

# KHẢO SÁT MỘT SỐ HỆ XÚC TÁC OXY HOÁ - KHỬ CHO XỬ LÝ KHÍ THẢI CÔNG NGHIỆP VÀ XỬ LÝ KHÍ CÔNG SUẤT LỚN

Lê Văn Tiệp và Lê Văn Lữ \*

Phân Viện Khoa học Vật liệu tại TP. Hồ Chí Minh

\* Trường Đại học Bách khoa TP. Hồ Chí Minh

## ABSTRACT

A systeme for industrial waste gas treatment with various capacity has been designed and applied in the HCMC Pharmaceutical Packaging Joint Stock Compagny (PPC). It worked efficiency since over 2 years. The catalyst used for this systeme has suitable morphology and hight stability in work.

The news catalysts of deep oxidation in base of mixte active phase (Co+Pt, Cu+Pt) having hight activity at low temperature heve been prepared and tested in toluene total oxidation. The catalysts contained Ag have a high deNOx activity in present of propyle reductor.

## 1. MỞ ĐẦU

Monoxit carbon (CO), NOx và các hợp chất hữu cơ bay hơi (VOC) là những chất ô nhiễm độc phổ biến trong các khí thải công nghiệp (các nhà máy, lò đốt rác, lò gốm sứ) và khí thải từ các phương tiện giao thông vận tải (động cơ đốt trong). Biện pháp hữu hiệu để loại bỏ các khí độc này nhằm bảo vệ môi trường là chuyển hoá hoàn toàn chúng thành các chất không độc (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) rồi dễ dàng chuyển hoá tiếp thành các chất không ô nhiễm bằng phương pháp truyền thống (hấp thụ). Vì thế, chìa khoá của vấn đề nằm ở chỗ nâng cao hiệu suất phản ứng chuyển hoá CO, NOx và VOC trong những điều kiện không quá khắc nghiệt và không phải quá tiêu tốn năng lượng để gia nhiệt. Phản ứng oxy hoá xúc tác và phản ứng deNOx được nghiên cứu từ lâu cho mục đích này [1- 4].

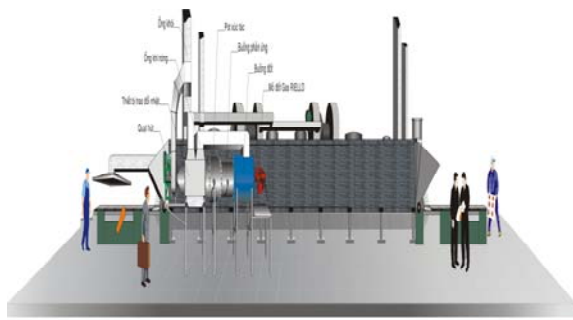
Có nhiều thành công trong nghiên cứu đã được áp dụng hiệu quả vào thực tế sản xuất để chống ô nhiễm môi trường [5 -7]. Tuy nhiên, theo tiêu chí nâng cao hiệu suất phản ứng và giảm thiểu tiêu hao năng lượng còn cần nhiều nghiên cứu cải tiến quá trình thông qua cải tiến xúc tác và phản ứng xúc tác. Công trình này được thực hiện nhằm vào mục tiêu đó. Bên cạnh đó, thiết

kế chế tạo và đưa vào sử dụng hệ xử lý khí thải công nghiệp có công suất lớn cũng là nhiệm vụ cấp bách của các nhà khoa học trong giai đoạn phát triển kinh tế hiện nay của đất nước. Chúng tôi sẽ trình bày một hệ thống xử lý khí thải công nghiệp đã đưa vào sử dụng hiệu quả từ hơn hai năm nay như một ví dụ cho khả năng ứng dụng triển khai của đề tài.

## 2. THỰC NGHIỆM, KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 2.1 Hệ thống xử lý khí thải công nghiệp

Thiết kế hệ thống xử lý khí thải công nghiệp bằng phản ứng xúc tác không phải là vấn đề mới. Đã có nhiều công trình công bố của nước ngoài liên quan đến việc này [8-11]. Trên cơ sở tham khảo các tài liệu đó, chúng tôi đã kết hợp với Đại học Bách khoa tpHCM thiết kế chế tạo thành công hệ thống xử lý khí thải cho Công ty Bao bì Dược TP.HCM (89 Nguyễn Đình Chiểu, Q. Phú nhuận – TP.HCM) xử lý khói thải từ lò sấy sản phẩm sơn in bao bì kim loại (VOC) công suất 10000 m<sup>3</sup>/h [12]. Phối cảnh hệ thống được trình bày trên hình 1.



PHỐI CẢNH: HỆ THỐNG XỬ LÝ KHÍ Ô NHIỄM BỞI DUNG MÔI HC Tỷ lệ: 1:1500

Hình 1. Hệ thống xử lý khí thải tại Cty Bao bì Dược TP.HCM (2002)

Hệ thống có thể làm việc liên tục nhiều giờ, gia nhiệt bằng gas (10L/h), nồng độ chất ô nhiễm VOC = 8000ppm, nhiệt độ khí thải 150°C, nhiệt độ khí đã xử lý 120°C, lưu lượng 10000 m<sup>3</sup>/h. Thời gian sống của xúc tác (hiệu suất chuyển hoá >95%): 2 năm. Dung tích pot xúc tác: 1m<sup>3</sup>. Phân trao đổi nhiệt giúp tiết kiệm nhiên liệu và làm nguội khí đã xử lý.

Điều cần chú ý là cấu hình xúc tác dùng cho các hệ thống kiểu này phải đáp ứng các yêu cầu về độ bền cơ, bền nhiệt, gây lực cản tối thiểu. Hai loại cấu hình mà chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo cho mục đích này được trình bày trong hình 2.



Hình 2. Cấu hình xúc tác ứng dụng cho xử lý khí thải công nghiệp

Hệ thống xử lý khí sẽ đơn giản hơn khi nhiệt độ khí thải đủ cao cho phản ứng oxy hoá hoàn toàn và nhiệt sinh ra của phản ứng đáng kể khi hàm lượng chất ô nhiễm cao. Như vậy chi phí đầu tư sẽ giảm đáng kể.

Hệ thống xử lý khí này có thể áp dụng cho xử lý khí thải có thành phần chất ô nhiễm rất khác nhau: CO, VOC, NO<sub>x</sub> (riêng lẻ hay hỗn hợp). Vấn đề là bố trí xúc tác hợp lý. Chúng tôi đã đưa ra áp dụng kỹ thuật phối hợp nhiều loại xúc tác khác nhau trong pot xúc tác. Đồng thời để xử lý khí thải hỗn hợp có chứa các khí ô nhiễm không chuyển hoá được bằng phản ứng xúc tác (ví dụ HCl, SO<sub>3</sub>...) chúng tôi áp dụng sự kết hợp hệ thống này với hệ hấp thụ bằng các dung dịch (chẳng hạn NaOH, sữa vôi...). Tóm lại đây là hệ thống xử lý khí khá linh động có thể dùng cho nhiều đối tượng khác nhau.

## 2.2 Một số hệ xúc tác oxy hoá - khử mới

### 2.2.1 Xúc tác oxy hoá:

Các xúc tác 5% CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,2% Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5%CuO+0,2% Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5%Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0,2% Pt/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đã được điều chế bằng phương pháp tẩm các tiền chất nitrat đồng, cobalt và H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> lên oxit nhôm gamma chế tạo từ hydroxyt nhôm công nghiệp Tân Bình (với xúc tác kép Pt-Cu, Pt-Co thì tẩm lần lượt) sau đó nung phân huỷ trong không khí ở 500°C. Xúc tác perovskite (LaMnO<sub>3</sub> và LaAgMnO<sub>3</sub>) được điều chế bằng phương pháp sol-gen từ phức citrat.

Các xúc tác được thử nghiệm hoạt tính oxy hoá trong phản ứng oxy hoá toluen với các điều kiện thí nghiệm như sau:

- Tất cả các xúc tác trước khi đo hoạt tính được hoạt hóa trong dòng không khí ở 500°C trong 2 giờ.

- Khối lượng xúc tác thử nghiệm :  $m = 120 \text{ mg}$

- Thể tích xúc tác :  $V = 0,16 \text{ ml}$

- Dòng N<sub>2</sub> sục qua bình chứa toluen giữ ở 00C, 1 atm: 1,8 lít/giờ

- Dòng không khí trộn với dòng N<sub>2</sub> chứa hơi toluen là 3,2 lít/giờ

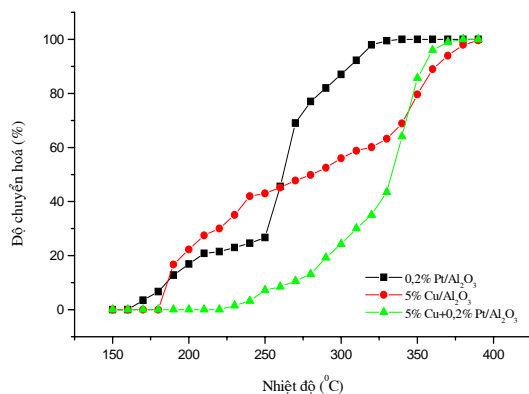
- Dòng tổng : 5 lít/giờ

- Tốc độ thể tích :  $SV = 30000 \text{ h}^{-1}$

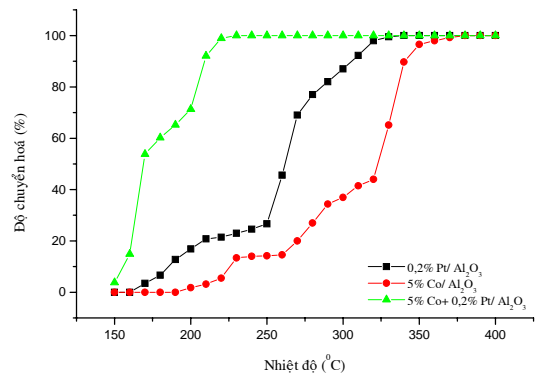
- Khảo sát phản ứng từ 100C tới 400C

- Tốc độ tăng nhiệt độ : 30C/phút

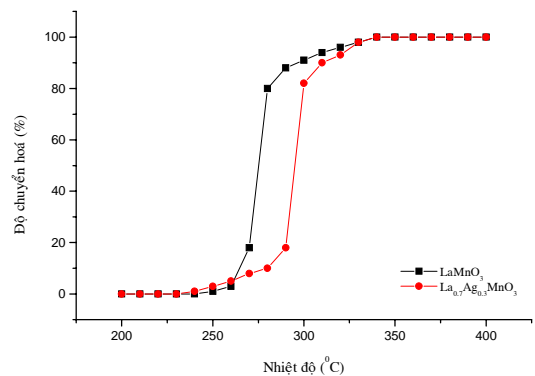
Kết quả thử nghiệm được tóm tắt trong các hình 3, 4, 5 dưới đây.



Hình 3. Biến thiên của độ chuyển hóa toluen thành CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O theo nhiệt độ phản ứng trên xúc tác CuO, Pt và Pt-Cu



Hình 4. Biến thiên của độ chuyển hóa toluen thành CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O theo nhiệt độ phản ứng trên xúc tác oxit cobalt, Pt và Pt-Co



Hình 5. Biến thiên của độ chuyển hóa toluen thành CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O theo nhiệt độ phản ứng trên các xúc tác perovskite

Nhìn chung, các xúc tác đều có hoạt tính oxy hoá khá cao, nhiệt độ light-off đều dưới 350°C. Điều đáng chú ý là thêm oxit đồng, hoạt tính xúc tác trên cơ sở platinum bị giảm đáng kể trong khi thêm cobalt lại cho hiệu ứng positif, hoạt tính xúc tác tăng lên đột biến. Có thể đã có tương tác điện tử giữa Cobalt và Platinum làm tăng độ phân tán của Pt, đồng thời thay đổi tính chất của hệ điện tử chung dẫn đến tăng khả năng oxy hoá.

Trên xúc tác perovskite và perovskite biến tính bằng bạc, hoạt tính đo được (hình 5) tương tự như các xúc tác CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, và Pt. Khả năng oxy hoá dường như giảm đi một chút khi thêm

bạc vào pha hoạt động. Điều này tương tự như trường hợp xúc tác Pt-CuO nhưng không rõ bằng.

## 2.2.2 Xúc tác deNOx

Các xúc tác: 1, 2, 3 % Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, điều chế bằng phương pháp tẩm dung dịch nitrat bạc lên oxit nhôm sau đó nung phân hủy ở 500°C trong không khí. Xúc tác Ag perovskite (La<sub>0,7</sub>Ag<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>) được điều chế bằng phương pháp sol-gel tương tự cách điều chế perovskite LaMnO<sub>3</sub>, trong đó một phần nitrat lantanum được thay thế bằng nitrat bạc.

Các xúc tác Pt/chất mang, LaMnO<sub>3</sub>, CuO-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cũng được thử nghiệm trong phản ứng deNOx.

Các điều kiện tiến hành phản ứng deNOx được tóm tắt dưới đây:

- Tất cả các xúc tác trước khi đo hoạt tính được hoạt hóa trong dòng không khí ở 500°C trong 2 giờ.

- Khối lượng xúc tác thử nghiệm : m = 120 mg

- Thể tích xúc tác : V = 0,16 ml

- Khảo sát phản ứng từ nhiệt độ phòng tới 500°C

- Tốc độ tăng nhiệt độ : 10°C/phút

- Hỗn hợp phản ứng bao gồm:

340 ppm NOx (308 ppm NO + 32 ppm NO<sub>2</sub>) + 580 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 8% O<sub>2</sub>

- Lưu lượng dòng phản ứng : 15 lít/giờ (250 ml/phút)

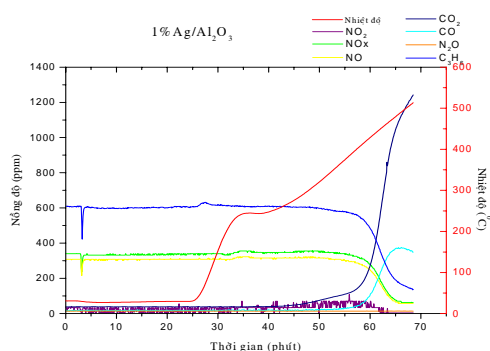
- Tốc độ thể tích : SV = 93750 h<sup>-1</sup>

- Tốc độ tăng nhiệt độ : 100C/phút

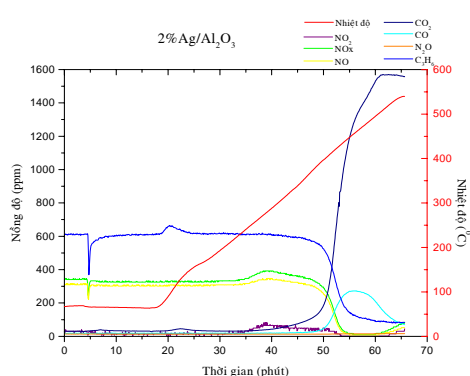
- Sự biến thiên nồng độ hỗn hợp phản ứng và sản phẩm sinh ra được ghi nhận liên tục mỗi 5 giây trên thiết bị phân tích Siemens chuyên dùng cho nghiên cứu deNOx.

Kết quả khảo sát hoạt tính deNOx của các xúc tác Ag/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1, 2, 3% Ag) được trình bày trên các hình 6, 7, 8, 9. Các thí nghiệm thử nghiệm xúc tác tiến hành theo phương pháp TPSR (Temperature Programmed Surface Reaction)

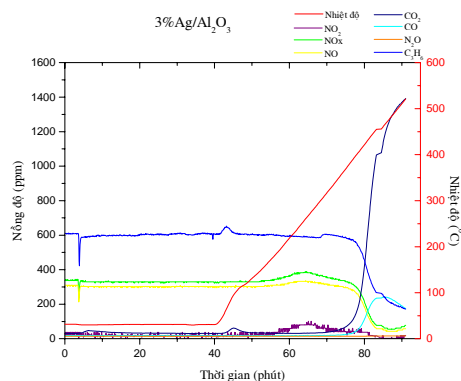
- Trên các xúc tác Ag/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



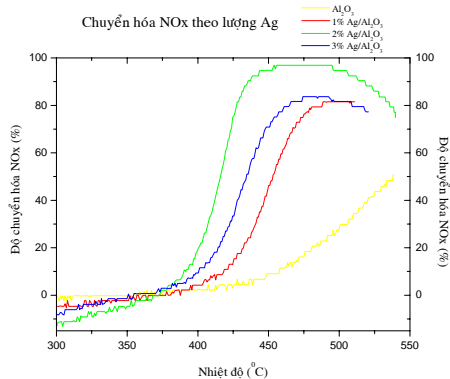
Hình 6. TPSR trên xúc tác 1% Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Hình 7. TPSR trên xúc tác 2% Ag/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Hình 8. TPSR trên xúc tác 3% Ag/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

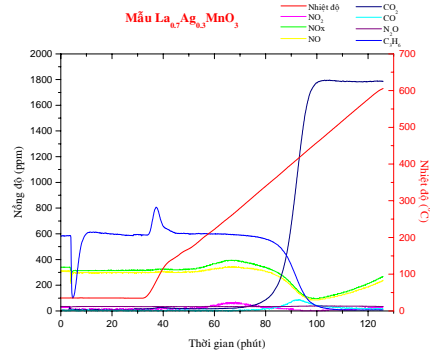


Hình 9. So sánh chuyển hoá NOx theo hàm lượng Ag trong xúc tác

Nhìn chung các xúc tác bạc mang trên oxit nhôm là những xúc tác cho độ chuyển hoá NOx rất cao trong vùng nhiệt độ 400-500°C. Điều đáng để ý ở đây là hàm lượng tối ưu (đối với nhiệt độ phản ứng và hiệu suất chuyển hoá NOx) của Ag trong pha hoạt động là 2% trùng hợp với phát hiện trong nghiên cứu rơngơn về sự tạo thành hợp kim Ag-Al chỉ trên mẫu này (các mẫu có hàm lượng khác không quan sát được). Như vậy rất có thể hợp kim (hoặc spinel) Ag-Al là pha hoạt động tốt nhất của xúc tác bạc trong phản ứng DeNOx.

- $\text{La}_{0,7}\text{Ag}_{0,3}\text{MnO}_3$

Trong khi các xúc tác có hoạt tính cao trong phản ứng oxy hoá hydrocacbon (Pt/chất mang,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{CuO-Pt/Al}_2\text{O}_3$ ) không thể hiện hoặc thể hiện yếu về khả năng deNOx các xúc tác có khả năng oxy hoá trung bình hoặc yếu lại là những xúc tác deNOx rất tốt. Sự biến tính perovskite bằng bạc - một nguyên tố có tính oxy hoá chọn lọc đem lại một hiệu quả thật tốt. Hiệu suất phản ứng DeNOx đạt được trên 90% ở nhiệt độ khoảng 450°C. Trên xúc tác này có thể quan sát rất rõ cơ chế phản ứng đã nêu trong công trình trước đây: sự hoạt hoá hydrocacbon bằng oxy hoá chọn lọc là một yêu cầu hết sức quan trọng và cần thiết đối với xúc tác DeNOx. Bạc chính là một tác nhân thoả mãn yêu cầu này.



Hình 10. Giảm độ TPSR phản ứng DeNOx trên xúc tác perovskite biến tính bằng bạc

Có thể tạm thời kết luận về xúc tác cho phản ứng khử oxit nitơ (DeNOx) như sau:

1) Một số xúc tác oxy hoá có hoạt tính DeNOx nếu hoạt tính oxy hoá của chúng không quá cao. Như vậy, các xúc tác oxy hoá chọn lọc – như xúc tác chứa bạc - rất có thể là những xúc tác có hoạt tính DeNOx cao.

2) Khả năng DeNOx của xúc tác có liên quan chặt chẽ với khả năng hấp phụ hoạt hoá hydrocacbon (chất khử các oxit nitơ). Nghiên cứu sâu về khả năng hấp phụ hoạt hoá hydrocacbon là con đường dẫn tới việc giảm nhiệt độ của phản ứng DeNOx.

3) Xúc tác có bạc, thể hiện khả năng DeNOx rất cao, nhất là xúc tác điều chế với hàm lượng bạc thích hợp để tạo ra hợp kim hoặc spinel Ag-Al. Đây là triển vọng của một thế hệ xúc tác DeNOx ứng dụng.

### 3. KẾT LUẬN

Lần đầu tiên ở Việt nam, một hệ xử lý khí thải công nghiệp công suất vừa và lớn có sử dụng xúc tác đã được ứng dụng có hiệu quả trong thực tế góp phần giải quyết ô nhiễm không khí do sản xuất công nghiệp gây nên. Hệ xử lý này rất rẻ so với giá thành các hệ xử lý cùng công suất của nước ngoài.

Nghiên cứu chế tạo các xúc tác cho oxy hoá các hợp chất hữu cơ bay hơi (VOC) và khử hoá các oxit nitơ (NOx) nhằm mục đích ứng dụng một cách có hiệu quả các hệ thống, quy trình xử lý khí thải công nghiệp chứa các chất ô nhiễm nói trên. Hiệu quả này bao gồm cả hiệu suất xử lý và tiêu tốn năng lượng cho sự chuyển hoá các chất ô nhiễm thành những chất không ô nhiễm (ví dụ N<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O) hoặc các chất ô nhiễm không độc và dễ xử lý hơn (chẳng hạn CO<sub>2</sub>). Chính vì thế, tìm ra các chất xúc tác có hoạt tính cao ở các nhiệt độ càng thấp càng tốt, ổn định, bền cơ, bền nhiệt, thời gian sống dài, có cấu hình thích hợp cho xử lý lưu lượng khí lớn và giá thành hạ là mục đích của công trình này.

Chúng tôi đã thành công trong việc chế tạo chất mang oxit nhôm dạng gamma có bề mặt riêng lớn từ nguyên liệu công nghiệp sẵn có. Đây là chất mang phổ biến và quan trọng cho xúc tác xử lý khí thải và xúc tác cho nhiều ngành công nghệ khác.

Chúng tôi cũng thành công trong việc chế tạo chất mang xúc tác dạng monolit có bề mặt riêng lớn, bền cơ, bền nhiệt, độ thông thoáng cao (tránh lực cản trong các hệ thống xử lý khí)... từ các loại vật liệu khác nhau đặc biệt việc sử dụng bentonit và cao lanh là các nguyên liệu rẻ tiền, sẵn có ở Việt nam rất có lợi cho việc chế tạo với khối lượng lớn giá thành rẻ.

Kỹ thuật chế tạo các xúc tác mang, đặc biệt là các pha hoạt động rất khó đưa lên chất mang như perovskite, OMS... cũng là một thành công đối với việc chế tạo các xúc tác ứng dụng.

Các xúc tác trên cơ sở perovskite, platin, oxit kim loại chuyển tiếp, xúc tác có pha hoạt động hỗn hợp là những xúc tác oxy hoá sâu rất hoạt động. Đặc biệt các hệ xúc tác Co-

Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và Pt/perovskite, là những hệ xúc tác có hoạt tính oxy hoá rất cao ở nhiệt độ thấp. Đây sẽ là những xúc tác có hiệu quả cao và nhiều hứa hẹn trong công tác triển khai ứng dụng xử lý khí thải công nghiệp. Hiệu quả của sự kết hợp giữa kim loại quý (platinic, vàng...) trong việc nâng cao hoạt tính oxy hoá của xúc tác là một hiện tượng khoa học rất thú vị, sẽ được nghiên cứu sâu khi tiến hành khảo sát các hệ xúc tác nano trên cơ sở vàng (đề tài nghiên cứu cơ bản của chúng tôi đăng ký cho những năm 2005-2006).

Thành công trong nghiên cứu xúc tác oxy hoá sâu VOC của đề tài này là tiền đề thuận lợi cho việc nghiên cứu quy trình xúc tác thiêu huỷ an toàn dầu biến thế (PCB) mà chúng tôi tiến hành trong hai năm 2005-2006 (đề tài cấp Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam).

Việc phát hiện ra hoạt tính DeNOx cao của xúc tác perovskite biến tính bằng bạc và xúc tác bạc mang trên oxit nhôm ở vùng 450<sup>o</sup>C cho thấy:

- Có thể một lần nữa chứng tỏ lý thuyết về bản chất đa chức năng của xúc tác DeNOx. Một xúc tác có hiệu quả cho phản ứng DeNOx phải là một xúc tác oxy hoá không quá mạnh.

- Bạc là một nguyên tố quan trọng trong chế tạo xúc tác DeNOx có hoạt tính cao trên các chất mang khác nhau (oxit nhôm, perovskite...). Lưu ý rằng nguyên tố này được sử dụng rất phổ biến để chế tạo các xúc tác oxy hoá chọn lọc các hydrocacbon. Ở đây có sự liên hệ mật thiết giữa khả năng hoạt hoá hydrocacbon thành hợp chất oxygéné và hoạt tính DeNOx của xúc tác mà cơ chế đã được chúng tôi và nhiều tác giả khác đưa ra trước đây.

- Khả năng hấp phụ hoạt hoá hydrocacbon của chất xúc tác là một yếu tố

quan trọng cần lưu ý để có thể chế tạo các xúc tác DeNOx làm việc ở nhiệt độ thấp.

- Song song với việc phát hiện ra xúc tác amma trên cơ sở oxit nhôm rất hoạt động trong phản ứng DeNOx ở vùng nhiệt độ 500<sup>o</sup>C, việc chế tạo ra xúc tác Ag-perovskite và Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hoạt động ở nhiệt độ thấp hơn, góp phần đa dạng hoá các xúc tác cho ứng dụng triển khai trong tương lai.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Thị Ngà, Lưu Cẩm Lộc, Phạm Lan Hương, Nguyễn Đức Tiến, Trần Quốc Sự và Lê Văn Tiệp (1998) *Xử lý khí thải xe có động cơ trên các hệ xúc tác khác nhau*. Tuyển tập các công trình và báo cáo khoa học kỷ niệm 5 năm thành lập Phân Viện. Phân Viện khoa học Vật liệu tại TpHCM, tr.187.
2. Nguyễn Đức Mạnh, Lê Thị Ngà, Đặng Thị Nghệ Hà, Nguyễn Quốc Thiết và Lê Văn Tiệp (2000): *Nghiên cứu xúc tác xử lý khí thải bằng phương pháp TPSR*. Phân Viện khoa học Vật liệu tại TP.HCM, TTKHTN&CNQG -Các công trình và báo cáo khoa học, tr. 36.
3. Lưu Cẩm Lộc, Lê Văn Tiệp, Nguyễn Quốc Thiết, Phạm Thị Thanh Hà (1999): *Nghiên cứu chế tạo và tính chất các xúc tác trong xử lý khí thải xe máy*. Tạp chí Hoá học, tr. 74.
4. Tiệp Lê Văn, Nguyen quoc Thiet (2004): *Catalytic properties of Alumina in the reduction of nitrogen monoxide by Propylene in the presence of oxygen: NO adsorption and catalytic activity*. Báo cáo KH tại Hội nghị REWAS'04, Madrid, 26-29/9/2004. Proceedings V. I, Eds. I. Gaballah, B. Mishra, R. Solozabal, M. Tanaka, p.785.
5. Lê Văn Tiệp, Lê Thị Ngà, Hoàng Quang Vinh, Lưu Cẩm Lộc, Nguyễn Quốc Thiết, Phạm Thị Thanh Hà (1999): *Nghiên cứu xúc tác xử lý khí thải xe máy và các động cơ đốt trong*. Đề tài nghiên cứu cấp Trung tâm KHTN&CNQG.
6. Lê Văn Tiệp, Nguyễn Quốc Thiết, Nguyễn Văn Quý (2003): *Thiết kế chế tạo pot xúc tác xử lý khí thải lò đốt rác y tế*. Đề tài Cấp nhà nước, KC02-05.
7. Lê Văn Tiệp và Nguyễn Quốc Thiết (2003): *Xúc tác xử lý không khí ô nhiễm và khí thải công nghiệp*. Tuyển tập báo cáo kỷ niệm 10 năm thành lập Viện Khoa học Vật liệu, Hà nội, tr. 433.
- 8-11. Japanese Advanced Environment Equipment, Exhaust gas treatment Equipment, Nett 21.gec.jp; Company Index, Babcock-Hitachi K.K.
12. Hợp đồng kinh tế v/v thực hiện hệ thống xử lý khí thải tại Cty CP Bao bì dứa, số 275/BBD-HĐ.02, ngày 30/9/2002.