ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA

BIỆN CÔNG TRUNG

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VÀ HOẠT TÍNH OXY HÓA CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ DỄ BAY HƠI CỦA CÁC XÚC TÁC NANO VÀNG MANG TRÊN THAN HOẠT TÍNH DẠNG HẠT

Chuyên ngành: Kỹ thuật Hóa học
Mã số chuyên ngành: 62520301

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

TP. HỒ CHÍ MINH - NĂM 2022

Công trình được hoàn thành tại **Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM**

Người hướng dẫn 1: PGS. TS. NGUYỄN QUANG LONG
Người hướng dẫn 2: PGS. TS. NGÔ THANH AN

Phản biện độc lập 1:
Phản biện độc lập 2:

Phản biện 1:
Phản biện 2:
Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án họp tại
.....
.....
vào lúc giờ ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- Thư viện Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM
- Thư viện Đại học Quốc gia Tp.HCM
- Thư viện Khoa học Tổng hợp Tp.HCM

DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

Tạp chí quốc tế

1. Bien Cong Trung, Le Nguyen Quang Tu, Le Duc Thanh, Nguyen Van Dung, Ngo Thanh An, Nguyen Quang Long, "Combined adsorption and catalytic oxidation for low-temperature toluene removal using nano-sized noble metal supported on ceria-granular carbon," Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 8, no. 2, 103546, 2020. (IF = 5.909, Q1).

2. Bien Cong Trung, Ngo Thanh An, Nguyen Quang Long, "Carbon grain supported nano-sized Au for low temperature removal of VOCs in humid condition: effect of catalyst's synthesis conditions," Chemical Engineering Transactions, vol. 78, pp. 79-84, 2020. (Scopus, Q3).

3. Bien Cong Trung, Le Nguyen Quang Tu, Nguyen Tran Minh Tri, Ngo Thanh An, Nguyen Quang Long, "Granular-carbon supported nano noble-metal (Au, Pd, Au-Pd): new dual-functional adsorbent/catalysts for effective removal of toluene at low-temperature and humid condition," Environmental Technology, vol. 40, pp. 1-15, 2019. (IF = 3.247, Q2).

4. Nguyen Thanh Minh, Le Duc Thanh, Bien Cong Trung, Ngo Thanh An, Nguyen Quang Long, "Dual functional adsorbent/catalyst of nano gold/metal oxides supported on carbon-grain for low temperature removal of toluene in the presence of water vapor," Clean Technologies and Environmental Policy Journal, vol. 20, no. 8, pp. 1861-1873, 2018. (IF = 3.636, Q2).

5. Luu Trung Thien, Le Nguyen Quang Tu, Bien Cong Trung, Nguyen Quang Long, "Au nanoparticles loaded Hydroxyapatite catalyst prepared from waste eggshell: synthesis, characterization and application in VOC removal," In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, vol. 964, no. 1, pp. 012027, 2022. (Scopus, Q4).

Tạp chí trong nước

1. Le Duc Thanh, Bien Cong Trung, Nguyen Thanh Minh, Ngo Thanh An, Nguyen Van Dung, Nguyen Quang Long, "Carbon supported nano-sized Au catalysts for toluene removal in humid condition," Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, vol. 8, no. 1, pp. 113-118, 2019.

Kỷ yếu hội nghị quốc tế

1. Bien Cong Trung, Le Nguyen Quang Tu, Tran Ba Luan, Ngo Thanh An, Nguyen Quang Long, "Modified-granular-carbon supported metallic-

nanoparticles as efficient catalysts for oxidation of formaldehyde," ICCFB 2021, 4-5 November 2021, Ho Chi Minh City University of Technology - VNU HCM, Vietnam, 2021, pp. 23-30.
2. Bien Cong Trung, Ngo Thanh An, Nguyen Quang Long, "Catalytic Removal Of Formaldehyde In Humid Condition Using Carbon-Grain Supported Nano-Sized Noble Metal," RCChE 2019, 15-16 October 2019, Ho Chi Minh City, Vietnam, 2019, pp. 133-138.
3. Bien Cong Trung, Le Nguyen Quang Tu, Ngo Thanh An, Nguyen Quang Long, "Catalytic Removal of Formaldehyde in Humid Condition Using Nano-Sized Noble Metal Supported on Ceria-Granular Carbon at Room Temperature," ICLCA 2019 & ICCFB 2019, 15-16 October 2019, Ho Chi Minh City, Vietnam, 2019, pp. 72-77.
4. Nguyen Ngoc Thuy Vi, Dang Hai Truyen, Bien Cong Trung, Ngo Thanh An, Nguyen Van Dung, Nguyen Quang Long, "Porous carbon from local coconut shell char by CO_2 and H_2O activation in the presence of K_2CO_3," AIP Conference Proceedings 1878, 12-13 October 2017, Ho Chi Minh City, Vietnam, 2017, 020011. doi: 10.1063/1.5000179.

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN

1.1 Tính cấp thiết

Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) là một trong những khí thải chính gây ô nhiễm không khí và ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Vì vậy việc làm giảm hàm lượng của VOCs trước khi thải ra môi trường là cần thiết. Có hai phương pháp được sử dụng để loại bỏ các chất ô nhiễm VOCs: thu giữ (chủ yếu hấp phụ) và tiêu hủy (oxy hóa xúc tác). Hiện nay, do kỹ thuật hấp phụ đòi hỏi dịch vụ bảo trì nghiêm ngặt và chi phí cao. Vật liệu hấp phụ có thể bị bão hòa và cần thay thế vì các chất gây ô nhiễm không bị phân hủy. Do đó, quá trình oxy hóa bằng chất xúc tác là phương pháp đầy hứa hẹn để xử lý VOCs, đặc biệt ở nồng độ thấp, để tạo thành CO_2 và nước.

Có ba loại chất xúc tác hiệu quả được phát triển cho quá trình oxy hóa VOCs: Các chất xúc tác kim loại quý, chất xúc tác oxit kim loại và các chất xúc tác hỗn hợp kim loại. Các chất xúc tác oxit kim loại rẻ hơn và có khả năng ít bị đầu độc hơn, nhưng chúng kém bền và hiệu suất phản ứng thấp hơn so với các chất xúc tác kim loại quý trong quá trình oxy hóa VOCs. Kim loại vàng có ưu điểm nổi bật so với các kim loại quý khác dùng trong lĩnh vực xúc tác như Pt, Pd,… xúc tác cho quá trình oxy hóa VOCs ở nhiệt độ thấp. Do đó, nghiên cứu chất xúc tác trên nền nano vàng là một hướng nghiên cứu mới đầy tiềm năng.

Mặc dù chất xúc tác nano Au có hoạt tính cao, nhưng cũng có một số hạn chế cần khắc phục. Điều quan trọng nhất là khả năng tương tác với các phân tử chất phản ứng trong môi trường. Hơn nữa, các chất mang xốp là cần thiết để làm tăng nồng độ chất phản ứng xung quanh các tâm hoạt động và giúp các hạt nano Au phân tán tốt hơn. Như đã biết than hoạt tính là vật liệu trơ, có diện tích bề mặt riêng lớn hơn các oxit kim loại (>400 m^2/g), và kỵ nước. Với đặc điểm đó, than hoạt tính được sử dụng để làm chất mang cho nhiều tâm xúc tác khác nhau, và hiện đang được ứng dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp có liên quan đến phản ứng xúc tác dị thể, xử lý môi trường, v.v. Hơn nữa, các chất mang oxit kim loại có tính khử cũng đã được chứng minh là có ảnh hưởng đến

cơ chế phản ứng oxy hóa VOCs. Trong trường hợp này, các lỗ trống anion hay còn gọi là oxy trên bề mặt mạng tinh thể nằm gần với hạt nano Au sẽ là vị trí xảy ra quá trình hấp phụ và hoạt hóa phân tử O_2.

Tuy nhiên, các chất xúc tác trước đây thường được tổng hợp ở dạng bột. Do đó, từ góc độ công nghiệp, rất khó để áp dụng các chất xúc tác dạng bột này trong các quy trình thực tế vì dạng bột khiến chúng gặp khó khăn trong việc thu thập và tái sử dụng. Hơn nữa, trong phần lớn các nghiên cứu, ảnh hưởng của hơi ẩm bị bỏ qua hoặc có tác động đến hoạt tính của chất xúc tác do đặc tính ưa nước của chất mang.

Mặt khác, ceria (CeO_2) với khả năng lưu giữ oxy dồi dào, tăng khả năng phân tán pha hoạt động, cung cấp oxy mạng cho phản ứng và làm cho hoạt tính xúc tác của các hạt nano kim loại quý được tốt hơn. Do đó, CeO_2 thường được các nghiên cứu sử dụng như chất xúc tiến.

Từ những lý do như trên, nghiên cứu này tập trung vào tổng hợp vật liệu dạng hạt (kích thước 0,5 – 1 mm) nano-Me/GC và nano-Me/CeO_2/GC (Me = Au, Pd, Au(Pd); GC: than hoạt tính dạng hạt) để làm xúc tác oxy hóa VOCs ở nhiệt độ thấp, và điều kiện có hơi ẩm. Các chất xúc tác này chứa các hạt nano kim loại, lưỡng kim phân tán trên chất mang than hoạt tính dạng hạt với kích thước 0,5 – 1 mm dễ dàng trong sử dụng và tái sử dụng. Tính kỵ nước của bề mặt cacbon góp phần giúp cho xúc tác chống lại được sự đầu độc của hơi ẩm trong dòng khí. Hơn nữa, các hạt nano kim loại và lưỡng kim, cùng với chất xúc tiến CeO_2 làm tác nhân xúc tác oxy hóa để loại bỏ các chất ô nhiễm VOCs. Nội dung nghiên cứu với bốn nội dung chi tiết: (i) tổng hợp xúc tác mới, (ii) phân tích đánh giá các đặc trưng xúc tác, (iii) nghiên cứu hoạt tính xúc tác oxy hóa hai loại VOCs điển hình là toluen, fomandehit ở nhiệt độ thấp và điều kiện có hơi ẩm, và (iv) nghiên cứu động học cho xúc tác có hoạt tính tốt nhất trong mỗi loại xúc tác nano-Me/GC và nano-Me/CeO_2/GC.

1.2 Mục tiêu nghiên cứu

Mục tiêu cụ thể của nghiên cứu này là: Tìm ra được sự ảnh hưởng của các thành phần chất xúc tác, điều kiện tổng hợp đến các tính chất lý hóa, cấu trúc, đặc tính hình thái và hoạt tính xúc tác của các chất xúc tác dạng hạt (kích thước 0,5 – 1 mm) nano-Me/GC và nano-Me/CeO_2/GC cho phản ứng oxy hoá toluen, fomandehit (là 2 VOCs đại diện) ở nhiệt độ thấp và điều kiện có hơi ẩm.

1.3 Nội dung nghiên cứu của luận án

Nghiên cứu này tập trung vào phát triển các chất xúc tác dạng hạt nano-Me/GC và nano-Me/CeO_2/GC để loại bỏ các chất VOCs ở nhiệt độ thấp và điều kiện có hơi ẩm. Toluen (C_6H_5-CH_3) và fomandehit (HCHO) sẽ được lựa chọn là các VOCs đại diện để thử nghiệm hoạt tính xúc tác. Các xúc tác kim loại là Au, Pd và lưỡng kim Au(Pd), chất mang được sử dụng là GC và CeO_2/GC dạng hạt. Các yếu tố khảo sát trong luận án là: điều kiện tổng hợp vật liệu (pH, PVA), loại xúc tác và hàm lượng kim loại, phân tích đặc trưng và hoạt tính của các vật liệu tổng hợp, nghiên cứu động học và tính toán các thông số động học cho phản ứng oxy hóa toluen (VOCs đại diện) cho xúc tác có hoạt tính tốt nhất trong mỗi loại xúc tác dạng hạt nano-Me/GC và nano-Me/CeO_2/GC.

1.4 Ý nghĩa của nghiên cứu

Ý nghĩa khoa học

Luận án nghiên cứu chế tạo hệ xúc tác nano Au trên chất mang là than hoạt tính kỵ nước dạng hạt dễ dàng trong việc sử dụng để tạo hệ vật liệu oxy hóa xúc tác có hoạt tính xúc tác cao, đặc biệt hiệu quả trong xúc tác xử lý môi trường, phù hợp cho việc xử lý VOCs ở nhiệt độ thấp, độ bền cao trong điều kiện không khí có hơi ẩm như Việt Nam. Mặt khác, để nâng cao hiệu quả xúc tác, nghiên cứu đã kết hợp Au và Pd để tạo hệ xúc tác lưỡng kim loại có hoạt tính cao so với các xúc tác riêng lẻ và bổ sung CeO_2 nhằm tăng khả năng phân tán pha hoạt động, cung cấp oxy mạng cho phản ứng. Trong nghiên cứu vật liệu nano Au, Pd, và Au(Pd) trên chất mang than hoạt tính dạng hạt và CeO_2/GC dạng hạt

được điều chế bằng phương pháp metal-sol đơn giản ở nhiệt độ thấp (100 °C), tiết kiệm chi phí năng lượng.

Nghiên cứu làm sáng tỏ ảnh hưởng của thành phần xúc tác, điều kiện tổng hợp đến cấu trúc, hình thái cũng như hoạt tính xúc tác trong phản ứng oxy hóa toluen và fomandehit. Hơn nữa, nghiên cứu cũng đề xuất mô hình động học phản ứng oxy hóa toluen trên 2 hệ xúc tác tốt nhất và làm sáng tỏ ảnh hưởng thành phần xúc tác đến 2 mô hình động học phản ứng khác nhau thu được trên 2 hệ đã nêu. Nghiên cứu của luận án góp phần hoàn thiện lý thuyết 2 phản ứng, có giá trị trong lĩnh vực vật liệu xúc tác.

Ý nghĩa thực tiễn

Các nghiên cứu trước đây thường tổng hợp vật liệu dạng bột nên để có thể sử dụng trong thực tế các vật liệu dạng bột phải thêm công đoạn tạo viên gây tốn kém và khó khăn cho việc sử dụng, do đó nghiên cứu này chế tạo hai hệ xúc tác nano-Me/GC và nano-Me/CeO_2/GC dạng hạt thuận lợi trong sử dụng thực tế. Hơn nữa, xúc tác nano-Me/GC và nano-Me/CeO_2/GC có khả năng xử lý tốt toluen ở nhiệt độ thấp và fomandehit tại nhiệt độ phòng trong điều kiện có hơi ẩm, phù hợp khí hậu ở Việt Nam. Các xúc tác thu được từ đề tài có tiềm năng ứng dụng vào việc xử lý các chất VOCs trong thành phần khí ô nhiễm. Những dữ liệu nghiên cứu động học rất quan trọng và được sử dụng trong thiết kế hệ thống phản ứng xử lý các chất VOCs sử dụng chất xúc tác dạng hạt nano-Me/GC và nano-Me/CeO_2/GC.

1.5 Cấu trúc của luận án

Luận án bao gồm 3 chương. Nội dung luận án được trình bày trong 106 trang, trong đó có trong đó có 65 hình và đồ thị, 16 bảng biểu, 124 tài liệu tham khảo. Phần lớn kết quả của luận án đã được công bố trong 6 bài báo khoa học (5 bài báo quốc tế và 1 bài báo trong nước), 4 bài kỷ yếu hội nghị quốc tế.

CHƯƠNG 2 NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Phương pháp điều chế

Vật liệu CeO_2/GC dạng hạt với hàm lượng CeO_2 là 20% so với lượng GC, được tổng hợp bằng phương pháp ngâm tẩm một bước. Trong khi đó vật liệu nano Au, Pd, và Au(Pd) trên chất mang than hoạt tính dạng hạt và CeO_2/GC dạng hạt được điều chế bằng phương pháp metal-sol đơn giản ở nhiệt độ thấp, tiết kiệm chi phí năng lượng.

2.2 Các phương pháp phân tích đặc trưng vật liệu

Các vật liệu được khảo sát đặc trưng bằng các phương pháp: nhiễu xạ tia X (XRD), hấp phụ - giải hấp phụ N_2, kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM), quang phổ nguồn plasma cảm ứng cao tần kết nối khối phổ (ICP-MS), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) và phương pháp quang phổ hồng ngoại (FTIR), xác định điểm đẳng điện (PZC), phương pháp khử hydro theo chương trình nhiệt độ (H_2-TPR), phương pháp khử hấp phụ oxy theo chương trình nhiệt độ (O_2-TPD).

2.3 Đánh giá độ chuyển hóa toluen, fomandehit của các vật liệu

Độ chuyển hóa toluen/fomandehit của các vật liệu trong nghiên cứu này được thực hiện trên lò phản ứng bao gồm ống thủy tinh xúc tác phản ứng hình chữ U (4) với đường kính trong là 12 mm đặt trong lò nung (3) có đầu dò nhiệt độ. Lò phản ứng được vận hành ở chế độ liên tục và dưới áp suất khí quyển. Chất xúc tác (khối lượng 0,2 g) được đặt trên một lớp bông thủy tinh. Trước khi phản ứng, chất xúc tác được hoạt hóa trong dòng khí N_2 (với tốc độ dòng khí là 6 $L.h^{-1}$) ở 200 °C trong 1 giờ để làm sạch bề mặt chất xúc tác.

Khí từ bình N_2 được chia làm hai dòng khí song song, một dòng khí N_2 lôi cuốn qua bình toluen/fomandehit lôi cuốn khí toluen/fomandehit từ bình lôi cuốn (1) để vào bình trộn khí (5), một dòng khí N_2 pha loãng qua bình nước lôi cuốn hơi nước từ bình lôi cuốn (2) để vào bình trộn khí (5). Khí từ bình O_2 cho vào bình trộn khí (5), sao cho phần trăm của N_2 và O_2 luôn luôn là 80% N_2 và 20% O_2.

Nồng độ toluen/fomandehit được thay đổi bằng cách thay đổi nhiệt độ ở bình lôi cuốn (1). Mặt khác, khi thay đổi nhiệt độ ở bình lôi cuốn (2), sẽ thay đổi độ ẩm trong hệ thống phản ứng. Nên ta có thể chỉnh nồng độ toluen/fomandehit và độ ẩm cho phản ứng theo điều kiện đặt ra bằng cách chỉnh nhiệt độ tại bình lôi cuốn (1) và (2). Khí từ bình trộn khí (5) được cung cấp cho lò phản ứng để thực hiện phản ứng oxy hóa toluen/fomandehit trong ống xúc tác phản ứng hình chữ U (4). Sản phẩm khí sau phản ứng oxy hóa toluen/fomandehit được kết nối với hệ thống sắc ký khí GC (7) để theo dõi nồng độ khí toluen/fomandehit sau phản ứng và các khí khác sau phản ứng (nếu có). Máy Gas Chromatograph HP-5890plus được trang bị đầu dò ion hóa ngọn lửa (FID) và cột HP-Plot/Q (30 m × 0,53 mm), phân tích các hợp chất hữu cơ. Ngoài ra, phản ứng oxy hóa toluen/fomandehit còn được đánh giá nồng độ CO_2 trong dòng khí đầu ra bằng cảm biến CO_2 (công ty Alphasense sensor technology (United Kingdom)) trong quá trình phản ứng.

2.4 Động học phản ứng xúc tác

Trong nghiên cứu này, các thông số động học của phản ứng oxy hóa xúc tác giữa toluen và oxy trên chất xúc tác có hoạt tính tốt nhất trong mỗi loại xúc tác nano-Me/GC và nano-Me/CeO_2/GC được tính toán từ dữ liệu thực nghiệm. Quy trình tính toán của dữ liệu thu được trong chế độ động học (vùng động học) đã được tham khảo và điều chỉnh từ các nghiên cứu trước đây. Các mô hình động học sau đây đã được chọn để phù hợp với các dữ liệu thực nghiệm trong nghiên cứu này:

- Langmuir – Hinshelwood (LH-I): mô tả toluen và oxy hấp phụ cạnh tranh trên cùng một tâm xúc tác, và yếu tố quyết định tốc độ phản ứng là phản ứng xảy ra giữa toluen bị hấp phụ với oxy bị hấp phụ.

- Langmuir – Hinshelwood (LH-II): mô tả toluen và oxy hấp phụ trên hai tâm xúc tác khác nhau, và yếu tố quyết định tốc độ phản ứng là phản ứng xảy ra giữa toluen bị hấp phụ với oxy bị hấp phụ.

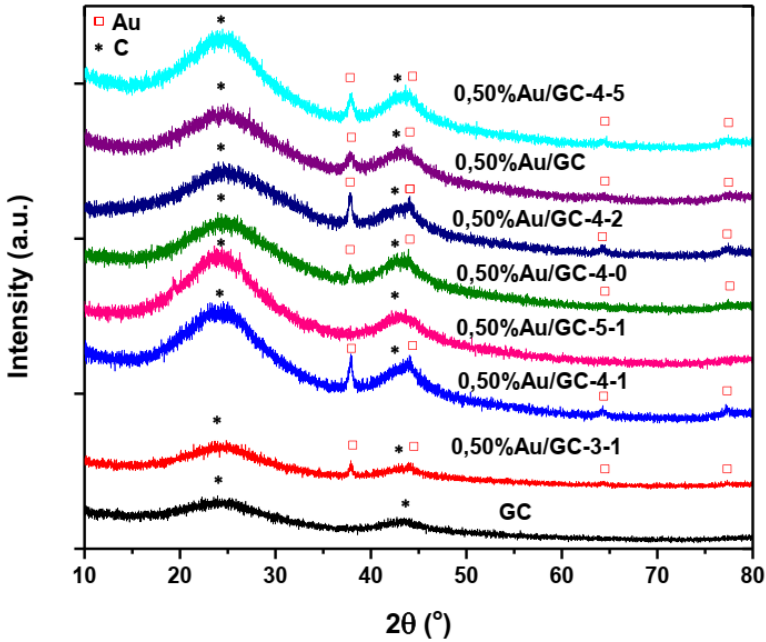
- Eley – Rideal (ER-III): mô tả toluen hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác nhưng oxy không hấp phụ, và yếu tố quyết định tốc độ phản ứng là phản ứng xảy ra giữa toluen bị hấp phụ với oxy trong pha khí.

- Mars – van Krevelen (MVK-IV): mô tả quá trình oxy hóa của toluen trải qua hai giai đoạn. Giai đoạn đầu tiên, các phân tử toluen bị hấp phụ phản ứng với oxy nguyên tử có trong chất xúc tác, dẫn đến ceria ở trạng thái khử. Trong giai đoạn thứ hai, ceria đã bị khử sẽ bị oxy hóa trở lại bằng oxy có mặt trong pha khí.

CHƯƠNG 3 ĐẶC TRƯNG VÀ HOẠT TÍNH OXY HÓA CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ DỄ BAY HƠI CỦA CÁC HỆ XÚC TÁC

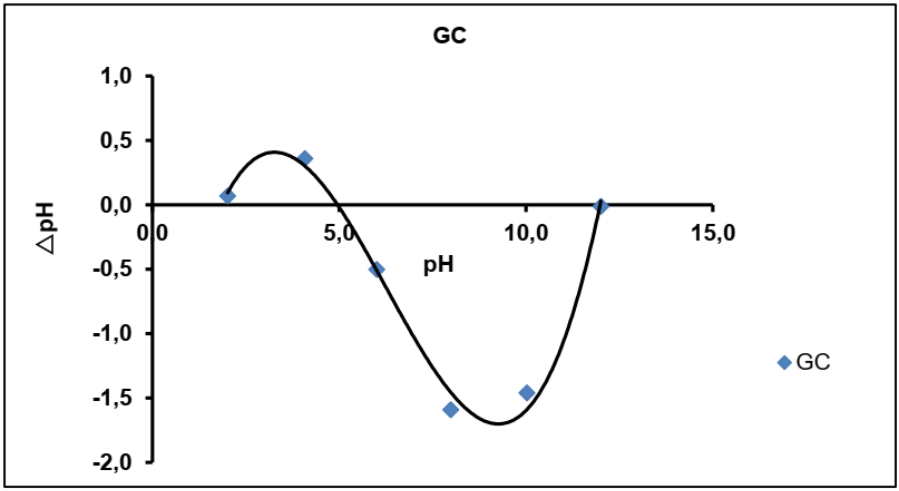
3.1 Xúc tác nano Me/GC

3.1.1 Phân tích đặc trưng các vật liệu Me/GC



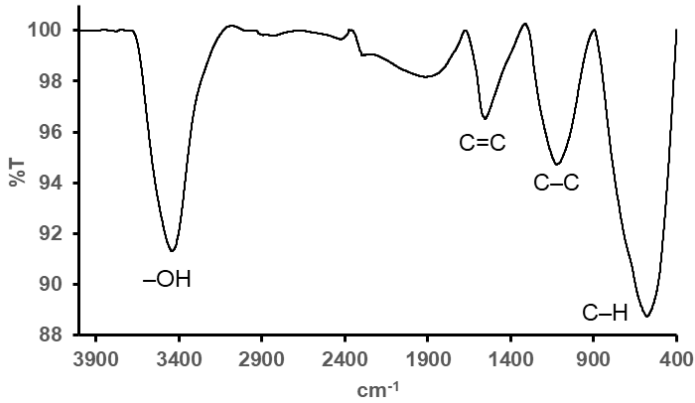
Hình 3.1 Phổ XRD các mẫu xúc tác Au/GC ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp

Đặc trưng của tinh thể Au có thể được phát hiện tại vị trí 2θ ≈ 37,9° (111), 44,2° (200), 64,4° (220), 77,4° (311) (Hình 3.1). Kích thước tinh thể trung bình của nano Au cũng được tính bằng cách xác định độ rộng của peak ở 2θ ≈ 37,9° (111) bằng phương trình Scherrer. Kết quả cho thấy các tinh thể nano Au này nhỏ hơn 18 nm đối với các mẫu Au/GC. Không có peak đặc trưng của Au quan sát được khi mẫu được điều chế ở pH = 5 (0,50%Au/GC-5-1), vì than hoạt tính có PZC = 5 (Hình 3.2). Khi pH = PZC thì than hoạt tính không mang điện (trung tính) còn các hạt Au mang điện âm, do đó than hoạt tính không thể giữ các hạt Au trên bề mặt. Khi pH = 3, pH = 4 (pH < PZC) lúc này than hoạt tính có điện tích dương trong khi hạt nano Au có điện tích âm, nên than hoạt tính sẽ giữ các hạt nano vàng trên bề mặt tốt hơn. Hơn nữa, trong khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng/khối lượng của PVA/Au, kết quả cho thấy khi tỷ lệ PVA/Au tăng từ 0 lên 4, kích thước tinh thể của Au giảm và đạt 8,4 nm tại PVA/Au = 4. Tuy nhiên, khi PVA/Au = 5, kích thước tinh thể của Au tăng và đạt 10,8 nm. Từ đó, điều kiện để tổng hợp được vật liệu nano Au có kích thước hạt nano (< 10 nm) bằng phương pháp metal-sol trong nghiên cứu này là tại pH = 4 và PVA/Au = 4.



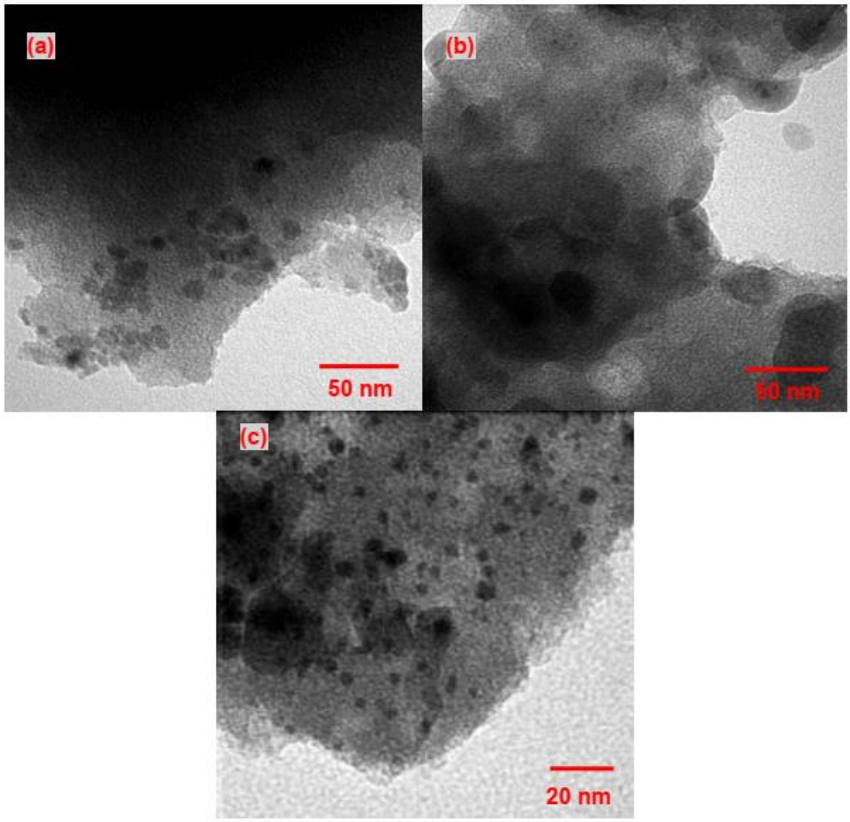
Hình 3.2 Xác định điểm đẳng điện PZC của GC

Trong khi đó, kết quả phân tích các nhóm chức trên bề mặt bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại (FTIR) được trình bày trong Hình 3.4. Than hoạt tính có các peak đặc trưng của nhóm –OH tại 3.440 cm^{-1}, –OH của nước tự do trên bề mặt, nhóm C=C tại 1.555 cm^{-1}, nhóm C–C tại 1.123 cm^{-1}, liên kết C–H tại 580 cm^{-1}. Kết quả phân tích FTIR mẫu than hoạt tính còn cho thấy không có peak trong khoảng từ 1.200 cm^{-1} đến 1.300 cm^{-1} là peak đặc trưng của liên kết C–O và –C–OH của các nhóm ancol, phenolic và cacboxylic. Vì vậy mẫu than hoạt tính dạng hạt được sử dụng trong luận án này có thể có bề mặt kỵ nước.

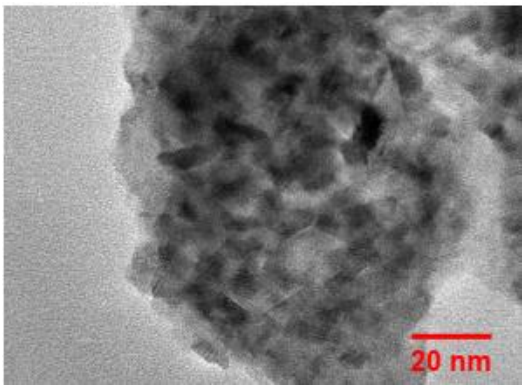


Hình 3.4 Phổ FTIR mẫu than hoạt tính

Kết quả xác định kích thước hạt và sự phân bố các hạt nano Au, Pd và Au(Pd) trên than hoạt tính dạng hạt của các mẫu xúc tác bằng phương pháp TEM được trình bày trong Hình 3.9. Đối với mẫu 0,50%Au/GC, kết quả có thể cho thấy các hạt Au có kích thước hạt trong phạm vi 1 – 5 nm khoảng 7% và trong phạm vi 5 – 10 nm khoảng 61%, còn mẫu 0,50%Pd/GC, có kích thước hạt Pd trong phạm vi 20 – 30 nm khoảng 93%. Đối với mẫu xúc tác lưỡng kim 0,50%Au-0,27%Pd/GC, kết hợp kết quả phân tích HRTEM ở Hình 3.10, có thể thấy các hạt nano lưỡng kim Au(Pd) có kích thước trong phạm vi từ 1 – 5 nm khoảng 67%, kích thước của các hạt nano lưỡng kim Au(Pd) giảm khi Au và Pd cùng được tổng hợp trên chất mang than hoạt tính. Các hạt Au có hoạt tính oxy hóa rất tốt khi kích thước hạt nano (< 10 nm).



Hình 3.9 Ảnh TEM các mẫu (a) 0,50%Au/GC, (b) 0,50%Pd/GC và (c) 0,50%Au-0,27%Pd/GC

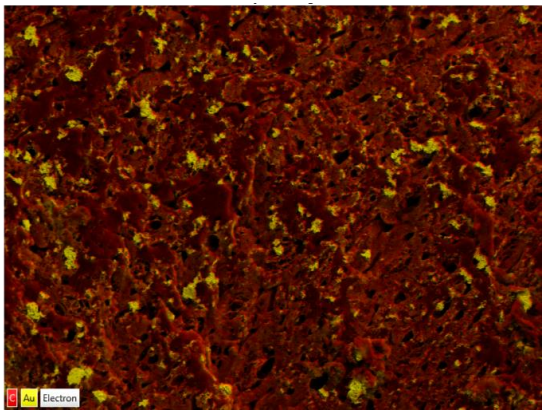


Hình 3.10 Ảnh HRTEM mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/GC

Bảng 3.3 Đặc trưng của xúc tác đơn kim loại và lưỡng kim Me/GC

Xúc tác	Hàm lượng kim loại xác định bằng ICP-MS (%)		Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)	Thể tích mao quản (cc/g)	Đường kính mao quản trung bình (nm)
	Au	Pd			
GC	-	-	728	0,016	1,788
0,50%Au/GC	0,47	-	675	0,015	1,789
0,50%Pd/GC	-	0,47	687	0,014	1,784
0,50%Au-0,27%Pd/GC	0,46	0,25	653	0,012	1,784

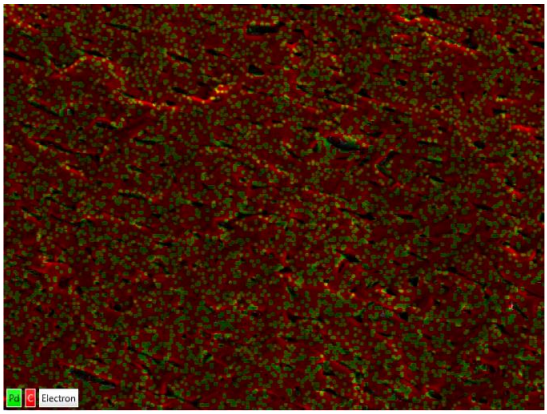
Từ kết quả nêu trong Bảng 3.3 cho thấy phương pháp metal-sol có thể được sử dụng để đưa kim loại Me trên bề mặt than hoạt tính. Các mẫu xúc tác này có diện tích bề mặt riêng đều lớn hơn 650 m^2/g nên khả năng hấp phụ của các xúc tác tốt. Hơn nữa, sau khi thêm kim loại Me trên bề mặt than hoạt tính, diện tích bề mặt riêng BET và thể tích lỗ mao quản của chất mang than hoạt tính giảm.



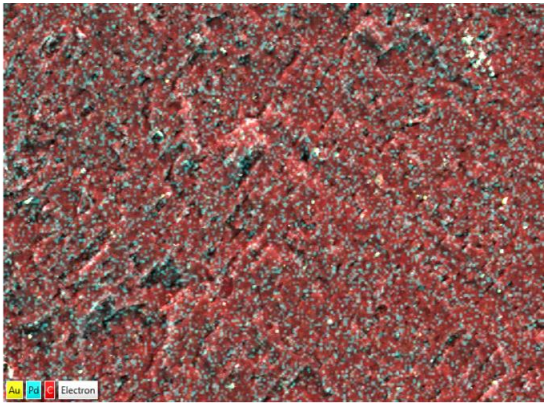
Hình 3.11 Hình ảnh EDS mapping của mẫu 0,50%Au/GC

Kết quả phân tích EDS mapping của các xúc tác 0,50%Au/GC, 0,50%Pd/GC và 0,50%Au-0,27%Pd/GC như sau: đối với mẫu 0,50%Au/GC, EDS mapping cho

thấy sự phân bố của các hạt Au và C trên bề mặt, các hạt nano Au phân tán tốt trên bề mặt GC (Hình 3.11). Trong khi đó, EDS mapping của mẫu 0,50%Pd/GC cũng cho thấy sự phân tán của các hạt Pd và C trên bề mặt, các hạt nano Pd cũng phân tán tốt trên bề mặt GC (Hình 3.12). Cuối cùng, EDS mapping của mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/GC cho thấy sự phân bố của các hạt Au, Pd và C trên bề mặt, các hạt nano Au(Pd) phân tán tốt trên bề mặt GC (Hình 3.13).



Hình 3.12 Hình ảnh EDS mapping của mẫu 0,50%Pd/GC

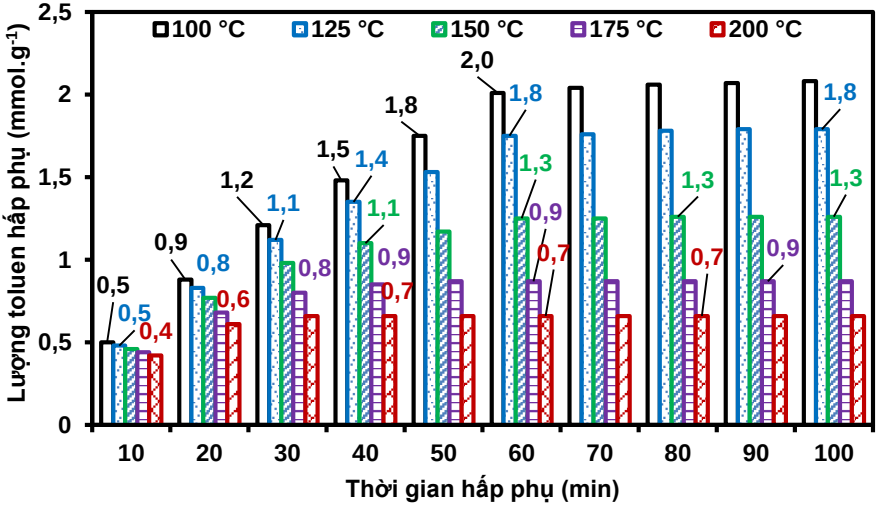


Hình 3.13 Hình ảnh EDS mapping của mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/GC

3.1.2 Khảo sát hiệu quả xử lý toluen của các vật liệu Me/GC

Trong khảo sát khả năng hấp phụ của các vật liệu Me/GC, để không xảy ra phản ứng oxy hóa, oxy không được cung cấp trong dòng khí đầu vào cho các

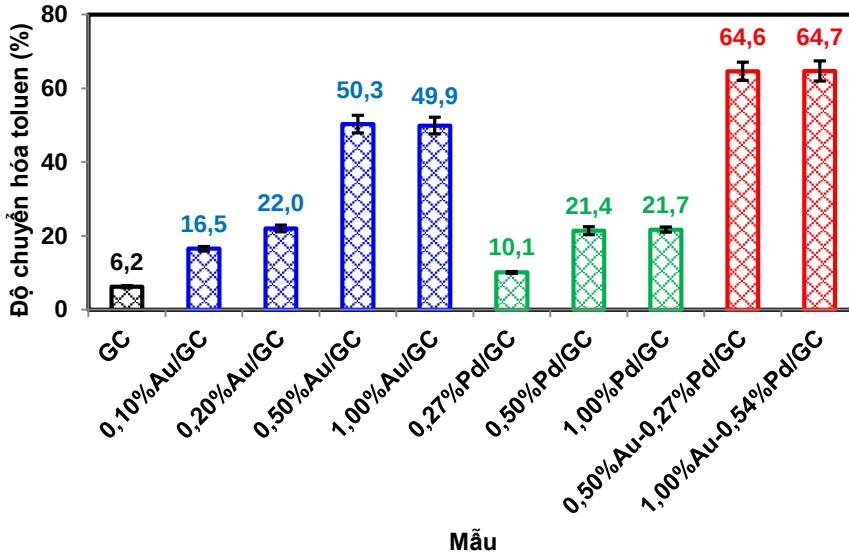
thí nghiệm. Khả năng hấp phụ toluen của than hoạt tính dạng hạt dưới điều kiện có hơi ẩm với nồng độ hơi nước C_W = 18,19 mg.L^{-1} ở các nhiệt độ khác nhau trong phạm vi từ 100 °C đến 200 °C được trình bày trong Hình 3.16. Tại GHSV = 30.600 h^{-1}, khi nhiệt độ tăng, lượng toluen hấp phụ của than hoạt tính giảm. Trong khoảng thời gian 60 phút khảo sát, lượng toluen hấp phụ của GC ở 100 °C, 125 °C, 150 °C, 175 °C và 200 °C lần lượt là 2,0 mmol.g^{-1}, 1,8 mmol.g^{-1}, 1,3 mmol.g^{-1}, 0,9 mmol.g^{-1} và 0,7 mmol.g^{-1}. Kết quả khảo sát cho thấy trong phạm vi nhiệt độ 100 – 200 °C, việc xử lý toluen bằng hấp phụ yêu cầu một quá trình tái sinh thường xuyên để duy trì việc xử lý liên tục chất ô nhiễm toluen do vật liệu sẽ hấp phụ bão hòa, do đó cần phải tái sinh vật liệu để tiếp tục xử lý toluen bằng hấp phụ.



Hình 3.16 Ảnh hưởng của nhiệt độ đến lượng toluen hấp phụ của GC
(GHSV = 30.600 h^{-1}, C_T = 314 ppmv, C_{O_2} = 0 ppmv, C_W = 18,19 mg.L^{-1})

Ảnh hưởng của loại xúc tác và hàm lượng kim loại đến độ chuyển hóa của các mẫu được trình bày ở Hình 3.19. Đối với các mẫu Au/GC, độ chuyển hóa toluen tăng khi hàm lượng Au tăng và đạt giá trị tối ưu ở hàm lượng 0,50%Au/GC. Khi hàm lượng Au thấp, lượng nano Au trên bề mặt than hoạt tính ít nên độ chuyển hóa của xúc tác thấp. Giới hạn này có thể đạt được khi hàm lượng Au là 0,50% và độ chuyển hóa toluen của xúc tác hầu như không

thay đổi khi hàm lượng Au tăng từ 0,50% lên 1,00%. So với chất xúc tác Au/GC, chất xúc tác Pd/GC có độ chuyển hóa toluen thấp hơn. Ví dụ, độ chuyển hóa toluen của xúc tác 0,50%Au/GC đạt 50,3%, cao gấp 2,4 lần so với 0,50%Pd/GC. Ở nhiệt độ thấp, kim loại vàng xúc tác cho quá trình oxy hóa VOCs tốt hơn palladium. Đặc biệt, hai mẫu xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/GC và 1,00%Au-0,54%Pd/GC với kích thước hạt nano Au(Pd) nhỏ hơn xúc tác đơn kim loại cho thấy hoạt tính oxy hóa tốt, độ chuyển hóa toluen đạt khoảng 65% cao hơn so với các mẫu Au/GC tương ứng, chất xúc tác lưỡng kim có hoạt tính cao còn có thể do sự tương tác mạnh giữa các hạt nano Au(Pd) trên bề mặt. Hơn nữa, kết quả cũng chỉ ra việc nhân đôi hàm lượng Au từ 0,50% lên 1,00% là không cần thiết.

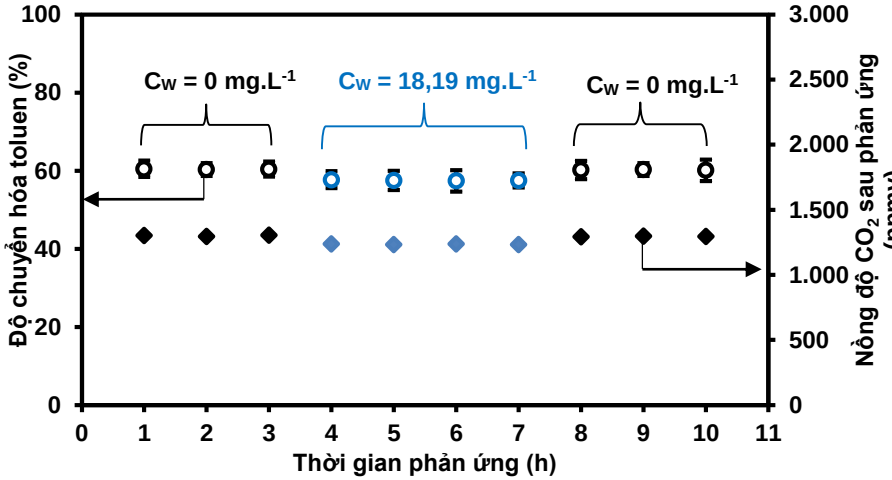


Hình 3.19 Độ chuyển hóa toluen của các mẫu Me/GC tại 150 °C ở thời điểm 60 phút khảo sát

(GHSV = 30.600 h^{-1},C_T = 314 ppmv,C_{O_2} = 200.000 ppmv,C_W = 18,19 $mg.L^{-1}$)

Độ chuyển hóa toluen của xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/GC gần như không thay đổi trong điều kiện có/không có ẩm trong khoảng thời gian 10 giờ khảo sát (Hình 3.24). Với nồng độ toluen trong dòng khí đầu vào 314 ppmv, ở thời điểm

7 giờ phản ứng trong điều kiện C_w = 18,19 mg.L^{-1}, độ chuyển hóa toluen của xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/GC đạt 57,5%, lượng CO_2 phân tích được tương ứng là 1.233 ppmv; tại thời điểm 10 giờ phản ứng trong điều kiện C_w = 0 mg.L^{-1} độ chuyển hóa toluen của xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/GC đạt 60,1%, lượng CO_2 phân tích được tương ứng là 1.295 ppmv. Hơn nữa, kết quả cũng cho thấy không phát hiện được các hợp chất hữu cơ khác (ngoại trừ toluen). Do đó, sản phẩm của phản ứng oxy hóa toluen bằng xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/GC này là toluen (dư), CO_2, H_2O và phản ứng có thể đã không tạo ra sản phẩm phụ.

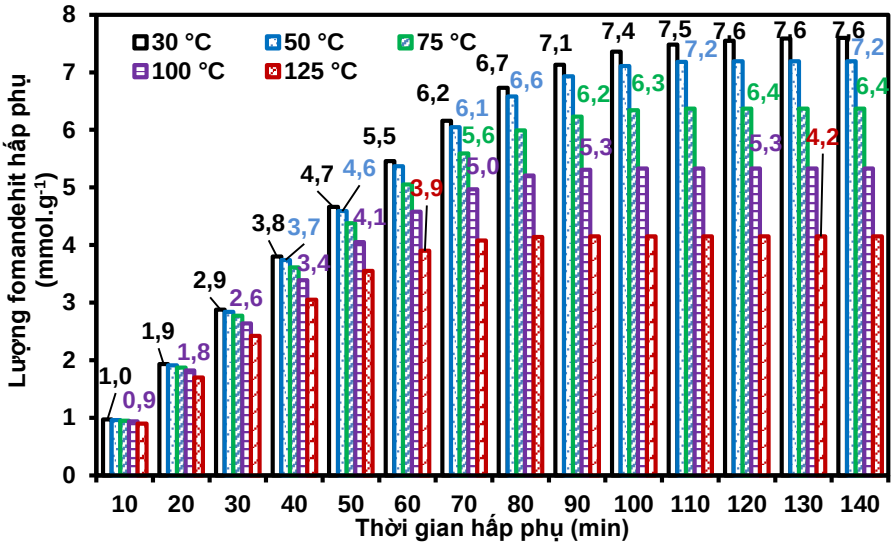


Hình 3.24 Độ chuyển hóa toluen theo thời gian của xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/GC tại 150 °C

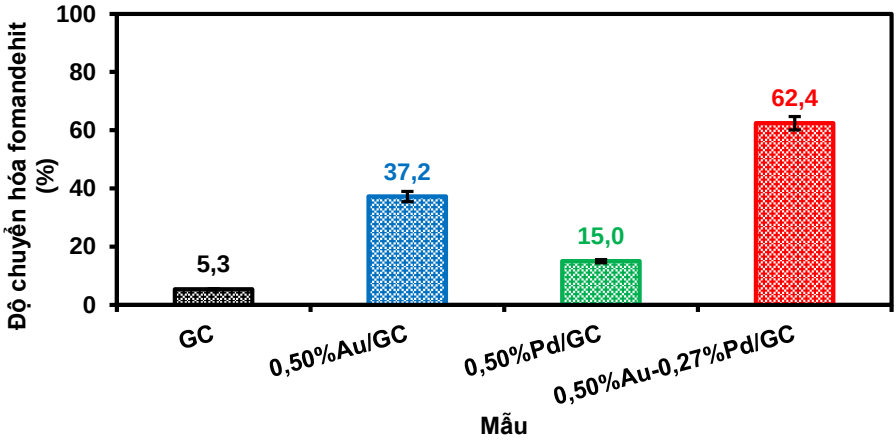
(GHSV = 30.600 h^{-1}, C_T = 314 ppmv, C_{O_2} = 200.000 ppmv)

3.1.3 Đánh giá hiệu quả xử lý fomandehit của các vật liệu Me/GC

Khả năng hấp phụ fomandehit dưới điều kiện có hơi ẩm với nồng độ hơi nước C_W = 23,35 mg.L^{-1} ở các nhiệt độ khác nhau trong phạm vi từ 30 °C đến 125 °C của than hoạt tính dạng hạt được trình bày trong Hình 3.25. Kết quả cho thấy tại GHSV = 30.600 h^{-1}, khi nhiệt độ tăng, lượng fomandehit hấp phụ của than hoạt tính giảm. Có thể thấy trong khoảng thời gian 120 phút khảo sát, lượng fomandehit hấp phụ của GC ở 30 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C và 125 °C lần lượt là 7,6 mmol.g^{-1}, 7,2 mmol.g^{-1}, 6,4 mmol.g^{-1}, 5,3 mmol.g^{-1} và 4,2 mmol.g^{-1}.



Hình 3.25 Ảnh hưởng của nhiệt độ đến lượng fomandehit hấp phụ của GC *(GHSV = 30.600 h^{-1}, C_F = 3.278 ppmv, C_{O_2} = 0 ppmv, C_W = 23,35 $mg.L^{-1}$)*



Hình 3.27 Độ chuyển hóa fomandehit của GC, 0,50%Au/GC, 0,50%Pd/GC và 0,50%Au-0,27%Pd/GC tại nhiệt độ phòng ở thời điểm 120 phút khảo sát *(GHSV = 30.600 h^{-1},C_F = 3.278 ppmv,C_{O_2} = 200.000 ppmv,C_W = 23,35 $mg.L^{-1}$)*

Độ chuyển hóa fomandehit của các mẫu GC, 0,50%Au/GC, 0,50%Pd/GC và 0,50%Au-0,27%Pd/GC trong điều kiện có hơi ẩm (C_W = 23,35 $mg.L^{-1}$), tại

nhiệt độ phòng (30 °C) ở thời điểm 120 phút khảo sát được trình bày trong Hình 3.27. Kết quả cho thấy các mẫu 0,50%Au/GC, 0,50%Pd/GC và 0,50%Au-0,27%Pd/GC có độ chuyển hóa fomandehit cao hơn so với than hoạt tính dạng hạt. Sự hiện diện của các hạt nano kim loại làm cho các vật liệu 0,50%Au/GC, 0,50%Pd/GC và 0,50%Au-0,27%Pd/GC có hoạt tính xúc tác cho quá trình oxy hóa fomandehit. Đặc biệt, xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/GC có độ chuyển hóa fomandehit cao nhất trong khảo sát đạt khoảng 62,4% ở nhiệt độ phòng.

3.1.4 Khảo sát động học phản ứng của xúc tác Me/GC

Kết quả phân tích động học cho thấy mô hình LH-II là mô hình động học phù hợp nhất trong số ba mô hình thí nghiệm cho phản ứng oxy hóa toluen trên xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/GC do tổng sai số nhỏ nhất. Trong phản ứng oxy hóa toluen của chất xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/GC, năng lượng hoạt hóa phản ứng là 52,46 kJ.mol^{-1} được tính toán bằng cách áp dụng phương trình Arrhenius ở phương trình (2.12), nhiệt hấp phụ của toluen và oxy lần lượt là -26,52 kJ.mol^{-1} và -42,73 kJ.mol^{-1} được tính toán bằng cách áp dụng phương trình Van 't Hoff ở phương trình (2.13).

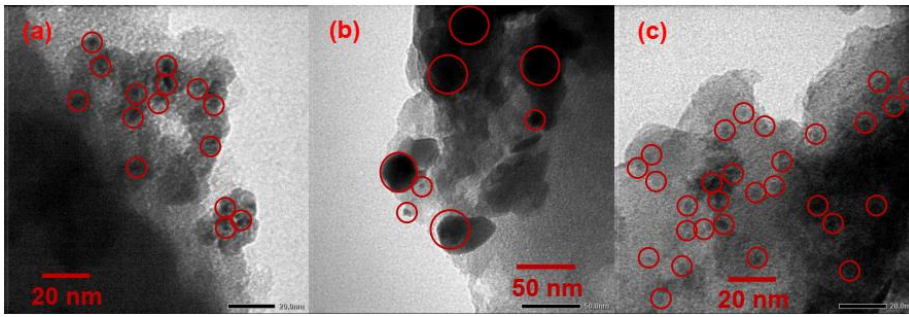
Với các kết quả khảo sát hiệu quả xử lý toluen/fomandehit bên trên của GC có thể thấy GC chỉ có khả năng hấp phụ, không có hoạt tính xúc tác, và sau khi đưa các hạt nano kim loại Au, Pd, Au(Pd) lên trên bề mặt GC, các vật liệu này mới có hoạt tính xúc tác, điều này chứng minh được tầm quan trọng của các hạt nano Au, Pd và Au(Pd) đóng vai trò là xúc tác cho phản ứng oxy hóa toluen/fomandehit.

3.2 Xúc tác nano Me/CeO_2/GC

3.2.1 Phân tích đặc trưng các vật liệu Me/CeO_2/GC

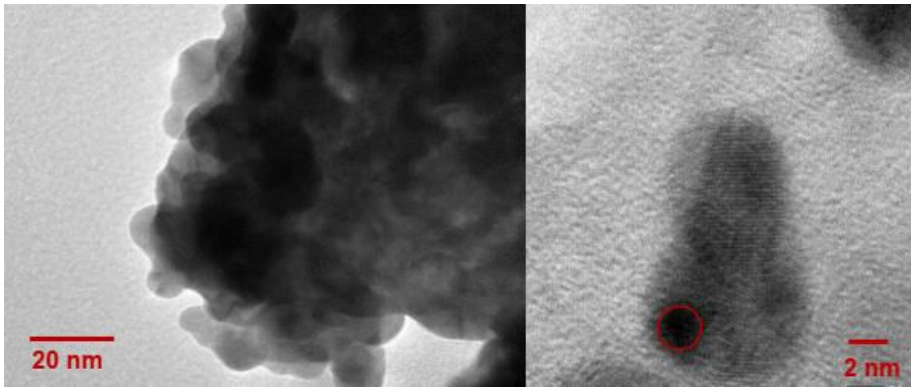
Kết quả xác định kích thước hạt và sự phân bố các hạt nano Au, Pd, Au(Pd) trên CeO_2/GC bằng phương pháp TEM được trình bày tại Hình 3.35. Các hạt nano Au của xúc tác 0,50%Au/CeO_2/GC phân tán tốt với kích thước trung bình là 6 ± 2 nm (Hình 3.35a). Trong khi đó, các hạt nano Pd của xúc tác

0,50%Pd/CeO_2/GC có kích thước trung bình là 30 ± 5 nm (Hình 3.35b). Đối với xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC, kết hợp kết quả phân tích HRTEM trong Hình 3.36, có thể thấy các hạt nano Au(Pd) phân tán tốt với kích thước hạt trung bình 3 ± 2 nm. So với các chất xúc tác đơn kim loại, kích thước của các hạt nano Au(Pd) giảm khi Au và Pd cùng được tổng hợp trên CeO_2/GC.



○: Vị trí các hạt nano kim loại

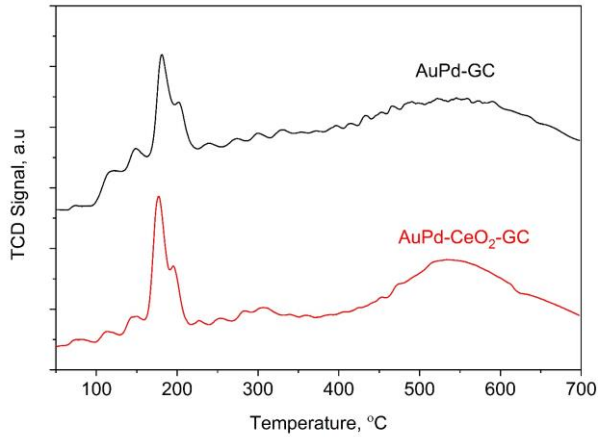
Hình 3.35 Ảnh TEM của các xúc tác đơn kim loại và lưỡng kim:
(a) 0,50%Au/CeO_2/GC, (b) 0,50%Pd/CeO_2/GC
và (c) 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC



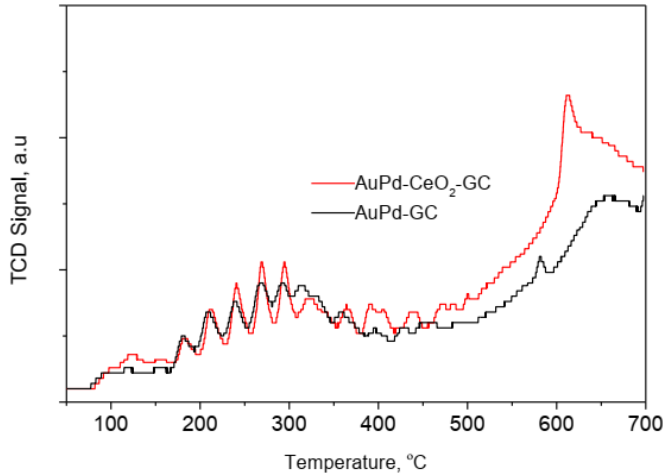
Hình 3.36 Ảnh HRTEM mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC

Kết quả phân tích H_2-TPR cho thấy đỉnh khử hydro của mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC ở nhiệt độ thấp hơn so với mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/GC (Hình 3.40). Nhiệt độ khử của mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC thấp có thể do sự tương tác của các hạt nano Au(Pd) với bề mặt ceria dẫn đến sự suy yếu của liên kết Ce-O, làm tăng độ linh

động của oxy trên bề mặt. Hơn nữa, khoảng peak rộng từ 500 – 600 °C trên mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC là peak đặc trưng của CeO_2.



Hình 3.40 Phân tích H_2-TPR của 0,50%Au-0,27%Pd/GC và 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC

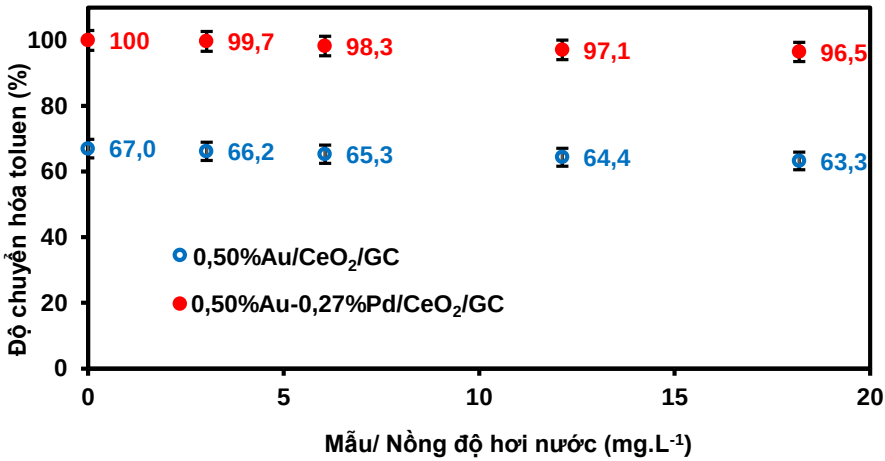


Hình 3.41 Phân tích O_2-TPD của 0,50%Au-0,27%Pd/GC và 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC

Sự giải hấp phụ oxy của mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC cao hơn so với mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/GC (Hình 3.41). Kết quả này có thể do sự suy yếu của liên

kết Ce-O thông qua tương tác của các hạt nano Au(Pd) với bề mặt ceria như đã giải thích ở trên. Kết quả phân tích O_2-TPD cho thấy, mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC có oxy trên bề mặt linh động dễ dàng di chuyển và khả năng lưu trữ oxy cao, nên ceria dễ dàng cung cấp oxy cho phản ứng oxy hóa VOCs và lấy oxy từ dòng khí đầu vào.

3.2.2 Đánh giá hiệu quả xử lý toluen của các vật liệu Me/CeO_2/GC



Hình 3.46 Ảnh hưởng của nồng độ hơi nước đến độ chuyển hóa toluen của 0,50%Au/CeO_2/GC và 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC tại 175 °C ở thời điểm 60 phút khảo sát

(GHSV = 30.600 h^{-1}, C_T = 314 ppmv, C_{O_2} = 200.000 ppmv)

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ hơi nước đến độ chuyển hóa toluen của 0,50%Au/CeO_2/GC và 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC cho thấy: Với xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC, khi nồng độ hơi nước tăng từ 0 đến 18,19 mg.L^{-1} độ chuyển hóa toluen đã giảm từ 100% xuống 96,5% (chỉ giảm 3,5%). Xu hướng tương tự cũng được thể hiện trong trường hợp của xúc tác 0,50%Au/CeO_2/GC (Hình 3.46). Độ chuyển hóa toluen của xúc tác

0,50%Au/CeO_2/GC và 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC thay đổi không đáng kể trong trong phạm vi nồng độ hơi nước từ 0 đến 18,19 mg.L^{-1}. Kết quả cho thấy hai xúc tác 0,50%Au/CeO_2/GC và 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC có thể hoạt động tốt trong điều kiện có hơi ẩm (nồng độ hơi nước từ 0 đến 18,19 mg.L^{-1}) và sự hiện diện của hơi nước trong dòng khí đầu vào ảnh hưởng không đáng kể đến hoạt tính oxy hóa của chất xúc tác.

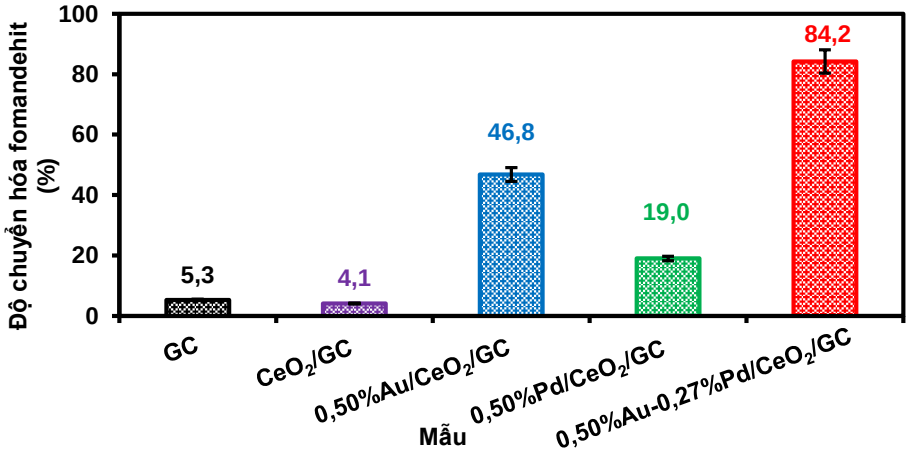
3.2.3 So sánh độ chuyển hóa toluen của xúc tác Me/GC và Me/CeO_2/GC

Độ chuyển hóa toluen của xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC cao hơn so với xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/GC đặc biệt là khi nhiệt độ phản ứng từ 175 °C, độ chuyển hóa toluen của xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC đạt 96,5% (lượng toluen chuyển hóa tương ứng: 10,2 mg.h^{-1}) trong khi đó mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/GC có độ chuyển hóa toluen đạt 58,3% (lượng toluen chuyển hóa tương ứng: 6,0 mg.h^{-1}). Điều này có thể do vai trò của chất xúc tiến CeO_2 trong xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC. Theo kết quả phân tích H_2-TPR và O_2-TPD ở Hình 3.40 và 3.41 của mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/GC và 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC có thể thấy: Đỉnh khử hydro của mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC ở nhiệt độ khoảng 175 °C thấp hơn so với mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/GC có thể do các hạt Au(Pd) tương tác với bề mặt ceria dẫn đến liên kết Ce-O suy yếu, làm tăng độ linh động của O_2 trên bề mặt. Hơn nữa kết quả giải hấp phụ oxy của mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC cũng cao hơn so với mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/GC. Từ đó, có thể thấy CeO_2 rất linh động trên bề mặt, dễ dàng cung cấp oxy mạng cho phản ứng cũng như lấy oxy từ dòng khí đầu vào giúp hoạt tính quá trình oxy hóa xúc tác tốt hơn do quá trình oxy hóa VOCs trên các vật liệu oxit kim loại thường được tiến hành thông qua cơ chế Mars – van Krevelen, nên làm cho hoạt tính của xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC tốt hơn.

3.2.4 Đánh giá hiệu quả xử lý fomandehit của các vật liệu Me/CeO_2/GC

Các mẫu GC, CeO_2/GC, 0,50%Au/CeO_2/GC, 0,50%Pd/CeO_2/GC và 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC được đánh giá độ chuyển hóa fomandehit ở nhiệt độ phòng với điều kiện có hơi ẩm (C_W = 23,35 mg.L^{-1}). Độ chuyển hóa

fomandehit của các mẫu 0,50%Au/CeO_2/GC, 0,50%Pd/CeO_2/GC và 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC cao hơn mẫu GC và CeO_2/GC. Hơn nữa, độ chuyển hóa fomandehit của GC và CeO_2/GC gần như tương tự nhau nên độ chuyển hóa fomandehit của CeO_2/GC chỉ có thể là sự hấp phụ. Độ chuyển hóa fomandehit của mẫu 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC là tốt nhất trong khảo sát này đạt 84,2% ở nhiệt độ phòng (Hình 3.52).



Hình 3.52 Độ chuyển hóa fomandehit của các mẫu GC, CeO_2/GC, 0,50%Au/CeO_2/GC, 0,50%Pd/CeO_2/GC và 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC tại nhiệt độ phòng ở thời điểm 120 phút khảo sát

(GHSV = 30.600 h^{-1},C_F = 3.278 ppmv,C_{O_2} = 200.000 ppmv,C_W = 23,35 mg.L^{-1})

3.2.5 Khảo sát động học phản ứng của xúc tác Me/CeO_2/GC

Kết quả phân tích động học cho thấy mô hình MVK-IV là mô hình động học phù hợp nhất cho phản ứng oxy hóa toluen trên xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC trong các điều kiện thí nghiệm của nghiên cứu này. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng tái oxy hóa chất xúc tác là 15,71 kJ.mol^{-1} và năng lượng hoạt hóa của phản ứng oxy hóa toluen bằng oxy mạng là 28,35 kJ.mol^{-1} được tính toán bằng cách ứng dụng phương trình Arrhenius ở phương trình (2.12).

Kết quả cho thấy CeO_2 có khả năng cung cấp oxy mạng cho phản ứng, tăng khả năng phân tán pha hoạt động và khả năng lưu trữ oxy cao, nên ceria dễ dàng cung cấp oxy cho phản ứng oxy hóa toluen và lấy oxy từ dòng khí đầu vào. Hơn nữa, CeO_2 chỉ đóng vai trò cung cấp O_2 linh động cho phản ứng oxy hóa toluen/fomandehit chứ không thể thực hiện phản ứng oxy hóa, điều này đã được chứng minh trong các phản ứng khảo sát độ chuyển hóa toluen/fomandehit của CeO_2/GC, nếu không có các hạt nano Au, Pd, Au(Pd) thì CeO_2/GC chỉ có khả năng hấp phụ, không có hoạt tính xúc tác, do đó các hạt nano kim loại Au, Pd, Au(Pd) đóng vai trò quan trọng trong quá trình xử lý toluen/fomandehit, làm xúc tác cho phản ứng oxy hóa.

KẾT LUẬN

Luận án này đã đạt được các kết quả như sau:

- Tổng hợp thành công các hệ xúc tác nano Au trên chất mang than hoạt tính dạng hạt kỵ nước bằng phương pháp đơn giản metal-sol có thể dễ dàng sử dụng trong thực tế ở nhiệt độ thấp, tiết kiệm chi phí năng lượng. Khi thay đổi pH của dung dịch sol, kích thước tinh thể Au gần như không thay đổi. Hơn nữa, pH của dung dịch sol cũng có tác dụng giữ các hạt nano vàng trên bề mặt than hoạt tính. Trong khi đó, PVA gây ra sự cản trở các hạt Au va chạm, tránh keo tụ giúp các tinh thể Au phân tán tốt trên bề mặt than hoạt tính, khi các tinh thể Au phân tán tốt, kích thước của các hạt nano Au là nhỏ nhất. Để nâng cao hoạt tính xúc tác, nghiên cứu đã kết hợp Au và Pd để tạo hệ xúc tác lưỡng kim loại có hoạt tính cao so với các xúc tác riêng lẻ.

- Xúc tác nano Pd có độ chuyển hóa toluen/fomandehit thấp hơn xúc tác nano Au, trong khi đó độ chuyển hóa toluen/fomandehit của xúc tác nano lưỡng kim Au(Pd) cao hơn so với xúc tác nano Au. Kết quả phân tích dòng khí đầu ra sau khi đi qua vật liệu cấu trúc mới nano-Me/GC và nano-Me/CeO_2/GC bằng thiết bị GC – FID chỉ xuất hiện peak đặc trưng của toluen/fomandehit và không có sự xuất hiện của các peak lạ, kết hợp kết quả phân tích nồng độ CO_2 trong dòng khí đầu ra bằng cảm biến CO_2 trong suốt thời gian phản ứng. Sản phẩm của

phản ứng oxy hóa xúc tác toluen/fomandehit bằng các vật liệu này là toluen/fomandehit (dư), CO_2, H_2O và phản ứng có thể đã không tạo ra sản phẩm phụ.

- Độ chuyển hóa toluen của xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/GC đạt khoảng 64,6% ở 150 °C, GHSV = 30.600 h^{-1}, C_T = 314 ppmv, C_{O_2} = 200.000 ppmv và C_W = 18,19 $mg.L^{-1}$. Trong khi đó, độ chuyển hóa fomandehit của xúc tác này đạt khoảng 62,4% ngay tại điều kiện nhiệt độ phòng với GHSV = 30.600 h^{-1}, C_F = 3.278 ppmv, C_{O_2}= 200.000 ppmv và C_W = 23,35 $mg.L^{-1}$. Hơn nữa, xúc tác này cũng có độ chuyển hóa toluen/fomandehit theo thời gian tốt trong khoảng thời gian 10 giờ khảo sát ở điều kiện có/không có sự hiện diện của hơi nước trong dòng khí đầu vào.

- Chất xúc tiến CeO_2 với dung lượng lưu trữ oxy dồi dào, dễ dàng cung cấp oxy cho phản ứng oxy hóa và lấy oxy từ dòng khí đầu vào, tương tác với các hạt nano kim loại giúp hoạt tính xúc tác cho quá trình oxy hóa tốt hơn đã được tẩm thành công lên bề mặt than hoạt tính dạng hạt bằng phương pháp ngâm tẩm một bước. Vật liệu nano-Me/CeO_2/GC dạng hạt cũng được tổng hợp bằng phương pháp metal-sol. Trong đó, xúc tác Au-Pd/CeO_2/GC có hoạt tính oxy hóa tốt nhất trong nghiên cứu, có độ chuyển hóa toluen/fomandehit theo thời gian tốt trong khoảng 10 giờ khảo sát ở điều kiện có/không có hơi nước và có độ bền xúc tác tốt sau 50 giờ sử dụng.

- Xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/CeO_2/GC, có độ chuyển hóa toluen đạt khoảng 96,5% ở 175 °C, GHSV = 30.600 h^{-1}, C_T = 314 ppmv, C_{O_2} = 200.000 ppmv và trong điều kiện có hơi ẩm C_W = 18,19 $mg.L^{-1}$, độ chuyển hóa fomandehit đạt khoảng 84,2% ở điều kiện nhiệt độ phòng với GHSV = 30.600 h^{-1}, C_F = 3.278 ppmv, C_{O_2}= 200.000 ppmv và C_W = 23,35 $mg.L^{-1}$. Kết quả cũng cho thấy xúc tác này có độ chuyển hóa toluen/fomandehit cao hơn so với xúc tác 0,50%Au-0,27%Pd/GC trong cùng điều kiện phản ứng.