

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG

PHẠM NHƯ PHƯƠNG

TỔNG HỢP VẬT LIỆU TỔ HỢP
TRÊN CƠ SỞ TiO₂-CARBON NANO
ĐỀ KHỬ LƯU HUỖNH SÂU PHÂN ĐOẠN DO

Chuyên ngành : Công nghệ hóa học

Mã số : 60.52.75

TÓM TẮT LUẬN VĂN THẠC SĨ KỸ THUẬT

Đà Nẵng - Năm 2011

Công trình được hoàn thành tại
ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG

Người hướng dẫn: TS. NGUYỄN ĐÌNH LÂM

Phản biện 1: PGS.TS. PHẠM NGỌC ANH

Phản biện 2: TS. NGUYỄN VĂN DŨNG

Luận văn được bảo vệ tại Hội đồng chấm Luận văn
tốt nghiệp thạc sĩ kỹ thuật họp tại đại học Đà Nẵng
vào ngày 29 tháng 10 năm 2011

Có thể tìm hiểu luận văn tại:

- Trung tâm Thông tin - Học liệu, Đại học Đà Nẵng
- Trung tâm Học liệu, Đại học Đà Nẵng

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Nhiên liệu Diesel (DO) là một loại nhiên liệu mà hiện nay trên thế giới sử dụng rất phổ biến. Phân đoạn DO có khoảng nhiệt độ sôi từ 250 đến 350°C, chứa các hydrocarbon có số cacbon từ C₁₆ đến C₂₀, C₂₁, tại phân đoạn này hàm lượng các chất chứa các nguyên tố S, N, O tăng nhanh. Trong đó các chất chứa lưu huỳnh làm cho nhiên liệu xấu đi, vì khi cháy chúng tạo ra SO₂, SO₃ gây ăn mòn mạnh; ngoài ra các hợp chất của lưu huỳnh khi phân huỷ tạo ra cặn rất cứng bám vào pistong, xy lanh và hơn thế SO₂, SO₃ khi thoát ra trong khí thải sẽ gây ô nhiễm môi trường.

Vì những lý do trên trong những năm gần đây hàm lượng lưu huỳnh trong DO được quy định ngày càng thấp, hiện nay hàm lượng lưu huỳnh cho phép ở Việt Nam ≤ 500 mg/kg. Việc loại bỏ DBT và dẫn xuất của nó trong nhiên liệu DO gặp nhiều khó khăn do đó đã có nhiều nghiên cứu trên thế giới về vấn đề này. Tuy nhiên, hiện nay vẫn chưa có một phương pháp nào tỏ ra hiệu quả cao.

Hiện nay, cùng với sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ nano mà đặc trưng là carbon nano đã mở ra nhiều hướng nghiên cứu mới về vấn đề này.

Trên cơ sở đó, chúng tôi đăng ký thực hiện đề tài: “*Tổng hợp vật liệu tổ hợp trên cơ sở TiO₂-Carbon nano để khử lưu huỳnh sâu phân đoạn DO*”.

2. Mục đích nghiên cứu

Tìm ra được phương pháp, quy trình tổng hợp xúc tác trên cơ sở TiO₂-Carbon nano. Đánh giá khả năng khử lưu huỳnh của xúc tác.

3. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu (xem mục 2.1)

4. Phương pháp nghiên cứu

- Kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) để đánh giá nguyên liệu (TiO_2 , Carbon nano tube – CNT, và tổ hợp xúc tác thu được);

- Nhiễu xạ tia X (XRD) để kiểm tra giãn nở của TiO_2 thương mại, quang hoá TiO_2 - CNT sau khi nung;

- Phân tích nhiệt (TGA) để tìm ra giãn nở nung tối ưu cho xúc tác;

- Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) đánh giá peak đặc trưng cho dao động của nhóm >SO_2 trong các hợp chất sulfone;

- Phân tích hàm lượng lưu huỳnh để đánh giá hiệu quả của xúc tác.

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

Nghiên cứu tìm ra phương pháp, quy trình tổng hợp xúc tác là vật liệu tổ hợp TiO_2 - nano carbon, định hình có cấu trúc vật liệu và đánh giá khả năng khử các hợp chất chứa lưu huỳnh ở dạng Sulfone trong DO. Từ đó có thể ứng dụng trong việc loại bỏ hợp chất chứa lưu huỳnh trong DO để giảm tối đa hàm lượng lưu huỳnh nhằm đáp ứng yêu cầu của công nghệ và môi trường.

6. Cấu trúc của luận văn

Ngoài phần mở đầu, kết luận và kiến nghị và tài liệu tham khảo, phụ lục, trong luận văn gồm có các chương như sau :

Chương 1: Tổng quan

Chương 2: Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Chương 3: Kết quả và thảo luận

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN

1.1. Đại cương về xúc tác quang hóa dị thể

1.1.1. Giới thiệu về xúc tác quang hoá

Sự xúc tác quang hóa được hiểu là sự làm thay đổi vận tốc của một phản ứng hóa học hay sự khơi mào dưới sự tác động của tia cực tím, tia khả kiến hay hồng ngoại với sự có mặt của một chất – chất xúc tác quang hóa – đã hấp thụ ánh sáng và kéo theo trong sự chuyển hóa hóa học của các phản ứng đồng hành.

1.1.2. Nguyên lý

Sự xúc tác quang hóa dị thể là một quá trình phức tạp, là đề tài của nhiều nghiên cứu. Cũng như tất cả các quá trình có chứa các phản ứng ở pha dị thể, quá trình xúc tác quang hóa có thể được chia làm 5 giai đoạn :

1. chuyển các phân tử chất phản ứng được phân tán trong dòng tới bề mặt của chất xúc.
2. Hấp phụ các phân tử chất phản ứng trên bề mặt của chất xúc tác.
3. Phản ứng trên bề mặt của pha bị hấp phụ
4. Giải hấp phụ các sản.
5. Đưa các sản phẩm tách xa khỏi bề mặt tiếp xúc dòng/chất xúc.

1.1.3. Titan dioxyt (TiO_2)

* Giới thiệu

Các nhà khoa học đã ứng dụng các tính chất quang hóa này để loại bỏ oxit nitơ trong khí thải của các nhà máy điện; họ cũng nghiên cứu các phương tiện để khai thác các xúc tác môi trường này để xử lý các phát thải của xe chạy bằng nhiên liệu diesel.

Titan dioxyt là một chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm cao. Năm 1972, Fujishima và Honda đã khám tính chất quang hóa

của TiO_2 [15]. Từ đó, các nhà khoa học đã thực hiện nhiều nghiên cứu chuyên sâu để nắm được quá trình cơ bản và để tăng cường hiệu quả hiệu quả xúc tác quang hóa của TiO_2 .

** Các đặc trưng của Titan dioxyt [3]*

Đặc tính vật lý của TiO_2 , những tính chất cơ học và vật lý của Titan dioxyt được tổng kết trong bảng sau:

Bảng 1.1 Titan dioxyt

Công thức hóa học	TiO_2
Phân tử lượng	79.9
Tỷ trọng, g/cm^3 at 300 K	4.25
Nhiệt độ nóng chảy, K	2090
Nhiệt dung riêng, $\text{cal}/(\text{g K})$ at 298 K	0.17
Band gap, eV	3.2
Tính hòa tan trong nước	Không

** Đặc tính cấu trúc của TiO_2*

Titan dioxyt là một chất bán dẫn, tồn tại dưới nhiều hình dạng cấu trúc khác nhau. Titan dioxyt tồn tại dạng cấu trúc tinh thể ở hai dạng thù hình chính là anatase và rutile.

** Đặc tính hấp thụ ánh sáng của TiO_2 .*

Như chúng ta đã biết chất xúc tác quang hóa hấp phụ những tia sáng nằm trong vùng UV. Tia UV có năng lượng lớn hơn nhiều so với năng lượng của các tia khả kiến và tia hồng ngoại.

1.2. Giới thiệu về Carbon nano tube

1.2.1. CNT đơn lớp, đa lớp

Cấu trúc của SWNTs được xem như một tấm Graphen hoàn hảo, cuộn lại thành một hình trụ, chú ý rằng những vòng lục giác liên mạch với nhau và với hai đầu là hai chóp cầu, mỗi chóp cầu là một nửa fullerenes với đường kính thích hợp.

Ống CNTs nhiều vách như là do nhiều ống đơn lồng vào nhau, đường kính ống to nhất bên ngoài cỡ 2 đến 25 nm, ống rỗng ở giữa đường kính cỡ $1 \div 8$ nm, khoảng cách giữa các vách ở ống nhiều vách cỡ 0,34 nm. Chiều dài mỗi ống có thể từ vài trăm nanomet đến micromet. Như vậy ống CNTs có nhiều loại. Loại đơn lớp (Single Wall Nanotubes-SWNTs), đa lớp (Multi Wall Nanotubes - MWNTs).

1.2.3. Các dạng CNTs khác

CNTs dạng hình chữ Y (Y shaped), CNTs có cấu trúc như đốt tre (Bamboo – like structure), CNTs có đầu hình mũi nhọn (Cone Shape End Caps), CNTs dạng đầu hình côn.

1.2.4. Các tính chất của các vật liệu carbon nano

** Tính chất cơ học*

Ống CNTs rất bền: theo trục ống, ống Nano có suất Young rất lớn, có độ bền cơ khí rất cao khả năng chịu nén, kéo, đàn hồi, uốn, cắt có thể gọi là vô cùng do chiều dài ống là vô cùng lớn, do đó rất thích hợp cho các vật liệu đòi hỏi tính dị hướng .

** Tính chất điện*

Các CNTs có đường kính nhỏ sẽ là bán dẫn hay kim loại. Độ dẫn điện khác nhau là do cấu trúc phân tử gây ra bởi sự khác nhau của các nhóm cấu trúc và theo đó là sự khác nhau về độ chênh lệch mức năng lượng. Dễ dàng nhận thấy rằng độ dẫn điện phụ thuộc nhiều vào sự sắp xếp của tấm Graphen.

** Độ hoạt động quang học*

Các nghiên cứu lý thuyết đã cho thấy rằng độ quang hoạt của ống nano chiral sẽ biến mất nếu đường kính ống nano trở nên lớn hơn. Độ quang hoạt có thể sẽ gây ra 1 số kết quả tốt trong thiết bị quang học trong đó ống nano đóng 1 vai trò quan trọng.

** Độ hoạt động hoá học*

Độ hoạt động hoá học của SWNTs là do tính bất đối xứng của Orbital- π do sự uốn cong của tấm Graphit. Vì vậy, phải phân biệt rõ thân và nắp của ống nano, chúng có độ hoạt động hoá học khác nhau (là do sự uốn cong này).

1.2.5. Các ứng dụng của Carbon nanotube

Carbon nanotubes đã thu hút nhiều chú ý của toàn thế giới với những thuộc tính duy nhất của nó mà đang dẫn tới nhiều ứng dụng đầy hứa hẹn, những ứng dụng đã được báo cáo.

1.2.6. Các phương pháp sản xuất carbon nanotubes

Phương pháp đầu tiên để sản xuất là qua hồ quang điện, nhưng phương pháp được ưu chuộng nhất là phương pháp Kết tụ hóa học trong pha hơi – Chemical Vapor Deposition (CVD).

1.3. Lưu huỳnh trong dầu mỏ và các quá trình khử lưu huỳnh

1.3.1. Các hợp chất chứa lưu huỳnh trong dầu mỏ

Trên 250 hợp chất khác nhau của S được tìm thấy trong dầu mỏ, trong đó S tồn tại trong các phần cất nhẹ như Naphta, kerosen dưới dạng các hợp chất mercaptan (RSH), sulfure (RSR), disulfure (RSSR), Thiophen và dẫn xuất của thiophen.

1.3.2. Tác hại của các hợp chất lưu huỳnh trong dầu mỏ

Tác hại lên quá trình chế biến, tác hại lên quá trình sử dụng nhiên liệu, tác hại lên quá trình bảo quản.

1.3.3. Hàm lượng lưu huỳnh trong nhiên liệu

Theo tiêu chuẩn về Euro 5 thì hàm lượng lưu huỳnh trong nhiên liệu diesel là 10 ppm, hiện tại ở Việt Nam hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel được lưu hành ở hai mức là 500 ppm và 2500 ppm.

1.3.4. Khử lưu huỳnh bằng hydro với sự có mặt của xúc tác

Phân xưởng HDS nằm ở nhiều vị trí trong sơ đồ chung của nhà máy lọc dầu.

1.3.5. Một số phương pháp khử lưu huỳnh khác HDS

Khử lưu huỳnh bằng trích ly, khử lưu huỳnh bằng phương pháp kết tủa, khử lưu huỳnh theo phương pháp sinh học, khử lưu huỳnh bằng hấp phụ.

1.3.6. Khử lưu huỳnh bằng ô xy hóa quang hóa trên cơ sở TiO_2

Nhóm của tôi đã tiến hành công việc trong phòng thí nghiệm bằng cách sử dụng đèn cao áp hơi thủy ngân, bước sóng cỡ 365 nm, trong một dải mà sự phát xạ mặt trời có thể được sử dụng, do đó cho phép một sự ứng dụng các nghiên cứu để thiết kế một thiết bị phản ứng quang hóa mặt trời.

CHƯƠNG 2 NGUYÊN LIỆU VÀ QUY TRÌNH THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và thiết bị thí nghiệm

2.1.1. Nguyên liệu được sử dụng trong quá trình nghiên cứu

Titan dioxyt thương mại với độ tinh khiết là 99,4% kích thước hạt trung bình khoảng 100 –130 nm.

Carbon nano ống đa lớp được tổng hợp bằng phương pháp kết tụ hóa học trong pha hơi tại phòng thí nghiệm hóa dầu trường đại học bách khoa Đà Nẵng.

- Silicagel thương mại dạng bột (Trung Quốc);
- Silicagel (Merck);
- Nước cất;
- Dầu diesel thương mại chứa lưu huỳnh (2500ppm);
- Sodium Alginate (Trung Quốc);
- $CaCl_2$ (Trung Quốc).

2.1.2. *Thiết bị và dụng cụ*

** Thiết bị và dụng cụ tổng hợp xúc tác*

- Máy khuấy từ;
- Máy khuấy cơ học;
- Máy đánh siêu âm VC 505 – VC 750;
- Phễu chiết;
- Ống đong 50 ml, 100 ml, 1000ml;
- Cốc 250 ml, 1000 ml;

** Thiết bị xử lý lưu huỳnh trong dầu diesel*

- Đèn cao áp hơi thủy ngân hiệu ORAM công suất 250W;
- Hệ thống hấp phụ khử các hợp chất sulfone và các hợp chất gây màu thương mại trong dầu diesel bằng silicagel Trung Quốc;
- Hệ thống phản ứng gián đoạn gồm đèn, cốc 250ml chứa 100ml diesel được khuấy bởi máy khuấy từ;
- Thiết bị ly tâm cơ học tách xúc tác;
- Hệ thống hấp phụ các hợp chất sulfone trong dầu diesel sau phản ứng quang hóa (các ống nghiệm có lỗ chứa Silicagel merck)

** Thiết bị, dụng cụ đánh giá xúc tác và xác định hàm lượng lưu huỳnh trong Diesel*

- Bộ chiết pha rắn;
- Máy phân tích hàm lượng lưu huỳnh (TS-100V của hãng MITSUBISHI);
- Kính hiển vi điện tử truyền qua TEM;
- Kính hiển vi điện tử quét SEM;
- Máy Quang phổ Hồng ngoại;
- Phân tích nhiệt trọng TGA.

2.2. Tổng hợp xúc tác và các quá trình thí nghiệm

2.2.1. Đặc trưng nguyên liệu

CNT như mô tả ở hình 2.1 được tổng hợp bằng phương pháp CVD trên xúc tác $\gamma\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [32] tại phòng thí nghiệm lọc hóa dầu, trường đại học Bách Khoa, Đại học Đà Nẵng với nguyên liệu là LPG ở nhiệt độ $690^\circ\text{C} - 710^\circ\text{C}$. Đường kính ống cacbon nano khoảng 11 - 16 nm, diện tích bề mặt riêng $180 - 200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

TiO_2 thương mại (độ tinh khiết 99,4%), kích thước hạt trung bình khoảng 130 nm sản xuất bởi công ty TNHH ROHA Dyechem Việt Nam được sử dụng trực tiếp không qua bất kỳ quá trình xử lý nào.

Sodium Alginate là một alginate là polysaccharide được chiết xuất từ rong nâu Phaeophyceae. Đây là chất có khả năng tạo gel trong nước tạo cho hỗn hợp có độ nhớt nhất định giúp cho quá trình tạo hình xúc tác sau này.

2.2.2. Tổng hợp xúc tác khử lưu huỳnh trong dầu diesel

Bước 1: Cho từ từ 0,4g sodium alginate vào 60 ml nước cất kết hợp với khuấy cơ học để tránh hiện tượng vón cục (do sodium alginate ít tan trong nước nên phải thực hiện) và làm cho sodium alginate tan vào nước tạo hỗn hợp gel. Tiếp tục khuấy cho đến khi thấy hỗn hợp đồng nhất.

Bước 2: cho 1g CNT vào hỗn hợp trên và thực hiện khuấy cho đến khi thấy hỗn hợp có độ nhớt nhất định. Để CNT phân tán tốt trong hệ gel thì dùng thêm máy đánh siêu âm trong vòng khoảng 15 phút.

Bước 3: Cho 20g TiO_2 và thực hiện như bước 2.

Bước 4: Tạo hạt xúc tác bằng cách rót từ từ hỗn hợp trên vào dung dịch CaCl_2 3%.

Bước 5: Tiến hành rửa xúc tác bằng nước cho đến khi nước rửa có pH khoảng 7, sau đó lấy xúc tác ra để ráo khoảng 1 giờ.

Bước 6: Sấy xúc tác trong khoảng 5 giờ ở nhiệt độ 80°C.

Bước 7: Nung xúc tác ở nhiệt độ 400°C dưới không khí trong vòng 5 giờ.

Sơ đồ qui trình tổng hợp xúc tác được mô tả trong hình 2.4

2.2.3. Quy trình khử lưu huỳnh trong dầu diesel

Diesel thương mại (hàm lượng lưu huỳnh tổng 2500 ppm) được xử lý bằng hấp phụ qua cột silicagel (Trung Quốc) để loại bỏ các hợp chất gây màu và các hợp chất chứa lưu huỳnh có chứa các hợp chất Sulfoxide và sulfone. Diesel này sau đó được xử lý bằng xúc tác quang hoá (1 g xúc tác cho 100 ml dầu diesel) dưới tác dụng của bức xạ từ đèn cao áp hơi thủy ngân hiệu OSRAM 250W như nguồn phát quang phổ mặt trời (ánh sáng trắng). Mẫu được lấy ra tuần tự từ thiết bị phản ứng theo thời gian 20, 40, 60, 80, 100 và 120 phút, được ly tâm để tách xúc tác và đem đi hấp phụ Sulfone trên silicagel trước khi đem xác định hàm lượng lưu huỳnh bằng phương pháp huỳnh quang tia X (XRF) trên máy TS-100V của hãng MITSUBISHI.

CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Những đặc trưng của xúc tác quang hóa tổ hợp trên cơ sở TiO₂ – CNT

3.1.1. Hình ảnh của xúc tác

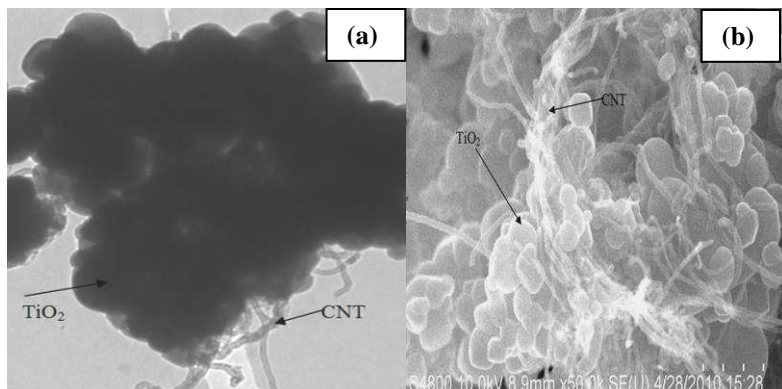
Xúc tác sau khi tổng hợp theo quy trình như hình 3.1 là các hạt hình cầu, màu trắng xám là màu của CNT (màu đen) và TiO₂ (màu trắng) với đường kính khoảng 3 – 4 mm, như hình 3.1. Với xúc tác này chúng ta có thể sử dụng cho mục đích phản ứng liên tục.



Hình 3.1 Hạt xúc tác Micro – Nano composite

3.1.2. Kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Hình thái học và cấu trúc vi mô của xúc tác tổ hợp TiO_2 -CNT được kiểm tra bởi ảnh hiển vi điện tử quét SEM và ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM. Qua các ảnh thu được ta thấy rằng CNT và TiO_2 đã phân tán rất tốt vào nhau, tạo nên một loại vật liệu đồng nhất và bền vững, tất cả các hạt TiO_2 đã được gắn kết với các ống carbon nano, hầu như không tìm thấy các cấu trúc TiO_2 nằm riêng rẽ. Điều này là nhân tố quyết định tạo nên hiệu ứng synergic của xúc tác.



Hình 3.2 Ảnh hiển vi điện tử quét (a), Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (b) mô tả cấu trúc của xúc tác quang hoá TiO_2 - CNT

3.1.3. Nhiễu xạ tia X

Giãn đồ nhiễu xạ tia X của TiO_2 thương mại, xúc tác quang hoá TiO_2 - CNT sau khi nung ở 500°C trong 5h được thể hiện trong hình 3.3, 3.4 theo các tài liệu nghiên cứu, pha anatase của TiO_2 được tạo thành ở nhiệt độ dưới 500°C , bắt đầu chuyển sang cấu trúc dạng rutile ở nhiệt độ trên 600°C và chuyển hoàn toàn thành dạng rutile ở nhiệt độ $700 - 900$.

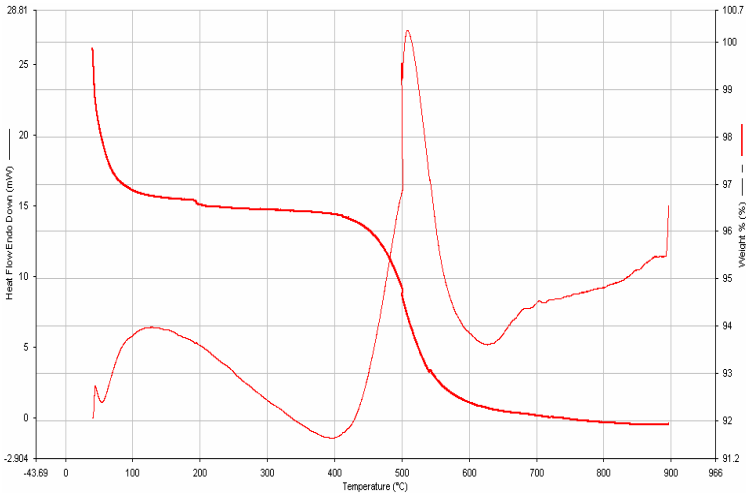
Thật vậy, trong giãn đồ trên ta thấy cấu trúc của TiO_2 nanotube hầu như không thay đổi so với cấu trúc ban đầu của TiO_2 thương mại.

Giãn đồ nhiễu xạ tia X (X-Ray Diffraction - XRD) được ghi lại trong dải $2\theta = 10 - 80^\circ$ nhờ máy D8 advance của hãng Bruker, sử dụng sự phát xạ $\text{Cu K}\alpha 1$ ($= 0,16\text{\AA}$) là nguồn phát xạ tia X, thiết bị được trang bị một đầu dò phân tán năng lượng SOL-XE.

3.1.4. Phân tích nhiệt trọng lượng TGA

Trong giản đồ trên ta thấy khối lượng của xúc tác ban đầu khi mới gia nhiệt đến 100°C giảm khá nhanh, đây là sự giảm khối lượng do mất nước. Trong khoảng nhiệt độ từ 120 – 400 °C, khối lượng của xúc tác giảm rất ít. Sau đó ở nhiệt độ cỡ từ 450 – 550 giảm đồ lại xuất hiện đường dốc thứ hai thể hiện sự giảm khối lượng nhanh của xúc tác, lần này sự mất mát khối lượng được lý giải là do quá trình cháy của CNT. Từ giản đồ ta dễ dàng nhận ra được lượng CNT trong xúc tác xấp xỉ 5% khối lượng. Ở nhiệt độ trên 600°C bắt đầu xảy ra sự chuyển pha từ pha anatase sang rutile.

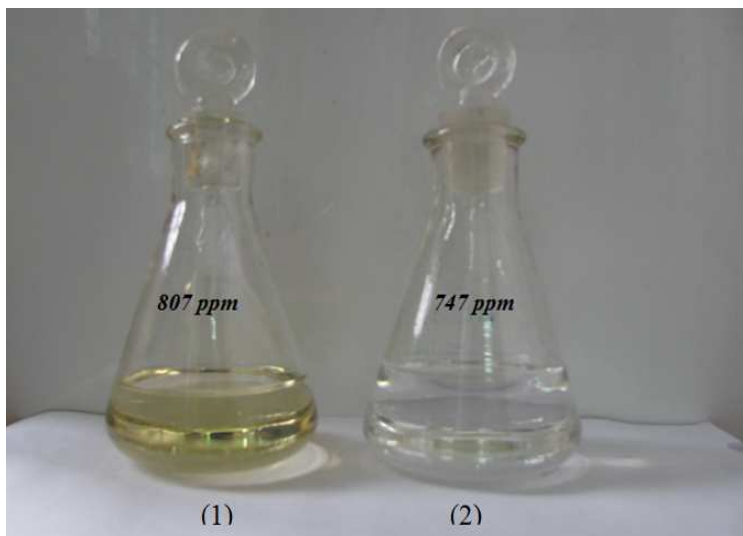
Qua giản đồ TGA chúng tôi đã chứng minh được rằng xúc tác được nung ở 400°C là hoàn toàn hợp lý.



Hình 3.5 Giản đồ phân tích nhiệt của xúc tác tổ hợp

3.2. Đánh giá hoạt tính xúc tác quang hóa tổng hợp trên cơ sở TiO_2 – CNT

Hàm lượng lưu huỳnh tổng trong dầu diesel thương mại ban đầu là 807 ppm, sau khi qua xử lý sơ bộ bằng silicagel thì giảm xuống còn 747 ppm. Dưới đây là hình ảnh chúng tôi sử dụng để minh họa cho việc xử lý sơ bộ diesel thương mại trước khi thực hiện phản ứng quang hóa.



Hình 3.6 Màu sắc của dầu diesel trước và sau khi xử lý bằng silicagel

(1): DO thương mại loại 2500 ppm (2): DO đã xử lý bằng silicagel

Chúng tôi tiến hành khảo sát hoạt tính xúc tác theo thời gian 20, 40, 60, 80, 100, 120 phút trên mẫu DO sau khi xử lý bằng xúc tác quang hóa đã tổng hợp, kết quả cho thấy màu vàng của DO tăng dần theo thời gian như hình 3.7 (hình ảnh đại diện minh họa).

Qua hình 3.7 bước đầu chúng ta thấy rằng sự chuyển hoá của các hợp chất DBT và dẫn xuất của nó thành dạng sulfone và sulfoxide tăng dần theo thời gian điều đó chứng tỏ rằng xúc tác tạo ra đã có khả năng quang hoá các hợp chất DBT và dẫn xuất của nó. Việc xác định chính xác khả năng quang hóa phải thông qua phép phân tích.



Hình 3.7 Sự thay đổi màu sắc của DO theo thời gian

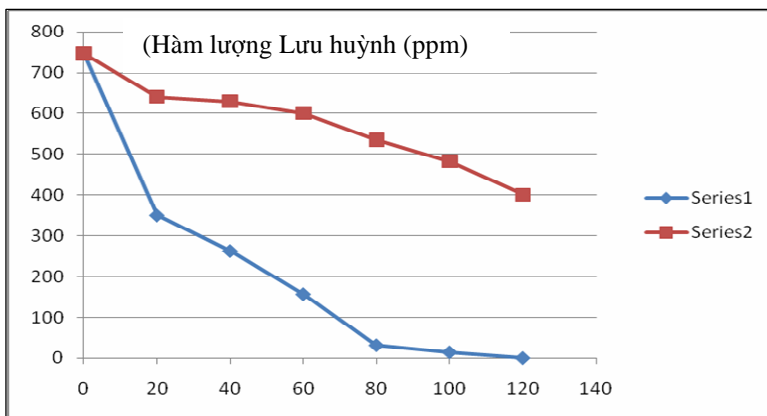
Chúng tôi thực hiện trên mẫu diesel số 1 (mẫu 1) cho xúc tác và TiO_2 thương mại, kết quả thu được như bảng dưới.

Bảng 3.1 Quan hệ giữa hàm lượng lưu huỳnh (ppm) theo thời gian phản ứng của xúc tác và TiO_2 thương mại

Thời gian (phút)	Hàm lượng lưu huỳnh (ppm)	
	TiO_2 -CNT	TiO_2 thương mại
0	747.47	747.47
20	350.4	640.98

40	263.03	629.85
60	157.28	600.54
80	32.35	535.58
100	15.07	482.91
120	0.81	400.82

Từ bảng 3.1 ta thu được đồ thị như hình 3.8 và 3.9



Hình 3.8 Đồ thị biểu diễn quan hệ giữa hàm lượng lưu huỳnh (ppm) theo thời gian phản ứng (mẫu 1)

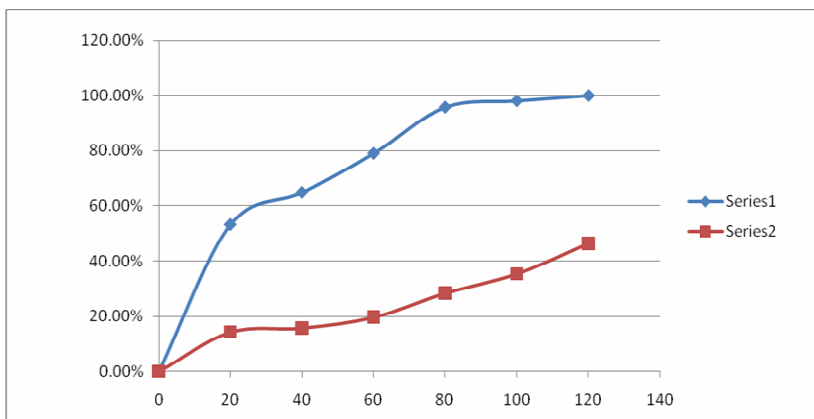
Quan hệ giữa hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel và thời gian phản ứng được thể hiện trong bảng 3.1 và đồ thị trên hình, kết quả cho thấy rằng hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel sau hai giờ xử lý bằng xúc tác quang hóa tổ hợp và được hấp phụ lại bằng silicagel là rất thấp (chỉ còn dạng vết) trong khi đó với trường hợp của TiO_2 thương mại vẫn còn khá cao. chứng tỏ độ chuyển hóa của TiO_2 thương mại thấp hơn so với độ chuyển hóa của xúc tác quang hóa tổ hợp $\text{TiO}_2\text{-CNT}$ điều này được lý giải bởi hiệu ứng synergic giữa CNT-TiO_2 trong việc loại bỏ các hợp chất của lưu huỳnh trong

dầu diesel. Quan hệ giữa độ chuyển hóa DBT và các dẫn xuất thành các hợp chất sulfone bởi xúc tác quang hóa và TiO_2 thương mại được thể hiện trong hình 3.9.

Chúng tôi thực hiện tương tự trên mẫu diesel số 2, 3, 4, 5 cho kết quả gần như nhau (trình bày trong phần 3.2).

Qua tiến hành phản ứng quang hóa trên 05 mẫu DO thương mại, kết quả thu được cho thấy hiệu quả của xúc tác cao hơn nhiều so với TiO_2 thương mại. Hàm lượng lưu huỳnh sau khi phản ứng với thời gian 120 phút giảm xuống còn dạng vết xấp xỉ 1ppm. Như vậy, Xúc tác tạo ra đáp ứng được yêu cầu và mục tiêu ban đầu đề ra.

Tuy nhiên để khảo sát sự ảnh hưởng của việc hấp phụ bằng silicagel với cột tự nhồi, chúng tôi sử dụng phương pháp chiết pha rắn (SPE) với chất nhồi cũng là Silicagel với khối lượng 500mg trong ống kết hợp với bơm chân không để thu hồi hết lượng dầu DO sau phản ứng đưa vào hấp phụ như hình dưới.



Hình 3.9 Quan hệ giữa độ chuyển hóa của DBT & dẫn xuất thành hợp chất sulfone theo thời gian



Hình 3.18 Bộ chiết pha rắn cột nhồi Silicagel

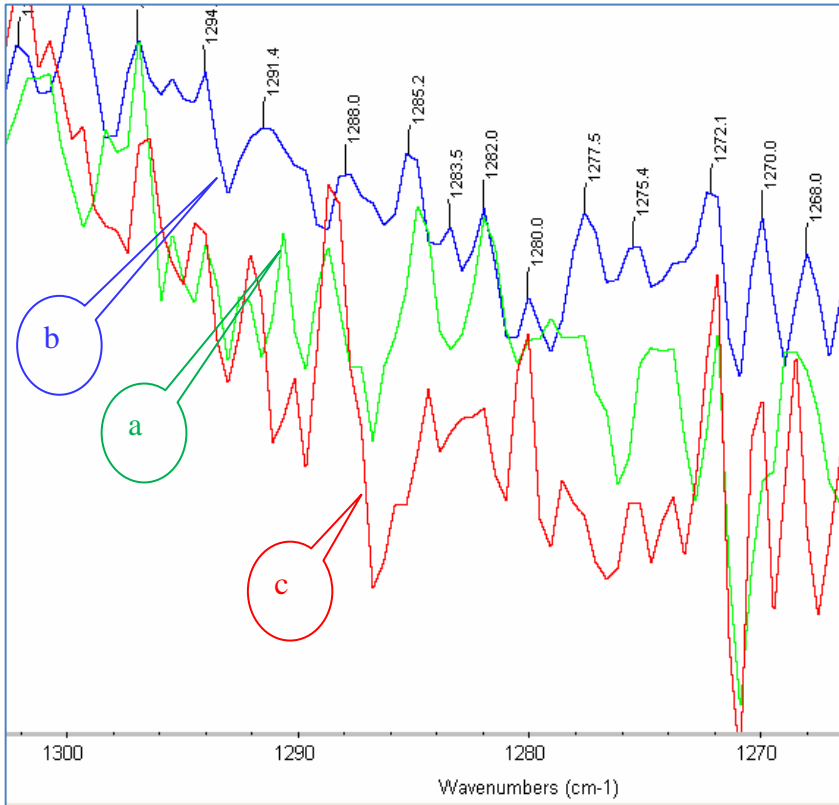
Chúng tôi dùng mẫu số 1 để kiểm tra ảnh hưởng của việc hấp phụ Silicagel của cột tự nhồi và sau đó phân tích hàm lượng lưu huỳnh để đánh giá sự ảnh hưởng như đã đề cập ở trên. Kết quả phân tích chỉ ra rằng ở hai cách loại bỏ hợp chất chứa sulfone và sulfonxide kết quả là xấp xỉ như nhau (kết quả được thể hiện trong bảng 3.6).

Bảng 3.6 Quan hệ giữa hàm lượng lưu huỳnh (ppm) theo thời gian phản ứng của xúc tác hấp phụ trên cột nhồi và chiết pha rắn

Thời gian (phút)	Hàm lượng lưu huỳnh (ppm)	
	TiO ₂ -CNT (cột nhồi)	TiO ₂ -CNT (chiết pha rắn)
0	747.47	747.47
20	350.4	351.1
40	263.03	262.87
60	157.28	156.45
80	32.35	31.72
100	15.07	14.36
120	0.81	0.64

Sự chuyển hóa DBT và các dẫn xuất của nó thành sulfone bởi xúc tác quang hóa được chứng minh dựa vào kết quả của phép phân tích hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) với các peak đặc trưng cho dao động của nhóm $>SO_2$ các hợp chất sulfone xuất hiện ở vị trí số sóng là 1280 cm^{-1} [4] (xem hình 3.19). Đối với DO thương mại đã được hấp phụ bằng silicagel, ở vị trí số sóng nói trên, cường độ pic rất bé chứng tỏ các hợp chất sulfone đã được hấp phụ gần như hết lên silicagel, nhưng sau phản ứng quang hóa thì cường độ peak tại vị trí này tăng lên đáng kể chứng minh sự chuyển hóa DBT và dẫn xuất của nó thành hợp chất sulfone.

Như vậy, việc đã trình bày ở trên lý do vì sao phải xử lý sơ bộ bằng việc hấp phụ các hợp chất sulfone và sulfonxide được chứng minh bằng phổ Hồng ngoại (hình 3.19). Từ đó làm cơ sở cho việc tính toán độ chuyển hoá của DTB là hoàn toàn chính xác vì lượng sulfone sau phản ứng quang hoá chính là do DBT bị oxy hoá tạo thành (trước phản ứng hầu như không còn sulfone).



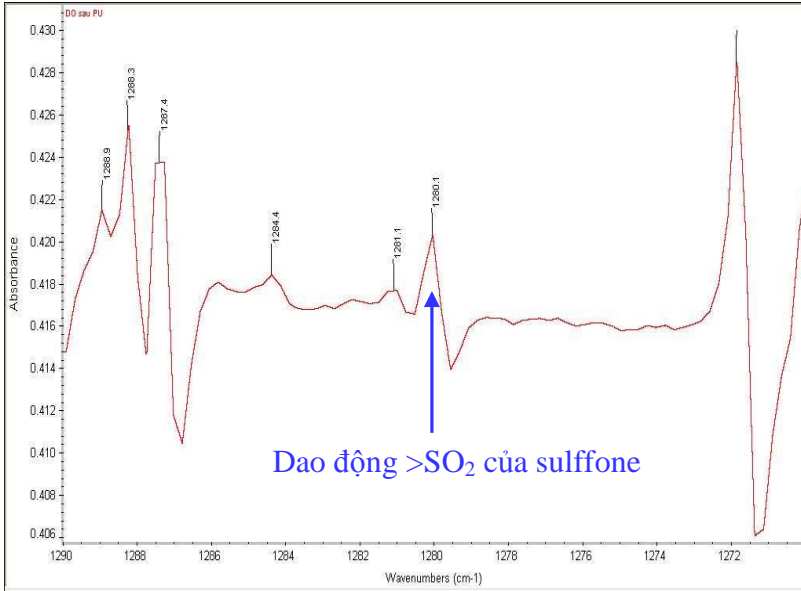
Hình 3.19 Phổ hồng ngoại của diesel sau khi hấp thụ bằng silicagel và sau khi xử lý bằng xúc tác ở hai vị trí xuất hiện pic 1280 cm^{-1}

(a) Phổ hồng ngoại của DO trước phản ứng quang hóa

(b) Phổ hồng ngoại của DO sau phản ứng TiO_2 thương mại

(c) Phổ hồng ngoại của DO sau phản ứng quang hóa

Sau khi thực hiện hấp phụ bằng phương pháp chiết pha rắn, chúng tôi tiến hành giải hấp bằng dung môi acetone và sau đó cho bay hơi dung môi để thu dịch chiết màu vàng rồi phân tích bằng Hồng ngoại và thấy pic ở vị trí 1280 cm^{-1} thể hiện rất rõ ràng như hình 3.20



Hình 3.20 Phổ hồng ngoại của DO sau phản ứng quang hóa

3.3. Cơ chế tăng cường hoạt tính của xúc tác tổ hợp

Có hai cơ chế được nêu ra để giải thích sự tăng cường hoạt tính quang hóa của composite TiO₂- CNT.

Cơ chế 1: Theo Hoffmann, W. Bahnemann và các cộng sự thì khi một photon ánh sáng có năng lượng cao kích thích một electron chuyển từ vùng hóa trị sang vùng dẫn của TiO₂ anatase. Các e⁻ này được hấp thụ bởi CNT, và lỗ trống còn lại trên TiO₂ tham gia vào các phản ứng oxy hóa khử.

Cơ chế 2: Theo Wang, Luo và cộng sự thì CNT được xem như một chất làm nhảy, nó sinh ra các e⁻ khi hấp thụ các photon ánh sáng, các electron này sau đó được chuyển vào vùng dẫn của TiO₂ rồi được hấp phụ bởi các phân tử oxy tạo thành các gốc oxy hóa mạnh (superoxide). Một khi quá trình trên xảy ra, điện tích dương

trên CNT (tạo thành khi e^- chuyển vào vùng dẫn của TiO_2) lấy đi một electron ở vùng hóa trị của TiO_2 và để lại một lỗ trống, lúc này TiO_2 được tích điện dương có thể phản ứng với các phân tử nước bị hấp phụ tạo các gốc hydroxyl (OH).

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Kết luận

Qua quá trình nghiên cứu chúng tôi đã đạt được những kết quả sau:

- Tổng hợp xúc tác quang hóa mới, trên cơ sở tổ hợp vật liệu có kích thước micro – nano (TiO_2 – CNT) có hình dạng cầu, đường kính khoảng 3 – 4 μm bền vững trong môi trường dầu, có hoạt tính cao thể hiện qua việc chuyển hóa hoàn toàn các hợp chất dị vòng (DBT và các dẫn xuất) khó tách trong dầu diesel thương mại thành các hợp chất sulfone và sulfoxide dễ dàng được hấp phụ bởi silicagel.

- Giảm hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel thương mại khoảng từ 807 ppm về dưới 10 ppm.

- Chúng tôi đã thành công trong việc chứng minh hiệu ứng synergic giữa TiO_2 và CNT trong hệ xúc tác quang hóa.

2. Kiến nghị

- Từ những kết quả nêu trên chúng tôi đề xuất nghiên cứu thêm về quá trình khử lưu huỳnh bằng xúc tác quang hóa dưới ánh sáng khả kiến.

- Khảo sát tìm ra quy trình tổng hợp tối ưu và đánh giá cụ thể hơn cho xúc tác tổ hợp TiO_2 (nano tube) – CNT để có thể ứng dụng rộng rãi hơn.