

DẦU KHÍ (trang 1-4)

NGHIÊN CỨU CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN CẤU TRÚC VẬT LIỆU XÚC TÁC MSU-S TỪ MÀM ZEOLIT BEA VÀ MFI

NGUYỄN THỊ LINH, PHẠM TRUNG KIÊN, Trường Đại học Mỏ - Địa chất

Tóm tắt: Trong bài báo này, vật liệu mao quản trung bình dạng aluminosilicat được tổng hợp từ cao lanh Việt Nam trên cơ sở mầm zeolit có tỷ lệ Si/Al cao. Vật liệu được tổng hợp theo quy trình kết tinh hai bước sử dụng phương pháp thủy nhiệt. Các yếu tố ảnh hưởng đã được khảo sát và tìm ra được điều kiện tổng hợp tối ưu về thời gian tạo mầm zeolit đạt 96 giờ, môi trường pH = 9, tỷ lệ chất tạo cấu trúc/(Si+Al) = 0,25, nồng độ CTAB = 2%. Vật liệu tổng hợp được phân tích cấu trúc bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như XRD góc nhỏ (SAXS), TEM, đẳng nhiệt hấp phụ khử hấp phụ N₂ và IR.

1. Mở đầu

Vật liệu MSU-S (Michigan State University) được công bố lần đầu tiên bởi các nhà khoa học tại đại học Michigan, là họ vật liệu mao quản trung bình (MQTB) có thành phần tinh thể [4]. Họ vật liệu này tiên tiến hơn so với các vật liệu zeolit/MQTB nhờ có thành phần tinh thể được xây dựng từ các cấu trúc mầm zeolit, do đó cho phép tạo được vật liệu có thành phần đồng nhất, có những tính chất tương tự như MCM-41, SBA-15, SBA-16 [3,9]. Trong cấu trúc của loại vật liệu này, các mao quản trung bình đóng vai trò là các kênh dẫn tác nhân phản ứng, các cấu trúc mầm tinh thể zeolit trên tường thành là những tâm xúc tác hoạt động hoặc là những trung tâm thu hút các phân tử, đồng thời làm bền cấu trúc vật liệu [5,8].

Chính vì các ưu điểm đó mà vật liệu MSU-S được ứng dụng làm xúc tác cho các phản ứng chuyển hoá hoá học cần tâm axit như phản ứng cracking, isome hóa... [6,7].

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hình thành aluminosilicat MQTB sử dụng mầm zeolit BEA và MFI làm tiền chất vô cơ trong môi trường kiềm yếu nhờ tác dụng của chất hoạt động bề mặt (HĐBM) loại cation cetyl trimethylamonibromua C₁₆H₃₃N(CH₃)₃Br (CTAB). Kết quả nghiên cứu này sẽ mở ra hướng nghiên cứu sử dụng nguồn nguyên liệu cao lanh để sản xuất vật liệu xúc tác có kích

thước MQTB, có những tính chất đặc trưng phù hợp với phản ứng nhiệt phân biomass định hướng sản xuất biodiesel.

2. Thực nghiệm

2.1. Quy trình tổng hợp

Gồm 2 bước:

Bước 1. Tạo các mầm zeolit BEA và MFI từ metacaolanh với tỷ lệ mol: 4,2Na₂O. Al₂O₃.30SiO₂.830H₂O.

Cao lanh nguyên khai màu trắng sau khi được lọc rửa để loại bỏ các tạp chất được hoạt hoá bằng axit HCl 4N ở 95°C trong 6 giờ, sau đó được lọc rửa, sấy khô và nung 3 giờ ở 650°C tạo metacaolanh. Để tạo gel zeolit BEA và MFI, metacaolanh được phối trộn với thủy tinh lỏng, NaOH và chất tạo phức hữu cơ (ký hiệu là Co.) với tỷ lệ mol Meⁿ⁺/Co.=1,2 (Meⁿ⁺ là các cation có khả năng tạo phức). Sự có mặt của chất tạo phức hữu cơ nhằm góp phần thúc đẩy quá trình chuyển hoá metacaolanh trong gel thành mầm zeolit [3]. Các hỗn hợp gel sau đó được làm già ở nhiệt độ phòng trong 96 giờ có khuấy trộn để tạo mầm zeolit BEA và MFI.

Bước 2. Tạo cấu trúc MQTB từ các mầm zeolit BEA và MFI.

Các mầm zeolit BEA và MFI được khuấy trộn với dung dịch CTAB, điều chỉnh pH thích hợp. Tiếp đến, các mẫu được xử lý thủy nhiệt tại nhiệt độ 95°C trong 96 giờ. Sau khi lọc rửa, các mẫu được sấy khô, rồi được nung 6 giờ trong dòng không khí ở 540°C để tách chất hoạt động bề mặt CTAB.

Để ức chế quá trình kết tinh của mầm thành tinh thể zeolit, nhóm nghiên cứu đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của môi trường đến khả năng tạo cấu trúc MQTB từ hỗn hợp mầm zeolit

BEA và MFI sử dụng chất hoạt động bề mặt loại cation, thực hiện trong môi trường kiềm ($\text{pH} < 12$), các điều kiện khảo sát được cho trong bảng 1.

Bảng 1. Các điều kiện tổng hợp MQTB MSU-S khi thay đổi môi trường pH

Ký hiệu mẫu	pH	Hàm lượng CTAB (%)	Tỷ lệ mol CTAB/(Si+Al)	Nhiệt độ thủy nhiệt (°C)	Thời gian thủy nhiệt (giờ)
MSU-S-9-10	9-10	2	0,25	95	96
MSU-S-10-11	10-11				
MSU-S-11-12	11-12				

Các mẫu được tạo lập để khảo sát hàm lượng chất tạo cấu trúc theo các tỷ lệ mol CTAB/(Si+Al) khác nhau ở bảng 2.

Bảng 2. Các điều kiện tổng hợp vật liệu MSU-S khi thay đổi hàm lượng chất tạo cấu trúc

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ mol CTAB/(Si+Al)	Hàm lượng CTAB (%)	pH	Nhiệt độ thủy nhiệt (°C)	Thời gian thủy nhiệt (giờ)
MSU-S-15	0,15	2	9	95	96
MSU-S-25	0,25				
MSU-S-40	0,40				

2.2. Các phương pháp đặc trưng

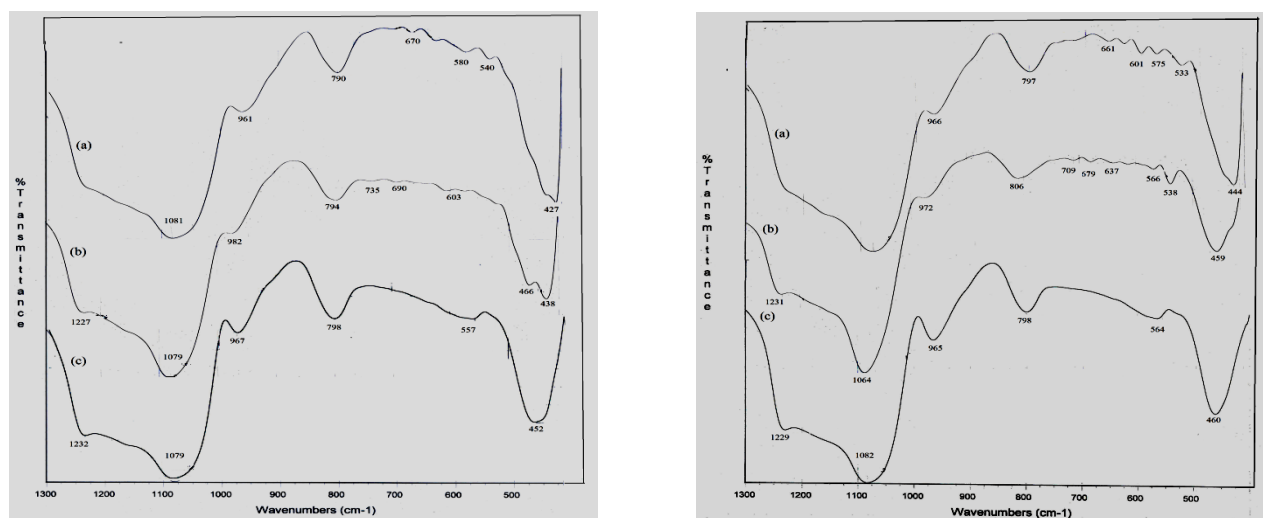
Giản đồ SAXS được ghi trên máy Siemens D5005-Brucker-Đức, sử dụng ống phát tia X bằng Cu với bước sóng $K_{\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$, điện áp 40KV, cường độ dòng điện 40mA, nhiệt độ 25°C, góc quét $2\theta = 0,5 \div 10^{\circ}$, tốc độ góc quét 0,025°/s. Giản đồ XRD của tinh thể zeolit X được ghi với góc quét $2\theta = 5 \div 45^{\circ}$.

Phổ IR được ghi trên máy hồng ngoại JMPACT FTIR 410 (Đức) theo kỹ thuật ép viên với KBr (tỷ lệ 1mg mẫu/200mg KBr), nhiệt độ 25°C.

3. Kết quả và luận giải

3.1. Ảnh hưởng của thời gian làm già gel (thời gian tạo mầm)

Các mẫu vật liệu MSU-S_{BEA} và MSU-S_{MFI} được khảo sát thời gian tạo mầm (làm già gel) tại các thời gian: 48 giờ, 72 giờ và 96 giờ. Kết quả khảo sát được trình bày trên hình 1.



Hình 1. Phổ IR của mẫu MSU-S_{BEA} (trái) và MSU-S_{MFI} (phải) được tổng hợp với thời gian làm già gel khác nhau: (a)-48h, (b)- 72h, (c)- 96h

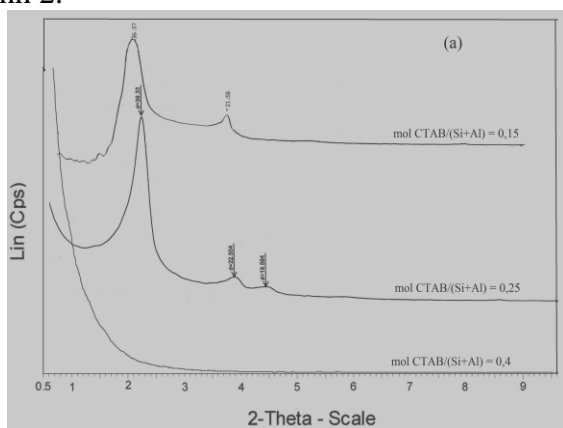
Với các mẫu có thời gian làm già thấp (48 và 72 giờ) đều cho thấy phổ IR còn xuất hiện nhiều dao động của các liên kết giống trong cao lanh ban đầu như vùng hấp thụ 540cm^{-1} của liên kết Si-O-Al, 690cm^{-1} của Si-O trong mạng tinh thể kaolinit. Chúng tỏ thời gian làm già chưa đủ để chất tạo phức hữu cơ tạo phức với các ion kim loại trong cao lanh, vì vậy lượng các anion aluminat và silicat trong gel chưa đủ lớn để hình thành các SBU, tạo mầm tinh thể zeolit.

Các mẫu tổng hợp với thời gian làm già 96 giờ cho thấy mức độ chuyển hóa là cao nhất, sự xuất hiện của các mầm zeolit kiểu cấu trúc vòng kép 5 cạnh [1,2], thể hiện trong vùng hấp thụ hồng ngoại ở 557cm^{-1} rõ nét và không còn chứa các nhiễu hấp thụ như ở các mẫu có thời gian làm già thấp. Mặt khác, vùng dao động này cũng đánh dấu sự bắt đầu hình thành tinh thể, vì vậy nếu thời gian làm già kéo dài hơn nữa sẽ tạo tinh thể zeolit. Do đó, nghiên cứu xác định tại 96 giờ số lượng mầm zeolit là cao nhất và đây là thời gian làm già thích hợp cho quá trình xây dựng cấu trúc MQTB từ mầm zeolit.

3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol CTAB/(Si+Al)

Tỷ lệ mol CTAB/(Si+Al) quyết định đến khả năng hình thành mao quản cho vật liệu nghiên cứu, vì vậy trong phần khảo sát này phương pháp XRD được lựa chọn để xác định sự hình thành MQTB.

Các vật liệu MSU-S_{BEA} và MSU-S_{MFI} được tổng hợp trong môi trường kiềm với cùng tỷ lệ Si/Al = 16. Vì vậy trong phần khảo sát này, các tỷ lệ mol CTAB/(Si+Al) ở cả hai mẫu đều được khảo sát ở 0,15; 0,25 và 0,4. Kết quả cho trên hình 2.



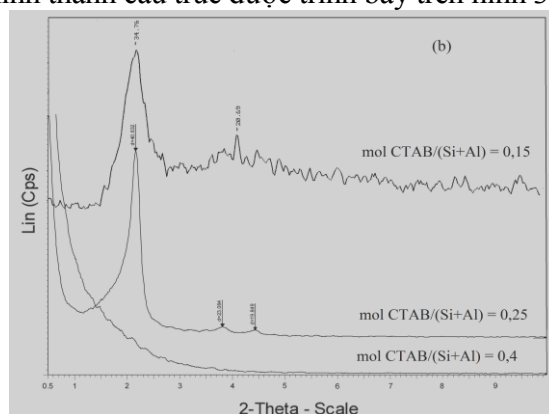
Kết quả nghiên cứu cho thấy ở cả hai mẫu tổng hợp với tỷ lệ mol CTAB/(Si+Al) thấp (CTAB/Si+Al = 0,15) có sự hình thành MQTB lục lăng với sự có mặt của 2 pic đặc trưng tương ứng với mặt phản xạ d_{100} và d_{110} . Tuy nhiên, ở tỷ lệ này hình thành MQTB lục lăng nhưng độ trật tự chưa cao. Ngược lại, khi tỷ lệ CTAB/Si+Al cao (mol CTAB/(Si+Al) = 0,4) cũng dẫn đến sự mất phù hợp về mật độ điện tích dẫn đến không hình thành cấu trúc MQTB.

Trên phổ SAXS của cả hai mẫu MSU-S_{BEA} và MSU-S_{MFI} tổng hợp với tỷ lệ CTAB/(Si+Al) = 0,25 xuất hiện cả 3 pic ở $2\theta=2,3^\circ$; $3,9^\circ$ và $4,6^\circ$ ứng với các mặt phản xạ d_{100} , d_{110} , d_{200} với cường độ lớn và sắc nét đặc trưng cho vật liệu MQTB có cấu trúc lục lăng trật tự. Kết quả này có thể nhận thấy đây là tỷ lệ mol CTAB/(Si+Al) phù hợp nhất cho tổng hợp vật liệu MSU-S_{BEA} và MSU-S_{MFI}.

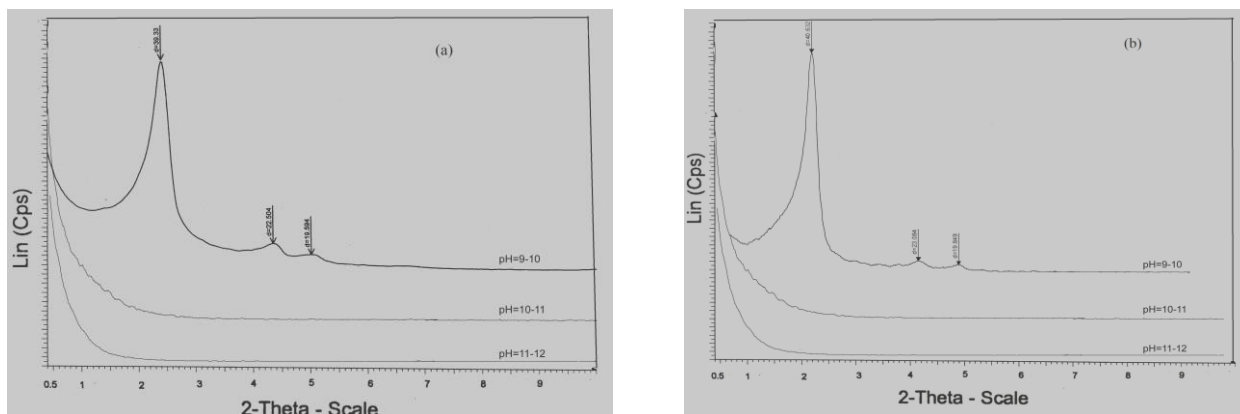
3.3. Ảnh hưởng của môi trường pH

Với mục đích làm già gel nhằm phá vỡ cấu trúc aluminosilicat vô định hình thành các tiền chất monome và oligome của silic và nhôm, trong điều kiện ức chế sự tạo thành tinh thể zeolit. Vì trong giai đoạn thủy nhiệt nhằm ngưng tụ các tiền chất vô cơ (mầm zeolit) lên mixen chất HDBM và định hướng mầm zeolit tham gia xây dựng tường thành mao quản nên quá trình này sẽ được thực hiện ở điều kiện khống chế trong môi trường kiềm với pH < 12.

Các mẫu MSU-S_{BEA} và MSU-S_{MFI} được tổng hợp có tỷ lệ Si/Al = 30, để tránh sự quá bão hòa về mật độ mầm các mẫu này được bổ sung lượng nước lớn hơn, tỷ lệ mol H₂O/Al₂O₃ = 830. Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến khả năng hình thành cấu trúc được trình bày trên hình 3.



Hình 2. Giản đồ SAXS của mẫu MSU-S_{BEA} (a) và MSU-S_{MFI} (b) tổng hợp với các tỷ lệ mol CTAB/(Si+Al) khác nhau



Hình 3. Giảm đồ XRD của các mẫu tổng hợp ở các môi trường pH khác nhau

Giảm đồ XRD của các mẫu tổng hợp trong môi trường pH cao (pH = 10-12) chỉ là một đường nền phẳng, không xuất hiện các pic đặc trưng cho cấu trúc MQTB. Điều này có thể cho rằng ở môi trường kiềm mạnh, quá trình khoáng hóa xảy ra mạnh làm thay đổi điện tích của các tiền chất vô cơ aluminosilicat và chất HĐBM dẫn đến sự tương tác giữa chúng không thuận lợi. Do đó quá trình sắp xếp của các cặp cation hữu cơ và ion vô cơ hình thành pha tinh thể lỏng lục lăng đã không xảy ra.

Tuy nhiên, trong môi trường kiềm yếu (pH=9-10) vật liệu MSU-S_{BEA} và MSU-S_{MFI} có cấu trúc MQTB lục lăng trật tự thể hiện ở sự xuất hiện cả 3 pic đặc trưng cho mặt phản xạ d_{100} , d_{110} , d_{200} .

Như vậy, môi trường kiềm yếu (pH = 9 ÷ 10) là điều kiện thích hợp cho sự sắp xếp mixen chất HĐBM và phù hợp về mật độ điện tích làm thuận lợi cho tương tác của cation hữu cơ-anion vô cơ hình thành pha tinh thể lỏng là tiền đề tạo thành cấu trúc MQTB lục lăng trật tự.

4. Kết luận

Kết quả phân tích cấu trúc bằng nhiễu xạ Ronghen (nhiễu xạ tia X góc nhỏ SAXS) và phổ IR xác định vật liệu MQTB chứa mầm zeolit BEA và MFI được tổng hợp trong điều kiện môi trường pH=9-10, tỉ lệ mol CTAB/(Si + Al) = 0,25 với thời gian làm già gel, tạo mầm zeolit trong 96 giờ.

Với điều kiện đó, vật liệu MQTB dạng aluminosilicat đã được tổng hợp đi từ cao lanh Việt Nam trên cơ sở mầm zeolit BEA và MFI bằng phương pháp kết tinh hai bước trong môi trường kiềm với tác nhân tạo cấu trúc là CTAB.

Các kết quả trên mở ra khả năng nghiên cứu chuyển hóa cao lanh thành mầm zeolit BEA và MFI cho quá trình tổng hợp các vật liệu MQTB có cấu trúc lục lăng trật tự. Đây là kết quả bước đầu xây dựng quy trình tổng hợp vật liệu aluminosilicat MQTB với các đặc trưng phù hợp làm chất xúc tác cho các quá trình chuyển hóa hóa học.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, 2001. Atlas of Zeolite Framework Types, 5th Edition, Elsevier.
- [2]. J. Ceika, H. Van Bekkum, 2005. Zeolites and Ordered Mesoporous Materials, Elsevier Amsterdam.
- [3]. Lukas Frunz, Roel Prins and Gerhard D. Pirngruber, 2006. Microporous and Mesoporous Materials, 88(1-3), 152-162.
- [4]. L. Liu, X. Bao, W. Wei, G. Shi, 2003. Microporous and Mesoporous Materials, 66, 117-125.
- [5]. Shangru Zhai, Junlin Zheng, Xi'e Shi, Ye Zhang, Liyi Dai, Yongkui Shan, Mingyuan He, Dong Wu and Yuhan Sun, 2004. Catalysis Today, 93-95, 675-680.
- [6]. Thomas J. Pinnavaia, Wenzhong Zhang, Yu Liu, 2005. United States Patent 6843977.
- [7]. Y. Liu and Thomas J. Pinnavaia, 2004. Journal of Materials Chemistry, 14(7), 1099-1103.
- [8]. Y. Liu and T. J. Pinnavaia, 2002. Chem. Mater., 14, 3-5.
- [9]. Y. Liu, W. Zhang, and T. J. Pinnavaia, J. Am. Chem. Soc., 122, 8791-8792.

(xem tiếp trang 11)

SUMMARY

Investigation of the effects on the structure of MSU-S materials assembled from zeolite BEA, MFI seeds

Nguyen Thi Linh, Pham Trung Kien, *Hanoi University of Mining and Geology*

Mesoporous aluminosilicate materials assembled from zeolite BEA and MFI seeds were first synthesized from kaolin clay in the presence of cetyltrimethylammoniumbromide $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ (CTAB). The effect of the CTAB/(Si+Al) molar ratio on the structure of the final materials was investigated and these materials were characterized by SAXS, XRD and IR. The results indicated that the materials synthesized with aging time of 96h, the CTAB/(Si+Al) molar ratio of 0.25 and pH of 9 contains hexagonal mesostructure. In addition, this material also contains protozeolitic BEA and MFI seeds in the mesoporous structure.