

CATEGORY	Page
1- Metal-Organic Framework Cu ₂ (OBA) ₂ (BPY) as efficient catalyst for C–O bond formation via oxidative cross-coupling reaction of benzaldehyde and 1,4-dioxane - Huynh Quoc Thai, Nguyen Thi Ngoc Tran, Ha Thanh My Phuong, Dang Huynh Giao, Doan Hoai Son, Phan Thanh Son Nam	2
2- Well-defined rod coil diblock copolymers based on poly(3-hexylthiophene) and poly(methyl methacrylate) via metal-free atom transfer radical polymerization - Nguyen Huu Tam, Tran Minh Hoan, Truong Thu Thuy, Nguyen Tran Ha	10
3- Study the effects of reaction parameter on degradation of janus green B by using nano zinc oxide loaded on activated carbon - Pham Quang Minh, Nguyen Thi Van, Vu Anh Tuan	16
4- Improved photocatalytic activity of ZnO by modification with CuO - Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Tran Thi Thanh Cam, Pham Thi Trinh, Nguyen Thi Lan, Nguyen Van Nghia, Tran Thi Thu Phuong, Vo Vien	23
5- Study on preparation of TiO ₂ Sol using TiCl ₄ as a Precursor for catalytic applications - Pham Minh Tu, Do Manh Hung, Au Thi Hang, Nguyen Bich Ngoc, Vu Thi Thu Ha	30
6- Synthesis of TiO ₂ -V ₂ O ₅ composites for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation - Le Thi Thanh Thuy, Nguyen Anh Thoang, Le Si	36
7- Synthesis and photocatalytic activity of magnetic Fe ₃ O ₄ -ZnO composite - Tran Thi Phuong Hong, Nguyen Thi Hong Nhung, Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vo Vien	43
8- Synthesis of Fe-MIL-101 material and evaluation of photocatytic activity under visible light - Huynh Thi Minh Thanh, Tran Ngoc Tuyen, Dinh Quang Khieu	49
9- Study on phenol adsorption onto Fe-MIL101 in aqueous solution - Tran Ngoc Tuyen, Nguyen Duc Vu Quyen, Ha Thi Thu Hoai, Nguyen Thanh Tan, Huynh Thi Minh Thanh	54
10- Study on the preparation of activated carbon from coffee husk toward the adsorption of dye in aqueous solution - Ta Huu Son, Le Van Khu, Luong Thi Thu Thuy	61
11- Study on building Sylop graph of H ₂ S after activated carbon layer - Bui Van Tai, Hoang Trung Hieu	67
12- Research on column adsorption of Pb ²⁺ by hydroxyapatite granules - Le Thi Duyen, Le Thi Phuong Thao, Do Thi Hai, Vo Thi Hanh, Pham Tien Dung, Pham Thi Nam, Nguyen Thi Thom, Cao Thi Hong, Le Thi Sau, Dinh Thi Mai Thanh	71
13- Synthesis, structural characterization and adsorption capacity of H-δ-MnO ₂ - Dang Thi To Nu, Nguyen Thi My Duyen, Cao Van Hoang, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Phi Hung	80
14- Study on catalyst based on CuO modified with Boron applied for selective oxidation of propylene to acrolein - Pham Thi Mai Phuong, Vu Quoc Quan, Le Minh Thang	86
15- Immobilization of glucose oxidase onto core-shell structure materials Fe ₃ O ₄ NP@SiO ₂ and testing it's catalytic activity - Hoang Ngoc Anh Nhan, Nguyen Ba Trung	92
16- Preparation of bio-char from Acacia Sawdust and Sugarcane bagasse for Solid acid Catalyst Fabrication - Le Quang Dien, Nguyen Trung Thanh, Nguyen Thanh Long, Nguyen Thi Nhi, Nguyen Minh Chau, Nguyen Hoang Chung	98
17- Synthesis of alkanolamide nonionic surfactant using used cooking oil - Tran Thi Thanh Ngoc, Nguyen Thanh Nhat, Bui Tan Nghia	105
18- Mathematical model and simulation of a heterogeneous catalytic reactor for reforming process of heavy gasoline - Nguyen Huu Duong, Vu Hong Thai	111
19- Synthesis of adsorbed materials from Bentonite Co Dinh – Thanh Hoa, Application for removal of ammonium in water treatment - Truong Quoc Anh, Mai Van Tien, Bui Thi Thu	116
20- Study on preparation of nano-ZIF-67 in ethanol - Le Van Duong, Dinh Quang Toan, Pham Thu Huong, Le Ngoc Duong, Nguyen Thi Xuan, Ninh Thi Phuong, Ta Ngoc Don	122
21- Hydropolymerization of ethylene - A future manufacture of fuel production - Nguyen Quang Minh, Dao Quoc Tuy	128



Chế tạo than sinh học từ bã mía và rơm rạ để dùng cho tổng hợp xúc tác axit rắn

Preparation of bio-char from Acacia Sawdust and Sugarcane bagasse for Solid acid Catalyst Fabrication

Lê Quang Diễm, Nguyễn Trung Thành, Nguyễn Thành Long, Nguyễn Thị Nhi, Nguyễn Minh Châu, Nguyễn Hoàng Chung

Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội

*Email: dien.lequang@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 28/3/2018

Accepted: 27/7/2018

Keywords:

Than sinh học, cacbon hóa, sunfo hóa, axit rắn

ABSTRACT

Acacia Sawdust and Sugarcane bagasse are the most popular biomass from paper industrial and agricultural waste in Vietnam. In this study, biochar was prepared from both of materials by carbonization. At optimized conditions as temperature of 450-500⁰C for 40-45 minutes, yield of bio char was 31-33%. After carbonization, catalysts were prepared from obtained carbon material by sunfonation. The physical properties and morphologies of bio-char were characterized by BET, SEM, respectively. The acid density was characterized by TPD-NH₃.

Giới thiệu chung

Ngày nay, than hoạt tính chế tạo từ nguồn sinh khối thực vật, được biết đến như là vật liệu hấp phụ rẻ và hiệu quả [1]. Như đã biết, than sinh học có thể có cấu trúc xốp và có diện tích bề mặt lớn, nhờ các lỗ rỗng đường kính rất nhỏ được hình thành trong quá trình nhiệt phân tạo nên các hệ thống mao quản, với sự sắp xếp ngẫu nhiên của các vi tinh thể và với liên kết ngang bền giữa chúng làm cho vật liệu cacbon có một cấu trúc lỗ xốp khá phát triển, đồng thời nhờ bằng cách hoạt hóa cho phép phát triển cấu trúc vi lỗ xốp của dạng vật liệu cacbon này [2].

Những năm gần đây, than sinh học được nghiên cứu chế tạo và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, đã cho thấy tầm quan trọng và tiềm năng ứng dụng của dạng vật liệu này [3]. Một trong những ứng dụng có tiềm năng lớn của than sinh học là làm vật liệu cacbon để chế tạo xúc tác axit rắn bằng phương pháp sunfo hóa [4]

nhằm ứng dụng trong lĩnh vực chuyển hóa và tổng hợp nhiên liệu sinh học và các hợp chất cơ bản quan trọng [5-9].

Tính chất của vật liệu cacbon sinh học phụ thuộc chủ yếu vào nguồn gốc và điều kiện chuyển hóa từ sinh khối [1,4], vì vậy nghiên cứu xác định điều kiện nhiệt phân thích hợp (tối ưu) và đặc trưng vật liệu cacbon thu được, là cần thiết để đánh giá khả năng ứng dụng của cacbon.

Trong bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo than sinh học có diện tích bề mặt riêng cao từ 02 dạng vật liệu lignocellulose, là bã mía và phế liệu gỗ, ứng dụng cho chế tạo xúc tác axit rắn.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Hai loại vật liệu lignocellulose đã được sử dụng cho nghiên cứu, là phế liệu gỗ (dăm mảnh vụn) keo tại

tượng từ quá trình sàng chọn dăm mảnh gỗ nguyên liệu giấy của nhà máy giấy Bãi Bằng, và bã mía của Công ty cổ phần đường Lam Sơn.

Phế liệu gỗ được sàng chọn với sàng lỗ 0,1 mm, để tách tạo chất cơ học. Bã mía được nghiền bằng máy nghiền búa với sàng lỗ 7 mm, rồi sàng chọn với sàng 0,1 mm để tách tạp chất cơ học.

Tính chất của nguyên liệu được xác định bằng các phương pháp tiêu chuẩn hóa TAPPI, bao gồm độ ẩm (TAPPI T207 cm-99), độ tro (TAPPI 211 om-93), hàm lượng cellulose (TAPPI T17 wd-70), lignin (T13 wd-74), pentosane (TAPPI T223 cm-10).

Các hóa chất dùng cho nghiên cứu là hóa chất tinh khiết của Aldrich.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp chế tạo than từ nguyên liệu

Than hóa phế liệu gỗ và bã mía được tiến hành trong các nồi inox kín dung tích 150 ml, gia nhiệt trong lò nung. Mỗi lần được tiến hành với 20g nguyên liệu khô gió. Kết thúc quá trình nhiệt phân, than được làm nguội rồi nghiền trong 1 phút, bảo quản trong túi nilong kín để trong bình hút ẩm.

Để xác định hiệu suất quá trình than hóa, than được sấy trong tủ sấy ở 105°C trong 5 giờ, sau đó làm nguội trong bình hút ẩm và cân xác định khối lượng. Hiệu suất than hóa tính bằng phần trăm lượng than thu được theo lượng nguyên liệu khô tuyệt đối ban đầu.

2.2.2. Phương pháp chế tạo than từ nguyên liệu sử dụng quá trình hoạt hóa

Để hoạt hóa than, nguyên liệu trước khi vào nung được tẩm bằng axit photphoric nồng độ khác nhau với tỉ lệ 1g nguyên liệu/20ml axit, nhiệt độ 50°C trong thời gian 1 giờ. Sau đó chiết bỏ axit dư và tiếp tục nhiệt phân nguyên liệu như mô tả ở mục 2.2.1.

2.2.3. Phương pháp chế tạo xúc tác axit rắn từ than hoạt hóa

Than hoạt hóa và axit sunfuric đậm đặc được đưa vào bình phản ứng kín theo tỷ lệ 1g than/5ml axit. Bình phản ứng sau đó được gia nhiệt trong bể ổn nhiệt có khuấy từ đến 100°C và giữ ở nhiệt độ này trong 5 giờ. Sau 5 giờ, bình phản ứng được làm lạnh trong bể đá và pha loãng bằng nước cất. Sau khi pha loãng, tiến hành lọc và rửa phần rắn bằng nước cất nóng (80°C)

đến khi nước rửa trung hòa. Xúc tác (phần rắn) thu được sau quá trình lọc rửa được sấy khô ở 105°C trong tủ sấy, làm nguội trong bình hút ẩm và bảo quản trong túi nilong kín để xác định tính chất.

2.2.4. Các phương pháp xác định tính chất than sinh học và xúc tác

Diện tích bề mặt riêng và phân bố kích thước mao quản của than sinh học và xúc tác được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N₂ theo B.E.T trên hệ thiết bị BET Micrometrics Gemini VII. Hình ảnh than sinh học được xác định bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) bằng thiết bị JEOL JSM-7600F tại Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Độ axit của xúc tác được xác định bằng phương pháp giải hấp phụ NH₃ theo chương trình nhiệt độ (TPD-NH₃), quá trình loại khí sử dụng khí Heli ở nhiệt độ 90-110°C để tránh cháy mẫu. Các mẫu được đo trên máy AutoChem II 2920 tại Phòng thí nghiệm nghiên cứu xúc tác, Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Kết quả và thảo luận

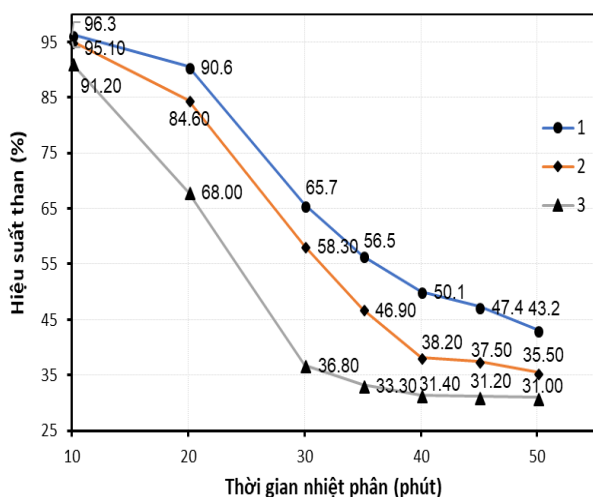
Thành phần hóa học cơ bản của dăm mảnh vụn keo tai tượng độ ẩm 6,26% được xác định bao gồm cellulose: 40,93%; lignin: 30,96%; pentosane: 14,20%; độ tro: 0,64%. Tương ứng đối với bã mía cellulose: 44,02%; lignin: 25,49%; pentosane: 18,70%; độ tro: 5,19%.

Độ ẩm của dăm mảnh vụn và bã mía khi sử dụng tương ứng là 6,26% và 6,12%, gần tương đương nhau. Quá trình than hóa bao gồm 02 giai đoạn, chưng bốc lượng nước chứa trong vật liệu, các hợp chất dễ bay hơi và nhiệt phân hủy các thành phần cấu thành vách tế bào của vật liệu lignocellulose. Phế liệu gỗ và bã mía có sự khác biệt về thành phần hóa học cơ bản, nhất là độ tro. Trong quá trình nhiệt phân, nước và một số hợp chất trích ly là những hợp chất dễ bay hơi nhất, cellulose, pentosane và lignin sẽ bị chuyển hóa ngay ở nhiệt độ khoảng 100°C trở lên, còn các chất vô cơ chứa trong nguyên liệu bị chuyển hóa ở nhiệt độ cao thành oxit kim loại. Từ những đặc điểm chuyển hóa của các thành phần của vật liệu lignocellulose, để thu được vật liệu cacbon có tính chất phù hợp, cần khảo sát ảnh hưởng của 2 yếu tố công nghệ chính, là nhiệt độ và thời gian nhiệt phân. Chỉ tiêu xác định mức giá trị thích hợp là hiệu suất than và diện tích bề mặt của vật liệu cacbon.

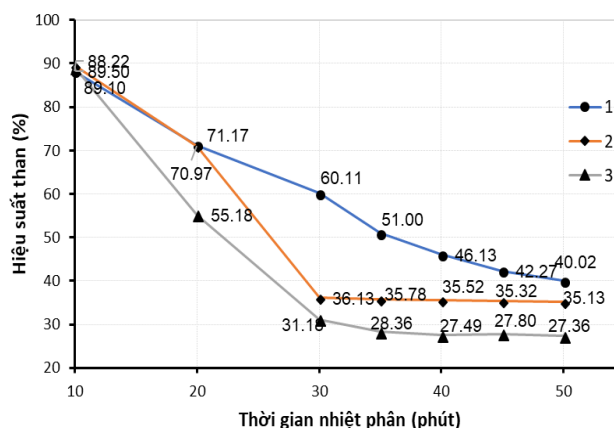
3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian nhiệt phân tới hiệu suất của vật liệu cacbon

Các kết quả nghiên cứu khác nhau [10] cho thấy nhiệt độ thích hợp của quá trình nhiệt phân thường trong khoảng 300 - 750°C. Bằng một số thực nghiệm thăm dò nhiệt phân ở nhiệt độ <400°C có thể thấy, ngay cả khi kéo dài thời gian nhiệt phân, vật liệu cacbon thu được có độ xốp thấp (diện tích bề mặt <1,0 m²/g). Vì vậy với mục đích thu được vật liệu cacbon có cấu trúc ổn định, hàm lượng cacbon cao, có diện tích bề mặt cao, đã khảo sát nhiệt phân ở 3 cấp nhiệt độ 400°C, 450°C và 500°C.

Các nồi inox chứa phế liệu gỗ/bã mía được nung nóng trên bếp điện tới nhiệt độ 100°C, rồi đưa vào lò nung đã gia nhiệt đến nhiệt độ cần thiết. Thời gian nhiệt phân được tính bắt đầu từ khi nhiệt độ của lò nung đạt mức nhiệt độ đã đặt (400°C, 450°C hoặc 500°C tùy mục tiêu của từng thực nghiệm), mất khoảng 5-7 phút sau khi đưa nồi inox vào lò nung. Thời gian nhiệt phân được duy trì trong khoảng 10-50 phút. Các mẫu than sau đó được làm nguội và xác định khối lượng, để tính hiệu suất và phân tích tính chất. Nhiệt độ và thời gian nhiệt phân thích hợp được xác định khi hiệu suất than đạt mức ổn định. Kết quả được trình bày trên hình 1 và 2.



Hình 1: Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian nhiệt phân phế liệu gỗ tới hiệu suất và tính chất của vật liệu cacbon (Nhiệt độ nhiệt phân: 1- 400°C; 2- 450°C; 3- 500°C)



Hình 2: Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian nhiệt phân bã mía tới hiệu suất và tính chất của vật liệu cacbon (Nhiệt độ nhiệt phân: 1- 400°C; 2- 450°C; 3- 500°C)

Đối với nguyên liệu là dăm mảnh vụn (Hình 1) có thể thấy, trong khoảng 30-35 phút đầu tiên của quá trình nhiệt phân, sinh khối giảm khối lượng nhanh, chủ yếu xảy ra các quá trình mất nước, phân hủy và bay hơi các hợp chất dễ bay hơi, các hợp chất có phân tử lượng thấp.

Khi nhiệt phân ở nhiệt độ 500°C, tốc độ mất khối lượng nhanh hơn so với ở 450°C và 400°C. Ở nhiệt độ 500°C Khi thời gian nhiệt phân đạt đến mức từ 40 phút trở lên, hiệu suất hầu như không đổi, có thể dự đoán, lúc này quá trình cacbon hóa đã xảy ra tối đa, nguyên liệu ban đầu đã chuyển thành vật liệu cacbon, do quá trình nung được thực hiện trong điều kiện yếm khí nên gần như không xảy ra phản ứng cháy, do đó vật liệu cacbon không bị mất khối lượng do phản ứng cháy. Lúc này, quá trình đồng ngưng tụ sắp xếp các nguyên tử cacbon xảy ra. Theo nhiều nghiên cứu [3,11,12], diện tích bề mặt riêng của than thu được tăng theo quá trình cacbon hóa và đạt giá trị cao nhất ở giai đoạn đầu của quá trình đồng ngưng tụ cacbon, tuy nhiên, khi quá trình đồng ngưng tụ cacbon tiếp tục xảy ra sẽ dẫn tới sự sắp xếp thành các lớp vật liệu đồng đều, chặt chẽ trong sản phẩm than thu được, làm diện tích bề mặt riêng sản phẩm giảm. Điều này được minh chứng khá rõ qua kết quả xác định diện tích bề mặt riêng ở bảng 1. Diện tích bề mặt riêng BET của các mẫu than tăng dần và đạt giá trị cao nhất khi thời gian than hóa là 40 phút, kéo dài thời gian than hóa trên 40 phút, diện tích bề mặt riêng của các mẫu than thu được giảm đi.

Kết quả thí nghiệm cũng cho thấy, ở nhiệt độ 400 và 450°C, khi thời gian nhiệt phân lớn hơn 40 phút, hiệu suất than thu được tiếp tục giảm, có thể giải thích, ở

các nhiệt độ này, cần thời gian than hóa lâu hơn để thu được sản phẩm than có khối lượng và cấu trúc ổn định.

Từ các kết quả đó, chúng tôi lựa chọn nhiệt phân phế liệu gỗ ở 500°C trong 40 phút. Với điều kiện này, vật liệu cacbon thu được có hiệu suất 31,4%, có độ ổn định cao, không bị phân hủy ở các điều kiện nhiệt độ cao trong điều kiện yếm khí và có diện tích bề mặt riêng cao nhất.

Bảng 1: Diện tích bề mặt riêng (BET) của than từ phế liệu gỗ nhiệt phân ở 500°C

Thời gian (Phút)	30	35	40	45	50
$S_{BET}(m^2/g)$ của than	1,08	1,36	2,77	1,80	1,66

Nhiệt phân bã mía ở nhiệt độ và thời gian khác nhau cũng cho kết quả tương tự (Hình 2). Với các phân tích tương tự, điều kiện thích hợp nhất cho nhiệt phân bã mía là 450°C trong 40 phút, hiệu suất than bã mía ở điều kiện này là 35,52%, vật liệu cacbon thu được có diện tích cao nhất là 6,37 m²/g (Bảng 2).

Bảng 2: Diện tích bề mặt riêng (BET) của than từ bã mía nhiệt phân ở 450°C

Thời gian (Phút)	25	30	35	40	45
$S_{BET}(m^2/g)$ của than	1,29	2,59	3,25	6,37	3,71

3.2. Ảnh hưởng của hoạt hóa đến tính chất đặc trưng của vật liệu cacbon

Hiện nay, vật liệu cacbon đang được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt được quan tâm trong các nghiên cứu tổng hợp xúc tác axit rắn. Trong số các nghiên cứu than hóa vật liệu lignocellulose cho chế tạo vật liệu xúc tác, diện tích bề mặt than thu được cần phải tương đối cao, chẳng hạn diện tích bề mặt riêng của than sử dụng cao nhất là 751 m²/g [13]. Bên cạnh đó, chiều rộng mao quản lớn cũng là yếu tố có ảnh hưởng tốt tới hoạt tính xúc tác, chẳng hạn khi sử dụng than sinh học làm chất nền xúc tác axit rắn trong quá trình tổng hợp diesel sinh học [14].

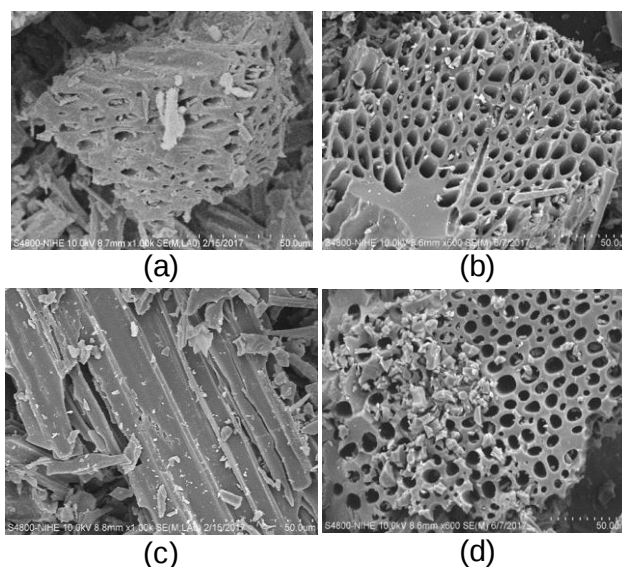
Than sinh học chế tạo từ dăm mảnh vụn keo tai tượng và bã mía ở điều kiện công nghệ thích hợp, có diện

tích bề mặt riêng quá thấp và có ít mao quản, đa số là mao quản lớn, có thể quan sát qua ảnh hiển vi điện tử quét (Hình 3a, 3c). Như vậy cần phải nâng cao diện tích bề mặt BET và số lượng mao quản trong vật liệu cacbon thu được.

Để nâng cao giá trị ứng dụng của than, đặc biệt là trong chế tạo xúc tác, nghiên cứu hoạt hóa vật liệu cacbon thu được bằng dung dịch H₃PO₄, được bổ sung vào nguyên liệu ban đầu. Tối ưu hóa quá trình xử lý dăm mảnh gỗ và bã mía bằng dung dịch axit photphoric trong khoảng nồng độ 25-75%, nhiệt độ xử lý từ nhiệt độ phòng tới 90°C trong 10-120 phút cho thấy, đối với nguyên liệu là dăm mảnh gỗ keo, ở điều kiện thích hợp (nồng độ axit 42%, tỉ lệ rắn/lỏng 1/3, nhiệt độ xử lý 50°C, thời gian xử lý 30 phút) có thể thu được than hoạt tính có diện tích bề mặt riêng BET là 583,91 m²/g, chủ yếu là mao quản meso kích thước 25-60, tập trung ở kích thước 37 Å.

Tương tự đối với nguyên liệu là bã mía, với điều kiện công nghệ thích hợp (nồng độ axit 37%, nhiệt độ xử lý 50°C, thời gian xử lý 20 phút), than hoạt tính có diện tích bề mặt riêng BET là 502,16 m²/g và kích thước mao quản sau hoạt hóa tập trung chủ yếu ở 29-36 Å. Quan sát trên ảnh hiển vi điện tử quét các mẫu than có hoạt hóa từ phế liệu dăm mảnh gỗ (3b) và bã mía (3d) cho thấy trên vật liệu cacbon thu được đã xuất hiện nhiều mao quản có kích thước chủ yếu là mao quản trung bình.

Như vậy, quá trình ngâm tẩm nguyên liệu bằng H₃PO₄ trước khi than hóa đã giúp thu được vật liệu cacbon có diện tích bề mặt riêng cao, kích thước mao quản tập trung ở kích thước mao quản trung bình.



Hình 3: SEM của than từ phế liệu gỗ (a,b) và bã mía (c,d). (a) và (c) là các mẫu không hoạt hóa bằng H₃PO₄. (b) và (d) là các mẫu có hoạt hóa bằng H₃PO₄

3.3. Đặc trưng của xúc tác axit rắn chế tạo từ vật liệu cacbon hoạt hóa

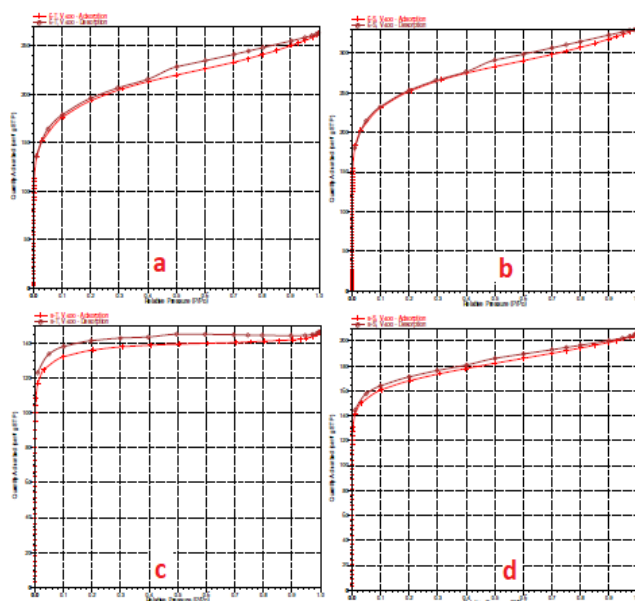
Vật liệu cacbon hoạt hóa thu được từ nguyên liệu dăm mảnh gỗ và bã mía được sunfo hóa để thu được xúc tác axit rắn bằng phương pháp được trình bày ở mục 2.2.2.

Sau sunfo hóa, các mẫu xúc tác được xác định diện tích bề mặt riêng theo BET và độ axit theo phương pháp TPD-NH₃.

Kết quả xác định diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản và phân bố kích thước mao quản của các mẫu xúc tác được mô tả trong bảng 3. Kết quả cho thấy cả hai mẫu vật liệu cacbon sau sunfo hóa đều tăng diện tích bề mặt riêng, với mẫu vật liệu cacbon từ dăm mảnh gỗ diện tích bề mặt riêng sau sunfo hóa tăng từ 583,91 lên 781,33 m²/g và từ 502,16 lên 608,68 m²/g đối với vật liệu cacbon từ bã mía. Thể tích mao quản của vật liệu cacbon sau sunfo hóa cũng cao hơn so với vật liệu cacbon trước sunfo hóa. Điều này có thể được giải thích qua phân bố kích thước mao quản của vật liệu trước và sau sunfo hóa. Sau quá trình sunfo hóa, các mẫu vật liệu xuất hiện nhiều mao quản có kích thước nhỏ hơn vật liệu trước sunfo hóa. Với vật liệu cacbon từ dăm mảnh gỗ, trước sunfo hóa mao quản tập trung nhiều ở kích thước từ 25-60 Å đặc biệt là xung quanh 37 Å, sau sunfo hóa, kích thước mao quản tập trung ở kích thước từ 20-38 Å với số lượng lớn mao quản ở 20 Å. Với vật liệu cacbon từ bã mía, trước sunfo hóa mao quản tập trung kích thước từ 29-36 Å và từ 24-36 đối với vật liệu sau sunfo hóa Å.

Bảng 3: Diện tích bề mặt riêng (BET), thể tích mao quản và phân bố kích thước mao quản của vật liệu cacbon trước và sau sunfo hóa

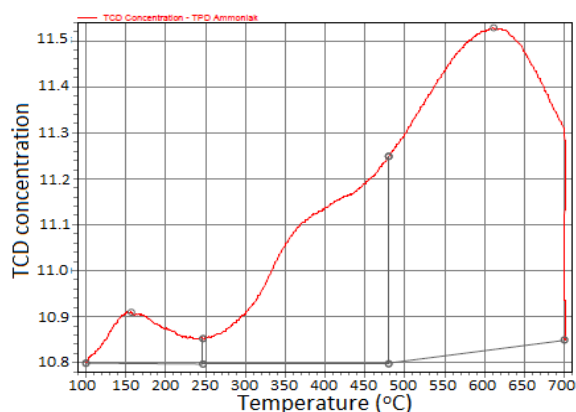
Mẫu		S_{BET} , (m ² /g)	Thể tích mao quản, (cm ³ /g)	Kích thước mao quản, (Å)
Dăm mảnh gỗ	Vật liệu cacbon	583,91	0,19	25-60
	Xúc tác	781,33	0,33	20-38
Bã mía	Vật liệu cacbon	502,16	0,014	29-36
	Xúc tác	608,68	0,0898	24-36



Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-nhả hấp phụ N₂ của vật liệu cacbon hoạt hóa từ dăm mảnh gỗ trước sunfo hóa (a), sau sunfo hóa (b); vật liệu cacbon hoạt hóa từ bã mía trước sunfo hóa (c), sau sunfo hóa (d)

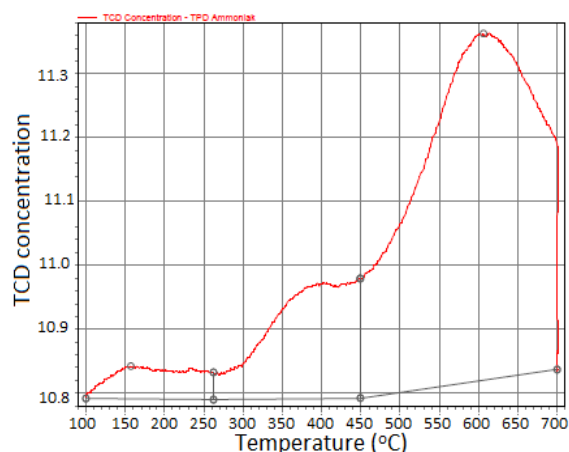
Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra, sau sunfo hóa bằng axit sunfuric, vật liệu cacbon xuất hiện các nhóm -SO₃H, độ axit của xúc tác được xác định bằng số lượng nhóm -SO₃H có mặt trong vật liệu cacbon sau sunfo hóa [15]. Xúc tác axit chế tạo từ vật liệu cacbon bằng quá trình sunfo hóa bên cạnh các ưu điểm của xúc tác axit rắn như tạo ra ít chất thải ra môi trường, ít ăn mòn thiết bị, dễ tách khỏi hỗn hợp sau phản ứng, thì xúc tác này có ưu điểm vượt trội đó là các tâm axit -SO₃H (là tâm hoạt tính của xúc tác) tạo liên kết với nền vật liệu cacbon nên xúc tác có số lần tái sử dụng cao vượt trội so với các xúc tác rắn có tâm hoạt tính không tạo liên kết với chất mang.

Kết quả xác định độ axit của các mẫu xúc tác bằng phương pháp TPD-NH₃ cho thấy, xúc tác chế tạo từ vật liệu cacbon hóa dăm mảnh gỗ xuất hiện rất nhiều các tâm axit rất mạnh ở nhiệt độ giải hấp 611,3°C với mật độ 3,2 mmol/g, bên cạnh đó là các tâm axit mạnh ở nhiệt độ giải hấp 479,7°C với mật độ 1,265 mmol/g và số lượng nhỏ các tâm axit yếu ở nhiệt độ giải hấp 157,0 °C với mật độ 0,24 mmol/g. Có thể dự đoán, các tâm axit mạnh và rất mạnh là các tâm -SO₃H và các tâm axit yếu là -COOH có trong vật liệu cacbon sau giai đoạn than hóa [16].



Hình 5: Giải đồ TPD-NH₃ của mẫu xúc tác từ vật liệu cacbon hóa dăm mảnh gỗ

Đối với xúc tác chế tạo từ vật liệu cacbon hóa bã mía, cũng xuất hiện 3 loại tâm axit, đó là cáctâm axit rất mạnh ở nhiệt độ giải hấp 606,2°C với mật độ 2,48 mmol/g, các tâm axit mạnh ở nhiệt độ giải hấp 449°C với mật độ 0,51 mmol/g và số lượng nhỏ tác tâm axit yếu ở nhiệt độ giải hấp 157,2 °C với mật độ 0,15 mmol/g.



Hình 6: Giải đồ TPD-NH₃ của mẫu xúc tác từ vật liệu cacbon hóa bã mía

Như vậy, sau quá trình sunfo hóa, xúc tác thu được không chỉ có diện tích bề mặt cao hơn vật liệu cacbon mà còn tạo ra rất nhiều tâm axit mạnh và rất mạnh trên xúc tác. Có thể kết luận, đã chế tạo được các xúc tác siêu axit rắn từ vật liệu cacbon, việc sử dụng vật liệu cacbon có diện tích bề mặt riêng cao góp phần tạo ra mật độ tâm axit cao trên xúc tác.

Trong các công bố tiếp theo, nhóm nghiên sẽ đưa ra các kết quả khảo sát ảnh hưởng điều kiện sunfo hóa đến tính chất của xúc tác cũng như các kết quả ứng dụng của xúc tác thu được cho các phản ứng có nhiều ứng dụng thực tiễn như thủy phân sinh khối thu đường và chuyển hóa đường thành hydroxymethylfurfural.

Kết luận

Phế liệu gỗ và bã mía là những dạng phế thải lignocellulose phù hợp làm nguyên liệu cho chế tạo than sinh học và than hoạt tính theo phương pháp nhiệt phân thông thường. Ở điều kiện thích hợp (nhiệt độ 450-500°C, thời gian 40-45 phút), có thể thu được than sinh học có hiệu suất 31-33%.

Than sinh học chế tạo từ dăm mảnh vụn keo tai tượng và bã mía bằng phương pháp nhiệt phân thông thường ở 450-500°C trong thời gian 40-45 phút, có diện tích bề mặt riêng thấp, chỉ đạt 2,7-6,4 m²/g, có thể được hoạt hóa bằng axit photphoric nồng độ 35-42%, ở 50°C trong 20-30 phút, để thu được than hoạt tính có diện tích bề mặt riêng BET là 583,91 m²/g, chủ yếu là mao quản meso kích thước 25-60 Å, tập trung ở kích thước 37 Å đối với nguyên liệu rơm gỗ và diện tích bề mặt riêng 502,16 m²/g với kích thước mao quản sau hoạt hóa tập trung chủ yếu ở 29-36 Å đối với nguyên liệu bã mía, than sinh học thu được từ quá trình hoạt hóa phù hợp cho chế tạo vật liệu axit rắn.

Xúc tác chế tạo từ các vật liệu cacbon hoạt hóa bằng phương pháp sunfo hóa là các xúc tác siêu axit rắn, với mật độ các tâm axit mạnh cao. Đây là xúc tác có nhiều tiềm năng ứng dụng trong các quá trình hóa học.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2017-BKA-36.

Tài liệu tham khảo

1. Mandu I. Inyang, Bin Gao, Ying Yao, Yingwen Xue, Andrew Zimmerman, Ahmed Mosa, Pratap Pullammanappallil, Yong Sik Ok & Xinde Cao. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(4), 406-433 (2016).
2. Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon, *Carbon*, 43(15), 3132-3143 (2005).
3. Qian Kezhen, Kumar, A., Zhang Hailan, Bellmer, D., Huhnke, R. Recent advances in utilization of biochar, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1055-1064 (2015).
4. Shimin Kang, Jun Ye, Jie Chang. Recent Advances in Carbon-Based Sulfonated Catalyst: Preparation and Application, *International Review of Chemical Engineering*, 5(2), 133-144 (2013).

5. Chen, G. and Fang, B.S. Preparation of Solid Acid Catalyst from Glucose-starch Mixture for Biodiesel Production, *Bioresource Technology*, 102, 2635-2640 (2011).
6. Shimin Kang, Jun Ye, Yu Zhang and Jie Chang. Preparation of biomass hydrochar and their catalytic effects for 5-hydroxymethylfurfural production, *RCS Advances*, 3(20), 7360-7366 (2013).
7. Siyu Ouyang, Xiangming, Qiong Xu, Dulin Yin. Preparation of Carbon-Based Acid Catalyst with High Acid Density via a Novel Method, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2, 4-8 (2014).
8. Edmond lam and John H.T.Luong. Carbon Material as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals, *ACS Catalysis*, 4, 3393-3410 (2014).
9. W. Lou, Q. Guo, W. Chen, M. Zong, H. Wu, T. J. Smith. A highly active bagasse-derived solid acid catalyst with properties suitable for production of biodiesel. *ChemSusChem*, 5, 1533-1541 (2012).
10. Frederik Ronsse, Robert W. Nachenius, Wolter Prins. Recent Advances in Thermo-chemical Conversion of Biomass, Chapter 11 Carbonization of Biomass, 293-324, Elsevier (2015).
11. Billy T H Guan, Puziah Abdul Latif và Taufiq Y H Yap. Physical preparation of activated carbon from sugarcane bagasse and corn husk and its physical and chemical characteristics, *International Journal of Engineering Research and Science & Technology*, 2(3) (2013).
12. Dimitrios Kalderis, Sophia Bethanis, Panagiota Paraskeva, Evan Diamadopoulos. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times, *Bioresource Technology*, 99, 6809–6816 (2008).
13. Xiao-Yan Liu, Miao Huang, Hai-Long Ma, Zeng-Qiang Zhang, Jin-Ming Gao, Yu-Lei Zhu, Xiao-Jin Han and Xiang-Yun Guo. Preparation of a Carbon-Based Solid Acid Catalyst by Sulfonating Activated Carbon in a Chemical Reduction Process, *Molecules*, 15, 7188-7196, (2010).
14. Amir Mehdi Dehkhoda, Alex H. West, Naoko Ellis. Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production, *General*, 382, 197–204 (2010).
15. H. H. Mardhiah, H. C. Ong, H. H. Masjuki, S. Lim, and Y. L. Pang. Investigation of carbon-based solid acid catalyst from *Jatropha curcas* biomass in biodiesel production, *Energy Convers. Manag.*, 144, 10–17 (2017).
16. S. Kang, J. Ye, and J. Chang. Recent Advances in Carbon-Based Sulfonated Catalyst: Preparation and Application, *Int. Rev. Chem. Eng.*, 5(2), 133–144 (2013).