



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0002314

(51)⁷ **B01J 21/00; B01J 37/08; B01J 21/18**

(13) **Y**

(21) 2-2019-00328

(22) 11/05/2017

(67) 1-2017-01752

(45) 25/06/2020 387

(43) 25/07/2017 352A

(73) **PHÒNG THÍ NGHIỆM TRỌNG ĐIỂM CÔNG NGHỆ LỘC, HÓA DẦU (VN)**
Số 2 Phạm Ngũ Lão, quận Hoàn Kiếm, thành phố Hà Nội

(72) Vũ Thị Thu Hà (VN); Vũ Văn Hà (VN); Nguyễn Mạnh Hà (VN); Lâm Thị Tho
(VN); Nguyễn Văn Chúc (VN); Nguyễn Minh Đăng (VN)

(54) **PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHẤT XÚC TÁC CACBON SULFONAT HÓA DẠNG
RẮN CÓ ĐỘ BỀN CAO TỪ BÈO LỤC BÌNH**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất chất xúc tác cacbon sulfonat hóa dạng rắn từ béo lục bình nhằm tận dụng nguồn thực vật thủy sinh béo lục bình sẵn có và đang gây hại cho môi trường, sản xuất nông nghiệp cũng như vận tải đường thủy trên các dòng sông để tạo ra chất xúc tác axit rắn có độ bền cao bao gồm các bước xử lý nguyên liệu, nhiệt phân ở nhiệt độ cao, xử lý với formaldehyt để liên kết các khung cacbon thom đa vòng lại với nhau và sulfonat hoá nhằm tạo ra nhiều nhóm chức -SO₃H trên bề mặt xúc tác, tăng tính axit cho chất xúc tác.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất chất xúc tác cacbon sulfonat hóa dạng rắn có độ bền cao từ bèo lục bình và các phế thải sinh khối nông nghiệp. Cụ thể là, giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất chất xúc tác cacbon sulfonat hóa có độ bền của nhóm $-SO_3H$ cao dùng để sản xuất dung môi sinh học, nhằm mở ra giải pháp xử lý vấn nạn ô nhiễm môi trường do sự sinh sôi nảy nở của bèo lục bình, đồng thời tạo ra sản phẩm có giá trị gia tăng cao từ nguồn nguyên liệu sinh khối này.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Bèo lục bình còn có nhiều tên khác như bèo lộc bình, bèo Nhật Bản, bèo tây, bèo sen, v.v.. Đây là loài thực vật thủy sinh có tên khoa học là *Eichhornia crassipes*, thuộc họ *Pontederiaceae*, có xuất xứ từ Nam Mỹ, được các nhà thực vật học nhận dạng vào năm 1852 trên sông Amazon.

Bèo lục bình sống trôi nổi trên mặt nước và trên đất bùn. Chúng sinh sôi nảy nở cực kỳ nhanh chóng. Tốc độ tăng quá nhanh này dẫn đến tình trạng bèo lục bình trở thành mối nguy hại lớn. Bèo lục bình có thể phủ kín ao hồ hoặc cả một khúc sông hay kênh mương. Nếu không trực vớt bớt đi thì bèo có thể kết thành mảng dày tới 1 mét và có thể làm tắc dòng chảy của cả một khúc sông, làm cản trở giao thông đường thủy. Do tắc nghẽn sông ngòi mà gây ra ngập lụt, làm hư hại nghiêm trọng đến mùa màng của nông dân.

Ở Việt Nam, do bèo lục bình ngăn cản dòng chảy làm giảm hiệu quả hoạt động của các trạm bơm nước tưới tiêu. Hàng năm, nhiều tỉnh thành trong cả nước như Thừa Thiên Huế, Thái Bình, Nam Định, Hải Dương, v.v., đã phải tiêu tốn hàng trăm tỷ đồng cho việc xử lý chúng nhằm khơi thông dòng chảy trước mùa mưa lũ.

Bèo lục bình chứa hàm lượng nước khá cao, từ 90 - 95% trọng lượng bèo.

Hàm lượng chất khô thấp chính là rào cản về hiệu quả trong thu hoạch, chế biến và sử dụng nguồn sinh khối này. Chất khô của bèo chỉ chiếm khoảng 10%, trong đó bao gồm 2,9% protein (đạm hữu cơ), 0,9% cacbon hydrat (đường bột), 22% xenluloza (chất xơ), 1,4% khoáng, khoảng 23% lignin, gần 60% hemixenluloza và độ tinh thể của xenluloza trong bèo thấp, nằm trong khoảng từ 1000 đến 3000 [xem Ngô Kế Sương và Nguyễn Lâm Dũng (1997), *Afr. J. Biotechnol.* 15(21) (2016) 897-909]. Chính vì vậy, bèo lục bình từ lâu đã được dùng làm thức ăn cho gia súc, gia cầm. Tuy nhiên, những ứng dụng nói trên chỉ có thể tận dụng được một khối lượng không đáng kể bèo lục bình.

Bèo lục bình đã từng được sử dụng như một hệ thống lọc sinh học để xử lý kim loại nặng trong nước ao, hồ. Ví dụ, Muramoto và cộng sự [*J. Environ. Sci. Health Part A* A26(2)(1991) 205-215], Mahmood và cộng sự. [*Bioresour.* 5(2) (2010c) 1244-1256]; Pinto và cộng sự [*Water Sci. Technol.* 19 (1987) 89–101, Delgado, *Water Res.* 27 (1993) 269–272], Zaranyika và cộng sự [*Sci. Total Environ.* 153 (1994) 117–121], Mahamadi và Nharingo [*Toxicol. Environ. Chem.* 89(2) (2007) 297-305, *Environ. Technol.* 31(11) (2010) 1221-1228, *Bioresour. Technol.* 101(3) (2010) 859-864]. Tuy nhiên, hướng ứng dụng này khó triển khai trên thực tế vì việc bèo phát triển ở những vùng nước cần xử lý lại gây nên vấn nạn như đã trình bày ở phần trên.

Thân, rễ bèo lục bình khô cũng có thể được sử dụng để loại bỏ kim loại như Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} và Zn^{2+} , Cr^{6+} , v.v.. Ví dụ, Schneider và cộng sự [*Min. Eng.*, 8 (1995) 979–988], Schneider và cộng sự [*Int. J. Min. Process*, 62 (2001) 111–120], Al Rmalli và cộng sự [*J. Environ. Monit.* 7 (2005) 279–282], Elangovan và cộng sự [*J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 100–112, Zheng, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 650–656], Hasan và cộng sự [*Biol. Res.*, 5(2) (2010) 563-575].

Bèo lục bình được xử lý bằng axit/kiềm cũng có thể ứng dụng làm nguyên liệu hấp phụ kim loại gây ô nhiễm nước (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{6+} và Ag^{+}). Ví dụ, Yao và Ramelow [*Microbios.*, 90:97–109, 1997]; Elangovan và cộng sự [*J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 100–112, 2008], Ibrahim

và cộng sự [*Open Chem. Phys. J.* 2 (2009) 1-6], Mahamadi và Nharingo [*Environ. Technol.*, 31(11) (2010) 1221-1228]. Nhược điểm của phương pháp này là sản phẩm sau xử lý axit/kiềm kém ổn định, tính chất của sản phẩm sau xử lý khó kiểm soát bằng các phương pháp phân tích thông thường, dễ bị biến đổi theo thời gian vì vậy khó để phát triển thành một sản phẩm thương mại hóa.

Ngoài ra, than hoạt tính và tro thu được từ bèo lục bình cũng có ứng dụng trong hấp phụ kim loại Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , và Hg^{2+} . Ví dụ, Shekinah và cộng sự [*J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 458–464], Kadirvelu và cộng sự [*Adsorp. Sci. Technol.* 22 (2004) 207–222], Mahmood và cộng sự [*Bioresour.* 5(2) (2010) 1244-1256].

Tuy nhiên, các phương pháp này cho dung lượng hấp phụ thấp, đồng thời không có khả năng xử lý triệt để kim loại nặng bởi diện tích bề mặt riêng của than thu được là thấp. Các phương pháp này cho dung lượng hấp phụ ion thấp dao động từ 3,0 đến 26,3 mg/g tùy thuộc vào bản chất kim loại và điều kiện hấp phụ đơn ion hay đa ion kim loại. Trong đó, Pb cho dung lượng hấp phụ cao nhất khi hấp phụ đơn ion là 26,3mg/g, Zn, Cd là 12,6 mg/g. Dung lượng này thấp hơn rất nhiều so với dung lượng hấp phụ Pb từ 51,8 đến 146,8 mg/g của nguyên liệu cacbon hoạt tính. Mặt khác, các nguyên liệu được chuẩn bị và chuyển hóa khá đơn giản, thiếu tính ổn định. Dung lượng hấp phụ kim loại thấp thể hiện qua diện tích bề mặt riêng của nguyên liệu không cao. Đặc tính hấp phụ được mô tả bởi phương trình Langmuir, mà đặc tính này phụ thuộc nhiều vào diện tích bề mặt riêng nên các chất hấp phụ được chế tạo theo các phương pháp trên cho hiệu quả hấp phụ thấp.

Trong những năm gần đây, các chất xúc tác dựa trên cơ sở cacbon sulfonat đang được quan tâm nghiên cứu phát triển. Các xúc tác cacbon sulfonat được tổng hợp từ sinh khối sở hữu bộ khung cacbon đa vòng thơm, bền nhiệt, không bị hòa tan trong các điều kiện axit cũng như các dung môi hữu cơ và nhóm $-SO_3H$ ổn định trên bề mặt. Các chất xúc tác dựa trên cơ sở cacbon có thể dễ dàng tách ra khỏi hệ thống phản ứng, rất thuận tiện cho việc phục hồi và

tái sử dụng. Các xúc tác này thường có cấu trúc vô định hình. Hơn nữa, các xúc tác sở hữu một mật độ cao của phenolic -OH gần trung tính, thêm vào nhóm axit Bronsted ($-\text{SO}_3\text{H}$ và $-\text{COOH}$). Các thành phần của nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ trên xúc tác thường nằm trong khoảng tương ứng 0,1-4,9 mmol/g, 0-0,9 mmol/g, 0-7,8 mmol/g, trong đó nhóm chức $-\text{SO}_3\text{H}$ đóng vai trò quyết định đến hoạt tính của xúc tác. Một tính chất khác của xúc tác cũng được quan tâm là diện tích bề mặt riêng. Trong công trình nghiên cứu của Kitano và các cộng sự [*Catal. Lett.* 131 (2009) 242-249], diện tích bề mặt riêng trên cơ sở cacbon sulfonat có thể nhận được tối đa $1560 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Dehkoda và các đồng sự [*Appl. Catal. A: Gen.* 382 (2010) 197-204] đã thu được chất xúc tác cacbon có diện tích bề mặt cao (diện tích BET đạt $207 \text{ m}^2/\text{g}$) thông qua cacbon hóa, kích hoạt, tiếp theo sau đó là quy trình sulfonat hóa, và kết quả cho thấy rằng chất xúc tác với diện tích bề mặt cao hơn có hoạt tính xúc tác cao hơn trong việc sản xuất dầu diesel sinh học. Tuy nhiên, trong các báo cáo trên thì độ bền của các nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$ trong xúc tác không cao, các nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$ này dễ bị rửa trôi trong quá trình phản ứng.

Ở Việt Nam, Nguyễn Thanh Hồng và cộng sự [xem *Tạp chí Hóa học*, T. 42 (4) (2004) 405 – 410], đã tổng hợp và đặc trưng tính chất nguyên liệu cacbon sulfonat hóa từ nguyên liệu thiên nhiên như sợi đay, xơ dừa, bã mía và vỏ trấu. Các tác giả đã tiến hành sulfonat hóa trực tiếp các nguyên liệu trên cũng như nhiệt phân các nguyên liệu rồi tiến hành sulfonat hóa. Kết quả cho thấy khi nhiệt phân các mẫu vật rồi tiến hành sulfonat hóa sẽ làm tăng diện tích bề mặt riêng của nguyên liệu rất lớn. Tuy nhiên, do quá trình nhiệt phân và sulfonat hóa xảy ra ở nhiệt độ cao (tương ứng là 950°C và 300°C) sẽ làm cho cacbon thu được bị cứng hóa (ít nhóm $-\text{OH}$ trên bề mặt) nên hiệu quả của quá trình sulfonat không cao, số lượng các nhóm chức bề mặt khá thấp.

Tuy nhiên, chưa có giải pháp nào gợi ý hoặc đề cập đến việc sản xuất chất xúc tác có độ bền cao từ bèo lục bình. Vì vậy, có nhu cầu tìm ra phương pháp sản xuất chất xúc tác axit rắn cacbon sulfonat hóa có độ bền cao từ bèo lục bình nhằm xử lý nguồn bèo ô nhiễm môi trường và tạo ra sản phẩm có giá trị cao.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất phương pháp sản xuất chất xúc tác axit rắn có độ bền cao từ bèo lục bình sẵn có nhằm tránh những tác hại đối với môi trường và sản xuất nông nghiệp, cũng như vận tải đường thủy trên các dòng sông do bèo lục bình gây ra.

Để đạt được mục đích nêu trên, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất chất xúc tác axit rắn bao gồm các bước sau:

Bước 1: xử lý nguyên liệu

Bèo thu hoạch được ép bớt nước, sấy khô và cắt nhỏ;

Bước 2: nhiệt phân

Bèo khô cắt nhỏ được nhiệt phân trong điều kiện không có oxy không khí ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 350 đến 500°C để thu được nguyên liệu cacbon;

Bước 3: xử lý với formaldehyt

Nguyên liệu cacbon thu được ở bước 2 được xử lý bằng formaldehyt trong môi trường nước với sự có mặt của NaOH làm xúc tác ở 85°C để thu được nguyên liệu cacbon sau hoạt hóa; hỗn hợp được trung hòa bằng dung dịch HCl 1M.

Nhờ quá trình xử lý bằng formaldehyt nên nguyên liệu cacbon có khung cacbon đa vòng thơm liên kết chặt chẽ với nhau, hình thành khung cacbon lớn hơn, do đó làm bền hóa xúc tác, hạn chế sự rửa trôi của nhóm $-SO_3H$ trong môi trường phản ứng.

Bước 4: sulfonat hoá

Nguyên liệu cacbon sau hoạt hóa thu được ở bước 3 được biến tính hóa học bằng phương pháp sulfonat hóa bằng dung dịch H_2SO_4 đậm đặc ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120 đến 160°C và trong môi trường khí trơ để thu được chất xúc tác cacbon sulfonat hóa có độ bền cao, có nhiều nhóm chức $-SO_3H$ trên bề mặt xúc tác, để tăng tính axit cho chất xúc tác.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Thuật ngữ “xúc tác axit dị thể cacbon sulfonat hóa” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này là sản phẩm rắn có tính axit được tổng hợp bằng biến tính hóa học nguyên liệu cacbon được điều chế bằng phương pháp nhiệt phân bèo lục bình.

Bèo lục bình được sử dụng trong giải pháp hữu ích này được thu gom tại các ao hồ và nhánh sông thuộc tỉnh Nam Định.

Quy trình sản xuất chất xúc tác từ bèo lục bình bao gồm 4 bước sau:

Bước 1: xử lý nguyên liệu

Bèo thu hoạch được ép bớt nước, sấy khô và cắt nhỏ đến kích thước nhỏ hơn 0,5 cm;

Bước 2: nhiệt phân

Bèo khô cắt nhỏ thu được ở bước 1 được nhiệt phân trong điều kiện không có oxy không khí ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350 đến 500°C để thu được nguyên liệu cacbon.

Bước 3: xử lý với formaldehyt

Nguyên liệu cacbon thu được ở bước 2 được phân tán trong môi trường nước. Sau đó hỗn hợp được thêm NaOH với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 1,5% khối lượng so với nguyên liệu cacbon, cuối cùng bổ sung dung dịch formaldehyt vào hỗn hợp thu được với tỷ lệ 0,75ml dung dịch formaldehyt cho 1g nguyên liệu cacbon.

Duy trì phản ứng ở nhiệt độ khoảng 85°C trong thời gian 6 đến 10 giờ. Sau đó, trung hoà hỗn hợp sản phẩm bằng dung dịch HCl đặc, khuấy hỗn hợp trong thời gian 1 đến 2 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 80°C. Lọc rửa sản phẩm bằng nước cất đến pH=7. Sấy khô sản phẩm thu được ở 120°C.

Quá trình xử lý bằng formaldehyt dưới sự có mặt của NaOH là một bước quan trọng nhằm mục đích thay đổi một phần cấu trúc vật liệu, hỗ trợ quá trình sulfonat hóa tiếp theo được diễn ra thuận lợi và triệt để hơn. Theo đó, hàm lượng

tâm axit sau quá trình sulfonat hóa tăng lên và độ bền hoạt tính của vật liệu xúc tác được cải thiện đáng kể.

Bước 4: sulfonat hoá

Nguyên liệu cacbon sau hoạt hóa thu được ở bước 3 được biến tính hóa học bằng phương pháp sulfonat hóa bằng dung dịch H_2SO_4 98% ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120 đến 160°C trong thời gian 12 đến 24 giờ và trong môi trường khí trơ. Sau phản ứng, sản phẩm được lọc và rửa sạch bằng nước cất nóng (80°C) đến khi không phát hiện thấy ion sulfat SO_4^{2-} trong nước rửa. Sấy chất rắn ở nhiệt độ 105°C để thu được nguyên liệu có màu đen là chất xúc tác cacbon sulfonat hóa.

Chất xúc tác cacbon sulfonat hóa thu được có diện tích bề mặt riêng lớn hơn 110m²/g, mật độ tâm axit lớn hơn 1 mmol/g xúc tác.

Thời gian phản ứng ở bước 3 là 6 đến 10 giờ, tốt hơn nếu thời gian phản ứng của bước 3 là từ 6 đến 8 giờ, tốt hơn nữa là thời gian phản ứng nằm trong khoảng từ 6 đến 7 giờ, tốt nhất là 6,5 giờ. Nếu thời gian phản ứng ít hơn 6 giờ thì quá trình phản ứng vẫn chưa hoàn toàn, hiệu quả xử lý chưa cao và nếu thời gian phản ứng của bước 3 lâu hơn 10 giờ thì không cần thiết vì các phản ứng đã gần như hoàn thành.

Nhiệt độ của phản ứng sulfonat hóa ở bước 4 nằm trong khoảng từ 120°C đến 160°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 130°C đến 155°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 140°C đến 155°C, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 150°C đến 155°C. Nếu nhiệt độ sulfonat hóa thấp hơn 130°C thì quá trình sulfonat hóa có tốc độ rất chậm, hiệu quả không cao. Nếu nhiệt độ của phản ứng sulfonat hóa cao hơn 160°C thì sẽ xảy ra các phản ứng thứ cấp làm giảm độ bền cơ của xúc tác.

Thời gian của phản ứng sulfonat hóa ở bước 4 nằm trong khoảng từ 12 đến 24 giờ, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 12 đến 18 giờ, tốt hơn nữa là thời gian nằm trong khoảng từ 13 đến 16 giờ, tốt nhất là thời gian của phản ứng sulfonat hóa nằm trong khoảng từ 14 đến 15 giờ. Nếu thời gian thấp hơn 12 giờ

thì quá trình sulfonat hóa chưa đạt hiệu quả cao, số nhóm chức $-\text{SO}_3\text{H}$ trên xúc tác thấp. Sau 24 giờ, phản ứng sulfonat hóa đã diễn ra hoàn toàn.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích sẽ được hiểu một cách rõ hơn từ các ví dụ dưới đây. Các ví dụ này chỉ có tính chất minh họa nhưng không làm giới hạn phạm vi bảo hộ của giải pháp hữu ích.

Ví dụ 1:

Bước 1: xử lý nguyên liệu

1kg bèo tươi được đưa vào máy ép để loại bớt nước. Sau đó, bèo được cho vào tủ sấy, tủ sấy được khống chế ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C trong 24 giờ, sau đó bèo được cắt đến kích thước nhỏ hơn 0,5 cm.

Bước 2: nhiệt phân

- 40g bèo cắt nhỏ được đưa vào thiết bị nhiệt phân, lắp hệ thống dẫn khí N_2 ;
- Mở van dẫn khí N_2 ;
- Đuổi khí 15 phút nhằm đảm bảo môi trường trơ trong toàn hệ phản ứng;
- Gia nhiệt hệ phản ứng với tốc độ 10°C/phút đến 400°C;
- Duy trì ở nhiệt độ 400°C trong 4 giờ;
- Thu sản phẩm lỏng: 1giờ/lần;
- Sản phẩm thu được có màu đen chính là nguyên liệu cacbon.

Bước 3: xử lý với NaOH không có formaldehyt

- 6,75g nguyên liệu cacbon được trộn với 50ml nước cất được gia nhiệt lên nhiệt độ 50°C, thêm 0,08g NaOH;
- Duy trì nhiệt độ phản ứng ở 85°C trong thời gian 6 giờ, đảm bảo hệ phản ứng luôn đạt nhiệt độ 85°C $\pm$ 3°C;

- Trung hoà hỗn hợp sản phẩm bằng 2ml dung dịch HCl 1M, khuấy hỗn hợp trong 1 giờ ở nhiệt độ 60°C;

- Thêm nước cất, lọc rửa sản phẩm;

- Sấy sản phẩm thu được ở 120°C trong thời gian 2 giờ, trong môi trường không khí; thu được nguyên liệu cacbon sau hoạt hoá.

Bước 4: sulfonat hoá

- 15g nguyên liệu cacbon sau hoạt hoá thu được ở bước 3 được khuấy cùng với 300ml dung dịch H₂SO₄ 98% trong bình cầu thủy tinh 3 cổ dung tích 500ml có lắp sinh hàn hồi lưu, trong môi trường khí nitơ;

- Hỗn hợp được gia nhiệt đến 140°C và duy trì trong 15 giờ, thường xuyên kiểm tra nhiệt độ bên ngoài và bên trong bình phản ứng, duy trì nhiệt độ trong bình phản ứng ở 140°C±3°C;

- Để nguội hệ phản ứng trong 30 phút. Sau đó, hỗn hợp sản phẩm được pha loãng từ từ trong 1 lít nước cất 2 lần;

- Lọc, rửa sạch chất rắn bằng nước cất nóng (80°C) đến khi nước rửa không phát hiện thấy ion sulfat SO₄²⁻ (thử bằng dung dịch BaCl₂ 10%);

- Sấy chất rắn ở nhiệt độ 105°C trong 8 giờ, thu được nguyên liệu màu đen là xúc tác cacbon sulfonat hóa có mật độ tâm axit (-SO₃H) là 1,05 mmol/g và có diện tích bề mặt riêng S_{BET}= 88,3 m²/g.

Xác định hoạt tính xúc tác qua phản ứng este hóa axit lactic với etanol

Cân 30g axit lactic vào bình cầu 3 cổ dung tích 250ml, thêm 21g nước cất và 52g etanol. Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ 82°C rồi thêm 2,75g xúc tác dạng bột thu được ở trên vào hệ phản ứng, bắt đầu tính thời gian phản ứng ngay sau khi bổ sung hết toàn bộ xúc tác. Duy trì nhiệt độ hỗn hợp phản ứng ở 82°C. Tiến hành lấy mẫu và phân tích mẫu trên máy sắc ký khí và nhận thấy xúc tác cacbon sulfonat hóa tổng hợp từ bèo lục bình có hoạt tính xúc tác

tốt cho quá trình chuyển hóa axit lactic thành etyl lactat. Hiệu suất tạo thành etyl lactat sau 420 phút phản ứng đạt 39,8%.

Thử nghiệm đánh giá độ bền thủy nhiệt tâm axit $-\text{SO}_3\text{H}$

Để đánh giá độ bền tâm axit, các thí nghiệm đối với các mẫu nguyên liệu xúc tác cacbon sulfonat hóa: 0,5g xúc tác được khuấy trong 70ml nước cất 2 lần trong bình cầu 3 cổ dung tích 250ml có sinh hàn hồi lưu ở 85°C trong 8 giờ. Sau đó, lọc, rửa kết tủa và đem định mức thành 100ml bằng nước cất 2 lần. Hút 50ml dung dịch đem chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,1M đến pH=7. Lượng tâm $-\text{SO}_3\text{H}$ bị tách ra khỏi 1g mẫu được tính theo công thức:

$$N_{-\text{SO}_3\text{H}} = \frac{(C.V)_{\text{NaOH}}}{m} \cdot \frac{V_{\text{dm}}}{V_{\text{xd}}} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right)$$

Trong đó: m là số gam cacbon sulfonat hóa, g

V_{dm} là số ml dung dịch nước lọc đã định mức

V_{xd} là số ml dung dịch nước lọc đem chuẩn độ

$(C.V)_{\text{NaOH}}$ là số mmol của NaOH đã chuẩn độ

Kết quả phân tích cho thấy phần trăm mol mật độ tâm axit $-\text{SO}_3\text{H}$ bị tách khỏi chất xúc tác là 20,6%.

Ví dụ 2:

Bước 1: xử lý nguyên liệu

1kg bèo tươi được đưa vào máy ép để loại bớt nước. Sau đó, bèo được cho vào tủ sấy, nhiệt độ tủ sấy được không chế trong khoảng $50-100^\circ\text{C}$ trong 24 giờ rồi được cắt đến kích thước nhỏ hơn 0,5 cm.

Bước 2: nhiệt phân

- 40g bèo khô cắt nhỏ được đưa vào thiết bị nhiệt phân, lắp hệ thống dẫn khí N_2 ;
- Mở van dẫn khí N_2 ;

- Đuổi khí 15 phút nhằm đảm bảo môi trường trơ trong toàn hệ phản ứng;

- Gia nhiệt hệ phản ứng với tốc độ $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ đến 400°C ;
- Duy trì ở 400°C trong 4 giờ;
- Thu sản phẩm lỏng: 1 giờ/lần;
- Sản phẩm thu được có màu đen chính là nguyên liệu cacbon.

Bước 3: xử lý với formaldehyt, có mặt NaOH

- 6,75g nguyên liệu cacbon được trộn với 50ml nước cất được gia nhiệt lên 55°C , thêm 5,0ml formandehyt và 0,08 g NaOH;
- Duy trì nhiệt độ phản ứng ở 85°C trong thời gian 6 giờ, đảm bảo nhiệt độ hệ phản ứng luôn ở $85^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$;
- Trung hoà hỗn hợp sản phẩm bằng 2ml dung dịch HCl 1M, khuấy hỗn hợp trong 1 giờ ở nhiệt độ 6°C ;
- Thêm nước cất, lọc rửa sản phẩm;
- Sấy sản phẩm ở 120°C trong thời gian 2 giờ, trong môi trường không khí, thu được nguyên liệu cacbon sau hoạt hoá.

Bước 4: sulfonat hoá

- 15g nguyên liệu cacbon sau hoạt hoá thu được ở bước 3 được khuấy cùng với 300ml H_2SO_4 98% trong bình cầu thủy tinh 3 cổ dung tích 500ml có lắp sinh hàn hồi lưu, trong môi trường khí nitơ;
- Hỗn hợp được gia nhiệt đến 140°C và duy trì trong 15 giờ, thường xuyên kiểm tra nhiệt độ bên ngoài và bên trong bình phản ứng, duy trì nhiệt độ trong bình phản ứng ở $140^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. Nếu nhiệt độ thấp hoặc cao hơn nhiệt độ này thì cần chỉnh nhiệt độ máy gia nhiệt;
- Để nguội hệ phản ứng trong 30 phút. Sau đó, hỗn hợp sản phẩm được pha loãng từ từ trong 1 lít nước cất 2 lần;

- Lọc, rửa sạch chất rắn bằng nước cất nóng (80°C) đến khi nước rửa không phát hiện thấy ion sulfat SO_4^{2-} (thử bằng dung dịch BaCl_2 10%);

- Sấy chất rắn ở nhiệt độ 105°C trong 8 giờ, thu được nguyên liệu màu đen là xúc tác cacbon sulfonat hóa có mật độ tâm axit ($-\text{SO}_3\text{H}$) là 1,05 mmol/g và có diện tích bề mặt riêng $S_{\text{BET}} = 153,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Các kết quả này cao hơn so với sản phẩm xúc tác ở ví dụ 1.

Xác định hoạt tính xúc tác qua phản ứng este hóa axit lactic với etanol

- Chất xúc tác được thử nghiệm hoạt tính qua phản ứng este hóa theo quy trình mô tả trong ví dụ 1. Kết quả cho thấy sau 420 phút hiệu suất tạo thành etyl lactat đạt 42,3%. Kết quả này cao hơn so với sản phẩm ở ví dụ 1.

Thử nghiệm đánh giá độ bền thủy nhiệt tâm axit $-\text{SO}_3\text{H}$.

Chất xúc tác được thử nghiệm hoạt tính qua phản ứng este hóa theo quy trình mô tả trong ví dụ 1. Kết quả cho thấy phần trăm mol mật độ tâm axit $-\text{SO}_3\text{H}$ bị tách ra khỏi chất xúc tác là 15,8%. Độ bền của xúc tác được cải thiện hơn so với sản phẩm ở ví dụ 1.

Ví dụ 3:

Bước 1: 1kg bèo tươi được đưa vào máy ép để loại bớt nước. Sau đó, bèo được cho vào tủ sấy, nhiệt độ tủ sấy được khống chế trong khoảng 50 đến 100°C trong 24 giờ rồi được cắt đến kích thước nhỏ hơn 0,5 cm.

Bước 2: nhiệt phân

- 40g bèo khô cắt nhỏ được đưa vào thiết bị nhiệt phân, lắp hệ thống dẫn khí N_2 ;
- Mở van dẫn khí N_2 ;
- Đuổi khí 15 phút nhằm đảm bảo môi trường trơ trong toàn hệ phản ứng;
- Gia nhiệt hệ phản ứng với tốc độ 10°C/phút đến 400°C;

- Duy trì nhiệt độ ở 400°C trong 4 giờ;
- Thu sản phẩm lỏng: 1 giờ/lần;
- Sản phẩm thu được có màu đen chính là nguyên liệu cacbon.

Bước 3: xử lý với formaldehyt, có mặt NaOH

- 6,75g nguyên liệu cacbon được trộn với 50ml nước cất được gia nhiệt lên 60°C, thêm 5ml formandehyt và 0,08g NaOH;
- Duy trì nhiệt độ phản ứng ở 85°C trong thời gian 6 giờ, đảm bảo nhiệt độ hệ phản ứng luôn ở 85°C $\pm$ 3°C;
- Trung hoà hỗn hợp sản phẩm bằng 2ml dung dịch HCl đặc, khuấy hỗn hợp trong 1 giờ ở nhiệt độ 60°C;
- Thêm nước cất, lọc rửa sản phẩm;
- Nung sản phẩm ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2 giờ trong môi trường không khí.

Bước 4: sulfonat hoá

- 15g nguyên liệu cacbon sau hoạt hoá thu được ở bước 3 được khuấy cùng với 300ml dung dịch H₂SO₄ 98% trong bình cầu thủy tinh 3 cổ dung tích 500ml có lắp sinh hàn hồi lưu, trong môi trường khí nitơ;
- Hỗn hợp được gia nhiệt đến 150°C và duy trì trong 15 giờ, thường xuyên kiểm tra nhiệt độ bên ngoài và bên trong bình phản ứng, duy trì nhiệt độ trong bình phản ứng luôn ở 150°C $\pm$ 3°C. Nếu nhiệt độ thấp hoặc cao hơn cần chỉnh nhiệt độ máy gia nhiệt;
- Để nguội hệ phản ứng trong 30 phút. Sau đó, hỗn hợp sản phẩm được pha loãng từ từ trong 1 lít nước cất 2 lần;
- Lọc, rửa sạch chất rắn bằng nước cất nóng (80°C) đến khi nước rửa không phát hiện thấy ion sulfat SO₄²⁻;
- Sấy chất rắn ở nhiệt độ 105°C trong 8 giờ, nguyên liệu thu được màu

đen là xúc tác cacbon sulfonat hóa có mật độ tâm axit ($-\text{SO}_3\text{H}$) là 1,17 mmol/g và có diện tích bề mặt riêng $S_{\text{BET}} = 177 \text{ m}^2/\text{g}$. Kết quả này được cải thiện hơn so với kết quả ở ví dụ 1 và ví dụ 2.

Xác định hoạt tính xúc tác qua phản ứng este hóa axit lactic với etanol.

Chất xúc tác được thử nghiệm hoạt tính qua phản ứng este hóa theo quy trình mô tả trong ví dụ 1. Kết quả cho thấy sau 420 phút hiệu suất tạo thành etyl lactat đạt 48,14%. Hoạt tính xúc tác cao hơn so với kết quả ở ví dụ 1 và 2.

Thử nghiệm đánh giá độ bền thủy nhiệt tâm axit $-\text{SO}_3\text{H}$

Chất xúc tác được thử nghiệm hoạt tính qua phản ứng este hóa theo quy trình mô tả trong ví dụ 1. Kết quả phân tích cho thấy phần trăm mol mật độ tâm axit $-\text{SO}_3\text{H}$ bị tách khỏi chất xúc tác là 13,8%. Độ bền của xúc tác được cải thiện hơn kết quả ở ví dụ 1 và ví dụ 2.

Ví dụ đối chứng:

Bước 1: 1kg bèo tươi được đưa vào máy ép để loại bớt nước. Sau đó, bèo được cho vào tủ sấy, nhiệt độ tủ sấy được khống chế ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C trong 24 giờ rồi bèo được cắt đến kích thước nhỏ hơn 0,5 cm.

Bước 2: nhiệt phân

- 40g bèo khô cắt nhỏ được đưa vào thiết bị nhiệt phân, lắp hệ thống dẫn khí N_2 ;
- Mở van dẫn khí N_2 ;
- Đuổi khí 15 phút nhằm đảm bảo môi trường trơ trong toàn hệ phản ứng;
- Gia nhiệt hệ phản ứng với tốc độ 10°C/phút đến 400°C;
- Duy trì ở nhiệt độ 400°C trong 4 giờ;
- Thu sản phẩm lỏng: 1 giờ/lần;

- Sản phẩm thu được có màu đen chính là nguyên liệu cacbon.

Bước 3: sulfonat hoá

- 15 g nguyên liệu than hóa được khuấy đều với 300ml dung dịch H_2SO_4 98% trong bình cầu thủy tinh 3 cổ dung tích 500ml có lắp sinh hàn hồi lưu, trong môi trường khí nitơ;
- Hỗn hợp được gia nhiệt đến 150°C và duy trì ở nhiệt độ này trong 15 giờ, thường xuyên kiểm tra nhiệt độ bên ngoài và bên trong bình phản ứng, duy trì nhiệt độ trong bình phản ứng ở $150^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$. Nếu nhiệt độ thấp hoặc cao hơn cần chỉnh nhiệt độ máy gia nhiệt;
- Để nguội hệ phản ứng trong 30 phút. Sau đó, hỗn hợp sản phẩm được pha loãng từ từ trong 1 lít nước cất 2 lần;
- Lọc, rửa sạch chất rắn bằng nước cất nóng (80°C) đến khi nước rửa không phát hiện thấy ion sulfat SO_4^{2-} ;
- Sấy chất rắn ở nhiệt độ 105°C trong 8 giờ, nguyên liệu thu được màu đen là xúc tác cacbon sulfonat hóa có mật độ tâm axit ($-\text{SO}_3\text{H}$) là 0,88 mmol/g và diện tích bề mặt riêng $S_{\text{BET}} = 3,3\text{m}^2/\text{g}$.

Xác định hoạt tính xúc tác qua phản ứng este hóa axit lactic với etanol

Chất xúc tác được thử nghiệm hoạt tính qua phản ứng este hóa theo quy trình mô tả trong ví dụ 1. Kết quả cho thấy sau 420 phút, hiệu suất tạo thành etyl lactat đạt 39,8%.

Thử nghiệm đánh giá độ bền thủy nhiệt tâm axit $-\text{SO}_3\text{H}$.

Chất xúc tác được thử nghiệm hoạt tính qua phản ứng este hóa theo quy trình mô tả trong ví dụ 1. Kết quả cho thấy phần trăm mol mật độ tâm axit $-\text{SO}_3\text{H}$ bị tách ra khỏi chất xúc tác là 26,1%.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Phương pháp theo giải pháp hữu ích này cho phép sản xuất chất xúc tác

cacbon sulfonat hóa có độ bền cao dùng để sản xuất dung môi sinh học từ bèo lục bình. Như vậy, phương pháp theo giải pháp hữu ích không chỉ sản xuất được chất xúc tác có hoạt tính cao mà còn xử lý được bèo lục bình, là loại thực vật gây ô nhiễm môi trường và cản trở giao thông đường thủy.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất chất xúc tác cacbon sulfonat hóa dạng rắn từ bèo lục bình bao gồm các bước:

Bước 1: xử lý nguyên liệu

bèo được ép bớt nước, sấy khô và cắt nhỏ;

Bước 2: nhiệt phân

bèo khô cắt nhỏ được nhiệt phân trong điều kiện không có oxy không khí ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 350 đến 500°C để thu được nguyên liệu cacbon;

Bước 3: xử lý với formaldehyt

trước tiên, phân tán nguyên liệu cacbon thu được ở bước 2 trong môi trường nước, sau đó bổ sung dung dịch NaOH vào hỗn hợp với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 1,5% khối lượng so với nguyên liệu cacbon, và tiếp đó bổ sung dung dịch formaldehyt vào hỗn hợp với tỷ lệ 0,75 ml dung dịch cho 1g nguyên liệu cacbon, duy trì phản ứng ở nhiệt độ 85°C trong thời gian 6 đến 10 giờ, sau đó trung hoà hỗn hợp sản phẩm bằng dung dịch HCl 1M, khuấy hỗn hợp trong thời gian 1 đến 2 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 80°C, lọc rửa sản phẩm bằng nước cất đến pH=7, sấy sản phẩm ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 2 giờ, thu được nguyên liệu cacbon sau hoạt hóa;

Bước 4: sulfonat hoá

nguyên liệu cacbon sau hoạt hóa thu được ở bước 3 được biến tính hóa học bằng phương pháp sulfonat hóa bằng dung dịch H_2SO_4 đậm đặc trong thời gian 12 đến 24 giờ, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120 đến 160°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 130°C đến 155°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 140°C đến 155°C và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 150°C đến 155°C và trong môi trường khí trơ để thu được chất xúc tác cacbon sulfonat hóa dạng rắn.