng thời là chất mang xúc tác rất phù hợp.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Than hoạt tính Trà Bắc với kích thước hạt 0,65 - 1,00 mm, được cung cấp từ công ty Trà Bắc -Trà Vinh. Muối coban clorua và chất lỏng *meta*-xylene xuất xứ Trung Quốc.

2.2. Tổng hợp vật liệu hấp phụ/xúc tác Co/AC

Mẫu được tổng hợp theo phương pháp tẩm nhiều lần. Các mẫu sau tổng hợp được kí hiệu là: 3Co/AC, 5Co/AC, 9Co/AC tương ứng với hàm lượng Co là 3,0%, 5,0% và 9,0% (tính theo lý thuyết).

2.3. Điều kiện thực nghiệm

Trên cơ sở đã khảo sát sơ bộ về các điều kiện như: khối lượng xúc tác, lưu lượng dòng khí, điều kiện phù hợp được lựa chọn cho nghiên cứu là: 0,62g vật liệu, lưu lượng dòng khí: W = 2,0 L/h, nồng độ *meta*-xylene C_o = 2223 ppm, tốc độ không gian thể tích VHSV = 1936,11.h^{-1}. Thời gian lưu (thời gian tiếp xúc) cần thiết của các phân tử *meta*-xylene trên lớp xúc tác 1,85 giây.

2.4. Các phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ đẳng nhiệt N_2: Bề mặt riêng và thông tin cấu trúc mao quản của vật liệu được thực hiện trên máy TRI STAR 3000 Micromeritics.

2.4.2. Ảnh TEM: được ghi trên máy TECNHL G2 F20 hoạt động ở 200 kV.

2.4.3. Phổ quang điện tử tia X (XPS) thực hiện trên máy ESCA LAB - MkII, trong chân không cao 10^{-10} mbar, sử dụng nguồn bức xạ Al Kα (hν = 1486,6 eV).

2.4.4. Phương pháp khử hóa theo chương trình nhiệt độ (TPR-H_2): được ghi trên máy Autochem II 2920, sử dụng hỗn hợp khí H_2/Ar (H_2 = 10%) với detector TCD.

2.4.5. Phương pháp khử - hấp phụ oxy theo chương trình nhiệt độ (TPD-O_2): ghi trên máy Autochem II 2920.

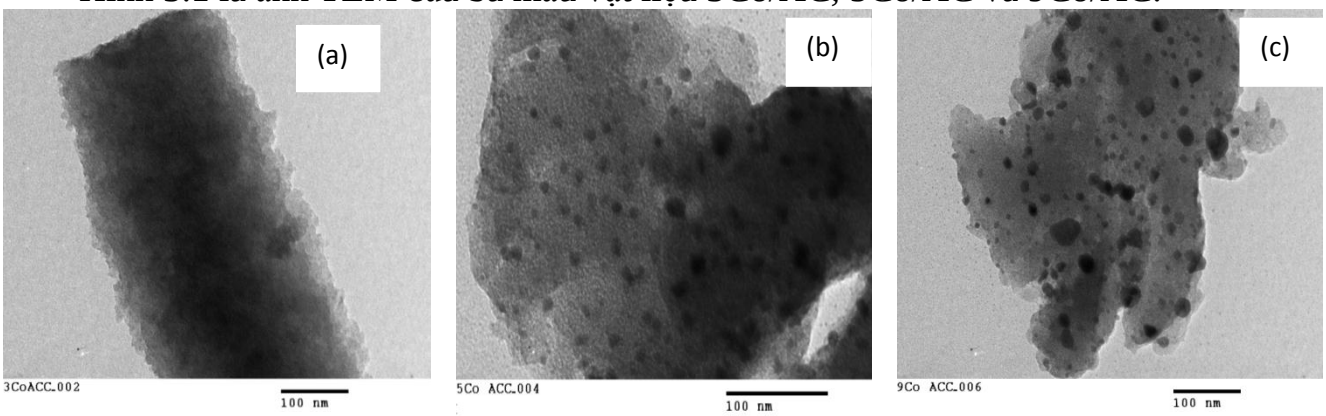
2.4.6. Quá trình hấp phụ và oxi hóa *meta-xylene* được thực hiện trên hệ vi dòng

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các đặc trưng hóa lý vật liệu Co/AC

3.1.1. Ảnh TEM

Hình 3.1 là ảnh TEM của ba mẫu vật liệu 3Co/AC, 5Co/AC và 9Co/AC.

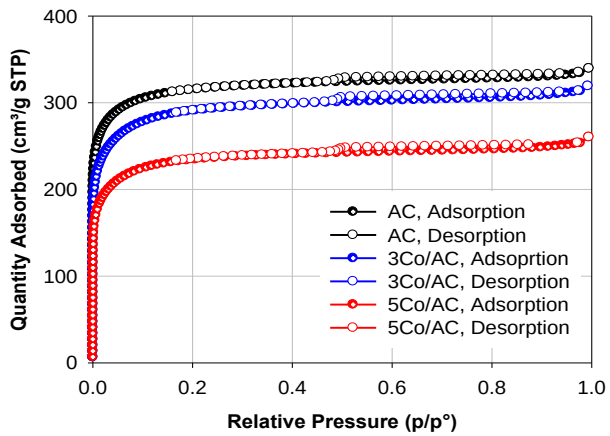


Hình 3.1. *Ảnh TEM của (a)- 3Co/AC,*
(b) -5Co/AC và (c)-9Co/AC.

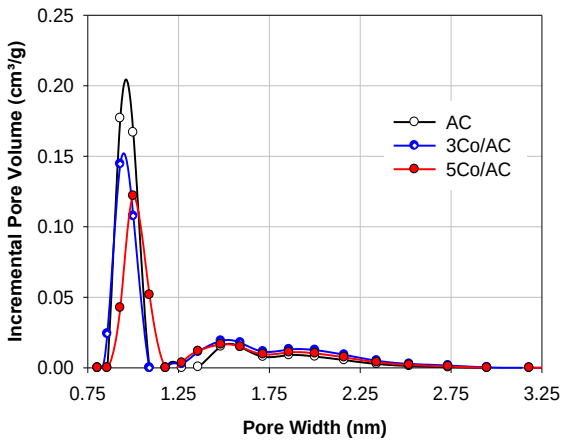
Với mẫu 3Co/AC hầu như rất khó quan sát thấy các "chấm" đen đặc trưng cho các cụm CoO_x trên nền AC. Có thể là do hàm lượng Co thấp (3,0% Co) nên các tiểu phân chứa Co được phân tán rất tốt và kích thước các cụm hạt nhỏ (≤ 10nm). Khi hàm lượng Co tăng lên đến 5,0%, các cụm hạt CoO_x có kích thước lớn hơn (dao động trong khoảng 20 - 25 nm), phân tán khá đồng đều trên bề mặt AC. Nhưng nếu tiếp tục tăng hàm lượng Co (9,0%Co) thì tính đồng đều về kích thước không còn nữa, đã xuất hiện những cụm hạt CoO_x lớn hơn (27 - 35 nm). Kết quả này là một định hướng cho việc lựa chọn mẫu 5Co/AC trong những nghiên cứu tiếp theo.

3.1.2. Phương pháp hấp phụ và khử hấp phụ N_2 ở 77K (BET)

Hình 3.2 giới thiệu đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của AC nguyên khai, 3Co/AC và 5Co/AC trong khoảng áp suất tương đối P/P^0 từ 5.10^{-5} đến 0,995.



Hình 3.2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 ở 77K của AC, 3Co/AC và 5Co/AC.



Hình 3.3. Sự phân bố vi mao quản tính theo phương pháp DFT.

Bảng 3.1 trình bày một số thông số bề mặt như bề mặt riêng tổng (S_{BET}), diện tích vi mao quản (S_{micro}), thể tích vi mao quản (V_{micro}), diện tích bề mặt ngoài (S_{ext}), tổng thể tích mao quản (V_{tot}), của AC, 3Co/AC và 5Co/AC.

Bảng 3.1. Các thông số bề mặt của than hoạt tính AC, 3Co/AC và 5Co/AC

Vật liệu	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{tot} (cm^3/g)
AC	1090	1038	0,4601	52	0,0552	0,5153
3Co/AC	1024	974	0,4258	50	0,0537	0,4795
5Co/AC	836	805	0,3493	31	0,0391	0,3884

Từ bảng 3.1 nhận thấy rằng,

Diện tích bề mặt BET giảm từ 1090 m^2/g xuống 1024 m^2/g và xuống 836 m^2/g khi hàm lượng Co trên AC lần lượt là 3,0% và 5,0%. Tổng thể tích mao quản giảm từ 0,5153 cm^3/g xuống 0,4795 cm^3/g và 0,3884 cm^3/g khi đưa hàm lượng Co lên AC lần lượt là 3,0% và 5,0%. Sự giảm bề mặt riêng cũng như tổng thể tích mao quản của mẫu 3Co/AC chủ yếu là do sự giảm lượng mao quản nhỏ. Với hai mẫu này, diện tích mao quản nhỏ và thể tích mao quản nhỏ lần lượt giảm từ 1038 m^2/g xuống 974 m^2/g và từ 0,4601 cm^3/g giảm xuống 0,4258 cm^3/g, trong khi diện tích bề mặt ngoài giảm không đáng kể.

Hình 3.3 giới thiệu sự phân bố mao quản của AC và mẫu AC chứa 3,0% và 5,0% Co theo phương pháp DFT. Từ đây cho thấy việc đưa 3,0% Co lên AC không làm xuất hiện thêm mao quản, chỉ làm giảm nhẹ lượng mao quản nhỏ. Điều này cho thấy các tiểu phân Co chủ yếu nằm trong mao quản của AC và có thể tồn tại ở dạng CoO_x kích thước nano siêu nhỏ. Rất có thể đây chính là nguyên nhân không quan sát thấy các cụm hạt CoO_x trên ảnh TEM của mẫu 3Co/AC. Những tâm xúc tác dạng nano CoO_x siêu nhỏ này sẽ hứa hẹn có hoạt tính cao trong phản ứng oxi hóa *meta*-xylene bởi oxy không khí.

Với mẫu 5Co/AC, về cơ bản cũng có những tính chất bề mặt tương tự như mẫu 3Co/AC: một phần Co sẽ phân tán vào bên trong mao quản của AC và tồn tại ở dạng CoO_x siêu nhỏ. Những cụm hạt có kích thước lớn hơn đường kính mao quản của AC nằm phân tán ở bề mặt ngoài, làm giảm diện tích bề mặt ngoài của AC (S_{ext} giảm từ 52 m^2/g xuống 31 m^2/g và có thể che lấp một phần các vi mao quản. Hiệu ứng này dẫn đến

một sự giảm tiếp theo của diện tích bề mặt riêng S_{BET} từ 1024 m^2/g (mẫu 3Co/AC) xuống 836 m^2/g (mẫu 5Co/AC) cũng như thể tích vi mao quản từ 0,4258 cm^3/g (mẫu 3Co/AC) xuống 0,3493 cm^3/g (mẫu 5Co/AC).

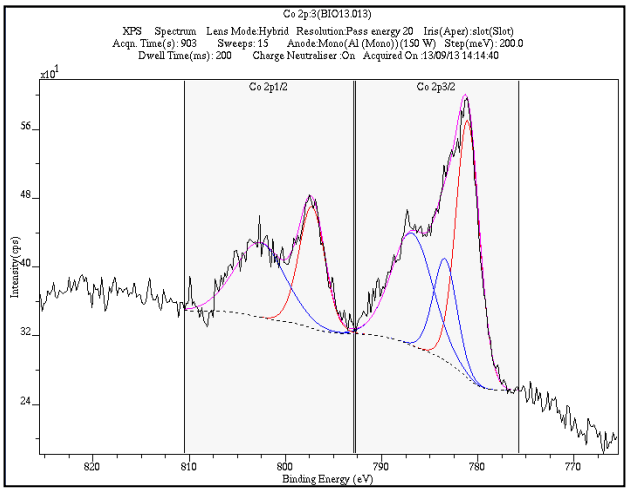
3.1.3. Phương pháp phổ XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

Để phân tích sự tồn tại của trạng thái oxi hóa khác nhau của ion coban cần dựa vào sự tách pic của phổ XPS Co 2p. Hình 3.4 thể hiện sự tách píc của phổ XPS Co 2p của mẫu 5Co/AC. Kết quả cho thấy:

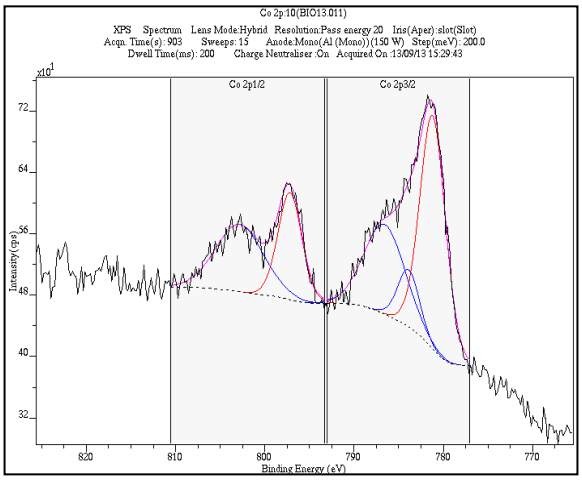
- Phổ XPS Co $2p_{3/2}$ được tách thành 2 píc ứng với năng lượng liên kết tương ứng: 781,1 eV và 786,9eV.

- Phổ XPS Co $2p_{1/2}$ cũng được tách thành 2 píc ứng với năng lượng liên kết tương ứng: 797,3 eV và 802,7 eV.

Do đó, coban trên vật liệu 5Co/AC đã tồn tại dưới hai trạng thái oxi hóa: ion Co^{3+} và ion Co^{2+}.



Hình 3.4. Sự tách píc trong phổ XPS của mẫu 5Co/AC



Hình 3.5. Sự tách píc trong phổ XPS của mẫu 9Co/AC

Để khẳng định tính ổn định của qui trình tổng hợp vật liệu là Co tồn tại ở hai trạng thái oxi hóa ion Co^{3+} và ion Co^{2+}, luận án đã thực hiện đo thêm phổ XPS của một mẫu có thành phần Co khác 5,0%. Về nguyên tắc, có thể chọn mẫu chứa 3,0% Co hoặc 9,0% Co. Tuy nhiên, mẫu chứa 9,0% (kí hiệu 9Co/AC) được chọn do có hàm lượng Co đủ lớn để dễ so sánh đánh giá. Hình 3.5 chỉ ra sự tách píc Co $2p_{1/2}$ và Co $2p_{3/2}$ của phổ XPS của mẫu 9Co/AC. Kết quả phân tích cũng cho thấy:

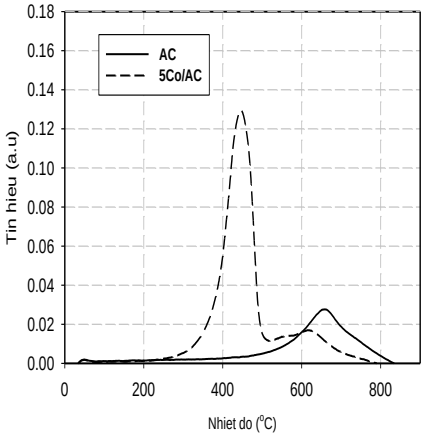
- Phổ XPS Co $2p_{3/2}$ được tách thành 2 píc ứng với năng lượng liên kết tương ứng: 781,2 eV và 786,6eV.

- Phổ XPS Co $2p_{1/2}$ cũng được tách thành 2 píc ứng với năng lượng liên kết tương ứng: 797,3 eV và 802,8 eV.

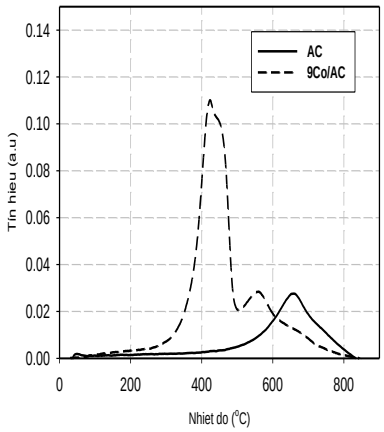
Như vậy, trong mẫu 9Co/AC coban cũng tồn tại dưới hai trạng thái oxi hóa: ion Co^{3+} và Co^{2+}.

3.1.4. Phương pháp TPR-H_2

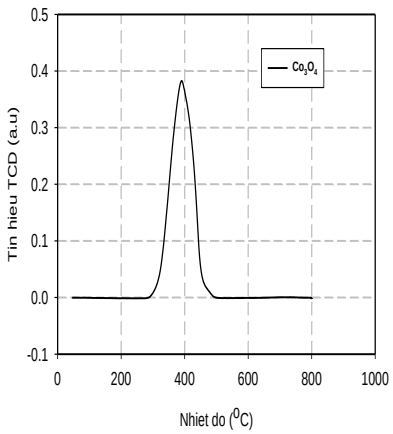
Hình 3.6 và hình 3.7 là kết quả giản đồ TPR-H_2 của AC, mẫu 5Co/AC và 9Co/AC.



Hình 3.6. Giản đồ TPR-H_2 của AC và 5Co/AC



Hình 3.7. Giản đồ TPR-H_2 của AC và 9Co/AC



Hình 3.8. Giản đồ TPR-H_2 của Co_3O_4 đơn chất.

- Giản đồ TPR - H_2 của AC nguyên khai có một píc khử cực đại duy nhất ở khoảng nhiệt độ 656°C. Píc này có thể liên quan đến sự khử các nhóm chức và các vòng không no trên bề mặt AC. Nó cũng có thể liên quan đến sự metan hóa các nguyên tử C của than hoạt tính: $C + H_2 \rightarrow CH_4$

- Giản đồ TPR - H_2 của mẫu 5Co/AC cho thấy khi coban oxit được đưa lên AC, píc khử cực đại ở 656°C chuyển dịch về vùng nhiệt độ thấp hơn (≈ 584°C) với cường độ không cao. Điều này có thể được giải thích là coban oxit trên AC đã có vai trò xúc tác cho các quá trình liên quan đến việc xuất hiện píc khử ở khoảng 650°C của AC.

Mặt khác, trên giản đồ TPR - H_2 của 5Co/AC còn xuất hiện thêm một píc khử mới có cường độ khá lớn ở 300 - 500°C ứng với cực đại ở ~ 440°C, píc khử này được qui kết cho quá trình khử của Co_3O_4 về CoO và Co kim loại bởi tác nhân khử hóa H_2 theo hai giai đoạn như sau: $Co_3O_4 + H_2 \rightarrow 3CoO + H_2O$ và $CoO + H_2 \rightarrow Co + H_2O$.

- Khi tăng hàm lượng Co đến 9,0%Co vẫn quan sát thấy píc khử trong khoảng 300 - 500°C (cực đại ~ 431°C). Do vậy, dạng tồn tại của CoO_x trên AC không bị thay đổi khi tăng hàm lượng đến 9,0% Co. Một píc khử ở nhiệt độ cực đại 551,6°C, tương tự như trường hợp ở mẫu 5Co/AC, được qui kết cho quá trình metan hóa của AC.

Hơn nữa, hình 3.8 giới thiệu giản đồ TPR - H_2 của Co_3O_4 đơn chất. Kết quả cho thấy xuất hiện một píc khử cực đại ở khoảng nhiệt độ 384,7 - 426°C. Vùng nhiệt độ khử này chính là quá trình khử của Co_3O_4 đơn chất bởi tác nhân khử hóa H_2.

Như vậy, từ giản đồ TPR - H_2 của Co_3O_4 đơn chất và Co/AC, có thể nhận xét rằng, coban oxit trên than hoạt tính AC tồn tại chủ yếu dưới dạng Co_3O_4. Kết quả này khá phù hợp với kết quả phân tích từ phổ XPS.

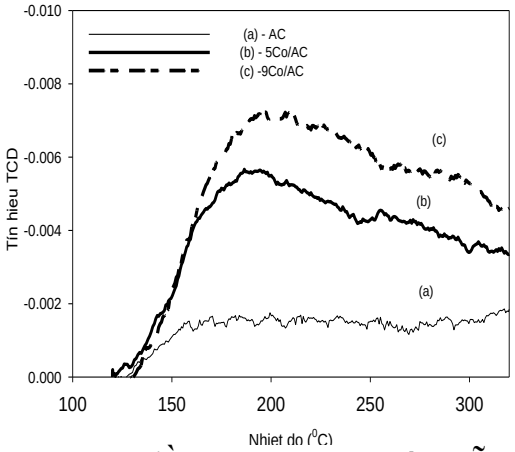
3.1.5. Phương pháp TPD-O_2

Hình 3.9 trình bày kết quả về sự hấp phụ - khử hấp phụ oxy theo chương trình nhiệt độ (TPD-O_2) của ba mẫu nghiên cứu AC, 5Co/AC và 9Co/AC trong khoảng nhiệt độ 120 - 325°C. Kết quả phân tích cho thấy:

- Đối với AC: không quan sát thấy píc khử hấp phụ oxy ở vùng nhiệt độ thấp dưới 300°C. Điều này chứng tỏ AC không ưu tiên hấp phụ oxy pha khí ở vùng nhiệt độ này.

- Đối với AC chứa 5,0% Co và 9,0% Co (mẫu 5Co/AC và 9Co/AC): đều thấy xuất hiện một píc khử hấp phụ oxy có cường độ khá lớn trong khoảng nhiệt độ 150 - 250°C (cực đại 197,8°C). Cường độ píc khử hấp phụ oxy tăng theo sự tăng hàm lượng

Co từ 5,0% đến 9,0% Co. Điều chứng tỏ oxy pha khí đã được ưu tiên hấp phụ trên vật liệu Co/AC khi có mặt các tâm Co_3O_4.



Hình 3.9. Giản đồ TPD-O_2 của các mẫu (a) - AC, (b) - 5Co/AC và (c) - 9Co/AC

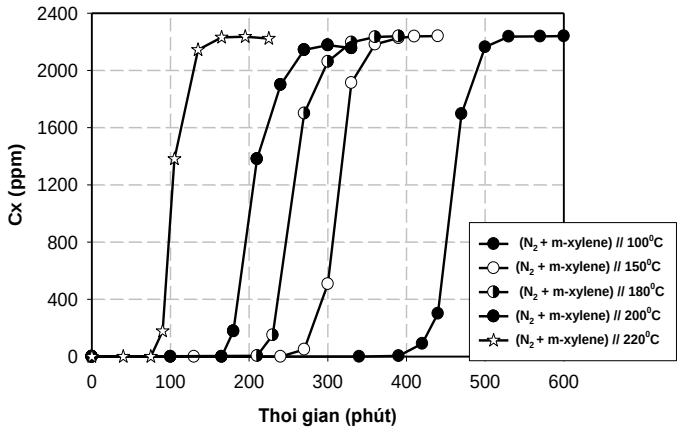
<u>Tiểu kết:</u>

- Coban oxit phân tán trên AC chủ yếu ở dạng Co_3O_4. Khi hàm lượng Co bằng 5,0% (5,0% về khối lượng Co so với AC), kết quả phân tích BET cho thấy phương pháp tổng hợp vật liệu dẫn đến sự tồn tại các cụm Co_3O_4 kích thước nano siêu nhỏ nằm trong các vi mao quản của AC. Những tiểu phân kích thước nano này được kỳ vọng là các tâm có hoạt tính xúc tác tốt cho quá trình oxi hóa meta-xylene được hấp phụ trên AC.

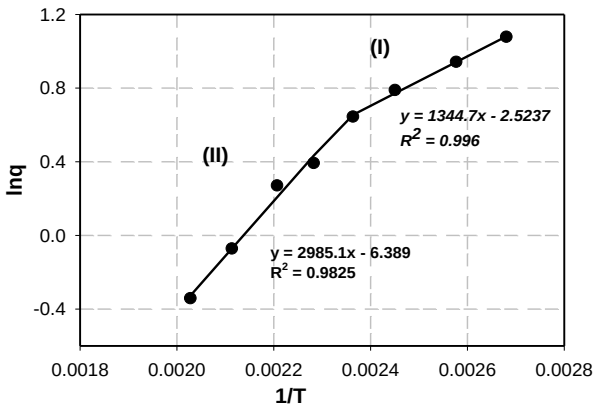
- Kết quả quan sát ảnh TEM cho thấy trên các mẫu 5Co/AC và 9Co/AC có sự hiện diện của các cụm hạt oxit coban kích thước ~ 20 - 25 nm phân tán khá đều đặn trên bề mặt ngoài của pha nền AC.

- Phân tích TPD-O_2 cho thấy AC không ưu tiên hấp phụ oxy trong vùng nhiệt độ khảo sát (120 - 235°C). Đóng vài trò hấp phụ oxy chính là tâm coban oxit trên AC.

3.2. Một số đặc trưng hấp phụ *meta-xylene của* AC *và* Co/AC



Hình 3.10. *Đường cong thoát của meta-xylene trên AC ở điều kiện: 0,62gAC, W = 2,0 L/h, nhiệt độ 100 - 220°C*



Hình 3.11. *Quan hệ tuyến tính của lnq theo 1/T của sự hấp phụ meta-xylene trên AC*

Hình 3.10 trình bày các đường cong thoát của quá trình hấp phụ *meta*-xylene trên AC ở 5 nhiệt độ tiêu biểu: 100°C, 150°C, 180°C, 200°C và 220°C.

Dung lượng hấp phụ *meta*-xylene trên AC tại các nhiệt độ khác nhau đã được xác định dựa trên hình 3.10 và được trình bày trong bảng 3.2.

Bảng 3.2. *Dung lượng hấp phụ meta-xylene trên AC tại các nhiệt độ khác nhau.*

Nhiệt độ hấp phụ (^{o}C)	***Dung lượng hấp phụ - q (mmol/g)***	***Nhiệt độ hấp phụ (^{o}C)***	***Dung lượng hấp phụ - q (mmol/g)***
100	2,94	165	1,48
115	2,56	180	1,31
135	2,23	200	0,93
150	1,91	220	0,71

Từ bảng 3.2 và dựa vào phương trình hấp phụ đẳng áp (3.1) hay (3.2), có thể xác định được nhiệt hấp phụ ΔH.

$$q = q_0.e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (3.1) \qquad \text{hay} \qquad \ln q = -\frac{\Delta H}{RT} + \ln q_0' \quad (3.2)$$

Thiết lập mối quan hệ "lnq - 1/T" từ các số liệu thực nghiệm, có thể nhận được các kết quả như được trình bày trên hình 3.11. Dễ nhận thấy rằng, quan hệ "lnq - 1/T" trong khoảng nhiệt độ khảo sát gồm hai đoạn gấp khúc (2 đoạn thẳng tuyến tính) ứng với hai vùng hấp phụ có nhiệt hấp phụ khác nhau:

- Vùng hấp phụ (I) ở 100 150°C, ứng với đoạn tuyến tính (I), có nhiệt hấp phụ:

  ΔH = - 1344,7 x 8,314 = - 11180 J/mol ~ - 11,18 kJ/mol

- Vùng hấp phụ (II) ở 165 - 220°C, ứng với đoạn tuyến tính (II) có nhiệt hấp phụ:

  ΔH = - 2985,1 x 8,314 = - 24818 J/mol ~ - 24,82 kJ/mol.

Vậy có thể lý giải quá trình hấp phụ *meta-xylene* trên AC như thế nào?

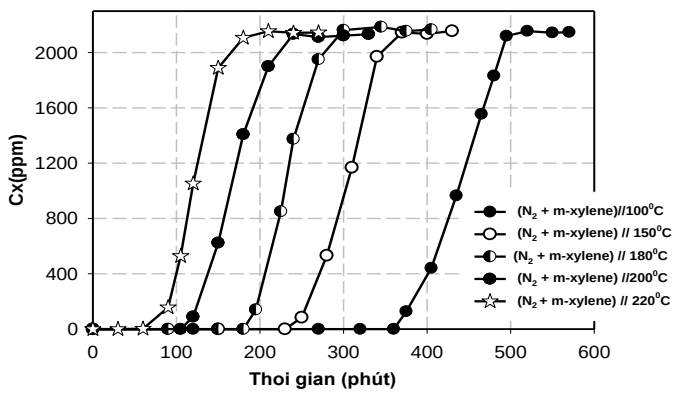
Do phân tử *meta*-xylene là không phân cực nên các nhóm chức bề mặt của AC không tham gia vào quá trình hấp phụ. Bởi vậy có thể dự đoán cơ chế hấp phụ của *meta*-xylene trên AC là thông qua tương tác xếp chồng π-π giữa vòng thơm của *meta*-xylene và hệ thống electron π giải tỏa của AC.

Vùng hấp phụ (I) có thể qui kết cho sự hấp phụ *meta*-xylene (X) ở bề mặt ngoài của AC. Ở vùng này, *meta*-xylene hấp phụ không được thuận lợi do sự cản trở của các nhóm chức bề mặt trên AC. Lực tương tác xếp chồng π-π bị giảm và chỉ còn chủ yếu là lực tương tác phân tử (tương tác Van der waals) giữa *meta*-xylene với bề mặt AC. Bởi vậy mà nhiệt hấp phụ thu được tại vùng này khá thấp.

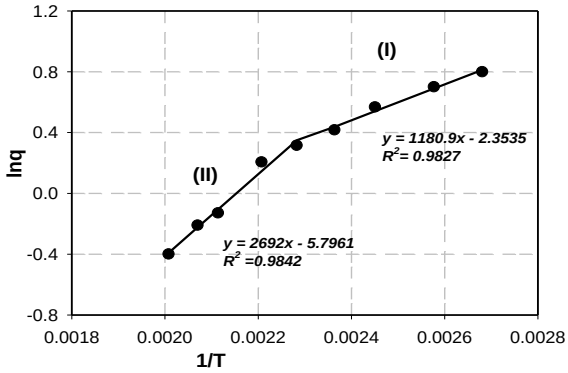
Vùng hấp phụ (II) được qui kết cho sự hấp phụ của *meta*-xylene trong các vi mao quản của AC. Khi *meta*-xylene được khuếch tán vào trong các vi mao quản, tương tác xếp chồng π-π giữa vòng thơm của *meta*-xylene và hệ thống electron π giải tỏa của AC được sự hình thành mạnh mẽ. Hơn nữa, bên trong vi mao quản hiệu ứng tương tác Van der waals được tăng lên đáng kể. Vì thế, đây là vùng hấp phụ thuận lợi của *meta*-xylene, dẫn đến nhiệt hấp phụ âm hơn nhiều. Và chỉ sự hấp phụ của *meta-xylene* trong

vùng này mới dẫn đến những biến đổi hóa học nếu có mặt của chất xúc tác và các tác nhân oxy hấp phụ $O_{2,hp}$: $(AC\text{-}X)_{hp} + O_{2,\,hp} \rightarrow CO_2 + H_2O$ (3.3)

Hình 3.12 trình bày đường cong thoát của *meta*-xylene trên mẫu 5Co/AC.



Hình 3.12. *Đường cong thoát của meta-xylene ở 100 - 220°C trên mẫu 5Co/AC*



Hình 3.13: *Quan hệ tuyến tính lnq theo 1/T của sự hấp phụ meta-xylene trên mẫu 5Co/AC.*

Từ hình 3.12 có thể tính được dung lượng hấp phụ *meta*-xylene. Kết quả được trình bày trong bảng 3.3.

Bảng 3.3. *Dung lượng hấp phụ meta-xylene trên vật liệu 5Co/ACtại các nhiệt độ khác nhau*

Nhiệt độ hấp phụ (°C)	***Dung lượng hấp phụ - q (mmol/g)***	***Nhiệt độ hấp phụ (°C)***	***Dung lượng hấp phụ - q (mmol/g)***
100	2,11	165	1,37
115	1,94	180	1,23
135	1,78	200	0,87
150	1,51	220	0,69

Từ các dữ liệu thu được ở bảng 3.3 xây dựng mối quan hệ "lnq - 1/T" và kết quả như được trình bày trên hình hình 3.13. Dễ nhận thấy rằng, quan hệ "lnq - 1/T" của 5Co/AC cũng có hai đoạn gấp khúc ứng với hai vùng hấp phụ có nhiệt hấp phụ khác nhau:

- Vùng hấp phụ (I) có nhiệt hấp phụ: ΔH = - 9,82 kJ/mol.
- Vùng hấp phụ (II) có nhiệt hấp phụ: ΔH = - 22,38 kJ/mol.

Như vậy, nhiệt hấp phụ trên vật liệu Co/AC không khác nhiều so với nhiệt hấp phụ trên AC nguyên khai. Do đó, có thể nhận xét rằng sự có mặt của Co_3O_4 không ảnh hưởng nhiều đến bản chất hấp phụ của *meta*-xylene trên AC.

<u>Tiểu kết:</u>

- Trên AC có hai vùng hấp phụ ứng với hai giá trị nhiệt hấp phụ khác nhau: vùng hấp phụ (I) ứng với ΔH = - 9,82 ÷ - 11,18 kJ/mol và vùng hấp phụ (II) ứng với ΔH = - 22,38 ÷ - 24,82 kJ/mol.

+ Trên vùng (I) hấp phụ xảy ra do tương tác yếu giữa phần tử hữu cơ (meta-xylene) với bề mặt ngoài của AC bởi lực phân tán hoặc lực Van der waals.

+ Ở vùng (II), hấp phụ xảy ra bên trong các vi mao quản của AC, được gây nên bởi tương tác xếp chồng π-π giữa nhân thơm của meta-xylene với hệ thồng electron π của AC. Chỉ những hấp phụ này mới có thể dẫn đến biến đổi hóa học nên trong luận án gọi vùng hấp phụ (II) là hấp phụ "hoạt động".

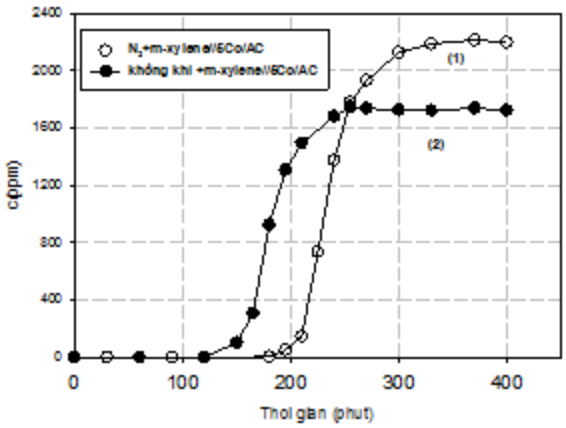
- Sự có mặt của các tâm oxit Co_3O_4 trên AC ảnh hưởng không đáng kể đến tính chất hấp phụ meta-xylene của than hoạt tính.

3.3. Nghiên cứu xử lý *meta-xylene* bằng kỹ thuật oxi hóa liên tục trên vật liệu 5Co/AC.

3.3.1. Xác định tâm xúc tác

Trên hình 3.14 trình bày đường cong thoát của *meta-xylene* trên AC và 5Co/AC ở 180°C trong hai trường hợp: (i), khí mang là N_2 và (ii), khí mang là không khí. Các điều kiện thực nghiệm khác được giữ nguyên.

Đường (1) là đường cong thoát của *meta*-xylene trên 5Co/AC, khí mang là N_2. Đường (2) là đường cong thoát của *meta*-xylene trên vật liệu 5Co/AC, khí mang là không khí.



Hình 3.14. Đường cong thoát của *meta*-xylene ở 180°C trên mẫu 5Co/AC (1) - khí mang là N_2 và (2) - khí mang là không khí.

- Khi sử dụng khí mang là N_2 thì tại trạng thái ổn định, t = 300 phút, nồng độ của *meta*-xylene thoát ra ($C_f \approx 2210$ ppm) xấp xỉ bằng nồng độ cân bằng trong pha hơi của nó ($C_o = 2223$ ppm) trước khi qua cột xúc tác. Điều này có nghĩa là, mặc dù AC có chứa coban oxit nhưng không có oxi không khí, *meta*-xylene cũng chỉ bị hấp phụ trên vật liệu mà không bị chuyển hóa hóa học.

- Khi sử dụng khí mang là không khí thì tại trạng thái ổn định (sau 255 phút), nồng độ *meta*-xylene thoát ra khỏi reactor ($C_f \approx 1709$ ppm) thấp hơn nồng độ ban đầu của *meta* -xylene ($C_o = 2223$ ppm) trước khi qua cột xúc tác. Như vậy, oxi không khí đã chuyển hóa các phân tử *meta*-xylene trên các tâm xúc tác Co_3O_4 ở 180°C với độ chuyển hóa là:

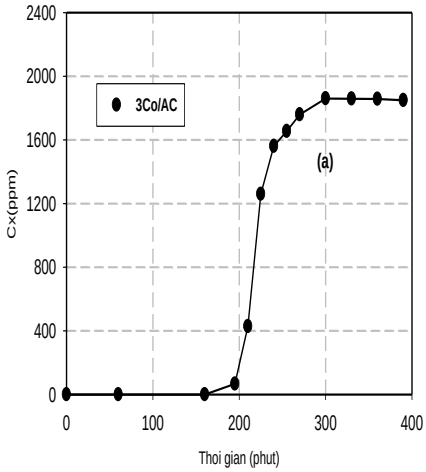
$$\alpha(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} x100(\%) = \frac{2223 - 1709}{2223}.100\% = 23,12\% \qquad (3.4)$$

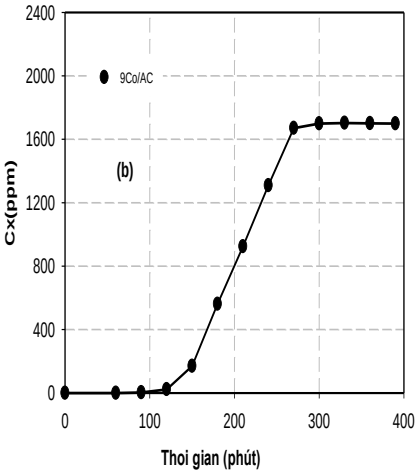
Theo thời gian lưu đã tính ở trên (mụ 2.3) thì điều này có nghĩa là chỉ sau 1,85 giây nồng độ *meta*-xylene trong dòng khí qua reactor đã giảm từ 2223 ppm xuống 1709

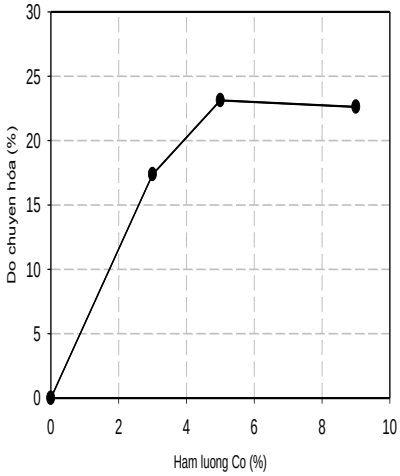
ppm. Phần *meta*-xylene không bị chuyển hóa hóa học (76,88%) sẽ được hấp phụ trên AC cho đến khi bão hòa thì thoát ra khỏi cột xúc tác ứng với nồng độ C_f .

3.3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng Co (%Co) đến độ chuyển hóa học của meta-xylene.

Hình 3.15 (a, b) là đường cong thoát *meta*-xylene trên vật liệu 3Co/AC và 9 Co/AC.







Hình 3.15 (a). *Đường cong thoát của meta-xylene qua mẫu 3Co/AC*

Hình 3.15 (b). *Đường cong thoát của meta-xylene qua mẫu 9Co/AC.*

Hình 3.16. *Quan hệ giữa độ chuyển hóa α(%) và hàm lượng coban (3,0%, 5,0% và 9,0% Co)*

Từ hai đường cong thoát tính được độ chuyển hóa do phản ứng oxi hóa *meta*-xylene với oxy không khí trên các vật liệu nghiên cứu tương ứng là:

$$\alpha(\%)_{3Co/AC} = \frac{C_0 - C_f^{3Co/AC}}{C_0}.100\% = \frac{2223-1837}{2223}.100\% = 17,36\%$$

$$\alpha(\%)_{9Co/AC} = \frac{C_0 - C_f^{9Co/AC}}{C_0}.100\% = \frac{2223-1720}{2223}.100\% = 22,62\%$$

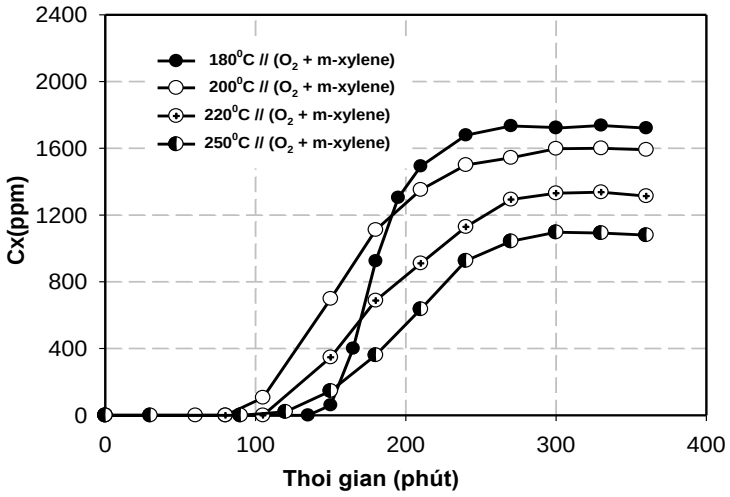
Hình 3.16 trình bày sự biến thiên giữa độ chuyển hóa *meta*-xylene α(%) theo hàm lượng coban trên vật liệu Co/AC. Có thể nhận thấy rằng, độ chuyển hóa *meta*-xylene tăng theo sự tăng hàm lượng Co từ 0,0% đến 5,0%. Tuy nhiên, khi tăng đến 9,0%Co thì độ chuyển hóa hầu như không tăng. Điều này có thể được giải thích là do các tâm xúc tác hoạt tính nhất nằm trong các vi mao quản, sự tăng thêm hàm lượng Co đến 9,0% chỉ dẫn đến sự hình thành các cụm oxit coban có kích thước lớn nằm ở bề mặt ngoài của AC như đã được xác định bởi ảnh TEM. Những cụm oxit có kích thước lớn này không hoặc có hoạt tính xúc tác thấp.

Từ các kết quả về đặc trưng hóa lý và độ chuyển hóa *meta*-xylene, vật liệu thích hợp cho nghiên cứu tiếp theo được chọn là 5Co/AC (hàm lượng Co bằng 5,0%).

3.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa học của meta-xylene.

Hình 3.17 trình bày đường cong thoát của *meta-xylene* trên vật liệu 5Co/AC ở các nhiệt độ khác nhau: 180°C, 200°C, 220°C và 250°C.

Bảng 3.4. trình bày sự phụ thuộc của độ chuyển hóa của *meta*-xylene và tốc độ của phản ứng theo nhiệt độ.



t (°C)	α (%)	r (mmol.g^{-1}.h^{-1})
180	23,12	4,426
200	28,69	5,260
220	42, 10	7,461
250	55,02	9,153

Hình 3.17. *Đường cong thoát meta-xylene trên 5Co/AC ở các nhiệt độ khác nhau.*

Bảng 3.4. *sự phụ thuộc của độ chuyển hóa meta-xylene theo nhiệt độ.*

Kết quả cho thấy độ chuyển hóa *meta-xylene* và tốc độ phản ứng ứng oxi hóa *meta-xylene* trên vật liệu 5Co/AC đều tăng theo sự tăng nhiệt độ.

Tiểu kết:

(i). Vật liệu Co/AC có khả năng xúc tác cho quá trình oxi hóa meta-xylene bằng oxy không khí ngay ở nhiệt độ dưới 200°C. Nhiệt độ chuyển hóa này mới chỉ được công bố trên những xúc tác kim loại quý đặc biệt và chưa từng được công bố cho những xúc tác dựa trên các kim loại khác. Kết quả vượt trội của vật liệu nghiên cứu Co/AC được qui kết cho những tính chất đặc biệt của nó: tính chất lưỡng chức năng hấp phụ/xúc tác. Trong vật liệu này than hoạt tính đóng vai trò hấp phụ, làm giàu meta-xylene trong các vi mao quản bởi tương tác xếp chồng π-π giữa nhân thơm của meta-xylene với hệ electron π của AC tạo nên các phức hoạt động bề mặt $(AC\text{-}X)_{hp}$. Đóng vai trò tâm xúc tác là các cụm coban oxit có khả năng hấp phụ ưu tiên oxy. Đặc biệt sự tồn tại của các cụm Co_3O_4 dạng nano kích thước siêu nhỏ nằm trong các vi mao quản của than hoạt tính là những tâm hoạt động mạnh và đóng vai trò xúc tác chính trong chuyển hóa meta-xylene.

(ii). Với điều kiện thực nghiệm VHSV = 1936,11 h^{-1}, t = 180°C và nồng độ đầu của meta-xylene C_o = 2223 ppm, chuyển hóa của meta-xylene đạt 23,12%.

3.4. Nghiên cứu đề xuất cơ chế và thiết lập phương trình tốc độ phản ứng oxi hóa meta-xylene.

3.4.1. Xác định miền động học

Miền động học của một phản ứng hóa học được xác định theo mối quan hệ của tốc độ phản ứng với thời gian lưu F của các khí tham gia phản ứng qua lớp xúc tác. Trong đó, thời gian lưu có thể được tính dựa vào tốc độ không gian thể tích VHSV (F = 1/VHSV). Nếu không có sự cản trở của khuếch tán thì tốc độ phản ứng sẽ tuyến tính với thời gian lưu F trong miền động học. Về mặt thực nghiệm, để thay đổi giá trị của F hoặc VHSV, có thể giữ nguyên khối lượng chất xúc tác còn biến đổi lưu lượng dòng khí W hoặc ngược lại. Trong luận án này, khối lượng vật liệu xúc tác (m = 0,62g) được giữ nguyên và lưu lượng dòng khí W thay đổi từ 1,5 L/h đến 3,0 L/h. Việc xác định

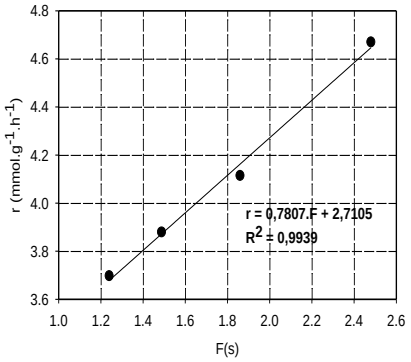
miền động học được tiến hành ở ba nhiệt độ 180°C, 200°C và 235°C. Kết quả thu được được trình bày trong bảng 3.5.

Bảng 3.5. Sự biến thiên tốc độ phản ứng theo lưu lượng dòng khí tại các nhiệt độ nghiên cứu

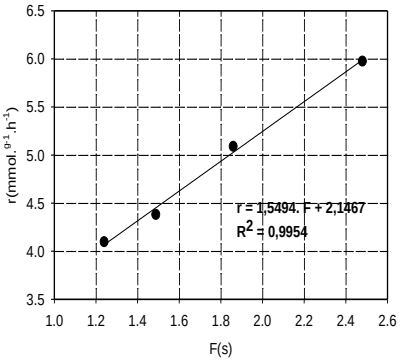
W (L/h)	***VHSV (h^{-1})***	***F (s)***	***Tốc độ phản ứng r ($mmol.g^{-1}.h^{-1}$)***		
			180°C	***200°C***	***235°C***
1,5	1451,61	2,48	4,67	5,97	10,65
2,0	1936,11	1,86	4,12	5,08	8,66
2,5	2419,35	1,49	3,88	4,38	7,07
3,0	2903,22	1,24	3,69	4,09	6,38

Từ bảng 3.5 có thể xây dựng mối quan hệ giữa tốc độ phản ứng của *meta*-xylene với oxy theo thời gian lưu F(s) của *meta*-xylene và oxy trên vật liệu 5Co/AC (hình 3.18, hình 3.19 và hình 3.20).

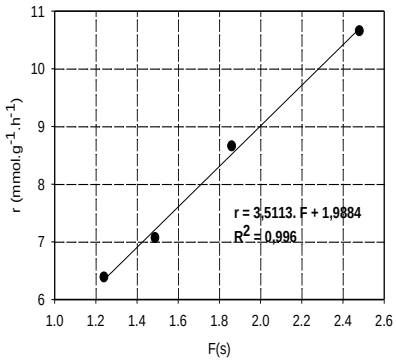
Từ các hình 3.18, hình 3.19 và hình 3.20 nhận thấy quan hệ giữa tốc độ phản ứng của *meta*-xylene với oxy và thời gian lưu của chúng trên lớp vật liệu Co/AC tại ba nhiệt độ nghiên cứu 180°C, 200°C và 235°C đều là quan hệ tuyến tính trong điều kiện thực nghiệm 0,62 g vật liệu, lưu lượng dòng thay đổi từ 1,5 L/h đến 3,0 L/h. Điều đó có nghĩa là phản ứng oxi hóa của *meta*-xylene bởi oxy trên vật liệu Co/AC trong điều kiện thí nghiêm mà luận án thiết lập xảy ra trong miền động học. Tốc độ của phản ứng hóa học xảy ra trên bề mặt vật liệu sẽ là tốc độ của cả quá trình.



Hình 3.18. Quan hệ tuyến tính giữa r và F (s) tại 180°C



Hình 3.19. Quan hệ tuyến tính giữa r và F (s) tại 200°C



Hình 3.20. Quan hệ tuyến tính giữa r và F (s) tại 235°C

3.4.2. Đề xuất cơ chế phản ứng

Các kết quả nghiên cứu cho thấy *meta*-xylene được ưu tiên hấp phụ trên AC và O_2 được ưu tiên hấp phụ trên Co_3O_4.

Cơ chế của quá trình oxi hóa *meta*-xylene được đề nghị như sau:

$$X_{(k)} + AC_{(r)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (AC\text{-}X)_{hp} \qquad (3.5)$$

$$O_{2(k)} + Co_3O_4 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} (Co_3O_4\text{-}O_2)_{hp} \qquad (3.6)$$

$$(AC\text{-}X)_{hp} + (Co_3O_4\text{-}O_2)_{hp} \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} (Co_3O_4\text{-}O\text{-}O\text{-}X) + \bullet \qquad (3.7)$$

$$(Co_3O_4\text{-}O\text{-}O\text{-}X) \xrightarrow{k_4} aCO_2 + bH_2O + Co_3O_4 \qquad (3.8)$$

Trong đó: X: meta-xylene ●: tâm hấp phụ được giải phóng $(AC\text{-}X)_{hp}$, $(Co_3O_4\text{-}O_2)_{hp}$ và $(Co_3O_4\text{-}O\text{-}O\text{-}X)$: các dạng hấp phụ của meta-xylene và oxy trên vật liệu Co/AC.

Giả thiết rằng, giai đoạn (3.8) là phản ứng bề mặt xảy ra chậm hơn các giai đoạn (3.5), (3.6), (3.7) nên là giai đoạn quyết định tốc độ của phản ứng oxi hóa *meta*-xylene.

Phương trình tốc độ được biểu diễn dưới dạng: $r = k_4.\theta_{phuc}$ (3.9)

Trong đó, k_4 là hằng số tốc độ của giai đoạn (3.8) và θ_{phuc} là phần bề mặt vật liệu 5Co/AC bị hấp phụ bởi phức $(Co_3O_4\text{-}O\text{-}O\text{-}X)$.

Trong điều kiện phản ứng, áp suất oxy lớn, nên tốc độ giải hấp phụ k_{-2} nhỏ, vì thế ở giai đoạn (3.6) thông số θ_{O2} = const (θ_{O2} là phần bề mặt vật liệu bị hấp phụ bởi oxy).

Từ (3.7), ta lại có: $\theta_{phuc} = K_3.\theta_{O2}.\theta_X$ (3.10)

(Với θ_X là phần bề mặt vật liệu 5Co/AC bị hấp phụ bởi *meta*-xylene và $K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}}$).

Mặt khác, theo động học của phản ứng xúc tác dị thể:

$$\theta_X = q_o \frac{K_X.P_X}{1 + K_X.P_X} \quad (3.11) \quad (\text{Với } K_X = \frac{k_1}{k_{-1}})$$

Như vậy, $$r = k_4.K_3.\theta_{O2}.q_o \frac{K_X.P_X}{1 + K_X.P_X} \quad (3.12)$$

Hoặc $$r = \frac{A.P_X}{1 + K_X.P_X} \quad (3.13)$$

Trong đó, $A = k_4.K_3.\theta_{O2}.q_o.K_X$.

Nếu áp suất hơi *meta*-xylene đủ nhỏ sao cho $K_X.P_X << 1$, ta có:

$$r = A.P_X \quad (3.14)$$

Phản ứng có bậc 1 với *meta*-xylene, bậc 0 đối với O_2

Nếu áp suất hơi *meta*-xylene đủ lớn sao cho $K_X.P_X >> 1$ thì:

$$r = \frac{A}{K_X} = k_{bk} \quad (3.15)$$

Trong đó, k_{bk} là hằng số tốc độ biểu kiến.

Phản ứng bậc 0 đối với *meta*-xylene và bậc 0 đối với O_2.

Như vậy, tùy theo sự biến đổi của P_X được sử dụng trong phản ứng mà bậc phản ứng oxi hóa *meta*-xylene trên vật liệu 5Co/AC thay đổi từ 0 đến 1 đối với *meta*-xylene.

3.4.3. Xác định thực nghiệm bậc phản ứng

Từ sự diễn giải của biểu thức (3.14) và (3.15) có thể viết phương trình tốc độ của quá trình oxi hóa *meta*-xylene trên mẫu Co/AC có dạng tổng quát:

$$r = k._{bk} P_X^n \quad (3.16)$$ Với n là bậc phản ứng, n = 0 → 1

Lấy loga hai vế ta được: $$\ln r = \ln k_{bk} + n \ln P_X \quad (3.17)$$

Từ (3.17) có thể xác định được bậc của phản ứng : n = tgα

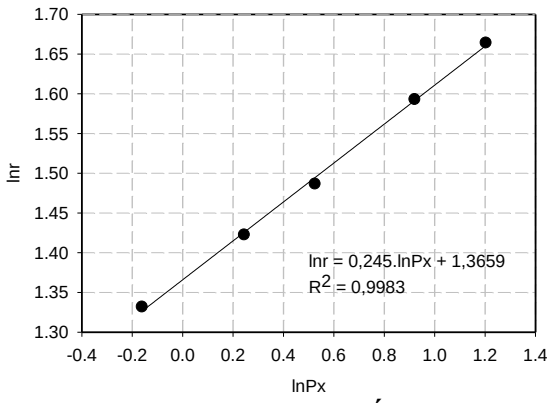
Thực hiện các thí nghiệm oxi hóa *meta*-xylene trên vật liệu 5Co/AC với các áp suất riêng phần (P_x) *meta*-xylene khác nhau, xác định tốc độ phản ứng r tại các P_x khác nhau và thiết lập biểu đồ "lnr - $\ln P_X$". Các số liệu nghiên cứu về tốc độ phản ứng r và áp suất

riêng phần của *meta*-xylene (P_x) tại bốn nhiệt độ nghiên cứu 180°C, 200°C, 220°C và 235°C được trình bày trong bảng 3.6.

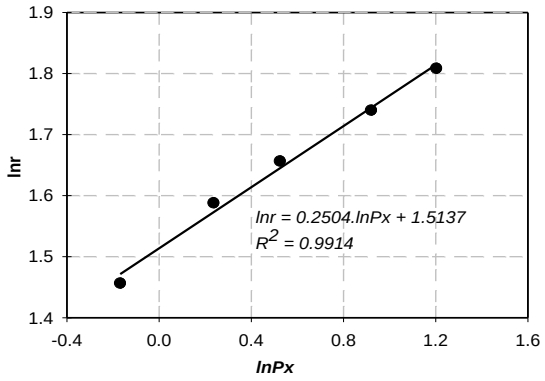
Bảng 3.6. Quan hệ giữa tốc độ phản ứng r và áp suất P_x.

Áp suất P_X (mmHg)	**Tốc độ phản ứng r ($mmol.g^{-1}.h^{-1}$)**			
	180°C	**200°C**	**215°C**	**235°C**
0,845	3,788	4,290	6,032	7,272
1,267	4,148	4,893	6,667	8,128
1,695	4,422	5,240	7,149	8,639
2,512	4,919	5,695	7,812	9,635
3,330	5,281	6,100	8,423	10,260

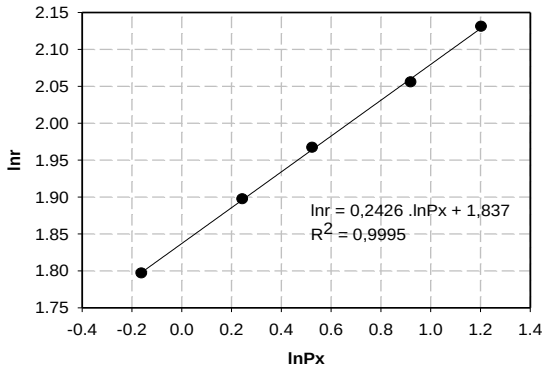
Từ kết quả ở bảng 3.6 xây dựng quan hệ "lnr-lnP_X". Kết quả được trình bày trên hình 3.21, hình 3.22, hình 3.23 và hình 3.24.



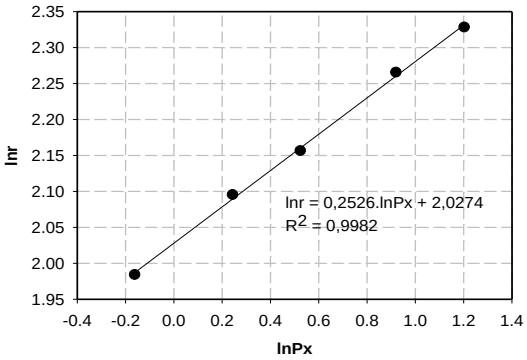
Hình 3.21. Quan hệ tuyến tính "lnr - lnP_X" ở 180°C.



Hình 3.22. Quan hệ tuyến tính "lnr - lnP_X" ở 200°C.



Hình 3.23. Quan hệ tuyến tính "lnr - lnP_X" ở 220°C



Hình 3.24. Quan hệ tuyến tính "lnr - lnP_X" ở 235°C

Trên hình 3.21, hình 3.22, hình 3.23 và hình 3.24 cho thấy quan hệ "lnr - lnP_X" đều là quan hệ tuyến tính tại 4 nhiệt độ nghiên cứu. Giá trị bậc phản ứng n tính được đều xấp xỉ 0,25 với hệ số tương quan $R^2 \geq 0,99$. Các giá trị hằng số tốc độ biểu kiến (k_{bk}) của phản ứng tại bốn nhiệt độ cũng được tính toán và được trình bày trong bảng 3.7.

Bảng 3.7. Giá trị hằng số tốc độ biểu kiến của phản ứng tại 180°C, 200°C, 220°C và 235°C.

t (°C)	**180**	**200**	**220**	**235**
lnk_{bk}	1,366	1,514	1,837	2,028
k_{bk} ($mmol.g^{-1}.h^{-1}.mmHg^{-1/4}$)	3,919	4,543	6,277	7,598

Như vậy, phương trình tốc độ của phản ứng oxi hóa *meta*-xylene trên vật liệu 5Co/AC bằng oxy không khí có dạng là:

$$r = k_{bk}.P_X^{0,25} \qquad (3.18)$$

Phương trình (3.18) chứng tỏ rằng, trong điều kiện thực nghiệm đã cho, tốc độ phản ứng oxi hóa *meta*-xylene trên vật liệu 5Co/AC không phụ thuộc nhiều vào áp suất riêng phần của *meta*-xylene.

Như vậy, việc phân tích số liệu thực nghiệm thu được dẫn đến những nhận định sau:

(i) Quá trình oxi hóa meta-xylene trên vật liệu Co/AC xảy ra trong miền động học .

(ii) Phản ứng oxi hóa xúc tác meta-xylene tuân theo cơ chế Langmuir-Hinshelwood. Bậc động học của phản ứng oxi hóa thay đổi từ 0 - 1 tùy theo áp suất của meta-xylene trong hỗn hợp khí phản ứng.

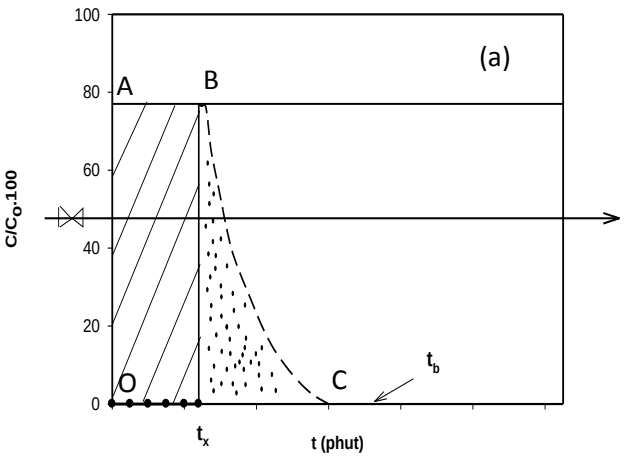
(iii). Phương trình động học thực nghiệm của quá trình oxi hóa có dạng: $r = k_{bk}.P_X^{0,25}$ *với bậc động học là 0,25 đối với meta-xylene.*

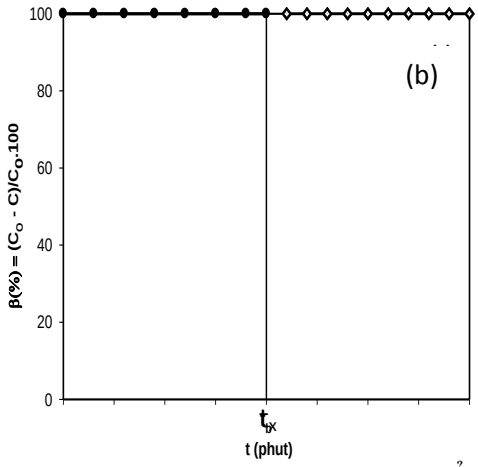
3.5. Nghiên cứu xử lý VOCs (*meta*-xylene) bằng kỹ thuật hấp phụ/xúc tác trên vật liệu Co/AC ở nhiệt độ thấp (180 - 200°C).

Như kết quả ở phần 3.3.1 cho thấy với kỹ thuật oxi hóa dòng liên tục (kỹ thuật một giai đoạn: vật liệu 5Co/AC đã chuyển hóa 23,12 - 28,69 % *meta*-xylene ở khoảng nhiệt độ 180 - 200°C trong khoảng thời gian rất ngắn 1,85 giây và tốc độ không gian thể tích VHSV = 1936,11 h^{-1}. Phần *meta*-xylene chưa chuyển hóa (oxi hóa xúc tác) sẽ bị hấp phụ trên AC. Nếu chỉ dừng ở kết quả nghiên cứu này thì vật liệu Co/AC chưa có tính khả thi do độ chuyển hóa còn khá thấp. Do đó, luận án đặt vấn đề nghiên cứu kỹ thuật hấp phụ/xúc tác trong xử lý *meta*-xylene. Khác với oxi hóa dòng liên tục, trong đó, oxy không khí và *meta-xylene* được dẫn đồng thời qua chất xúc tác tại nhiệt độ phản ứng trong kỹ thuật hấp phụ/xúc tác, quá trình xử lý *meta*-xylene được thực hiện hai qua giai đoạn: (i), hấp phụ *meta-xylene* với thời gian t_x và (ii), oxi hóa lượng *meta-xylene* bị hấp phụ.

Hình 3.25a là mô hình mô tả kỹ thuật hấp phụ/xúc tác để xử lý *meta-xylene* tại 180 - 200°C. Đầu tiên, dòng khí (gồm không khí và *meta*-xylene) được hấp phụ trên vật liệu Co/AC trong một khoảng thời gian t_x ($t_x < t_b$, t_b là thời gian bắt đầu quan sát thấy *meta*-xylene thoát ra khỏi reactor được xác định từ đường cong thoát). Ngừng cấp dòng khí. Kết quả nhận được là một cột hấp phụ *meta*-xylene ABCO (biểu diễn bởi đường gạch chéo và chấm chấm). Sau đó, không khí được thổi qua phần đã hấp phụ để oxi hóa.

Hình 3.25b là mô hình biểu diễn hiệu suất oxi hóa xúc tác phần *meta-xylene* đã hấp phụ trên than hoạt tính.





Hình 3.25 a Mô hình mô tả sự hấp phụ trong dòng khí (không khí + *meta*-xylene) trong khoảng thời gian t_x.

Hình 3.25 b. Mô hình biểu diễn hiệu suất oxi hóa xúc tác phần *meta-xylene* đã hấp phụ trên AC sau t_x.

Vấn đề là ần xác định thời gian t_x như thế nào để giai đoạn oxi hóa đạt hiệu suất xử lý *meta-xylene* 100%? Thời gian t_x càng lớn càng tốt nhưng phải thỏa mãn điều kiện nhỏ hơn thơi gian t_b. Như vậy, t_b chính là điểm "mốc" để xác định t_x. Dưới đây trình bày việc xác định t_x tại hai nhiệt độ phản ứng 180°C và 200°C.

3.5.1. Xác định thời gian hấp phụ t_x ở 180°C.

Thực nghiệm được tiến hành như sau:

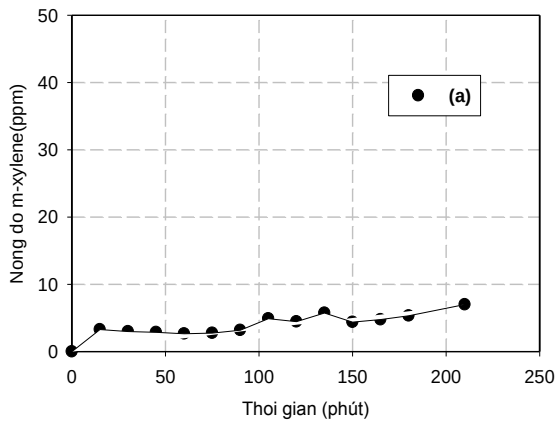
Vì kết quả xây dựng đường cong thoát của *meta-xylene* trên 5Co/AC ở trên cho thời gian t_b = 150 phút nên thời gian hấp phụ t_x được chọn là 100 phút và 120 phút.

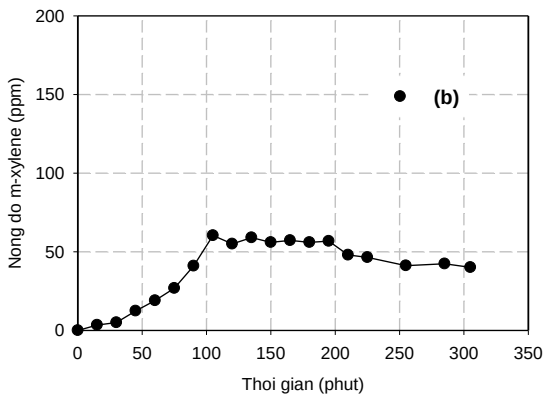
- Bước 1: Giai đoạn hấp phụ: thổi dòng khí (không khí + *meta*-xylene) qua cột vật liệu 100 phút (hoặc 120 phút).

- Bước 2 - giai đoạn oxi hóa phần meta-xylene bị hấp phụ trên bề mặt than hoạt tính sau thời gian hấp phụ t_x

Dùng oxy không khí thổi trực tiếp vào lớp vật liệu đã hấp phụ *meta*-xylene ở bước 1 với lưu lượng dòng không khí W = 2,0 L/h trong khoảng thời gian 250 - 350 phút.

Sau khi kết thúc giai đoạn oxi hóa, để biết *meta*-xylene đã bị oxi hóa hết chưa, N_2 được thổi qua hệ để "đuổi" *meta-xylene* nếu còn lại trên bề mặt. Kết quả được trình bày trên các hình 3.26.





Hình 3.16. Lượng *meta-xylene còn lại sau giai đoạn oxi hóa ở 180°C*
a- Ứng với t_x = 100 phút b- Ứng với t_x = 120 phút

Có thể dễ dàng nhận thấy sau giai đoạn oxi hóa bởi oxi không khí, nồng độ *meta-xylene* thoát ra khỏi reactor hầu như rất nhỏ, dưới 100ppm, thấp hơn tiêu chuẩn được phép thoát ra ngoài không khí của *meta-xylene* < 200 ppm. Điều này chứng tỏ oxy không khí đã oxi hóa gần như hoàn toàn *meta-xylene* trong lớp hấp phụ bề mặt.

Tính phần diện tích dưới đường cong S, kết hợp với biểu thức (3.19):

$$[X]_{hp} = \frac{W(L/h).\ S(ppm.phút).10^{-6}}{60(phút.h^{-1}).\ 22.4(L.mmol^{-1}).10^{-3}.m(g)}[mmol/g] \qquad (3.19)$$

Sẽ xác định được lượng *meta*-xylene còn lại sau giai đoạn oxi hóa.

Trong biểu thức (3.19),

W- lưu lượng dòng khí N_2 khử hấp phụ (L/h).

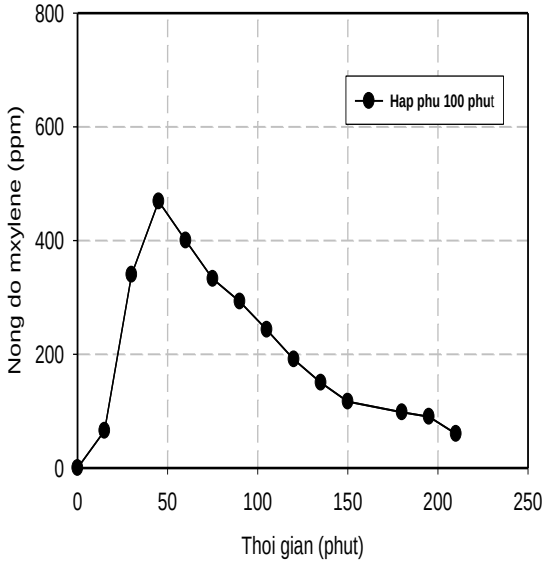
S- diện tích giới hạn bởi đường khử hấp phụ và trục hoành (biểu thị thời gian) được tính theo phần mềm origin.

m - khối lượng vật liệu hấp phụ/xúc tác đã dùng.

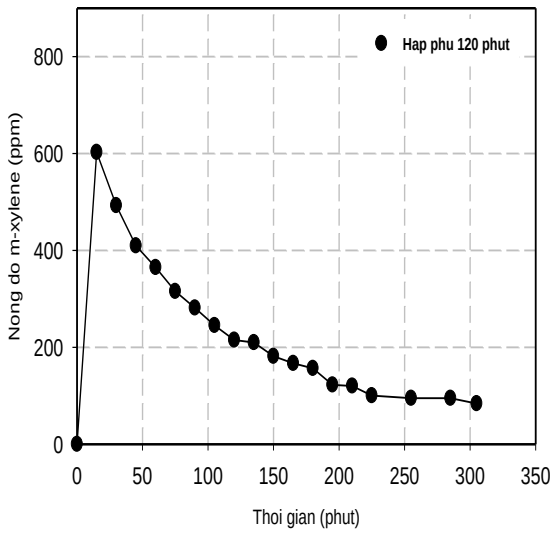
Lượng *meta-xylene* còn lại sau giai đoạn oxi hóa trong trường hợp t_x = 100 phút là [X] = 0,0076 mmol/g và t_x = 120 phút là: [X] = 0,0303 mmol/g.

Để xác định hiệu suất của quá trình oxi hóa, cần xác định được lượng *meta-xylene* đã bị hấp phụ ở bước 1. Lặp lại bước 1, sau đó khử hấp phụ *meta*-xylene bởi N_2.

Hình 3.27 và hình 3.28 mô tả đường khử hấp phụ của *meta*-xylene.



Hình 3.27. Meta-xylene bị khử hấp phụ (hấp phụ t_x = 100 phút ở 180°C).



Hình 3.28. Meta-xylene bị khử hấp phụ (hấp phụ t_x = 120 phút ở 180°C).

Tính phần diện tích dưới đường cong S, kết hợp với biểu thức (3.19):

$$[X]_{hp} = \frac{W(L/h).\ S(ppm.phút).10^{-6}}{60(phút.h^{-1}).\ 22.4(L.mmol^{-1}).10^{-3}.m(g)}[mmol/g] \qquad (3.19)$$

Sẽ xác định được lượng *meta-xylene* bị hấp phụ. Kết quả chỉ ra trong bảng 3.8.

Bảng 3.8. Lượng *meta-xylene* bị hấp phụ trong thời gian t_x = 100 phút và t_x = 120 phút

t_x (phút)	$[X]^0_{hp}$ (mmol.g^{-1})
100	0,223
120	0,321

Như vậy, hiệu suất của quá trình chuyển hóa hóa học *meta-xylene* trong lớp hấp phụ bề mặt khi t_x = 100 phút là 96,55% và khi t_x = 120 phút là 90,55,0%. Kết quả này dẫn đến thời gian hấp phụ t_x tốt nhất được lựa chọn là 100 phút. Đây là khoảng thời gian hấp phụ mà lượng *meta*- xylene trên bề mặt không quá lớn để đảm bảo hiệu suất oxi hóa đạt xấp xỉ 100%. Nếu chọn t_x nhỏ hơn giá trị này thì hiệu suất xử lý thấp, sẽ không đạt hiệu quả kinh tế nếu áp dụng thực tế.

Về thời gian oxi hóa, mặc dù thí nghiệm để thời gian oxi hóa từ 250 -350 phút nhưng có thể thấy rằng ngay sau khoảng thời gian 60 phút, nồng độ *meta-xylene* đã giảm xuống dưới mức cho phép và sau đó không giảm thêm nữa. Vì thế có thể thấy thời gian oxi hóa trong kỹ thuật oxi hóa hai giai đoạn ngắn hơn so với kỹ thuật oxi hóa dòng liên tục.

3.5.2. Xác định thời gian hấp phụ t_x ở 200°C.

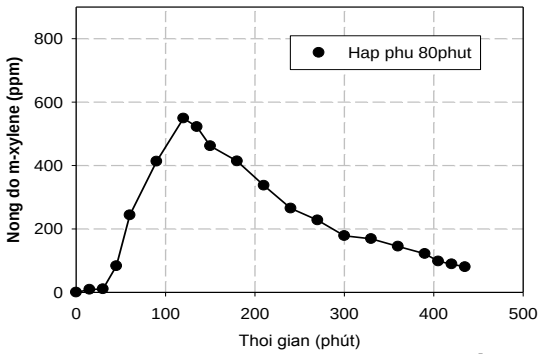
Thực nghiệm khảo sát thời gian hấp phụ t_x ở 200°C cũng được tiến hành tương tự như ở 180°C.

Ở 200°C, vì t_b được xác định từ đường cong thoát là 120 phút, bởi thế hai khoảng thời gian t_x được lựa chọn để khảo sát là 80 phút và 100 phút.

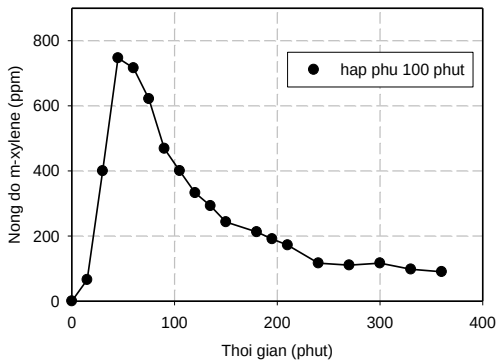
Lượng *meta-xylene* bị hấp phụ sau thời gian t_x = 80 phút và t_x = 100 phút ở 200°C cũng được xác định dựa vào quan hệ nồng độ *meta-xylene* bị khử hấp phụ theo thời gian (hình 3.29 và hình 3.30). Kết quả thu được là:

(i) Khi thời gian hấp phụ t_x = 80 phút: $[X]^0_{HP}$ = 0,218 mmol/g.

(ii) Khi thời gian hấp phụ t_x = 100 phút: $[X]^0_{HP}$ = 0,331 mmol/g.



Hình 3.29. *meta*-xylene bị khử hấp phụ (t_x = 80 phút).



Hình 3.30. *meta*-xylene bị khử hấp phụ (t_x = 100 phút).

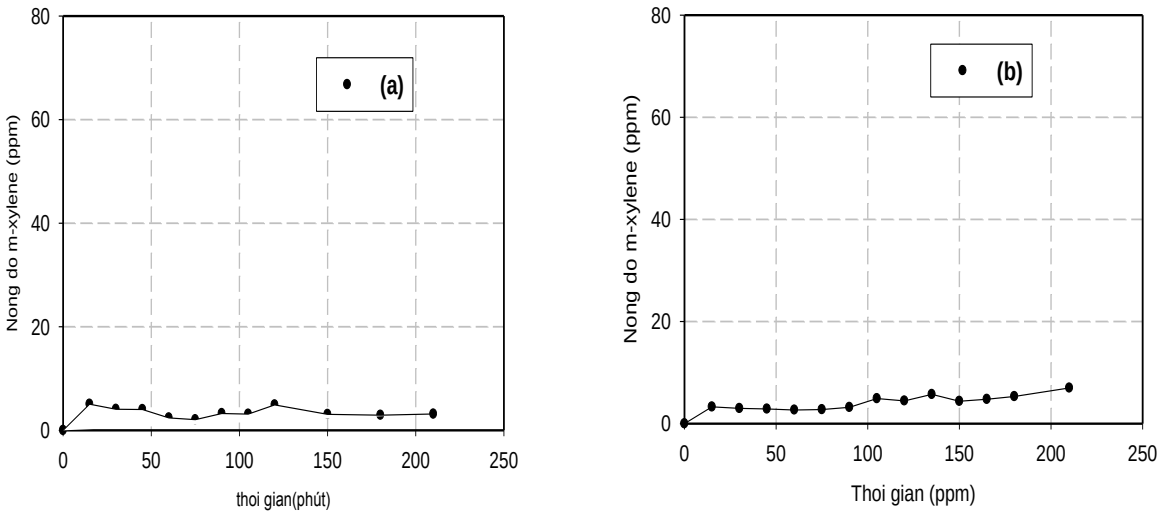
Lượng *meta*-xylene còn lại sau giai đoạn oxi hóa là [X] = 0,0016 mmol/g với t_x = 80 phút và [X] = 0,0019 mmol/g với t_x = 100 phút (hình 3.31).

Do đó, hiệu suất của quá trình chuyển hóa *meta-xylene* trong lớp hấp phụ bề mặt là:

(i). H = 99,22% khi thời gian hấp phụ t_x = 80 phút.

(ii). H = 99,32% khi thời gian hấp phụ t_x = 100 phút.

Như vậy, với kỹ thuật hấp phụ/xúc tác, vật liệu Co/AC xử lý *meta*-xylene với hiệu suất cao hơn nhiều và thời gian ngắn hơn so với kỹ thuật oxi hóa xúc tác trong dòng liên tục (độ chuyển hóa chỉ đạt 23,12 - 28,69% ở 180 - 200°C). Thời gian hấp phụ t_x đạt hiệu suất xử lý tốt nhất là t_x = 100 phút ở 180°C và t_x = 80 phút ở 200°C.



Hình 3.21. *Lượng meta-xylene còn lại sau giai đoạn oxi hóa ở 200°C*
a - Ứng với t_x = 100 phút), b- Ứng với t_x = 120 phút)

3.5.3. Động học phản ứng oxi hóa meta-xylene trong lớp hấp phụ bề mặt.

Phản ứng oxi hóa *meta-xylene* trên lớp bề mặt được giả thiết là:

$$(\textit{meta}\text{-xylene})_{hp} + (O_2)_{hp} \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (3.20)$$

Tốc độ phản ứng (3.20) có thể biểu diễn như sau:

$$r = \frac{d[X]_{hp}}{dt} = k.[X]_{hp}^{m}.[O_2]_{hp}^{n} \qquad (3.21)$$

Trong đó, m và n là bậc của phản ứng đối với *meta*-xylene và oxy.

Vì nồng độ O_2 rất lớn so với *meta*-xylene, do đó, có thể xem $[O_2]_{hp}$ = const, và $k.[O_2]_{hp}^{n} = \text{const} = k_{bk}$ (k_{bk}= hằng số tốc độ biểu kiến của phản ứng bề mặt):

$$r = k_{bk}.[X]_{hp}^{m} \qquad (3.22)$$

Để xác định thực nghiệm phương trình (3.22), cần phải xác định $[X]_{hp}$ tại các thời điểm phản ứng khác nhau, như sau:

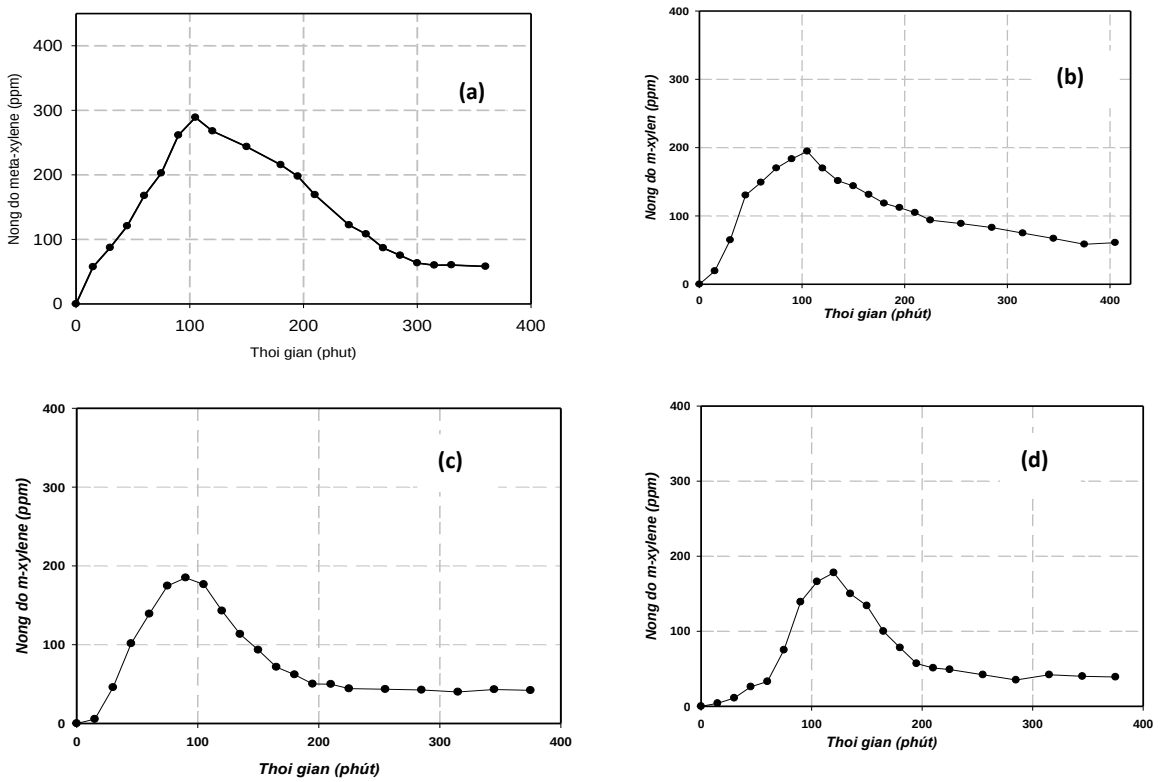
- Bước 1: Thực hiện hấp phụ *meta-xylene* qua reactor chứa 0,62g vật liệu 5Co/AC ở t = 180°C, với lưu lượng dòng khí (*meta-xylene* + không khí) W = 2,0 L/h trong thời gian hấp phụ t_x = 100 phút.

- Bước 2: Ngừng cấp dòng khí (không khí + *meta*-xylene).

- Bước 3: Dẫn dòng không khí qua reactor để oxi hóa *meta*-xylene bị hấp phụ ở bước 1 trong thời gian 10 phút. Sau đó, dẫn dòng khí trơ N_2 (100%) qua reactor để khử hấp phụ tất cả các phân tử *meta*-xylene chưa phản ứng còn nằm lại ở các tâm hấp phụ để xác định nồng độ *meta*-xylene bề mặt còn lại sau 10 phút phản ứng (hình 3.32).

- Các thao tác (bước 1, bước 2, bước 3) được lặp lại liên tục, chỉ khác thời gian oxi hóa ở giai đoạn oxi hóa (bước 3) là: t = 20 phút, t = 30 phút và t = 40 phút.

Trên hình 3.32 là mô tả nồng độ *meta-xylene* bị khử hấp phụ sau bước 3 để xác định nồng độ *meta*-xylene còn lại sau mỗi một thời điểm t của quá trình oxi hóa.



Hình 3.32.

(a): Nồng độ meta-xylene bị khử hấp phụ bởi N_2 sau 10 phút phản ứng.
(b): Nồng độ meta-xylene bị khử hấp phụ bởi N_2 sau 20 phút phản ứng.
(c): Nồng độ meta-xylene bị khử hấp phụ bởi N_2 sau 30 phút phản ứng.
(d): Nồng độ meta-xylene bị khử hấp phụ bởi N_2 sau 40 phút phản ứng.

Từ hình 3.32 dựa vào biểu thức (3.19) có thể xác định lượng *meta-xylene* còn lại chưa phản ứng ứng với các thời gian oxi hóa khác nhau: 10, 20, 30 và 40 phút. Kết quả được trình bày trong bảng 3.9.

Bảng 3.9. Tốc độ của phản ứng oxi hóa (*meta*-xylene) tại t = 180°C trên vật liệu 5Co/AC theo thời gian.

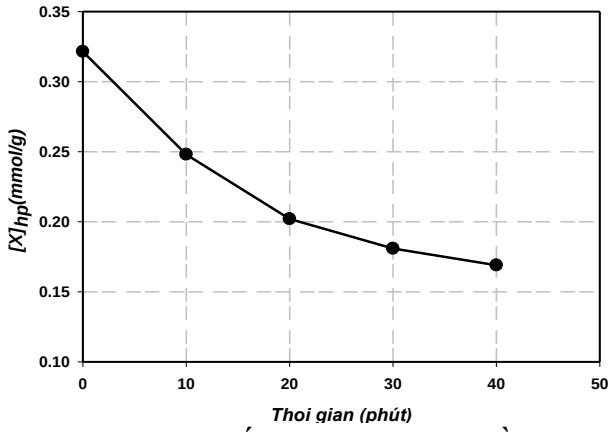
t (phút)	**Nhiệt độ 180°C**			
	$[X]_{hp}.10^{-2}$	$r_{pu}.10^{-3}$	$\ln[X]_{hp}.10^{-2}$	$\ln r_{pu}.10^{-2}$
0	32,14	7,69	-113,50	- 489,29
10	24,80	5,12	-139,43	- 527,30
20	20,03	3,33	-160,78	- 570,39
30	18,09	2,38	-170,93	- 604,03
40	16,90	2,00	-177,78	- 621,46

Từ số liệu của bảng 3.9, có thể thiết lập đồ thị phụ thuộc của nồng độ *meta-xylene* theo thời gian (hình 3.33).

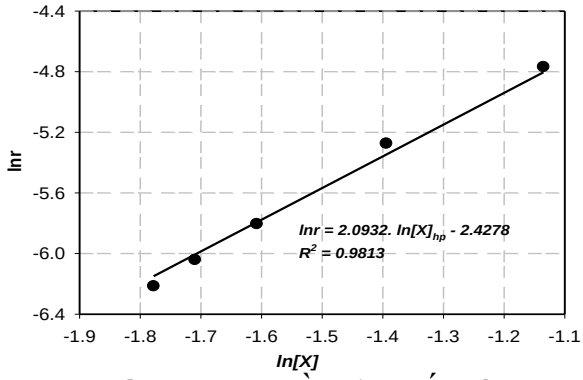
Tốc độ tức thời r_{pu} được xác định theo phương pháp tiếp tuyến. Các kết quả tính toán được chỉ ra trong bảng 3.9.

Từ phương trình (3.22), ta có: $\ln r_{pu} = \ln k_{bk} + m \ln[X]_{hp}$ (3.23).

Từ các số liệu ở bảng 3.9 có thể thiết lập đồ thị biểu diễn mối quan hệ tuyến tính theo phương trình (3.23) như trên hình 3.34.



Hình 3.33. Mối quan hệ giữa nồng độ *meta-xylene* theo thời gian phản ứng khác nhau tại 180°C.



Hình 3.34. Đồ thị tuyến tính "$\ln r_{pu}$ - $\ln[X]_{hp}$".

Từ hình 3.34 nhận được: hằng số tốc độ biểu kiến k_{bk} = 0,089 ($mol^{-1}.g^{1}.h^{-1}$) và bậc của phản ứng m ≈ 2.

Do đó, từ các kết quả thực nghiệm đã xác nhận rằng phản ứng oxi hoá *meta*-xylene bằng không khí xảy ra trong lớp hấp phụ bề mặt là phản ứng bậc 0 đối với O_2, bậc 2 đối với *meta*-xylene hấp phụ, ở dạng:

$$r_{pu} = k_{bk}.[X]_{hp}^{2} \qquad (3.24)$$

Dựa vào phương trình (3.24) có thể tính toán thời gian cần thiết để thực hiện chuyển hóa một lượng *meta*-xylene hấp phụ ban đầu $[X]_{hp}^{0}$ đến nồng độ $[X]_{hp}^{f}$ mong muốn (để đảm bảo an toàn cho môi trường) theo sự biến đổi tư biểu thức (3.25) đến biểu thức (3.30).

$$-\frac{d[X]_{hp}}{dt} = k_{bk}.[X]_{hp}^{2} \qquad (3.25)$$

$$-\frac{d[X]_{hp}}{[X]_{hp}^{2}} = k_{bk}.dt \qquad (3.26)$$

$$-\int_{[X]_0}^{[X]_t} \frac{d[X]_{hp}}{[X]_{hp}^{2}} = \int_0^t k_{bk}.dt \qquad (3.27)$$

$$\left.\frac{1}{[X]_{hp}}\right|_{[X]_0}^{[X]_t} = k_{bk}.t \qquad (3.28)$$

$$\left[\frac{1}{[X]_t} - \frac{1}{[X]_0}\right] = k_{bk}t \qquad (3.29)$$

$$t = \left[\frac{1}{[X]_t} - \frac{1}{[X]_0}\right].\frac{1}{k_{bk}} \qquad (3.30)$$

Do đó, từ (3.30), chúng ta có thể tính toán được thời gian oxi hóa trong lớp hấp phụ bề mặt và có thể thiết kế các hệ thiết bị xử lý VOCs đạt độ chuyển hóa 100% ở nhiệt độ khá thấp < 200°C theo một mô hình tối ưu mong muốn.

3.5.4. Thảo luận về cơ chế phản ứng oxi hóa meta-xylene với $O_{2(kk)}$.

Như ở mục 3.4.3, chúng ta đã xác định phương trình tốc độ phản ứng oxi hóa *meta*-xylene trên vật liệu 5Co/AC trong điều kiện dòng liên tục là:

$$r = k_{bk}.P_X^{0,25}$$

Và cơ chế phản ứng cũng đã được đề nghị như mục 3.4.2.

Nếu áp dụng kỹ thuật hấp phụ/xúc tác hai giai đoạn phương trình tốc độ tìm ra là:

$$r = k_{bk}.[X]_{hp}^2$$

Kết quả đó chứng tỏ rằng, phản ứng *meta*-xylene tuân theo một cơ chế khác với cơ chế đã đề xuất cho kỹ thuật dòng liên tục.

Có thể đề nghị cơ chế hấp phụ/xúc tác oxi hóa bề mặt đối với *meta*-xylene như sau:

(i), Các phức hấp phụ $(X\text{-}AC)_{hp}$ được hình thành trong các vi mao quản nhờ các tương tác xếp chồng π-π, tác dụng với các tâm phức $(Co_3O_4\text{-}O_2)_{hp}$ theo phương trình phản ứng:

$$2(X-AC)_{hp} + (Co_3O_4 - O_2)_{hp} \underset{k_{-1}}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} (X_2 - Co_3O_4 - O_2)_{hp} + 2AC \qquad (3.31)$$

(ii), Sau đó, X_2 và O_2 trong nội cầu phức $(X_2\text{-}Co_3O_4\text{-}O_2)_{hp}$ tương tác với nhau để tạo ra CO_2 và H_2O:

$$(X_2 - Co_3O_4 - O_2)_{hp} \xrightarrow{k_2} a\ CO_2 + b\ H_2O + Co_3O_4 \qquad (3.32)$$

Giả thiết rằng, giai đoạn (3.32) là chậm nhất và quyết định tốc độ phản ứng bề mặt :

$$(X_2)_{hp} + (O_2)_{hp} \xrightarrow{Co/AC} CO_2 + H_2O \qquad (3.33)$$

Do đó, ta có: $$r_{pubm} = \frac{d\theta}{dt} = k_2.\theta_{phuc} \qquad (3.34)$$

Trong đó, θ_{phuc} là phần bề mặt vật liệu 5Co/AC bị hấp phụ bởi phức $(X_2\text{-}Co_3O_4\text{-}O_2)_{hp}$ và k_2 là hằng số tốc độ của giai đoạn (3.32)

Vì rằng: $$\frac{\theta_{phuc}}{\theta_{O2}.\theta_X^{\ 2}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_1 \qquad (3.35)$$

Nên $$\theta_{phuc} = K_1.\theta_{O2}.\theta_X^{\ 2} \qquad (3.36)$$

Với θ_{O2} và θ_X là lần lượt phần bề mặt vật liệu 5Co/AC bị hấp phụ bởi oxy và *meta*-xylene và $K_1.\theta_{O2} = \text{const}$.

Mặt khác, theo động học của phản ứng xúc tác dị thể:

$$\theta_X = q_o \frac{K_X.P_X}{1 + K_X.P_X}$$

Khi ấy, $$r = k_2.K_1.\theta_{O2}.\left(q_o.\frac{K_X.P_X}{1+K_X.P_X}\right)^2 \qquad (3.37)$$

Nếu giả thiết $K_X.P_X << 1$ và đặt $k_{bk} = k_2.K_1.\theta_{O2}.q_o^{\ 2}.K_X^2$

Thì phương trình tốc độ sẽ có dạng :

$$r_{pubm} = k_{bk}.(P_X)^2 \qquad (3.38)$$

Phương trình động học (3.38) khá trùng hợp với phương trình thực nghiệm (3.24).

Như vậy, từ các kết quả nghiên cứu cho thấy:

- Bằng kỹ thuật hấp phụ/xúc tác (kỹ thuật hai giai đoạn) và sử dụng vật liệu lưỡng chức năng hấp phụ/xúc tác Co/AC đã xử lý hiệu quả *meta*-xylene với hiệu suất 96 - 99% với thời gian t_x = 100 phút ở 180°C và t_x = 80 - 100 phút ở 200°C và VHSV = 1936,11 h^{-1}.

Phương trình động học với kỹ thuật này là: $r = k_{bk}.[X]_{hp}^{\ 2}$, với k_{bk} = 0,089 ($mol^{-1}.g^1.h^{-1}$). Cơ chế của quá trình oxi hóa *meta*-xylene bởi oxy không khí cũng dựa trên hai giả thiết (i)

O_2 hấp phụ ưu tiên trên tâm Co_3O_4 dưới dạng phân tử O_2 $(Co_3O_4\text{-}O_2)_{hp}$ và (ii) *meta*-xylene hấp phụ ưu tiên trên các tâm than hoạt tính AC, hai phức hấp phụ $(X\text{-}AC)_{hp}$ cùng kết hợp với một tâm $(Co_3O_4\text{-}O_2)_{hp}$ để tạo ra một phức bề mặt mới $(X_2\text{-}Co_3O_4\text{-}O_2)_{hp}$, phản ứng giữa X và O xảy ra trong phức hấp phụ. Phương trình động học được tìm ra với k_{bk} = 0,089 ($mmol^{-1}.g^{1}.h^{-1}$), khá phù hợp với thực nghiệm $r = k_{bk}.[X]_{hp}^2$.

KẾT LUẬN

Trên cơ sở các kết quả đã trình bày trong luận án, có thể rút ra các kết luận như sau:

1. Đã tổng hợp thành công vật liệu lưỡng chức năng hấp phụ/xúc tác trên cơ sở coban oxit và than hoạt tính Trà Bắc. Vật liệu được đánh giá đặc trưng hóa lý bằng các kỹ thuật TEM, BET, TPR-H_2, XPS và TPD-O_2. Kết quả cho thấy: coban oxit phân tán trên AC ở dạng Co_3O_4. Các cụm Co_3O_4 nano siêu nhỏ phân tán trong các vi mao quản của AC là các tâm có hoạt tính xúc tác tốt cho quá trình oxi hóa *meta*-xylene. Các cụm hạt coban oxit kích thước lớn ~ (20 - 25 nm, mẫu chứa 5,0%Co) phân tán khá đều đặn trên bề mặt ngoài của AC.

2. Đã nghiên cứu tính chất hấp phụ *meta*-xylene trên than hoạt tính và kết quả cho thấy trên than hoạt tính có hai vùng hấp phụ riêng biệt tùy thuộc khoảng nhiệt độ và ứng với hai giá trị nhiệt hấp phụ khác nhau. Sự hấp phụ của *meta*-xylene trên than hoạt tính được giả thiết là do tương tác xếp chồng π-π và không bị cạnh tranh bởi oxy không khí. Sự có mặt của Co_3O_4 làm giảm không đáng kể dung lượng hấp phụ của than hoạt tính.

3. Đã nghiên cứu quá trình oxi hóa *meta*-xylene bằng oxi không khí trên vật liệu lưỡng chức năng Co/AC theo kỹ thuật oxi hóa một giai đoạn. Độ chuyển hóa *meta*-xylen đạt 23 - 55% ở 180 - 250°C ở điều kiện VHSV = 1936,11 h^{-1}, lưu lượng dòng khí W = 2,0 L/h.

4. Đã đề xuất kỹ thuật hấp phụ/xúc tác (kỹ thuật oxi hóa hai giai đoạn) kết hợp với sử dụng vật liệu lưỡng chức năng hấp phụ/xúc tác Co/AC để xử lý *meta*-xylene với hiệu suất 99% trong khoảng nhiệt độ 180 - 200°C và VHSV = 1936,11 h^{-1}.

5. Đã đề xuất quá trình oxi hóa xúc tác *meta*-xylene xảy ra theo cơ chế Langmuir-Hinshelwood, trong đó *meta*-xylene được ưu tiên hấp phụ trên than hoạt tính và Co_3O_4 đóng vai trò là tâm hoạt tính, ưu tiên hấp phụ oxy không khí.

6. Động học của phản ứng oxi hóa xúc tác *meta*-xylene là khác nhau khi kỹ thuật thực hiện khác nhau. Với kỹ thuật dòng liên tục, phương trình động học có dạng $r = k_{bk}.P_X^{0,25}$. Trong khi với kỹ thuật hấp phụ/xúc tác hai giai đoạn, động học của phản ứng theo qui luật bậc 2 đối với *meta*-xylene: $r = k_{bk}.[X]_{hp}^2$.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Phùng Thị Lan, Lê Minh Cầm, Nguyễn Hữu Phú, Nghiên cứu hấp phụ và oxi hóa m-xylen trên vật liệu than hoạt tính tẩm coban oxit trong chế độ vi dòng *Phần 1. Động học phản ứng,* Tạp chí Xúc tác và hấp phụ T.2 $N^0$2, p89-95 (2013).
2. Phùng Thị Lan, Lê Minh Cầm, Nguyễn Hữu Phú, Nghiên cứu hấp phụ và oxi hóa m-xylen trên vật liệu than hoạt tính tẩm coban oxit trong chế độ vi dòng, *Phần 2. Đặc trưng vật liệu,* Tạp chí Xúc tác và hấp phụ T.3 $N^0$1, p.61-67 (2014).
3. Phùng Thị Lan, Lê Minh Cầm, Nguyễn Hữu Phú, Nghiên cứu hấp phụ và oxi hóa m-xylen trên vật liệu than hoạt tính tẩm coban oxit trong chế độ vi dòng, *Phần 3. Hoạt tính xúc tác của cobalt oxit phân tán trên các chất mang khác nhau: than hoạt tính và oxit nhôm,* Tạp chí Xúc tác và hấp phụ T.3 $N^0$4, p114-210 (2014).
4. Nguyễn Hữu Phú, Lê Minh Cầm, Phùng Thị Lan, Nguyễn Hoàng Hào, Hấp phụ và phản ứng oxi hóa xúc tác các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (vocs) trong lớp hấp phụ bề mặt (lhpbm) chất xúc tác phản ứng oxi hóa xúc tác các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (vocs) trong lớp hấp phụ bề mặt (lhpbm) chất xúc tác, Tạp chí Xúc tác và hấp phụ T.4 $N^0$1, Tr.141-148 (2015)
5. Lan Thi Phung, Hung Van Hoang*, Hao Hoang Nguyen, Phu Huu Nguyen, The Study on Characterization, Adsorption and Oxidation Properties of M-Xylene over AC-5%Co Material , Elixir Materials Science 93 p. 39733-39736 (2016).