

## NGHIÊN CỨU SỰ CHUYỂN HOÁ CAO LẠNH THÀNH ZEOLIT

KS. Tạ Ngọc Đôn  
Cử nhân, Nguyễn Ngọc Ánh  
GS.TS. Đào Văn Tường  
GS.TS. Hoàng Trọng Yêm  
Thạc sỹ. Phạm Thanh Huyền  
**Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội**

### TÓM TẮT

Zeolit là các aluminosilicat tinh thể có cấu tạo lỗ xốp đặc biệt, nên nó có những tính chất quý báu hơn hẳn cao lanh. Zeolit có khả năng hấp phụ tốt, dung lượng trao đổi ion lớn, bề mặt riêng cao. Vì vậy vấn đề nghiên cứu sự chuyển hoá cao lanh thành zeolit rất có ý nghĩa về lý thuyết cũng như thực tiễn.

Cao lanh là một trong các nguyên liệu đầu được sử dụng để tổng hợp zeolit. Quá trình được thực hiện qua giai đoạn tạo metacaolanh (ở nhiệt độ 700°C), tiêu hao nhiều năng lượng và độ chuyển hoá không cao. Hơn nữa chất lượng sản phẩm không tốt.

Trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành chuyển hoá cao lanh thành zeolit mà không cần nung, trong điều kiện thủy nhiệt ở 90 - 95°C, với sự có mặt của chất tạo phức và NaOH. Mức độ chuyển hoá thành zeolit đạt trên 90%. Dung lượng trao đổi ion, khả năng hấp phụ nước và benzen đã được xác định. Cấu trúc của các sản phẩm được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.

### ĐẶT VẤN ĐỀ

Cao lanh là một loại khoáng sét tự nhiên rất phổ biến ở Việt Nam, với thành phần hoá học chủ yếu gồm  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  và  $\text{H}_2\text{O}$ . Khoáng vật chính có mặt trong cao lanh là kaolinit với cấu trúc lớp 1:1, dạng diocta. Do bề mặt riêng thấp, khả năng trương nở kém và dung lượng trao đổi nhỏ, nên cao lanh hầu như ít được sử dụng làm chất hấp phụ hoặc trao đổi ion trong các quá trình công nghệ hoá học [1].

Bên cạnh đó, zeolit là các aluminosilicat tinh thể có cấu tạo lỗ xốp đặc biệt, nên nó có những tính chất quý báu hơn hẳn cao lanh. Zeolit có khả năng hấp phụ tốt, dung lượng trao đổi ion lớn, bề mặt riêng cao [2]. Vì vậy vấn đề nghiên cứu sự chuyển hoá cao lanh thành zeolit rất có ý nghĩa về lý thuyết cũng như thực tiễn.

Kể từ khi con người tổng hợp được zeolit từ các hoá chất tinh khiết, thì lượng zeolit trên thế giới không ngừng tăng lên. Bắt đầu từ vài trăm tấn vào cuối những năm 1950, tăng lên 60.000 tấn vào năm 1975, 460.000 tấn vào năm 1987 [3] và đạt 1,2 triệu tấn vào năm 1994. Lĩnh vực ứng dụng zeolit rất đa dạng, nhưng chủ yếu zeolit phục vụ cho ngành công nghiệp dầu khí, lọc - hoá dầu, bảo vệ môi trường, làm sạch nước, v.v...

Từ trước tới nay trên thế giới cũng như ở Việt Nam, muốn chuyển hoá cao lanh thành zeolit đều phải chuyển sang dạng meta cao lanh (ở nhiệt độ 700°C), tiêu hao nhiều năng lượng và độ chuyển hoá không cao [4,5], nên chất lượng zeolit thua kém zeolit tổng hợp từ muối nhôm, hydroxit nhôm và thủy tinh lỏng.

Trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành chuyển hoá cao lanh thành zeolit mà không cần nung, trong điều kiện thủy nhiệt ở 90 - 95°C, với sự có mặt của chất tạo phức và NaOH. Mức độ chuyển hoá thành zeolit đạt trên 90%.

## THỰC NGHIỆM

### 1. Xử lý nguyên liệu ban đầu

Nguyên liệu ban đầu được chọn lựa là khoáng cao lanh phía Bắc Việt Nam. Sau khi sơ chế, cao lanh có thành phần hoá học chủ yếu gồm:  $\text{SiO}_2 = 45,55\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 36,19\%$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,96\%$ ;  $\text{CaO} = 0,28\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 0,62\%$  và lượng mất khi nung =  $14,49\%$  theo trọng lượng.

Mẫu cao lanh sơ chế được xử lý với dung dịch HCl 4N trong điều kiện thủy nhiệt ở  $90 - 95^\circ\text{C}$ . Quá trình phản ứng kéo dài liên tục trong 6 giờ. Sau phản ứng, chất rắn được lọc rửa nhiều lần bằng nước cất cho đến khi hết ion Cl<sup>-</sup>. Mẫu được sấy trong 3 giờ ở nhiệt độ  $105^\circ\text{C}$ , sau đó nghiền tạo hạt có kích thước nhỏ hơn  $0,25\text{mm}$ . Ký hiệu mẫu là 2A.

### 2. Điều chế các mẫu xúc tác

Để chuyển hoá cấu trúc cao lanh, mẫu 2A được chia thành 7 phần nhỏ và 1 phần lớn với trọng lượng cao gấp 40 lần so với 7 phần kia. Cả 8 phần này được xử lý đồng thời với chất tạo phức (ký hiệu Co.) và NaOH. Tỷ lệ chất tạo phức và NaOH được giữ nguyên đối với cả 8 mẫu và được tính toán sao cho tỷ lệ mol  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,68$ . Các phản ứng được thực hiện trong điều kiện thủy nhiệt ở  $90 - 95^\circ\text{C}$ , có khuấy trộn liên tục. Thời gian phản ứng được thực hiện trong 6, 12, 18, 24, 30, 48, 72 và 86 giờ, tương ứng với các mẫu có ký hiệu 6A<sub>0</sub>, 6A<sub>1</sub>, 6A<sub>2</sub>, 6A<sub>3</sub>, 6A<sub>4</sub>, 6A<sub>5</sub>, 6A<sub>6</sub> và 6A<sub>7</sub>. Ở đây, mẫu 6A<sub>5</sub>\* là mẫu có trọng lượng lớn.

Quá trình kết tinh thủy nhiệt được duy trì ở pH = 11 - 13. Sau phản ứng, các mẫu được rửa sạch bằng nước cất rồi sấy khô trong 2 giờ ở  $105^\circ\text{C}$ . Các sản phẩm cuối cùng được hình thành sau khi nghiền tạo hạt có kích thước nhỏ hơn  $0,15\text{mm}$ .

### 3. Xác định các tính chất đặc trưng của xúc tác

Trước hết, mẫu cao lanh đã hoạt hoá axit (2A) và 8 sản phẩm thu được đem xác định dung lượng trao đổi ion trong dung dịch  $\text{BaCl}_2$  1N [6]. Các phản ứng trao đổi được thực hiện trong 1 giờ trên máy lắc cơ khí ở môi trường có pH = 6 và 9. Giá trị dung lượng trao đổi ion được tính bằng mili đương lượng gam ion  $\text{Ba}^{2+}$  trên 100 gam mẫu. Đồng thời, các mẫu trên được đưa đi hấp phụ nước và benzen trong 12 giờ ở trạng thái tĩnh, với nhiệt độ  $25^\circ\text{C}$  và áp suất  $760\text{mmHg}$ . Trước khi hấp phụ, các mẫu được sấy trong 5 giờ ở nhiệt độ  $120^\circ\text{C}$  và áp suất  $4\text{mmHg}$ .

Để góp phần khẳng định sự biến đổi cấu trúc của cao lanh, mẫu 2A và các sản phẩm được phân tích trên máy phát nhiễu xạ Ronghen theo phương pháp bột, hiệu SIEMENS D5005 của Cộng hoà Liên bang Đức tại Trung tâm Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Chế độ phân tích: ống phát tia Cu với bước sóng  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ; điện áp 40 KV; cường độ ống phóng 30 mA, nhiệt độ  $25^\circ\text{C}$ , góc quét  $2\theta = 3 - 70^\circ$ , v.v...

Để tính toán hiệu suất chuyển hoá thành zeolit thông qua cường độ pic đặc trưng của các tinh thể có mặt trên phổ nhiễu xạ Ronghen trong các sản phẩm thu được, chúng tôi đã so sánh với phổ đồ chuẩn của zeolit P1 có PDF mã số 39 - 0219 [7].

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

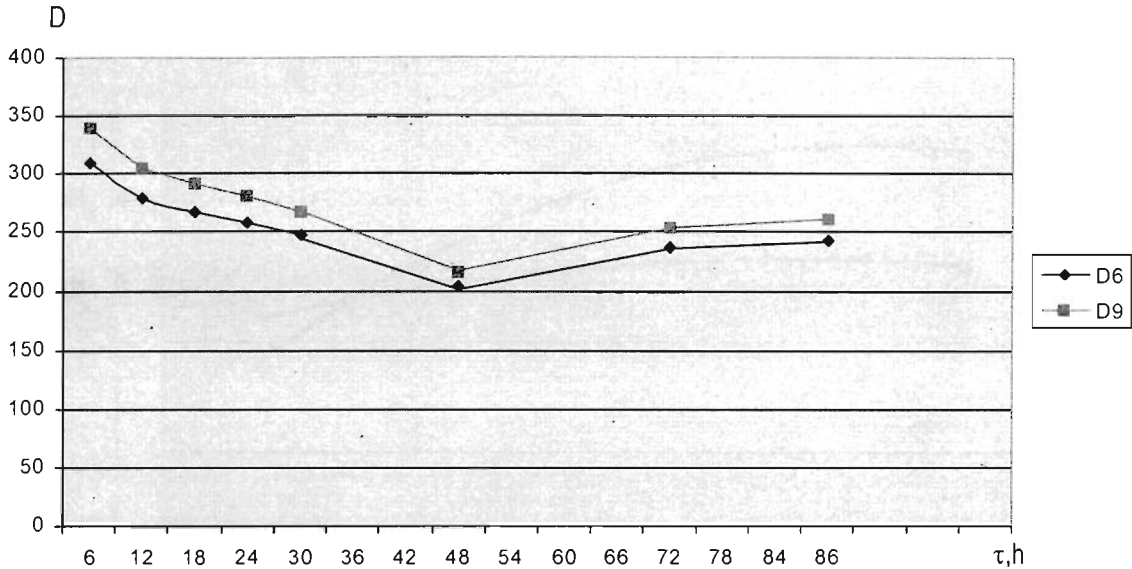
### 1. Dung lượng trao đổi của cao lanh và cao lanh đã biến tính

Kết quả xác định dung lượng trao đổi ion  $\text{Ba}^{2+}$  ở pH = 6 và 9 được trình bày trong Bảng 1 và Hình 1.

**Bảng 1:** Dung lượng trao đổi ion  $Ba^{2+}$  của các mẫu, mldl/100g

Mẫu	2A	6A <sub>0</sub>	6A <sub>1</sub>	6A <sub>2</sub>	6A <sub>3</sub>	6A <sub>4</sub>	6A <sub>5</sub> *	6A <sub>6</sub>	6A <sub>7</sub>
D6	15.66	309.56	279.51	267.57	258.28	247.10	203.51	236.38	242.61
D9	20.44	338.92	304.35	290.85	280.31	267.51	215.63	253.51	261.32

Ghi chú: Ký hiệu D6 và D9 là dung lượng trao đổi ở pH = 6 và 9.



**Hình 1:** Sự phụ thuộc giữa D và thời gian kết tinh  $\tau$  của xúc tác

Các số liệu về dung lượng trao đổi ion trong Bảng 1 cho thấy, giá trị D9 luôn luôn lớn hơn D6 đối với cao lanh (2A) và cao lanh đã biến tính chứng tỏ có sự phụ thuộc giữa D vào pH môi trường. Sự phụ thuộc này có thể là do ở pH = 9, cation trao đổi  $Ba^{2+}$  bị dehydrat hoá lớn hơn so với ở pH = 6 nên nó có kích thước nhỏ hơn và vì vậy nó có thể chui sâu hơn vào khoảng không gian trong cấu trúc của xúc tác để thực hiện phản ứng trao đổi. Do đó,  $D9 > D6$ . Loạt mẫu từ 6A<sub>0</sub> đến 6A<sub>7</sub> có giá trị D rất lớn so với mẫu 2A, nên chúng tôi cho rằng cấu trúc của cao lanh ban đầu có thể đã chuyển thành các zeolit.

Từ Hình 1 thấy rằng, khi kéo dài thời gian kết tinh (từ 6 giờ lên 86 giờ, ứng với các mẫu từ 6A<sub>0</sub> đến 6A<sub>7</sub>) thì D giảm dần và đạt cực tiểu tại mẫu 6A<sub>5</sub>\* ứng với thời gian 48 giờ. Điều này có lẽ là do mẫu 6A<sub>5</sub>\* có chứa nhiều zeolit với tỷ số Si/Al cao, nên nó có D nhỏ nhất. Giải thích trên hoàn toàn có cơ sở khi xem xét trên giản đồ nhiễu xạ Ronghen của chúng và hiệu suất chuyển hoá thành zeolit sẽ được trình bày ở mục 3 dưới đây.

## 2. Độ hấp phụ của cao lanh và cao lanh đã biến đổi cấu trúc

Kết quả xác định độ hấp phụ của các mẫu nêu trong Bảng 2 và Hình 2.

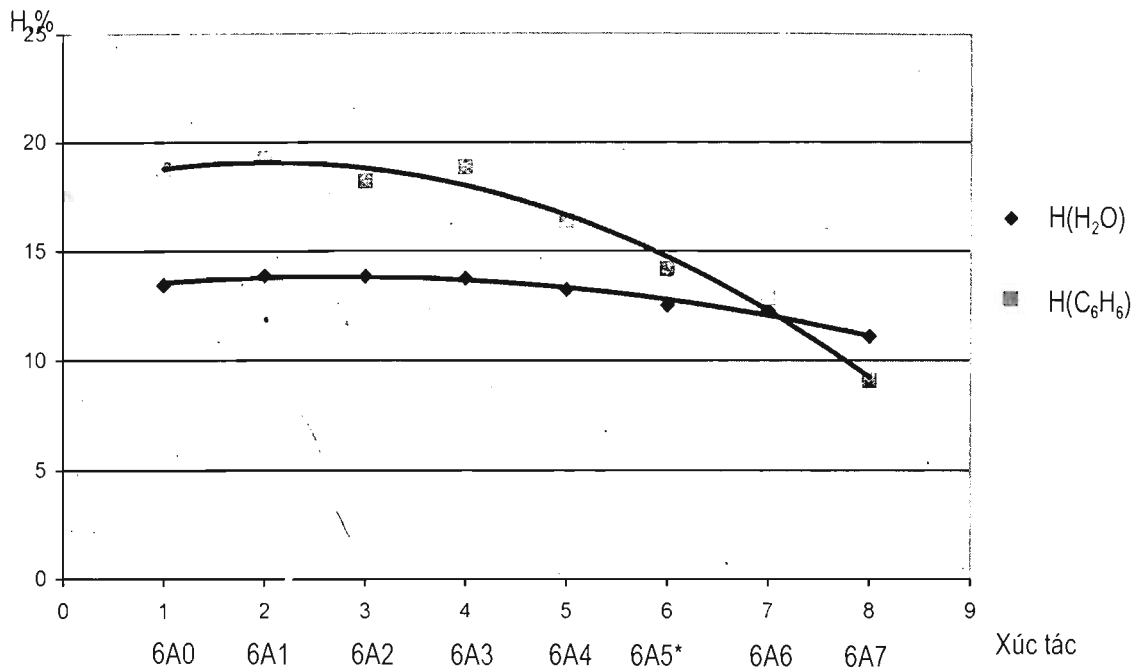
**Bảng 2:** Độ hấp phụ của các mẫu, %

Mẫu	2A	6A <sub>0</sub>	6A <sub>1</sub>	6A <sub>2</sub>	6A <sub>3</sub>	6A <sub>4</sub>	6A <sub>5</sub> *	6A <sub>6</sub>	6A <sub>7</sub>
$H_{H_2O}$	1.02	13.44	13.87	13.83	13.74	13.21	12.50	12.26	11.09
$H_{C_6H_6}$	2.98	18.75	19.27	18.20	18.85	16.36	14.16	12.84	9.07

Ghi chú: Ký hiệu  $H_{H_2O}$  và  $H_{C_6H_6}$  là độ hấp phụ nước và benzen ở 25°C, 760 mmHg, trạng thái tĩnh.

Các kết quả nêu trong Bảng 2 cho thấy rằng, khi cao lanh được xử lý đồng thời với chất tạo phức và kiểm thì độ hấp phụ nước và benzen đã tăng lên rõ rệt, như vậy là cấu trúc của cao lanh đã bị chuyển hoá.

Từ Hình 2 cho thấy, đi từ mẫu 6A<sub>1</sub> đến 6A<sub>7</sub> thì độ hấp phụ nước và benzen đều giảm dần. Đường cong hấp phụ benzen có độ dốc lớn chứng tỏ quá trình kéo dài thời gian kết tinh đã ưu tiên tạo ra zeolit có kích thước mao quản nhỏ hơn.



Hình 2: Sự phụ thuộc giữa H và các mẫu xúc tác

### 3. Sự biến đổi cấu trúc cao lanh khi xử lý với chất tạo phức và kiểm

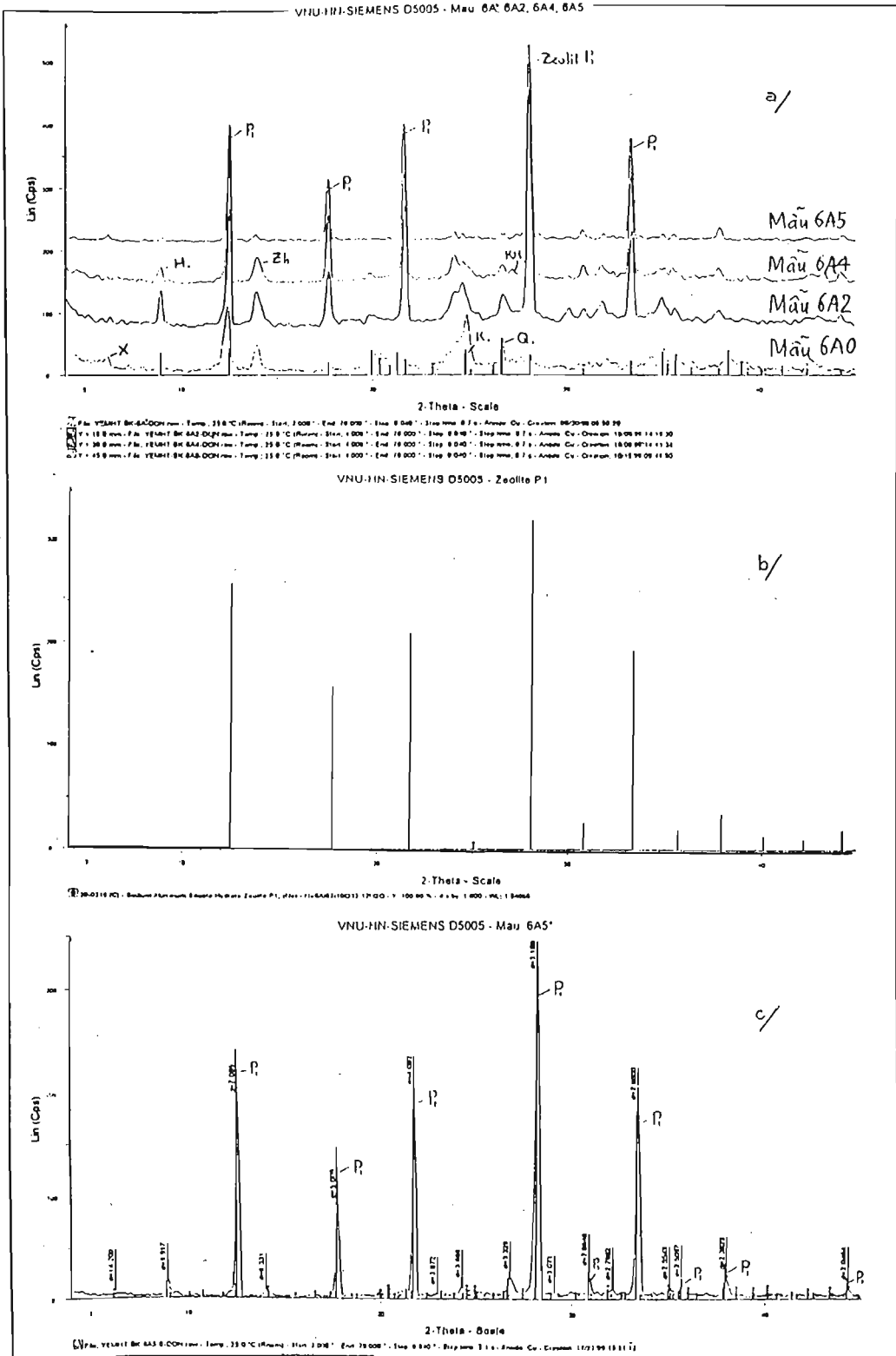
Chúng tôi đã tiến hành chụp phổ nhiễu xạ Rơnghen của các mẫu 2A, 6A<sub>0</sub>, 6A<sub>2</sub>, 6A<sub>4</sub>, 6A<sub>5</sub> (kết tinh 48 giờ, lượng nhỏ), 6A<sub>5</sub>\*, 6A<sub>6</sub> và 6A<sub>7</sub>.

Từ giản đồ nhiễu xạ mẫu 2A cho thấy các pic có cường độ mạnh đều là của kaolinit. Điều này nói lên rằng, cấu trúc của cao lanh không thay đổi khi hoạt hoá axit. Trên phổ nhiễu xạ mẫu 2A còn xuất hiện pic đặc trưng của halloysit và quartz, chứng tỏ trong cao lanh ngoài kaolinit chiếm thành phần chủ yếu còn có lẫn halloysit và quartz.

Ở các mẫu đã xử lý với (Co) và NaOH thì, ngoài sự có mặt của 3 tinh thể trong nguyên liệu với cường độ giảm mạnh, đã xuất hiện 4 tinh thể zeolit Zh, X, P1 và KH (Hình 3). Tỷ số SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> của các zeolit này tương ứng bằng 2,1; 2,5; 3,33 và 4.

Sở dĩ có sự chuyển hoá cấu trúc của cao lanh, theo chúng tôi, có thể là do chất tạo phức đã phá vỡ mạng bát diện, còn kiểm phá vỡ mạng tứ diện rồi kết tinh lại thành zeolit. Ở đây có thể có sự chuyển khối đưa Al<sup>3+</sup> (nhờ sự có mặt của chất tạo phức) đến thay thế đồng hình cho Si<sup>4+</sup> sau khi mạng bát diện bị phá vỡ.

Một điểm đáng chú ý là quá trình kết tinh hình thành zeolit khá dễ dàng, do đó chúng tôi cho rằng, chất tạo phức - ngoài tác dụng kể trên - có thể còn đóng vai trò như một chất xúc tiến tạo cấu trúc zeolit (vấn đề này cần được tiếp tục nghiên cứu để có thể đánh giá một cách thoả đáng về cơ chế của quá trình chuyển hoá cấu trúc cao lanh thành zeolit).



Hình 3. Nhiễu xạ Ronghen của các mẫu 6A<sub>0</sub>, 6A<sub>2</sub>, 6A<sub>4</sub> và 6A<sub>5</sub> (a); của zeolit P1 chuẩn có PDF mã 39 - 0219 (b) và mẫu 6A5\* (c)

Căn cứ vào sự chiếm giữ tất cả các đỉnh trên phổ đồ nhiễu xạ Rơnghen ứng với các tinh thể đã được máy SIEMENS D5005 xác định, cũng như tỷ lệ về cường độ pic đặc trưng của tinh thể có mặt trong mỗi mẫu, ta có thể xác định được hiệu suất chuyển hoá của chúng. Kết quả này được trình bày trong Bảng 3.

**Bảng 3:** Hiệu suất chuyển hoá thành zeolit, %

Mẫu	6A <sub>0</sub>	6A <sub>2</sub>	6A <sub>4</sub>	6A <sub>5</sub> *	6A <sub>6</sub>	6A <sub>7</sub>
Yz	51.57	72.67	81.89	91.40	90.78	80.30
Yp	14.57	54.44	64.12	83.28	81.58	65.63

Ghi chú: Ký hiệu Yz và Yp là hiệu suất chuyển hoá thành các zeolit Zh, X, P1, KH và zeolit P1.

Mẫu 6A<sub>5</sub>\* cho độ chuyển hoá cực đại chứng tỏ mẫu này đã đạt được sự tối ưu về hiệu suất chuyển cao lanh thành zeolit. Trong đó, zeolit P1 chiếm hàm lượng chủ yếu. Kết quả này hoàn toàn logic về mặt khoa học khi đánh giá các sản phẩm qua số liệu thực nghiệm về dung lượng trao đổi ion và hấp phụ đã trình bày ở trên.

## KẾT LUẬN

1. Lần đầu tiên trong điều kiện thuỷ nhiệt, từ cao lanh không nung đã điều chế được các zeolit Zh, X, P1, KH nhờ tác nhân chuyển hoá cấu trúc là chất tạo phức (Co) và NaOH.
2. Đã tìm được điều kiện tối ưu về nồng độ chất tạo phức, nồng độ kiềm, nhiệt độ phản ứng và thời gian kết tinh để tổng hợp các zeolit kể trên từ cao lanh Việt Nam. Hiệu suất chuyển hoá chung thành zeolit đạt trên 90%, trong đó zeolit P1 chiếm hơn 80%.
3. Đã xác định dung lượng trao đổi ion, hấp phụ nước và benzen ở trạng thái tinh. Đồng thời nghiên cứu cấu trúc của các sản phẩm thu được bằng tia Rơnghen. Các kết quả này góp phần xác định các mẫu đã điều chế là zeolit.
4. Đã thiết lập được quy trình ổn định để tổng hợp các zeolit kể trên. Các sản phẩm này có thể sử dụng làm chất hấp phụ trong các quá trình lọc - hoá dầu.

## LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn sự giúp đỡ của GS.TS. Nguyễn Châu, TS. Lê Văn Vũ - Trung tâm KHVL, Trường ĐHKHTN, ĐH Quốc gia Hà Nội trong quá trình thực hiện công trình này.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Grim R.E., *Clay mineralogy*, Mc Graw - Hill, New York, 1968.
2. Breck D.W., *Zeolite molecular sieves*, Willey, New York, 1974.
3. Roland E., Karge H.G. and J.Weitkamp, *Zeolites as catalysts, sorbents and detergent builders*, Stud. Surf.Sci.Catal., Vol. 46, p. 645, 1989.
4. Eastwood S.C. and A.B. Schwartz, *U.S. patent*, N<sup>o</sup>3406124, 1968.
5. Frilette V.J. and P.B. Weisz, *U.S. patent*, N<sup>o</sup>3508867, 1970.
6. Dewis J. and F.Freitas, *Physical and chemical methods of soil and water analysis*, FAO Soils Bulletin, Vol.10, p. 106, 1984.
7. Barlocher C. and W. Meier, *Kristalchem.*, Vol. 135, p. 339, 1972.