

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Ethyl lactate là một trong những dung môi sinh học có khả năng thay thế các dung môi truyền thống có nguồn gốc dầu mỏ trong hơn 80% ứng dụng trong công nghiệp in, sơn, sản xuất chất tẩy rửa, pha chế thuốc bảo vệ thực vật,...do các đặc tính tốt như: khả năng hòa tan tốt, ít bay hơi, khó bắt cháy, rất ít ảnh hưởng đến sức khỏe con người, không gây ung thư, phân hủy sinh học, sử dụng nguồn nguyên liệu tái tạo, và đặc biệt không tham gia vào quá trình tạo ra ozone quang hóa tác động xấu đến môi trường.

Ethyl lactate được tạo thành từ phản ứng cân bằng nhiệt động giữa acid lactic và ethanol. Bên cạnh các biện pháp nhằm cải thiện hiệu suất thu ethyl lactate như cung cấp dư ethanol; loại bỏ nước liên tục bằng cách chưng cất đằng phí với một dung môi khác,...thì việc kết hợp sử dụng xúc tác acid là giải pháp hiệu quả và cần thiết nhằm làm tăng tốc độ phản ứng tạo thành sản phẩm ethyl lactate.

Xúc tác hiệu quả cho quá trình este hóa acid lactic thành ethyl lactate trong pha lỏng thường là các acid đồng thể như acid sulfuric, acid phosphoric, hydrochloride khan. Tuy nhiên, các xúc tác này gây ăn mòn thiết bị, khó được tách ra khỏi hỗn hợp sau phản ứng, độ chọn lọc thấp, tạo ra lượng lớn chất thải ra môi trường. Do vậy, các xúc tác acid dị thể như zeolite, nhựa trao đổi ion Amberlyst 15, Nafion NR 50, $H_3PW_{12}O_{40}$, SO_4^{2-}/ZrO_2 ,... đã được nghiên cứu và sử dụng thay thế cho acid đồng thể do dễ dàng tách khỏi hỗn hợp sau phản ứng, độ chọn lọc cao hơn hạn chế được các phản ứng phụ, có khả năng tái sinh, tái sử dụng, ít ăn mòn thiết bị. Gần đây, một xu hướng mới là sử dụng xúc tác trên cơ sở carbon sulfo hóa cho quá trình tổng hợp ethyl lactate từ acid lactic và ethanol. Xúc tác này với bản chất carbon thân thiện môi trường, không bị hòa tan trong hầu hết các môi trường acid, base hay các dung môi hữu cơ, ái lực mạnh với chất hữu cơ, chứa các nhóm chức phenolic ($-OH$), carboxylic ($-COOH$) và nhóm chức acid mạnh sulfonic ($-SO_3H$), được chế tạo từ các nguồn nguyên liệu chứa carbon khác nhau, đặc biệt là từ sinh khối phụ phẩm nông, lâm nghiệp chưa được tận dụng hiệu quả. Với các đặc tính ưu việt này, xúc tác acid rắn trên cơ sở carbon sulfo hóa hứa hẹn là xúc tác hiệu quả cho phản ứng este hóa.

Bên cạnh đó, một loại vật liệu carbon chứa nhóm chức acid mạnh sulfonic ($-SO_3H$) khác là graphene oxide được điều chế bởi quá trình oxy hóa graphite bằng phương pháp Hummers đã thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học bởi ngoài đặc tính carbon điển hình, nó còn

mang các tính chất đặc thù như: cấu trúc xốp dạng màng mỏng, đa lớp, có các nhóm chức chứa oxy, khả năng chuyển điện tử nhanh, phân tán tốt trong nước. Do vậy, vật liệu này đang được xem là xúc tác acid rắn sáng giá đầy tiềm năng.

2. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu của luận án

Mục tiêu đặt ra cho luận án là nghiên cứu tìm ra điều kiện phù hợp để tổng hợp acid rắn trên cơ sở carbon từ sinh khối (CS) và tổng hợp graphene oxide (GO), làm xúc tác cho phản ứng este hóa acid lactic thành ethyl lactate, ứng dụng để điều chế dung môi sinh học trong gia công thuốc bảo vệ thực vật.

Luận án thực hiện các nội dung nghiên cứu sau:

- Nghiên cứu một cách hệ thống quá trình tổng hợp và đặc trưng tính chất xúc tác trên cơ sở carbon sulfo hóa từ các nguồn sinh khối phổ biến.
- Tổng hợp, đặc trưng tính chất xúc tác trên cơ sở graphene oxide.
- Đánh giá hoạt tính của các xúc tác tổng hợp được trong phản ứng este hóa acid lactic thành ethyl lactate.
- Nghiên cứu khả năng tái sinh và tái sử dụng xúc tác.
- Nghiên cứu ứng dụng sản phẩm ethyl lactate để điều chế dung môi sinh học trong gia công thuốc bảo vệ thực vật.

3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Đóng góp về kiến thức tổng hợp carbon sulfo hóa từ sinh khối, oxy hóa graphite bằng phương pháp Hummers, tạo ra nhóm chức acid sulfonic $-\text{SO}_3\text{H}$ làm cho vật liệu trở thành xúc tác acid rắn Bronsted có hiệu quả cao cho quá trình este hóa.

Đề tài luận án đáp ứng được nhu cầu thực tiễn về nguồn dung môi thân thiện môi trường, vừa mang ý nghĩa thực tiễn khi góp phần sử dụng hiệu quả phụ phẩm nông nghiệp, giảm ô nhiễm môi trường

4. Đóng góp mới của luận án

Đã xác định được điều kiện thích hợp để tổng hợp xúc tác acid rắn trên cơ sở carbon sulfo hóa (CS) từ các nguồn phụ phẩm sinh khối khác nhau: mùn cưa, rơm, bã mía, vỏ trấu, bèo lục bình, thân ngô, thân sắn qua hai giai đoạn nhiệt phân sinh khối và sulfo hóa than nhiệt phân từ sinh khối. Đã xác định được xúc tác đi từ mùn cưa thể hiện được hoạt tính tốt nhất cho quá trình este hóa acid lactic thành ethyl lactate, từ đó nghiên cứu đưa ra tỷ lệ xúc tác, đánh giá khả năng tái sinh, tái sử dụng của xúc tác trên cơ sở sinh khối mùn cưa.

Đã ứng dụng xúc tác graphene oxide (GO) và graphene oxide mang trên than hoạt tính (GO/AC) cho quá trình este hóa acid lactic với xúc tác GO thể hiện hoạt tính tốt nhất, GO/AC có hoạt tính tương đương

với xúc tác CS.Mc. Ưu điểm của GO/AC so với GO là dễ tách khỏi hỗn hợp phản ứng, tăng khả năng ứng dụng thực tiễn cho GO.

Đã điều chế dung môi sinh học có thành phần ethyl lactate và nghiên cứu ứng dụng dung môi sinh học để gia công thuốc bảo vệ thực vật Biosol-D 2.5EC (chứa hoạt chất deltamethrin) và Biosol-Ch 20EC (chứa hoạt chất chloropyrifos ethyl). Kết quả cho thấy, hiệu quả sinh học của sản phẩm Biosol-D2.5EC tương đương so với sản phẩm cùng loại Videcis 2.5EC có sử dụng dung môi hóa thạch.

5. Cấu trúc của luận án

Luận án gồm 126 trang: mở đầu 2 trang; tổng quan 33 trang; thực nghiệm 26 trang; kết quả và thảo luận 47 trang; kết luận 2 trang; các đóng góp mới của luận án 1 trang; danh mục các công trình đã công bố 1 trang; tài liệu tham khảo 14 trang (118 tài liệu tham khảo). Luận án có 31 bảng và 45 hình.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Quá trình este hóa acid lactic điều chế ethyl lactate

1.1.1. Tính chất và ứng dụng của ethyl lactate

1.1.3. Cơ chế của phản ứng

1.1.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình este hóa acid lactic

1.1.5. Xúc tác acid rắn cho quá trình este hóa acid lactic

1.2. Xúc tác acid rắn trên cơ sở carbon sulfo hóa

1.2.1. Giới thiệu xúc tác trên cơ sở carbon sulfo hóa

Xúc tác trên cơ sở carbon sulfo hóa (CS) có cấu trúc khung carbon sắp xếp theo các lớp bao gồm hệ thống các vòng thơm ở dạng vô định hình, trên bề mặt chứa các nhóm chức được liên kết với hệ thống vòng thơm, trong đó có nhóm chức acid –OH, –COOH và đặc biệt là nhóm chức acid mạnh Bronsted –SO₃H.

1.2.2. Phương pháp điều chế xúc tác trên cơ sở carbon sulfo hóa

1.2.2.1. Nhiệt phân polymer chứa tiền chất sulfonic

1.2.2.2. Tổng hợp bởi các tác nhân sulfo hóa đặc biệt

1.2.2.3. Sulfo hóa và than hóa các hợp chất đa vòng thơm

1.2.2.4. Sulfo hóa vật liệu carbon thu được từ quá trình nhiệt phân saccharide

1.2.2.5. Sulfo hóa vật liệu carbon thu được từ nhiệt phân sinh khối

1.2.3. Ứng dụng của xúc tác trên cơ sở carbon sulfo hóa

1.3. Nguyên liệu sinh khối lignocellulose và quá trình nhiệt phân sinh khối

1.3.1. Thành phần hóa học của sinh khối

1.3.2. Quá trình nhiệt phân sinh khối

1.3.3. Tiềm năng và trữ lượng các nguồn sinh khối tại Việt Nam

1.4. Xúc tác acid rắn trên cơ sở graphene oxide

1.4.1. Than hoạt tính

1.4.2. Giới thiệu và ứng dụng của graphene oxide

Graphene oxide (GO) được tổng hợp theo phương pháp Hummers với sự có mặt H_2SO_4 đặc, ngoài các nhóm chức $-COOH$, $-OH$ trên xúc tác còn có nhóm chức acid mạnh $-SO_3H$.

1.4.3. Phương pháp điều chế graphene oxide

1.5. Tình hình nghiên cứu trong nước

1.6. Những kết luận rút ra từ tổng quan tài liệu

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.2. Điều chế xúc tác acid rắn trên cơ sở carbon sulfo hóa

Xúc tác CS từ nguyên liệu sinh khối: mùn cưa (Mc), rơm (Ro), bã mía (Bm), vỏ trấu (Vt), bèo lục bình (Be), thân ngô (Tn), thân sắn (Ts), điều chế qua hai giai đoạn: giai đoạn nhiệt phân sinh khối và giai đoạn sulfo hóa than nhiệt phân

2.2.1. Giai đoạn nhiệt phân sinh khối

40g nguyên liệu được đưa vào thiết bị nhiệt phân, tiến hành gia nhiệt với tốc độ $10^\circ C/phút$, trong môi trường N_2 tốc độ $100mL/phút$. Các điều kiện nhiệt phân: nhiệt độ nhiệt phân từ $300^\circ C$; $400^\circ C$; $500^\circ C$; $600^\circ C$, thời gian 1-7 giờ. Chất rắn thu được có màu đen là sản phẩm than nhiệt phân.

2.2.2. Giai đoạn sulfo hóa than nhiệt phân

15g than nhiệt phân được khuấy cùng với H_2SO_4 98% theo các thể tích từ $75mL$; $150mL$; $300mL$ (tương ứng với các tỷ lệ thể tích H_2SO_4 98% (mL)/ khối lượng than nhiệt phân (g) là $5/1$; $10/1$; $20/1$), trong bình cầu thủy tinh 3 cổ dung tích $500mL$ có lắp sinh hàn hồi lưu. Các điều kiện sulfo hóa: nhiệt độ $80^\circ C$; $120^\circ C$; $150^\circ C$; $170^\circ C$, thời gian 8 giờ; 15 giờ; 20 giờ; 24 giờ. Để nguội hệ phản ứng trong 30 phút, sau đó pha loãng hỗn hợp bằng 1 lít nước cát 2 lần. Lọc, rửa sạch chất rắn bằng nước cát nóng ($\geq 80^\circ C$) đến khi nước rửa không phát hiện thấy ion SO_4^{2-} (thử bằng dung dịch 10% $BaCl_2$). Đem sấy chất rắn ở nhiệt độ $105^\circ C$ trong 8 giờ, vật liệu thu được màu đen là xúc tác carbon sulfo hóa.

2.2.3. Tái sử dụng và tái sinh xúc tác carbon sulfo hóa

Xúc tác CS, sau mỗi vòng phản ứng este hóa, xúc tác được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cát nóng ($\geq 80^\circ C$) đến khi trong nước rửa không

phát hiện thấy ion SO_4^{2-} (thử bằng dung dịch 10% BaCl_2), sau đó sấy ở 105°C trong 8 giờ.

Xúc tác carbon sulfo hóa tái sinh bằng dung dịch H_2SO_4 98% ở các điều kiện: nhiệt độ 150°C , thời gian 15 giờ, tỷ lệ lượng xúc tác được tái sinh (g)/thể tích H_2SO_4 (mL) là 1:10

2.3. Điều chế xúc tác acid rắn trên cơ sở graphene oxide

2.3.1. Điều chế xúc tác graphene oxide

Graphene oxide được điều chế theo phương pháp Hummers cải tiến: 1g bột graphite, 500mg NaNO_3 được trộn đều ở 0°C , sau đó thêm từ từ 50 mL H_2SO_4 98% vào hỗn hợp. Sau khi khuấy 30 phút, thêm tiếp 3 g KMnO_4 . Hỗn hợp được khuấy ở 35°C trong 2 giờ. Cho từ từ 50 mL nước đê ion vào hỗn hợp và gia nhiệt lên 90°C , rồi khuấy hỗn hợp trong 2 giờ. Cuối cùng thêm 5mL H_2O_2 30%. Sản phẩm cuối cùng được rửa sạch với HCl 3,7% bằng cách ly tâm, và sau đó rửa bằng nước cất đê ion hóa đến pH=7.

2.3.2. Điều chế xúc tác graphene oxide mang trên than hoạt tính

Than hoạt tính (AC) thương mại được rửa bằng nước cất nhiều lần cho hết bụi đen, sau đó sấy khô ở 105°C trong 48 giờ. Mẫu đã sấy khô được nghiền nhỏ đến kích thước $<0,063$ mm.

Xúc tác GO/AC được điều chế: 5,2 g than hoạt tính kích thước $<0,063$ mm đã sấy khô, 104 mL dung dịch GO nồng độ 5 mg/L (GO được phân tán trong nước cất đê ion) khuấy trong cốc thủy tinh 250mL trong thời gian 5 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó đem sấy khô ở 85°C trong 48 giờ. Bột thu được là xúc tác graphene oxide mang trên than hoạt tính (GO/AC) với tỷ lệ khói lượng 1:10.

2.4. Phương pháp xác định thành phần, đặc trưng tính chất của vật liệu

Sử dụng phương pháp hiện đại như TGA, XRD, SEM, BET, phân tích nguyên tố,...

2.5. Đánh giá hoạt tính xúc tác trong phản ứng este hóa acid lactic

2.5.1. Xây dựng đường chuẩn và phân tích hàm lượng ethyl lactate bằng phương pháp GC-FID

2.5.2. Đánh giá hoạt tính xúc tác trong phản ứng este hóa acid lactic

51g dung dịch acid lactic 50%, 52,087g ethanol (tương ứng với tỷ lệ mol ethanol/acid lactic là 4/1) vào bình cầu 3 cổ dung tích 250 mL đặt trong nồi dầu. Gia nhiệt hệ phản ứng đến nhiệt độ 82°C . Cho 1,275 gam xúc tác (tương ứng với tỷ lệ xúc tác là 5% so với khói lượng acid lactic) vào hệ phản ứng, bắt đầu tính thời gian phản ứng ngay sau khi cho hết toàn bộ xúc tác. Duy trì nhiệt độ hệ phản ứng ở 82°C . Lấy mẫu và phân

tích trên máy sắc ký khí theo thời gian.

2.6. Ứng dụng dung môi sinh học trong gia công thuốc bảo vệ thực vật

2.6.1. Pha chế dung môi sinh học

Pha chế hỗn hợp dung môi sinh học gồm: 48% khối lượng methyl este (FAME); 48% khối lượng ethyl lactate (EL); 4% khối lượng chất hoạt động bề mặt (HDBM) New Kagel 2010 (NK 2010).

2.6.2. Đánh giá chất lượng dung môi sinh học

2.6.3. Gia công thuốc bảo vệ thực vật

2.6.4. Đánh giá hiệu quả ứng dụng của dung môi sinh học trong pha chế thuốc bảo vệ thực vật

2.6.4.1. Đánh giá chất lượng thuốc bảo vệ thực vật

Yêu cầu kỹ thuật của sản phẩm thuốc BVTV chứa hoạt chất deltamethrin và chloropyrifos ethyl tương ứng được đánh giá theo tiêu chuẩn TCVN 8750:2014, TCCS 30: 2011/BVTV và so sánh đối chứng với sản phẩm thương mại trên thị trường.

2.6.4.2. Khảo nghiệm sản phẩm thuốc BVTV deltamethrin 2.5EC trên diện rộng

Sản phẩm thuốc BVTV deltamethrin 2.5EC được lựa chọn để khảo nghiệm diện rộng, đánh giá hiệu lực phòng trừ sâu cuốn lá nhỏ (*Cnaphalocrocis medinalis*) hại lúa và ảnh hưởng đến cây trồng sau phun. Khảo nghiệm trên đồng ruộng xã Hải Quang, Hải Hậu, Nam Định: cây lúa, giống Bắc thơm số 7; giai đoạn: đứng cái- làm đòng; nồng độ sử dụng là 0,5L/ha.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xúc tác acid rắn trên cơ sở carbon sulfo hóa

3.1.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất xúc tác carbon sulfo hóa

3.1.1.1. Nghiên cứu quá trình nhiệt phân sinh khối

a. Thành phần hóa học và tính chất nhiệt của sinh khối

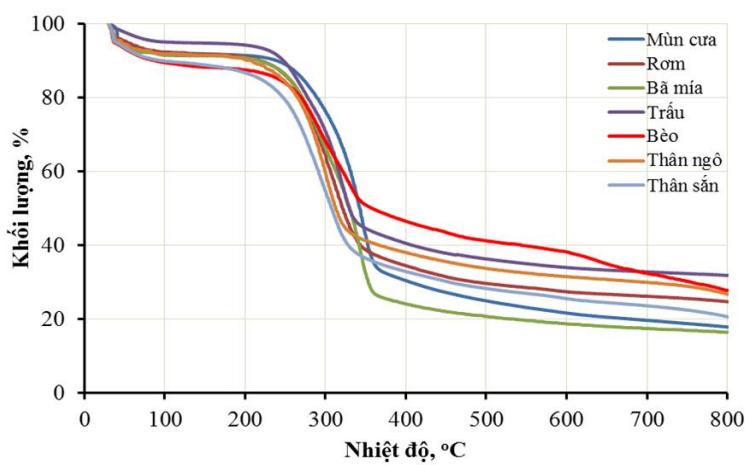
Bảng 3.1. Thành phần hóa học của sinh khối

Mẫu	Độ ẩm (%)	Độ tro (%)	Lignin (%)	Thành phần chiết (%)	Celullose (%)	Hemicellulose (%)
Mùn cưa	9,01	2,51	24,89	4,74	49,02	9,83
Rơm	9,96	10,34	25,55	4,98	40,02	9,15
Bã mía	6,49	2,00	21,95	3,09	45,13	21,34
Vỏ trấu	7,30	15,60	32,79	1,69	35,56	7,06

Bèo lục bình	7,08	11,06	14,46	4,12	37,10	26,18
Thân ngô	6,33	5,83	26,18	7,24	43,89	10,53
Thân săn	7,87	3,97	25,84	6,42	42,61	13,29

Độ tro của mẫu rơm, vỏ trấu và bèo lục bình khá cao tương ứng là 10,34%, 15,60% và 11,06%. Có thể dự đoán, hiệu suất thu sản phẩm rắn đối với bã mía là thấp do nguyên liệu này chứa nhiều hemicellulose, các nguyên liệu vỏ trấu, rơm và bèo lục bình cho hiệu suất thu sản phẩm rắn cao, do trong thành phần có hàm lượng lignin và hàm lượng tro cao.

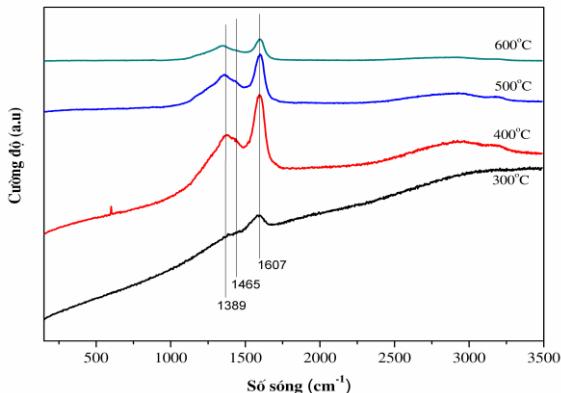
Đặc trưng tính chất nhiệt của nguyên liệu cho thấy, các mẫu sinh khối mất khối lượng nhanh nhất trong khoảng nhiệt độ từ 250-350°C. Trong đó, bã mía bị mất khối lượng nhiều nhất khoảng 80%, mẫu bèo và trấu bị mất khối lượng ít nhất khoảng 60% trong khoảng nhiệt độ từ 200-500°C. Ở nhiệt độ trên 350°C đến 600°C sự mất khối lượng xảy ra chậm và đến 600°C nguyên liệu mất khoảng 80% khối lượng, quá trình này tiếp tục xảy ra sự ngưng tụ vòng thơm trong nguyên liệu để tạo cấu trúc carbon vô định hình. Do đó, nhiệt độ nhiệt phân của các nguyên liệu nằm trong khoảng từ 350-600°C.



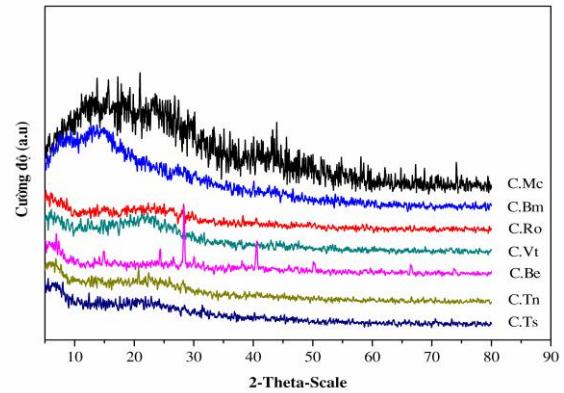
Hình 3.1. Giản đồ phân tích nhiệt TGA của các mẫu nguyên liệu trong môi trường N₂

b. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất than nhiệt phân

Phổ Raman của than nhiệt phân mùn cưa ở các nhiệt độ đều xuất hiện dải G, ở tần số khoảng 1607 cm⁻¹, đặc trưng cho các dao động ở mức E_{2g} có trong các nguyên tử carbon lai hóa sp² trong cấu trúc của graphite. Các mẫu ở 400, 500 và 600°C còn xuất hiện dải ở tần số 1389 cm⁻¹ và vai phô ở tần số 1465 cm⁻¹, đặc trưng cho hệ thống vòng thơm trong các vật liệu carbon vô định hình. Dải phô này không xuất hiện của mẫu ở 300°C. Chứng tỏ cấu trúc carbon vô định hình chưa hình thành khi nhiệt độ nhiệt phân ở 300°C. Đồng thời, tổng diện tích pic của mẫu ở 400°C cao hơn so với các mẫu ở 500°C và 600°C. Như vậy, nhiệt độ nhiệt phân 400°C là phù hợp.



Hình 3.2. Phổ Raman của than nhiệt phân mùn cưa ở các nhiệt độ



Hình 3.3. Giản đồ XRD của các mẫu than nhiệt phân sinh khối (môi trường N_2 , thời gian 5 giờ, nhiệt độ $400^\circ C$, tốc độ gia nhiệt $10^\circ C/phút$)

Đặc trưng phổ XRD hình 3.3 của các mẫu than nhiệt phân đều có cấu trúc vô định hình. Riêng đối với mẫu than hóa đi từ bèo lục bình thấy xuất hiện một vài pic đặc trưng của các kim loại nặng như Pb, Cd, Te,... có hàm lượng khá cao.

Lượng than thu được từ mùn cưa, thân ngô và thân săn là tương đương nhau, với nguyên liệu bã mía là khá thấp, khoảng 25%. Nguyên liệu rơm lượng than khá cao, đạt 34,52%, cao nhất là trấu và bèo, lượng than đạt khoảng 41- 42%.

Bảng 3.2. Lượng sản phẩm than nhiệt phân thu được từ các nguồn sinh khối (môi trường N_2 , thời gian 5 giờ, nhiệt độ $400^\circ C$, tốc độ gia nhiệt $10^\circ C/phút$)

Nguyên liệu	Phần trăm khối lượng than nhiệt phân (%)	Nguyên liệu	Phần trăm khối lượng than nhiệt phân (%)
Mùn cưa	30,09	Bèo lục bình	42,35
Rơm	35,17	Thân ngô	31,88
Bã mía	24,45	Thân săn	30,54
Vỏ trấu	41,41		

S_{BET} của than đều rất thấp, khoảng từ $0,59$ đến $3,30\text{ m}^2/\text{g}$. S_{BET} của CS khá cao, từ $150,2$ đến $423,4\text{ m}^2/\text{g}$ (trừ S_{BET} của CS.Be). Do đó, nhiệt độ nhiệt phân đối với mẫu bèo được khảo sát tiếp. Kết quả bảng 3.4 cho thấy, tăng nhiệt độ nhiệt phân từ 400 - $600^\circ C$, S_{BET} tăng lên. Tuy nhiên, S_{BET} không được ưu tiên trong phản ứng este hóa acid lactic nên chọn nhiệt độ nhiệt phân đối với mẫu bèo là $600^\circ C$.

Bảng 3.3. Diện tích bề mặt riêng của than nhiệt phân và xúc tác CS từ các nguồn nguyên liệu (môi trường N_2 , thời gian 5 giờ, nhiệt độ than hóa $400^\circ C$, tốc độ gia nhiệt $10^\circ C/phút$; nhiệt độ sulfo hóa $150^\circ C$, thời gian 15 giờ)

Nguồn sinh khói	Than nhiệt phân		Mẫu CS		
	Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	D_{pore} (nm)
Mùn cưa	C.Mc	0,59	CS.Mc	423,4	3,8
Rơm	C.Ro	3,30	CS.Ro	275,4	5,5
Bã mía	C.Bm	1,80	CS.Bm	244,6	4,4
Vỏ trấu	C.Vt	1,83	CS.Vt	335,9	3,8
Bèo lục bình	C.Be	3,22	CS.Be	8,5	6,1
Thân ngô	C.Tn	2,15	CS.Tn	208,5	5,5
Thân săn	C.Ts	3,16	CS.Ts	150,2	5,6

Bảng 3.4. Diện tích bề mặt riêng của than nhiệt phân và xúc tác CS.Be đi từ bèo ở các nhiệt độ nhiệt phân (môi trường N_2 , thời gian 5 giờ, tốc độ gia nhiệt $10^\circ C/phút$)

Nhiệt độ nhiệt phân, ($^\circ C$)	S_{BET} của than nhiệt phân, (m^2/g)	S_{BET} của xúc tác CS.Be, (m^2/g)
400	3,2	8,5
500	4,5	60,8
600	3,1	177,6

Như vậy, điều kiện nhiệt độ nhiệt phân thích hợp đối với các nguồn nguyên liệu như mùn cưa, rơm, trấu, bã mía, thân ngô, thân săn là $400^\circ C$, với nguồn nguyên liệu bèo là $600^\circ C$.

c. Ảnh hưởng của thời gian nhiệt phân

Bảng 3.5. Sự ảnh hưởng của thời gian nhiệt phân đến lượng sản phẩm than nhiệt phân từ mùn cưa (môi trường N_2 , tốc độ gia nhiệt $10^\circ C/phút$)

Thời gian nhiệt phân (giờ)	Phần trăm khối lượng sản phẩm than nhiệt phân, %
1	79,45
2	60,85
3	46,13
4	36,50
5	30,73
6	30,50
7	27,98

Khi tăng nhiệt độ nhiệt phân mùn cưa từ 1 đến 5 giờ, %kl than thu được giảm, tiếp tục tăng thời gian lên trên 5 giờ, lượng than hầu như không đổi. Do vậy, thời gian nhiệt phân thích hợp đối với mùn cưa là 5 giờ, Kết quả này cũng được áp dụng đối với các đối tượng khác như rơm, bã mía, thân sắn, thân ngô và bèo lục bình.

Như vậy, điều kiện nhiệt phân thích hợp để thu được than:nhiệt độ 400°C (bèo 600°C), tốc độ gia nhiệt $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$; Thời gian là 5 giờ; môi trường N_2 , tốc độ dòng N_2 $100 \text{ mL}/\text{phút}$;

3.1.1.2. Nghiên cứu quá trình sulfo hóa than nhiệt phân

a. Ảnh hưởng của tỷ lệ chất phản ứng

Việc thay đổi tỷ lệ chất phản ứng không làm thay đổi %S. Tuy nhiên, %O tăng nhẹ khi tăng lượng acid sulfuric. Mặt khác, tỷ lệ (H_2SO_4)/khối lượng than nhiệt phân thay đổi nhưng số tâm acid $-\text{SO}_3\text{H}$ trên xúc tác hầu như không thay đổi. Do vậy, tỷ lệ thể tích H_2SO_4 /khối lượng than nhiệt phân lựa chọn là $10 \text{ mL}/1\text{g}$.

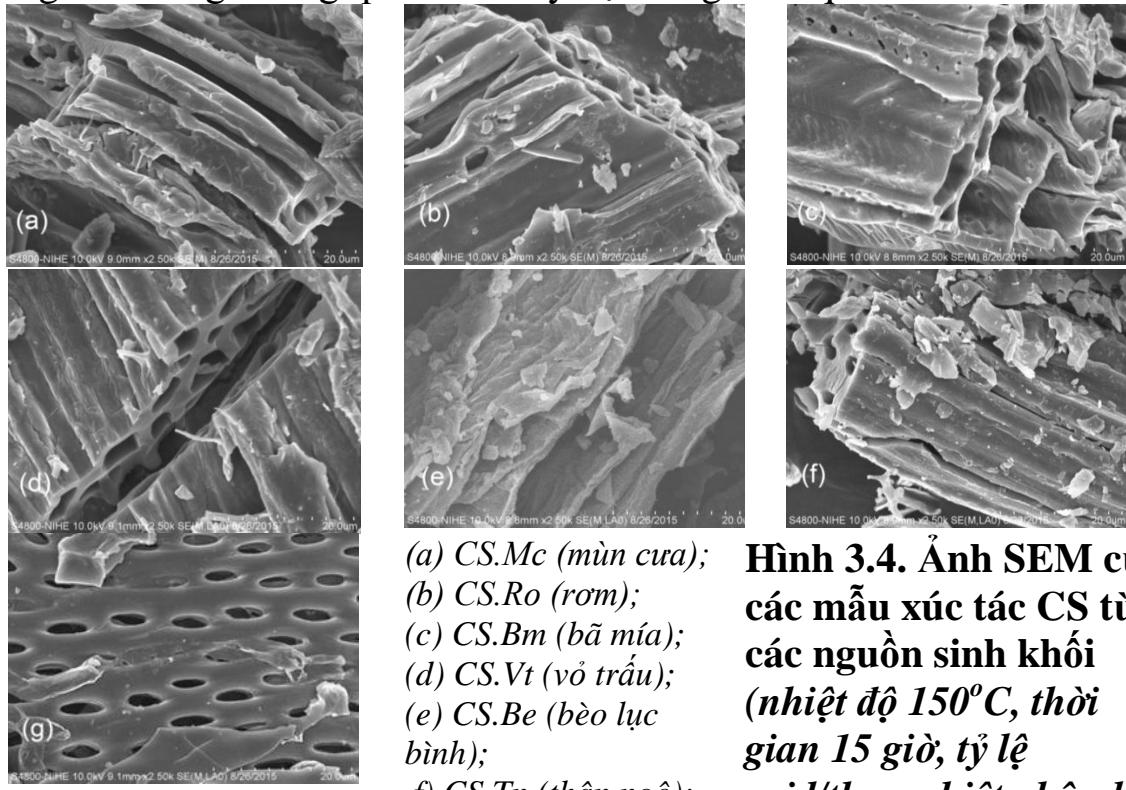
Bảng 3.6. Thành phần nguyên tố của xúc tác CS.Mc từ mùn cưa theo tỷ lệ chất phản ứng (nhiệt độ 150°C , thời gian 15 giờ)

Mẫu	Thành phần nguyên tố (%)			
	C	S	O	H
Than nhiệt phân từ mùn cưa	87,5	< 0,2	8,3	3,0
Xúc tác CS từ mùn cưa, ở các tỷ lệ thể tích H_2SO_4 /khối lượng rắn (than nhiệt phân) khác nhau (mL/g)	5/1	63,41	1,68	30,13
	10/1	62,63	1,70	31,22
	20/1	63,12	1,69	31,78

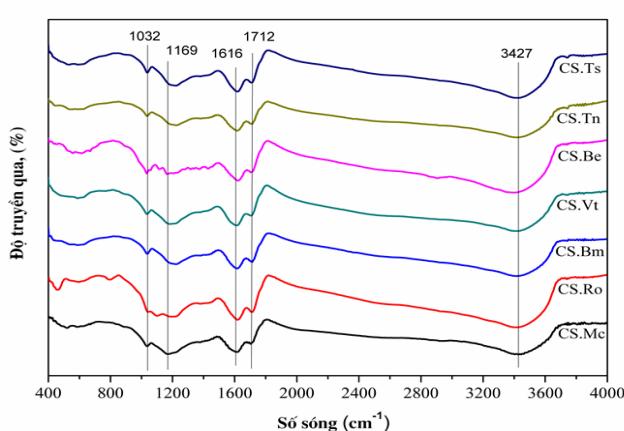
Bảng 3.7. Ảnh hưởng tỷ lệ chất phản ứng của giai đoạn sulfo hóa đến tính chất acid của xúc tác (nhiệt độ 150°C , thời gian 15 giờ)

Nguồn sinh khói	Mẫu xúc tác	Lượng tâm acid $-\text{SO}_3\text{H}$ (mmol.g^{-1}) của xúc tác điều chế ở tỷ lệ thể tích H_2SO_4 /khối lượng than nhiệt phân khác nhau (mL/g)		
		5/1	10/1	20/1
Mùn cưa	CS.Mc	1,13	1,14	1,15
Rơm	CS.Ro	0,82	0,84	0,83
Bã mía	CS.Bm	1,05	1,07	1,05
Vỏ trấu	CS.Vt	0,81	0,81	0,80
Bèo lục bình	CS.Be	0,70	0,69	0,67
Thân ngô	CS.Tn	0,97	0,96	0,96
Thân sắn	CS.Ts	1,02	1,04	1,03

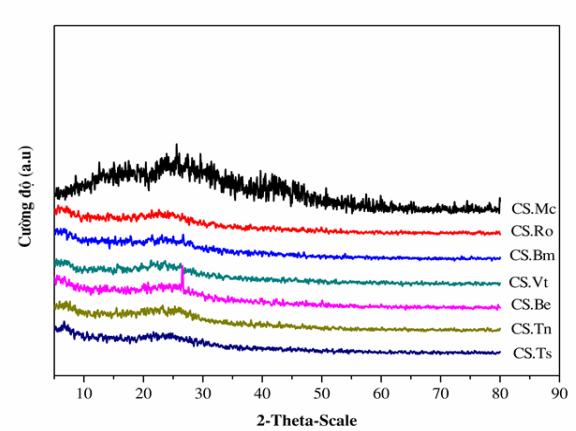
Hình ảnh SEM cho thấy, hầu hết các mẫu CS đều thể hiện cấu trúc xốp, với hệ thống mao quản lớn, không đồng đều, hướng theo chiều dọc của bó sợi trong thực vật. Tuy nhiên, CS.Be (hình 3.4e) không quan sát thấy các cấu trúc mao quản sắp xếp dọc theo chiều bó sợi trong thực vật, đồng thời cũng không quan sát thấy hệ thống mao quản lớn.



Hình 3.4. Ảnh SEM của các mẫu xúc tác CS từ các nguồn sinh khối (nhiệt độ 150°C , thời gian 15 giờ, tỷ lệ acid/than nhiệt phân là 10 mL/g)



Hình 3.5. Phổ hồng ngoại của các xúc tác CS (nhiệt độ 150°C , thời gian 15 giờ, tỷ lệ acid/than nhiệt phân là 10 mL/g)



Hình 3.6. Giản đồ XRD của xúc tác CS từ các nguồn sinh khối (nhiệt độ 150°C , thời gian 15 giờ, tỷ lệ H_2SO_4 /than nhiệt phân là 10 mL/g)

Phổ hồng ngoại các xúc tác CS cho thấy, tại số sóng 3427cm^{-1} là dao động của liên kết $-\text{OH}$ trong nhóm phenolic, nhóm carboxyl trên bề mặt carbon sulfo hóa. Pic ở 1712cm^{-1} tương ứng với nhóm C=O của nhóm $-\text{COOH}$, pic ở 1616cm^{-1} ứng với nhóm C=C của vòng thơm. Các pic 1032cm^{-1} , 1169cm^{-1} ứng với các dao động kéo căng đỗi xứng và bất đỗi xứng của O=S=O trong nhóm chức $-\text{SO}_3\text{H}$. Chứng tỏ quá trình sulfo hóa đã gắn thành công nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$ vào vòng thơm của than nhiệt phân từ các nguồn sinh khối.

Phổ XRD của xúc tác CS đều xuất hiện dải pic có chân rộng góc 2θ từ 20 đến 30 độ, chứng tỏ các mẫu xúc tác đều có cấu trúc của vật liệu carbon vô định hình. Với xúc tác CS.Be lại cho thấy sự xuất hiện của pic khá rõ nét ở góc $2\theta = 26^\circ$, đây có thể là pic của cấu trúc graphite, nhưng lại không thấy xuất hiện các pic của các kim loại nặng so với giản đồ XRD của vật liệu than hóa. Điều này có thể được giải thích là do các thành phần kim loại trong than đã bị hòa tan trong quá trình sulfo hóa.

b. *Ảnh hưởng của nhiệt độ sulfo hóa*

Bảng 3.8. Ảnh hưởng của nhiệt độ sulfo hóa đến tính chất acid của xúc tác (thời gian 15 giờ, tỷ lệ acid/than nhiệt phân là 10mL/1g)

Nguồn nguyên liệu	Mẫu	Nhiệt độ				Lượng tâm acid $-\text{SO}_3\text{H}$ (mmol.g^{-1})			
		80°C	120°C	150°C	170°C				
Mùn cưa	CS.Mc	1,46	1,19	1,14	1,15				
Rơm	CS.Ro	1,18	1,04	0,84	0,83				
Bã mía	CS.Bm	1,32	1,12	1,07	1,08				
Vỏ trấu	CS.Vt	1,20	0,96	0,81	0,82				
Bèo lục bình	CS.Be	0,91	0,80	0,69	0,66				
Thân ngô	CS.Tn	1,21	1,07	0,96	0,95				
Thân săn	CS.Ts	1,29	1,08	1,04	1,02				

Giá trị tâm acid $-\text{SO}_3\text{H}$ theo thứ tự giảm dần như sau: Số tâm acid $-\text{SO}_3\text{H}$ (80°C) > Số tâm acid $-\text{SO}_3\text{H}$ (120°C) > Số tâm acid $-\text{SO}_3\text{H}$ (150°C) ~ Số tâm acid $-\text{SO}_3\text{H}$ (170°C). Trong đó, xúc tác CS.Mc từ mùn cưa luôn cho số lượng tâm acid $-\text{SO}_3\text{H}$ cao nhất, mẫu xúc tác CS.Be từ bèo lục bình luôn cho số lượng tâm $-\text{SO}_3\text{H}$ thấp nhất.

Mặt khác, độ “phaï” tâm acid $-\text{SO}_3\text{H}$ cho thấy, khi tăng nhiệt độ sulfo hóa, độ “phaï” của nhóm acid $-\text{SO}_3\text{H}$ trong các xúc tác CS giảm xuống. Ở 150°C , độ “phaï” giảm chỉ còn khoảng 33% và giữ ổn định. Do vậy, nhiệt độ tại 150°C là nhiệt độ thích hợp cho quá trình tổng hợp CS.

Bảng 3.9. Ảnh hưởng của nhiệt độ sulfo hóa đến độ “phai” tâm acid – SO_3H của các xúc tác CS (thời gian 15 giờ, tỷ lệ acid/than nhiệt phân là 10 mL/1g)

Nhiệt độ Xúc tác	80°C			120°C			150°C			170°C		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
CS.Mc	1,46	0,97	66,4	1,19	0,39	33,3	1,14	0,35	30,7	1,15	0,33	28,7
CS.Ro	1,18	0,63	53,4	1,04	0,45	43,3	0,84	0,26	30,9	0,83	0,24	28,9
CS.Bm	1,32	0,76	57,6	1,12	0,43	38,4	1,07	0,33	30,8	1,08	0,30	27,8
CS.Vt	1,20	0,66	55,0	0,96	0,41	42,7	0,81	0,27	33,3	0,82	0,25	30,5
CS.Be	0,91	0,54	59,3	0,80	0,37	46,2	0,69	0,22	31,9	0,66	0,20	30,3
CS.Tn	1,21	0,69	57,0	1,07	0,41	38,3	0,96	0,29	30,2	0,95	0,29	30,5
CS.Ts	1,29	0,71	55,0	1,08	0,42	38,9	1,04	0,32	30,8	1,02	0,30	29,4

(1) Mật độ tâm acid – SO_3H ban đầu (mmol/g)

(2) Mật độ tâm acid – SO_3H bị “phai” ra (mmol/g)

(3) Độ “phai” của tâm acid – SO_3H tính theo phần trăm mol (%)

Hàm lượng nguyên tố của các xúc tác CS.Mc (bảng 3.10) khá tương đồng với kết quả lượng tâm acid – SO_3H (để đơn giản hóa, luận án chỉ phân tích thành phần của mẫu sản phẩm đại diện đi từ nguyên liệu mùn cưa). Hàm lượng lưu huỳnh của CS ở 80°C, 120°C cao hơn so với ở 150°C và 170°C. Tuy nhiên, đặc trưng tính chất xốp bằng phương pháp BET (bảng 3.11) cho kết quả tốt nhất đối với mẫu sản phẩm của thực nghiệm sulfo hóa tại nhiệt độ 150°C. Từ các kết quả ở trên, cho thấy nhiệt độ thích hợp cho phản ứng sulfo hóa than nhiệt phân là 150°C.

Bảng 3.10. Ảnh hưởng của nhiệt độ sulfo hóa đến thành phần nguyên tố của mẫu xúc tác từ mùn cưa (thời gian 15 giờ, tỷ lệ acid/than nhiệt phân là 10 mL/1g)

Mẫu	Thành phần nguyên tố (%)			
	C	H	S	O
Than nhiệt phân mùn cưa	87,5	3,0	<0,2	8,3
CS.Mc (80°C)	64,55	3,36	2,65	30,30
CS.Mc (120°C)	63,89	3,12	2,03	30,27
CS.Mc (150°C)	63,33	2,73	1,67	30,32
CS.Mc (170°C)	63,48	2,59	1,68	29,80

Bảng 3.11. Ảnh hưởng của nhiệt độ sulfo hóa đến diện tích bề mặt riêng của các mẫu xúc tác CS.Mc từ nguyên liệu mùn cưa (thời gian 15 giờ, tỷ lệ H_2SO_4 /than nhiệt phân là 10 mL/1g)

Nhiệt độ sulfo hóa, (°C)	Diện tích bề mặt riêng BET, (m^2/g)
80	22,2
120	159,9
150	423,4
170	151,3

c. Ảnh hưởng của thời gian sulfo hóa đến tính acid của xúc tác carbon sulfo hóa

Tăng thời gian từ 8-15 giờ, lượng tâm acid tăng, tiếp tục tăng đến 24 giờ, lượng tâm acid hầu như không tăng nữa. Do đó, thời gian thích hợp được lựa chọn cho quá trình sulfo hóa là 15 giờ. Trong đó, than nhiệt phân từ mùn cưa cho lượng tâm acid $-SO_3H$ là cao nhất với giá trị là 1,14 (mmol/g), bèo lục bình cho kết quả lượng tâm acid là nhỏ nhất 0,69 (mmol/g).

Bảng 3.12. Ảnh hưởng của thời gian sulfo hóa đến lượng tâm acid $-SO_3H$ (nhiệt độ $150^{\circ}C$, tỷ lệ H_2SO_4 /than nhiệt phân là $10\text{ mL}/1\text{ g}$)

Nguồn nguyên liệu	Mẫu xúc tác	Số lượng tâm acid $-SO_3H$ (mmol/g) của các mẫu sulfo hóa với thời gian phản ứng khác nhau			
		8 giờ	15 giờ	20 giờ	24 giờ
Mùn cưa	CS.Mc	0,99	1,14	1,15	1,14
Rơm	CS.Ro	0,77	0,84	0,82	0,85
Bã mía	CS.Bm	0,95	1,07	1,07	1,06
Vỏ trấu	CS.Vt	0,71	0,81	0,83	0,80
Bèo lục bình	CS.Be	0,61	0,69	0,67	0,68
Thân ngô	CS.Tn	0,84	0,96	0,98	0,96
Thân săn	CS.Ts	0,93	1,04	1,04	1,06

Các kết quả đặc trưng kỹ hơn về tính chất acid của xúc tác CS cho thấy, các mẫu xúc tác CS có tổng tâm acid nằm trong khoảng 3,98 - 5,56 mmol/g và lượng nhóm $-SO_3H$ trong khoảng 0,69 - 1,14 mmol/g.

Bảng 3.13. Tính chất acid của xúc tác CS theo phương pháp chuẩn độ acid-base (nhiệt độ $150^{\circ}C$, thời gian 15 giờ, tỷ lệ H_2SO_4 /than nhiệt phân là $10\text{ mL}/1\text{ g}$)

Nguồn nguyên liệu	Mẫu xúc tác	Tâm acid $-SO_3H$ (mmol/g)	Tổng tâm acid (mmol/g)
Mùn cưa	CS.Mc	1,14	4,53
Rơm	CS.Ro	0,84	3,98
Bã mía	CS.Bm	1,07	4,95
Vỏ trấu	CS.Vt	0,81	4,00
Bèo lục bình	CS.Be	0,69	4,56
Thân ngô	CS.Tn	0,96	5,56
Thân săn	CS.Ts	1,04	4,07

Tính acid của xúc tác còn được đặc trưng bằng TPD-NH₃, xúc tác CS.Mc có kết quả cao nhất với giá trị 1,16 mmol/g; giá trị thấp nhất thuộc về xúc tác CS.Be đi từ bèo khi chỉ có 0,20 mmol/g, ứng với nhóm chức -SO₃H. Kết quả này tương đồng với phương pháp chuẩn độ acid-base.

Bảng 3.14. Tính chất acid của xúc tác CS theo TPD-NH₃

Nguồn nguyên liệu	Mẫu xúc tác	Tổng tâm acid (mmol/g) theo nhiệt độ giải hấp			
		≤ 200°C	200 – 400°C	≥ 400°C	Tổng
Mùn cưa	CS.Mc	1,16	0	13,71	14,87
Rơm	CS.Ro	1,10	0	17,79	18,89
Bã mía	CS.Bm	0,43	1,74	6,89	9,06
Vỏ trấu	CS.Vt	0,52	0	21,53	22,05
Bèo lục bình	CS.Be	0,20	2,45	12,57	15,22
Thân ngô	CS.Tn	0,39	3,55	21,13	25,06
Thân săn	CS.Ts	0,27	0	27,59	27,86

Như vậy, kết quả nhiệt phân sinh khói và sulfo hóa than nhiệt phân điều chế xúc tác carbon sulfo hóa, được tóm tắt như sau:

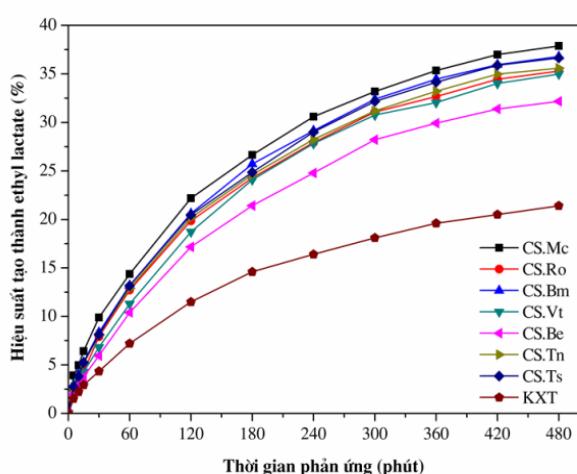
- Giai đoạn nhiệt phân: Nhiệt độ 400°C (bèo lục bình 600°C). Thời gian là 5 giờ, môi trường khí N₂, %kl than thu được khoảng 30 -33%, bèo lục bình, vỏ trấu cho kết quả cao nhất khoảng 40%, thấp nhất là bã mía chỉ đạt khoảng 24%.
- Giai đoạn sunfo hóa: Nhiệt độ 150°C, áp suất thường, thời gian 15 giờ, tác nhân H₂SO₄ 98%, tỷ lệ H₂SO₄/than là 10 mL/1 g.
- Xúc tác từ mùn cưa cho lượng tâm acid -SO₃H cao nhất là 1,14 mmol/g; xúc tác đi từ nguyên liệu bèo lục bình cho kết quả thấp nhất, tương ứng 0,69 mmol/g.
- S_{BET} các xúc tác đều >100 m²/g. Trong đó, mùn cưa S_{BET} đạt 423,4m²/g. Với bèo lục bình, S_{BET} phụ thuộc khá nhiều vào nhiệt độ nhiệt phân.

Trong các nguyên liệu, mùn cưa thích hợp nhất cho điều chế xúc tác carbon sulfo hóa do tiêu chí tâm acid -SO₃H của xúc tác được ưu tiên trong phản ứng este hóa acid lactic.

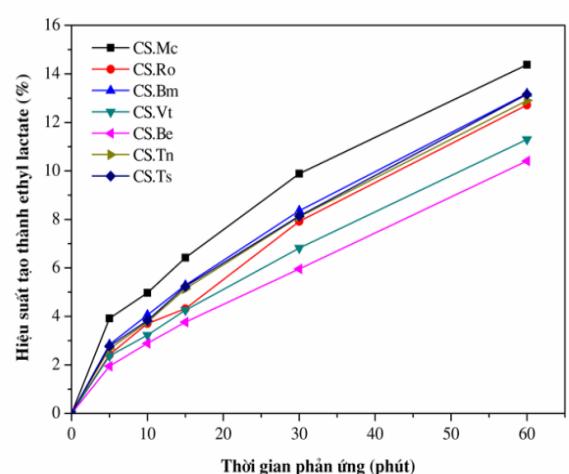
3.1.2. Hoạt tính xúc tác carbon sulfo hóa trong phản ứng este hóa acid lactic

3.1.2.2. Hoạt tính của xúc tác carbon sulfo hóa trong phản ứng este hóa

CS.Mc cho hiệu suất tạo thành ethyl lactate cao nhất, có độ dốc lớn nhất và đạt 38%; xúc tác CS.Be cho hiệu suất thấp nhất, đạt 32% sau 8 giờ phản ứng. Kết quả này tương ứng với lượng tâm acid $-SO_3H$ nhưng không tương ứng với tổng lượng tâm acid của các xúc tác. Điều này cho thấy lượng tâm acid $-SO_3H$ có vai trò quyết định đến hiệu suất tạo thành ethyl lactate. Do vậy, CS.Mc được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



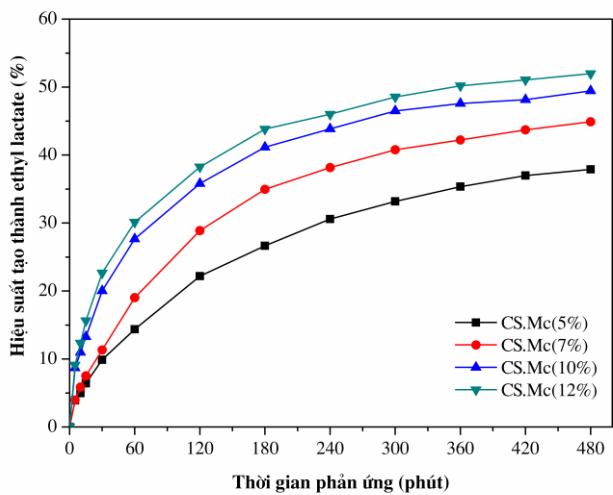
Hình 3.7. Hiệu suất tạo thành ethyl lactate sau 8 giờ phản ứng (nhiệt độ $82^\circ C$, dung dịch acid lactic 50%, tỷ lệ mol ethanol/acid = 4/1, hàm lượng xúc tác 5%kl so với acid)



Hình 3.8. Hiệu suất tạo thành ethyl lactate sau 1 giờ phản ứng (nhiệt độ $82^\circ C$, dung dịch acid lactic 50%, tỷ lệ mol ethanol/acid = 4/1, hàm lượng xúc tác 5%kl so với acid)

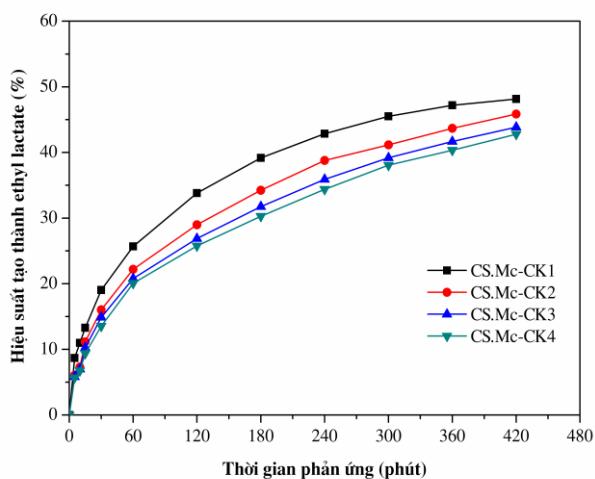
3.1.3. Ảnh hưởng của lượng xúc tác đến hiệu suất phản ứng este hóa acid lactic

Khi tăng hàm lượng xúc tác từ 5% đến 10%, hiệu suất tạo thành ethyl lactate sau 8 giờ phản ứng tăng đáng kể, từ 38% và 49%. Tiếp tục tăng lượng xúc tác lên 12%, hiệu suất tạo ethyl lactate hầu như tăng không đáng kể so với lượng xúc tác 10%. Do vậy, lượng xúc tác CS.Mc thích hợp cho phản ứng este hóa acid lactic tạo thành ethyl lactate được chọn là 10% so với khối lượng acid lactic.

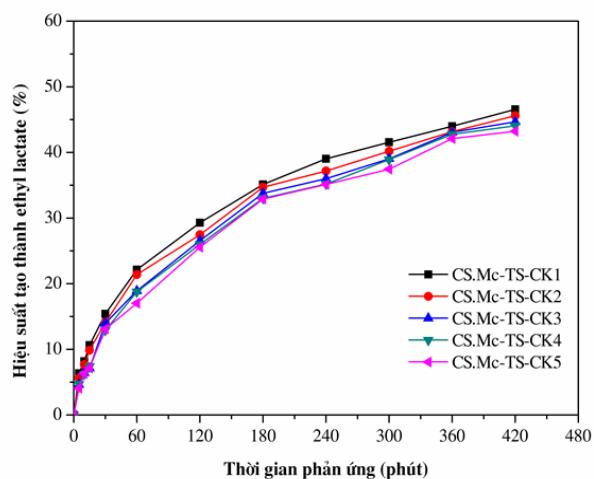


Hình 3.9. Hiệu suất tạo thành ethyl lactate theo thời gian với lượng xúc tác khác nhau sau 8 giờ phản ứng (nhiệt độ 82°C, dung dịch acid lactic 50%, tỷ lệ mol ethanol/acid = 4/1, xúc tác CS.Mc từ mùn cưa)

3.1.4. Khả năng tái sử dụng và tái sinh xúc tác



Hình 3.10. Hiệu suất tạo thành ethyl lactate sau 4 chu kỳ phản ứng(nhiệt độ 82°C, dung dịch acid lactic 50%, tỷ lệ mol ethanol/acid = 4/1, xúc tác CS.Mc từ mùn cưa, tỷ lệ xúc tác 10% so với acid lactic)



Hình 3.11. Hiệu suất tạo thành ethyl lactate của xúc tác CS.Mc tái sinh sau 5 chu kỳ phản ứng (nhiệt độ 82°C, dung dịch acid lactic 50%, tỷ lệ mol ethanol/acid = 4/1, xúc tác CS.Mc tái sinh, tỷ lệ xúc tác 10% so với acid lactic)

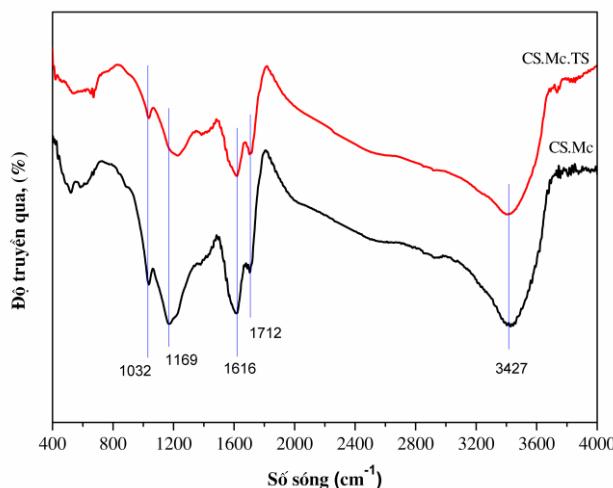
Sau mỗi chu kỳ phản ứng hiệu suất chuyển hóa acid lactic thành ethyl lactate giảm: sau 420 phút hiệu suất chu kỳ đầu đạt 48,14%, các chu kỳ tiếp theo lần lượt đạt 45,85%, 43,8% và 42,78%. Sau 4 chu kỳ phản ứng hiệu suất tạo thành ethyl lactate giảm 5,40%.

Hoạt tính xúc tác sau tái sinh cho thấy, CS.Mc có hoạt tính tương đương với hoạt tính của xúc tác ban đầu ở chu kỳ phản ứng thứ hai (46,56% so với 45,85%) và sau 5 chu kỳ phản ứng hiệu suất đạt ở mức 43,23% sau 420 phút. Kết quả này cũng cho thấy, mức độ giảm hoạt tính

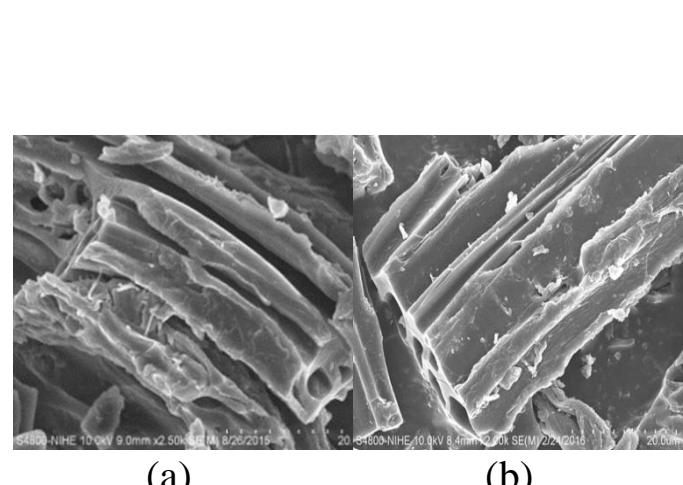
của xúc tác tái sinh sau mỗi chu kỳ phản ứng thấp hơn so với mức độ giảm hoạt tính của xúc tác ban đầu.

Sự ổn định hoạt tính của xúc tác sau khi tái sinh, được chứng minh bằng kết quả đặc trưng tính acid và phổ FT-IR trong bảng 3.15 và hình 3.16. Lượng tâm acid $-SO_3H$ sau khi tái sinh so với ban đầu vẫn tương đối ổn định, phổ hồng ngoại của xúc tác vẫn xuất hiện các dao động đặc trưng của các nhóm $-OH$, $-COOH$ và $-SO_3H$.

Ảnh SEM (hình 3.17) và lượng tâm acid (bảng 3.15) của CS.Mc sau khi tái sinh cũng gần như không có sự thay đổi so với xúc tác CS.Mc ban đầu.



Hình 3.12. Phổ hồng ngoại của xúc tác ban đầu (CS.Mc) và sau khi tái sinh (CS.Mc.TS) (thời gian sulfo hóa 15 giờ, nhiệt độ $150^{\circ}C$, tỷ lệ $H_2SO_4/CS.Mc$ là $10 \text{ mL}/\text{1g}$)



Hình 3.13. Ảnh SEM của xúc tác CS.Mc ban đầu (a) và sau khi tái sinh (b) (thời gian sulfo hóa 15 giờ, nhiệt độ $150^{\circ}C$, tỷ lệ $H_2SO_4/CS.Mc$ là $10 \text{ mL}/\text{1g}$)

Bảng 3.15. Lượng tâm acid của xúc tác CS.Mc sau tái sinh (thời gian sulfo hóa 15 giờ, nhiệt độ $150^{\circ}C$, tỷ lệ $H_2SO_4/CS.Mc$ là $10 \text{ mL}/\text{1g}$)

Mẫu xúc tác	Tâm acid- SO_3H (mmol/g)	Tổng tâm acid (mmol/g)
CS.Mc	1,14	4,53
CS.Mc.TS	1,12	4,58

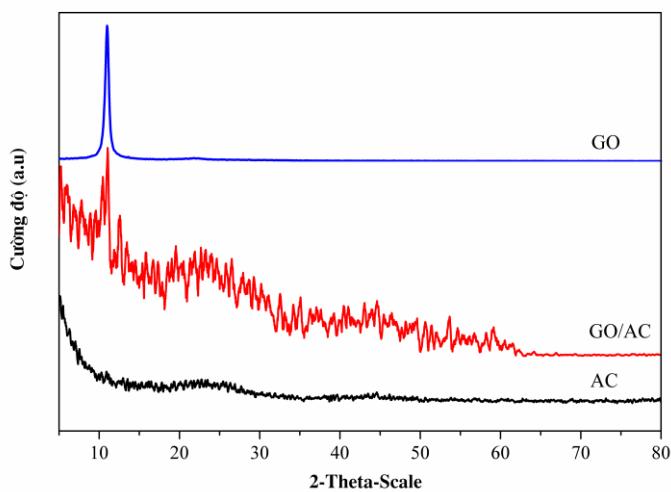
Có thể khẳng định, xúc tác CS có khả năng tái sinh và tái sử dụng nhiều lần mà vẫn cho hoạt tính ổn định trong phản ứng este hóa acid lactic thành ethyl lactate.

3.2. Xúc tác acid rắn trên cơ sở graphene oxide

3.2.1. Đặc trưng tính chất xúc tác trên cơ sở graphene oxide

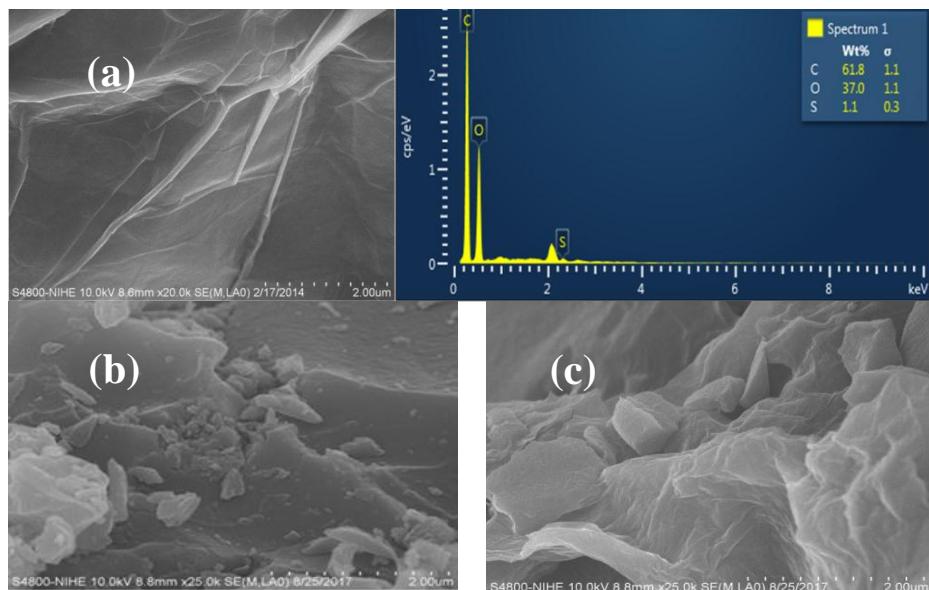
3.2.1.1. Kết quả đặc trưng phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Phổ XRD của GO quan sát thấy có một đỉnh pic nhọn ở góc 11° góc quét 2θ , tương ứng với mặt màng của GO. Đỉnh pic này cũng được quan sát thấy trên giàn đồ của GO/AC. Điều này khẳng định graphene oxide đã được mang trên bề mặt của than hoạt tính trong xúc tác GO/AC.



Hình 3.14. Phổ XRD của than hoạt tính (AC); graphene oxide (GO); GO/AC (tỷ lệ khối lượng GO/AC là 1:10)

3.2.1.2. Kết quả hình ảnh SEM và EDX

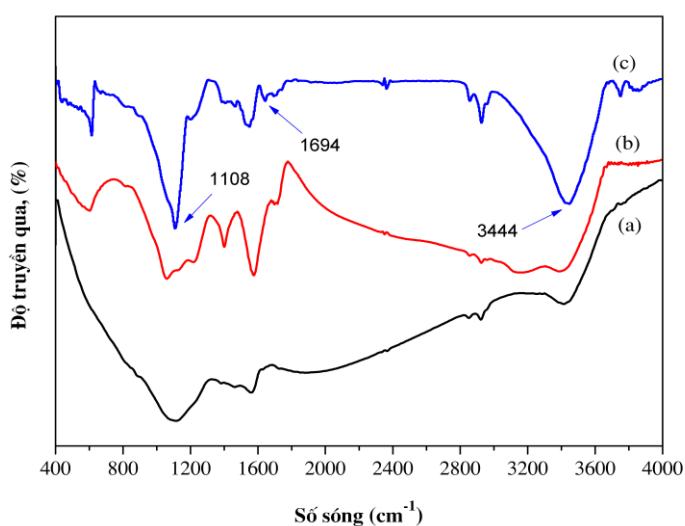


Hình 3.15. Ảnh SEM- EDX của GO (a), SEM của AC (b), GO/AC (c) (tỷ lệ khối lượng GO/AC là 1:10)

Ảnh SEM-EDX của GO có cấu trúc dạng lớp và xuất hiện pic của nguyên tố lưu huỳnh (hình 3.19.a). Trong khi than hoạt tính có cấu trúc khói chắc (hình 3.19.b). Hình 3.19.c, cho thấy một cấu trúc than hoạt

tính được bao bọc bởi GO, điều này chứng tỏ GO/AC được chế tạo thành công.

3.2.1.3. Kết quả phô FT-IR



Hình 3.16. Phô FT-IR của AC (a), GO (b), GO/AC (c) (tỷ lệ khối lượng GO/AC là 1:10)

3.2.1.4. Diện tích bê mặt riêng và tâm acid $-SO_3H$

S_{BET} của than hoạt tính khá lớn $721,1\text{m}^2/\text{g}$. Sau khi được phủ graphene oxide, S_{BET} GO/AC đã giảm xuống còn $570,3\text{ m}^2/\text{g}$. Điều này có thể giải thích GO đã phủ vào các mao quản của than hoạt tính.

Bảng 3.16. Diện tích bê mặt riêng và tâm acid $-SO_3H$ của xúc tác trên cơ sở graphene oxide

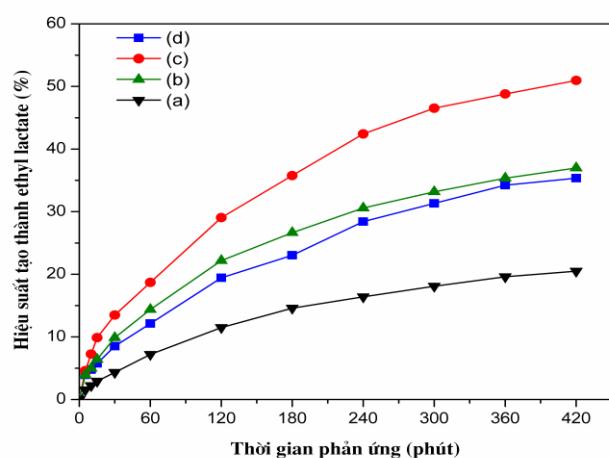
Xúc tác	Lượng tâm acid $-SO_3H$ (mmol/g)	S_{BET} (m^2/g)
CS.Mc	1,14	423,4
CS.Mc sau 4 chu kỳ phản ứng	0,64	-
Than hoạt tính	0	721,1
GO	0,92	215,9
GO/AC	0,35	570,3
GO/AC sau 6 chu kỳ phản ứng	0,29	618,9

Lượng tâm acid sulfonic ($-SO_3H$) trên xúc tác GO là $0,92\text{ mmol/g}$ và $0,35\text{ mmol/g}$ đối với chất xúc tác GO/AC. Kết quả bảng 3.16 cũng cho thấy không có sự khác biệt lớn về lượng tâm acid sulfonic giữa xúc tác CS.Mc ($1,14\text{ mmol/g}$) với xúc tác GO.

Phô hồng ngoại của GO và GO/AC, có các dao động đặc trưng tương ứng của nhóm $-OH$ ở $3444, 3387\text{ cm}^{-1}$, nhóm $C=O$ trong nhóm $-COOH$ ở $1694, 1698\text{ cm}^{-1}$. Ngoài ra, xuất hiện dao động hóa trị của $S=O$ trong nhóm SO_3H ở $1108, 1059\text{ cm}^{-1}$. Với than hoạt tính không thấy có dao động hóa trị của $S=O$.

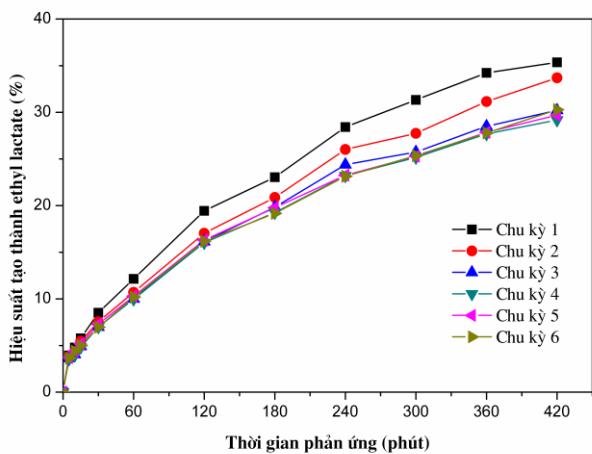
3.2.2. Hoạt tính của xúc tác trên cơ sở graphene oxide trong phản ứng este hóa acid lactic

Khả năng hoạt động của xúc tác giảm theo thứ tự: GO (51,0%) > CS.Mc (37%) ≈ GO/AC (35,4%) >> than hoạt tính (20%), nhưng không theo khôn tuân theo quy luật giảm về lượng tâm acid $-SO_3H$ trong phản ứng. Điều này được giải thích có thể số tâm acid “hiệu dụng” $-SO_3H$ trên xúc tác GO cao hơn so với CS.Mc, cùng với khả năng phân tán của GO tốt hơn so với CS.Mc trong môi trường phản ứng. Tương tự, GO/AC so với CS.Mc. Các kết quả cũng cho thấy, các xúc tác CS.Mc và GO/AC có hoạt tính khá tương đồng so với xúc tác Amberlyst 15 và $K_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ đã công bố.

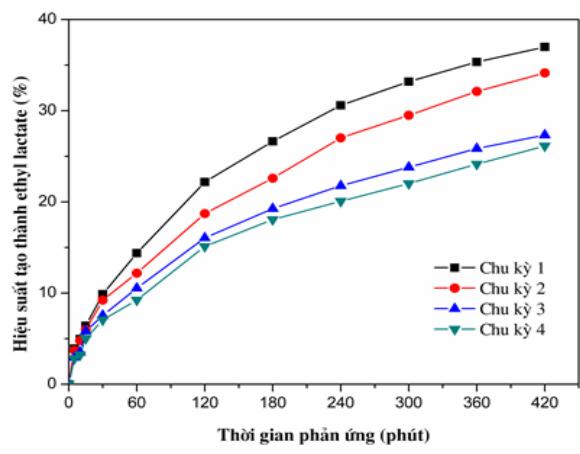


Hình 3.17. Hiệu suất tạo thành ethyl lactate theo thời gian trên than hoạt tính (a), CS.Mc (b), graphene oxide (c), GO/AC (d) (nhiệt độ $82^\circ C$, dung dịch acid lactic 50%, tỷ lệ mol ethanol/acid = 4/1, tỷ lệ xúc tác: 5% CS.Mc; 1% GO và 1% GO có trong GO/AC so với acid lactic)

3.2.3. Khả năng tái sử dụng của xúc tác graphene oxide mang trên than hoạt tính



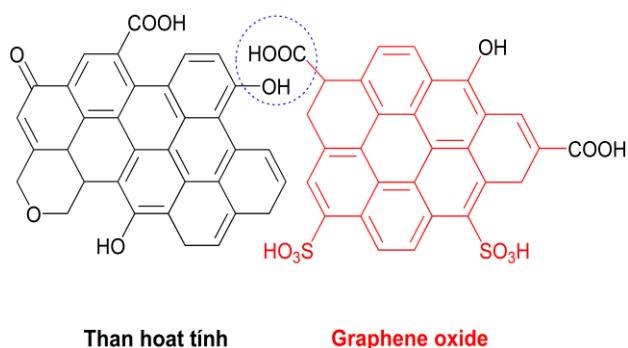
Hình 3.18. Hoạt tính của xúc tác GO/AC sau 6 chu kỳ phản ứng (nhiệt độ $82^\circ C$, dung dịch acid lactic 50%, tỷ lệ mol ethanol/acid = 4/1, 1% kl GO trong xúc tác GO/AC so với acid lactic)



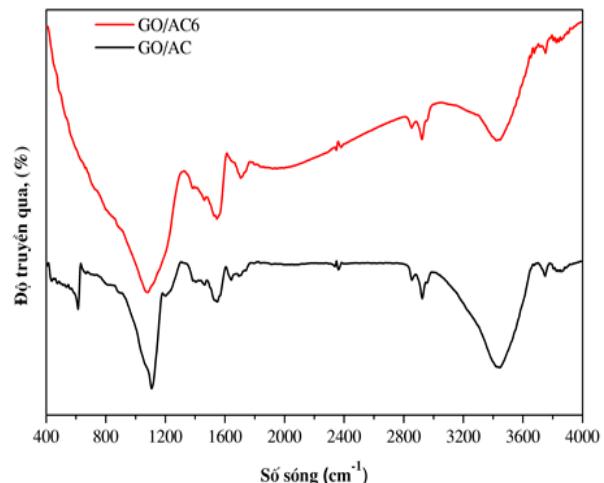
Hình 3.19. Hoạt tính của xúc tác CS.Mc sau 4 chu kỳ phản ứng (nhiệt độ $82^\circ C$, dung dịch acid lactic 50%, tỷ lệ mol ethanol/acid = 4/1, 5% kl CS.Mc so với acid lactic)

Hoạt tính của xúc tác GO/AC giảm và hầu như không thay đổi từ sau chu kỳ thứ 3. Điều này phù hợp với sự giảm lượng tâm acid $-\text{SO}_3\text{H}$ trên xúc tác GO/AC từ 0,35 mmol/g xuống còn 0,29 mmol/g sau 6 chu kỳ phản ứng (bảng 3.16). Hiệu suất tạo thành ethyl lactate của CS.Mc (hình 3.23) giảm sau mỗi chu kỳ. Do đó, GO/AC không những cho thấy hoạt tính xúc tác tốt mà còn có sự ổn định tốt sau các chu kỳ phản ứng.

Có thể khẳng định rằng GO được phân tán tốt và gắn vào AC. Sự gắn kết của GO lên bề mặt AC có thể được giải thích bằng sự este hóa giữa nhóm $-\text{COOH}$ và $-\text{OH}$ của hai pha để tạo thành một liên kết $-\text{COO}-$, và sự tương tác $\pi-\pi$ giữa GO với AC.



Hình 3.20. Mô hình sự este hóa giữa than hoạt tính với graphene oxide



Hình 3.21. Phổ hồng ngoại của xúc tác GO/AC và GO/AC6 sau 6 chu kỳ phản ứng

Phổ hồng ngoại của xúc tác GO/AC sau 6 chu kỳ phản ứng vẫn có mặt các dao động đặc trưng ở 3423 cm^{-1} , 1705 cm^{-1} và 1080 cm^{-1} tương ứng với sự hiện diện của các nhóm $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ và $-\text{SO}_3\text{H}$. Sự kết hợp giữa GO với AC đã khắc phục được nhược điểm cũng chính là ưu điểm của GO dẫn đến tạo thành xúc tác mới GO/AC dễ lọc tách khỏi hỗn phản ứng bằng phương pháp thông thường, đồng thời vẫn tạo ra xúc tác có diện tích bề mặt riêng lớn.

3.3. Dung môi sinh học trong công thức bảo vệ thực vật

3.3.3. Đánh giá chất lượng thuốc BVTV deltamethrin 2.5EC và chloropyrifos ethyl 20EC chứa DMSH

Sản phẩm thuốc BVTV Biosol-D2.5EC và Biosol-Ch20EC đều đạt yêu cầu theo TCVN 8750:2014 và TCCS 30:2011/BVTV.

Bảng 3.17. Kết quả các chỉ tiêu kỹ thuật của thuốc BVTV Biosol-D2.5EC và Biosol-Ch20EC

STT	Chỉ tiêu chất lượng	Đơn vị tính	Thuốc BVTV Biosol-D2.5EC	Thuốc BVTV Biosol-Ch20EC
1	Hàm lượng hoạt chất	%	2,3	19,0
2	Độ bền nhũ tương:			
2.1	- Độ tự nhũ tương ban đầu	mL	Hoàn toàn	Hoàn toàn
2.2	- Độ bền nhũ tương sau 0,5 giờ	mL	0	0
3	Độ bọt	mL	9	10
4	Độ pH	-	4,46	3,60
5	Độ bền bảo quản ở 54°C±2 trong 14 ngày			
5.1	Hàm lượng hoạt chất	%	2,4	20,3

3.3.4. Thử nghiệm hoạt tính sinh học của sản phẩm Biosol-D2.5EC trên diện rộng

Bảng 3.18. Mật độ sâu cuốn lá và hiệu lực của thuốc BVTV trong thời gian khảo nghiệm

Mẫu	Mật độ sâu trước phun (con/m ²)	Mật độ sâu sau phun (con/m ²)			Hiệu lực (%)		
		3 ngày	7 ngày	14 ngày	3 ngày	7 ngày	14 ngày
Biosol-D2.5EC	12,6	8,2	5,6	4,8	52,3	61,1	71,4
Videcis 2.5EC	11,6	7,2	5,6	6,0	54,5	57,8	61,2
Đối chứng (nước lᾶ)	12,6	17,2	14,4	16,8	-	-	-

Biosol-D2.5EC và sản phẩm thương mại với liều lượng 0,5L/ha ở các ngày sau phun đều có mật độ sâu thấp hơn so với mẫu đối chứng. Thuốc Biosol-D2.5EC ở các ngày sau phun 3 ngày có mật độ sâu cao hơn so với thuốc thương mại Videcis 2.5EC. Các ngày sau phun 7 và 14 ngày cho mật độ sâu thấp hơn so với thuốc BVTV thương mại. Kết quả này tương đồng với hiệu lực ở kỳ điều tra 3 ngày, 7 ngày, 14 ngày sau phun của thuốc Biosol-D2.5EC so với thuốc Videcis 2.5EC thương mại.

KẾT LUẬN

- Đã nghiên cứu một cách hệ thống các yếu tố ảnh hưởng và đã xác định được điều kiện thích hợp để tổng hợp xúc tác acid rắn trên cơ sở carbon sulfo hóa (CS) từ các nguồn phụ phẩm sinh khối khác nhau: mùn cưa, rơm, bã mía, vỏ trái, bèo lục bình, thân ngô, thân sắn qua hai giai đoạn: Giai đoạn nhiệt phân không hoàn toàn: nhiệt độ 400°C

(600°C đối với bèo lục bình), tốc độ gia nhiệt 10°C/phút, thời gian 5 giờ, môi trường N₂, tốc độ dòng N₂ 100mL/phút; Giai đoạn sulfo hóa: tác nhân H₂SO₄ 98%, tỷ lệ thể tích H₂SO₄ 98%/than nhiệt phân 10mL/1g, nhiệt độ 150°C, thời gian 15 giờ.

2. Đã sử dụng các phương pháp hóa lý hiện đại: TGA-DTA, BET, XRD, Raman, FT-IR, SEM, TPD-NH₃, phân tích nguyên tố, chuẩn độ acid-base để đặc trưng tính chất của xúc tác CS tổng hợp được. Từ đó, đã chọn được xúc tác carbon sulfo hóa từ nguyên liệu mùn cưa (CS.Mc) với lượng tâm acid –SO₃H và diện tích bề mặt riêng cao nhất (1,14 mmol/g và 423,4 m²/g, tương ứng) là xúc tác thích hợp cho phản ứng este hóa acid lactic thành ethyl lactate.
3. Đánh giá hoạt tính của xúc tác carbon sulfo hóa từ nguyên liệu mùn cưa (CS.Mc) trong phản ứng este hóa acid lactic thành ethyl lactate. Hiệu suất tạo thành ethyl lactate cao nhất đạt 49% sau 8 giờ phản ứng, với tỷ lệ mol ethanol/acid lactic = 4/1, nồng độ acid lactic 50%, lượng xúc tác thích hợp 10% so với acid lactic.
4. Đã tái sinh xúc tác CS.Mc: tác nhân H₂SO₄ 98%, tỷ lệ H₂SO₄ 98%/than nhiệt phân tương ứng 10mL/1g, nhiệt độ 150°C, thời gian sulfo hóa 15 giờ. Xúc tác sau tái sinh có khả năng tái sử dụng, sau 4 chu kỳ phản ứng hiệu suất chuyển hóa thành ethyl lactate giảm 5,3% với tốc độ khá thấp.
5. Đã tổng hợp thành công xúc tác trên cơ sở graphene oxide (GO) và graphene oxide mang trên than hoạt tính (GO/AC) có lượng tâm acid Bronsted –SO₃H tương ứng là 0,92 mmol/g và 0,35 mmol/g, làm xúc tác cho phản ứng este hóa acid lactic thành ethyl lactate cho hiệu suất chuyển hóa thành ethyl lactate tương ứng là 51,0% và 35,4%. Với cùng hiệu suất tạo thành ethyl lactate, khối lượng xúc tác GO cần sử dụng nhỏ hơn 10 lần so với xúc CS.Mc. Hoạt tính của xúc tác GO/AC giảm nhẹ sau 3 chu kỳ đầu và gần như không thay đổi từ sau chu kỳ thứ 3. Sau 6 chu kỳ hiệu suất tạo thành ethyl lactate giảm 5,1%. Đặc biệt, việc phân tán GO lên trên than hoạt tính (tỉ lệ khối lượng GO/AC = 1/10 trong xúc tác GO/AC) đã làm tăng khả năng tách và dễ dàng thu hồi xúc tác ở áp suất thường.
6. Đã pha chế được dung môi sinh học có thành phần về khối lượng 48% FAME, 48% EL và 4% NK 2010, ứng dụng để thay thế dung môi hóa thạch xylene trong bào chế thuốc bảo vệ thực vật Biosol-D2.5EC và Biosol-Ch20EC. Chất lượng thuốc Biosol-D2.5EC thu được tương đương với sản phẩm thương mại cùng loại Videcis 2.5EC để phòng trừ sâu cuốn lá nhỏ hại lúa.