

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ M-XYLEN TRÊN MỘT SỐ VẬT LIỆU SILIC CÓ CẤU TRÚC KHÁC NHAU: SI-MCM41, SILICAGEN, SILICALIT

*Lê Thị Hoài Nam, Vũ Anh Tuấn, Lưu Đức Minh,
Nguyễn Thuý Nga, Lê Thị Kim Lan, Nguyễn Hữu Phú*
Nguyễn Thị Minh Hiền, Nguyễn Anh Vũ***

ABSTRACT

Silicate materials such as mesoporous Si-MCM-41, microporous silicalite-1 and silicagel were synthesized and characterized by XRD, SEM, BET and TPD. Among them, Si-MCM-41 exhibited the highest m-xylene adsorption capacity and the order of m-xylene adsorption capacity of the materials was as following: Si-MCM-41 > Silicalite-1 > Silicagel.

The high m-xylene adsorption capacity of Si-MCM-41 can be explained by its high surface area and its high hydrophobicity.

I. MỞ ĐẦU

Hiện nay, vấn đề ô nhiễm môi trường đang là mối quan tâm rất lớn đối với mọi quốc gia vì các chất ô nhiễm gây ảnh hưởng không những trực tiếp mà còn lâu dài đối với đời sống của con người nói riêng và môi trường nói chung. Thông thường, công nghiệp phát triển luôn gắn liền với sự gia tăng các quá trình ô nhiễm.

Bên cạnh các loại khí thải như các hợp chất NO_x , CO , H_2S , SO_2 , các hợp chất của halogen dạng khí... thì các hợp chất hydrocacbon cũng là một trong những nguồn gây ô nhiễm thực tế tới môi trường khí, tác động lớn tới cuộc sống của con người.

Hydrocacbon và đặc biệt hơn là các hợp chất hữu cơ bay hơi (VOC) phát sinh trong quá trình hoạt động cụ thể của con người qua hai hình thức cơ bản là khí thải động cơ đốt trong như động cơ xăng hay diesel của các phương tiện giao thông và phát sinh ra trong các quá trình sản xuất công nghiệp như công nghiệp sơn, công nghiệp dệt, công nghiệp in... [1]

VOC có khả năng bay hơi tốt và bền trong không khí nên dễ phát tán với khoảng cách xa, và dưới tác dụng của các tác nhân nhiệt độ, ánh sáng một số hợp chất có thể biến đổi thành các hợp chất độc hại hơn rất nhiều so với chính nó [2]. Nhiều hợp chất VOC tạo thành các đám mù quang hoá, ảnh hưởng xấu tới quá trình hô hấp của con người, gây ra các chứng bệnh ung thư hiểm nghèo, làm chậm phát triển đối với trẻ em ở các vùng dân cư gần các khu công nghiệp...

Chính vì những lý do trên mà việc xử lý khí thải đặc biệt là các hợp chất hydrocacbon bay hơi là một vấn đề mang tính cấp bách đối với nhiều quốc gia, nhất là đối với Việt Nam, khi tình hình ô nhiễm đang tăng không ngừng do trình độ công nghệ lạc

* Viện Hoá học - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

** Đại học Bách khoa Hà Nội

hậu và ý thức bảo vệ môi trường nói chung và môi trường khí nói riêng còn nhiều hạn chế.

Có thể giảm thiểu VOC trong khí thải bằng các phương pháp thiêu đốt, ngưng tụ, hấp phụ hoặc oxy hoá xúc tác [3]. Trong các phương này, phương pháp hấp phụ được dùng trong xử lý khí thải có thu hồi các dung môi có giá trị cao [4].

Trong công trình này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu về khả năng hấp phụ m-xylene (một loại dung môi phổ biến dùng trong công nghiệp sơn) trên các vật liệu Si-MCM41, silicalit và silicagen.

II. THỰC NGHIỆM

1. Giới thiệu về các vật liệu dùng hấp phụ khí được sử dụng

1.1. Vật liệu mao quản trung bình MCM41

Vật liệu mao quản trung bình MCM-41 được các nhà khoa học hãng Mobil tìm ra vào năm 1991 [5].

- Cấu trúc mao quản: MCM-41 có hệ thống mao quản sắp xếp đều đặn, tiết diện mao quản có dạng hình 6 cạnh. Kích thước mao quản có thể biến đổi trong khoảng từ 20-100 Å⁰.

- Diện tích bề mặt riêng: MCM-41 có diện tích bề mặt riêng rất lớn có thể dao động trong khoảng 500-1500m².g⁻¹, tùy thuộc vào điều kiện tổng hợp: bản chất chất tạo cấu trúc, bản chất chất phản ứng ban đầu, nhiệt độ phản ứng...

1.2. Oxit silic

Oxit silic (SiO₂) có cấu trúc xốp và bề mặt riêng phát triển (có thể đạt trên 500 m²/g), nó được dùng làm chất hấp phụ, chất mang và chất xúc tác. Người ta có thể cho rằng SiO₂ hạt chứa rất nhiều "quả cầu" SiO₂ nhỏ, các quả cầu nhỏ SiO₂ tụ lại với nhau, sắp xếp theo một trật tự nào đó tùy theo điều kiện tổng hợp. Khoảng không gian giữa các quả cầu nhỏ chính là lỗ xốp, tổng diện tích bề mặt ngoài của các quả cầu nhỏ đó là diện tích bề mặt của silicagel.

1.3. Silicalit

Silicalit là thành viên của họ pentasil có mã cấu trúc quốc tế MFI (Mobil Five), được các nhà khoa học của hãng Mobil tìm ra vào năm 1972 [6]. Silicalit là một loại zeolit chỉ có silic trong mạng cấu trúc tinh thể.

Silicalit là loại vật liệu vi xốp, có bề mặt riêng khá lớn (300 ÷ 500m²/g). Cấu trúc mao quản của silicalit bao gồm hai hệ thống kênh (gần 6Å⁰) giao nhau tạo ra một hốc có đường kính khoảng 9Å⁰.

2. Tổng hợp các vật liệu hấp phụ

2.1. Tổng hợp SiO₂ có bề mặt riêng 300 m²/g (Si300)

Quy trình tổng hợp:

Lấy vừa đủ dung dịch axit sunfuric H₂SO₄ (nồng độ A) cho vào cốc và cho từ từ dung dịch thủy tinh lỏng (nồng độ B) vào cốc trên, đồng thời khuấy mạnh để tạo gel đảm bảo pH = 6,5 đến 7. Gel thu được rửa bằng nước cất để loại bỏ SO₄²⁻ (thử bằng dung dịch BaCl₂), sấy ở 100°C và nung 500°C trong 4giờ ta thu được bột SiO₂.

2.2. Tổng hợp MCM-41

Vật liệu MCM-41 được tổng hợp từ các chất tetraethylorthosilicat, nankyltrimethylamonium bromide theo qui trình được ghi trong tài liệu [7].

2.3. Tổng hợp Silicalit

Silicalit được tổng hợp theo phương pháp kết tinh thủy nhiệt từ các chất tetraethylorthosilicat, tetrapropylammonium hydroxyde 20%. Các điều kiện tổng hợp được giữ nguyên như trong công trình [8].

3. Các phương pháp hoá lý dùng để đánh giá vật liệu hấp phụ

Các kết quả trình bày trong bài báo này nhận được trên cơ sở phối hợp các phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, nhiễu xạ Ronghen, BET, hiển vi điện tử quét, đo hấp phụ và nhả hấp phụ m-xylene, TPD- m-xylene.

♦ Giảm độ nhiễu xạ Ronghen (XRD) của tất cả các mẫu được ghi trên máy Siemens D5005 và máy PCM Brucker D8 Advance.

♦ Phương pháp hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt N_2 dùng để xác định diện tích bề mặt và phân bố mao quản của mẫu được đo trên máy ASAP 2010 (Micrometics - USA).

♦ Ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu được ghi ảnh trên máy 5300 của hãng Jeol- Nhật.

♦ Thực nghiệm đo hấp phụ và nhả hấp phụ m-xylene

Hấp phụ m-xylene được tiến hành trong điều kiện sau:

- m-xylene được giữ ở 0°C
- Tốc độ dòng khí mang là 2l/h
- Khối lượng chất hấp phụ 1g
- Nhiệt độ hấp phụ là 40°C
- $P_{\text{xylene}} = 1,6595 \text{ torr}$

Khử hấp phụ được tiến hành trong điều kiện

- Tốc độ dòng khí mang là 2l/h
- Nhiệt độ khử hấp phụ là 100°C

♦ TPD-m-xylene

Cường độ cũng như lượng m-xylene hấp phụ trên bề mặt chất rắn được xác định trên máy AutoChem II 2920 (Micromeritics - USA) bằng phương pháp khử hấp phụ m-xylene theo chương trình nhiệt độ (TPD-m-xylene). Điều kiện đo như sau:

- Trước hết, mẫu được hoạt hóa trong dòng oxi sau đó được làm sạch bằng He ở 500°C . Lưu lượng khí Heli làm sạch là 25 ml/phút.

- Nồng độ m-xylene trong dòng He là $C_{\text{m-xylene/He}} = 4,94\%(\%V)$

- Lưu lượng $m\text{-xylene/He} = 15 \text{ ml/phút}$

- Thời gian hấp phụ bão hòa m-xylene: 60phút

- Nhiệt độ khử hấp phụ m-xylene: từ 25°C lên tới 800°C

- Tốc độ khử hấp phụ m-xylene: 10°C/phút

- $P_{\text{xylene}} = 52,48 \text{ torr}$

- m-xylene được giữ ở 60°C .

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Kết quả đo BET xác định bề mặt riêng của một số vật liệu

Các chất mang được điều chế như quy trình đã nêu trên và được xác định diện bề mặt. Kết quả được đưa vào bảng 1 (các mẫu vật liệu đã được kí hiệu như trong bảng được sử dụng trong các phần tiếp theo của bài báo):

Bảng 1. Diện tích bề mặt của các vật liệu sử dụng

Vật liệu	Kí hiệu	Bề mặt riêng (m^2/g)	Đường kính mao quản ($\text{\AA}$)
SiO_2	Si300	300	100
Silicalit	SL	475	5,5
Si-MCM-41	Si-MCM41	754	30

2. Kết quả nhiễu xạ rơnghen của các mẫu Si-MCM-41, silicalit, silicagen.

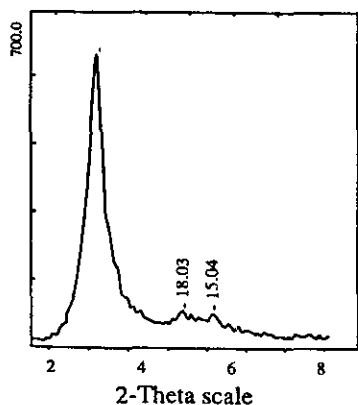
Hình 1 là giản đồ XRD của mẫu Si-MCM-41 tổng hợp được sau khi nung ở 550°C trong 5 giờ. Như ta đã biết góc 2θ trong vùng từ 0° đến 5° đặc trưng cho pha mesopore của MCM-41, còn các góc 2θ ở trong vùng lớn hơn đặc trưng cho pha micropore. Từ giản đồ trên ta thấy mẫu có pic tại 2θ nằm trong khoảng $2-3^\circ$, điều này khẳng định sự tồn tại của pha mesopore Si-MCM-41. Mặt khác, ta thấy pic này có cường độ lớn và hẹp chứng tỏ vật liệu tổng hợp được có các kênh mao quản hình thành đồng đều có kích thước mao quản trung bình.

Giản đồ nhiễu xạ của silicagen hầu như là một đường thẳng vì silicagen là vật liệu vô định hình. Giản đồ nhiễu xạ của silicalit được đưa ra trên hình 2. So sánh giản đồ này với phổ chuẩn, ta thấy mẫu này có cấu trúc MFI (cấu trúc tinh thể của silicalit) có hai pic đặc trưng xung quanh 2θ bằng $9,05^\circ$ và $24,05^\circ$.

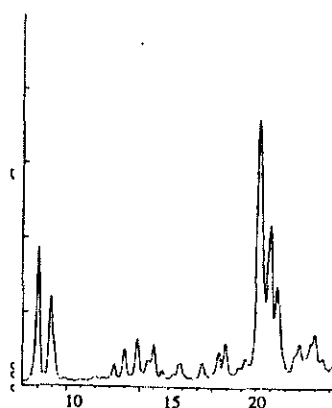
3. Kết quả hiển vi điện tử quét của mẫu MCM-41, silicalit và SiO_2 .

Phương pháp hiển vi điện tử quét được dùng để xác định kích thước hạt, hình dạng và sự phân bố kích thước trung bình của vật liệu.

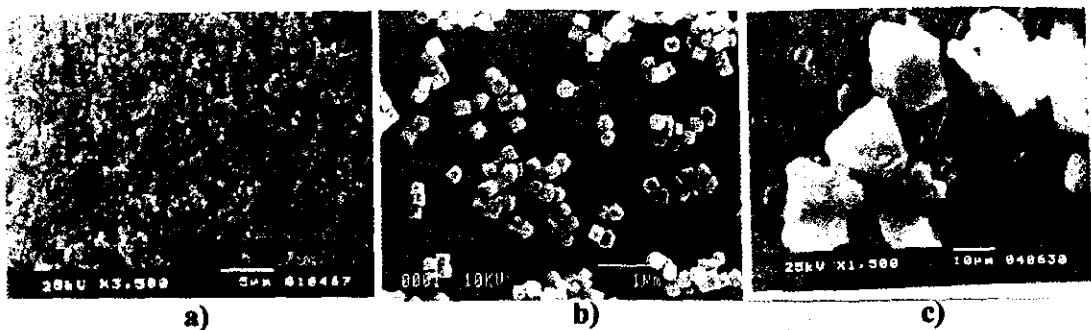
Hình 3 là ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu MCM-41, silicalit và SiO_2 . Ảnh chụp cho thấy trong điều kiện tổng hợp ở nhiệt độ thường, vật liệu MCM-41 tổng hợp được có kích thước hạt khá đồng đều và kích thước khoảng $0,5 \mu\text{m}$, vật liệu silicalit có dạng hình lục lăng và có kích thước khoảng $0,25 \mu\text{m}$, còn SiO_2 có kích thước khoảng $10 \mu\text{m}$.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ Rơnghen của mẫu của mẫu MCM-41



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ Rơnghen silicalit



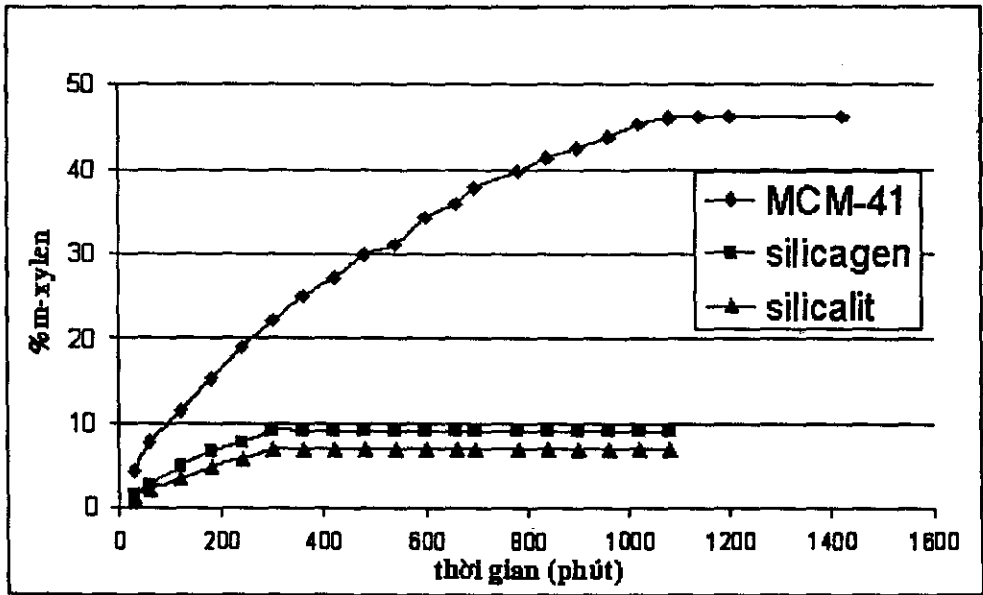
Hình 3. Ảnh SEM của mẫu MCM-41 (a), Silicalit (b), SiO₂ 300 m²/g (c)

4. Đánh giá khả năng hấp phụ m-xylene

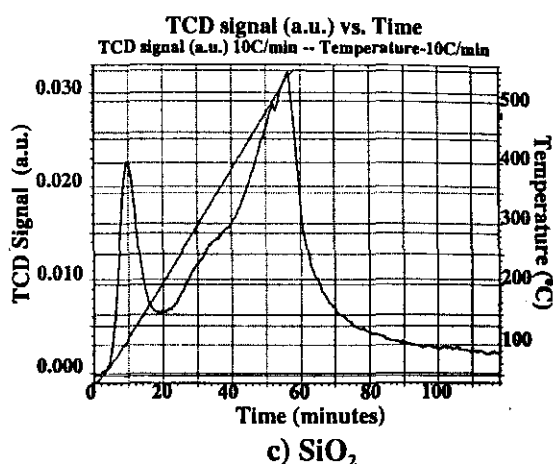
4.1. Kết quả đo hấp phụ và khử hấp phụ m-xylene

Hình 4 là kết quả khả năng hấp phụ m-xylene của một số vật liệu khác nhau tại $P_{xylene} = 1,66$ torr. Từ hình này ta thấy vật Si-MCM41 có khả năng hấp phụ m-xylene cao nhất (46%) và giảm dần theo thứ tự Si-MCM41>Silicagen> Silicalit.

Như đã nói ở trên, quá trình hấp phụ là sự tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ và thường xảy ra chủ yếu trên bề mặt phân cách giữa hai pha. Vì vậy bề mặt riêng là yếu tố quan trọng đối với quá trình hấp phụ (*Bề mặt riêng càng lớn thì khả năng hấp phụ càng cao*). Đồng thời kích thước mao quản cũng ảnh hưởng không nhỏ đến khả năng hấp phụ (*kích thước mao quản càng lớn thì khả năng khuếch tán các chất bị hấp phụ càng cao*) tạo điều kiện cho sự tiếp xúc giữa bề mặt chất rắn và chất khí.



Hình 4. Kết quả đo tốc độ hấp phụ m-xylene của Si-MCM41, SiO₂ 300m²/g và silicalit



Hình 5. Kết quả đo khả năng hấp phụ của a- Si-MCM41; b-silicalit và c- SiO₂

Ở đây lượng hấp phụ m-xylene trên các vật liệu Si-MCM41, silicalit và SiO₂ đều tăng hơn do hấp phụ tại áp suất tương đối cao hơn. Nhìn vào hình này ta còn thấy rằng nhiệt độ khử hấp phụ m-xylene của Si-MCM41 là thấp nhất. Điều này có thể là do Si-MCM41 có mao quản lục lăng song song đồng nhất và hai đầu hở, do đó tốc độ khử m-xylene nhanh hơn trường hợp SiO₂. Mặc dù trên SiO₂ có các nhóm OH nhưng nhiệt độ khử hấp phụ m-xylene trên SiO₂ vẫn là lớn nhất, tới hơn 546°C. Có thể giải thích điều này là do cấu trúc SiO₂ vô định hình, không đồng nhất. Silicalit có dung lượng hấp phụ và nhiệt độ khử hấp phụ m-xylene thấp nhất, có thể là do m-xylene hấp phụ chủ yếu ở bề mặt ngoài silicalit.

Tóm lại, diện tích bề mặt, kích thước mao quản, hình dạng mao quản, tính chất ưa nước, ưa hữu cơ của vật liệu là những yếu tố quyết định khả năng hấp phụ của vật liệu. Từ kết quả trên ta thấy vật liệu Si-MCM41 là vật liệu ưa hữu cơ, có diện tích bề mặt lớn nhất, có mao quản rộng song song và đồng nhất đã có khả năng hấp phụ m-xylene là tốt nhất trong các vật liệu dùng nghiên cứu ở đây

Khả năng thu hồi sản phẩm hấp phụ

Để đánh giá khả năng thu hồi sản phẩm hấp phụ (chất bị hấp phụ) chúng tôi tiến hành quá trình nhả hấp phụ trên mẫu Si-MCM41 trong điều kiện là lưu lượng dòng khí mang là 2 l/h, nhiệt độ nhả hấp phụ là 100°C (tại nhiệt độ này m-xylene không bị phân hủy). Ta nhận thấy rằng quá trình nhả hấp phụ và thu hồi dung môi xảy ra khá nhanh (240 phút) và triệt để ở 100°C. Điều này rất quan trọng trong quá trình tái sinh chất hấp phụ và thu hồi lại chất bị hấp phụ.

IV. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được các vật liệu mao quản trung bình ưa hữu cơ Si-MCM41, silicalit, silicagen có diện tích bề mặt là 754m²/g, 475m²/g và 300m²/g tương ứng dùng cho hấp phụ m-xylene. Vật liệu Si-MCM-41 là vật liệu ưa hữu cơ, có kích thước mao quản trung bình đồng nhất.

Nghiên cứu khả năng hấp phụ m-xylene trên một số vật liệu Si-MCM41, Silicagen, silicalit. Kết quả cho ta thấy rằng vật liệu mới Si-MCM41 có khả năng hấp phụ m-xylene đến 66%. Đây là một kết quả hấp phụ chất hữu cơ tốt, gợi mở một hướng nghiên cứu, ứng dụng vật liệu mao quản trung bình để xử lý khí và thu hồi các dung môi hữu cơ bay hơi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kazu Okumura, Sachi Matsumoto, Noriko Nishiaki, Miki Niwa. Catalysis B: Environmental 40 (2003), 151-159.
2. Le-fu Yang, Chun-kai Shi, Xiang-e He, Jun xiu Cai. Appl. Catal B: Environmental 38 (2002), 117-125
3. Salvatore Scire, Simona Minico, Carmelo Crisafulli, Cristina Satriano, Alessandro Pistone. Applied Catalysis B: Environmental 40 (2003) 43-49.
4. Edward C. Moretti. Reduce VOC and HAP emissions. Baker Environmental, INC. www.cepmagazine.org June, 2002. CEP.
5. Avelino Corma. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. Chem. Rev, 1997, 97, 2373-2419.
6. Argauer R.J. and G.R. Landolt (1972) US patent, 3702886.
7. Lê Thị Hoài Nam, Nguyễn Hữu Thế Anh, Bùi Tiến Dũng, Nguyễn Đình Tuyển, Nguyễn Xuân Nghĩa, Nguyễn Hữu Phú, Trần Thị Như Mai. Tổng hợp và đặc trưng của vật liệu mao quản trung bình Si-MCM-41, Ti-MCM-41. Số 2, T.40. 2002.
8. Nguyễn Đình Tuyển, Lê Thị Hoài Nam, Bùi Tiến Dũng, Nguyễn Hữu Phú. Tổng hợp vật liệu vi mao quản chứa titan TS-1 bằng kết tinh thủy nhiệt. Tạp chí Hoá học, tập 39, số 3, năm 2001, trang 39.