MỞ ĐẦU

Khí thiên nhiên và khí dầu mỏ, ngoài việc dùng làm nhiên liệu để đốt sinh nhiệt, nhiên liệu cho phương tiện giao thông vận tải, dùng cho các nhà máy điện, còn là nguyên liệu quan trọng để tổng hợp các sản phẩm có giá trị kinh tế cao (ví dụ như metanol, amoniac, axetylen, ...). Khí thiên nhiên sau khi khai thác, ngoài các hydrocacbon nhẹ, bụi, hơi nước, khí trơ còn có một lượng nhất định các hợp chất chứa lưu huỳnh (H₂S, RSH, COS, CS₂, ...). Đây là những tạp chất không mong muốn (các tạp chất có tính axit). Các tạp chất này có thể gây nên các hiện tượng ăn mòn trong các trang thiết bị công nghệ có dòng khí này đi qua, gây ngộ độc xúc tác với các quá trình hóa dầu. Quá trình ăn mòn này sẽ nhanh chóng làm nứt vỡ các thành bể phản ứng của các trang thiết bị, làm dừng dây chuyền công nghệ sản xuất, hay làm mất nhanh hoạt tính xúc tác và dó đó, có thể gây ra các hậu quả nặng nề về mặt kinh tế. Bên cạnh đó, các khí chứa các tạp chất lưu huỳnh còn gây hại đến sức khỏe con người: một lượng nhỏ tạp chất của H₂S có thể làm cho ngất hay gây tử vong.

Các tạp chất lưu huỳnh, đặc biệt là khí H_2S , ngoài sự có mặt trong các mỏ khí tự nhiên và khí đồng hành, các khí này còn có trong các dòng khí thải đi từ các công nghệ sinh học xử lý bã thải (dịch hèm) của nhà máy sản xuất etanol, một ngành công nghiệp nhiên liệu năng lượng tái tạo đang được quan tâm phát triển mạnh trên thế giới cũng như ở Việt Nam. Mặc dù phụ thuộc nhiều vào giá nhiên liệu hóa thạch truyền thống cũng như các chính sách hỗ trợ ban đầu cần thiết, dần thay thế các nhiên liệu hóa thạch bằng các nhiên liệu mới, tái tạo, không gây ô nhiễm vẫn là xu thế tất yếu. Quá trình công nghệ sản xuất etanol công nghiệp này đi kèm với sự phát thải ra một lượng lớn các khí thải có chứa các khí tạp chất độc hại trong đó có H_2S .

Trước yêu cầu thực tiễn nói trên, xử lý các tạp chất lưu huỳnh (H₂S và COS trong khí dầu mỏ hay H₂S trong khí thải dịch hèm) là các yêu cầu bắt buộc. Trong ngành công nghiệp nhiên liệu hóa thạch truyền thống, đã có rất nhiều các công nghệ xử lý khí chua đã được đưa ra theo nhiều cách tiếp cận khác nhau: (i) phương pháp hấp thu hóa học (chất hấp thu lỏng được dùng thường là NaOH, KOH, cacbonat kim loai kiềm hoặc alkanolamin), (ii) phương pháp hấp thu vật lý (sử dung dung môi hữu cơ: propylen cacbonat, dimetyl ete polyetylenglycol, N-metyl pyrolidon, ...), (iii) phương pháp hấp thu hóa lý (dung môi hỗn hợp như bao gồm Sunfolan C₄H₈SO₂, diisopropanolamin (DIPA) và nước, hay hỗn hợp của metyldietanolamin, các alkyl ete của polyetylenglycol và nước). Các phương pháp trên đều có các ưu nhược điểm riêng. Tuy nhiên, các công nghệ trên đều chỉ xử lý được hàm lượng lưu huỳnh đến ngưỡng 100ppm. Để có thể đảm bảo xử lý lưu huỳnh ở mức sâu hơn, công nghệ hấp thu hóa học pha rắn đã được phát triển. Trong đó, chất hấp thu được sử dụng chủ yếu là oxit kẽm, ZnO. Việc sử dụng oxit ZnO làm chất hấp thu lưu huỳnh có thể cho phép hàm lượng lưu huỳnh sau xử lý đạt ngưỡng 1 ppm.

Trước nhu cầu rất lớn về công nghệ xử lý lưu huỳnh trong ngành công nghiệp lọc hóa dầu truyền thống cũng như các vấn đề về môi trường trong ngành công nghiệp nhiên liệu tái tạo, trên cơ sở các đánh giá ưu nhược điểm các công nghệ đã và đang được phát triển, luận án sẽ tập trung nghiên cứu vật liệu hấp thu lưu huỳnh trên cơ sở oxit kẽm, ZnO. Các oxit ZnO thương mại hiện đang sử dụng có dạng kích thước hạt micro và có thành phần chủ yếu là ZnO (độ tinh khiết có thể đạt 99%). Để cải thiện dung lượng hấp thu lưu huỳnh của oxit ZnO, nội dung luận án sẽ dự kiến phát triển trên các ý tưởng sau:

Nghiên cứu tổng hợp và đánh giá khả năng hấp thu lưu huỳnh của oxit
 ZnO có kích cỡ nano, có diện tích bề mặt riêng lớn.

- Nghiên cứu biến tính oxit ZnO bằng các chất xúc tiến như oxit Al₂O₃,
 CuO, Fe₂O₃, nhằm tăng cường khả năng hấp thu lưu hùynh.
- Biến tính bề mặt vật liệu hấp thu ZnO micro bằng các vật liệu ZnO nano hay composit của oxit ZnO nano với các chất xúc tiến.
- Nghiên cứu mang pha oxit ZnO biến tính lên chất nền monolit.
- Khảo sát khả năng hấp thu lưu huỳnh, độ bền cơ học của các hệ vật liệu thu được nhằm bước đầu đưa ra các đánh giá sơ bộ khả năng ứng dụng trong thực tiễn của vật liệu composit trên cơ sở oxit ZnO đã tổng hợp; kết quả dự kiến về khả năng hấp thu lưu huỳnh của vật liệu nghiên cứu đạt ngưỡng xử lý H₂S tới khoảng nồng độ 0,1-0,2ppm.

Với định hướng nội dung nghiên cứu như trên, luận án sẽ có các đóng góp trong nghiên cứu cơ bản về vật liệu hấp thu lưu huỳnh trên cơ sở oxit ZnO. Ngoài ra, từ các kết quả bước đầu thu được trên hệ vật liệu composit trên cơ sở ZnO mang trên nền gốm monolit, nội dung luận án sẽ góp phần từng bước phát triển khả năng "nội địa hóa", làm chủ công nghệ hấp thu lưu huỳnh bằng oxit ZnO, vật liệu hiện phải nhập ngoại và có nhu cầu rất lớn ở nước ta.

TÔNG QUAN

1.1. Giới thiệu chung về hydrosunfu
a $({\rm H_2S})$ và carbonyl sunfua (COS) 1.1. 1. Tính chất vật lý

STT	Tính chất	COS	H_2S
1	Khối lượng phân tử, g/mol	60,075	34,082
2	Khối lượng riêng, g/l	2,51	1,5392
3	Nhiệt độ sôi, ⁰ C	- 50,2	- 60,28
4	Hằng số axit		$pK_{a1} = 6,89$ $pK_{a2} = 19 \pm 2$
5	Độ tan trong nước tại 40° C, g/100ml nước		0,25

Bảng 1.1. Các tính chất hóa lý cơ bản của H₂S và COS

COS cháy dễ dàng và tạo thành hỗn hợp nổ với oxy. COS gặp nước dễ dàng bị thủy phân thành khí H_2S và CO_2 . H_2S tan ít trong nước, tan nhiều trong etanol. Khác với nước, H_2S không tạo được liên kết hydro bền vững, do vậy ở điều kiện thường nó tồn tại ở trạng thái khí. Giới hạn cháy nổ của h ỗn hợp H_2S – không khí nằm trong khoảng thành phần từ 4,5 - 45%.

 H_2S là chất khí linh động, có khả năng gây ăn mòn mạnh, nhất là khi có hơi ẩm (ăn mòn hydrosunfua). Khi tan trong nước, nó tạo thành dung dịch axit y ếu, dung dịch axit này có thể gây ăn mòn chấm điểm với sự có mặt của O₂ hoặc CO₂. Các muối sunfua hầu hết đều không tan trong nước , trừ muối của các kim loại kiềm, kiềm thổ và muối amoni.

1.1.2. Ảnh hưởng của COS và H₂S tới môi trường sống và các quá trình công nghiệp

I.1.2.1. Ånh hưởng của COS và H_2S tới môi trường sống

Khí COS có mặt trong nguyên liệu bị thủy phân dễ dàng thành khí H_2S (theo phản ứng: COS + $H_2O \rightarrow CO_2 + H_2S$). Khí H_2S là một chất khí rất độc, có ái lực cao với nhiều kim loại đặc biệt có thể kết hợp với ion Fe²⁺ trong máu người tạo ra FeS có màu đen . H_2S ở nồng độ cao gây tê liệt thần kinh khứu giác , không những thế nếu nồng độ kh oảng 1,2 mg/lít không khí sẽ gây chết người ngay lập tức, ở nồng độ nhỏ hơn có thể dẫn đến hôn mê sâu . Tuy nhiên, do H_2S là khí có mùi đặc trưng (mùi trứng ung) nên ta ít bị đầu độc bởi H_2S một phần vì mùi của nó dễ phát hịên. Mặt khác, vì trong tự nhiên sắt có mặt phổ biến trong đất và nước ở dạng kết tủa FeS màu đen (bùn của các ao, hồ thậm chí nước của một số sông, biển), nhờ quá trình hô hấp sunfat của các vi khuần phân giải chất hữu cơ từ xác động thực vật tron g môi trường k y khí, giải phóng ra các khí độc hại như H_2S , mecaptan,... trong môi trường nước, làm cho các loài động vật như tôm cá, cùng hệ thực vật nước bị hủy diệt. Đồng thời đây cũng là nguồn gốc lây lan dịch bệnh theo đường nước.

1.1.2.2. Ånh hưởng của COS và H_2S đến các quá trình công nghiệp

Các nguồn nguyên liệu sử dụng trong các quá trình công nghiệp luôn chứa một lượng nhất định các hợp chất của lưu huỳnh. Lưu huỳnh thường tồn tại dưới dạng các hợp chất hợp chất dialkylsunfua, carbonylsunfua, ... Khi đốt cháy hoặc thủy phân sẽ giải phóng khí H_2S .

Trong công nghiệp chỉ cần sự có mặt của H_2S với hàm lượng nhỏ cũng gây nên những tổn hại lớn. Do vậy, việc tách loại hydrosunfua trong các dòng khí không chỉ phát sinh từ các đòi hỏi về sức khỏe người lao động, mà còn là yêu cầu bắt buộc của quá trình sản xuất [1]. Ngoài ra, các hợp chất của lưu huỳnh sau tách loại cũng có giá trị kinh tế. Theo dữ liệu của USGS, ở Mỹ, lưu huỳnh thu được qua xử lý khí thải các nhà máy chiếm khoảng 15% tổng lượng lưu huỳnh sản xuất. Dưới đây trình bày một số ảnh hưởng của H_2S đến một số quá trình công nghiệp điển hình trong công nghệ lọc, hóa dầu.

+ Ăn mòn do khí H_2S ẩm gây ra trong các phân xưởng lọc dầu [2]

 H_2S ẩm có khả năng gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến nhiều thiết bị và quá trình xử lý trong nhà máy lọc dầu do gây ra các hiện tượng ăn mòn như: hiện tượng phồng, hiện tượng ăn mòn do thẩm thấu hyđro (HIC), hiện tượng ăn mòn điểm bởi H_2S (SOHIC) và hiện tượng ăn mòn do sunfit (SSC). Các số liệu đã ghi nhận các hiện tượng ăn mòn SSC, HIC tại các tháp loại butan, tháp cất nước chua, hệ thống tái sinh amin, hay quá trình hấp thu hydro của các thiết bị thép cacbon là kết quả của sự ăn mòn do muối bisunfit (SSC) có trong dòng thải của các bình ngưng trong quá trình xử lý H_2 , các thiết bị hydrocracking trong các nhà máy lọc dầu và trong các hệ thống trên đỉnh cột chưng cất của các thiết bị xử lý.

+ Ånh hưởng của H_2S đến quá trình steam reforming metan sử dụng xúc tác Ni/CeO_2 và $Ni/Al_2O_3[3]$

Sự có mặt của H_2S sẽ hạn chế tốc độ phản ứng steam reforming trên cả 2 loại xúc tác này, dẫn tới làm giảm lượng H_2 sinh ra. Với sự có mặt của H_2S ở nồng độ 2 – 10 ppm, tốc độ phản ứng bị giảm đột ngột. Việc khảo sát ảnh hưởng của áp suất riêng phần của H_2S lên quá trình steam reforming metan cho thấy tốc độ phản ứng steam reforming giảm khi áp suất riêng phần của H_2S tăng.

1.1.3. Các nguồn phát sinh H₂S

1.1.3.1. Trong thiên nhiên

 H_2S là do các chất hữu cơ, rau cỏ thối rữa mà thành, đặc biệt là ở nơi nước cạn,bờ biển và sông hồ nông cạn, các vết nứt núi lửa, ở các suối, cống rãnh, hầm lò

khai thác than. Ước lượng từ mặt biển phát ra khoảng 30 triệu tấn H_2S mỗi năm, và từ mặt đất phát ra khoảng 60-50 triệu tấn mỗi năm.

1.1.3.2. Trong sản xuất công nghiệp

 H_2S sinh ra là do quá trình sử dụng nhiên liệu có chứa lưu huỳnh. Ước lượng khí H_2S sinh ra từ sản xuất công nghiệp là 3 triệu tấn mỗi năm.Trong công nghiệp, H_2S được phát hiện với nồng đô cao trong khí thải của các nhà máy. Nó có thể được tạo ra khi lưu huỳnh hoặc các hợp chất chứa lưu huỳnh tiếp xúc với các chất hữu cơ ở nhiệt độ cao.

$+ H_2S$ trong khí tự nhiên và khí đồng hành

Khí tự nhiên đã qua quá trình xử lý và đến tay người sử dụng có thành phần đơn giản hơn rất nhiều so với khí tự nhiên mới khai thác. Không phụ thuộc vào nguồn khai thác, các khí tự nhiên khi được tách khỏi dầu (nếu như có) ngoài thành phần chủ yếu là metan còn chứa thêm các hydrocarbon khác như: etan, propan, butan và pentan. Ngoài ra, khí tự nhiên còn chứa hơi nước, khí trơ, các hợp chất chứa lưu huỳnh, hydro sunfua H₂S, mercaptan RSH, COS, cacbon disunfua CS₂ ... Sau quá trình hydro hóa, do sự kết hợp với hydro, sẽ thu được hỗn hợp chỉ gồm H₂S và COS. Hàm lượng lưu huỳnh trong khí thiên nhiên và khí dầu mỏ tương đối thấp, khoảng 100 ppm – 500 ppm. Nếu hàm lượng H₂S trong khí lớn hơn 5,7 mg/m³ thì khí này đư ợc gọi là khí chua . Bảng 1.2 giới thiệu thành phần khí thiên nhiên ở một số mỏ dầu khí ở Việt Nam [4]

Cấu tử	Mỏ Rồng	Mỏ Lan Tây	Mỏ Lan Đỏ
C ₁	84,47	88,5	93,9
C ₂	7,22	4,3	2,3
C ₃	3,46	2,4	0,5
C_4	1,7	0,6	0,1
C_{5}^{+}	1,3	1,4	0,2
N_2	1,49	0,3	1,6
CO ₂	0	1,9	1,2
H_2S	0	1,0	0

Bảng 1.2. Thành phần khí thiên nhiên ở một số mỏ dầu khí ở Việt Nam (%TT)

Do ảnh hưởng lớn của các loại khí này đối với thiết bị và môi trường, các quy định về hàm lượng tối thiểu của chúng ngày càng trở nên khắt khe, ví dụ: CHLB Nga quy định hàm lượng tối thiểu của H₂S là 22mg/m³ (~15ppm) hay của Mỹ là 5.7mg/m^3 (~ 4 ppm). Từ số liệu bảng 1.2 có thể thấy hàm lương H₂S ở mỏ Lan Tây là khá cao [5]. Việc giảm thiểu tối đa hàm lượng H₂S trong khí mỏ là điều bắt buộc.

+ Các hợp chất chứa lưu huỳnh phát th ải từ khí xả từ một số quá trình công nghệ chuyển hóa sinh khối.

Hiện nay, các nhà máy sản xuất etanol nhiên liệu đã hoạt động hoặc đang trong giai đoạn đầu tư xây dựng tại Việt Nam phần lớn đều sử dụng nguồn nguyên liệu sắn lát và sử dụng công nghệ lên men để chuyển hóa tinh bột sắn thành etanol. Quá trình xử lý dịch hèm trong bể kỵ khí để chuyển hóa phần lớn các chất hữu cơ thành khí sinh học, trong đó có NH₃, H₂S, VOCs,.... Các chất khí này phát thải và gây ra những mùi hôi thối khó chịu, ảnh hưởng xấu đến môi trường.

1.2. Các phương pháp-công nghệ xử lý khí H₂S và COS [4, 6, 7]

Hiện nay, để loại bỏ khí H_2S và COS ra khỏi khí tự nhiên và khí đồng hành người ta sử dụng các phương pháp sau:

- Phương pháp hấp thu hóa học: Dựa trên cở sở phản ứng hóa học gi ữa H_2S với chất hấp thu.
- Phương pháp h ấp thu vật lý: Thực hiện nhờ khả năng khuếch tán c ủa H₂S vào trong các chất hấp thu.
- Phương pháp kết hợp giữa hấp thu hóa học và hấp thu vật lý (phương pháp hấp thu hóa lý): Sử dụng đồng thời chất hấp thu hóa học và hấp thu vật lý.
- Phương pháp oxi hóa: Dựa trên các chuyển hóa không thuận nghịch H₂S đã bị hấp thu thành lưu huỳnh.

Việc lựa chọn các phương pháp làm ngọt khí cần chú ý đánh giá thành phần của nguyên liệu bao gồm cả tạp chất mà trong khí thành phẩm yêu cầu phải loại bỏ. Một số tạp chất khi tác dụng với các dung môi có thể hình thành các hợp chất hóa học mà trong giai đoạn tái sinh sẽ không bị phân hủy (phản ứng không thuận nghịch trong điều kiện của quá trình). Điều này dẫn đến giảm hoạt tính chất hấp thụ và kết quả là mất hoàn toàn hoạt tính.

Thực tế, có những lượng tạp chất nhỏ đôi khi lại gây những ảnh hưởng rất lớn đến việc lựa chọn chất hấp thụ ho ặc công nghệ làm sạch khí. Ví dụ như tỷ lệ H_2S/CO_2 trong khí nguyên liệu cần phải được các nhà công nghệ xem xét thận trọng do nồng độ H_2S trong các khí axit là yếu tố quyết định lựa chọn công nghệ, phương pháp làm sạch khí, phương pháp xử lý và thu hồi chất thải của công nghệ,... Ngoài ra, việc lựa chọn phương pháp làm sạch H_2S khỏi khí còn phụ thuộc vào các yếu tố khác như: yêu cầu về độ sạch của khí thành phẩm, lĩnh vực sử dụng khí, ... Hình 1.1 giới thiệu một số công nghệ sử lý H_2S và nồng độ xử lý tương ứng.



Hình 1.1: Lựa chọn các quá trình ngọt hóa khí

Hiện tại, trên thế giới sử dụng chủ yếu phương pháp hấp thu vật lý, hấp thu hóa học họặc kết hợp cả hai phương pháp để loại bỏ các loại khí có hàm lượng H_2S lớn. Còn quá trình oxy hóa và hấp thu được sử dụng để làm sạch các loại khí có hàm lượng H_2S thấp hay để làm sạch khí ở mức đô cao.

1.2.1. Phương pháp hấp thu hóa học

Ưu điểm chính của phương pháp này là khả năng làm sạch khi có hàm lượng khí H_2S cao mà hấp thu rất ít các thành phần hydrocacbon khác trong khí. Chất hấp thu được dùng là NaOH, KOH, cacbonat kim loại kiềm họặc alkanolamin. Trong công nghiệp đã có các quá trình hấp thu sau đây.

1.2.1.1. Phương pháp hấp thu hốahọc dùng dung dịch kiềm(quá trìnhSulfurex)

Quá trình "Sulfurex" được xây dựng trên cơ sở của phản ứng hóa học giữa khí hydrosulfua và dung dịch kiềm NaOH. Ngoài ra, quá trình này còn có thể loại bỏ được cả khí CO_2 có mặt trong hỗn hợp khí cần làm sạch.

Quá trình "Sulfurex" có các ưu, nhược điểm chính sau: Thiết bị đơn giản, đô bền cao, cho phép làm việc trong khoảng nhiệt độ từ – 60°C đến + 40°C, trang thiết bị được lắp đặt theo kiểu khối lưu động, chi phí đầu tư thấp, tiêu tốn ít nước và hóa chất, lượng H₂S còn lại trong khí đầu ra: $\leq 0,02$ g/m³, năng suất: 25 - 25000 m³/h, áp suất khí đầu vào: 0,1 - 0,6 MPa.

1.2.1.2. Phương pháp hấp thụ hóa học dùng dung dịch alkanolamin

Các quá trình amin được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp lần đầu tiên năm 1930 tại Mỹ, sử dụng chất hấp thu là phenylhydrazine. Quá trình này được cải tiến bằng cách sử dụng dung dịch alkanolamin làm dung dịch hấp thu. Alkanolamin là các bazơ yếu, chúng phản ứng với H_2S (và CO_2 nếu trong thành phần khí có chứa CO_2) và sẽ làm sạch được khí khỏi H_2S . Khi đun nóng dung dịch bão hòa sau phản ứng thì hợp chất tạo thành giữa alkanolamin và H_2S sẽ dễ dàng bị phân hủy. Cho đến thời điểm hiện tại thì alkanolamin thường dùng nhất trong công nghiệp là monoetanolamin (phương pháp MEA) và dietanolamin (phương pháp DEA). Tuy nhiên, gần đây các nhà máy có xu hướng thay thế monoetanolamin bằng chất hấp thu có hiệu quả hơn – metyldietanolamin.

1.2.1.3. Làm sạch khí bằng cacbonat kiềm

Việc sử dụng dung dịch amin để làm sạch khí chứa một lượng nhỏ H_2S (nhỏ hơn 0,5% thể tích) và với tỷ lệ CO_2/H_2S cao được coi là không hợp lý, vì hàm lượng H_2S trong các khí tái sinh vào khoảng 3 - 4% thể tích. Việc thu giữ lưu huỳnh từ các khí này ở các phân xưởng là không thể, chúng đều bị đốt cháy trong không khí, và như vậy dẫn tới việc làm ô nhiễm môi trường. Để làm sạch các khí có hàm lượng H_2S thấp, trong công nghiệp sử dụng dung dịch kiềm (hoặc cacbonat kiềm) để làm sạch. Phương pháp này thích hợp để làm sạch các lượng không lớn nguyên liệu khí và với hàm lượng H_2S thấp và có mặt của các hợp chất COS.

Quy trình Catacarb là một thí dụ điển hình cho phương pháp xử lý khí bằng cacbonat kiềm, cụ thể trong quy trình này, chất hấp thu là dung dịch nước của K_2CO_3 .

1.2.2. Phương pháp hấp thu vật lý

Các quá trình làm sạch khí bằng phương pháp hấp thu vật lý các cấu tử axit trong khí tự nhiên và khí đồng hành bằng dung môi hữu cơ (propylen cacbonat, dimetyl ete polyetylenglycol, N-metyl pyrolidon, ...). Các quá trình này dựa trên sự hòa tan của H₂S, COS vào dung môi chứ không phải là các phản ứng hóa học như quá trình hấp thu hóa học. Nhược điểm cơ bản của quá trình là dung môi hữu cơ được sử dụng lại hấp thu tương đối tốt các hydrocabon. Nhiều trường hợp việc làm sạch khí là chưa triệt để. Dưới đây giới thiệu một số quá trình hấp thu vật lý.

1.2.2.1. Quá trình Selecsol

Quá trình Selecsol là một ví dụ điển hình của quá trình hấp thu vật lý. Trong quá trình này, chất hấp thu là dimetyl ete của polyetylenglycol (Selecsol) dùng ở dạng nguyên chất hoặc có bổ sung thêm nước nhiều nhất là 5% về khối lượng. Ưu điểm của phương pháp là: đô chọn lọc cao với H₂S trong sự có mặt đồng thời của CO_2 , độ bền hóa học và bền nhiệt cao, áp suất khí thấp, khả năng hấp thu cao, không gây ăn mòn, không độc, nhiệt độ đông đặc thấp (từ – 22 đến – 29°C). Nhược điểm của phương pháp này cũng như của tất cả các quá trình hấp thu vật lý khác, đó là hấp thu đồng thời cả hydrocacbon, bắt đầu từ khí etan.

1.2.2.2. Quá trình Fluor

Quá trình này được hãng Fluor sáng lập ra và được biết đến như là quá trình làm sạch khí bằng glycolamin. Quá trình Fluor có thể dùng để làm sạch khí tự nhiên, khí đồng hành và các khí công nghiệp khô với hàm lượng CO_2 cao và tỉ lệ

 H_2S/CO_2 thấp. Điều kiện thuận lợi nhất là khi tổng áp suất riêng phần của các thành phần khí axit trong khí ban đầu lớn hơn 0,4 MPa. Quá trình hấp thu xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ - 26°C đến 0°C (sự làm lạnh xảy ra nhờ vòng lạnh amoniac). Chất hấp thu được hồi lưu trở lại bằng cách giảm dần áp suất.

I.2.2.3. Quá trình Purizol

Chất hấp thu được dùng ở đây là N-metyl-pyrolydon NMP (C_5H_9OH). Hồi lưu chất hấp thu được thực hiện bằng cách giảm áp suất từng bậc một và đuổi phần lớn hydrocacbon bị hấp thu tại áp suất tương đối cao. Khí giải phóng ra khi hỗn hợp chất hấp thu bão hòa được nén lại trong máy nén khí và chuyển đi hấp thu lại.

Khi cần làm sạch khí khỏi các thành phần axit của nó thì quá trình giải hấp thu được thực hiện tại nhiệt độ cao hơn bằng cách thổi khí. Nhiệt độ được tăng đến $100 - 130^{0}$ C tại áp suất khí quyển.

1.2.3. Phương pháp hấp thụ hóa - lý

1.2.3.1. Quá trình "Sulfinol"

Đây là quá trình được đưa vào sử dụng rộng rãi nhất. Quá trình Sulfinol thực chất là một quá trình tái sinh được phát triển để khử H₂S, CO₂, COS và mercaptan ra khỏi khí. Các hợp chất lưu huỳnh trong sản phẩm khí có thể được loại bỏ tới mức thấp cỡ ppm. Quá trình này là duy nhất trong nhóm các quá trình hấp thu, do hãng Shell xây dựng, bởi việc sử dụng một hỗn hợp các dung môi cho phép nó hoạt động như một quá trình hấp thu hóa học và hấp thu vật lý. Dung môi bao gồm Sunfolan, diisopropanolamin (DIPA) và nước. Sunfolan $C_4H_8SO_2$ – cyclotetrametylensulfon chất hấp thu cơ bản. Chất hấp thu thứ hai thường dùng là DIPA. Tỷ lệ giữa các hợp phần này tùy thuộc vào thành phần của khí cần làm sạch.

Dung dịch không gây ăn mòn thiết bị, bền với sự tạo bọt. Sunfolan và DIPA tại điều kiện cho quá trình làm việc với áp suất hơi bão hòa thấp, vì vậy chúng ít bị mất đi theo khí làm sạch. Nhược điểm cơ bản của quá trình này là có xu hướng hấp thu khí hydrocacbon, nhất là của dãy hydrocacbon thơm.

1.2.3.2. Quá trình "Ecarsol"

Trong những năm gần đây, chất hấp thu "Ecarsol" – của hãng Union Carbaid (USA) được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp. Ecarsol – là hỗn hợp của metyldietanolamin, các alkyl ete của polyetylenglycol và nước. Ecarsol tương tự như chất hấp thu Ecosorb.

1.2.3.3. Các quá trình chuyển hóa không thuận nghịch H₂S sử dụng dung dịch muối

Quá trình này sử dụng dung dịch muối mà kim loại của nó tạo thành hợp chất ít tan trong nước với ion S²⁻. Là phương pháp dựa trên các chuyển hóa hóa học hydrosunfua thành muối sunfua ít tan trong nước để làm sạch khí tự nhiên khỏi một lượng không lớn H₂S. Các muối được sử dụng thường là các muối sunfat của kim loại mà muối sunfua của nó ít tan trong nước (như Cu²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺).

1.2.4. Phương pháp sử dụng chất rắn làm chất hấp thu

Như ở phần tổng quan trên đã trình bày, các quá trình hấp thu hóa học, hấp thu vật lý... có nhiều ưu điểm nhưng chúng có chung một nhược điểm là không có khả năng giảm nồng độ H_2S tới nồng độ cực thấp, chỉ sử dụng có hiệu quả với khí có hàm lượng H_2S lớn, việc tách các chất hấp thụ ra khỏi dòng khí còn khó khăn hoặc tiêu tốn nhiều năng lượng và hóa chất dẫn tới chi phí vận hành cao. Mặt khác, cùng với sự phát triển của nền công nghiệp thì yêu cầu bảo vệ môi trường và đời sống con người ngày càng được quan tâm, đòi hỏi quá trình làm sạch H_2S phải sâu hơn nữa. Khi sử dụng các phương pháp này, ta có thể làm sạch khí tới giới hạn nhỏ nhất là ppm mà không thể loại bỏ H_2S ở dạng vết, hay nói cách khác là giảm tới nồng độ ppb. Hỉnh 1.2 giới thiệu sơ đồ của một hệ thiết bị sử dụng chất hấp thu rắn.



Hình 1.2. Sơ đồ thiết bị làm sạch khí tự nhiên sử dụng chất hấp thu rắn

Gần đây, trên thế giới một số nhà khoa học đã mở ra hướng nghiên cứu mới để làm sạch H $_2$ S khỏi khí có sử dụng chất rắn làm chất hấp thu . Khác với các phương pháp đã trình bày ở trên, phương pháp tách lọai H $_2$ S sử dụng chất hấp thu rắn có ưu điểm vựơt trôi là đô chọn lọc và hiệu quả cao , có thể làm s ạch sâu H $_2$ S trong khí, nồng độ H $_2$ S trong khí sau khi làm sạch là rất th ấp, có thể đạt đến cỡ ppb.

Các chất hấp thu rắn thường là các chất có diện tích bề mắt riêng lớn, có khả năng hấp thu S cao. Các chất rắn hấp thu S thường có pha hoạt tính trên cơ sở các oxit của kẽm, sắt, mangan, ... Các pha hoạt tính có thể được mang trên các chất mang, được thêm các chất xúc tiến, hoặc được phủ trên các chất nền có cấu trúc khuôn bền vững (monolit, SiO₂, nhôm oxit, ...). Trong quá trình xử lý các hợp chất S, trước khi đi vào tháp hấp thu S, hỗn hợp khí được xử lý sơ bộ bằng quá trình hydro hóa, các hợp chất như mercaptan, thiophin, cacbon disunfua,... được chuyển hóa thành H₂S. Hỗn hợp khí còn lại cần xử lý là hỗn hợp H₂S và COS. Vật liệu xử lý hỗn hợp hai khí này thường có thêm chất xúc tiến cho quá trình thủy phân COS (nhôm oxit).Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điể m là luôn cần phải tái sinh

chất hấp thu và sau một khoảng thời gian nhất định cần thay toàn bộ chúng. Vấn đề tái sử dụng H_2S thu được sau quá trình tái sinh cũng còn cần nghiên cứu.

1.3. Loại bỏ H₂S và COS bằng vật liệu hấp thu trên cơ sở oxit kim loại - chất hấp thu trên cơ sở oxit ZnO

1.3.1. Tình hình nghiên cứu ở nước ngoài [8-57]

1.3.1.1. Zeolit và vật liệu mao quản trung bình.

Các vật liệu zeolit/vật liệu mao quan trung bình có cấu trúc vi mao quản/mao quản trung bình và diện tích bề mặt riêng lớn được sử dụng nhiều làm vật liệu hấp phụ hay chất mang cho các pha hoạt tính.

Zeolit là các khoáng aluminosilicate có cấu trúc vi xốp, được cho là có khả năng hấp phụ các hợp chất phân cực ứng dụng cho quá trình tách và tinh chế khí [8-23]. Vật liệu zeolit có sẵn trong tự nhiên hay được tổng hợp. Tính chất cấu trúc (kích thước lỗ xốp, diện tích bề mặt riêng) của vật liệu có thể được thay đổi qua phương pháp tổng hợp. Các zeolit tự nhiên đã được sử dụng cho mục đích này có thể kể đến mordenite, clinoptilolite, erionite, phillipsite, và ferrierite [17, 22,] hoặc các zeolit tổng hợp dạng rây phân tử có cấu trúc FAU NAY, FAU NAX, LTA và MFI [18-21]. Ưu điểm của các chất hấp phụ zeolit là tính thuận nghịch của quá trình hấp phu-giải hấp, có chi phí thấp, tái sinh dễ dàng, đô bền nhiệt và hóa học trong thời gian dài và quan trong nhất là có đô chon loc cao để tách H₂S. Tuy nhiên, dung lương hấp thu H₂S của các zeolit thấp hơn nhiều so với chất hấp thu trên cơ sở oxit kim loại [22]. Yasyerli và cộng sự [23] đã nghiên cứu việc sử dụng clinoptilolite Anatolian (một zeolite tự nhiên) là chất hấp thu cho khử lưu huỳnh ở nhiệt độ khoảng 100 đến 600°C. Kết quả cho thấy rằng khả năng hấp phụ từ 8,7 tới 3g S/100 g, giảm theo sự tăng của nhiệt độ hấp thu từ 100-600°C. Nhiệt độ hấp thu tối ưu là 300°C với hàm lượng lưu huỳnh hấp thu là 6,3g S/100 g chất hấp thu.

Vật liệu mao quản trung bình là vật liệu có kích thước lỗ trong khoảng 2 đến 50 nm và diện tích bề mặt riêng có thể lên tới 1000 m²/g. Silica có cấu trúc mao

quản trung bình được ứng dụng rộng rãi làm chất mang, trong đó vật liệu thông dụng nhất là MCM-41 và SBA-15. Cả hai vật liệu mao quản trung bình phổ biến MCM-41, SBA-15 có thể được sử dụng như là các chất hấp phụ hoặc như chất mang cho chất hấp thu trên cơ sở oxit kim loại. Các vật liệu có cấu trúc vi xốp như zeolit bị giới hạn truyển khối một cách nghiêm ngặt khi kích thước các phân tử chất phản ứng lớn. Nhược điểm này của vật liệu vi xốp đã được khắc phục ở vật liệu mao quản trung bình MCM-41, SBA-15. Các vật liệu mao quản trung bình MCM-41, SBA-15. Các vật liệu mao quản trung bình MCM-41, SBA-15. Các vật liệu mao quản trung bình hệp và đồng nhất với diện tích bề mặt rất lớn hứa hẹn về sự phát triển của các chất hấp phụ-xúc tác rắn mới.

1.3.1.2. Chất hấp thu trên cơ sở oxit kim loại

Quá trình nghiên cứu, tìm kiếm vật liệu hấp thu lưu huỳnh (H_2S) phù hợp cho các dòng khí hóa hay các dòng hydrocarbon chứa H_2S , COS đã thu hút nhiều sự chú ý của các nhà nghiên cứu trong nhiều thập kỷ qua. Dựa trên các tính toán nhiệt động học thực hiện bởi Westmoreland và cộng sự [24], các oxit kim loại Fe, Zn, Mn, Mo, V, Ca, Sr, Ba, Co, Cu và W là các oxit có tiềm năng. Các hỗn hợp đa oxit trên cũng có thể được sử dụng như các chất hấp thu hiệu quả. Thông thường, chất hấp thu là oxit kim loại sẽ chuyển thành muối sulfua khi dòng khí chứa H_2S đi qua. Bên cạnh đó các phản ứng không mong muốn cũng có thể xảy ra, tùy thuộc vào thành phần dòng khí đi qua.

a. Chất hấp thu trên cơ sở oxit ZnO

Oxit kẽm được biết đến là một trong những chất hấp thu oxit kim loại tốt nhất là nó cho thấy quá trình sunfua hóa thuận lợi nhất. Các nghiên cứu sử dụng oxit ZnO làm chất hấp thu đã bắt đầu từ cuối thập niên 70 [24].

Mặc dù oxit kẽm có khả năng hấp phụ H_2S cao, độ bền của nó có thể giảm khi làm việc trong dòng khí có tính khử, ở nhiệt độ cao, do sự bay hơi nguyên tố Zn. Để cải thiện độ bền của oxit kẽm, các nghiên cứu đã đưa các kim loại khácvào thành phần ZnO như Fe. Nhóm nghiên cứu của Grindley và cộng sự [25] trên vật liệu ZF (hỗn hợp oxit ZnO và oxit Fe₂O₃, tỉ lệ mol 1:1) có thể làm giảm nồng độ H_2S trong dòng khí nóng xuống một vài ppmv. Để cải thiện hiệu suất ZnO và ZF, Pineda và cộng sự [26] đã nghiên cứu các mẫu ZnO và ZF pha tạp với oxit CuO hoặc TiO₂. Các tác giả thấy rằng việc bổ sung Ti làm tăng sự ổn định của ZnO đối với sự có mặt chất khử trong dòng khí như H_2 , và hiệu quả tốt nhất với tỷ lệ nguyên tử Ti / Zn = 0,5, ứng với sự hình thành oxit hỗn hợp Zn₂TiO₄. Việc bổ sung Cu cho phép ZF cải thiện hiệu suất hấp thụ bằng cách tạo thuật lợi cho sự hình thành pha ferrite trên bề mặt chất hấp thụ trong quá trình nung và tái sinh. Việc bổ sung các Ti vào ZF ngăn chặn sự phân hủy của nó thành hai oxit thành phần ở nhiệt dộ dưới 600°C, tạo sự ổn định cấu trúc ferrite.

Đế cải thiện khả năng hấp thu lưu huỳnh của ZF, Ikenaga cộng sự [27] đã mang ZF lên vật liệu cacbon hoạt tính (AC), sợi carbon (ACF), và than Yallourn (YL). Các tác giả thấy rằng vật liệu ZF mang trên carbon có khả năng khử lưu huỳnh đối với H₂S tốt hơn hơn ferrites không đưa trên chất mang và có thể loại bỏ hiệu quả H₂S từ mức 4000 ppmv tới dưới 1 ppmv ở nhiệt độ dòng khí hóa than 500°C. Vật liệu ZF/AC có thể được tái sinh thành công từ ZnS, FeS trong dòng khí 50% O_2 /Argon ở 450°C trong 30 phút và sau đó ferrite tái sinh có thể được sử dụng hấp thu H₂S lặp đi lặp lại nhiều lần với sự giảm rất nhẹ trong khả năng hấp thu.

Để tăng hoạt tính và độ bền của chất hấp thu ZT, oxit Co_3O_4 đã được nghiên cứu bởi Jun và cộng sự [28]. Các tác giả nhận thấy rằng titanates ZT với 25 wt.% của Co_3O_4 cho thấy khả năng khử lưu huỳnh rất cao và không mất hoạt tính ngay cả sau khi sử dụng 10 chu kỳ trong phạm vi nhiệt độ 480-650°C. Bản chất của hiện tượng được cho là sự hình thành dạng spinel ZnCoTiO₄. Sự có mặt ion Co²⁺ trong cấu trúc hỗ trợ thêm quá trình loại lưu huỳnh đồng thời bền hóa cấu trúc và không làm mất Zn trong quá trình tái sinh vật liệu. Tuy nhiên, do sự hình thành CoSO₄, mà dẫn đến sự tăng lên lượng SO₂ trong quá trình tái sinh tiếp theo. Để khắc phục vấn đề này, các tác giả đã bổ xung thêm oxit NiO. Kết quả cho thấy vật liệu ZTCN-10,10, trong đó 10 kl % Coban và 10 kl.% Niken, có khả năng hấp phụ tốt nhất và ổn định sau nhiều chu kỳ hấp phụ/tái sinh ở nhiệt độ 580°C [29]. Việc bổ xung thêm Ni vào các chất hấp thu ZTC có thể ngăn chặn sự hình thành của sulfat và SO₂ trong quá trình khử lưu huỳnh.

Bằng cách thêm vào một hàm lượng của Cu và Mn oxit kim loại, Bu và cộng sự [30] đã tổng hợp hai chất hấp thu ZT mới. Kết quả cho thấy đã cải thiện được khả năng hấp thu của vật liệu. Cụ thể, vật liệu ZT có khả năng hấp thu là 16gS/100 trong khí vật liệu ZT bổ xung 1-2% Cu và Mn có khả năng hấp thu tăng đạt 19-21g S/100. Sau 17 lần tái sinh/sử dụng, khả năng hấp thu giảm khoảng 15-25%.

Bên cạnh các chất hấp thu ZF và ZT, nghiên cứu của Kobayashi và cộng sự [31] cho thấy chất hấp thu composite bao gồm những hạt kẽm ferrite-silicon dioxide mang trên TiO_2 phù hợp cho khử lưu huỳnh trong phạm vi nhiệt độ từ 300 đến 350°C. Các chất hấp thu này được chuẩn bị bằng phương pháp kết tủa sử dụng ure có thể làm giảm nồng độ lưu huỳnh xuống dưới 2 ppmv, với nồng độ ban đầu của H₂S là 1000 ppmv và ở nhiệt độ 350°C.

Gần đây Park và cộng sự [32] đã tổng hợp ZnO sử dụng các chất tạo cấu trúc là các hạt carbon nhằm cải thiện diện tích bề mặt oxit ZnO. Ba mẫu khác nhau tạo thành từ tiền chất $Zn(NO_3)_2$ sau khi nung ở 500, 600, và 800°C cho diện tích bề mặt tương ứng là 56, 44 và 23 m²/g tương ứng. Kết quả cho thấy chất hấp thụ với diện tích bề mặt cao cho thấy tốc độ và khả năng hấp thu lưu huỳnh cao nhất. Sau đó, nhóm nghiên cứu [33] đã tiến hành tổng hợp với các tiền chất khác nhau thu được ZnO có diện tích bề mặt là 38,8, 40,7 và 24,2 m²/g ứng với tiền chất là kẽm acetate, kẽm nitrat và kẽm clorua. Các thí nghiệm test loại lưu huỳnh đã được thực hiện trong lò cố định, dưới dòng khí nóng 500°C. Kết quả cho thấy oxit ZnO có diện tích bề mặt là có khả năng hấp phụ cao nhất.

b. Chất hấp thu trên cơ sở các oxit kim loại chuyển tiếp khác

Bên cạnh oxit ZnO được tập trung nghiên cứu nhiều nhất, một số các oxit khác như CuO, FeO_x , MnO, CeO_2 , cũng thu hút được sự quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu.

+ Oxit CuO:

Chất hấp thu trên cơ sở oxit CuO cũng được nghiên cứu trong hấp thu H_2S do có nhiệt động học thuận lợi và tốc độ động học hấp thu cao. Chất hấp thu trên cơ sở CuO có thể giảm H_2S từ nồng độ vài ngàn ppmv đến dưới 1ppmv. Tuy nhiên, CuO ở dạng đơn oxit dễ bị khử về kim loại Cu khi có mặt H_2 và CO trong dòng khí xử lý. Điều này sẽ làm giảm khả năng hấp thu và dẫn đến giảm khả năng ứng dụng trong thực tế của của vật liệu. Để cải thiện khả năng hấp thu của oxit CuO, CuO thường được sử dụng kết hợp với các oxit khác và được phân tán trên các chất mang khác nhau.

Để giữ đồng ốn định ở trạng thái oxi hóa +2 hoặc +1, Li và cộng sự [34] đã nghiên cứu bổ xung Cr và Ce. Ba chất hấp thu là CuO khối, CuO-CeO₂, CuO-Cr₂O₃ (ở các tỷ lệ mol 3: 1, 1: 1 và 1: 3) đã được nghiên cứu. Các tác giả nhận thấy rằng CuO-Cr₂O₃ và CuO-CeO₂ đều có khả năng hấp thu tốt, có thể loại bỏ H₂S trong khí than hóa xuống ít hơn 5-10 ppmv trong khoảng nhiệt độ từ 650-850°C, với sự có mặt của 20%tt H₂-10%tt H₂O. Sự có mặt của Cr tạo thành pha CuCr₂O₄ đã bền hóa cấu trúc trong chất hấp thu CuO-Cr₂O₃ và giữ được trạng thái oxi hóa Cu²⁺ hoặc Cu¹⁺. Tuy nhiên, đối với chất hấp thu CuO-CeO₂, CuO vẫn dễ bị khử về Cu kim loại.

Gần đây, Karvan và cộng sự cũng đã tiến hành mang CuO lên vật liệu mao quản trung bình trật tự SBA-15 [35] bằng phương pháp tẩm ướt. Hàm lượng Cu được tẩm lên là 21,97 kl% và 40,2% kl. Các chu kỳ loại lưu huỳnh/tái sinh được thực hiện trong khoảng nhiệt độ từ 515 - 565°C. Kết quả cho thấy khả năng hấp thu lưu huỳnh của chất hấp thu phụ thuộc vào hàm lượng đồng tẩm lên. Cụ thể với chất hấp thu có hàm lượng Cu là 21,97 kl.% và 40,22 kl.% có lượng hấp thu tương ứng là 0,63 và 1,57 gS/100g chất hấp thu. Sau ba chu kỳ hấp thu-tái sinh, khả năng hấp thu với mẫu 21,97 kl.% Cu/SBA-15 là không đáng kể, trong khí với mẫu 40,2% Cu/SBA-15 thì giảm đáng kể.

+ $Oxit FeO_x$:

Trong số các hợp chất kim loại chuyển tiếp, các ôxít của Zn, Cu và Mn đã được nghiên cứu rộng rãi nhất. So với ở trên tài liệu nghiên cứu, sắt oxit có tiềm năng khử lưu huỳnh là hơi thấp hơn, chủ yếu là do sự hình thành cacbua sắt ở nhiệt độ cao hơn 550°C.

Để phát triển một chất hấp thu rắn chi phí thấp, có hoạt tính cao và bền, Sasaoka và cộng sự [36] đã nghiên cứu phản ứng và độ bền của tám loại quặng sắt và vật liệu hấp thụ được tổng hợp từ bột quặng sắt và bụi lò cao sử dụng SiO₂, TiO₂, và Al₂O₃ là chất kết dính.

Để loại bỏ các hợp chất lưu huỳnh (H₂S, COS) đến dưới 1 ppmv, Shirai et al. [37, 38] đã phát triển vật liệu hấp thu tổng hợp bằng cách trộn oxit sắt và các hạt kẽm ferrite với các hạt silica cực mịn. Các tác giả thấy rằng Fe₂O₃-SiO₂ chỉ bị khử xuống với tỷ lệ oxi trên nguyên tử sắt (O/Fe) là 1,0-1,3 ở 1-5 vol.% trong dòng có hơi nước với khoảng nhiệt độ từ 350-550 ° C.

Để kết hợp các tính chất mong muốn của silica mao quản trung bình, như diện tích bề mặt cao và phân bố kích thước lỗ xốp hẹp, Wang và cộng sự [39] đã nghiên cứu khử lưu huỳnh của chất hấp thu là vật liệu $Fe_2O_3/SBA-15$ được tổng hợp bằng phương pháp tẩm. Chất hấp thu khác nhau đã được chuẩn bị bằng cách thay đổi hàm lượng Fe, 0,58-31,3 kl%, và thử nghiệm sử dụng một hỗn hợp khí có chứa 0,1 vol. % H₂S trong một lò tầng hấp phụ cố định ở áp suất khí quyển. Các tác giả thấy rằng chất hấp thụ với hàm lượng Fe 31,3 kl% cho khả năng giữ lưu huỳnh cao nhất, 7.01g S/100 g chất hấp thu. Vai trò của oxit sắt và kích thước lỗ xốp quyết định khả năng giữ lưu huỳnh của vật liệu này.

+ Oxit MnO:

Chất hấp thu trên cơ sở mangan oxit MnO đã thu hút sự chú ý của một số nhà nghiên cứu trong thập niên qua [24]. Kết quả cho thấy ở vùng nhiệt độ cao, phản ứng của các MnO là cao hơn so với CaO, ZnO, và V_2O_3 trong khả năng loại bỏ H_2S . MnO đã được tìm thấy là ổn định từ nhiệt độ vượt quá 1000°C.

Để cải thiện cấu trúc lỗ xốp của chất hấp thu, γ -Al₂O₃ hỗ trợ hấp thu MnO cũng được phát triển. Atakül et al. [40] nghiên cứu khử lưu huỳnh của γ -Al₂O₃ hỗ trợ MnO, chất hấp thu được chuẩn bị bằng cách ngâm tẩm ướt và chứa 8 kl.% MnO. Quá trình sunfua hóa và tái sinh đã được thực hiện ở 600° C với dòng N₂/H₂/H₂S hỗn hợp chứa 1,41-4,48%tt H₂S và N₂/H₂ và N₂/hỗn hợp H₂/hơi nước, tương ứng. Các tác giả thấy rằng chất hấp thụ hoàn toàn có thể tái sinh với một hỗn hợp khí-hơi nước, trong khi chỉ có 25-20% lưu huỳnh có thể được loại bỏ bằng cách tái sử dụng hỗn hợp N₂/H₂.

Zhang và cộng sự [41] đã tiến hành một nghiên cứu về khả năng tái sinh của Mn-Fe-Zn-O được hỗ trợ trên chất hấp thu γ -Al₂O₃ với một tỷ lệ mol Mn / Fe / Zn 2: 1: 0,2. Các thí nghiệm sunfua hóa được thực hiện ở 650°C, hỗn hợp khí chứa 0,3% tt H₂S-11,62% tt H₂-19.34%tt CO-6.85%tt CO₂-61.84%tt N₂ và dung lượng lưu huỳnh của chất hấp thu là khoảng 5,3g S/100g chất hấp thu.

Để tránh sự hình thành sulfat trong quá trình tái sinh và tăng sự ốn định oxit đồng trong quá trình khử lưu huỳnh, hỗn hợp mangan và đồng oxit gồm Mn-Cu và Mn-Cu-V xốp đã được tổng hợp bởi nhóm Karayilan và cộng sự [42] qua phương pháp tẩm ướt. Các tác giả thấy rằng sau 6 chu kỳ hấp thu/tái sinh, hỗn hợp oxit Mn-Cu cho hoạt tính cao hơn và bền hơn so với oxit hỗn hợp Mn-Cu-V. Khả năng duy trì lượng lưu huỳnh hấp thu trên Mn-Cu đạt 15g S/100g chất hấp thu ở 627°C trong khi đó cho hỗn hợp Mn-Cu-V chỉ đạt 5,4g S/100g.

1.3.1.3. Hấp thu H_2S ở nhiệt độ thấp trên cơ sở các oxit ZnO

+ Vật liệu hấp thu trên cơ sở oxit ZnO biến tính

ZnO là thành phần chính của chất hấp thu trên cơ sở oxit kim loại có khả năng loại bỏ H₂S ở nhiệt độ thấp [43, 44]. Tuy nhiên, phản ứng của ZnO với H₂S chỉ xảy ra trên bề mặt, do sự tạo thành của lớp kẽm sunfua bền nhiệt đông bao bên ngoài hat ZnO, gây cản trở cho quá trình hấp thu. Việc biến tính nó bằng các kim loai, oxit kim loai đã được nghiên cứu trong nhiều tài liêu, điển hình là sắt oxit. Sắt oxit có ưu điểm là có khả năng phản ứng nhanh với H_2S ở nhiệt đô thường, phản ứng xảy ra trong toàn khối vật liệu. Baird và cộng sự [45] đã nghiên cứu sử dụng khoáng feroxyhite, là vật liệu trên cơ sở sắt oxit, như là chất hấp thu hiệu quả H_2S ở nhiệt đô thường do có diện tích bề mặt riệng cao và sự hiện diện của cặp oxi hóa khử của Fe³⁺/Fe²⁺. Trong một nghiên cứu khác của Baird và cộng sự [43] cho thấy phản ứng của H₂S với ZnO pha tạp với các kim loại chuyển tiếp (KLCT) đã được giới hạn trong khoảng 0,6 chiều dày đơn lớp bề mặt chất hấp phụ. Vai trò chính của KLCT là tăng tổng diện tích bề mặt phản ứng với H₂S của chất hấp thu. Al₂O₃ cũng là một oxit được quan tâm và sử dụng làm chất xúc tiến cho ZnO. Al_2O_3 dạng gamma thường được sự dụng làm chất mang cho nhiều vật liệu xúc tác bới diện tích bề mặt lớn, phân tán pha hoạt tính tốt và bền ở nhiệt đô tượng đối cao. Nhược điểm của nhôm oxit là không có hoạt tính hấp thu H₂S. Baird và công sư [45] cũng đã nghiên cứu sử dung hỗn hợp các oxit kim loại Co-Zn-Al-O làm chất hấp thu H₂S ở 28°C. Việc so sánh khả năng hấp thu H₂S với các xúc tác Co-Zn-O, có hoặc không có mặt Al₂O₃, đã cho thấy Al giúp tăng cường đáng kể diện tích bề mặt riêng của hỗn hợp oxit kim loại, nhưng không có tác dụng tăng hập thu H₂S cho vật liệu ZnO. Tuy nhiên, trong nghiên cứu của Dahao Zhang và cộng sự [46] lại đưa ra một kết quả khác. Al_2O_3 trong nghiên cứu này đóng vai trò phân tán Cu và Zn làm tăng diện tích bề mặt và tăng dung lượng hấp thu H₂S. Các mẫu có chứa 10% Al_2O_3 đều cho kết quả dung lượng hấp thu H_2S lớn hơn những mẫu

không chứa Al_2O_3 . Mặt khác, do có diện bề mặt riêng lớn và kich thước mao quan rộng, Al_2O_3 có thể được sử dụng là chất hấp phụ hiệu quả, lưu giữ các phân tử H_2S trước khi chuyển qua cho các oxit kim loại khác hấp thu.

Trong các nghiên cứu từ rất sớm, các nhà khoa học đã nghĩ đến sử dụng CuO làm chất xúc tiến cho vật liệu xử lý các hợp chất lưu huỳnh mạng trên ZnO. CuO có đặc điểm phản ứng rất nhanh và nhạy với H₂S, nhanh hơn rất nhiều so với ZnO truyền thống. Nhược điểm khi ở nhiệt độ cao và trong môi trường khử mạnh, CuO có nhược điểm dễ bị khử, làm giảm hoạt tính. Các nghiên cứu đã chỉ ra vai trò rất lớn của đồng khi được sử dụng là chất biến tính cho vật liêu khử H₂S ở nhiệt đô cao. Khi nghiên cứu cho thiết bị phản ứng tầng cố định, M. Pineda và cộng sự đã nghiên cứu sự ảnh hưởng sự có mặt của CuO trong vật liệu đến khả năng loại bỏ hợp chất lưu huỳnh. Kết quả cho thấy, sự có mặt của CuO cùng với kẽm ferrit sẽ làm tăng cường đáng kể khả năng loại bỏ hợp chất lưu huỳnh của vật liệu. Trong bằng sáng chế Mỹ số US7833316 B2 [48] đã sử dụng Zn-Cu/SiO₂ với hàm lượng tổng hai kim loại Cu-Zn đưa lên là từ 5 đến 30% để xử lý khi chứa H₂S ở nhiệt độ khoảng 300-600°C. CuO có khả năng loại bỏ H₂S đến đơn vị ppm do tốc độ của CuO phản ứng với H₂S là rất nhanh. Nếu đặt dưới điều kiện khử manh ở nhiệt đô cao thì CuO dễ bị khử về kim loại, nhưng sự kết hợp của CuO và môt vài oxit kim loai như Fe₂O₃, Al₂O₃ khiến vật liêu hấp thu có khả năng được bền hóa. Trong nghiên cứu của Baird đã kết luân, dung lượng hấp thu H₂S của ZnO có khả năng được tăng cường, bằng việc đưa kết hợp với oxit của Cu và Co bằng phương pháp đồng kết tủa. Hyo-Song Lee và cộng sự [49] đã sử dụng hỗn hợp CuO-Fe₂O₃/SiO₂ cho việc xử lý hấp thu lưu huỳnh. Kết quả cho thấy sự kết hợp của CuO và Fe₂O₃ làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng. Trong một nghiên cứu khác của K.Polychronopoulou và cộng sự [44] đã biến tính cũng trên vật liệu Zn-Ti-O nhưng thay thể bằng các vật liệu khác như Mo, Cu, Mn để so sánh khả năng hấp thu H₂S ở 25°C. Sau đó, tái sinh lại ở nhiệt độ 500°C, 750°C.

Trong nghiên cứu này cho thấy, CuO và MnO₂, Mo₂O₃ được sử dụng với hàm lượng 10% có tác dụng làm tăng diện tích bề mặt riêng cho vật liệu, nhưng diện tích bề mặt giảm đi khi hàm lượng các oxit này tăng lên. Hình thái hạt nano được quyết định bởi nguyên tố được đưa vào. Khi vật liệu được biến tính bằng CuO cho dạng hình cầu, còn Mo₂O₃ va MnO₂ là dạng hình que, điều này ảnh hưởng lớn tới diện tích bề mặt riêng. Việc sử dụng các kim loại này còn làm tăng mật độ các nhóm oxi có khả năng bi khử trên bề mặt, từ đó dẫn đến làm tặng khả năng hấp thu H_2S . Mẫu biến tính bằng MnO_2 có đặc điểm khả năng hấp thu tốt nhưng sau khi tái sinh thì hoat tính giảm manh, do sư hình thành của các nhóm sufat, khả năng hấp thu H₂S phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ. Mẫu biến tính bằng CuO có khả năng hấp thu tốt ở 25°C và không phụ thuộc vào nhiệt độ. Mẫu biến tính bằng oxit molipden cũng thể hiện khả năng hấp thu H₂S rất mạnh nhưng có khả năng tạo thành Mo⁶⁺ không thân thiện với môi trường nên không được lựa chọn sử dụng. K.Polychronopoulou trong một nghiên cứu khác cũng đã khảo sát vật liệu Fe-Mn-Zn-Ti-O hấp thu H₂S ở tỉ lệ Fe/Mn là khác nhau. Tuy nhiên kết quả của nghiên cứu này chưa thấy rõ vai trò của Mn.

Trong một nghiên cứu khác được thực hiện bởi Davidson và cộng sự [50], tốc độ phản ứng của H_2S với các mẫu ZnO có hoặc không pha tạp có diện tích bề mặt riêng cao được nghiên cứu trong khoảng nhiệt độ 0-45°C và họ đã công bố rằng tốc độ nhanh xuất hiện phụ thuộc vào kích thước, hình thái tinh thể và hàm lượng nước cùng tồn tại. Sasaoka và cộng sự [51] đã nghiên cứu hấp phụ của H_2S trên ZnO trong sự có mặt của CO, CO₂ và H_2O . Họ thấy rằng CO ức chế phản ứng sunfua hóa do sự hấp phụ cạnh tranh của nó với các tâm hoạt động tương tự, trong khi H_2O ức chế phản ứng sunfua hóa do xúc tiến các phản ứng với ZnS để tạo thành H_2S và ZnO. Trong một nghiên cứu của Carnes và Klabunde [52], sự hấp thu H_2S bởi các oxit kim loại tinh thể micro của Zn, Ca, Mg và Al được thực hiện trong khoảng nhiệt độ thấp (25-100°C) và nhiệt độ cao (250-500°C). Kết quả cho

thấy, CaO là sự lựa chọn tốt nhất cho quá trình loại bỏ H_2S ở nhiệt độ cao và ZnO là sự lựa chọn tốt hơn cả cho quá trình loại bỏ H_2S ở nhiệt độ thấp hơn 100°C. Ngoài ra, thứ tự hoạt động của các chất hấp thu được sắp xếp như sau: $ZnO > CaO > Al_2O_3 > MgO$.

Xueet và cộng sự [53] đã nghiên cứu hiệu suất chuyến hóa của một dãy các oxit kim loại (SnO, NiO, CoO, CaO, MnO, AgO, ZnO, CuO, Zn/Fe, Zn/Ni, Zn/Co, Zn/Mn, Zn/Fe/Zr, Zn/Ti/Zr, Zn/Cu/Zr, Zn/Co/Al, Zn/Al, Zn/AL, Mo) cho quá trình loại H₂S ở nhiệt độ phòng. Trong số các chất hấp thu là đơn oxit kim loại, CuO có dung lượng hấp thu lên đến 283 mg/g, trong khi các chất hấp thu khác thấp hơn đáng kể (2-32 mg/g). Các mẫu CoO có dung lượng hấp thu không cao, trái ngược với các kết quả đã công bố trong tài liệu [54]. Các chất hấp thu Zn/Mn, Zn/Co, Zn/Ti/Zr và Zn/Al cho thấy dung lượng hấp thu H₂S tương đối cao (135-152 mg/g) trong khi Zn/Fe, Zn/Ni và Zn/Fe/Zr tương đối thấp (66-75 mg/g).

Bairdet và cộng sự [45] đã điều chế các chất hấp thu Co/Al, Zn/Al và Zn/Co/Al từ dung dịch muối nitrat kim loại bằng phản ứng đồng kết tủa và tẩm trên ZnO thương mại. Kết quả cho thấy, các chất hấp thu có dung lượng hấp thu H₂S lần lượt đạt 7%, 4,6% và 9,2%, tương đương so với kết quả thu được trong một nghiên cứu khác [53], ngoại trừ trường hợp của Zn/Al (đạt 14,6%). Ngoài ra, Bairdet và cộng sự cũng đã chứng tỏ được dung lượng hấp thu H₂S của ZnO có thể được tăng cường đáng kể bằng cách pha tạp với các ion kim loại như Cu, Mn, Co, Ti và Zr. Việc pha tạp của các oxit kim loại có cấu trúc micro tinh thể vào ZnO đã cho thấy dung lượng hấp thu H₂S cao hơn đáng kể so với ZnO không pha tạp.

Polychronopulouet và cộng sự [44] đã khảo sát hiệu quả của các hỗn hợp oxit kim loại trên cơ sở Zn-Ti khác nhau đối với quá trình hấp thu ở khoảng nhiệt độ 25-100°C. Những ảnh hưởng của bản chất hóa học của kim loại xúc tiến thứ ba (Mn, Cu, Mo), thành phần hóa học, và sự có mặt của nước đã được nghiên cứu. Các nhà nghiên cứu phát hiện ra rằng các oxit kim loại dạng hỗn hợp với thành phần 20Zn80Ti-O và 40Zn-60Ti-O có dung lượng hấp thu H_2S tối đa cao hơn ZnO và TiO₂ được điều chế theo phương pháp sol-gel.

Gần đây, Dahao Jiang và cộng sự [47] cũng đã tiến hành thử nghiệm khả năng hấp thu H₂S trên các vật liệu tổng hợp của oxit ba kim loại Cu-Zn-Al ở các nhiệt độ khác nhau từ 25 - 100°C. Kết quả cho thấy các vật liệu này có khả năng hấp thu H₂S ở nhiệt độ thấp là khá cao (trong khoảng từ 4,4 - 25,7g S/100g chất hấp thu ở 40°C), mức độ xử lý đạt được là tới nồng độ H₂S trong khí thải là 0.1 ppm, đồng thời cũng chỉ rõ việc giảm kích thước trung bình của các hạt oxit ZnO hoặc CuO góp phần làm tăng đáng kể dung lượng hấp thu H₂S trên vật liệu tổ hợp.

Theo Klier [55], việc bố sung thêm Al vào giúp tăng cường độ phân tán của Cu và ZnO trong vật liệu Cu/ZnO/Al₂O₃. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol giữa Cu, Zn và Al, phương pháp tổng hợp, nhiệt độ quá trình hấp thu và diện tích bề mặt riêng đến dung lượng hấp thu cũng được thực hiện trong nghiên cứu của Jiang [47]. Ông đã kết luận rằng việc pha tạp kẽm với đồng hoặc ngược lại và pha tạp tiếp với nhôm làm giảm kích thước tinh thể trung bình của cả ZnO và CuO trong oxit hỗn hợp Cu-Zn và hoặc Cu/Zn/Al oxit kim loại hỗn hợp bằng cách giảm kích thước tinh thể trung bình của các pha hydroxyl cacbonat. Kích thước tinh thể trung bình nỏ và diện tích bề mặt riêng cao của ZnO và/hoặc CuO góp phần vào việc tăng tốc độ hấp thu lưu huỳnh ở nhiệt độ thấp do giảm được độ dày của lớp vỏ lưu huỳnh hình thành ở lớp ngoài của hạt oxit tinh thể và tăng diện tích bề mặt phân cách cho trao đổi giữa HS/ S²⁻ và O₂.

+ Vật liệu hấp thu trên cơ sở oxit ZnO mang trên chất mang

Trong các nghiên cứu tiếp nối gần đây về vật liệu hấp phụ trên cơ sở chất mang silica mao quản trung bình nhằm loại bỏ hiệu quả nhất H_2S từ khí sinh học ở nhiệt độ môi trường đã được xem xét. Chẳng hạn, Wang và cộng sự [56] đã nghiên cứu loại bỏ H_2S bằng vật liệu ZnO nano/SBA-15 được tổng hợp bằng phương pháp

tấm ướt và siêu âm. Kết quả cho thấy, khi tấm 3,04% ZnO lên SBA-15, vật liệu thu được có dung lượng hấp thu H₂S cao, đạt 43,6g S/100g chất hấp thu và có khả năng loại bỏ sâu H₂S đến cỡ ppb khi tốc độ dòng khí ở mức thấp 20 ml/phút, nhiệt độ xử lý 25°C. Tuy nhiên, do chất nền sử dụng là SBA-15 - được tổng hợp bằng quy trình phức tạp và đi từ các tiền chất đắt tiền, chi phí quá trình xử lý bằng vật liệu hấp thu này là tương đối cao. Murid Hussain và các cộng sự [57] đã nghiên cứu quá trình loại H₂S trong biogas ở nhiệt độ thấp bằng cách sử dụng chất hấp thu ZnO mang trên silica. Mục đích chính là làm giảm nồng độ của H₂S trong biogas xuống dưới 1 ppm, với hiệu quả xử lý cao (>99%) và có khả năng xử lý ở nhiệt độ phòng. ZnO được tẩm lên chất mang silica có cấu trúc xốp, bằng phương pháp tẩm ướt với các hàm lượng lần lượt là 10, 15, 20% khối lượng. Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng chất hấp thu ZnO/silica có khả năng hấp thu tốt hơn cả các chất hấp thu ZnO(15%)/silica cho hiệu quả hấp thu tốt nhất nhờ các tính chất vật lí vẫn được duy trì, đồng thời các hạt nano ZnO được phân tán đễ dàng hơn.

1.3.2. Tình hình nghiên cứu ở trong nước

Thời gian qua, Petrovietnam đã ký hợp đồng với Trung tâm Ứng dụng & Chuyển giao Công nghệ (CTAT) thuộc Viện Dầu khí Việt Nam thực hiện một số nội dung nghiên cứu liên quan đến chất hấp thu trên cơ sở ZnO, trong vòng 12 tháng từ tháng 5/2010. Ngoài ra, năm 2012, có một đề tài khác về tổng hợp ZnO từ tro bay do TS. Nguyễn Hàn Long, trường đại học Bách Khoa Hà Nội làm chủ nhiệm đã nghiên cứu tổng hợp nano ZnO từ tro bay [58]. Các đề tài này đều có điểm chung là vật liệu tạo ra chỉ là kẽm oxit nguyên chất (99 - 100% ZnO), không được biến tính, chỉ thích hợp với việc xử lý loại H₂S đến hàm lượng nhất định, không xử lý sâu đồng thời cũng không xử lý được các khí có chứa COS. PTNTĐ công nghệ lọc hóa dầu, thời gian qua cũng đã có những nghiên cứu thành công trong việc tổng hợp oxit nhôm hoạt tính dạng viên, hỗn hợp của hai oxit nhôm và kẽm chất lượng cao tương đương sản phẩm nhập ngoại, với giá thấp hơn, ứng dụng xử lý khí H₂S. Ngoài ra, năm 2010, PTNTĐ công nghệ lọc hóa dầu đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp vật liệu oxit kẽm nano ứng dụng trong việc xử lý các hợp chất lưu huỳnh dạng vết trong khí. Tuy nhiên, đây mới chỉ là những nghiên cứu mang tính chất thăm dò, định hướng phát triển và ở qui mô phòng thí nghiệm. Trên cơ sở các nghiên cứu này, năm 2011, PTNTĐ công nghệ lọc hóa dầu đã đề xuất và được Bộ Công thương phê duyệt đề tài "Nghiên cứu Công nghệ chế tạo vật liệu xử lý các hợp chất chứa lưu huỳnh (H₂S và COS) trong khí thiên nhiên và khí dầu mỏ nhằm thay thế các sản phẩm nhập ngoại". [59]. Nội dung của luận án được thực hiện trong khuôn khổ của đề tài này.

I.4. Các phương pháp tổng hợp vật liệu hấp thu trên cơ sở ZnOI.4.1. Giới thiệu các loại vật liệu hấp thu trên cơ sở ZnO

1.4.1.1. Vật liệu hấp thu trên cơ sở ZnO micro

Các vật liệu hấp thu trên cơ sở kẽm oxit thông thường có kích thước tế vi cỡ micro, diện tích bề mặt riêng thấp, nhỏ hơn 10 m²/g nên khả năng hấp thu không cao. Tuy nhiên, đây vẫn là loại vật liệu được sử dụng thông dụng trong các quá trình hấp thu nhằm loại các hợp chất lưu huỳnh khỏi khí nhờ ưu điểm là giá thành chấp nhận được.

1.4.1.2. Vật liệu hấp thu trên cơ sở ZnO nano

Gần đây, vật liệu ZnO có cấu trúc nano được đặc biệt quan tâm.Nhờ có hiệu ứng về kích thước lượng tử và bề mặt, ZnO có cấu trúc nano có những đặc tính quang và điện khác biệt so với ZnO thông thường [60], chẳng hạn như dải trống rộng (3,37 eV), không độc, các tính chất điện, quang và áp điện tốt. Có rất nhiều loại vật liệu nano có cấu trúc hình thái khác nhau đã được tổng hợp (hình 1.3) như các vật liệu nano dạng hạt, dạng que (nanorods), dạng sợi (nanowires), dạng hoa (nanoflowers), dây cuốn (nanobelts), dạng ống (nanotubes), dạng bốn chân (nanotubes),... Các vật liệu hấp thu trên cơ sở ZnO kích cỡ nano có ưu điểm là có

diện tích bề mặt riêng lớn, độ xốp cao, thể tích lỗ xốp lớn, do đó, khả năng hấp thu lớn.



Hình 1.3. Một số cấu trúc tế vi của ZnO nano

I.4.2. Các phương pháp tổng hợp ZnO

1.4.2.1. Các phương pháp tổng hợp vật liệu ZnO kích cỡ micro

Trong công nghiệp, ZnO có thể được sản xuất lớn nhất theo một quy trình gián tiếp của Pháp. Kẽm được nấu chảy trong một nồi nấu kim loại và được hóa hơi ở nhiệt độ trên 907°C (thường khoảng 1000°C). Kẽm hóa hơi phản ứng với oxy trong không khí cho ra ZnO, có kèm theo sụt giảm nhiệt độ và phát quang. Các hạt kẽm oxit được chuyển vào ống dẫn làm mát và đưa vào khoang chứa sản phẩm để đóng gói. Sản phẩm thu được thường gồm các hạt ZnO kết tụ với kích thước trung bình là 0,1 đến vài µm.

Một quy trình khác với quy mô công nghiệp sản xuất ZnO được xuất phát từ Mỹ. Đây là một quy trình trực tiếp bắt đầu với các composit của Zn có chứa các

tạp chất khác nhau, như quặng kẽm hoặc các sản phẩm trong nồi nấu kim loại. Các chất đầu là Zn được khử (khử nhiệt cacbon) bằng việc đốt nóng bằng một nguồn than như than antraxit để sản xuất ra hơi Zn, sau đó hơi Zn, tương tự như quy trình sản xuất ZnO gián tiếp của Pháp, được oxi hóa bởi oxi của không khí tạo ZnO. Ở đây, do nguồn nguyên liệu kém tinh khiết hơn nên sản phẩm cuối cũng có chất lượng thấp hơn so với quy trình sản xuất gián tiếp.

Luyện trong lò Vetorin: Vetorin là phương pháp sản xuất bột oxit kẽm từ quặng và các nguyên liệu chứa kẽm khác. Đây là phương pháp cổ điển thích hợp ở những nơi sản xuất thủ công. Bột oxit kẽm thu được có chất lượng xấu hơn kẽm oxit sản xuất từ kẽm kim loại. Từ quặng ban đầu 15 ÷ 60% Zn có thể thu được bột oxit kẽm có hàm lượng ZnO đạt từ 75,0% đến 90,0% (phụ thuộc vào nguyên liệu).

Luyện oxit kẽm bằng lò điện trở: Quặng dùng cho lò điện trở phải nung hay thiêu kết trước để khử lưu huỳnh, chì, cadimi. Oxit kẽm thu được có chất lượng khá tốt đến 98% ZnO. Đây là phương pháp sản xuất oxit kẽm từ quặng có chất lượng cao, năng suất lớn, có thể cơ giới hóa tự động hoàn toàn. Tuy nhiên phương pháp này có nhược điểm là phải dùng liệu khó nóng chảy, chuẩn bị nguyên liệu cẩn thận và tốn kém.

Luyện oxit kẽm bằng lò ống quay: Đây là phương pháp luyện oxit kẽm được áp dụng rộng rãi nhất. Công nghệ này cũng được sử dụng tại Công ty trách nhiệm hữu hạn nhà nước một thành viên kim loại màu Thái Nguyên để sản xuất bột oxit kẽm 90%. Ưu điểm của phương pháp này là có thể xử lý hiệu quả nguyên liệu chứa kẽm và chì, có thể tự động hóa quá trình luyện, luyện liên tục, năng suất cao, qui mô lớn.Tuy vậy, phương pháp này cũng có nhược điểm là điều khiển công nghệ khó, dễ xảy ra kết tảng, vật liệu xây lò đắt.

Ngoài ra, một lượng nhỏ ZnO công nghiệp còn được sản xuất theo một quy trình hóa học ướt, đi từ dung dịch muối kẽm tinh khiết, kết tủa kẽm cacbonat hoặc kẽm hiđrôxit được tạo ra. Kết tủa sau đó được lọc, rửa sạch, sấy khô và nung ở nhiệt độ khoảng 800°C.

1.4.2.2. Các phương pháp "top-down" tổng hợp nano oxit kẽm

Để tạo ra các vật liệu nano, hiện nay có hai cách tiếp cận chủ yếu. Cách tiếp cận thứ nhất là tiếp cận từ trên xuống (top-down), tức là xuất phát từ các kích cỡ lớn, nhỏ nhất là micromét, sau đó làm giảm kích thước đặc trưng của vật liệu xuống kích thước nanomét. Các sản phẩm chế tạo theo cách này có thể điều chỉnh kích thước khá tốt, có đặc trưng vật lý rất rõ và thường sử dụng các phương pháp vật lý kiểu quang khắc, đi kèm với các chùm ion, các chùm hạt, chùm điện tử và có thể chế tạo các vật liệu có kích thước cỡ 50 nm. Tuy nhiên chất lượng hình thái học không cao, khá tốn kém và đòi hỏi phải có hệ thống máy móc thiết bị hiện đại.

a. Phương pháp pha hơi ngưng tụ (CVD)

Phương pháp này thường được sử dụng nhờ quá trình tương đối đơn giản. Theo đó, hơi Zn và oxy được vận chuyển và phản ứng với nhau, hình thành các cấu trúc nano ZnO. Có một số cách để tạo ra hơi kẽm và hơi oxy. Phân hủy ZnO là một phương pháp trực tiếp và đơn giản, tuy nhiên, giới hạn của nó là phải đưa nhiệt độ lên rất cao (1400° C) [61]. Một cách khác là nung nóng bột kẽm trong dòng oxy, phương pháp này thì nhiệt độ chỉ cần đạt tới 500 – 700°C, nhưng tỷ lệ giữa áp suất hơi Zn và oxy đòi hỏi cần phải được kiểm soát rất nghiêm ngặt thì mới thu được cấu trúc nano mong muốn. Có thể thay đổi tỷ lệ này để thu được các hình dạng khác nhau của nano ZnO [62].

Các phương pháp gián tiếp để cung cấp hơi Zn là các hợp chất cơ kẽm, ví dụ dietyl kẽm được sử dụng trong dòng oxy hoặc N_2O thích hợp [54, 63–65] (phương pháp MOCVD).

b. Phương pháp nhiệt carbo (carbothermal)

Đây cũng là phương pháp được sử dụng rộng rãi. Trong phương pháp này, nguyên liệu ban đầu là bột ZnO được trộn với graphit [66-71]. Tại nhiệt độ 800 –

 1100^{0} C, graphit khử ZnO về dạng Zn kim loại và hơi CO/CO₂.Zn và hơi CO/CO₂ sau đó lại phản ứng với nhau và kết quả là hình thành tinh thể nano ZnO. Tùy theo cơ chế hình thành nên cấu trúc nano mà người ta áp dụng phương pháp hơi – rắn có mặt xúc tác (VLS – catalyst assisted vapor – liquid – solid process) hoặc không có mặt xúc tác (VS – catalyst free vapor – solid).

Quá trình VS thường được sử dụng để tổng hợp loại cấu trúc nano như: dây nano (nanowires), thanh nano (nanorods), dải nano (nanobelts) và một số cấu trúc phức tạp khác. Các quá trình VS sử dụng bột ZnO làm 1 thành phần của nguyên liệu ban đầu bao giờ cũng trải qua quá trình phân hủy bột ZnO ở nhiệt độ cao (820 – 1100^{0} C) [61].

c. Phương pháp PLD

Đây là phương pháp mà nguồn lase được sử dụng để điều chỉnh sự phát triển đường kính của dây nano (nanorods). Ví dụ: 1 tấm ZnO nanorod được tổng hợp trên chất nền là Si tại 873K bằng cách cắt bia ZnO bằng laze với dao động 193 nm trong khí oxy dưới áp suất thấp [72].

1.4.2.3. Các phương pháp "bottom-up" tổng hợp nano oxit kẽm

Cách tiếp cận thứ hai là tiếp cận từ dưới lên (bottom-up), tức là chủ yếu sử dụng các phương pháp hóa học để lắp ghép các đơn vị nguyên tử hoặc phân tử lại với nhau nhằm thu được các cấu trúc nano. Cách tiếp cận này vẫn còn tương đối mới, đang ngày càng thu hút sự chú ý của nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới và không đòi hỏi các thiết bị hiện đại.

So với các phương pháp vật lý (top-down) đã được thương mại hóa trong các ứng dụng công nghiệp để chế tạo ra các cấu trúc nano, các phương pháp hóa học đang chiếm ưu thế vì phương thức tiến hành đơn giản và khả năng thu được các dạng cấu trúc nano có hình thái học tốt và tính đồng nhất cao.

Trong phương pháp hóa học, việc sử dụng các loại khuôn để tạo ra các nano có hình thái như mong muốn là cần thiết.

a. Phương pháp khuôn cứng

Tổng hợp vật liệu dựa theo khuôn cứng là một phương pháp tổng hợp trực tiếp các dạng cấu trúc nano khác nhau từ các khuôn có cấu trúc nano đã chế tạo sẵn. Các dạng cấu trúc nano hình thành theo phương pháp này có hình thái bổ sung cho hình thái của các khuôn ban đầu.

Đặc điểm của phương pháp tổng hợp vật liệu dựa theo khuôn cứng là các sản phẩm tạo thành rất đa dạng, có hình dạng/kích thước định hướng theo các khuôn đã chế tạo và khuôn chỉ được dùng thuần túy về mặt vật lý. Vì vậy sau quá trình tổng hợp, phải dỡ bỏ khuôn để thu được các dạng cấu trúc nano thấp chiều mong muốn.

Mặc dù phương pháp tổng hợp vật liệu dùng khuôn cứng (khuôn trực tiếp) được thừa nhận là một quy trình tổng hợp đơn giản cho hiệu suất cao và kinh tế đồng thời cho phép tạo ra những cấu trúc nano có hình dạng phức tạp trên bề mặt của khuôn. Tuy nhiên, trên thực tế phương pháp này thường chỉ tạo được các sản phẩm có cấu trúc đa tinh thể và lượng sản phẩm tạo thành sau mỗi lần tổng hợp còn tương đối hạn chế. Hơn nữa, các khuôn cứng thường rất khó tái sử dụng sau mỗi lần tổng hợp, vì vậy đây là một phương pháp khá tốn kém và phức tạp.

b. Phương pháp khuôn mềm

So với phương pháp khuôn cứng, tổng hợp vật liệu theo phương pháp khuôn mềm là một phương pháp tổng hợp các dạng cấu trúc nano khác nhau dựa vào các cấu trúc tự lắp ráp từ các chất hoạt động bề mặt, các oliglome, các polime dị thể hay các phân tử sinh học (các chuỗi AND, các virus hình que), ... Khuôn có thể tan trong nước hay trong các dung môi phân cực và đóng vai trò như một mixen dẫn hướng cho quá trình hình thành, phát triển của các dạng cấu trúc nano khác nhau.

Dưới các điều kiện phản ứng khác nhau, các dạng cấu trúc nano một chiều có thể được hình thành. Các tính chất và hình dạng của sản phẩm cuối được định hình bằng các điều kiện phản ứng và có thể điều khiển được quá trình hình thành các dạng cấu trúc nano khác nhau (hạt, lá, dây, thanh, ống, ...kích thước nano) bằng cách điều chỉnh các điều kiện phản ứng (như nhiệt độ, thời gian phản ứng, loại khuôn mềm). Các khuôn mềm sau đó được tháo bỏ bằng cách tách có chọn lọc với các dung môi thích hợp nhằm thu được sản phẩm có độ tinh khiết cao.

Chế tạo vật liệu sử dụng các chất hoạt động bề mặt: Các cấu trúc tinh thể lỏng (mesophase) tự hợp từ các chất hoạt động bề mặt như cetyltrimetylammoni bromua (CTAB), natri bi(2-etylhexyl) sunfosuccinat (AOT), ... là một dạng khuôn mềm dùng để chế tạo các cấu trúc nano một chiều với khối lượng tương đối lớn.

Thông thường thì các phân tử của chất hoạt động bề mặt, thường gắn với nhau một cách tự phát dưới dạng các mi-xen hình que (hay còn gọi là các mi-xen đảo) khi mà nồng độ của chúng đạt đến giá trị tới hạn. Các cấu trúc dị thể này có thể được dùng trực tiếp làm khuôn mềm để chế tạo các cấu trúc nano một chiều bằng các phản ứng hóa học hay điện hóa thích hợp. Các phân tử của chất tử hoạt động bề mặt này sau đó cần phải được tách một cách chọn lọc để có thể thu được các thanh nano với độ tinh khiết cao. Thuận lợi chủ yếu của phương pháp này là có thể tổng hợp được các mảng dây nano đồng đều hơn là các mảng ngẫu nhiên theo định hướng của mẫu ..

Chế tạo vật liệu sử dụng các chuỗi polime: Các khối polime hay copolime được tạo thành bằng cách nối hai hay nhiều đoạn liên kết hóa học riêng biệt với nhau bằng liên kết cộng hóa trị cũng có thể được tận dụng như là các khuôn mềm để tạo ra các cấu trúc nano một chiều khác nhau. Khi các đoạn polime không thể trộn lẫn vào nhau thì hỗn hợp của các chuỗi này sẽ tạo thành các pha khác nhau. Dưới các điều kiện thích hợp (thí dụ như với tỉ lệ thích hợp giữa trọng lượng phân tử của các đoạn polime khác nhau), các mảng đồng đều hình trụ được tạo thành với các cấu trúc tương tự để các phần tử bề mặt tự lắp ráp. Các vùng khác nhau trong mỗi cấu trúc mảng có thể lựa chọn với tiền chất là kim loại (hay các chất bán dẫn) bởi các hấp thụ vật lý hoặc hóa học cùng sắp xếp thành các khối khuôn copolime để tổng hợp lên các cấu trúc nano một chiều có hình thái khác nhau.

c. Các phương pháp hóa học không sử dụng khuôn

So với các phương pháp sử dụng khuôn, các phương pháp tổng hợp không sử dụng khuôn có một ưu điểm là sản phẩm tạo ra sạch, không phải qua bước xử lý rỡ bỏ khuôn. Sol-gel, thủy nhiệt, kết tủa đang là những phương pháp chủ yếu được sử dụng để tổng hợp các dạng cấu trúc nano khác nhau. Đặc biệt là phương pháp thủy nhiệt kết hợp với sử dụng các loại khuôn mềm đáp ứng tốt các yêu cầu về chế tạo có điều khiển các loại cấu trúc nano thấp chiều như các hạt, lá, thanh, ống, dây nano khác nhau với phân bố kích thước hẹp, đồng đều và hiệu suất hình thành cao.

Phương pháp sol – *gel* [73]: có lợi hơn các phương pháp khác do sự đơn giản và dễ kiểm soát các thành phần pha trộn. Các hạt ZnO được phân tán trong môi trường sol – gel có thể có kích thước rất nhỏ (10 – 15 nm).

Phương pháp thủy nhiệt: bằng cách thay đổi hóa chất sử dụng và các điều kiện thủy nhiệt như: nhiệt độ, thời gian phản ứng, môi trường phản ứng... có thể thu được rất nhiều dạng cấu trúc của kẽm oxit. Chẳng hạn như, sản phẩm ZnO có cấu trúc bông xốp thu được trong phản ứng giữa dung dịch muối kẽm acetat, CTAB với NaOH ở 373,15K trong autoclave. Nếu đi từ nguồn chất ban đầu là $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, NaOH và CTAB thì ZnO thu được lại có dạng ống hoặc dạng hạt. Cấu trúc nano của ZnO trong nghiên cứu này phụ thuộc vào dung môi sử dụng [74].

Phương pháp thủy nhiệt sử dụng dung dịch $Zn(NO_3)_2$ 0,01 M, hexametylen tramine (HMT) 0,01 M và trinatri citrat 0,005 M thu được một loại ZnO cấu trúc lớp xốp [75]. Cách thức tổng hợp bằng phương pháp này như sau: Autoclave chứa hỗn hợp kẽm nitrat, HMT và citrat được giữ tại nhiệt độ 95⁰C trong khoảng thời gian từ 30 phút đến 48h. Tùy theo thời gian phản ứng là bao lâu mà ta có thể thu được các sản phẩm có cấu trúc khác nhau. Kết quả là sản phẩm ZnO của phản ứng sau 1giờ có cấu trúc bông xốp, còn sau 24 giờ thì sản phẩm lại có cấu trúc khối xốp.
Bằng cách sử dụng dung dịch nước của kẽm acetate dehydrate và NaOH tại 90^{0} C, Wahab và cộng sự đã tạo được loại hoa ZnO mà mỗi cánh là một đơn tinh thể hình que. Các bông hoa ZnO này có kích thước từ 2 – 4 µm được hình thành trong thời gian phản ứng khoảng 30 phút [76].

Trong công bố của C. Wang và cộng sự [77], ZnO nanotubes được hình thành trong điều kiện phản ứng thủy nhiệt giữa ZnO micro và dung dịch H_2O_2 .

Qua nghiên cứu tổng quan về các phương pháp tổng hợp vật liệu kẽm oxit nano trên đây, có thể thấy rằng với sự thay đổi nguồn hóa chất và các điều kiện tổng hợp, bằng phương pháp thủy nhiệt có khả năng tạo ra rất nhiều dạng cấu trúc của kẽm oxit nano.

I.4.2.4. Cơ sở lý thuyết quá trình kết tinh thủy nhiệt tạo vật liệu oxit [78]A- Cơ chế của quá trình ngưng tu

Tương tự với cơ chế polyme hóa các hợp chất hữu cơ, quá trình ngưng tụ các ion kim loại trong dung dịc cũng diễn ra qua 3 giai đoạn.

a) Khơi mào

Quá trình ngưng tụ diễn ra khi môi trường acid được tạo ra đối với một cấu tử oxo (ví dụ $[CrO_4]^{2-}$) hay môi trường bazơ với với cấu tử hydrat hóa $[(Cr(OH_2)_6]^{3+}$. Sản phẩm của quá trình là sự hình thành các phối tử hydroxo với ion kim loại:

 $[\text{M-O}]^{-} + \text{H}_3\text{O}^{+} \rightarrow \text{M-OH} + \text{H}_2\text{O} \leftarrow [\text{M-OH}_2]^{+} + \text{HO}^{-}$

Quá trình này được gọi là quá trình hydorxyl hóa, tạo ra các phức hydroxyl, là tiền chất ban đầu cho quá trình ngưng tự các ion kim loại.

b) Giai đoạn kéo dài mạch

Ngay khi xuất hiện các cấu tử được hydroxyl hóa trong dung dịch, quá trình ngưng tụ sẽ diễn ra và hình thành các cầu liên kết oxy giữa các ion kim loại.

$$-M-OH + -M-OH \rightarrow -M-OH-M-OH$$
$$[-M-O]^{-} + -M-OH \rightarrow [-M-O-M-OH]^{-}$$

c) Giai đoạn ngắt mạch

Trong giai đoạn này quá trình quá trình ngắt mạch một cách đột ngột diễn ra. Sự ngưng tụ có thể bị giới hạn ở sự hình thành oligome hay kéo dài mạnh một cách vô tận cho đến khi tạo thành kết tủa. Tùy thuộc vào loại ion và môi trường acidbase của dung dịch mà quá trình ngưng tụ chỉ hình thành các polycation trong dung dịch hay dạng kết tủa.

B- Động học quá trình hình thành pha rắn trong dung dịch: tạo mầm, phát triển mầm và già hóa

a) Các giai đoạn tạo thành pha rắn trong dung dịch chưa ion kim loại

Quá trình hình thành kết tủa của một chất trong dung dịch đi qua 4 giai đoạn:

Sự hình thành các tiền chất không mang điện [M(OH)_z(OH₂)N-z]⁰: quá trình hydroxyl hóa các cation là một phản ứng acid-bazơ rất nhanh, nhưng tốc độ hình thành các các tiền chất không mang điện lại rất khác nhau, tùy thuộc vào mỗi phản ứng cụ thể.

- *Sự tạo thành mầm hay nhân:* các mầm hay nhân được tạo thành từ quá trình ngưng tụ của các tiền chất không mang điện.



Hình 1.4: Sơ đồ biến đổi của quá trình hình thành số lượng hạt và kích thước hạt (a) và tiền chất tan (b) của pha oxit hình thành trong quá trình kết tủa.

Tốc độ của quá trình ngưng tụ phụ thuộc vào nồng độ tiền chất, khi nồng độ rất thấp, tốc độ hydroxyl hóa gần như bằng không (vùng I, hình 1.4a). Khi nồng độ tiền chất đạt một giá trị ngưỡng tới hạn C_{min} , tốc độ ngưng tụ tăng nhanh một cách đột ngột và các đa nhân, các mầm được hình thành, các mầm hình thành một cách "bùng nổ" trong toàn bộ dung dịch (vùng II, h.1.4a). Quá trình tạo nhân (hay mầm) có tốc động học rất lớn, bậc hình thức rất cao đối với nồng độ tiền chất. Tốc độ tạo mầm diễn ra vô cùng nhanh ngay khi nồng độ tiền chất vượt ngưỡng C_{min} và ngược lại, gần như bằng không khi nồng độ vừa nhỏ hơn C_{min} (hình 1.4b). Nếu tốc độ tạo tiền chất là thực sự khá chậm so với tốc độ ngưng tụ, sự tạo mầm làm giảm nhanh một cách đột ngột. Khi nồng độ tiền chất và tốc độ ngưng tụ sẽ bị chậm lại cũng một cách đột ngột. Khi nồng độ tiền chất quay chở về vùng xung quang C_{min} , sự hình thành các mầm sẽ không tiếp tục xảy ra.

- Sự tăng trưởng của mầm: quá trình này sẽ diễn ra cho đến khi tạo ra các hạt sơ cấp đầu tiên. Quá trình này diễn ra cùng lúc với các quá trình ngưng tụ hóa học, (oxlation và/hoặc oxolation) cũng như sự tạo mầm. Số lượng và kích thước hạt sơ cấp hình thành từ một lượng chất ban đầu là có liên quan đến tốc độ tương đối của sự tạo mầm và sự tăng trưởng mầm. Để thu được các hạt có kích thước đồng đều, điều cần thiết là giai đoạn tạo nhân và giai đoạn tăng trưởng cần được tách biệt rõ ràng. Điều này có nghĩa là tốc độ tạo mầm phải rất lớn hơn so với tốc độ tạo tiền chất.

- Sự già hóa các hạt trong huyền phù: các hạt sơ cấp hình thành và tiếp tục tương tác-già hóa- tạo thành các biến đổi khác nhau của hạt. Sự già hóa "Ostwald" gây nên sự tăng lên về kích thước trung bình của hạt (vùng IV, Hình 1.4a). Sự già hóa có thể kéo theo sự tăng thay đổi về cấu trúc hình thái, cấu trúc tinh thể của hạt hay quá trình kết tinh của các vật liệu vô định hình. Như vậy sự già hóa là một trong những giai đoạn quan trọng cần xem xét vì nó xác định các đặc tính của hạt thu được ở trạng thái kết tủa.

C- Một số đại lượng nhiệt động, động học quá trình tạo mầm, ngưng tụ và già hóa

a) Tạo mầm

Tạo mầm là một trong các giai đoạn đầu tiên của quá trình ngưng tụ tiền chất và hình thành pha oxit rắn. Số lượng các mầm tạo thành n* và đường kính hạt mầm r* tạo ra được tính toán theo phương trình Gibbs-Kelvin như sau:

Trong đó:	r* : đường kích hạt mầm "tới hạn"
	n*: số lượng hạt mầm "tới hạn"
	γ: sức căng bề mặt
	v: thể tích phân tử
	k: hằng số
	T: nhiệt độ
	S: S = C _L /C _S ,với: C _L là nồng độ tiền chất trong dung dịch,
	C_s là độ tan của pha rắn

Như vậy đường kính hạt « tới hạn » càng nhỏ nếu độ bão hòa càng cao và sức căng bề mặt càng nhỏ.

Tốc độ tạo mầm J cho biết số mầm tạo thành trong một đơn vị thời gian và thể tích được tính theo biểu thức sau :

Trong đó: ΔG^{R} là entanpi tự do của quá trình hóa học (olation và/hoạc oxolation).

b) Tăng trưởng tạo hạt

Sự không bền của các mầm « tới hạn » trong giai đoạn tạo nhân sẽ dẫn đến sự tăng trưởng tạo hạt qua quá trình tích hợp với tiền chất đang tiếp tục hình thành sau quá trình tạo mầm. Kích thước cuối cùng của hạt phụ thuộc vào số mầm và lượng

chất trong quá trình tổng hợp. Tuy nhiên, độ rộng phân bố kích thước hạt có liên quan đến cơ chế tăng trưởng các mầm. Giai đoạn động học giới hạn tốc độ tăng trưởng có thể là sự khuyếch tán các tiền chất tới bề mặt hay là phản ứng hóa học diễn ra trên bề mặt.

Trong trượng hợp sự tăng trưởng giới hạn bởi khuyếch tán, giai đoạn phản ứng hóa học tích hợp tiền chất vào mầm diễn ra rất nhanh. Sự thay đổi kích thước hạt được tính theo phương trình sau :

Trong đó: D là hệ số khuếch tán, C là nồng độ chất tan, C_s là độ tan của chất rắn và v là thể tích mol.

Trường hợp ngược lại, động học quá trình tăng trưởng bị giới hạn bởi phản ứng hóa học trên bề mặt hạt mầm. trong trường hợp này tốc đọ tăng trưởng hạt được mô tả như sau:

Trong đó k_m là hằng số tốc độ, m là số tiền chất chứa trên bề mặt mầm. c) Già hóa:

Giai đoạn tạo mầm và tăng trưởng tạo hạt được kiểm soát bởi các quá trình hóa học với điều kiện năng lượng hoạt hóa tối thiểu trong điều kiện phản ứng. Sản phẩm tạo ra trong quá trình này không nhất thiết là bền nhiệt động học. Quá trình già hóa huyền phù trong thời gian khá dài (nhiều giờ, ngày, hay tháng) cho phép hệ hướng tới hình thành trạng thái bền. Chính vì vậy, quá trình già hóa thường đi kèm với một số quá trình biến đổi các tính chất vật lý, hóa học của hạt. Các hiệu ứng thường được quan sát thấy là sự tăng lên về kích thước hạt, sự thay đổi cấu trúc tinh thể và đặc biệt là sự thay đổi về cấu trúc hình thái.

1.4.3. Các phương pháp biến tính vật liệu ZnO

1.4.3.1. Vật liệu hấp thu trên cơ sở ZnO biến tính

Vật liệu này được điều chế trên cơ sở pha hoạt tính là kẽm oxit có bổ sung chất xúc tiến và mang trên chất mang có diện tích bề mặt riêng lớn. Các oxit kim loại biến tính có vai trò hỗ trợ cho quá trình oxi hóa khử, trao đổi của ZnO với các chất hấp thu, thường là các oxit kim loại có ái lực lớn đối với chất cần hấp thu (như các oxit của Cu, Ni, Fe, Co, ...). Các chất mang thường là các chất có diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp lớn có vai trò làm tăng diện tích tiếp xúc của vật liệu với chất cần hấp thu, là chất phân tán và gắn kết các pha hoạt tính với nhau, đồng thời là chất xúc tiến cho một số quá trình thủy phân (ví dụ trường hợp thủy phân của COS trong nước). Chất mang có thể là cacbon hoạt tính, các oxit vô cơ như: SiO₂, zeolit, các oxit của kim loại Zn, Ce, Ti, Zr, Al, các oxit Fe, và cả hỗn hợp các oxit như: SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂ dạng tinh thể và dạng vô định hình, Al₂O₃-ZrO₂, Al₂O₃-Cr₂O₃, zeolit, ...[79-84].

1.4.3.2. Vật liệu hấp thu trên cơ sở ZnO mang trên chất nền

Để điều chế vật liệu hấp thu đặc biệt trên cơ sở ZnO, có khả năng xử lý vết H_2S và COS, pha hoạt tính ZnO thường được mang lên trên một chất nền. Chất nền là các vật liệu có cấu trúc lỗ xốp như silic dioxit, nhôm oxit, monolith, ... Trong đó, monolith dạng tổ ong là chất nền hiện đang được quan tâm do khả năng ứng dụng cao của loại vật liệu này trong các quá trình xử lý khí đòi hỏi tốc độ dòng khí cao và nhiệt độ cao như quá trình xử lý khí thải động cơ, xúc tác cho quá trình cháy, quá trình làm sạch khí trong công nghiệp chế biến dầu khí (ví dụ, quá trình làm sạch vết H_2S trong khí tự nhiên) hay trong các thiết bị phản ứng nhiều pha [85, 86]. Hình 1.4 giới thiệu hình dạng một số gốm monolith tổ kiểu tổ ong.



Hình 1.5. Monolith kiểu tổ ong

Monolith có thể được chế tạo từ một số dạng vật liệu khác nhau như kim loại, hợp kim (metallic monolith), silicon cacbit (SiC), cordierit (2MgO. $5SiO_2$. $2Al_2O_3$) – ceramic monolith hay các vật liệu có diện tích bề mặt riêng cao như γ -Al₂O₃, zeolit, mesoporous SiO₂, ... tùy thuộc vào ứng dụng của chúng.

Việc lựa chọn vật liệu chế tạo monolith làm chất nền xúc tác phụ thuộc vào ba nhóm tính chất chính sau:

- Các tính chất liên quan đến việc sử dụng xúc tác: khả năng duy trì độ bền hóa, cơ, nhiệt trong điều kiện làm việc.
- Các tính chất liên quan đến khả năng bám dính và độ bền bám dính khi phủ lớp chất mang xúc tác hoặc xúc tác: bề mặt có độ nhám nhất định và độ xốp thích hợp để có thể phủ chất mang một cách hiệu quả.
- Các tính chất liên quan đến quá trình chế tạo: khả năng tạo bột nhão (với ceramic monolith) để ép đùn, khả năng tạo hình, ... khả năng cuốn từ phoi mỏng, tính hàn (metallic monolith), ...

Thông thường, nhóm các tính chất đầu tiên là yếu tố quan trọng nhất, đặc biệt với xúc tác xử lý khí thải bởi điều kiện làm việc nghiêm ngặt về nhiệt độ, môi trường, thời gian, ứng suất cơ.

Monolith có thể được chế tạo từ các kim loại hoặc các hợp kim (Fe, Cr, Al...). Ưu điểm của loại monolith này là có thể tạo ra thành monolith mỏng hơn so với thành của monolith chế tạo từ vật liệu gốm (cordierit, silicon carbit). Thành kênh monolith mỏng hơn cho phép chế tạo vật liệu có mật độ kênh cao hơn, độ giảm áp suất thấp hơn. Monolith kim loại cũng có khả năng duy trì độ bền cơ cao hơn và độ dẫn nhiệt cao so với gốm monolith [87]. Tuy nhiên, monolith kim loại dễ bị ăn mòn hơn gốm monoltih khi làm việc ở nhiệt độ cao trong môi trường chứa các tác nhân gây ăn mòn (H₂S, SO_x...).

Thực tế, hai dạng vật liệu thường được sử dụng nhất là gốm monolith và monolith kim loại. Tuy nhiên, việc phủ lớp chất mang là các oxit vô cơ lên trên bề mặt monolith kim loại khó khăn nhiều hơn so với việc phủ chất mang lên chất nền monolith. Bảng 1.3 đưa ra một số tính chất cơ bản của gốm monolith và monolith kim loại có cùng mật độ kênh.

Tính chất	Monolith gốm	Monolith kim loại
	(cordierit)	
Độ dày thành (mm)	0,15	0,04
Mật độ kênh (in. ⁻²)	400	400
Bề mặt riêng (m ² l ⁻¹)	2,8	3,2
Khối lượng không kể vỏ (gl ⁻¹)	550	620
$D\hat{q}$ dẫn nhiệt (cal s ⁻¹ cm ⁻¹ K ⁻¹)	3×10 ⁻³	4×10 ⁻²
Nhiệt dung riêng (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	0,5	1,05
Hệ số giãn nở nhiệt (K ⁻¹)	0,7×10 ⁻⁶	0-15
Nhiệt độ làm việc cao nhất (°C)	1200-1300	1500

Bảng 1.3. Tính chất của monolith dạng gốm và monolith kim loại

Kết quả trong bảng 1.3 cho thấy gốm monolith có hệ số dẫn nhiệt thấp hơn, khối lượng riêng nhỏ hơn và hệ số giãn nở nhiệt thấp hơn so với monolith kim loại. Đồng thời, monolith kim loại lại chịu ăn mòn kém hơn nhiều so với gốm monolith khi làm việc ở nhiệt độ cao và tiếp xúc với các khí gây ăn mòn như H₂S. Do đó, để phù hợp với mục tiêu chế tạo vật liệu có khả năng xử lý vết của H₂S và COS, gốm monolith đã được lựa chọn làm chất nền cho vật liệu hấp thu trên cơ sở ZnO. Oxit ZnO sẽ được tẩm lên nền là các vật liệu có cấu trúc lỗ xốp như silic dioxit, nhôm oxit, gốm monolith. Trong đó, monolith là khối vật liệu đã định hình sẵn, có dạng tổ ong, có nhiều kênh nhỏ với chức năng là phân chia dòng khí đi qua thành nhiều dòng khí nhỏ, nhờ đó sẽ làm giảm đáng kể trở lực trong thiết bị phản ứng so với trường hợp sử dụng thiết bị dạng lớp cố định với các hạt vật liệu dạng viên. Như vậy vật liệu monolith dự kiến sẽ có cấu tạo như sau:

- Chất nền: Dạng vật liệu gốm này thường được chế tạo từ cordierit (2MgO.5SiO₂.2Al₂O₃) hoặc silicon carbit (SiC), là các loại vật liệu có nhiệt độ nóng chảy cao, bền cơ, bền nhiệt, khả năng chịu sốc nhiệt rất tốt [85 87].
- Lớp hoạt tính: được phủ lên trên khối chất nền, gồm một lớp kẽm oxit và có thể thêm một oxit của kim loại khác có ái lực với H₂S (ví dụ: oxit Cu, Ni, Fe, Mg hoặc hỗn hợp của chúng).

Tuy nhiên, monolith lại có diện tích bề mặt riêng rất thấp (dưới 0,7 m²/g) và bề mặt khá trơ nên rất khó để phân tán pha hoạt tính lên trên thành của các kênh. Do đó, các loại chất mang có diện tích bề mặt riêng cao thường được phủ lên trên chất nền monolith để khắc phục các nhược điểm này. Trong các loại chất mang, γ -Al₂O₃ được sử dụng phổ biến do diện tích bề mặt riêng cao, độ bền nhiệt cao và mao quản rộng. Chất mang phủ trên nền monolith cần đảm bảo độ bám dính cao để có khả năng chịu dòng khí có tốc độ cao, chịu sự thay đổi nhiệt độ. Trên thế giới,

đã có nhiều công trình nghiên cứu quá trình phủ chất mang lên khung monolith [85-91, 110-112].

1.5. Kết luận rút ra từ phần tổng quan và định hướng nghiên cứu của luận án

Trên cơ sở phân tích tổng quan tài liệu cho thấy, có nhiều phương pháp để xử lý khí chứa H₂S trong khí thải cũng như trong khí thiên nhiên và khí dầu mỏ nhưng hướng sử dụng chất rắn làm chất hấp thu lọai bỏ khí H₂S vẫn là hướng được xem là có hiệu quả và được ứng dụng rộng rãi nhất là trong ngành lọc hóa dầu và chế biến khí. Đặc biệt khi yêu cầu cần xử lý hàm lượng H₂S xuống ngưỡng 1 ppm. Các vật liệu hấp thu hợp chất lưu huỳnh đã được thương mại hóa nhưng hướng nghiên cứu cải tiến vật liệu nhằm tăng hiệu quả hấp thu, hiệu quả xử lý triệt để, hiệu quả xử lý đồng thời các hợp chất khác nhau vẫn thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới. Trong đó, oxit ZnO là đối tượng được tập trung nghiên cứu nhiều nhất. Đối với dạng vật liệu hấp thu trên cơ sở ZnO, có thể nhận thấy, các hướng nghiên cứu tập trung trên hai hướng chính:

- *Cải thiện bản chất pha hoạt tính:* trên hướng đi này, oxit ZnO được tập chung nghiên cứu với mục tiêu tăng cường khả năng hấp thu lưu huỳnh, độ bền pha trong điều kiện khắc nghiệt của dòng xử lý (nhiệt độ cao, dòng khí có các khí tạp khác như H₂, H₂O, CO₂, ...). Quá trình biến tính này chủ yếu thông qua việc bổ xung các kim loại khác vào oxit ZnO như Ti, Cu, Fe, Mn, Ce, ... dưới dạng các oxit hay các pha oxit hỗn hợp.
- Cải thiện tính chất hình thái pha hoạt tính: để tăng cường số tâm hoạt tính, các nghiên cứu đã tiến hành tổng hợp oxit ZnO bằng các phương pháp khác nhau nhằm tăng diện tính bề mặt riêng. Trên hướng đi khác, oxit ZnO được tẩm trên các chất mang có diện tích bề mặt riêng lớn như SiO₂, Al₂O₃, MCM-41, SBA-15, ...

Đối với các nghiên cứu trong nước, đã có một số công trình nghiên cứu chế tạo vật liệu ZnO ứng dụng cho tách loại lưu huỳnh, nhưng phần lớn các công trình đều dừng lại ở các thí nghiệm cơ bản, có tính thăm dò. Chưa có công trình nào nghiên cứu một cách có hệ thống và bài bản công nghệ tổng hợp vật liệu hấp thu các hợp chất lưu huỳnh để có khả năng triển khai áp dụng trên thực tế, nhằm thay thế vật liệu nhập ngoại.

Từ các nhận định trên, nội dung luận án sẽ tập nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp thu có khả năng xử lý sâu được khí H₂S và khí COS trên cơ sở oxit ZnO. Như vậy vật liệu hấp thu tổng hợp có diện tích bề mặt riêng lớn, độ xốp cao, có cấu trúc nano để giảm hiện tượng chất hấp thu bị mất hoạt tính đột ngột. Ngoài ra, để có thể xử lý loại H₂S đến nồng độ cực thấp, các chất xúc tiến là các oxit kim loại có khả năng xúc tác cho phản ứng sulphua hóa oxit kẽm sẽ được bổ xung. Luận án cũng hướng tới việc thiết kế chất hấp thu có hoạt tính cao, có thể làm việc ở vùng nhiệt độ thấp ($\leq 350^{\circ}$ C) để tiết kiệm được nhiệt lượng dẫn đến việc làm tăng được hiệu quả quá trình. Hơn nữa, trên định hướng chế tạo vật liệu có khả năng ứng dụng trong công nghiệp, vật liệu hấp thu trên cơ sở ZnO biến tính sẽ được mang trên nền gốm monolith và đánh giá khả năng hấp thu cũng như độ bền của hệ thu được.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

2.1. NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU HẤP THU H₂S VÀ COS TRÊN CƠ SỞ OXIT ZnO

Vật liệu nano ZnO và trên cơ sở nano ZnO tổng hợp trong luận án được mô tả qua sơ đồ dưới đây (hình 2.1).



Hình 2.1. Sơ đồ mô tả các dạng vật liệu được tổng hợp trên cơ sở ZnO

2.1.1. Tổng họp vật liệu ZnO nano

2.1.1.1. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZnO có độ xốp cao bằng phương pháp kết tinh thủy nhiệt

ZnO được tổng hợp bằng phương pháp kết tinh thủy nhiệt đi từ các tiền chất kẽm khác nhau. Na₂CO₃ (99%, TQ) được sử dụng làm chất điều chỉnh pH.Trong quá trình phản ứng, duy trì nhiệt độ, độ pH và tốc độ khuấy. Sau phản ứng, hỗn hợp được già hóa ở 70°C trong 2h, lọc rửa và sấy ở 100°C, nung ở 300°C trong 2h.

Ånh hưởng của các yếu tố như nguồn nguyên liệu, nhiệt độ phản ứng, nồng độ các chất phản ứng, tốc độ khuấy, phương pháp tổng hợp, chế độ nung tới chất lượng sản phẩm sẽ lần lượt được khảo sát.

a. Khảo sát sự ảnh hưởng của nguồn nguyên liệu

Hai nguồn nguyên liệu muối kẽm khác nhau được sử dụng để tổng hợp ZnO là $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ (99%, TQ) và $ZnCl_2$ (99%, TQ). Tỷ lệ mol giữa muối kẽm và muối Na_2CO_3 là 1:1. Phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ 80°C, tốc độ khuấy là 100 vòng/phút, nồng độ muối kẽm và Na_2CO_3 là 0,25M và giữ pH bằng 7.

b. Khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới sản phẩm tổng hợp, phản ứng được tiến hành ở các nhiệt độ khác nhau: 50, 60, 70, 80 và 90°C, các điều kiện khác giữ nguyên.

c. Khảo sát sự ảnh hưởng của độ pH

Đề khảo sát ảnh hưởng của môi trường pH tới các đặc tính sản phẩm, phản ứng được tiến hành trong các môi trường pH khác nhau là 7; 7,5; 8,5 và 11, các điều kiện khác giữ nguyên.

d. Khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ các chất phản ứng

Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ các chất phản ứng tới sản phẩm tổng hợp, phản ứng được tiến hành ở các dung dịch muối $Zn(NO_3)_2$ với các nồng độ khác nhau là 0.1 M, 0.25 M, 0.5 M và 1 M, các điều kiện còn lại được giữ nguyên.

e. Khảo sát sự ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Để khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy tới sản phẩm tổng hợp, phản ứng được tiến hành với việc thay đổi tốc độ khuấy 100, 200 và 300 vòng/phút, các điều kiện còn lại được giữ nguyên.

2.1.1.2. Nghiên cứu tổng hợp ZnO bằng phương pháp kết tủa

Dung dịch $Zn(NO_3)_2$ và dung dịch Na_2CO_3 (với tỉ lệ mol của Zn^{2+} và CO_3^{2-} là 1:1) được cho đồng thời vào bình phản ứng có chứa sẵn 200mL nước trong điều kiện có khuấy trộn, nồng độ muối $Zn(NO_3)_2$ và Na_2CO_3 : 0,25M và pH = 7. Phản ứng kết tủa được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

2.1.1.3. Tổng hợp hạt nano ZnO bằng phương pháp kết tinh thủy nhiệt trong môi trường axit

Tiến hành cho lần lượt 1g kẽm oxit kích cỡ micro và 50 ml H_2O_2 30% vào trong lọ teflon kín dung tích 100ml. Tiến hành phản ứng thủy nhiệt ở 80 – 90⁰C trong 3 giờ. Chất rắn thu được được lọc rửa vài lần bằng bằng nước cất và cồn tuyệt đối, sấy ở 60⁰C trong 6h, rồi nung ở 300^oC trong 2h.

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố: nguồn nguyên liệu, nhiệt độ thủy nhiệt, pH, tỷ lệ các chất phản ứng, tốc độ khuấy, chế độ nung và phương pháp tổng hợp.

a. Ảnh hưởng của nguồn nguyên liệu

Hai nguồn kẽm khác nhau đã được lựa chọn cho loại thực nghiệm này:

- Bột ZnO (hạt, d<5 μm, Sigma Aldrich) xuất xứ Mỹ;
- Bột ZnO (99%, TQ) có xuất xứ Trung Quốc.
- b. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ phản ứng giữa kẽm oxit và H_2O_2 được khảo sát trong khoảng từ 25 - 90⁰C. Cụ thể, hỗn hợp gồm kẽm oxit và dung dịch H_2O_2 được khuấy trong thời gian 3 giờ tại các khoảng nhiệt độ 25⁰C, 50 – 60⁰C và 80 – 90⁰C.

c. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của độ pH của môi trường đến chất lượng sản phẩm tại các điểm có giá trị pH là 6 và 8.

- Điểm pH = 6: chính là độ pH của dung dịch H_2O_2 30%;
- Điểm pH = 8: thu được bằng cách thêm một lượng nhỏ dung dịch NaOH 1M.

Tiến hành khuấy trộn bột kẽm oxit với dung dịch có pH bằng 6 và 8 trong thời gian 3 giờ tại $80 - 90^{\circ}$ C.

d. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ các chất phản ứng (tỷ lệ ZnO/H_2O_2)

Tiến hành thực nghiệm với các tỷ lệ ZnO/H_2O_2 thay đổi như sau:

- $0.5 \text{ g ZnO}/50 \text{ ml H}_2\text{O}_2;$
- 1,0 g ZnO/50 ml H_2O_2 ;
- 5,0 g ZnO/50 ml H_2O_2 .
- e. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Tốc độ khuấy trộn được khảo sát ở các giá trị 100 vòng/phút, 400 vòng/phút và 700 vòng/phút.

2.1.1.4. Tổng hợp ống nano ZnO bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường axit

Tiến hành cho lần lượt 1g kẽm oxit kích cỡ micro và 50 ml H_2O_2 30% vào trong lọ teflon kín dung tích 100ml. Tiến hành phản ứng thủy nhiệt ở 180^{0} C trong 24h. Chất rắn thu được được lọc rửa vài lần bằng bằng nước cất và cồn tuyệt đối, sấy ở 60^{0} C trong 6h, rồi nung ở 300^{0} C trong 2h.

2.1.1.5. Tổng hợp hạt nano ZnO bằng phương pháp kết tinh thủy nhiệt trong môi trường kiềm

Hòa tan NaOH rắn vào 100 ml etanol tinh khiết sau đó trộn với một lượng thích hợp bột ZnO kích cỡ micro. Tất cả hỗn hợp được đưa vào autoclave và tiến hành phản ứng thủy nhiệt tại 150⁰C trong 24 giờ. Lọc rửa kỹ chất rắn bằng nước cất rồi sấy tại 120⁰C đến khối lượng không đổi.

2.1.2. Tổng hợp nano-micro ZnO

Qui trình chế tạo ZnO nano/ZnO micro điển hình được trình bày dưới đây:

- Chuẩn bị dung dịch muối Zn(NO₃)₂ 0,1M và dung dịch Na₂CO₃ 0,1 M. Cho
 ZnO thương mại vào nước, khuấy 30 phút để tạo huyền phù ZnO. Gia nhiệt hệ huyền phù đến 80°C;
- Sau đó tiến hành nhỏ đồng thời dung dịch kẽm nitrat và Na₂CO₃ vào hệ với tốc độ nhỏ 6mL/phút, điều chỉnh pH ở 7, tốc độ khuấy 100 vòng/phút, giữ nhiệt độ ở 80°C;
- Kết thúc quá trình nhỏ giọt, già hóa hỗn hợp ở 70°C trong 2h;
- Lọc rửa, sấy ở 110° C trong 12h, nung ở 300° C trong 2h.

Các thám số có thể thay đổi để khả sát.

2.1.3. Tổng họp vật liệu ZnO/Al₂O₃

2.1.3.1. Tổng hợp yật liệu ZnO/Al₂O₃ theo phương pháp tẩm hydroxit nhôm lên muối kẽm

Trên cơ sở quy trình tổng hợp ZnO có diện tích bề mặt riêng cao để tổng hợp vật liệu ZnO/Al_2O_3 . Quy trình được tiến hành như sau:

- Lần lượt kết tủa hydroxycacbonat kẽm và hydroxit nhôm, sau đó, trộn đều hai kết tủa và tiến hành già hóa ở nhiệt độ 80°C trong 2h, sấy ở 100°C và nung ở 350°C trong 2h;
- Phản ứng kết tủa được tiến hành trong các điều kiện: Nhiệt độ phản ứng là 80°C, tốc độ khuấy là 100 vòng/phút, pH = 7.

2.1.3.2. Tổng hợp vật liệu ZnO/Al₂O₃ theo phương pháp đồng kết tủa 2 muối

Hai muối $Zn(NO_3)_2$ và $Al(NO_3)_3$ (99%, TQ) với lượng thích hợp được hòa tan trong nước cất và đồng thời nhỏ giọt cùng với dung dịch Na_2CO_3 vào nước cất ở nhiệt độ nhiệt độ và tốc độ khuấy không đổi. Già hóa ở 80°C trong 2 giờ. Sau đó hỗn hợp được lọc rửa kỹ. Sấy khô ở 100°C sau đó nung ở 350°C trong 2h. Thực nghiệm được tiến hành với việc khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố: phương pháp tổng hợp, nhiệt độ, độ pH, nồng độ các chất phản ứng, tốc độ khuấy, chế độ nung.

a. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến sản phẩm tại các nhiệt độ 30° C, 50° C, 70 và 90° C.

b. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của độ pH của môi trường đến chất lượng sản phẩm tại các điểm có giá trị pH là 7, 9 và 11.

c. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ các chất phản ứng

Tiến hành thực nghiệm với việc thay đổi hàm lượng của nhôm oxit trong mẫu biến tính tại các giá trị: 2%, 4%, 6%, 8%, 10% và 12% (khối lượng).

d. Chế độ nung thích hợp

Chế độ nung thích hợp của mẫu thu được được xác định như sau: sau khi lọc rửa và sấy khô tại ở 100° C trong 6h, tiến hành phép phân tích nhiệt TG – DTA. Thực nghiệm đo được tiến hành với các điều kiện: từ 25 – 600° C, trong môi trường không khí, tốc độ gia nhiệt 5° C/phút.

2.1.4. Biến tính ZnO/Al₂O₃ bằng CuO

2.1.4.1. Tổng hợp vật liệu trực tiếp từ muối nitrat

Nhỏ từ từ và đồng thời dung dịch muối Na₂CO₃ 0,5M và dung dịch hỗn hợp của 3 muối Cu(NO₃)₂ (99%, TQ), Al(NO₃)₃, Zn(NO₃)₂ vào cốc đựng sẵn nước. Phản ứng được duy trì ở 80°C, pH = 7, tốc độ nhỏ giọt là 9 ml/phút. Hỗn hợp sau nhỏ giọt được già hóa ở 70°C trong 3h. Chất rắn được lọc rửa vài lần bằng nước và sấy ở 100°C trong 6h, nung ở 350° C trong 2h.

Hàm lượng theo tính toán của CuO trong mẫu biến tính được đưa ra trong bảng 2.1.

Kí hiệu mẫu	Hàm lượng CuO, %kl
CT-CZA-01	4,3
CT-CZA-03	5,6
CT-CZA-04	8,2
CT-CZA-05	11,3
CT-CZA-06	15,0
CT-CZA-07	22,5

Bảng 2.1. Hàm lượng CuO trong mẫu biến tính CuO-ZnO/Al₂O₃

2.1.4.2. Điều chế vật liệu qua giai đoạn tạo cacbonat trung gian

Quá trình biến tính ZnO/Al₂O₃ bằng CuO được tiến hành như sau: Kết tủa của hỗn hợp đồng oxit và kẽm oxit với tỉ lệ khối lượng của CuO/ZnO là 1/7 được tổng hợp như quy trình đã nêu ở mục 2.2.3.2; và kết tủa Al(OH)₃ được tổng hợp bằng cách thêm dung dịch Al(NO₃)₃ 1,0M vào dung dịch Na₂CO₃ 1,0M được nhỏ đồng thời vào 50 ml nước cất ở 40°C dưới điều kiện có khuấy trộn, pH được giữ không đổi bằng 7. Sau đó, hai kết tủa thu được được trộn vào nhau và già hóa ở 80°C, khuấy 100 vòng/phút trong các thời gian khác nhau 1h, 2h và 3h. Kết tủa thu được được lọc rửa vài lần bằng nước cất để loại hết Na⁺, sấy ở 100°C trong 6h và nung ở 350°C trong 3 h.

2.1.5. Biến tính micro-nano ZnO bằng CuO, Fe₂O₃

2.1.5.1. Vật liệu tổ hợp Fe₂O₃ và composit micro-nano ZnO

Vật liệu tổ hợp trên cơ sở Fe_2O_3 và composit micro-nano ZnO được tổng hợp theo hai phương pháp khác nhau bao gồm:

+ Phương pháp I: Kết tủa sắt trong huyền phù micro-nano ZnO

Cân 9,5g composite micro-nano ZnO đã sấy khô ở 80°C trong 6h, phân tán đều vào 100ml H₂O trong khoảng 30 phút ở nhiệt độ phòng. Tiến hành nhỏ giọt

62,5ml dung dịch Fe(NO₃)₃ 0,1M với tốc độ 2ml/phút, nhiệt độ được giữ ổn định trong suốt quá trình tẩm, khuấy đều hỗn hợp. Sau khi kết thúc nhỏ giọt, tiếp tục khuấy hỗn hợp trong 30 phút tiếp theo. Sau đó lọc hỗn hợp huyền phù tẩm, sản phẩm thu được đem sấy khô ở nhiệt độ 40°C trong 12h. Nung sản phẩm thu được ở nhiệt độ 350°C trong 2h, tốc độ gia nhiệt 1°C/ phút. Có thể lặp lại quá trình tẩm một vài lần để tăng hàm lượng của oxit sắt lên trên hỗn hợp.

+ Phương pháp II: Đồng kết tủa sắt và kẽm trong huyền phù ZnO micro

Cân 10g micro ZnO, phân tán đều vào trong 300ml nước cất, khuấy và gia nhiệt hỗn hợp đến 70°C. Chuẩn bị dung dịch hỗn hợp Zn(NO₃)₂ 0,1M, Fe(NO₃)₃ 0,1M và dung dịch Na₂CO₃ 0,1M. Tiến hành nhỏ giọt đồng thời dung dịch Na₂CO₃ 0,1M. Tiến hành nhỏ giọt đồng thời dung dịch Na₂CO₃ 0,1M và dung dịch hỗn hợp muối Zn(NO₃)₂ 0,1M và Fe(NO₃)₃ 0,1M vào huyền phù ZnO với tốc độ nhỏ giọt 3ml/phút. Nhiệt độ trong quá trình phản ứng được giữ ở 70°C khuấy mạnh. Hỗn hợp được khuấy trộn đều thêm 30 phút sau khi đã phản ứng xong. Già hóa ở 70°C trong 2h, lọc rửa hỗn hợp, sản phẩm thu được đem sấy khô ở 80°C trong 6h. Nung ở 300°C để thu hỗn hợp oxit kim loại.

Ånh hưởng của tỷ lệ các chất phản ứng trong quá trình tổng hợp vật liệu cũng được nghiên cứu.

2.1.5.2. Vật liệu tổ hợp CuO, Fe_2O_3 và composit micro-nano ZnO

Vật liệu hấp thu tổ hợp trên cơ sở Fe_2O_3 và composit micro-nano ZnO được biến tính tiếp bằng CuO, với các tỉ lệ (1, 4, 5, 7% kl), . Quá trình biến tính bằng CuO được tiến hành như sau: cân chinh xác $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, Zn $(NO_3)_2.6H_2O$ theo tỉ lệ tính toán trước, hòa với 500ml nước cất. Na_2CO_3 được hòa tan với 500ml nước cất thu được dung dịch Na_2CO_3 .

Hai dung dịch được đưa từ từ vào dung dịch chứa sẵn 15g ZnO dạng micro đã phân tán đều. Hỗn hợp được khấy đều ở 70 - 80°C và giữ ở pH bằng 7. Già hóa ở nhiệt độ 70°C trong 2h rồi đem lọc rửa lại 3 lần bằng 500 ml nước nóng ở 70 °C. Sau đó, sấy ở 70°C trong 8h. Mẫu được nghiền thô trước khi nung ở

400°C. Tốc độ gia nhiệt 1°C/ phút.

Quá trình biến tính bằng γ -Al₂O₃ được tiến hành tương tự như trên với tiền chất muối nhôm là Al(NO₃)₃.9H₂O.

+ Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất biến tính đến vật liệu hấp thu

Chất biến tính CuO được khảo sát thay đổi hàm lượng 1%; 2%; 3%; 5%; 7%. + Khảo sát ảnh hưởng của phương pháp biến tính đến vật liệu hấp thu

Quá trình khảo sát hàm lượng chất biến tính được thực hiện đồng thời với phương pháp trộn kết tủa mới sinh để tìm ra phương pháp biến tính thích hợp.

2.1.6. Nghiên cứu tạo viên hấp thu trên cơ sở nano ZnO

Đế đưa ra các ứng dụng công nghiệp, các pha hấp thu thường được tạo hạt hay mang trên các nền đỡ là gốm monolit. Trong công nghiệp hình thái của ZnO có thể lựa chọn ở các dạng hình cầu, hình trụ. Tuy nhiên, các công nghệ xử lý khí phổ biến nhất hiện nay (áp dụng trên thế giới và tại Việt Nam) đều sử dụng vật liệu ZnO dạng hình trụ. Vì vậy, phương pháp tạo hạt hình trụ theo công nghệ ép đùn được lựa chọn. Quá trình tạo hạt được thể hiện trên sơ đồ sau:



Hình 2.2. Sơ đồ công nghệ tạo viên ZnO hình trụ bằng phương pháp ép đùn

Qua các nghiên cứu sơ bộ, chất kết dính NaOH riêng lẻ cho độ kết dinh hạt tốt, trong khi NH_4OH riêng lẻ tạo ra độ xốp hơn. Vì vậy, hỗn hợp chất kết dinh

NaOH và NH4OH được lựa chọn. Từ các kết quả sơ bộ (không trình bày ở đây) tỉ lệ chất kết dinh tối ưu là 0,05% Na và 2% NH_4OH . Tiền chất ZnO là: nano ZnO nano flower ZnO, nano-micro ZnO micro, ZnO- $Al_2O_3/ZnOmicro$.

2.1.7. Phủ vật liệu lên chất nền

Chất nền monolith được dùng trong các nghiên cứu này là dạng monolith thương mại, 200 scpi (200 square cells per inch², Hàn Quốc), có kích thước $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$.

Do có diện tích bề mặt riêng lớn, γ -Al₂O₃ đã được lựa chọn là chất mang cho pha hoạt tính ZnO trong các nghiên cứu này. Hàm lượng chất mang được xác định bằng hiệu số khối lượng của khối monolith trước, sau khi phủ chất mang. Bề mặt lớp phủ được xác định bằng phương pháp Kính hiển vi điện tử truyền qua (SEM) trên máy Microscope S - 4800 tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.

2.1.7.1. Phủ chất mang lên monolith bằng phương pháp nhúng trong sol

Sol của nhôm được tổng hợp từ nhôm-isopropoxit theo quy trình đã được mô tả trong tài liệu [89]. Sau khi tổng hợp được sol nhôm, chất nền monolith được nhúng vào sol trong khoảng 10-15 phút để toàn bộ bề mặt của monolith được thấm ướt và đồng thời đuổi hết bọt khí trong các kênh của monolith ra ngoài. Nhấc khối monolith ra khỏi sol. Loại bỏ lượng sol nhôm dư ra khỏi các kênh của monolith bằng dòng khí nén, sấy khô mẫu ở nhiệt độ 40°C, thời gian 8h. Lặp lại quá trình phủ đến khi đạt được lượng chất mang trên chất nền như mong muốn.Làm khô mẫu monolith sau lần nhúng cuối cùng ở 40°C, thời gian 24h. Sau đó, mẫu được nung ở 500°C trong 2h, tốc độ gia nhiệt 1°C/phút.

2.1.7.2. Phủ chất mang lên monolith bằng phương pháp nhúng trong huyền phù

Huyền phù của boehmit được tạo ra bằng cách hòa tan 1,5 gam chất kết dính vào 78,5 g nước cất sau đó thêm 20g boehmit, khuấy đều ở nhiệt độ 60°C trong 2h. Chất kết dính hữu cơ được dùng với hàm lượng thích hợp để điều chỉnh độ nhớt và

khả năng bám dính của chất mang trên bề mặt chất nền.Quá trình phủ được tiến hành tương tự như quá trình phủ bằng phương pháp nhúng trong sol.

2.1.7.3. Phủ chất mang lên monolith bằng phương pháp nhúng trong hỗn hợp huyền phù và sol

Dung dịch phủ ở đây là hỗn hợp của huyển phù boehmit và sol nhôm. Huyển phù của boehmit được tạo ra tương tự qui trình đã nếu ở mục 2.1.4.2, tuy nhiên, chất kết dính là sol nhôm. Sol nhôm và huyền phù của boehmit được tạo ra tương tự qui trình đã nêu ở mục 2.1.4.1. Quá trình phủ được tiến hành tương tự như quá trình phủ bằng phương pháp nhúng trong sol.

2.1.7.4. Đánh giá độ bền bám dính của chất mang trên nền monolith

Độ bền bám dính của chất mang trên nền monolith được đánh giá bằng cách xác định phần khối lượng bị mất đi sau quá trình rung siêu âm mẫu monolith trong nước với thời gian 20 phút, trên máy D78224 Singen/Htw, S30H Elmasonic, công suất 180W của Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu.

2.1.7.5. Nghiên cứu quá trình phủ đơn lớp

a. Phương pháp thứ nhất:

Monolith đa phủ chất mang γ -Al₂O₃ (hàm lượng γ -Al₂O₃ đạt 21,4%) được ngâm trong dung dịch muối kẽm nitrat 0,05 M, thời gian 30 phút. Lấy mẫu kh ởi dung dịch, để ráo rồi sấy ở 40°C đến khô. Lặp lại quá trình nhi ều lần đến khi đạt được hàm lượng pha hoạt tính như mong muốn (trích mẫu, nung để chuyển dạng muối kẽm thành oxit kẽm và kiểm tra hàm lượng oxit kẽm). Nung mẫu ở 550°C trong 4h với tốc đô gia nhiệt 0,5 °C/phút.

b. Phương pháp thứ hai:

Tiến hành giống cách thứ nhất nhưng tiến hành nung mẫu sau mỗi lần nhúng. Hàm lượng Al, Zn trong monolith trước và sau khi phủ chất mang, trước và sau khi phân tán pha họat tính được xác định bằng phương pháp pháp chuẩn độ (với Al) và phương pháp phổ hấp thụ nguyên từ AAS (với Zn) tại Viện Hóa Học, Viên Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT HÓA LÝ [92, 93]

2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Nguyên lý: Phương pháp nhiễu xạ tia X cung cấp trực tiếp những thông tin về cấu trúc tinh thể, thành phần pha và kích thước trung bình của các hạt sơ cấp.

Nguyên lý chung của phương pháp nhiễu xạ tia X là dựa vào vị trí và cường độ các vạch nhiễu xạ trên giản đồ ghi được của mẫu để xác định thành phần pha, các thông số mạng lưới tinh thể, khoảng cách giữa các mặt phản xạ trong tinh thể. Xét hai mặt phẳng song song liên tiếp nhau I và II có khoảng cách d (hình 2.3). Chiếu chùm tia Rơngen tạo với các mặt phẳng trên một góc θ . Để các tia phản xạ có thể giao thoa thì hiệu quang trình của hai tia 11' và 22' phải bằng số nguyên lần bước sóng λ .

 $AB + AC = n\lambda$

Hay

 $2d\sin\theta = n\lambda$

Đây là phương trình Bragg.



Hình 2.3. Sự phản xạ trên bề mặt tinh thể

Dựa vào giá trị bán chiều rộng của pick đặc trưng trên giản đồ nhiễu xạ người ta có thể tính được kích thước trung bình của các hạt tinh thể (hạt sơ cấp) theo công thức Scherrer.

Thực nghiệm: Thành phần cấu trúc mạng tinh thể của chất hấp phụ-xúc tác được đo trên máy nhiễu xạ tia X (D8 Advance- Brucker (Đức), tại Phòng thí

nghiệm lọc hóa dầu và vật liệu xúc tác, Đại học Bách khoa Hà Nội, với bức xạ CuK α có $\lambda = 0,154056$ nm.

2.2. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua, TEM

Nguyên lý: Hình 2.4 đưa ra sơ đồ nguyên lý hoạt động của kính hiển vi điện tử truyền qua.



Hình 2.4. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Phương pháp TEM sử dụng chùm tia điện tử để tạo ảnh của mẫu nghiên cứu, ảnh đó khi đến màn huỳnh quang sẽ đạt độ phóng đại theo yêu cầu.

Chùm tia điện tử được tạo ra từ catot qua 2 tụ quang điện sẽ được hội tụ lên mẫu nghiên cứu. Khi chùm điện tử đập vào mẫu, một phần chùm điện tử sẽ truyền qua mẫu. Các điện tử truyền qua này được đi qua điện thế gia tốc vào phần thu và biến đổi thành một tín hiệu ánh sáng, tín hiệu được khuếch đại, đưa vào mạng lưới điều khiển tạo độ sáng trên màn ảnh. Độ sáng tối trên màn ảnh phụ thuộc vào lượng điện tử phát ra tới bộ thu và phụ thuộc vào hình dạng bề mặt mẫu nghiên cứu.

Thực nghiệm: Cấu trúc tế vi của vật liệu, xác định bằng phương pháp TEM được đo trên máy Philips Tecnai 10 microscope, Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.

2.2.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét, SEM

Kính hiến vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope -SEM) là một loại <u>kính hiển vi</u> điện tử có thể tạo ra ảnh với độ phân giải cao của bề mặt mẫu vật bằng cách sử dụng một chùm <u>điện tử</u> (chùm các electron) hẹp quét trên bề mặt mẫu.

Nguyên tắc của phương pháp là dùng chùm điện tử để tạo ảnh của mẫu nghiên cứu, ảnh đó khi đến huỳnh quang có thể đạt độ phóng đại lên rất lớn đến hàng nghìn, hàng chục nghìn lần.Chùm điện tử được tạo ra từ catot qua hai tụ quang sẽ được hội tụ lên mẫu nghiên cứu. Chùm điện tử đập vào mẫu nghiên cứu phát ra các điện tử phản xạ thứ cấp sau đó biến đổi thành tín hiệu sáng, được khuếch đại đưa vào mạng lưới điều khiển tạo độ sáng trên màn hình. Mỗi điểm trên mẫu nghiên cứu cho một điểm sáng trên màn hình. Độ sáng tối của điểm đó phụ thuộc vào lượng tử thứ cấp phát ra và sự khuyết tật bề mặt của các hạt vật chất. Đặc biệt nếu sử dụng sự hội tụ của các chùm tia nên cho phép có thể nghiên cứu cả phần bên trong của vật chất.

Thực nghiệm: Các mẫu được chụp ảnh trên máy Field Emission Scaning Electron Microscope S - 4800 tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.

2.2.4. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ (BET)

Phương pháp xác định diện tích bề mặt của các vật liệu rắn dựa trên giả thuyết của Brunauer-Emmett-Teller và phương trình mang tên tác giả này (phương trình BET. Phương trình này được sử dụng rộng rãi để xác định diện tích bề mặt vật liệu rắn:

$$\frac{1}{W[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \text{ hoặc } \frac{1}{V[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Trong đó: *W* là lượng khí bị hấp phụ tại áp suất tương đối P/P_0 , hoặc *V* là thể tích chất bị hấp phụ ở áp suất tương đối P/P_0 tính bằng cm³

 W_m là lượng khí bị hấp phụ tạo nên một đơn lớp trên bề mặt vật liệu rắn hoặc V_m là thể tích lớp hấp phụ đơn phân tử trên toàn bộ bề mặt S tính bằng cm³

C là hằng số BET, liên quan đến năng lượng hấp phụ trong đơn lớp hấp phụ đầu tiên và kết quả là giá trị đó được đưa ra khả năng tương tác qua lại giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

Đối với phần lớn chất rắn, khi dùng nitơ làm khí bị hấp phụ thì phương trình BET cho ta đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $1/[W(P_0/P) - 1]$ theo P/P_0 có dạng tuyến tính trong vùng giới hạn đẳng nhiệt hấp phụ – thông thường trong vùng này $P/P_0 = 0.05 - 0.35$ (hình 2.5).





Đường phụ thuộc thực nghiệm này cho phép xác định hệ số góc (C-1)/ W_mC và tung độ gốc 1/ W_mC . Từ đó xác định W_m và suy ra S_{BET} .

Thực nghiệm: Diện tích bề mặt riêng tính theo phương trình BET của cá chất hấp phụ-xúc tác được xác định bằng máy BET 201-A, của phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu.

2.2.5. Các phương pháp phân tích nhiệt

Nguyên lý: Phương pháp phân tích nhiệt cũng là một trong những phương pháp hóa lý thường được dùng để phân tích cấu trúc của vật liệu, cung cấp cho ta những thông tin về tính chất nhiệt của vật liệu. Mục đích của phương pháp phân

tích nhiệt là dựa vào hiệu ứng nhiệt để có thể nghiên cứu những quá trình phát sinh khi đun nóng hoặc làm nguội chất.

Trên giản đồ phân tích nhiệt có các đường cơ bản sau:

- Đường T: ghi lại sự biến đổi đơn thuần về nhiệt độ của mẫu theo thời gian.
 Nó cho biết nhiệt độ xảy ra sự biến đổi của mẫu.
- Đường TG: cho biết biến thiên khối lượng của mẫu trong quá trình nung nóng. Nó cho phép xác định sự thay đổi thành phần của mẫu khi xảy ra hiệu ứng nhiệt.
- Đường DTG: ghi lại đạo hàm sự thay đổi khối lượng của mẫu theo nhiệt độ.
 Diện tích giới hạn của các píc đó là tỉ lệ sự thay đổi khối lượng của mẫu.
- DTA: ghi lại đạo hàm của sự biến đổi nhiệt độ của mẫu theo thời gian so với mẫu chuẩn nhờ đó ta xác định được các hiệu ứng nhiệt xảy ra là tỏa nhiệt hay thu nhiệt.
- Đường DrTGA: ghi lại tốc độ mất khối lượng của mẫu trong quá trình nung nóng. Cho phép xác định chính xác thời điểm kết thúc hiệu ứng làm thay đổi khối lượng và thời điểm khối lượng biến thiên mạnh nhất.

Thông thường người ta quan tâm tới 2 đường cong quan trọng là DTA và TGA.Đường DTA cho biết sự xuất hiện của các hiệu ứng nhiệt, đường TGA cho biết biến thiên khối lượng mẫu trong quá trình gia nhiệt. Mỗi quá trình biến đổi hóa học như các phản ứng pha rắn, sự phân hủy mẫu hay các biến đổi vật lý như sự chuyển pha đều có một hiệu ứng nhiệt tương ứng. Nhờ đường DTA chúng ta có thể biết được khi nào có hiệu ứng thu nhiệt và hiệu ứng tỏa nhiệt. Các quá trình trên có thể kèm theo sự thay đổi khối lượng của mẫu nghiên cứu, ví dụ quá trình thăng hoa bay hơi hay các phản ứng phân hủy, hoặc không đi kèm với sự thay đổi khối lượng của mẫu như quá trình chuyển pha, phá vỡ mạng tinh thể, ... Vì vậy, kết hợp các dữ liệu thu được từ 2 đường TGA và DTA ta có thể biết được các tính chất nhiệt của mẫu. Dựa vào việc tính toán các hiệu ứng mất khối lượng và các hiệu

ứng nhiệt tương ứng mà ta có thể dự đoán được các giai đoạn cơ bản xảy ra trong quá trình phân hủy nhiệt của mẫu.

Thực nghiệm: Giản đồ phân tích nhiệt của các mẫu vật liệu được đo trên máy Diamond TG/DTA Perkin Elmer của Nhật của Phòng thí nghiệm trọng điểm công nghệ lọc hóa dầu.

2.3. ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP THU CỦA VẬT LIỆU

Thực nghiệm đánh giá khả năng hấp thu, độ bền hoạt tính của vật liệu, khả năng tái sinh và tái sử dụng vật liệu được tiến hành trên hệ thiết bị vi dòng liên tục, lớp vật liệu cố định, ở áp suất thường như mô tả trong hình 2.6. Thực nghiệm điển hình được tiến hành như sau:

- Một lượng chất hấp thu thích hợp, thường từ 3 5 g đối với vật liệu cỡ hạt micro và 0,3 g đối với vật liệu cỡ hạt nano (xốp hơn nhiều so với vật liệu cỡ hạt micro) được nạp vào ống phản ứng hình chữ U bằng thạch anh;
- Gia nhiệt ống phản ứng trong lò ống đến nhiệt độ hấp thu thích hợp và giữ ở nhiệt độ đó trong dòng không khí trong 2h. Ngừng cấp không khí và sử dụng dòng N₂ để đuổi không khí. Sau đó, thay dòng N₂ bằng dòng khí chứa H₂S/N₂. Tùy theo thực nghiệm mà hàm lượng H₂S trong N₂ có thể thay đổi hoặc 5% H₂S/N₂ hoặc 25 ppm H₂S trong N₂. Thời gian hấp thu được tính từ lúc cho dòng hỗn hợp đi qua chất hấp thu;
- Trước khi kết thúc phản ứng, thay thế dòng H₂S/N₂ bằng dòng N₂ để đuổi hết khí H₂S. Làm nguội chất hấp thu đến nhiệt độ phòng, thu hồi nó và xác định hàm lượng lưu huỳnh trên chất hấp thu theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 175:1995;
- Khí ra khỏi ống phản ứng còn chứa H₂S sẽ được đưa qua hệ thống hấp thụ chứa dung dịch NaOH 40 % để hấp thu hết H₂S trước khi xả ra môi trường;
- Dụng cụ cảnh báo sự rò rỉ của H₂S được gắn gần đầu ra của ống phản ứng để đảm bảo an toàn cho quá trình vận hành hệ thiết bị.

Trường hợp khảo sát khả năng xử lý COS tiến hành trên mẫu vật liệu ZnO- Al_2O_3 , trên cùng hệ hấp thu H_2S , với các điều kiện được tiến hành như sau:

- Nhiệt độ: 220° C;
- Tốc độ dòng khí 3 l/h;
- Hàm lượng COS trong hỗn hợp N_2 và hơi nước = 25 ppm.





1 - Born khí H_2S/N_2 (hàm lượng H_2S : 1% theo thể tích); 2 - Van khóa;

3 - Lưu lượng kế ; 4 - Lò gia nhiệt; 5 - Lớp chất hấp thu cố định ;

 $6 - \hat{O}ng h \hat{a}p thu; 7$ - Bình NaOH 40% h $\hat{a}p thụ khí H_2S du; 8$ - Đầu xả khí.

Các thực nghiệm nghiên cứu quá trình hấp thu ở điều kiện gần với thực tế (áp suất cao) trên hệ thiết bị micro-pilot của Phòng thí nghiệm trọng điểm công nghệ lọc hóa dầu (xuất xứ Cộng hòa Pháp). Nguyên lý và các bước thực nghiệm là tương tự như trên nhưng hệ thiết bị được thiết kế để có khả năng chịu áp cao và có thể vận hành hoàn toàn tự động, điều khiển bằng phần mềm (hình 2.7). Ngoài ra, một số thí nghiệm được tiến hành trên hệ thiết bị của Viện Nghiên cứu quá trình Xúc tác và Môi trường, Cộng hòa Pháp để chứng minh độ tin cậy của quá trình thử nghiệm tại Việt Nam (chỉ có tính đối chứng).



Hình 2.7. Hệ thiết bị cao áp

Hàm lượng lưu huỳnh được đo trên máy đo Lưu huỳnh và cacbon, Model CS-MAT 5500 của IRCELyon, Viện Nghiên cứu quá trình Xúc tác và Môi trường, Cộng hòa Pháp (hình 2.8).



Hình 2.8. Thiết bị đo hàm lượng lưu huỳnh

Đối với một số đánh giá khả năng hấp thu của vật liệu ở nhiệt độ thường thì bộ nồng độ H_2S đầu ra được xác định bằng các kít thử H_2S của hãng GASTEC, Nhật Bản, có giới hạn phát hiện H_2S trong khoảng 0,1-4 ppm.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu tổng hợp oxit ZnO nano

Như đã trình bày trong phần tổng quan, vật liệu hấp thu H_2S và COS là vật liệu trên cơ sở ZnO cũng như biến tính với các oxit. Tuy nhiên, trước khi tiến hành nghiên cứu điều chế vật liệu này, vật liệu ZnO có khả năng hấp thu H_2S cao được tiến hành nghiên cứu điều chế. Trên cơ sở kết quả thu được, nghiên cứu điều chế vật liệu hấp thu H_2S và COS trên cơ sở ZnO biến tính với Al_2O_3 , CuO và Fe_2O_3 .

3.1.1. Nghiên cứu tổng hợp oxit ZnO nano từ tiền chất muối kẽm

3.1.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp

a. Phương pháp kết tủa

Hình 3.1 đưa ra giản đồ XRD của mẫu sản phẩm ZnO tổng hợp bằng phương pháp kết tủa.



Hình 3.1. Giản đồ XRD của mẫu sản phẩm điều chế bằng phương pháp kết tủa

Kết quả trên hình 3.10, cho thấy giản đồ XRD của sản phẩm thu được có các pic đặc trưng với cường độ rất cao hoàn toàn trùng khít với các pic của ZnO pha wurtzite trong phổ chuẩn và không xuất hiện pha tinh thể của 2ZnCO₃. 3Zn(OH)₂.

Phổ có đường nền thấp chứng tỏ sản phẩm có độ kết tinh khá cao. Tuy nhiên, diện tích bề mặt riêng của ZnO thu được là khá thấp, $S_{BET} = 25,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

b. Phương pháp kết tinh thủy nhiệt

Sản phẩm trung gian trước khi nung và sản phẩm sau khi nung được đặc trưng cấu trúc tinh thể thông qua giản đồ XRD (hình 3.11 và hình 3.12).



Hình 3.2. Giản đồ XRD của sản phẩm trung gian sau kết tinh thủy nhiệt



Hình 3.3. Giản đồ XRD của ZnO điều chế bằng phương pháp kết tinh thủy nhiệt

Kết quả trên hình 3.2 cho thấy sản phẩm trung gian tạo thành có cấu trúc tinh thể ứng với $2ZnCO_3$. $3Zn(OH)_2$ với độ trùng khít so với phổ chuẩn là khá cao.

Kết quả trên hình 3.3 cho thấy, giản đồ XRD của sản phẩm ZnO (sản phẩm

trung gian sau khi được xử lý nhiệt) có pic đặc trưng trùng với phổ chuẩn của ZnO wurzite, không còn thấy sự xuất hiện của pha tinh thể của 2ZnCO₃. 3Zn(OH)₂.

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của sản phẩm ZnO thu được là rất cao $S_{BET} = 71,9 \text{ m}^2/\text{g}$. Kết quả này có thể được giải thích là do môi trường nước được gia nhiệt ở nhiệt độ thích hợp làm cho quá trình kết tinh xảy ra tốt hơn, sản phẩm hình thành ổn định ít bị kết tụ.

So sánh hai phương pháp cho thấy phương pháp kết tinh thủy nhiệt mặc dù tốn thêm một ít chi phí năng lượng (để gia nhiệt nước) nhưng mang lại hiệu quả kỹ thuật cao. Vì vậy, phương pháp này đã được lựa chọn trong các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của nguồn nguyên liệu đến chất lượng sản phẩm

Giản đồ XRD của các mẫu ZnO được tổng hợp từ hai nguồn nguyên liệu $Zn(NO_3)_2$ và $ZnCl_2$, điều chế bằng phương pháp kết tinh thủy nhiệt, lần lượt được đưa ra trên hình 3.4 và hình 3.5.



Hình 3.4. Giản đồ XRD của ZnO tổng hợp từ nguồn nguyên liệu $Zn(NO_3)_2$



Hình 3.5. Giản đồ XRD của ZnO tổng hợp từ nguồn nguyên liệu ZnCl₂

Kết quả trên hình 3.4 và 3.5 cho thấy 2 mẫu ZnO tổng hợp từ 2 nguồn nguyên liệu khác nhau có giản đồ XRD gần như giống nhau và trùng với phổ chuẩn của ZnO (Joint Committee on Powder Diffraction Standards_ JCPDS_Card No. 36-1451). Theo đó các giá trị hằng số mạng a, c lần lượt là 3,24Å và 5,21Å, tỉ số c/a = 1,608. Như đã trình bày ở phần tổng quan, các thông số này ứng với cấu trúc tinh thể lục lăng. Ngoài ra, đường nền phổ thấp chứng tỏ sản phẩm thu được có độ tinh thể cao.

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) của hai mẫu sản phẩm được đưa ra trong bảng 3.1.

Tên mẫu	$S_{\text{BET}}, \mathbf{m}^2/\mathbf{g}$	
ZnO-02	71,9	
ZnOCl-02	72,4	

Bảng 3.1. Diện tích bề mặt riêng của ZnO

Kết quả thu được trong bảng 3.1 cho thấy ZnO tổng hợp từ 2 nguồn nguyên liệu nêu trên có diện tích bề mặt riêng lớn và tương đương nhau, trên 70 m²/g, lớn hơn so với vật liệu ZnO hoạt tính thông thường (khoảng 50 - 60 m²/g) [15].

Như vậy, cả hai nguồn nguyên liệu đều cho sản phẩm ZnO có diện tích bề mặt

riêng cao, thể tích lỗ xốp lớn. Tuy nhiên, giá thành của kẽm nitrat rẻ hơn nên nguồn nguyên liệu này đã được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến diện tích bề mặt riêng của các mẫu sản phẩm ZnO tổng hợp được đưa ra trong bảng 3.2.

Kí hiệu mẫu	Nhiệt độ phản ứng (°C)	$S_{BET}(m^2/g)$
PNB-50	50	44,67
PNB-60	60	53,8
PNB-70	70	60,01
PNB-80	80	69,87
PNB-90	90	60,92

Bảng 3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến diện tích bề mặt riêng của vật liệu

Kết quả cho thấy, khi tăng nhiệt độ từ 50 - 80°C, diện tích bề mặt riêng tăng dần theo chiều tăng của nhiệt độ và đạt giá trị xấp xỉ 70 m²/g tại nhiệt độ kết tinh 80°C. Tiếp tục tăng nhiệt độ lên 90°C, diện tích bề mặt riêng có xu hướng giảm đi. Có thể tại nhiệt độ này, các hạt kết tủa mới tạo thành dễ bị kết tụ trong quá trình xử lý nhiệt ở giai đoạn tiếp theo, dẫn đến làm giảm diện tích bề mặt riêng của mẫu [94]. Như vậy, nhiệt độ thích hợp để tiến hành phản ứng là 80°C.

3.1.1.4. Khảo sát ảnh hưởng của độ pH

Sự thay đổi diện tích bề mặt riêng của ZnO theo pH của môi trường phản ứng được chỉ ra trong bảng 3.2. Na₂CO₃ được sử dụng để điều chỉnh pH. Kết quả cho thấy, trong khoảng pH khảo sát từ 7 đến 11, độ pH càng tăng thì diện tích bề mặt riêng càng giảm. Có thể giải thích điều này là do sự tạo thành của sản phẩm trung gian $2ZnCO_3$. $3Zn(OH)_2$ (tại môi trường phản ứng pH=7) [95]. Như vậy, có thể thấy rằng trong quá trình tạo kết tủa có cân bằng sau:

 $5Zn^{2+} + 6OH^{-} + 2CO_3^{2-} < \Rightarrow 2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$

Với môi trường pH cao, Zn tồn tại ở dạng ion $Zn(OH)_4^{2-}$ và dễ dàng bị thủy phân tạo ZnO. Theo khảo sát của Shi và cộng sự [94], khi pH = 6,5 chỉ có pha $2ZnCO_3$. $3Zn(OH)_2$ được tạo thành. Khi pH tăng dẫn đến sự tạo thành của pha ZnO và tăng lên đến khi pH đạt tới 10,5, chỉ có pha ZnO được tạo thành.

Vì thế, khi môi trường pH thay đổi, thành phần sản phẩm trung gian sẽ thay đổi. Trong trường hợp pH cao, có sự hình thành ZnO trong mẫu sau tổng hợp và khi xử lý nhiệt, rất có thể ZnO bị kết tụ và dẫn đến làm giảm diện tích bề mặt riêng.

Bảng 3.3. Ảnh hưởng độ pH đến diện tích bề mặt riêng

Kí hiệu mẫu	Độ pH duy trì trong quá trình phản ứng	S _{BET,} m ² /g
PNB-7	7,0	71,9
PNB - 7.5	7,5	69,7
PNB - 8.5	8,5	61,0
PNB - 11	11,0	42,8

Vậy pH=7 là giá trị thích hợp cho phản ứng.

3.1.1.5. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ các chất phản ứng

Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ dung dịch tiền chất $Zn(NO_3)_2$ đến diện tích bề mặt riêng được trình bày trong bảng 3.4.

Mẫu	Nồng độ dung dịch Na ₂ CO ₃ (M)	Nồng độ dung dịch Zn(NO ₃) ₂ (M)	S _{BET} , m ² /g
PNB-M0.1	0,1	0,1	72,9
PNB-M0.25	0,25	0,25	71,9
PNB-M0.5	0,5	0,5	56,0
PNB-M1.0	1,0	1,0	47,3

Bảng 3.4. Ảnh hưởng của nồng độ chất phản ứng đến diện tích bề mặt riêng
Có thể thấy khi nồng độ tiền chất tăng lên, diện tích bề mặt riêng của mẫu giảm đi. Điều này có thể được giải thích như sau: Khi nồng độ chất tan tăng, tỷ lệ siêu bão hòa cũng tăng theo và trạng thái siêu bão hòa cao có thể thúc đẩy sự phát triển tinh thể [96], chi phối kích thước hạt. Sự phát triển tinh thể từ dung dịch bắt đầu bằng quá trình tao mầm và tiếp theo là quá trình phát triển mầm khi thêm các tiểu phân cho tới khi nồng độ của cation kim loại đạt tới độ tan của oxit, 2 quá trình này gắn liền với nhau. Sư phát triển mầm có thể xảy ra theo 2 cơ chế: kết tu các hat sơ cấp thành các hat thứ cấp lớn (aggregation) hoặc từ các tiểu phân nhỏ sẽ hình thành hat lớn (coarsening) [97]. Theo kết quả nghiên cứu của Wang và công sư [98], khi tăng nồng độ muối Zn làm tỷ lệ siêu bão hòa cao, dẫn đến quá trình tạo mầm tăng hơn nhiều so với quá trình phát triển mầm, kết quả là thu được hạt nhỏ hơn. Ở công trình này, tác giả dùng phương pháp kết tinh trực tiếp trong hệ phản ứng cỡ micro có màng phân tán và đây có thể là yếu tố giúp tránh được sự kết tụ. Một số công trình khác sử dụng các phương pháp tổng hợp khác cho thấy, khi tăng nồng độ các chất phản ứng thì cỡ hạt cũng tăng [99 - 103]. Như vậy, nồng độ chất phản ứng tăng đã thúc đẩy quá trình phát triển mầm, có thể theo cả 2 cơ chế, dẫn đến kết quả là cỡ hạt tăng.

Giả thiết này là sự giải thích hợp lý đối với kết quả của chúng tôi. Có thể thấy rõ là, khi nồng độ dung dịch tăng làm tăng quá trình phát triển mầm dẫn tới sự kết tụ tạo tinh thể lớn, và chính sự kết tụ này dẫn tới làm giảm diện tích bề mặt riêng của vật liệu.

3.1.1.6. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Kết quả nghiên cứu sự thay đổi diện tích bề mặt riêng của ZnO theo tốc độ khuấy được chỉ ra trong bảng 3.5. Kết quả trong bảng 3.12 cho thấy, khi tốc độ khuấy càng tăng thì diện tích bề mặt riêng càng giảm, cho phép dự đoán khả năng kích thước hạt tăng.

Mẫu	Tốc độ khuấy (vòng/phút)	$S_{BET,} m^2/g$
NTH-100	100	71,9
NTH-200	200	50,3
NTH-300	300	48,5

Bảng 3.5. Ảnh hưởng tốc độ khuấy đến diện tích bề mặt riêng của sản phẩm

Beck và cộng sự [104] đã khảo sát sự ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến sự kết tinh của $CaCO_3$ cho thấy, với tốc độ khuấy cao hơn các hạt tạo ra có kích cỡ lớn hơn, tuy nhiên các hạt rất nhỏ cũng xuất hiện và độ xốp giảm so với sản phẩm tổng hợp với tốc độ khuấy thấp. Điều này cho thấy với tốc độ khuấy cao có thể thúc đẩy cả 2 quá trình tạo mầm và phát triển mầm. Nghiên cứu này cũng cho thấy, tốc độ khuấy cao (2000 vòng/phút) và thấp (300 vòng/phút) đều cho sản phẩm với một pha tinh thể duy nhất chứng tỏ không có sự biến đổi cấu trúc.

Rõ ràng khi tăng tốc độ khuấy làm tăng khả năng tiếp xúc giữa các phân tử chất phản ứng do đó làm tăng tốc độ phản ứng, quá trình tạo mầm xảy ra nhanh hơn dẫn tới nồng độ các tiểu phân phản ứng giảm làm cho tỷ lệ siêu bão hòa của chất phản ứng giảm. Khi nồng độ chất phản ứng giảm do phản ứng xảy ra, thông thường quá trình tạo mầm sẽ giảm hoặc dừng hẳn nếu nồng độ không đạt bão hòa, và các tiểu phân còn lại sẽ tăng cường cho quá trình phát triển mầm, tuy nhiên có thể sự tăng khả năng tiếp xúc giữa các tiểu phân đã gây ra hiện tượng tạo mầm trong suốt quá trình, ngay cả ở cuối quá trình, khi nồng độ chất tan thấp, nên tạo ra các tinh thể có kích thước nhỏ bên cạnh các tinh thể lớn.

Như vậy có thể kết luận, việc tăng tốc độ khuấy có thể làm tăng quá trình phát triển tinh thể là nguyên nhân dẫn đến sự giảm diện tích bề mặt riêng của sản phẩm. Do đó, tốc độ khuấy thích hợp để thực hiện phản ứng tổng hợp ZnO với các điều kiện như mô tả là 100 vòng/phút.

3.1.1.7. Khảo sát ảnh hưởng của chế độ nung

Mẫu kết tủa $2ZnCO_3.3Zn(OH)_2$ trung gian theo được phân tích nhiệt vi sai theo phương pháp TG/DTA. Kết quả đo được đưa ra ở hình 3.6.



Hình 3.6. Giản đồ TG-DTA của mẫu tổng hợp

Kết quả cho thấy $2ZnCO_3.3Zn(OH)_2$ bắt đầu bị phân hủy nhiệt ở $150^{\circ}C$ và quá trình phân hủy xảy ra rõ rệt ở $250^{\circ}C$.

Khi tăng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng lên tới gần 200°C gây ra sự mất khối lượng khoảng 4%. Theo Chang và cộng sự [105], khi phân hủy hoàn toàn hydroxit cacbonat kẽm (khối lượng mất khoảng 26%) chỉ thu được 1 pha duy nhất là ZnO, trong khi nếu chỉ phân hủy 1 phần (khối lượng mất khoảng 16%) thì có 2 pha là ZnO và hydroxit cacbonat kẽm mà không thấy pha ZnCO₃ xuất hiện. Như vậy, hiện tượng này có thể giải thích là do sự bay hơi của nước được ngậm bởi các phân tử hidroxit kẽm. Tại khoảng 200 - 250°C xuất hiện 1 vai pic nhỏ và 1 pic rộng với sự giảm khối lượng 22% đặc trưng cho quá trình phân hủy 2ZnCO₃.3Zn(OH)₂ [105]. Khi tăng nhiệt độ lên trên 250°C, không có sự thay đổi đáng kể khối lượng mẫu.

Mặt khác, Wang và cộng sự đã khảo sát ảnh hưởng của thời gian nung lên diện tích bề mặt riêng, độ tinh khiết và cỡ hạt của sản phẩm ZnO [106]. Kết quả cho thấy, khi nhiệt độ nung tăng từ 300-500°C, cỡ hạt tăng dần do hiện tượng kết tụ, dẫn tới diện tích bề mặt riêng giảm, từ 74 m²/g xuống còn khoảng 31 m²/g. Khi

thời gian nung kéo dài hơn 2h, cũng dẫn đến hiện tượng tương tự. Tuy nhiên, nếu thời gian nung không đủ, $2ZnCO_3.3Zn(OH)_2$ sẽ không phân hủy hết, dẫn tới lẫn pha trong sản phẩm.

Từ kết quả TGA/DTA kết hợp với các nghiên cứu đã phân tích trên đây, điều kiện phân hủy $2ZnCO_3.3Zn(OH)_2$ đơn bước thành ZnO tại nhiệt độ $300^{\circ}C$ trong thời gian 2h đã được lựa chọn.

Như vậy, các kết quả nghiên cứu trên đây cho thấy điều kiện thích hợp để tổng hợp ZnO bằng phương pháp kết tinh thủy nhiệt là:

- Nguồn nguyên liệu Zn(NO₃)₂;
- Nồng độ chất phản ứng 0,25M;
- Nhiệt độ 80°C;
- Tốc độ khuấy 100 vòng/phút;
- Chế độ nung ở 300°C trong 1,5 h.

Ảnh SEM và TEM của mẫu ZnO tổng hợp lần lượt được chỉ ra ở hình 3.7 và 3.8.



Hình 3.7. Ảnh SEM của mẫu ZnO ở các độ phân giải khác nhau



Hình 3.8. Ảnh TEM của mẫu ZnO

Kết quả ảnh SEM và TEM trên hình 3.7 và 3.8 cho thấy, tinh thể ZnO thu được có dạng hình bông hoa với các cánh hoa ở dạng tấm - là một mạng lưới được tạo nên nhờ sự kết tụ giữa các hạt ZnO nano kích thước 10 - 20nm. Độ dày mỗi cánh hoa khoảng 10 - 20 nm. Mỗi bông hoa có kích thước 1 - 2µm. Cấu trúc này được phân loại là cấu trúc nano flower.

3.1.2. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZnO kích thước nano từ oxit ZnO 3.1.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của nguồn nguyên liệu

Hai nguồn nguyên liệu kẽm oxit được sử dụng để tổng hợp nano ZnO có xuất xứ Sigma – Aldrich và Trung Quốc. Đặc trưng về hình dạng và kích thước của hai nguồn nguyên liệu được chỉ ra trên ảnh SEM (hình 3.9 và 3.10).



Hình 3.9. Ảnh SEM bột ZnO, xuất xứ Sigma- Aldrich



Hình 3.10. Ảnh SEM bột ZnO, xuất xứ Trung Quốc

Ånh SEM trên hình 3.9 và 3.10 cho thấy kẽm oxit của Sigma – Aldrich và của Trung Quốc đều có dạng hạt, tuy nhiên các hạt kẽm oxit của Sigma – Aldrich có kích thước nhỏ hơn nhiều so với của Trung Quốc. Các hạt kẽm oxit của Sigma – Aldrich có kích thước trung bình là vài trăm nm, trong khi kích thước trung bình của các hạt kẽm oxit Trung Quốc là vài μm.

Kết quả ảnh TEM của các hạt nano ZnO tổng hợp từ hai nguồn nguyên liệu khác nhau lần lượt được chỉ ra trên hình 3.9 và 3.10.

Kết quả cho thấy sản phẩm hạt nano ZnO khi đi từ hai nguồn nguyên liệu kẽm oxit có xuất xứ khác nhau có kích thước không khác nhau và rất nhỏ, xấp xỉ 10 nm. Các hạt này kết tụ với nhau tạo thành các đám lớn kích cỡ vài trăm nm. Kích thước các đám kết tụ ở sản phẩm đi từ nguyên liệu Trung Quốc lớn hơn không nhiều so với sản phẩm đi từ nguyên liệu Sigma – Aldrich. Tuy nhiên, giá nguyên liệu của Trung Quốc lại rẻ hơn nhiều so với nguyên liệu Sigma – Aldrich.



TEM Mode: Imaging

HV=80.0kV Direct Mag: 80000x EMLab-NIHE



00 - 00 V1.007 Print Mag: 208000x @ 51 mm 10:25:00 a 12/23/11 TEM Mode: Imaging

20 nm HV=80.0kV Direct Mag: 100000x EMLab-NIHE





TEM Mode: Imaging

HV=80.0kV Direct Mag: 80000x EMLab-NIHE



HV=80.0kV Direct Mag: 100000x EMLab-NIHE

Hình 3.12. Ảnh TEM của nano ZnO tổng hợp từ nguyên liêu Trung Quốc

Với sự chênh lệch lớn như vậy, kẽm oxit xuất xứ Trung Quốc được chọn lựa làm nguồn nguyên liệu cho các khảo sát sau này của quá trình tổng hợp.

3.1.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

TEM của các mẫu được tổng hợp tại các nhiệt độ khuấy trộn 25° C, $50 - 60^{\circ}$ C và $80 - 90^{\circ}$ C lần lượt được chỉ ra trên hình 3.20 (a,b,c).



Hình 3.13. Ảnh TEM của nano ZnO tổng hợp tại các nhiệt độ khác nhau: (a) 25^{0} C, (b) $50 - 60^{0}$ C, (c) $80 - 90^{0}$ C

Quan sát ảnh TEM của các mẫu cho thấy khi tăng nhiệt độ khuấy từ 25°C lên 80 - 90°C, kích thước hạt có xu hướng giảm mạnh từ 100 nm xuống còn 10 nm và nguyên liệu phản ứng triệt để hơn (thể hiện ở chỗ không còn hạt nguyên liệu). Có thể lý giải điều này như sau: tại nhiệt độ phòng, dưới tác động của H₂O₂, các hạt ZnO từ kích cỡ micro (< 5 µm) bị chia nhỏ thành các hạt đơn vị có kích cỡ ~ 100 nm. Tăng nhiệt độ khuấy trộn lên 50 – 60° C, các hạt nguyên liệu tiếp tục được phân chia tới các cấp độ hạt nhỏ hơn 100 nm. Khi nhiệt độ khuấy trộn tăng lên 80 - 90° C, sự phân tách hạt xảy ra dễ dàng và hoàn toàn hơn, tạo thành các tiểu phân ZnO kích cỡ rất nhỏ, vào khoảng 10 nm và đặc biệt là không còn thấy sự xuất hiện của các khối kết lớn như đã quan sát thấy ở các mẫu tổng hợp ở nhiệt độ thấp hơn.

Như vậy, $80 - 90^{0}$ C là nhiệt độ khuấy trộn thích hợp cho việc tổng hợp ZnO có kích thước hạt nano.

3.1.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của độ pH

Hình 3.14 đưa ra ảnh TEM của ZnO tổng hợp ở hai môi trường pH khác nhau là pH = 6 và pH = 8. Ảnh TEM trên hình 3.14 cho thấy khi tăng pH của dung dịch từ pH = 6 lên pH = 8 kích thước của các nano ZnO thu được có xu hướng tăng lên, đồng thời xuất hiện sự kết tụ bền thành các đám lớn. Có thể nói rằng ZnO khó bị phân tách hơn khi ở trong môi trường kiềm. Do vậy, môi trường thích hợp để tổng hợp ZnO nano là môi trường axit yếu với pH = 6.



Hình 3.14. Ảnh TEM của nano ZnO tổng hợp ở các pH khác nhau: (a, b) pH = 6, (c, d) pH = 8

3.1.2.4. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ các chất phản ứng

Hình dạng và kích thước của các mẫu tổng hợp tại các tỉ lệ của khối lượng ZnO/thể tích dung dịch H_2O_2 30% tương ứng là 0.5/50, 1/50 và 5/50 được chỉ ra trên hình 3.15 và 3.16.



Hình 3.15. Ánh TEM của nano ZnO với tỷ lệ ZnO/H₂O₂khác nhau:

(a, b) $0.5g ZnO/50ml H_2O_2$, (c, d) $1.0g ZnO/50ml H_2O_2$

Quan sát ảnh TEM trên hình 3.15, có thể thấy rằng khi giảm tỷ lệ nêu trên từ 1g ZnO/50ml dung dịch H_2O_2 xuống 0.5g ZnO/50 ml dung dịch H_2O_2 thì gần như không còn thu được các hạt nano riêng biệt, mà chủ yếu là các đám kết tụ của các hạt nano.

Điều này có thể giải thích như sau:

Tỷ lệ ZnO/H_2O_2 giảm, đồng nghĩa với số số lượng nguyên tử oxy hoạt tính (nguyên tử oxi mới sinh) trên một đơn vị ZnO tăng lên. Điều này có thể dẫn tới kích thước của các đơn vị ZnO tạo thành nhỏ hơn. Khi kích thước của các đơn vị ZnO nhỏ hơn, chúng sẽ khó tồn tại riêng biệt hơn mà sẽ có xu hướng kết tụ với nhau tạo thành các đám kết tụ có kích thước lớn. Do vậy, khi tăng tỷ lệ ZnO/H₂O₂, kích thước hạt ZnO tạo thành tăng, dẫn tới khả năng tồn tại độc lập của chúng tăng.

Trên hình 3.16 là ảnh SEM của mẫu tổng hợp với tỷ lệ 5g ZnO/50ml H_2O_2 . Quan sát ảnh SEM trên hình 3.16 ta thấy khi tăng nồng độ ZnO lên cao (5g ZnO/50 ml dung dịch H_2O_2 30%) thì các hạt sản phẩm thu được có kích thước tăng lên rất nhiều (~100 nm) và bị kết thành các đám lớn.



Hình 3.16. Ảnh SEM của nano ZnO tổng hợp với tỉ lệ 5g ZnO/50ml H₂O₂

Như vậy, tỷ lệ ZnO/H_2O_2 càng nhỏ thì kích thước hạt ZnO thu được càng nhỏ. Tuy nhiên nếu giảm tỉ lệ này xuống quá nhỏ thì giảm công hiệu suất tổng hợp hạt. Do đó, tỉ lệ thích hợp của ZnO cho quá trình tổng hợp hạt nano ZnO là 1g ZnO/50 ml dung dịch H_2O_2 30%.

3.1.2.5. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Hình 3.17 (a, b, c, d, e, g) đưa ra các kết quả chụp TEM các mẫu ZnO thu được bằng cách tổng hợp với các tốc độ khuấy khác nhau (100, 400 và 700 vòng/phút).



D3 - 00 - 00 V1.011 Print Mag: 49100x Ø 51 mm 10:32:27 a 12/23/11 TEM Mode: Imaging

100 nm HV=80.0kV Direct Mag: 25000x EMLab-NIHE



D3 - 00 - 00 V1.012 Print Mag: 167000x @ 51 mm 10:33:42 a 12/23/11 TEM Mode: Imaging

100 nm HV=80.0kV Direct Mag: 80000x EMLab-NIHE



Hình 3.17. Ảnh TEM của nano ZnO tổng hợp ở tốc độ khuấy khác nhau: (a, b) 100 vg/ph, (c, d) 400 vg/ph, (e, g) 700 vg/ph

Quan sát ảnh TEM trên hình 3.17 cho thấy, ở tốc độ khuấy trộn thấp (v ~ 100vòng/phút) kích thước của các hạt nano ZnO tạo ra nhỏ (< 10 nm), do đó chúng có xu hướng kết tụ với nhau tạo thành các đám lớn, ngoài các đám kết tụ từ các nano ZnO tạo thành, còn quan sát thấy các đám nguyên liệu ZnO chưa phân tách hết.

Khi tăng tốc độ khuấy lên ~ 400 vòng/ phút, kích thước hạt tăng tuy không nhiều, nhưng sự kết tụ của các hạt sản phẩm lại giảm mạnh, đồng thời không quan sát thấy sự tồn tại của các đám nguyên liệu chưa phân tách.

Tăng tốc độ khuấy tới ~ 700 vòng/phút, kích thước hạt ZnO tạo thành không tăng, tuy nhiên sự phân chia của các hạt nguyên liệu lại hiệu quả hơn rất nhiều, sản phẩm hạt nano thu được nhiều hơn.

Như vậy, tăng tốc độ khuấy trộn trong quá trình tổng hợp không ảnh hưởng nhiều tới kích thước hạt nhưng lại thúc đẩy hiệu suất của quá trình chuyển hóa hạt μ m sang hạt nm. Do đó, tốc độ khuấy thích hợp cho quá trình tổng hợp là ~ 400 vòng/phút.

3.1.2.6. Khảo sát ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp

a. Phương pháp thủy nhiệt nhiệt độ cao trong môi trường axit

Như trên đã thấy, bằng phương pháp thủy nhiệt trong điều kiện động ở nhiệt độ 80 - 90°C, các nano ZnO thu được có cấu trúc dạng hạt kích cỡ nanomet. Các hạt này sau quá trình nung đã kết tụ thành các đám nhỏ (hình 3.17 (c, d)) với kích cỡ khoảng 100 nm.

Bằng cách thay đổi điều kiện thủy nhiệt (180°C trong 24h), ống nano ZnO đã thu được như chỉ ra trên hình 3.18.



Hình 3.18. Ảnh TEM của ống nano ZnO

Hình 3.18 cho thấy các ống nano ZnO thu được có chiều dài nằm trong khoảng từ 300 - 600 nm nhưng thành ống chưa hoàn thiện. Kết quả này được xem là các kết quả thăm dò rất có ý nghĩa khoa học, mở ra một hướng nghiên cứu cơ bản mới cho hướng nghiên cứu tổng hợp vật liệu trên cơ sở oxit kẽm ZnO. Tuy nhiên, trong khuôn khổ nghiên cứu làm vật liệu hấp thu có thể thương mại hóa,

hướng nghiên cứu các ống nano oxit kẽm không được tiếp tục phát triển trong luận án.

b. Phương pháp thủy nhiệt trong môi trường kiểm

Kết quả phân tích TEM của mẫu nano ZnO được tổng hợp trong môi trường kiềm được đưa ra trên hình 3.19.



Hình 3.19. Ảnh TEM của nano ZnO tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường kiểm

Quan sát ảnh TEM của mẫu này cho thấy hạt nano ZnO tạo thành có kích thước rất lớn (300 – 500 nm), có tiết diện hình ngũ giác và tồn tại tách biệt nhau.

Như vậy, phản ứng thủy nhiệt trong môi trường kiềm chỉ có thể phân tách được các hạt ZnO kích cỡ vài µm thành các hạt ZnO kích cỡ vài trăm nm.

3.1.2.7. Khảo sát chế độ nung

Điều kiện nung thích hợp cho mẫu được xác định bằng cách sử dụng phương pháp phân tích TG – DTA. Kết quả phân tích được trình bày trên hình 3.20.



Hình 3.20. Giản đồ TG – DTA của nano ZnO trước khi nung

Quan sát trên giản đồ hình 3.20 cho thấy: Khối lượng mẫu giảm dần khi tăng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng lên đến 200°C. Sự mất khối lượng này gây ra bởi quá trình mất nước vật lý. Trong khoảng nhiệt độ $200 - 250^{\circ}$ C xuất hiện 1 pic thu nhiệt kèm theo sự giảm khối lượng rất lớn (18%). Có thể nói pic này đặc trưng cho quá trình mất nước hóa học: ZnO.H₂O \rightarrow ZnO + H₂O. Từ 300°C, khối lượng mẫu hầu như không thay đổi. Như vậy, có thể chọn 300°C làm nhiệt độ nung cho mẫu.

Tiến hành nung mẫu trong môi trường không khí theo chế độ như sau:

- Nhiệt độ nung: 300°C
- Thời gian nung: 2h
- Tốc độ gia nhiệt: 1°/phút

Sau đó, tiến hành phân tích TG – DTA của mẫu nano ZnO sau nung, kết quả phân tích TG – DTA được thể hiện trên hình 3.21.



Hình 3.21. Giản đồ TG – DTA mẫu ZnO sau khi nung

Sau khi nung ở 300° C theo chế độ nhiệt đã nêu ở trên, trên giản đồ phân tích nhiệt TG – DTA của ZnO nano không quan sát thấy sự xuất hiện của pic thu nhiệt trong khoảng từ $200 - 250^{\circ}$ C.

Trên hình 3.22 đưa ra giản đồ XRD của mẫu ZnO sau khi nung tại 300° C. Ta thấy vị trí các pic trên giản đồ trùng với các pic trong giản đồ chuẩn của mẫu ZnO tinh thể loại wurtzite, với thông số mạng *a* và *c* tương ứng là 3.249 và 5.206 Å (JCPDS card No. 36 - 1451). Các pic sắc nhọn cho thấy độ tinh thể của mẫu tương đối cao.



Hình 3.22. Giản đồ XRD mẫu ZnO sau nung

Mẫu ZnO sau khi nung tại 300°C theo chế độ nhiệt đã nêu ở trên có dạng tinh thể wurtzite với độ tinh thể tương đối cao.

Như vậy, chế độ nung thích hợp cho mẫu ZnO như sau:

- Nung tại 300°C trong không khí
- Thời gian nung : 2 giờ
- Tốc độ gia nhiệt: 1°C/ phút

Tóm lại, có thể nói ống nano ZnO đã bước đầu được tổng hợp thành công từ ZnO micro bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường axit với các điều kiện: tỉ lệ ZnO/dung dịch H_2O_2 30% là 1g/50 mL, nhiệt độ thủy nhiệt 80 – 90°C, tốc độ khuấy 400 vòng/phút, pH = 6 và nguồn nguyên liệu ZnO có xuất xứ Trung Quốc.

3.2. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu trên cơ sở ZnO nano flower/ZnO micro (Viết tắt là ZnO nano/ZnO micro)

Như trên đã trình bày, các điều kiện tổng hợp ZnO có cấu trúc nano bao gồm nano flower, nano hạt và ống nano đã được khảo sát một cách hệ thống. Nhìn chung, các phương pháp điều chế đều không quá tốn kém và không đòi hỏi các thiết bị quá phức tạp. Bên cạnh đó, sản phẩm nano tạo thành đã được biết là có các tính năng ưu việt hơn hẳn sản phẩm cùng loại có kích cỡ micro. Tuy nhiên, để có thể hướng tới việc ứng dụng trong công nghiệp, vấn đề hiệu quả kinh tế-kỹ thuật vẫn còn là một thách thức lớn. Nhằm giải quyết vấn đề này, luận án hướng tới nghiên cứu chế tạo vật liệu "composit" trên cơ sở ZnO nano/ZnO micro với hy vọng là loại vật liệu này vừa có được đặc tính kỹ thuật của vật liệu nano, có khả năng phân tán cao, hoạt động hiệu quả vừa có giá thành cạnh tranh với giá của vật liệu micro. Sản phẩm tạo thành được đánh giá hiệu quả xử lý H₂S trước khi tiến hành các đặc trưng tính chất hóa lý. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng ZnO nano trong mẫu vật liệu đến khả năng hấp thu S cực đại được trình bày trong bảng 3.6.

Hàm lượng ZnO nano (% kl)	Khả năng hấp thu cực đại (% S)
	$(T_{h \acute{a} p thu} = 300^{\circ}C)$
0	28,8
(ZnO micro thương mại – vật liệu đối	
chứng)	
Mẫu đối chứng công nghiệp	38,2
1 (in-situ)	29,7
5 (in-situ)	39,8
10 (in-situ)	45,1
100	51,5
(ZnO nanoflower tổng hợp bởi đề tài -	
để so sánh)	
5 (trộn cơ học)	35,0

Bảng 3.6. Ảnh hưởng của hàm lượng ZnO nano đến khả năng hấp thu S cực đại

Thuật ngữ "in-situ" trong bảng hàm ý việc đưa ZnO micro thương mại vào làm vật liệu phân tán ZnO nano flower được tiến hành ngay trong quá trình kết tủa và già hóa của nano flower, để phân biệt với phương pháp trộn cơ học giữa ZnO micro thương mại và ZnO nano flower. Các kết quả trong bảng 3.6 cho thấy một điều lý thú về tác dụng hiệp trợ giữa hai loại vật liệu ZnO có cấu trúc tế vi khác nhau trong việc hấp thu hợp chất H₂S. Chỉ cần bổ sung một lượng nhỏ vật liệu ZnO nano flower (5%) vào vật liệu nền ZnO micro thương mại, bằng phương pháp đơn giản nhất là trộn cơ học đã có thể làm tăng khả năng hấp thu cực đại của vật liệu lên hơn 20% (21,5%). Bổ sung 5% vật liệu ZnO nano flower vào vật liệu nền ZnO micro thương mại bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp (in-situ) còn làm tăng khả năng hấp thu cực đại của vật liệu thêm 38%. Sự chênh lệch về khả năng hấp thu cực đại của vật liệu thêm 38%.

in-situ, vật liệu ZnO nano flower được hình thành trong quá trình phản ứng, được phân tán đồng đều trong môi trường chứa huyền phù ZnO micro và gắn lên các tiểu phân ZnO micro trong quá trình phản ứng và già hóa. Chính điều này đã giúp cho các tiểu phân ZnO nano flower không bị co cụm lại trong quá trình xử lý nhiệt hoặc quá trình hấp thu và nhờ thế, số lượng các tâm hấp thu hiệu dụng là cao hơn nhiều trong trường hợp tạo vật liệu bằng phương pháp trộn cơ học.

Các số liệu trong bảng trên cho thấy, trong khi vật liệu ZnO micro thương mại có khả năng hấp thu cực đại (28,8%) thấp hơn nhiều so với vật liệu ZnO đối chứng (38,2%), vật liệu 5% ZnO nano/ZnO micro có khả năng hấp thu cực đại tương đương với vật liệu đối chứng.

Khi tăng hàm lượng ZnO nano flower trong mẫu ZnO nano/ZnO micro từ 1% lên 10%, khả năng hấp thu cực đại tăng lên và như trên đã nói, giá trị khả năng hấp thu cực đại đạt tương đương với mẫu đối chứng tại hàm lượng 5% ZnO nano flower trong mẫu ZnO nano/ZnO micro. Vì vậy, hàm lượng này của ZnO nano flower được lựa chọn để tổng hợp vật liệu ở qui mô lớn hơn.

3.3. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZnO/Al₂O₃

3.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp

Việc tổng hợp vật liệu ZnO/Al_2O_3 là nhằm mục đích ứng dụng để xử lý hỗn hợp khí H_2S và COS. Mức độ phân tán và hàm lượng của nhôm oxit trong pha hoạt tính chính ZnO sẽ quyết định khả năng chuyển hóa COS và khả năng hấp thu lưu huỳnh tổng của vật liệu.

Phương pháp đưa chất biến tính vào vật liệu sẽ quyết định đến sự phân tán của các oxit trong sản phẩm cuối cùng. Hai phương pháp tổng hợp vật liệu được tiến hành ở đây là:

- *Phương pháp 1*: Đồng kết tủa các ion kim loại (kí hiệu: CT-ZA-05);
- *Phương pháp 2*: Kết tủa riêng rẽ hai tiền chất rồi trộn lại và già hóa cùng nhau (Kí hiệu: CT-ZA-06) (phương pháp tẩm).

Hình 3.23 và 3.24 lần lượt đưa ra giản đồ XRD của mẫu ZnO/Al₂O₃ tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa và phương pháp tẩm. Các kết quả chỉ ra trên hình 3.30 và 3.31 cho thấy, ZnO/Al₂O₃ (10%kl) tổng hợp theo cả hai phương pháp có giản đồ nhiễu xạ khá giống nhau, đều có các píc nhiễu xạ với cường độ mạnh tại các góc $2\theta = 31.8^{\circ}$, 34.5° , 36.2° đặc trưng cho cấu trúc tinh thể lục giác của ZnO wurzite, và không tìm thấy píc đặc trưng cho pha tinh thể của Al₂O₃. Điều này có thể là do nhôm oxit tồn tại ở dạng vô định hình [84].



Hình 3.23. XRD của $ZnO/Al_2O_3(10\% kl)$ tổng hợp bằng phương pháp đồng



Hình 3.24. XRD của ZnO/Al₂O₃ (10%kl) tổng hợp bằng phương pháp kết tủa riêng rẽ hai tiền chất

Cấu trúc tế vi và diện tích bề mặt riêng của các mẫu vật liệu lần lượt được đưa ra trong bảng 3.7 và hình 3.25.

Kí hiệu mẫu	Diện tích bề mặt riêng, m²/g
CT-ZA-05	82,4
CT-ZA-06	76,2

Bảng 3.7. Diện tích bề mặt riêng của ZnO/Al₂O₃ (10%kl)

Kết quả đưa ra trong bảng 3.14 cho thấy, diện tích bề mặt riêng của mẫu vật liệu ZnO/Al_2O_3 tổng hợp theo phương pháp thứ nhất có diện tích bề mặt riêng không lớn hơn nhiều so với vật liệu tổng hợp bằng phương pháp thứ hai.

Tuy nhiên, quan sát ảnh TEM của các mẫu vật liệu thu được cho thấy, với phương pháp đồng kết tủa (hình 3.25a), các tiểu phân nhôm oxit được phân tán đồng đều trong pha hoạt tính ZnO, và sự kết tụ giảm hơn đáng kể so với phương pháp thứ hai (hình 3.25b).



Hình 3.25. Ảnh TEM của ZnO/Al₂O₃ (10%kl) tổng hợp theo các phương pháp khác nhau: (a) đồng kết tủa, (b) kết tủa riêng rẽ

Điều này có thể được giải thích là do bằng phương pháp đồng kết tủa, hydroxycacbonat của Zn và $Al(OH)_3$ được hình thành đồng thời, các ion Al^{3+} được phân tán đồng đều trong hệ và tạo thuận lợi cho sự thay thế các ion Zn^{2+} trong các hydroxycacbonat trung gian. Và khi quá trình nung xảy ra, Al^{3+} lần lượt xâm nhập vào trong các hốc trống bát diện và tứ diện trong mạng tinh thể của ZnO do Al^{3+} có

bán kính ion nhỏ hơn [107]. Nhờ đó, nhôm oxit được phân bố tốt hơn trong pha hoạt tính ZnO.

Mặt khác, sự phân tán tốt của nhôm trong mẫu giúp ngăn cản quá trình kết tụ và phát triển của tiểu phân hạt ZnO.

Ngoài ra, phương pháp 1 đơn giản hơn phương pháp 2. Vì vậy, phương pháp đồng kết tủa các ion kim loại được chọn là phương pháp tổng hợp cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến sản phẩm, phản ứng đồng kết tủa các ion kim loại được tiến hành ở các nhiệt độ khác nhau: 30°C, 50°C, 70°C và 90°C. Kết quả được trình bày trong bảng 3.8.

Bảng 3.8. Sự phụ thuộc diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) của vật liệu vào nhiệt độ phản ứng kết tủa

Tên mẫu	Nhiệt độ phản ứng (°C)	S _{BET} (m ² /g)	Ngoại quan
CT-ZA-05-30	30	30,19	Bột màu trắng, hơi vàng, độ xốp và
CT-ZA-05-50	50	68,2	độ mịn của các mẫu tổng hợp trong khoảng nhiệt độ $30 - 50^{\circ}$ C không
CT-ZA-05-70	70	83,9	bằng các mẫu tổng hợp trong
CT-ZA-05-90	90	80,4	khoảng nhiệt độ từ 70 - 90°C

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu có xu hướng tăng lên, từ 30,19 lên đến $83,9m^2/g$ khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 30°C lên đến 70°C. Tiếp tục tăng nhiệt độ môi trường phản ứng lên 90°C, diện tích bề mặt riêng không tăng nữa mà có xu hướng giảm nhẹ. Như vậy, nhiệt độ thích hợp của phản ứng là 70-90°C. Tại khoảng nhiệt độ này, vật liệu thu được có diện tích bề mặt riêng đạt > 80 m²/g.

3.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của độ pH

Để đảm bảo cho quá trình đồng kết tủa các ion Zn^{2+} và Al^{3+} xảy ra đồng thời, pH thấp nhất được chọn cho quá trình khảo sát là 7. Sự thay đổi diện tích bề mặt riêng của sản phẩm theo pH của môi trường phản ứng được chỉ ra trong bảng 3.9. Trong quá trình thực nghiệm, Na₂CO₃ được sử dụng để điều chỉnh pH từ 7 đến 11. Kết quả cho thấy, khi tăng dần pH của phản ứng đồng kết tủa từ 7 lên 11, diện tích bề mặt riêng của vật liệu có xu hướng giảm dần. Điều này có thể được giải thích giống như trường hợp tổng hợp ZnO đã trình bày ở phần trên [94].

Mẫu	Độ pH duy trì trong quá trình phản ứng	S _{BET} , m ² /g
CT-ZA-05-7.0	7,0	83,9
CT-ZA-05-9	9,0	68,15
CT-ZA-05-11	11,0	55,16

Bảng 3.9. Ảnh hưởng độ pH đến diện tích bề mặt riêng

Vậy pH=7 là giá trị thích hợp cho phản ứng tạo kết tủa.

3.3.4. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tiến Al₂O₃

Việc đưa Al_2O_3 lên vật liệu ZnO giúp xúc tiến quá trình thủy phân COS dưới sự có mặt của hơi ẩm để tạo thành H_2S . H_2S tạo thành sau đó sẽ bị giữ lại và phản ứng với ZnO. Quá trình này được mô tả như sau:

$$COS + H_2O \leftrightarrow H_2S + CO_2$$
$$ZnO + H_2S \leftrightarrow ZnS + H_2O$$

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Al_2O_3 đến khả năng xử lý COS của vật liệu được thể hiện trên hình 3.26.



Hình 3.26. Ảnh hưởng của hàm lượng Al₂O₃ đến khả năng xử lý COS

Kết quả nghiên cứu ở hình 3.26 cho thấy, khi tăng hàm lượng pha Al_2O_3 từ 2% lên 10% khối lượng, hiệu suất chuyển hóa COS thành H_2S của vật liệu tăng mạnh. Tiếp tục tăng hàm lượng Al_2O_3 lên, hiệu suất tăng không đáng kể. Với mục tiêu điều chế vật liệu vừa có khả năng chuyển hóa COS thành H_2S vừa có khả năng hấp thu H_2S cần lựa chọn tỷ lệ cân đối giữa hai pha, pha Al_2O_3 ưu tiên cho quá trình chuyển hóa COS thành H_2S và pha ZnO, ưu tiên cho quá trình hấp thu H_2S mà không có khả năng chuyển hóa COS, tỷ lệ 10% Al_2O_3 trong ZnO đã được lựa chọn.

Kết quả đánh giá khả năng hấp thu H_2S của vật liệu cho thấy khả năng hấp thu cực đại của vật liệu đạt 45,2% S. Như vậy, hàm lượng Al_2O_3 thích hợp để tạo nên vật liệu có khả năng xử lý COS cao là 10% (kl).

3.3.5. Khảo sát ảnh hưởng của chế độ nung

Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu vật liệu trước khi nung được chỉ ra trên hình 3.27.



Hình 3.27. Giản đồ TG – DTA của sản phẩm trung gian trước nung

Trên giản đồ TG-DTA trên hình 3.27 xuất hiện pic thu nhiệt nhỏ ở khoảng 150°C được quy cho quá trình phân hủy một phần của hydroxit cacbonat kẽm, trong khoảng nhiệt độ từ 200 - 250°C với sự mất 5% khối lượng xuất hiện 1 vai pic nhỏ và 1 pic thu nhiệt được quy cho sự chuyển pha của nhôm hidroxit và trong khoảng 250-350°C ứng với sự giảm mạnh khối lượng mẫu (giảm trên 20% khối lượng) đặc trưng cho sự phân hủy 2ZnCO₃.3Zn(OH)₂ [104]. Khi tăng nhiệt độ lên trên 350°C khối lượng mẫu thay đổi không đáng kể. Vậy nhiệt độ nung thích hợp là 350°C.

3.4. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZnO-Al₂O₃ biến tính bằng chất xúc tiến CuO và Fe₂O₃

3.4.1. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZnO-CuO-Al₂O₃

Như đã giới thiệu ở phần tổng quan, sử dụng vật liệu ZnO-Al₂O₃ trong quá trình xử lý loại bỏ các hợp chất lưu huỳnh có một hạn chế nhỏ là ZnO phản ứng chậm với H₂S. Trong khi đó, sử dụng vật liệu hấp thu có pha hoạt tính là hỗn hợp CuO-ZnO để hấp thu H₂S có thể khắc phục được hạn chế này do tốc độ hấp thu H₂S trên CuO nhanh hơn so với ZnO, trong khoảng nhiệt độ từ 200-600°C. Điều này được lý giải bởi giá trị khác nhau của hằng số Kp của hai phản ứng hấp thu H₂S của ZnO (K_{p1}) và của CuO (K_{p2}), được đưa ra trong bảng 3.10.

Hằng số	Nhiệt độ, ⁰ C				
cân bằng	200	300	400	500	600
K _{p1}	$1,1.10^{6}$	6,5. 10 ⁴	9,1. 10 ³	$2,1.10^3$	7,1. 10^2
K _{p2}	1,4.10 ¹³	7,8. 10 ¹⁰	2,3. 10 ⁹	1,6. 10 ⁹	1,9. 10 ⁷

Bảng 3.10. Hằng số tốc độ hấp thu tại các nhiệt độ khác nhau

Công trình của Ruettinger Wolfgang và cộng sự [79] cũng đã đưa ra một cơ chế phản ứng của hỗn hợp CuO và ZnO. Ở đây, CuO phản ứng nhanh với H₂S trong dòng khí tạo thành CuS, nhưng chỉ xảy ra trên bề mặt của các hạt CuO do CuO chỉ có khả năng hấp thu giới hạn H₂S. Trái lại, ZnO có dung lượng hấp thu H₂S cao hơn CuO do ZnS tạo thành có độ bền nhiệt động cao hơn so với CuS trong các điều kiện làm việc với sự có mặt của hơi nước. Lưu huỳnh được hấp thu trước hết bởi CuO. Sau đó, lưu huỳnh được chuyển sang ZnO để tạo thành ZnS. Sự hấp thu H₂S nhanh của thành phần CuO, kết hợp với dung lượng hấp thu cao và độ bền nhiệt động của thành phần Kẽm, hiệu quả loại bỏ H₂S vì thế được tăng cường.

Hơn nữa, các kết quả đưa ra trong các công trình [8 - 10] đã cho thấy sự kết hợp của oxit kẽm và oxit đồng nâng cao khả năng xử lý triệt để H₂S. Hệ thống loại H₂S bằng cách dẫn khí trực tiếp qua vật liệu có thành phần như trên có thể giảm nồng độ H₂S xuống thấp đến dưới 100ppb, thậm chí có thể thấp hơn 20ppb. Dahao Jiang và cộng sự [84] cũng đã tiến hành thử nghiệm khả năng hấp thu H₂S trên các vật liệu tổ hợp của oxit ba kim loại Cu-Zn-Al. Kết quả cho thấy dung lượng hấp thu H₂S của các vật liệu này là khá cao ngay cả khi tiến hành ở nhiệt độ thấp (trong khoảng từ 4.4 - 25.7 g S/100 g chất hấp thu ở 40°C) và mức độ xử lý đạt được là tới nồng độ H₂S trong khí thải là 0,1 ppm.

Do đó, trong phần này, oxit CuO đã được lựa chọn là chất biến tính thích hợp cho quá trình tổng hợp vật liệu ZnO-Al₂O₃ biến tính.

3.4.1.1. Khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng chất biến tính

Theo nghiên cứu của Ruettinger Wolfgang và cộng sự [79], CuO phản ứng nhanh với H₂S trong dòng khí tạo thành CuS, nhưng chỉ xảy ra trên bề mặt của các hạt CuO do CuO chỉ có khả năng hấp thu giới hạn H₂S. Hơn nữa, trong điều kiện làm việc của các chất hấp thu ở đây thường có mặt hơi nước, ZnS tạo ra có độ bền nhiệt động cao hơn nhiều so với CuS. Do đó, hàm lượng của ZnO trong pha hoạt tính sẽ không thấp hơn 50%, và tốt nhất là trong khoảng từ 90 – 99% (khối lượng).

Kết quả đặc trưng cấu trúc của mẫu vật liệu ZnO-Al₂O₃ biến tính bởi CuO, bằng phương pháp đồng kết tủa được đưa ra trên giản đồ hình 3.28.





Giản đồ XRD của mẫu vật liệu ZnO-Al₂O₃ biến tính bởi CuO thu được có các píc với cường độ rất mạnh tại các góc 2 θ bằng 31,8°, 34,4°, 36,3° đặc trưng cho cấu trúc lục giác của pha tinh thể wurtzite của ZnO. Bên cạnh đó, xuất hiện píc nhiễu xạ với cường độ mạnh tại góc 2 θ = 35,5°, ứng với cấu trúc monoclinic của CuO. Không tìm thấy píc đặc trưng cho sự có mặt của pha tinh thể của Al₂O₃. Điều này được quy cho trạng thái tồn tại vô định hình của Al₂O₃ trong sản phẩm thu được [13]. Ngoài ra, đường nền của phổ thấp chứng tỏ sản phẩm có độ tinh thể cao.

Bảng 3.11 đưa ra kết quả đo diện tích bề mặt riêng của các mẫu ZnO-Al₂O₃ biến tính bởi CuO. Các kết quả trên bảng 3.11 cho thấy các mẫu vật liệu biến tính CuO-ZnO-Al₂O₃ đều có diện tích bề mặt riêng lớn và không khác nhau nhiều khi thay đổi hàm lượng của CuO. Điều này là hoàn toàn phù hợp với các kết quả trong tài liệu [84].

Ký hiệu mẫu	Hàm lượng CuO, (% kl)	S_{BET} , (m^2/g)
CT-CZA-01	4,3	84,2
CT-CZA-03	5,6	84,9
CT-CZA-04	8,2	85,1
CT-CZA-05	11,3	89,4
CT-CZA-06	15,0	89,3
CT-CZA-07	22,5	85,2

Bảng 3.11. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu ZnO-Al₂O₃ biến tính CuO

Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng CuO đến hiệu quả xử lý lưu huỳnh của vật liệu ZnO-Al₂O₃ biến tính bởi CuO được thể hiện trên hình 3.29. Các thực nghiệm được tiến hành trong thời gian hấp thu ngắn (1h) nhằm đánh giá sự khác nhau về tốc độ hấp thu ban đầu của các mẫu có hàm lượng CuO khác nhau.

Kết quả trên hình 3.29 cho thấy, khi thêm CuO với lượng nhỏ vào mẫu (4,3%), khả năng hấp thu H₂S của mẫu tăng lên đáng kể, thể hiện qua hàm hàm lượng S trong mẫu sau 1h hấp thu tăng từ 20 % lên 24% (trong điều kiện nồng độ H₂S dư, có nghĩa là tốc độ hấp thu không bị hạn chế bởi nồng độ H₂S). Tăng hàm lượng CuO, hàm lượng S trong mẫu sau 1h hấp thu tăng thu tăng lên và khi hàm lượng CuO đạt giá trị khoảng 10 - 12% (11,3%, theo tính toán) sự tăng hàm lượng S trong mẫu sau hấp thu có xu hướng chậm lại và sau đó hầu như không tăng. Các kết quả này

hoàn toàn phù hợp với các kết quả công bố bởi Cadena và các cộng sự [60]. Theo đó, phản ứng:

$$CuO + H_2S \rightarrow CuS + H_2O$$

xảy ra với tốc độ nhanh hơn phản ứng :

$$ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O$$

 $CuS + ZnO \rightarrow ZnS + CuO$

Sau đó:

Như vậy, CuO là chất "lưu giữ tạm thời" lưu huỳnh S^{2-} trước khi phản ứng với ZnO.



Hình 3.29. Ảnh hưởng của tỷ lệ CuO-ZnO-Al₂O₃ đến khả năng hấp thu hợp chất lưu huỳnh của vật liệu ở nhiệt độ phòng

Tuy nhiên, khi hàm lượng CuO quá cao tức là lượng CuS tạo ra nhiều, chỉ có một phần CuS có khả năng phản ứng nhanh với ZnO nên phần CuS chưa kịp phản ứng với ZnO đã bị phân hủy tạo thành H_2S quay lại dòng khí (vì dạng CuS kém bền). Điều này đã làm hạn chế khả năng tạo thành ZnS trong vật liệu, làm giảm hiệu quả của quá trình xử lý H_2S .

Hình 3.30 đưa ra ảnh TEM của mẫu vật liệu CuO-ZnO-Al₂O₃với hàm lượng CuO bằng 11,3% theo tính toán.



Hình 3.30. Ảnh TEM của mẫu vật liệu CuO(11,3%kl)-ZnO-Al₂O₃

Ånh TEM trên hình 3.30 cho thấy các chất biến tính được phân tán đồng đều trong pha hoạt tính chính ZnO và không hề co cụm lại với nhau. Hình thái chủ yếu trong mẫu là các hạt nano ZnO hình cầu, với kích thước dưới 10 nm, kết lại với nhau thành các tấm mỏng, xốp.

Để đánh giá mức độ trùng lặp giữa các hàm lượng các oxit theo tính toán và thực tế, phép phân tích nguyên tố đã được thực hiện (bảng 3.13). Kết quả phân tích cho thấy mẫu có thành phần CuO 11,51%; Al_2O_3 9,79%, phần còn lại là ZnO 78,65%. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với số liệu tính toán lý thuyết.

Thành phần	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃
Hàm lượng tính toán, %	11,3	78,7	10
Hàm lượng thực tế, %	11,51	78,65	9,79

Bảng 3.13. Thành phần của mẫu ZnO/Al₂O₃ biến tính

Như vậy, có thể thấy rằng, quá trình đồng kết tủa các ion kim loại diễn ra khá triệt để và hầu như không bị tổn thất nguyên tố thành phần.

3.4.1.2. Khảo sát sự ảnh hưởng của phương pháp đưa chất biến tính vào vật liệu

Phương pháp đưa chất biến tính vào vật liệu sẽ quyết định đến sự phân tán của các oxit trong sản phẩm cuối cùng. Hai phương pháp tổng hợp vật liệu được tiến hành ở đây là:

- Phương pháp 1: Đồng kết tủa các ion kim loại;

Phương pháp 2: Kết tủa nhiều bậc (multi-precipitation), đồng kết tủa các ion Cu²⁺, Zn²⁺ và kết tủa riêng rẽ ion Al³⁺, sau đó, trộn các kết tủa lại và già hóa cùng nhau.

Diện tích bề mặt riêng của $ZnO-Al_2O_3$ và hỗn hợp CuO-ZnO-Al_2O_3 được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa đi từ 3 dung dịch muối nitrat và bằng phương pháp kết tủa nhiều bậc được đưa ra trong bảng 3.14.

Các kết quả trong bảng 3.14 cho thấy, các mẫu ZnO-Al₂O₃ biến tính CuO theo cả hai phương pháp đều có diện tích bề mặt riêng lớn và tăng nhanh khi tăng thời gian già hóa.

Với việc biến tính bằng phương pháp thứ nhất, khi tăng thời gian già hóa từ 0h - 2h, diện tích bề mặt riêng tăng từ 54,7 đến 71,4 m²/g, và có thể đạt trên 89 m²/g với thời gian già hóa 3h. Sau 3h, diện tích bề mặt riêng tăng không đáng kể. Điều đó có nghĩa là sau thời gian già hóa 3h, cấu trúc của cacbonat của đồng, kẽm và nhôm đã đạt đến trạng thái ổn định. Vậy có thể thấy thời gian già hóa thích hợp là 3h.

So sánh diện tích bề mặt riêng của hai mẫu già hóa 3h là CT-CZA-05và mẫu chưa biến tính ZnO- A_2O_3 cho thấy việc thêm CuO vào cũng làm tăng nhẹ diện tích bề mặt riêng của vật liệu thu được từ 83,9 m²/g (đối với mẫu chưa biến tính) đến 89,4 m²/g (đối với mẫu biến tính).

Loại	mẫu	Phương pháp điều chế	$S_{BET}(m^2/g)$
Không có	$7n0-Al_{10}$	Kết tủa - Già hóa 3h - Lọc rửa -	83.9
CuO	2110-711203	Sấy- Nung	05,7
	CT-CZA-05	Kết tủa - già hóa 3h - Lọc rửa - Sấy-	89.4
Biến tính		Nung	0,1
bằng CuO	CT-CZA-08	Kết tủa - Già hóa 0h - Lọc rửa - Sấy	54 7
		- Nung	5 1,7

Bảng 3.14. Ảnh hưởng của phương pháp điều chế đến S_{BET}

CT-CZA-09	Kết tủa - Già hóa 1h - Trộn- Lọc rửa - Sấy - Nung	62,5
CT-CZA-10	Kết tủa - Già hóa 2h- Trộn- Lọc rửa - Sấy - Nung	71,4
CT-CZA-11	Kết tủa - Già hóa 4h- Lọc rửa - Sấy- Nung	92,1
CT-CZA-12	Kết tủa- Trộn các cacbonat - Già hóa 1h- Lọc rửa- Sấy- Nung	68,1
CT-CZA-13	Kết tủa- Trộn các cacbonat - Già hóa 2h- Lọc rửa- Sấy- Nung	83,8
CT-CZA-14	Kết tủa- Trộn các cacbonat - Già hóa 3h- Lọc rửa- Sấy- Nung	99,4

Các mẫu được điều chế bằng phương phápthứ hai là CT-CZA-12, CT-CZA-13, CT-CZA-14. Các kết quả đo diện tích bề mặt riêng của các mẫu được đưa ra trong bảng 3.14 đã cho thấy, biến tính bằng phương pháp thứ hai giúp cải thiện diện tích bề mặt riêng của các mẫu vật liệu thu được theo phương pháp thứ nhất, cụ thể, ứng với thời gian già hóa 3h, diện tích bề mặt riêng của mẫu CT–CZA-14 biến tính theo phương pháp thứ hai tăng 9,6 m²/g so với mẫu CT–CZA–05 biến tính bằng phương pháp thứ nhất.

Điều này đã được giải thích bởi Dahao Jiang và cộng sự [84]. Theo Dahao Jiang, các đặc tính của vật liệu tạo ra phụ thuộc vào mức độ phân tán của các pha oxit kim loại. Cách thức tiến hành phương pháp kết tủa sẽ ảnh hưởng đến sự phân tán của các pha hydroxycarbonat trong nhau và sự phân tán của các oxit trong sản phẩm cuối cùng. Việc tách quá trình kết tủa thành hai giai đoạn giúp cho các ion kim loại thay thế dễ dàng và chính xác trong các mạng tinh thể của nhau. Sự kết tủa đồng thời của các ion Zn^{2+} và Cu^{2+} đã tạo thuận lợi cho sự xâm nhập của đồng

trong mạng tinh thể của ZnO tạo ra các cấu trúc của pha tinh thể micro, Cu^{2+} và Cu^+ sẽ lần lượt thay thế cho Zn^{2+} trong mạng tinh thể của ZnO. Sau đó, các ion Al^{3+} sẽ được phân tán vào hệ, thay thế cho các ion Zn^{2+} và Cu^{2+} trong các hydroxycacbonat trung gian và khi quá trình nung xảy ra, Al^{3+} lần lượt xâm nhập vào trong các hốc trống bát diện và tứ diện trong mạng tinh thể của ZnO hoặc CuO do có bán kính ion nhỏ hơn [13, 106]. Do đó, sự phân bố của các oxit trong vật liệu tổng hợp theo phương pháp kết tủa nhiều bậc tốt hơn so với phương pháp đồng kết tủa.

Mặt khác, sự phân tán tốt của nhôm trong mẫu giúp ngăn cản quá trình kết tụ và phát triển của các hạt ZnO và CuO, dẫn tới kích thước tinh thể của ZnO và CuO giảm [107], do đó, diện tích bề mặt riêng và khả năng hấp thu lưu huỳnh của mẫu vật liệu biến tính bằng phương pháp kết tủa nhiều bậc cao hơn.

Tuy nhiên, xét về cách thức tiến hành quá trình tổng hợp vật liệu thì phương pháp đồng kết tủa đơn giản hơn so với phương pháp kết tủa nhiều bậc, nên lựa chọn phương pháp đồng kết tủa để tổng hợp vật liệu biến tính CuO-ZnO-Al₂O₃.

Như vậy, về mặt khoa học có thể thấy rằng, có thể tổng hợp được vật liệu ZnO-Al₂O₃ biến tính bằng CuO, có hiệu quả trong việc xử lý H₂S. Tuy nhiên, xét về khía cạnh thực tiễn, hiện tại ở Việt Nam, các vật liệu tiên tiến như trên vẫn chưa được ứng dụng. Vì vậy, để đáp ứng yêu cầu đặt ra, chúng tôi sẽ không nghiên cứu triển khai ở qui mô lớn qui trình tổng hợp vật liệu CuO-Al₂O₃ mà chỉ tập trung nghiên cứu triển khai các vật liệu tiên tiến trên cơ sở ZnO-Al₂O₃.

3.4.2. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZnO-Fe₂O₃-Al₂O₃

3.4.2.1. Tổng hợp vật liệu Fe₂O₃-ZnO nano/ZnOmicro

Cấu trúc tinh thể của các vật liệu Fe_2O_3 và micro-nano ZnO (FZ nano/ZnOTM) được trình bày trong hình 3.31.



Hình 3.31. XRD của vật liệu trên cơ sở Fe₂O₃ (4%kl) và micro-nano ZnO Hình 3.33 trình bày cấu trúc tế vi của vật liệu hấp thu tổ hợp trên cơ sở Fe₂O₃ và micro-nano ZnO.



Hình 3.33. Ảnh SEM của vật liệu trên cơ sở Fe_2O_3 và micro-nano ZnO với các tỉ lệ Fe_2O_3 nano/ZnO nano/ZnO TM (%): (a) 1/14/85; (b) 4/11/85; (c) 8/7/85.

So sánh với hình thái vật liệu ZnO thương mại và tổ hợp micro-nano ZnO trong hình 3.33 có thể nhận thấy sự khác biệt rõ rệt về độ phân tán của các tiểu phân oxit kim loại đối với các mẫu vật liệu khác nhau. Cụ thể, đối với mẫu vật liệu ZnO nano mang trên ZnO thương mại, các nano ZnO không được phân tán trên bề mặt ZnO thương mại mà được tạo thành ở dạng tấm xốp, mỏng, biệt lập; với mẫu của sắt và kẽm nano mang trên ZnO thương mại, trong khi phần lớn vẫn kết

tụ thành các đám biệt lập, chứng tỏ, khả năng bám dính của các hạt nano ZnO đã ít nhiều được cải thiện nhờ sự có mặt của nano oxit sắt có trong mẫu vật liệu. Đối với trường hợp hàm lượng sắt 1%, các hạt nano và ZnO thương mại không phân tán kém, cả hai trường hợp hàm lượng sắt 1% và 8%, các nano có xu hướng co cụm thành các tấm hoặc thành dạng bông hoa.

Diện tích bề mặt riêng của các mẫu vật liệu được trình bày trong bảng 3.15. Kết quả trên bảng 3.15 cho thấy, việc đưa tổ hợp các nano oxit kim loại sắt và kẽm với các tỉ lệ khối lượng khác nhau lên trên bề mặt ZnO thương mại đều không cải thiện đáng kể diện tích bề mặt riêng của vật liệu ZnO thương mại.

Bảng 3.15. Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) và dung lượng hấp thu cực đại của vật liệu

Vật liệu	Tỉ lệ $F/Z/ZnO_{TM}$ (%)	$S_{BET}, m^2/g$
ZnO thương mại	-	9,8
Micro-nano ZnO	0/15/85	13,2
	1/14/85	16,0
FZ-nano/ZnO _{TM}	4/11/85	15,4
	8/7/85	15,3

3.4.2.2. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu hấp thu tổ hợp Fe_2O_3 -ZnO nano-micro biến tính với Al_2O_3 và CuO.

a) Nghiên cứu lựa chọn chất biến tính thích hợp

Hình 3.34 trình bày cấu trúc tế vi của vật liệu hấp thu tổ hợp trên cơ sở Fe_2O_3 và composit micro-nano ZnO biến tính bởi các chất xúc tiến γ -Al₂O₃ và CuO với hàm lượng 4% khối lượng. Kết quả trrên hình 3.34 cho thấy, với hai chất biến tính khác nhau là CuO và γ -Al₂O₃, các hạt nano oxit kim loại đã được phân tán tương đối đồng đều trên bề mặt các hạt ZnO thương mại. Bên cạnh đó, mẫu biến tính bằng Al₂O₃ cho thấy sự xuất hiện của một lượng nhỏ tấm mỏng, xốp, tồn tại biệt lập khỏi các hạt, được quy cho là sự kết tụ của các nano oxit kim loại Al, Zn và Fe. Tuy nhiên, kết quả phân tích về diện tích bề mặt riêng của các mẫu biến tính (bảng 3.16) lại cho thấy việc biến tính bằng γ -Al₂O₃ giúp tăng cường diện tích bề mặt riêng của mẫu vật liệu trong khi biến tính bằng CuO không cho thấy sự thay đổi đáng kể nào. Có thể giải thích điều này là do γ -Al₂O₃ có diện tích bề mặt riêng lớn, thường lớn hơn 300 m²/g, trong khi các nano CuO có diện tích bề mặt riêng chỉ khoảng 70 m²/g [47].



Hình 3.34. Ảnh SEM của vật liệu hấp thu tổ hợp trên cơ sở Fe₂O₃ và composit micro-nano ZnO biến tính bởi (a, b) CuO (4%kl); (c, d) γ-Al₂O₃ (4%kl). Bảng 3.16. Ảnh hưởng của chất biến tính đến diện tích bề mặt riêng của vật liệu hấp thu tổ hợp trên cơ sở Fe₂O₃ và composit micro-nano ZnO

STT	Mẫu vật liệu	$S_{BET}, m^2/g$
1	Mẫu chưa biến tính	15
2	Biến tính bằng 4% CuO	18
3	Biến tính bằng 4% γ-Al ₂ O ₃	46
Kết quả đánh giá khả năng hấp thu H_2S (thời gian hấp thu 2h) của các mẫu trước và sau khi biến tính được trình bày trong hình 3.35.



Hình 3.35. Ảnh hưởng của loại chất biến tính đến khả năng hấp thu H_2S của vật liệu, với thời gian hấp thu 2h ở nhiệt độ phòng

Kết quả trên hình 3.35 cho thấy, khi biến tính bằng CuO, dung lượng hấp thu của vật liệu (sau 2h) tăng lên 2% so với trước biến tính, trong khi đó, việc biến tính bằng γ -Al₂O₃ lại dẫn đến giảm nhẹ dung lượng hấp thu lưu huỳnh của vật liệu. Kết quả này phù hợp với kết quả nghiến cứu của Jiang và cộng sự [54] khi chế tạo vật liệu hấp thu H₂S trên cơ sở ZnO biến tính với Al₂O₃ hoặc CuO, diện tích bề mặt riêng của vật liệu hấp thu trên cơ sở ZnO và Al₂O₃ cao hơn nhưng dung lượng hấp thu lưu huỳnh lại thấp hơn so với vật liệu hấp thu trên cơ sở CuO và ZnO. Điều này có thể được giải thích là do CuO ở dạng nano có khả năng phản úng với H₂S rất nhanh tạo thành CuS, trong khi đó γ -Al₂O₃ không phản ứng với H₂S mả chỉ đóng vai trò giúp làm tăng cường sự phân tán của Fe₂O₃ va ZnO [54]. Kết quả này cũng chứng tỏ, diện tích bề mặt riêng không phải là yếu tố quyết định đến dung lượng hấp thu H₂S của vật liệu, mà bản chất của chất biến tính mới là yếu tố quyết định.

Như vậy, CuO được lựa chọn là chất biến tính cho vật liệu Fe_2O_3 /nanomicro ZnO, được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

b. Khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng chất biến tính

Kết quả về ảnh hưởng của hàm lượng CuO đến dung lượng hấp thu lưu huỳnh cực đại của vật liệu nano-micro ZnO biến tính với Fe_2O_3 và CuO (kí hiệu là CFZnano/micro) được trình bày trong hình 3.36.





Kết quả cho thấy, khi tăng hàm lượng CuO trong khoảng từ 1% đến 4% kl, dung lượng hấp thu lưu huỳnh cực đại của vật liệu có xu hướng tăng lên và đạt cực đại (17,5g S/100g vật liệu) khi được biến tính với 4% CuO. Tăng tiếp hàm lượng của CuO lên 5%, dung lượng hấp thu lưu huỳnh của vật liệu gần như không tăng theo, đạt 17,4g S/100g vật liệu. Theo kết quả nghiên cứu của K.Polychronopoulou và cộng sự [44], việc có mặt các nano CuO, Fe₂O₃ và ZnO có thể tạo ra các nhóm oxi dễ bị khử bởi H₂S trên bề mặt hạt oxit, điều nay đồng nghĩa sunfua kim loại được tạo ra một cách dễ dàng hơn, khiến dung lượng hấp thu H₂S tăng lên. CuO đóng vai trò là chất vận chuyển S²⁻ đến ZnO tạo thành ZnS bền nhiệt động [108]. Khi tăng hàm lượng CuO lên, số tâm hoạt động CuO cũng tăng lên dẫn đến tăng hiệu suất tạo thành ZnS. Tuy nhiên, khi tăng CuO đến hàm lượng 5% kl có thể dẫn đến sự kết tụ các hạt nano CuO làm giảm tốc độ tương tác của CuO với S^{2-} , do đó, dung lượng hấp thu của vật liệu không được cải thiện. Như vậy, hàm lượng chất biến tính CuO thích hợp được lựa chọn là 4% kl.

c. Khảo sát sự ảnh hưởng của phương pháp đưa chất biến tính vào vật liệu

Trong nội dung này, hai phương pháp biến tính khác nhau đã được khảo sát là phương pháp đồng kết tủa trên ZnO micro (gọi tắt là đồng kết tủa) và phương pháp tẩm muối trên ZnO micro (gọi tắt là phương pháp tẩm). Ảnh hưởng của phương pháp biến tính đến khả năng hấp thu lưu huỳnh của vật liệu được thể hiện trên hình 3.37.





Từ đồ thị cho thấy, với các hàm lượng khác nhau của CuO, vật liệu biến tính bằng phương pháp ngâm tẩm có dung lượng hấp thu thấp hơn so với phương pháp đồng kết tủa. Có thể giải thích điều này là do bằng phương pháp đồng kết tủaa, các dung dịch muối của Zn, Fe va Cu được trộn với nhau và kết tủa đồng thời, vừa giúp giảm thiểu quá trình kết tụ hạt cùng loại do sự cản trở của hạt khác loại, đồng thời các nano oxit sắt, kẽm và đồng được phân tán đồng đều vào nhau hơn so với phương pháp tẩm, nhờ đó phát huy được hiệu ứng hiệp trợ của các nano oxit kim loại. Ngoài ra, tỷ lệ của các nano oxit kim loại có thể được điều khiển dễ dàng theo phương pháp đồng kết tủa.

Như vậy, phương pháp đồng kết tủa vẫn là phương pháp biến tính hiệu quả hơn so với phương pháp ngâm tẩm trong trường hợp biến tính cho vật liệu của nano-micro ZnO và nano Fe_2O_3 dùng cho mục đích hấp thu H₂S ở nhiệt độ thấp.

3.4.2.3. Đánh giá các đặc tính hóa lý và khả năng xử lý H_2S của vật liệu CuO-Fe₂O₃-ZnOnano/ZnOmicro thành phẩm

Cấu trúc tinh thể của các vật liệu hấp thu trên cơ sở tổ hợp ôxit kim loại được trình bày trong hình 3.38.



Hình 3.8: Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu:

a- ZnO micro;

- b-15%ZnOnano/85% ZnO micro;
- c- (4% Fe₂O₃+11% ZnO)nano/85% ZnO micro;
- d- (4%CuO+4%Fe₂O₃+7%ZnO)nano/85%ZnO micro

Kết quả trên hình 3.38 cho thấy các mẫu ZnO micro và mẫu tổ hợp nanomicro có giản đồ XRD gần giống nhau và trùng với phổ chuẩn của ZnO (Joint Committee on Powder Diffraction Standards_ JCPDS_Card No. 36-1451). Theo đó, các giá trị hằng số mạng a, c lần lượt là 3,24Å và 5,21Å, tỉ số c/a = 1,608. Ngoài ra, đường nền phổ thấp chứng tỏ sản phẩm thu được có độ tinh khiết cao.

Kết quả đặc trưng tính chất cấu trúc tế vi của các vật liệu bằng phương pháp TEM được trunh bày trên hình 3.39.



Hình 3.39. Ánh SEM của các vật liệu khác nhau: a- ZnO micro; b- 15% ZnO nano/85% ZnO micro; c- (4% Fe₂O₃+11% ZnO)nano/85% ZnO micro; d- (4%CuO+4%Fe₂O₃+7%ZnO) nano/85%ZnO micro

Có thể nhận thấy sự khác biệt rõ rệt về độ phân tán của các tiểu phân oxit kim loai đối với các mẫu vật liệu khác nhau. Cụ thể, đối với mẫu vật liệu ZnO nano mang trên ZnO micro, các ZnO nano không được phân tán trên bề mặt ZnO micro mà được tạo thành ở dạng tấm xốp, mỏng, biệt lập; với mẫu của sắt và kẽm nano mang trên ZnO micro, một lượng nhỏ các hạt nano đã được phân tán trên bề mặt hạt ZnO micro, trong khi phần lớn vẫn kết tụ thành các đám biệt lập, chứng tỏ khả năng bám dính của các hạt nano ZnO đã ít nhiều được cải thiện nhờ sự có mặt của nano oxit sắt có trong mẫu vật liệu. Mẫu trên cơ sở tổ hợp của các nano oxit Cu, Fe và Zn mang trên ZnO micro có mức độ phân tán đồng đều của các hạt nano trên bề mặt micro, không quan sát thấy các nano hình thành biệt lập, cho thấy hiệu quả cua các nano oxit sắt và đồng trong việc hỗ trợ phân tán cho các hạt nano oxit kẽm trên bề mặt ZnO micro. Hình 3.40 trình bày kết quả phân tích thành phần mẫu vật liệu (4%CuO+4%Fe₂O₃+7%ZnO) nano/85%ZnO micro bằng phương



pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX).

Hình 3.40. Phổ EDX của mẫu (4%CuO+4%Fe₂O₃+7%ZnO) nano/85%ZnO micro

Bảng 3.17. Thành phần của mẫu (4%CuO+4%Fe₂O₃+7%ZnO)nano/85%ZnO micro phân tích bằng phương pháp AAS.

STT	Thành phần	Theo lý thuyết, %kl	Theo thực tế, %kl
1	ZnO	92,0%	92,0%
2	Fe ₂ O ₃	4,0%	4,0%
3	CuO	4,0%	3,9%

Kết quả trên giản đồ EDX cho thấy sự xuất hiện của các píc đặc trưng cho sự có mặt của các nguyên tố Zn, O, Cu và Fe trong mẫu vật liệu, không quan sát thấy píc đặc trưng cho sự có mặt của các nguyên tố khác, chứng tỏ vật liệu có độ tinh khiết cao.

Kết quả về thành phần các oxit kim loại trong bảng 3.17 cho thấy vật liệu XT3 có độ tinh khiết cao, đạt 99,9%, trong đó, ZnO chiếm 92,0% khối lượng, Fe_2O_3 chiếm 4,0% khối lượng, CuO chiếm 3,9% khối lượng. Các kết quả phân tích này gần đúng với các tính toán theo lý thuyết, chứng tỏ, quá trình tổng hợp vật liệu là phù hợp.

Diện tích bề mặt riêng và dung lượng hấp thu cực đại của các mẫu vật liệu được trình bày trong bảng 3.18.

Bång 3.18	8. Diện	tích	bê mặ	t riêng	(S _{BET})	và	dung	lượng	hâp	thu	lưu	huỳnh
cực đại cỉ	ia vật li	ệu ở	nhiệt đ	lộ thườ	ng							

STT	Vật liệu	S _{BET} ,	Dung lượng hấp thu cực
		m ² /g	đại, g S/100g vật liệu
1	ZnO micro	9,8	0,59
2	15%ZnOnano/85%ZnOmicro (XT1)	13,2	1,53
3	(4%Fe ₂ O ₃ +11%ZnO)nano/85%ZnO micro (XT2)	15,4	3,1
4	(4%CuO+4%Fe ₂ O ₃ +7%ZnO)nano/85 %ZnO micro (XT3)	19,0	17,36
5	(4%CuO+11%ZnO)nano/85%ZnO micro	16,7	3,08
6	ZnO nano (XT4)	71,0	7,91

Kết quả trên bảng 3.18 cho thấy, mặc dù việc đưa các nano oxit kim loại hoặc tổ hợp các oxit kim loại lên trên bề mặt ZnO micro không cải thiện đáng kể diện tích bề mặt riêng của vật liệu ZnO micro, nhưng giúp tăng cường đáng kể hiệu quả hấp thu H₂S của vật liệu. Cụ thể, ZnO micro có dung lượng hấp thu cực đại thấp nhất, đạt 0,59 gS/100g vật liệu. Khi tẩm đơn lẻ ZnO nano lên trên ZnO micro (XT1), dung lượng hấp thu cực đại của vật liệu thay đổi không đáng kể so với ZnO micro. Khi tẩm lên ZnO micro tổ hợp của ZnO nano với kim loại

chuyển tiếp Cu và Fe (XT2 và XT4), dung lượng hấp thu cực đại của vật liệu có xu hướng được cải thiện rõ hơn (lần lượt đạt 3,1g S/100 g vật liệu và 3,08g S/100 g vật liệu). Khi biến tính ZnO micro bằng tổ hợp của nano oxit kẽm, đồng và sắt, với phần trăm khối lượng lần lượt là 7%, 4%, 4%), vật liệu thu được (XT3) có dung lượng hấp thu cực đại cao nhất, đạt 17,36g S/100g vật liệu, cao hơn hẳn so với vật liệu ZnO micro và vật liệu tẩm nano ZnO đơn lẻ hoặc tổ hợp của nano ZnO với nano CuO hoặc Fe₂O₃. Trong khi đó, vật liệu có chứa 100%ZnO nano có dung lượng hấp thu cực đại không cao, chỉ đạt 7,91 gS/100g vật liệu.

Điều này có thể được giải thích là do hiệu quả của sự kết hợp giữa các nano oxit của Zn, Cu và Fe. Theo nghiên cứu của R. Wolfgang và cộng sự [108], CuO phản ứng rất nhanh với H₂S để tạo thành CuS nhưng phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt các hạt CuO. Trái lại, ZnO tuy phản ứng chậm với H2S nhưng lại có dung lượng hấp thu H₂S cao do sản phẩm tạo thành ZnS dạng khối có độ bền nhiệt động, khó tái sinh hơn. Tương tự như đồng, hợp chất của sắt có thể phản ứng rất nhanh với H₂S ở nhiệt độ thường [109]. Khi các nano oxit Cu, Fe và Zn được phân tán đồng thời trên bề mặt các hạt ZnO micro, H₂S có mặt trong dòng khí, đầu tiên sẽ hấp thu trên CuO và Fe₂O₃, sau đó sunfua được chuyển tới oxit ZnO để hình thành ZnS. Tốc độ hấp thu nhanh H₂S trên oxit sắt và đồng kết hợp với dung lượng hấp thu H₂S lớn của kẽm oxit và độ bền nhiệt động của sản phẩm tạo thành (ZnS) chính là mấu chốt của sự tăng hiệu suất loại bỏ H₂S của vật liệu.

3.5. Nghiên cứu viên hấp thu trên cơ sở nano ZnO

. Như đã trình bày ở phần trên, các phương pháp tổng hợp khác nhau tạo ra các vật liệu ZnO bột có kích thước các tiểu phân khác nhau, từ dạng nano đến micro. Khi tạo viên hấp thu trong công nghiệp, tền chất Zno ban đầu có thể ảnh hưởng đến độ bền xúc tác và khả năng hấp thu của vật liệu. Kết quả khả sát được trình bày trong bảng 3.19.

Loại vật liệu	Độ bền cơ học	$S_{BET} (m^2/g)$	Khả năng hấp thu
	(N/cm)		(% S)
ZnO nano flower	41,5	71,9	51,5
ZnO micro	43,5	10,9	28,8
ZnO nano/ZnO micro	50,0	18,6	40,0
ZnO-Al ₂ O ₃ /ZnO micro	43,6	20,3	32,0

Bảng 3.19. Độ bền cơ học và cấu trúc xốp của vật liệu ZnO dạng viên nén từ các sản phẩm trung gian có hình dạng và kích thước khác nhau

Các số liêu từ bảng 3.19 cho thấy các vật liêu trung gian với hình dang và kích thước tinh thể khác nhau (từ kích thước nano đến kích thước micro) đều có khả năng tạo được viên có độ bền cơ học cao (dao động trong khoảng 41,5 N/cm đến 50,0 N/cm). Tuy nhiên, hình dạng và kích thước sản phẩm trung gian trước khi tạo viên lại ảnh hưởng mạnh đến diện tích bề mặt riêng của viên. Trong đó, vật liệu trung gian ZnO có dạng nano flower cho viên ZnO có diện tích bề mặt riêng cao nhất, cao gấp nhiều lần so với vật liệu đi từ ZnO trung gian có kích thước tinh thể cỡ micro và gấp 3 lần vật liệu hỗn hợp ZnO nano/ZnO micro và ZnO-Al₂O₃/ZnO micro. Đặc biệt, có sự khác biệt manh về khả năng hấp thu hợp chất lựu huỳnh giữa các vật liệu viên được chế tạo từ các bột ZnO có kích thước hạt khác nhau (chênh lệch gần hai lần (51,5 % S so với 28,8 % S) giữa mẫu có kích thước hạt nano flower và mẫu có kích thước hạt micro) và 1,39 lần (40,0% S so với 28,8% S) giữa mẫu có hợp phần hạt nano kết hợp hạt micro và mẫu có kích thước hạt micro). Như vậy, hình dạng và kích thước hạt trung gian ít ảnh hưởng đến độ bền cơ học của viên ZnO nhưng ảnh hưởng manh đến diên tích bề mặt riêng và khả năng hấp thu của viên vật liệu.

3.6. Nghiên cứu phủ vật liệu lên chất nền

3.6.1. Nghiên cứu thành phần của gốm monolit sử dụng

Như đã giới thiệu trong phần tổng quan, gốm monolit được lựa chọn sử dụng làm chất mang tẩm các pha hoạt tính. Gốm sử dụng trong nghiên cứu là cordierit monolith công nghiệp có xuất xứ Trung Quốc, với mật độ kênh 200 cpsi. Thành phần hóa học của loại monolit được đưa ra trên giản đồ EDX trên hình 3.41 và bảng 3.20.



Hình 3.41. Giản đồ EDX của mẫu cordierit monolit Bảng 3.20. Thành phần hóa học của mẫu cordierit

Nguyên tố	Hàm lượng (% kl)
SiO ₂	51,58
Al ₂ O ₃	34,57
MgO	13,67
ZnO	0,02

Các kết quả trong bảng 3.20 cho thấy, thành phần chính của monolit là SiO_2 (51,58%), Al_2O_3 (34,57%), MgO (13,67%), và một lượng nhỏ ZnO (0,02%), gần như ứng đúng với thành phần công thức cordierite (2MgO.5SiO₂.2Al₂O₃). Ngoài

ra, giản đồ EDX cũng cho thấy vật liệu monolit còn chứa một lượng nhỏ các hợp chất của Na, Ca, K, Ti và Fe.

3.6.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp phủ đến tính chất bền cơ học của vật liệu

a. Phủ chất mang trên nền monolit bằng phương pháp nhúng trong sol

Ånh SEM của mẫu monolit trước và sau khi phủ chất mang bằng phương pháp nhúng sol được chỉ ra trên hình 3.42. Ånh trên hình 3.42b cho thấy rõ nét các lớp chất mang bám vào bề mặt nền gốm monnolit không đều, bị bong tróc. Điều này được giả thuyết do hàm lượng sol nhôm thấp và do lượng dung môi H₂O lớn (H₂O~98% kl với tỉ lệ mol H₂O/Al là 100/1), nên quá trình sấy nung, dù đã gia nhiệt từ từ, tạo ra một lượng lớn dung môi thoát nhanh ảnh hưởng đến độ bám dính và đồng đều của lớp phủ. Đây chính là nhược điểm lớn của phương pháp nhúng trong sol khi phủ chất mang trên chất nền monolit [85-89]. Ảnh SEM trên hình 3.42c phóng đại lớp tẩm ở một góc lỗ gốm (h.3.42b) cho thấy lỗ phồng nổ khá rõ đã minh chứng cho giả thiết trên. Hàm lượng bám dính của lớp tẩm chiếm khoảng 5,8% so với khối lượng nền monolith. Để kiểm tra độ bền bám dính của lớp phủ, thực nghiệm rung siêu âm đã được tiến hành. Kết quả cho thấy, sau khi rung siêu âm, lớp phủ bị bong gần như hoàn toàn (giảm đến 95% khối lượng sau khi siêu âm).



Hình 3.42. Ảnh SEM của mẫu monolith trước khi phủ chất mang (a) và sau khi phủ chất mang bằng phương pháp nhúng trong sol (b, c)

b. Phủ nhôm oxit bằng phương pháp nhúng trong hỗn hợp huyền phù và sol

Từ kết quả thu được với phương pháp tẩm bằng sol nhôm, nhằm tăng hàm lượng nhôm trong dung dịch phủ để tăng bề dày lớp phủ cho một lần nhúng, đồng thời giảm hàm lượng nước để khắc phục được hiện tượng nứt vỡ bề mặt và bong tróc lớp phủ do bay hơi nước nhanh trong quá trình xử lý nhiệt, lớp oxit nhôm tẩm lên được thực hiện bằng cách kết hợp sol nhôm với huyền phù boehmit. Ưu điểm của việc sử dụng huyền phù boehmit là hàm lượng nước trong boehmit là khoảng 30%, thấp hơn nhiều so với sử dụng sol nhôm ở trên (H₂O~98% (kl) và hàm lượng nhôm oxit trong dung dịch phủ cũng được tăng lên đáng kể.

Ånh SEM của mẫu sau khi phủ bằng phương pháp nhúng trong hỗn hợp huyền phù và sol được thể hiện trong hình 3.43. Kết quả cho thấy đã thu được lớp phủ khá dầy, chiếm khoảng 11,2% kl sau 3 lần nhúng. Lớp phủ đã tráng tương đối đều trên bề mặt monolit (h.3.43a, b). Tuy nhiên hiện tượng bong tróc một phần vẫn quan sát thấy (h 3.43c). Độ bền của lớp phủ cũng được kiểm tra bằng thực nghiệm rung siêu âm. Kết quả cho thấy, khoảng 50% khối lượng lớp phủ đã bị bong ra khỏi khối chất nền monolit.



Hình 3.43. Ảnh SEM của mẫu monolit phủ chất mang bằng phương pháp nhúng trong hỗn hợp huyền phù và sol

Như vậy, với lượng dung môi thấp, hiện tượng phồng rộp đã không còn quan sát thấy. Tuy nhiên hiện tượng bong tróc vẫn chưa được khắc phục hoàn toàn, độ dày lớp tẩm và khả năng bám dính chưa cao.

c. Phủ chất mang trên nền monolit bằng phương pháp nhúng trong huyền phù

Để cải thiện khả năng bám dính và độ dày lớp phủ, phương pháp nhúng monolit hoàn toàn trong dung dịch huyền phù đã được thực hiện. Ở đây, chất kết dính hữu cơ đã được sử dụng thay vì dùng sol nhôm. Hình 3.44 giới thiệu ảnh SEM thu được sau khi phủ và xử lý nhiệt. Kết quả cho thấy, một lớp phủ khá dày, trải đều và chắc chắn trên thành monolit, không có hiện tượng nứt bề mặt lớp phủ. Bề dày của lớp chất mang lên vào khoảng 150 µm, lớn hơn rất nhiều so với bề dày của lớp chất mang phủ theo phương pháp nhúng trong sol. Sau 3 lần nhúng, hàm lượng lớp chất mang oxit nhôm được phủ đã đạt 21,4% khối lượng.



Hình 3.44. Ảnh SEM của mẫu monolith phủ γ-Al₂O₃ bằng phương pháp nhúng trong huyền phù

Độ bền bám dính của lớp phủ cũng được kiểm tra bằng rung siêu âm. Kết quả cho thấy lớp phủ sau khi rung siêu âm chỉ bị mất khoảng 8% khối lượng so với trước đó. Điều này minh chứng rõ nét thêm qua ảnh SEM (hình 3.45) của mẫu tẩm trước và sau khi rung siêu âm. Có thể thấy, lớp phủ trước và sau khi rung siêu âm gần như không có gì thay đổi cả về độ dày cũng như bề mặt xốp của lớp phủ.



Hình 3.45. Ảnh SEM tại các độ phóng đại khác nhau của mẫu monolit phủ γ-Al₂O₃ bằng cách nhúng trong huyền phù sau khi rung siêu âm

Như vậy với hàm lượng nhôm lớn trong huyền phù, lớp tẩm thu được đã khá dày và trải đều trong các lỗ ống của gốm monolith. Các hiện tượng bong tróc không còn có thể do đặc tính của chất kết dính hữu cơ đã thay đổi sức săng bề mặt, độ nhớt, do đó cải thiện đáng kể khả năng tiếp xúc của huyền phù với nền gốm và từ đó cải thiện độ bám dính của lớn tẩm thu được sau khi xử lý nhiệt.

Để đánh giá sâu hơn tính chất hình thái của lớp phủ, ảnh SEM của bề mặt monolith trước và sau khi phủ chất mang theo phương pháp nhúng trong huyền phù ở độ phóng đại lớn hơn được đưa trong hình 3.46.





Hình 3.46. Ảnh SEM của bề mặt mẫu monolit trước (a) và sau khi phủ chất mang (b) bằng phương pháp nhúng trong huyền phù

So với bề mặt monolit trước khi phủ (hình 3.42a) có thể thấy rằng, sau khi phủ bằng phương pháp nhúng trong huyền phù, trên bề mặt monolit xuất hiện một

lớp phủ xốp của oxit nhôm. Đặc tính xốp này của lớp phủ sẽ cho phép phân tán rất hiệu quả lớp hoạt tính cũng như cho quá trình xử lý khí sau này (hình 3.46b).

Như vậy có thể kết luận rằng phương pháp nhúng huyền phù cho kết quả tốt nhất với việc tẩm lớp oxit nhôm xốp lên bề mặt monolit. Do đó, phương pháp này sẽ được lựa chọn để phủ lớp chất mang γ -Al₂O₃ trên nền monolit ở các thực nghiệm tiếp theo.

3.6.3. Khảo sát quá trình phủ vật liệu hấp thu trên cơ sở ZnO trên nền γ -Al₂O₃/Monolit.

3.6.3.1. Khảo sát quá trình phủ "đơn lớp" oxit ZnO

Sau khi đã chế tạo được vật liệu có cấu tạo gồm chất mang γ -Al₂O₃ phủ trên nền monolit, tiến hành phân tán pha hoat tính ZnO lên bề mặt chất mang γ -Al₂O₃ bằng phương pháp tẩm bằng muối kẽm rồi xử lý nhiệt. Thuật ngữ "đơn lớp" ở đây hàm ý là quá trình phủ phải đảm bảo ZnO được phân tán đồng đều với kích thước hạt nhỏ trên chất mang γ -Al₂O₃ đã được phủ lên chất nền. Thông thường, có hai cách tẩm muối lên chất mang là tẩm khô và tẩm ướt. Tẩm khô là quá trình mà ở đó, một lượng muối xác định được hòa tan trong một lượng dung môi phù hợp (thường là nước) đúng bằng thể tích lỗ xốp của vật liệu mang. Vật liệu mang được xử lý trong chân không để tách không khí khỏi các lỗ xốp, sau đó, dung dịch muối được đưa vào tiếp xúc với chất mang. Do thể tích dung dịch đúng bằng thể tích lỗ xốp nên toàn bô lượng dung dịch sẽ chui và trong mao quản và bề ngoài của mẫu vẫn có vẻ "khô". Tuy nhiên, trên thực tế, với lượng dung dịch sử dụng là quá ít, các muối rất khó bị hòa tan hoàn toàn nên lượng dung dịch sử dụng thường cao hơn so với lý thuyết và quá trình không hoàn toàn còn là quá trình tẩm "khô". Quá trình tẩm ướt là quá trình trong đó, chất mang được phân tán huyền phù trong dung dịch chứa muối kim loại cần mang. Quá trình thường diễn ra ở nhiệt độ thấp, có khuẩy, trong vài giờ. Tiến hành lọc, tách chất mang khỏi dung dịch muối rồi sấy khô. Tùy tình hình, có thể tiến hành lặp lại quá trình tẩm nhiều lần để tặng hàm lượng kim

loại mang trên chất mang. Trong cả hai phương pháp trên, kỹ thuật xử lý nhiệt có ảnh hưởng lớn đến sự phân tán của pha hoạt tính trên chất mang. Thường thì quá trình sấy khô được tiến hành ở nhiệt độ môi trường, qua đêm và quá trình nung được tiến hành với tốc độ gia nhiệt từ từ, khoảng 0,5 ⁰C/phút. Trong trường hợp cụ thể của đề tài này, do chất nền đã được định hình (khung gốm tổ ong) chứ không phải ở dạng bột nên việc áp dụng quá trình tẩm khô là không thể. Vì vậy, phương pháp tẩm ướt đã được lựa chọn. Ngoài ra, việc sử dụng khuấy trong trường hợp này là không phù hợp. Vì vậy, giải pháp ngâm vật liệu gốm đã được tẩm chất mang vào dung dịch muối kẽm đã được lựa chọn.

Các kết quả khảo sát ảnh hưởng của cách tẩm đến hàm lượng ZnO sau mỗi lần tẩm được trình bày trong bảng 3.21 và bảng 3.22.

STT	Mâu	Số lần tẩm	Lượng ZnO đa được phân tán (% kl) ^(*)
1	M1	1	0,025
2	M2	2	0,050
3	M3	3	0,062
4	M4	4	0,075
5	M5	5	0,087
6	M6	6	0,087

Bảng 3.21. Hàm lượng ZnO sau mỗi lần tẩm theo cách thứ nhất

^(*) Lượng ZnO đã được phân tán được tính bằng hiệu giữa lượng ZnO đo được và lượng ZnO có sẵn trong chất nền monolith

Các kết quả trong bảng 3.21 cho thấy, đối với cách thứ nhất, sau lần nhúng đầu tiên hàm lượng ZnO mang trên v ật liệu đạt được 0,025% khối lượng (so với khối monolith). Sau lần nhúng thứ hai, lượng ZnO trên monolith tăng lên khá nhiều (0,050%). Tăng số lần nhúng, hàm lượng ZnO tăng lên nhưng mức độ tăng không nhiều. Đến lần nhúng thứ sáu thì hàm lượng ZnO không tăng lên nữa . Điều này có thể được giải thích là trong những lần nhúng đầu tiên, dung lượng hấp phụ của chất

mang γ -Al₂O₃ chưa bị bão hòa nên Zn(NO₃)₂ có thể dễ dàng hấp phụ trên bề mặt của chất mang. Tăng số lần nhúng, lượng Zn(NO₃)₂ hấp phụ trên γ -Al₂O₃ tăng lên nên khả năng hấp phụ Zn(NO₃)₂ giảm đi so với lần trước đó. Ngoài ra, có thể còn xảy ra hiện tượng hòa tan một phần nhỏ muối kẽm đã được mang lên trên chất mang ở những lần tẩm trước.

STT	Mâu	Số lần tẩm	Hàm lượng ZnO đã phân tán được, %kl
1	M7	1	0,025
2	M8	2	0,075
3	M9	3	0,112
4	M10	4	0,150

Bảng 3.22. Hàm lượng ZnO sau mỗi lần tấm theo cách thứ hai

Đối với phương pháp 2, kết quả trong bằng 3.22 cho thấy, sau lần tẩm thứ hai, hàm lượng ZnO trong mẫu đã tăng lên rất nhiều so với lần tẩm đầu tiên (0,075% so với 0,025%) và cao hơn hẳn so với phương pháp thứ nhất ở cùng công đoạn. Ở các lần tầm tiếp theo, hàm lượng ZnO tăng lên c ùng với số lần tẩm nhưng không tăng nhiều như đối với lần tẩm thứ hai . Hàm lượng ZnO trong mẫu tẩm theo cách thứ hai cao hơn nhiều so với hàm lượng ZnO trong mẫu tẩm theo cách thứ nhất (ở cùng số lần tầm). Với cách thứ hai, sau lần tẩm thứ tư , hàm lượng ZnO đã đạt 0,15%, trong khi với cách thứ nhất, sau 6 lần tẩm cũng chỉ có thể đưa được ZnO lên chất nền và chất mang với hàm lượng 0,087% khối lượng. Rõ ràng rằng , cách thứ hai mang lại hiệu quả k ỹ thuật cao hơn rất nhiều so với cách thứ nhất . Hiệu quả của cách tẩm này có thể được giải thích là sau quá trình nung , muối kẽm nitrat đã chuyển hóa thành ZnO g ắn trên bề mặt chất mang , đồng thời cũng không xảy ra hiện tượng tổn thất lượng vật chất đã được tẩm do sự hòa tan trở lại môi trường tẩm.

Từ các kết quả trên có thể rút ra kết lụân : cách tẩm thứ hai cho hiệu quả cao và là cách thích hợp để phân tán pha họat tính ZnO trên chất mang γ -Al₂O₃. Để đạt hàm lượng ZnO 0,15% cần thực hiện 4 lần tẩm.

3.6.3.2. Khảo sát quá trình phủ đơn lớp oxit ZnO biến tính bởi Fe_2O_3 , CuO

Các oxit ZnO, CuO, Fe₂O₃ được phân tán bằng phương pháp tẩm ướt dung dịch hỗn hợp muối các kim loại trên nền γ -Al₂O₃/Monolit rồi xử lý nhiệt. Quá trình tẩm ướt được thực hiện ở nhiệt độ thấp và được lặp lại nhiều lần để tăng hàm lượng kim loại mang trên chất mang. Kỹ thuật xử lý nhiệt có ảnh hưởng lớn đến sự phân tán và độ bền của pha hoạt tính trên chất mang. Nhằm thu được pha hoạt tính bền và đồng nhất, quá trình sấy khô được tiến hành ở nhiệt độ môi trường, qua đêm và quá trình nung được tiến hành với tốc độ gia nhiệt từ từ, khoảng 0,5°C/phút.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của số lần tẩm đến hàm lượng pha hoạt tính được trình bày trong bảng 3.23.

STT	Số lần tẩm	Hàm lượng pha hoạt tính đã được phân tán, %kl			
		ZnO	Fe ₂ O ₃	CuO	
1	1	0,152	0,002	0,003	
2	2	0,163	0,008	0,007	
3	3	0,178	0,009	0,008	

Bảng 3.23: Hàm lượng pha hoạt tính theo số lần tẩm

^(*) Hàm lượng của oxit kim loại đã được phân tán lên monolit được tính bằng hiệu giữa tổng lượng oxit kim loại đo được và lượng oxit kim loại có sẵn trong chất nền monolith

Các kết quả trong bảng 3.23 cho thấy, sau lần nhúng đầu tiên hàm lượng các nano Fe_2O_3 , CuO mang trên chất nền monolit còn tương đối ít, lần lượt là 0,002% và 0,004% (so với khối monolit). Sau 3 lần nhúng, lượng Fe_2O_3 , CuO trên monolit đạt hàm lượng theo tỷ lệ mong muốn (92% ZnO : 4% CuO : 4% Fe_2O_3).

Từ các kết quả trên có thể rút ra kết luận: phủ chất mang γ -Al₂O₃ bằng cách nhúng trong huyền phù với sự có mặt của chất kết dính hữu cơ; phủ pha hoạt tính ZnO micro bằng cách nhúng trong huyền phù ZnO micro 3 lần, phủ pha hoạt tính

nano bằng cách tẩm ướt 3 lần dung dịch muối. Lớp phủ thu được có độ bền cao, không bị bong tróc hay rạn nứt do siêu âm hoặc xử lý nhiệt.

3.6.4. Đánh giá hoạt tính và độ bền hoạt tính của vật liệu trong quá trình xử lý H₂S

3.6.4.1. Vật liệu oxit ZnO/γ-Al₂O₃/Monolit

Thực nghiệm đánh giá hoạt tính và độ bền của vật liệu được thực hiện trong hệ thiết bị dòng liên tục với hỗn hợp khí chứa 25 ppm H₂S trong N₂. Vật liệu hấp thu trong trường hợp này là các mảnh gốm tổ ong đã được cưa nhỏ, trên đó phủ chất mang có tẩm pha hoạt tính đã điều chế theo phương pháp đã mô tả ở trên. Nhiệt độ quá trình hấp thu là 300°C, tốc độ dòng khí 4,8 l/h. Định kỳ phân tích hàm lượng H₂S trong khí ra.

Kết quả xử lý lưu huỳnh với vật liệu nano ZnO/ γ -Al₂O₃/Monlith được thể hiện trong bảng 3.24. Kết quả thực nghiệm cho thấy, vật liệu đã xử lý được H₂S trong dòng khí xuống nồng độ rất thấp (cỡ 0,1 ppm). Hơn nữa, vật liệu có hoạt tính ổn định. Khả năng xử lý sâu hàm lượng lưu huỳnh trong khí giữ nguyên sau 8 giờ làm việc liên tục. Thời gian làm việc của vật liệu còn phụ thuộc vào dung lượng hấp thu cực đại hay nói khác đi là phụ thuộc vào hàm lượng của pha hoạt tính ZnO mang trên chất mang và trên nền gốm tổ ong. Tối ưu hóa phương pháp tổng hợp để có thể phân tán một cách hiệu quả lượng lớn nhất có thể pha hoạt tính lên chất mang đã được phủ trên nền gốm tổ ong với các nghiên cứu sâu hơn có thể cải thiện dung lượng hấp thu cực đại. Các kết quả nghiên cứu bước đầu ở đây đã cho thấy hướng khả năng ứng dụng của vật liệu hấp thu kiểu gốm tổ ong trong việc xử lý khí có hàm lượng H₂S thấp nhưng đòi hỏi xử lý sâu H₂S.

Thời gian xử lý (h)	Nồng độ H_2S trong khí ra (ppm)
1	< 0,100 (dưới giới hạn phát hiện của kit thử)
3	0,120
5	0,120
7	0,120
8	0,120

Bảng 3.24: Khả năng xử lý H₂S của vật liệu ZnO/γ-Al₂O₃/Monolit

3.6.4.2. Vật liệu oxit ZnO-CuO-Fe₂O₃/γ-Al₂O₃/Monolit

Thực nghiệm đánh giá hoạt tính và độ bền của vật liệu được thực hiện trong hệ thiết bị dòng liên tục với hỗn hợp khí chứa 10 ppm H_2S trong N_2 . Vật liệu hấp thu là các mảnh gốm tổ ong đã được cưa nhỏ, trên đó phủ chất mang có tẩm pha hoạt tính đã điều chế theo phương pháp đã mô tả ở trên. Nhiệt độ quá trình hấp thu là 25°C, tốc độ dòng khí 6 l/h. Định kỳ phân tích hàm lượng H_2S trong khí ra bằng kít thử có giới hạn phát hiện nằm trong khoảng 0,1 đến 4,0 ppm. Kết quả được trình bày trong bảng 3.25.

Thời gian xử lý (h)	Nồng độ H_2S trong khí ra bằng kít thử (ppm)
1	0,1-0,2
5	0,1-0,2
10	0,1-0,2
20	0,1-0,2
40	0,1-0,2
60	0,1-0,2

Bảng 3.25. Khả năng xử lý H₂S của vật liệu ZnO-CuO-Fe₂O₃/γ-Al₂O₃/Monolit

(*) Kết quả phân tích hàm lượng H_2S của các mẫu bằng kít thử đều cho kết quả đổi màu chỉ thị giữa vạch 0,1 đến 0,2 ppm của kít thử.

Các kết quả thực nghiệm cho thấy, vật liệu cũng đã xử lý được H_2S trong dòng khí xuống nồng độ rất thấp (chỉ thị được phát hiện trong khoảng giữa 0,1 và 0,2 ppm). Hơn nữa, vật liệu có hoạt tính ổn định. Khả năng xử lý sâu hàm lượng lưu huỳnh trong khí giữ nguyên sau 60 giờ làm việc.

Như vậy, với cả hai kiểu modul sử dụng pha hoạt tính ZnO và ZnO biến tính CuO, Fe₂O₃ mang trên nền γ -Al₂O₃/gốm monolit nêu trên, hàm lượng lưu huỳnh sau xử lý đều giảm xuống khá sâu, đạt ngưỡng khoảng 0,1-0,2 ppm. Trong thực tiễn, các modul này sẽ thường được sử dụng như các modul xử lý thứ cấp. Các modul xử lý sơ cấp sẽ là các hệ vật liệu hấp thu trên cơ sở viên CuO-Fe₂O₃-ZnO nano/ZnO micro, tại đó, H₂S được xử lý đến mức một vài ppm. Khí sau qua hệ xử lý sơ cấp sẽ được đưa đến modul thứ cấp để xử lý triệt để vết H₂S còn lại xuống dưới 200 ppb.

KÉT LUÂN

Luận án đã thực hiện được các nội dung chính yếu sau:

1. Đã tìm được các điều kiện tối ưu tổng hợp thành công vật liệu nano ZnO có cấu trúc tinh thể pha wurzit với độ tinh khiết cao và có hình thái dạng nanoflower, nano hạt hay nano ống. Cụ thể:

- ZnO nanoflower có diện tích bề mặt riêng đạt $S_{BET} \approx 70 \text{ m}^2/\text{g}$, bề mặt mỗi "bông hoa" (kích thước 1-2 m) có các cách hoa kích thước 10-20nm. Vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với các thông số tối ưu về nồng độ, nhiệt độ, thời gian, pH đã được xác định.

- Các nano hạt ZnO có đường kính d \approx 100nm được tạo từ các oxit ZnO kích cỡ micro, d \approx 5µm bằng phương pháp kết tinh thủy nhiệt với sự có mặt của H₂O₂. Các thông số tối ưu hóa quá trình tổng hợp đã được xác định, trong đó thông số quan trọng là tỉ lệ ZnO/H₂O₂ cho thấy tỉ lệ này càng nhỏ thì kích thước hạt càng nhỏ, tỉ lệ phù hợp nhất được lựa chọn giữa kích thước hạt và hiệu xuất tổng hợp là 1g ZnO/50 ml H₂O₂.

Các ống nano ZnO (nanotube) có đường kính khoảng 50nm và dài 300-600nm được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt nhiệt độ cao (180°C, 24h).

2. Đã tổng hợp thành công vật liệu ZnO micro "biến tính bề mặt": ZnO nanoflower/ZnO micro. Kết quả khảo sát khả năng hấp thu S cho thấy hàm lượng hấp thu cực đại là (%S): 29,7; 39,8; 45;1 và 51,5 ứng với số lần tẩm pha ZnO nanoflower là 1, 5, 10, 100. Kết quả cho thấy khả năng hấp thu lưu huỳnh cực đại của vật liệu ZnO nanoflower/ZnO micro đã được cải thiện đáng kể so với ZnO micro là 28,8%.

3. Đã nghiên cứu tổng hợp thành công vật liệu ZnO biến tính bằng Al_2O_3 . Kết quả đặc trưng cho thấy ZnO ở dạng pha wurzite còn Al_2O_3 ở dạng vô định hình và hệ vật liệu có $S_{BET} = 82-84 \text{ m}^2/\text{g}$. Khả năng chuyển hóa COS thành H_2S của vật

liệu đã được khảo sát theo hàm lượng oxit Al_2O_3 và kết quả cho thấy 10% kl Al_2O_3 là hàm lượng tối ưu với 80% COS chuyển hóa trong điều kiện thực nghiệm.

4. Đã nghiên cứu tổng hợp hệ composit CuO-ZnO-Al₂O₃ hay CuO-Fe₂O₃-ZnOnano/ZnOmicro, với oxit CuO, Fe₂O₃ đóng vai trò là các chất xúc tiến khả năng hấp thu triệt để hơn H₂S trong dòng, cụ thể:

- Đã được khảo sát các điều kiện tổng hợp và diện tích bề mặt riêng của hệ vật liệu hấp thu CuO-ZnO-Al₂O₃. Kết quả cho thấy vật liệu CT-CZA-05 (11,51% CuO, 78,65% ZnO, 9,79% Al₂O₃), có S_{BET} cao nhất, đạt 89,4 m²/g, cho khả năng hấp thu S cao nhất, đạt xấp xỉ 31%kl.

- Kết quả nghiên cứu vật liệu CuO-Fe₂O₃-ZnOnano/ZnOmicro (3,9% CuO, 4% Fe₂O₃, 7% ZnO nano và 85% ZnO micro) cho thấy vật liệu thu được có $S_{BET} = 19$ m²/g và dung lượng hấp thu S là 17,36g S/100g vật liệu.

5. Đã tiến hành nghiên cứu phủ các vật liệu hấp thu trên khung gốm monolit: $ZnO/\gamma-Al_2O_3/Monolit$ và CuO-Fe₂O₃-ZnO/ γ -Al₂O₃/Monolit. Kết quả nghiên cứu cho thấy:

- Trong ba phương pháp tấm lớp γ -Al₂O₃ lên monolit, phương pháp nhúng trong huyền phù cho phép tạo ra một lớp γ -Al₂O₃ dày 150µm, chiếm 21,4% khối lượng. Lớp oxit này có độ bền cơ học tốt, không bị nứt, bám dính tốt vào bề mặt monolit và có bề mặt xốp.

- Hệ vật liệu hấp thu 0,4%ZnO/ γ -Al₂O₃/Monolit có khả năng xử lý H₂S ở 300°C xuống ngưỡng 0,1 ppm trong 8h hoạt động liên tục; hệ vật liệu hấp thu 0,008% CuO-0,009% Fe₂O₃-0,178% ZnO/ γ -Al₂O₃/Monolit có khả năng xử lý H₂S ở 25°C xuống ngưỡng 0,1-0,2 ppm (hay 100-200ppb) trong liên tục 60 giờ.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

- Đã nghiên cứu một cách có hệ thống quá trình tổng hợp các dạng vật liệu nanoflower và nanotube của oxit ZnO. Từ đó, luận án đã nghiên cứu quá trình tạo ra hệ cấu trúc hình thái đa cấp nano/micro ZnO từ oxit ZnO micro. Kết quả nghiên cứu cho thấy đã cải thiện tốt độ xốp của bề mặt oxit ZnO micro và do đó làm dung lượng hấp thu lưu huỳnh tăng lên 28,8%.
- 2. Đã nghiên cứu biến tính oxit ZnO một cách hệ thống bởi các oxit Al₂O₃, CuO và Fe₂O₃. Kết quả cho thấy dung lượng hấp thu lưu huỳnh tăng lên và đạt 31% khối lượng ở nhiệt độ 300⁰C (vật liệu 11,51%CuO-9,79%Al₂O₃-78,65%ZnO) và đạt 17,36% khối lượng, ở nhiệt độ thường (vật liệu 3,9%CuO-4%Fe₂O₃-7%ZnOnano/ZnOmicro).
- 3. Đã nghiên cứu một cách có hệ thống việc tẩm pha hoạt tính ZnO/γ-Al₂O₃ và CuO- Fe₂O₃-ZnO/γ-Al₂O₃ lên gốm monolith cấu trúc tổ ong. Kết quả cho thấy phương pháp nhúng trong huyền phù nhôm đã tạo ra pha hoạt tính được tráng đều trên thành lỗ xốp của monolith, hệ thu được có độ bền cơ học, độ bám dính tốt, độ ổn định cao và có khả năng hấp thu làm giảm hàm lượng H₂S trong dòng xử lý xuống ngưỡng 0,1 - 0,2 ppm.

CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

- Vũ Thị Thu Hà, Phạm Thị Nam Bình, Nguyễn Duy Thạo, Nguyễn Thị Ngọc Quỳnh, *Tổng hợp và đặc trưng tính chất ZnO nano flowers*, Tạp chí Hóa học, 49, 5AB, 614-619, 2011
- Vũ Thị Thu Hà, Cao Thị Thúy, Nguyễn Văn Chúc, Nguyễn Thị Ngọc Quỳnh, Âu Thị Hằng, Đỗ Thanh Hải, Phạm Thị Nam Bình, *Khảo sát các phương pháp tổng hợp vật liệu nano ZnO*, Tạp chí Công nghiệp Hóa chất, 11, 36-39, 2012
- Vu Thi Thu Ha, Cao Thi Thuy, Nguyen Thi Ngoc Quynh, Do Thanh Hai, Pham Thi Nam Binh, Au Thi Hang, *Tranformation of the ZnO structure from microparticles to nanotubes under hydrothermal conditions*, Tap chí Hóa học, 2013.
- 4. Đỗ Mạnh Hùng, Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Thị Ngọc Quỳnh, Cao Thị Thúy, Phạm Thị Nam Bình, Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng vật liệu nano ZnO ứng dụng trong quá trình loại H₂S trong khí tự nhiên, Tạp chí Hóa học, 51(4AB), tr. 339-343, 2013
- Vũ Thị Thu Hà, Đỗ Thanh Hải, Lê Thị Hồng Ngân, Nguyễn Minh Việt, Nguyễn Thị Ngọc Quỳnh, *Khảo sát một số phương pháp phủ chất mang γ-Al₂O₃ lên nền gốm monolith tổ ong*, Tạp chí Hóa học, T.51, 3AB, tr. 296-300, 2013.
- 6. Nguyễn Thị Thu Trang, Cao Thị Thúy, Phạm Anh Tài, Bùi Minh Đức, Nguyễn Thị Ngọc Quỳnh, Vũ Thị Thu Hà, Nghiên cứu điều chế tổ hợp nano oxit kim loại phân tán trên ZnO ứng dụng trong xử lý H₂S ở nhiệt độ thường, Tạp chí Hấp phụ và Xúc tác, T5 (N°2), 123-127, 2016.
- Giải pháp hữu ích, Xử lý sâu H₂S trên vật liệu ZnO biến tính, chấp nhận đơn 12/2013

- 8. Nguyễn Thị Ngọc Quỳnh, Nguyễn Thị Thu Trang, Cao Thị Thúy, Phạm Anh Tài, Bùi Minh Đức, Vũ Thị Thu Hà, Nghiên cứu khả năng xử lý H₂S ở nhiệt độ thường của vật liệu composite ZnOnano/micro biến tính trên mang trên nền gốm monolit, Tạp chí Hấp phụ và Xúc tác, 8/2017.
- 9. Nguyen Thi Ngoc Quynh, Nguyen Thi Thu Trang, Cao Thi Thuy, Pham Anh Tai, Bui Minh Đuc, Vu Thi Thu Ha, Synthesis of composites ZnO-Al₂O₃, ZnO-Al₂O₃-CuO and evaluation of its activity for COS conversion, H₂S sorption treatment, International Journal of Chemical Science, accepted, 2017.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- E. Tronconi, G. Groppi (2000), A study on the thermal behavior of structured plate-type catalysts with metallic supports for gas/solid exothermic reaction, *Chem. Eng. Sci.* 55, 6021–6036.
- DP Ghosh (2007), Wet H₂S cracking problem in oil refinery processes Material selection and operation control inssues, *Corrosion Conference*, India, 87-94.
- 3. Navadol Laosiripojana, Shivanahalli K. Rajesh, Wattana Singhto, Thanaporn Palikanon and Suwit Pengyong (2004) Hua Hin-Thailand, Effects of H₂S, CO₂, and O₂ on catalytic methane steam reforming over Ni catalyst on CeO₂ and Al₂O₃ supports, *The joint International Conference on suitainable Energy and Enviroment*, 129-133.
- 4. Hussein K. Abdel-Aal, Mohamed A. Aggour, Mohamed A. Fahim (2007), *Petroleum and gas field processing*, CRC press.
- Số liệu của Phòng phân tích khí Viện nghiên cứu Khoa học Thiết kết, công ty liên doanh Dầu khí Việt – Xô, 2000 – 2005.
- Shakirov FI, Mazgarov AM, Vildanov AF, Khrushchev IK (1998), Method for cleaning oil and gas condensate from hydrogen sulphide, RU Patent (11) 2109033.
- 7. Arthur J. Kidnay, William R. Parrish, Daniel G. McCartney (2011), *Fundamentals of Natural Gas Processing*, CRC press.
- Tzu-Hsing Ko, Hsin Chu, Hsiao- Ping Lin, Ching-Yu Peng (2006), Red soil as regenerable sorbent for high temperature removal of hydrogen sulfide from coal gas. J. Hazrdous Material, B136, 776-783.
- 9. Gyanesh P. Khare, Barlesville, Okla, *Coating of components of sulfur absorbants*, Patent US 5281445, 1994

- 10. Gyanesh P. Khare,, Kubicek, Donald H., *Process to remove sulfur using zinc containing sorbent subjected to steam treatment*, US Patent, 5776331, 1998
- Rozita Habibi, Ali Morad Rashidi, Jafar Towfighi Daryana, Ali Mohamad ali zadeh (2010), Study of the Rod-Like and spherical nano-ZnO morphology on H₂S removal from natural gas, *Applied Surface Science*, 257, 434–439.
- 12. Kiseok Kim, Nokuk Park (2010), Removal of hydrogen sulfide from steamhydrogasifier product gas by zinc oxide sorbent: Effect of non-steam gas components, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 967–972.
- B. Tatarchurk, H.Y. Yang, P. Dhage 11 (2008) 137, 463 A2, Doped supported zinc oxide sorbents for desulfurization applications, Patent no. WO 2008/137463 A2.
- Jong Wook Bae, Suk-Hwan Kang, G. Murali Dhar, Ki-Won Jun (2009), Effect of Al₂O₃ content on the adsorptive properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ for removal of odorant sulfur compounds, *International Joural of hydrogen energy*, 34, 8733 – 8740.
- 15. Vũ Thanh Quang, Ngô Văn Tuyển, Trịnh Giáng Hương, Vương Hữu Anh (2009), Chế tạo vật liệu hấp thụ H₂S dạng viên đùn từ ZnO hoạt tính, *Tạp chí* hóa học, T 47 (1), tr. 5-9.
- 16. Hoon Sub Song, Moon Gyu Park, Soon Jin Kwon, Kwang Bok Yi, Eric Croiset, Zhong wei Chen, Sung Chan Nam (2013), Hydrogen sulfide adsorption on nano-sized zinc oxide/reduced graphite oxide composite at ambient condition, *Applied Surface Science*, 276, 646–652.
- 17. Ackley, M. W., Rege, S. U., and Saxena (2003), H. Application of natural zeolites in the purification and separation of gases, *Microporous and Mesoporous materials*, 61, 25-42.
- 18. Cosoli, P., Ferrone, M., M.Pricl, S., and Fermeglia (2008), M. Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption: Part I. GCMC molecular

simulations, Chemical engineering, 145, 86-92.

- Cosoli P., Ferrone M., M.Pricl S., Fermeglia M. (2008), Hydrogen sulfide removal from biogas by zeolite adsorption. Part II. MD simulations, *Chemical engineering*, 145, 93-99.
- 20. Gaillard M., Montouillout V., Maugé F., Fernandez C. (2004), An infrared and Solid-State NMR study of the H₂S adsorption on basic zeolite, *Studies in surface science and catalysis*, 154, 1679-1685.
- Dongjing Liu, Weiguo Zhou, Jiang Wu (2016), CeO₂–MnO_x/ZSM-5 sorbents for H₂S removal at high temperature, *Chemical Engineering Journal*, 284, 2016, 862–871.
- 22. S. Yasyerli, S., Ar, I., Dogu, G., & Dogu (2001), Activities of copper oxide and Cu-V and Cu-Mo mixed oxides for H₂S removal in the presence and absence of hydrogen and predictions of a deactivation model, *Industrial & engineering chemistry research*, 23 (40), 5206 – 5214.
- 23.S. Yasyerli, I. Ar, G. Dogu, T. Dogu (2002), Removal of hydrogen sulfide by clinoptilolite in a fixed bed adsorber, *Chemical Engineering and* Processing, 41, 785-792.
- 24.P.G. Aguilera, F.J. Gutiérrez Ortiz (2016), Prediction of fixed-bed breakthrough curves for H₂S adsorption from biogas: Importance of axial dispersion for design, Chemical Engineering Journal, 289, 93–98.
- 25. T. Grindley, G.Steinfeld, Development of zinc ferrite sorbents for desulfurization of hot coal gas in a fluid-bed reactor (1981), DOE/MC/16545-1125.
- 26.M. Pineda, J.L.G. Fierro, J.M. Palacios, C. Cilleruelo, E. García, J.V. Ibarra (1997), Characterization of zinc oxide and zinc ferrite doped with Ti or Cu as sorbents for hot gas desulphurization, Applied Surface Science, 119, 1-10.

- 27.N. Ikenaga, Y. Ohgaito, H. Matsushima, T. Suzuki (2004), Preparation of zinc ferrite in the presence of carbon material and its application to hot-gas cleaning, *Fuel*, 83, 661-669.
- H.K. Jun, T.J. Lee, S.O. Ryu, J.C. Kim (2001), A Study of Zn-Ti-based H₂S removal sorbents promoted with cobalt oxides, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 3547-3556.
- H.K. Jun, J.H. Koo, T.J. Lee, S.O. Ryu, C.K. Yi, C.K. Ryu, J.C. Kim (2004), A study of Zn-Ti-based H₂S removal sorbents promoted with cobalt and nickel oxides, *Energy Fuels*, 18, 41-48.
- 30.X.P. Bu, Y.J. Ying, C.Q. Zhang, W.W. Peng (2008), Research improvement in Zn-based sorbent for hot gas desulphurization, *Powder Technology*, 180, 253-258.
- 31.M. Kobayashi, H. Shirai, M. Nunokawa (2008), Moderate temperature gas purification system: application to high calorific coal-derived fuel, *Powder Technology*, 180, 178-183.
- 32. N.K. Park, J.D. Lee, T.J. Lee, S.O. Ryu, C.H. Chang (2005), The preparation of a high surface area metal oxide prepared by a matrix-assisted method for hot gas desulphuriza-tion, *Fuel*, 84, 2165-2171.
- 33. Y.J. Lee, N.K. Park, G.B. Han, S.O. Ryu, T.J. Lee, C.H. Chang (2008), The preparation and desulphurization of nano-size ZnO by a matrixassisted method for the removalof low concentration of sulphur compounds, *Current Applied Physics*, 8, 746-751.
- 34. Z. J. Li. M. Flytzani-Stephanopoulos, Cu-Cr-O and Cu-Ce-O regenerable oxide sorbents for hot gas desulphurization (1997), Industrial & Engineering Chemistry Research, 36, 187-196.
- 35.O. Karvan, H. Atakül (2008), Investigation of CuO/mesoporous SBA-15 sorbents for hot gas desulphurization, *Fuel Processing Technology*,

89, 908-915.

- 36. E. Sasaoka, M. Sakamoto, T. Ichio, S. Kasaoka, Y. Sakata (1993), Reactivity and durability of iron oxide high temperature desulfurization sorbents, *Energy Fuels*, 7, 632-638.
- 37. H. Shirai, M. Kobayashi, M. Nunokawa (1998), Characteristics of H_2S removal of mixed-oxide sorbents containing Fe and Zn at high temperatures, *Journal of the Japan Institute of Energy*, 77, 1100-1110.
- 38.H. Shirai, M. Kobayashi, M. Nunokawa (1999), Reduction of Fe₂O₃-SiO₂ particle in air blown coal gasification gas, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 25, 714-720.
- 39. X.H. Wang, J.P. Jia, L. Zhao, T.H. Sun (2008), Mesoporous SBA-15 supported iron oxide: a potent catalyst for hydrogen sulfide removal, *Water, Air, & Soil Pollution*, 193, 247-257.
- 40. H. Atakül, J.P. Wakker, A.W. Gerritsen, P.J. van den Berg (1995), Removal of H₂S from fuel gases at high temperatures using MnO/γ-Al₂O₃, *Fuel*, 74, 187-190.
- 41.J.C. Zhang, Y.H. Wang, R.Y. Ma, D.Y. Wu (2003), A study on regeneration of Mn-Fe-Zn-O supported upon γ -Al₂O₃ sorbents for hot gas desulphurization, Fuel Processing Technology, 842, 17-27.
- 42.D. Karayilan, T. Dogu, S. Yasyerli, G. Dogu (2005), Mn-Cu and Mn-Cu-V mixed-oxide regenerable sorbents for hot gas desulphurization, Industrial & Engineering Chemistry Research, 44, 5221-5226.
- 43.Baird, T., Denny, P. J., Hoyle, R., Mc Monagle, F., Stirling, D., and Tweedy (1992), J.Modified zinc oxide absorbents for low temperature gas desulfurisation, Faraday Transactions, 88, 3375-3382.

- 44.Polychronopoulou K., Cabello Galisteo F., López Granados M., Fierro J. L. G., Bakas T., Efstathiou A. M. (2005), Novel Fe-Mn-Zn-Ti-O mixed-metal oxides for the low-temperature removal of H2S from gas streams in the presence of H2, CO2, and H2O, Catalysis, 236, 205-220.
- 45. L. Li, T.H. Sun, C.H. Shu, H.B. Zhang (2016), Low temperature H2S removal with 3-D structural mesoporous molecular sieves supported ZnO from gas stream, Journal of Hazardous Materials, 311, 5 July 2016, 142–150.
- 46.Baird, T., Campbell, K. C., Holliman, P. J., Hoyle, R., Stirling, D., and Williams, B. P. (1995), Mixed Co-Zn-Al oxides as absorbents for low temperature gas desulfurisation, Faraday Transactions, 91, 3219-3230.
- 47. Jiang, D., L. Su, Ma, L., Yao, N., Xu, X., Tang, H., and Li, X. (2010), Cu-Zn-Al mixed metal oxides derived from hydroxycarbonate precursors for H₂S removal at low temperature, *Applied Surface Science*, 256, 3216-3223.
- 48. Bruce Tatarchuck, Hongyun Yang, Priyanka Dhage (2010), *Doped supported zinc oxide sorbents for regenerable desulfurization applications*, Patent US 7833316 B2.
- Hyo-Song Lee, Min-Pil Kang, Yun-Seob Song, Tae-Jin Lee, Young-Woo Rhee (2001), Desulfurization characteristics of CuO-Fe₂O₃ sorbents, *Korean Journal* of Chemical Engineering, 18(5), 635–639,
- 50. Davidson, J. M., Lawrie, C. H., and Sohail (1995), K. Kinetics of the absorption of hydrogen sulfide by high purity and doped high surface area zinc oxide, *Industrial & Engineering Chemistry research*, 34, 2981-2989.
- 51. Sasaoka, E., Hirano, S., Kasaoka, S., and Sakata(1994), Y. Characterization of reaction between zinc oxide and hydrogen sulfide, *Energy &Fuels*, 8, 1100-1105.

- 52. Carnes, C. L. and Klabunde, K. J. (2002), Unique chemical reactivities of nanocrystalline metal oxides toward hydrogen sulfide, *Chemistry of materials*, 14, 1806-1811.
- 53. M. Balsamo, S. Cimino, G. de Falco, A. Erto, L. Lisi (2016), ZnO-CuO supported on activated carbon for H₂S removal at room temperature, *Chemical Engineering Journal*, 304, 399–407.
- Baird T., Campbell K. C., J. Holliman P., W. Hoyle R., Huxam M., Stirling, D., Morris M. (1999), Cobalt-zinc oxide absorbents for low temperature gas desulfurisation, *Materials Chemistry*, 9, 599-605.
- 55. Klier K. (1982), Methanol synthesis, Advances in catalysts, 31, 243-313.
- 56. Wang, X., Sun, T., Yang, J., Zhao, L., Jia J. (2008), Low-temperature H₂S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles, *Chemical Engineering*, 142, 48-55.
- 57. Murid Hussain, Naseem Abbas, Debora Fino, Nunzio Russo (2012); Novel mesoporous silica supported ZnO adsorbents for the desulphurization of biogas at low temperatures, *Chemical Engineering Journal* 188, 222-232.
- 58. Đề tài "Sản xuất vật liệu hấp phụ loại bỏ H₂S phục vụ cho các quá trình sản xuất trong công nghiệp hoá chất và dầu khí, TS. Nguyễn Hàn Long PTN CN Lọc Hoá dầu và Vật liệu xúc tác hấp phụ, 2007-2009.
- 59. Đề tài "Nghiên cứu Công nghệ chế tạo vật liệu xử lý các hợp chất chứa lưu huỳnh (H₂S và COS) trong khí thiên nhiên và khí dầu mỏ nhằm thay thế các sản phẩm nhập ngoại", Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Lọc-Hóa dầu, 2011-2012.
- 60. AK Singh, Synthesis, characterization, electrical and sensing properties of ZnO nanoparticles (2010), *Advanced Powder Technology*, 21, 609–613.
- 61. X. Y. Kong, Z. L. Wang (2003), Spontaneous Polarization-Induced Nanohelixes, Nanosprings, and Nanorings of Piezoelectric Nanobelts, *Nano. Lett.* 3, 1625.

- P. Chang, Z. Fan, W. Tseng, D. Wang, W. Chiou, J. Hong, J. G. Lu (2004), ZnO Nanowires Synthesized by Vapor Trapping CVD Method, *Chem. Mater*. 16 (24), 5133-5137.
- 63. B. P. Zhang, N. T. Binh, K. Wakatsuki, Y. Segawa, Y. Kashiwaba, and K. Haga (2004), Synthesis and optical properties of single crystal ZnO nanorods *Nanotechnology*, 15, S382.
- 64. W. I. Park, and G.-C. Yi (2004), Electroluminescence in n-ZnO Nanorod Arrays Vertically Grown on p-GaN, *Adv. Mater.*, 16, 87-90.
- 65. H.-J. Kim, K. Sung, K.-S. An, Y. K. Lee, C. G. Kim, Y.-H. Lee, and Y. Kim (2004), ZnO nanowhiskers on ZnO nanoparticle-deposited Si (111) by MOCVD. J. Mater Chem, 204-208.
- 66. M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang (2001), Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport, *Adv. Mater.*, 13, 113-116.
- 67. W. D. Yu, X. M. Li, and X. D. Gao (2004), Self-catalytic synthesis and photoluminecene of ZnO nanostructure on ZnO nano crystal substrate, *Appl. Phys. Lett.* 84, 2658.
- 68. H. J. Fan, F. Bertram, A. Dadgar, J.Christen, A. Krost, M. Zacharias. (2004), Zinc oxide nanotetrapods, *Nanotechnology*, 15, 1401.
- 69. S. Y. Bae, H. W. Seo, H. C. Choi, J. Park, and J. Park (2004), Heterostructures of ZnO Nanorods with Various One-Dimensional Nanostructures, *J. Phys. Chem. B*, 108, 12318.
- 70. D. Banerjee, S. H. Jo, and Z. F. Ren (2004), Enhanced Field Emission of ZnO Nanowires, Adv. Mater. 16 (22), 2028-2032.
- H. T. Ng, J. Han, T. Yamada, P. Nguyen, Y. P. Chen, M. Meyyappan (2004), Single Crystal Nanowire Vertical Surround-Gate Field-Effect Transistor, *Nano. Lett.*, 4, 1247-1252.

- 72. Ye Sun, Gareth M .Fuge and Michael N.R.Ashfold (2004), Growth of aligned ZnO nano rod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods, *Chemical Physics Letters*, 396, 21-26.
- 73. Yong Liu, Yufeng Song, Dairong Chen, Xiuling Jiao, Wenxing Zhang (2006), Sol-Gel synthesis of Polycrystalline ZnO and ZnS Fibers, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 27(8),1191-1195.
- 74.H. J. Fan, F. Bertram, A. Dadgar, J. Christen, A. Krost, and M. Zacharias (2004), Self-assembly of ZnO nanowires and the spatial resolved characterization of their luminescence, *Nanotechnology* 15, 1401-1404.
- 75. D. Banerjee, S. H. Jo, and Z. F. Ren (2004), Enhanced Field Emission of ZnO Nanowires, *Adv. Mater.* 16, 2028.
- 76. Wahab R, Ansari S G, Kim Y S, Seo H K, Kim G S, Khang Gand Shin H-S (2007), Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers, *Mater. Res. Bull.*, 42, 1640-1646.
- 77. Chunlei Wang, Baodong Mao, Enbo Wang, Zhenhui Kang, Chungui Tian (2007), Solution synthesis of ZnO nanotubes via a template-free hydrothermal route, *Solid State Communications*, 141, 620–623, 2007.
- 78. Sibel Ozdemir, Tevfik Bardakci (1999), Hydrogen sulfide removal from coal gas by zinc titanate sorbent, *Separation and Purification Technology*, 16, 225-234.
- 79. R. Wolfgang F., Robert J., Lawrence, Apparatus and process for hydrogen sulfide removal (2002), *Patent* WO2002/026357,.
- 80. Santosh Kumar Gangwal, Brian Scott Turk, Raghubir Prasad Gupta, Zinc oxide-Based sorbent and processes for preparing and using same, US Patent 6,951,635 B2; 2005
- 81. Hongyun Yang1, Donald R. Cahela, Bruce J. Tatarchuk (2008), a study of kinetic effects due to using microfibrous entrapped zinc oxide sorbents for

hydrogen sulfide removal, *Chemical Engineering Science*, 63, 2707 – 2716.

- 82. Paolo Cosoli, Marco Ferrone, Sabrina Pricl, Maurizio Fermeglia (2008), Hydrogen sulfide removal from biogas by zeolite adsorption. Part II. MD simulations, *Chemical Engineering Journal*, 145, 93-99.
- 83.Li, Kuo-tseng Ker, Yen-chun, Selective oxidation of hydrogen sulfide in the presence of iron-based catalysts, US Patent 5700440, 1997
- 84. Dahao Jiang, Lianghu Su, Lei Ma, Nan Yao, Xiaoliang Xu, Haodong Tang, Xiaonian Li (2010), Cu–Zn–Al mixed metal oxides derived from hydroxycarbonate precursors for H₂S removal at low temperature, *Applied Surface Science*, 256, 3216–3223.
- 85. Christos Agrafiotis, Athena Tsetsekou (2002), Deposition of meso-porous gama alumina coatings on ceramic honeycombs by sol-gel methods, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 423–434.
- 86. Tieqiao Zhou, Landong Li, Jie Cheng, Zhengping Hao (2010), Preparation of binary washcoat deposited on cordierite substrate for catalytic applications, *Ceramics International*, 36, 529–534.
- 87. Aswani Kumar Mogalicherla and Deepak Kunzru (2010), Effect of method of preparation on activityof Pd/Al₂O₃ monolith catalysts, *The Canadian Journal of Chemical engineering*, vol 88, 367-375.
- 88. T. Alexander Nijhuis, Annemarie E. W. Beers, Theo Vergunst, Ingrid Hoek, Freek Kapteijn, Jacob A. Moulijn (2001), Preparation of monolithic catalysts, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 43, 345–380.
- 89. Sun-Mi Hwang, Oh Joong Kwon, Jae Jeong Kim (2007), Method of coating in micro-reactors for methanol steam reforming. *Applied Catalysis A: General*, 316, 83-89.
- 90. Martha Coboa, Andrés Orregob, and Juan A. Conesac (2012), Wash coated Pd/Al₂O₃ monoliths for the liquid phase hydrodechlorination of dioxins, *Applied*
Catalysis A: General, 445-446, 83-91.

- 91. Thorsten Boger, Achim K. Heibel and Charles M. Sorensen (2004), Monolithic Catalysts for the Chemical Industry, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 4602-4611.
- 92. Nguyễn Hữu Phú, Vật liệu hấp phụ zeolit và mao quản trung bình, NXB Khoa học & Kỹ thuật, 2005.
- 93. John lynch, *Physico-chemical Analysis of Industrial Catalysis*, Editions Technip, 2003.
- 94. Shi W., Gao G., Xiang L. (2010), Synthesis of ZnO whiskers via hydrothermal decomposition route, *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China*, 20, 1049-1052.
- 95. D.Kashchiev, G.M. van Rosmalen (2003), Review: Nucleation in solutions revisited, *Crystal Research and Technology*, 38, 555–574.
- 96.A. S. Ratkovich, R. L. Penn (2007), Controlling Nanosized ZnO Growth Kinetics Using Various Zn:OH Concentration Ratios, J. Phys. Chem. C, 111, 14098-14104.
- 97. Y. Wang, C. Zhang, S. Bi, G. Luo (2010), Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor, *Powder Technology*, 202, 130–136.
- 98. D. Sarkara, S. Tikku, V. Thapar, R. S. Srinivasa, K. C. Khilar (2011), Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 381, 123–129.
- 99. J. Eastoe, M.J. Hollamby, L. Hudson (2006), Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles, *Adv. Colloid Interface Sci.* 128, 130, 5–15.
- X. Li, G. He, G. Xiao, H. Liu, M. Wang (2009), Synthesis and morphology control of ZnO nanostructures in microemulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 333, 465–473.
- 101. D. Kaneko, H. Shouji, T. Kawai, K. Kon-No (2000), Synthesis of ZnO Particles by Ammonia-Catalyzed Hydrolysis of Zinc Dibutoxide in Nonionic Reversed Micelles, *Langmuir*, 16, 4086–4089.

- 102. S. Qiu, J. Dong, G.J. Chen (1999), Preparation of Cu nanoparticles from water-in-oil microemulsions, *Colloid Interface Sci.*, 216, 230–234.
- 103. Beck, J.-P. Andreassen (2012), Influence of crystallization conditions on crystal morphology and size of CaCO₃ and their effect on pressure filtration, *AIChE Journal*, 58(1), 107-121.
- 104. N. Kanari, D. Mishra, I. Gaballah, B. Dupré (2004), Thermal decomposition of zinc carbonate hydroxide, *Thermochimica Acta*, 410, 93–100.
- 105. Y. J. Lee, N.-K. Park, G. B. Han, S. O. Ryu, T. J. Lee, C. H. Chang (2008), The preparation and desulfurization of nano-size ZnO by a matrix-assisted method for the removal of low concentration of sulfur compounds, *Current Applied Physics*, 8, 746–751.
- 106. S.J. Miao, R.N. Alnoncourt, T. Reinecke, I. Kasatkin, M. Behrens, R. Schlo" gl, M.Muhler (2009), A Study of the Influence of Composition on the Microstructural Properties of ZnO/Al₂O₃ Mixed Oxides, *Eur. J. Inorg. Chem.* 7, 910.
- 107. Dahao Jiang, Lianghu Su, Lei Ma, Nan Yao, Xiaoliang Xu, Haodong Tang, Xiaonian Li (2010), Cu–Zn–Al mixed metal oxides derived from hydroxycarbonate precursors for H₂S removal at low temperature, *Applied Surface Science*, 256 (10), 3216-3223
- 108. R. Wolfgang F., Robert J., Lawrence, *Apparatus and process for hydrogen sulfide removal*, Patent WO2002/026357, 2002.
- 109. Zhihua Gao, Chunhu Li, Kechang Xie (2003), Simultaneous Removal of COS and H₂S at Low Temperatures, over Nanoparticle α-FeOOH Based Catalysts, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12, 37-42.
- 110. A. Khanfekr, K. Arzani, A. Nemati, M. Hosseini (2009), Production of perovskite catalysts on ceramic monoliths with nanoparticles for dual fuel system automobiles, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 6 (1), 105-112.

- M. Chomiak, J. Trawczyński, Z. Blok, P. Babiński (2016), Monolithic Zn– Co–Ti based sorbents for hot syngas desulfurization, *Fuel Processing Technology*, 144, 64–70.
- 112. Maryam Bakhtiari, Farhad Khorasheh, Akbar Zamanian, Ali Nakhaeipour, Mohammad Irani (2008), Preparation, evaluation and characterization of monolithic catalysts for fischer-tropsch synthesis, *Petroleum&Coal*, 50(3),56-61