

# NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ XÚC TÁC MCM-41 CHỨA WOLFRAM SỬ DỤNG CHO QUÁ TRÌNH OXY HÓA KHỬ LƯU HUỖNH TRONG NHIÊN LIỆU

Phạm Xuân Núi<sup>1</sup>, Nguyễn Quang Mẫn<sup>2</sup>, Phạm Tuấn Đạt<sup>1</sup>  
Nguyễn Văn Thoại<sup>1</sup>, Phạm Tiến Dũng<sup>3</sup>, Trần Thị Văn Thi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Đại học Mở - Địa chất

<sup>2</sup>Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

<sup>3</sup>Đại học Hàng hải Việt Nam

Email: phamxuannui@gmail.com

## Tóm tắt

**Vật liệu mao quản trung bình MCM-41 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt với nguồn silic ban đầu từ bentonite Bình Thuận, Việt Nam. Xúc tác  $WO_3$  phân tán trên chất mang MCM-41 bằng phương pháp tẩm sử dụng muối ammonium paratungstate hydrate. Vật liệu xúc tác được đặc trưng bởi các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), tán xạ năng lượng tia X (EDX), hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Hoạt tính xúc tác được khảo sát trên mẫu nhiên liệu "mô hình" chứa dibenzothiophene (DBT) và mẫu dầu diesel (DO) thương phẩm. Kết quả thử hoạt tính cho thấy hiệu suất oxy hóa tạo thành sulfoxide (DBT-O<sub>2</sub>) đạt 98,78% và khả năng tách loại lưu huỳnh đối với mẫu DO thương phẩm hiệu suất đạt 88,2%.**

**Từ khóa:** Benzothiophene, oxy hóa khử lưu huỳnh, xúc tác  $WO_3$ /MCM-41, bentonite.

## 1. Mở đầu

Vật liệu MCM-41 là vật liệu mao quản trung bình trật tự, có mao quản hình lục lăng với đường kính từ 2 - 10nm, diện tích bề mặt từ 700 - 1.500m<sup>2</sup>/g [1], có các vi mao quản trong cấu trúc và được ứng dụng làm chất hấp phụ hoặc chất xúc tác [2]. Do thành mao quản mỏng và sự kết tinh của MCM-41 chỉ là sự sắp đặt đều đặn của các kênh mao quản, nên vật liệu này kém bền thủy nhiệt trong khoảng nhiệt độ 300 - 400°C, bị giới hạn trong nhiều quá trình chuyển hóa hữu cơ [3]. Để khắc phục tình trạng này các tâm kim loại hoạt động thường được đưa lên khung vật liệu [4].

H.Y.Wu và cộng sự [5] đã tổng hợp W-MCM-41 bằng phương pháp thủy nhiệt. Để đưa các tâm hoạt động wolfram (W) lên bề mặt chất mang có thể thực hiện phương pháp trực tiếp thay thế đồng hình [6, 8] hoặc đưa gián tiếp bằng phương pháp tẩm sau khi đã hình thành vật liệu [9]. Hệ xúc tác này đã được sử dụng khá phổ biến cho quá trình chuyển vị anken [10], oxy hóa chọn lọc cyclopentene to glutaraldehyde [11], đặc biệt là phản ứng oxy hóa khử lưu huỳnh (ODS) trong nhiên liệu [12]... do wolfram trioxide ( $WO_3$ ) là pha hoạt tính xúc tác đa năng được phân tán trên chất mang có diện tích bề mặt riêng lớn, cấu trúc trật tự, kích thước mao quản ổn định [13]. M.Zhang và cộng sự [6] đã nghiên cứu tổng hợp chất xúc tác W-MCM-41 từ chất lỏng ion cho quá trình loại các hợp chất chứa lưu huỳnh... Tuy nhiên, các tác giả đều sử dụng nguồn tiền chất cho quá trình tổng hợp MCM-41 là tetraethylorthosilicate (TEOS) hoặc

tetramethylorthosilicate (TMOS). Đây là nguồn tinh khiết rất thuận lợi cho việc hình thành vật liệu MCM-41 do có hàm lượng monome silicate cao nhưng lại là nguồn rất độc hại và đắt tiền nên rất khó có thể ứng dụng nguồn TEOS cho quá trình tổng hợp trên quy mô lớn. Từ thực tế đó đã xuất hiện hướng nghiên cứu thay thế nguồn TEOS bằng các nguồn chứa silic sẵn có trong thiên nhiên như bentonite, cao lanh, hoặc tách ra từ vỏ trấu... có giá thành rẻ và không độc hại. Bentonite được xử lý với kiềm ở nhiệt độ từ 500 - 600°C [14 - 16] có thể thu được nguồn tiền chất silicate và nhôm sử dụng để tổng hợp vật liệu mao quản trung bình.

Trên cơ sở đó, nghiên cứu này tiến hành tổng hợp vật liệu MCM-41 có chứa wolfram sử dụng bentonite Việt Nam và bước đầu thử hoạt tính xúc tác cho phản ứng oxy hóa khử DBT trong mẫu nhiên liệu lưu huỳnh và tách loại lưu huỳnh trong diesel thương phẩm.

Hướng nghiên cứu này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí từ Quỹ Khoa học và Công nghệ Quốc gia (Nafosted) Mã số: 105.99-2015.21.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Nguyên liệu

Các loại hóa chất: muối ammonium paratungstate hydrate:  $(NH_4)_{10} x H_2(W_{10}O_{36}) x H_2O$  (M = 3060,46), merk; acetonitrile ( $CH_3CN$ ); cetyltrimethylammonium bromide (CTAB); dibenzothiophene được cung cấp từ Aldrich với độ tinh khiết 99%. Dung dịch  $NH_3$  28%, hydroperoxide

30% và NaOH có xuất xứ từ Trung Quốc. Bentonite có nguồn gốc từ khoáng Di Linh, Việt Nam.

## 2.2. Quy trình điều chế

### 2.2.1. Tinh chế bentonite

Bentonite sau khi xử lý sơ bộ tách tạp thô, được khuấy cơ theo tỷ lệ 100g bentonite trong 5 lít nước. Hỗn hợp được khuấy trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng và để lắng 4 ngày. Sau đó, gạn lấy phần huyền phù ở giữa và sấy khô ở nhiệt độ 100°C trong 24 giờ. Sản phẩm rắn thu được là bentonite tinh.

### 2.2.2. Tổng hợp MCM-41 từ nguồn khoáng bentonite tinh

Nguồn silicate sử dụng cho quá trình tổng hợp MCM-41 được tách từ bentonite tinh bằng phương pháp kiềm chảy: bentonite tinh được trộn với NaOH theo tỷ lệ khối lượng 1:1,2. Hỗn hợp sau đó được nung ở nhiệt độ 600°C trong 3 giờ. Sau khi nung hỗn hợp được để nguội qua đêm ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp thu được trộn với nước theo tỷ lệ khối lượng 1:4 và khuấy trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó ly tâm tách lấy phần lỏng sử dụng làm tiền chất silicate cho quá trình tổng hợp MCM-41.

Quy trình tổng hợp MCM-41 theo phương pháp kết tinh thủy nhiệt [14] với nguồn tiền chất silicate và chất định hướng cấu trúc CTAB. Đầu tiên cho 0,867g CTAB vào 15ml nước cất khuấy mạnh cho đến khi CTAB tan hoàn toàn tạo dung dịch trong suốt. Cho từ từ 40ml silicate và khuấy mạnh trong 30 phút, điều chỉnh pH của dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  trong khoảng 9 - 10 [12]. Dung dịch tiếp tục khuấy trong 4 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó kết tinh thủy nhiệt trong Autoclave ở nhiệt độ 100°C trong 48 giờ. Lọc rửa sản phẩm thu được nhiều lần bằng nước cất, ethanol và sấy khô ở 100°C qua đêm, sau đó tiến hành nung ở 600°C trong 5 giờ thu được vật liệu rắn MCM-41.

### 2.2.3. Tổng hợp vật liệu xúc tác $\text{WO}_3/\text{MCM-41}$

Xúc tác  $\text{WO}_3/\text{MCM-41}$  được tổng hợp bằng phương pháp tẩm muối ammonium paratungstate hydrate lên chất mang MCM-41. Quy trình được thực hiện như sau: cho muối ammonium paratungstate hydrate vào nước khuấy 1 giờ cho muối tan hoàn toàn. Cho tiếp 0,5g 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 550°C với tốc độ gia nhiệt là 2°C/phút. Xúc tác  $\text{WO}_3/\text{MCM-41}$  thu được với hàm lượng wolfram là 9% theo khối lượng.

### 2.2.4. Đặc trưng của vật liệu

Các đặc trưng về cấu trúc pha của vật liệu xúc tác được khảo sát bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) đo trên máy HUT-PCM D8 Advance (Đức) với ống phát tia Röntgen bằng Cu với bước sóng  $\lambda = 1,540\text{Å}$ ; góc quét  $2\theta = 1 - 10^\circ$  và  $10 - 70^\circ$  với tốc độ quét lần lượt là  $0,008^\circ/\text{giây}$  và  $0,03^\circ/0,8$  giây. Hình thái cấu trúc bề mặt được xác định qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên kính hiển vi điện tử JEM 1010-JEOL. Thành phần nguyên tố trong vật liệu được xác định bằng phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) và được ghi nhận trên thiết bị phân tích EDS JED-2300 Analysis Station. Các tính chất đặc trưng về bề mặt của vật liệu sẽ được phân tích bằng giản đồ hấp phụ - giải hấp phụ  $\text{N}_2$  đẳng nhiệt tại 77°K đã được đo trên thiết bị Gemini VII 2390.

### 2.2.5. Oxy hóa khử dibenzothiophene (DBT) trong mẫu nhiên liệu "mô hình"

Mẫu nhiên liệu mô hình chứa 0,0346g DBT pha trong 50ml dung môi acetonitrile (hàm lượng lưu huỳnh trong mẫu nhiên liệu là 600ppmw). Hệ thí nghiệm bao gồm: 0,1g xúc tác; 3ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  và 20ml mẫu nhiên liệu mô hình chứa DBT trong bình 3 cổ, hỗn hợp được gia nhiệt trong bể ổn nhiệt ở 70°C và khuấy liên tục trong 8 giờ [17]. Sau phản ứng, hàm lượng lưu huỳnh còn lại trong mẫu nhiên liệu mô hình được phân tích trên máy sắc ký khí kết nối khối phổ (GC-MS) Agilent 7890/5975C-GC/MSD với các điều kiện phân tích: cột phân tích: DB - 5MS, 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu\text{m}$ ; buồng hóa hơi mẫu: 270°C; chia dòng 20:1 và tổng lưu lượng dòng là 23,2ml/phút. Hiệu suất oxy hóa DBT của quá trình phản ứng, có thể dựa vào diện tích của peak DBT trong sắc ký đồ của mẫu trước khi phản ứng và mẫu sau khi được xử lý với  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 2.2.6. Quá trình tách loại lưu huỳnh trong mẫu DO thương phẩm [17]

Hệ phản ứng oxy hóa tách loại lưu huỳnh trong mẫu DO thương phẩm bao gồm: 20ml DO (chứa 0,05% lưu huỳnh) cho vào bình cầu 3 cổ gia nhiệt đến 70°C; giữ ổn định nhiệt ở nhiệt độ này trong 30 phút; sau đó thêm vào 0,1g xúc tác, 2ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% và khuấy hỗn hợp liên tục với tốc độ 400 vòng/phút. Sau 8 giờ, tách xúc tác mẫu DO được hấp phụ qua cột chứa silicagel với chiều cao 10cm. Sản phẩm cuối cùng được xác định hàm lượng lưu huỳnh tổng theo phương pháp chuẩn ASTM D-1266-13 tại Viện Kỹ thuật Xăng dầu Quân đội.

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu MCM-41 tổng hợp từ nguồn bentonite

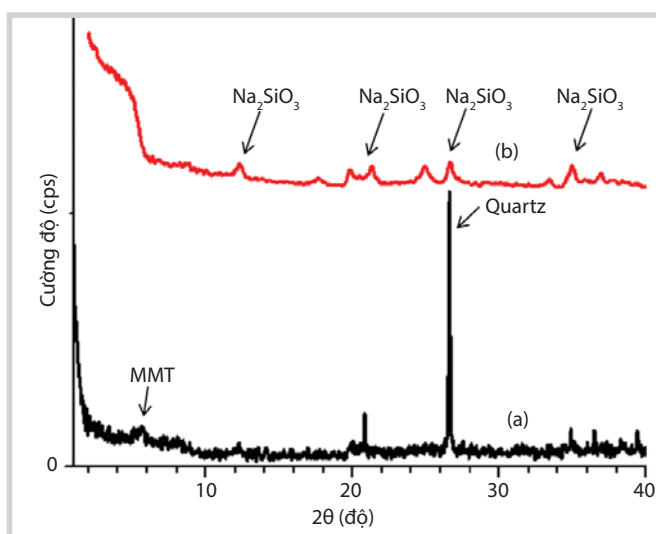
Hình 1 là kết quả nhiễu xạ tia X góc lớn của mẫu bentonite thô (Hình 1a) có thể thấy thành phần khoáng vật chủ yếu có trong bentonite là montmorillonite (MMT) và quartz, đặc trưng bởi các peak nằm ở góc  $2\theta = 20 - 30^\circ$ . Tuy nhiên, sau khi tiến hành nung bentonite với kiềm ở  $600^\circ\text{C}$  trong 3 giờ thì trên phổ của mẫu bentonite sau khi nung không tồn tại bất kì một peak nào đặc trưng cho các thành phần khoáng vật vốn chủ yếu tồn tại trong bentonite mà chỉ có các peak đặc trưng cho sự tồn tại của các tinh thể  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  và diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) (Hình 1b). Điều này cho thấy quá trình nung bentonite với NaOH đã phân hủy hoàn toàn các dạng khoáng vật và hình thành các hợp chất mới là  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  và  $\text{NaAlO}_2$  dưới tác dụng của NaOH.

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian kết tinh khác nhau (6, 12, 24 và 36 giờ) đến sự hình thành cấu trúc vật liệu MCM-41, kết quả nhiễu xạ tia X được thể hiện trong Hình 2.

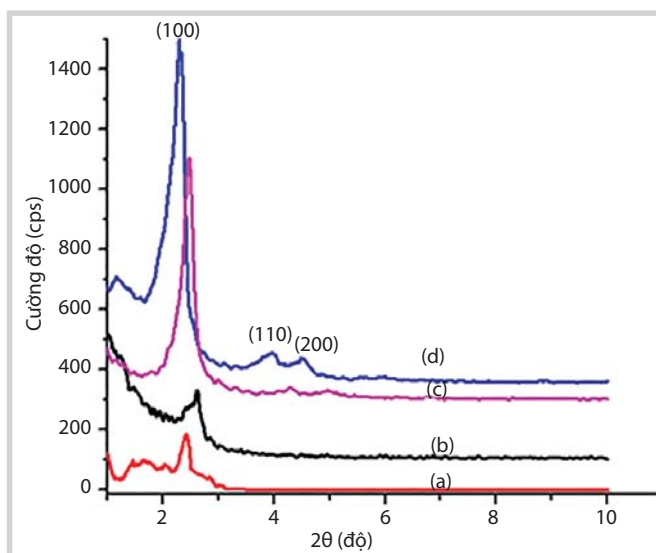
Kết quả nhiễu xạ tia X góc nhỏ ( $2\theta = 0 - 10^\circ$ ) cho thấy đều xuất hiện các peak  $d_{100}$  ở góc  $2\theta$  từ  $2,2 - 2,4^\circ$ . Đây là các peak đặc trưng cho sự hình thành vật liệu mao quản trung bình MCM-41. Với thời gian ủ trong khoảng 6 và 12 giờ chỉ xuất hiện peak  $d_{100}$  ở cường độ tương đối thấp chứng tỏ vật liệu MCM-41 hình thành nhưng có độ trật tự thấp do thời gian kết tinh ngắn chưa đủ để các chuỗi silic kết tinh hoàn toàn lên trên các mixen được tạo thành từ chất định hướng cấu trúc, do đó các ống mao quản chưa kết tinh trật tự với nhau. Với thời gian ủ 36 giờ có sự xuất hiện của peak  $d_{110}$  ( $2\theta = 4,2^\circ$ ) và  $d_{200}$  ( $2\theta = 5,1^\circ$ ). Tuy nhiên, 2 peak này có cường độ nhỏ và không rõ ràng, điều này cho thấy kéo dài thời gian kết tinh thủy nhiệt các chuỗi silic đã bám hoàn toàn lên trên các mixen của chất định hướng cấu trúc và sự kết bám này tiếp tục xảy ra trong môi trường đẳng nhiệt và tăng áp làm cản trở sự kết tinh của các ống vi mao quản. Các peak rõ ràng được nhận thấy đối với mẫu kết tinh trong 24 giờ (Hình 2a).

Hình 3 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu MCM-41 được hình thành với các nhiệt độ nung khác nhau:  $550^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  và  $650^\circ\text{C}$  với thời gian kết tinh sử dụng trong 24 giờ.

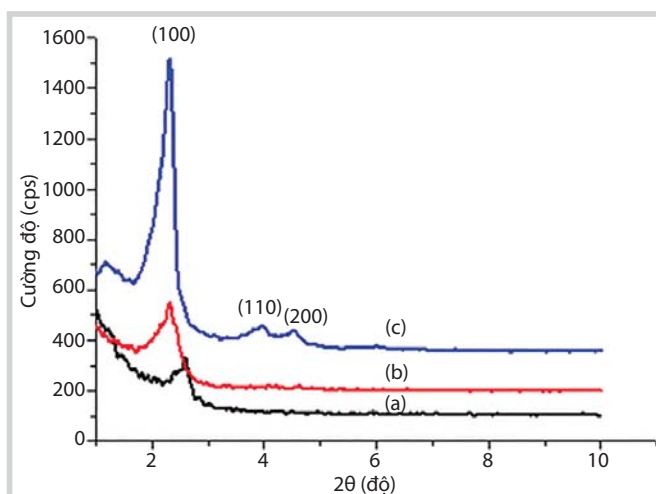
Kết quả XRD (Hình 3) cho thấy cả 3 mẫu vật liệu đều xuất hiện peak ( $d_{100}$ ) đặc trưng cho vật liệu mao quản



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X góc lớn: (a) Bentonite thô ban đầu; (b) Bentonite sau khi nung với NaOH



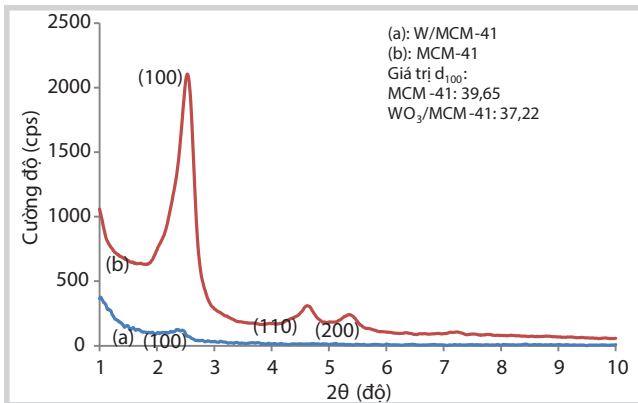
Hình 2. Giản đồ XRD của MCM-41 với các thời gian già hóa khác nhau: (a) 6 giờ; (b) 12 giờ; (c) 36 giờ; (d) 24 giờ



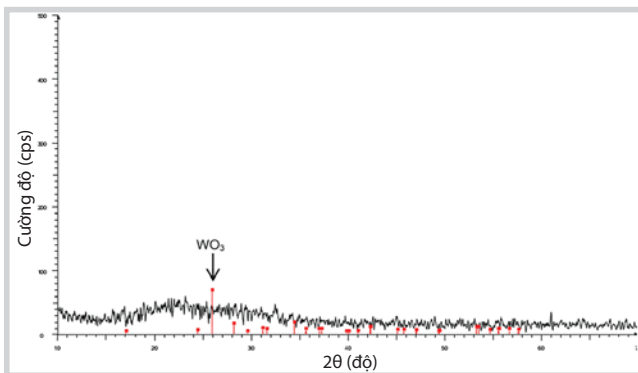
Hình 3. Giản đồ X-ray của các mẫu MCM-41 với các nhiệt độ nung khác nhau: (a)  $550^\circ\text{C}$ ; (b)  $650^\circ\text{C}$  và (c)  $600^\circ\text{C}$

**Bảng 1.** Khoảng cách giữa các thông số mạng

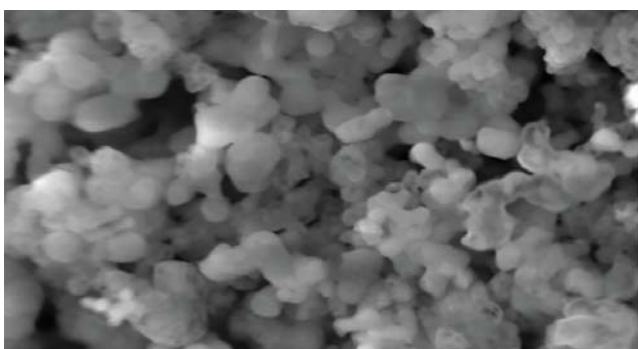
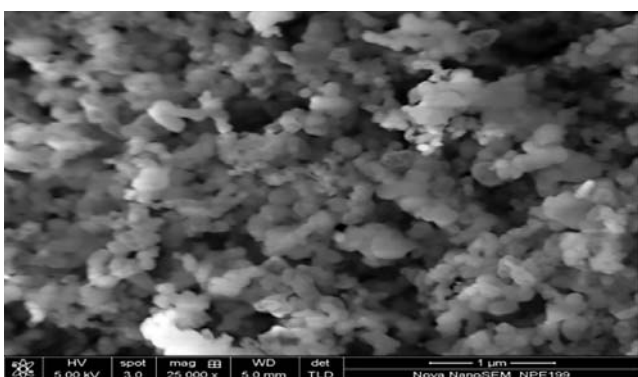
Mẫu	$d_{100}(A^\circ)$	$d_{110}(A^\circ)$	$d_{200}(A^\circ)$	$a_0(A^\circ)$	cps
MCM-41	39,65	22,63	19,70	45,79	2105
WO <sub>3</sub> /MCM-41	37,22	22,22	-	43,7	783



**Hình 4.** Giản đồ XRD góc hẹp của: (a) WO<sub>3</sub>/MCM-41; (b) MCM-41



**Hình 5.** Giản đồ XRD góc rộng của mẫu tẩm WO<sub>3</sub>/MCM-41



**Hình 6.** Kết quả đo SEM của WO<sub>3</sub>/MCM-41

trung bình. So với mẫu có nhiệt độ nung ở 550°C, thì mẫu MCM-600 và MCM-650 tương ứng với nhiệt độ nung 600 và 650°C cho thấy có sự xuất hiện của 3 peak đặc trưng  $d_{100}$ ,  $d_{110}$  và  $d_{200}$ , trong đó peak  $d_{100}$  đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình có cường độ cao, hình dạng cân đối, đỉnh peak nhọn. Tuy nhiên, ở mẫu MCM-600 có peak (110) và (200) đặc trưng cho mức độ trật tự thì có đỉnh rõ và nhọn hơn so với mẫu MCM-650.

**3.2. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu xúc tác WO<sub>3</sub>/MCM-41**

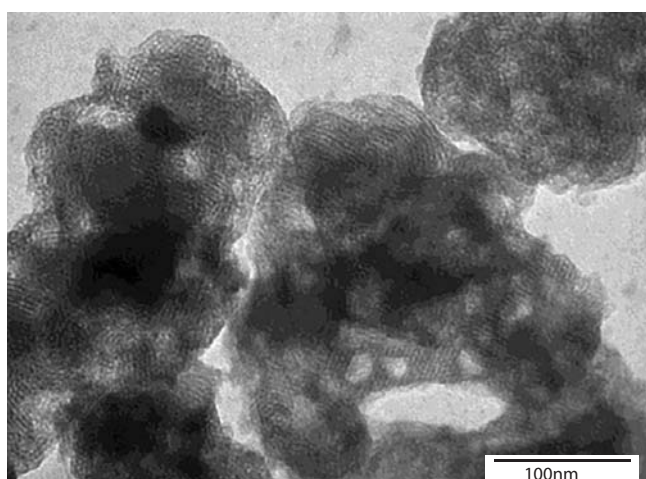
Giản đồ XRD góc nhỏ (Hình 4) của mẫu MCM-41 và mẫu tẩm WO<sub>3</sub>/MCM-41 cho thấy trên mẫu WO<sub>3</sub>/MCM-41 có cường độ của peak (100) giảm rất mạnh, 2 peak (110) và (200) biến mất hoàn toàn. Điều đó có thể cho rằng các cụm oxide WO<sub>3</sub> hình thành sau quá trình tẩm và nung đã che phủ các lỗ xốp của chất mang MCM-41. Ngoài ra, thông số tế bào mạng của mẫu tẩm cũng giảm đi so với mẫu MCM-41, giá trị  $a_0$  của mẫu tẩm là 42,98Å, nhỏ hơn so với mẫu MCM-41 là 45,79Å. Thông số tế bào mạng của mẫu tẩm giảm đi. Kết quả các thông số mạng từ XRD được thể hiện trong Bảng 1, có thể do các cụm oxide WO<sub>3</sub> nằm trong mao quản của chất mang và ở phương pháp tổng hợp mẫu tẩm có thêm một giai đoạn nung thứ 2 tại nhiệt độ cao khiến cho thành mao quản của chất mang bị co lại.

Với giản đồ XRD góc rộng của mẫu tẩm W lên chất mang MCM-41 (Hình 5) có thể thấy rất rõ các peak đặc trưng cho các tinh thể WO<sub>3</sub> đơn tà phủ trên bề mặt chất mang.

Ảnh SEM của mẫu WO<sub>3</sub>/MCM-41 (Hình 6) cho thấy các hạt nhỏ sắp xếp lộn xộn, không ổn định, co cụm, kết dính với nhau bao bọc xung quanh các cụm tinh thể oxide WO<sub>3</sub> dạng đơn tà có kích thước khá lớn. Như vậy ảnh SEM của mẫu phù hợp với kết quả được chỉ ra trong phổ XRD góc nhỏ.

Ảnh TEM của mẫu WO<sub>3</sub>/MCM-41 (Hình 7) cho thấy mẫu MCM-41 sau khi được tẩm muối ammonium paratungstate hydrate và nung lại lần thứ 2 vẫn giữ được cấu trúc mao quản trung bình, thể hiện ở hình ảnh của các ống mao quản song song với nhau xuất hiện trên những vùng sáng của ảnh. Những vùng tối che phủ trên mẫu là do sự cản trở của lớp WO<sub>3</sub> phủ lên trên vật liệu.

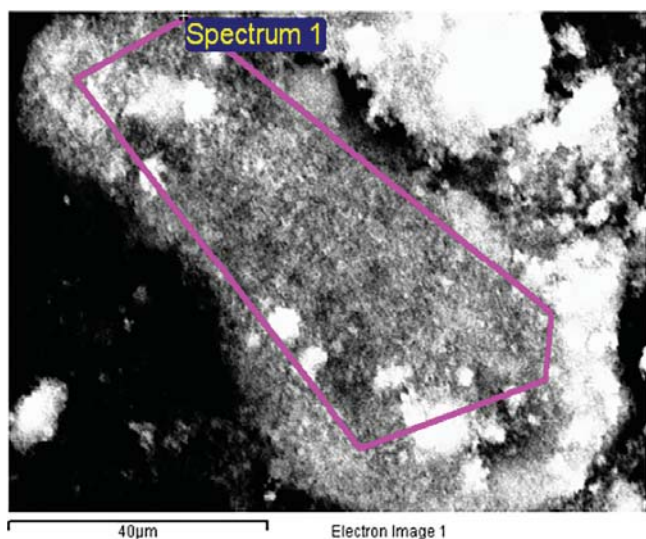
Phổ EDX được ghi nhận tại 4 điểm khác nhau trên mẫu vật liệu WO<sub>3</sub>/MCM-41 (Hình 8). Kết quả cho thấy tại 4 điểm, hàm lượng W phân tán trên chất mang với 4,59% nguyên tử, chứng tỏ W đã phân tán lên vật liệu MCM-41 và chuyển thành wolfram oxide trong quá trình nung.



Hình 7. Ảnh TEM của vật liệu xúc tác

Bảng 2. Thành phần nguyên tố trung bình của mẫu WO<sub>3</sub>/MCM-1'

Nguyên tố	Tỷ lệ khối lượng (%)	Tỷ lệ nguyên tử (%)
O	47,05	76,42
Al	1,15	1,11
Si	19,33	17,89
W	32,47	4,59



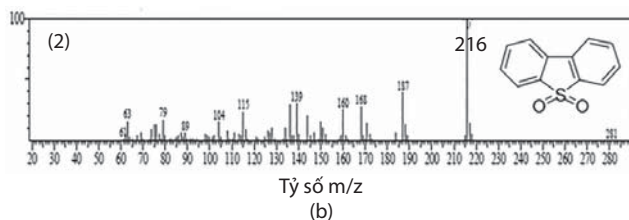
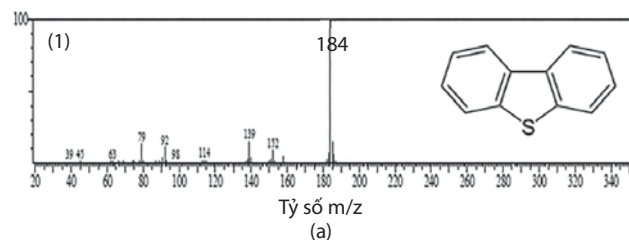
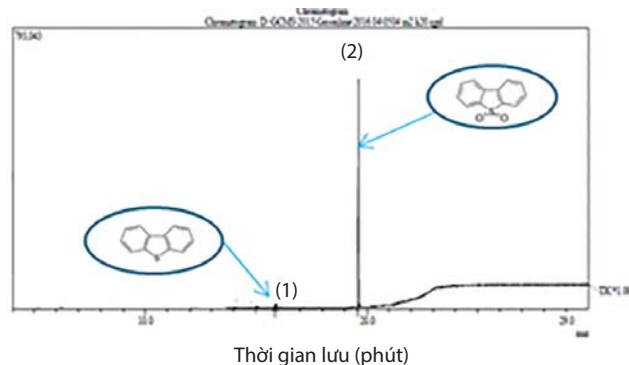
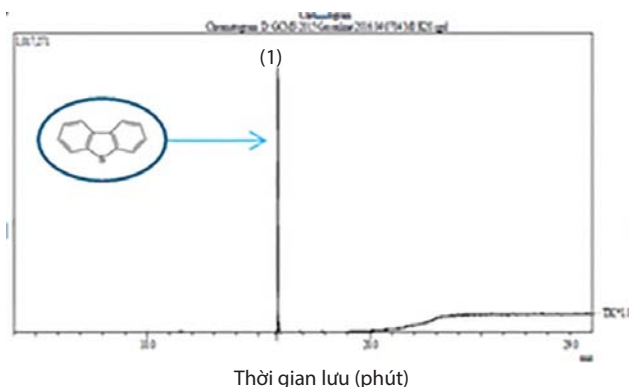
Hình 8. Phổ EDX của vật liệu xúc tác WO<sub>3</sub>/MCM-41

Có thể nhận thấy sự xuất hiện peak của nguyên tố carbon trên phổ đồ do quá trình bọc mẫu trong phép đo EDX.

### 3.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác trong phản ứng tách loại lưu huỳnh trong nhiên liệu

#### 3.3.1. Phản ứng oxy hóa khử DBT trong mẫu nhiên liệu mô hình

Để đánh giá khả năng oxy hóa tách loại các hợp chất dị vòng thơm chứa lưu huỳnh trên vật liệu xúc tác tổng hợp, xúc tác WO<sub>3</sub>/MCM-41 được tiến hành khảo sát khả



Hình 9. Kết quả phân tích GC-MS. (a): Mẫu DBT trước xử lý; (b): Mẫu DBT sau khi xử lý bằng xúc tác (1) Sắc ký đồ GC-MS của DBT; (2) Sắc ký đồ GC-MS của DBT<sub>2</sub>

năng oxy hóa DBT trong mẫu nhiên liệu “mô hình” với sự có mặt của tác nhân oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sau khi tiến hành phản ứng, mẫu được ly tâm tách loại xúc tác và phân tích sản phẩm trên thiết bị GC-MS để xác định sự có mặt của các hợp chất sulfone và sulfoxide. Kết quả phân tích được thể hiện trong Hình 9.

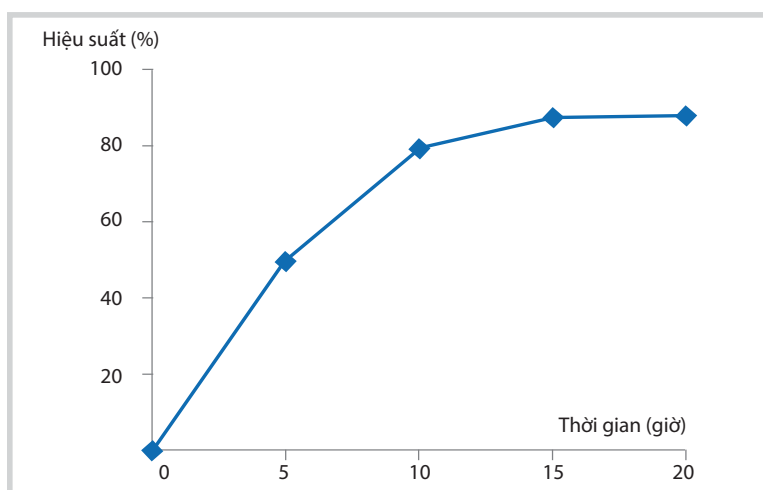
Kết quả oxy hóa khử lưu huỳnh trên xúc tác WO<sub>3</sub>/MCM-41 cho thấy chỉ tồn tại 1 peak đặc trưng cho DBT sulfone tại thời điểm 29,5 phút (Hình 9b) và DBT còn lại sau phản ứng không đáng kể tại thời gian lưu 26 phút. Điều này cho thấy DBT đã bị oxy hóa và gần như chuyển hóa thành sản phẩm DBT-O<sub>2</sub>. Với hiệu suất chuyển hóa thu được là 98,78% theo khối lượng.

**Bảng 3.** Kết quả hàm lượng lưu huỳnh tổng của các mẫu dầu DO khảo sát theo hàm lượng tác nhân oxy hóa khác nhau

Mẫu	V <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (ml)	Hàm lượng lưu huỳnh (mg/l)	Hiệu suất (%)
DO ban đầu	0,0	500	0,0
Mẫu 1	3,0	125	75,0
Mẫu 2	3,5	103	79,4
Mẫu 3	4,0	99	80,2

**Bảng 4.** Kết quả hàm lượng lưu huỳnh tổng của các mẫu dầu DO khảo sát theo thời gian phản ứng

Mẫu	Ký hiệu	Thời gian (giờ)	Hàm lượng lưu huỳnh (mg/l)	Hiệu suất (%)
Mẫu 0	DO ban đầu	0	500	0
Mẫu 4	DO 5	5	252	49,6
Mẫu 5	DO 10	10	103	79,4
Mẫu 6	DO 15	15	63	87,4
Mẫu 7	DO 20	20	59	88,2



**Hình 10.** Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất phản ứng tách loại lưu huỳnh trong DO thương phẩm

3.3.2 Phản ứng tách loại lưu huỳnh đối với mẫu diesel thương phẩm

Sau khi tiến hành oxy hóa DBT trên mẫu xúc tác tổng hợp, mẫu diesel thương phẩm chứa 0,05% lưu huỳnh (500ppmw) được tiến hành tách loại các hợp chất chứa lưu huỳnh sử dụng xúc tác WO<sub>3</sub>/MCM-41 và khảo sát với các lượng tác nhân oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> khác nhau.

Mẫu DO sau phản ứng sẽ được hấp phụ lại qua cột hấp phụ chứa silicagel để loại các sản phẩm oxy hóa sulfone, sulfoxide và xác định hàm lượng lưu huỳnh tổng theo tiêu chuẩn ASTM D 1266. Kết quả được thể hiện trong Bảng 3.

Khi tăng thể tích H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> từ 3ml lên 3,5ml thì hàm lượng lưu huỳnh còn lại trong mẫu giảm đáng kể từ 125mg/l xuống 103mg/l, tuy nhiên khi tăng tiếp hàm lượng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lên 4ml thì hàm lượng lưu huỳnh giảm không đáng kể từ 103mg/l xuống 99mg/l và hiệu suất thay đổi không đáng kể.

Từ kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phản ứng (Bảng 4) cho thấy, với thời gian tối ưu để thực hiện phản ứng là

20 giờ khi đó hiệu suất đạt được 88,2%. Hình 10 cho thấy hiệu suất phản ứng tăng nhanh khi tăng thời gian từ 5 lên đến 10 giờ. Tuy nhiên khi tiếp tục tăng thời gian thì hiệu suất phản ứng tăng chậm và có xu hướng không tăng. Sau 20 giờ phản ứng, hàm lượng lưu huỳnh trong DO chỉ còn 59mgL<sup>-1</sup>. Với kết quả này bước đầu đáp ứng được hàm lượng lưu huỳnh trong DO theo tiêu chuẩn EURO 4.

4. Kết luận

Chất mang vật liệu mao quản trung bình MCM-41 đã được tổng hợp thành công từ bentonite Việt Nam. Xúc tác wolfram trioxide mang trên MCM-41 đã được tổng hợp và sử dụng cho quá trình oxy hóa khử lưu huỳnh (ODS) trong mẫu nhiên liệu “mô hình” và mẫu diesel (DO) thương phẩm. Pha hoạt tính WO<sub>3</sub> được phân tán trên chất mang MCM-41 với kết quả phân tích XRD, SEM, TEM và EDX cho thấy pha hoạt tính WO<sub>3</sub> được phân tán trên bề mặt chất mang và khi phân tán cấu trúc lục lăng vẫn được duy trì.

Bước đầu khảo sát sơ bộ khả năng oxy hóa khử dibenzothiophene cho hiệu suất oxy hóa tạo thành sulfoxide (DBT-O<sub>2</sub>) đạt 98,78%. Quá trình oxy hóa tách loại các hợp chất lưu huỳnh trong diesel thương phẩm cho hiệu suất 88,2% phản ứng thực hiện trong 20 giờ ở nhiệt độ 70°C với tác nhân oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tài liệu tham khảo

1. P.Selvam, S.E.Dapurkar. *The effect of vanadium sources on the synthesis and catalytic activity of VMCM-41*. Journal of Catalysis. 2005; 229(1): p. 64 - 71.
2. K.S.Hui, C.Y.Chao. *Synthesis of MCM-41 from coal fly ash by a green approach: Influence of synthesis pH*. Journal of Hazardous Materials. 2006; 137(2): p. 1135 - 1148.
3. M.Jaroniec, J.Choma, M.Kruk. *On the applicability of the Horwath-Kawazoe method for pore size analysis of MCM-41 and related mesopore material*. Studies in Surface Science and Catalysis. 2000; 128: p. 225 - 334.
4. Y.W.Chen, H.Y.Lin. *Characteristics of Ti-MCM-41 and its catalytic properties in oxidation*

- of benzene. Journal of Porous Material. 2002; 9(3): p. 175 - 184.
5. Hai Yan Wu, Xiao Li Zhang, Chun Yan Yang, Xi Chen, Xiu Cheng Zheng. *Alkali-hydrothermal synthesis and characterization of W-MCM-41 mesoporous materials with various Si/W molar ratios*. Applied Surface Science. 2013; 270: p. 590 - 595.
  6. Ming Zhang, Wenshuai Zhu, Huaming Li, Suhang Xun, Wenjing Ding, Jianjun Liu, Zhen Zhao, Qian Wang. *One-pot synthesis, characterization and desulfurization of functional mesoporous W-MCM-41 from POM-based ionic liquids*. Chemical Engineering Journal. 2014; 243: p. 386 - 393.
  7. Tewfik Ali-dahmane, Mehdi Adjdir, Rachida Hamacha, Frédéric Villieras, Abdelkader Bengueddach, Peter G.Weidler. *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. 2014; 17(1): p. 1 - 6.
  8. Qingqing Gu, Wenshuai Zhu, Suhang Xun, Yonghui Chang, Jun Xiong, Ming Zhang, Wei Jiang, Fengxia Zhu, Huaming Li. *Preparation of highly dispersed tungsten species within mesoporous silica by ionic liquid and their enhanced catalytic activity for oxidative desulfurization*. Fuel. 2014; 117(A): p. 667 - 673.
  9. Tazul Islam Bhuiyan, Palani Arudra, Muhammad Naseem Akhtar, Abdullah M.Aitani, Raed H.Abudawoud, Mohammed A.Al-Yami, Sulaiman S.Al-Khattaf. *Metathesis of 2-butene to propylene over W-mesoporous molecular sieves: A comparative study between tungsten containing MCM-41 and SBA-15*. Applied Catalysis A: General. 2013; 467: p. 224 - 234.
  10. Hao Chen, Wei Lin Dai, Jing Fa Deng, Kangnian Fan. *Novel heterogeneous W-doped MCM-41 catalyst for high selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Catalyst Letters. 2002; 81(1): p. 131 - 136.
  11. K.J.Edler, J.W.White. *Further improvements in the long-range order of MCM-41 materials*. Chemistry of Materials. 1997; 9(5): p. 1226 - 1233.
  12. Huaming Yang, Yuehua Deng, Chunfang Du, Shengming Jin. *Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite*. Applied Clay Science. 2010; 47(3 - 4): p. 351 - 355.
  13. Phạm Xuân Núi, Trần Đình Linh, Nguyễn Hải Hà, Mai Xuân Thắng, Nguyễn Thị Giang, Trần Thị Văn Thi. *Tổng hợp và đặc trưng xúc tác nano AgInS<sub>2</sub> sử dụng làm chất xúc tác quang cho quá trình khử lưu huỳnh trong diesel*. Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ. 2015; 4(3): trang 46 - 54.

## Preparation of MCM-41 supported WO<sub>3</sub> catalyst and its performance in oxidative desulfurisation

Pham Xuan Nui<sup>1</sup>, Nguyen Quang Man<sup>2</sup>, Pham Tuan Dat<sup>1</sup>  
 Nguyen Van Thoai<sup>1</sup>, Pham Tien Dung<sup>3</sup>, Tran Thi Van Thi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Hanoi University of Mining and Geology

<sup>2</sup>Hue College of Sciences, Hue University

<sup>3</sup>Vietnam Maritime University

Email: phamxuannui@gmail.com

### Summary

**The mesoporous material MCM-41 has been successfully synthesised by hydrothermal method using silica sources extracted from Vietnamese bentonite and cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as template. WO<sub>3</sub> catalyst dispersed on support of MCM-41 by impregnation method with ammonium paratungstate hydrate. The catalytic materials were characterised by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The catalytic activity was investigated by oxidative desulfurisation reaction on model fuel oil containing dibenzothiophene (DBT), and commercial diesel. The results showed that with WO<sub>3</sub>/MCM-41 catalyst, the oxidation of DBT to sulfoxide (DBT-O<sub>2</sub>) achieved 98.78% and the removal of commercial diesel 88.2%.**

**Key words:** Benzothiophene, oxidative desulfurisation, WO<sub>3</sub>/MCM-41, bentonite.