



(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)



1-0051214

(51)^{2022.01} C01B 39/00

(13) B

(21) 1-2023-07222

(22) 17/10/2023

(45) 25/09/2025 450

(43) 25/01/2024 430A

(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) Đinh Văn Phúc (VN); Nguyễn Duy Khôi (VN); Bạch Long Giang (VN); Tôn Thất Lộc (VN); Dương Bích Ngọc (VN); Hồ Thiên Hoàng (VN).

(54) QUY TRÌNH TỔNG HỢP VẬT LIỆU ZEOLIT ZSM-5 XÓP ĐỂ LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ PHÂN TỬ

(21) 1-2023-07222

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 xốp để làm vật liệu hấp phụ phân tử, trong đó từ đất sét bentonit được hoạt hóa và hòa tan trong NaOH và phối trộn với $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dung dịch TPA-Br, dịch chiết từ trái bắp để tạo ra gel với thành gel với các khung hữu cơ phân tán đều và chuyển cấu trúc zeolit từ hình cầu sang lục giác. Sau đó tiến hành già hóa, lọc rửa gel và nung và rút chân không để loại bỏ khung hữu cơ tạo ra vật liệu zeolit cấu trúc rỗng xốp với các lỗ xốp mao quản trung bình từ 5,1 đến 5,6 Å thích hợp ứng dụng làm vật liệu hấp phụ phân tử và xúc tác.

Lĩnh vực đề cập của sáng chế

Sáng chế thuộc lĩnh vực vật liệu và tổng hợp hóa học, cụ thể là sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp vật liệu zeolit có kích thước lỗ xốp từ 5,1 đến 5,6 Å (ZSM-5) để làm vật liệu hấp phụ phân tử.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Vật liệu zeolit được phân loại dựa theo kích thước lỗ xốp, trong đó vật liệu ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) là loại vật liệu zeolit có kích thước lỗ xốp mao quản trung bình từ 5,1 đến 5,6 Å (G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier, Structure of synthetic zeolite ZSM-5, Nature, 272 (1978) 437-438). Vật liệu này có đặc tính hấp phụ phân tử tốt do chúng có khả năng trao đổi ion và cấu trúc khung có dạng đường hầm được tạo nên bởi sự giao nhau của hai hệ thống kênh và khoang trống. Hệ thống kênh thẳng đứng có đường kính khoảng 5,1 x 5,5 Å và hệ thống kênh nằm ngang dạng hình zig-zag có đường kính khoảng 5,4 x 5,6 Å, zeolit ZSM-5 có khả năng xúc tác, hấp phụ tốt, đặc biệt là sự chọn lọc về hình dạng và kích thước của sản phẩm mong muốn hoặc chất bị hấp phụ. Chính vì vậy, từ lâu zeolit ZSM-5 đã được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực xúc tác (T. Zhao, F. Li, H. Yu, S. Ding, Z. Li, X. Huang, X. Li, X. Wei, Z. Wang, H. Lin, Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites and catalytic cracking of ethanol and oleic acid into light olefins, Applied Catalysis A: General, 575 (2019) 101-110), đặc biệt là xúc tác hóa dầu cũng như ứng dụng trong lĩnh vực hấp phụ xử lý các vấn đề liên quan đến môi trường (B. Zhang, H.-Y. Sun, J. Li, L.-Z. Li, Y.-L. Deng, S.-H. Liu, M.-L. Feng, X.-Y. Huang, Fast and Selective Removal of Aqueous Uranium by a K⁺-Activated Robust Zeolitic Sulfide with Wide pH Resistance, Inorganic Chemistry, 58 (2019) 11622-11629).

Hiện nay, zeolit ZSM-5 được tổng hợp chủ yếu từ hóa chất tinh khiết nên có giá thành cao. Để khắc phục nhược điểm đó, zeolit ZSM-5 đã được nghiên cứu tổng hợp từ một số nguồn nguyên liệu tự nhiên hoặc phụ phẩm của quá trình sản xuất nông nghiệp và công nghiệp (D.-K. Nguyen, V.-P. Dinh, H.Q. Nguyen, N.T. Hung, Zeolite ZSM-5 synthesized from natural silica sources and its applications: a critical review, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 98 (2023) 1339-1355) như đất sét, khoáng

chất, tro trấu, tro bay. Trong đó, cao lanh với thành phần chính là SiO_2 và Al_2O_3 , có nguồn gốc tự nhiên, thân thiện với môi trường, giá thành thấp, và trữ lượng lớn đã nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học trong nước và trên thế giới (D. Hartanto, R. Kurniawati, A.B. Pambudi, W.P. Utomo, W.L. Leaw, H. Nur, One-pot non-template synthesis of hierarchical ZSM-5 from kaolin source, *Solid State Sciences*, 87 (2019) 150-154), (A. Asghari, M.K. Khorrami, S.H. Kazemi, Hierarchical H-ZSM5 zeolites based on natural kaolinite as a high-performance catalyst for methanol to aromatic hydrocarbons conversion, *Scientific Reports*, 9 (2019) 17526.). Tương tự cao lanh, bentonit là một loại đất sét tự nhiên thuộc họ montmorillonit với thành phần hóa học chính là SiO_2 và Al_2O_3 (V.-P. Dinh, P.-T. Nguyen, M.-C. Tran, A.-T. Luu, N.Q. Hung, T.-T. Luu, H.A.T. Kiet, X.-T. Mai, T.-B. Luong, T.-L. Nguyen, H.T.T. Ho, D.-K. Nguyen, D.-K. Pham, A.-Q. Hoang, V.-T. Le, T.-C. Nguyen, HTDMA-modified bentonite clay for effective removal of Pb(II) from aqueous solution, *Chemosphere*, 286 (2022) 131766), đã được sử dụng để tổng hợp hiệu quả một số loại zeolit như zeolit 13X (C. Chen, D.-W. Park, W.-S. Ahn, CO₂ capture using zeolite 13X prepared from bentonite, *Applied Surface Science*, 292 (2014) 63-67), zeolit A (H. Ma, Q. Yao, Y. Fu, C. Ma, X. Dong, Synthesis of Zeolite of Type A from Bentonite by Alkali Fusion Activation Using Na_2CO_3 , *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 454-458), zeolit Y (H. Faghihian, N. Godazandeha, Synthesis of nano crystalline zeolite Y from bentonite, *Journal of Porous Materials*, 16 (2009) 331-335), và zeolit beta (Z. Vajglová, N. Kumar, M. Peurla, J. Peltonen, I. Heinmaa, D.Y. Murzin, Synthesis and physicochemical characterization of beta zeolite–bentonite composite materials for shaped catalysts, *Catalysis Science & Technology*, 8 (2018) 6150-6162).

Việt Nam là quốc gia có trữ lượng lớn bentonit chất lượng cao (N.N. Khoi, Mineral Resources Potential of Vietnam and Current State of Mining Activity, *Applied Environmental Research*, 36 (2014) 37-46), tuy nhiên tính đến thời điểm hiện tại chưa có công bố nào về việc sử dụng bentonit để tổng hợp zeolit ZSM-5 được công bố. Với tỉ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dao động từ 6 đến 50 hoặc cao hơn, zeolit ZSM-5 được xếp vào nhóm vật liệu zeolit giàu Si. Nghiên cứu cho thấy rằng với những loại zeolit có tỉ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ cao thường khó tổng hợp thành công hoặc hiệu quả tổng hợp thấp nếu không có sự tham gia của chất tạo cấu trúc (W. Pang, J. Yu, R. Xu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*, John Wiley & Sons,

2009). Trong tổng hợp ZSM-5, một vài amin hữu cơ thường được bổ sung vào hệ phản ứng, các hợp chất này sẽ ở trong hệ thống kênh và khoang trống của zeolit và đóng vai trò định hướng cho sự tạo thành các cấu trúc zeolit khác nhau. Chất tạo cấu trúc được sử dụng phổ biến nhất hiện nay để tổng hợp zeolit ZSM-5 là TPA-Br (tetrapropylammonium bromit) nhưng lại có giá thành cao. Ngoài ra, khi nung ở nhiệt độ khoảng 500 °C để loại bỏ TPA-Br, amin phân hủy tạo ra các hợp chất độc hại, có mùi khó chịu. Do đó, việc hạn chế sử dụng loại chất tạo cấu trúc nói trên, thay bằng các chất tạo cấu trúc thân thiện hơn với môi trường, ít tạo ra chất độc hại trong quá trình tổng hợp, giá thành thấp nhưng vẫn đảm bảo tốt về mặt hiệu suất của quá trình tổng hợp đang là hướng tập trung nghiên cứu. Hơn nữa, việc tìm ra các chất có giá thành thấp hoặc tận dụng nguồn phụ phẩm trong nước cũng sẽ mang nhiều ý nghĩa thiết thực hơn. Mặt khác, việc sử dụng các loại chất tạo cấu trúc này theo một số nghiên cứu cũng giúp tăng phần lỗ xốp có kích thước meso trong vật liệu nhằm nâng cao khả năng ứng dụng. Cụ thể, các chất tạo cấu trúc thân thiện với môi trường có nguồn gốc tổng hợp hoặc tự nhiên như tinh bột (L. Wang, C. Yin, Z. Shan, S. Liu, Y. Du, F.-S. Xiao, Bread-template synthesis of hierarchical mesoporous ZSM-5 zeolite with hydrothermally stable mesoporosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 340 (2009) 126-130), xenlulozơ (P.H. Hoang, N.M. Dat, Study on using cellulose derivatives as pore directing agent for preparation of hierarchical ZSM-5 zeolite catalyst, *Advanced Powder Technology*, 32 (2021) 3927-3933), và đường (glucoza, fructoza) (D. Nandan, S.K. Saxena, N. Viswanadham, Synthesis of hierarchical ZSM-5 using glucose as a templating precursor, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 1054-1059), P. Noor, M. Khanmohammadi, B. Roozbehani, F. Yaripour, A. Bagheri Garmarudi, Introduction of table sugar as a soft second template in ZSM-5 nanocatalyst and its effect on product distribution and catalyst lifetime in methanol to gasoline conversion, *Journal of Energy Chemistry*, 27 (2018) 582-590 đã được sử dụng để tổng hợp hiệu quả zeolit ZSM-5.

Một số nghiên cứu cho thấy rằng, phần dịch chiết từ trái bắp có chứa đường sucroza và tinh bột bắp, rất thích hợp làm chất tạo cấu trúc. Tuy nhiên, tính đến thời điểm hiện tại, chưa có công bố nào sử dụng dịch chiết từ trái bắp để tổng hợp zeolit ZSM-5. Do vậy, việc nghiên cứu tổng hợp zeolit ZSM-5 sử dụng dịch chiết từ trái bắp làm chất tạo cấu trúc là vấn đề thiết thực, phù hợp với khuynh hướng hóa học xanh trên thế giới và Việt Nam.

Như vậy, tính đến thời điểm hiện tại, zeolit ZSM-5 đã được tổng hợp thành công từ nhiều nguồn nguyên liệu ban đầu có nguồn gốc từ hóa chất tinh khiết và tự nhiên. Nhưng vẫn cần có những cải tiến trong quy trình tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 nhằm thu được vật liệu zeolit ZSM-5 xốp để làm vật liệu hấp phụ phân tử với giá thành thấp hơn, đơn giản, dễ thực hiện.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên, cụ thể là sáng chế đề xuất quy trình tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 có độ xốp được tăng cường để làm vật liệu hấp phụ phân tử. Bằng cách sử dụng các vật liệu khung thay thế trong quá trình gel hóa và thiêu kết loại bỏ nhằm tạo ra cấu trúc xốp, quy trình cho phép tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 xốp có cấu trúc lỗ xốp hiệu quả.

Với mục đích nêu trên, sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 xốp để làm chất hấp phụ phân tử theo sáng chế bao gồm các bước:

a) hoạt hóa bentonit bằng cách sấy khô và nghiền mịn, sau đó nung ở nhiệt độ 900°C trong khoảng từ 45 đến 60 phút đến khi bentonit từ màu vàng nhạt chuyển sang màu cam rồi nghiền mịn để thu được bentonit được hoạt hóa chứa chủ yếu SiO_2 và Al_2O_3 khan với lượng SiO_2 gấp từ 2 đến 3 lần lượng Al_2O_3 ;

b) tổng hợp gel aluminosilicat bằng cách hòa bentonit đã hoạt hóa với NaOH 1M theo tỷ lệ bentonit/NaOH là 1/22,125 (w/v), sau khi khuấy ở nhiệt độ phòng trong 60 phút, sau đó gia nhiệt lên 80°C và tiếp tục khuấy trộn trong 120 phút, sau khi loại bỏ phần chất rắn không tan, tiến hành bổ sung lần lượt $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dung dịch TPA-Br, dịch chiết từ trái bắp và khuấy từ trong 60 phút để thu được hỗn hợp gel aluminosilicat dạng lỏng; và

c) thu vật liệu zeolit ZSM-5 bằng cách già hóa hỗn hợp gel aluminosilicat dạng lỏng bằng cách giữ ở 80°C trong 12 giờ, sau đó thủy nhiệt ở 170°C trong 18 giờ để chuyển cấu trúc zeolit từ dạng hình cầu sang lục giác, phần chất rắn được lọc và rửa đến pH trung tính và sấy qua đêm ở 100°C, tiếp đó nung ở 500°C trong 5 giờ để loại cấu trúc khung tạo mao mạch xốp rồi chuyển sang rút chân không ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ, cuối cùng gia nhiệt đến 150°C trong 12 giờ thu được vật liệu zeolit ZSM-5.

Theo một phương án thực hiện cụ thể, trong đó ở bước tổng hợp gel aluminosilicat lượng dịch chiết ngô được sử dụng với tỷ lệ bentonit/dịch chiết ngô là 1/25 (w/v), trong đó dịch chiết ngô thu được bằng cách chiết bắp ngô ngọt hai lần với nước cất với tỷ lệ khoảng 200 g/l ở 100°C, mỗi lần từ 30 đến 45 phút, sau đó lọc và cô đến khoảng 20% thể tích để thu được dịch chiết ngô dùng để tổng hợp gel aluminosilicat.

Theo một phương án ưu tiên, trong đó ở bước tổng hợp gel aluminosilicat lượng $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ được sử dụng với tỷ lệ bentonit/ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ là 1/22,1 (w/w).

Theo một phương án ưu tiên, trong đó ở bước tổng hợp gel aluminosilicat lượng TPA-Br được sử dụng với tỷ lệ bentonit/TPA-Br là 1/1,175 đến 1/0,1469 (w/w).

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu zeolit ZSM-5 được tổng hợp ở các tỉ lệ chất tạo cấu trúc TPA-Br giảm dần khi kết hợp với dịch chiết từ trái bắp.

Hình 2 là ảnh SEM của vật liệu zeolit ZSM-5 được tổng hợp ở các tỉ lệ chất tạo cấu trúc TPA-Br giảm dần khi kết hợp với dịch chiết từ trái bắp.

Hình 3 là phổ FT-IR của vật liệu zeolit ZSM-5 được tổng hợp ở các tỉ lệ chất tạo cấu trúc TPA-Br giảm dần khi kết hợp với dịch chiết từ trái bắp.

Hình 4 là đồ thị phân bố kích thước lỗ xốp của vật liệu zeolit ZSM-5 tổng hợp được khi sử dụng dịch chiết từ bắp ngô và không sử dụng dịch chiết từ trái bắp.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế được mô tả chi tiết với các phương án và các ví dụ thực hiện cụ thể, tuy nhiên các phương án và các ví dụ thực hiện này chỉ nhằm làm rõ bản chất của sáng chế chứ không nhằm giới hạn phạm vi yêu cầu bảo hộ bảo hộ sáng chế.

Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 xốp để làm chất hấp phụ phân tử theo sáng chế bao gồm các bước: a) hoạt hóa bentonit; b) tổng hợp gel aluminosilicat; và c) thu vật liệu zeolit ZSM-5.

Trong bước hoạt hóa bentonit bằng cách sấy khô và nghiền mịn đất sét bentonit. Đất sét bentonit được sấy, loại ẩm và nghiền mịn trong cối mã não để đảm bảo đồng nhất về hạt. Sau đó nung ở nhiệt độ 900°C trong khoảng từ 45 đến 60 phút đến khi bentonit từ màu vàng nhạt chuyển sang màu cam. Sau đó nghiền mịn bằng cối mã não

một lần nữa để thu được bentonit được hoạt hóa chứa chủ yếu SiO_2 và Al_2O_3 khan với lượng SiO_2 gấp từ 2 đến 3 lần lượng Al_2O_3 .

Thành phần hóa học của đất sét trước và sau khi hoạt hóa phân tích bằng phương pháp XRF cho thấy chủ yếu là SiO_2 và Al_2O_3 với tỉ lệ % khối lượng lần lượt là 51,00:21,16 (trước hoạt hóa) và 63,38:22,53 (sau hoạt hóa). Ngoài ra, kết quả phân tích thành phần pha bằng phương pháp XRD cho thấy đất sét sau khi hoạt hóa chứa phần lớn SiO_2 ở dạng tinh thể và một lượng nhỏ montmorillonit, illit.

Trong bước tổng hợp gel aluminosilicat bằng cách hòa bentonit đã hoạt hóa với NaOH 1M theo tỷ lệ bentonit/ NaOH là 1/22,125 (w/v). Sau khi khuấy ở nhiệt độ phòng trong 60 phút để phân tán bentonit hoạt hóa rồi gia nhiệt lên 80°C và tiếp tục khuấy trộn trong 120 phút. Sau khi loại bỏ phần chất rắn không tan, tiến hành bổ sung lần lượt $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (thủy tinh lỏng), dung dịch TPA-Br, dịch chiết từ trái bắp và khuấy từ trong 60 phút để thu được hỗn hợp gel aluminosilicat.

Theo một phương án thực hiện cụ thể, trong đó lượng dịch chiết ngô được sử dụng với tỷ lệ bentonit/dịch chiết ngô là 1/25 (w/v). Dịch chiết ngô thu được bằng cách chiết bắp ngô ngọt hai lần với nước cất với tỷ lệ khoảng 200 g/l ở 100°C . Mỗi lần chiết từ 30 đến 45 phút. Sau đó lọc và cô đến khoảng 20% thể tích để thu được dịch chiết ngô dùng để tổng hợp gel aluminosilicat.

Theo một phương án ưu tiên, trong đó ở bước tổng hợp gel aluminosilicat lượng $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ được sử dụng với tỷ lệ bentonit/ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ là 1/22,1 (w/w).

Theo một phương án ưu tiên, trong đó ở bước tổng hợp gel aluminosilicat lượng TPA-Br được sử dụng với tỷ lệ bentonit/TPA-Br là 1/1,175 đến 1/0,1469 (w/w).

Trong bước thu vật liệu zeolit ZSM-5, tiến hành già hóa hỗn hợp gel aluminosilicat bằng cách giữ ở 80°C trong 12 giờ. Sau đó thủy nhiệt ở 170°C trong 18 giờ để chuyển cấu trúc zeolit từ dạng hình cầu sang lục giác. Phần chất rắn được lọc và rửa đến pH trung tính và sấy qua đêm ở 100°C . Tiếp đó nung ở 500°C trong 5 giờ để loại cấu trúc khung tạo mao mạch xốp rồi chuyển sang rút chân không ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ. Quá trình này nhằm loại triệt để các chất dễ bay hơi có trong cấu trúc zeolit. Cuối cùng gia nhiệt đến 150°C trong 12 giờ thu được vật liệu zeolit ZSM-5.

Vật liệu zeolit ZSM-5 thu được ở dạng vật liệu rắn, xốp với các lỗ xốp mao quản trung bình từ 5,1 đến 5,6 Å thích hợp ứng dụng làm vật liệu hấp phụ phân tử và xúc tác.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1. Hoạt hóa bentonit và chiết dịch chiết từ trái bắp

Nghiền mịn đất sét bentonit được mua từ công ty cổ phần Hiệp Phú, Di Linh – Lâm Đồng, Việt Nam trong cối mã nã, sau đó nung ở nhiệt độ 900°C trong khoảng từ 45 đến 60 phút đến khi bentonit từ màu vàng nhạt chuyển sang màu cam rồi nghiền lại bằng cối mã nã một lần nữa để thu được bentonit được hoạt hóa.

Trái bắp ngọt được lột vỏ, loại bỏ râu bắp và rửa sạch bụi bẩn bằng nước máy, sau đó rửa lại bằng nước cất 02 lần. Bắp đã rửa sạch được cắt thành từng khoanh nhỏ có kích thước khoảng từ 1 đến 2 cm và được luộc trong nước cất 02 lần trong thời gian từ 30 đến 45 phút với tỉ lệ tương ứng 100g bắp:500 mL nước cất.

Dịch chiết từ trái bắp sau đó được lọc qua phễu lọc chân không để loại bỏ cặn bã và được cô quay chân không đến thể tích khoảng 20%. Phần dịch chiết từ trái bắp này được bảo quản trong ngăn mát tủ lạnh và sử dụng hết trong 24 giờ thay thế một phần cho thành phần khung TPA-Br tạo cấu trúc lỗ xốp.

Ví dụ 2. Tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 bổ sung dịch chiết từ trái bắp

Thử nghiệm tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 từ đất sét bentonit, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (thủy tinh lỏng) với lượng chất tạo cấu trúc TPA-Br 0,5875 gam kết hợp với dịch chiết từ trái bắp.

Cân 1 gam bentonit đã hoạt hóa từ Ví dụ 1, bổ sung từ từ vào 22,125 mL dung dịch NaOH 1 M (0,8850 gam, 0,0222 mmol) và khuấy trên máy khuấy từ trong 60 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó gia nhiệt lên 80 °C trong 120 phút. Hỗn hợp được lọc để tách lấy phần chất rắn, thu được hỗn hợp dung dịch natri aluminat (NaAlO_2) và một lượng nhỏ natri silicat (Na_2SiO_3).

Tiếp theo, cho lần lượt từ từ 22,1 gam dung dịch thủy tinh lỏng ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1042 mmol); 4,4325 mL dung dịch TPA-Br (0,5875 gam, 0,0022 mmol) và 25 mL dịch chiết từ trái bắp thu được từ Ví dụ 1 vào hỗn hợp trên và tiếp tục khuấy từ trong 60 phút. Sau đó, hỗn hợp gel aluminosilicat được già hóa ở 80 °C trong 12 giờ bằng lọ thủy tinh đậy kín nắp có dung tích 100 mL và tiến hành thủy nhiệt bằng nồi hấp ở nhiệt độ

170 °C trong 18 giờ. Chất rắn thu được sau khi thủy nhiệt được lọc bằng phễu lọc chân không và được rửa nhiều lần bằng nước cất đến giá trị pH trung tính, sau đó được sấy qua đêm ở nhiệt độ 100 °C trước khi nung ở 500 °C trong 5 giờ để loại bỏ hoàn toàn chất tạo cấu trúc TPA-Br, thu được vật liệu zeolite ZSM-5. Trước khi ứng dụng, vật liệu zeolit ZSM-5 được rút chân không ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ, sau đó gia nhiệt lên 150 °C trong 12 giờ và bảo quản trong lọ đầy kín nắp.

Ví dụ 3. Tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 không bổ sung dịch chiết từ trái bắp

Thử nghiệm tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 từ đất sét bentonit, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (thủy tinh lỏng) với lượng chất tạo cấu trúc TPA-Br 0,5875 gam.

Cân chính xác 1 gam đất sét bentonit đã hoạt hóa thu được từ Ví dụ 1, cho từ từ vào 22,125 mL dung dịch NaOH 1 M (0,8850 gam, 0,0222 mmol) và khuấy trên máy khuấy từ trong 60 phút ở nhiệt độ phòng, sau đó gia nhiệt lên 80 °C trong 120 phút. Hỗn hợp được lọc để tách lấy phần chất rắn, thu được hỗn hợp dung dịch natri aluminat (NaAlO_2) và một lượng nhỏ natri silicat (Na_2SiO_3).

Tiếp theo, cho lần lượt từ từ 22,1 gam dung dịch thủy tinh lỏng ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1042 mmol); 4,4325 mL dung dịch TPA-Br (0,5875 gam, 0,0022 mmol) và 25 mL nước khử ion vào hỗn hợp trên và tiếp tục khuấy từ trong 60 phút. Sau đó, hỗn hợp gel aluminosilicat được già hóa ở nhiệt độ 80 °C trong 12 giờ bằng lọ thủy tinh đầy kín nắp có dung tích 100 mL và tiến hành thủy nhiệt bằng nồi hấp ở nhiệt độ 170 °C trong 18 giờ. Chất rắn thu được sau khi thủy nhiệt được lọc bằng phễu lọc chân không và rửa nhiều lần bằng nước cất đến giá trị pH trung tính, sau đó được sấy qua đêm ở nhiệt độ 100 °C trước khi nung ở 500 °C trong 5 giờ để loại bỏ hoàn toàn chất tạo cấu trúc TPA-Br, thu được vật liệu zeolit ZSM-5. Trước khi ứng dụng, vật liệu zeolite ZSM-5 được rút chân không ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ, sau đó gia nhiệt lên 150 °C trong 12 giờ và bảo quản trong lọ đầy kín nắp.

Ví dụ 4. Tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 bổ sung dịch chiết từ trái bắp

Tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 từ đất sét bentonit, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (thủy tinh lỏng) với lượng chất tạo cấu trúc TPA-Br 0,2938 gam kết hợp với dịch chiết từ trái bắp.

Cân chính xác 1 gam bentonit đã hoạt hóa từ Ví dụ 1, bổ sung từ từ vào 22,125 mL dung dịch NaOH 1 M (0,8850 gam, 0,0222 mmol) và khuấy trên máy khuấy từ trong 60

phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó gia nhiệt lên 80 °C trong 120 phút. Hỗn hợp được lọc để tách lấy phần chất rắn, thu được hỗn hợp dung dịch natri aluminat (NaAlO_2) và một lượng nhỏ natri silicat (Na_2SiO_3).

Tiếp theo, cho lần lượt từ từ 22,1 gam dung dịch thủy tinh lỏng ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1042 mmol); 2,2163 mL dung dịch TPA-Br (0,2938 gam, 0,0011 mmol), 2 mL nước khử ion và 25 mL dịch chiết từ trái bắp thu được từ Ví dụ 1 vào hỗn hợp trên và tiếp tục khuấy từ trong 60 phút. Sau đó, hỗn hợp gel aluminosilicat được già hóa ở nhiệt độ 80 °C trong 12 giờ bằng lọ thủy tinh đầy kín nắp có dung tích 100 mL và tiến hành thủy nhiệt bằng nồi hấp ở nhiệt độ 170 °C trong 18 giờ. Chất rắn thu được sau khi thủy nhiệt được lọc bằng phễu lọc chân không và rửa nhiều lần bằng nước cất đến giá trị pH trung tính, sau đó được sấy qua đêm ở nhiệt độ 100 °C trước khi nung ở 500 °C trong 5 giờ để loại bỏ hoàn toàn chất tạo cấu trúc TPA-Br, thu được vật liệu zeolite ZSM-5. Trước khi ứng dụng, vật liệu zeolit ZSM-5 được rút chân không ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ, sau đó gia nhiệt lên 150 °C trong 12 giờ và bảo quản trong lọ đầy kín nắp.

Ví dụ 5. Tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 không bổ sung dịch chiết từ trái bắp

Tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 từ đất sét bentonit, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (thủy tinh lỏng) với lượng chất tạo cấu trúc TPA-Br 0,2938 gam.

Cân chính xác 1 gam bentonit đã hoạt hóa thu được từ Ví dụ 1, cho từ từ vào 22,125 mL dung dịch NaOH 1 M (0,8850 gam, 0,0222 mmol) và khuấy trên máy khuấy từ trong 60 phút ở nhiệt độ phòng, sau đó gia nhiệt lên 80 °C trong 120 phút. Hỗn hợp được lọc để tách lấy phần chất rắn, thu được hỗn hợp dung dịch natri aluminat (NaAlO_2) và một lượng nhỏ natri silicat (Na_2SiO_3).

Tiếp theo, cho lần lượt từ từ 22,1 gam dung dịch thủy tinh lỏng ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1042 mmol); 2,2163 mL dung dịch TPA-Br (0,2938 gam, 0,0011 mmol) và 27 mL nước khử ion vào hỗn hợp trên và tiếp tục khuấy từ trong 60 phút. Sau đó, hỗn hợp gel aluminosilicat được già hóa ở nhiệt độ 80 °C trong 12 giờ bằng lọ thủy tinh đầy kín nắp có dung tích 100 mL và tiến hành thủy nhiệt bằng nồi hấp ở nhiệt độ 170 °C trong 18 giờ. Chất rắn thu được sau khi thủy nhiệt được lọc bằng phễu lọc chân không và rửa nhiều lần bằng nước cất đến giá trị pH trung tính, sau đó được sấy qua đêm ở nhiệt độ 100 °C trước khi nung ở 500 °C trong 5 giờ để loại bỏ hoàn toàn chất tạo cấu trúc TPA-Br, thu được vật liệu zeolit ZSM-5. Trước khi ứng dụng, vật liệu zeolite ZSM-5 được

rút chân không ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ, sau đó gia nhiệt lên 150 °C trong 12 giờ và bảo quản trong lọ đậy kín nắp.

Ví dụ 6. Tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 bổ sung dịch chiết từ trái bắp

Tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 từ đất sét bentonit, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (thủy tinh lỏng) với lượng chất tạo cấu trúc TPA-Br 0,1469 gam kết hợp với dịch chiết từ bắp ngô.

Cân chính xác 1 gam bentonit đã hoạt hóa, cho từ từ vào 22,125 mL dung dịch NaOH 1 M (0,8850 gam, 0,0222 mmol) và khuấy trên máy khuấy từ trong 60 phút ở nhiệt độ phòng, sau đó gia nhiệt lên 80 °C trong 120 phút. Hỗn hợp được lọc để tách lấy phần chất rắn, thu được hỗn hợp dung dịch natri aluminat (NaAlO_2) và một lượng nhỏ natri silicat (Na_2SiO_3).

Tiếp theo, cho lần lượt từ từ 22,1 gam dung dịch thủy tinh lỏng ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1042 mmol); 1,1081 mL dung dịch TPA-Br (0,1469 gam, 0,00055 mmol), 3 mL nước khử ion và 25 mL dịch chiết từ trái bắp vào hỗn hợp trên và tiếp tục khuấy từ trong 60 phút. Sau đó, hỗn hợp gel aluminosilicat được già hóa ở nhiệt độ 80 °C trong 12 giờ bằng lọ thủy tinh đậy kín nắp có dung tích 100 mL và tiến hành thủy nhiệt bằng nồi hấp ở nhiệt độ 170 °C trong 18 giờ. Chất rắn thu được sau khi thủy nhiệt được lọc bằng phễu lọc chân không và rửa nhiều lần bằng nước cất đến giá trị pH trung tính, sau đó được sấy qua đêm ở nhiệt độ 100 °C trước khi nung ở 500 °C trong 5 giờ để loại bỏ hoàn toàn chất tạo cấu trúc TPA-Br, thu được vật liệu zeolite ZSM-5. Trước khi ứng dụng, vật liệu zeolit ZSM-5 được rút chân không ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ, sau đó gia nhiệt lên 150 °C trong 12 giờ và bảo quản trong lọ đậy kín nắp.

Ví dụ 7. Tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 không bổ sung dịch chiết từ trái bắp

Tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 từ bentonit, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (thủy tinh lỏng) với lượng chất tạo cấu trúc TPA-Br 0,1469 gam.

Cân chính xác 1 gam bentonit đã hoạt hóa, cho từ từ vào 22,125 mL dung dịch NaOH 1 M (0,8850 gam, 0,0222 mmol) và khuấy trên máy khuấy từ trong 60 phút ở nhiệt độ phòng, sau đó gia nhiệt lên 80 °C trong 120 phút. Hỗn hợp được lọc để tách lấy phần chất rắn, thu được hỗn hợp dung dịch natri aluminat (NaAlO_2) và một lượng nhỏ natri silicat (Na_2SiO_3).

Tiếp theo, cho lần lượt từ từ 22,1 gam dung dịch thủy tinh lỏng ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1042 mmol); 1,1081 mL dung dịch TPA-Br (0,1469 gam, 0,00055 mmol) và 28 mL nước khử ion vào hỗn hợp trên và tiếp tục khuấy từ trong 60 phút. Sau đó, hỗn hợp gel aluminosilicat được già hóa ở nhiệt độ 80 °C trong 12 giờ bằng lọ thủy tinh đầy kín nắp có dung tích 100 mL và tiến hành thủy nhiệt bằng nồi hấp ở nhiệt độ 170 °C trong 18 giờ. Chất rắn thu được sau khi thủy nhiệt được lọc bằng phễu lọc chân không và rửa nhiều lần bằng nước cất đến giá trị pH trung tính, sau đó được sấy qua đêm ở nhiệt độ 100 °C trước khi nung ở 500 °C trong 5 giờ để loại bỏ hoàn toàn chất tạo cấu trúc TPA-Br, thu được vật liệu zeolit ZSM-5. Trước khi ứng dụng, vật liệu zeolite ZSM-5 được rút chân không ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ, sau đó gia nhiệt lên 150 °C trong 12 giờ và bảo quản trong lọ đầy kín nắp.

Ví dụ 8. Xác định đặc tính của vật liệu zeolit ZSM-5

Các vật liệu zeolit được tổng hợp từ ví dụ 2 đến ví dụ 7 được đưa đi xác định cấu trúc dựa trên nhiễu xạ tia X, ảnh SEM, đo phổ FT-IR và xác định mật độ phân bố kích thước lỗ xốp. Kết quả được thể hiện trên các hình từ Hình 1 đến Hình 4.

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu zeolit ZSM-5 được tổng hợp ở các tỉ lệ chất tạo cấu trúc TPA-Br giảm dần khi kết hợp với dịch chiết từ trái bắp. Hình 2 là ảnh SEM của vật liệu zeolit ZSM-5 được tổng hợp ở các tỉ lệ chất tạo cấu trúc TPA-Br giảm dần khi kết hợp với dịch chiết từ trái bắp. Hình 3 là phổ FT-IR của vật liệu zeolit ZSM-5 được tổng hợp ở các tỉ lệ chất tạo cấu trúc TPA-Br giảm dần khi kết hợp với dịch chiết từ trái bắp. Hình 4 là đồ thị phân bố kích thước lỗ xốp của vật liệu zeolit ZSM-5 tổng hợp được khi sử dụng dịch chiết từ trái bắp và không sử dụng dịch chiết từ bắp ngô.

Như vậy, khi sử dụng dịch chiết ngô cho thấy giảm được lượng chất tạo cấu trúc TPA-Br khoảng từ 87 đến 88 %. Đồng thời, với lượng khối lượng TPA-Br sử dụng như nhau, khối lượng sản phẩm tăng từ 0,03 gam lên 0,56 gam khi sử dụng thêm dịch chiết từ trái bắp và thành phần pha của vật liệu chuyển từ 100 % zeolite analcime (hình cầu) thành zeolite ZSM-5 (lục giác). Vật liệu sau khi tổng hợp được phân tích các đặc trưng hóa – lý bằng các phương pháp XRD, SEM-EDX, BET-BJH, TGA-DSC, và FT-IR để đánh giá cấu trúc, hình thái, độ xốp, độ bền nhiệt và các dao động của các liên kết cũng

như nhóm chức đặc trưng trong vật liệu. Kết quả cho thấy vật liệu thu được có cấu trúc xốp vượt trội.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Ưu điểm đặc biệt liên quan đến sáng chế là lần đầu tiên vật liệu zeolit ZSM-5 được tổng hợp thành công từ các nguồn nguyên liệu trong nước gồm đất sét bentonit Lâm Đồng, thủy tinh lỏng, và dịch chiết từ trái bắp. Trong đó, đất sét bentonit và dịch chiết từ trái bắp là có nguồn gốc tự nhiên, thân thiện với môi trường, giá thành thấp. Đặc biệt, việc sử dụng dịch chiết từ trái bắp cải thiện đáng kể hiệu quả tổng hợp vật liệu thông qua việc tăng khối lượng sản phẩm zeolit ZSM-5 thu được (0,03 gam và 0,56 gam vật liệu thu được trong trường hợp không và có sử dụng dịch chiết từ trái bắp, với khối lượng TPA-Br dùng thấp nhất là 0,1469 gam). Lượng chất tạo cấu trúc hữu cơ TPA-Br trong quá trình tổng hợp là rất ít, dẫn đến giảm giá thành sản phẩm cũng như tác động xấu đến môi trường. Qua đó có thể mở rộng quy mô tổng hợp trong công nghiệp để có thể hướng đến cung cấp zeolit ZSM-5 nội địa cho các doanh nghiệp có liên quan đến lĩnh vực xúc tác, hấp phụ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tổng hợp vật liệu zeolit ZSM-5 xốp để làm chất hấp phụ phân tử, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) hoạt hóa bentonit bằng cách sấy khô và nghiền mịn đất sét bentonit, sau đó nung ở nhiệt độ 900°C trong khoảng từ 45 đến 60 phút đến khi bentonit từ màu vàng nhạt chuyển sang màu cam rồi nghiền mịn để thu được bentonit được hoạt hóa chứa chủ yếu SiO_2 và Al_2O_3 khan với lượng SiO_2 gấp từ 2 đến 3 lần lượng Al_2O_3 ;

b) tổng hợp gel aluminosilicat bằng cách hòa bentonit đã hoạt hóa với NaOH 1M theo tỷ lệ bentonit/ NaOH là 1/22,125 (w/v), sau khi khuấy ở nhiệt độ phòng trong 60 phút, sau đó gia nhiệt lên 80°C và tiếp tục khuấy trộn trong 120 phút, sau khi loại bỏ phần chất rắn không tan, tiến hành bổ sung lần lượt $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dung dịch TPA-Br, dịch chiết từ trái bắp và khuấy từ trong 60 phút để thu được hỗn hợp gel aluminosilica; và

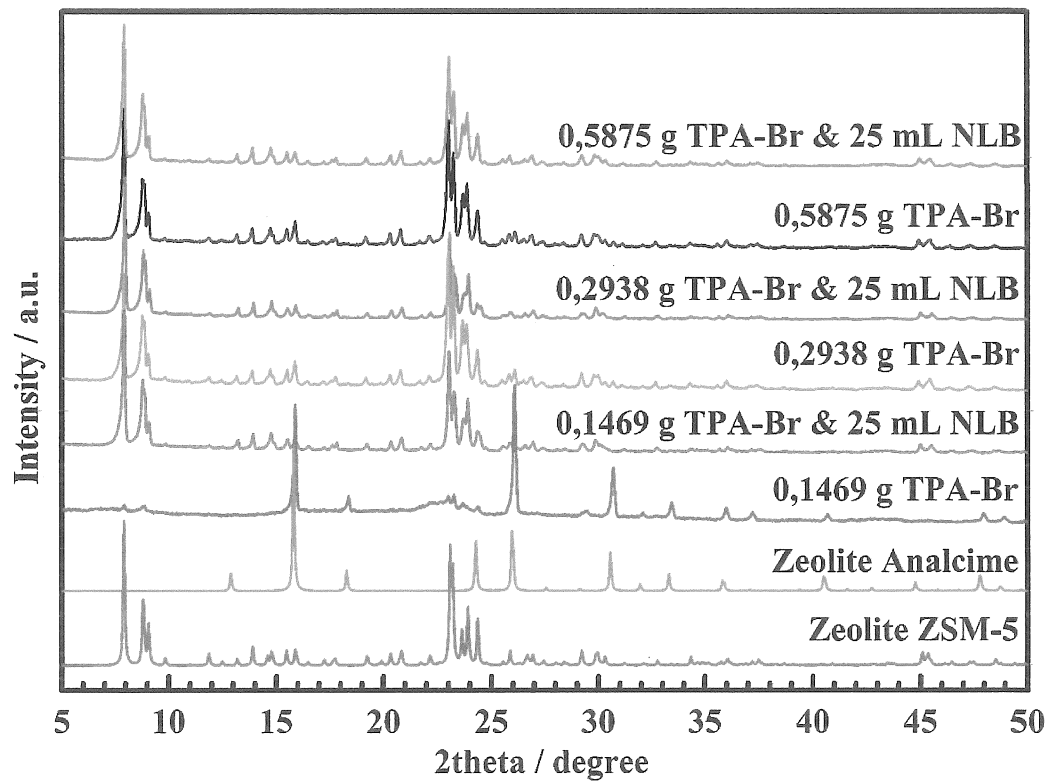
c) thu vật liệu zeolit ZSM-5 bằng cách già hóa hỗn hợp gel aluminosilicat dạng lỏng bằng cách giữ ở 80°C trong 12 giờ, sau đó thủy nhiệt ở 170°C trong 18 giờ để chuyển cấu trúc zeolit từ dạng hình cầu sang lục giác, phần chất rắn được lọc và rửa đến pH trung tính và sấy qua đêm ở 100°C , tiếp đó nung ở 500°C trong 5 giờ để loại cấu trúc khung tạo mao mạch xốp rồi chuyển sang rút chân không ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ, cuối cùng gia nhiệt đến 150°C trong 12 giờ thu được vật liệu zeolit ZSM-5.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó ở bước tổng hợp gel aluminosilicat lượng dịch chiết ngô được sử dụng với tỷ lệ bentonit/dịch chiết ngô là 1/25 (w/v), trong đó dịch chiết ngô thu được bằng cách chiết trái bắp ngọt hai lần với nước cất với tỷ lệ khoảng 200 g/l ở 100°C , mỗi lần từ 30 đến 45 phút, sau đó lọc và cô đến khoảng 20% thể tích để thu được dịch chiết ngô dùng để tổng hợp gel aluminosilicat.

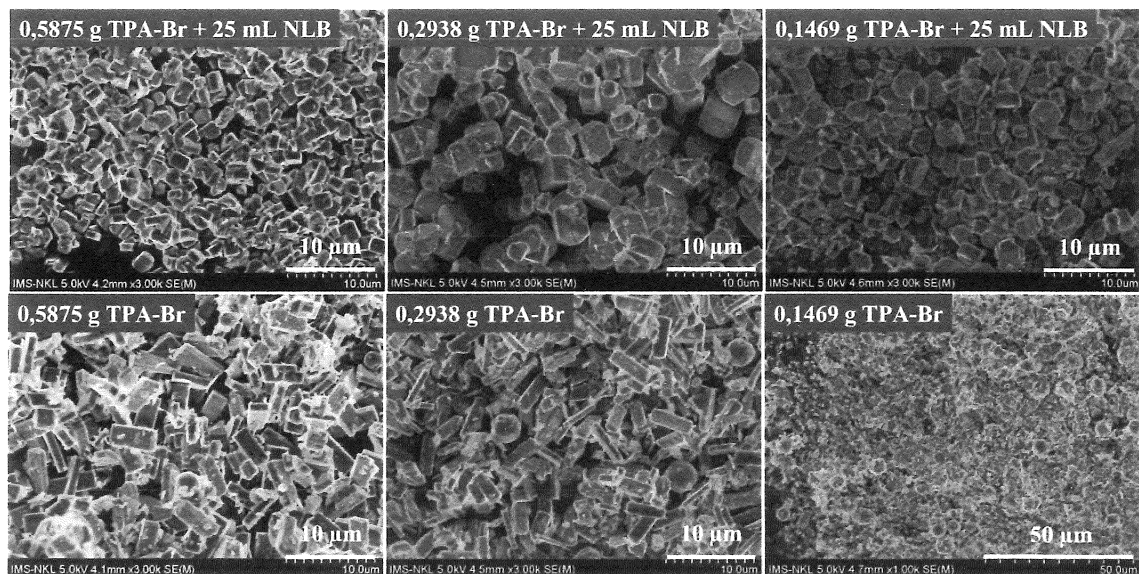
3. Quy trình theo điểm 1, trong đó ở bước tổng hợp gel aluminosilicat lượng $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ được sử dụng với tỷ lệ bentonit/ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ là 1/22,1 (w/w).

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó ở bước tổng hợp gel aluminosilicat lượng TPA-Br được sử dụng với tỷ lệ bentonit/TPA-Br là 1/1,175 đến 1/0,1469 (w/w).

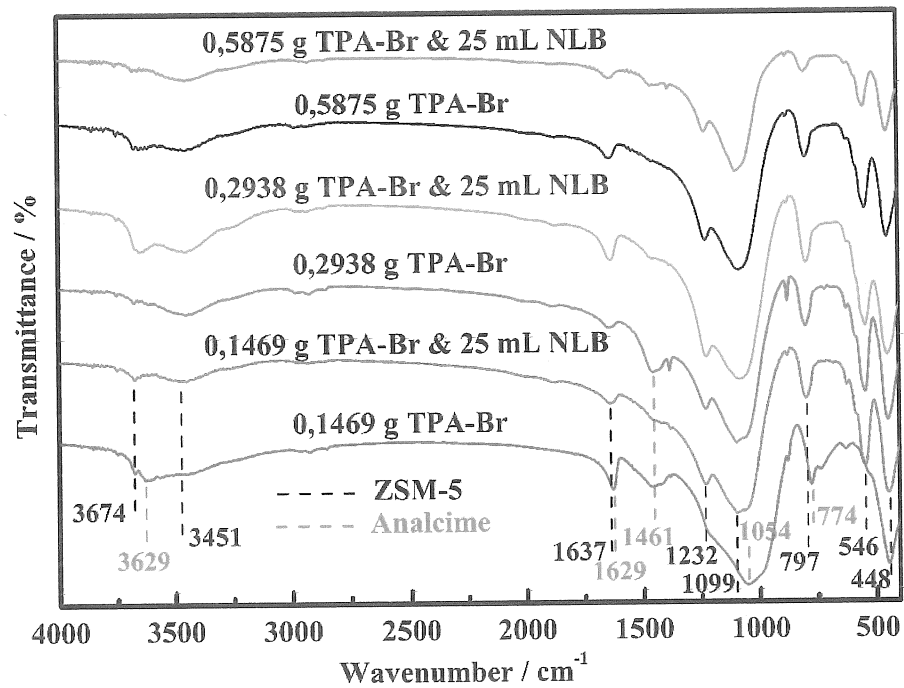
HÌNH 1



HÌNH 2



HÌNH 3



HÌNH 4

