

ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN PHẢN ỨNG ĐẾN QUÁ TRÌNH CHUYỂN HÓA CAO LẠNH THÀNH ZEOLIT X

(Influence of reaction time on transformation of Kaolin to X Zeolite)

Tạ Ngọc Đôn, Vũ Đào Thắng, Hoàng Trọng Yên

Khoa Công nghệ Hóa học - Đại học Bách khoa Hà Nội

Bài báo này trình bày phương pháp tổng hợp Zeolit X từ cao lanh có bổ sung thủy tinh lỏng. Ảnh hưởng của thời gian già hóa và thời gian kết tinh trong sự có mặt của chất tạo phức (Co.) đã được nghiên cứu. Các kết quả thực nghiệm đã chỉ ra rằng, khi có mặt Co., điều kiện tổng hợp Zeolit X thích hợp là: 72 giờ già hóa ở nhiệt độ phòng và 24 giờ kết tinh ở nhiệt độ 95°C.

This paper reports a method of Xzeolite synthesis from kaolin and liquid glass. The effect of aged and crystallization time in the presence of the complexon (Co.) was studied. Obtained experimental results indicated that, in the presence of the complexon, the suitable conditions for the synthesis of Xzeolite were aged time for 72 hours at room temperature and crystallization time for 24 hours at temperature 95°C.

ĐẶT VẤN ĐỀ

Nghiên cứu tổng hợp zeolit nói chung và zeolit X nói riêng từ cao lanh là vấn đề vừa mang ý nghĩa lý thuyết, vừa mang ý nghĩa thực tiễn. Mặc dù zeolit X đã được tổng hợp từ cao lanh [1-3] nhưng đến nay vẫn chưa có phương pháp nào tỏ ra ưu việt.

Báo cáo này trình bày kết quả chuyển hóa cao lanh thành zeolit X với sự tham gia của chất tạo phức (Co.). Đồng thời, nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian già hóa và thời gian kết tinh nhằm góp phần tìm ra các điều kiện thích hợp để tổng hợp zeolit X có hàm lượng tinh thể cao từ cao lanh Việt Nam.

THỰC NGHIỆM

Tiến hành hoạt hóa mẫu cao lanh bằng axit HCl 4N theo tỷ lệ rắn/ lỏng = 2/3. Sau đó mẫu được lọc rửa bằng nước cất đến hết ion Cl⁻, sấy khô rồi nung trong không khí 3 giờ ở 650°C.

Để tổng hợp zeolit X và nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến quá trình chuyển hóa cao lanh, hỗn hợp phản ứng được tạo thành từ cao lanh đã xử lý axit HCl, thủy tinh lỏng, Co. và NaOH, theo tỷ lệ mol: Na₂O/ Al₂O₃ = 4,0; SiO₂/ Al₂O₃ = 4,0; Co./ Meⁿ⁺ = 1,2 và H₂O/ Al₂O₃ = 160 (Meⁿ⁺ là các cation có khả năng tạo phức trong cao lanh). Quá trình già hóa ở nhiệt độ phòng trong khoảng thời gian 0 - 96 giờ, kết tinh ở 95°C trong khoảng thời gian 24 - 72 giờ. Kết tủa được lọc, rửa bằng nước cất đến pH = 7, sấy khô ở 105°C, sau cùng được nghiền và rây đến kích thước nhỏ hơn 0,15mm.

Các sản phẩm được chụp trên máy nhiễu xạ rơnghen (XRD) SIEMENS D5005 và máy hồng ngoại (IR) IMPACT FTIR-410 của CHLB Đức, đồng thời được xác định dung lượng trao đổi ion (CEC) và khả năng hấp phụ khí SO₂ (A) ở trạng thái tĩnh trong cùng điều kiện.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các điều kiện tổng hợp, kết quả xác định CEC, A và độ chọn lọc tinh thể của các mẫu được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Điều kiện tổng hợp, CEC, A và độ chọn lọc tinh thể của các mẫu.

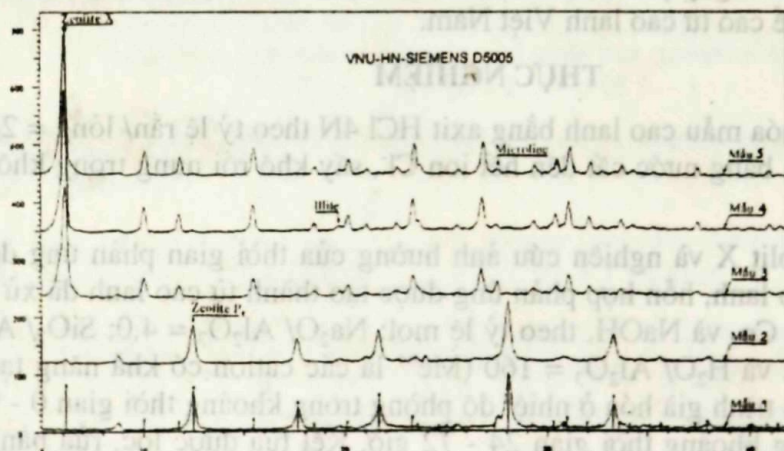
Mẫu	Thời gian già hóa, giờ	Thời gian kết tinh, giờ	CEC, meq/100g	A, %	Độ chọn lọc tinh thể xác định theo XRD, % trọng lượng			
					Zeolit P ₁	Zeolit X	α -quartz	Illit và microline
1	0	24	209,5	3,0	75,3	0	0	24,7
2	24	24	227,4	3,3	74,1	0	0	25,9
3	48	24	279,5	23,3	0	85,2	0	14,8
4	72	24	287,7	23,8	0	91,9	0	8,1
5	96	24	286,6	23,8	0	92,0	0	8,0
6	72	48	261,5	22,4	0	85,2	6,9	7,9
7	72	72	243,7	19,6	0	78,6	13,5	7,9

1. Ảnh hưởng của thời gian già hóa hỗn hợp phản ứng

Phổ XRD và phổ IR của các mẫu 1 ÷ 5 tương ứng với thời gian già hóa 0 ÷ 96 giờ, sau đó kết tinh trong 24 giờ được trình bày trên hình 1 và hình 2.

Từ hình 1 và bảng 1 nhận thấy: mẫu 1 và mẫu 2 chỉ chứa zeolit P₁ với hàm lượng không khác nhau nhiều, ngoài ra còn chứa illite và microline là các tạp chất trong nguyên liệu chưa chuyển hóa hết. Mặc dù CEC khá cao nhưng kết quả xác định A ở cả 2 mẫu này đều thấp là do zeolit P₁ hầu như không hấp phụ khí SO₂.

Trong các mẫu 3, 4 và 5, CEC và A đều tăng lên rõ rệt. Phổ XRD xác nhận hàm lượng zeolit X trong các mẫu này rất cao, tăng dần theo thời gian già hóa và tương đối ổn định sau 72 giờ làm già.

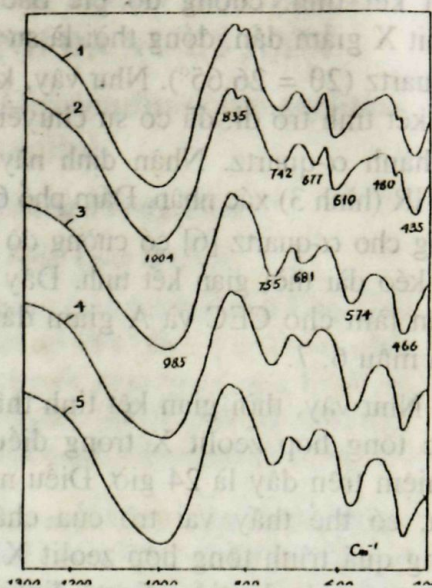


Hình 1: Phổ XRD của các mẫu 1, 2, 3, 4, 5

Kết quả ghi phổ IR của 5 mẫu trên cũng cho bức tranh tương tự như phổ XRD. Mẫu 1 và 2 đã hội tụ đầy đủ các đám phổ đặc trưng cho zeolit P₁, còn mẫu 3, 4, 5 chứa mọi đám phổ đặc trưng cho zeolit X [1]. Đó là các đám phổ ở vùng 1004 - 985, 755 - 742, 681 - 677, 610 - 574 và 466 - 435cm⁻¹. Ngoài ra, phổ IR của các mẫu trên còn xuất hiện các đám phổ ở 835 và 480cm⁻¹. Đây là các đám phổ đặc trưng cho dao động

biên dạng của liên kết Al-OH trong mạng bát diện của khoáng sét nói chung [5] đã xác nhận sự tồn tại của illite và microline.

Ở các mẫu 3, 4, đám phổ 574 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của vòng kép 6 cạnh trong zeolit X [1] có cường độ tăng dần, điều này cho thấy rõ mẫu 4 có hàm lượng zeolit X lớn hơn ở mẫu 3 nhưng lại tương đương với mẫu 5. Tóm lại, từ các kết quả thu được, có thể rút ra nhận xét sau: Thời gian già hóa có ảnh hưởng mạnh đến quá trình chuyển hóa cao lanh đã nung thành zeolit. Khi thời gian già hóa dưới 24 giờ tạo thuận lợi cho sự hình thành zeolit P_1 . Khi thời gian già hóa từ 48 - 96 giờ ưu tiên tạo thành zeolit X và 76 giờ là thời gian già hóa thích hợp cho việc kết tinh tạo ra zeolit X.

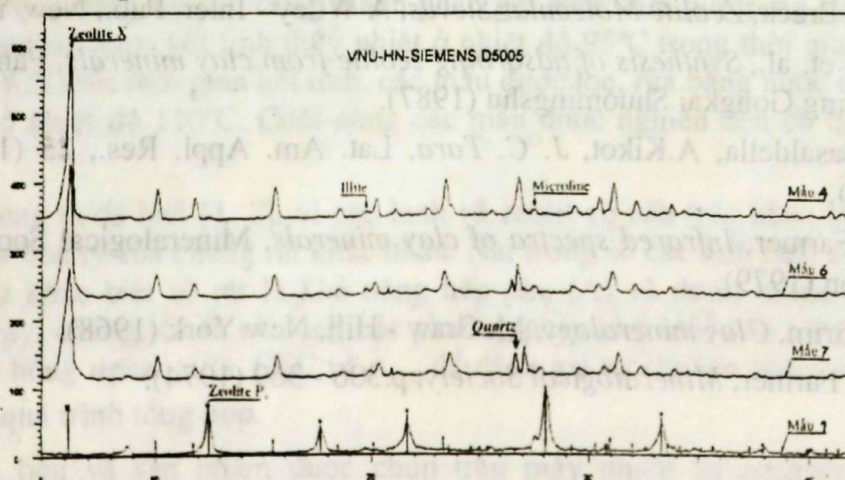


Hình 2: Phổ IR của các mẫu 1 - 5

Như vậy, quá trình già hóa gel có liên quan đến sự hòa tan các chất rắn aluminosilicat trong hỗn hợp trước khi kết tinh, đặc biệt là sự depolime hóa gel aluminosilicat [6]. Vì môi trường phản ứng có độ kiềm mạnh ($\text{pH} \sim 13$) nên sự hòa tan dần gel xảy ra mạnh mẽ khi kéo dài thời gian. Ở mẫu 1 và 2, với thời gian già hóa ngắn, nên dạng monome và oligome silicat ngưng tụ thành dạng polyme với sự ưu tiên hình thành mầm tinh thể có cấu trúc vòng 4 cạnh, do vậy sau khi kết tinh sản phẩm là zeolit P_1 . Còn ở các mẫu 3 ÷ 5, vì thời gian già hóa dài hơn nên ưu tiên hình thành mầm tinh thể có cấu trúc vòng 6 cạnh thoáng hơn, bởi vậy sản phẩm tổng hợp là zeolit X. Kết quả này cho thấy chất tạo phức Co. có thể đã đóng vai trò định hướng quá trình kết tinh tạo ra sản phẩm mong muốn, đồng thời có thể còn làm tăng tốc độ tạo mầm nên chỉ sau 24 giờ kết tinh đã tạo thành zeolit với hàm lượng lớn.

2. Ảnh hưởng của thời gian kết tinh

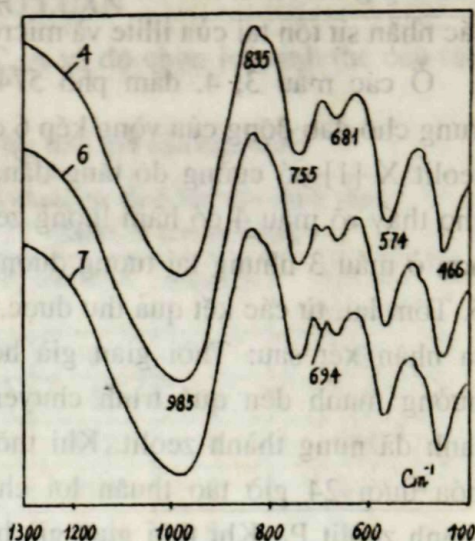
Phổ XRD và phổ IR của các mẫu 4, 6, 7 với thời gian già hóa 72 giờ và thời gian kết tinh 24, 48, 72 giờ - được mô tả trên hình 3 và hình 4.



Hình 3. Phổ XRD của các mẫu 4, 6, 7

Quan sát hình 3 cho thấy khi tăng thời gian kết tinh, cường độ pic đặc trưng của zeolit X giảm dần, đồng thời là sự lớn lên của α -quartz ($2\theta = 26,65^\circ$). Như vậy, kể từ sau 24 giờ kết tinh trở đi, đã có sự chuyển pha zeolit X thành α -quartz. Nhận định này cũng được phổ IR (hình 3) xác nhận. Đám phổ 694 cm^{-1} đặc trưng cho α -quartz [6] có cường độ sắc nét dần khi kéo dài thời gian kết tinh. Đây là nguyên nhân làm cho CEC và A giảm dần từ mẫu 4 đến mẫu 6, 7.

Như vậy, thời gian kết tinh thích hợp cho việc tổng hợp zeolit X trong điều kiện thực nghiệm trên đây là 24 giờ. Điều này, một lần nữa, có thể thấy vai trò của chất tạo phức trong quá trình tổng hợp zeolit X là xúc tiến hòa tan gel aluminosilicat, định hướng cấu trúc, tăng cường đạt đến độ quá bão hòa của dung dịch, tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành và lớn lên của tinh thể.



Hình 4 Phổ IR của các mẫu 4 6 7

KẾT LUẬN

1 - Đã tiến hành chuyển hóa cao lanh nung thành zeolit khi có chất tạo phức (Co.)

2 - Thời gian già hóa gel có ảnh hưởng quan trọng đến quá trình kết tinh zeolit. Khi thời gian già hóa dưới 24 giờ ưu tiên tạo sản phẩm zeolit P_1 . Khi thời gian già hóa trên 48 giờ tạo thuận lợi cho sự hình thành zeolit X, trong đó thời gian già hóa 72 giờ ở nhiệt độ phòng và kết tinh 24 giờ ở 95°C là các điều kiện thích hợp để tổng hợp zeolit X từ cao lanh (đã xử lý axit và nung) và thủy tinh lỏng.

3 - Chất tạo phức (Co.) có thể đã đóng vai trò xúc tiến quá trình hòa tan dần gel, định hướng cấu trúc và thúc đẩy quá trình kết tinh tạo thành zeolit.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, A Wiley - Inter. Pub., New York (1974).
- [2]. J. Cao et. al., *Synthesis of adsorbing zeolite from clay minerals*, Faming Zhuanli Shenging Gongkai Shuomingshu (1987).
- [3]. E.I. Basaldella, A.Kikot, J. C. Tara, Lat. Am. Appl. Res., **25** (1), p.55 - 56 (1995).
- [4]. V.C. Farmer, *Infrared spectra of clay minerals*, Mineralogical Society of G.B., London (1979).
- [5]. R.E. Grim, *Clay mineralogy*, McGraw - Hill, New York (1968).
- [6]. V. C. Farmer, *Mineralogical Society*, p.306 - 369 (1974).