

VIỆN HÓA HỌC

TRẦN VĂN HÙNG

**NGHIÊN CỨU MỘT SỐ VẬT LIỆU HẤP PHỤ-XÚC TÁC
CÓ KHẢ NĂNG HOÀN NGUYÊN
SAU HẤP PHỤ BẢO HOÀ PHENOL**

Chuyên ngành: Hoá lý thuyết và Hoá lý
Mã số: 62.44.31.01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội, 2010

**CÔNG TRÌNH ĐƯỢC HOÀN THÀNH TẠI:
VIỆN HÓA HỌC – VIỆN KH & CN VIỆT NAM**

**Người hướng dẫn khoa học: 1. GS.TS. Nguyễn Hữu Phú
2. TS. Trần Thị Kim Hoa**

Phản biện 1: PGS.TS. Nguyễn Đức Chuy

Phản biện 2: GS.TSKH. Mai Tuyên

Phản biện 3: GS.TS. Phạm Hùng Việt

**Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp
Nhà nước họp tại Viện Hóa Học-Viện KH & CN Việt Nam.**

Vào hồi: 9 giờ 00 ngày 29 tháng 06 năm 2010.

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện - Viện Hóa Học – Viện KH & CN Việt Nam**
- Thư viện Quốc gia**

I. GIỚI THIỆU CHUNG VỀ LUẬN ÁN

1. Tính cấp thiết đề tài

Như mọi người đã biết, Việt Nam cũng như nhiều nước trên thế giới, tình trạng ô nhiễm môi trường khí & nước bởi các chất ô nhiễm hữu cơ (phenol, xylen, trimetyl benzen, DDT,...) đang trở nên trầm trọng, ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người và làm suy thoái môi trường sống.

Việc góp phần giảm thiểu các ô nhiễm hữu cơ là hết sức cấp thiết và cấp bách.

Than hoạt tính (THT) là vật liệu hấp phụ tốt các chất ô nhiễm hữu cơ. Do đó, công nghệ xử lý các ô nhiễm hữu cơ bằng THT là khá hiệu quả và tin cậy. Song công nghệ này gặp hai nhược điểm:

1. Than hoạt tính là vật liệu hấp phụ tương đối đắt tiền (so với nhiều dạng vật liệu hấp phụ khác).

2. Do cấu trúc không bền (đối với nhiệt, chất oxy hoá, ...) nên khả năng hoàn nguyên THT không cao, và sản phẩm hoàn nguyên theo các kỹ thuật truyền thống trước đây, lại tạo ra các ô nhiễm thứ cấp.

Do đó, cần khắc phục 2 nhược điểm nói trên của công nghệ xử lý môi trường dựa vào tính chất hấp phụ của THT.

Đề tài của luận án là nghiên cứu tìm ra một vật liệu mới, công nghệ mới, khắc phục được hai nhược điểm nói trên, nhằm tạo ra một hướng xử lý môi trường hiệu quả, khả thi và kinh tế.

Tính cấp thiết của đề tài luận án được thể hiện từ tính cấp thiết của vấn đề xử lý ô nhiễm môi trường hiện nay, đặc biệt, ở Việt Nam trong các khu công nghiệp, đô thị và các làng nghề truyền thống.

2. Mục đích của luận án

1/ Chứng minh ý tưởng: Chế tạo vật liệu mới ***hấp phụ-xúc tác*** (HP-XT). Đó là vật liệu vừa có tính chất hấp phụ tốt đồng thời vừa có khả năng thực hiện phản ứng xúc tác (oxy hoá, khử hoá, phân huỷ ...) để loại bỏ các chất bị hấp phụ dưới dạng các chất không độc hại, để giải phóng các tâm xúc tác.

Nghĩa là, vật liệu HP-XT vừa hấp phụ hiệu quả, vừa tự hoàn nguyên xúc tác để các tâm hấp phụ quay vòng hoạt động gấp nhiều lần so với các tâm hấp phụ của chất hấp phụ bình thường.

2/ Hiểu rõ bản chất của vật liệu (cấu trúc, tính chất bề mặt, tâm hấp phụ, tâm xúc tác), các phản ứng hấp phụ và xúc tác xảy ra trong các giai đoạn hấp phụ và phản ứng xúc tác,... để chế tạo và sử dụng hiệu quả vật liệu HP-XT.

3/ Đề xuất một vật liệu mới – vật liệu HP-XT ứng dụng trong công nghệ xử lý môi trường (trước hết các ô nhiễm hữu cơ mạch vòng đơn), hiệu quả và kinh tế gấp nhiều lần so với các công nghệ đã có hiện nay.

3. Phạm vi và đối tượng

Vấn đề xử lý môi trường là rất rộng và rất phức tạp, chất ô nhiễm môi trường rất đa dạng. Do đó luận án chỉ giới hạn:

a/ Chất hấp phụ: Than hoạt tính Trà Bắc Việt Nam vì nó có tính năng hấp phụ tốt, có độ bền hạt cao.

b/ Chất ô nhiễm: Các chất hữu cơ mạch vòng aromatic đơn như: phenol, xylen, benzen, ... Chất mô hình đại diện là phenol

c/ Các nghiên cứu được tiến hành ở quy mô phòng thí nghiệm và quy mô sản xuất công nghiệp (với lưu lượng và tải lượng chất ô nhiễm vừa phải) 10 -20 m³/ ngày; COD = 4000- 5000 mg/l.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

Để chứng minh ý tưởng vật liệu HP-XT là hiệu quả, khả thi và kinh tế, luận án tiến hành các nghiên cứu:

- Các đặc trưng hoá học, hoá lý, vật lý của vật liệu và các tác nhân phản ứng.

- Động học các phản ứng (oxy hoá, khử hoá bề mặt ...) để xác định bản chất tâm xúc tác, tâm hấp phụ, phương trình động học, hằng số tốc độ, năng lượng hoạt hoá, cơ chế phản ứng... Do đó, cần có kiến thức cơ bản để thực hiện đề tài và mặt khác, luận án sẽ góp phần mở rộng và sâu sắc thêm các kiến thức về hấp phụ, xúc tác và khái niệm “ vật liệu vừa là chất hấp phụ, vừa là chất xúc tác”.

Luận án có ý nghĩa thực tiễn cao. Các kết quả của luận án đã được ứng dụng vào thực tế sản xuất và đem lại lợi nhuận cao cho xí nghiệp trong xử lý nước thải (Công ty Sakura, sản xuất linh kiện ô tô, xe máy, KCN Nội Bài: đơn vị ứng dụng kết quả nghiên cứu của luận án).

5. Điểm mới của luận án

1/ Nghiên cứu một hệ vật liệu mới: vừa hấp phụ – vừa (tự) xúc tác.

2/ Các quy luật động học phản ứng (bậc, phương trình tốc độ...) sản phẩm trung gian (cơ chế động học hình thức, ...) đều khác so với phản ứng xúc tác dị thể thông thường mà một trong các tác nhân phản ứng không được hấp phụ trước (hấp phụ ổn định).

3/ Quá trình hoàn nguyên bằng phản ứng xúc tác không tạo ra các sản phẩm trung gian độc hại.

4/ Hiệu quả và lợi ích kinh tế của vật liệu hấp phụ xúc tác cao hơn nhiều (hàng trăm lần trở lên) so với vật liệu hấp phụ tương ứng không chứa các tâm xúc tác.

6. Bố cục của luận án

Luận án gồm 153 trang, gồm Mở đầu: 3 trang, Chương I: Tổng quan: 28 trang. Chương 2. Phương pháp nghiên cứu và thực nghiệm: 16 trang; Chương 3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận: 63 trang, Phụ lục 30 trang, Tài liệu tham khảo 13 trang, 122 tài liệu tham khảo trong và ngoài nước.

II. NỘI DUNG LUẬN ÁN

Chương 1: Tổng quan tài liệu

Phần tổng quan giới thiệu các kiến thức cơ bản và các kết quả nghiên cứu liên quan đến đề tài luận án:

Than hoạt tính (THT) là vật liệu carbon chủ yếu ở dạng vô định hình chứa một số các vi tinh thể carbon (tùy thuộc vào nguồn gốc vật liệu và cách thức chế tạo THT). THT có bề mặt riêng lớn (500-1500m²/g), có hệ đa mao quản (lớn, trung bình và nhỏ) rất phát triển, có nhiều nhóm chức bề mặt (hydroxyl, carboxylic, lacton, ...) do đó THT là chất hấp phụ ưa dầu (hydrophobic), song cũng có thể hấp phụ một số chất có cực (H₂O, etanol...) nhưng kém hơn.

Sau khi hấp phụ bão hoà chất hữu cơ, người ta thường hoàn nguyên THT bằng các biện pháp: nhiệt, nhiệt -hơi nước, axit, kiềm, dung môi, ... Các biện pháp đó đều nhanh chóng phá vỡ cấu trúc mao quản, hư hại các nhóm chức bề mặt, do đó tuổi thọ của THT không cao.

- Đánh giá khả năng hấp phụ của THT thông qua dung lượng hấp phụ (q), q là một hàm của nhiều biến số (nhiệt độ T, áp suất P hoặc nồng độ C) $q = f(T, P, C...)$. Khi $T = \text{const}$, thì $q = \varphi(C)$ hoặc $q =$

$\xi(P)$ được gọi là phương trình đẳng nhiệt hấp phụ. Hiện nay, có nhiều phương trình đẳng nhiệt hấp phụ. Song, ứng dụng đẳng nhiệt hấp phụ khí (hơi) và trong pha lỏng bằng THT, người ta hay sử dụng đẳng nhiệt

Langmuir: $q_i = q_m \frac{KP_i}{1 + KP_i}$ hoặc $q_i = q_m \frac{KC_i}{1 + KC_i}$ (q_m : dung lượng hấp phụ cực đại đơn lớp, K: hằng số, P_i , C_i là nồng độ hoặc áp suất của chất bị hấp phụ)

Đặc biệt, trong hệ hấp phụ rắn – lỏng (rắn THT, ...; lỏng: chất tan trong dung môi nước, ...), người ta hay sử dụng đẳng nhiệt hấp phụ

Freundlich: $q = q_F C^n$.

Phản ứng oxy hoá của chất hữu cơ đã hấp phụ trên THT với các tác nhân oxy hoá nhờ các tâm xúc tác là phản ứng xúc tác dị thể. Chúng có thể xảy ra theo một trong 3 cơ chế đã được thừa nhận: Langmuir-Hinshelwood, Mars - van- Krevelen và Rideal -Eley.

Đặc biệt, phân tổng quan chú ý giới thiệu tình hình nghiên cứu THT và vật liệu THT chứa xúc tác trong lĩnh vực xử lý môi trường từ thập kỷ 1980 đến nay. Hầu hết các nghiên cứu đều theo hướng ứng dụng THT như là chất xúc tác cho quá trình CWAO (oxy hoá xúc tác bằng oxy không khí trong môi trường nước, Catalytic Wet Air Oxidation). Tuy nhiên, phản ứng còn diễn ra ở điều kiện áp suất và nhiệt độ cao và còn nhiều sản phẩm trung gian là chất hữu cơ (độc hại và không độc hại).

CHƯƠNG 2: PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM

2.1. Các phương pháp nghiên cứu

Luận án đã sử dụng phương pháp hấp phụ N_2 77K (BET) để xác định bề mặt riêng (S m²/g) của THT; phương pháp TPR- H_2 (khử hoá bằng H_2 theo chương trình nhiệt độ) và TPD O_2 (khử hấp phụ O_2 theo chương trình nhiệt độ) để nghiên cứu tính chất oxy hoá khử của bề mặt THT và của các oxit kim loại chuyển tiếp MeO_x ; phương pháp IR (phổ hồng ngoại) để khảo sát sự hình thành cụm tâm xúc tác MeO_x trên THT thông qua đám phổ ~ 3400 cm⁻¹, ~ 1600 cm⁻¹ và 1540 cm⁻¹; phương pháp SEM và TEM (hiển vi điện tử quét và truyền qua) để xác định kích thước của các cụm xúc tác MeO_x và sự phân bố của chúng trên bề mặt THT. Phương pháp DTA/TGA (phân tích nhiệt vi sai) để theo dõi sự loại bỏ H_2O và phenol khỏi bề mặt THT; phương pháp

động học xúc tác (hệ phản ứng mở đối với pha lỏng, hệ phản ứng vi dòng đối với pha khí) và kỹ thuật DSC để khảo sát động học phản ứng của các quá trình hoàn nguyên (oxy hoá phenol bề mặt) bằng oxy không khí.

2.2. Các thực nghiệm:

- Thực nghiệm hấp phụ được tiến hành trong điều kiện:

$C_0 = \text{const}$ (nồng độ phenol không đổi 5g/l), $T = \text{const}$ (40°C), lượng chất hấp phụ THT, $m \neq \text{const}$, hệ được khuấy liên tục trong 72 h.

- Vật liệu HP-XT (MeO_x / THT) được điều chế bằng cách tẩm các dung dịch muối của kim loại chuyển tiếp (KLCT) trên THT, sấy và gia nhiệt trong khí quyển ở nhiệt độ thích hợp.

- Hoàn nguyên THT chứa và không chứa xúc tác đã hấp phụ bão hoà phenol bằng H_2O_2 được thực hiện trong reactor mở (2g THT + H_2O_2 , lượng H_2O_2 bằng 1,5 so với hệ số tỉ lượng). Ở 40 °C, khuấy liên tục, nồng độ sản phẩm được phân tích bằng HPLC (sắc ký lỏng cao áp), với O_2 không khí được thực hiện trong reactor vi dòng (lượng xúc tác 0,5 g, lưu lượng không khí 3l/h, nhiệt độ 150 -200 °C). Sản phẩm khí được phân tích bằng thiết bị phân tích EFI ADS 500 hãng ARRB-ÚC.

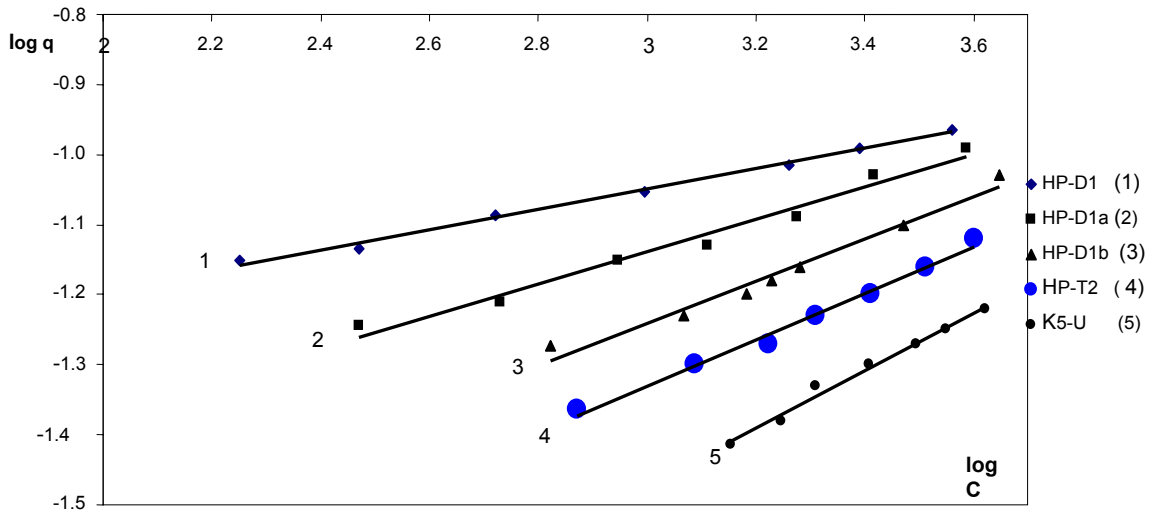
Áp dụng thực tế: Hệ thống xử lý nước thải lưu lượng 10-20m³/ngày, COD = 4000 – 5000 mg/l; của nhà máy (Sakura – Nhật Bản) ở khu công nghiệp Nội Bài, Hà Nội, gồm 2 tháp chứa 600 kg vật liệu HP-XT (làm việc luân phiên): (hấp phụ – hoàn nguyên xúc tác). Nhiệt độ hấp phụ 30-40°C, nhiệt độ hoàn nguyên 150 -200°C.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Dung lượng hấp phụ

THT Trà Bắc được chọn vì có bề mặt riêng lớn ($S \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$), mao quản trung bình 20 Å (đủ để hấp phụ các phân tử 6-7 Å như phenol, xylen,...) có độ bền của hạt (mảnh) than cao.

Hình 3.1 trình bày đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich của các mẫu than HP-D1 (than hoạt tính nguyên khai Trà Bắc), HP-D1a (than hoạt tính Trà Bắc chứa 0,75% KLCT), HP-D1b (than hoạt tính Trà Bắc chứa 7,5% KLCT), HP-T2 (than hoạt tính Hà Bắc), K5-U (than hoạt tính Nga, chứa KLCT).



H 3.1: Các đường đẳng nhiệt Freundlich hấp phụ phenol các loại than.

Từ hình 3.1 nhận thấy:

- (i) Sự hấp phụ phenol trên các mẫu THT tuân theo phương trình đẳng nhiệt Freundlich.
- (ii) Khi có mặt KLCT dung lượng hấp phụ của than giảm nhanh.
- (iii) Dung lượng hấp phụ của các THT tuân theo quy luật:

$$\text{HP-D1} > \text{HP-D1a} > \text{HP-D1b} > \text{HP-T2} > \text{K5-U}$$

$$\text{HP-D1} \quad q_1 = 0,066 C^{0.168} \quad (n_1 = 6,0)$$

$$\text{HP-D1a} \quad q_2 = 0,036 C^{0.218} \quad (n_2 = 4,6)$$

$$\text{HP-D1b} \quad q_3 = 0,025 C^{0.266} \quad (n_3 = 3,8)$$

$$\text{HP-T2} \quad q_4 = 0,020 C^{0.279} \quad (n_4 = 3,6)$$

$$\text{K5-U} \quad q_5 = 0,014 C^{0.334} \quad (n_5 = 2,3)$$

Tuy nhiên với nồng độ cân bằng $C_e = 2000-3000 \text{ mg/l}$ thì dung lượng hấp phụ của THT Trà Bắc chứa xúc tác vẫn khá lớn (15-20% kl) tính theo các phương trình trên.

THT trước và sau khi hấp phụ bão hòa phenol, mẫu THT được sấy khô ở 70°C trong 6 giờ (TCVN 5067:95), được dùng để nghiên cứu trong các thực nghiệm hoàn nguyên xúc tác bằng H_2O_2 (pha lỏng) và O_2 , không khí (pha khí). Các mẫu hấp phụ bão hòa phenol có kí hiệu:

HP-D1, bh (THT Trà Bắc nguyên khai bão hòa phenol)

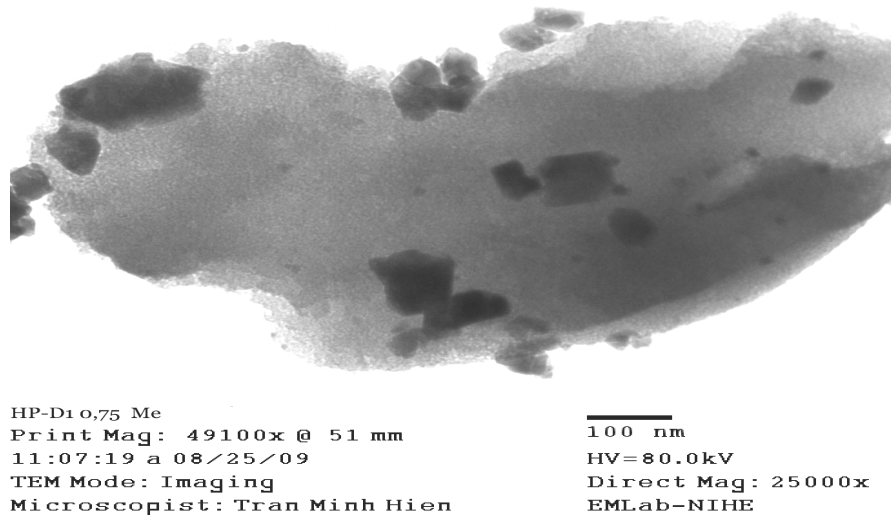
HP-D1a, bh (THT Trà Bắc chứa 0,75% KLCT bão hòa phenol)

HP-D1b, bh (THT Trà Bắc chứa 0,75% KLCT bão hòa phenol).

3.2. Các đặc trưng hoá lý

Bằng kỹ thuật hồng ngoại IR, khử hoá với H_2 theo chương trình nhiệt độ (TPR- H_2), khử hấp phụ O_2 theo chương trình nhiệt độ TPD- O_2 , hiển vi điện tử (SEM, TEM), có thể kết luận rằng, các kim loại

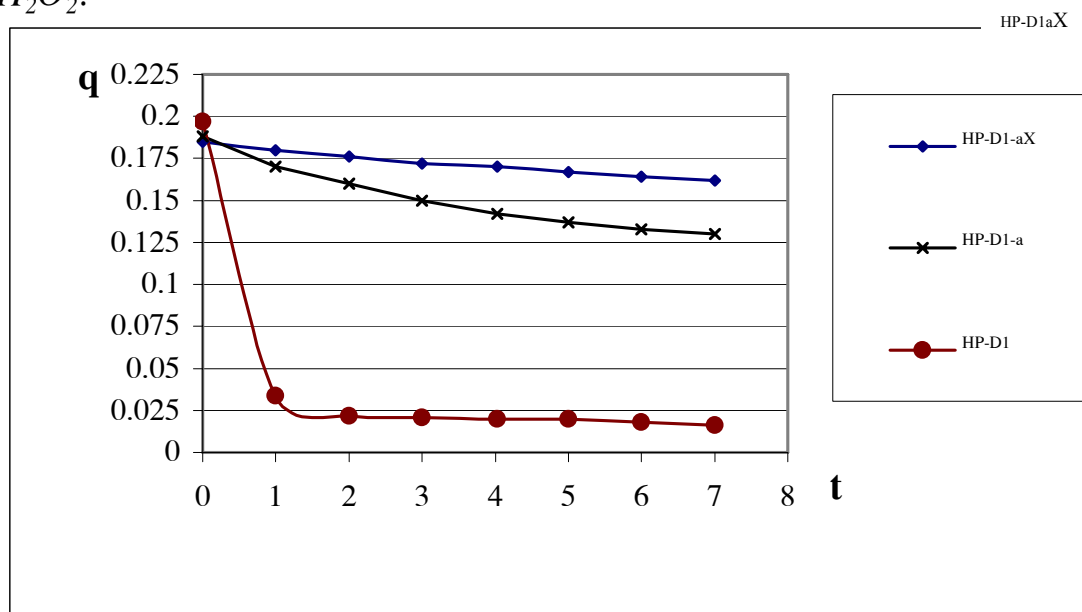
chuyển tiếp (KLCT) phân tán trên bề mặt than hoạt tính (THT) ở dạng cụm oxit MeO_x có kích thước cỡ 10 – 100 nm, (hình 3.2). Với sự có mặt của MeO_x , tính chất bề mặt của THT trở nên ưa cực hơn, tính chất oxy hoá khử tốt hơn, phản ứng oxy hoá và khử hoá xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn (100 – 200°C).



Hình 3.2. Ảnh TEM mẫu than hoạt tính tẩm 7,5% MeO_x

3.3. Nghiên cứu hoàn nguyên THT bão hòa phenol bằng H_2O_2

3.3.1. Kết quả hoàn nguyên: hình 3.3 dẫn ra kết quả hoàn nguyên THT bằng H_2O_2 .



Hình 3.3: Dung lượng hấp phụ của THT sau các lần hoàn nguyên với H_2O_2

Từ hình 3.3 nhận thấy rằng, THT –D1, bh (không chứa xúc tác KLCT) không có khả năng hoàn nguyên bằng H_2O_2 , trong khi đó, THT HP-D1a, bh có hiệu quả hoàn nguyên đạt ~ 90% sau mỗi lần hoàn nguyên, đặc biệt, mẫu HP-D1aX (X trợ xúc tác) thì hiệu quả hoàn nguyên rất tốt (> 95%) mẫu này được ứng dụng vào thực tế sản xuất.

Như vậy, H_2O_2 đã phản ứng với phenol bề mặt để giải phóng các tâm hấp phụ trên THT, khôi phục khả năng hấp phụ phenol của THT.

3.3.2. Nghiên cứu động học quá trình hoàn nguyên xúc tác THT và THT xúc tác bão hòa phenol bằng H_2O_2 .

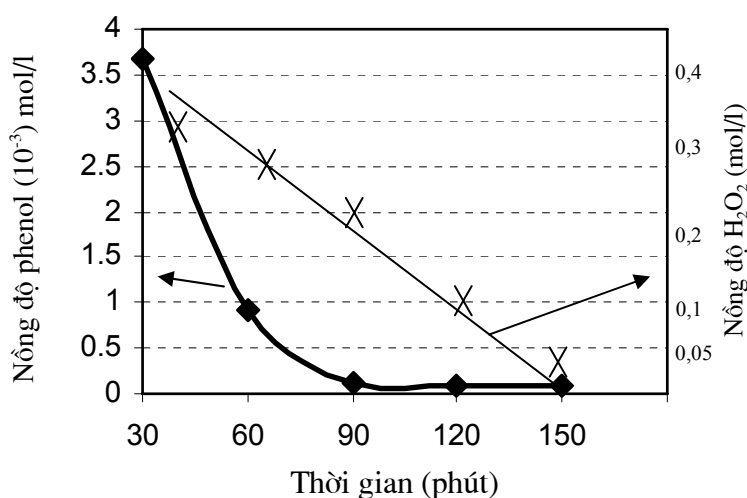
Trước hết, một số thực nghiệm đã được tiến hành và dẫn đến các kết luận:

(i): H_2O_2 không phản ứng trực tiếp với phenol trong dung dịch không chứa chất xúc tác.

(ii): ~ 20 % phenol đã bị hấp phụ trên THT bị tách ra (thôi ra) khỏi bề mặt THT vào pha lỏng, ~ 80 % phenol vẫn liên kết chặt với THT.

(iii): H_2O_2 không tác dụng với phenol hấp phụ trên THT không chứa xúc tác MeO_x .

Hình 3.4 trình bày kết quả nghiên cứu sự biến đổi nồng độ của H_2O_2 và phenol trong pha lỏng, theo thời gian, khi H_2O_2 thêm vào 100 ml nước cất chứa 2g THT (mẫu HP-D1a, bh). 40 °C, khuấy liên tục.



H3.4: Sự phụ thuộc của nồng độ phenol (♦) và H_2O_2 (×) trong dung dịch hoàn nguyên (HP-D1a)_{bh} bằng H_2O_2 theo thời gian phản ứng.

Từ hình 3.4 nhận thấy rằng, nồng độ của H_2O_2 trong pha lỏng giảm tuyến tính trong khoảng thời gian 30 – 150 phút, trong khi đó, nồng độ của phenol (trong dung dịch) giảm nhanh từ $3,8.10^{-3}$ mol/l đến xấp xỉ bằng 0 trong 90 phút.

Sự giảm nồng độ phenol như trên, chắc chắn là, không phải do H₂O₂ tác dụng trực tiếp với phenol trong dung dịch H₂O, mà là do:

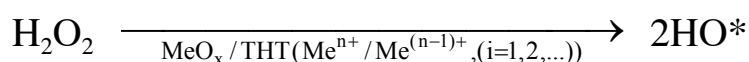
- H₂O₂ đã xâm nhập vào THT bên trong các mao quản để tác dụng với phenol bị hấp phụ trên bề mặt than, nhờ đó, các phân tử phenol tách thoát khỏi bề mặt THT (do liên kết yếu) vào nước, sau đó lại được hấp phụ lại trên các tâm vừa giải phóng.

- Mặt khác, như đã thấy trên H.3.4, độ nghiêng của 2 đường (×) H₂O₂ và (♦) phenol khác nhau, do đó 2 đường đó đặc trưng cho động học của hai quá trình khác nhau.

- Hơn nữa, khi nồng độ phenol đã tiến đến không (ở 90 phút), còn nồng độ H₂O₂ vẫn còn lớn và tiếp tục giảm tuyến tính cho đến 150 phút. Tại thời điểm 90 phút, có lẽ mọi phân tử phenol đã tách thoát ra đã bị hấp phụ lại hoàn toàn trên THT. Sau 90 phút, nồng độ H₂O₂ tiếp tục giảm tuyến tính là do H₂O₂ tiếp tục xâm nhập vào THT để phản ứng tiếp với các phenol còn lại, hấp phụ trên THT, cho đến 150 phút, quá trình hoàn nguyên kết thúc.

- Một điều cần lưu ý nữa là: các kết quả phân tích HPLC các mẫu dung dịch trong quá trình hoàn nguyên, chỉ cho 2 pic (đặc trưng cho phenol và H₂O₂), không có các pic khác, nghĩa là H₂O₂ đã tác dụng với phenol bề mặt tạo ra CO₂ và H₂O mà không tạo ra các hợp chất trung gian khác nhau như quinol, catechol, hydroquinol, hoặc các axit mạch ngắn làm cho giá trị pH dung dịch mẫu phân tích giảm.

Do đó, quá trình H₂O₂ tác dụng với phenol trên bề mặt THT là phản ứng xúc tác theo cơ chế Fenton dị thể [Gerard V. Smith and Ferenc Notheisz; *Heterogeneous catalysis in organic chemistry; Copyright, 1999 by Academic press; Printed in the United states of america.*]:



Như mọi người đã biết *OH có thế oxy hóa – khử và hằng số tốc độ lớn hơn nhiều so với H₂O₂:

$$k_{*OH} = 3.10^8 \text{ l.mol}^{-1} . \text{s}^{-1} \quad \varphi_{\frac{*OH}{\text{H}_2\text{O}}}^0 = 2,80 \text{ V}$$

$$k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3.10^3 \text{ l.mol}^{-1} . \text{s}^{-1} \quad \varphi_{\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{\text{H}_2\text{O}}}^0 = 1,78 \text{ V}$$



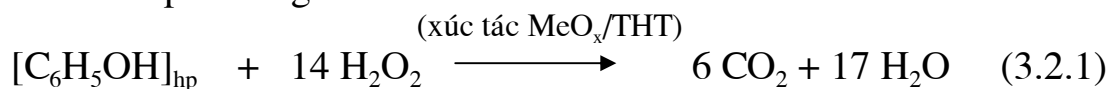
Như vậy, sự hoàn nguyên (THT) bằng H₂O₂ là do H₂O₂ xâm nhập vào bề mặt VLHP-XI, nhờ sự có mặt của các tâm xúc tác MeO_x mà H₂O₂ dễ dàng phân ly thành các *OH. Các *OH này có khả năng oxy hóa mạnh hơn H₂O₂ nhiều lần, do đó có thể tác dụng với phenol bề mặt tạo ra CO₂ và H₂O, để hoàn nguyên bề mặt hấp phụ của THT.

Điều cần lưu ý là: phản ứng oxy hóa phenol hấp phụ bề mặt với H_2O_2 xảy ra rất hoàn toàn, không xảy ra ô nhiễm thứ cấp.

3.3.2.1. Phương trình động học hình thức của tốc độ hoàn nguyên xúc tác hấp phụ phenol bằng H_2O_2

Từ hình 3.4, có thể nhận thấy rằng, sự biến đổi nồng độ của H_2O_2 trong dung dịch hầu như giảm tuyến tính theo thời gian

Xét phản ứng:



Có thể biểu diễn tốc độ phản ứng:

$$r_{H_2O_2} = -\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = -\frac{d}{dt}(-kt) = k_{H_2O_2} \quad (3.2.2)$$

Hoặc :

$$r_{phenol} = -\frac{dC_{phenol}}{dt} = -\frac{1}{14} \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = \frac{1}{14} k_{H_2O_2}$$

$$dC_{H_2O_2} = -k dt; \quad C_{H_2O_2} = -kt + C_{H_2O_2}^0 \quad (3.2.3)$$

Căn cứ vào số liệu thực nghiệm:

$$k_{H_2O_2} = \frac{C_{H_2O_2}^0 - C_{H_2O_2}}{t} = \frac{(3,67 - 0,07) \times 10^{-3} \text{ mol/l} \times 10^{-1} \text{ l}}{2\text{g}(150 - 60)\text{phut}} = 0,002 \text{ mmol/g.phut}$$

Hoặc: $k_{phenol} = \frac{k_{H_2O_2}}{14} = 0,8 \text{ mg } C_6H_5OH / \text{g.h}$

Từ giá trị k_{phenol} ta có thể tính toán thiết kế hệ thống xử lý áp dụng vào trong thực tế.

Như vậy phản ứng oxy hóa phenol bằng H_2O_2 trong THT-XT là phản ứng xúc tác dị thể ứng với tốc độ

$$r = k = k \cdot C_{H_2O_2}^0 \times C_{Phenol}^0 \quad (3.2.4)$$

Bậc của phản ứng đối với phenol bằng 0, đối với H_2O_2 bằng không

3.3.2.2. Đề nghị một cơ chế hoàn nguyên xúc tác dị thể rắn-lỏng đối với THT hấp phụ bão hòa phenol

Các kết quả thực nghiệm chứng tỏ rằng, phenol hấp phụ trên THT tại các tâm hấp phụ chưa bị chiếm chỗ bởi các MeO_x (số liệu đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich, TPR- H_2 , ...), H_2O_2 hấp phụ trên các tâm MeO_x (H_2O_2 không phản ứng với phenol ở pha đồng thể, trên THT

không có MeO_x không xảy ra phản ứng hoàn nguyên). Do đó, sự hấp phụ của H_2O_2 không bị cạnh tranh bởi phenol, nên có thể viết:

$$\theta_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}_2} \times C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}_2} \times C_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

Trong quá trình hấp phụ, đa số các phân tử phenol chiếm giữ các tâm hấp phụ THT theo quy tắc đơn lớp Langmuir (ít nhất ~ 80% như thực nghiệm ngâm chiết THT bão hòa phenol trong nước cất). Do đó có thể viết

$$\theta_{\text{phenol}} = \frac{K_{\text{phenol}} \times C_{\text{phenol}}}{1 + K_{\text{phenol}} \times C_{\text{phenol}}} \quad (3.2.5)$$

(Lưu ý: H_2O_2 và phenol hấp phụ trên 2 loại tâm khác nhau, nên mẫu số của biểu thức θ không có số hạng thứ 3)

Vì thế, tốc độ của phản ứng hoàn nguyên có thể viết:

$$r = k \times \theta_{\text{phenol}} \theta_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (3.2.6)$$

$$= k \frac{K_{\text{phenol}} \times C_{\text{phenol}}}{1 + K_{\text{phenol}} \times C_{\text{phenol}}} \times \frac{K_{\text{H}_2\text{O}_2} \times C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}_2} \times C_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (3.2.7)$$

(với giả thiết tốc độ hấp phụ H_2O_2 trên MeO_x rất nhanh và sự hấp phụ phenol đã hoàn thành trước phản ứng hoàn nguyên)

Vì trong các thực nghiệm, nồng độ phenol và H_2O_2 đều sử dụng khá lớn nên:

$$K_{\text{phenol}} \times C_{\text{phenol}} \gg 1$$

$$\text{và } K_{\text{H}_2\text{O}_2} \times C_{\text{H}_2\text{O}_2} \gg 1$$

$$\text{Do đó, (3.2.7) trở thành } r = k \quad (3.2.8)$$

(3.2.8) là biểu thức tốc độ hoàn nguyên được suy ra từ cơ chế phản ứng hoàn toàn phù hợp với kết quả thực nghiệm (3.2.4)

Từ kết quả nghiên cứu của chúng tôi, từ tài liệu tham khảo, có thể đề xuất một sơ đồ cơ chế phản ứng như sau:

H_2O_2 từ pha lỏng khuếch tán vào THT và hấp phụ trên các tâm MeO_x , sau đó phân ly thành các $\cdot\text{OH}$.

Phenol đã bị hấp phụ trên các tâm của than hoạt tính:



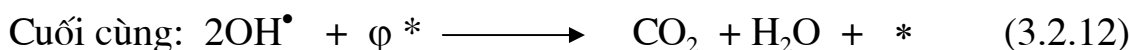
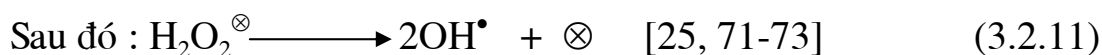
trong đó, φ : ký hiệu phân tử phenol

$*$: tâm hấp phụ trên than hoạt tính

H_2O_2 hấp phụ trên các tâm xúc tác KLCT (MeO_x).



trong đó, \otimes : tâm hấp phụ trên xúc tác MeOx.



Các giai đoạn (3.2.9) và (3.2.10) xảy ra với tốc độ lớn và nhanh chóng đạt cân bằng nên ta có: $r = k \times \theta_{\varphi} \times \theta_{\text{H}_2\text{O}_2}$

Tính chất hấp phụ, khả năng tương tác của phenol và H_2O_2 trên các tâm đó sẽ quyết định cụ thể phương trình động học của phản ứng oxy hoá phenol bằng H_2O_2 trên bề mặt vật liệu MeOx/THT.

Đó là cơ chế Langmuir - Hinshelwood như những tài liệu đã đề nghị

-Bon.G.C., Thompson D.J., *catalysis by gold, catalytic science series Vol.G, Imperial college press, 2006;*

-RA.van Santen, M. Neurock. *Molecular Heterogeneous Catalysis-Wiley-VHC-2006;*

- Richard I.Masel, *Chemical Kinetics and Catalysis Wiley-VHC-2001.*

Tuy nhiên, trong trường hợp của chúng tôi, sự hấp phụ phenol và H_2O_2 xảy ra trên hai loại tâm khác nhau và không cạnh tranh nhau.

3.4. Nghiên cứu hoàn nguyên (oxy hóa xúc tác) THT bằng oxy không khí

3.4.1. Hoàn nguyên THT bão hòa phenol bằng oxy không khí

Các mẫu HP-D1 và HP-D1-aX được chọn để nghiên cứu dung lượng hấp phụ sau các lần hoàn nguyên bằng không khí nóng ở 200 °C, 3h, với lưu lượng không gian thể tích không khí/giờ -Volume Hourly Space Velocity (VHSV): 3000h⁻¹

Bảng 3.1: Dung lượng hấp phụ phenol sau các lần hoàn nguyên

Lần hoàn nguyên q (g/g)	1	2	3	4	5	6	7
HP-D1-aX	0,164	0,162	0,160	0,157	0,156	0,154	0,151
HP-D1	-	-	0	0	0	0	0

Từ bảng 3.8 nhận thấy rằng sau mỗi lần hoàn nguyên, dung lượng hấp phụ phenol của HP-D₁-aX giảm không đáng kể. Điều đó chứng tỏ rằng, hầu hết phenol bị oxy hóa, giải phóng hầu hết các tâm hấp phụ; và quá trình hoàn nguyên không ảnh hưởng xấu đến cấu trúc hình học và năng lượng bề mặt của THT chứa xúc tác MeO_x. Trong khi đó, mẫu THT không chứa xúc tác MeO_x (mẫu HP-D1), không còn

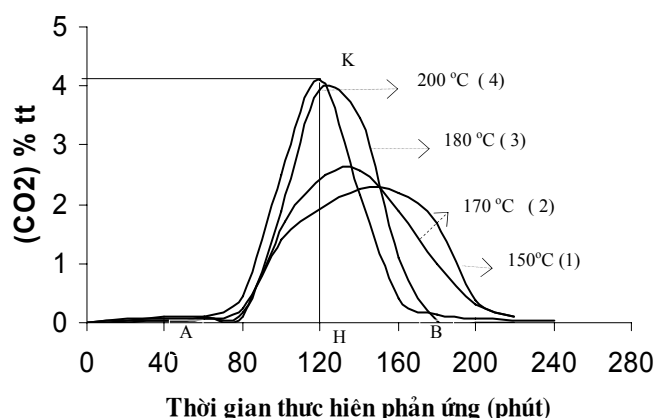
khả năng hấp phụ sau các lần hoàn nguyên, vì các tâm hấp phụ vẫn bị chiếm giữ bởi phenol.

Có thể kết luận rằng, THT-XT là vật liệu có rất nhiều triển vọng trong công nghệ xử lý các chất hữu cơ vòng thơm trong môi trường nước.

3.4.2. Nghiên cứu động học phản ứng hoàn nguyên (oxy hóa xúc tác) THT bão hòa phenol bằng oxy không khí.

Bằng kỹ thuật DTA/TGA phát hiện rằng, HP-D1, bh (than hoạt tính Trà Bắc nguyên khai, hấp phụ bão hòa phenol) với sự có mặt của không khí, trong khoảng nhiệt độ (25-250°C) đã khử hấp phụ 3,5% kl (H_2O); cháy ~ 2% kl phenol, trong khi đó, mẫu HP-D1, bh (THT Trà Bắc chứa 7,5% KLCT hấp phụ bão hòa phenol) mất đi 21% kl (4% kl H_2O và 17% kl phenol) trong khoảng nhiệt độ 25-250°C. Như vậy, với sự có mặt của MeO_x , phản ứng oxy hóa phenol bề mặt xảy ra tốt hơn.

Để khẳng định kết quả trên, phản ứng hoàn nguyên THT bão hòa phenol được thực hiện trong reactor vi dòng. Các kết quả thực hiện được trình bày trên hình 3.5.



Hình 3.5: Sự phụ thuộc nồng độ CO_2 trong khí phản ứng (oxy hóa xúc tác phenol) hoàn nguyên theo thời gian diễn tiến trong dòng.

Từ hình 3.5 nhận thấy rằng, trong khoảng 60 phút đầu, phản ứng oxy hóa hầu như không xảy ra, đối với mọi nhiệt độ. Đó có thể xem là thời gian cảm ứng t^0 . Ở các nhiệt độ khác nhau (150°C -200 °C), thời gian cảm ứng t^0 hầu như không khác nhau và xấp xỉ 60 phút. Về bản chất và các yếu tố ảnh hưởng đến giai đoạn cảm ứng này là một nội dung học thuật phức tạp. Luận án không có điều kiện đi sâu vào vấn đề này. Song, có hai điều chúng tôi đã lưu ý:

1/ Thời gian hoàn nguyên thực tế của THT là thời gian cảm ứng t^0 cộng với thời gian phản ứng của phenol bề mặt với O_2 không khí.

2/ Than hoạt tính là vật liệu dẫn nhiệt kém nên phải ‘chờ’ một thời gian nhất định để hệ (khối THT) đạt đến nhiệt độ đồng nhất. Do đó, lưu lượng không khí, lượng THT là hai yếu tố ảnh hưởng quan trọng đến quá trình đạt đến chế độ đẳng nhiệt của hệ.

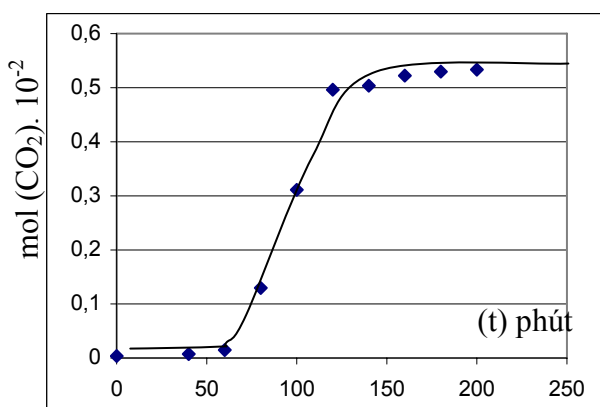
Ở nhiệt độ 150°C, 170°C phản ứng hoàn nguyên xảy ra trong thời gian 220 phút (3,7^h). Ở nhiệt độ cao hơn (180°C, 200°C), thời gian hoàn nguyên chỉ cần (3^h). Nhìn chung, xét về mặt định tính, có thể nhận thấy rằng, diện tích nằm dưới đường cong $C = f(t)$ (t = thời gian trong dòng) ở các nhiệt độ là gần xấp xỉ nhau, nghĩa là lượng phenol bị hấp phụ trên bề mặt than đã bị oxy hóa xấp xỉ nhau: *nhiệt độ hoàn nguyên thấp thì thời gian hoàn nguyên dài và ngược lại.*

Dựa vào diện tích các đường cong $\% \text{CO}_2 = f(t)$, có thể tính toán lượng CO_2 hình thành (sản phẩm phản ứng), rồi suy ra lượng phenol đã bị oxy hóa (lưu ý rằng, trong khoảng nhiệt độ < 300 °C, carbon THT chưa bị oxy hóa thành CO , CO_2). Kết quả nhận được $q(\text{ox})$ (lượng phenol bị oxy hóa) là = 0,17 – 0,18 g/gTHT. Chứng tỏ rằng oxy không khí oxy hóa hầu như hết các phân tử phenol hấp phụ trên THT.

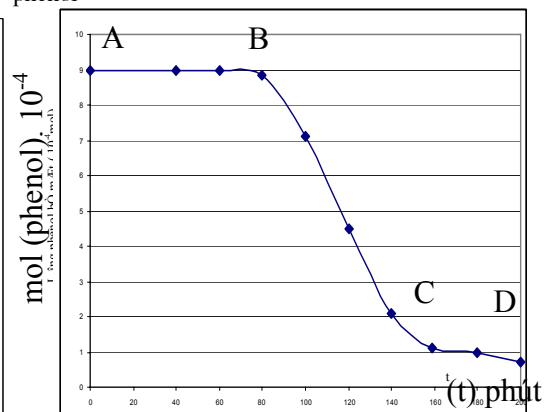
3.4.3. Xác định phương trình tốc độ phản ứng hoàn nguyên (oxy hóa xúc tác)

Dựa vào các đường cong trên hình 3.5. chúng ta có thể thiết lập được mối quan hệ $n_{\text{CO}_2} = \varphi(t)$ hoặc $n_{\text{phenol}} = f(t)$. Trong khoảng thời gian 80 -200 phút phản ứng oxy hóa phenol xảy ra theo quy luật:

$$n_{\text{CO}_2} = at + b \quad (\text{hình 3.6.a}) \quad n_{\text{phenol}} = kt + m \quad (\text{hình 3.6.b})$$

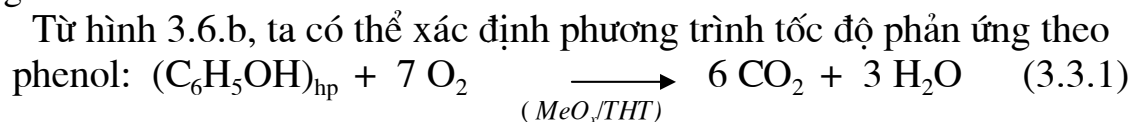


a. Số mol CO_2 theo thời gian



b. Số mol phenol theo thời gian

Hình 3. 6: Sự biến đổi lượng phenol_{hp} còn lại trên bề mặt THT theo thời gian.



$$r = -\frac{dq_{bm}}{dt} = k \quad (3.3.2)$$

Như vậy, tương tự như trường hợp hoàn nguyên bằng H₂O₂ trong pha lỏng, phản ứng hoàn nguyên THT bằng oxy không khí trong pha khí cũng có bậc phản ứng bằng không với phenol và với O₂.

Tích phân phương trình (3.3.2) ta có: $q = q_0 - kt$

Dựa vào hình 3.7 có thể tính hằng số tốc độ phản ứng k

$$k = \frac{(7,1 \times 10^{-4} - 2,1 \times 10^{-4}) \text{ mol}}{40 \text{ phut} \times 0,5 \text{ g}} = 0,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g.phut}$$

$$= \frac{(0,25 \times M_{\text{phenol}} 10^{-1})}{\text{g} \cdot 60 \text{ phut}}; \quad k = 0,04 \text{ mg/g.sec} = 141 \text{ mg/g.h}$$

Nghĩa là, trong 1 h oxy không khí có thể hoàn nguyên 141 mg phenol đã hấp phụ trên 1g THT Trà Bắc ở nhiệt độ 200 °C.

Các giá trị k nhận được ở trên hết sức có giá trị để tính toán thiết kế các quy trình hoàn nguyên THT.

3.4.4.4. Xác định năng lượng hoạt hóa bằng phương pháp TPRS (chương trình nhiệt độ):

Phản ứng oxy hóa phenol bằng oxy không khí là phản ứng giữa các tác nhân phản ứng bề mặt:



hp: chỉ trạng thái hấp phụ bề mặt, theo Kissinger;

Ta có:
$$\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2} = -\frac{E}{RT_{\max}} + \ln C$$

T_{\max} : là nhiệt độ cực đại của pic theo chương trình nhiệt độ β

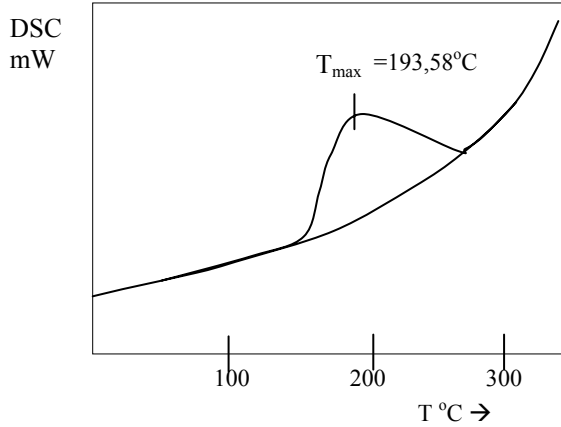
β : Tốc độ gia nhiệt, °C/ phút; R: hằng số khí; C: hằng số tích phân

E: Năng lượng hoạt hóa của phản ứng pha rắn

Tổ chức các thực nghiệm chương trình nhiệt với các β khác nhau (sử dụng kỹ thuật DSC) để đo các T_{\max} của phản ứng giữa THT-XT

(mẫu HP-D1-a) và không khí, chúng ta xác định được năng lượng hoạt

hóa E từ đồ thị $(\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2} - \frac{1}{T_{\max}})$.

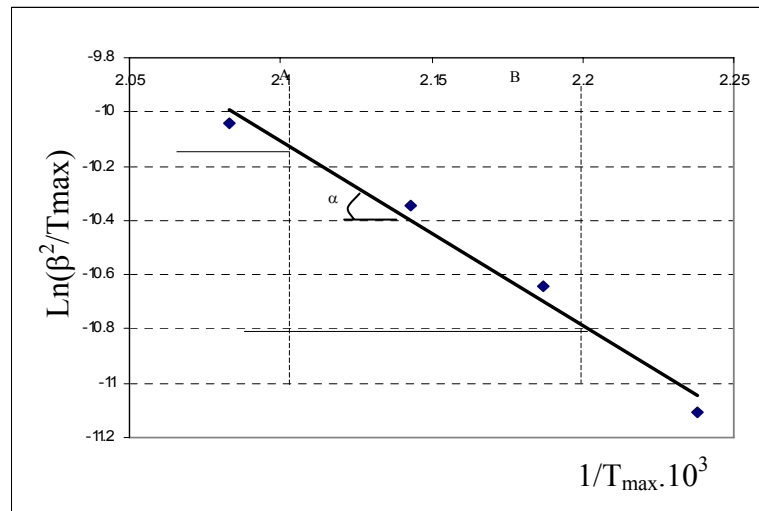


Hình 3. 7: Giải đồ DSC của mẫu (HP-D1a)_{bh} với $\beta = 7^\circ\text{C}/\text{phút}$

Bảng 3.2: Số liệu thực nghiệm xác định E hoạt hóa bằng TPRS.

β °C/phút	3	5	7	10
T_{\max}	446,7	457,1	466,6	480
$\frac{1}{T_{\max}} \cdot 10^{-3}$	2,238	2,187	2,143	2,083
$\frac{\beta}{T_{\max}^2} \cdot 10^{-5}$	1,50345	2,39302	3,21520	4,34027
$\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2}$	-11,105	-10,641	-10,345	-10,044

Từ bảng 3.2, dựng đồ thị (hình 3.8):



Hình 3.8: Đồ thị năng lượng hoạt hóa phản ứng xúc tác hoàn nguyên.

Từ hình 3.8 ta có: $\text{tg}\alpha = \frac{-10,100 + 10,805}{(2,20 - 2,10) \cdot 10^{-3}} = 7,05 \cdot 10^3$

Do đó: $E = R.tg\alpha = 1,987.7,05.10^3 = 14,01 \text{ kcal/mol}$

Phản ứng $(oxy)_{bm} - (phenol)_{bm}$ có năng lượng hoạt hóa tương đối nhỏ so với các phản ứng oxy hóa alkan (C_3, C_4) trên xúc tác $Pt/\gamma-Al_2O_3$ với năng lượng hoạt hóa $E = 20,00 - 22,5 \text{ kcal/mol}$; oxy hóa m-xylene trên perovskit $LaMnO_3$ với $E = 14 - 15 \text{ kcal/mol}$.

3.4.4.5. Xác định năng lượng hoạt hóa phản ứng hoàn nguyên xúc tác THT bằng phương pháp đẳng nhiệt



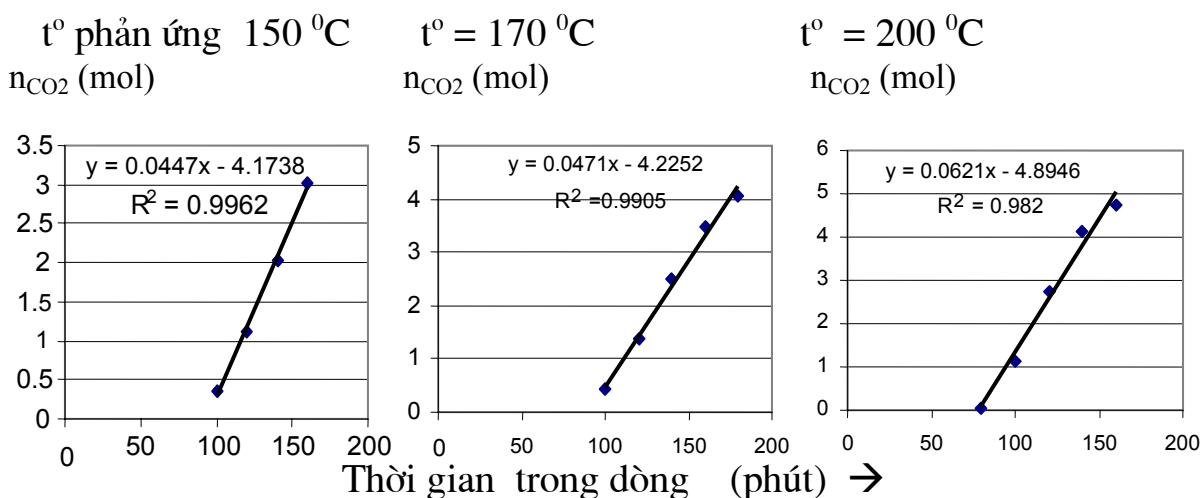
Trong đó, $(C_6H_5OH)_{hp}$: phenol đã bị hấp phụ trên THT, ở các nhiệt độ khác nhau: $150^\circ C, 170^\circ C, 180^\circ C$ và $200^\circ C$.

Từ các đường cong hình 3.4, có thể xây dựng được mối quan hệ: $n_{(CO_2)} = \varphi(t)$; n: mol CO_2 hình thành tại thời gian phản ứng trong dòng t, ở các nhiệt độ khác nhau

Bảng 3.3. Lượng CO_2 (mol) tạo ra ở các nhiệt độ

TT	Thời gian	$150^\circ C$	$170^\circ C$	$200^\circ C$
1	80 phút	$2,2.10^{-5}$	$2,2.10^{-5}$	$3,1.10^{-5}$
2	100	$3,61.10^{-4}$	$4,23.10^{-4}$	$1,14.10^{-3}$
3	120	$1,11.10^{-3}$	$1,36.10^{-3}$	$2,75.10^{-3}$
4	140	$2,04.10^{-3}$	$2,49.10^{-3}$	$4,15.10^{-3}$
5	160	$3,03.10^{-3}$	$3,48.10^{-3}$	$4,74.10^{-3}$
6	180	$3,80.10^{-3}$	$4,07.10^{-3}$	$4,86.10^{-3}$
7	200	$4,19.10^{-3}$	$4,28.10^{-3}$	-

Các kết quả số liệu ở bảng 3.3 được thể hiện trên hình 3.9



Hình 3.9 : Quan hệ giữa số mol CO_2 tạo ra và thời gian phản ứng trong dòng ở các nhiệt độ khác nhau

Từ hình 3.9 chúng ta xác định được các quan hệ :

$$n_{\text{CO}_2} = f(t) = k_{\text{CO}_2} t + b$$

Tốc độ phản ứng tính theo CO₂:

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt} = k_{\text{CO}_2}$$

Từ tgα của các đường thẳng trên hình 3.9 chúng ta tính được:

$$k_{\text{CO}_2} 150\text{ }^\circ\text{C} = 0,0894 \cdot 10^{-3} \text{ (mol CO}_2\text{/ g.THT.phút)}$$

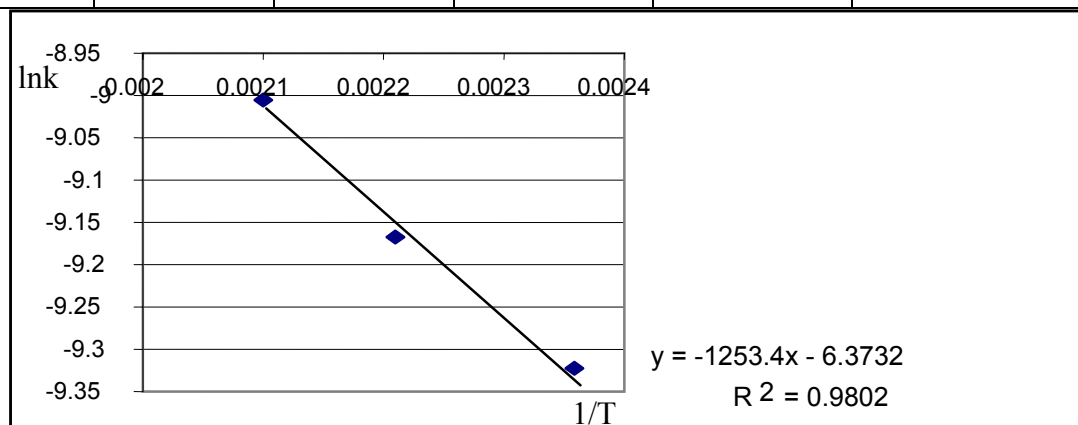
$$k_{\text{CO}_2} 170\text{ }^\circ\text{C} = 0,0942 \cdot 10^{-3} \text{ (mol CO}_2\text{/ g.THT.phút)}$$

$$k_{\text{CO}_2} 200\text{ }^\circ\text{C} = 0,1242 \cdot 10^{-3} \text{ (mol CO}_2\text{/ g.THT.phút)}$$

Từ đó chúng ta có thể tính được năng lượng hoạt hóa của phản ứng:

Bảng 3.4: Số liệu để tính E bằng phương pháp đẳng nhiệt Arrhenius

TT	T (°C)	T (K)	$\frac{1}{T} \cdot (10^{-3})$	$k \cdot 10^3$	ln k
1	150	423	2,36	0,0894	- 9,32
2	170	443	2,21	0,0942	- 9,27
3	200	473	2,10	0,1242	- 8,99



Hình 3.10: Quan hệ Arrhenius của phản ứng oxy hóa phenol trên THT

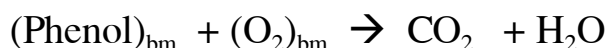
$$\text{tg } \alpha = \ln 1253 (10^3) = 7,133 \cdot 10^3;$$

$$E = R \cdot \text{tg} \alpha = 7,133 \cdot 1,987 \cdot 10^3 = 14,17 \text{ Kcal/ mol}$$

Kết quả này khá phù hợp với E xác định bằng phương pháp TPRS.

Điều đó chứng tỏ rằng:

- Phản ứng hoàn nguyên THT bão hòa phenol bằng oxy không khí là phản ứng dị thể bề mặt:



Như vậy, O_2 đã hấp phụ trên bề mặt chất rắn (THT) để tham gia phản ứng với phenol hấp phụ tạo ra CO_2 và H_2O .

3.4.4.6. Đề nghị một cơ chế phản ứng (reaction mechanism pathway).

Như đã thấy ở trên, tốc độ phản ứng hoàn nguyên THT hấp phụ bão hòa phenol có dạng:

$$r = -\frac{dq_{\text{bm}}}{dt} = k \quad (3.3.7) \quad (q_{\text{bm}}: \text{lượng phenol hấp phụ})$$

- Các kết quả thực nghiệm ở phần hoàn nguyên THT bằng không khí nóng đã chứng minh rằng, oxy không khí không có khả năng oxy hóa phenol trên THT (không chứa xúc tác). Như vậy con đường phản ứng hoàn nguyên bằng oxy không khí theo cơ chế Eley – Rideal

$$r = k \times \theta_{\text{phenol}} \times P_{\text{O}_2}^n \quad \text{đã bị loại bỏ.}$$

- Có thể cho rằng, nếu các tâm xúc tác là MeO_x , thì rất có thể phản ứng xảy ra theo cơ chế Mars – van – Krevelen, nghĩa là, oxy cung cấp cho phản ứng là oxy mạng lưới của các chất xúc tác MeO_x . Tuy nhiên, các kết quả TPD- O_2 của chúng tôi không phát hiện pic đặc trưng cho oxy mạng lưới mà chỉ có các pic đại diện cho oxy hấp phụ. Hơn nữa phản ứng hoàn nguyên diễn ra ở nhiệt độ khá thấp (thậm chí có thể nhỏ hơn 150°C), do đó kiểu phản ứng xảy ra qua oxy mạng lưới của MeO_x là không có cơ sở.

Cuối cùng phản ứng có thể xảy ra theo cơ chế Langmuir – Hinshelwood:

$$r = k \times \theta_{\text{phenol}} \times \theta_{\text{O}_2} \quad (3.3.4)$$

Thực vậy, các số liệu TPR- H₂ và TPD-O₂, đã chứng tỏ rằng, O₂ dễ dàng hấp phụ trên MeO_x để tạo ra các pic TPD-O₂ ở nhiệt độ thấp (oxy hấp phụ hóa học) trên các tâm MeO_x. Số liệu DTG/DTA cũng xác nhận khi có mặt MeO_x thì phản ứng oxy hóa phenol xảy ra triệt để (~ 100% phenol bị oxy hóa). Do đó, có thể nói rằng, để tham gia phản ứng, oxy không khí đã hấp phụ trên các tâm MeO_x và đạt đến cân bằng hấp phụ Langmuir:

$$\theta_{O_2} = \frac{K_{O_2} \times P_{O_2}}{1 + K_{O_2} \times P_{O_2}} \quad (3.3.5)$$

Hoặc giả thiết thêm rằng, O₂ bị hấp phụ và lập tức phân ly:

$$\theta_o = \frac{K'_o \times \sqrt{P_{O_2}}}{1 + K'_o \times \sqrt{P_{O_2}}} \quad (3.3.6)$$

Sau đó, O nguyên tử sẽ di chuyển trên bề mặt THT (hiện tượng spillover) để tác dụng với phenol. (Vì các tâm xúc tác MeO_x cách xa các tâm THT, phenol hấp phụ chủ yếu trên THT, khi có mặt KLCT, dung lượng hấp phụ phenol giảm rõ rệt, nghĩa là, phenol không hoặc rất ít hấp phụ trên MeO_x). Phenol hấp phụ trên THT

$$\theta_{phenol} = \frac{K_{phenol} \times C_{phenol}}{1 + K_{phenol} \times C_{phenol}}$$

Vì O₂ và phenol hấp phụ trên hai tâm khác nhau nên:

$$r = k \frac{K_o \times \sqrt{P_{O_2}}}{1 + K_o \times \sqrt{P_{O_2}}} \times \frac{K_{phenol} \times C_{phenol}}{1 + K_{phenol} \times C_{phenol}} \quad (3.3.7)$$

Vì O₂ và phenol đều hấp phụ hóa học trên các tâm tương ứng (chứng cứ là:

Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ cao, trong khoảng 100 °C- 200 °C, nhiệt độ càng cao, tốc độ phản ứng càng nhanh), nên:

$$K'_o \sqrt{P_{O_2}} \gg 1 \quad \text{và} \quad K_{phenol} \cdot C_{phenol} \gg 1$$

Do đó (3.3.7) trở thành: $r = k$

đúng như kết quả đã được tìm ra từ thực nghiệm (3.3.2)

Từ đó, có thể đề nghị một sơ đồ phản ứng như sau:

Phenol hấp phụ trên than hoạt tính:



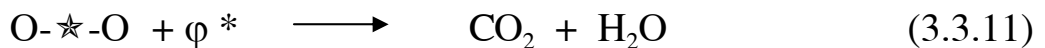
trong đó, φ : ký hiệu phân tử phenol

$*$: tâm hấp phụ trên than hoạt tính

O_2 không khí hấp phụ trên xúc tác KLCT (MeO_x)



\star : tâm KLCT (MeO_x)



Giai đoạn 3.3.8 & 3.3.9 xảy ra nhanh và lập tức đạt đến cân bằng hấp phụ nên tốc độ phản ứng chung là:

$$r = k \times \theta_{\varphi} \times \theta_{O_2}$$

Tuỳ thuộc vào điều kiện cụ thể (nồng độ của phenol và O_2 ; ái lực hấp phụ giữa phenol & THT, giữa O_2 và MeO_x , ...) mà chúng ta có phương trình động học khác nhau.

Trong điều kiện thực nghiệm của chúng tôi, $\theta_{\varphi} = 1$ và $\theta_{O_2} = 1$.

Do đó:

$$r = k$$

Như vậy, phản ứng hoàn nguyên oxy hóa phenol trên bề mặt than hoạt tính chứa các tâm xúc tác KLCT MeO_x bằng oxy không khí là phản ứng xúc tác dị thể khí rắn, xảy ra theo cơ chế Langmuir – Hinshelwood.

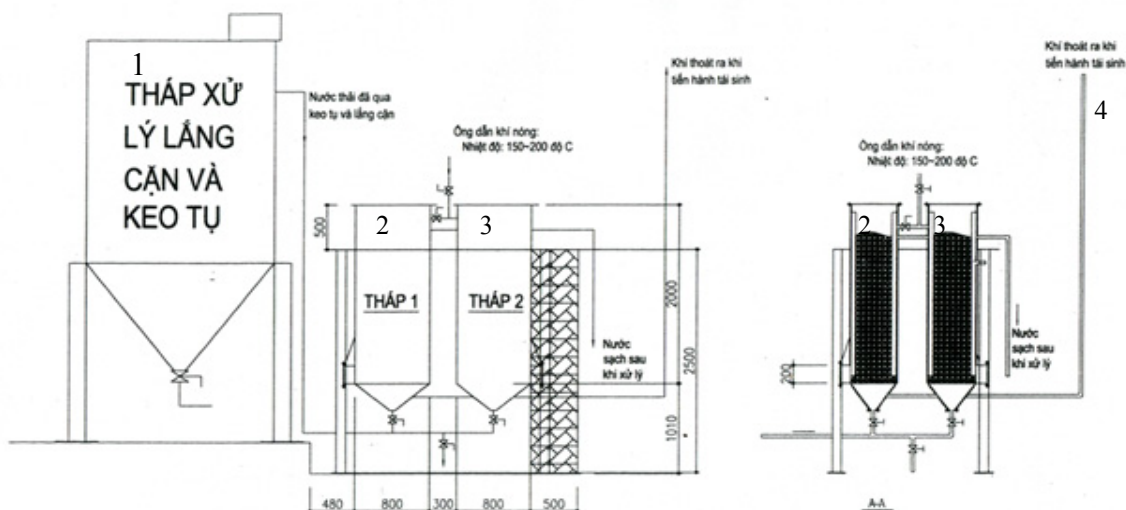
Hai quá trình hoàn nguyên với H_2O_2 và oxy không khí hầu như tương tự nhau:

(i) O_2 không khí cũng như H_2O_2 không tác dụng trực tiếp với phenol trong pha đồng thể, O_2 và H_2O_2 phải được hấp phụ trên các tâm MeO_x để tạo ra các tác nhân oxy hóa mạnh như $*OH$ và oxy nguyên tử hoặc oxy hoạt động trên xúc tác KLCT để tác dụng với phenol hấp phụ trên các tâm THT.

(ii) Bậc phản ứng với phenol, H_2O_2 , và Oxy đều bằng không.

3.5. Ứng dụng triển khai công nghệ hấp phụ- xúc tác để xử lý chất hữu cơ dạng vòng thơm trong nước

3.5.1. Sơ đồ xử lý:



1. Tháp keo tụ
2. Tháp 1: Hấp phụ – hoàn nguyên xúc tác bằng HP-D1a-X
3. Tháp 2: Hấp phụ – hoàn nguyên xúc tác bằng HP-D1a-X
4. Khí hoàn nguyên

3.5.2. Điều kiện xử lý:

- tốc độ không gian thể tích VHSV = 3,33h⁻¹;
- nhiệt độ hấp phụ chất hữu cơ = 20-30°C
- COD = 4000 -5000 mg/l
- nhiệt độ hoàn nguyên 150 -200 °C
- thời gian hoàn nguyên 3-4h

3.5.3. Kết quả xử lý:

- Các đơn vị lấy mẫu và phân tích:
 - +Viện Bảo Hộ Lao Động (ngày 5/8/08; 06/8/08 và 07/8/2008)
 - + Viện ứng dụng công nghệ – Bộ KH-CN (ngày 25/11/2008)
 - + Trung tâm Môi trường Bộ Xây Dựng (ngày 25/4/2009) và (13/8/2009; 15/8/2009 và 19/8/2009)

Kết quả phân tích: Khí thải & nước thải- các thông số đều đạt tiêu chuẩn Việt Nam

Công nghệ hấp phụ xúc tác để xử lý các hợp chất hữu cơ dạng vòng thơm được công ty Sakura khu công nghiệp Nội Bài Hà Nội áp dụng để xử lý nước thải từ tháng 7/2008 đến nay.

3.5.4. Lợi ích kinh tế:

Giá thành xử lý giảm ít nhất khoảng 100 lần so với trước đây khi chưa dùng công nghệ hoàn nguyên hấp phụ – xúc tác

CÁC KẾT LUẬN CHÍNH VÀ KIẾN NGHỊ CỦA LUẬN ÁN

❖ CÁC KẾT LUẬN CHÍNH

1. Luận án đã tiến hành nghiên cứu một loại vật liệu mới có tên là “vật liệu hấp phụ - xúc tác (VLHPXT)”. Vật liệu này có chức năng chính là hấp phụ, nhưng đồng thời có khả năng hoàn nguyên theo cơ chế oxy hoá xúc tác dị thể với hiệu quả cao và trong điều kiện phản ứng không khắc nghiệt so với các phương pháp hoàn nguyên chất hấp phụ hiện nay (ở thế giới và ở Việt Nam).

2. VLHP-XT dựa trên cơ sở than hoạt tính Trà Bắc (Việt Nam) chứa một lượng KLCT 0,75 đến 7,5%. Có dung lượng hấp phụ phenol (và/ hoặc các chất hữu cơ vòng thơm xylen, trimetyl benzen ...) xấp xỉ 20% khối lượng). Sự hấp phụ phenol tuân theo đẳng nhiệt Freundlich. Đặc biệt VLHP-XT này vẫn duy trì được dung lượng hấp phụ cao sau hàng trăm lần hoàn nguyên với H_2O_2 ở nhiệt độ $40^\circ C$ hoặc không khí nóng ($150^\circ C-200^\circ C$), làm cho VLHP-XT có khả năng hấp phụ và tuổi thọ gấp hàng trăm lần so với THT thông thường. Đó là một kết quả có ý nghĩa lớn về kinh tế trong công nghệ sử dụng THT làm chất hấp phụ.

3. Bằng các phương pháp BET, IR, SEM, TEM, TPR- H_2 , TPD- O_2 đã chứng minh rằng, các cụm tâm xúc tác KLCT MeO_x phân tán trên khắp bề mặt than hoạt tính, có kích thước cỡ hàng chục đến hàng trăm nanomet (10-100 nm), gồm các oxit của các kim loại chuyển tiếp với nhiều hóa trị khác nhau. Đó chính là các tâm hấp phụ H_2O_2 hoặc

oxy không khí để tạo ra các tác nhân oxy hóa mạnh cho phản ứng oxy hóa chất hữu cơ bề mặt.

4. Bằng phương pháp động học – xúc tác đã chứng minh rằng, phản ứng oxy hóa các chất hữu cơ bề mặt với H_2O_2 và oxy không khí là phản ứng dị thể xảy ra trên pha rắn, có bậc phản ứng bằng không đối với phenol, H_2O_2 , O_2 , và tuân theo cơ chế phản ứng Langmuir-Hinshelwood.

5. Ưu điểm nổi bật và quan trọng nhất của VLHP – XT là: khí và nước hoàn nguyên không chứa các chất ô nhiễm trung gian, đặc biệt khí thải không chứa hydrocacbon (HC) nên không gây ra nguy cơ cháy nổ trong quá trình hoàn nguyên.

6. VLHP-XT MeO_x / THT đã được ứng dụng quy mô công nghiệp trên thực tế ở nhà máy sản xuất phụ kiện ô tô, xe máy Sakura Nhật Bản, khu công nghiệp Nội Bài, Hà Nội. Các chỉ tiêu về nước và khí hoàn toàn đáp ứng tiêu chuẩn Việt Nam sau xử lý trong thời gian dài trên 1 năm đã chứng minh một cách thuyết phục về kết quả khoa học và khả năng ứng dụng của đề tài luận án.

❖ KIẾN NGHỊ

1. Tiếp tục nghiên cứu các yếu tố quan trọng (kích thước, thành phần hoá học & cấu trúc tinh thể) của các tâm oxit kim loại chuyển tiếp ảnh hưởng đến nhiệt độ oxy hoá hoàn nguyên. Trên cơ sở đó, xác định điều kiện phản ứng tối ưu để đạt nhiệt độ hoàn nguyên thấp nhất.

2. Tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng cấu trúc của than hoạt tính nhằm mở rộng ứng dụng vật liệu HPXT để xử lý các ô nhiễm hữu cơ có kích thước lớn (thuốc nhuộm, nước thải dược phẩm, thực phẩm...) trong điều kiện nhiệt độ hoàn nguyên thấp.

BÀI BÁO VÀ CÔNG TRÌNH KHOA HỌC LIÊN QUAN

Tạp chí khoa học

[1]. Trần Văn Hùng, Trần Thị Kim Hoa, Ngô Phương Hồng, Nguyễn Hữu Phú, Nghiên cứu sự hấp phụ phenol trong dung dịch nước bằng than hoạt tính tẩm kim loại chuyển tiếp và sự hoàn nguyên bằng oxy hóa xúc tác với H_2O_2 . Tạp chí Khoa học, Đại học Quốc gia Hà Nội, chuyên san Khoa học tự nhiên và công nghệ, T.XXII, số 3, (2006), trang 32-38

[2]. Trần Văn Hùng, Nguyễn Hữu Phú, Nghiên cứu khả năng hoàn nguyên của than hoạt tính - xúc tác (THT-XT) bằng không khí nóng, Tạp chí Khoa học, Đại học Quốc gia Hà Nội, chuyên san Khoa học tự nhiên và công nghệ, tập 24, số 4, (2008), trang 287-291

[3]. Trần Văn Hùng, Nguyễn Hữu Phú, Nghiên cứu ảnh hưởng của kim loại chuyển tiếp trên than hoạt tính đến quá trình hấp phụ và khử hấp phụ phenol trong nước bằng H_2O_2 , Tạp chí Hóa học ứng dụng, số 11 (83), (2008), trang 41-43

[4]. Trần Văn Hùng, Trần Thị Kim Hoa, Nguyễn Thị Thu, Nguyễn Hữu Phú, Hoàn nguyên của than hoạt tính bằng phương pháp oxy hóa xúc tác dị thể lỏng - rắn, Tạp chí Khoa học, Đại học Quốc gia Hà Nội, chuyên san Khoa học tự nhiên và công nghệ, tập 25, số 2 (2009), trang 75-80

[5] Trần Văn Hùng, Trần Thị Kim Hoa, Nguyễn Hữu Phú, Động học phản ứng oxy hóa xúc tác dị thể khí - rắn, Tuyển tập báo cáo khoa học, Hội nghị Xúc tác và Hấp phụ toàn quốc lần thứ V, Nhà xuất bản Đại học Sư phạm, (2009).

Sáng chế khoa học

[6]. Nguyễn Hữu Phú, Trần Văn Hùng, Quy trình công nghệ xử lý chất hữu cơ trong nước thải bằng than hoạt tính - xúc tác hoàn nguyên, Cục Sở hữu Trí tuệ Việt Nam, mã số sáng chế: SC 1-2009-00580, ngày nộp đơn 24-03-2009. Quyết định chấp nhận đơn hợp lệ số 46624/QĐ-SHTT ngày 17/08/2009- Cục Sở hữu trí tuệ.