

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT HẤP PHỤ CỦA MORDENIT CÓ TỈ SỐ SI/Al CAO NHỜ BIẾN TÍNH BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT-HƠI NƯỚC VÀ XỬ LÝ AXIT

Đến Tòa soạn 3-4-2007

HỒ VĂN THÀNH¹, LÂM MẪU TÀI², VŨ ANH TUẤN³, NGUYỄN HỮU PHÚ³

¹Trường CĐSP Thừa-Thiên-Huế

²Trường THPT chuyên Quảng Bình

³Phòng Hóa lí-Bề mặt, Viện Hóa học, Viện KH&CN Việt Nam

SUMMARY

The dealumination of mordenite using steaming at different temperatures has been studied. The resulted samples were characterized by XRD, SEM, IR and adsorption techniques. Under steaming conditions, the mordenite was progressed with an extensive dealumination, however there is no significant loss of crystallinity as determined by XRD. It is found that a relatively short duration of steaming (i.e. 2 h) at 700°C can lead effectively to the dealumination of mordenite and the dealuminated mordenites have enhanced adsorbability for volatile organic compounds.

I - MỞ ĐẦU

Tách nhôm bằng nhiệt-hơi nước để tăng tỉ số Si/Al của zeolit là phương pháp phổ biến được áp dụng trong công nghiệp để tăng hoạt tính xúc tác và tính chất hấp phụ chọn lọc của zeolit [1, 2].

Mordenit (MOR) là một loại zeolit thường có tỉ số Si/Al không cao, công thức hóa học đặc trưng của MOR là $\text{Na}_8[\text{AlO}_2]_8(\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [3]. Để làm tăng tỉ số Si/Al trong MOR, người ta tiến hành quá trình tách nhôm bằng nhiệt hơi nước ở nhiệt độ cao (khoảng 500°C - 700°C). Quá trình này sẽ làm giảm hàm lượng Al trong ô mạng cơ sở và tăng hoạt tính hấp phụ các chất hữu cơ (hydrophobicity) [7].

Tuy nhiên, trong quá trình loại nhôm bằng nhiệt-hơi nước có thể làm phá vỡ một phần cấu trúc tinh thể của zeolit nếu điều kiện loại nhôm quá khắc nghiệt (nhiệt độ cao, áp suất hơi nước lớn, thời gian xử lí kéo dài), tạo ra một số dạng oxit nhôm, oxit silic, alumino silicat vô định

hình. Số lượng và dạng pha vô định hình tạo ra phụ thuộc nhiều vào tỉ lệ Si/Al của zeolit ban đầu, vào điều kiện khắc nghiệt của quá trình xử lí [4, 5].

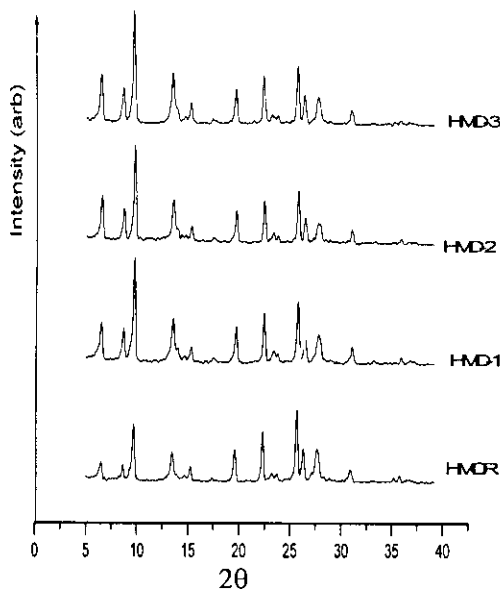
Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày kết quả tách nhôm bằng phương pháp xử lí nhiệt hơi nước từ mordenit ban đầu có tỉ số Si/Al = 5. Đặc trưng cấu trúc của các mordenit liên hệ chặt chẽ với khả năng hấp phụ các chất hữu cơ có độ phân cực khác nhau cũng sẽ được trình bày.

II - THỰC NGHIỆM

Na-Mordenit có tỉ số Si/Al = 5, được trao đổi với dung dịch NH_4NO_3 1M, 3 lần (tỉ lệ 2 g/100 ml dung dịch) quá trình trao đổi xảy ra ở 80°C và được khuấy liên tục trong 1 h. Sau 3 lần trao đổi ion NH_4^+ , Na-Mordenit được rửa sạch bằng nước cất và sấy khô ở 100°C, nung ở 500°C trong 4 h tạo thành H-Mordenit (ký hiệu là H-MOR). Biến tính bằng nhiệt hơi nước H-MOR bằng cách cho hơi nước từ bình tạo ẩm nhờ N_2

sục qua được dẫn vào reactor ở các nhiệt độ khác nhau: 500°C, 600°C và 700°C. Thời gian biến tính là 1 h cho một lần ở nhiệt độ trên. Sau mỗi lần biến tính, Al ngoài mạng trong H-MOR được rửa sạch bằng dung dịch HNO₃ 3 M, khuấy liên tục ở 80°C trong 1h; sau đó cho vào bình teflon để qua đêm ở 100°C trong tủ sấy, lọc và sấy khô sản phẩm để xử lý tiếp lần 2, 3... Các mẫu được ký hiệu HMD-1, HMD-2 và HMD-3 tương ứng với nhiệt độ biến tính 500, 600 và 700°C.

Các mẫu HMD sau khi tổng hợp và biến tính được đặc trưng bằng các kỹ thuật Ronghen XRD được ghi trên máy Philips X-Ray Diffractometer, sử dụng ống phát xạ tia X bằng đồng với bước sóng $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$, góc quét 2θ thay đổi từ $2-50^\circ$, tốc độ quét $0,015^\circ/\text{s}$; hồng ngoại IR được ghi theo kỹ thuật ép viên với KBr (1 mg mẫu/100 mg KBr) trên máy Impact. 410

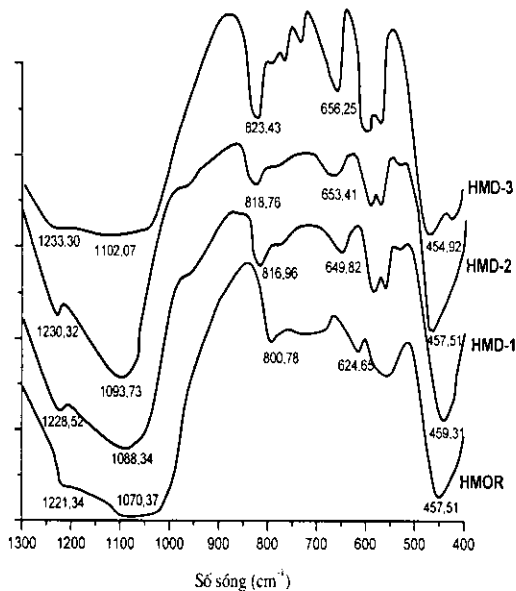


Hình 1: Giản đồ XRD của HMOR và các mẫu đã tách loại nhôm

Hình 1 trình bày XRD của các mẫu tách nhôm ở các nhiệt độ khác nhau. Có thể nhận thấy rằng hình dạng giản đồ tương tự nhau điều này chứng tỏ cấu trúc mordenit không bị biến dạng trong quá trình biến tính. Tuy nhiên, có một sự gia tăng cường độ phản xạ ở các góc

(Đức) trong vùng dao động tinh thể $400 - 1300 \text{ cm}^{-1}$; hiển vi điện tử quét SEM trên máy JSM 5300-Jeol-Nhật Bản. Thành phần các nguyên tố được xác định bằng phương pháp phân tích hóa học. Phương pháp hấp phụ và khử hấp phụ nitrogen ở -196°C được thực hiện trên máy tự động ChemBET-3000 (Mỹ) tại Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Để xác định diện tích bề mặt riêng (BET) và đánh giá đường phân bố kích thước mao quản phương pháp tiêu chuẩn (BJH) được sử dụng. Thể tích lỗ xốp toàn bộ, V_{total} được lấy từ nhánh khử hấp phụ đẳng nhiệt ở áp suất tương đối $P/P_o = 0,99$ giả thiết toàn bộ lỗ xốp được lấp đầy nitơ. Thể tích vi mao quản V_{mic} được xác định bằng phương pháp t-plot. Thể tích mao quản trung bình, V_{mes} được tính từ biểu thức $V_{mes} = V_{total} - V_{mic}$

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 2: Phổ IR của HMOR và các mẫu đã tách loại nhôm

6,56; 8,72; 9,77° của mẫu đã biến tính HMD-1, HMD-2, và HMD-3 so với mẫu chưa biến tính H-MOR. Sự gia tăng cường độ phản xạ này có thể gây ra do sự phát triển các mặt mạng có khoảng cách $d_{spacing}$ lớn. Khi nhiệt độ biến tính bằng hơi nước càng cao, phản xạ XRD cũng

dịch chuyển về góc 2 θ lớn hơn, khoảng cách không gian d_{spacing} nhỏ hơn và các tham số tế bào mạng nhỏ hơn do kết quả tách nhôm tăng. Quá trình tách nhôm bằng nhiệt hơi nước phụ thuộc vào nhiệt độ biến tính như kết quả phân tích nguyên tố ở bảng 1.

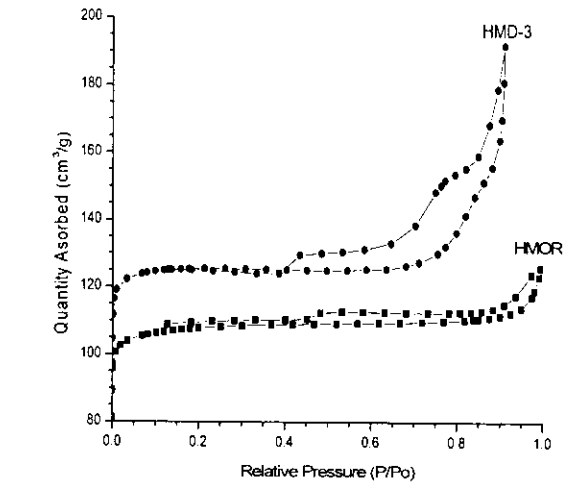
Bảng 1: Tỷ số Si/Al của H-MOR và các mẫu mordenit sau khi tách nhôm

Mẫu	Nhiệt độ biến tính, °C	Thời gian, h	Tỷ số Si/Al
H-MOR			5,00
HMD-1	500	3	15,3
HMD-2	600	3	24,7
HMD-3	700	2	26,1

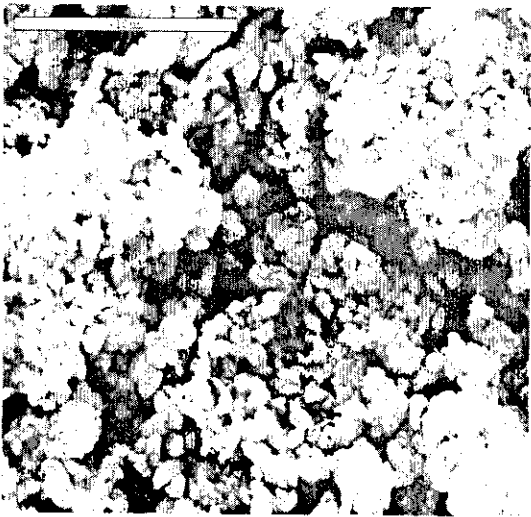
Khi nhiệt độ biến tính tăng thì tỷ số Si/Al tăng, tại 500°C, tỷ số Si/Al tăng đáng kể từ 5 đến 15,3. Tuy nhiên trong khoảng nhiệt độ biến tính từ 600 - 700°C, mức độ tách nhôm tăng chậm, điều này phù hợp với kết quả XRD, phổ của HMD-2 và HMD-3 gần như không thay đổi. Quá trình biến tính mordenit bằng cách tách

một lượng lớn nhôm mà không ảnh hưởng đến sự phá vỡ cấu trúc mordenit có thể khẳng định thêm bằng phổ IR. Hình 2 trình bày phổ IR được ghi trong vùng dao động tinh thể có số sóng từ 400 - 1300 cm^{-1} . Trên phổ IR của các mẫu HMD-1, HMD-2, HMD-3 đều xuất hiện các dao động đặc trưng của MOR (1221,34 - 1228,52 - 1230,32 - 1233,30 cm^{-1} , 624,65 - 649,82 - 653,41 - 656,25 cm^{-1} , 577,93 - 581,71 - 590,51 - 593,34 cm^{-1}) [1, 6] và có sự dịch chuyển tần số dao động ở các vùng đặc trưng tinh thể mordenit đến các giá trị cao hơn khi tách nhôm ở nhiệt độ cao hơn. Sự dịch chuyển về phía số sóng cao hơn đồng nghĩa với độ dài liên kết T-O giảm dần (T: Al hoặc Si) khi nhiệt độ biến tính càng cao, vì khi nhiệt độ biến tính bằng hơi nước càng cao thì mức độ tách nhôm càng lớn, mật độ liên kết Si-O lớn hơn mật độ liên kết Al-O (độ dài liên kết Si-O < độ dài liên kết Al-O).

Sự thay đổi tính chất xốp của mordenit sau khi biến tính bằng nhiệt hơi nước thể hiện rõ hơn bằng nghiên cứu hấp phụ và khử hấp phụ nitrogen của nó. Hình 3 trình bày giản đồ hấp phụ và khử hấp phụ đẳng nhiệt của H-MOR và HMD-3.



Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ của HMD-2, HMD-3



Hình 4: Ảnh SEM của HMD-3

Đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ của H-MOR thuộc kiểu I. Tuy nhiên, đẳng nhiệt hấp

phụ và khử hấp phụ của HMD-3 biểu thị kiểu IV với đường trễ gần 0,4 chỉ ra sự tạo thành mao

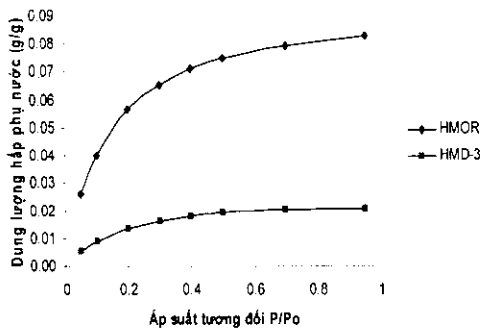
quản trung bình sau khi tách nhôm [8]. Tính chất bề mặt của H-MOR và HMD-3 trình bày ở bảng 2. Sau khi tách Al diện tích bề mặt tăng từ 467,3 m²/g đối với mẫu chưa tách nhôm đến 549,0 m²/g đối với HMD-3. Thể tích vì mao quản hầu như không thay đổi nhưng thể tích

mao quản trung bình cũng như kích thước trung bình của mao quản trung bình tăng lên đáng kể. Kết quả trên chứng tỏ rằng khi biến tính mordenit bằng nhiệt hơi nước ngoài việc tăng tỉ số Si/Al, diện tích bề mặt BET còn có tác dụng nở rộng mao quản.

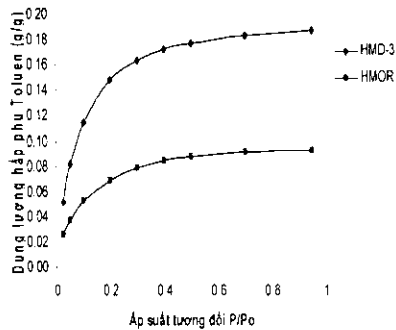
Bảng 2: Tính chất bề mặt của H-MOR và HMD-3

	S_{BET} , $m^2 \cdot g^{-1}$	S_{mes} , $m^2 \cdot g^{-1}$	S_{mic} , $m^2 \cdot g^{-1}$	V_{total} , $cm^3 \cdot g^{-1}$	V_{mic} , $cm^3 \cdot g^{-1}$	V_{mes} , $cm^3 \cdot g^{-1}$	d_{mes} , Å
H-MOR	467,3	4,0	463,7	0,191	0,166	0,025	79
HMD-3	549,0	5,0	544,0	0,296	0,165	0,131	93

Hình 4 trình bày ảnh SEM của HMD-3. SEM ở độ phân giải cao quan sát các bó này bao gồm những sợi kích thước cỡ vài nano. Cấu trúc xốp như thể giải thích cho diện tích bề mặt lớn của HMD-3.



Hình 5: Dung lượng hấp phụ nước của HMOR và HMD-3



Hình 6: Dung lượng hấp phụ toluen của HMOR và HMD-3

Hình 5 thể hiện dung lượng hấp phụ nước theo áp suất tương đối (P/P_0) của H-MOR và HMD-3. Nhận thấy rằng H-MOR có dung lượng hấp phụ nước tương đối lớn, trong khi đó thì mẫu HMD-3 có dung lượng hấp phụ nước rất thấp. Điều này phù hợp với kết quả tỉ số Si/Al của HMD-3 cao hơn nhiều so với H-MOR. Tỉ số Si/Al càng cao bề mặt càng ít nhóm OH, nên càng có khuynh hướng ưa hữu cơ. Hình 6 trình bày kết quả hấp phụ của H-MOR và HMD-3 đối với toluen. Nhận thấy rằng HMD-3 có dung lượng hấp phụ cao đối với dung môi ít phân cực như toluen ($\epsilon = 2,4$), kết quả này phù hợp với trật tự độ phân cực toluen ($\epsilon = 2,4$) < nước ($\epsilon =$

80,1). Quá trình hấp phụ là sự tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ và xảy ra trên bề mặt phân cách giữa hai pha. Bề mặt càng phân cực thì có khuynh hướng hấp phụ tốt các chất phân cực và ngược lại. Đồng thời kích thước mao quản cũng ảnh hưởng 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. Vật liệu HMD-3 có diện tích bề mặt lớn hơn, có đường kính mao quản nở rộng hơn, bề mặt ít bị phân cực nên có dung lượng hấp phụ các chất hữu cơ ít bị phân cực nhiều hơn.

IV - KẾT LUẬN

Biến tính mordenit bằng phương pháp nhiệt hơi nước để tăng tỉ số Si/Al thu được vật liệu rây phân tử ưa hữu cơ đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy tách nhôm bằng hơi nước ở nhiệt độ 700°C trong thời gian ngắn (2 giờ) cho phép thu được mordenit có tỉ số Si/Al lên đến 26 mà vẫn giữ nguyên cấu trúc mordenit. Mordenit sau khi biến tính bằng phương pháp nhiệt hơi nước có khả năng hấp phụ tốt các chất hữu cơ dễ bay hơi gây ô nhiễm môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Zuy Maria Magriotis Noronha, José Luiz Fontes Monteiro, Patrick Gélin. Microporous and Mesoporous Materials, 23, 331 (1998).
2. H. K. Beyer. I. M. Beleneyakaja, I. W. Mishin, G. Borbely, in: P. A. Jacobs, N. I. Jaeger, P. Jiru, V. B. Kazansky, G. Scherzer-Eklo. Structure and Reactivity of Modified Zeolite, Elsevier, Amsterdam, P. 133 (1984).
3. D. W. Breck. Zeolite Molecular Sieves. John Wiley and Sons, New York (1974).
4. Nguyễn Hữu Phú. Crackinh xúc tác, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2005).
5. V. R. Chumbhale, A. J. Chandwadkar and B. S. Rao. Zeolites, 12, 65 (1992).
6. A. B. Jule. Zeolite Chemistry and Catalysis. Mir. Moscow (1980)
7. Nguyễn Việt Sơn, Nguyễn Hữu Phú. T. 38, số 1, Tr. 39 - 42 (2000).
8. Nguyễn Hữu Phú. Hấp phụ và xúc tác trên bề mặt vật liệu vô cơ mao quản, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (1998).