



(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)



1-0042138

(51)^{2020.01} B01J 27/00; C02F 1/00

(13) B

(21) 1-2021-01123

(22) 04/03/2021

(45) 25/12/2024 441

(43) 25/05/2021 398

(73) Đại học Bách khoa Hà Nội (VN)

Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

(72) Tạ Hồng Đức (VN); Vũ Việt Thắng (VN).

(54) QUY TRÌNH TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4\text{-O}$ DÙNG TRONG XỬ LÝ Ô NHIỄM NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHẢN ỨNG QUANG HÓA

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp vật liệu xúc tác $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4\text{-O}$ dùng cho phản ứng quang hóa xử lý nước thải hữu cơ bằng phương pháp oxy hóa tiên tiến tại nhiệt độ thường, trong vùng ánh sáng nhìn thấy, quy trình cụ thể như sau:

(i) tổng hợp vật liệu nano $\text{TiO}_2\text{-Fe}$;

(ii) tổng hợp vật liệu nano $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4$; và

(iii) oxy hóa vật liệu: $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4\text{-O}$.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp vật liệu xúc tác $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4\text{-O}$ dùng cho phản ứng oxy hóa tiên tiến sử dụng xúc tác quang hóa nhằm xử lý dư lượng chất hữu cơ có trong nước thải công nghiệp (ví dụ: thuốc nhuộm màu trong công nghiệp dệt may, dư lượng thuốc trừ sâu, chế phẩm thuốc...) tại điều kiện nhiệt độ phòng và trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Ngày nay, ô nhiễm nguồn nước đang trở thành một trong những vấn đề môi trường nổi bật và rất được quan tâm. Một trong những nguồn gây ô nhiễm nguồn nước lớn nhất đó là từ rác thải hữu cơ và dư lượng hữu cơ có trong nước thải của ngành dệt may, nhuộm, in ấn cũng như từ nhiều ngành công nghiệp khác. Do đó, những nguồn nước thải này cần được xử lý để loại bỏ dư lượng các hợp chất hữu cơ độc hại. Hơn thế nữa, việc xử lý độ màu có trong nước thải, đặc biệt là nước thải dệt nhuộm, cũng là một vấn đề cấp thiết để đáp ứng những yêu cầu nghiêm ngặt từ phía các quy định pháp luật. Để đạt được những yêu cầu khắt khe đó, việc nghiên cứu các quá trình xử lý nước thải dệt nhuộm thô là vô cùng cần thiết.

Đối với nước thải dệt nhuộm, vật liệu bán dẫn đã thể hiện hiệu quả rất lớn khi đóng vai trò là xúc tác quang hóa trong quá trình xử lý. Trong số đó, vật liệu graphit cacbon nitrua ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) với những đặc điểm như không chứa kim loại, bền hóa, bền nhiệt và có năng lượng vùng cấm nhỏ ($2,7 - 3,0 \text{ eV}$), được đánh giá là loại vật liệu tiềm năng trong ứng dụng thực tiễn nhờ khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy và có khả năng sản xuất số lượng lớn. Khả năng xúc tác quang hóa của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố như cấu trúc tinh thể, tính chất quang – điện cũng như tính chất hóa lý bề mặt. Việc kết hợp $\text{g-C}_3\text{N}_4$ với nhiều loại vật liệu kim loại như kim loại kiềm, kim loại chuyển tiếp hoặc kim loại quý đã được xác định là một phương pháp hiệu quả để tăng cường hoạt tính trong quá trình xúc

tác quang hóa. Tuy nhiên, nhằm hướng tới khả năng ứng dụng theo hướng phát triển bền vững, việc nghiên cứu phát triển một hệ vật liệu dựa trên nền tảng g-C₃N₄ không chứa kim loại quý hiếm có hoạt tính cao là rất thực tiễn và cần thiết.

Một hướng nghiên cứu mới để tăng cường hoạt tính xúc tác của g-C₃N₄ đó là xử lý vật liệu bằng cách oxy hóa sử dụng H₂O₂. Quy trình này khiến trên bề mặt vật liệu ban đầu xuất hiện các nhóm chức có chứa oxy và/hoặc các nhóm hoạt động bề mặt. Các nhóm chức này được đánh giá là có thể tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng và làm tăng tốc quá trình dịch chuyển điện tử, giữ các electron quang sinh, điều biến năng lượng cấu trúc và nội điện tử.

Song song với xu hướng nghiên cứu sử dụng graphit cacbon nitrua làm xúc tác quang, vật liệu oxit titan, TiO₂, dạng nano cũng thu hút nhiều sự quan tâm trong vấn đề phát triển nền tảng vật liệu xúc tác quang hóa tiên tiến bởi khả năng kiểm soát cấu trúc tinh thể cũng như các tính chất nổi bật về kích thước hạt, diện tích bề mặt riêng lớn... Hơn thế nữa, nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng khi cấu trúc nano của TiO₂ được tổ hợp theo các thứ tự xác định, hoạt tính xúc tác của loại vật liệu này sẽ được tăng cường rõ rệt.

Việc kết hợp hai dạng vật liệu chuyển tiếp tiềm năng là g-C₃N₄ và TiO₂ hiện nhận được rất nhiều sự quan tâm từ phía các nhóm nghiên cứu trên thế giới, với yếu tố cốt lõi là khả năng trao đổi electron bên trong vật liệu tổ hợp xảy ra khi được chiếu sáng bằng nguồn ánh sáng trắng (UV-Vis). Tuy nhiên, trong vùng ánh sáng nhìn thấy (Visible - Vis), việc trao đổi electron quang sinh diễn ra chậm hơn khiến cho khả năng xử lý quang hóa của vật liệu tổ hợp dạng này bị hạn chế. Để giải quyết vấn đề này, một số nhóm nghiên cứu đã xây dựng cấu trúc vật liệu tổ hợp bao gồm TiO₂, g-C₃N₄ và kim loại chuyển tiếp, trong đó yếu tố kim loại đóng vai trò là cầu nối cho sự trao đổi electron diễn ra nhanh hơn cũng như hạn chế tốc độ tái tổ hợp giữa electron và lỗ trống quang sinh của vật liệu.

Trong số các kim loại chuyển tiếp, sắt (Fe) là vật liệu có trữ lượng dồi dào, chi phí thấp và thân thiện với môi trường. Gần đây, có nghiên cứu đã chỉ ra rằng hoạt tính của vật liệu TiO₂ dạng cấu trúc nano xác định đã được tăng cường đáng kể thông qua việc kết hợp sắt trong vấn đề xử lý các hợp chất hữu cơ có chứa mạch

vòng. Hiện tượng này được giải thích thông qua hiệu ứng kết hợp bao gồm việc cải thiện tính chất quang, tăng cường diện tích bề mặt và hiệu quả duy trì sự phân tách electron và lỗ trống quang sinh của vật liệu khi được chiếu sáng.

Xuất phát từ những nền tảng nghiên cứu trên, một phương pháp tổng hợp vật liệu xúc tác dạng tổ hợp, gồm TiO_2 có cấu trúc nano xác định được pha tạp Fe kết hợp với dạng vật liệu g- C_3N_4 và xử lý oxy hóa với H_2O_2 đã được đề xuất nhằm tạo ra một dạng vật liệu tổ hợp kế thừa được những ưu điểm từ những thành phần vật liệu tổ hợp, đồng thời tăng cường mạnh mẽ hoạt tính xúc tác quang hóa trong quá trình ứng dụng xử lý dư lượng chất hữu cơ, đặc biệt là trong ngành dệt may với nhiều thành phần thuốc nhuộm có cấu trúc phức tạp, có trong nước thải công nghiệp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình tổng hợp hệ vật liệu xúc tác trên cơ sở vật liệu polyme cacbon nitrua, p- C_3N_4 , kết hợp với nano TiO_2 được pha tạp với Fe và quá trình xử lý oxy hóa vật liệu bằng H_2O_2 . Hệ xúc tác thu được, TiO_2 -Fe-p- C_3N_4 -O, có khả năng phân hủy và làm mất màu nước thải gây ra bởi dư lượng thuốc nhuộm hữu cơ đặc trưng tại điều kiện nhiệt độ thường (25°C) với tỷ lệ khối lượng xúc tác và thể tích dung dịch thuốc nhuộm là 1 mg : 1 mL.

Cụ thể, sáng chế đề xuất quy trình tổng hợp hệ xúc tác TiO_2 -Fe-p- C_3N_4 -O dùng cho phản ứng quang hóa xử lý dư lượng thuốc nhuộm tại nhiệt độ thường bao gồm các bước:

(i) Tổng hợp vật liệu nano TiO_2 -Fe: Đồng polyme ba khối Pluronic P123, $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, đóng vai trò là tác nhân định hướng cấu trúc, được hòa tan trong etanol tại nhiệt độ phòng. Sau đó, dung dịch HCl 37%, titan (IV) tetraisopropoxit (TTIP) 97%, FeCl_3 và nước cất được thêm vào dung dịch. Bình chứa dung dịch sau khi khuấy đều sẽ được sục khí argon (Ar) và gia nhiệt lên 40°C . Khi đạt 40°C , dung dịch được ngưng sục khí Ar và đưa đi bay hơi dung môi trong điều kiện chân không. Sau khi quá trình bay hơi hoàn tất, sản phẩm gel thu được sẽ được sấy khô và chuyển vào trong thiết bị hút ẩm. Khí amoniac (NH_3) tinh khiết sẽ được đưa vào

trong thiết bị hút ẩm để kết tinh TiO_2 . Sau đó, Pluronic P123 trong vật liệu sẽ được loại bỏ bằng cách rửa với etanol. Cuối cùng, vật liệu được sấy bằng khí Ar.

(ii) Tổng hợp vật liệu nano $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4\text{-O}$: Sản phẩm $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ từ bước (i) được trộn với dung dịch Urê (urê đóng vai trò là tiền chất của $\text{p-C}_3\text{N}_4$). Hỗn hợp dung dịch sau đó được làm bay hơi dung môi. Chất rắn thu được sau bay hơi sẽ được đem đi nung tới 550°C trong 2 giờ tại áp suất thường.

(iii) Oxy hóa vật liệu: Vật liệu $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4$ thu được sau bước (ii) sẽ được xử lý bề mặt bằng dung dịch H_2O_2 30% ở nhiệt độ thấp. Sau 3 giờ, hỗn hợp sau phản ứng sẽ được ly tâm và loại bỏ phần dung dịch. Chất rắn thu được sau phản ứng sẽ được xử lý một lần nữa với H_2O_2 với quy trình tương tự. Sản phẩm cuối cùng, $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4\text{-O}$, được mang đi ly tâm và sấy khô.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 là hình vẽ thể hiện sơ đồ của quy trình tổng hợp vật liệu xúc tác theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp vật liệu xúc tác $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4\text{-O}$ dùng cho phản ứng quang hóa xử lý dư lượng thuốc nhuộm hữu cơ có trong nước thải tại nhiệt độ thường, quy trình cụ thể như sau:

(i) Tổng hợp vật liệu nano $\text{TiO}_2\text{-Fe}$: Đồng polyme ba khối Pluronic P123, $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, đóng vai trò là tác nhân định hướng cấu trúc, được hòa tan trong etanol tại nhiệt độ phòng. Sau đó, một lượng xác định dung dịch HCl 37%, titan (IV) tetraisopropoxit (TTIP) 97%, FeCl_3 và nước cất được thêm vào dung dịch. Bình chứa dung dịch sau khi khuấy đều sẽ được sục khí argon (Ar) và gia nhiệt lên 40°C . Khi đạt 40°C , dung dịch được ngưng sục khí Ar và đưa đi bay hơi dung môi trong điều kiện chân không. Sau khi quá trình bay hơi hoàn tất, sản phẩm gel thu được sẽ được sấy khô và chuyển vào trong thiết bị hút ẩm. Khí amoniac (NH_3) tinh khiết sẽ được đưa vào trong thiết bị hút ẩm để kết tinh TiO_2 . Sau đó, Pluronic P123 trong vật liệu sẽ được loại bỏ bằng cách rửa với etanol. Cuối cùng, vật liệu được sấy bằng khí Ar trong 6,5 giờ.

(ii) Tổng hợp vật liệu nano $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4$: Sản phẩm $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ từ bước (i) được trộn với dung dịch urê, đóng vai trò là tiền chất của $\text{p-C}_3\text{N}_4$, với tỷ lệ sao cho % khối lượng của $\text{p-C}_3\text{N}_4$ trong sản phẩm đạt 4% khối lượng. Hỗn hợp dung dịch sau đó được làm bay hơi dung môi. Chất rắn thu được sau bay hơi sẽ được đem đi nung tới 550°C trong 2 giờ tại áp suất thường.

(iii) Oxy hóa vật liệu: Vật liệu $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4$ thu được sau bước (ii) sẽ được xử lý bề mặt bằng dung dịch H_2O_2 30%. Nhiệt độ phản ứng được giữ trong khoảng giá trị từ $0 - 5^\circ\text{C}$. Sau 3 giờ, hỗn hợp sau phản ứng sẽ được ly tâm và loại bỏ phần dung dịch. Chất rắn thu được sau phản ứng sẽ được xử lý một lần nữa với H_2O_2 với quy trình tương tự. Sản phẩm cuối cùng, $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4\text{-O}$, được mang đi ly tâm và sấy khô bằng thiết bị sấy áp suất thường tại 80°C trong 16 giờ.

Các bước chính trong quy trình tổng hợp vật liệu được mô tả bởi Hình 1.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Để điều chế 100 kg vật liệu xúc tác $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4\text{-O}$ cần:

- 364,6 L dung dịch titan (IV) tetraisopropoxit 97%
- 80 kg dung dịch urê, được chuẩn bị bằng cách hòa tan 6,5 kg urê trong lượng nước cất vừa đủ.
- 6,5 kg FeCl_3
- 1000 L H_2O_2 30%
- Các hóa chất phụ trợ: Pluronic P123, HCl 37%, nước cất vừa đủ.

Quy trình điều chế 100 kg vật liệu xúc tác $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4\text{-O}$ cụ thể như sau:

(i) Tổng hợp vật liệu nano $\text{TiO}_2\text{-Fe}$: Đồng polyme ba khối Pluronic P123, $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, đóng vai trò là tác nhân định hướng cấu trúc, được hòa tan trong etanol tại nhiệt độ phòng. Sau đó, một lượng xác định dung dịch HCl 37%, 364,6 L titan (IV) tetraisopropoxit (TTIP) 97%, 6,5 kg FeCl_3 và nước cất được thêm vào dung dịch. Bình chứa dung dịch sau khi khuấy đều sẽ được sục khí argon (Ar) và gia nhiệt lên 40°C . Khi đạt 40°C , dung dịch được ngưng sục khí Ar và đưa đi bay hơi dung môi trong điều kiện chân không. Sau khi quá trình bay hơi hoàn tất, sản phẩm gel thu được sẽ được sấy khô và chuyển vào trong thiết bị hút ẩm. Khí amoniac (NH_3) tinh khiết sẽ được đưa vào trong thiết bị hút ẩm để kết tinh TiO_2 .

Sau đó, Pluronic P123 trong vật liệu sẽ được loại bỏ bằng cách rửa với etanol. Cuối cùng, vật liệu được sấy bằng khí Ar trong 6,5 giờ.

(ii) Tổng hợp vật liệu nano $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4$: Sản phẩm $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ từ bước (i) được trộn với dung dịch urê. Hỗn hợp dung dịch sau đó được làm bay hơi dung môi. Chất rắn thu được sau bay hơi sẽ được đem đi nung tới 550°C trong 2 giờ tại áp suất thường.

(iii) Oxy hóa vật liệu: Vật liệu $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4$ thu được sau bước (ii) sẽ được xử lý bề mặt bằng 500 L dung dịch H_2O_2 30%. Nhiệt độ phản ứng được giữ ở 5°C . Sau 3 giờ, hỗn hợp sau phản ứng sẽ được ly tâm và loại bỏ phần dung dịch. Chất rắn thu được sau phản ứng sẽ được xử lý một lần nữa với H_2O_2 với quy trình tương tự. Sản phẩm cuối cùng, $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4\text{-O}$, được mang đi ly tâm và sấy khô bằng thiết bị sấy áp suất thường tại 80°C trong 16 giờ.

Những hiệu quả có thể đạt được

Vật liệu xúc tác quang được tổng hợp bởi phương pháp theo sáng chế có giá thành không cao do đi từ các nguồn tiền chất có chi phí thấp, nguồn cung cấp dồi dào. Các đặc tính của xúc tác như cấu trúc, tính chất quang – điện, đặc điểm bề mặt của vật liệu ít chịu ảnh hưởng từ các yếu tố khó khống chế trong quá trình tổng hợp. Sự có mặt của FeCl_3 trong quá trình tổng hợp vật liệu đã tạo ra các ion Fe phân bố giữa hai nền vật liệu bán dẫn là TiO_2 và $\text{p-C}_3\text{N}_4$, đóng vai trò là cầu nối cho sự trao đổi electron quang sinh, qua đó cải thiện rõ rệt tính chất quang – điện của xúc tác. Việc bổ sung quá trình oxy hóa vật liệu $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4$ bằng H_2O_2 không chỉ khiến trên bề mặt vật liệu xuất hiện các nhóm chức chứa oxy mà còn làm xuất hiện các phân tử Fe_3O_4 dạng nano phân bố trên bề mặt của xúc tác, qua đó tăng cường thêm khả năng phân tách điện tử của tổ hợp vật liệu khi được chiếu trong vùng ánh sáng nhìn thấy, đồng thời hạn chế sự tái tạo giữa electron và lỗ trống quang sinh. Nhờ đó, hoạt tính xúc tác quang của vật liệu $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4\text{-O}$ đã được cải thiện rất lớn, đặc biệt là trong điều kiện chiếu sáng trong vùng ánh sáng nhìn thấy và phản ứng ở nhiệt độ phòng (25°C). Kết quả thực nghiệm cho thấy, xúc tác có khả năng khiến phản ứng quang hóa đạt độ chuyển hóa metyl da cam đạt 100% và làm mất màu hoàn toàn dung dịch với nồng độ thuốc nhuộm là 15 mg/L

(tỷ lệ khối lượng xúc tác và thể tích dung dịch thuốc nhuộm là 1 mg : 1 mL). Hiệu quả của xúc tác tính toán được là tương đương với các loại xúc tác tổ hợp giữa TiO_2 và g- C_3N_4 được pha tạp với các kim loại quý hiếm khác.

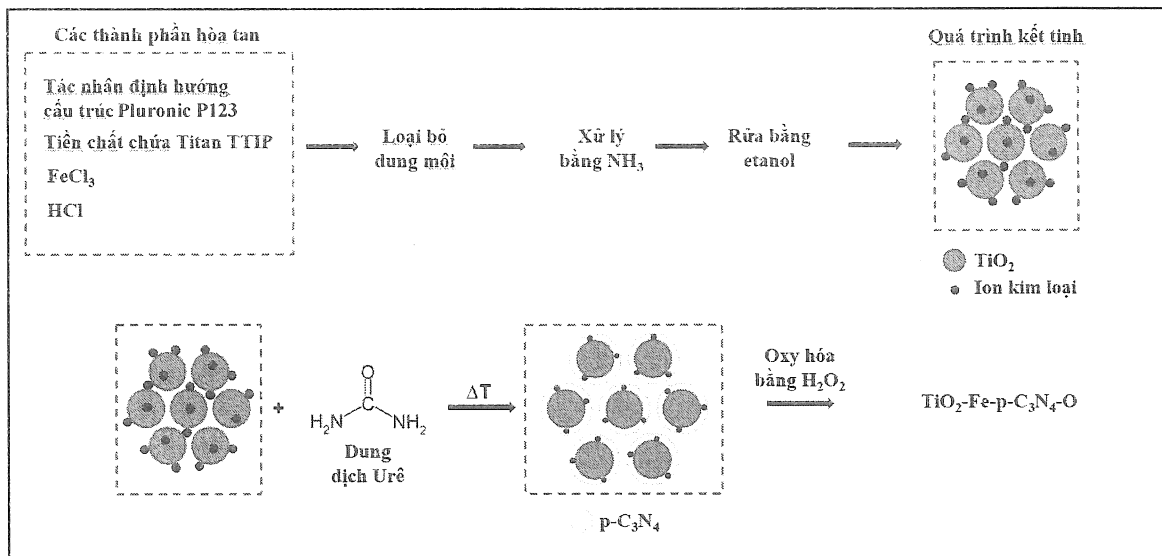
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tổng hợp vật liệu xúc tác $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4\text{-O}$ dùng trong xử lý ô nhiễm nước thải bằng phương pháp phản ứng quang hóa, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

(i) tổng hợp vật liệu nano $\text{TiO}_2\text{-Fe}$: đồng polyme ba khối Pluronic P123, $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, đóng vai trò là tác nhân định hướng cấu trúc, được hòa tan trong etanol tại nhiệt độ phòng; sau đó, một lượng xác định dung dịch HCl 37%, titan (IV) tetraisopropoxit (TTIP) 97%, FeCl_3 và nước cất được thêm vào dung dịch; bình chứa dung dịch sau khi khuấy đều sẽ được sục khí argon (Ar) và gia nhiệt lên 40°C ; khi đạt 40°C , dung dịch được ngưng sục khí Ar và đưa đi bay hơi dung môi trong điều kiện chân không; sau khi quá trình bay hơi hoàn tất, sản phẩm gel thu được sẽ được sấy khô và chuyển vào trong thiết bị hút ẩm; khí amoniac (NH_3) tinh khiết sẽ được đưa vào trong thiết bị hút ẩm để kết tinh TiO_2 ; sau đó, Pluronic P123 trong vật liệu sẽ được loại bỏ bằng cách rửa với etanol; cuối cùng, vật liệu được sấy bằng khí Ar trong 6,5 giờ;

(ii) tổng hợp vật liệu nano $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4$: sản phẩm $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ từ bước (i) được trộn với dung dịch urê, đóng vai trò là tiền chất của $\text{p-C}_3\text{N}_4$, với tỷ lệ sao cho % khối lượng của $\text{p-C}_3\text{N}_4$ trong sản phẩm đạt 4% khối lượng; hỗn hợp dung dịch sau đó được làm bay hơi dung môi; chất rắn thu được sau bay hơi sẽ được đem đi nung tới 550°C trong 2 giờ tại áp suất thường;

(iii) oxy hóa vật liệu: vật liệu $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4$ thu được sau bước (ii) sẽ được xử lý bề mặt bằng dung dịch H_2O_2 30%; nhiệt độ phản ứng được giữ trong khoảng giá trị từ $0 - 5^\circ\text{C}$; sau 3 giờ, hỗn hợp sau phản ứng sẽ được ly tâm và loại bỏ phần dung dịch; chất rắn thu được sau phản ứng sẽ được xử lý một lần nữa với H_2O_2 với quy trình tương tự nêu trên; sản phẩm cuối cùng, $\text{TiO}_2\text{-Fe-p-C}_3\text{N}_4\text{-O}$, được mang đi ly tâm và sấy khô bằng thiết bị sấy áp suất thường tại 80°C trong 16 giờ.



Hình 1