

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP XÚC TÁC MCM-41 CHỨA WOLFRAM TỪ NGUỒN KHOÁNG SÉT BENTONITE VIỆT NAM CHO PHẢN ỨNG DESULFUR HÓA NHIÊN LIỆU

Lê Thiện Trúc¹, Võ Thị Xuân¹, Phạm Xuân Núi², Trần Thị Văn Thi^{1*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học – Đại học Huế

²Trường Đại học Mỏ - Địa chất Hà Nội

*Email: tranthivanthi@gmail.com

TÓM TẮT

Vật liệu MCM-41 chứa wolfram được tổng hợp từ nguồn khoáng sét bentonite Bình Thuận. Vật liệu tổng hợp được phân tích bằng các đặc trưng nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại Fourier (FT-IR), hấp phụ - giải hấp phụ nitơ, , phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), ảnh chụp qua kính hiển vi điện tử quét (SEM), ảnh chụp qua kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Kết quả cho thấy vật liệu W/MCM-41 tổng hợp được có cấu trúc mao quản trung bình dạng lục lăng đều đặn, với sự phân tán của wolfram trên bề mặt. Vật liệu W/MCM-41 có hoạt tính xúc tác tốt đối với phản ứng tách loại dibenzothiophene trong nhiên liệu ở điều kiện „mềm“. Hiệu suất desulfur hóa đạt 97-98% trên xúc tác MCM-41 có chứa 9% wolfram ở 70°C, trong pha lỏng sau 5 giờ phản ứng.

Từ khóa: bentonite Bình Thuận, desulfur hóa, MCM-41 chứa wolfram.

1. MỞ ĐẦU

Năng lượng và môi trường là hai chủ đề chính đang được quan tâm hiện nay. Cho đến nay, nhiên liệu hóa thạch vẫn là nguồn chính được sử dụng để sản xuất năng lượng trên thế giới, thế nhưng để đáp ứng yêu cầu về môi trường, yêu cầu chất lượng nhiên liệu ngày càng được kiểm soát chặt chẽ. Lưu huỳnh (S) là nguyên tố phổ biến trong dầu thô, hàm lượng lưu huỳnh là một chỉ tiêu quan trọng để đánh giá chất lượng dầu thô. Lưu huỳnh trong nguyên liệu dầu mỏ có thể làm giảm nhanh hiệu quả xúc tác trong quá trình chế biến bởi nó tạo ra các hợp chất bền với pha hoạt động làm mất hoạt tính xúc tác. Mặt khác, lưu huỳnh oxide (SO_x) thải ra từ quá trình đốt cháy các hợp chất lưu huỳnh trong nhiên liệu đã trở thành một trong những vấn đề nghiêm trọng về môi trường trên thế giới. Theo quy định của Châu Âu và Mỹ, hàm lượng lưu huỳnh trong nhiên liệu xăng dầu và diesel, lần lượt không được vượt quá 10 và 15 ppm [2]. Tuy nhiên hầu hết các nước đang phát triển vẫn sử dụng nhiên liệu diesel thương mại với hàm lượng lưu huỳnh lên đến 500 ppm [4].

Công nghệ dùng hydro khử lưu huỳnh (HDS) đang sử dụng phổ biến trong công nghiệp chế biến dầu mỏ nhằm làm giảm hàm lượng lưu huỳnh trong nhiên liệu, song không đáp ứng được mức độ khử sâu lưu huỳnh đối với các hợp chất chứa dị vòng của lưu huỳnh như thiophen (TP), dibenzothiophene (DBT) và đặc biệt là các 4,6-dialkyl-DBT... Ngoài ra, quá trình HDS đòi hỏi tiêu thụ năng lượng lớn, tiêu tốn nguồn hydro lớn, giảm trị số octane của xăng [9]. Để đáp ứng các quy định nghiêm ngặt hơn về mức độ lưu huỳnh trong nhiên liệu và khắc phục hạn chế của quá trình HDS, việc phát triển một phương pháp để khử sâu lưu huỳnh trong nhiên liệu nhận được sự chú ý nhiều từ các nhà nghiên cứu. Đáng quan tâm nhất là quá trình tách loại lưu huỳnh bằng phản ứng oxy hóa (ODS) các hợp chất dị vòng chứa lưu huỳnh bền trong nhiên liệu. Quá trình này dựa trên cơ sở mật độ electron cao trên nguyên tử lưu huỳnh hóa trị thấp có thể chuyển thành các sulfoxide hoặc sulfone là các hợp chất trong đó lưu huỳnh có hóa trị cao hơn và tính phân cực cao hơn, nhờ vậy dễ dàng được tách loại khỏi nhiên liệu [6]. Xúc tác cho quá trình có pha hoạt động là các ion kim loại, được chế tạo dưới dạng vật liệu rắn bằng cách gắn lên các chất mang xốp có diện tích bề mặt lớn [1]. Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu của chúng tôi về tổng hợp vật liệu MCM-41 chứa wolfram có khả năng tách loại lưu huỳnh trong nhiên liệu từ nguồn khoáng sét bentonite tự nhiên sẵn có ở Việt Nam.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Tổng hợp vật liệu

2.1.1. Tổng hợp vật liệu MCM-41 từ nguồn bentonite Bình Thuận

- Tinh chế bentonite Bình Thuận

Nguồn bentonite mua từ Công ty Cổ phần khoáng sản Minh Hà, tỉnh Bình Thuận và được tinh chế theo quy trình mô tả trong tài liệu [3]: lấy 100 g bentonite thô cho vào bình có chứa sẵn 5 lít nước cất, khuấy liên tục trong 24 giờ, sau đó để lắng hỗn hợp trong 4 ngày, gạn lấy phần dịch đất sét, loại bỏ phần rác nhẹ ở trên và lớp bùn nặng phía dưới. Lại cho ngập nước cất vào và khuấy đều, lọc qua giấy lọc tấm, bay hơi nước và sấy khô ở 100°C, thu được bentonite đã tinh chế.

- Tổng hợp vật liệu MCM-41

Quá trình tạo huyền phù natri silicate từ bentonite được thực hiện theo phương pháp kiềm chảy được mô tả trong tài liệu điều chế MCM-41 từ bentonite Algerian [1]. Tiến hành kiềm chảy bằng cách trộn bentonite với NaOH; tỷ lệ khối lượng lần lượt là 1: 1,2. Nung hỗn hợp ở 600°C trong 1 giờ. Khối nung chảy được làm nguội qua đêm ở nhiệt độ phòng. Khối bentonite sau nung được trộn với nước cất theo tỷ lệ khối lượng 1: 4 và khuấy 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Huyền phù thu được sau khi khuấy được ly tâm, lọc rửa loại bỏ phần cặn và được sử dụng làm nguồn tiền chất silicate cho quá trình tổng hợp vật liệu MCM-41.

Quy trình tổng hợp MCM-41 từ huyền phù natri silicate bằng phương pháp sol – gel được tiến hành theo tài liệu [1]. Theo quy trình này, cho 0,867 g chất hoạt động bề mặt cethyltrimethyl ammonium bromide (CTAB); 15 mL nước; 0,75 g (0,8 mL) dung dịch NH_4OH và 40 mL huyền phù bentonite vào cốc thủy tinh, khuấy hỗn hợp trên trong thời gian 4 giờ tại nhiệt độ thường, điều chỉnh pH của hỗn hợp về khoảng 9-10 bằng acid acetic. Sau đó, cho hỗn hợp vừa khuấy xong vào bình teflon, quá trình làm giả diễn ra ở 100°C trong các khoảng thời gian khác nhau (với t lần lượt là 12 giờ; 24 giờ; 36 giờ). Lọc mẫu, rửa sạch mẫu nhiều lần bằng nước cất, tiếp theo nung mẫu ở nhiệt độ T (với T lần lượt là 550°C , 600°C và 650°C) trong 8 giờ với tốc độ nâng nhiệt 2°C/phút .

2.1.2. Tổng hợp vật liệu W/MCM-41

Quy trình tổng hợp vật liệu W/MCM-41 theo phương pháp tẩm được tiến hành theo mô tả trong tài liệu [7]. Theo quy trình này, cho a gam natri tungstate dihydrate ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) vào nước, khuấy 1 giờ cho muối tan hoàn toàn. Cho tiếp 0,5 gam MCM-41 vào dung dịch trên và khuấy thêm 3 giờ. Để lắng hỗn hợp khoảng 48 giờ, sấy khô nhẹ cho hỗn hợp bay hết nước. Nung mẫu trong 3 giờ ở 600°C với tốc độ gia nhiệt là 2°C/phút . Các mẫu MCM-41 tẩm wolfram có hàm lượng lần lượt là 3, 5, 7 và 9% so với khối lượng MCM-41.

2.2. Đặc trưng vật liệu

Các sản phẩm được đặc trưng bằng gián đồ nhiễu xạ tia X (XRD) đo trên máy D8 Avance Bruker (Đức), phổ hồng ngoại (IR) đo trên máy Shimadzu IR Prestige-21 (Nhật), ảnh chụp qua kính hiển vi điện tử quét (SEM) đo trên máy Hitachi S4800 (Nhật), ảnh chụp qua kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) đo trên máy Jeol 1010 (Nhật), gián đồ phân tích nhiệt-khối lượng vi sai (TG-DTA) đo trên máy Labsys TG SETARAM (Mỹ), gián đồ đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ vật lý nitơ đo trên máy Micromeritics Tristar 3000 (Mỹ).

2.3. Phản ứng desulfur hóa khử lưu huỳnh

Phản ứng desulfur hóa khử lưu huỳnh được tiến hành trên mẫu nhiên liệu pha chế dưới dạng mô hình phòng theo thành phần diesel có chứa 660 ppmS (3800 ppm DBT trong n-hexane) với xúc tác x%W/MCM-41 tổng hợp được. Phản ứng được tiến hành trong bình cầu 2 cổ có gắn sinh hàn hồi lưu. Cho 100 mg vật liệu xúc tác vào bình cầu, tiếp đó thêm 20 mL acetonitrile và 40 mL mẫu nhiên liệu có chứa 660ppmS, ổn định đến nhiệt độ thích hợp, tiếp tục nhỏ từ từ từng giọt H_2O_2 (30%) vào hệ phản ứng. Sau khi phản ứng đạt thời gian thích hợp, pha hữu cơ có chứa hỗn hợp chất được định tính trên GC-MS Agilent7890/5975C-GC/MSD, điều kiện phân tích GC-MS là: cột DB-5MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm ; thể tích bơm mẫu là 2 μL ; bơm mẫu chia dòng 100:1; nhiệt độ buồng hóa hơi mẫu 270°C ; chương trình nhiệt độ lò: 100°C , tốc độ gia nhiệt 10°C/phút đến 250°C , giữ trong 10 phút. Hỗn hợp được định lượng trên HPLC Series 20A và các phụ kiện đi kèm của hãng Shimadzu, Nhật Bản với các điều kiện phân tích: cột sắc ký pha đảo X-Bridge C18 (25 cm x 4 mm x 5 μm), Waters, Ireland, pha động: Acetonitrile : Nước = 70 : 30, detector UV đặt ở bước sóng 315 nm (đối với dibenzothiophene); 285 nm (đối với benzothiophene) và 215 nm (đối với thiophene), tốc độ dòng: 1,5 mL/phút, thể

tích bơm mẫu: 10 μ l. Nồng độ dibenzothiophene trong hỗn hợp trước và sau phản ứng được xác định dựa trên cơ sở định lượng bằng chất nội chuẩn.

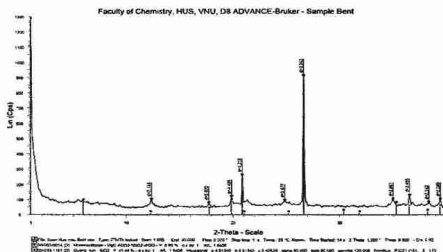
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp vật liệu

3.1.1. Tinh chế bentonite thô

Hiệu suất trung bình của quá trình tinh chế bentonite là 45,5%. Theo công bố của công ty Cổ phần khoáng sản Minh Hà, hàm lượng montmorillonite trong thương phẩm bentonite là 49 – 51%.

Thành phần pha của bentonite đã tinh chế được xác định thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X được trình bày trên hình 1. Từ giản đồ XRD của bentonite đã tinh chế, có thể nhận thấy bentonite đã tinh chế không chỉ chứa montmorillonite, mà còn có một thành phần cấu trúc khác là quartz.

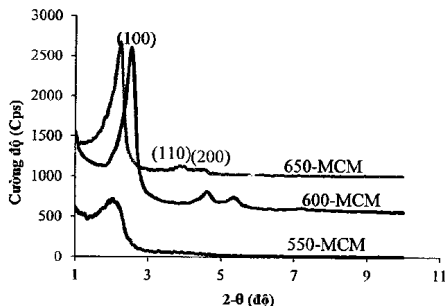


Hình 1. Giản đồ XRD của bentonite đã tinh chế.

3.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp MCM-41

a. Ảnh hưởng nhiệt độ nung vật liệu MCM-41

Sản phẩm quá trình tạo huyền phù natri silicate từ bentonite thực hiện theo phương pháp kiềm chảy được chúng tôi tiếp tục tổng hợp MCM-41. Kết quả giản đồ XRD khi nhiệt độ nung thay đổi được thể hiện ở hình 2.



Hình 2. Giản đồ XRD của các mẫu thu được khi nung ở nhiệt độ khác nhau.

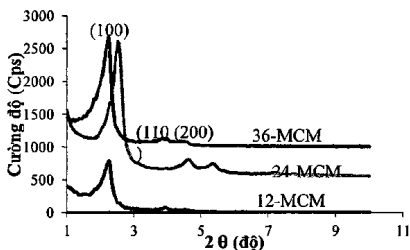
Ba mẫu MCM-41 thu được ở nhiệt độ nung khác nhau ký hiệu tương ứng là 550-MCM, 600-MCM và 650-MCM. Dựa vào kết quả XRD trên hình 2, cho thấy giản đồ của cả 3 mẫu đều xuất hiện peak (100) đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình. So với mẫu 550-MCM thì 2 mẫu 600-MCM và 650-MCM có đầy đủ 3 peak đặc trưng (100), (110), (200), trong đó peak (100) đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình có hình dạng cân đối, đỉnh nhọn, cường độ cao. Tuy nhiên, giản đồ của mẫu 600-MCM có peak (110) và (210) đặc trưng cho mức độ trật tự có đỉnh rõ và nhọn hơn so với mẫu 650-MCM, chứng tỏ mẫu 600-MCM có cấu trúc mao quản đều đặn hơn. Như vậy, nhiệt độ quá trình nung ảnh hưởng rất lớn đến cấu trúc vật liệu, nhiệt độ nung mẫu được lựa chọn là 600°C cho các khảo sát tiếp theo. Thông số về khoảng cách giữa các mặt phản xạ và thông số tế bào mạng tinh toán được từ giá trị d_{100} được đưa ra ở bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khoảng cách giữa các ô mạng trong các mẫu

Tên mẫu	$d_{100}(Å)$	$d_{110}(Å)$	$d_{200}(Å)$	$a_0(Å)$	Cường độ (Cps)
550-MCM	43,29	-	-	-	720
600-MCM	39,65	22,63	19,70	45,79	2105
650-MCM	39,50	22,21	19,48	45,61	1680

b. Ảnh hưởng của thời gian già hóa

Giản đồ XRD của các mẫu được xử lý với khoảng thời gian già hóa khác nhau (ký hiệu tương ứng là 12-MCM, 24-MCM và 36-MCM) thể hiện trên hình 3. Giản đồ của các mẫu đều có 3 peak nhiễu xạ đặc trưng tại mặt nhiễu xạ (100) đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình (MQTB), 2 mặt nhiễu xạ (110) và (200) đặc trưng cho độ trật tự của cấu trúc. Tuy nhiên, 2 mẫu 24-MCM và 36-MCM có peak (100) cân đối, đỉnh nhọn, cường độ cao hơn mẫu 12-MCM.



Hình 3. Giảm độ XRD của các mẫu thu được tương ứng với thời gian già hóa khác nhau

Theo bảng 2, ta thấy thông số ô mạng cơ sở (a_0) của các mẫu khảo sát không có sự khác biệt nhau lắm. Tuy nhiên, ở mẫu 24-MCM, cường độ peak (100) khá cao, chứng tỏ tỷ phần mao quản trung bình của mẫu này cao hơn so với 2 mẫu 12-MCM và 36-MCM. Vì vậy, chúng tôi quyết định chọn điều kiện thời gian già hóa là 24 giờ để tổng hợp các mẫu tiếp theo.

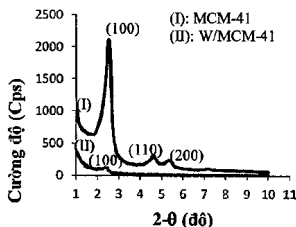
Bảng 2. Ảnh hưởng của thời gian già hóa đến khoảng cách giữa các ô mạng trong các mẫu

Tên mẫu	$d_{100}(Å^{\circ})$	$d_{110}(Å^{\circ})$	$d_{200}(Å^{\circ})$	$a_0(Å^{\circ})$	Cường độ (Cps)
12-MCM	39,25	22,13	19,41	45,33	720
24-MCM	39,65	22,63	19,70	45,79	2105
36-MCM	39,50	22,21	19,48	45,61	1680

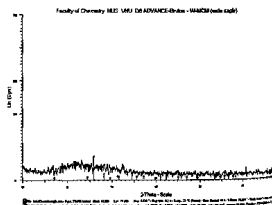
Sau các thí nghiệm này, nhiệt độ nung được chọn là $550^{\circ}C$, thời gian già hóa là 24 giờ.

3.1.3. Đặc trưng vật liệu MCM-41 và W/MCM-41

Giảm độ nhiễu xạ tia X (XRD):



Hình 4. Giảm độ XRD trong khoảng góc nhỏ của mẫu MCM-41 (I) và W/MCM-41 (II).

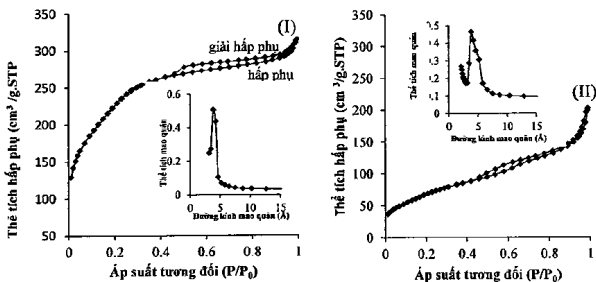


Hình 5. Giảm độ XRD trong khoảng góc lớn của mẫu W/MCM-41.

Kết quả ghi giản đồ XRD trong khoảng góc nhỏ (hình 4) cho thấy mẫu vật liệu W/MCM-41 có cường độ của peak (100) giảm rất mạnh, 2 peak (110) và (200) biến mất hoàn toàn. Điều đó thể hiện rằng các cụm oxide WO_3 hình thành sau quá trình tẩm và nung đã làm sai lệch cấu trúc của chất mang MCM-41. Ngoài ra, thông số tế bào mạng của mẫu W/MCM-41 cũng giảm đi so với mẫu MCM-41, giá trị a_0 của mẫu là $42,98 \text{ \AA}$, nhỏ hơn so với mẫu MCM-41 là $45,79 \text{ \AA}$. Thông số tế bào mạng của mẫu vật liệu W/MCM-41 giảm đi do sự có mặt của các cụm oxide WO_3 trong mao quản của chất mang và giai đoạn nung phân hủy natri tungstate dihydrat tại nhiệt độ cao cũng có thể khiến cho thành mao quản của chất mang bị co lại. Ngoài ra, giản đồ XRD trong khoảng góc lớn thể hiện trên hình 5 của mẫu vật liệu W/MCM-41 cũng cho thấy các peak rõ nét đặc trưng cho các tinh thể WO_3 đơn tà. Như vậy, sau quá trình tẩm muối wolfram lên chất mang MCM-41 và nung vật liệu sau khi tẩm thì wolfram tồn tại trên vật liệu dưới dạng WO_3 đơn tà.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ vật lý nitơ:

Kết quả đo hấp phụ - khử hấp phụ N_2 được thể hiện hình 6 cho thấy rằng, đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của mẫu Si-MCM-41 có dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ loại IV theo sự phân loại của IUPAC với sự phân bố kích thước mao quản trong khoảng hẹp, đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình.



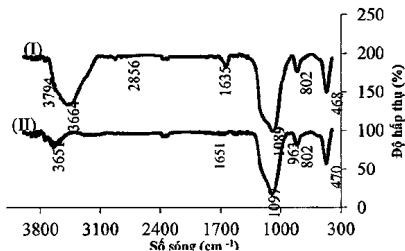
Hình 6. Đường cong hấp phụ - giải hấp phụ N_2 và đường phân bố kích thước mao quản của mẫu MCM-41 (I), W/MCM-41 (II)

Đối với mẫu vật liệu MCM-41(I), sự ngưng tụ mao quản xảy ra rõ ràng trong khoảng áp suất tương đối (P/P_0) từ 0,3 đến gần 0,5. Miền trễ giữa các đường đẳng nhiệt có khe hở khá lớn, có thể là do sự hình thành hệ mao quản giữa các hạt, nguyên nhân là do nguồn silic ban đầu không được tinh khiết. Còn với mẫu vật liệu W/MCM-41(II) miền trễ đường hấp phụ và giải hấp phụ trong khoảng áp suất (P/P_0) tương đối ở trong khoảng 0,4 - 0,9. Từ kết quả hấp phụ, cho thấy diện tích bề mặt BET từ $818 \text{ m}^2/\text{g}$ của vật liệu MCM-41 giảm xuống còn $255 \text{ m}^2/\text{g}$ ở vật

hệ W/MCM-41 có tấm muối wolfram, do đó có khả năng oxide wolfram đã có mặt trong lòng mao quản chất mang MCM-41. Vật liệu W/MCM-41 vẫn giữ được cấu trúc cấu trúc mao quản trung bình tuy kích thước mạng đã bị sai lệch. Đường cong phân bố kích thước mao quản cho thấy đường kính mao quản không còn sắc nhọn mà đã bị tù, chứng tỏ cấu trúc không còn độ đồng đều cao. Mặt khác, đường kính mao quản tăng lên, từ $56 \text{ \AA}$ trong chất mang MCM-41 tăng lên thành $61 \text{ \AA}$ trong vật liệu W/MCM-41. Nguyên nhân là do nguyên tử W có kích thước lớn nên khi đi vào trong lòng mao quản làm cho mao quản bị giãn rộng ra.

Phổ hồng ngoại (IR):

Kết quả ghi phổ hồng ngoại của 2 mẫu vật liệu MCM-41 và W/MCM-41 thể hiện ở hình 7.



Hình 7. Phổ IR của MCM-41 (I) và W/MCM-41 (II)

Phổ IR của mẫu vật liệu MCM-41 (I) có các dải hấp thụ ở 1232 cm^{-1} tương ứng với dao động bất đối xứng nhóm Si-O-Si [10]; dao động bất đối xứng của liên kết Si-O ở 1111 cm^{-1} được dịch chuyển đến 1089 cm^{-1} sau khi nung, thể hiện sự hình thành cấu trúc MCM-41. Peak tại 802 cm^{-1} và 798 cm^{-1} được gán cho dao động đối xứng của liên kết Si-O-Si và các dao động của SiO_4 tứ diện, peak tại 468 cm^{-1} ứng với các dao động biến dạng của Si-O-Si [5]. Tất cả các peak này là đặc trưng của pha mao quản silica [10]. Phổ IR của vật liệu W/MCM-41 vẫn có các peak đặc trưng của chất mang MCM-41, chứng tỏ vật liệu nền sau khi tấm muối wolfram vẫn giữ được bộ khung cấu trúc MCM-41. Ngoài ra, vật liệu W/MCM-41 có peak 963 cm^{-1} chỉ ra sự tồn tại liên kết Si-O-W [8] giữa wolfram với chất mang MCM-41.

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX):

Thành phần nguyên tố trên bề mặt của mẫu MCM-41 tổng hợp từ bentonite xác định bằng phổ EDX được đưa ra ở bảng 3, cho thấy vật liệu MCM-41 tổng hợp từ nguồn bentonite có thành phần chủ yếu là nguyên tố Si và O, hai thành phần chính đặc trưng cho cấu tạo thành mao quản vô định hình SiO_2 của vật liệu. Sự có mặt của Al trong vật liệu tổng hợp được từ bentonite chứng tỏ rằng trong quá trình kiểm chảy để lấy nguồn silicate thì cả Al và Si đều tách

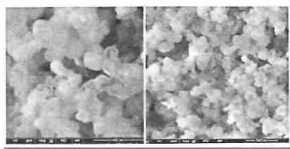
ra, và có thể các nguyên tử Al đã thay thế một phần các nguyên tử Si trong quá trình tổng hợp vật liệu. Sự có mặt của wolfram không xác định được bằng phương pháp này.

Bảng 3. Thành phần các nguyên tố trên bề mặt của vật liệu MCM-41

STT	Nguyên tố	Phần trăm (%) trên bề mặt MCM-41		
		Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3
1	Si	32,91	37,21	37,18
2	O	51,87	51,32	51,07
3	Al	2,42	2,62	2,74
4	Na	1,47	1,82	1,58

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Từ kết quả ảnh SEM của mẫu MCM-41 cho thấy rằng mẫu có dạng hình cầu, các hạt có kích thước trong khoảng 70 – 100 nm, hình dạng và kích thước hạt tương đối đồng đều.



(I)



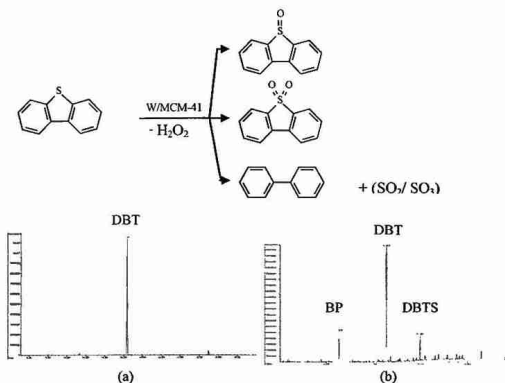
(II)

Hình 8. Ảnh SEM (I) và ảnh TEM (II) của MCM-41 tổng hợp từ bentonite Thuận Hải

Hình ảnh TEM của chất mang nhìn từ mặt (100) (nhìn từ trên xuống) hình 6 cho thấy mặt cắt ngang là những hình lục giác đều có kích thước mao quản đều đặn, khi quan sát ở mặt (110) nhìn từ mặt bên cho thấy chất mang Si-MCM-41 có hình ống song song. Như vậy, chất mang Si-MCM-41 tổng hợp được có cấu trúc mao quản trung bình dạng lục lăng đều đặn với độ trật tự cao, kích thước mao quản rất đồng đều.

3.1.4. Phản ứng desulfur hóa khử lưu huỳnh

Phản ứng oxy hóa khử dibenzothiophene trên hệ xúc tác W/MCM-41 với chất oxy hóa là H_2O_2 (30%) với các sản phẩm có thể tạo thành được thể hiện qua phản ứng sau:



Hình 9. Sắc ký đồ GC-MS của: (a) nhiên liệu mô hình chứa DBT và (b) sản phẩm hỗn hợp sau phản ứng.

So sánh sắc đồ của mẫu nhiên liệu mô hình trước và sau quá trình thực nghiệm của phản ứng oxy hóa khử, chúng tôi thu được một số sản phẩm được định danh bằng GC-MS, thể hiện qua bảng 4.

Bảng 4. Các sản phẩm trong hỗn hợp sau phản ứng

STT	Tên các chất	Hóa trị của S	Khoảng thời gian lưu (phút)	Độ trùng lặp MS (%)
1	Dibenzothiophene (DBT)	II	16,280 - 16,421	97 (Có chất chuẩn)
2	Dibenzothiophene sulfone (DBTS)	VI	19,860 - 19,985	97
3	Biphenyl (BP)	-	11,268 - 11,413	95

Vật liệu 9%W/MCM-41 tổng hợp được có hoạt tính xúc tác tốt đối với phản ứng desulfur hóa-có độ chuyển hóa DBT trong nhiên liệu mô hình đạt 97% với các điều kiện thích hợp như sau: nhiệt độ phản ứng: 65-70°C, tỉ lệ mol H_2O_2 /DBT = 79, thời gian phản ứng: 5 giờ. Ở điều kiện này, S (II) trong DBT đã bị oxy hóa thành S (VI). Ngoài ra, chúng tôi còn thấy xuất hiện một lượng nhỏ sản phẩm biphenyl, chứng tỏ DBT đã bị oxy hóa sâu và lưu huỳnh có thể đã bị loại khỏi hỗn hợp dưới dạng lưu huỳnh oxide.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được vật liệu MCM-41 và W/MCM-41 từ nguồn bentonite Bình Thuận. Kết quả được chứng minh bằng các đặc trưng XRD, SEM, TEM, BET và IR cho thấy vật liệu MCM-41 tổng hợp được có cấu trúc mao quản trung bình dạng lục lăng đồng đều, kích thước mao quản rộng, diện tích bề mặt riêng lớn ($818 \text{ m}^2/\text{g}$). Vật liệu W/MCM-41 tổng hợp bằng phương pháp tẩm muối wolfram lên chất mang MCM-41 với hàm lượng 9% wolfram vẫn giữ được các đặc trưng cấu trúc mao quản trung bình nhưng độ trật tự giảm, diện tích bề mặt riêng giảm và có sự “gắn kết” của wolfram trên bề mặt vật liệu MCM-41. Vật liệu 9%W/MCM-41 tổng hợp được có hoạt tính xúc tác tốt đối với phản ứng desulfur hóa với độ chuyển hóa dibenzothiophene trong mẫu nhiên liệu mô hình đạt 97% với các điều kiện rất “mềm”: nhiệt độ phản ứng: $65\text{-}70^\circ\text{C}$, tỉ lệ $\text{molH}_2\text{O}_2/\text{dibenzothiophene} = 79$, thời gian phản ứng: 5 giờ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Ali-dahmane T., Adjdir M., Hamacha R., Villieras F., Bengueddach A., Weidler P. G. (2014), “The synthesis of MCM-41 nanomaterial from Algerian Bentonite: The effect of the mineral phase contents of clay on the structure properties of MCM-41”, *Comptes Rendus Chimie*, 17, pp. 1-6.
- [2]. Babich I.V., Moulijn J.A. (2003), “Science and technology of novel processes for deep desulfurization of refinery streams”, *Fuel*, 82, pp. 607-631.
- [3]. Chen Y. W., Lu Y. H. (1999), “Characteristics of V-MCM-41 and Its Catalytic Properties in Oxidation of Benzene”, *Indian Engineering Chemistry Res.*, 38 (5), pp. 1893 - 1903.
- [4]. Landau M.V. (1996), “Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils”, *Catalysis Today*, 36, pp. 393- 429.
- [5]. Jiang T., Zhao Q., Yin H. (2007), “Synthesis of highly stabilized mesoporous molecular sieves using natural clay as raw material”, *Applied Clay Science*, 35, pp. 155-161.
- [6]. Otsuki S., Nonaka T., Takashima N. (2000) “Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction”, *Energy & Fuels*, 14(6), pp. 1232-1239.
- [7]. Zhang Z., Suo J., Zhang X., Lin S. (1999), “Synthesis, characterization and catalytic testing of W-MCM-41 mesoporous molecular sieves”, *Applied Catalysis A: General*, 179, pp. 11-19.
- [8]. Zhang M., Zhu W., Li H., Xun S., Ding W., Liu J., Zhao Z., Wang Q. (2014), “One-pot synthesis, characterization and desulfurization of functional mesoporous W-MCM-41 from POM-based ionic liquids”, *Chemical Engineering Journal*, 243, pp. 386-393.
- [9]. Zhao D.S., Wang W. Li. (2008), “Oxidation desulfurization of thiophene using phase transfer catalyst/ H_2O_2 systems”, *Petroleum Science Technology*, 26, pp. 1099-1107.
- [10]. Yang H., Deng Y., Du C., Jin S. (2010), “Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite”, *Applied Clay Science*, 47, pp. 351-355.

STUDY ON SYNTHESIS OF MCM-41 CATALYSTS CONTAINING WOLFRAM FROM BENTONITE IN VIETNAM FOR DESULFURIZATION FROM MODEL FUELS

Le Thien Truc¹, Vo Thi Xuan¹, Pham Xuan Nu², Tran Thi Van Thi^{1*}

¹Department of Chemistry, Hue University College of Sciences

²Hanoi University of Mining and Geology

*Email: tranthivanthi@gmail.com

ABSTRACT

A tungsten-containing ordered mesoporous MCM-41 catalysts have been designed and synthesized using bentonite from Binh Thuan, Viet Nam as silica source. The as-synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), N₂ adsorption-desorption, EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy), scanning electron micrographs (SEM) and transmission electron micrographs (TEM) analysis. The experimental results demonstrated that an ordered hexagonal mesoporous W-MCM-41 material with dispersion of tungsten species were obtained. The catalysts exhibited high catalytic efficiency in removal of the most dibenzothiophene in fuels in "mild" conditions. The desulfurization could reach 97-98% with MCM-41 catalyst containing 9% wolfram in 5 hours in liquid phase at 70 °C.

Keywords: Bentonite from Binh Thuan, Viet Nam; desulfurization; MCM-41 containing wolfram.