(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) **1-0040855**

(51)[2020.01] **B01J 20/30**; B01J 20/02; B01J 20/22; B01J 20/00; B01J 20/10

(13) **B**

(21) 1-2021-00377

(22) 25/01/2021

(45) 26/08/2024 437

(43) 25/08/2022 413

(73) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội (ĐHQGHN) (VN)
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

(72) Đào Sỹ Đức (VN); Trịnh Xuân Đại (VN); Đặng Bá Dũng (VN); Hoàng Văn Hiệp (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP BIẾN TÍNH TRO BAY LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ KHÍ CACBONIC

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp biến tính tro bay nhằm chế tạo vật liệu có khả năng hấp phụ, bắt giữ CO_2. Trong phương pháp này, tro bay được biến tính bằng dung dịch kiềm nhằm cải thiện đặc tính xốp, sau đó được bổ sung hỗn hợp amin gồm tetraetylenpentamin và dietanolamin. Sản phẩm sau quá trình biến tính có khả năng hấp phụ tốt khí CO_2, với dung lượng lên tới 1,12 mol/kg. Giá trị của dung lượng hấp phụ cho thấy vật liệu tro bay biến tính có khả năng ứng dụng thực tế nhằm giảm ảnh hưởng tiêu cực của tro bay, đồng thời hạn chế chi phí của bài toán thời sự là vấn đề bắt giữ CO_2, hạn chế phát thải khí nhà kính, gây biến đổi khí hậu và ấm lên toàn cầu.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

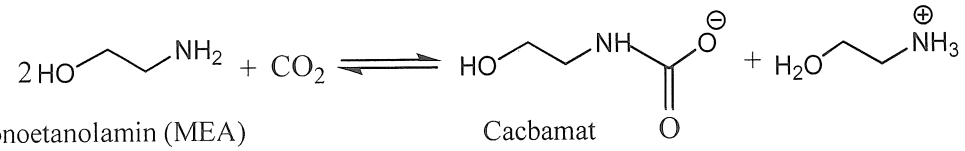
Sáng chế thuộc lĩnh vực vật liệu, công nghệ hoá học, đề cập đến giải pháp công nghệ biến tính tro bay nhằm mục tiêu chế tạo vật liệu có khả năng hấp phụ chọn lọc khí cacbonic, giảm phát thải khí nhà kính. Bằng việc áp dụng kỹ thuật trong sáng chế này, có thể đồng thời giảm thiểu bài toán ô nhiễm môi trường từ nguồn thải tro bay ở các nhà máy nhiệt điện và thu giữ, giảm phát thải khí cacbonic vào khí quyển, từ đó hạn chế các khí nhà kính gây biến đổi khí hậu và ấm lên toàn cầu.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

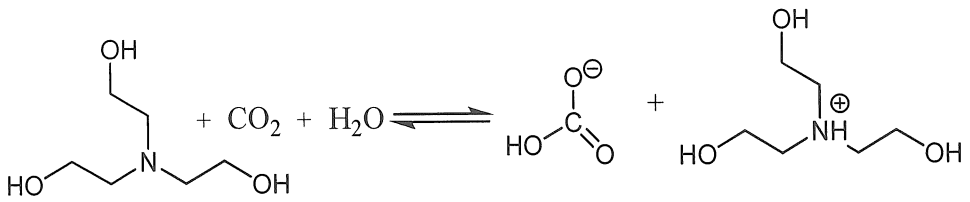
CO_2 được biết đến như thủ phạm chính gây ra vấn đề biến đổi khí hậu và ấm lên toàn cầu. Theo ước tính, ấm lên toàn cầu có xấp xỉ 60% nguyên nhân có liên quan tới CO_2. Theo kết quả quan trắc của Cơ quan Quản lý Khí quyển và Đại dương Hoa Kỳ, hàm lượng phát thải CO_2 vào khí quyển có xu hướng tăng nhanh và mạnh, chủ yếu do các hoạt động của con người, như sản xuất hydro từ các hydrocacbon, vận tải, và điển hình hơn cả là quá trình đốt cháy nhiên liệu hóa thạch. Ước tính, 75-99% CO_2 phát thải vào khí quyển có liên quan tới vấn đề đốt cháy các nhiên liệu hóa thạch. Việc phát thải CO_2 với hàm lượng lớn vào khí quyển là nguyên nhân chủ yếu gây ra vấn đề ấm lên toàn cầu, trực tiếp hoặc gián tiếp có thể gây ra cái chết của hàng trăm triệu người trên toàn trái đất.

Về mặt nguyên lý, có thể áp dụng một số kỹ thuật khác nhau để thu, giữ CO_2, điển hình là kỹ thuật màng, hấp thụ hoặc hấp phụ. Trong đó, kỹ thuật màng chỉ phù hợp cho một số mục tiêu đặc biệt (chỉ lọc CO_2 ở nồng độ cao). Hấp thụ là phương pháp truyền thống được sử dụng trong mục tiêu tách loại CO_2. Kỹ thuật này được sử dụng từ năm 1930 nhằm tách CO_2 khỏi khí tự nhiên và hydro. Lần đầu tiên kỹ thuật này được sử dụng như một giải pháp thu giữ CO_2 vào năm 1994. Phương pháp này được thiết kế gồm hai quá trình, hấp thụ và giải hấp, tương ứng với mỗi quá trình có một cột trong thiết bị (*Hình 1*). Theo đó, hỗn hợp khí chứa CO_2 sẽ được dẫn vào cột hấp thụ đã chứa các dung dịch mang tính kiềm, đó có thể là dung dịch amoniac, nước vôi trong hoặc một số dung dịch có tính bazơ khác, và hay gặp nhất là các dung dịch amin với điển hình là các dung dịch tetraetylenpentamin (TEPA), dietanolamin (DEA), polyetylenimin (PEI), polyetylene glycol (PEG)... Tại cột hấp thụ, CO_2 sẽ tương tác với các dung dịch bazơ tạo thành các sản phẩm hóa học, với các dung dịch

amin, sản phẩm điển hình là các cacbamat hoặc bicacbonat, tùy thuộc vào đặc tính của các dung dịch amin (bậc amin) theo phản ứng (1) và (2). Một điều đáng chú ý trong kỹ thuật hấp thụ, lượng nước chứa trong các dung dịch bazơ thường rất lớn, ví dụ trong trường hợp các dung dịch amin, hàm lượng amin thường nhỏ hơn 40% khối lượng, tức là trên 60% khối lượng dung dịch hấp thụ là nước (hợp chất có nhiệt dung riêng rất lớn). Do vậy, nhiệt lượng cần thiết để thực hiện quá trình giải hấp thường rất cao, tạo ra nhược điểm cố hữu của phương pháp hấp thụ. Bên cạnh đó, hấp thụ còn có một số hạn chế khác như dung môi dễ bị hao hụt, thiết bị dễ bị ăn mòn, các dung dịch amin dễ gây độc cho công nhân vận hành...



Monoetanolamin (MEA) Cacbamat (1)



Trietanolamin (TEA) Bicacbonat (2)

Hấp phụ là phương pháp tách loại mà CO_2 sẽ tương tác hoặc gắn kết với các thành phần trên bề mặt của vật liệu hấp phụ. Tùy theo bản chất của quá trình, hấp phụ có thể được chia thành hai loại, hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học. Hấp phụ vật lý là loại hấp phụ mà tương tác giữa tác nhân bị hấp phụ và chất hấp phụ không hình thành các liên kết hóa học mới. Ngược lại, hấp phụ hóa học luôn hình thành liên kết hóa học mới (tạo hợp chất mới) giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Hấp phụ hóa học sẽ có nhiệt hấp phụ cao hơn hấp phụ vật lý. Người ta thấy rằng nhiệt hấp phụ hóa học thường ở vào khoảng 60-95 kJ/mol, trong khi giá trị này cho hấp phụ vật lý chỉ ở vào khoảng 25-50 kJ/mol. Về cơ bản, nguyên lý hấp phụ CO_2 trên vật liệu hấp phụ amin rắn không khác quá nhiều so với hấp thụ bởi các dung dịch amin. Tuy nhiên, do không có nước trong vật liệu, nên sản phẩm hấp phụ hình thành thường là các cacbamat, đồng thời năng lượng cần thiết để thực hiện quá trình giải hấp thường thấp hơn khá nhiều so với hấp thụ. Tuy có những ưu điểm kể trên, nhưng theo những thông tin được tìm hiểu, hạn chế của các vật liệu hấp phụ khí CO_2 đã được phát triển nằm ở chi phí chế tạo, đặc biệt là chi phí chất mang. Vật liệu mang phổ biến nhất được biết đến là các loại silic đioxit thương mại, đây là thành phần có chi phí rất cao. Sáng chế này được phát triển nhằm khắc phục các hạn chế về chi phí chất mang trong quá trình chế tạo vật liệu hấp phụ khí cacbonic, đồng thời trực tiếp mở ra hướng đi than thiện với môi trường cho bài toán

chất thải tro bay – chất thải sinh ra trong quá trình sản xuất nhiệt điện, có chứa hàm lượng rất lớn SiO_2.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế nhằm biến tính tro bay, chế tạo vật liệu hấp phụ khí cacbonic, giảm ảnh hưởng của tro bay tới môi trường, đồng thời giảm phát thải khí nhà kính. Cụ thể hơn, mục đích của sáng chế nhằm:

(1) Tối ưu điều kiện biến tính tro bay bằng tổ hợp kỹ thuật sử dụng dung dịch natri hydroxit, và hỗn hợp tetraetylenpentamin (TEPA)/dietanolamin (DEA).

(2) Tối ưu điều kiện hấp phụ cacbonic sử dụng vật liệu hấp phụ chế tạo được từ tro bay.

Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất phương pháp biến tính tro bay nhằm chế tạo vật liệu hấp phụ khí CO_2 được tiến hành theo các bước sau:

(i) biến tính tro bay (RFA) bằng dung dịch kiềm để thu được tro bay biến tính kiềm (FA-NaOH): ngâm 15 g RFA sau khi đã được sấy ở 105°C trong 24 giờ trong 150 mL dung dịch NaOH 2M trong 60 phút; hỗn hợp sau đó được chuyển vào ủ cách thủy tại 100°C trong 24 giờ; hỗn hợp rắn được lọc, nung ở 105°C trong 24 giờ, thu được FA-NaOH;

(ii) tiếp tục biến tính FA-NaOH bằng hỗn hợp hai amin: tetraetylenpentamin (TEPA) và dietanolamin (DEA): FA-NaOH được bổ sung TEPA/DEA theo tỷ lệ khối lượng FA-NaOH/TEPA/DEA tương ứng là 80/15/5 sau khi bổ sung 100 mL dung môi metanol; hỗn hợp sau đó được siêu âm trong 6 phút, và tiến hành loại bỏ metanol bằng cất quay chân không ở 60°C trong thời gian 2 giờ để thu được vật liệu hấp phụ khí CO_2.

Theo một phương án, trong đó tro bay là tro bay thu được từ Nhà máy Nhiệt điện Uông Bí, tỉnh Quảng Ninh, Việt Nam.

Theo phương pháp nêu trên, việc biến tính tro bay bằng dung dịch natri hydroxit nhằm cải thiện độ xốp của vật liệu; sau đó biến tính tro bay sau khi đã biến tính bằng kiềm bằng hỗn hợp amin: TEPA và DEA.

Theo phương án của sáng chế, sản phẩm thu được từ phương pháp nêu trên được đánh giá khả năng hấp phụ khí cacbonic của vật liệu hấp phụ tổng hợp được. Đường đẳng

nhiệt hấp phụ CO_2 tinh khiết ở các nhiệt độ khác nhau được đo trên ASAP 2020 (Micromeritics) hoặc máy phân tích hấp phụ hóa học (ChemiSorb HTP, Micromeritics) trong phạm vi nhiệt độ hấp phụ từ 20°C - 60°C và dưới áp suất từ 0,0024 kPa đến 120 kPa. Quá trình khử khí được thực hiện trong 6 giờ trong điều kiện chân không trước khi đo hấp phụ-giải hấp để loại bỏ bất kỳ hơi ẩm và khí được hấp thụ trước. Dung lượng hấp phụ CO_2 được xác định trực tiếp từ đường đẳng nhiệt hấp phụ.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1: Sơ đồ kỹ thuật hấp thụ.

Hình 2: Ảnh SEM của RFA (a) và TEPA15-DEA5/FA-NaOH (b).

Hình 3: Phổ hồng ngoại của RFA và TEPA15-DEA5/FA-NaOH.

Hình 4: Giản đồ phân tích nhiệt của RFA và TEPA15-DEA5/FA-NaOH.

Hình 5: Ảnh hưởng của tỷ lệ TEPA/DEA vào dung lượng hấp phụ CO_2 ở 40°C.

Hình 6: Lý giải cơ chế hiệp đồng tác dụng của TEPA và DEA.

Hình 7: Ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất.

Hình 8: Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 và N_2 ở 50°C của TEPA15-DEA5/FA-NaOH.

Hình 9: Kết quả xác định nhiệt hấp phụ của TEPA15-DEA5/FA-NaOH.

Mô tả chi tiết sáng chế

Giải pháp công nghệ theo sáng chế tiến hành các bước được mô tả chi tiết dưới đây:

+ Tro bay (RFA) được biến tính bằng quy trình hai bước: (i) biến tính RFA bằng dung dịch kiềm để thu được tro bay biến tính kiềm (FA-NaOH), (ii) FA-NaOH được biến tính tiếp tục bằng hỗn hợp hai amin: tetraetylenpentamin (TEPA) và dietanolamin (DEA). Cụ thể, ngâm 15 g RFA sau khi đã được sấy ở 105°C trong 24 giờ trong 150 mL dung dịch NaOH 2M trong 60 phút. Hỗn hợp sau đó được chuyển vào ủ cách thủy tại 100°C trong 24 giờ. Hỗn hợp rắn được lọc, nung ở 105°C trong 24 giờ, thu được FA-NaOH. Tiếp đó, FA-NaOH được bổ sung TEPA/DEA theo tỷ lệ khối lượng FA-NaOH/TEPA/DEA tương ứng là 80/15/5 sau khi bổ sung 100 mL dung môi metanol (cho lượng FA-NaOH không quá 10 g).

Để thu được vật liệu hấp phụ khí CO_2, hỗn hợp sau đó được siêu âm trong 6 phút, và tiến hành loại bỏ metanol bằng cất quay chân không ở 60°C trong thời gian 2 giờ.

+ Xây dựng hệ thống các phương pháp nghiên cứu, xác định đặc trưng các vật liệu: hình thái bề mặt vật liệu được đặc trưng qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), đặc trưng liên kết được nghiên cứu qua phổ hồng ngoại (FT-IR), độ bền nhiệt của vật liệu được đặc trưng bằng giản đồ phân tích nhiệt TGA, dung lượng hấp phụ CO_2 được xác định thông qua đường đẳng nhiệt hấp phụ. Cụ thể, vật liệu được đặc trưng thông qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hồng ngoại (FT-IR) và giản đồ phân tích nhiệt (TGA). Ảnh hiển vi điện tử quét được ghi trên thiết bị FESEM S-5000, Hitachi, Nhật Bản ở 5 kV. Quá trình phân tích nhiệt được tiến hành trên thiết bị Thermo Plus TG-DTA 8120 (Rigaku, Tokyo, Nhật Bản). Khoảng 10 mg mẫu được cân trên đĩa và được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng tới 1000°C với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút, dưới dòng heli với lưu lượng 300 cm^3/phút. Phổ Hồng ngoại được ghi trên thiết bị IRPrestige-21 FT-IR (Shimadzu, Japan) sử dụng đĩa KBr. Nhiệt hấp phụ được xác định bằng cách sử dụng thiết bị chuyên dụng C80 Calvet calorimeter system (SETARAM Instrumentation, Caluire, France).

+ Đánh giá khả năng hấp phụ khí CO_2 của vật liệu thu được sau quá trình biến tính. Đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 tinh khiết ở các nhiệt độ khác nhau được đo trên ASAP 2020 (Micromeritics) hoặc máy phân tích hấp phụ hóa học (ChemiSorb HTP, Micromeritics) trong phạm vi nhiệt độ hấp phụ từ 20°C đến 60°C và dưới áp suất từ 0,0024 kPa đến 120 kPa . Quá trình khử khí được thực hiện trong 6 giờ trong điều kiện chân không trước khi đo hấp phụ-giải hấp để loại bỏ bất kỳ hơi ẩm và khí được hấp thụ trước.

Sáng chế được xây dựng với các yếu tố khác biệt như sau:

Lần đầu tiên tro bay được biến tính bằng quy trình hai bước, để cải thiện độ xốp của vật liệu trước khi bổ sung hỗn hợp amin vào tro bay nhằm tăng khả năng tương tác, bắt giữ khí CO_2. Các kết quả nghiên cứu trong sáng chế cho thấy, diện tích bề mặt và kích thước mao quản của tro bay tăng lên đáng kể sau quá trình biến tính bằng kiềm. Điều đáng chú ý, dung lượng hấp phụ của vật liệu hấp phụ sau hai bước biến tính đạt 1,12 mol/kg, đây là giá trị lớn nhất so với các vật liệu hấp phụ khí cacbonic được công bố trên phạm vi toàn thế giới. Lợi ích của sáng chế, thể hiện ở việc mở ra hướng đi mới trong lộ trình phát triển nền kinh tế tuần hoàn của công nghiệp nhiệt điện, theo đó nguồn thải tro bay được biến tính thanh vật

liệu để hấp phụ khí CO_2, hạn chế vấn đề phát thải khí nhà kính gây biến đổi khí hậu.

Chi tiết về giải pháp công nghệ nêu trong sáng chế:

Trong sáng chế này, đã đề xuất công nghệ biến tính tro bay nhằm chế tạo vật liệu hấp phụ có khả năng bắt giữ khí CO_2. Cụ thể:

Đặc trưng vật liệu trước và sau biến tính

Để chứng minh quá trình biến tính tro bay bằng amin thành công, các kỹ thuật hiện đại như SEM, FT-IR, TGA đã được sử dụng. Ảnh SEM của vật liệu tro bay trước và sau biến tính (*Hình 2*) cho thấy hình dạng bề mặt tro bay có nhiều thay đổi, các tiểu phân hình cầu trơn, bóng, đường kính lớn hơn đã được thay thế bằng các tiểu phân hình cầu nhỏ hơn, bề mặt gồ gề hơn, nguyên nhân là do sự sâm nhập của các phân tử amin.

Sự hiện diện của các đỉnh pick mới tại các vị trí 1290, 1450, 1554, 2802, 2883 cm^{-1} trên phổ hồng ngoại FT-IR (*Hình 3*) cho thấy sự hiện diện tương tác của các nhóm NH2, CH2 và CH trong cấu trúc của các phân tử amin đã được bổ sung vào vật liệu FA-NaOH. Kết quả phân tích nhiệt (*Hình 4*) cho thấy tro bay là chất mang rất bền nhiệt, do thành phần chủ yếu là các oxit kim loại, điển hình là SiO_2. Với mẫu TEPA15-DEA5/FA-NaOH, kết quả phân tích nhiệt cũng xác nhận 20% khối lượng của mẫu là amin, 80% còn lại là chất mang, FA-NaOH. Các amin sử dụng trong quá trình biến tính bền ở nhiệt độ khoảng 100°C, điều này là căn cứ quan trọng để chờ đợi ở khả năng ứng dụng trong mục tiêu hấp phụ khí cacbonic từ các nguồn thải công nghiệp.

Ảnh hưởng của amin

Nội dung nghiên cứu này được tiến hành nhằm đánh giá ảnh hưởng của chủng loại amin tới dung lượng hấp phụ của vật liệu hấp phụ được chế tạo. Theo đó, tro bay được ngâm tẩm và bổ sung 20% khối lượng ứng với ba trường hợp, 20% khối lượng là TEPA, 15% khối lượng TEPA + 5% khối lượng DEA, và 20% khối lượng DEA, ứng với các vật liệu tương ứng được ký hiệu là TEPA20/FA-NaOH, TEPA15-DEA5/FA-NaOH, và DEA20/FA-NaOH. Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên *Hình 5*.

Các kết quả thực nghiệm trên *Hình 5* cho thấy một điều thú vị, dù có hàm lượng amin nhất, nhưng mẫu TEPA20/FA-NaOH cho hiệu quả hấp phụ thấp hơn cả, chỉ khoảng 0,3 mmol/g ở 40°C. Dù có hàm lượng amin thấp hơn nhiều, nhưng DEA20/FA-NaOH lại cho hiệu quả hấp phụ ở cùng điều kiện cao hơn hẳn TEPA20/FA-NaOH, với dung lượng hơn 0,6 mmol/g ở 40°C và áp suất khoảng 30 kPa. Đáng ngạc nhiên, khi sử dụng hỗn hợp TEPA/DEA ở tỷ lệ 15/5 (khối lượng/khối lượng), mẫu TEPA15-DEA5/FA-NaOH cho hiệu

quả cao nhất, đạt gần 0,7 mmol/g, ngay ở áp suất khoảng 5 kPa và nhiệt độ 40°C. Điều này có ý nghĩa đặc biệt quan trọng, bởi TEPA15-DEA5/FA-NaOH có tiềm năng ứng dụng trong một khoảng rộng nồng độ của CO_2. Hiện tượng hiệp đồng tác dụng của TEPA và DEA ban đầu được giải thích là do sự hiện diện của các nhóm OH trong DEA có thể đã làm tăng khả năng khuếch tán của các phân tử CO_2 trong cấu trúc của vật liệu hấp phụ (*Hình 6*), dẫn tới việc nhiều phân tử này sẽ có cơ hội tương tác, tiếp xúc và bị giữ lại bởi các trung tâm hấp phụ.

Ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất

Nhiệt độ và áp suất là hai trong các yếu tố ảnh hưởng mạnh và trực tiếp nhất tới quá trình hấp phụ bởi nó tác động trực tiếp tới khả năng khuếch tán của các tiểu phân trong chất hấp phụ, đồng thời ảnh hưởng tới các tương tác nhiệt động trong hệ. Ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất tới dung lượng hấp phụ CO_2 của TEPA15-DEA5/FA-NaOH được khảo sát trong khoảng 20-60°C, áp suất 0-100 kPa, kết được thể hiện trên *Hình 7*.

Rõ ràng rằng, khi nhiệt độ tăng trong khoảng 20-50°C, dung lượng hấp phụ tăng, nhưng bắt đầu giảm khi nhiệt độ lớn hơn 50°C. Tại 50°C, dung lượng hấp phụ của TEPA15-DEA5/FA lên tới 1,12 mol/kg ở áp suất 100 kPa, cho thấy đây là loại vật liệu rất tiềm năng khi triển khai ứng dụng, không chỉ bởi dung lượng hấp phụ cao (với vật liệu phát triển từ chất thải), mà còn bởi nhiệt độ 50°C rất phù hợp khi hấp phụ nhiều nguồn khí thải, nhất là khí thải công nghiệp.

Các kết quả nghiên cứu trên đây có thể giải thích là do khi nhiệt độ tăng trong khoảng 20-50°C, làm cải thiện khả năng khuếch tán của CO_2 trong mẫu vật liệu, các phân tử CO_2 được tiếp xúc nhiều hơn với các trung tâm hấp phụ trong khoảng nhiệt độ này, dẫn tới dung lượng hấp phụ tăng, quá trình hấp phụ có thể coi là đạt cân bằng khi nhiệt độ là 50°C. Ở các nhiệt độ cao hơn 50°C, khi các quá trình hấp phụ đều đạt cân bằng, hiệu quả hấp phụ lại bị chi phối bởi các tương quan nhiệt động học, nhiệt độ tăng, quá trình có xu hướng chuyển dịch sang chiều giải hấp, dẫn tới dung lượng hấp phụ giảm bởi hấp phụ là quá trình tỏa nhiệt.

Độ chọn lọc hấp phụ CO_2/N_2 và nhiệt hấp phụ

Trong thực tế, các nguồn thải chứa CO_2 luôn chứa nhiều thành phần khác. Ví dụ, trong khí quyển, dù hàm lượng CO_2 có xu hướng tăng lên, nhưng rõ ràng rằng thành phần chủ yếu vẫn là nitơ, với xấp xỉ 80% thể tích. Vì lý do đó, khả năng hấp phụ chọn lọc của vật liệu có ý nghĩa rất quan trọng khi định hướng ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tế. *Hình 8* thể hiện tương quan giữa đường hấp phụ đẳng nhiệt ở 50°C khi hấp phụ CO_2 và N_2.

Các kết quả nghiên cứu cho thấy rằng, ở cùng điều kiện, 50°C và 100 kPa, dung lượng hấp phụ CO_2 và N_2 tương ứng là 1,12 mol/kg và 0,04 mol/kg, khẳng định rằng độ chọn lọc hấp phụ CO_2/N_2 của vật liệu rất cao. Như vậy, với các thông số đã khảo sát có thể thấy rằng vật liệu TEPA15-DEA5/FA-NaOH có tiềm năng ứng dụng rất lớn trong thực tế. Tiềm năng này cũng được chứng minh qua giá trị của nhiệt hấp phụ của vật liệu TEPA15-DEA5/FA-NaOH. Kết quả xác định từ *Hình 9* cho thấy nhiệt hấp phụ CO_2 của TEPA15-DEA5/FA-NaOH xấp xỉ 60 kJ/mol. Giá trị này khẳng định CO_2 được giữ lại trên bề mặt vật liệu hấp phụ nhờ cơ chế tương tác hóa học (nhiệt hấp phụ lớn hơn 50 kJ/mol), đồng thời có thể kỳ vọng việc thuận lợi trong quá trình tái sinh vật liệu.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phần dưới đây mô tả chi tiết một ví dụ về quy trình để chế tạo vật liệu hấp phụ khí CO_2 từ tro bay theo phương pháp ngâm tẩm hai bước được phát triển trong sáng chế.

(i) Biến tính tro bay (RFA) bằng dung dịch kiềm để thu được tro bay biến tính kiềm (FA-NaOH): ngâm 15 g RFA sau khi đã được sấy ở 105°C trong 24 giờ trong 150 mL dung dịch NaOH 2M trong 60 phút; hỗn hợp sau đó được chuyển vào ủ cách thủy tại 100°C trong 24 giờ; hỗn hợp rắn được lọc, nung ở 105°C trong 24 giờ, thu được FA-NaOH.

(ii) tiếp tục biến tính FA-NaOH bằng hỗn hợp hai amin: tetraetylenpentamin (TEPA) và dietanolamin (DEA): FA-NaOH được bổ sung TEPA/DEA theo tỷ lệ khối lượng FA-NaOH/TEPA/DEA tương ứng là 80/15/5 sau khi bổ sung 100 mL dung môi metanol; hỗn hợp sau đó được siêu âm trong 6 phút, và tiến hành loại bỏ metanol bằng cất quay chân không ở 60°C trong thời gian 2 giờ để thu được vật liệu hấp phụ khí CO_2. Theo tỷ lệ FA-NaOH/TEPA/DEA ở trên, nếu cần chế tạo 15 g TEPA15-DEA5/FA-NaOH tỷ lệ khối lượng của FA-NaOH/TEPA/DEA sẽ là 12 g/2,25 g/0,75 g.

Vật liệu TEPA15-DEA5/FA-NaOH có khả năng hấp phụ chọn lọc CO_2/N_2 tốt với dung lượng hấp phụ CO_2 và N_2 tương ứng là 1,12 mol/kg và 0,04 mol/kg ở 50°C và 100 kPa. Với giá trị 1,12 mol/kg, vật liệu TEPA15-DEA5/FA-NaOH cho thấy đây là vật liệu có khả năng hấp phụ CO_2 vượt trội so với các vật liệu hấp phụ đã được phát triển từ các chất mang phi thương mại khác (dung lượng dao động trong khoảng 0,16 – 0,6 mol/kg). Sự hỗ trợ của siêu âm trong sáng chế, dẫn tới việc rút ngắn thời gian chế tạo vật liệu hấp phụ từ FA-NaOH cũng là một ưu điểm lớn trong quy trình phát triển vật liệu được mô tả trong sáng chế này.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Việc áp dụng giải pháp biến tính tro bay nhằm chế tạo vật liệu hấp phụ khí cacbonic vừa góp phần mở ra phương thức sử dụng hiệu quả nguồn thải tro bay, tránh gây ô nhiễm môi trường, đồng thời làm giảm chi phí của quá trình bắt giữ khí CO_2, giảm phát thải khí nhà kính. Đây là một giải pháp kép cho các đơn vị sản xuất công nghiệp phát thải tro bay (hoặc các phế/phụ phẩm tương tự) và CO_2, hướng tới việc sản xuất không thải trong khái niệm nền kinh tế tuần hoàn.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

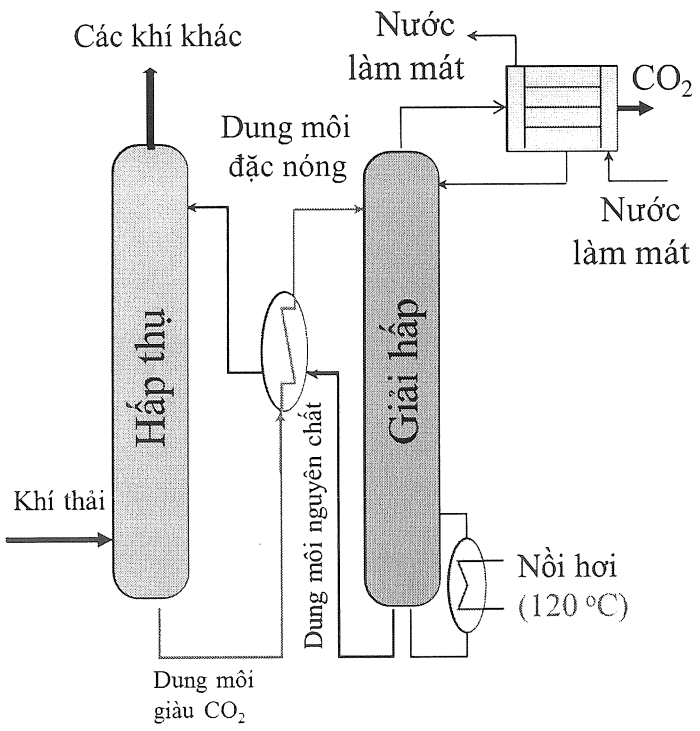
Sáng chế đưa đến khả năng chế tạo vật liệu hấp phụ từ tro bay, cũng như các nguồn thải công nghiệp tương tự khác khác, đồng thời sử dụng vật liệu hấp phụ này trong mục tiêu hấp phụ khí CO_2, giảm phát thải khí nhà kính. Do các đặc thù nêu trên, sáng chế có thể ứng dụng rộng rãi trong quy mô công nghiệp ở nhiều nhà máy, xí nghiệp, công ty có sản xuất và phát thải tro bay và/hoặc các nguồn thải tương tự hay phát thải khí CO_2.

Yêu cầu bảo hộ

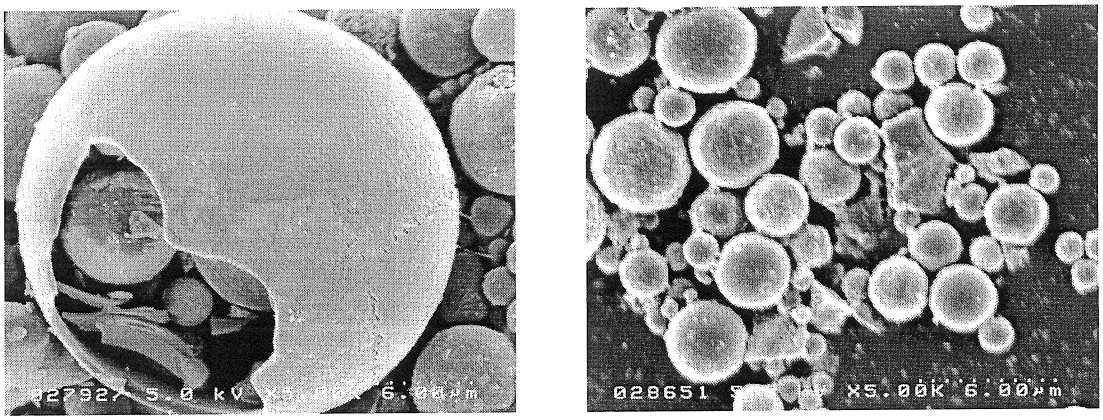
1. Phương pháp biến tính tro bay nhằm chế tạo vật liệu hấp phụ khí CO_2, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

(i) biến tính tro bay (RFA) bằng dung dịch kiềm để thu được tro bay biến tính kiềm (FA-NaOH): ngâm 15 g RFA sau khi đã được sấy ở 105°C trong 24 giờ trong 150 mL dung dịch NaOH 2M trong 60 phút; hỗn hợp sau đó được chuyển vào ủ cách thủy tại 100°C trong 24 giờ; hỗn hợp rắn được lọc, nung ở 105°C trong 24 giờ, thu được FA-NaOH; và

(ii) tiếp tục biến tính FA-NaOH bằng hỗn hợp hai amin tetraetylenpentamin (TEPA) và dietanolamin (DEA): FA-NaOH được bổ sung TEPA/DEA theo tỷ lệ khối lượng FA-NaOH/TEPA/DEA tương ứng là 80/15/5 sau khi bổ sung 100 mL dung môi metanol; hỗn hợp sau đó được siêu âm trong 6 phút, và tiến hành loại bỏ metanol bằng cất quay chân không ở 60°C trong thời gian 2 giờ để thu được vật liệu hấp phụ khí CO_2.

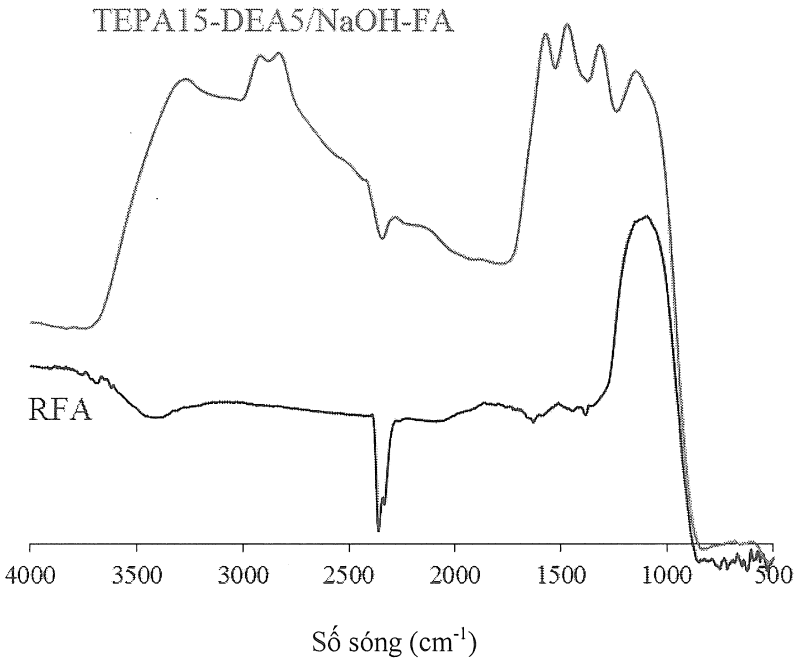


Hình 1

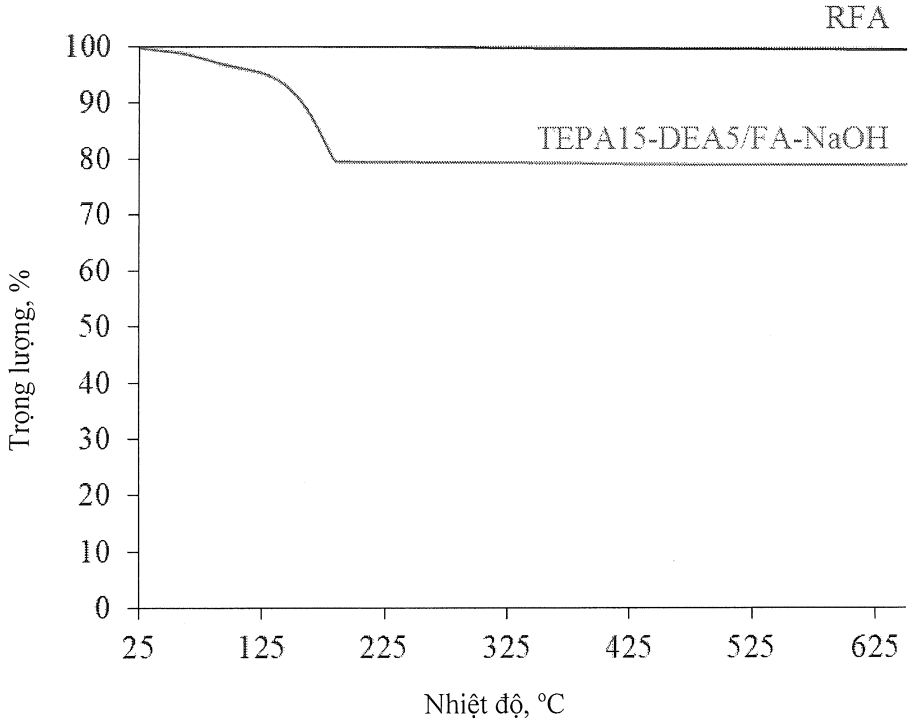


(a) *(b)*

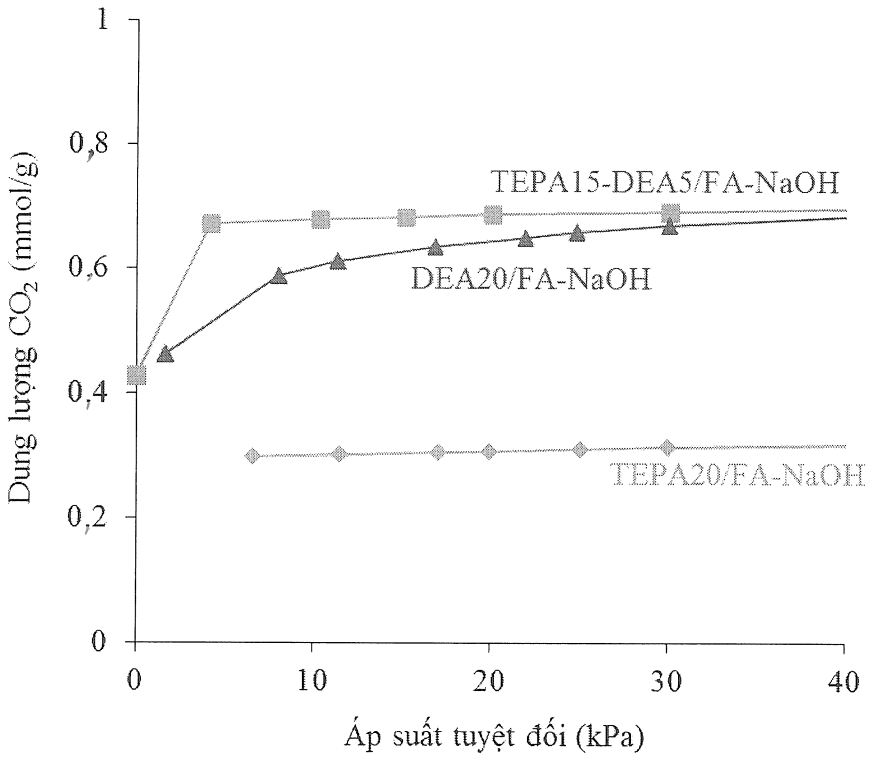
Hình 2


TEPA15-DEA5/NaOH-FA
RFA
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Số sóng (cm-1)

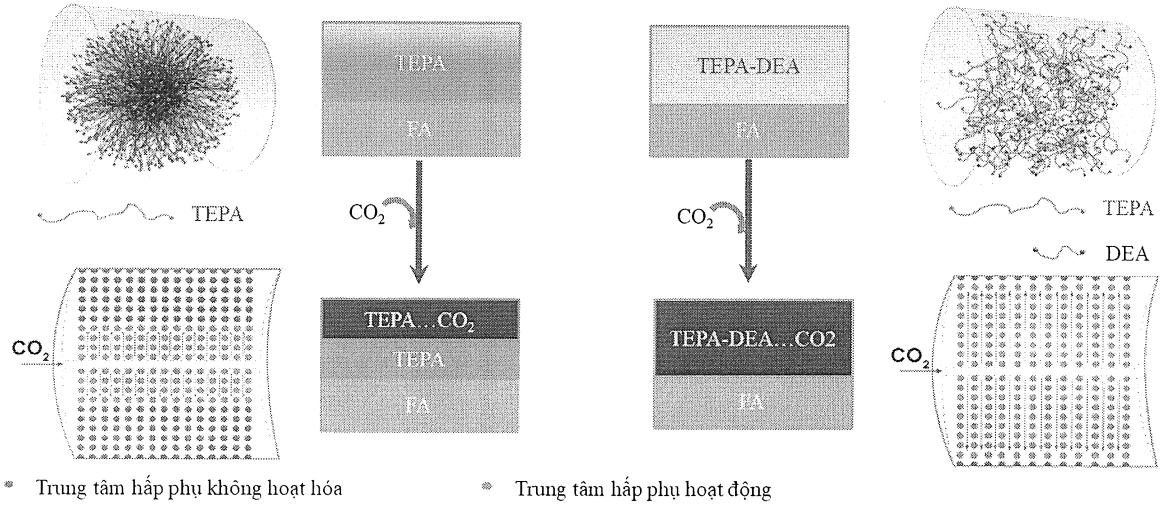
Hình 3


RFA
TEPA15-DEA5/FA-NaOH
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Trọng lượng, %
25
125
225
325
425
525
625
Nhiệt độ, °C

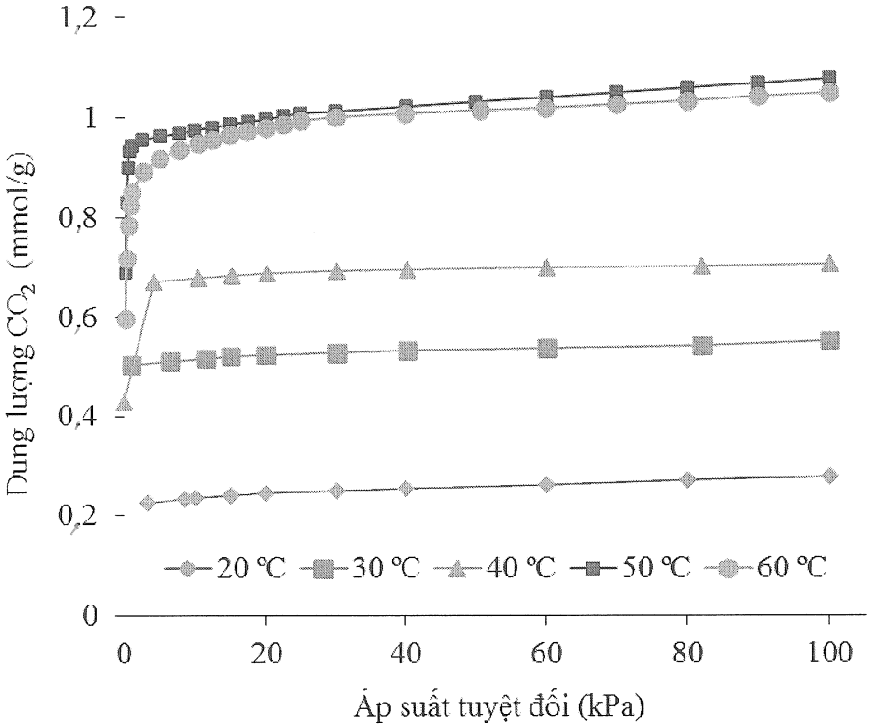
Hình 4


1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
10
20
30
40
Dung lượng CO_2 (mmol/g)
Áp suất tuyệt đối (kPa)
TEPA15-DEA5/FA-NaOH
DEA20/FA-NaOH
TEPA20/FA-NaOH

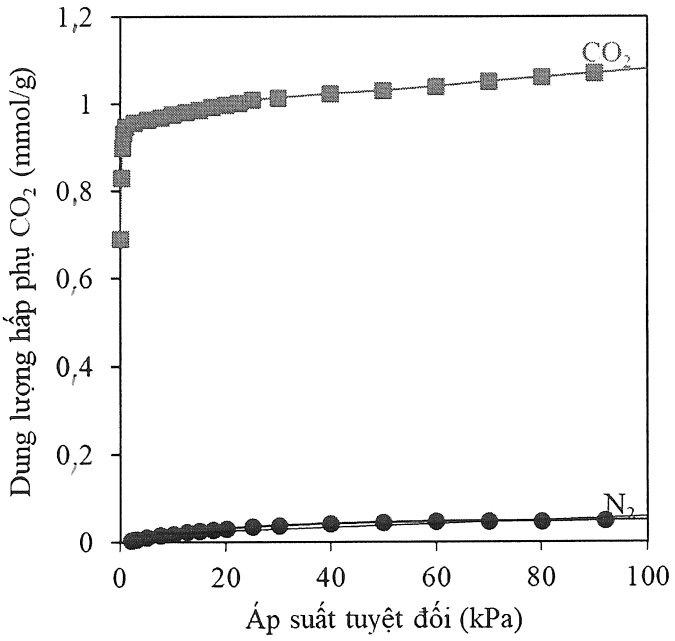
Hình 5


TEPA
CO_2
TEPA
FA
CO_2
TEPA…CO_2
TEPA
FA
TEPA-DEA
FA
CO_2
TEPA-DEA…CO2
FA
TEPA
DEA
CO_2
Trung tâm hấp phụ không hoạt hóa
Trung tâm hấp phụ hoạt động

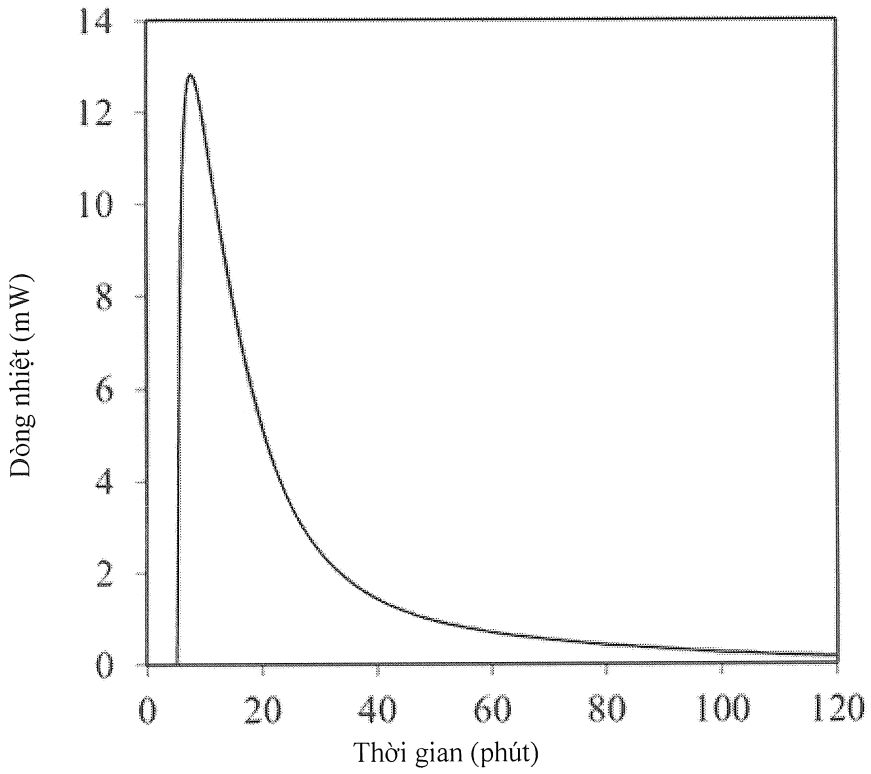
Hình 6


1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
Dung lượng CO_2 (mmol/g)
20 °C
30 °C
40 °C
50 °C
60 °C
0
20
40
60
80
100
Áp suất tuyệt đối (kPa)

Hình 7


1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
Dung lượng hấp phụ CO_2 (mmol/g)
CO_2
N_2
0
20
40
60
80
100
Áp suất tuyệt đối (kPa)

Hình 8



Hình 9