



(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)



1-0048725

(51)^{2020.01} C01B 39/24; B01J 37/08; C01B 39/20

(13) B

(21) 1-2021-04288

(22) 13/07/2021

(45) 25/07/2025 448

(43) 25/10/2021 403A

(73) Sở Khoa học và Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh (VN)

244 Điện Biên Phủ, phường Võ Thị Sáu, quận 3, thành phố Hồ Chí Minh

(72) Nguyễn Quang Long (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT VẬT LIỆU VI MAO QUẢN CẤU TRÚC FAU
(FAUJASIT) CÓ CHỨA MAO QUẢN TRUNG BÌNH

(21) 1-2021-04288

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU (Faujasite) có chứa mao quản trung bình bao gồm: i) tiến hành ủ lần thứ nhất tạo mầm tinh thể cấu trúc FAU trong hỗn hợp kết tinh bao gồm thủy tinh lỏng, $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaOH và nước ở nhiệt độ phòng trong thời gian từ 24 giờ đến 72 giờ; ii) tiến hành ủ lần thứ hai định hình hệ mao quản trong mầm tinh thể cấu trúc FAU trong hỗn hợp kết tinh bổ sung thêm chất hoạt động bề mặt ion dương, ở nhiệt độ phòng trong khoảng thời gian từ 18 giờ đến 30 giờ; iii) thủy nhiệt hỗn hợp sau khi ủ lần thứ hai ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 100°C ; và thu vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU; iv) loại chất hoạt động bề mặt ion dương bằng nước và/hoặc hỗn hợp dung dịch etanol và nước; và làm khô; và v) xử lý nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 430°C đến 490°C trong thời gian từ 3 giờ đến 6 giờ; và thu sản phẩm vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có chứa mao quản trung bình.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực công nghệ hóa học và vật liệu, cụ thể là đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU (Faujasite) có chứa mao quản trung bình.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Vật liệu vi mao quản FAU là một loại zeolit (zeolite) và là một vật liệu quan trọng được ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác và hấp phụ. Một cách tổng quát, với zeolit truyền thống chỉ có vi mao quản nhỏ có kích thước mao quản nhỏ hơn 2nm, việc di chuyển các phân tử qua các lỗ xốp thông qua khuếch tán rất chậm, do đó làm cho quá trình hấp phụ/phản ứng xảy ra chậm, làm tăng phản ứng phụ hoặc giảm tuổi thọ/dung lượng chất xúc tác/hấp phụ. Ngược lại, các vật liệu có chứa mao quản trung bình là các mao quản có kích thước trong khoảng từ 2nm đến 50 nm thì việc di chuyển các phân tử qua mao quản được diễn ra nhanh và tăng tốc độ các quá trình xúc tác, hấp phụ trên bề mặt vật liệu.

Phương pháp tổng hợp zeolit có mao quản trung bình thông qua phương pháp từ trên xuống (top-down), và phương pháp từ dưới lên (bottom-up). Phương pháp từ trên xuống sử dụng các dung dịch axit, bazơ, và chất hoạt động bề mặt đất tiền để tạo các lỗ mao quản trung bình từ bột zeolit có cấu trúc FAU ban đầu. Phương pháp này phải có zeolite dạng bột trước và quy trình sản xuất phức tạp.

Cụ thể như bằng sáng chế Mỹ số US9,340,734B2 đề cập đến quy trình tạo vật liệu FAU bao gồm các bước: cung cấp bột vật liệu có cấu trúc FAU chứa silica và nhôm oxit; nung hơi nước ở nhiệt độ cao từ 550 °C đến 750°C; và phản ứng với dung dịch có tính axit và muối amoni và thu được vật liệu có cấu trúc FAU.

Phương pháp tổng hợp vật liệu có chứa mao quản trung bình từ dưới lên là phương pháp tạo ra các mao quản trung bình đồng thời trong quá trình kết tinh ra zeolit, và dễ dàng triển khai quy mô sản xuất công nghiệp. Các phương pháp này thường sử dụng các chất hoạt động bề mặt đất tiền như cetyl trimetyl amoni bromit (CTAB), 3-(Trimetoxysilyl)propyl hexadecyl dimetyl amoni clorit, dimethyl octadecyl[3-

(trimetoxysyl)propyl] amoni clorit và nguồn silic đất tiền chẳng hạn như keo silica (colloida silica) hay tetraethyl orto-silicat (TEOS) trong quá trình tổng hợp vật liệu.

Tác giả Fang Na Gu và đồng sự đã báo cáo thông tin về quy trình tạo zeolit có chứa mao quản trung bình phân cấp thông qua quy trình tạo hỗn hợp kết tinh từ natri silicat, natri aluminat, tetramethyl amoni hydroxit và nước; và thủy nhiệt 130°C trong thời gian 72 giờ; làm nguội và bổ sung hỗn hợp bao gồm cetyl trimethyl amoni bromit – CTAB, trimethylbenzen-TMB, tert-butyl ancol-TBA và nước, ổn định hỗn hợp ở pH=10 bằng HCl; sau đó ủ ở 100°C trong 24 giờ và tiến hành nung ở 550°C trong 5 giờ để thu sản phẩm. (Bài báo “New Strategy to Synthesis of Hierarchical Mesoporous Zeolites” đăng trong tạp chí Chemistry of Material, năm 2010, số 22, trang 2442-2450).

Trong công nghệ tách khí bằng phương pháp hấp phụ xoay áp (PSA–Pressure Swing Adsorption) thì vật liệu FAU được ứng dụng trong quá trình tách CO_2 khỏi hỗn hợp khí (CO_2/N_2 hoặc CO_2/CH_4) dựa vào khả năng hấp phụ chọn lọc CO_2 của cấu trúc vật liệu này. Tuy nhiên, do kích thước mao quản chỉ khoảng 0,7nm, khoảng gấp đôi kích thước của một phân tử CO_2 , nên vật liệu FAU chỉ hiệu quả khi sử dụng cho công nghệ PSA vận hành ở áp suất cao (trên 10 atm). Trong khi đó, với công nghệ PSA áp suất thấp (dưới 10 atm), để tăng tốc độ hấp phụ thì phải cải thiện được tốc độ khuếch tán trong các mao quản của vật liệu mà vẫn giữ được cấu trúc FAU.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU (Faujasite) có chứa mao quản trung bình theo phương pháp từ dưới lên (bottom-up) từ nguồn nguyên vật liệu tổng hợp có sẵn và giá thành thấp giúp tiết kiệm chi phí; và với quy trình đơn giản, có giai đoạn chỉ thực hiện ở nhiệt độ phòng giúp tiết kiệm năng lượng. Phương pháp này bao gồm:

- i) tiến hành ủ lần thứ nhất tạo mầm tinh thể cấu trúc FAU trong hỗn hợp kết tinh bao gồm thủy tinh lỏng, $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaOH và nước ở nhiệt độ phòng trong thời gian từ 24 giờ đến 72 giờ; trong đó tỷ lệ khối lượng giữa các nguyên liệu trong hỗn hợp kết tinh nằm trong khoảng từ 9:1:3,9:47 đến 9:1:4,2:50;

ii) tiến hành ủ lần thứ hai định hình hệ mao quản trong mầm tinh thể cấu trúc FAU trong hỗn hợp kết tinh bổ sung thêm chất hoạt động bề mặt ion dương, ở nhiệt độ phòng trong khoảng thời gian từ 18 giờ đến 30 giờ;

iii) thủy nhiệt hỗn hợp sau khi ủ lần thứ hai ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 100°C trong thời gian từ 18 giờ đến 20 giờ; và thu vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU;

iv) loại chất hoạt động bề mặt ion dương của vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU bằng nước và/hoặc hỗn hợp dung dịch etanol và nước; và làm khô vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU;

v) xử lý nhiệt vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 430°C đến 490°C trong thời gian từ 3 giờ đến 6 giờ; và thu sản phẩm vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 thể hiện sơ đồ phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có chứa mao quản trung bình.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có chứa mao quản trung bình theo hướng từ dưới lên (bottom-up), bao gồm các bước:

Bước 101: tiến hành ủ lần thứ nhất tạo mầm tinh thể cấu trúc FAU trong hỗn hợp kết tinh bao gồm thủy tinh lỏng, $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaOH và nước ở nhiệt độ phòng trong thời gian từ 24 giờ đến 72 giờ; trong đó tỷ lệ khối lượng giữa các nguyên liệu trong hỗn hợp kết tinh nằm trong khoảng từ 9:1:3,9:47 đến 9:1:4,2:50.

Trong đó, hỗn hợp kết tinh được tạo thành từ hai dung dịch phối trộn riêng rẽ bao gồm: dung dịch thứ nhất được tạo thành từ $\text{Al}(\text{OH})_3$ và dung dịch NaOH 40%; dung dịch thứ hai được tạo thành từ dung dịch NaOH 40%, thủy tinh lỏng (trong đó có chứa 35% SiO_2 – 12% Na_2O) và nước. Sau đó, dung dịch thứ nhất được đổ từ từ vào dung dịch thứ hai và khuấy trộn trong thời gian từ 30 phút đến 45 phút để tạo hỗn hợp kết tinh; trong đó tỷ lệ khối lượng giữa các nguyên liệu trong hỗn hợp kết tinh nằm trong khoảng từ 9:1:3,9:47 đến 9:1:4,2:50; và theo một phương án cụ thể tỷ lệ khối lượng giữa các nguyên liệu trong hỗn hợp kết tinh tốt hơn nằm trong khoảng từ 9:1:4:48 đến 9:1:4,1:49.

Hỗn hợp kết tinh được đẩy kín và ủ lần thứ nhất ở nhiệt độ phòng trong thời gian từ 24 giờ đến 72 giờ; và theo một phương án cụ thể trong đó thời gian ủ lần thứ nhất tốt hơn nằm trong khoảng từ 36 giờ đến 48 giờ.

Bước 102: tiến hành ủ lần thứ hai định hình hệ mao quản trong mầm tinh thể cấu trúc FAU trong hỗn hợp kết tinh bổ sung thêm chất hoạt động bề mặt ion dương, ở nhiệt độ phòng trong khoảng thời gian từ 18 giờ đến 30 giờ.

Sau khi hỗn hợp kết tinh được ủ lần thứ nhất, tiến hành ủ lần thứ hai để định hình hệ mao quản trong mầm tinh thể cấu trúc FAU bằng cách bổ sung thêm chất hoạt động bề mặt ion dương, tiến hành khuấy trộn trong thời gian 30 phút. Trong đó tỷ lệ khối lượng giữa hỗn hợp kết tinh và chất hoạt động bề mặt ion dương bổ sung nằm trong khoảng từ 1:200 đến 1:50. Chất hoạt động bề mặt ion dương chọn từ các chất bao gồm: cetyl trimetyl amoni clorit (cetyltrimethylammonium chloride—CTAC), hexadecyl trimetyl amoni bromit (hexadecyltrimethylammonium bromide—CTAB), hoặc hỗn hợp giữa chúng. Tiến hành ủ hỗn hợp trên ở nhiệt độ phòng trong khoảng thời gian từ 18 giờ đến 30 giờ, theo một phương án ưu tiên thời gian ủ lần thứ hai tốt hơn nằm trong khoảng từ 24 giờ đến 30 giờ.

Bước 103: thủy nhiệt hỗn hợp sau khi ủ lần thứ hai ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 100°C trong thời gian từ 18 giờ đến 20 giờ; và thu vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU.

Hỗn hợp kết tinh sau khi ủ lần thứ hai thì được đưa vào bình nhựa có nắp đẩy kín và tiến hành thủy nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 100°C và trong thời gian từ 18 giờ đến 20 giờ. Bước thủy nhiệt hỗn hợp này được thực hiện trong tủ sấy với hệ thống điều khiển nhiệt độ sai số nằm trong khoảng ± 1 °C. Tiến hành làm nguội tự nhiên trong không khí cho đến khi hỗn hợp ở nhiệt độ phòng. Tiến hành lọc và thu vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU chính là chất rắn kết tinh trong hỗn hợp.

Bước 104: loại chất hoạt động bề mặt ion dương của vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU bằng nước và/hoặc hỗn hợp dung dịch etanol và nước; và làm khô vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU.

Đầu tiên tiến hành loại chất hoạt động bề mặt ion dương của vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU thu được ở bước 103 bằng cách:

i) rửa lần thứ nhất với nước để loại bỏ kiềm dư cho đến khi dung dịch sau khi rửa đạt độ pH từ pH= 8 đến pH=9 ; và

ii) rửa lần thứ hai bằng cách ngâm với hỗn hợp dung dịch etanol và nước; trong đó nồng độ etanol nằm trong khoảng từ 40% đến 60%; tỷ lệ khối lượng giữa vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU và hỗn hợp dung dịch etanol và nước nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:2; và ngâm trong thời gian từ 20 giờ đến 24 giờ.

Cuối cùng hỗn hợp được lọc và rửa lại bằng nước, và làm khô ở nhiệt độ 100°C với thời gian tối thiểu là 8 giờ để thu vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU.

Bước 105 xử lý nhiệt vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 430°C đến 490°C trong thời gian từ 3 giờ đến 6 giờ; và thu sản phẩm vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU chứa mao quản trung bình.

Tiến hành xử lý nhiệt, cụ thể bằng cách nung vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU thu được ở bước 104 trong lò nung tĩnh, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 430°C đến 490°C trong thời gian từ 3 giờ đến 6 giờ, và thu được sản phẩm vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU chứa mao quản trung bình. Vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU chứa mao quản trung bình bao có diện tích bề mặt riêng (m^2/g) nằm trong khoảng từ 420 m^2/g đến 680 m^2/g , bao gồm vi mao quản (mao quản nhỏ) có kích thước nhỏ hơn 2nm và mao quản trung bình có kích thước từ 3nm đến 5nm, trong đó tỷ lệ diện tích của mao quản trung bình nằm trong khoảng từ 90 m^2/g đến 270 m^2/g .

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1 Phương pháp tạo vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU (Faujasite) có chứa mao quản trung bình-mẫu vật liệu M1 theo sáng chế.

Bước 101 tiến hành hòa tan 25g $\text{Al}(\text{OH})_3$ vào 78g dung dịch NaOH 40% tạo thành dung dịch thứ nhất; và tiến hành phối trộn đều 172g dung dịch NaOH 40% vào 1060g nước, sau đó thêm tiếp 225g thủy tinh lỏng và khuấy trong 10 phút. Dung dịch thứ nhất được rót từ từ vào dung dịch thứ hai và khuấy liên tục trong 30 phút ở nhiệt độ phòng; và thu hỗn hợp kết tinh. Tiếp theo, hỗn hợp kết tinh được ủ ở nhiệt độ phòng trong bình có nắp đậy trong thời gian 48 giờ.

Bước 102 tiến hành ủ lần thứ hai định hình hệ mao quản trong mầm tinh thể cấu trúc FAU trong hỗn hợp kết tinh ở bước 101 bằng cách bổ sung thêm 33ml dung dịch cetyl trimetyl amoni clorit-CTAC với khối lượng CTAC trong dung dịch là 30%. Hỗn

hợp được khuấy trong 30 phút và tiến hành ủ lần thứ hai ở nhiệt độ phòng trong thời gian 24 giờ.

Bước 103 hỗn hợp thu được ở bước 102 được đổ vào bình nhựa và thủy nhiệt ở nhiệt độ $95 \pm 1^\circ\text{C}$ trong thời gian từ 18 giờ trong tủ sấy. Sau đó, làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, tiến hành lọc và thu vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU.

Bước 104 tiến hành loại chất hoạt động bề mặt ion dương của vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU thu được ở bước 103 bằng cách:

iii) rửa lần thứ nhất với nước để loại bỏ kiềm dư cho đến khi dung dịch sau khi rửa đạt độ pH từ pH= 8 đến pH=9 ; và

iv) rửa lần thứ hai bằng cách ngâm với hỗn hợp dung dịch etanol và nước; trong đó nồng độ etanol là 50%; tỷ lệ khối lượng giữa vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU và hỗn hợp dung dịch etanol và nước nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:2; và ngâm trong thời gian 24 giờ.

Cuối cùng hỗn hợp được lọc và rửa lại bằng nước, và làm khô ở nhiệt độ 100°C với thời gian tối thiểu là 8 giờ để thu vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU.

Bước 105 xử lý nhiệt vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU bằng cách nung trong lò nung tĩnh ở nhiệt độ 450°C trong thời gian 3 giờ; và thu được khoảng 36g sản phẩm vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU chứa mao quản trung bình.

Vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU chứa mao quản trung bình có diện tích bề mặt riêng (m^2/g) là $690 \text{ m}^2/\text{g}$; thể tích lỗ xốp là $0,66 \text{ ml/g}$; bao gồm vi mao quản (mao quản nhỏ) có kích thước nhỏ hơn 2 nm và mao quản trung bình có kích thước trung bình là $3,6 \text{ nm}$, diện tích của mao quản trung bình là $231 \text{ m}^2/\text{g}$, diện tích của vi mao quản là $459 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ví dụ 2: Quy trình tạo mẫu vật liệu M2.

Quy trình trong ví dụ này thực hiện tương tự như ví dụ 1, tuy nhiên trong bước 104 chỉ thực hiện rửa lần thứ nhất với nước cho đến khi độ pH đạt từ pH=8 đến pH=9 và không thực hiện rửa lần 2 bằng cách ngâm trong hỗn hợp etanol và nước.

Mẫu vật liệu M2 thu được theo ví dụ 2 không có cấu trúc FAU, có diện tích bề mặt riêng (m^2/g) là $82 \text{ m}^2/\text{g}$; thể tích lỗ xốp là $0,084 \text{ ml/g}$; bao gồm vi mao quản (mao quản nhỏ) có kích thước nhỏ hơn 2 nm , diện tích bề mặt của vi mao quản là $82 \text{ m}^2/\text{g}$, diện tích bề mặt của mao quản trung bình là $0 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ví dụ 3 quy trình chi tiết tạo mẫu vật liệu M3

Thực hiện như ví dụ 1 và không bổ sung chất hoạt động bề mặt ion dương trong bước 102. Vật liệu M3 thu được theo ví dụ 3 có cấu trúc FAU có diện tích bề mặt riêng (m^2/g) là $507\text{m}^2/\text{g}$; thể tích lỗ xốp là $0,28\text{ml/g}$; bao gồm vi mao quản (mao quản nhỏ) có kích thước nhỏ hơn 2nm và không tạo thành mao quản trung bình có kích thước ổn định nên diện tích bề mặt của mao quản trung bình đóng góp vào diện tích bề mặt riêng rất nhỏ với giá trị là $25\text{m}^2/\text{g}$, diện tích bề mặt của vi mao quản là $482\text{m}^2/\text{g}$.

Ví dụ 4: Thể hiện sự so sánh về cấu trúc và tính chất bề mặt, mao quản của các mẫu vật liệu M1, M2, M3 tạo thành theo ví dụ 1, ví dụ 2 và ví dụ 3.

Bảng 1: Kết quả về cấu trúc và tính chất bề mặt, mao quản các mẫu vật liệu M1, M2, M3

Loại Vật liệu	Diện tích bề mặt riêng (*) (m^2/g)	Thể tích lỗ xốp (*) (mL/g)	Diện tích bề mặt vi mao quản (*) (m^2/g)	Diện tích bề mặt mao quản trung bình (*) (m^2/g)	Kích thước mao quản trung bình (*) (nm)	Loại cấu trúc tinh thể (**)
M1	690	0,66	459	231	3,6	FAU zeolit
M2	82	0,084	82	0	N/A	Vô định hình
M3	507	0,28	482	25	N/A	FAU zeolit

(*) Thu được từ kết quả phân tích bằng phương pháp hấp phụ- giải hấp phụ N_2 ở 77K trên thiết bị Quantachrom NOVA 2200.

(**) Thu được từ kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị XRD-Bruker D8.

Kết quả trong bảng 1 cho thấy mẫu vật liệu M1 và M3 tạo ra được cấu trúc tinh thể FAU thể hiện qua phân tích XRD và kết quả diện tích vi mao quản lớn lần lượt là $459\text{m}^2/\text{g}$ và $482\text{m}^2/\text{g}$. Ngược lại ở mẫu vật liệu M2 thì cấu trúc FAU bị phá hủy bởi quá trình nung mẫu M2 ở nhiệt độ cao chứa chất hoạt động bề mặt CTAC trong cấu trúc

mạng tinh thể. Mẫu M1 tạo được các mao quản trung bình với kích thước trung bình khoảng 3,6 nm, mẫu M2 và M3 không tạo được mao quản trung bình có kích thước ổn định; và phần diện tích bề mặt mao quản trung bình là 231 m²/g, lớn hơn nhiều so với mẫu M2 là 0 m²/g, M3 là 25 m²/g (M3 vẫn có mao quản trung bình nhưng rất ít nên vẫn có diện tích bề mặt mao quản trung bình nhưng diện tích này không đáng kể).

Ví dụ 5: thực nghiệm về khả năng hấp phụ CO₂ ở áp suất thấp

Bảng 2 thể hiện kết quả ứng dụng hấp phụ CO₂

Loại vật liệu	Dung lượng hấp phụ CO ₂ (*) (g khí/kg vật liệu)	Độ chọn lọc CO ₂ /CH ₄ (**)	Hằng số tốc độ hấp phụ CO ₂ (***)	Tỉ lệ giải hấp phụ CO ₂ (****) (%)
M1	159	16,4	0,0325 (1/s)	97
M2	43	2,6	0,0412 (1/s)	100
M3	138	12,3	0,0185 (1/s)	84

(*) Thu được bằng thực nghiệm trên thiết bị Quantachrom NOVA 2200 tại nhiệt độ T=30 °C, áp suất P= 1 atm.

(**) Thu được từ thực nghiệm trên thiết bị Quantachrom NOVA 2200 tại nhiệt độ T=30 °C, áp suất P= 1 atm và tính toán bằng mô hình hấp phụ lý tưởng cho hỗn hợp 50%CO₂/CH₄ tương ứng ở áp suất tổng là 1 atm.

(***) Thu được từ thực nghiệm dựa trên mô hình động học hấp phụ bậc nhất tại nhiệt độ hấp phụ là 30 °C và áp suất hấp phụ trong khoảng từ 0,1atm đến 1atm).

(****) Hút chân không trong 10 phút ngay sau khi hấp phụ bão hòa CO₂ ở 30°C.

Kết quả trong Bảng 2 cho thấy, khi áp dụng vào việc tách CO₂ bằng phương pháp hấp phụ, vật liệu M1 cấu trúc FAU có hai hệ thống mao quản là vi mao quản và mao quản trung bình tạo ra từ sáng chế cho thấy sự tăng lên rõ rệt về tốc độ hấp phụ là 0,0325 (1/s) so với mẫu M3 chỉ đạt 0,01851/s; độ chọn lọc CO₂/CH₄ là 16,4 cao so với mẫu M3 chỉ đạt 12,3; dung lượng hấp thụ khí CO₂ đạt 159g khí/kg vật liệu khá cao so với mẫu M3 là 138g khí/kg vật liệu, đồng thời tăng hiệu quả giải hấp phụ CO₂ tái sinh vật liệu so với vật liệu FAU chỉ có một loại vi mao quản như M3. Mẫu M1 có dung lượng hấp thụ lớn đồng thời tốc độ hấp phụ nhanh đáp ứng được các nhu cầu trong thực tế.

Đối với mẫu M2 do không có cấu trúc FAU và mao quản trung bình nên hằng số tốc độ hấp phụ cao đạt 0,0412 (1/s) nhưng dung lượng hấp thụ khí CO₂ đạt khá thấp là 43g khí/kg, và độ chọn lọc CO₂/CH₄ đạt khá thấp là 2,6.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có chứa các mao quản trung bình từ nguồn hoá chất công nghiệp bằng các thiết bị sẵn có trên thị trường thông qua việc kiểm soát các giai đoạn ủ và tách chất. Quá trình ủ được tách thành hai giai đoạn thực hiện hoàn toàn ở nhiệt độ phòng nên không tiêu tốn năng lượng. Quá trình tách loại tạp chất cũng được tiến hành hai giai đoạn nhằm giảm năng lượng tiêu tốn và tránh hiện tượng vỡ cấu trúc trong bước nung vật liệu ở nhiệt độ cao.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU (Faujasite) có chứa mao quản trung bình:

i) tiến hành ủ lần thứ nhất tạo mầm tinh thể cấu trúc FAU trong hỗn hợp kết tinh bao gồm thủy tinh lỏng, $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaOH và nước ở nhiệt độ phòng trong thời gian từ 24 giờ đến 72 giờ; trong đó tỷ lệ khối lượng giữa các nguyên liệu trong hỗn hợp kết tinh nằm trong khoảng từ 9:1:3,9:47 đến 9:1:4,2:50;

ii) tiến hành ủ lần thứ hai định hình hệ mao quản trong mầm tinh thể cấu trúc FAU trong hỗn hợp kết tinh bổ sung thêm chất hoạt động bề mặt ion dương, ở nhiệt độ phòng trong khoảng thời gian từ 18 giờ đến 30 giờ;

iii) thủy nhiệt hỗn hợp sau khi ủ lần thứ hai ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 100°C trong thời gian từ 18 giờ đến 20 giờ; và thu vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU;

iv) loại chất hoạt động bề mặt ion dương của vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU bằng nước và/hoặc hỗn hợp dung dịch etanol và nước; và làm khô vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU;

v) xử lý nhiệt vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 430°C đến 490°C trong thời gian từ 3 giờ đến 6 giờ; và thu sản phẩm vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có chứa mao quản trung bình.

2. Phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có chứa mao quản trung bình theo điểm 1, trong đó phương pháp này theo hướng từ dưới lên (bottom-up).

3. Phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có chứa mao quản trung bình theo điểm 1, trong đó tỷ lệ khối lượng giữa các nguyên liệu trong hỗn hợp kết tinh tốt hơn nằm trong khoảng từ 9:1:4:48 đến 9:1:4,1:49.

4. Phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có chứa mao quản trung bình theo điểm 1, trong đó thời gian ủ lần thứ nhất tốt hơn nằm trong khoảng từ 36 giờ đến 48 giờ.

5. Phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có chứa mao quản trung bình theo điểm 1, trong đó chất hoạt động bề mặt ion dương chọn từ các chất bao gồm: cetyl trimetyl amoni clorit (cetyltrimethylammonium chloride-CTAC),

hexadecyl trimetyl amoni bromit (hexadecyltrimethylammonium bromide–CTAB), hoặc hỗn hợp giữa chúng.

6. Phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có chứa mao quản trung bình theo điểm 1, trong đó tỷ lệ khối lượng giữa hỗn hợp kết tinh và chất hoạt động bề mặt ion dương bổ sung nằm trong khoảng từ 1:200 đến 1:50.

7. Phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có chứa mao quản trung bình theo điểm 1, trong đó thời gian ủ lần thứ hai tốt hơn nằm trong khoảng từ 24 giờ đến 30 giờ.

8. Phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có chứa mao quản trung bình theo điểm 1, trong đó ở bước loại chất hoạt động bề mặt ion dương của vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU còn bao gồm:

- i) rửa lần thứ nhất với nước; và
- ii) rửa lần thứ hai bằng cách ngâm với hỗn hợp dung dịch etanol và nước; trong đó nồng độ etanol nằm trong khoảng từ 40% đến 60%.

9. Phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có chứa mao quản trung bình theo điểm 8, trong đó thời gian ngâm với hỗn hợp dung dịch etanol và nước từ 20 giờ đến 24 giờ.

10. Phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có chứa mao quản trung bình theo điểm 1, trong đó tỷ lệ khối lượng giữa vật liệu vi mao quản có cấu trúc FAU và hỗn hợp dung dịch etanol và nước nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:2.

11. Phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có chứa mao quản trung bình theo điểm 1, trong đó vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có diện tích bề mặt riêng (m^2/g) nằm trong khoảng từ 420 m^2/g đến 690 m^2/g .

12. Phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có chứa mao quản trung bình theo điểm 1, trong đó vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU bao gồm vi mao quản (mao quản nhỏ) và mao quản trung bình, trong đó diện tích bề mặt của mao quản trung bình nằm trong khoảng từ 90 m^2/g đến 270 m^2/g .

13. Phương pháp sản xuất vật liệu vi mao quản cấu trúc FAU có chứa mao quản trung bình theo điểm 12, trong đó mao quản trung bình có kích thước từ 3nm đến 5nm.

Hình 1

