



## Nghiên cứu ứng dụng nano zeolite NaX làm chất hấp phụ trong xử lý nhiên liệu diesel kém chất lượng

### Research and application of nano zeolite NaX as adsorbent in poor quality diesel fuel treatment

Nguyễn Việt Quang<sup>1,2\*</sup>, Trịnh Xuân Bái<sup>1</sup>, Hà Thị Lan Anh<sup>3</sup>, Tạ Ngọc Thiện Huy<sup>4</sup>, Tạ Ngọc Đôn<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>2</sup> Viện Kỹ thuật Xăng dầu Quân đội

<sup>3</sup> Khoa Công nghệ Hóa học, trường Cao đẳng Công nghiệp thực phẩm

<sup>4</sup> Khoa Tài nguyên Môi trường, trường Đại học Kiên Giang

\* E-mail: [don.tangoc@hust.edu.vn](mailto:don.tangoc@hust.edu.vn), [don.tangoc@gmail.com](mailto:don.tangoc@gmail.com)

#### ARTICLE INFO

Received: 30/3/2023

Accepted: 06/4/2023

Published: 30/6/2023

Keywords:

Nano zeolite NaX, Adsorption, Diesel fuel

#### ABSTRACT

This paper presents the results of research on treatment of poor quality diesel fuel generated during the operation of marine vessels by adsorption method with nano zeolite NaX adsorbent which is synthesized directly from Vietnamese rice husk and kaolin. The diesel fuel samples were analyzed and evaluated according to the technical criteria of TCVN 5689 and GOST 305. The obtained results proved that the poor quality diesel samples after being treated with nano zeolite NaX adsorbent can be reused as fuel for ships.

#### Giới thiệu chung

Kể từ khi được phát hiện cho tới nay, zeolite đã có đóng góp to lớn trong lĩnh vực xúc tác và hấp phụ [1–5]. Zeolite là vật liệu aluminosilicate tinh thể, chủ yếu được tổng hợp được từ nguồn nhôm và nguồn silic tinh khiết [6–10]. Gần đây các nhà khoa học đã nghiên cứu sử dụng nguồn hóa chất tinh khiết chứa nhôm kết hợp với nguồn silic từ vỏ trấu [11–13], hoặc nguồn silic và nhôm trong cao lanh [14–16], hoặc nguồn silic trong tro bay [17,18] nhằm tận dụng nguồn tài nguyên rẻ tiền, sẵn có và giảm giá thành sản phẩm.

Vật liệu zeolite NaX được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu vì giá thành thấp và khả năng ứng dụng cao trong lĩnh vực hấp phụ [19–23], nhất là zeolite NaX có kích thước nanomet. Tương tự như tổng hợp zeolite NaX kích thước micromet, việc tổng hợp nano zeolite

NaX cũng chủ yếu từ hóa chất tinh khiết [24,25], cao lanh [26,27], tro trấu [28,29], tro bay [30,31] có bổ sung thêm hóa chất tinh khiết. Tổng hợp nano zeolite NaX trực tiếp từ vỏ trấu và cao lanh với vỏ trấu là nguồn cung cấp silic và cao lanh là nguồn cung cấp nhôm và silic hiện chỉ có công trình [32] tổng hợp thành công.

Hiện nay ở Việt Nam, một số tàu biển đặc thù sử dụng nhiên liệu diesel. Sau khi kết thúc hành trình có tồn dư một lượng nhiên liệu chất lượng rất kém do hoạt động trong các điều kiện khắc nghiệt. Việc nhiên liệu bị xuống cấp là do xuất hiện hàm lượng cặn, hàm lượng nhựa và hàm lượng asphalten tăng hơn so với nhiên liệu thương phẩm ban đầu. Chính vì vậy, nhiên liệu khi bị xuống cấp phải được xử lý hoặc tiêu hủy như chất thải nguy hại, gây tổn kém, lãng phí nguồn tài nguyên và ảnh hưởng xấu tới môi trường. Để xử lý nguồn nhiên liệu kém chất lượng trên có nhiều phương pháp, trong đó có phương

pháp sử dụng vật liệu mao quản để hấp phụ chọn lọc các hợp chất cao phân tử trong nhiên liệu diesel kém chất lượng nhằm tái sử dụng nhiên liệu và góp phần làm giảm ô nhiễm môi trường.

Bài báo này trình bày các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình hấp phụ xử lý nhiên liệu diesel kém chất lượng phát sinh trong quá trình hoạt động của tàu biển bằng phương pháp hấp phụ trên vật liệu hấp phụ là nano zeolite NaX. Các kết quả phân tích kiểm tra chất lượng được tiến hành bằng các phương pháp hóa lý hiện đại tại phòng Hóa nghiệm Viện Kỹ thuật Xăng dầu.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Chuẩn bị nguyên liệu

Nano zeolite NaX được tổng hợp trực tiếp từ vỏ trấu và cao lanh Việt Nam tại công trình nghiên cứu [32] có độ tinh thể 95 %, kích thước hạt 45 nm, dung lượng trao đổi đạt 320 meq Ba<sup>2+</sup>/100g, bề mặt riêng BET 492 m<sup>2</sup>/g, phân bố lỗ xốp tập trung tại vùng vi mao quản 0,8 nm và mao quản trung bình 5,5 nm. Nhiên liệu diesel kém chất lượng được lấy tại cảng Cam Ranh, tỉnh Khánh Hòa.

### Các phương pháp phân tích kiểm tra chất lượng nhiên liệu diesel

Các mẫu nhiên liệu diesel được phân tích kiểm tra đánh giá chất lượng và đặc trưng các chỉ tiêu hóa lý kỹ thuật bằng các phương pháp hóa lý hiện đại tại phòng Hóa nghiệm Viện kỹ thuật xăng dầu theo quy cách nhiên liệu diesel của GOST 305 và TCVN 5689 [33–35].

### Đặc trưng nhiên liệu diesel sau xử lý và nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ xử lý diesel kém chất lượng

#### Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian

Cho nano zeolite NaX vào cột hấp phụ có đường kính 6 cm, dài 50 cm, phía dưới bên trong cột được lót giấy lọc. Chiều dày lớp nano zeolite NaX bằng 15 cm, rót 1 lít nhiên liệu kém chất lượng vào cột hấp phụ, phần nhiên liệu sạch thu được phía dưới cột. Quá trình xử lý được thực hiện ở nhiệt độ 25 °C và áp suất khí quyển. Thời gian xử lý từ 0,5–3 giờ, với bước thay đổi 0,5 giờ.

#### Nghiên cứu ảnh hưởng của yếu tố khuấy trộn

Cho 5–25 g nano zeolite NaX vào cốc chứa 1000 ml nhiên liệu kém chất lượng, khuấy 0,5–2,5 giờ. Quá trình

xử lý được thực hiện ở nhiệt độ 25 °C và áp suất khí quyển.

#### Nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình nén

Cho nano zeolite NaX vào cột hấp phụ có đường kính 6 cm, dài 50 cm, phía dưới bên trong cột được lót giấy lọc, phía trên có pitton với quả nặng 5 kg. Chiều dày lớp nano zeolite NaX bằng 15 cm, rót 1 lít nhiên liệu kém chất lượng vào cột hấp phụ, sử dụng pitton để tạo áp lực nén nhiên liệu kém chất lượng, phần nhiên liệu sạch thu được phía dưới cột. Quá trình xử lý được thực hiện ở nhiệt độ 25 °C và áp suất khí quyển.

#### Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ

Cho nano zeolite NaX vào cột hấp phụ có đường kính 6 cm, dài 50 cm, phía dưới bên trong cột được lót giấy lọc. Chiều dày lớp nano zeolite NaX bằng 15 cm, rót 1 lít nhiên liệu kém chất lượng vào cột hấp phụ, phần nhiên liệu sạch thu được phía dưới cột. Nhiệt độ trong quá trình lọc được thay đổi từ 20–35 °C với bước thay đổi 5 °C. Quá trình xử lý được thực hiện ở áp suất khí quyển.

#### Nghiên cứu ảnh hưởng của chất hấp phụ

Sử dụng các chất hấp phụ là nano zeolite NaX, cao lanh, metacaolanh, silicagel. Các chất hấp phụ được đưa vào cột hấp phụ có đường kính 6 cm, dài 50 cm, phía dưới bên trong cột được lót giấy lọc. Chiều dày vật liệu hấp phụ bằng 15 cm, cho nhiên liệu vào cột hấp phụ, phần nhiên liệu sau xử lý thu được phía dưới cột. Quá trình xử lý được thực hiện ở nhiệt độ phòng 25 °C và áp suất khí quyển.

#### Nghiên cứu hiệu suất thu hồi diesel kém chất lượng

Cho 50 g nano zeolite NaX vào cột hấp phụ có đường kính 6 cm, dài 50 cm, phía dưới bên trong cột được lót giấy lọc. Tiến hành cho liên tục nhiên liệu kém chất lượng vào cột hấp phụ cho đến khi chất hấp phụ bị nhiễm bẩn hoàn toàn, phần nhiên liệu sạch thu được phía dưới cột. Quá trình xử lý được thực hiện ở nhiệt độ phòng 25 °C và áp suất khí quyển.

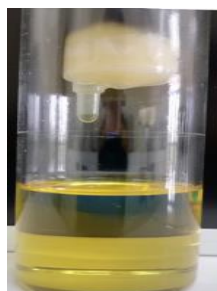
#### Nghiên cứu khả năng tái sử dụng vật liệu sau hấp phụ

Vật liệu nano zeolite NaX sau khi hấp phụ có màu đen được thu hồi và đưa vào dịch *n*-heptane, khuấy mạnh trong 5 giờ, sau đó lọc gạn lấy phần chất rắn không tan rồi tiếp tục lặp lại quá trình trên cho tới khi thu được dung dịch lỏng không bị đổi màu.

## Kết quả và thảo luận

Hình 1 mô tả việc xử lý nhiên liệu diesel kém chất lượng bằng chất hấp phụ nano zeolite NaX, hình 2 mô tả các mẫu nhiên liệu diesel kém chất lượng sau xử lý, nhiên liệu diesel kém chất lượng trước xử lý và nhiên liệu diesel thương mại ban đầu để đối chứng.

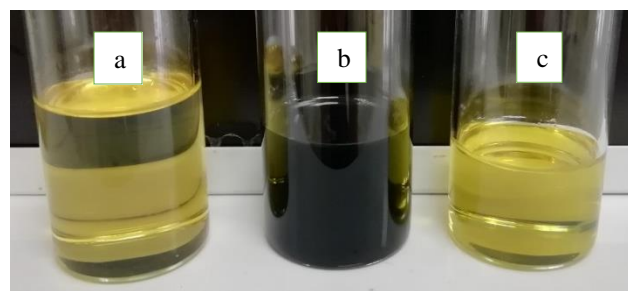
Mẫu nhiên liệu diesel thương mại ban đầu, diesel kém chất lượng trước khi xử lý và mẫu nhiên liệu diesel kém



Hình 1: Xử lý nhiên liệu diesel kém chất lượng bằng chất hấp phụ nano zeolite NaX

chất lượng sau xử lý hấp phụ bằng vật liệu nano zeolite NaX được phân tích kiểm tra chất lượng và thu được kết quả được trình bày trong bảng 1 và bảng 2.

Từ các kết quả phân tích thu được trong bảng 1 cho thấy trong nhiên liệu diesel kém chất lượng có hàm lượng nhựa và hàm lượng asphalten cao hơn rất nhiều so với nhiên liệu diesel thương mại và đây là nguyên nhân chính gây lên sự xuống cấp của nhiên liệu, tương tự như đã được đề cập trong các công bố [36–39].



Hình 2: Nhiên liệu diesel sau khi xử lý (a), nhiên liệu diesel kém chất lượng trước khi xử lý (b) và nhiên liệu diesel thương mại ban đầu (c)

Bảng 1: Hàm lượng hydrocarbon, naphthalene, nhựa và hàm lượng asphalten trong các mẫu nghiên cứu

TT	Ký hiệu mẫu	Hàm lượng hydrocarbon thơm, % KL	Hàm lượng naphthalene, % KL	Hàm lượng nhựa, mg/100ml	Hàm lượng asphalten, % KL
1	Diesel thương mại	18,45	8,23	22	0,00
2	Diesel kém chất lượng	33,89	6,17	909	0,75
3	Diesel kém chất lượng sau xử lý hấp phụ bằng nano zeolite NaX	25,23	7,37	8	0,00

### Đặc trưng nhiên liệu diesel sau xử lý

#### Đặc trưng thành phần cất của nhiên liệu

Kết quả phân tích thành phần cất của các mẫu nhiên liệu nghiên cứu trong bảng 2 khẳng định trong nhiên liệu diesel đã qua sử dụng xuất hiện các hợp chất cao phân tử. Sự có mặt của chúng không làm tăng đáng kể thành phần cất tại 50 % (bằng 281 so với 279), nhưng lại làm tăng đáng kể thành phần cất tại 90 % (từ 338 lên 350,4) và tại 96 % (từ 353,5 lên 377,7). Kết quả này được lý giải là do trong quá trình sử dụng, trong nhiên liệu đã có sự chuyển hóa thành các hợp chất cao phân tử như các chất nhựa và asphalten có nhiệt độ sôi rất lớn nên thành phần cất của nhiên liệu có nhiệt độ tăng dần khi tăng % thể tích thu hồi.

Sau khi được xử lý bằng nano zeolite NaX, thành phần cất tại các nhiệt độ khác nhau đều giảm và đáp ứng

TCVN 5689 và GOST 305 (tương ứng bằng 280; 340,6 và 355,7).

#### Đặc trưng độ nhớt động học của nhiên liệu

Kết quả đo độ nhớt động học của các mẫu nhiên liệu ở 20 °C và 40 °C được trình bày trong bảng 2 cho thấy rõ, mẫu nhiên liệu đã qua sử dụng do sự xuất hiện các hợp chất cao phân tử nên độ linh động của nhiên liệu đã giảm đi và độ nhớt tăng lên ở cả hai giá trị nhiệt độ khảo sát (bằng 6,27 so với 4,52 cSt ở 20 °C và bằng 4,72 so với 4,12 cSt ở 40 °C).

Tuy nhiên, nhiên liệu diesel đã qua sử dụng sau khi được xử lý hấp phụ bằng nano zeolite NaX thì độ nhớt đã giảm tiệm cận với nhiên liệu diesel thương mại ban đầu. Các giá trị tương ứng đo được tại 20 và 40 °C bằng 5,49 và 4,16 cSt, nằm trong khoảng cho phép theo GOST 305 và TCVN 5689.

*Đặc trưng nhiệt độ đông đặc và nhiệt độ vẫn đục của nhiên liệu*

Kết quả trong bảng 2 cho thấy, nhiệt độ đông đặc của mẫu diesel thương phẩm ban đầu là -14 °C, sau khi đã sử dụng là -9 °C và sau khi xử lý hấp phụ bằng nano zeolite NaX đạt -10 °C đáp ứng tiêu chuẩn GOST 305 ( $\leq -10$  °C).

Tương tự, nhiệt độ vẫn đục của mẫu nhiên liệu thương phẩm bằng -6 °C, sau khi xử lý hấp phụ bằng nano zeolite NaX giảm xuống bằng -7 °C cũng thỏa mãn tiêu chuẩn GOST 305 ( $\leq -5$  °C). Ở đây nhiệt độ vẫn đục của mẫu nhiên liệu diesel đã qua sử dụng do đã bị nhiễm bẩn có màu đen nên không đo được.

*Đặc trưng độ axit của nhiên liệu*

Kết quả đo độ axit của các mẫu nhiên liệu khảo sát thống kê trong bảng 2 cho thấy, mẫu nhiên liệu sau khi sử dụng đã xuống cấp nghiêm trọng, làm cho độ axit tăng mạnh (từ 2,67 lên 7,00 mg KOH/100ml), nhưng sau khi được xử lý bằng vật liệu nano zeolite NaX chỉ còn 0,11 mg KOH/100ml. Điều này chứng tỏ rằng, vật liệu nano zeolite NaX không chỉ hấp phụ các hợp chất có kích thước phân tử lớn, mà còn có tác dụng trung hòa bớt axit khi bản thân vật liệu nano zeolite NaX có tính kiềm. Độ axit giảm rất thấp sau khi được xử lý bởi nano zeolite NaX và đáp ứng rất tốt yêu cầu theo GOST 305 ( $\leq 5$  mg KOH/100ml).

Bảng 2: Kết quả phân tích chỉ tiêu kỹ thuật của các mẫu diesel nghiên cứu

“-”: Chỉ tiêu không phân tích được do vượt quá ngưỡng cho phép.

TT	Chỉ tiêu phân tích	Kết quả			Chỉ tiêu theo GOST 305	Chỉ tiêu theo TCVN 5689
		Diesel thương mại	Diesel kém chất lượng	Diesel kém chất lượng sau xử lý		
1	Thành phần cất, °C:					
	- 50 %	279	281	280	$\leq 280$	$\leq 360$
	- 90 %	338	350,4	340,6		
- 96 %	353,5	377,7	355,7	$\leq 360$		
2	Độ nhớt động học ở: 20 °C, cSt	4,52	6,27	5,49	3,0-6,0	2,0-4,5
	40 °C, cSt	4,12	4,72	4,16		
3	Nhiệt độ đông đặc, °C	-14	-9	-10	$\leq -10$	$\leq 6$
4	Nhiệt độ vẫn đục, °C	-6	-	-7	$\leq -5$	
5	Độ axit, mg KOH/100ml	2,67	7,00	0,11	$\leq 5$	
6	Trị số lớt, gl <sub>2</sub> /100g	0,23	2,35	0,60	$\leq 6$	
7	Nhiệt độ chớp lửa cốc kín, °C	72	70	74	$\geq 62$	$\geq 55$
8	Tạp chất cơ học, %KL	Không có	-	Không có	Không có	$\leq 10$ mg/l
9	Hàm lượng nước, %KL	Không có	-	Không có	Không có	$\leq 0,02$
10	Hàm lượng lưu huỳnh, %KL	0,08	0,17	0,05	$\leq 0,2$	$\leq 0,25$
11	Hàm lượng lưu huỳnh mercaptan, %KL	Không có	Không có	Không có	$\leq 0,01$	
12	Axit, kiềm tan trong nước	Không có	-	Không có	Không có	
13	Thí nghiệm ăn mòn mảnh đồng ở 50 °C, 3h	Hợp cách	Không hợp cách	Hợp cách	Hợp cách	Loại 1
14	Hàm lượng tro, %KL	0,001	0,110	0,00	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
15	Cặn carbon của 10 % cặn cất, % KL	0,03	0,66	0,07	$\leq 0,2$	$\leq 0,3$
16	Nhiệt độ giới hạn lọc, °C	-10	-	-7	$\leq -5$	
17	Chỉ số xetan	56,0	47,2	58,0		$\geq 46$
18	Ngoại quan	Sạch, trong màu vàng sáng	Chất lỏng đồng nhất màu đen	Sạch, trong màu vàng sáng		Sạch, trong

*Đặc trưng hàm lượng lưu huỳnh trong nhiên liệu*

Hàm lượng lưu huỳnh trong nhiên liệu diesel thương phẩm bằng 0,08 % khối lượng (xem bảng 2), nhưng ở mẫu diesel đã qua sử dụng tăng lên 0,17 % và chỉ còn 0,05 % khối lượng sau khi được xử lý bởi nano zeolite NaX, thấp hơn cả mẫu nhiên liệu diesel thương phẩm, đáp ứng tốt tiêu chuẩn GOST 305 ( $\leq 0,20$  %) và TCVN 5689 ( $\leq 0,25$  %). Rõ ràng vật liệu hấp phụ đã giữ lại các hợp chất cao phân tử có chứa lưu huỳnh nên đã làm giảm mạnh hàm lượng lưu huỳnh sau khi nhiên liệu diesel nhiễm bẩn được xử lý.

*Đặc trưng hàm lượng tro và cặn trong nhiên liệu*

Bảng 2 thống kê kết quả xác định hàm lượng tro và hàm lượng cặn carbon (của 10 % cặn cặn) đối với 3 mẫu nhiên liệu nghiên cứu. Kết quả cho thấy hàm lượng tro và cặn carbon của nhiên liệu diesel thương phẩm rất thấp (tương ứng bằng 0,001 và 0,03 % khối lượng), nhưng đã tăng mạnh khi nhiên liệu diesel đã qua sử dụng (tương ứng bằng 0,110 và 0,66 % khối lượng). Điều này được giải thích là do nhiên liệu diesel sau khi sử dụng đã làm tăng hàm lượng các hợp chất cao phân tử có khối lượng phân tử lớn và nhiệt độ sôi cao, làm giảm quá trình cháy hoàn toàn ở điều kiện thí nghiệm, dẫn đến làm tăng hàm lượng tro và cặn carbon.

Sau khi được xử lý bằng nano zeolite NaX, hàm lượng tro và cặn carbon trong nhiên liệu giảm mạnh (tương ứng bằng 0,00 và 0,07 % khối lượng), cho thấy vật liệu nano zeolite NaX đã hấp phụ giữ lại hầu hết lượng tro và cặn carbon có trong mẫu. Kết quả này đáp ứng yêu cầu kỹ thuật theo tiêu chuẩn GOST 305 (tương ứng  $\leq 0,01$  % khối lượng tro và  $\leq 0,2$  % khối lượng cặn carbon) và TCVN 5689 (tương ứng  $\leq 0,01$  % và  $\leq 0,3$  %).

*Đặc trưng chỉ số xetan của nhiên liệu*

Chỉ số xetan đặc trưng cho quá trình tự bắt cháy và khả năng chống kích nổ cao của nhiên liệu. Kết quả xác định chỉ số xetan của 3 mẫu nhiên liệu diesel nghiên cứu thống kê trong bảng 2 cho thấy, mẫu nhiên liệu diesel thương phẩm ban đầu có chỉ số xetan bằng 56, sau khi nhiên liệu đã qua sử dụng giảm mạnh chỉ còn 47,2 và sau quá trình hấp phụ trên vật liệu nano zeolite NaX đã tăng trở lại bằng 58, vượt cả chỉ số xetan ban đầu và cao hơn nhiều so với TCVN 5689 (chỉ số xetan  $\geq 46$ ). Kết quả này cũng cho thấy, việc sử dụng vật liệu nano zeolite NaX được tổng hợp từ tro trấu và cao lanh để xử lý nhiên liệu diesel nhiễm bẩn cho hiệu quả rất tốt.

*Đặc trưng các chỉ tiêu khác của nhiên liệu*

Trong bảng 2 đã thống kê 18 chỉ tiêu kỹ thuật của nhiên liệu diesel theo GOST 305 và TCVN 5689 dành cho nhiên liệu đáp ứng tiêu chuẩn Euro 2. Ngoài kết quả đã trình bày ở trên, các chỉ tiêu còn lại là trị số iốt, nhiệt độ chớp lửa cốc kín, tạp chất cơ học, hàm lượng nước, hàm lượng lưu huỳnh mercaptan, lượng axit kiềm tan trong nước, thí nghiệm ăn mòn mảnh đồng ở 50 °C trong 3 giờ, nhiệt độ giới hạn lọc và chỉ số ngoại quan thu được, đã cho thấy sau khi nhiên liệu diesel được xử lý bởi quá trình hấp phụ trên vật liệu nano zeolite NaX đã đáp ứng hoàn toàn yêu cầu đối với diesel thương phẩm ban đầu.

Nhìn lại toàn bộ kết quả phân tích các chỉ tiêu kỹ thuật của các mẫu nhiên liệu diesel nghiên cứu đã chứng tỏ rằng, việc sử dụng vật liệu nano zeolite NaX được tổng hợp từ tro trấu và cao lanh để xử lý nhiên liệu diesel nhiễm bẩn là rất hiệu quả. Các chỉ tiêu kỹ thuật sau khi xử lý cho kết quả vượt trội là nhiệt độ vẫn đục (-7 °C), độ axit (0,11 mg KOH/100ml), nhiệt độ chớp lửa cốc kín (74 °C), hàm lượng lưu huỳnh (0,05 %), hàm lượng tro (0,00 %) và chỉ số xetan (bằng 58). Các thông số kỹ thuật của nhiên liệu sau khi xử lý bằng vật liệu nano zeolite NaX đã đáp ứng hoàn toàn tiêu chuẩn quy định chiếu theo GOST 305, TCVN 5689 và có thể tái sử dụng.

Nhiên liệu sau xử lý hấp phụ bằng nano zeolite NaX là chất lỏng sạch, trong và có màu vàng nhạt với hàm lượng lưu huỳnh, hàm lượng asphalten và hàm lượng nhựa thấp (bảng 1). Kết quả phân tích các chỉ tiêu kỹ thuật của nhiên liệu diesel phù hợp với yêu cầu kỹ thuật theo TCVN 5689. Như vậy, sau quá trình hấp phụ bằng nano zeolite NaX, các hợp chất cao phân tử có trong nhiên liệu (các hợp chất nhựa và hợp chất asphalten) đã bị vật liệu hấp phụ giữ lại, đạt yêu cầu kỹ thuật và có thể tái sử dụng.

***Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ xử lý diesel kém chất lượng****Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ*

Bảng 3: Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến hiệu suất hấp phụ xử lý diesel kém chất lượng

Thời gian hấp phụ, giờ	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Hiệu suất xử lý nhiên liệu, % thể tích	20,3	67,5	85,1	93,2	93,7

Kết quả thực nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ xử lý diesel kém chất lượng được trình bày trong bảng 3.

Từ bảng 3 cho thấy, hiệu suất xử lý nhiên liệu từ 1,0 giờ đến 3,0 giờ dưới tác dụng của trọng lực tương ứng tăng từ 20,3 lên 93,7 % thể tích. Nhiên liệu kém chất lượng có màu đen, nhưng sau khi hấp phụ qua cột chứa vật liệu nano zeolite NaX đã chuyển sang màu vàng, trong suốt, đồng thời vật liệu nano zeolite NaX lại chuyển từ màu sẫm nhạt sang màu đen do các hợp chất cao phân tử đã bị hấp phụ lên vật liệu.

#### Ảnh hưởng của quá trình khuấy trộn

Kết quả thực nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình khuấy trộn đến hàm lượng nhựa sau xử lý được trình bày trong bảng 4. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng nano zeolite NaX đến hàm lượng nhựa sau xử lý, với cùng thời gian khuấy trộn 2,5 giờ được trình bày trong bảng 5.

Từ kết quả thu được ở bảng 4 cho thấy, cùng lượng vật liệu hấp phụ sử dụng là 25 g, cả 5 mẫu khảo sát với thời gian tương ứng bằng 0,5 đến 2,5 giờ (bước thay đổi 0,5 giờ) thì hàm lượng nhựa giảm nhanh trong khoảng thời gian hấp phụ có khuấy trộn xảy ra trong giai đoạn đầu (từ 0,5 đến 1,5 giờ - tương ứng với hàm lượng nhựa được xác định bằng 894 xuống còn 873 mg/100ml). Khoảng thời gian hấp phụ có khuấy trộn từ 1,5 giờ đến 2,5 giờ cho hàm lượng nhựa còn lại hầu như không thay đổi (chỉ giảm nhẹ từ 873 xuống 869 mg/100ml). Điều này cho thấy, quá trình hấp phụ nhựa lên bề mặt và trong mao quản của vật liệu nano zeolite NaX chỉ xảy ra nhanh ở giai đoạn đầu hấp phụ - sau 1,5 giờ hấp phụ, lượng nhựa bám lên bề mặt đã làm giảm khả năng hấp phụ trong thời gian tiếp theo.

Bảng 4: Ảnh hưởng của thời gian khuấy trộn đến hàm lượng nhựa sau xử lý

Thời gian khuấy trộn, giờ	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Hàm lượng nhựa sau xử lý, g/100ml	894	886	873	870	869
Lượng nano zeolite NaX sử dụng, g	25				

Từ bảng 5 cho thấy, khi sử dụng lượng vật liệu nano zeolite NaX tăng dần thì hàm lượng nhựa còn lại trong nhiên liệu giảm dần tuyến tính với lượng vật liệu hấp phụ sử dụng, từ 898 mg/100ml khi sử dụng lượng vật liệu hấp phụ bằng 5 g xuống còn 869 mg/100ml khi sử

dụng 25 g vật liệu hấp phụ. Tuy nhiên, cả 5 mẫu khảo sát, sau khi hấp phụ, nhiên liệu vẫn còn màu đen, cho biết quá trình hấp phụ chưa đạt yêu cầu nếu chỉ khuấy trộn thông thường.

Bảng 5: Ảnh hưởng của hàm lượng nano zeolite NaX đến hàm lượng nhựa sau xử lý

Lượng nano zeolite NaX sử dụng, g	5	10	15	20	25
Hàm lượng nhựa sau xử lý, mg/100ml	898	890	883	876	869
Thời gian khuấy trộn, giờ	2,5				

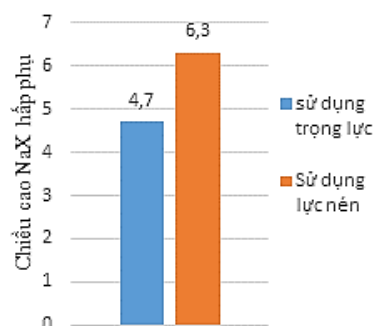
#### Ảnh hưởng của quá trình nén

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình nén đến khả năng hấp phụ chất bẩn trong nhiên liệu diesel đã qua sử dụng, trong đó, hiệu suất xử lý nhiên liệu trong khoảng thời gian từ 0,5 đến 2,0 giờ với lực nén bởi quả nặng 5 kg được trình bày trong bảng 6.

Kết quả thu được đã cho thấy, trong khoảng thời gian xử lý từ 0,5 đến 2,0 giờ, hiệu suất xử lý nhiên liệu tăng nhanh từ 23,4 lên 94,3 % thể tích, hiệu quả hơn khi hấp phụ không có lực nén (đạt 93,7 % thể tích trong 3,0 giờ - xem bảng 3).

Bảng 6: Ảnh hưởng của quá trình nén đến hiệu suất xử lý nhiên liệu

Thời gian, giờ	0,5	1,0	1,5	2,0
Hiệu suất xử lý nhiên liệu, % thể tích	23,4	68,3	91,6	94,3



Hình 3: Ảnh hưởng của lực nén đến chiều cao chất hấp phụ

Để nhiên liệu sau xử lý hấp phụ chất bẩn đáp ứng yêu cầu có thể tái sử dụng đối với hàm lượng nhựa và

asphalten, so sánh chiều cao chất hấp phụ khi chỉ sử dụng trọng lực và sử dụng lực nén (hình 3) cho thấy chiều cao lớp vật liệu nano zeolite NaX khi sử dụng lực nén (bằng 6,3 cm) cao hơn khi sử dụng trọng lực (bằng 4,7 cm). Như vậy, khi sử dụng lực nén cho thời gian xử lý nhiên liệu kém chất lượng nhanh hơn nhưng lại cần lượng vật liệu hấp phụ nhiều hơn và quy trình xử lý phức tạp hơn khi ứng dụng trong thực tiễn.

#### Ảnh hưởng của nhiệt độ hấp phụ

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ hấp phụ đến thời gian xử lý 50 % thể tích nhiên liệu diesel kém chất lượng được trình bày trong bảng 7.

Bảng 7: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới thời gian xử lý nhiên liệu diesel kém chất lượng

Nhiệt độ môi trường quá trình lọc, °C	20	25	30	35
Thời gian xử lý, phút	78	77	75	73
Thể tích thu hồi, % thể tích	50			

Kết quả trong bảng 7 cho thấy, để thu hồi được 50 % thể tích nhiên liệu diesel kém chất lượng thì khi thay đổi nhiệt độ quá trình hấp phụ từ 20 lên 35 °C cần thời gian giảm từ 78 xuống còn 73 phút. Điều này được cho là khi tăng nhiệt độ môi trường hấp phụ, nhiên liệu diesel trở nên linh động hơn và quá trình xử lý nhiên liệu diesel nhiễm bẩn diễn ra nhanh hơn. Tuy nhiên, ở khoảng nhiệt độ khảo sát, thời gian xử lý thay đổi không nhiều.

#### Ảnh hưởng của các chất hấp phụ khác nhau

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các chất hấp phụ khác nhau là cao lanh, metacaolan, silicagel và nano zeolite NaX đến quá trình xử lý nhiên liệu diesel kém chất lượng được trình bày trong bảng 8.

Kết quả trong bảng 8 cho thấy, hàm lượng nhựa trong các mẫu nhiên liệu diesel kém chất lượng sau quá trình hấp phụ là khác nhau. Tuy vậy khi sử dụng chất hấp phụ là cao lanh, metacaolan và silicagel thì hàm lượng nhựa chỉ giảm từ 909 mg/100ml (xem bảng 1) xuống còn 584 mg/100ml khi sử dụng vật liệu hấp phụ là cao lanh, xuống còn 418 mg/100ml khi sử dụng vật liệu hấp phụ là metacaolan và vẫn còn 768 mg/100ml hàm lượng nhựa trong nhiên liệu diesel kém chất lượng khi sử dụng vật liệu hấp phụ là silicagel – chứng tỏ cả 3 vật liệu hấp phụ này không thích hợp khi sử dụng để hấp phụ lượng

nhựa có trong nhiên liệu diesel kém chất lượng cần xử lý.

Bảng 8: Ảnh hưởng của chất hấp phụ tới hiệu quả xử lý diesel kém chất lượng

Chất hấp phụ sử dụng	Cao lanh	Meta-caolan	Silicagel	Nano zeolite NaX
Hàm lượng nhựa, mg/100ml	584	418	768	8
Ngoại quan	Chất lỏng màu đen nhạt	Chất lỏng màu đen nhạt	Chất lỏng màu đen	Chất lỏng màu vàng nhạt

Trái ngược với 3 vật liệu trên, khi sử dụng nano zeolite NaX làm chất hấp phụ thì hàm lượng nhựa trong nhiên liệu sau xử lý chỉ còn 8 mg/100ml (bảng 1 và bảng 8), cho thấy vật liệu nano zeolite NaX có chứa mao quản trung bình tập trung ở vùng 5,5 nm đã hấp phụ hầu hết các phân tử có kích thước rất lớn như các hợp chất nhựa. Cảm quan cho thấy khi sử dụng vật liệu hấp phụ là nano zeolite NaX thì nhiên liệu sau xử lý có màu vàng nhạt tương tự như nhiên liệu thương phẩm ban đầu chưa sử dụng, trong khi đó các mẫu còn lại có màu đen (khi sử dụng silicagel) và màu đen nhạt (khi sử dụng cao lanh và metacaolan) do các vật liệu này hoặc là vô định hình, hoặc là chứa mao quản có kích thước nhỏ hơn kích thước của phân tử nhựa. Ngoài ra, lượng nhựa bị hấp phụ khi ấy chủ yếu là hấp phụ trên bề mặt ngoài mà không hấp phụ vào trong các mao quản của vật liệu.

#### Kết quả khảo sát hiệu suất thu hồi nhiên liệu

Kết quả khảo sát hiệu suất thu hồi nhiên liệu diesel đã nhiễm bẩn là khi rót liên tục nhiên liệu diesel đã nhiễm bẩn vào cột hấp phụ chứa 50 g nano zeolite NaX, cho đến khi chất hấp phụ bị nhiễm bẩn hoàn toàn thì xử lý được 17,8 lít nhiên liệu diesel đã nhiễm bẩn. Đây là kết quả rất ấn tượng và có thể ứng dụng trong thực tiễn.

#### Khả năng tái sử dụng vật liệu hấp phụ

Sau khi xử lý nhiên liệu diesel đã nhiễm bẩn, vật liệu nano zeolite NaX được thu hồi và khảo sát khả năng tái sử dụng. Sử dụng dung môi *n*-heptane để rửa vật liệu sau hấp phụ bởi quá trình khuấy mạnh. Kết quả thu được sau 4 lần tái sử dụng vật liệu hấp phụ được trình bày trong bảng 9.

Bảng 9: Hàm lượng nhựa còn lại trong nhiên liệu sau các lần tái sử dụng

Lần sử dụng chất hấp phụ	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Lần 4
Hàm lượng nhựa còn lại trong nhiên liệu sau xử lý, mg/100ml	8	15	29	67
Ngoại quan	Chất lỏng màu vàng nhạt			

Kết quả trong bảng 9 cho thấy, sau 4 lần sử dụng vật liệu hấp phụ thì hàm lượng nhựa trong nhiên liệu sau xử lý hấp phụ đã tăng từ 8 lên 67 mg/100ml, mặc dù cả 4 mẫu nhiên liệu diesel sau xử lý vẫn có màu vàng nhạt. Căn cứ vào chỉ tiêu kỹ thuật của nhiên liệu diesel thương mại cho phép hàm lượng nhựa tối đa bằng 22 mg/100ml (bảng 1) nên vật liệu nano zeolite NaX chỉ nên sử dụng không quá 2 lần. Hơn nữa, việc tái sử dụng chất hấp phụ phải xử lý bằng dung môi *n*-heptane khá tốn kém nên không kinh tế.

### Kết luận

Đã nghiên cứu một cách hệ thống các yếu tố có ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ xử lý nhiên liệu diesel kém chất lượng. Theo đó, tất cả các yếu tố đã khảo sát đều có ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ xử lý nhiên liệu diesel. Quá trình hấp phụ được tiến hành trên thiết bị hấp phụ dạng cột ở điều kiện tự nhiên thông qua một lớp chất hấp phụ nano zeolite NaX tận dụng trọng lực của trái đất để xử lý nhiên liệu. Nhiên liệu sau xử lý đã đáp ứng tốt các chỉ tiêu kỹ thuật thương mại của nhiên liệu diesel và có hàm lượng lưu huỳnh trong nhiên liệu thấp hơn nhiên liệu thương phẩm ban đầu giúp giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

### Tài liệu tham khảo

1. Tạ Ngọc Đôn, Vật liệu mao quản từ cao lanh Việt nam: Tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng, NXB Bách khoa – Hà Nội, 2012. ISBN 9786049112430.
2. P. Misaelides, Microporous and Mesoporous Materials 144 (2011) 15–18.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.024>
3. Christopher J Rhodes, Science Progress 93(3) (2010) 1–63.  
<https://doi.org/10.3184/003685010X12800828155007>
4. Lubomira Tosheva and Valentin P. Valtchev, Chem. Mater. 17 (2005) 2494–2513.  
<https://doi.org/10.1021/cm047908z>

5. N. Miskolczi, T. Juzsakova, J. Soja, Journal of the Energy Institute 92(1) (2019) 118–127.  
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.10.017>
6. Bi-Zeng Zhan, Mary Anne White, Michael Lumsden, Jason Mueller-Neuhaus, Katherine N. Robertson, T. Stanley Cameron and Michael Gharghour, Chem. Mater. 14(9) (2002) 3636–3642.  
<https://doi.org/10.1021/cm011635f>
7. Milad Rasouli, Nakisa Yaghobi, Mehdi Hafezi, Majid Rasouli, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 18 (2012) 1970–1976.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.05.014>
8. Majid H. Nada, Sarah C. Larsen, Edward G. Gillan, Solid State Sciences 94 (2019) 15–22.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.05.009>
9. Satoshi Inagaki, Kei Nakashuyama, Yuji Saka, Eiichi Kikuchi, Shinji Kohara, Masahiko Matshukata, Micropor. Mesopor. Mater. 101 (2007) 50–56.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.10.039>
10. Sananjaay. S. Latthe, Hiroaki Imai, V. Ganesan, A. Venkat eswara Rao, Micropor. Mesopor. Mater. 130 (2010) 115–121.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.10.020>
11. J. W. Panpa, S. Jinawath, Applied Catalysis B: Environmental 90 (2009) 389–394.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.029>
12. Reza Khoshbin, Ramin Karimzadeh, Advanced Powder Technology 28(3) (2017) 973–982.  
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.01.001>
13. Sirinuch Loiha, Sanchai Prayoonpokarach, Prayoon Songsiriritthigun, Jatuporn Wittayakun, Materials Chemistry and Physics 115(2–3) (2009) 637–640.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.01.031>
14. Ta Ngoc Don, Vu Dao Thang, Pham Thanh Huyen, Pham Minh Hao, Nguyen Khanh Dieu Hong, Studies in surface science and catalysis 159 (2006) 197–200.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81567-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81567-3)
15. Hong K.D. Nguyen, Don N. Ta, Hung N. Ta, Journal of Applicable Chemistry 6(1) (2017) 50–68.
16. Jalil R. Ugal, Karim H. Hassan, Inam H. Ali, Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences 9 (2010) 2–5.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2010.12.002>
17. Asifa Iqbal, Hamed Sattar, Rizwan Haider, Shahid Munir, Journal of Cleaner Production 219 (2019) 258–267.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.066>
18. Jeong Min Lim, Jaehyeong Park, Jung Tae Park, Sungjun Bae,



19. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 71 (2019) 378–386. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.049>
20. Tạ Ngọc Đôn, Hà Thị Lan Anh, Tạp chí Hóa học 50(2) (2012) 157–162.
21. Hala R. Wehaidy, Mohamed A. Abdel-Naby, Heba M. El-Hennawi, Hanan F. Youssef, Biocatalysis and Agricultural Biotechnology 19 (2019) 101135. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101135>
22. Ingrid LopesMotta, João Guilherme Pereira Vicente, Dilson Cardoso, Molecular Catalysis 458 (2018) 127–138. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.02.025>
23. Chao Chen, Su-Sung Kim, Won-Seung Cho, Wha-SeungAhn, Applied Surface Science 332 (2015) 167–171. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.106>
24. José María Gómez, Eduardo Díez, Araceli Rodríguez, Mario Calvo, Microporous and Mesoporous Materials 270 (2018) 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.micomeso.2018.05.029>
25. Mahdi Ansari, Abdolreza Aroujalian, Ahmadreza Raisi, Bahram Dabir, Mahdi Fathizadeh, Advanced Powder Technology 25 (2014) 722–727. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.10.021>
26. Yilmaz Yurekli, Journal of Hazardous Materials 378 (2019) 120743. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120743>
27. Hà Thị Lan Anh, Luận án tiến sĩ, Hà Nội, 2012.
28. Tijjani Abdullahi, Zawati Harun, Mohd Hafiz Dzarfan Othman, Advanced Powder Technology 28(8) (2017) 1827–1840. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.04.028>
29. Yisong Wang, He Jia, Peng Chen, Xin Fang, Tao Du, Journal of Materials Research and Technology 9(3) (2020) 4368–4378. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.061>
30. Yisong Wang, Tao Du, He Jia, Ziyang Qiu, Yanli Song, Solid State Sciences 86 (2018) 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.10.003>
31. Sivamani Sivalingam, Sujit Sen, Applied Surface Science 455 (2018) 903–910. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.222>
32. Omotola Babajide, Nicholas Musyoka, Leslie Petrik, Farouk Ameer, Catalysis Today 190(1) (2012) 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.044>
33. Tạ Ngọc Thiện Huy, Nguyễn Viết Quang, Trịnh Xuân Bái, Tạ Ngọc Hùng, Tạ Ngọc Đôn, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ 5(4) (2016) 52–58.
34. ASTM D86–20b, ASTM D445–21, ASTM D97–17b, ASTM D524–15, ASTM D6371–17a, ASTM D4737–10, ASTM D3227–16.
35. ГОСТ 5066–2018, ГОСТ 5985–79, ГОСТ 6356–75, ГОСТ 2070–82, ГОСТ 6370–83, ГОСТ 2477–2014, ГОСТ 19121–73, ГОСТ 6307–75, ГОСТ 6321–92, ГОСТ 1461–75, ГОСТ 1567–97, ГОСТ 11858–66.
36. Standard Test Method for (Thiol Mercaptan) Sulfur in Gasoline, Kerosine, Aviation Turbine and Distillate Fuels (Potentiometric Method).
37. S.O. Ilyin, O.A. Pakhmanova, A.V. Kostyuk, S.V. Antonov, Petroleum Chemistry 57 (2017) 1141–1143. <https://doi.org/10.1134/S0965544117060160>
38. Đinh Thị Ngọc, Hóa học dầu mỏ và khí, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 2006.
39. Рябов В.Д. Химия нефти и газа, Техника, Москва, 2004.
40. Абдрафикова И. М., Каюкова Г. П., Вандюкова И. И., Вестник Казан. технол. ун-та. (2011) 179–183.