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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học:
1. GS.TS. NGUYỄN HỮU PHÚ
2. PGS.TS LÊ MINH CẦM

HÀ NỘI - 2016

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi. Các số liệu, kết quả nêu trong luận án là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Hà Nội, ngày 10 tháng 12 năm 2016

Tác giả

Phùng Thị Lan

LỜI CẢM ƠN

Với tình cảm chân thành của mình, trước hết tôi xin bày tỏ lòng kính trọng, sự biết ơn sâu sắc nhất tới thầy giáo hướng dẫn GS.TS. Nguyễn Hữu Phú và cô giáo hướng dẫn PGS.TS Lê Minh Cầm – người thầy giáo và cô giáo đã tận tình hướng dẫn, chỉ bảo, yêu thương, giúp đỡ tôi không những về mặt chuyên môn mà còn về cuộc sống tinh thần trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thiện luận án.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới các anh chị đồng nghiệp tại bộ môn Hóa lý và hóa lý thuyết, khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội đã luôn tạo điều kiện tốt nhất về vật chất, tinh thần và luôn an ủi động viên khi tôi gặp khó khăn trong suốt thời gian tôi nghiên cứu tại Bộ môn.

Và tôi cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới các thầy cô giáo cũng như các đồng nghiệp khác tại bộ môn Hóa Công nghệ và Môi trường – nơi tôi đang trực tiếp làm việc đã tạo thuận lợi rất nhiều cho tôi về các công việc chung của bộ môn.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn đến bố mẹ đã nuôi dưỡng và động viên tôi luôn phải cố gắng trong con đường học vấn cũng như trong công việc. Tôi cảm ơn chồng tôi – người luôn động viên và tạo thuận lợi cho tôi học tập và nghiên cứu.

Tôi xin trân trọng cảm ơn!

Hà Nội, ngày 10 tháng 12 năm 2016

Tác giả

Phùng Thị Lan

MỤC LỤC

Trang

Lời cam đoan i
Lời cảm ơn ii
Mục lục iii
Danh mục các ký hiệu viết tắt vi
Danh mục bảng vii
Danh mục hình viii
MỞ ĐẦU 1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU 5
1.1. VOCs, nguồn phát thải, tính độc hại 5
1.1.1. VOCs và nguồn phát thải 5
1.1.2. Độc tính của các hợp chất VOCs 6
1.2. Các phương pháp xử lý VOCs 9
1.2.1. Phương pháp hấp phụ 9
1.2.2. Phương pháp oxi hóa xúc tác 10
1.2.3. Vật liệu lưỡng chức năng hấp phụ/xúc tác và kỹ thuật hấp phụ/xúc tác .. 16
1.2.4. Vật liệu hấp phụ than hoạt tính 20
1.3. Một số kiến thức cơ sở về hấp phụ và xúc tác liên quan đến luận án ... 23
1.3.1. Hấp phụ 23
1.3.2. Hấp phụ động 25
1.3.3. Động học các phản ứng xúc tác dị thể 29
1.3.4. Cơ chế phản ứng oxi hóa VOCs bởi tác nhân oxy 30
1.4. Tình hình xử lý *meta*-xylene và đồng phân của xylene ở Việt nam ... 35
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ... 40
2.1. Thực nghiệm 40
2.1.1. Hóa chất 40

2.1.2. Tổng hợp vật liệu hấp phụ/xúc tác Co/AC 40
2.1.3. Hệ thực nghiệm nghiên cứu quá trình hấp phụ/oxi hóa meta-xylene..... 41
2.2. Các phương pháp hóa lý đặc trưng 43
2.2.1. Phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ đẳng nhiệt N_2..... 43
2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM). 44
2.2.3. Phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS)..... 45
2.2.4. Phương pháp khử hóa theo chương trình nhiệt độ (TPR-H_2). 47
2.2.5. Phương pháp khử - hấp phụ oxy theo chương trình nhiệt độ (TPD - O_2)... 47
2.2.6. Phương pháp sắc kí khí 49
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN..... 51
3.1. Các đặc trưng hóa lý của vật liệu Co/AC 51
3.1.1. Ảnh TEM 51
3.1.2. Phương pháp hấp phụ và khử hấp phụ N_2 ở 77K (BET) 52
3.1.3. Phương pháp phổ XPS 55
3.1.4. Phương pháp TPR-H_2..... 58
3.1.5. Phương pháp TPD - O_2..... 60
3.2. Một số đặc trưng hấp phụ *meta*-xylene của AC và Co/AC..... 63
3.2.1. Hấp phụ động của meta-xylene trên than hoạt tính AC. 63
3.2.2. Hấp phụ động của meta-xylene trên Co /AC 68
3.3. Nghiên cứu xử lý *meta*-xylene bằng kỹ thuật oxi hóa liên tục trên vật liệu 5Co/AC..... 72
3.3.1. Xác định tâm xúc tác 72
3.3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng Co (%Co) đến độ chuyển hóa học của meta-xylene 74
3.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa học của meta-xylene..... 76
3.4. Nghiên cứu đề xuất cơ chế và thiết lập phương trình tốc độ phản ứng oxi hóa meta-xylene...... 78

3.4.1. Xác định miền động học 78
3.4.2. Đề xuất cơ chế phản ứng 81
3.4.3. Xác định thực nghiệm bậc phản ứng 82
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) 85
3.5.1. Kỹ thuật hấp phụ/xúc tác 86
3.5.2. Động học phản ứng oxi hóa meta-xylene trong lớp hấp phụ bề mặt.. 92
3.5.3. Thảo luận về cơ chế phản ứng oxi hóa meta-xylene với $O_{2(kk)}$. ... 96
KẾT LUẬN 99
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ 101
CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN 101
TÀI LIỆU THAM KHẢO 102
PHỤ LỤC

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VIẾT TẮT

VOCs	: Volatile organic compounds
BET	: Brunauer – Emmett – Teller
TEM	: Transition Electron microscopy
XPS	: X-ray photoelectron spectroscopy
TPR-H_2	: Temperature programmed reduction of hydrogen
TPD-O_2	: Temperature programmed desorption of oxygen
EPA	: U.S Environmental Protection Agency
BE	: Binding Energy
KE	: Kinetic Energy
FID	: Flame ionization detector
XRD	: X-ray diffraction
VHSV	: volume hourly space velocity

DANH MỤC BẢNG

Trang

Bảng 1.1. Mô hình động học của quá trình oxi hóa một số VOCs điển hình 35
Bảng 2.1. Kí hiệu các mẫu vật liệu đã tổng hợp 41
Bảng 3.1. Các thông số bề mặt của than hoạt tính AC, ... 53
Bảng 3.2. Dung lượng hấp phụ meta-xylene trên AC tại 65
Bảng 3.3. Dung lượng hấp phụ meta-xylene trên vật liệu 5Co/AC..... 69
Bảng 3.4. Dung lượng hấp phụ meta-xylene trên các vật liệu Co/AC 71
Bảng 3.5. Độ chuyển hóa meta-xylene tại các nhiệt độ khác nhau 77
Bảng 3.6. Sự biến thiên tốc độ phản ứng theo lưu lượng dòng khí 79
Bảng 3.7. Quan hệ giữa tốc độ phản ứng r và áp suất P_x..... 83
Bảng 3.8. Giá trị hằng số tốc độ biểu kiến của phản ứng tại 180°C, 200°C, 220°C và 235°C 85
Bảng 3.9. Lượng meta-xylene bị hấp phụ trong thời gian t_x = 100 phút và t_x = 120 phút 89
Bảng 3.10. Tốc độ của phản ứng oxi hóa (meta-xylene) tại t = 180°C trên vật liệu 5Co/AC theo thời gian..... 94

DANH MỤC HÌNH

Trang

Hình 1.1. Chu trình Chapman (a) bình thường và (b) bị thay đổi 8
Hình 1.2. (a): Ống phản ứng chứa vật liệu lưỡng chức năng hấp phụ/xúc tác được gia nhiệt gián đoạn; (b): Ống phản ứng chứa vật liệu lưỡng chức năng hấp phụ/xúc tác và lò gia nhiệt di động. 19
Hình 1.3. Phức cacbon-oxy bề mặt của than hoạt tính 22
Hình 1.4. Mô tả một hệ hấp phụ động 25
Hình 1.5. Sơ đồ đường cong thoát của quá trình hấp phụ động 27
Hình 1.6. Sơ đồ oxi hóa benzene trên xúc tác CuO- Ce/MnO 31
Hình 2.1. Sơ đồ hệ thực nghiệm vi dòng 41
Hình 2.2. Quan hệ tuyến tính của P/V (P^o-P) theo P/P^o 43
Hình 2.3. Quan hệ tuyến tính của ($2\ln T_m - \ln\beta$) vào $1/T_m$. 49
Hình 3.1. Ảnh TEM của (a) 3Co/AC, (b) 5Co/AC và (c) 9Co/AC 51
Hình 3.2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N_2 ở 77K của AC, 3Co/AC và 5Co/AC 52
Hình 3.3. Sự phân bố vi mao quản của các mẫu vật liệu tính theo phương pháp DFT 54
Hình 3.4. Phổ XPS của mẫu 5Co/AC 56
Hình 3.5. Sự tách píc trong phổ XPS Co 2p của mẫu 5Co/AC 56
Hình 3.6. Sự tách pic trong phổ XPS Co 2p của mẫu 9Co/AC. 57
Hình 3.7. Phổ XPS phân giải mức Co 2p của (1)- Co_3O_4 đơn chất; (2) - 5Co/AC , (3)- 9Co/AC. 58
Hình 3.8a. Giản đồ TPR - H_2 của 59
Hình 3.8b. Giản đồ TPR - H_2 của AC và 9Co/AC 59
Hình 3.9. Giản đồ TPR - H_2 của coban oxit Co_3O_4. 60
Hình 3.10. Giản đồ TPD - O_2 của các mẫu (a) - AC, ... 61

Hình 3.11. Đường cong thoát của meta-xylene trên AC ở 180°C: (○)-khí mang N_2 và (●)- khí mang không khí. 62
Hình 3.12. Đường cong thoát của meta-xylene trên AC ở điều kiện: 0,62g AC, W = 2,0 L/h, nhiệt độ 100 - 220°C. 65
Hình 3.13. Quan hệ tuyến tính của lnq theo 1/T của sự hấp phụ meta-xylene trên AC 66
Hình 3.14. Đường cong thoát của meta-xylene trong chế độ hấp phụ động; Điều kiện: 0,62g 5Co/AC, W = 2,0 L/h, C_o = 2223 ppm. 69
Hình 3.15. Quan hệ tuyến tính lnq theo 1/T của sự hấp phụ..... 70
Hình 3.16. Đường cong thoát của meta-xylene trên (a) - 3Co/AC, (b) - 5Co/AC và (c) - 9Co/AC. Điều kiện: 0,62g xúc tác, W = 2,0 L/h, khí mang là N_2, C_o = 2223 ppm..... 71
Hình 3.17. Đường cong thoát của meta-xylene trên 5Co/AC ở 180°C trong hai trường hợp (1)- khí mang là N_2.(2)- khí mang là không khí..... 73
Hình 3.18. Đường cong thoát của meta-xylene ở 180°C trên mẫu 74
Hình 3.19. Quan hệ giữa độ chuyển hóa α (%) và hàm lượng coban 75
Hình 3.20. Đường cong thoát meta-xylene trên vật liệu 5Co/AC ở 4 nhiệt độ khác nhau 180°C, 200°C, 220°C và 250°C. 76
Hình 3.21. Quan hệ tuyến tính giữa r và F (s) tại 180°C..... 80
Hình 3.22. Quan hệ tuyến tính giữa r và F (s) tại 200°C..... 80
Hình 3.23. Quan hệ tuyến tính giữa r và F (s) tại 235°C..... 80
Hình 3.24. Quan hệ tuyến tính "lnr - lnP_X" ở 180°C..... 84
Hình 3.25. Quan hệ tuyến tính "lnr - lnP_X" ở 200°C..... 84
Hình 3.26. Quan hệ tuyến tính "lnr - lnP_X" ở 220°C..... 84
Hình 3.27. Quan hệ tuyến tính "lnr - lnP_X" ở 235°C..... 84

Hình 3.28a. Mô hình mô tả sự hấp phụ trong dòng khí (không khí + meta-xylene) trong khoảng thời gian t_x. 87
Hình 3.28b. Hiệu suất oxi hóa xúc tác phần meta-xylene đã hấp phụ trên AC sau thời gian t_x 87
Hình 3.29. Lượng meta-xylene còn lại sau giai đoạn oxi hóa ở 180°C.... 88
Hình 3.30. Meta-xylene bị khử hấp phụ (hấp phụ t_x = 100 phút ở 180°C). ... 89
Hình 3.31. Meta-xylene bị khử hấp phụ (hấp phụ t_x = 120 phút ở 180°C). 89
Hình 3.32. Meta-xylene bị khử hấp phụ (t_x = 80 phút) 91
Hình 3.33. Meta-xylene bị khử hấp phụ (t_x = 100 phút)..... 91
Hình 3.34. Lượng meta-xylene còn lại sau giai đoạn oxi hóa ở 200°C 91
Hình 3.36. (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.....93
Hình 3.37. Mối quan hệ giữa nồng độ meta-xylene theo thời gian..... 94
Hình 3.38. Đồ thị "$\ln r_{pu}$ - $\ln[X]_{hp}$" 95

MỞ ĐẦU

Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) được tạo ra chủ yếu từ sự phát thải của các quá trình sản xuất công nghiệp và từ khí thải động cơ, là một trong những chất ô nhiễm chính trong khí quyển và ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe của con người.

Hai phương pháp truyền thống để xử lý các hợp chất VOCs từ nguồn không khí bị ô nhiễm là phương pháp hấp phụ và phương pháp oxi hóa nhiệt. Hấp phụ là phương pháp thu giữ VOCs bằng các vật liệu rắn có cấu trúc mao quản và có bề mặt riêng lớn (ví dụ, than hoạt tính hoặc zeolit). Sau đó, vật liệu hấp phụ cần phải được hoàn nguyên (bằng gia nhiệt hoặc dung môi,…) để duy trì và phục hồi số tâm hấp phụ, vì thế, vật liệu hấp phụ cần có độ bền về cấu trúc cũng như khả năng hoàn nguyên để có thể tái sử dụng nhiều lần. Phương pháp oxi hóa các hợp chất VOCs bằng nhiệt thường xảy ra ở nhiệt độ khá cao, dẫn đến tạo ra một số sản phẩm phụ độc hại, tiêu tốn nhiều năng lượng, do vậy, sẽ không khả thi về kinh tế.

Oxi hóa xúc tác được xem là kỹ thuật tiên tiến nhất để xử lý triệt để các hợp chất VOCs thành CO_2 và H_2O. Các chất xúc tác đóng vai trò quan trọng trong việc chuyển hóa VOCs thành các chất không độc hại ở nhiệt độ thấp hơn so với oxi hóa không xúc tác (oxi hóa nhiệt). Ví dụ, quá trình oxi hóa hoàn toàn benzene trên chất xúc tác Pt/γ-Al_2O_3 xảy ra ở nhiệt độ khoảng 200°C, trong khi đó, nhiệt độ oxi hóa hoàn toàn benzene không có mặt chất xúc tác phải đạt đến nhiệt độ 500°C. Các chất xúc tác chính được sử dụng cho quá trình oxi hóa VOCs thường dựa trên cơ sở kim loại quý (Pt, Pd, Rh, Au,…) và oxit của các kim loại chuyển tiếp (V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, ….).

Xúc tác kim loại quý có hoạt tính cao trong phản ứng oxi hóa VOCs bởi oxy không khí là Pt và Pd. Trong nhóm chất xúc tác này, Pt và Pd thường ở dưới dạng kim loại riêng rẽ hoặc dưới dạng kết hợp với một số kim loại khác như Ru,

Rh, Os hoặc Ir và được mang trên các chất mang oxit khác nhau (γ-Al_2O_3, SiO_2). Vì phản ứng oxi hóa xảy ra rất nhanh trên các tâm kim loại quý nên các pha hoạt động này chỉ chiếm một tỉ lệ khá nhỏ trong thành phần của chất xúc tác thực tế.

Do kém bền ở nhiệt độ cao, dễ bị ngộ độc bởi các tạp chất chứa lưu huỳnh, clo và đặc biệt 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 các hợp chất VOCs đã và đang được phát triển khá 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. Các oxit kim loại chuyển tiếp có hoạt tính xúc tác tốt cho phản ứng oxi hóa các hợp chất VOCs là oxit của các kim loại V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu và Ni.

Một trong những hạn chế của xúc tác kim loại chuyển tiếp là hoạt tính xúc tác chưa cao ở nhiệt độ thấp (< 200^oC). 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.

(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, gần đây ý tưởng "tích hợp" phương pháp hấp phụ và phương pháp oxi hóa 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 coban oxit được mang trên than hoạt tính Trà Bắc.

- ***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 các tâm xúc tác.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. VOCs, nguồn phát thải, tính độc hại

1.1.1. VOCs và nguồn phát thải

Do sự dễ bay hơi trong khí quyển ngay ở nhiệt độ thường, các hợp chất (VOCs) có mặt ở khắp mọi nơi: tại các trạm bảo dưỡng máy móc, các cửa hàng bán xăng dầu, các cửa hàng bán sơn và mực in, các nhà máy lọc dầu, các nhà máy sử dụng dung môi hữu cơ, các nhà máy sản xuất sơn và mực in, các khu chế biến thực phẩm,….. Theo cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ - EPA, VOCs bao gồm tất cả những hợp chất của carbon (trừ CO, CO_2, H_2CO_3, các hợp chất carbua và carbonat kim loại) tham gia vào các phản ứng hóa học trong khí quyển và có áp suất hơi lớn hơn 13,3 Pa ở 25^0C [32, 57, 79]. Theo định nghĩa này, VOCs có thể tồn tại dưới dạng các hợp chất vòng thơm, ankan, anken, anđehit, ancol, hydrocarbon chứa clo.

VOCs gây ô nhiễm môi trường không khí đồng thời cũng gây ô nhiễm môi trường nước và đất theo con đường hòa tan trong nước mưa. Sự phát tán VOCs vào môi trường có nguồn gốc tự nhiên và nhân tạo.

Đối với nguồn tự nhiên, đa số VOCs phát sinh từ quá trình phân hủy động vật, thực vật (thân, lá, hoa..) và cháy rừng.

Nguồn nhân tạo [79] có thể chia thành hai nhóm: nhómVOCs ngoài trời (outdoor), chủ yếu phát thải từ quá trình đốt cháy nhiên liệu và khí thải công nghiệp, khí thải tạo ra từ động cơ; và nhóm VOCs trong nhà (indoor), chủ yếu thoát ra từ các quá trình đốt than, nhiên liệu dân dụng (khí gas) trong các hộ gia đình, từ khói thuốc lá, nội thất trang trí mới, sơn nhà, giấy dán tường, thiết bị văn phòng như máy in, máy photocopy, các sản phẩm tẩy rửa,…. Theo cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ EPA, chỉ riêng lượng VOCs thoát ra từ sơn chiếm tới 9% tổng các hợp chất gây ô nhiễm môi trường. Mặt khác, tại Mỹ,

40% VOCs thoát ra từ các hoạt động giao thông vận tải và số còn lại được giải phóng từ các quá trình khác như khí thải công nghiệp, khí đốt nguyên liệu, quá trình sử dụng dung môi hữu cơ dễ bay hơi…

Tại Việt Nam, nhiều loại sơn có tác hại xấu đến sức khỏe con người và môi trường sống vẫn đang được sử dụng để sơn nhà ở, nơi làm việc, các tòa cao ốc,…Đó là những loại sơn có hàm lượng VOCs rất cao như sơn dầu, sơn PU (Polyurethane), sơn NP (nitro cellulose),…Ngoài ra, giao thông vận tải cũng là nguồn phát thải VOCs gây ô nhiễm môi trường không khí. Theo thống kê của Bộ Tài nguyên môi trường (2012), tỉ lệ gây ô nhiễm không khí bởi khí thải động cơ chiếm tỉ lệ tới 60%. Khí thải động cơ chủ yếu là hydrocarbon và dẫn xuất của nó do sự cháy không toàn của nhiên liệu xăng.

1.1.2. Độc tính của các hợp chất VOCs

1.1.2.1. Ảnh hưởng trực tiếp

VOCs là nhóm chất độc hại chủ yếu trong môi trường khí quyển và được xem là chất độc hại có nhiều ảnh hưởng trực tiếp đến các sinh vật sống, đặc biệt là con người. Các loại VOCs khác nhau có các ảnh hưởng độc hại khác nhau tùy thuộc vào bản chất của chúng. VOCs có thể tác động đến hệ thần kinh, gây đột biến gen, ung thư; kích ứng da, mắt; tác động đến gan và có thể gây rối loạn tiêu hóa [5]. Dưới đây trình bày một số ảnh hưởng chính của ba chất VOC tiêu biểu là benzene, toluene và xylene (BTX) đến con người.

- *Benzene*: đã từng được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp sản xuất như dùng làm dung môi hòa tan mỡ, cao su, vecni, tẩy da, vải sợi, xăng dầu…. Nhiễm độc benzene có thể gây các biểu hiện như: đau đầu, khó chịu, chóng mặt, buồn nôn, thậm chí có thể tử vong do suy hô hấp kéo dài. Nếu tiếp xúc thường xuyên có thể gây độc mãn tính như rối loạn tiêu hóa, kém ăn, gây xung huyết niêm mạc, rối loạn thần kinh, bị chuột rút, thiếu máu. Benzene có thể gây nguy hiểm đến tính mạng khi tiếp xúc từ 5 đến 10 phút ở nồng độ

20.000 ppm.Theo QCVN 20: 2009/BTNMT [9] giá trị nồng độ tối đa cho phép hàng năm 5 mg/m^3.

- *Toluene*: được sử dụng chủ yếu làm dung môi trong sơn, keo dán, nhựa và làm chất xúc tác trong công nghệ in ảnh,...Chỉ cần tiếp xúc với một lượng nhỏ của toluene có thể gây cảm giác mất thăng bằng, đau đầu, giảm trí nhớ. Nếu tiếp xúc với nồng độ cao hơn sẽ gây ảo giác, … Theo QCVN 20:2009/BTNMT [9], giá trị nồng độ tối đa cho phép hàng năm của toluene là 750 mg/m^3.

- *Xylene:* tồn dưới dạng 3 đồng phân *ortho*-xylene, *para*-xylene và *meta*-xylene. Các đồng phần của xylene được sử dụng rộng rãi trong sản xuất công nghiệp như làm dung môi trong mực in, phẩm màu, keo dán, chất làm sạch, chất tẩy rửa và tổng hợp tơ sợi. Con người có thể bị nhiễm độc *ortho*-xylene và *meta*-xylene qua con đường hô hấp và ăn uống. Đặc biệt, công nhân trong các nhà máy sản xuất sơn, trong gara ôtô, trạm bán xăng dầu có nguy cơ bị nhiễm độc *meta*-xylene cao. Khi nhiễm độc *meta*-xylene ở nồng độ thấp sẽ gây ngứa mắt, mũi và họng; nhiễm độc ở mức độ cao hơn sẽ gây xáo trộn cân bằng cơ thể, suy giảm chức năng thị giác, chức năng phổi, có thể gây hỏng gan và thận. Những phụ nữ có thai bị nhiễm độc *meta*-xylene ở nồng độ cao sẽ gây hại đến bào thai [4, 5, 6, 28]. Theo QCVN 20: 2009/BTNMT [9], giá trị nồng độ tối đa cho phép hàng năm của xylene là 870 mg/m^3.

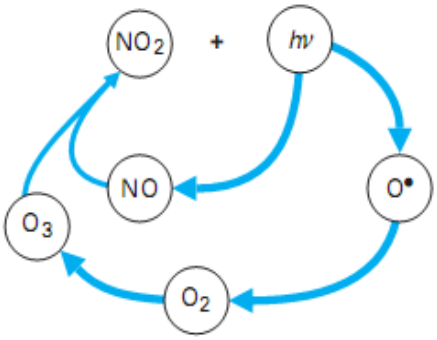
1.1.2.2. Ảnh hưởng gián tiếp

Các VOCs khi đi vào khí quyển dưới tác động của ánh sáng mặt trời sẽ làm thay đổi chu trình Chapman và do đó sẽ ảnh hưởng đến khí hậu của trái đất [5, 29].

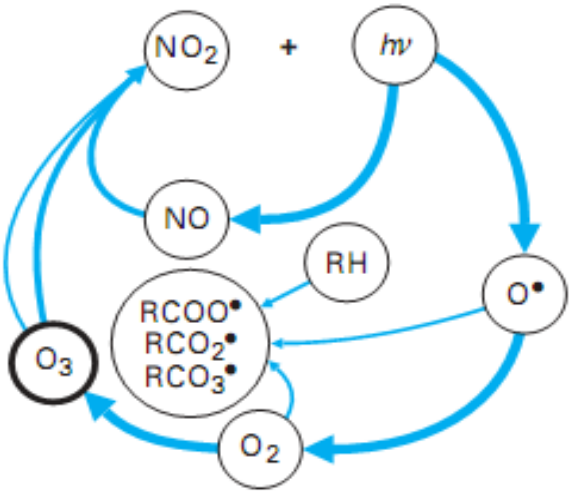
Trong chu trình Chapman bình thường (hình 1.1a), bức xạ mặt trời tác dụng lên khí NO_2 sẽ tạo khí NO và gốc $O^{\bullet}$. Gốc này kết hợp với O_2 có mặt trong tầng đối lưu để tạo thành O_3. Sau khi O_3 được tạo thành sẽ phản ứng với NO để tái tạo lại NO_2 và bản thân O_3 chuyển thành O_2. Bằng cách này

đã tạo thành một chu trình khép kín và không làm tích tụ O_3 trong tầng đối lưu của khí quyển.

Khi có mặt các VOCs, chu trình Chapman sẽ bị thay đổi (hình 1.1.b). Trong chu trình mới này sự phá hủy các VOCs sẽ tạo ra các gốc có tính oxi hóa mạnh. Các gốc này tương tác với NO và do đó làm phá vỡ cân bằng của O_3, làm cho lượng O_3 trong tầng đối lưu tăng lên.



(a)



(b)

Hình 1.1. *Chu trình Chapman (a) bình thường và (b) bị thay đổi*

Ozon được tạo thành trong tầng đối lưu được xem là khí có khả năng gây hiệu ứng nhà kính gấp 2000 lần so với khí CO_2. Sự có mặt của ozon trong tầng đối lưu còn gây nên nhiều tác động có hại đối với môi trường (phá hủy cây cối, hoa mầu) và đối với con người (gây nên các bệnh về đường hô hấp, kích ứng mắt).

1.2. Các phương pháp xử lý VOCs

Do các hợp chất VOCs có độc tính cao đối với môi trường sống và sự gia tăng phát thải các hợp chất VOCs ngày càng lớn nên việc kiểm soát một cách chặt chẽ và xử lý triệt để VOCs là một yêu cầu rất cấp thiết.

Những phương pháp giảm thiểu các hợp chất VOCs gây ô nhiễm môi trường có thể kể đến là: phương pháp hấp phụ, phương pháp ngưng tụ, phân hủy VOCs bằng nhiệt, phân hủy VOCs bởi chất xúc tác (phương pháp oxi hóa xúc tác), phân hủy xúc tác bằng ozon, plasma và phân hủy sinh học. Trong số đó, hai phương pháp phổ biến nhất là phương pháp hấp phụ và phương pháp oxi hóa xúc tác [10].

1.2.1. Phương pháp hấp phụ

Hấp phụ là quá trình tích lũy các chất ô nhiễm trên bề mặt các vật liệu mao quản có diện tích bề mặt riêng lớn. Khi vật liệu hấp phụ đã hấp phụ bão hòa chất ô nhiễm thì quá trình giải (khử) hấp phụ chất ô nhiễm ra khỏi bề mặt vật liệu hấp phụ được yêu cầu để hoàn nguyên lại vật liệu hấp phụ. Vật liệu hấp phụ có thể được hoàn nguyên bởi nhiệt độ, áp suất thích hợp, khí trơ hoặc các hóa chất khác. Hơi nước và nhiệt là hai yếu tố thường được lựa chọn cho quá trình hoàn nguyên các vật liệu hấp phụ. Nhiệt độ thường sử dụng để hoàn nguyên khoảng 800 - 900°C.

Ưu điểm nổi bật của phương pháp hấp phụ là có thể “thu gom” các chất ô nhiễm ở hàm lượng thấp và rất thấp. Bởi thế, phương pháp này đạt hiệu suất loại bỏ rất cao các hơi dung môi với hàm lượng nhỏ ra khỏi môi trường phân tán chúng. Tuy nhiên, với hàm lượng chất ô nhiễm lớn, hấp phụ lại không có hiệu quả cao do nhanh chóng đạt cân bằng hấp phụ. Hơn nữa, quá trình hoàn nguyên vật liệu ở nhiệt độ cao (800 - 900°C) thường dẫn đến sự phá hủy cấu trúc của vật liệu hấp phụ, do đó, làm giảm số tâm hấp phụ và hiệu suất hấp phụ.

Nhược điểm nữa của phương pháp này là đòi hỏi quá trình hoàn nguyên không đơn thuần chỉ khử hấp phụ các chất ô nhiễm mà cần một bước xử lý tiếp theo để loại bỏ hoàn toàn khả năng gây ô nhiễm của các chất này, tránh nguồn ô nhiễm thứ cấp.

1.2.2. Phương pháp oxi hóa xúc tác

Oxi hóa xúc tác được đánh giá là kỹ thuật tiên tiến nhất để xử lý hiệu quả các các hợp chất VOCs ở nồng độ cao thành CO_2 và H_2O. Các chất xúc tác đóng vai trò quan trọng trong việc chuyển hóa VOCs thành các chất không độc hại ở nhiệt độ thấp.

Sự lựa chọn vật liệu xúc tác phù hợp không phải là nhiệm vụ dễ dàng do sự phức tạp cả về chủng loại và thành phần VOCs trong các nguồn khí thải thực tế. Từ rất nhiều nghiên cứu cho thấy có hai nhóm xúc tác chính thường được lựa chọn, đó là xúc tác kim loại quý (Pt, Pd, Ru, Au…) và xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp (các oxit của các kim loại V, Cu Co, Mn, Fe…). Xúc tác trên cơ sở oxit kim loại chuyển tiếp có giá thành thấp hơn và chịu ngộ độc tốt hơn nhưng hoạt tính xúc tác không bằng xúc tác trên cơ sở kim loại quý. Để tăng hiệu quả sử dụng chất xúc tác, xúc tác trên cơ sở kim loại quý và oxit kim loại chuyển tiếp đều được đưa trên chất mang phù hợp. Các chất mang thường được sử dụng là: Al_2O_3, CeO_2, than hoạt tính, các vật liệu nanotubes, zeolit, …

1.2.2.1. Xúc tác kim loại quý

a. Pha hoạt động

Xúc tác trên cơ sở kim loại quý có hoạt tính rất cao cho quá trình oxi hóa các hợp chất VOCs bởi oxy không khí ở nhiệt độ thấp (< 200^oC) [11, 17, 20, 49, 67, 79, 81, 86, 90]. Hoạt tính xúc tác của kim loại quý tùy thuộc vào bản chất của kim loại, bản chất của chất mang và từng loại VOCs cần xử lý (ankan, anken, aromat, hydrocarbon chứa clo, …) [34, 48, 52, 56, 57, 59]. Trong các công trình đã công bố, Pt và Pd được biết như là kim loại có hoạt

tính xúc tác cao. Nghiên cứu của Patterson [57] chỉ ra trên xúc tác 1%Pt/γ-Al_2O_3, nhiệt độ oxi hóa hoàn toàn benzene, toluene (nồng độ 100 ppm) lần lượt là 135°C và 175°C khi có mặt 0,6% O_2. Công bố của Liotta [60] cho thấy trên xúc tác 1,0% Pt/γ-Al_2O_3, nhiệt độ chuyển hóa hoàn toàn propane và toluene (nồng độ 1000 ppm) tương ứng là 152°C và 270°C khi có mặt của 9% O_2 với lưu lượng dòng khí phản ứng W = 120 mL/phút và 0,2g xúc tác. Với xúc tác Pd, Huang [36] xác định rằng ở VHSV = 50,000 h^{-1}, lưu lượng dòng W = 100 mL/phút, xúc tác 1% Pd/γ-Al_2O_3 đã chuyển hóa 98% *ortho*-xylene nồng độ 100 ppm ở 120°C còn xúc tác 1% Pt/γ-Al_2O_3 chỉ chuyển hóa 40% *ortho*-xylene 100 ppm ở nhiệt độ 200°C.

Kim và cộng sự [51] cũng công bố xúc tác 1% Pd/γ-Al_2O_3 đã chuyển hóa được 100% toluene và *ortho*-xylene (nồng độ 1000 ppm) ở nhiệt độ 220°C với điều kiện phản ứng 0,2g xúc tác, lưu lượng dòng khí W = 100 mL/phút.

b, Pha phân tán (chất mang)

Chất mang được sử dụng khá phổ biến, trước hết phải kể đến γ-Al_2O_3 với bề mặt riêng từ 100 - 200 m^2/g. γ-Al_2O_3 có khả năng phân tán khá tốt các pha hoạt động xúc tác và có khả năng "thu hút" các chất tham gia phản ứng thông qua quá trình hấp phụ [30]. Hơn nữa, γ-Al_2O_3 cũng là chất khá bền nhiệt và bền cơ học. Tuy nhiên, nhược điểm chính của chất mang γ-Al_2O_3 là có bề mặt "ưa" nước nên hơi nước từ không khí ẩm và hơi nước từ sản phẩm của quá trình oxi hóa VOCs sẽ dễ dàng hấp phụ cạnh tranh với các hợp chất VOCs trên bề mặt của γ-Al_2O_3, dẫn đến làm giảm hoạt tính và độ bền của xúc tác trên chất mang này [81, 87, 88].

Zeolit cũng là một chất mang có triển vọng cho xúc tác kim loại quý. Với mạng cấu trúc vi mao quản và bề mặt có tính chất axit, zeolit có thể kiểm soát được hình dạng và kích thước hạt của các kim loại quý [54, 55], tạo ra sự phân tán tốt cho các pha hoạt động [64]. Bên cạnh đó, zeolit cũng bền ở nhiệt

độ cao. Các công trình [54, 55] cho thấy nhiệt độ chuyển hóa hoàn toàn VOCs trên xúc tác kim loại quý mang trên zeolit dao động trong khoảng 140 - 360°C tùy thuộc vào bản chất của từng loại VOCs và bản chất của từng kim loại quý. Mỗi loại zeolit có bản chất khác nhau (về tỉ lệ Si/Al) thì hoạt tính xúc tác cũng khác nhau. Ví dụ, xúc tác 1,2% Pt/HFAU (tỉ lệ Si/Al = 17) oxi hóa hoàn toàn MEK (methylethylketone) thành CO_2 và H_2O ở nhiệt độ 220°C, trong khi đó, xúc tác 1,0%Pt/NaX (tỉ lệ Si/Al = 1,2) chuyển hóa 100% MEK ở nhiệt độ 250°C. Xúc tác 1,2% Pt/HFAU (tỉ lệ Si/Al = 17) oxi hóa hoàn toàn PCE (tetrachloroethylene) thành CO_2 và HCl ở 500°C [41]. Xúc tác 0,2% Pd/HFAU (tỉ lệ Si/Al = 17) [42] đã chuyển hóa hoàn toàn *ortho*-xylene nồng độ 1170 ppm thành CO_2 và H_2O ở 290°C khi TOS > 30 phút (TOS- Time - On- Stream). Trong nghiên cứu của Tsou [78] *ortho*-xylene có nồng độ 1700 ppm đã bị oxi hóa trong khoảng nhiệt độ 180 - 240°C trên xúc tác Pt/zeolite. Nhóm tác giả đã chỉ ra rằng độ chuyển hóa của *ortho*-xylene phụ thuộc vào hàm lượng Pt trong xúc tác. Nhóm nghiên cứu của Tidahy [75] đã công bố rằng xúc tác chứa 0,5% Pd phân tán trên zeolite đã chuyển hóa được 100% toluene (nồng độ 1000 ppm) ở 200°C. Tuy nhiên, nhược điểm chính của xúc tác kim loại quý trên zeolit trong quá trình oxi hóa VOCs bởi oxy không khí là chất xúc tác bị ngộ độc bởi cốc [16, 31]. Điều này dẫn đến sự mất hoặc làm giảm hoạt tính xúc tác.

Than hoạt tính là vật liệu mao quản với những tính chất ưu việt như bề mặt riêng lớn (800 - 1100 m^2/g), cấu trúc mao quản phát triển và đặc biệt bề mặt của than hoạt tính có tính chất "kị" nước, do đó, than hoạt tính rất phù hợp làm chất mang xúc tác cũng như làm vật liệu hấp phụ VOCs [19].

Các công bố [67, 81, 87, 88, 90] cho thấy xúc tác kim loại quý (Pt) mang trên than hoạt tính có những ưu điểm như nhiệt độ phản ứng thấp hơn (< 200°C) và khá bền với các hợp chất chứa clo, lưu huỳnh. Ví dụ, nhóm nghiên cứu của Wu [78, 88] đã công bố rằng trên 0,25g xúc tác 0,3% Pt/AC

tốc độ không gian thể tích VHSV = 21500 h^{-1}, nhiệt độ chuyển hóa 100% benzene và toluene (nồng độ 2000 ppm) dao động trong khoảng 140 - 180^oC còn 60% xylene (nồng độ 2000 ppm) được chuyển hóa ở 190^oC. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả cũng so sánh hoạt tính xúc tác của 0,3% Pt/AC và 0,3% Pt/γ-Al_2O_3 trong quá trình oxi hóa benzene (nồng độ 640 ppm). Kết quả cho thấy, nhiệt độ chuyển hóa 100% benzene trên xúc tác 0,3% Pt/AC là 132^oC trong khi nhiệt độ chuyển hóa 100% benzene trên xúc tác 0,3% Pt/γ-Al_2O_3 là xấp xỉ 200^oC. Các tác giả cho rằng nồng độ của benzene bị hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác là yếu tố quyết định đến hoạt tính xúc tác: dung lượng hấp phụ benzene của γ-Al_2O_3 (q = 0,009 g/g) thấp hơn so với dung lượng hấp phụ benzene của than hoạt tính (q = 0,139 g/g), do đó, xúc tác 0,3% Pt/AC có hoạt tính xúc tác cao hơn xúc tác 0,3% Pt/γ-Al_2O_3. Hơn nữa, khi nghiên cứu về ảnh hưởng của hơi nước, nhóm tác giả cũng chỉ ra rằng hoạt tính xúc tác của 0,3% Pt/AC trong quá trình oxi hóa toluene và xylene ít bị ảnh hưởng bởi hơi nước do quá trình hấp phụ và sự ngưng tụ hơi nước trên AC có thể bỏ qua. Ví dụ, nhiệt độ chuyển hóa 50% toluene (nồng độ 640 ppm) khi không có và có mặt hơi nước (hàm lượng 6%) lần lượt là 157^oC và 166^oC; nhiệt độ chuyển hóa 50% xylene (nồng độ 640 ppm) khi không có và có hơi nước tương ứng là 169^oC và 172^oC. Trong một nghiên cứu khác, Shim và cộng sự [81] cho thấy nhiệt độ chuyển hóa 50% benzene, toluene, *ortho*-xylene (nồng độ 1000 ppm) trên 0,1g xúc tác Pt/AC lần lượt là 180^oC, 200^oC và 245^oC ở VHSV = 8000 h^{-1}. Các tác giả cũng chỉ ra rằng dung lượng hấp phụ BTX là yếu tố ảnh hưởng chính đến khả năng chuyển hóa BTX.

Gần đây, carbon nanotube (CNT) cũng được xem là chất mang tiềm năng cho xúc tác kim loại quý do CNT cũng có bề mặt riêng phát triển, có tính chất "kị" nước, độ bền hóa và độ bền nhiệt cao, bề mặt cũng tồn tại một số nhóm chức chứa oxy và những khuyết tật mạng cấu trúc. Ví dụ, trên xúc tác

30% Pt/CNT [49], khi có mặt 20%O_2, với VHSV = 75,000 h^{-1}, nhiệt độ chuyển hóa hoàn toàn benzene, toluene và *ortho*-xylene (nồng độ 100 ppm) tương ứng là 112°C, 109°C và 104°C.

1.2.2.2. Xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp

So với xúc tác kim loại quý, xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp thường có hoạt tính thấp hơn ở nhiệt thấp (< 200°C) nhưng ở nhiệt độ cao (> 300°C), nhóm xúc tác này cũng thể hiện hoạt tính tương đương như xúc tác kim loại quý. Ngoài ra, oxit kim loại chuyển tiếp còn có độ bền nhiệt và độ bền hóa cao hơn (do ít bị ngộ độc bởi các tạp chất chứa S, P và Cl), đặc biệt có giá thành thấp hơn nhiều và dễ chế tạo hơn xúc tác kim loại quý. Với những ưu điểm này, oxit kim loại chuyển tiếp đã và đang thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học và các nhà công nghệ trong lĩnh vực xúc tác.

Coban là kim loại thuộc nhóm kim loại chuyển tiếp, tồn tại ở hai trạng thái oxi hóa khác nhau Co^{2+}, Co^{3+} dưới hai dạng oxit chính là CoO và Co_3O_4. Trong đó, Co_3O_4 có độ bền nhiệt cao và có hoạt tính xúc tác tốt nhất do nó chứa nhiều nguyên tử oxy linh động. Gần đây, các nhà nghiên cứu đang tập trung mở rộng ứng dụng xúc tác trên cơ sở coban oxit trong xử lý môi trường, đặc biệt trong các phản ứng oxi hóa triệt để các hợp chất VOCs [13, 18, 25, 26, 36, 44, 48, 51, 63, 71, 73, 76, 82, 86, 89, 91].

Một số công bố trước đây cho rằng coban oxit phân tán trên các chất mang truyền thống như Al_2O_3, SiO_2 [51] hầu như không có hoạt tính xúc tác đối với quá trình oxi hóa toluene, *para*-xylene ở nhiệt độ thấp (< 200°C). Nhưng sau này Balzer [23] đã chứng minh xúc tác coban (hàm lượng 10 - 20%) trên chất mang Al_2O_3 kết hợp với CeO_2 có thể chuyển hóa 50% toluene trong khoảng nhiệt độ 200 - 250°C và chuyển hóa 40 - 55% *para*-xylene ở nhiệt độ 300°C.

Các chất mang có diện tích bề mặt riêng lớn như than hoạt tính (AC), carbon nanotubes (CNTs) có khả năng phân tán tốt coban oxit nên xúc tác có

hoạt tính khá cao trong quá trình oxi hóa BTX [13, 36, 48]. Alvim-Ferraz và cộng sự [13] công bố rằng xúc tác Co/AC đã chuyển hóa 90% benzene nồng độ 2000ppm ở 250°C. Guar và cộng sự [36] đã công bố rằng xúc tác 5%Ni/AC và 5Co/AC đã chuyển hóa 90% *meta*-xylene nồng độ 2000ppm ở 300°C (điều kiện phản ứng: 1,0g chất xúc tác và 2,0% oxy), trong khi đó, ở cùng điều kiện, xúc tác 5%Cu/AC chỉ chuyển hóa 78% *meta*-xylene. Công trình [48] của Jiang cho thấy xúc tác Co_3O_4/CNTs đã chuyển hóa 100% toluene nồng độ 850 ppm thành CO_2 và H_2O ở 257°C với sự có mặt của 20% oxy, lưu lượng dòng khí W = 60 mL/phút và 0,2g chất xúc tác. Tác giả cho rằng kích thước hạt Co_3O_4 không phải là nguyên nhân duy nhất ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác mà tính chất oxi hóa khử và mật độ oxy hấp phụ trên Co_3O_4 mới là nhân tố chính làm tăng hoạt tính xúc tác. Joung và cộng sự [49] đã tổng hợp và nghiên cứu xúc tác Co_3O_4/CNTs cho quá trình oxi hóa toluene. Kết quả cho thấy những khuyết tật mạng cấu trúc của CNTs không chỉ làm tăng lượng oxy hấp phụ mà còn làm tăng tốc độ của quá trình oxi hóa - khử. Yếu tố này đã cải thiện một cách đáng kể hoạt tính xúc tác của vật liệu Co_3O_4/CNTs cho quá trình oxi hóa hoàn toàn toluene (100% toluene nồng độ 850 ppm chuyển hóa ở 257°C và độ chọn lọc CO_2 là 100% trong điều kiện 0,2g xúc tác, 20% O_2 và lưu lượng dòng khí W = 60 ml/phút).

Những nghiên cứu gần đây (năm 2010 - 2013) mở ra khả năng làm chất mang của vật liệu mao quản trung bình cho xúc tác coban oxit trong quá trình oxi hóa các hợp chất VOCs [73, 86, 91]. Xia và cộng sự [86] cho thấy xúc tác Co_3O_4 phân tán trên SBA-16 và KIT6 đã chuyển hóa được 90% toluene và metanol (nồng độ 1000 ppm) ở nhiệt độ tương ứng là 180°C và 139°C với tỉ lệ toluene/oxi = 2/1, tỉ lệ metanol/oxi = 2/1 và VHSV = 20,000h^{-1}. Ba yếu tố chính ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của vật liệu nghiên cứu là: (i), cấu trúc mesopore 3D trật tự của chất mang, tạo thuận lợi cho quá trình hấp phụ và

khuếch tán các phân tử VOCs trên bề mặt và sâu trong các mao quản của chất xúc tác; (ii), mật độ lỗ trống oxy bề mặt của Co_3O_4, tạo thuận lợi cho sự hấp phụ hoạt hóa phân tử oxy; và (iii), tính chất oxi hóa khử của oxit Co_3O_4. Quá trình khử hóa oxit Co_3O_4 bởi tác nhân khử hóa H_2 xảy ra theo hai giai đoạn: giai đoạn 1, là quá trình khử Co_3O_4 về CoO ở khoảng nhiệt độ 283 - 299^oC; và giai đoạn 2 là quá trình khử CoO về Co kim loại ở khoảng nhiệt độ 348 - 382^oC [86].

Nghiên cứu của tác giả [91] dẫn đến kết luận việc bổ sung oxit CeO_2 (tỉ lệ Co/Ce = 18/1) vào vật liệu Co-SBA-16 đã hạ nhiệt độ chuyển hóa 90% benzene 1000 ppm từ 320^oC xuống 210^oC trong cùng điều kiện phản ứng (VHSV = 20,000h^{-1}, lưu lượng dòng khí W = 125 mL/phút). Nguyên nhân chính là do oxit CeO_2 đã làm tăng khả năng lưu giữ oxy, tạo ra và làm tăng sự linh động của oxy nguyên tử, dẫn đến làm tăng tính chất oxi hóa khử của chất xúc tác.

Như vậy, coban oxit là một trong những oxit kim loại chuyển tiếp thể hiện hoạt tính xúc tác khá tốt đối với các quá trình oxi hóa các hợp chất VOCs.

1.2.3. Vật liệu lưỡng chức năng hấp phụ/xúc tác và kỹ thuật hấp phụ/xúc tác

1.2.3.1. Vật liệu lưỡng chức năng hấp phụ/xúc tác

Vật liệu lưỡng chức năng hấp phụ/xúc tác được chế tạo dưới dạng MeOx/SP. Trong đó, SP là chất mang đóng vai trò làm chất hấp phụ các hợp chất VOCs còn MeOx là tâm xúc tác oxi hóa các hợp chất VOCs bị hấp phụ để hoàn nguyên SP.

Chất mang SP phải là vật liệu có bề mặt riêng lớn và có tính chất kị nước để có khả năng hấp phụ tốt các hợp chất VOCs. Các vật liệu hấp phụ thường được sử dụng là than hoạt tính và các vật liệu vô cơ mao quản như zeolit ZSM-5 và SBA-15.

MeOx là oxit của các kim loại quý hoặc kim loại chuyển tiếp được phân tán trên chất mang SP bằng các phương pháp tẩm ướt, trao đổi ion,

lắng đọng pha hơi, …) để tạo ra các tâm xúc tác có kích thước hạt rất nhỏ (cỡ nm). Cần lưu ý sử dụng hàm lượng của MeOx (%) không lớn (1 - 10%) để thực hiện nhiệm vụ oxi hóa triệt để và không làm giảm độ hấp phụ VOCs của chất mang.

1.2.3.2. Kỹ thuật hấp phụ/xúc tác

Kỹ thuật hấp phụ/xúc tác là kỹ thuật hữu hiệu cho quá trình xử lý khí thải chứa VOCs, bao gồm hai giai đoạn: giai đoạn đầu tiên là quá trình hấp phụ VOCs trên một số vật liệu hấp phụ (ví dụ: zeolit, than hoạt tính) ở nhiệt độ thích hợp, giai đoạn tiếp theo là quá trình oxi hóa VOCs đã bị giữ lại ở giai đoạn 1 nhờ vai trò của chất xúc tác [11, 14, 31, 45]. Với kỹ thuật này, giai đoạn đầu tiên cho phép xử lý hiệu quả (kinh tế) các chất ô nhiễm VOCs ở nồng độ thấp. Giai đoạn 2 cho phép hoàn nguyên lại các tâm hấp phụ và chuyển hóa xúc tác VOCs thành các sản phẩm ít độc, là CO_2 và H_2O.

Kỹ thuật hấp phụ/xúc tác ứng dụng cho quá trình oxi hóa các hợp chất VOCs được nghiên cứu đầu tiên bởi Greence và cộng sự [40]. Nhóm tác giả đã sử dụng vật liệu Pt/ZSM-5 zeolit và Pt/Y zeolit làm môi trường hấp phụ VOCs chứa clo. Đây là vật liệu mao quản có độ bền nhiệt cao, hấp phụ tốt VOCs trong môi trường có độ ẩm. Với kỹ thuật này, giai đoạn hấp phụ bão hòa VOCs chứa clo được tiến hành ở nhiệt độ 15 - 25°C. Sau đó, tiến hành nâng nhiệt độ đến nhiệt độ hoạt động của chất xúc tác (250 - 350°C) để oxi hóa lượng VOCs chứa clo đã bị giữ lại ở giai đoạn hấp phụ. Kết quả cho thấy 99,40% VOCs chứa clo nồng độ 1500 ppm đã bị oxi hóa hoàn toàn tại nhiệt độ 350°C với VHSV = 2400 h^{-1}.

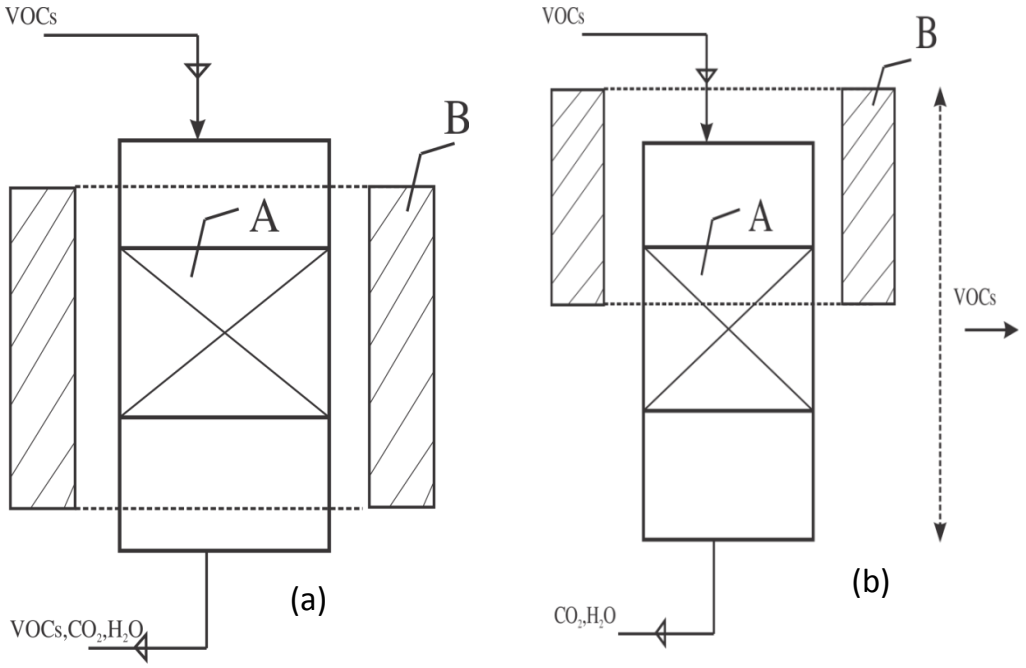
Từ đề xuất của Greence và cộng sự, Baek [21] cũng nghiên cứu và đã công bố rằng zeolit HY cũng là vật liệu phù hợp với kỹ thuật hấp phụ/xúc tác do nó khá bền ở nhiệt độ cao và có dung lượng hấp phụ VOCs cao trong điều kiện có độ ẩm (do bề mặt của HY có tính chất kị nước). Tác giả cho thấy rằng quá trình

khử hấp phụ VOCs khỏi bề mặt zeolit HY xảy ra cũng rất thuận lợi. Từ đó, nhóm nghiên cứu đã đề xuất sử dụng xúc tác 3%Au/HY (zeolit HY chứa 3%Au) làm vật liệu vừa có tính chất hấp phụ vừa có tính chất xúc tác để oxi hóa toluene nồng độ 1000 ppm. Kỹ thuật thực nghiệm được tiến hành như sau: trước tiên, toluene được hấp phụ bão hòa trên vật liệu 3% Au/zeolit, sau đó, thực hiện phản ứng bề mặt theo chương trình nhiệt độ (TPSR) để đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu 3%Au/HY. Kết quả cho thấy toluene nồng độ 1000 ppm được chuyển hóa hoàn toàn ở nhiệt độ 290°C trong điều kiện thực nghiệm 0,05g vật liệu 3%Au/HY và tốc độ không gian thể tích VHSV = 6000 h^{-1}.

Theo Guillemot [41], kỹ thuật hấp phụ/xúc tác cũng được áp dụng một cách hiệu quả cho quá trình oxi hóa hoàn toàn PCE và MEK trên cơ sở sử dụng zeolit HFAU (17) làm vật liệu hấp phụ và 1%Pt/NaX làm chất xúc tác oxi hóa MEK và 1,2% Pt/HFAU làm chất oxi hóa PCE. Ở giai đoạn 1, PCE được hấp phụ trong khoảng thời gian 40 phút ở 25 - 30°C còn MEK được hấp phụ khoảng thời gian 100 phút ở 25 - 30°C. Sau đó, reactor chứa vật liệu hấp phụ và chất xúc tác được gia nhiệt đến cùng một nhiệt độ hoạt động của chất xúc tác. Khi ấy, MEK và PCE bị khử hấp phụ và bị oxi hóa trên lớp chất xúc tác (giai đoạn 2). Kết quả cho thấy MEK bị oxi hóa hoàn toàn ở 250°C trên 1%Pt/NaX, trong khi đó, PCE bị oxi hóa hoàn toàn ở 450°C trên 1,2% Pt/HFAU trong cùng điều kiện thực nghiệm 115 mg vật liệu xúc tác, VHSV = 6120 h^{-1}.

Như vậy, với kỹ thuật hấp phụ/xúc tác, vật liệu được sử dụng không đơn thuần chỉ có một tính năng hấp phụ như trong kỹ thuật hấp phụ, hoặc chỉ có tính năng xúc tác như trong kỹ thuật oxi hóa xúc tác dòng liên tục mà nó phải tích hợp cả hai chức năng đó (chức năng hấp phụ và chức năng xúc tác). Vấn đề đặt ra ở đây là kỹ thuật tiến hành phản ứng như thế nào để phát huy vai trò

lưỡng chức của vật liệu này? Các nhà khoa học đã đề xuất ra các mô hình ống phản ứng như được trình bày trên hình 1.2.



Hình 1.2. *(a): Ống phản ứng chứa vật liệu lưỡng chức năng hấp phụ/xúc tác được gia nhiệt gián đoạn; (b): Ống phản ứng chứa vật liệu lưỡng chức năng hấp phụ/xúc tác và lò gia nhiệt di động.*

A : Lớp vật liệu *B: Lò gia nhiệt* ⟹*: Van 1 chiều*

Mô hình ống phản ứng (a) làm việc theo chế độ gia nhiệt gián đoạn. Nguyên lý hoạt động của reactor là: ở giai đoạn hấp phụ, VOCs được hấp phụ trong khoảng thời gian hấp phụ t_b thì dừng quá trình hấp phụ *(t_b là thời gian quan sát thấy VOCs thoát ra khỏi cột xúc tác và được xác định từ đường cong thoát hấp phụ).* Sau đó, sang giai đoạn 2, ống phản ứng được gia nhiệt để khử hấp phụ VOCs và đồng thời oxi hóa xúc tác VOCs đã bị hấp phụ ở giai đoạn 1. Yếu điểm của loại reactor này là khi nhiệt độ chưa đạt đến nhiệt độ oxi hóa phù hợp của chất xúc tác thì một lượng VOCs sẽ thoát ra, chưa kịp chuyển hóa xúc tác. Dẫn đến, hiệu quả xử lý chưa cao. Sản phẩm phản ứng vẫn còn chứa VOCs.

Mô hình ống phản ứng (b) làm việc theo nguyên tắc tương tự nhưng đã hạn chế yếu điểm của reactor (a) bởi vì lò đã được gia nhiệt đến nhiệt độ của phản ứng oxi hóa ngay từ giai đoạn 1, sau đó, lò gia nhiệt được hạ dần từ đỉnh đến đáy lớp vật liệu hấp phụ/xúc tác sau khi lớp vật liệu đã được hấp phụ bão hòa VOCs. Khi ấy, toàn bộ VOCs sẽ được oxi hóa hoàn toàn.

Như vậy:

- Đây là một kỹ thuật mới vừa tận dụng khả năng hấp phụ và khả năng oxi hóa triệt để các hợp chất VOCs của vật liệu hấp phụ/xúc tác để xử lý hiệu quả VOCs trong dòng khí thải thực tế.

- Sử dụng kỹ thuật này sẽ làm giảm được giá thành xử lý do nhiệt độ xử lý không cao, có thể sử dụng chất xúc tác có giá thành thấp và thiết kế thích hợp vật liệu chứa đồng thời hai chức năng hấp phụ và xúc tác.

1.2.4. Vật liệu hấp phụ than hoạt tính

Than hoạt tính là vật liệu hấp phụ được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực hấp phụ và xúc tác ứng dụng trong xử lý môi trường [19, 36, 48 - 51, 87, 88, 90].

Than hoạt tính có bề mặt riêng lớn từ 500 ÷ 2500 m^2/g, có cấu trúc mao quản đa dạng (nhiều loại mao quản: vi mao quản, mao quản trung bình và mao quản lớn) nhưng chiếm chủ yếu là các vi mao quản có đường kính ≤ 2 nm.

** Cấu trúc mao quản*

Than hoạt tính có cấu trúc mao quản khá phát triển. Cấu trúc mao quản này được tạo ra trong quá trình than hóa và tiếp tục được phát triển trong quá trình hoạt hóa, khi làm sạch nhựa đường và các chất chứa cacbon khác trong khoảng trống giữa các mao quản. Quá trình hoạt hóa làm tăng thể tích và làm rộng đường kính mao quản. Cấu trúc mao quản và sự phân bố mao quản của than hoạt tính được quyết định chủ yếu từ bản chất nguyên liệu ban đầu và phương pháp than hóa. Quá trình hoạt hóa thường làm phát triển cấu trúc vi

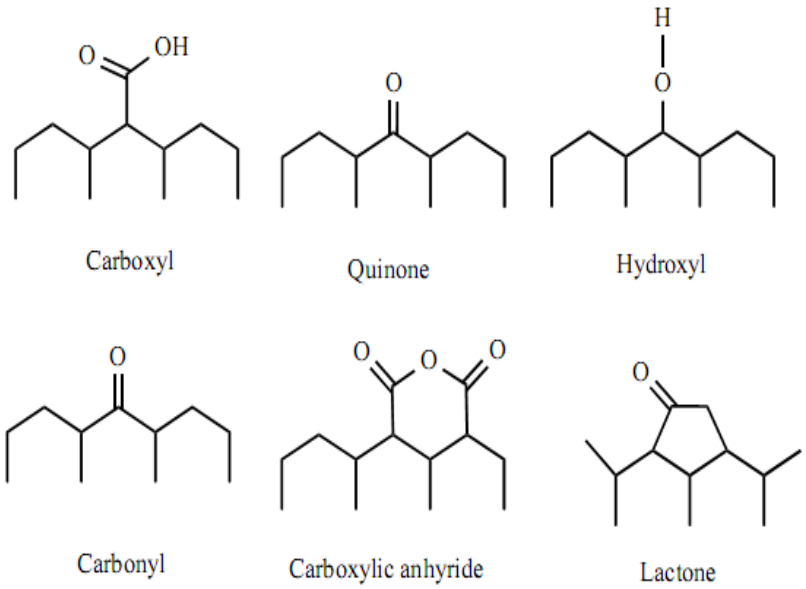
mao quản dưới tác động của các tác nhân hoạt hóa. Trong quá trình hoạt hóa cũng có sự mở rộng các vi mao quản để tạo thành các mao quản lớn nhờ sự đốt cháy các vách ngăn giữa các mao quản cạnh nhau. Theo Dubinin và Zaveriav [19], than hoạt tính vi mao quản được tạo ra khi mức độ đốt cháy (than hóa) nhỏ hơn 50% và than hoạt tính mao quản lớn được tạo ra khi mức độ đốt cháy lớn hơn 75%. Khi mức độ đốt cháy trong khoảng 50 - 75%, sản phẩm than thu được sẽ chứa mao quản với độ rộng mao quản biến đổi trong khoảng rộng từ vi mao quản đến mao quản lớn.

** Cấu trúc hóa học bề mặt*

Ngoài cấu trúc mao quản, than hoạt tính có thêm cấu trúc hóa học bề mặt. Cấu trúc hóa học bề mặt của than hoạt tính được hình thành do các dị nguyên tố như: oxy, nitơ, …chưa được loại bỏ hết trong quá trình cacbon hóa, sẽ liên kết hóa học với các nguyên tử cacbon tự do trên các mạng cấu trúc vòng để hình thành các phức (nhóm chức) bề mặt cacbon - oxy, cacbon-hydro, cacbon – nitơ,…

Phức carbon - oxy bề mặt là nhóm phức quan trọng nhất, ảnh hưởng đến các tính chất bề mặt như độ phân cực, tính chất kị nước và các tính chất hóa lý như tính chất xúc tác, tính chất hấp phụ, tính chất điện… Phức này không được coi là dạng hợp chất hữu cơ do chúng thể hiện tính chất khác nhau trong các môi trường khác nhau. Phức cacbon - oxy bề mặt bao gồm các nhóm cacboxyl, cacbonyl, phenol, quinon, lacton (hình 1.3).

Tính chất kị nước của than hoạt tính bị ảnh hưởng bởi các nhóm chức bề mặt. Tính kị nước sẽ giảm khi có mặt các nhóm chức ưa nước và các hợp chất của kim loại. Bên cạnh đó, sự có mặt của các nhóm chức cũng ảnh hưởng đến khả năng khuếch tán của các phân tử trong mao quản.



Hình 1.3. *Phức cacbon - oxy bề mặt của than hoạt tính*

** Ứng dụng của than hoạt tính*

Trong lĩnh vực xử lý môi trường nước, than hoạt tính được xem như là chất hấp phụ tốt nhất đối với quá trình xử lý chất ô nhiễm như: các ion kim loại nặng, các khí độc (CO_x, NO_x, SO_2, H_2S) và hợp chất hữu cơ vòng thơm dễ bay hơi benzene, toluene, xylene,… là những chất ô nhiễm rất phổ biến trong không khí và nước thải công nghiệp.

Quá trình hấp phụ các khí độc trên than hoạt tính phụ thuộc vào diện tích bề mặt riêng, nồng độ các nhóm chức bề mặt và sự định hướng không gian của các phân tử bị hấp phụ, đặc biệt là các phân tử chất hữu cơ. Diện tích bề mặt riêng lớn sẽ làm tăng khả năng hấp phụ. Tùy thuộc vào bản chất của phân tử bị hấp phụ mà bản chất của nhóm chức bề mặt trên than hoạt tính tạo thuận lợi hay ngăn cản quá trình hấp phụ. Phân tử hữu cơ có cấu trúc không gian đơn giản sẽ tạo thuận lợi cho quá trình hấp phụ.

Than hoạt tính tẩm các kim loại quí (Pt, Pd, Au…) [11, 23, 50, 87, 88, 90] và các oxit kim loại chuyển tiếp (oxit của Cu, Co, Mn, Fe, Ni…) [12, 36], cũng được xem là chất xúc tác hiệu quả cho quá trình oxi hóa hoàn toàn các khí độc VOCs.

1.3. Một số kiến thức cơ sở về hấp phụ và xúc tác liên quan đến luận án

Trong luận án này, các vấn đề nhiệt động học và động học các quá trình hấp phụ (khí - rắn); động hóa học các quá trình xúc tác dị thể, kỹ thuật hấp phụ động được sử dụng để đề xuất các ý tưởng nghiên cứu, biện luận và thảo luận các kết quả nhận được. Do đó, một số kiến thức cơ sở liên quan sẽ được nhắc lại để việc theo dõi và suy xét về học thuật được thuận tiện hơn.

1.3.1. Hấp phụ

(i) Hấp phụ [6] là quá trình gia tăng lượng (nồng độ) chất trên pha bề mặt so với nồng độ chất đó trong pha thể tích.

Chất bị thu hút vào pha bề mặt được gọi là chất bị hấp phụ. Chất có pha bề mặt thu hút chất bị hấp phụ được gọi là chất hấp phụ. Sự hấp phụ xảy ra do các lực tương tác yếu van der waals được gọi là hấp phụ vật lý (HPVL) còn sự hấp phụ xảy ra do liên kết hóa học được gọi là hấp phụ hóa học (HPHH). HPVL và HPHH đóng vai trò quan trọng trong công nghệ hóa học và xử lý môi trường tách (loại), phân riêng, làm sạch,… các hỗn hợp chất khí (hoặc lỏng), đặc biệt, HPHH là một giai đoạn tiên quyết trong các phản ứng xúc tác dị thể.

(ii) Lượng chất bị hấp phụ (q) và nhiệt hấp phụ ΔH_{hp}

Lượng chất bị hấp phụ q trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ tại một nhiệt độ đã cho (T = const), được gọi là dung lượng hấp phụ.

Mối quan hệ giữa dung lượng hấp phụ (q) và áp suất (P_i) hoặc nồng độ (C_i) của chất bị hấp phụ tại T = const được gọi là đường đẳng nhiệt hấp phụ:

$$q = f(P_i \text{ hoặc } C_i),\ T = \text{const}$$

Tùy thuộc vào bản chất của chất hấp phụ, chất bị hấp phụ và điều kiện hấp phụ mà dung lượng hấp phụ q được biểu diễn bởi những đường đẳng nhiệt hấp phụ khác nhau. Với chất hấp phụ có bề mặt đồng nhất (hình học và năng lượng) và đối với các phản ứng xúc tác dị thể thì đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir được ứng dụng rộng rãi và thích hợp nhất:

$$\theta_i = \frac{q_i}{q_{max}} = \frac{K_i.P_i}{1+K_i.P_i} \qquad (1.1)$$

Biểu thức (1.1) là phương trình đẳng nhiệt Langmuir

Trong đó,

θ_i *: Độ hấp phụ của chất bị hấp phụ i*

q_i*: Dung lượng hấp phụ ứng với nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ i*

q_{max}*: Dung lượng hấp phụ cực đại, ứng với lớp hấp phụ đơn lớp (đơn phân tử của chất i trên chất hấp phụ đã cho)*

P_i*: Áp suất riêng phần ở trạng thái cân bằng của chất i.*

K_i*: Hằng số cân bằng của quá trình hấp phụ*

Đại lượng K_i đặc trưng cho "lực" hấp phụ của các tâm hấp phụ

và $$K_i = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

Vì $$\Delta G^o = \Delta H^o - T.\Delta S^o$$

Nên $$K_i = e^{\frac{\Delta S_i^0}{R}}.e^{\frac{-\Delta H_i^0}{RT}} \qquad (1.2)$$

Các giá trị ΔG_i^o, ΔS_i^o, ΔH_i^o là các đại lượng biến thiên thế đẳng áp, biến thiên entropy và biến thiên enthanpy (nhiệt hấp phụ) tại trạng thái cân bằng hấp phụ.

Nếu đặt $$K_0 = e^{\frac{\Delta S_i^0}{R}} \qquad (1.3)$$

Thì: $$K_i = K_0.e^{\frac{-\Delta H_i^0}{RT}} \qquad (1.4)$$

Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ vào nhiệt độ ở điều kiện áp suất không đổi (P = const) được diễn tả bởi phương trình đẳng áp hấp phụ [38]:

$$q_i = k.e^{\frac{-\Delta H_i^0}{RT}} \qquad (1.5)$$

Với k là hệ số.

Từ (1.4) và (1.5) có thể xác định thực nghiệm được ΔH_{hp} của các tâm bằng cách xác định K_i hoặc q_i ở các nhiệt độ khác nhau.

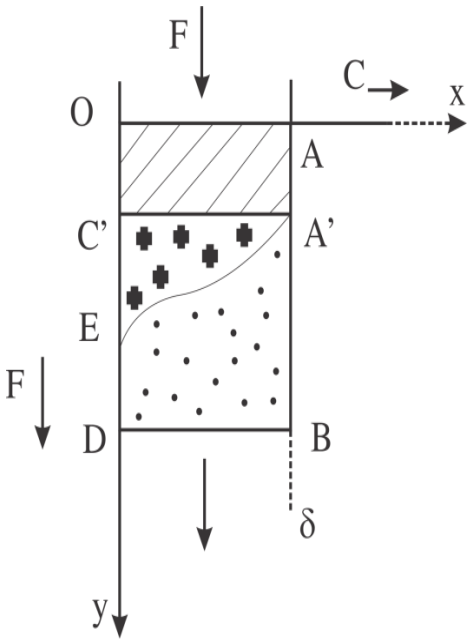
1.3.2. Hấp phụ động

Trong luận án này, kỹ thuật hấp phụ động và phản ứng xúc tác dị thể trong dòng được sử dụng để khảo sát các quá trình hấp phụ VOCs (*meta*-xylene) trên than hoạt tính và phản ứng oxi hóa VOCs bởi oxy không khí trên bề mặt chất xúc tác MeO_x/AC (than hoạt tính tẩm oxit kim loại chuyển tiếp).

(i). Hấp phụ động [29]

Hấp phụ động là kỹ thuật thường được sử dụng để xử lý các chất ô nhiễm trong môi trường nước và khí bằng một "cột" (tháp, reactor) chứa lớp hấp phụ cố định (lớp hấp phụ đệm).

Hệ hấp phụ động được mô tả như ở hình 1.4.



OABDO: Cột hấp phụ chứa chất hấp phụ dạng hạt trong lớp cố định ***OAA'C'O:*** phần hấp phụ bão hòa của cột

C'A'EC': phần (miềm) hấp phụ cân bằng

A'BDE: phần chưa bị hấp phụ

Hình 1.4. *Mô tả một hệ hấp phụ động*

Hệ hấp phụ động gồm một cột hấp phụ đệm OABDO và một dòng khí F chứa khí mang I và chất ô nhiễm (chất bị hấp phụ P) với nồng độ ban đầu C_0. Dòng khí F được thổi qua cột OABDO theo hướng trục (nhờ áp lực). Để thuận tiện, một đồ thị Ox - Oy được thiết lập, Ox biểu thị nồng độ chất ô nhiễm P, Oy biểu diễn chiều dài dọc trục cột hấp phụ. Lưu ý rằng, chất hấp

phụ được chọn có ái lực hấp phụ rất lớn đối với P và không hấp phụ khí mang I. Do đó, khi dòng khí F qua cột, P lập tức bị giữ lại trên các tâm hấp phụ tạo ra một miền hấp phụ bão hòa (OAA'C'O) và một cân bằng hấp phụ động được thiết lập, tạo ra một "miền hấp phụ chưa cân bằng" C'A'EC'. Trong miền hấp phụ chưa cân bằng, các phân tử P nằm cân bằng giữa pha khí và pha bị hấp phụ. Độ dài C'E được gọi là độ rộng của "miền hấp phụ chưa cân bằng". Độ dài C'E phụ thuộc vào bản chất của hệ hấp phụ và điều kiện tiến hành hấp phụ. Chẳng hạn, chất hấp phụ mạnh thì C'E ngắn và ngược lại, khi U nhỏ thì C'E ngắn và ngược lại,…

Nhiều khi, người ta còn gọi C'E là độ dài "làm việc" hoặc độ dài chết. Bởi vì, C'E càng dài thì hiệu quả xử lý (hấp phụ) chất P sẽ càng thấp (xem tiếp phần đường cong thoát/breakthrough curves).

(ii) Đường cong thoát [29]

Đường cong thoát là mô hình miêu tả quá trình hấp phụ động xảy ra trong cột vật liệu hấp phụ.

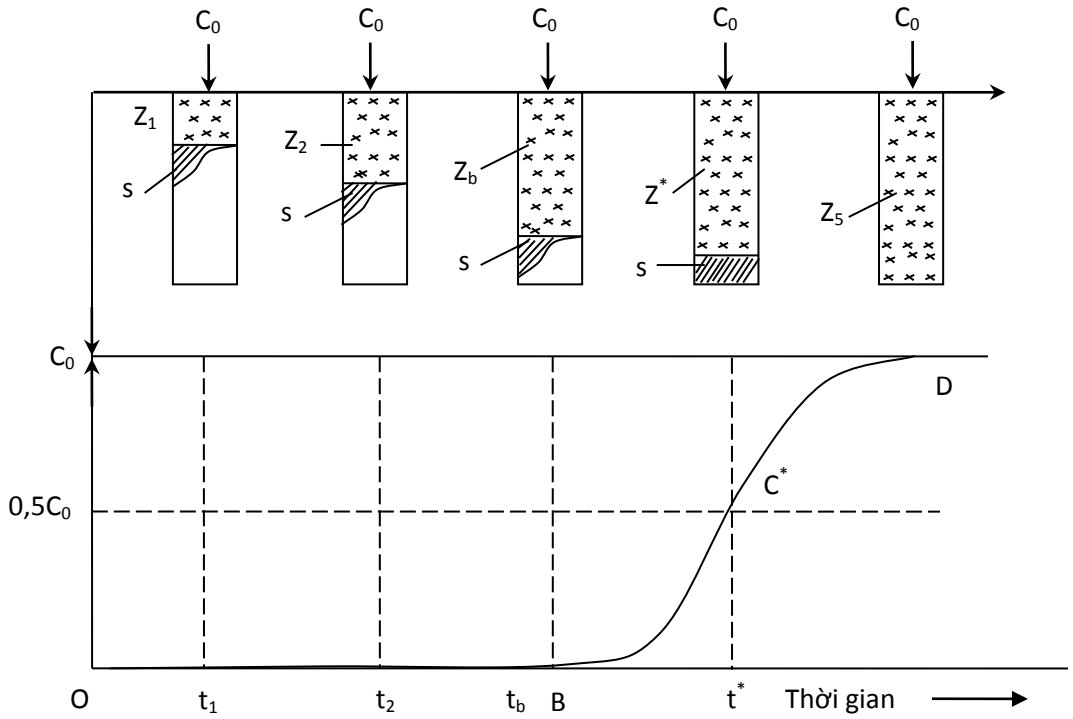
Đường cong thoát được xây dựng từ mối quan hệ giữa nồng độ chất bị hấp phụ (VOCs) thoát ra khỏi cột hấp phụ theo thời gian.

Mô hình của đường cong thoát được trình bày trong hình 1.5.

- Phần trên của hình 1.5 biểu diễn trạng thái của cột hấp phụ, phần "gạch dấu nhân" kí hiệu vùng đã được hấp phụ bão hòa, phần "gạch chéo" là "miền hấp phụ chưa cân bằng" và " phần trắng" là vùng chưa xảy ra hấp phụ.

- Phía dưới của hình 1.5 là miêu tả mối quan hệ giữa nồng độ chất bị hấp phụ (VOCs) thoát ra khỏi cột hấp phụ theo thời gian.

- Tại thời điểm t_1, nồng độ chất bị hấp phụ (VOCs) thoát ra sau cột hấp phụ hầu như bằng không, C = 0, cột hấp phụ bão hòa với một lớp dày Z_1, đồng thời tồn tại một "miềm hấp phụ chưa cân bằng - s".



Hình 1.5. *Sơ đồ đường cong thoát của quá trình hấp phụ động*

- Tương tự, tại thời điểm t_2, nồng độ chất bị hấp phụ thoát ra sau cột hấp phụ hầu như vẫn bằng không, C = 0, cột hấp phụ bão hòa với một lớp dày Z_2 ($Z_1 < Z_2$).

- Tại thời điểm t_b, bắt đầu xuất hiện nồng độ của chất bị hấp phụ sau khi qua cột hấp phụ, nồng độ chất bị hấp phụ (VOCs) thoát ra sau cột hấp phụ khác không, $C \neq 0$ (tỉ lệ $C/C_0 = 0,05$). Thời gian t_b chính là thời gian mà tại đó vùng hấp phụ bão hoà đã tiến gần cuối cột hấp phụ, các phân tử bị hấp phụ trên bề mặt rắn nằm cân bằng với các phân tử trong pha khí bắt đầu thoát ra khỏi cột hấp phụ.

Từ thời điểm 0 đến t_b, đường cong thoát là một đoạn thẳng (tương ứng trên hình 1.5 là đoạn OB).

- Nếu tiếp tục tăng thời gian hấp phụ đến thời gian t^* thì sự hấp phụ đạt đến độ bán bão hoà. Tại thời gian này, tỉ lệ $C/C_o = 0,5$ và các phân tử bị hấp phụ trên bề mặt rắn nằm cân bằng với các phân tử trong pha khí vẫn tiếp tục

được thoát ra khỏi cột hấp phụ

- Cuối cùng, đến thời gian "t_f" nào đó thì tỉ lệ $C/C_o \sim 1,0$ và cột hấp phụ đã hấp phụ bão hòa hoàn toàn chất bị hấp phụ và các phân tử bị hấp phụ trên bề mặt rắn nằm cân bằng với các phân tử trong pha khí cũng được thoát ra hoàn toàn khỏi cột hấp phụ. Khi ấy, đường cong thoát là một đoạn thẳng nằm song song với trục hoành.

Từ thời điểm t_b đến thời gian "t_f", đường cong thoát tạo thành một đường cong hình chữ S (tương ứng trên hình 1.5 là đoạn BC^*D).

(iii) Dung lượng hấp phụ:

Dung lượng chất bị hấp phụ được xác định dựa vào biểu thức (1.6)

$$a_{t_0 t} = W.\int_0^{\infty}(C_0 - C)dt \qquad (1.6)$$

Trong đó,

W: lưu lượng thể tích dòng khí (m^3/h, L/h…)

C_0: nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu trước khi qua cột hấp phụ

C: nồng độ chất bị hấp phụ sau khi qua cột hấp phụ (ppm)

t_b: thời gian thoát ứng với C/C_0 = 0,05 (phút, h).

Về toán học, tích phân $\int_0^{\infty}(C_0 - C)dt$ chính bằng diện tích của hình OBDCO (kí hiệu là S). Do đó, lượng chất bị hấp phụ bão hòa có thể được tính theo biểu thức (1.7):

$$a_{tot} = \frac{W.S}{60.22.4.10^6} x10^3 \quad (mmol) \qquad (1.7)$$

Nếu tính cho 1,0 g vật liệu hấp phụ thì lượng chất bị hấp phụ có thể được tính theo biểu thức (1.8):

$$A_{tot} = \frac{W.S}{60.22.4.m.1000} \quad (mmol/g) \qquad (1.8)$$

Trong đó, m - số gam vật liệu hấp phụ đã dùng (g)

60 - qui đổi 1giờ = 60 phút

22.4 - thể tích ở điều kiện chuẩn 25°C.

Nếu sử dụng kỹ thuật hấp phụ động để xử lý chất ô nhiễm P (ví dụ VOCs) thì đến thời điểm t_b (hình 1.5), quá trình hấp phụ phải dừng lại, tại đó, cột hấp phụ hiệu dụng đã bão hòa. Sau đó, cột hấp phụ sẽ được hoàn nguyên bởi các tác nhân oxi hóa (dòng oxy (O_2), hoặc không khí) bằng kỹ thuật chuyển hóa xúc tác trong dòng.

1.3.3. Động học các phản ứng xúc tác dị thể

Đối với phản ứng xúc tác dị thể khí rắn, ví dụ:

$$A_{(k)} + B_{(k)} \xrightarrow[XTR]{k} C_{(k)} \qquad (1.9)$$

Trong đó, $A_{(k)}$ và $B_{(k)}$: hai chất phản ứng A và B ở trạng thái khí (hơi)

XTR: chất xúc tác rắn

C(k): các sản phẩm ở dạng khí (hơi)

k : hằng số tốc độ của phản ứng

Theo thuyết Langmuir - Hinshelwood, chất $A_{(k)}$, $B_{(k)}$ được hấp phụ trên các tâm của chất XTR. Sau đó, các phức hấp phụ tương tác với nhau tạo thành sản phẩm (C) ở trạng thái phức hấp phụ và sau đó được khử hấp phụ vào pha khí.

Tốc độ phản ứng (1.9) được xác định như sau [80]:

$$r_I = k.\theta_{A(k)}.\theta_{B(k)}$$

Trong đó, θ được xác định theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir.

- Nếu A, B hấp phụ trên cùng một loại tâm hấp phụ cạnh tranh thì

$$\theta_A = \frac{K_A.P_A}{1 + K_A.P_A + K_B.P_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B.P_B}{1 + K_A.P_A + K_B.P_B}$$

Trong đó, θ_A, θ_B: lần lượt là độ hấp phụ của chất A và chất B

K_A, K_B: Hằng số hấp phụ của chất A và chất B

Khi đó, phương trình tốc độ sẽ có dạng:

$$r_I = k.\frac{K_A.K_B.P_A.P_B}{(1+K_A.P_A +_B .P_B)^2} \qquad (1.10)$$

- Nếu A, B hấp phụ trên 2 tâm khác nhau thì:

$$\theta_A = \frac{K_A.P_A}{1+K_A.P_A}$$

$$\theta_B = \frac{K_B.P_B}{1+K_B.P_B}$$

Khi đó, phương trình tốc độ sẽ có dạng:

$$r_I = k.\frac{K_A.K_B.P_A.P_B}{(1+K_A.P_A)(1+K_B.P_B)} \qquad (1.11)$$

- Nhiều khi, 1 trong 2 chất A và B không bị hấp phụ mà chỉ có một chất bị hấp phụ, một chất khác vẫn ở trạng thái khí. Sự tương tác giữa A và B trong trường hợp này tuân theo cơ chế Eley - Rideal [80].

1.3.4. Cơ chế phản ứng oxi hóa VOCs bởi tác nhân oxy

Mặc dù quá trình oxi hóa các hợp chất VOCs đã được nghiên cứu khá nhiều nhưng rất khó để đưa ra mối quan hệ chung và cơ chế phản ứng chung do tính chất của chất ô nhiễm và điều kiện phản ứng là khác nhau.

Ở nhiệt độ phù hợp, phản ứng oxi hóa các hợp chất VOCs chủ yếu tạo ra CO_2 và H_2O theo sơ đồ phản ứng:

$$C_XH_y + (x + 1/4y)\ O_2 \rightarrow x\ CO_2 + y/2\ H_2O$$

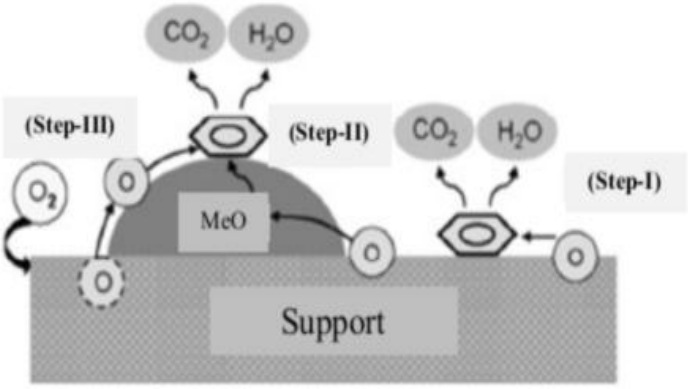
Về lý thuyết, khi quá trình oxi hóa xúc tác của VOCs xảy ra, các phân tử oxy có ba khả năng tương tác: (i), quá trình phân ly hydro từ các hợp chất VOCs ở trạng thái hấp phụ tạo ra gốc tự do của VOCs; (ii), quá trình hình thành dạng oxy hoạt động (O_{2hp}^- hoặc O_{2hp}^{2-}) và sau đó, oxy hoạt động mới

tấn công các phân tử VOCs và (iii), quá trình hình thành oxy mạng lưới (O^{2-}) và yêu cầu 4 electron để hoàn nguyên lại chất xúc tác [28].

Theo lý thuyết xúc tác, có ba mô hình thường được dùng để mô tả cơ chế của một quá trình xúc tác dị thể, đó là: mô hình Mars-van Krevelen (MVK), mô hình Langmuir Hinshelwood (L-H) và mô hình Eley-Rideal (E-R).

+ *Mô hình Mars-van Krevelen:*

Theo mô hình này, oxi trong mạng lưới xúc tác, chứ không phải là oxi pha khí, tham gia vào quá trình chuyển hóa chất phản ứng. Quá trình oxi hóa VOCs xảy ra theo hai giai đoạn như được chỉ ra trên hình 1. 6.



Hình 1.6. *Sơ đồ oxi hóa benzene trên xúc tác CuO- Ce/MnO [58]*

Ở giai đoạn đầu: VOCs hấp phụ sẽ phản ứng với các nguyên tử oxy trong mạng lưới của chất xúc tác (ví dụ MnO). Khi đó, chất xúc tác oxit kim loại tồn tại ở trạng thái khử. Trong giai đoạn 2, oxit kim loại ở trạng thái khử sẽ được oxi hóa trở lại bởi oxy phân tử trong dòng khí [84].

Ở trạng thái dừng, tốc độ của quá trình oxi hóa và quá trình khử cân bằng nhau. Theo cơ chế Mars-van Krevelen, tốc độ của quá trình oxi hóa được biểu thị bởi công thức (1.12) [92].

$$r_{VOC} = \frac{k_{O2}.k_{VOC}.P_{VOC}.P_{O2}}{\gamma.k_{VOC}.P_{VOC} + k_{O2}.P_{O2}} \qquad (1.12)$$

Trong đó, r_{VOC}: tốc độ phản ứng ($mol.m^{-3}.s^{-1}$), P_{VOC}: áp suất riêng phần của VOC, P_{O2}: áp suất riêng phần của oxy, k_{VOC}: hằng số tốc độ của phản ứng

oxi hóa VOC, k_{O2}: hằng số tốc độ của quá trình tái oxi hóa chất xúc tác, γ: hệ số hình học của oxy trong phản ứng oxi hóa.

+ *Mô hình Langmuir-Hinshelwood (L-H)* :

Theo mô hình này, phản ứng xảy ra giữa VOC hấp phụ và oxy hấp phụ. VOCs và phân tử oxy có thể hấp phụ trên cùng một tâm (mô hình L-H một tâm) hoặc hấp phụ trên hai tâm khác nhau (mô hình L-H hai tâm). Tốc độ phản ứng oxi hóa VOC theo mô hình này được biểu diễn bởi công thức (1.13) (đối với mô hình L-H một tâm) và công thức (1.14) (đối với mô hình L-H hai tâm) [92]:

$$r_{VOC} = \frac{k.K_{O2}.K_{VOC}.P_{VOC}.P_{O2}}{(1+K_{VOC}.P_{VOC}+K_{O2}.P_{O2})^2} \qquad (1.13)$$

$$r_{VOC} = \frac{k.K_{O2}.K_{VOC}.P_{VOC}.P_{O2}}{(1+K_{VOC}.P_{VOC})+(1+K_{O2}.P_{O2})} \qquad (1.14)$$

Trong đó, K_{O2}: hằng số hấp phụ cân bằng của oxy, K_{VOC}: hằng số hấp phụ cân bằng của VOC. Điều thuận lợi của mô hình này là nó không chỉ quan tâm đến tốc độ phản ứng mà còn quan tâm đến sự hấp phụ của VOCs và oxy.

+ *Theo cơ chế Eley - Rideal (E - R)*:

Theo mô hình này, phản ứng xảy ra giữa oxy ở pha khí với các chất tham gia phản ứng ở dạng hấp phụ. Giai đoạn quyết định phản ứng là phản ứng giữa phân tử bị hấp phụ với một phân tử pha khí [23]. Phương trình động học thể hiện như sau:

$$r_{VOC} = \frac{k\ .K_{VOC}.P_{VOC}.P_{O2}}{1+K_{VOC}.P_{VOC}} \qquad (1.15)$$

Tuy nhiên, trên thực tế, các phản ứng diến ra thường không tuân theo triệt để một cơ chế nào.

Tác giả Spivey [82] đã miêu tả quá trình oxi hóa VOCs bởi oxy trên hai tiếp cận: sự tiếp cận theo qui luật hàm mũ đơn giản và sự tiếp cận theo động học phức tạp. Hai sự tiếp cận này sẽ cung cấp các kiến thức về cơ chế phản

ứng. Theo sự tiếp cận về qui luật động học hàm mũ đơn giản, tốc độ phản ứng oxi hóa là một hàm phụ thuộc hằng số tốc độ của phản ứng và nồng độ của các chất phản ứng. Ví dụ, phản ứng oxi hóa C_2H_6 với O_2 tạo thành CO_2 và H_2O được nghiên cứu bởi Fogler [33]. Phương trình tốc độ của phản ứng được biểu diễn:

$$r = k.C^{n}_{C2H6}.C^{m}_{O2} \qquad (1.16)$$

Trong nhiều phản ứng, nồng độ của oxy rất lớn (do dùng dư), do đó nồng độ của oxy duy trì không đổi và tốc độ phản ứng không phụ thuộc nồng độ của oxy chỉ phụ thuộc vào nồng độ của C_2H_6.

Mặc dù được đơn giản hóa về mặt toán học và có những tiện ích trong các thiết kế các lò phản ứng trong công nghiệp nhưng mô hình động học hàm mũ đơn giản chưa được hiểu thấu đáo về cơ chế phản ứng. Nhiều mô hình phức tạp dựa trên các giai đoạn cơ bản của phản ứng cũng đã được đề xuất để hiểu sâu sắc hơn về quá trình oxi hóa xúc tác VOCs. Ví dụ, quá trình oxi hóa styrene bởi tác nhân oxi hóa oxy sử dụng chất xúc tác oxit của hỗn hợp Mn-Fe được nghiên cứu bởi Tseng và Chu [77]. Nhóm tác giả đã đề xuất rằng phân tử oxy và styrene hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác ở 200°C hình thành các phức hấp phụ trung gian, sau đó các phức hấp phụ trung gian này tương tác với nhau để hình thành sản phẩm phản ứng CO_2 và nước (mô hình này tuân theo cơ chế Langmuir - Hinshelwood):

$$C_8H_8 + (\ ) \rightarrow (C_8H_8)_{hp}$$

$$O_2 + (\ ) \rightarrow (O_2)_{hp}$$

$$(C_8H_8)_{hp} + (O_2)_{hp} \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Trong đó, ( ) là các tâm hấp phụ của chất xúc tác, $(C_8H_8)_{hp}$ và $(O_2)_{hp}$ là phức hấp phụ trung gian của styrene và oxy.

Dựa trên cơ chế được đề xuất ở trên, phương trình tốc độ của phản ứng này được tìm ra là:

$$r = \frac{K_S.K_O.P_O.P_S}{(1 + K_O.P_O + K_S.P_S)^2} \qquad (1.17)$$

Mặt khác, trong cơ chế được đề xuất bởi Chang [27], oxy sẽ phản ứng với các hợp chất của VOCs thông qua sự tương tác phân ly của phân tử oxy. Nhóm tác giả này đã đánh giá phản ứng oxi hóa hoàn toàn toluene bởi oxy trên xúc tác perovskite và đề xuất rằng oxy sau khi hấp phụ trên các tâm xúc tác sẽ bị phân ly thành oxy nguyên tử. Sau đó, các nguyên tử oxy sẽ phản ứng với VOCs (toluene) hấp phụ để hình thành sản phẩm phản ứng. Dựa trên cơ chế phân ly này, phương trình tốc độ phản ứng đã được đề xuất là:

$$r = \frac{K_T.P_T.(K_O.P_O)^{1/2}}{(1 + (K_O.P_O)^{1/2} + K_T.P_T)^2} \qquad (1.18)$$

Golodets [39] cũng đã đề xuất một cơ chế khác dựa theo mô hình của Eley-Rideal cho quá trình oxi hóa VOCs (methane) bởi tác nhân oxi hóa oxy. Trong nghiên cứu này, Golodets đã cho rằng phân tử oxy hấp phụ trên chất xúc tác và phản ứng trực tiếp với methane pha khí (cơ chế này cũng được đề xuất bởi Spivey [82]) như sau:

$$O_2 + (\ ) \rightarrow (O_2)_{hp}$$

$$(O_2)_{hp} + (\ ) \rightarrow 2\,(O)_{hp}$$

$$CH_4 + (O)_{hp} \rightarrow (CH_2)_{hp} + H_2O$$

$$(CH_2)_{hp} + (O)_{hp} \rightarrow (CH_2O)_{hp}$$

$$(CH_2O)_{hp} + (O)_{hp} \rightarrow (HCOOH)_{hp}$$

$$(HCOOH)_{hp} + (O)_{hp} \rightarrow CO_2 + H_2O + (\ )$$

Khi ấy, phương trình tốc độ có dạng như sau:

$$r = \frac{k_M.k_O.P_O.P_M}{k_O.P_O + k_M.P_M} \qquad (1.19)$$

Trong đó, k_O, k_M là hằng số tốc độ của quá trình khử oxy và phản ứng oxi hóa methane.

Bảng 1.1 trình bày mô hình động học của quá trình oxi hóa một số VOCs được đề xuất bởi các nhà nghiên cứu.

Từ những thảo luận ở trên chỉ ra rằng cơ chế của quá trình oxi hóa VOCs phụ thuộc chủ yếu vào bản chất của VOCs và đặc tính của chất xúc tác. Do đó, sự hiểu biết về đặc tính xúc tác là yếu tố rất quan trọng để xác định cơ chế của phản ứng và phát triển mô hình động học tái hiện quá trình phân hủy VOCs.

Bảng 1.1. *Mô hình động học của quá trình oxi hóa một số VOCs điển hình*

VOCs	***Chất xúc tác***	***Mô hình***	***Tác giả tham khảo***
Formaldehyde	CuO/MnO_2	Langmuir - Hinshelwood	Pei et al., [70]
Benzene	$Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$	Mars-van Krevelen	Ordóñez et al., [65]
Benzene	$Pt,Ni/\gamma\text{-}Al_20_3$	Mars-van Krevelen	Gangwal et al., [35]
toluene	Pt/Al_2O_3	Mars-van Krevelen	Ordóñez et al.[65]
Toluene	Pd/activated- C	Langmuir - Hinshelwood	Bedia et al., [22]
Toluene	$Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$	Mars-van Krevelen	Behar et al., [24]
n-hexane	Pt/Al_2O_3	Mars-van Krevelen	Radic et al., [72]
Acetone	$Cu_{0.13}Ce_{0.87}O_y$	Langmuir-Hinshelwood	Hu, [46]

1.4. Tình hình xử lý *meta*-xylene và đồng phân của xylene ở Việt nam.

Ở trong nước, những nghiên cứu xử lý *meta*-xylene và các đồng phân của nó chưa thực sự nhiều. Chất xúc tác được nghiên cứu chủ yếu là xúc tác hỗn hợp oxit, pervoskite, xúc tác $NdVO_4$: A^{3+} (A = Gd, Bi), xúc tác YVO_4:RE^{3+} (RE = Pr, Nd, Sm) và vật liệu mao quản trung bình SBA-15.

Xúc tác trên cơ sở oxit kim loại chuyển tiếp và than hoạt tính chưa được nghiên cứu nhiều.

Ví dụ, tác giả Phạm Thanh Huyền [4] đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp xúc tác pervoskite $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ cho phản ứng oxi hóa *meta*-xylene. Kết quả cho thấy, ở nhiệt độ 200°C, xúc tác $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ chuyển hóa được 35% *meta*-xylene và khi nhiệt độ tăng đến 350°C thì 90% *meta*-xylene đã được chuyển hóa trong điều kiện thực nghiệm 0,1g xúc tác, *meta*-xylene nồng độ 2164 ppm.

Tác giả Nguyễn Thị Vương Hoàn [3] đã công bố rằng xúc tác Fe-SBA-15 và Cu-SBA-15 đã chuyển hóa được 80 - 90% *meta*-xylene trong khoảng nhiệt độ 250 - 300°C trong điều kiện thực nghiệm 0,1g xúc tác, *meta*-xylene nồng độ 2000ppm.

Nhóm tác giả Lưu Cẩm Lộc [7, 8] cũng nghiên cứu quá trình oxi hóa sâu CO và *para*-xylene trên hệ xúc tác 0,1Pt10CrCe(TT)600 và 0,1Pt7,5Cu20Cr-Ce(ĐT)600. Kết quả cho thấy, nhiệt độ chuyển hóa 50% CO và 50% *para*-xylene riêng rẽ là 175°C và 250°C trên chất xúc tác 0,1Pt10CrCe(TT)600. Mặt khác, nhiệt độ chuyển hóa 50% CO và 50% *para*-xylene riêng rẽ trên chất xúc tác 0,1Pt7,5Cu20Cr-Ce(ĐT)600 là 225°C và 280°C. Khi nghiên cứu về sự ảnh hưởng của chất mang đến quá trình oxi hóa sâu *para*-xylene trên hệ xúc tác này, kết quả cho thấy Al_2O_3 là chất mang phù hợp nhất và phản ứng oxi hóa sâu *para*-xylene bắt đầu từ 200°C nhưng độ chuyển hóa có thể tăng đến 100% ở 300°C với điều kiện thực nghiệm nồng độ phần mol của *para*-xylene là 0,34%, oxy là 10,5%, lưu lượng dòng khí 12,0 L/h, khối lượng xúc tác: 0,2 g.

Công trình được công bố bởi tác giả Nguyễn Văn Hải [2] cho thấy trên xúc tác $NdVO_4$:A^{3+} (A = Gd, Bi), 90% *meta*-xylene nồng độ 2240 ppm đã chuyển hóa ở 400°C trong điều kiện phản ứng 0,2 g xúc tác, lưu lượng dòng khí W = 2,0 L/h .

Như vậy, các kết quả nghiên cứu [2 - 4] cho thấy trên những xúc tác này nhiệt độ chuyển hóa 100% *meta*-xylene vẫn còn khá cao (300 - 400°C) vì thế khả năng ứng dụng thực tế còn hạn chế.

Kết hợp các kết quả nghiên cứu trên thế giới và đặc biệt trong nước cho thấy chưa có tác giả nào nghiên cứu sử dụng than hoạt tính chứa oxit kim loại chuyển tiếp (đặc biệt coban oxit) cho quá trình oxi hóa xúc tác *meta*-xylene ở nhiệt độ thấp $\leq 200^o$C. Do vậy, sự lựa chọn vật liệu than hoạt tính Trà Bắc chứa coban oxit để chế tạo thành công vật liệu lưỡng chức năng hấp phụ/xúc tác đồng thời kết hợp kỹ thuật hấp phụ/xúc tác phù hợp tạo ra hiệu quả cao trong xử lý *meta*-xylene là điểm mới của luận án và có tính khả thi cao.

Tóm lược nội dung nghiên cứu tổng quan và nhiệm vụ nghiên cứu

Nghiên cứu tổng quan đã đưa ra những vấn đề xoay quanh các nội dung nghiên cứu của luận án. Các phân tích cho thấy, có nhiều phương pháp để xử lý VOCs nhưng hai phương pháp phổ biến và hiệu quả nhất là hấp phụ và oxi hóa xúc tác. Tuy nhiên, mỗi phương pháp đều có những ưu thế và hạn chế riêng, ý tưởng kết hợp hai quá trình làm một để nâng cao tối đa hiệu quả xử lý nguồn ô nhiễm sẽ dựa chủ yếu vào việc lựa chọn và phương thức chế tạo vật liệu như thế nào?.

Linh hồn của quá trình oxi hóa xúc tác là chất xúc tác. Xúc tác cho quá trình oxi hóa VOCs chủ yếu tập trung vào hai hệ xúc tác trên cơ sở kim loại quí và kim loại chuyển tiếp. Kim loại quí có hoạt tính cao, hiệu suất tốt nhưng ít chịu ngộ độc và giá thành lại đắt bởi vậy hiệu quả ứng dụng thực tế không cao. Kim loại chuyển tiếp, ngược lại chỉ thể hiện hoạt tính tốt ở nhiệt độ cao, nhưng lại có ưu điểm là chịu ngộ độc tốt và giá thành không cao. *Như vậy câu hỏi cho việc chế tạo xúc tác trên cơ sở kim loại chuyển tiếp thể hiện hoạt tính cao ở nhiệt độ thấp vẫn còn đang bỏ ngỏ.*

Hiệu suất của một quá trình hóa học ngoài chất xúc tác còn phụ thuộc rất nhiều vào kỹ thuật tiến hành phản ứng. Lựa chọn một phương thức thực

hiện phản ứng đúng góp phần không nhỏ vào sự thành công của mục đích. Trong xử lý các chất ô nhiễm VOCs việc kết hợp vật liệu chế tạo và kỹ thuật thực hiện sao cho có thể xử lý triệt để nguồn ô nhiễm ở nhiệt độ thấp có giá thành rẻ, khả thi về kinh tế đã và vẫn còn đang là một thách thức cho các nhà khoa học.

Từ các phân tích trên, hướng nghiên cứu của 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 đặt ra bao gồm các nhiệm vụ chính sau đây:

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. 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_3O_4/than hoạt tính 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.

• Việc lựa chọn *meta*-xylene làm đối tượng nghiên cứu dựa trên những lý do sau:

Trong nhóm BTX, benzene là chất có độc tính cao nhất nên hiện nay benzen hầu như bị cấm sử dụng. *Meta*-xylene và toluene là chất được sử dụng khá phổ biến trong sản phẩm sơn, mực in, dung môi pha xăng và thể hiện độc tính cao đối với sức khỏe con người. So với toluene, *meta*-xylene khó xử lý hơn do cấu trúc hóa hoc của nó. Do đó, nếu tìm được điều kiện phù hợp để xử lý *meta*-xylene thì toluene cũng có thể xử lý được.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thực nghiệm

2.1.1. Hóa chất

Hóa chất được sử dụng trong luận án bao gồm:

- Than hoạt tính Trà Bắc dạng hạt với kích thước 0,65 - 1,00 mm, điều chế từ gáo dừa và được cung cấp bởi công ty Trà Vinh -Trà Bắc.

- Dung dịch muối coban clorua nồng độ 0,2M được pha từ muối rắn coban clorua $CoCl_2.6H_2O$ với độ tinh khiết 99,9%, xuất xứ Trung Quốc.

- Chất lỏng *meta*-xylene với độ tinh khiết 99,9%, xuất xứ Trung Quốc.

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

Vật liệu Co/AC được tổng hợp theo phương pháp tẩm nhiều lần từ dung dịch muối coban clorua nồng độ 0,2M và than hoạt tính Trà Bắc. Các giai đoạn của quá trình tổng hợp vật liệu Co/AC được tiến hành như sau :

a. Giai đoạn chuẩn bị than

Than hoạt tính Trà Bắc dạng thương phẩm được nghiền nhỏ với kích thước hạt 0,65 - 1,00 mm và được rửa bằng nước cất nhiều lần đến khi nước lọc sau khi rửa có pH trung tính. Sau đó than được sấy khô ở 100 - 110°C trong 5 giờ để đuổi hết nước hấp phụ bề mặt (kí hiệu AC).

b. Giai đoạn tẩm than AC bằng dung dịch muối coban clorua

Sau khi được sấy khô, than AC được tẩm một lượng nhất định dung dịch muối coban clorua nồng độ 0,2M để tổng hợp được vật liệu hấp phụ/xúc tác Co/AC với hàm lượng lần lượt là 3,0%; 5,0% và 9,0% Co. Quá trình tẩm diễn ra nhiều lần (4 - 5 lần). Sau mỗi lần tẩm, mẫu được sấy khô. Sau khi tẩm hết lượng muối cobalt cần dùng, mẫu tiếp tục được sấy khô ở 100 - 110°C qua đêm và tiếp tục được gia nhiệt đến 250°C trong 3 - 4 giờ để đảm bảo muối cobalt đã bị phân hủy; cuối cùng để nguội và bảo quản trong lọ kín.

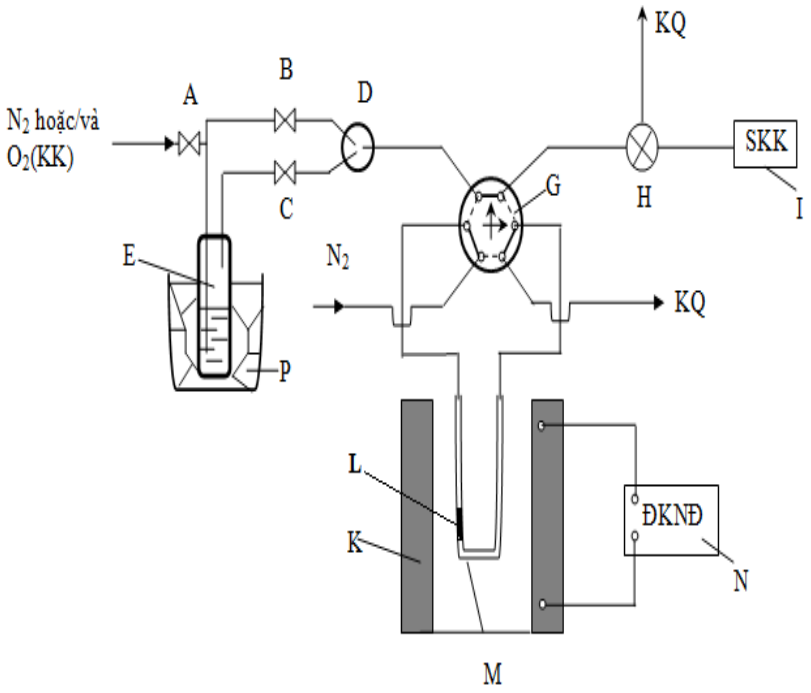
Kí hiệu của các mẫu tổng hợp được trình bày trong bảng 2.1.

Bảng 2.1. Kí hiệu các mẫu vật liệu đã tổng hợp

TT	Mẫu	Ký hiệu
1	Than Trà Bắc	AC
2	Than AC tẩm 3,0% Co	3Co/AC
3	Than AC tẩm 5,0% Co	5Co/AC
4	Than AC tẩm 9,0% Co	9Co/AC

2.1.3. Hệ thực nghiệm nghiên cứu quá trình hấp phụ/oxi hóa meta-xylene.

Hấp phụ động và quá trình hấp phụ - oxi hóa xúc tác *meta*-xylene sẽ được nghiên cứu trên hệ vi dòng được xây dựng qui mô phòng thí nghiệm. Mô hình được mô tả theo hình 2.1.



Hình 2.1. Sơ đồ hệ thực nghiệm vi dòng.

Theo mô hình này, hệ gồm 3 bộ phận chính, cộng thêm một van 6 ngả điều chỉnh dòng khí phản ứng và các van điều chỉnh lưu lượng dòng.

Ba bộ phận chính:

- Bình ổn nhiệt E chứa chất bị hấp phụ.

- Reactor M chứa chất hấp phụ - xúc tác và được đặt trong bộ điều khiển nhiệt độ.

- Hệ sắc kí khí I với detector FID để phân tích nồng độ chất bị hấp phụ (*meta*-xylene) trước và sau khi hấp phụ (hoặc hấp phụ - oxi hóa). Nhiệt độ làm việc của cột sắc kí: 150°C, nhiệt độ của detector 180 - 190°C.

Nguyên lý hoạt động:

* *Hấp phụ động*: Khí mang là N_2 được dẫn qua bình sục khí E (đựng *meta*-xylene lỏng ở 0°C, P_X = 1,69 mmHg tương ứng với nồng độ ban đầu C_o = 2223 ppm). Nhờ van sáu ngả G, chất mang N_2 cùng hơi *meta*-xylene được dẫn qua (hoặc không qua) reactor M chứa vật liệu hấp phụ/xúc tác. Khí (hơi) *meta*-xylene thoát ra khỏi reactor M sau sẽ được dẫn qua thiết bị sắc kí khí với detector FID để xác định hàm lượng *meta*-xylene. Nhiệt độ của reactor M được điều chỉnh bằng bộ điều khiển nhiệt độ N tùy theo mục đích nghiên cứu.

* O*xi hóa meta-xylene:* Thực nghiệm này được thực hiện tương tự như hấp phụ động, nhưng khí mang N_2 được thay thế bằng không khí.

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 được lựa chọn cho nghiên cứu trong luận án là:

- Reactor thạch anh dạng hình ống có đường kính: ϕ = 10 mm.
- Khối lượng vật liệu xúc tác: m = 0,62g.
- Thể tích vật liệu Co/AC: V = 1,03 mL.

($V = \frac{m}{\rho} = \frac{0,62}{0,6} = 1,03mL$, $\rho = 0,6g/ml$ *- là khối lượng riêng của AC)*

- Lưu lượng dòng khí (không khí + *meta*-xylene): W = 2,0 L/h.
- Nhiệt độ phản ứng: t = 180°C.

Như vậy có thể xác định tốc độ không gian thể tích (VHSV) của dòng khí là:

$$VHSV = \frac{\text{lưu lượng dòng khí}}{\text{thể tích chất xúc tác}} = \frac{2000\,mL/h}{1,033mL} = 1936,11\ \ h^{-1}$$

Và thời gian lưu (thời gian tiếp xúc) cần thiết của các phân tử *meta*-xylene trên lớp xúc tác để thực hiện phản ứng là:

$$\tau = \frac{1}{VHSV} = \frac{1}{1936,11} h = 5,16.10^{-4}\ h = 1,85 \text{ giay}$$

2.2. Các phương pháp hóa lý đặc trưng

2.2.1. Phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ đẳng nhiệt N_2.

Từ đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 người ta có thể xác định được các đặc trưng mao quản cũng như diện tích bề mặt riêng của vật liệu nghiên cứu.

Bề mặt riêng của vật liệu được tính toán trên cơ sở phương trình BET – Bruner Emmit Teller [6, 22].

- Ở dạng tuyến tính, phương trình BET được viết dưới dạng:

$$\frac{P}{V\,(P^o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C}\left(\frac{P}{P^o}\right) \qquad (2.1)$$

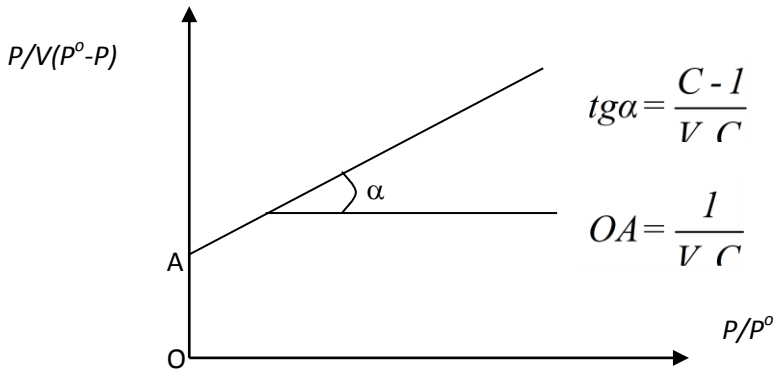
Trong đó: *V: là thể tích N_2 bị hấp phụ tại áp suất cân bằng P.*

P^o: áp suất bão hòa.

V_m: thể tích khí N_2 cần thiết để phủ hết bề mặt vật rắn tạo thành 1 lớp đơn phân tử, có thể xem một cách gần đúng tương ứng với đoạn nằm ngang của đường đẳng nhiệt hấp phụ trong khoảng P/P^o = 0,05 - 0,3.

C: là hằng số BET.

Từ đồ thị $\frac{P}{V(P^o - P)}$ theo $\frac{P}{P^o}$ trong khoảng áp suất P/P^o bằng 0,05 - 0,30 thu được một đường thẳng cho phép xác định V_m và C (hình 2.2).



Hình 2.2. *Quan hệ tuyến tính của $P/V\,(P^o-P)$ theo P/P^o*

Từ đó tính được bề mặt riêng theo công thức (2.2):

$$S_{BET} = \frac{V_m \sigma N_A}{m V_0} \qquad (2.2)$$

Trong đó:

σ: là diện tích bề măt bị hấp phụ bởi 1 phân tử N_2 ($16,2 \times 10^{-20}$ m²)

m: là khối lượng chất rắn sử dụng (g).

$V_0 = 22414$ cm^3 $\qquad N_A = 6,023 \times 10^{23}$.

• Thể tích mao quản nhỏ (V_{micro}) và diện tích mao quản nhỏ (S_{micro}), được xác định nhờ phương pháp đồ thị t-plot - de Boer [60].

• Đường kính trung bình của các mao quản nhỏ (d_{micro}) được xác định theo công thức (2.3):

$$d_{micro} = \frac{4.V_{micro}}{S_{micro}} \qquad (2.3)$$

b. Thiết bị và điều kiện đo: Trong luận án này, phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 77K được thực hiện trên máy TRI START 3000 Micromeritics (Trường Đại học Sư phạm Hà Nội). Trước mỗi phép đo các mẫu than được làm sạch bề mặt (degas) ở 300°C trong dòng khí N_2 trong 5h.

2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

a. Nguyên lý [65]

Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) là một thiết bị nghiên cứu sử dụng chùm điện tử (chùm electron) có năng lượng cao chiếu xuyên qua mẫu vật rắn mỏng và sử dụng các thấu kính từ để tạo ảnh mẫu nghiên cứu với độ phóng đại lớn (có thể tới hàng triệu lần), ảnh có thể tạo ra trên màn huỳnh quang hay trên film quang học hoặc ghi nhận bằng máy chụp kỹ thuật số.

Đây là phương pháp quan trọng và hiệu quả trong việc đặc trưng hình thái học của vật liệu rắn. Từ ảnh TEM cho thấy hình dạng, kích thước và sự sắp xếp các mao quản trong vật liệu. Kích thước của các hạt xúc tác (kim loại

hoặc oxit kim loại) phân tán trên nền vật liệu rắn cũng được xác định một cách chính xác từ ảnh TEM, thậm chí sự phân tán các hạt xúc tác trên nền vật liệu rắn cũng được đánh giá qua ảnh TEM.

b. Thiết bị và điều kiện đo: Ảnh TEM được ghi trên máy TECNHL G2 F20 hoạt động ở 200 kV (Viện Sinh Dịch Tễ). Mẫu được nghiền mịn bằng cối mã não, sau đó cho vào cồn (ethanol) tuyệt đối, siêu âm trong vài phút. Nhỏ vài giọt huyền phù nhận được lên một màng mỏng carbon - vi lỗ trên một lưới đồng, sau đó mẫu được sấy khô.

2.2.3. Phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS).

a. Nguyên lý [65].

Khi chiếu một nguồn năng lượng photon nhất định ($h\upsilon$) đủ lớn vào bề mặt nguyên tử/ion/vật liệu rắn thì xảy ra quá trình phát xạ quang electron (photonelectron). Quá trình hình thành photonelectron ở dạng đơn giản nhất là quá trình mà một electron ở lớp vỏ của nguyên tử/ion bị bức ra dưới dạng photon. Khi electron bị bức ra dưới dang photon sẽ có một động năng nhất định KE. Giá trị động năng này có thể được xác định một cách định lượng từ việc ghi phổ XPS [65].

Mặt khác, mỗi electron trên lớp vỏ nguyên tử/ion đều có một giá trị năng lượng BE riêng biệt. Năng lượng BE đặc trưng cho cường độ của lực hút tính điện giữa electron (tích điện âm) ở lớp vỏ với proton (tích điện dương) trong hạt nhân nguyên tử/ion. Lực liên kết càng mạnh thì BE càng lớn. Giá trị BE phụ thuộc vào:

- Số proton trong hạt nhân (số proton đặc trưng cho từng nguyên tố).

- Khoảng cách giữa các electron ở lớp vỏ và hạt nhân. Khoảng cách càng lớn thì liên kết giữa electron và hạt nhân càng yếu. Nên giá trị BE càng nhỏ.

- Mật độ electron trên lớp vỏ ngoài. Mật độ electon càng nhỏ thì giá trị BE càng lớn.

- Sự tương tác giữa các electron với nhau.

Giá trị năng lượng BE có thể tính được dựa vào động năng KE theo phương trình (2.4):

$$KE = h\nu - BE - \varphi \qquad (2.4)$$

Trong đó, φ *là công thoát của thiết bị (chứ không phải của mẫu đo) và hvlà năng lượng photon chiếu vào nguyên tử/ion.*

Do giá trị KE thay đổi theo nguồn năng lượng photon cung cấp trong khi đó giá trị BE lại không phụ thuộc vào nguồn năng lượng photon cung cấp. Do đó, việc xây dựng phổ năng lượng trong phương pháp XPS thay vì sử dụng giá trị động năng KE thì người ta sử dụng giá trị năng lượng BE. Do đó, dựa vào giá trị BE xác định từ phổ XPS có thể xác định được thành phần nguyên tố trong vật liệu rắn.

Theo cơ học lượng tử, mỗi electron trong nguyên tử/ion đều đặc trưng bởi bốn số hạng lượng tử: số lượng tử chính n (n - số electron trong nguyên tử), số lượng tử phụ (l = 0, 1, (n-1)), số lượng tử từ ($m_l = \pm 1, \pm 2, \ldots \pm l$) và số lượng tử spin ($m_s$ = 1/2 và -1/2). Đối với các nguyên tử/ion ở trạng thái dừng có cùng số lượng tử n và số lượng tử phụ l > 0 thì xảy ra sự tách quỹ đạo spin (spin orbit splitting). Sự tách quỹ đạo spin sẽ dẫn đến sự thay đổi về năng lượng B.E của các nguyên tử/ion ở trạng thái dừng. Ví dụ, mức obitan 2p có thể tách thành hai mức năng lượng riêng biệt $2p_{1/2}$ và $2p_{3/2}$ do sự tách quỹ đạo quay. Các obitan 3d và 4f 2p, cũng có thể tách thành hai mức năng lượng riêng biệt đó là: $3d_{3/2}$, $3d_{5/5}$ và $4f_{5/2}$, $4f_{7/2}$ khi có sự tách quỹ đạo quay.

Sự tách độ bội (multiplet slitting) cũng tương tự như sự tách quỹ đạo quay ở chỗ là sự tách độ bội gây ra từ tương tác của từ trường giữa electron và hạt nhân. Sự tách độ bội liên quan đến các electron hóa trị nên khá “vi nhạy” (insensitive) với trạng thái hóa học.Ví dụ, tách pic quỹ đạo spin của pic đôi Co-2p thay đổi từ 14,9 eV (đối với Co kim loại) đến 16 eV (oxit Co_2O_3).

b. Thiết bị và điều kiện đo: Phổ XPS được thực hiện trên máy ESCA LAB - MkII (viện nghiên cứu của Pháp), trong chân không cao 10^{-10} mbar, sử dụng nguồn bức xạ Al Kα (hν = 1486,6 eV). Năng lượng liên kết được chuẩn hóa theo pic C_{1S} của nguồn than, ứng với giá trị 284,6 eV.

2.2.4. Phương pháp khử hóa theo chương trình nhiệt độ (TPR-H_2).

a. Nguyên lý [65]

Phương pháp TPR - H_2 là một kỹ thuật được sử dụng rộng rãi để xác định khả năng khử của các oxit kim loại đơn chất, hỗn hợp oxit kim loại và oxit kim loại phân tán trên chất mang bằng cách khử hóa chúng bởi một tác nhân khử (hay dùng là H_2) theo chương trình nhiệt độ nhất định.

Kỹ thuật đo TPR- H_2 bao gồm một hỗn hợp khí khử (thường là từ 3% đến 17% H_2 pha loãng trong argon) được dẫn qua mẫu nghiên cứu và một detector dẫn nhiệt (TCD) được sử dụng để đo những thay đổi trong tính dẫn nhiệt của dòng khí. Theo dõi sự tiêu thụ khí H_2 theo sự thay đổi của nhiệt độ, từ đó xác định được điều kiện cần thiết (nhiệt độ, lượng khí H_2 tiêu thụ) để khử MeO_x thành kim loại theo phản ứng.

$$MeOx + H_2 \rightarrow Me + H_2O \qquad (2.5)$$

b. Thiết bị và điều kiện đo: Giản đồ TPR - H_2 được ghi trên máy Autochem II 2920 Micromeritics, (Trường Đại học Sư phạm Hà Nội) sử dụng hỗn hợp khí H_2/Ar (H_2 = 10%) với detector TCD, tốc độ dòng khí 50 ml/phút (GHSV = 8,000 h^{-1}). Khoảng nhiệt độ khảo sát từ nhiệt độ phòng đến 900°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút.

2.2.5. Phương pháp khử - hấp phụ oxy theo chương trình nhiệt độ (TPD - O_2)

a. Nguyên lý [65]

Người ta sử dụng oxy như là một chất dò và được hấp phụ bão hòa trên bề mặt các vật liệu. Khi tăng nhiệt độ sẽ xảy ra quá trình khử hấp phụ oxy. Khí oxy bị khử hấp phụ có thể là oxy đã được hấp phụ vào hoặc do sự phân

cắt các liên kết chứa oxy trong mạng cấu trúc vật liệu. Lượng khí oxy khử hấp phụ được đưa đến detector để định lượng.

Theo lý thuyết về hấp phụ, vận tốc của quá trình hấp phụ phụ thuộc vào nhiệt độ theo phương trình:

$$r = V_m \frac{d\theta}{dt} \qquad (2.6)$$

hay $$r = V_m \frac{d\theta}{dt} = k.\theta = k_0.e^{\frac{-E}{RT}}.\theta \qquad (2.7)$$

Trong đó, θ: độ hấp phụ (phần bề mặt rắn của vật liệu bị che phủ bởi các phân tử chất bị hấp phụ).

E: năng lượng hoạt hóa của quá trình khử hấp phụ.

T: nhiệt độ (K). *R: hằng số khí.* *k_0: hệ số tỷ lệ.*

Hơn nữa, nếu nhiệt độ thay đổi một cách tuyến tính, tức là:

$T = T_0 + \beta t$ (Với T_0: nhiệt độ ban đầu; β: tốc độ gia nhiệt)

Thì ta có $$\frac{dT}{dt} = \beta \qquad (2.8)$$

Mặt khác, ta có $$\frac{d\theta}{dt} = \frac{d\theta}{dT}.\frac{dT}{dt} \qquad (2.9)$$

Thay (2.9) vào (2.10) ta sẽ có:

$$\frac{d\theta}{dt} = \beta.\frac{d\theta}{dT} \qquad (2.10)$$ Hay $$\frac{d\theta}{dT} = \frac{1}{\beta}.\frac{d\theta}{dt} \qquad (2.11)$$

Từ (2.11) ta có

$$\frac{d\theta}{dT} = \frac{1}{\beta.V_m}.k_0.e^{\frac{-E}{RT}}.\theta \qquad (2.12)$$

Hay $$\frac{d\theta}{\theta} = \frac{1}{\beta.V_m}.k_0.e^{\frac{-E}{RT}}.dT \qquad (2.13)$$

Qúa trình khử hấp phụ theo nhiệt độ đạt cực đại khi $d\theta/dT = 0$ và nhiệt độ $T = T_m$ (T_m: nhiệt độ cực đại).

Lấy tích phân và đặt đạo hàm bằng 0 có thể đưa ra biểu thức dưới dạng:

$$2\ln T_m - \ln \beta = \frac{E}{RTm} + \ln\left(\frac{EV_m}{RK_o}\right) \qquad (2.14)$$

Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc tuyến tính ($2\ln T_m - \ln\beta$) vào $1/T_m$. Từ quan hệ tuyến tính này, có thể xác định được các giá trị V_m và E.

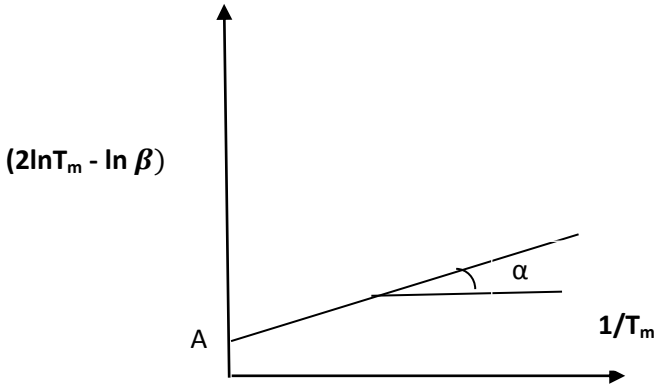
Với $\quad tg = \frac{E}{R}$ và $OA = \ln\frac{EV_m}{R.K_0}$

từ đây có thể nhận xét rằng:

+ Các phân tử oxy bị hấp phụ mạnh sẽ có T_m và E lớn.

+ Sự khử hấp phụ O_2 pha khí thường xảy ra ở nhiệt độ thấp và E nhỏ.

+ Sự cắt liên kết Me-O của mạng lưới của các oxit kim loại sẽ xảy ra ở nhiệt độ cao.



Hình 2.3. *Quan hệ tuyến tính của ($2\ln T_m - \ln\beta$) vào $1/T_m$.*

b. Thiết bị và điều kiện đo: Giản đồ TPD- O_2 được ghi trên máy Autochem II 2920 Micromeritics (Trường Đại học Sư phạm Hà Nội). Trước hết, mẫu được xử lý trong dòng không khí (20 ml/phút), trong 2 giờ ở nhiệt độ 300°C, sau đó làm nguội ở nhiệt độ phòng. Thay thế dòng không khí bằng dòng He với tốc độ 25 ml/phút. Nhiệt độ được nâng dần từ nhiệt độ phòng đến 350°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút.

2.2.6. Phương pháp sắc kí khí

Sắc kí khí ở đây là sự tách và phân tích chất khí dựa trên sự tương tác của các cấu tử của hỗn hợp khí với tướng tĩnh là cột sắc kí bằng một chất

mang thích hợp, ví dụ silicagen, xenluloza, nhôm oxit, nhựa trao đổi ion….Có nhiều nguyên nhân dẫn đến sự phân bố khác nhau của các chất, sự lặp đi lặp lại hiện tượng hấp phụ, khử hấp phụ của các chất khi dòng pha chuyển động qua pha tĩnh là nguyên nhân chủ yếu để tách chất bằng sắc kí khí.

Cột sắc kí được nhồi chất hấp phụ rắn. Sự hấp phụ các chất khí lên bề mặt chất hấp phụ rắn tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

Detector (loại ion hóa ngọn lửa - FID): nguyên tắc làm việc của nó dựa vào sự thay đổi độ dẫn điện tạo ra do ngọn lửa cháy $H_2 + O_2$. Các chất hữu cơ bị ion hóa bởi nhiệt độ của ngọn lửa. Nồng độ của chất tỉ lệ với nồng độ ion.

Ngọn lửa tinh khiết có độ dẫn điện bé, khi ngọn lửa có tạp chất hữu cơ độ dẫn điện tăng lên. Sự thay đổi độ dẫn điện của ngọn lửa được chuyển hóa thành tín hiệu điện và chuyển thành tín hiệu pic ở đầu ghi.

Khi mẫu được vào sắc kí khí qua cột sắc kí, ở đây nó bị hấp phụ lên bề mặt chất rắn và bị lưu lại ở trong đó một thời gian nhất định và với mỗi chất khác nhau sẽ có thời gian lưu khác nhau. Dựa vào thời gian lưu và diện tích của mỗi pic, người ta xác định định tính và định lượng của mỗi chất có trong hỗn hợp phân tích.

Hỗn hợp khí sản phẩm đi ra khỏi ống phản ứng được dẫn qua sắc kí khí để phân tích. Kết quả phân tích được ghi lại bởi đầu ghi kết nối với sắc kí. Dựa vào tín hiệu trên sắc kí đồ, tiến hành xác định độ chuyển hóa (α%) sản phẩm

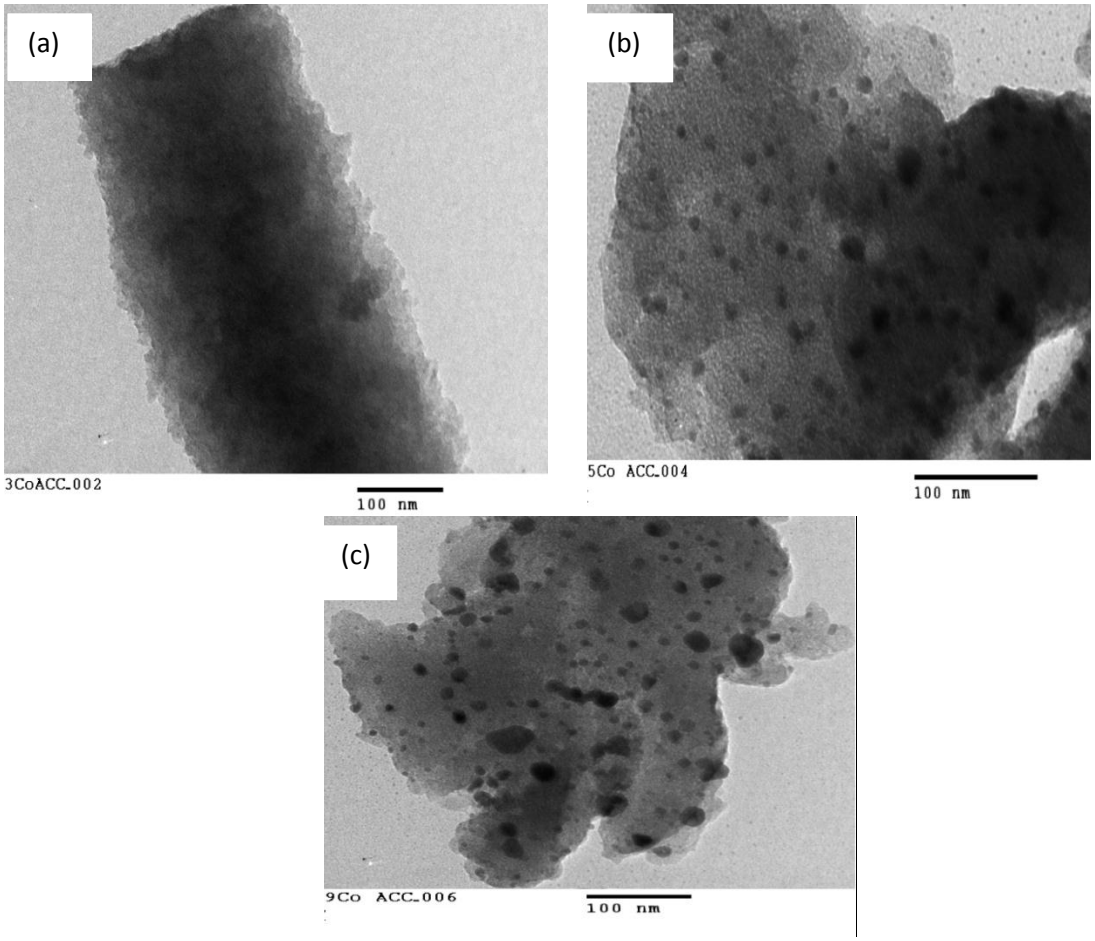
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Vật liệu Co/AC được tổng hợp với ba hàm lượng Co khác nhau (3,0%, 5,0% và 9,0%), trước hết, được đánh giá các đặc trưng nhằm làm rõ mối quan hệ giữa khả năng hấp phụ, hoạt tính xúc tác với các tính chất hóa lý như độ phân tán, thành phần hóa học, tính chất bề mặt… của vật liệu.

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

3.1.1. Ảnh TEM

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



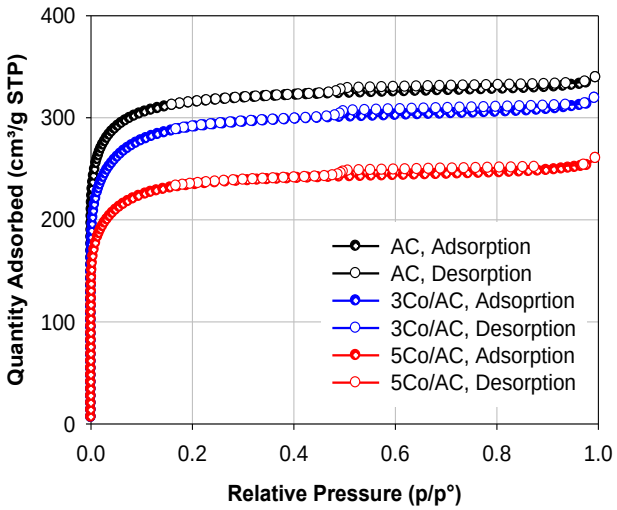
Hình 3.1. *Ảnh TEM của (a) - 3Co/AC, (b) - 5Co/AC và (c) - 9Co/AC*

Có thể nhận thấy rằng, trên ảnh TEM, than hoạt tính được thể hiện bởi một nền liên tục đen nhạt, còn CoO_x được thể hiện bằng các cụm hạt màu đen xẫm. Với mẫu 3Co/AC hầu như rất khó quan sát thấy các “chấm đen" đặc

trưng cho cụm CoO_x trên nền than hoạt tính. Có thể do hàm lượng Co thấp (3,0%) mà các tiểu phân chứa Co được phân tán 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 có kích thước 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)

Phương pháp BET được sử dụng với mục đích xác định phân tích, một số thông số bề mặt của AC và AC chứa CoO_x. Từ việc so sánh các thông số này có thể đánh giá được vị trí tồn tại của các cụm hạt CoO_x trên nền AC. Ba mẫu được lựa chọn khảo sát là AC, 3Co/AC và 5Co/AC.



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

Hình 3.2 giới thiệu đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của mẫu than AC nguyên khai cùng 2 mẫu vật liệu tổng hợp 3Co/AC và 5Co/AC trong khoảng áp suất tương đối P/P^o từ 5.10^{-5} đến 0,995. Ở thang tuyến tính của áp

suất tương đối P/P^o, đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của mẫu AC có dạng I theo sự phân loại của IUPAC. Điều này cho phép dự đoán mẫu than hoạt tính Trà Bắc sử dụng trong nghiên cứu thuộc loại vật liệu mao quản nhỏ (micropore, $d_{mao\ quản} \leq 2$ nm).

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*

Mẫu 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

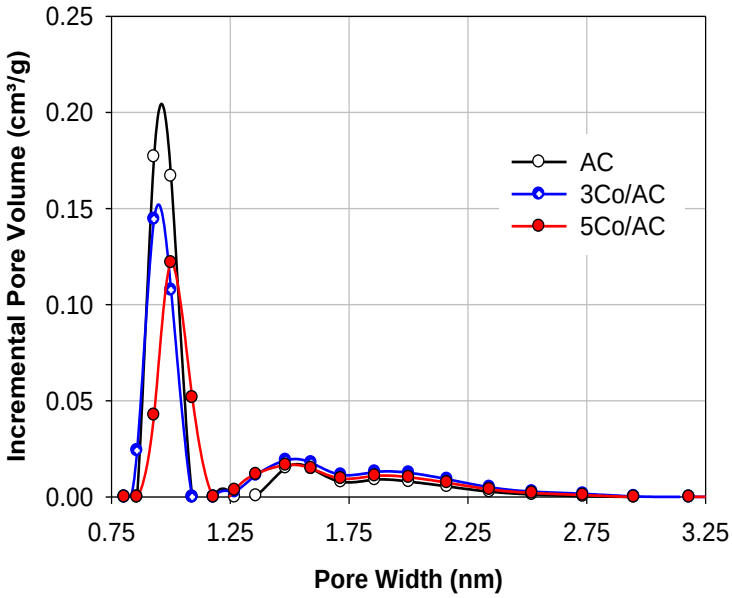
Từ bảng 3.1 nhận thấy than Trà Bắc có bề mặt riêng khá phát triển S_{BET} = 1090 m^2/g, chứa chủ yếu mao quản nhỏ. Diện tích mao quản nhỏ S_{micro} = 1038 m^2/g, chiếm ≈ 95% bề mặt riêng; thể tích mao quản nhỏ V_{micro} = 0,4601 cm^3/g, chiếm ≈ 89% tổng thể tích mao quản của AC. Kết quả này hoàn toàn phù hợp và khẳng định lại kết luận suy ra khi quan sát các đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của mẫu AC được trình bày ở hình 3.2.

Khi thêm 3,0% hoặc 5,0% Co, các đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 cũng đều có dạng I theo sự phân loại của IUPAC và tương tự như đối với AC. Điều này cho thấy việc đưa oxit CoO_x lên than hoạt tính AC không làm thay đổi đáng kể dạng mao quản của than hoạt tính AC ban đầu. Tuy nhiên, bề mặt riêng và tổng thể tích mao quản của các mẫu than chứa oxit CoO_x đều giảm so với mẫu than hoạt tính nguyên khai. Diện tích bề mặt BET

S_{BET} giảm từ 1090 m^2/g xuống 1024 m^2/g và xuống 836 m^2/g khi hàm lượng Co trên than hoạt tính 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 hàm lượng Co tăng từ 3,0% đến 5,0%.

Đối với mẫu 3Co/AC, sự giảm bề mặt riêng cũng như tổng thể tích mao quản chủ yếu là do sự giảm lượng mao quản nhỏ. 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 xuống 0,4258 cm^3/g, trong khi diện tích bề mặt ngoài giảm không đáng kể.

Kết quả tính toán sự phân bố mao quản của 2 mẫu vật liệu tổng hợp được và của AC theo phương pháp DFT trên cơ sở đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 với giả thiết coi mao quản của các mẫu than nghiên cứu có dạng hình khe được trình bày trên hình 3.3.



Hình 3.3. *Sự phân bố vi mao quản của các mẫu vật liệu tính theo phương pháp DFT*

Từ đây nhận thấy việc đưa 3,0% Co lên AC không làm xuất hiện thêm mao quản mà chỉ làm giảm nhẹ lượng mao quản nhỏ. Do đó, có thể nhận xét rằng, đối với mẫu 3Co/AC, các tiểu phân Co chủ yếu nằm trong các vi mao

quản của AC và có thể tồn tại ở dạng CoO_x với 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 nano siêu nhỏ này sẽ hứa hẹn có hoạt tính cao trong phản ứng oxi hóa *meta*-xylene.

Với mẫu 5Co/AC, về cơ bản cũng có những tính chất bề mặt tương tự như mẫu 3Co/AC, nghĩa là một phần coban sẽ phân tán vào bên trong vi mao quản của than AC và cũng tồn tại ở dạng CoO_x nano siêu nhỏ. Tuy nhiên, do hàm lượng Co tăng hơn nên ở mẫu này xuất hiện thêm những cụm hạt CoO_x có kích thước lớn hơn (20 - 25 nm) phân tán khá đồng đều ở bề mặt ngoài của AC như đã quan sát thấy trên ảnh TEM (hình 3.1b). Các cụm hạt CoO_x nằm ở bề mặt ngoài AC là nguyên nhân làm giảm diện tích bề mặt ngoài của than AC (S_{ext} giảm từ 52 m^2/g xuống 31 m^2/g) và có thể đã che lấp một phần các cửa sổ của 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).

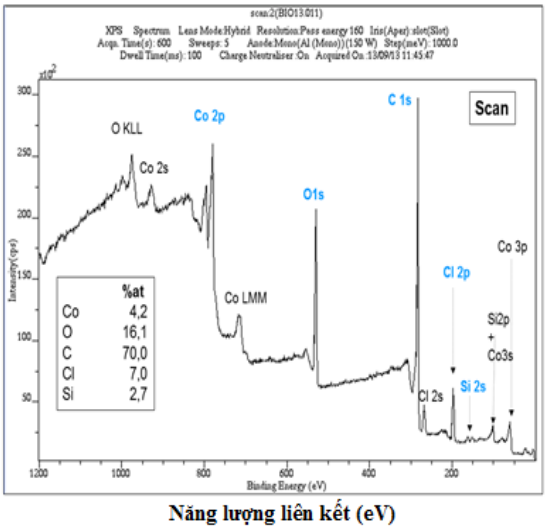
3.1.3. Phương pháp phổ XPS

Phổ XPS là phương pháp cung cấp thông tin về thành phần nguyên tố, trạng thái hóa học (trạng thái oxi hóa) của các nguyên tố trong vật liệu xúc tác rắn.

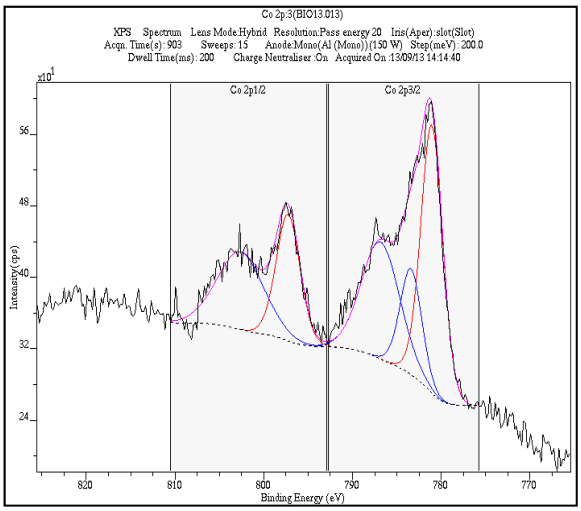
Do kích thước của các cụm hạt CoO_x trên nền AC khá nhỏ < 35 nm, hàm lượng Co được sử dụng không cao ($\leq 10\%$ Co) và AC có cấu trúc vô định hình là chủ yếu dẫn đến việc nhận dạng sự có mặt của CoO_x trên nền AC bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) khá khó khăn. Phương pháp phổ XPS bởi vậy đã được sử dụng để đánh giá trạng thái oxi hóa của coban hay dạng tồn tại CoO_x trên AC.

Việc phân tích ảnh TEM cho thấy trong ba mẫu tổng hợp mẫu chứa 5,0% Co là phù hợp nhất cho những nghiên cứu tiếp theo. Bởi thế, phổ XPS của mẫu 5Co/AC được thực hiện và kết quả được trình bày trên hình 3.4.

Từ hình 3.4 nhận thấy có các píc đặc trưng của các nguyên tố như: Co, C, O, Si và Cl. Nguyên tố C, O là các nguyên tố chính của than hoạt tính AC. Nguyên tố Co và Clo là tiền chất của muối coban clorua đã được dùng trong quá trình tổng hợp mẫu.



Hình 3.4. *Phổ XPS của mẫu 5Co/AC.*



Hình 3.5. *Sự tách píc trong phổ XPS Co 2p của mẫu 5Co/AC*

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. Từ dữ liệu phổ hình 3.4, phổ XPS Co 2p sẽ được tách thành Co $2p_{1/2}$ và Co $2p_{3/2}$.

Hình 3.5 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 786,9 eV.

- 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.

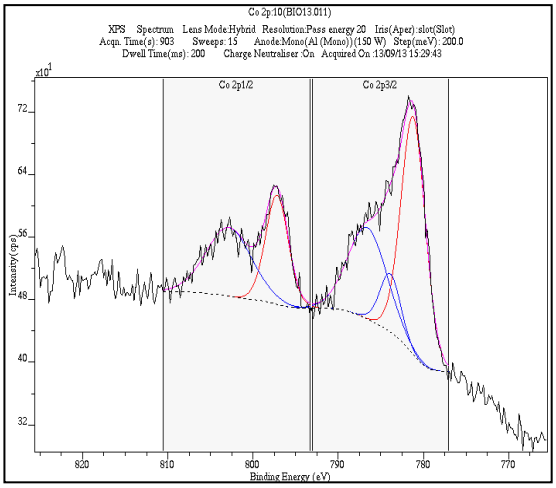
Theo [48, 76, 86], coban tồn tại dưới hai trạng thái oxi hóa: ion Co^{3+} và ion Co^{2+}.

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 3.6 chỉ ra sự tách píc Co $2p_{1/2}$ và Co $2p_{3/2}$ của phổ XPS của mẫu 9Co/AC.

Từ hình 3.6 cũng nhận thấy đối với mẫu 9Co/AC:

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

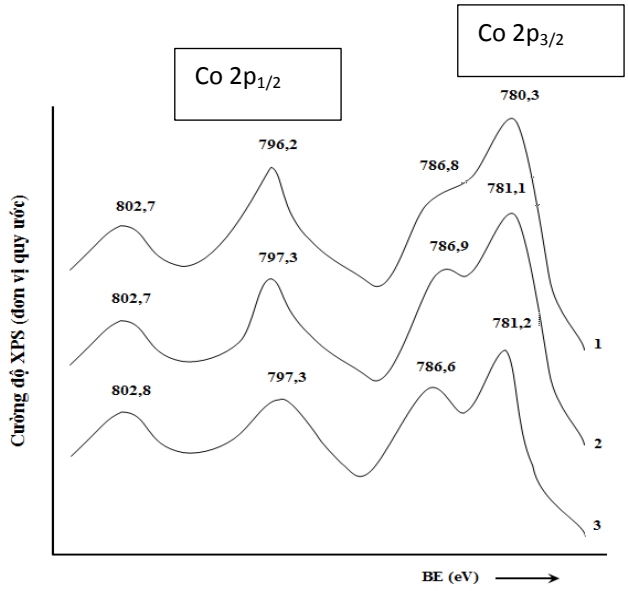
- Phổ XPS Co $2p_{1/2}$ cũng được tách thành 2 píc ứng với năng lượng liên kết tương ứng: 797,3 eV và 802,8 eV.



Hình 3.6. *Sự tách pic trong phổ XPS Co 2p của mẫu 9Co/AC.*

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

So sánh kết quả tách phổ XPS Co 2p của mẫu Co_3O_4 đơn chất [33] với các mẫu 5Co/AC và 9Co/AC được trình bày trên hình 3.7



Hình 3.7. *Phổ XPS phân giải mức Co 2p của (1)- Co_3O_4 đơn chất [43]; (2) - 5Co/AC và (3)- 9Co/AC.*

Kết quả so sánh cho thấy cả hai mẫu 5Co/AC và 9Co/AC đều xuất hiện píc XPS Co $2p_{1/2}$ và Co $2p_{3/2}$ có các giá trị năng lượng liên kết tương tự nhau. Như vậy, có thể kết luận rằng, coban oxit trên vật liệu Co/AC tồn tại ở dạng Co_3O_4 (gồm ion Co^{2+} và ion Co^{3+}). Kết quả phân tích này khá hợp lý bởi vì nhiều tài liệu nghiên cứu đã minh chứng rằng Co_3O_4 là dạng coban oxit dễ hình thành nhất và ổn định nhất. Như vậy, có thể khẳng định qui trình tổng hợp vật liệu được thực hiện trong luận án là khá ổn định luôn cho dạng tồn tại của Co là Co_3O_4.

Khi ở dạng oxit Co_3O_4, trong cấu trúc spinel của nó luôn chứa Co^{3+} và Co^{2+}, nhờ đó, khi hấp phụ hydrocarbon (RH), RH sẽ chuyển electron (e) của mình cho chất xúc tác, ví dụ:

$$RH + Co^{3+} \rightarrow Co^{2+} + RH^{+}_{hp}$$

$$Co^{2+} + O_2 \rightarrow Co^{3+} + O^{-}_{2,hp}$$

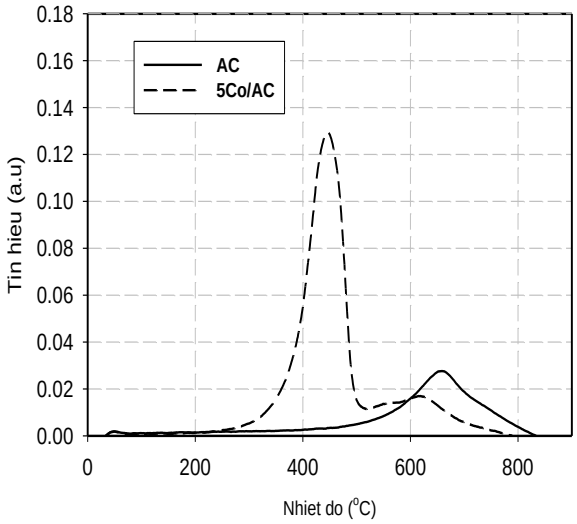
$$RH^{+}_{hp} + O^{-}_{2,hp} \rightarrow CO_2 + H_2O$$

3.1.4. Phương pháp TPR-H_2

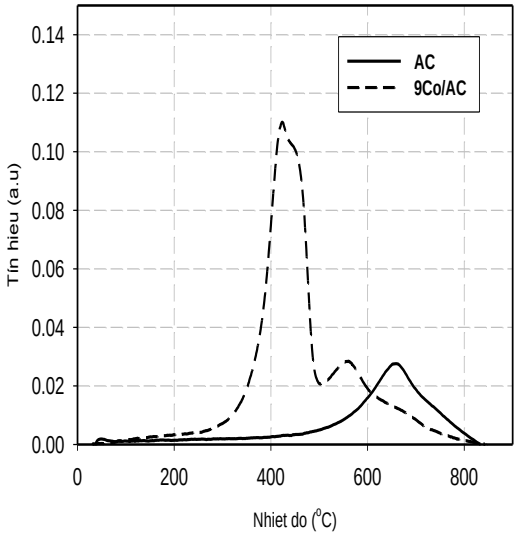
Để đánh giá tính chất khử của vật liệu Co/AC, quá trình khử hóa bởi H_2 theo chương trình nhiệt độ (TPR - H_2) được thực hiện trong khoảng nhiệt độ

từ 25°C đến 900°C. Để tiện so sánh với phổ XPS, TPR-H_2 cũng được thực hiện với 2 mẫu 5Co/AC và 9Co/AC.

Hình 3.8 giới thiệu giản đồ TPR - H_2 của than hoạt tính Trà Bắc AC và hai mẫu vật liệu 5Co/AC, 9Co/AC.



Hình 3.8a. *Giản đồ TPR - H_2 của AC và 5Co/AC*



Hình 3.8b. *Giản đồ TPR - H_2 của AC và 9Co/AC*

Từ hình 3.8 nhận thấy rằng:

- Giản đồ TPR - H_2 của than hoạt tính Trà Bắc AC 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, vì theo [34], trong vùng nhiệt độ này xảy ra quá trình metan hóa cacbon, theo phản ứng:

$$C + H_2 \rightarrow CH_4$$

- Giản đồ TPR - H_2 của mẫu 5Co/AC cho thấy khi coban oxit được đưa lên than hoạt tính 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.

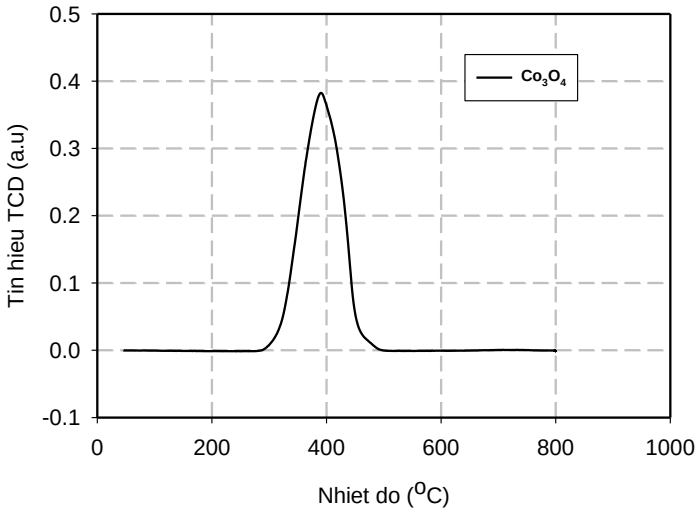
Mặt khác, trên giản đồ TPR - H_2 của mẫu 5Co/AC còn xuất hiện thêm một píc khử mới có cường độ khá lớn trong khoảng nhiệt độ 300 - 500°C ứng với nhiệt độ cực đại ở ~ 440°C, píc khử này được gán cho quá trình khử của Co_3O_4 về CoO và Co kim loại bởi tác nhân khử hóa H_2. Theo các tài liệu [23, 72, 76, 89, 91], quá trình khử Co_3O_4 bởi H_2 về CoO và Co kim loại xảy ra theo hai giai đoạn:

Giai đoạn 1: $Co_3O_4 + H_2 \rightarrow 3CoO + H_2O$

Giai đoạn 2: $CoO + H_2 \rightarrow Co + H_2O$

- Khi tăng hàm lượng Co đến 9,0%Co (giản đồ TPR - H_2 - hình 3.8b) vẫn quan sát thấy píc khử trong khoảng nhiệt độ 300 - 500°C (cực đại ~ 431°C), do vậy có thể xem rằng dạng tồn tại của coban oxit trên AC không bị thay đổi. Vai píc khử ở nhiệt độ cực đại 551,6^{o}C, tương tự như trường hợp ở mẫu 5Co/AC, được qui kết cho quá trình xảy ra trên bề mặt của AC.

Để khẳng định nhận xét trên, giản đồ TPR - H_2 của oxit coban Co_3O_4 cũng được xác định và kết quả được trình bày trên hình 3.9.



Hình 3.9. *Giản đồ TPR - H_2 của* coban oxit *Co_3O_4.*

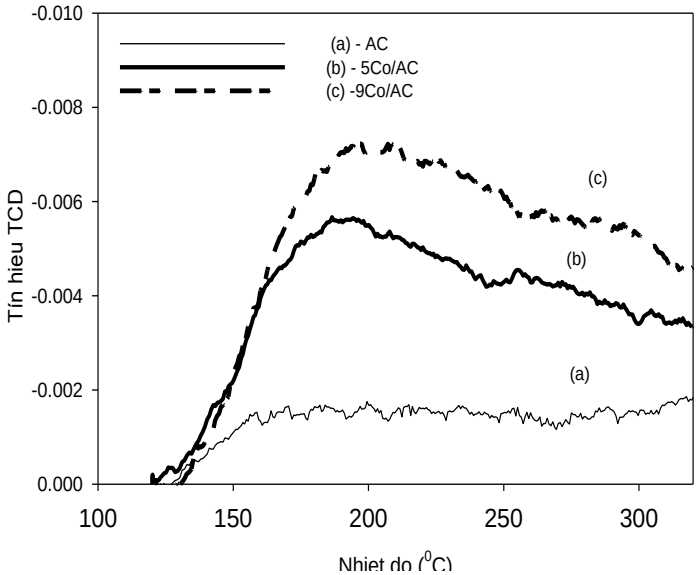
Từ giản đồ dễ nhận thấy một píc khử với cường độ mạnh trong khoảng nhiệt độ 384,7 - 426°C. Vùng nhiệt độ khử này được qui kết cho quá trình khử của Co_3O_4 bởi tác nhân khử hóa H_2.

Như vậy, giản đồ TPR - H_2 cũng khẳng định rằng, coban oxit trên than hoạt tính AC tồn tại chủ yếu dưới dạng Co_3O_4. Kết quả này phù hợp với kết quả thu được từ phổ XPS.

3.1.5. Phương pháp TPD - O_2.

Khả năng lưu giữ oxy pha khí trên bề mặt ảnh hưởng khá nhiều đến hoạt tính xúc tác của vật liệu. Để khảo sát khả năng lưu giữ oxy của vật liệu Co/AC, quá trình hấp phụ - khử hấp phụ oxy theo chương trình nhiệt độ (TPD - O_2) đã được thực hiện trên mẫu AC nguyên khai và hai mẫu Co/AC chứa lần lượt 5,0%Co và 9,0%Co.

Hình 3.10 trình bày giản đồ TPD - O_2 của các mẫu nghiên cứu trong khoảng nhiệt độ 120 - 325°C.



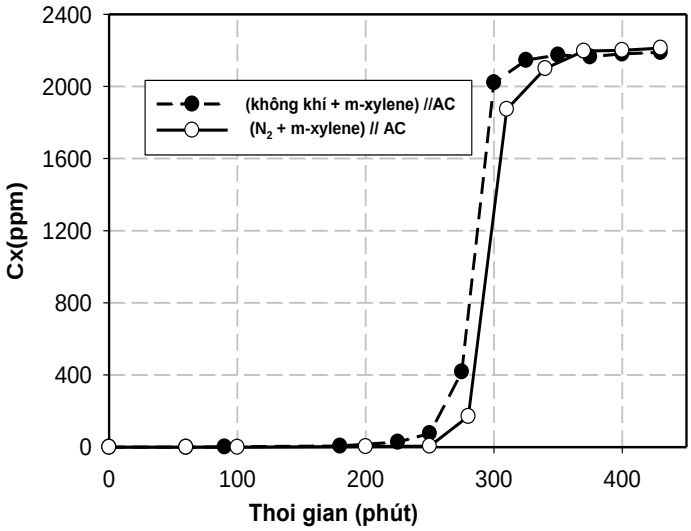
Hình 3.10. *Giản đồ TPD - O_2 của các mẫu (a) - AC, (b) - 5Co/AC và (c) - 9Co/AC.*

Từ hình 3.10 nhận thấy rằng:

- Đối với than hoạt tính AC: không quan sát thấy píc khử hấp phụ oxy ở vùng nhiệt độ thấp dưới 300°C. Điều này chứng tỏ khả năng hấp phụ oxy pha khí của AC ở vùng nhiệt độ này là không đáng kể.

- Đối với than hoạt tính AC chứa 5,0% Co và 9,0% Co: đều thấy xuất hiện một píc khử hấp phụ oxy có cường độ khá lớn trong khoảng nhiệt độ khảo sát ứng với cực đại 197,8^{o}C. Cường độ píc khử hấp phụ oxy tăng theo sự tăng hàm lượng Co từ 5,0% đến 9,0%Co. Điều đó chứng tỏ oxy pha khí đã được hấp phụ trên vật liệu Co/AC bởi các tâm hấp phụ oxit kim loại.

Để khẳng định thêm nhận định "O_2 pha khí không được ưu tiên hấp phụ trên AC" trong vùng nhiệt độ nghiên cứu, quá trình hấp phụ động *meta*-xylene trên AC được khảo sát trong hai trường hợp: (i) khí mang là N_2; và (ii) khí mang là không khí. Các điều kiện thực nghiệm khác giữ nguyên.



Hình 3.11. *Đường cong thoát của meta-xylene trên AC ở 180°C: (○)-khí mang N_2 và (●)- khí mang không khí.*

Từ đường cong thoát trên hình 3.11, dung lượng hấp phụ *meta*-xylene (q) được xác định bởi phương pháp của P.Le Cloirec [29] tương ứng là:

q = 1,31 mmol/g vật liệu, khi khí mang là N_2,

q = 1,28 mmol/g vật liệu khi khí mang là không khí.

Kết quả này cho thấy, khi thay khí mang N_2 bằng không khí, dung lượng hấp phụ *meta*-xylene của AC có giảm đi nhưng không đáng kể: từ 1,38

mmol/g xuống 1,28 mmol/g (giảm 2,3%). Điều đó cho thấy rằng, trong điều kiện thí nghiệm của luận án, than hoạt tính ưu tiên hấp phụ *meta*-xylene.

Tiểu kết:

- 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 than hoạt tính 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.

- Khảo sát quá trình hấp phụ trên AC của meta-xylene trong dòng N_2 và trong dòng không khí một lần nữa khẳng định sự hấp phụ của meta-xylene không bị cạnh tranh bởi oxy không khí.

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

Từ kết quả nghiên cứu hấp phụ động *meta*-xylene trên AC với khí mang N_2 và khí mang không khí cho thấy AC hấp phụ khá tốt *meta*-xylene.

Do vậy, phần này tiếp tục tìm hiểu sâu hơn về tính chất nhiệt động của sự hấp phụ *meta*-xylene trên than hoạt tính.

3.2.1. Hấp phụ động của meta-xylene trên than hoạt tính AC.

Để thực hiện nội dung này, quá trình hấp phụ động *meta*-xylene trên AC được thực hiện tại các nhiệt độ 100°C, 115°C, 135°C, 150°C, 165°C, 180°C và 220°C. Khí mang được sử dụng trong nghiên cứu này là N_2.

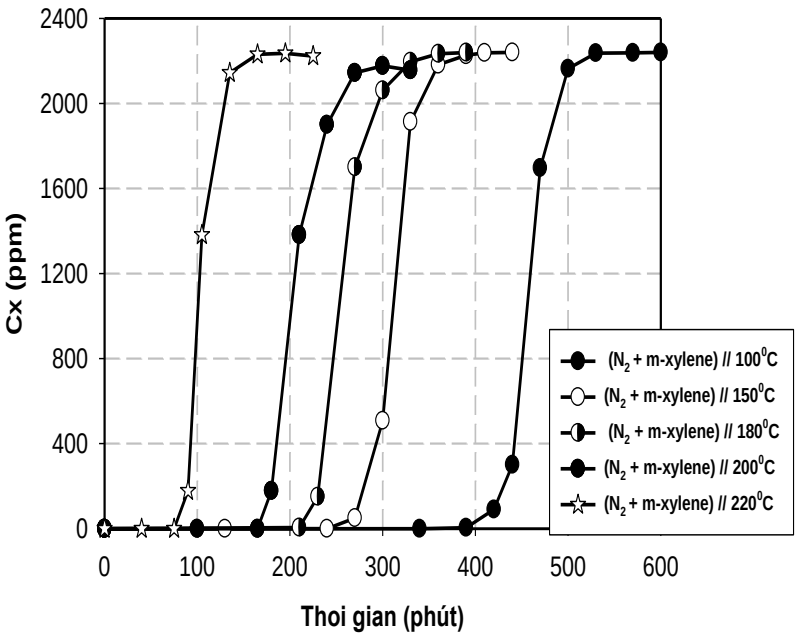
Hình 3.12 trình bày 5 đường cong thoát của quá trình hấp phụ *meta*-xylene trên AC ở 5 nhiệt độ tiêu biểu: 100°C, 150°C, 180°C, 200°C và 220°C. Kết quả cho thấy đường cong thoát có thể chia thành 3 giai đoạn:

- Giai đoạn I: *meta*-xylene bị hấp phụ hoàn toàn bởi AC. Nồng độ *meta*-xylene trong khí thoát ra khỏi cột hấp phụ bằng 0, vì vậy, đường cong thoát trong giai đoạn này là một đoạn thẳng nằm sát với trục hoành.

- Giai đoạn II: nồng độ *meta*-xylene tiến dần tới điểm thoát (thời điểm xuất hiện píc đặc trưng của *meta*-xylene trên sắc ký đồ). Sau đó, nồng độ *meta*-xylene trong khí thoát ra khỏi cột hấp phụ tăng nhanh theo thời gian hấp phụ và dần đạt tới nồng độ ban đầu C_o và tạo ra đường cong thoát có dạng hình chữ S.

- Giai đoạn III: quá trình hấp phụ đạt đến cân bằng, khi đó than hoạt tính không hấp phụ được *meta*-xylene nữa nên nồng độ *meta*-xylene trong khí thoát ra không thay đổi, luôn bằng nồng độ ban đầu C_o. Vì vậy, đường cong thoát trong giai đoạn này cũng là một đoạn thẳng nhưng nằm trên cao có tung độ $\approx C_o$.

Có thể thấy, vị trí của các đường cong thoát dịch chuyển dần về phía trái của trục hoành khi nhiệt độ hấp phụ tăng dần, tức là thời gian thoát cũng như thời gian bão hòa của sự hấp phụ *meta*-xylene sẽ nhanh hơn khi hấp phụ *meta*-xylene ở nhiệt độ cao. Điều này chứng tỏ dung lượng hấp phụ *meta*-xylene của than hoạt tính giảm khi nhiệt độ hấp phụ tăng.



Hình 3.12. *Đường cong thoát của meta-xylene trên AC ở điều kiện: 0,62g AC, W = 2,0 L/h, nhiệt độ 100 - 220°C.*

Bảng 3.2 trình bày dung lượng hấp phụ *meta*-xylene trên AC được xác định từ đường cong thoát tại các nhiệt độ khảo sát.

Bảng 3.2. *Dung lượng hấp phụ meta-xylene trên AC tại các nhiệt độ hấp phụ 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) [38], có thể xác định được nhiệt hấp phụ ΔH.

$$q = q_o.e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (3.1)$$

Trong đó: *q: dung lượng hấp phụ (mmol/g hay mg/g).*

ΔH: nhiệt hấp phụ (kJ/mol, kcal/mol).

R: hằng số khí, R = 8,314 (J/mol.K.)

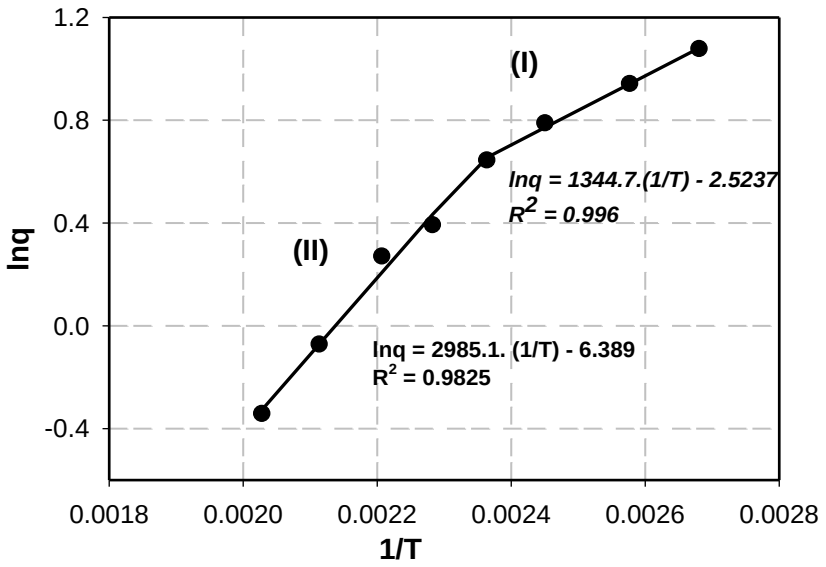
T: nhiệt độ hấp phụ, K.

q_o: hằng số, tỉ lệ với số tâm hấp phụ.

Từ biểu thức (3.1) có thể nhận được biểu thức (3.2):

$$\ln q = -\frac{\Delta H}{RT} + \ln q_o' \quad (3.2)$$

Từ số liệu thực nghiệm thiết lập mối quan hệ "lnq - 1/T" như được trình bày trên hình 3.13.



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

Từ hình 3.13 dễ nhận thấy rằng, quan hệ "lnq - 1/T" trong khoảng nhiệt độ khảo sát (100 - 220°C) 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 khoảng nhiệt độ thấp hơn, từ 100 - 150°C, ứng với đoạn tuyến tính (I), có nhiệt hấp phụ:

$$\Delta H = - 1344,7 \times 8,314 = - 11180 \text{ J/mol} \sim - 11,18 \text{ kJ/mol}$$

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

$$\Delta H = - 2985,1 \times 8,314 = - 24818 \text{ J/mol} \sim - 24,82 \text{ kJ/mol}.$$

Vậy có thể lý giải quá trình hấp phụ *meta*-xylene trên than hoạt tính như thế nào?. Luận án trên cơ sở phân tích tính chất của AC và *meta*-xylene đề xuất một giả thiết như sau:

Than hoạt tính được sử dụng trong luận án là than Trà Bắc. Theo tác giả Lê Văn Khu và cộng sự [6], bản chất hóa học của bề mặt than hoạt tính Trà Bắc được xác định bằng chuẩn độ Boehm. Kết quả nghiên cứu của họ chỉ ra rằng than hoạt tính Trà Bắc chứa không nhiều nhóm chức bề mặt: số lượng nhóm axit tổng là 0,160 mmol/g (gồm các nhóm cacboxyl, lacton), số lượng nhóm chức bazơ tổng là 0,480 mmol/g.

Phân tử *meta*-xylene không phân cực nên các nhóm chức bề mặt của than hoạt tính Trà Bắc 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 với hệ thống electron π giải tỏa của AC. Thuật ngữ tương tác xếp chồng π-π đã được đề cập đến bởi Sharma và đồng tác giả [93] khi giải thích tương tác giữa graphen và các tác nhân gây ô nhiễm nguồn nước. Yanhui Li và đồng tác giả [94] khi nghiên cứu khả năng hấp phụ thuốc nhuộm xanh methylene của carbon hoạt tính, graphen oxit và ống carbon nano cũng giải thích tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ là tương tác xếp chồng π-π. Ở trong nước, gần đây, tác giả Hà Quang Ánh [1] cũng sử dụng tương tác này khi lý giải lực hấp phụ giữa thuốc nhuộm hoạt tính RR 195 và bề mặt graphen.

Vùng hấp phụ (I) có thể qui kết cho sự hấp phụ *meta*-xylene (X) ở bề mặt ngoài của than hoạt tính. 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 kém âm hơn (ΔH = -11,18 kJ/mol).

Vùng hấp phụ (II) được qui kết cho sự hấp phụ của *meta*-xylene trong các vi mao quản của than hoạt tính. Khi *meta*-xylene được khuếch tán vào trong các vi mao quản, tương tác xếp chồng π-π giữa phần aromatic của *meta*-xylene và hệ thống electron π chuyển vị của AC được 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 (ΔH = - 24,82 kJ/mol). Và chỉ sự hấp phụ của *meta*-xylene trong vùng này mới dẫn đến những biến đổi hóa học khi có mặt chất xúc tác và các tác nhân oxy hấp phụ $O_{2,hp}$.

$$(AC\text{-}X)_{hp} + O_{2,\,hp} \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (3.3)$$

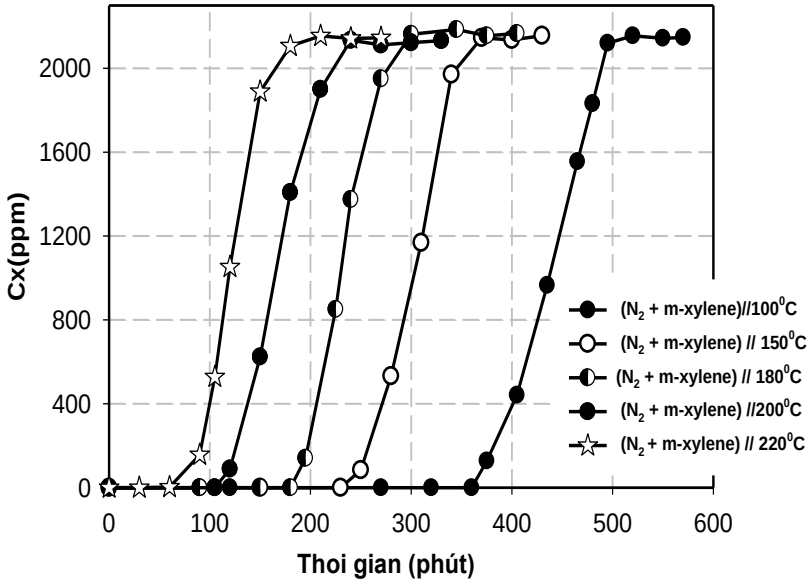
Do đó, trong luận án sự hấp phụ của *meta*-xylene trong các vi mao quản của than hoạt tính (vùng hấp phụ II) được gọi là hấp phụ "hoạt động".

3.2.2. Hấp phụ động của meta-xylene trên Co /AC

Một câu hỏi tiếp được đặt ra ở đây là "sự có mặt Co_3O_4 ảnh hưởng như thế nào đến đặc trưng hấp phụ *meta*-xylene trên AC ?". Câu hỏi này sẽ được làm rõ hơn khi tiến hành quá trình hấp phụ động *meta*-xylene trên vật liệu Co/AC.

Hình 3.14 trình bày đường cong thoát của *meta*-xylene trong chế độ hấp phụ động trên vật liệu 5Co/AC. Có thể nhận thấy, tương tự như quá trình hấp phụ *meta*-xylene trên AC, vị trí của các đường cong thoát dịch chuyển dần về

phía trái của trục hoành khi nhiệt độ hấp phụ tăng, tức là dung lượng hấp phụ giảm với sự tăng nhiệt độ hấp phụ.



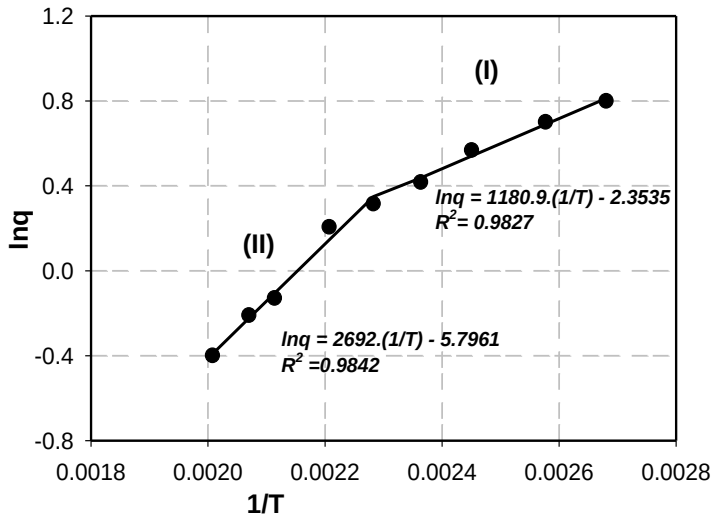
Hình 3.14. *Đường cong thoát của meta-xylene trong chế độ hấp phụ động; Điều kiện: 0,62g 5Co/AC, W = 2,0 L/h, C_o = 2223 ppm.*

Từ hình 3.14 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/AC tại các nhiệt độ khác nhau*

Nhiệt độ hấp phụ (^oC)	***Dung lượng hấp phụ - q (mmol/g)***	***Nhiệt độ hấp phụ (^oC)***	***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 được trình bày trên hình 3.15.



Hình 3.15. *Quan hệ tuyến tính lnq theo 1/T của sự hấp phụ meta-xylene trên mẫu 5Co/AC*

Dễ nhận thấy rằng, quan hệ "lnq - 1/T" trong khoảng nhiệt độ khảo sát cũng có hai đoạn gấp khúc (2 đoạn thẳng tuyến tính) ứng với hai vùng hấp phụ có nhiệt hấp phụ khác nhau:

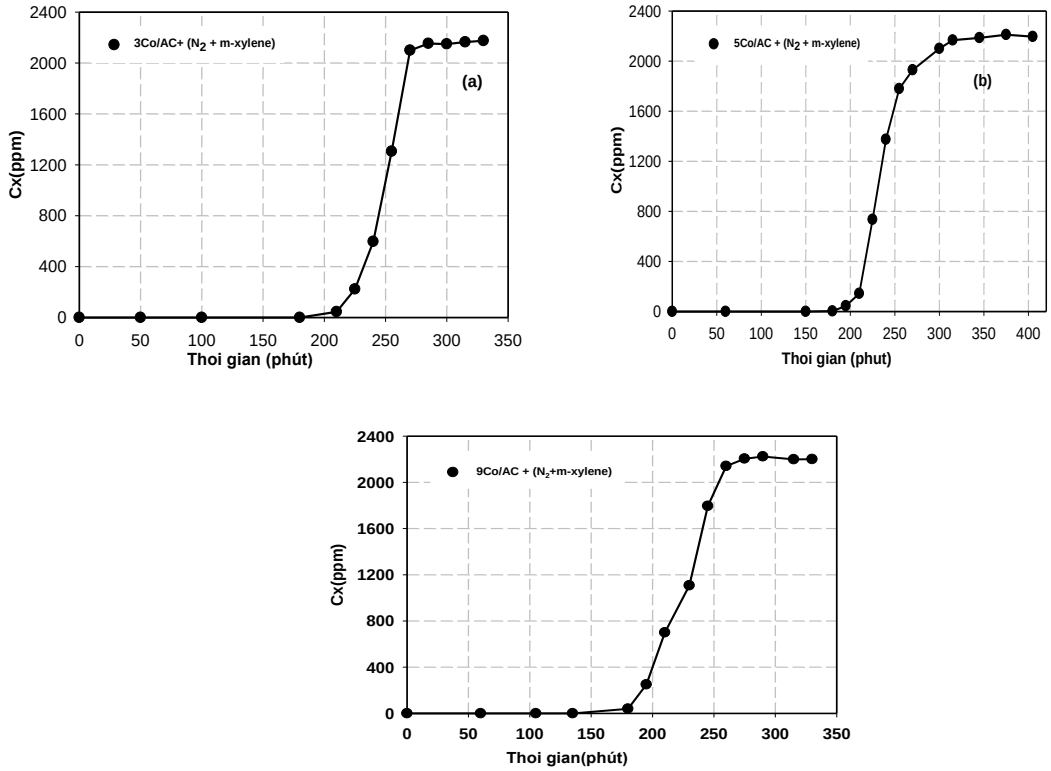
- Vùng hấp phụ (I) ứng với khoảng nhiệt độ 100 - 150°C có nhiệt hấp phụ ΔH = - 9,82 kJ/mol.

- Vùng hấp phụ (II) ứng với khoảng nhiệt độ 165 - 220°C có nhiệt hấp phụ ΔH = - 22,38 kJ/mol.

Mặc dù, sự có mặt của coban oxit có làm giảm nhẹ dung lượng hấp phụ *meta*-xylene của than hoạt tính: giảm từ 1,31 mmol/g đối với chất hấp phụ AC xuống 1,23 mmol/g đối với chất hấp phụ 5Co/AC (sự giảm này có thể là do một số tâm hấp phụ bị che phủ bởi coban oxit) 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 Co_3O_4 không ảnh hưởng nhiều đến bản chất hấp phụ của *meta*-xylene trên AC.

Để khẳng định thêm kết luận này, ảnh hưởng của hàm lượng Co đến dung lượng hấp phụ *meta*-xylene trên mẫu Co/AC tiếp tục được khảo sát.

Các hình 3.16 (a, b, c) trình bày đường cong thoát của *meta*-xylene trên các mẫu 3Co/AC, 5Co/AC và 9Co/AC.



Hình 3.16. *Đường cong thoát của meta-xylene trên (a) - 3Co/AC, (b) - 5Co/AC và (c) - 9Co/AC. Điều kiện: 0,62g xúc tác, W = 2,0 L/h, khí mang là N_2, C_o = 2223 ppm.*

Từ các hình 3.16 (a, b, c), dung lượng hấp phụ *meta*-xylene của 3 vật liệu nghiên cứu được xác định và được trình bày trong bảng 3.4

Bảng 3.4. *Dung lượng hấp phụ meta-xylene trên các vật liệu Co/AC*

Mẫu	3Co/AC	5Co/AC	9Co/AC
q (mmol/g)	1,25	1,23	1,21

Có thể thấy dung lượng hấp phụ *meta*-xylene trên vật liệu Co/AC thay đổi không đáng kể khi thay đổi hàm lượng Co từ 3,0% đến 9,0%.

Tiểu kết:

- 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, 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 phân tử hữu cơ (meta-xylene) với bề mặt ngoài của than hoạt tính bởi lực phân tán hoặc lực Van der waals.

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

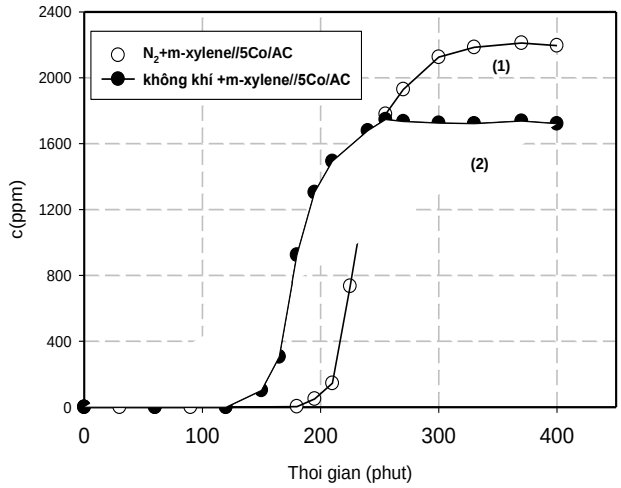
- Sự có mặt của các tâm oxit Co_3O_4 trên AC ảnh hưởng không đáng kể đến tính chất hấp phụ cũng như dung lượng hấp phụ meta-xylene của than hoạt tính.

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

Tâm xúc tác của quá trình oxi hóa xúc tác *meta*-xylene trên vật liệu Co/AC cũng được đánh giá qua đường cong thoát. Đường cong thoát này được xây dựng từ mối quan hệ giữa nồng độ (C_f) của *meta*-xylene thoát ra khỏi reactor (chứa vật liệu Co/AC) theo thời gian. Nếu chỉ xảy ra quá trình hấp phụ đơn thuần thì tại trạng thái ổn định, nồng độ thoát (C_f) luôn xấp xỉ nồng độ ban đầu của nó (C_o). Nếu quá trình hấp phụ và quá trình oxi hóa xảy ra đồng thời thì tại trạng thái ổn định, nồng độ *meta*-xylene (C_f) luôn nhỏ hơn nồng độ ban đầu của nó.

Trên hình 3.17 trình bày đường cong thoát của *meta*-xylene trên vật liệu than hoạt tính AC chứa 5,0% Co (kí hiệu mẫu là 5Co/AC) ở 180°C trong hai trường hợp: (i) khí mang là N_2 và (ii) khí mang là không khí.



Hình 3.17. *Đường cong thoát của meta-xylene trên 5Co/AC ở 180°C trong hai trường hợp (1)- khí mang là N_2.(2)- khí mang là không khí*

Từ hình 3.17 nhận thấy rằng:

- Khi sử dụng khí mang là N_2 tại thời điểm t = 180 phút, *meta*-xylene bắt đầu thoát ra khỏi reactor. 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 (nồng độ ban đầu C_o = 2223 ppm). Điều này có nghĩa là, mặc dù than hoạt tính có chứa coban oxit nhưng không có oxy 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 (chứa 20% O_2) đường cong thoát cũng có dạng tương tự trường hợp phân tích ở trên. Tuy nhiên, tại trạng thái ổn định (sau 255 phút), nồng độ *meta*-xylene thoát ra khỏi reactor ($C_f \approx$ 1709ppm) thấp hơn nồng độ cân bằng trong pha hơi của nó (nồng độ ban đầu C_o = 2223 ppm). Như vậy, đã có quá trình chuyển hóa *meta*-xylene trên vật liệu 5Co/AC hay nói cách khác 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:

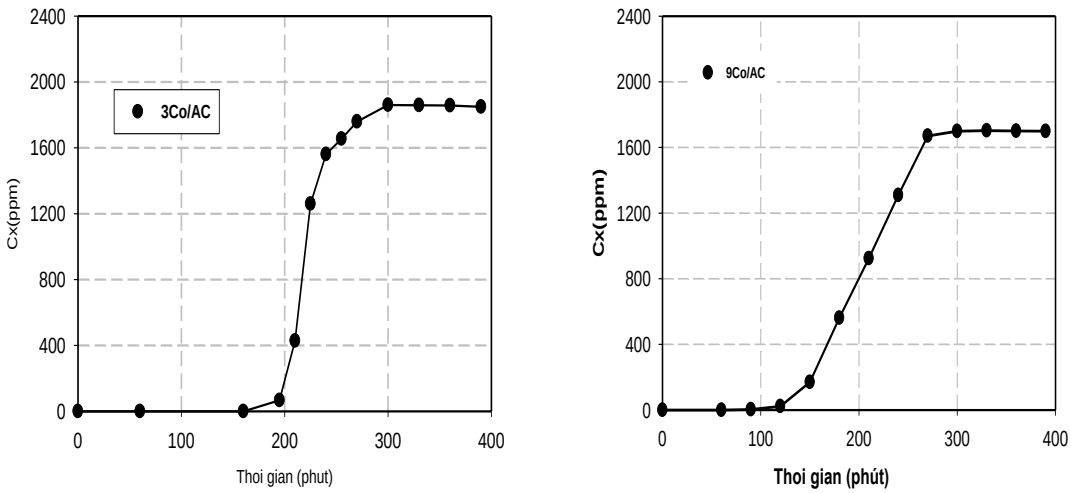
$$\alpha(\%) = \frac{C_o - C_f}{C_o} x100(\%) = \frac{2223-1709}{2223}.100\% = 23,12\%$$

Theo thời gian lưu đã tính mục 2.1.3 (trang 42) 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

Để đánh giá hàm lượng Co ảnh hưởng như thế nào đến hoạt tính xúc tác trong phản ứng oxi hóa *meta*-xylene, quá trình oxi hóa *meta*-xylene trên hai vật liệu còn lại ứng với 3,0 và 9,0 %Co tiếp tục được thực hiện. Điều kiện thực nghiệm cũng tương tự như với mẫu 5Co/AC.

Hình 3.18 (a, b) là đường cong thoát *meta*-xylene trên 2 vật liệu nghiên cứu.



Hình 3.18. *Đường cong thoát của meta-xylene ở 180°C trên mẫu (a) - 3Co/AC và (b) - 9Co/AC.*

Từ hai đường cong thoát của *meta*-xylene trên vật liệu Co/AC, nồng độ của *meta*-xylene tại trạng thái ổn định tương ứng đối với hai mẫu nghiên cứu được xác định là: $C_f^{3Co/AC} = 1837$ ppm, và $C_f^{9Co/AC} = 1720$ ppm

Như vậy, độ chuyển hóa do phản ứng oxi hóa *meta*-xylene với oxy không khí:

$$\alpha(\%)_{3Co/AC} = \frac{C_o - C_f^{3Co/AC}}{C_o} * 100 = 17,36\%$$

$$\alpha(\%)_{9Co/AC} = \frac{C_o - C_f^{9Co/AC}}{C_o} * 100 = 22,62\%$$

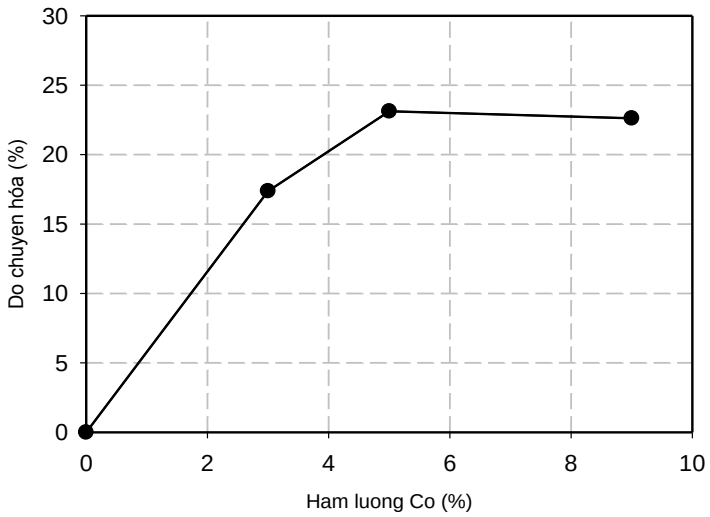
Trong đó, α (%): độ chuyển hóa của meta-xylene.

C_o: nồng độ ban đầu của meta-xylene (C_o= 2223 ppm).

$C_f^{3Co/AC}$*: nồng độ cuối của meta-xylene sau khi ra khỏi reactor đạt giá trị ổn định (nồng độ thoát ổn định) đối với vật liệu 3Co/AC.*

C_f^{9CoAC}*: nồng độ cuối của meta-xylene sau khi ra khỏi reactor đạt giá trị ổn định (nồng độ thoát ổn định) đối với vật liệu 9Co/AC.*

Hình 3.19 trình bày sự phụ thuộc của độ chuyển hóa *meta*-xylene α (%) vào hàm lượng coban trên vật liệu Co/AC.



Hình 3.19. *Quan hệ giữa độ chuyển hóa α (%) và hàm lượng coban (3,0%, 5,0%, 9,0%Co) trên mẫu Co/AC.*

Từ hình 3.19 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

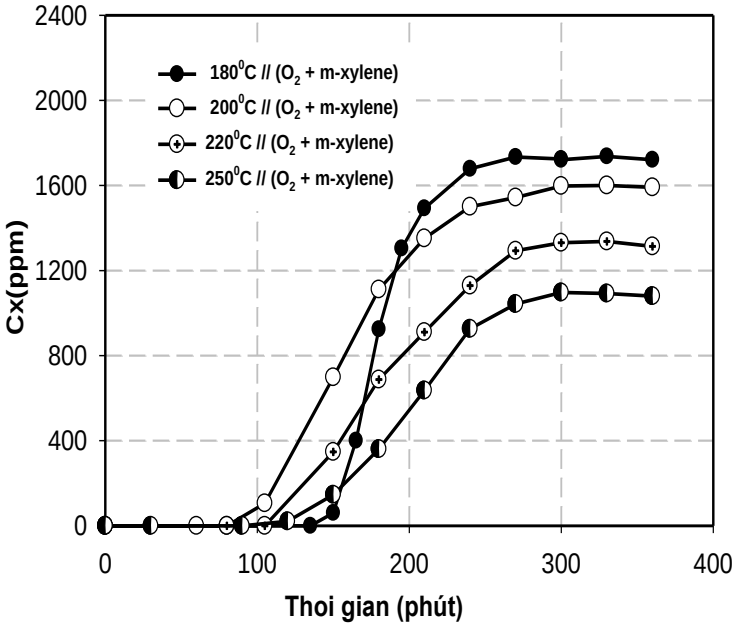
do các tâm xúc tác hoạt tính nhất nằm trong các vi mao quản, sự tăng thêm hàm lượng Co đến 9,0% chỉ dẫn đến sự hình thành các cụm coban oxit có kích thước lớn nằm ở bề mặt ngoài của than hoạt tính như đã được xác định bởi ảnh TEM. Những cụm oxit có kích thước lớn này không có hoặc có hoạt tính xúc tác 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.

Nhiệt độ cũng là yếu tố ảnh hưởng mạnh đến độ chuyển hóa *meta*-xylene trên vật liệu Co/AC. Ảnh hưởng này cũng được thấy rõ qua đường cong thoát của *meta*-xylene.

Hình 3.20 trình bày đường cong thoát của *meta*-xylene trên vật liệu 5Co/AC ở 4 nhiệt độ khác nhau: 180°C, 200°C, 220°C và 250°C.



Hình 3.20. *Đường cong thoát meta-xylene trên vật liệu 5Co/AC ở 4 nhiệt độ khác nhau 180°C, 200°C, 220°C và 250°C.*

Kết quả tính toán độ chuyển hóa của *meta*-xylene trên vật liệu 5Co/AC ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày trong bảng 3.5.

Bảng 3.5. *Độ chuyển hóa meta-xylene tại các nhiệt độ khác nhau*

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

Tốc độ của phản ứng có thể được xác định dựa vào độ chuyển hóa theo biểu thức (3.4) [4]:

$$r = \frac{W}{22,4}.\frac{273}{t+273}.\frac{P_X}{P_{kq}}.\frac{\alpha}{m}.10^3 (mmol.g^{-1}.h^{-1}) \qquad (3.4)$$

Trong đó:

W – lưu lượng dòng khí (không khí + meta-xylene), (W = 2,0 L/h, được sử dụng trong luận án này).

t – nhiệt độ phản ứng.

P_{kq} - áp suất khí quyển (760 mmHg).

P_X: áp suất hơi bão hòa meta-xylene tại 0^oC (P_X = 1,69 mmHg)

m - khối lượng vật liệu Co/AC (m = 0,62g)

α(%) : độ chuyển hóa meta-xylene.

Như vậy, độ chuyển hóa *meta*-xylene và tốc độ phản ứng ứng oxi hóa *meta*-xylene trên vật liệu Co/AC 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 bởi oxy không khí ngay ở nhiệt độ dưới 200^oC. 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 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

Phản ứng xúc tác dị thể xảy ra trên bề mặt vật liệu rắn bao gồm các giai đoạn:

- Khuếch tán các chất tham gia phản ứng đến bề mặt chất xúc tác.
- Các chất tham gia phản ứng khuếch tán vào bên trong các mao quản của chất xúc tác.
- Hấp phụ hóa học trên các tâm xúc tác.
- Phản ứng hóa học xảy ra trên bề mặt chất xúc tác.
- Khử hấp phụ sản phẩm ra khỏi bề mặt chất xúc tác.
- Khuếch tán sản phẩm vào trong dung dịch.

Trong số các giai đoạn trên, giai đoạn nào chậm nhất sẽ quyết định tốc độ phản ứng của cả quá trình. Dựa vào cơ sở này, có thể chia các miền phản ứng như sau:

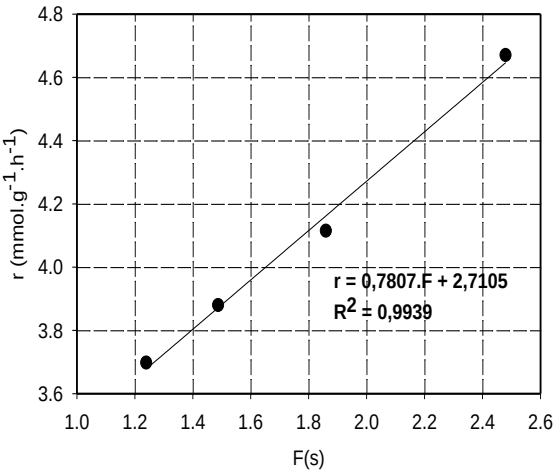
- "Miền khuếch tán": đó là trường hợp khi khuếch tán là giai đoạn chậm nhất và tốc độ khuếch tán quyết định tốc độ của cả quá trình.
- "Miền động học": đó là trường hợp phản ứng hóa học trên bề mặt chất xúc tác là giai đoạn chậm nhất và tốc độ của quá trình này sẽ quyết định tốc độ của cả quá trình.

- "Miền quá độ": khi tốc độ của quá trình khuếch tán và tốc độ của phản ứng hóa học trên bề mặt chất xúc tác bằng nhau thì miền phản ứng được gọi là "miền quá độ". Đối với nghiên cứu động học, điều quan trọng là phản ứng được thực hiện trong 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 [37]. 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. Hay nói cách khác, trong miền động học, tốc độ phản ứng là một hàm tuyến tính của F. Về mặt thực nghiệm, để thay đổi giá trị của F hoặc VHSV, có thể giữ nguyên khối lượng chất xúc tác m 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 3.6.

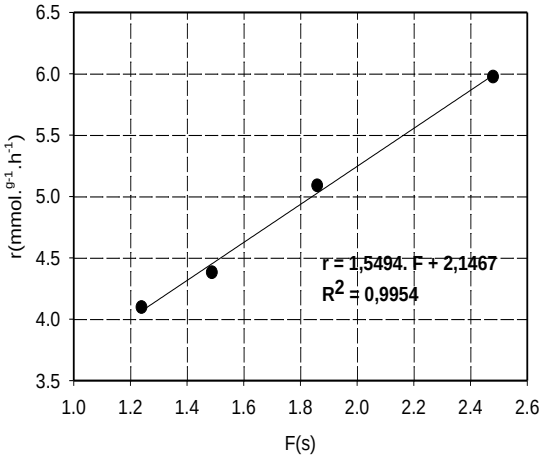
Bảng 3.6. *Sự biến thiên tốc độ phản ứng theo lưu lượng dòng khí tại ba nhiệt độ nghiên cứu*

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

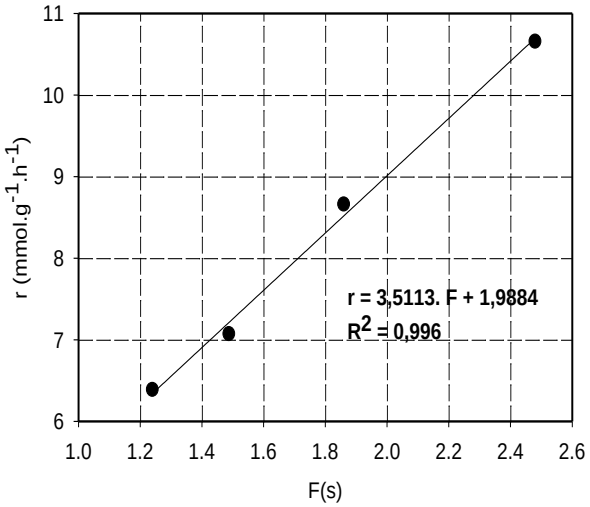
Từ bảng 3.6 có thể xây dựng mối quan hệ giữa tốc độ phản ứng (r) của *meta*-xylene với oxy theo thời gian lưu F (s) của *meta*-xylene và oxy trên mẫu 5Co/AC (hình 3.21, hình 3.22 và hình 3.23).



Hình 3.21. *Quan hệ tuyến tính giữa r và F (s) tại 180°C*



Hình 3.22. *Quan hệ tuyến tính giữa r và F (s) tại 200°C*



Hình 3.23. *Quan hệ tuyến tính giữa r và F (s) tại 235°C*

Từ các hình 3.21, hình 3.22 và hình 3.23 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 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 nghiệm 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.

3.4.2. Đề xuất cơ chế phản ứng

Từ những phân tích về các kết quả đặc trưng vật liệu và tính chất hấp phụ trong mục 3.1 và mục 3.2 có thể thấy rằng: *meta*-xylene và O_2 hấp phụ không cạnh tranh nhau mà ưu tiên trên hai loại tâm khác nhau của vật liệu 5Co/AC tạo ra các phức bề mặt hoạt hóa.

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:

$$r = k_4.\theta_{phuc} \qquad (3.9)$$

Trong đó, k_4 là hằng số tốc độ của giai đoạn 4 (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 5Co/AC bị hấp phụ bởi oxy).

Từ (3.7), ta lại có:

$$\theta_{phuc} = K_3.\theta_{O2}.\theta_X \qquad (3.10)$$

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

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

$$\theta_X = q_o \frac{K_X.P_X}{1 + K_X.P_X} \qquad (3.11)$$

(Với $K_X = \frac{k_1}{k_{-1}}$)

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

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

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:

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

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:

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

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

Như đã chỉ ra ở trên rằng tùy theo áp suất cân bằng P_X mà bậc phản ứng sẽ biến đổi từ 0 đến 1 tương ứng với giá trị lớn nhất và giá trị nhỏ nhất của áp suất *meta*-xylene. Do đó, phương trình tốc độ của phản ứng còn có thể viết

dưới dạng $$r = k_{bk}.P_X^n \quad (3.16)$$

Với n là bậc phản ứng, n = 0 → 1

Từ phương trình (3.16) bậc phản ứng thực nghiệm được xác định như sau:

$$\ln r = \ln k_{bk} + n \ln P_X \quad (3.17)$$

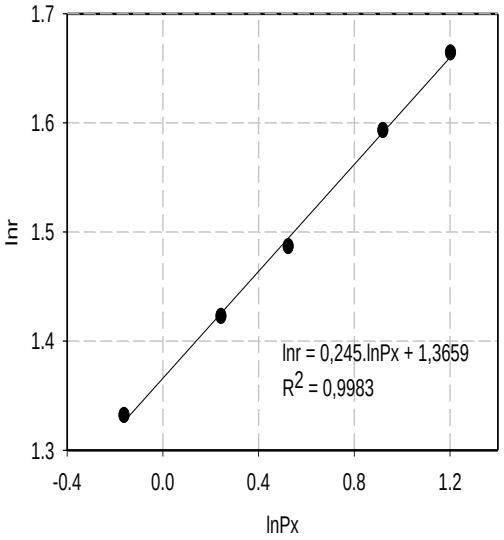
Thực hiện các thí nghiệm oxi hóa *meta*-xylene trên vật liệu 5Co/AC với các áp suất riêng phần *meta*-xylene (P_x) khác nhau, xác định tốc độ phản ứng r và thiết lập biểu đồ "lnr - lnP_X".

Các số liệu thực nghiệm về tốc độ phản ứng r ở năm áp suất riêng phần khác nhau 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 3.7.

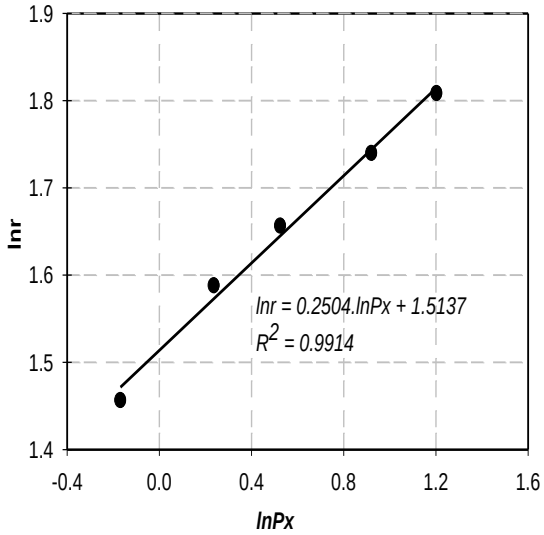
Bảng 3.7. ***Quan hệ giữa tốc độ phản ứng r và áp suất P_x***

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

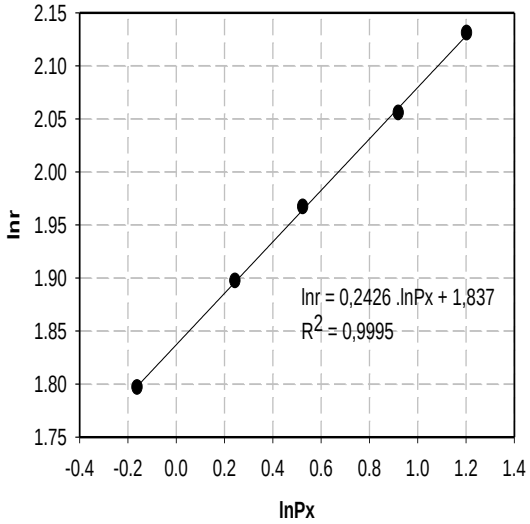
Từ kết quả ở bảng 3.7 xây dựng quan hệ "lnr-lnP_X". Kết quả được trình bày trên hình 3.24, hình 3.25, hình 3.26 và hình 3.27.



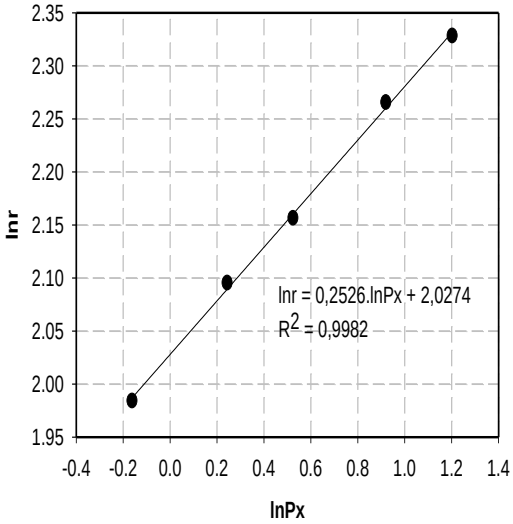
Hình 3.24. *Quan hệ tuyến tính "lnr - lnP_X" ở 180°C.*



Hình 3.25. *Quan hệ tuyến tính "lnr - lnP_X" ở 200°C.*



Hình 3.26. *Quan hệ tuyến tính "lnr - lnP_X" ở 220°C*



Hình 3.27. *Quan hệ tuyến tính "lnr - lnP_X" ở 235°C*

Trên hình 3.24, hình 3.25, hình 3.26 và hình 3.27 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 3.8.

Bảng 3.8. *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
ln k_{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 bằng oxy không khí trên vật liệu 5Co/AC 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 trong khoảng thời gian t_x và (ii), oxi hóa lượng *meta*-xylene bị hấp phụ.

3.5.1. Kỹ thuật hấp phụ/xúc tác

Hình 3.28 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).

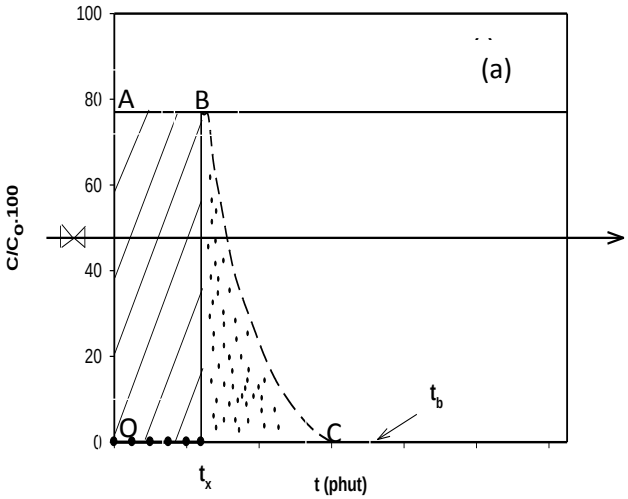
- Ngừng cấp dòng khí. Kết quả nhận được là một cột hấp phụ *meta*-xylene ABCO (biểu diễn bởi đường gạch chéo và chấm chấm, hình 3.28a).

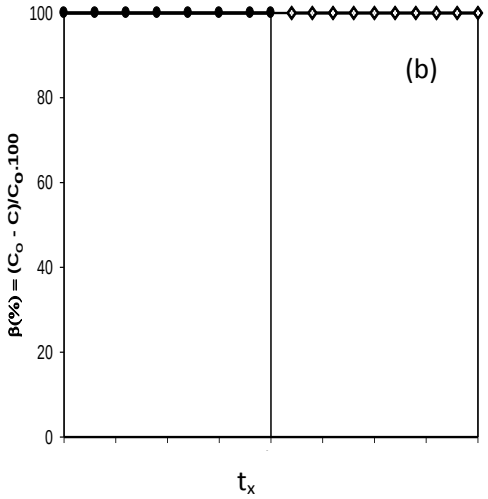
- Sau đó, không khí được thổi qua phần đã hấp phụ để oxi hóa.

Hình 3.28b là mô hình biểu diễn hiệu suất oxi hóa xúc tác phần *meta*-xylene đã hấp phụ trên than hoạt tính.

Vấn đề là cần 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 thời 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.





Hình 3.28a. Mô hình mô tả sự hấp phụ trong dòng khí (không khí + *meta*-xylene) trong khoảng thời gian t_x.

Hình 3.28 b. Hiệu suất oxi hóa xúc tác phần *meta*-xylene đã hấp phụ trên AC sau thời gian t_x.

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

Thực nghiệm được tiến hành như sau:

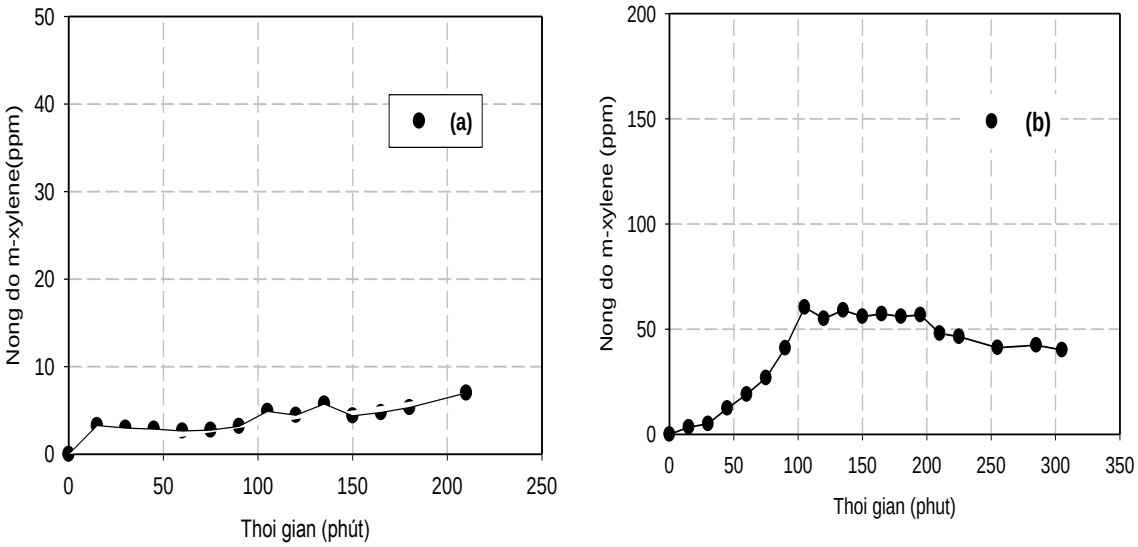
Vì kết quả xây dựng đường cong thoát của *meta*-xylene trên 5Co/AC ở trên cho thời gian t_b = 150 phút nên thời gian t_x được chọn là 100 phút và 120 phút

- 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 vật liệu. Kết quả được trình bày trên các hình 3.29.



Hình 3.29. 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).

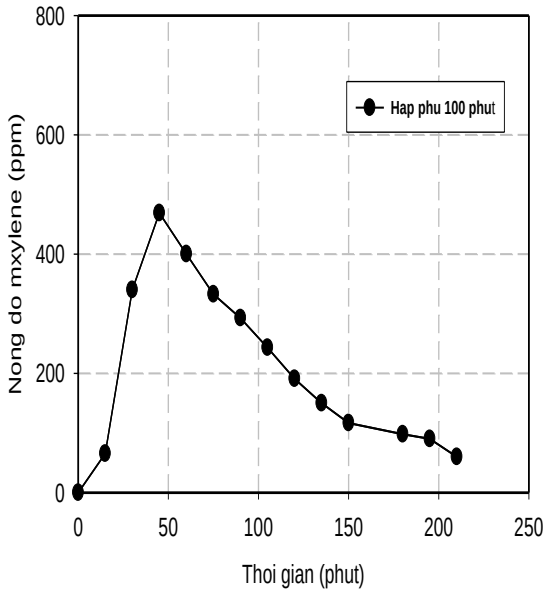
S- diện tích giới hạn bởi đường khử hấp phụ và trục hoành (biểu thị thời gian) được tính theo phần mềm origin.

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

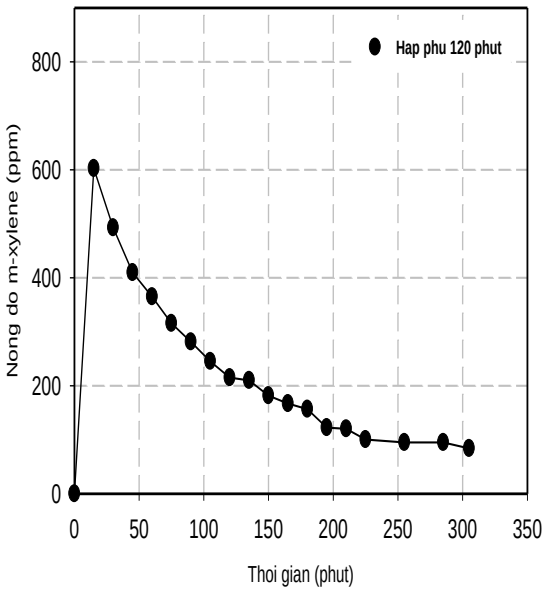
Lượng *meta*-xylene còn lại sau giai đoạn oxi hóa trong trường hợp t_x = 100 phút là [X] = 0,0076 mmol/g và t_x = 120 phút là: [X] = 0,0303 mmol/g.

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 3.30 và hình 3.31 mô tả đường khử hấp phụ của *meta*-xylene.



Hình 3.30. *Meta-xylene bị khử hấp phụ (hấp phụ t_x = 100 phút ở 180°C).*



Hình 3.31. *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 3.9.

Bảng 3.9. Lượng meta-xylene bị hấp phụ sau thời gian t_x

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%. Kết quả này dẫn đến thời gian t_x 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 hai giai đoạn ngắn hơn so với kỹ thuật oxi hóa dòng liên tục.

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

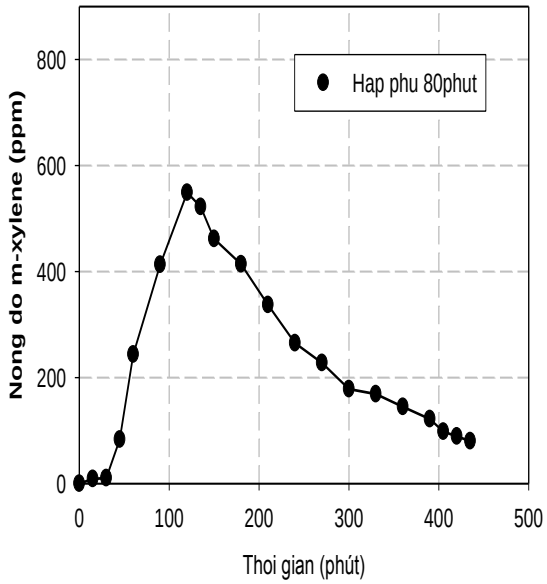
Thực nghiệm khảo sát thời gian hấp phụ t_x ở 200°C cũng được tiến hành tương tự như ở 180°C.

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.

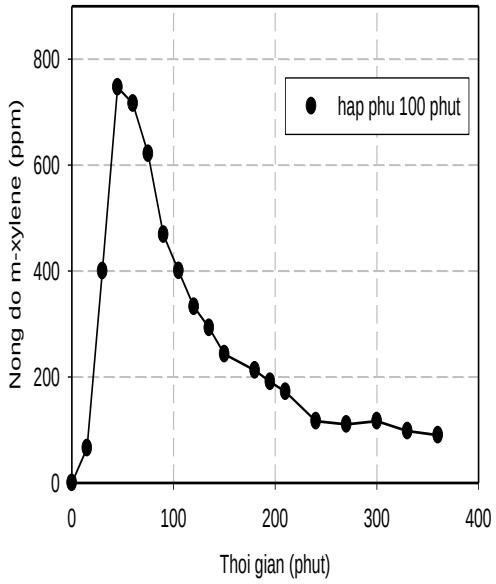
Lượng *meta*-xylene bị hấp phụ sau thời gian t_x = 80 phút và t_x = 100 phút ở 200°C cũng được xác định dựa vào quan hệ nồng độ *meta*-xylene bị khử hấp phụ theo thời gian (hình 3.32 và hình 3.33). Kết quả thu được là:

(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.

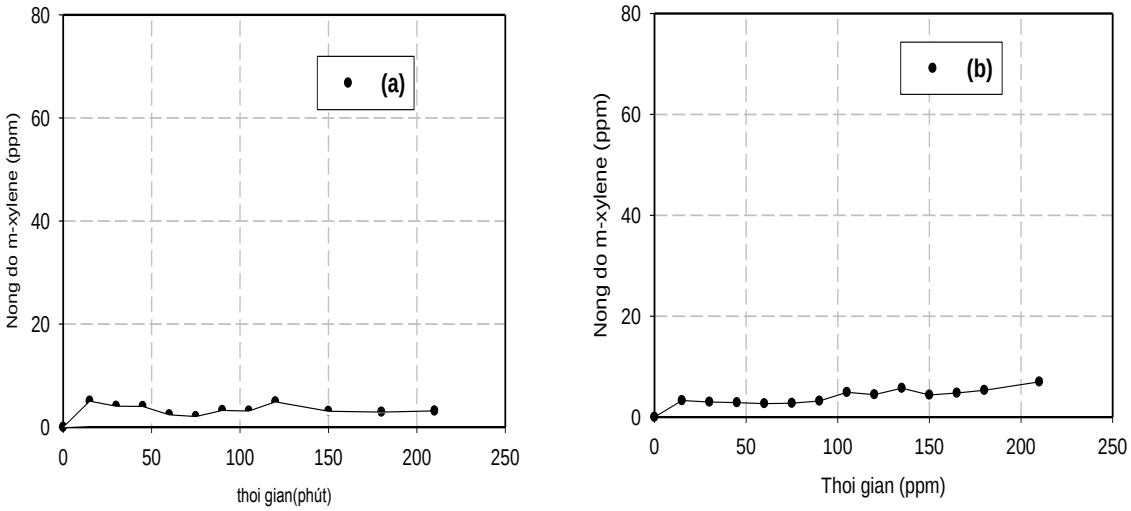


Hình 3.32. *Meta-xylene bị khử hấp phụ (t_x = 80 phút)*



Hình 3.33. *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 3.34).



Hình 3.34. *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)

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.

3.5.2. 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:

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

Vì tốc độ của nó có thể biểu diễn như sau:

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

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

$[X]_{hp}$ và $[O_2]_{hp}$ lần lượt là lượng meta-xylene và oxy bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu 5Co/AC.

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

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

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:

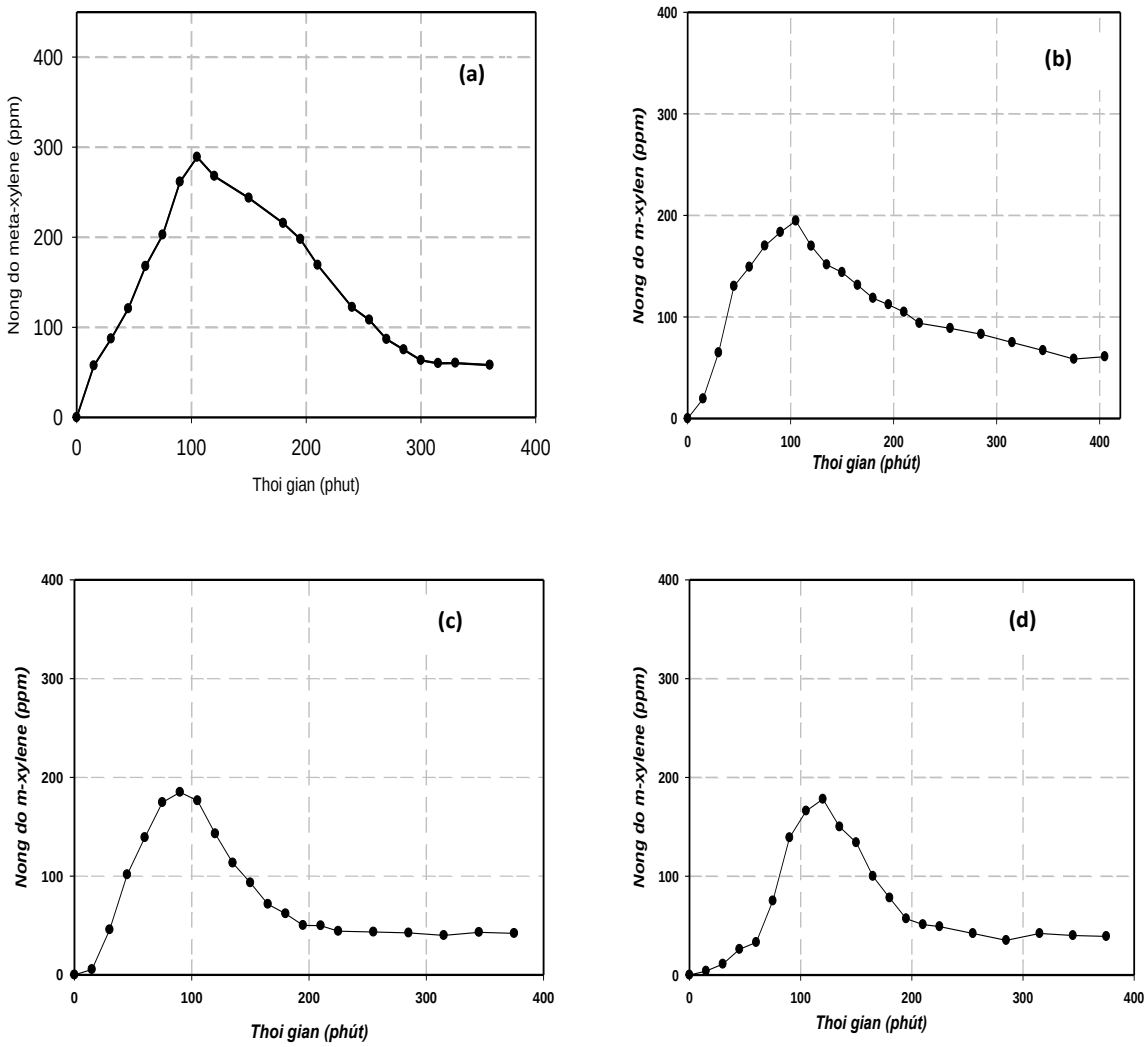
- Bước 1: Thực hiện hấp phụ *meta*-xylene trên vật liệu 5Co/AC (m = 0,62g) ở t = 180°C, với lưu lượng dòng khí (*meta*-xylene + không khí) W = 2,0 L/h trong thời gian hấp phụ t_x = 100 phút.

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

- Bước 3: Dẫn dòng không khí qua vật liệu 5Co/AC đã hấp phụ *meta*-xylene ở bước 1 để thực hiện quá trình oxi hóa trong thời gian 10 phút. Sau đó, dẫn dòng khí trơ N_2 (100%) qua 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 3.35).

- 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 3.35 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 gian t của quá trình oxi hóa.



Hình 3.35.

(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.

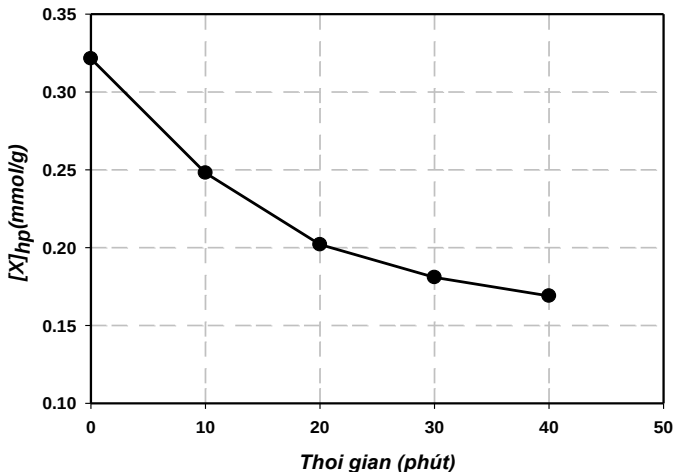
(d): Nồng độ meta-xylene bị khử hấp phụ bởi N_2 sau 40 phút phản ứng.

Từ hình 3.35 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 3.10.

Bảng 3.10. *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 3.10, có thể thiết lập đồ thị phụ thuộc của nồng độ *meta*-xylene (hình 3.36).



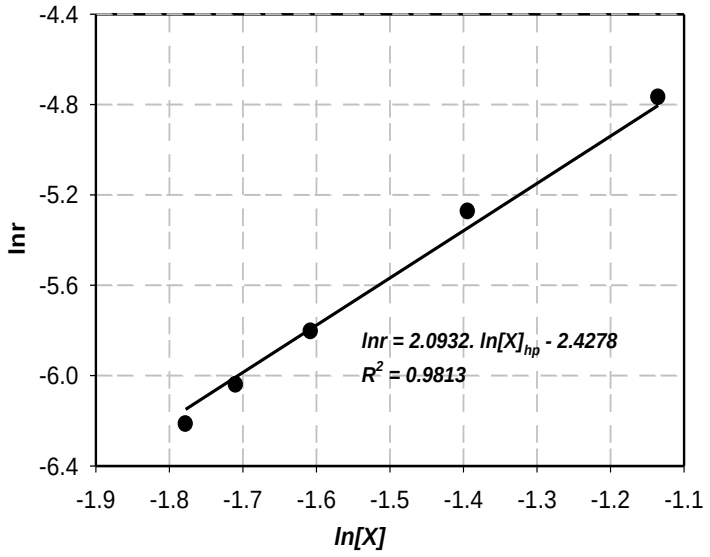
Hình 3.36. *Mối quan hệ giữa nồng độ meta-xylene theo thời gian phản ứng khác nhau tại 180°*C

Tốc độ tức thời r_{pu} được xác định theo phương pháp tiếp tuyến [56]. Các kết quả tính toán được chỉ ra trong bảng 3.10.

Từ phương trình (3.22), ta có:

$$\ln r_{pu} = \ln k_{bk} + m \ln[X]_{hp} \qquad (3.23).$$

Từ các số liệu ở bảng 3.10 có thể thiết lập đồ thị biểu diễn mối quan hệ tuyến tính theo phương trình (3.23) như trên hình 3.38.



Hình 3.37. *Đồ thị "lnr_{pu} - $ln[X]_{hp}$"*

Từ hình 3.37 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 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 $[X]_{hp}$ mong muốn (để đảm bảo an toàn cho môi trường) theo sự biến đổi tư biểu thức (3.24) đến biểu thức (3.30).

Thật vậy, từ phương trình (3.24) ta có:

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

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

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

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

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

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

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.

3.5.3. 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 xúc tác 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 xúc tác $(Co_3O_4\text{-}O_2)_{hp}$ theo phương trình phản ứng:

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

(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:

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

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

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

Do đó, ta có:

$$r_{pubm} = \frac{d\theta}{dt} = k_2.\theta_{phuc} \quad (3.34)$$

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:

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

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

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

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 hấp phụ t_x = 100 phút ở 180°C và t_x = 80 - 100 phút ở 200°C và VHSV = 1936,11 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 phức $(Co_3O_4\text{-}O_2)_{hp}$ 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).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tài liệu tiếng việt

[1]. Hà Quang Ánh, (2016), "Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng vật liệu mới cấu trúc nano trên cơ sở graphen ứng dụng trong xử lí môi trường", *luận án tiến sĩ hóa học*, p.106.

[2]. Nguyễn Văn Hải (2015), "Tổng hợp, xác định cấu trúc và thử hoạt tinh xúc tác chuyển hóa m-xylen của NdVO4 và $NdVO_4:A^{3+}$ (A = Gd, Bi)", *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, T-20 No2, tr.8-13.

[3]. Nguyễn Thị Vương Hoàn, và các tác giả (2009), "Nghiên cứu hoạt tính xúc tác của vật liệu mao quản trung bình SBA-15 chứa kim loại (Cu, Fe) trong phản ứng oxi hóa m-xylen ở pha hơi", *Tạp chí Hóa học*, 47, tr.123-126.

[4]. Trần Thị Thu Huyền, và các tác giả (2009), "Nghiên cứu động học của phản ứng oxi hóa m-xylen trên các xúc tác peroskite $LaMnO_3$ và $La_{0,7}A_{0,3}MnO_3$ (A=Sr, Ca, Mg)",*Tạp chí hóa học,* 47, 132-136.

[5]. Trương Văn Nam (2014), "Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ - xúc tác trên cơ sở than hoạt tính để xử lí một số hợp chất hữu cơ dễ bay hơi", *luận văn Thạc sỹ Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội*.

[6]. Nguyễn Hữu Phú (1998), Giáo trình "Hấp phụ và xúc tác trên bề mặt vật liệu vô cơ mao quản", *Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.*

[7]. Trần Mạnh Trí, Lưu Cẩm Lộc, Hoàng Tiến Cường, Hoàng Minh Nam (2013), "Tính chất và hoạt tính các hệ xúc tác oxi hóa sâu trên cơ sở Cr_2O_3,Pt, CuO trên chất mang CeO_2, *Tạp chí xúc tác và hấp phụ*, T3, tr.196 -199.

[8]. Nguyễn Trí, Lưu Cẩm Lộc, Hoàng Tiến Cường, Hà Cẩm Anh, Hồ Sĩ Thoảng (2014), " ảnh hưởng của chất mang đến tính chất và độ bền hệ xúc tác Pt + CuO trong phản ứng oxi hóa sâu p-xylene có hơi nước", *Tạp chí xúc tác - hấp phụ*, T3 ($N^0$3), tr. 166 - 172.

[9]. Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về khí thải công nghiệp đối với một số hợp chất hữu cơ, QCVN 20 : 2009/BTMT.

Tài liệu tiếng anh

[10]. Agarwal S.K., Spivey J. J., Butt J.B. (1992), "Catalyst deactivation during deep oxidation of chlorohydrocarbons", *Applied Catalysis A*, 82, p.259 - 275.

[11]. Agustín F. Pérez-Cadenas, Kapteijn F., Moulijn J.A., Francisco J. Malddonado-Hódar, francisco Carrasco-Marín, Carlos Moreno-Castilla (2006), "Pd and Pt catalyst supported on carbon-coated monoliths for low-temperature combustion of xylenes", *Science Direct: carbon*, 44, p.2463 - 2468.

[12]. Azalim S., Brahmi R., Agunaou M., Beaurain A., Giraudon J-M., Lamonier J-F. (2013), "Washcoating of cordierite honeycomb with Ce-Zr-Mn mixed oxits for VOC catalytic oxidation". *Chemical Engineering Journal 223*, p.536 - 546.

[13]. Alvim-Ferraz M.C.M, , Gaspar C.M.T.B. (2004), "Activated carbons impregnated before activation of olive stones: catalytic activity to remove benzene from gaseous emissions", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, p. 655 - 659.

[14]. Atwood G.A., Greene H.L.', Chintawar P., Rachapudi ,B. Ramachandran R., Vogel C.A. (1998), "Trichloroethylene sorption and oxidation using a dual function sorbent/catalyst in a falling furnace reactor", *Applied Catalysis B: Environmental*, 18, p. 51–61.

[16]. Argyle, M.D., Bartholomew, C.H. (2015), "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review", *Catalysts 5*, p.145-269.

[17]. Asgari, N., Haghighi, M., Shafiei, S. (2013), "Synthesis and physicochemical characterization of nanostructured Pd/ceria-clinoptilolite catalyst used for p-xylene abatement from waste gas streams at low temperature". *Journal chemical Technology Biotechnol. 88*, p.690-703.

[18]. Assebban, M., Tian, Z.-Y., El Kasmi, A., Bahlawane,N., Harti, S., Chafik, T., (2015), "Catalytic complete oxidation of acetylene and propene over clay versus cordierite honeycomb monoliths without and with chemical vapordeposited cobalt oxide". *Chemical Engineering Journal 262*, p.1252 - 1259.

[19]. Bansal R. C , Golay M. (2005), "Activated carbon Adsorption*", Taylor $ Francis.*

[20]. Barakat T., Idakiev V., Cousin R., Shao G. S., Yuan Z. Y., Tabakova T., Siffert S. (2014), "Total oxidation of toluene over noble metal based Ce, Fe and Ni doped titanium oxits". *Applied Catalysis B: Environmental,*146, p.138 - 146

[21]. Baek S-W, Kim J-R, Ihm S-K (2004), "Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolits", *Catalysis Today* 93 - 95, p. 575 - 581.

[22]. Brunauer S., Emmett P. H., Tellller E. (1938), 'Adsorption of Gases in Multimolecular Layer". *Journal of the American Chemical Society,* 60, p. 309 - 319.

[23]. Balzer R., L. F. D. Probst, V. Drago, W. H. Schreiner and H. V. Fajardo (2014), "Catalytic oxidation of volatile organic compounds (n-hexane, benzene, toluene, o-xylene) promoted by coban catalysts supported on γ-Al_2O_3-CeO_2". *Brazilian Journal of Chemical Engineering,* Vol. 31, No. 03, p. 757 - 769.

[24]. Behar, S., Gómez-Mendoza, N.-A., Gómez-García, M.-Á., Świerczyński, D., Quignard, F., Tanchoux, N., (2015),"Study and modelling of kinetics of the oxidation of VOC catalyzed by nanosized Cu-Mn spinels prepared via an alginate route". *Applied Catalysis A: General,* 504, p.203 - 210.

[25]. Carrillo, A., Carriazo, J., (2015), "Cu and Co oxides supported on halloysite for the total oxidation of toluene". *Applied Catalysis B: Environmental 164*, p.443 - 452.

[26]. Castaño, M.H., Molina, R., Moreno, S., (2015b), "Cooperative effect of the Co–Mn mixed oxides for the catalytic oxidation of VOCs: Influence of the synthesis method". *Applied Catalysis A: General 492*, p.48-59.

[27]. ChangC.C.; Weng H.S. (1993), "Deep Oxidation of Toluene on Perovskite Catalyst". *Industrialand Engineering Chemistry Research*, 32, p.2930-2933.

[28]. Che M., Tench A. J., (1983),"Characterization and Reactivity of Molecular Oxygen Species on Oxide Surfaces". *Advances in catalysis*, 32, p.1-148.

[29]. Cloirec P.Le (2004), "Nanoporous adsorbents for air pollutant removal", *Vol.4, Imperial College Press*.

[30]. Cooley R. (2002), "Burning questions-catalytic oxidation Q and A", *Environmental Protection*, On line at: www.alzeta.com/catalytic_oxidation_cooley.pdf.

[31]. Derouane E. G. (1985), "Factors Affecting the Deactivation of Zeolites by coking". *Studies in Surface Science and Catalysis*, 20, p. 221 240.

[32]. Dewulf J., Van Langenhove H., Wittmann G. (2002), "Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography". *Trends in Analytical Chemistry*, 21, p. 637- 646.

[33]. H.S. Fogler (1992), " Elements of Chemical Reaction Engineering", *2nd ed., Prentice-Hall Inc. A Simon & Schuster Company, Upper Saddle River, NJ 07458*.

[34]. Furinky E. (2008), “Carbon and Carbon-supported catalysts in hydroprocessing”. *RSCP Publishing*, p.32-33.

[35]. Gangwal, S. K., M. E. Mullins, J. J. Spivey, and P. R. Caffrey (1988),“Kinetics and selectivity of deep catalytic oxidation of n-hexane and benzene”. *Applied Catalysis*, 36,p.231 - 247.

[36]. Gaur V., Sharma A., Verma N. (2005), “Catalytic oxidation of toluene and meta-xylene by activated carbon fiber impregnated with transition metals”. *Science Direct: Carbon*, 43, p.3041 - 3053.

[37]. Geoffrey . C, B., Louis C., Thomson D. T., “Catalysis by gold”, *Catalytic Science Series - vol 6*.

[38]. Golbert K.A., Vigregauz M. S. (1974), “Course of gas-chromatography”. *Khimia Publisher Moscow*, P.21 written in Russian.

[39]. Golodets G.I. (1983), “Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen”, *Publisher: Elsevier*.

[40]. Greene H. L., Prakassh, K., Athota, Atwood G., Vogel C. (1996), “Energy efficient dual-function sorbent/catalyst media for chlorinated VOC destruction. *Catalysis Today*, 27,p.289 - 296.

[41]. Guillemot M., Mijoin J., Mignard S., Magnoux P. (2007), “Volatile organic compounds (VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 75, p. 249 - 255.

[42]. Guisnet M., Dégé P., Magnoux P. (1999), “Catalytic oxidation of volatile organic compounds 1. Oxidation of xylene over a 0.2 wt% Pd/HFAU(17) catalyst”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 20 (1), p. 1-13.

[43]. Gwag J. S. and Sohn Y. (2012), “Interfacial nature and controlling morphology of Co oxit nanocrystal structures by adding spectator Ni ions”. *Bull Korean Chem. SOC*, vol.33, No2, p.505 – 510.

[44]. He, C., Xu, B.-T., Shi, J.-W., Qiao, N.-L., Hao, Z.-P., Zhao, J.-L., (2015). "Catalytic destruction of chlorobenzene over mesoporous ACeOx (A = Co, Cu, Fe, Mn, or Zr) composites prepared by inorganic metal precursor spontaneous precipitation". *Fuel Processing Technology 130*, p.179 - 187.

[45]. Horsley J.A., (1993), "Catalytica Environmental Report No E4". *Catalytic Studies Division, Mountain View*, C.A., USA.

[46]. Hu, C., (2011), "Catalytic combustion kinetics of acetone and toluene over $Cu_{0.13}Ce_{0.87}O_y$ catalyst". *Chemical Engineering Journal*, 168, p.1185 - 1192.

[47]. Huang S., Zhang C., He H. (2008), "Complete oxidation of o-xylene over Pd/Al_2O_3 catalyst at low temperature". *Catalyst today*, 139, p.15 - 23.

[48]. Jiang S., Song S. (2013), "Enhancing the performance of Co_3O_4/CNTs for the catalytic combustion of Toluene by tuning the surface structure of CNTs". *Applied Catalysis B: environmental*, 140 -141, p.1 - 8.

[49]. Joung H. J., Kim J. H., Oh J. S., You D. W, Park H. O., Jung K. W. (2014) "Catalytic oxidation of VOCs over CNT-supported Platinum nanoparticles". *Applied Surface Science 290*, p.267-273.

[50]. Kawasaki N., Kinoshita H., Oue T., Nakamura T., Tanada S. (2004), "Study on adsorption kinetic of aromatic hydrocarbons onto activated carbon in gaseous flow method". *Journal of Colloid and Interface Science*,275 (1), p. 40 - 43.

[51]. Kim S. C. (2002), "Catalytic oxidation of aromatic hydrocarbon over supported metal oxit". *Journal Hazardous Materials*, B19, p. 285 - 299.

[52]. Kim S. C. and Shim W. G. (2008), "Complete oxidation of volatile organic compounds over $Ce/Cu/\gamma\text{-}Al_2O_3$ catalyst". *Environmental Technology*, vol. 29, P. 535 - 542

[53]. Kim, S.C., Park, Y.-K., Nah, J.W., (2014), "Property of a highly active bimetallic catalyst based on a supported manganese oxide for the complete oxidation of toluene". *Powder technology 266*, p.292 - 298.

[54]. Kullavanijaya E., Trimm D.L. and Cant N.W. (2000), "Adsocat: Adsorption/catalytic combustion for VOC and odour control". *Proceeding of the 12th International congress on Catalysis, Granada, Stud. Surf. Sci. Catal*., 130A, p.569 - 574.

[55]. Kullavanijaya E., Cant E. W. and Trimm D. L. (2002), "The treatment of binaryVOC mixtures by adsorption and oxidation using activated carbon and a palladium catalsyt". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, p. 473 - 480.

[56]. Lahousse C., Bernier A., Grange P., Delmon B., Papaefthimiou P., Ioannides T., Verykios X. (1998), "Evaluation of γ-MnO_2as a VOC Removal Catalyst: Comparison with a Noble Metal Catalyst". *Journal of Catalysis*, Vol. 178, Issue 1, 15, p. 214 - 225.

[57]. Li W. B., Wang J.X., Gong H. (2009), 'Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts". *Catalysis Today*, 148, p.81-87.

[58]. Li, T.-Y., Chiang, S.-J., Liaw, B.-J., Chen, Y.-Z., (2011). "Catalytic oxidation of benzene over $CuO/Ce_{1-x}Mn_xO_2$ catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental 103*, p.143 - 148.

[59]. Lin Y.M., Rei M.H. (2001), "Study on the hydrogen production from methanol steam reforming in supported palladium membrane reactor". *Catalysis. Today*, 67, p. 77 - 84.

[60]. Liotta L.F (2010), "Review Catalytic oxidation of VOCs on supported noble metals". *Applied Catalysis B: Environmental*, 100, p.403 - 412.

[61]. Lippens B. C., de Boer J. H. (1965), "Studies on Pore Systems in Catalysts. V. The t Method". *Journal Catalysis*, 4, p. 319 - 323.

[62]. Liu Q., Wan L.-C., Chen M., Cao Y., He H.-Y., Fan K.-N. (2009), "Dry citrate-precursor synthesized nanocrystalline coban oxit as highly active catalyst for total oxidation of propane". *Journal Catalyisis, 263*, p. 104 -113.

[63]. Lu C. Y., Wey M. Y. (2007), "Simultaneous removal of VOC and NO by transition metal catalysts in combustion flue gas". *Fuel Processing Technology*, 88, p. 557 - 567.

[64]. Neyestanaki A. K. , Lindfors L.E. , Ollonqvist T. , Väyrynen J. (2000), "Application of metal-exchanged zeolits in removal of emissions from combustion of biofuels". *Applied Catalysis A: General*, 196 (2), p. 233 - 246.

[65]. Niemants J. W. (2007), "Spectroscopy in Catalysis: An Introduction". *Third, completely Revised ad Anglarged Edition*, p. 39 - 80.

[66]. Ordóñez, S., Bello, L., Sastre, H., Rosal, R., Díez, F.V., (2002b). "Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on γ-alumina catalyst". *Applied Catalysis B: Environmental 38*, 139 - 149.

[67]. Papaefthimiou P., Loannides T., Verykios X.E. (1997), "Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts". *Applied Catalysis. B 13*, p.175 - 184.

[68]. Patterson M. J. , Angove D.E., Cant N.W. (2000), "The effect of carbon monoxit on the oxidation of four C_6 to C_8 hydrocarbons over platinum, palladium and rhodium",. *Applied Catalysis*, 26 (37), p.47 - 57.

[69]. Paulis M., Gandia L.M., Gil A., Sambeth J., J.A. Odriozola, M. Montes, (2000), "Influence of the surface adsorption - desorption processes on the ignition curves of volatile organic compounds (VOCs) complete oxidation over supported catalysts". *Applied Catalysis. B 26*, p.37 - 46.

[70]. Pei, J., Han, X., Lu, Y., (2015),"Performance and kinetics of catalytic oxidation of formaldehyde over copper manganese oxide catalyst". *Building and Environment,* 84, p.134 - 141.

[71]. Puertolas B., Smith A., Vazquez I., Dejoz A., Moragues A., Garcia T., Solsona B. (2013), "The different catalytic behavior in the propane total oxidation of coban and manganese oxits prepared by a wet combustion procedure". *Chemical Engineering Journal 229*, p.547 - 558.

[72]. Radic, N., Grbic, B., Terlecki-Baricevic, A., (2004). "Kinetics of deep oxidation of n-hexane and toluene over Pt/Al_2O_3 catalysts: Platinum crystallite size effect". *Applied Catalysis B: Environmental*, 50, p.153-159.

[73]. Taghavimoghaddam J. (2013), "SBA-15 supported coban oxit species: synthesis morphology and catalytic oxidation of cyclohexanol using TBHB". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 379*, p. 277 - 286.

[74]. Tang C. W., Kuo C. C., Kuo M. C., Wang C. B., Chien C. H. (2013), "Influence of pretreatment conditions on low-temperature carbon monoxit oxidation over CeO/Co_3O_4 cataysts". *Applied Catalysis A*: Genenal 309, p.37 - 43.

[75]. Tidahy H. L., Siffert S., Wyrwalski F., Lamonier J. F., Aboukais A. (2007),"Catalytic activity of copper and palladium based catalysts for toluene total oxidation". *Catalysis Today*, 119, p.317 - 320.

[76]. Todorova S.,Naydenov A., Holgado J. P., Ivanov G., Kadinov G., Caballero A. (2012), "Mechanism of complete n-hexane oxidation on silica supported coban and manganses catalysts". *Applied catalysis A: General* 413 - 414, p.43 - 51.

[77]. Tseng, T. K and H. Chu. (2001),"The kinetics of catalytic incineration of styrene over a MnO/Fe_2O_3 catalyst". *The science of total Environment*, 275, p. 83 - 93.

[78]. Tsou, J., L. Pinard, P. Magnoux, J. L. Figueiredo, and M. Guisnet (2003),"Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs): oxidation of 0-xylene over Pt/HBEA catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, p. 371- 379.

[79]. Rusu A. O., Dumitriu E. (2003), "Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation". *Enviromental Engineering and management Journal*, 2 (4), p. 273 - 302.

[80]. Santosh K Upadhyay, "Chemical kinetics and reaction dynamics". *department of chemistry Harourt Butter technological Institue*, copyright 2006, Anamaya Publishers.

[81]. Shim W. S, Kim S. C. (2010), "Heterogeneuos adsorption and catalytic oxidation of BTX over spent and chemically regenerated Platinum catalyst supported on Activated carbon". *Applied Surface Science 256*, p.5566 - 5571.

[82]. Spivey, J. J. (1987),"Complete catalytic oxidation of volatile organics". *Industrial Engineering Chemistry Research*, 26, p. 2165 - 2180.

[83]. Solsona B. (2011), "Deep oxidation of pollutants using gold deposited on a high surface area coban oxit prepared by a nanocasting route", *Journal of Hazardous Materials*, 187, p.544 - 552.

[84]. Song, K.S., Klvana, D., Kirchnerova, J., (2001). "Kinetics of propane combustion over $La_{0.66}Sr_{0.34}Ni_{0.3}Co_{0.7}O_3$ perovskite". *Applied Catalysis A: General 213*, p.113 - 121.

[85]. Studebaker, M.L Rubber (1975), *Chemistry Technology. 30*, p.140.

[86]. Xia Y., Dai H., Jiang H., Zhang L. (2010), "Three-dimensional order mesoporuos coban oxits: Highly active catalysts for the oxidation of Toluene and methanol". *Catalysis Communications*, 11, p.1171 - 1175.

[87]. Wu J.C. S, Chang T.Y. (1998), "VOC deep oxidation over Pt catalysts using hydrophobic supports". *Catalysis Today*, 44, p. 111-118.

[88]. Wu J.C.S, Lin Z. A., Tsai F. M., Pan J.W. (2000), "Low-temperature complete oxidation of BTX on Pt/activated carbon catalysts". *Catalysis Today*, 63, p. 419 - 426.

[89]. Wang Y., Zhang C., Liu F., He H. (2013), "Well-dispersed palladium supported on ordered mesoporous Co_3O_4 for catalytic oxidation of o-xylene". *Applied Catalysis B: Environmental* 142 - 143, p.72 - 79.

[90]. Zhang M., Zhou B., Chuang K.T. (1997), "Catalytic deep oxidation of volatile organic compounds over flourinated carbon supported platinum catalyst at low temperatures". *Applied Catalysis. B: Environmental,* 13, p.123 - 130.

[91]. Zuo. S., Liu F., Tong J., Qi C. (2013), "Complete oxidation of Benzene with coban oxit and ceria using the mesoporous support SBA-16". *Applied Catalysis A: General 467*, p.1- 6.

[92]. Muhammad S. K., Shaikh A. R., Mohammad M. H. (2016), "catalytic oxidation of volatile organic compound VOC: review". *Atmospheric Environment, doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.05.031.*

[93]. Virender K. Sharma, Thomas J. McDonald, Hyunook Kim, and Vijayendra K. Garg, (2015), "Magnetic graphene–carbon nanotube iron nanocomposites as adsorbents and antibacterial agents for water purification". *Advances in Colloid and Interface Science*, 225, p.229 -240.

[94]. Yanhui Li, Qiuju Du, Tonghao Liu, Xianjia Peng, Junjie Wang, Jiankun Sun, Yonghao Wang, Shaoling Wu, Zonghua Wang, Yanzhi Xia, Linhua Xi, (2013), "Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes". *Chemical Engineering Research and Design,* 91, p.361 - 368.