

7. **Hồ Văn Thành**, Vũ Anh Tuấn, Nguyễn Hữu Phú (2009), “Khả năng hấp phụ *m*-xylen trong pha hơi trên vật liệu mao quản trung bình trật tự được tổng hợp với nguồn silic từ vỏ trấu”, *Tạp chí hoá học*, T.47, Số 4A, tr.626-629.
8. **Hồ Văn Thành**, Vũ Anh Tuấn, Nguyễn Hữu Phú (2009), “Nghiên cứu động học hấp phụ phenol trên vật liệu SBA-15 tổng hợp từ nguồn silic vỏ trấu”, *Tạp chí hoá học*, T.47, Số 4A, tr.630-635.
9. **Hồ Văn Thành**, Vũ Anh Tuấn, Nguyễn Hữu Phú (2009), “Khả năng hấp phụ phenol trong nước trên vật liệu mordenit tách nhôm bằng hơi nước và xử lý axit”, *Tạp chí hoá học*, T.47, Số 4A, tr.636-641.

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

VIỆN HÓA HỌC

HỒ VĂN THÀNH

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ỨNG DỤNG
VẬT LIỆU RÂY PHÂN TỬ ĐỂ HẤP PHỤ
CHẤT HỮU CƠ ĐỘC HẠI**

Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý
Mã số: 62.44.31.01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HÀ NỘI-2010

Công trình được hoàn thành tại:

Viện Hóa học – Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

1. **GS-TS Nguyễn Hữu Phú**
2. **PGS-TS Vũ Anh Tuấn**

Phản biện 1: GS-TS. Ngô Duy Cường

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên,
Đại học Quốc gia Hà Nội.

Phản biện 2: PGS-TS. Đỗ Ngọc Liên

Viện Công nghệ Xạ hiếm

Phản biện 3: PGS-TS. Trần Thành Huế

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án Tiến sĩ cấp Nhà nước, họp tại Viện Hóa học vào hồi 9 giờ 00 ngày 06 tháng 01 năm 2010.

Có thể tìm luận án tại Thư viện Quốc gia, Thư viện Viện Hóa học và Thư viện trường Cao đẳng sư phạm Thừa Thiên Huế.

CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

1. **Hồ Văn Thành**, Lâm Mẫu Tài, Vũ Anh Tuấn, Nguyễn Hữu Phú (2007), “Nghiên cứu tính chất hấp phụ của mordenit có tỉ số Si/Al cao nhờ biến tính bằng phương pháp nhiệt-hoại nước và xử lý axit”, *Tạp chí hoá học*, T.45, Số 4, tr.473-477.
2. **Hồ Văn Thành**, Võ Thị Thanh Châu, Vũ Anh Tuấn, Nguyễn Hữu Phú (2007), “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu mao quản trung bình trật tự MCM-41 từ vỏ trấu để hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ”, *Tạp chí hoá học*, T.45, Số 6A, tr.71-75.
3. **Hồ Văn Thành**, Vũ Anh Tuấn, Nguyễn Hữu Phú (2007), “Nghiên cứu động học hấp phụ phenol trong pha lỏng trên vật liệu Si-MCM-41 tổng hợp từ vỏ trấu”, *Tạp chí hoá học*, T.45, Số 6A, tr.76-82.
4. **Hồ Văn Thành**, Đinh Cao Thắng, Vũ Anh Tuấn (2007), “Tổng hợp và đặc trưng vật liệu mao quản trung bình sử dụng nguồn silic từ trấu”, *Tạp chí Khoa học và công nghệ*, T.45, Số 3A, tr.83-87.
5. **Hồ Văn Thành**, Vũ Anh Tuấn, Nguyễn Hữu Phú (2007), *Phân tích so sánh các tính chất cấu trúc của SBA-15 điều chế từ vỏ trấu và tetraethylortosilicat*, Tuyển tập báo cáo khoa học Hội nghị xúc tác và hấp phụ toàn quốc lần thứ IV, Thành phố Hồ Chí Minh, tr.289-294.
6. Thang C. Dinh, Yen Hoang, **Thanh V. Ho**, Phuong T. Dang, Nam H.T. Le, Hoa K.T. Tran, Hoa V. Nguyen, Tuan A. Vu and Phu H. Nguyen (2007), “Novel hydrophobic mesostructured materials: synthesis and application for VOCs removal” *Studies in Surface Science and Catalysis*, Volume 165, 2007, Pages 837-840.

4. Kết quả nghiên cứu nhiệt động học, động học một số chất hữu cơ trên các vật liệu mao quản trung bình trật tự (VLMQTBTT) chứng tỏ rằng, các vật liệu đó có khả năng hấp phụ tốt các chất hữu cơ phân cực yếu (phenol, *m*-xylen...) với dung lượng hấp phụ (DLHP) khá lớn (DLHP_{phenol} ~ 100 mg/g; DLHP_{*m*-xylen} ~ 600 mg/g) và tốc độ hấp phụ khá nhanh (~ 5 mg.g⁻¹.ph⁻¹). Hầu hết các đẳng nhiệt hấp phụ của các VLMQTBTT đều tuân theo đẳng nhiệt Langmuir, chứng tỏ bề mặt vật liệu khá đồng nhất (hình học và năng lượng) và các tâm hấp phụ là phân cực yếu và phân bố cách xa nhau.

Kết quả tính toán cho thấy quá trình hấp phụ phenol trong pha lỏng trên các VLMQTBTT đều tuân theo phương trình động học bậc hai biểu kiến. Tốc độ hấp phụ (*h*) tăng theo sự tăng nồng độ phenol và nhiệt độ hấp phụ, năng lượng hoạt hoá đối với quá trình hấp phụ phenol trên VLMQTBTT như RH-MCM-41 và RH-SBA-15 > 10 kcal/mol tương ứng với năng lượng của quá trình hấp phụ hoá học.

5. Đã thành công trong việc tinh thể hóa thành tường mao quản vật liệu MCM-41 và SBA-15 bằng silicalit-1. Biến tính bề mặt VLMQTBTT bằng cách “phủ” một lớp silicalit-1 lên thành tường mao quản, có thể cải thiện tính ưa hữu cơ của vật liệu và độ bền hoàn nguyên hấp phụ, đồng thời còn tạo ra các hệ vi mao quản giúp tăng cường khả năng hấp phụ trong khoảng áp suất tương đối P/P_0 thấp. Kết quả này nói lên triển vọng ứng dụng thực tế trong kỹ thuật hấp phụ và xử lý môi trường của VLMQTBTT đối với một số chất ô nhiễm hữu cơ.

KIẾN NGHỊ

Vật liệu mới MCM-41, SBA-15 và SBA-16 tổng hợp với nguồn silic từ vỏ trấu mở ra triển vọng ứng dụng trong xử lý môi trường. Luận án đã xác định các tham số cơ bản (tốc độ hấp phụ, hằng số tốc độ, các tham số đẳng nhiệt hấp phụ, độ bền của vật liệu theo nhiệt độ, thời gian...) và chứng tỏ rằng: các vật liệu nói trên rất có triển vọng ứng dụng vào thực tế công nghệ. Tuy nhiên, để hiện thực hóa các ý tưởng của luận án, đề nghị triển khai một số nghiên cứu ở dạng thí điểm nhằm khẳng định cách chắc chắn sự ứng dụng thành công các kết quả nói trên.

ĐẶT VẤN ĐỀ

1. Lý do chọn đề tài

Ô nhiễm môi trường hiện nay rất trầm trọng, xử lý ô nhiễm môi trường là vấn đề cấp bách của tất cả các nước trên thế giới. Như đã biết, để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ (trong môi trường nước hoặc khí), từ trước đến nay, người ta thường sử dụng phương pháp hấp phụ bằng than hoạt tính (THT). THT là vật liệu hấp phụ hiệu quả nhiều chất hữu cơ. Bởi vì, nó có bề mặt riêng lớn (hàng trăm đến hàng nghìn m²/g), có thể tích mao quản lớn (0,5~1,0 cm³/g), là vật liệu đa cấp mao quản, gồm mao quản nhỏ (đường kính $d < 2$ nm), mao quản trung bình ($2 < d < 50$ nm) và mao quản lớn ($d > 50$ nm); đặc biệt, bề mặt THT có nhiều nhóm chức hấp phụ “ưa dầu” (hydrophobic). Tuy nhiên, THT là vật liệu đắt nhất trong các vật liệu hấp phụ tự nhiên; mặt khác, khi hoàn nguyên bằng các phương pháp nhiệt, nhiệt-hơi nước, dung môi, vv... thì cấu trúc khung mạng của THT thường dễ bị phá vỡ, dẫn đến sự suy giảm nhanh chóng dung lượng hấp phụ, hay nói một cách khác, khả năng hoàn nguyên THT không cao. Do đó, giá thành xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ bằng THT vẫn là vấn đề hạn chế nhất trong việc sử dụng rộng rãi THT để xử lý môi trường.

Để khắc phục nhược điểm đó, một trong các hướng giải quyết là: Nghiên cứu sử dụng các vật liệu vô cơ mao quản có cấu trúc tinh thể (zeolit) hoặc “giả” tinh thể (MCM-41, SBA-15, SBA-16, vv...) để hấp phụ các hợp chất hữu cơ, nhằm tận dụng tính chất bền nhiệt (nhờ bản chất vô cơ và tinh thể) và hệ mao quản phát triển của chúng. Vì các vật liệu này có ưu điểm là bền nhiệt hơn than hoạt tính, khả năng hấp phụ chọn lọc hữu cơ cao, dễ hoàn nguyên tái sử dụng.

2. Mục đích và nhiệm vụ nghiên cứu

1) Biến tính bề mặt hydrophilic của zeolit mordenit và của vật liệu mao quản trung bình trật tự (VLMQTBTT) thành hydrophobic hoặc kém hydrophilic hơn.

2) Điều chỉnh hệ mao quản đơn cấp thành đa cấp mao quản hoặc có hệ mao quản thích hợp.

3) Nghiên cứu khả năng hấp phụ (đặc trưng nhiệt động học) và tốc độ hấp phụ (động học) các chất hữu cơ (đại diện, mô hình) trên các vật liệu hấp phụ khác nhau.

3. Những đóng góp mới của luận án

Nghiên cứu chế tạo và biến tính vật liệu mordenit từ ura nước thành ura hữu cơ hơn bằng phương pháp kết hợp giữa xử lý hơi nước ở nhiệt độ cao và xử lý axit.

Nghiên cứu tinh thể hoá thành tương vật liệu MCM-41 và SBA-15, vật liệu từ bản chất vô định hình thành vật liệu có thành phần tinh thể.

Lần đầu tiên ở Việt Nam, đã thành công trong việc nghiên cứu tổng hợp vật liệu MQTBTT chứa silic với các cấu trúc khác nhau MCM-41, SBA-15 và SBA-16 đi từ nguồn phế thải nông nghiệp (vỏ trấu) thay thế nguồn silic đắt tiền TEOS.

Nghiên cứu khả năng hấp phụ chất hữu cơ độc hại trong pha hơi và động học hấp phụ phenol trong pha lỏng trên vật liệu mới MCM-41, SBA-15 và SBA-16 với nguồn silic từ vỏ trấu.

4. Bố cục của luận án

Nội dung luận án gồm 146 trang, 47 bảng, 92 hình, 70 tài liệu tham khảo. Bố cục của luận án như sau:

Đặt vấn đề: 3 trang

Chương 1. Tổng quan tài liệu: 34 trang

Chương 2. Nội dung, phương pháp nghiên cứu và thực nghiệm: 24 trang

Chương 3. Kết quả và thảo luận: 86 trang

Kết luận và kiến nghị. 02 trang

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Vật liệu mao quản nhỏ (vi mao quản)-zeolit

1.1.1. Khái niệm và phân loại zeolit

Công thức hóa học tổng quát của zeolit được biểu diễn như sau:
 $Me_{x/n}[(AlO_2)_x.(SiO_2)_y].zH_2O$

Trong đó: Me là cation có hóa trị n (là cation bù trừ điện tích khung); $\frac{y}{x}$ là tỉ số mol $\frac{Si}{Al}$, tỉ số này thay đổi theo từng loại zeolit, chúng xác định thành phần và cấu trúc của từng loại zeolit; z là số phân tử H₂O hydrat hoá kết tinh trong zeolit. Kí hiệu trong ngoặc vuông [...] là thành phần hoá học của một ô mạng cơ sở.

1.1.2. Cấu trúc zeolit

Zeolit có cấu trúc không gian 3 chiều, được hình thành từ các đơn vị sơ cấp là các tứ diện TO₄ (T là nguyên tử Si hoặc Al). Một tứ diện TO₄ bao gồm 4 ion O²⁻ bao quanh một cation T và mỗi tứ diện

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Đã thành công trong việc tổng hợp vật liệu zeolit (aluminosilicat tinh thể, mao quản nhỏ) dạng mordenit có tỉ số SiO₂/Al₂O₃ ~ 10 (Si/Al ~ 5) với độ tinh thể cao, không dùng templat đi từ nguyên liệu trong nước. Bằng phương pháp tách nhôm (dealumination) kết hợp giữa xử lý hơi nước ở nhiệt độ cao và xử lý axit, tỉ số SiO₂/Al₂O₃ đã tăng từ 10 đến 52,2, đặc biệt, cấu trúc mao quản của mordenit được cải thiện rõ rệt, xét về phương diện độ rộng mao quản cũng như về trật tự và hình dạng mao quản (hình khe → hình trụ).

2. Sau khi tách nhôm, tính chất bề mặt của mordenit đã thay đổi từ ura nước trở nên ura hữu cơ hơn, hấp phụ tốt các chất hữu cơ phân cực yếu (phenol, *m*-xylen, toluen, etanol, vv... trong pha khí và pha lỏng, đặc biệt, dung lượng hấp phụ của vật liệu khá lớn và ít thay đổi sau nhiều lần hoàn nguyên.

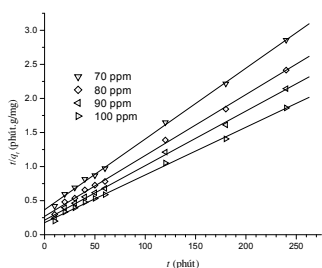
Đây là một kết quả rất có ý nghĩa ứng dụng thực tế hấp phụ chất hữu cơ, vì mordenit không đắt, dễ tổng hợp, kỹ thuật tách nhôm bằng nhiệt-hơi nước kết hợp với xử lý axit đơn giản, không gây ô nhiễm môi trường.

3. Đã thành công trong việc tổng hợp vật liệu ura hữu cơ có mao quản kích thước nano chứa silic với các cấu trúc khác nhau MCM-41, SBA-15 và SBA-16 đi từ nguồn silic của vỏ trấu thay thế nguồn silic đắt tiền TEOS. Các phương pháp kỹ thuật đặc trưng vật lý, hóa lý tin cậy như XRD, IR, BET, TEM và TG-DSC đã khẳng định rằng, cấu trúc vật liệu (sắp xếp mao quản, diện tích bề mặt, đường kính mao quản,...) không khác gì so với các tài liệu đã công bố. Chứng tỏ rằng, xuất phát từ SiO₂ thực vật, không những giải quyết được nguồn nguyên liệu sẵn có mà còn thể hiện khả năng thuận lợi và tin cậy trong tổng hợp vật liệu mao quản trung bình trật tự nhờ SiO₂ của vỏ trấu địa phương.

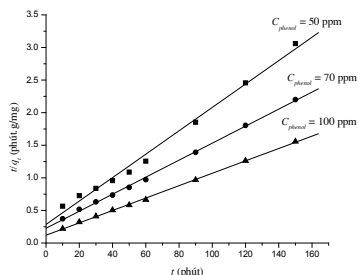
Việc sử dụng vỏ trấu làm nguồn silic không những hạ giá thành vật liệu mà điều quan trọng là tạo ra vật liệu có độ xốp cao hơn so với dùng TEOS (thành tương mỏng hơn, mao quản lớn hơn, diện tích bề mặt lớn hơn). Đặc biệt, khi dùng nguồn silic từ vỏ trấu, các silan hữu cơ và các chất hữu cơ khác chứa trong vỏ trấu đã tạo ra những hệ mao quản với kích thước khác nhau đã làm tăng khả năng hấp phụ chất hữu cơ trong xử lý môi trường.

3.6.2.2. Nghiên cứu động học hấp phụ phenol trên vật liệu MQTBTT

Đã nghiên cứu mô hình động học hấp phụ bậc nhất và bậc hai biểu kiến hấp phụ phenol trên vật liệu MQTBTT. Hình 3.62 và Hình 3.68 là đồ thị động học hấp phụ bậc 2 biểu kiến hấp phụ phenol trên RH-SBA-15 và RH-SBA-16. Bảng 3.37 trình bày các tham số của phương trình động học bậc 2 biểu kiến hấp phụ phenol trên RH-SBA-16.



Hình 3.62. Đồ thị động học hấp phụ bậc 2 biểu kiến hấp phụ phenol trên vật liệu RH-SBA-15



Hình 3.68. Đồ thị động học hấp phụ bậc 2 biểu kiến hấp phụ phenol trên vật liệu RH-SBA-16

Bảng 3.374. Một số tham số của phương trình động học bậc hai biểu kiến, hấp phụ phenol trên RH-SBA-16

C_{phenol} (ppm)	R^2	k_2 (g/mg.min)	$q_{e, cal}$ (mg/g)	$q_{e, exp}$ (mg/g)	h (mg/g.min)
50	0.9917	$1,13.10^{-3}$	55,71	49,03	3,51
70	0.9987	$7,5.10^{-4}$	76,57	68,17	4,42
100	0.9992	$7,6.10^{-4}$	105,15	96,34	8,41

$q_{e, cal}$: giá trị dung lượng hấp phụ tính toán theo phương trình động học

$q_{e, exp}$: giá trị dung lượng hấp phụ theo thực nghiệm

h : tốc độ hấp phụ

Khi tính toán các số liệu từ phương trình bậc nhất biểu kiến chúng tôi nhận được các giá trị R^2_1 (hệ số tin cậy) thấp ($R^2_1 < 0,97$). Trong khi đó với phương trình bậc hai biểu kiến thì giá trị này khá lớn ($R^2_2 \sim 1$). Từ các kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ phenol trên vật liệu MQTBTT tuân theo mô hình động học bậc hai biểu kiến tốt hơn là theo mô hình bậc nhất biểu kiến.

được liên kết với 4 tứ diện bên cạnh bằng cách ghép các nguyên tử oxy ở đỉnh.

Công thức hoá học điển hình của zeolit mordenit có dạng như sau: $Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}].24H_2O$.

1.1.3. Tổng hợp zeolit Mordenit

Quá trình tổng hợp Mordenit phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Đó là bản chất nguồn silic và nhôm, thành phần mol của gel (các tỉ số SiO_2/Al_2O_3 , kim loại kiềm/ SiO_2 , templat/ SiO_2 , H_2O/SiO_2 , $H_2O/kim\ loai\ kiềm$), bản chất và hàm lượng chất xúc tiến thêm vào (mầm, templat), pH của hệ, nhiệt độ và thời gian kết tinh. Ngoài ra, một số yếu tố ảnh hưởng khác cần phải kể đến là thời gian làm già, sự khuấy trộn lúc tạo gel, thứ tự pha trộn nguyên liệu,...

1.1.4. Tách nhôm bằng phương pháp nhiệt hơi nước và xử lý axit

Quá trình tách nhôm bằng nhiệt-hơi nước và xử lý axit có thể được theo dõi bằng kỹ thuật IR và nhiễu xạ tia X (XRD), vì các pic XRD sẽ chuyển dịch về phía 2θ cao hơn khi khoảng cách ô mạng nhỏ hơn.

1.2. Vật liệu mao quản trung bình trật tự (MQTBTT)

1.2.1. Cơ chế hình thành vật liệu MQTBTT

Hiện nay có rất nhiều cơ chế được đưa ra để giải thích quá trình hình thành vật liệu MQTB. Các cơ chế này đều có một đặc điểm chung là có sự tương tác của các chất ĐHCT với các tiền chất vô cơ trong dung dịch.

1.2.2. Chất định hướng cấu trúc (ĐHCT)

Chất ĐHCT có vai trò quan trọng trong việc hình thành vật liệu MQTBTT, chúng có khả năng tổ chức mạng lưới thông qua việc lấp đầy các lỗ xốp và làm cân bằng điện tích.

1.2.3. Tổng hợp vật liệu MQTBTT MCM-41, SBA-15 và SBA-16

Quá trình tổng hợp SBA-15, SBA-16, MCM-41 phụ thuộc vào thành phần mol giữa các chất ĐHCT và nguồn silic, pH, nước cũng như ảnh hưởng của nhiệt độ, thời gian trong quá trình kết tinh vật liệu. Nguồn silic dùng để tổng hợp vật liệu MQTBTT thông dụng là TEOS khá đắt tiền và không phổ biến ở thị trường Việt Nam. Sử dụng nguồn silic được lấy từ vỏ trấu để tổng hợp vật liệu MQTBTT là một hướng nghiên cứu mới và có nhiều triển vọng trong xử lý môi trường.

1.3. Hấp phụ

Sự hấp phụ trên vật liệu mao quản nhỏ không dẫn đến sự ngưng tụ chất lỏng trong mao quản. Ở đây sự hấp phụ xảy ra mạnh hơn, do sự tăng lên của thể hấp phụ trong các mao quản nhỏ mà chúng bị lấp đầy bởi chất bị hấp phụ ngay ở những áp suất thấp.

Đối với vật liệu MQTBTT, chất bị hấp phụ thường ngưng tụ khi áp suất hơi còn thấp hơn áp suất hơi bão hoà. Đặc biệt khi khử hấp phụ sự bay hơi chất lỏng từ mao quản thường xảy ra ở áp suất thấp hơn áp suất cân bằng khi hấp phụ. Do đó, thường gây ra “hiện tượng trễ” khi khử hấp phụ.

1.4. Một số mô hình đẳng nhiệt

Đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir: $q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$

Đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich: $q_e = \frac{x}{m} = K_F C_e^{1/n}$

Đẳng nhiệt hấp phụ Brunauer-Emmett-Teller (BET)

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

1.5. Động học hấp phụ

- Phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc nhất:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \rightarrow \log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t$$

- Phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc hai:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \rightarrow \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Chương II.

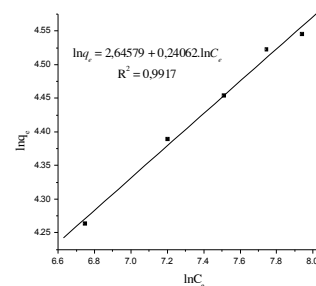
NỘI DUNG, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU & THỰC NGHIỆM.

2.1. Nội dung nghiên cứu

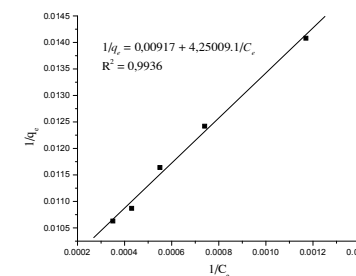
- Tổng hợp vật liệu mordenit.

vật liệu rằng vật liệu hấp phụ có bề mặt khá đồng nhất, các tâm hấp phụ có cấu trúc hình học và năng lượng bề mặt gần như nhau.

Hình 3.50 và Hình 3.51 biểu diễn đồ thị đẳng nhiệt Freundlich và đẳng nhiệt Langmuir quá trình hấp phụ phenol trên RH-MCM-41.



Hình 3.50. Đồ thị đẳng nhiệt Freundlich hấp phụ phenol trên RH-MCM-41



Hình 3.51. Đồ thị đẳng nhiệt Langmuir hấp phụ phenol trên RH-MCM-41

Bảng 3.35 trình bày các tham số nhiệt động học tính toán từ các dữ liệu đồ thị đẳng nhiệt Langmuir và đẳng nhiệt Freundlich hấp phụ phenol trên vật liệu MQTBTT

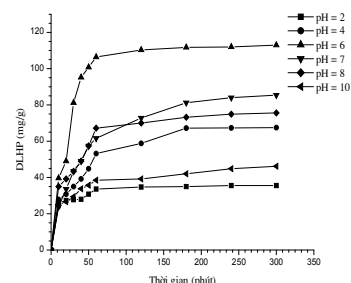
Bảng 3.35. So sánh mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich quá trình hấp phụ phenol trên RHMCM-41, RH-SBA-15 và RH-SBA-16

Mô hình đẳng nhiệt		RH-MCM-41	RH-SBA-15	RH-SBA-16
Langmuir	PT	$q_e = 109,05 \frac{2,16 \cdot 10^{-3} C_e}{1 + 2,16 \cdot 10^{-3} C_e}$	$q_e = 106,16 \frac{0,039 C_e}{1 + 0,039 C_e}$	$q_e = 140,65 \frac{0,55 C_e}{1 + 0,55 C_e}$
	K_L	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	0,55
	q_0	109,05	106,16	140,65
	R^2	0,9936	0,9438	0,9941
Freundlich	PT	$q_e = 14,1 C_e^{0,24}$	$q_e = 15,74 C_e^{0,38}$	$q_e = 49,98 C_e^{0,51}$
	K_F	14,1	15,74	49,98
	n	4,16	2,62	1,97
	R^2	0,9917	0,9625	0,9998

Hình 3.54 và Hình 3.63 trình bày dung lượng hấp phụ phenol trên vật liệu RH-MCM-41 và RH-SBA-15 theo thời gian ở các nhiệt độ khác nhau.

Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ ở các Hình 3.54 và Hình 3.63 cho thấy, DLHP phenol tăng khi tăng nhiệt độ hấp phụ trong khoảng từ 10°C đến 40°C. Năng lượng hoạt hoá E từ đồ thị Arrhenius tính toán được vào khoảng 10,36-11,2 kcal/mol, tương ứng với năng lượng của quá trình hấp phụ hóa học. Do đó, có thể kết luận rằng quá trình hấp phụ phenol trên VLMQTBTT là một quá trình hấp phụ hóa học.

pH là một trong những thông số quan trọng ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ. Hình 3.56 trình bày ảnh hưởng của pH đối với sự hấp phụ phenol (100 ml phenol 70 ppm trên 50 mg RH-SBA-15 ở 30°C) và Hình 3.57 trình bày sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ cân bằng vào pH.



Hình 3.54. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ phenol trên vật liệu RH-SBA-15 theo thời gian

Nhận thấy rằng, giá trị pH = 6 cho khả năng hấp phụ phenol là tốt nhất ($q_e = 113,0$ mg/g), ở giá trị pH = 7 dung lượng hấp phụ giảm, tuy nhiên khả năng hấp phụ phenol vẫn còn khá lớn ($q_e = 85,4$ mg/g) rất thuận lợi trong việc xử lý phenol độc hại trong các nguồn nước.

3.6.2.1. Nghiên cứu mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phenol trên vật liệu MQTBTT

Kết quả nghiên cứu mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich hấp phụ phenol trên các vật liệu MQTBTT cho thấy, sự hấp phụ phenol trên các vật liệu RH-MCM-41, RH-SBA-15 và RH-SBA-16 tuân theo cả 2 mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Chứng tỏ

- Biến tính mordenit bằng phương pháp hơi nước ở nhiệt độ cao kết hợp với xử lý axit để làm tăng tỉ số Si/Al.
- Tổng hợp vật liệu MCM-41 với nguồn silic từ vỏ trấu bằng phương pháp điều chỉnh pH và tỉ lệ mol SiO₂/CTABr.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ số mol HCl/SiO₂ trong quá trình tổng hợp vật liệu SBA-15 và RH-SBA-16 với nguồn silic từ vỏ trấu.
- Nghiên cứu tổng hợp vật liệu ưa hữu cơ MCM-41 và SBA-15 với thành phần được tinh thể hoá bằng silicalit-1.
- Nghiên cứu tính chất hấp phụ toluen, m-xylene, etanol và nước trong pha hơi trên vật liệu mordenit, RH-MCM-41, RH-SBA-15 và RH-SBA-16. Đánh giá khả năng ưa hữu cơ (hydrophobic) của vật liệu tổng hợp, so sánh với than hoạt tính.
- Nghiên cứu động học hấp phụ phenol trong pha lỏng trên vật liệu RH-MCM-41, RH-SBA-15 và RH-SBA-16.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu.

- Phương pháp phân tích nhiệt (TG-DSC)
- Phương pháp quang phổ hồng ngoại (IR)
- Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD)
- Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)
- Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM).
- Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N₂(BET)
- Phương pháp phân tích hoá học (AAS)
- Phương pháp đo dung lượng hấp phụ trong pha hơi.
- Phương pháp đo dung lượng hấp phụ pha lỏng. Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)

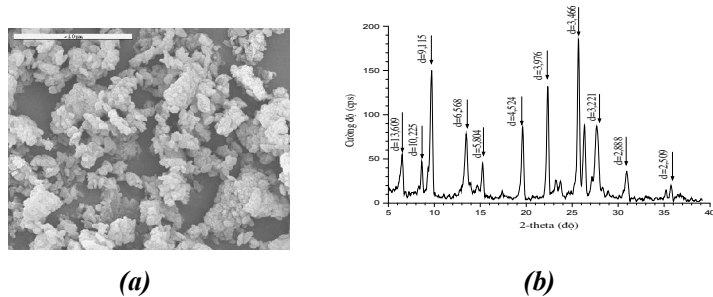
Chương III.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu tổng hợp và biến tính mordenit bằng phương pháp nhiệt-hơi nước và xử lý axit

3.1.1. Tổng hợp vật liệu mordenit có tỉ số Si/Al = 5 bằng phương pháp trực tiếp trong môi trường kiềm

Từ Ảnh SEM của mẫu HM4 cho thấy mordenit tổng hợp được có độ phân tán cao, kích thước hạt hình trụ đều đặn (Hình 3.3a). Kết quả phân tích thành phần pha của mẫu HM4 bằng XRD trình bày ở Hình 3.3(b) cho thấy pha mordenit có độ tinh thể cao, không lẫn pha tạp và vô định hình.

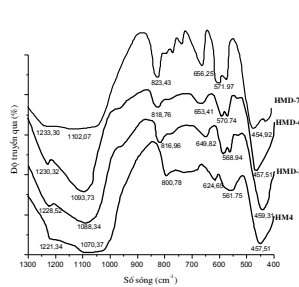


Hình 3. 3. Ảnh SEM(a) và giản đồ XRD (b) của mẫu HM4

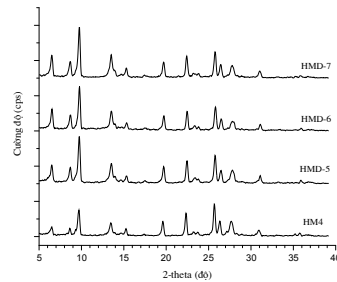
Tóm lại: mordenit được tổng hợp với thành phần gel: $7\text{NaOH}:\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:219\text{H}_2\text{O}$ trong điều kiện nhiệt độ phòng, thời gian làm già 24 giờ, kết tinh ở 170°C trong thời gian 72 giờ và sử dụng mầm kết tinh (mẫu HM4) thu được vật liệu có cấu trúc tinh thể gần giống với mẫu chuẩn, không lẫn pha tạp và pha vô định hình. Trong nghiên cứu tiếp theo, chúng tôi sử dụng mẫu HM4 để biến tính bằng phương pháp nhiệt-hơi nước và xử lý axit để làm tăng tỉ số Si/Al.

3.1.2. Biến tính mordenit tổng hợp bằng phương pháp nhiệt-hơi nước và xử lý axit

Hình 3.4 là phổ hồng ngoại và Hình 3.5 là giản đồ XRD của các mẫu mordenit sau khi tách nhôm bằng phương pháp nhiệt-hơi nước và xử lý axit ở các nhiệt độ khác nhau.



Hình 3. 4. Phổ IR mẫu HM4, HMD-5, HMD-6 và HMD-7

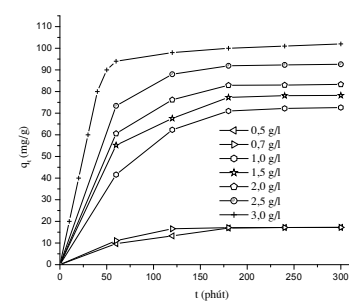


Hình 3. 5. Giản đồ XRD mẫu HM4, HMD-5, HMD-6 và HMD-7

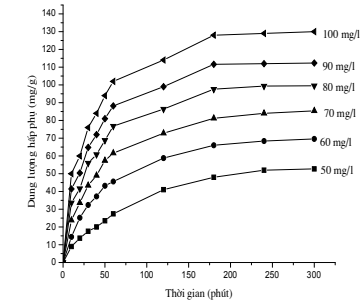
$\text{P/P}_0 \rightarrow 1$, dung lượng hấp phụ bão hoà của các VLMQTBTT lớn hơn cả than hoạt tính GD-1, dung lượng hấp phụ trung bình vào khoảng 600 mg/g ở nhiệt độ $T = 30^\circ\text{C}$, cho thấy khả năng của vật liệu trong xử lý môi trường là rất lớn.

3.6.2. Hấp phụ phenol trên vật liệu MQTBTT trong pha lỏng

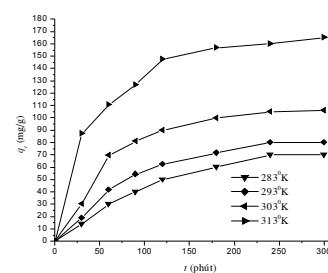
Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ phenol ban đầu đến quá trình hấp phụ phenol trên vật liệu MQTBTT. Hình 3.49 và Hình 3.58 biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ phenol đến DLHP trên vật liệu RH-MCM-41 và RH-SBA-15 ở 20°C . Kết quả cho thấy, dung lượng hấp phụ tăng theo sự tăng của nồng độ phenol ban đầu.



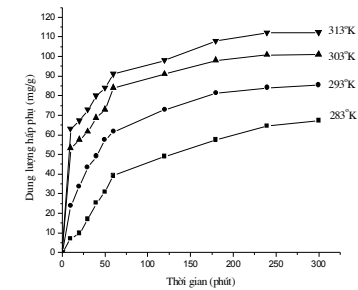
Hình 3.49. Ảnh hưởng của nồng độ phenol ban đầu đến quá trình hấp phụ trên RH-MCM-41 theo thời gian



Hình 3. 58. Ảnh hưởng của nồng độ phenol ban đầu đến quá trình hấp phụ trên RH-SBA-15 theo thời gian

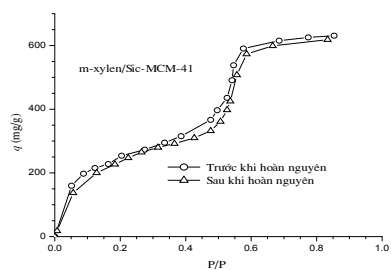


Hình 3.54. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ phenol trên vật liệu RH-MCM-41 theo thời gian



Hình 3. 63. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ phenol trên vật liệu RH-SBA-15 theo thời gian

Từ kết quả trên ta thấy rằng, vật liệu mới ưa hữu cơ trên nền silic như SBA-15, MCM-41... nếu được mô phỏng theo than hoạt tính, tức là tạo vật liệu vừa có độ bền cơ, nhiệt, thủy nhiệt, vừa có khả năng hấp phụ cao trong vùng áp suất thấp (tạo hệ vi mao quản như than hoạt tính) sẽ là một loại vật liệu có triển vọng, tiềm năng trong hấp phụ. Hình 3.46 biểu diễn DLHP *m*-xylen trước và sau khi hoàn nguyên trên vật liệu MCM-41 được tinh thể hoá bằng silicalit-1.



Hình 3.461. Dung lượng hấp phụ *m*-xylen trên Sic-MCM-41 trước và sau hoàn nguyên

Bảng 3.3. DLHP nước và *m*-xylen trên vật liệu RH-MCM-41 ở 30°C

P/P ₀	DLHP nước (mg/g)	DLHP <i>m</i> -xylen (mg/g)	$HI = \frac{X_{m\text{-xylen}}}{X_{H_2O}}$
0,1	17,39	252,40	14,51
0,2	26,73	315,67	11,81
0,3	32,53	368,66	11,33
0,4	39,61	412,72	10,42
0,5	46,38	492,88	10,63
0,6	60,23	579,33	9,62
0,7	61,51	609,47	9,91
0,8	63,12	639,62	10,13
0,9	63,77	642,27	10,07
Chỉ số HI trung bình			11,13

HI là chỉ số ưa hữu cơ (hydrophobicity index)

Từ Hình 3.46 nhận thấy rằng, dung lượng hấp phụ *m*-xylen trước và sau khi hoàn nguyên ít thay đổi, vào khoảng 630 mg/g, chứng tỏ rằng vật liệu có độ bền nhiệt cao, khả năng hấp phụ *m*-xylen lớn.

Bảng 3.21 trình bày dung lượng hấp phụ nước và *m*-xylen trên vật liệu RH-MCM-41. Từ Bảng 3.21 nhận thấy rằng, trong cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất thì vật liệu RH-MCM-41 có khả năng hấp phụ *m*-xylen tốt hơn so với nước, chỉ số ưa hữu cơ HI khá lớn và đạt khoảng 11 lần.

Tóm lại: Các vật liệu MQTBTT tổng hợp đề cập trong luận án có khả năng hấp phụ tốt các chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) như toluen, *m*-xylen, thể hiện ở giá trị K_L . Giá trị K_L của các VLMQTBTT đạt xấp xỉ từ 60-75% so với than hoạt tính GD-1 ở khoảng áp suất thấp P/P₀ < 0,3. Khi

Kết quả cho thấy 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. Bằng phương pháp phân tích hóa học ta thấy, mordenit ban đầu có tỉ số mol Si/Al ~ 5, sau khi tách nhôm ở 700°C tỉ số tăng lên ~ 26,1. Sự thay đổi tính chất xốp của mordenit sau khi biến tính bằng nhiệt hơi nước được nghiên cứu bằng phương pháp hấp phụ-khử hấp phụ nitơ.

Tính chất bề mặt của HM4 và HMD-7 trình bày ở Bảng 3.1.

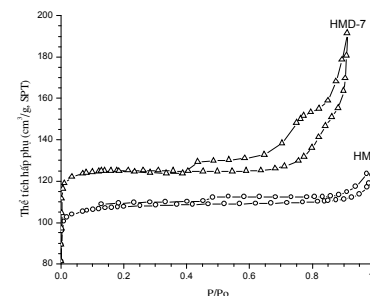
Bảng 3.1. Tính chất bề mặt của HM4 và HMD-7

Tên mẫu	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{total} (cm ³ .g ⁻¹)	V_{mic} (cm ³ .g ⁻¹)	V_{mes} (cm ³ .g ⁻¹)	d_{pore} (Å)
HM4	467,3	0,191	0,166	0,025	79
HMD-7	549,0	0,296	0,165	0,131	93

Sau khi tách Al diện tích bề mặt tăng từ 467,3 m²/g lên 549,0 m²/g. Thể tích vi 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 chứng tỏ rằng khi biến tính mordenit bằng nhiệt hơi nước và xử lý axit, ngoài việc tăng tỉ số Si/Al, diện tích BET còn có tác dụng mở rộng mao quản trung bình.



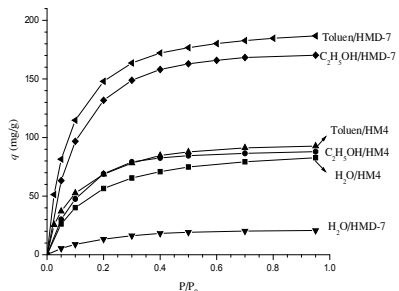
Hình 3.6. Ảnh SEM của mẫu HMD-7



Hình 3.7. Đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N₂ ở 77K của HM4 và HMD-7

3.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ trên vật liệu mordenit

Hình 3.8 là đẳng nhiệt hấp phụ nước, etanol và toluen trên vật liệu HM4 và HMD-7 (mordenit sau khi tách nhôm bằng nhiệt-hơi nước và xử lý axit. T = 700°C, t = 2h)

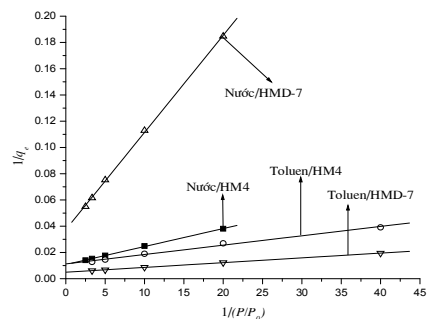


Hình 3.8. Đẳng nhiệt hấp phụ nước, Etanol, toluen trên HM4, HMD-7 ở 30°C

Kết quả hấp phụ cho thấy vật liệu HMD-7 có dung lượng hấp phụ nước giảm đi khoảng 4 lần, trong khi đó dung lượng hấp phụ toluen tăng lên rõ rệt. Chỉ số ưa hữu cơ HI (hydrophobicity index) tăng lên khoảng 9 lần, chứng tỏ quá trình biến tính vật liệu bởi nhiệt-hoại nước và xử lý axit đã tách được một lượng lớn nhôm ra khỏi mạng. Kết quả đo dung lượng hấp phụ toluen và nước ở 30°C được so sánh với kết quả của Arjan Giaya [32] tương đương với mordenit có tỉ số Si/Al ~ 90-100.

3.2.1. Nghiên cứu ái lực hấp phụ của mordenit thông qua hằng số hấp phụ K_L trong phương trình đẳng nhiệt Langmuir

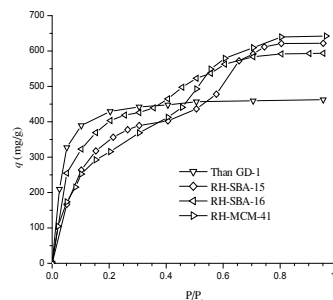
Hoạt tính hấp phụ nước và toluen của HM4 và HMD-7 được nghiên cứu bằng cách xác định các tham số đẳng nhiệt Langmuir



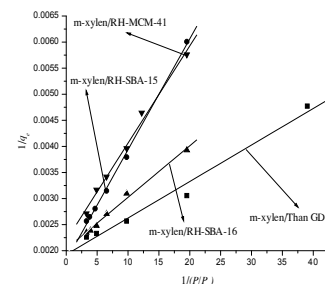
Hình 3.9. Đồ thị đẳng nhiệt Langmuir hấp phụ nước và toluen trên HM4 và HMD-7

Từ hình 3.8 ta thấy tính kỵ nước, ưa hữu cơ tăng lên rõ rệt sau quá trình tách loại nhôm. Vật liệu HMD-7 có diện tích bề mặt (459 m²/g) lớn hơn so với HM4 (467,4 m²/g), đường kính mao quản nổi rộng hơn (93Å > 79Å), tỉ số Si/Al cũng lớn hơn (26,1 > 5), bề mặt ít bị phân cực nên khả năng hấp phụ các chất hữu cơ ít bị phân cực tốt hơn.

Từ kết quả đưa ra ở Hình 3.9 và Bảng 3.6 nhận thấy rằng, ái lực hấp phụ nước của HMD-7 giảm rõ rệt so với mẫu HM4 (mẫu chưa tách loại nhôm) tương ứng với hằng số K_L giảm từ 7,90 xuống còn 5,06; trong khi đó ái lực hấp phụ toluen của HMD-7 lại tăng lên đáng kể so với mẫu chưa tách loại nhôm



Hình 3.43. Dung lượng hấp phụ m-xylene trên các vật liệu MQTBTT và than GD-1



Hình 3.44. Đồ thị đẳng nhiệt Langmuir hấp phụ m-xylene trên các vật liệu MQTBTT và than GD-1

Khả năng hấp phụ m-xylene của các vật liệu trong khoảng áp suất tương đối nhỏ ($P/P_0 < 0,3$) có thể đánh giá bởi các thông số đẳng nhiệt Langmuir. Đẳng nhiệt Langmuir cho sự hấp phụ m-xylene trên các vật liệu được trình bày ở Hình 3.44.

Bảng 3.20 trình bày các tham số đẳng nhiệt ứng với các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ m-xylene trên các vật liệu than GD-1, RH-SBA-15, RH-SBA-16 và RH-MCM-41.

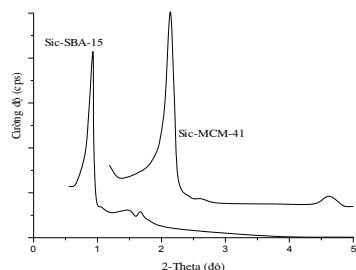
Bảng 3.202. Các thông số đẳng nhiệt Langmuir hấp phụ m-xylene trên các VLMQBTT và than GD-1, ở nhiệt độ $T = 30^\circ\text{C}$ và áp suất tương đối $P/P_0 < 0,3$

Chất hấp phụ	R ²	q ₀ (mg/g)	K _L
Than GD-1	0,9802	518,13	27,57
RH-SBA-15	0,9978	552,49	8,52
RH-SBA-16	0,9922	492,61	20,53
RH-MCM-41	0,9893	395,26	17,15

Từ kết quả đưa ra ở Bảng 3.20 nhận thấy rằng, trong khoảng áp suất tương đối nhỏ ($0 < P/P_0 < 0,3$) than GD-1 cho giá trị hằng số $K_L = 27,57$ lớn nhất so với các vật liệu khác. Tuy nhiên,

khi $P/P_0 \rightarrow 1$ do có sự ngưng tụ bên trong mao quản trung bình nên các vật liệu MQTBTT như RH-MCM-41, RH-SBA-15 và RH-SBA-16 có dung lượng hấp phụ tăng lên đáng kể, trong khi đó than GD-1 có dung lượng hấp phụ (DLHP) tăng chậm và gần như bão hoà như đã trình bày.

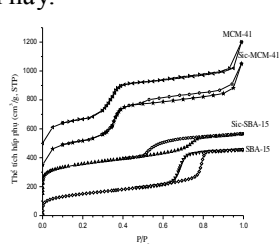
giản đồ XRD của các mẫu Sic-MCM-41 và Sic-SBA-15.



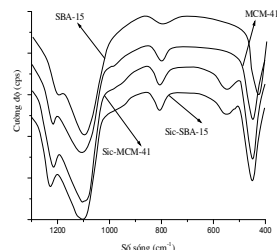
Hình 3. 40. Giản đồ XRD của Sic-MCM-41 và Sic-SBA-15

Quan sát trên giản đồ XRD ta thấy có các pic trong vùng $2\theta = 1 \div 2$ ứng với mặt (100) đặc trưng cho cấu trúc mao quản trung bình của vật liệu MCM-41 và SBA-15. Cấu trúc mao quản trung bình của các mẫu cũng được khẳng định khi nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 như chỉ ra ở Hình 3.41.

Sự xuất hiện vai (shoulder) ở 550 cm^{-1} trong phổ IR của 2 mẫu Sic-MCM-41 và Sic-SBA-15 ở Hình 3.42 cho biết sự hiện diện của vòng kép 5 cạnh đặc trưng cho các mẫu được tinh thể hoá bởi zeolit silicalit-1, trong khi đó mẫu MCM-41 hoặc SBA-15 không có sự xuất hiện này.



Hình 3. 41. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N_2 của MCM-41 và SBA-15 trước và sau khi tinh thể hóa



Hình 3. 42. Phổ IR của MCM-41 và SBA-15 trước và sau khi tinh thể hóa

3.6. Nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu MQTBTT

3.6.1. Hấp phụ trên vật liệu MQTBTT trong pha khí (hơi)

Hình 3.43 trình bày dung lượng hấp phụ m-xylene trên các vật liệu RH-MCM-41, RH-SBA-15, RH-SBA-16 và so sánh với than hoạt tính GD-1. Từ Hình 3.43 nhận thấy, than hoạt tính cho khả năng hấp phụ chất hữu cơ (m-xylene) là tốt nhất ở khoảng áp suất thấp $P/P_0 < 0,3$. Thực tế, trong khoảng áp suất tương đối thấp (0-0,4), ái lực hấp phụ và khả năng xử lý môi trường của các vật liệu mới được đánh giá chính xác, có thể thấy rằng, ái lực hấp phụ chất hữu cơ (m-xylene) của RH-MCM-41, RH-SBA-15 và RH-SBA-16 cũng khá tốt.

Bảng 3. 1. Các tham số đẳng nhiệt Langmuir hấp phụ toluen, nước trên vật liệu HM4 và HMD-7 so với than hoạt tính GD-1

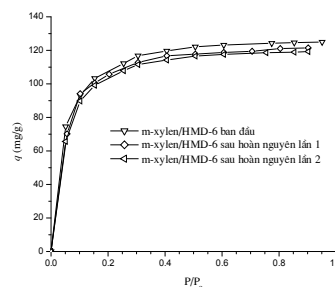
Chất hấp phụ	R^2	q_0	K_L
Nước/HM4	0,9995	92,42	7,90
Toluen/HM4	0,9973	99,80	11,69
Nước/HMD-7	0,9996	26,71	5,06
Toluen/HMD-7	0,9998	201,21	13,65
Nước/GD-1	0,9997	164,74	14,25
Toluen/GD-1	0,9801	518,13	28,30

(mẫu HM4), tương ứng với giá trị K_L (đặc trưng cho ái lực hấp phụ) tăng lên từ 11,69 đến 13,65.

Ta cũng thấy, than GD-1 là chất hấp phụ hữu cơ rất tốt, có giá trị K_L đối với toluen là 28,3. Song, như đã nói trong phần mở đầu, than hoạt tính không có số chu kỳ hoàn nguyên cao.

Mặc dù khả năng hấp phụ toluen trên vật liệu HMD-7 thấp hơn so với than GD-1 nhưng hoạt tính “ưa dầu” (hydrophobic) của HMD-7 tăng lên đáng kể (tăng gần 2,7 lần) so với than GD-1 (tỉ số này là 1,98 lần).

Hình 3.12 là giản đồ đẳng nhiệt hấp phụ m-xylene trên HMD-6 trước và sau khi hoàn nguyên.



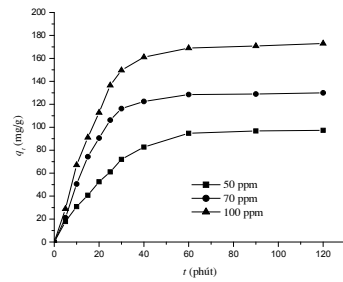
Hình 3.12 Đẳng nhiệt hấp phụ m-xylene trên HMD-6 theo số lần hoàn nguyên

Hình 3.12 trình bày các số liệu đo đặc hoàn nguyên một cách có hệ thống ở 550°C . Những lần hoàn nguyên sau, dung lượng hấp phụ được xác định và có khuynh hướng hầu như không đổi (const), giảm không đáng kể, điều này chứng tỏ vật liệu có độ bền nhiệt cao và ổn định, rất thuận lợi trong việc ứng dụng để xử lý môi trường.

3.2.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ của mordenit biến tính HMD-7 đối với phenol trong pha lỏng

a) Ảnh hưởng của nồng độ phenol ban đầu

Hình 3.13 chỉ ra sự ảnh hưởng của nồng độ phenol ban đầu đến dung lượng hấp phụ phenol trên vật liệu HMD-7 ở nhiệt độ $T = 20^\circ\text{C}$.



Từ Hình 3.13 nhận thấy khả năng hấp phụ tăng theo sự tăng nồng độ phenol ban đầu. Quá trình hấp phụ diễn ra khá nhanh trong khoảng thời gian 30 phút đầu và gần như đạt bão hoà trong 60 phút, do vật liệu HMD-7 có diện tích bề mặt khá lớn, chủ yếu là mao quản nhỏ, làm cho sự bão hòa hấp phụ diễn ra nhanh.

Hình 3.13 Dung lượng hấp phụ phenol trên HMD-7 theo nồng độ phenol

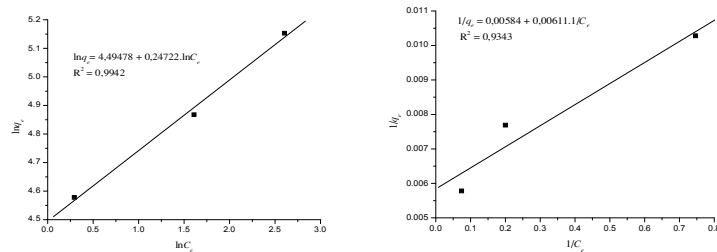
b) Nghiên cứu mô hình đẳng nhiệt

Bảng 3.10 trình bày các tham số nhiệt động học ứng với 2 mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

Bảng 3.10 Các tham số nhiệt động học tính theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich, hấp phụ phenol trên HMD-7

Đẳng nhiệt Freundlich			Đẳng nhiệt Langmuir		
K_F	R^2	N	K_L	R^2	q_0 (mg/g)
89,55	0,9942	4,04	$9,56 \cdot 10^{-1}$	0,9343	171,23

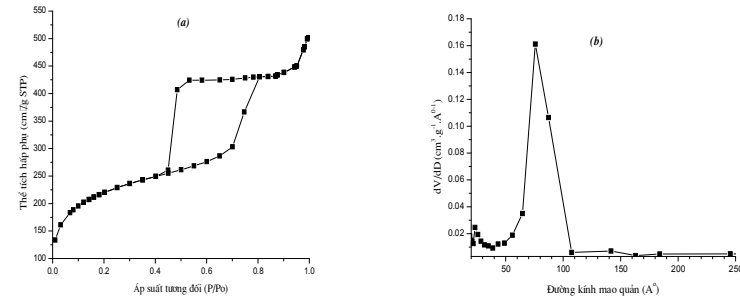
Hình 3.14 là đồ thị đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đối với quá trình hấp phụ phenol lên vật liệu HMD-7 ở 20°C.



Hình 3.14 Đồ thị đẳng nhiệt Freundlich (trái) và đẳng nhiệt Langmuir (phải) hấp phụ phenol trên HMD-7

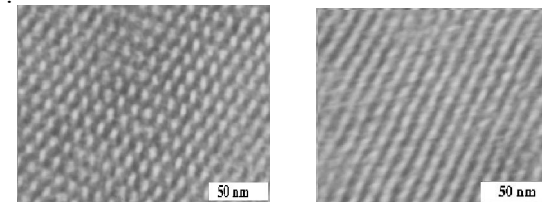
Từ Bảng 3.10 và Hình 3.14 có thể biểu diễn khả năng hấp phụ phenol trên vật liệu HMD-7 như sau: $q_e = 89,55 C_e^{4,04}$ (mô hình Freundlich). Có thể thận xét rằng, mordenit biến tính là một vật liệu

mao quản lớn) và mao quản lớn. Đường phân bố mao quản hẹp chứng tỏ các mẫu có độ trật tự cao, mao quản đồng đều.



Hình 3.38. Đường đẳng nhiệt hấp phụ- khử hấp phụ N_2 ở 77K (a) và phân bố kích thước lỗ (b) của RH-SBA-16

Hình 3.39 biểu diễn ảnh TEM của vật liệu RH-SBA-16, ảnh được ghi từ các mặt (100) và mặt (110) cho thấy cấu trúc lập phương của vật liệu.



A B
Hình 3.39. Ảnh TEM của RH-SBA-16

A: Quan sát ở mặt (100); B: Quan sát ở mặt (110)

Kết luận: Đã tổng hợp được vật liệu SBA-16 với nguồn silic chiết từ vỏ trấu thay cho TEOS. Vật liệu thu được có cấu trúc lập phương tâm khối, xung quang mỗi mao quản lớn có 8 mao quản trung bình liền kề tạo thành một hệ mạng lưới mao quản đa chiều. Đường kính mao quản và diện tích bề mặt riêng lớn, tường mao quản nhỏ hơn so với vật liệu MQTB tổng hợp từ TEOS. Đây là một đặc điểm quan trọng cho việc ứng dụng vật liệu MQTB trong hấp phụ.

3.4. Tinh thể hoá thành tương MCM-41, SBA-15 bằng silicalit-1

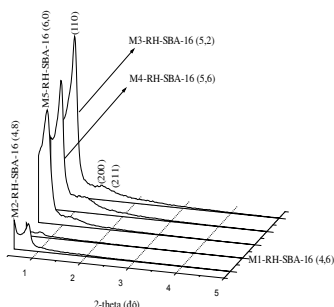
Vật liệu MCM-41 và SBA-15 được tinh thể hoá thành tương bằng silicalit-1 được kí hiệu là Sic-MCM-41 và Sic-SBA-15. Hình 3. 40 là

Trong đó, a_o là đơn vị cấu trúc tính từ số liệu XRD ($a_o = 2 \cdot d_{100} / \sqrt{3}$); D_{pore} là đường kính mao quản; S_{BET} là diện tích bề mặt riêng; V_{mes} là thể tích mao quản trung bình và t_w là bề dày thành mao quản ($t_w = a_o - D_p$).

Tóm lại: Có thể dùng nguồn SiO₂ từ vỏ trấu để thay cho TEOS trong việc tổng hợp vật liệu SBA-15. Vật liệu RH-SBA-15 thu được có diện tích bề mặt khá cao, thành tường mỏng hơn, đường kính mao quản được mở rộng hơn so với vật liệu SBA-15 được tổng hợp với nguồn silic là TEOS.

3.3.4. Tổng hợp SBA-16 với nguồn silic từ vỏ trấu (RH-SBA-16)

Cũng như trong trường hợp RH-SBA-15, trong phần này chúng tôi chủ yếu nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ axit HCl đến quá trình tổng hợp RH-SBA-16. Hình 3.36 là giản đồ XRD của vật liệu RH-SBA-16 tổng hợp theo các tỉ số mol HCl/SiO₂ khác nhau.



Hình 3.36. Giản đồ XRD của RH-SBA-16 với tỉ số mol HCl/SiO₂ khác nhau

Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N₂ của SBA-16 và phân bố kích thước lỗ được đưa ra ở Hình 3.38. Có thể thấy trên đường đẳng nhiệt xuất hiện đường trễ ở áp suất tương đối P/P₀ từ 0,4÷0,8 do hiện tượng ngưng tụ mao quản đặc trưng cho họ vật liệu mao quản trung bình có các hốc mao quản lớn của SBA-16. Đường đẳng nhiệt có dạng một vòng khuyết rộng, rất đặc trưng cho các loại mao quản hình chai cổ hẹp như de Boer đã nhận dạng trước đây.

Đường cong phân bố mao quản ở Hình 3.38(b) cho thấy RH-SBA-16 có hai loại mao quản chủ yếu ở kích thước khoảng 23,3Å và 75,8Å tương ứng với đường kính mao quản trung bình (chỗ nổi các

Từ Hình 3.36 có thể nhận thấy rằng, các mẫu RH-SBA-16 đều xuất hiện cực đại nhiễu xạ trong vùng $2\theta < 1$, đây là vùng đặc trưng cho vật liệu có kích thước mao quản trung bình và mao quản lớn. Sự xuất hiện các pic trên giản đồ XRD của RH-SBA-16 tương ứng với các mặt phân xạ (110), (200) và (211) là đặc trưng của vật liệu mao quản có cấu trúc lập phương ($Im3m$).

không đồng nhất về hình học (hệ đa mao quản) và không đồng nhất về năng lượng (do có nhiều khuyết tật mạng tinh thể). Do đó, đẳng nhiệt hấp phụ của phenol trên HMD-7 tuân theo đẳng nhiệt Freundlich. Vì đó là phương trình đại diện cho hệ vật liệu có bề mặt không đồng nhất. Hơn nữa với giá trị $n = 4$, chúng tôi HMD-7 rất có ái lực hấp phụ phenol trong dung dịch nước.

Tóm lại: Vật liệu mordenit sau khi tách loại nhôm bằng hơi nước ở điều kiện khắc nghiệt $T = 700^\circ\text{C}$ (HMD-7) có ái lực hấp phụ chất hữu cơ tăng lên rõ rệt và tính kỵ nước giảm so với khi chưa tách nhôm (HM4). Vật liệu dễ hoàn nguyên để tái sử dụng bằng phương pháp nung mẫu ở nhiệt độ cao (550°C), dung lượng hấp phụ sau khi hoàn nguyên giảm không đáng kể cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong xử lý chất hữu cơ độc hại với môi trường. Mordenit là zeolit tương đối dễ tổng hợp. Phương pháp tách nhôm bằng nhiệt-hơi nước như đã nghiên cứu tạo ra một khả năng ứng dụng mordenit để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ là rất khả thi và thực tế.

3.3. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu MQTBT từ nguồn silic vỏ trấu

3.3.1. Thành phần hoá học và đặc trưng của SiO₂ chiết từ vỏ trấu

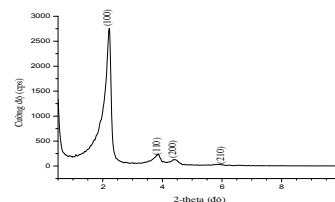
Đã tiến hành phân tích nhiệt vỏ trấu bằng phương pháp TG-DSC, kết quả cho thấy, quá trình mất khối lượng xảy ra hoàn toàn khi nhiệt độ gần đến 550°C . Bảng 3.11 trình bày thành phần hoá học của vỏ trấu gạo huyện Phú Vang, tỉnh Thừa Thiên Huế.

Bảng 3.11 Thành phần các oxit trong vỏ trấu

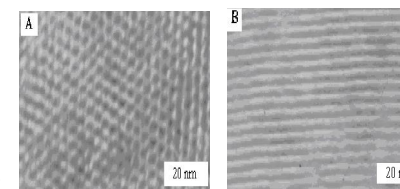
Hợp chất	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
% khối lượng	9,838	0,020	0,002	0,003	0,007	0,020	0,030

3.3.2. Tổng hợp MCM-41 với nguồn silic từ vỏ trấu (RH-MCM-41)

Hình 3.19 và 3.20 là giản đồ XRD và ảnh TEM của RH-MCM-41



Hình 3.19. Giản đồ XRD của vật liệu RH-MCM-41



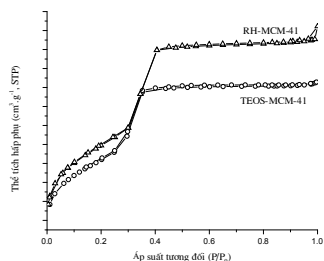
Hình 3.20. Ảnh TEM của vật liệu RH-MCM-41

Ảnh TEM của vật liệu RH-MCM-41 nhìn từ mặt (110) (nhìn từ phía bên) cho thấy các ống song song với khoảng cách chừng 25Å, trong khi đó TEM quan sát từ mặt (100) (nhìn từ trên xuống) cho thấy các hình lục lăng có đường kính khoảng chừng 35-40Å đều đặn. Kết quả này phù hợp với kết quả XRD cho thấy vật liệu điều chế được từ vỏ trấu có cấu trúc lục lăng với độ trật tự cao.

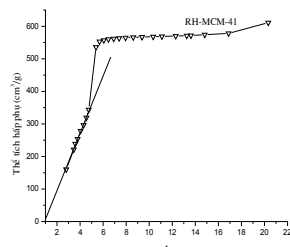
Tính chất xốp của RH-MCM-41 trình bày ở Bảng 3.13 khi nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N₂ và xác định vi mao quản bằng phương pháp đồ thị t như trình bày ở hình 3.21 và hình 3.22.

Bảng 3. 13. Tính chất xốp của vật liệu MCM-41

Mẫu	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	D_{pore} (Å)	V (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)	t_w (Å)
TEOS-MCM-41	39,20	45,30	27,40	0,84	929,70	17,20
RH-MCM-41	39,10	45,15	27,72	0,94	1061,76	17,43



Hình 3. 21. Đẳng nhiệt HP- khử HP TEOS-MCM-41 và RH-MCM-41



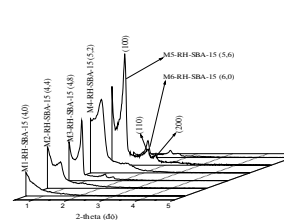
Hình 3.22. Đồ thị t của RH-MCM-41

Trong luận án này, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của pH, hàm lượng CTABr và ảnh hưởng của thời gian kết tinh đến quá trình hình thành RH-MCM-41. Kết quả cho thấy, MCM-41 tổng hợp với nguồn silic từ vỏ trấu với tỉ lệ mol CTABr/SiO₂ = 0,106; pH = 10,6÷11,5 và sau 24 giờ kết tinh cho vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình trật tự, diện tích bề mặt cao (>1000 m²/g) tương tự như trường hợp tổng hợp từ TEOS.

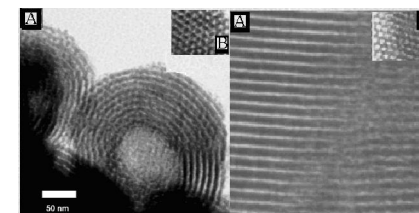
3.3.3. Tổng hợp SBA-15 với nguồn silic từ vỏ trấu (RH-SBA-15)

Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của pH hay tỉ số mol HCl/SiO₂ đến quá trình tổng hợp RH-SBA-15.

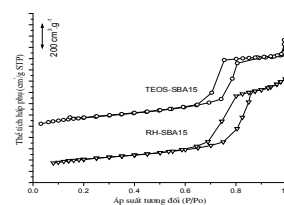
Hình 3.30 là giản đồ XRD của các mẫu tổng hợp theo các tỉ số mol HCl/SiO₂ khác nhau. Các chữ số trong ngoặc đơn là giá trị tỉ số mol HCl/SiO₂ của mẫu. Điều kiện tổng hợp của các mẫu là hoàn toàn như nhau, trừ giá trị HCl/SiO₂. Hình thái của vật liệu RH-SBA-15 và của TEOS-SBA-15 được trình bày ở hình 3.32.



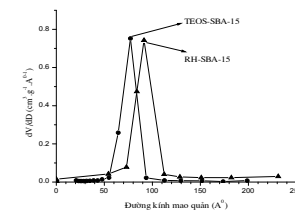
Hình 3. 30. Giản đồ XRD của RH-SBA-15 với tỉ số mol HCl/SiO₂ khác nhau.



Hình 3.32. Ảnh TEM của RH-SBA-15(trái) và TEOS-SBA-15



Hình 3. 34. Đẳng nhiệt HP- khử HP N₂ của RH-SBA-15 và TEOS-SBA-15



Hình 3.35. Đường phân bố kích thước mao quản của SBA-15

Tính chất xốp của SBA-15 được phân tích bằng phương pháp hấp phụ-khử hấp phụ N₂ ở 77K được trình bày ở bảng 3.15. Có thể thấy rằng, diện tích bề mặt riêng, S_{BET} của RH-SBA-15 cao hơn của TEOS-SBA-15. Nhưng diện tích bề mặt mao quản trung bình S_{mes} của RH-SBA-15 lại nhỏ hơn của TEOS-SBA-15. Như vậy diện tích bề mặt tổng cộng lớn hơn của RH-SBA-15 là do sự đóng góp của các diện tích vi mao quản.

Bảng 3. 15. Tính chất xốp của RH-SBA-15 và TEOS-SBA-15

Vật liệu	S_{BET} (m ² /g)	S_{mic} (m ² /g)	a_o (Å)	D_{pore} (Å)	V_{mes} (cm ³ /g)	t_w (Å)
RH-SBA-15	733,7	256,3	126,8	91,3	1,31	35,5
TEOS-SBA-15	626,0	114,1	120,6	77,2	1,17	43,4