

## TỔNG HỢP VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH MCM-41, BIẾN TÍNH LÀM XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG CHUYỂN HÓA BENZYL ANCOL

Đến Tòa soạn 23-2-2009

TRƯƠNG ĐÌNH ĐỨC<sup>1</sup>, HOA HỮU THU<sup>1</sup> VÀ NGUYỄN VĂN BẰNG<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội

<sup>2</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

### ABSTRACT

*MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) is one of the most popular mesoporous molecular sieves that were first synthesized by Mobil's researchers in 1992. This material also possesses large surface area, which can up to more than 1000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Furthermore, the pore diameter of this material can be easily controlled within mesoporous range between 1.6 to 10 nm by adjusting the synthesis conditions and/or by employing surfactants with different chain lengths in the preparation. Mesoporous material MCM-41 (p6mm) has been synthesized using a commercially available template cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) in aqueous solution. Transitional metal oxides (TiO<sub>2</sub>) supported on mesoporous materials (MCM-41) has redox properties such as x%TiO<sub>2</sub>/MCM-41 catalysts (x = 1; 3 and 5% in weight). The above catalysts were characterized by XRD, TG-DTA, TEM, BET and showed that obtained samples with surface area of 1009 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, pore size diameter of 3.5 nm and highly ordered structure. The structures of mesoporous material supported metal oxides were not changed. Catalytic activities of these materials were evaluated by the oxygenation reaction of benzylalcohol. The results obtained showed that catalytic activity of 3%TiO<sub>2</sub>/MCM-41 was highest with conversion up to 55.24% and selectivity of 37.28%.*

### I - MỞ ĐẦU

Gần đây, vật liệu MCM-41 [1, 2] đã thu hút nhiều sự quan tâm do khả năng ứng dụng rộng rãi của chúng trong các lĩnh vực công nghiệp như hấp phụ, xúc tác, trao đổi ion và kiểm soát môi trường... MCM-41 (thuộc họ M41S, cấu trúc không gian p6mm) là vật liệu rắn xốp bao gồm các mao quản sắp xếp đều đặn, đơn vị cấu trúc cơ sở có dạng vòng 6 cạnh [3]. Tâm quan trọng của vật liệu này phụ thuộc vào độ lớn của đường kính mao quản. Hơn nữa, độ lớn của đường kính mao quản của vật liệu MCM-41 có thể được điều chỉnh bằng cách sử dụng các chất hoạt động bề mặt có kích thước phân tử khác

nhau hoặc/và các chất hữu cơ đặc biệt trong quá trình kết tinh hoặc quá trình xử lý thủy nhiệt. MCM-41 có độ bền nhiệt và độ bền thủy nhiệt cao trong không khí và trong hơi nước chứa oxy. Tuy nhiên, vật liệu này có độ bền thủy nhiệt thấp trong nước và trong dung dịch. Chen và cộng sự [4] đã chỉ ra rằng vật liệu MCM-41 tinh khiết có thể chịu nhiệt đến 850°C trước khi cấu trúc của chúng bị sụp. Kim và nhóm nghiên cứu [5] đã chứng minh rằng giảm độ nhiễu xạ tia X và diện tích bề mặt BET không bị ảnh hưởng khi tăng nhiệt độ đến 897°C trong không khí và trong hơi nước chứa oxy tới áp suất 2,3 kPa. Như vậy, vật liệu MCM-41 rất thích hợp cho ứng dụng làm chất mang xúc tác.

Trong báo cáo này, chúng tôi đã tiến hành tổng hợp MCM-41 làm nền và mang lên nền này titan oxit với các hàm lượng khác nhau để thu được xúc tác oxi hoá cho phản ứng oxi hoá benzyl ancol.

## II - THỰC NGHIỆM

### 1. Tổng hợp vật liệu MCM-41

Hoà tan 2,5 g CTAB trong hỗn hợp gồm 52 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%) trong 67 ml  $\text{H}_2\text{O}$  đựng trong bình ba cổ. Lắc mạnh trong khoảng 10 phút. Sau đó, nâng nhiệt độ lên  $50^\circ\text{C}$ , cất hồi lưu và tiếp tục khuấy trong 24 giờ.

Thêm từ từ từng giọt TEOS 98% (5 ml) vào dung dịch trên. Sau đó, dùng dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  điều chỉnh, duy trì pH = 11. Tiếp tục khuấy trong 24 giờ. Sau đó, ủ trong autoclave ở  $140^\circ\text{C}$  trong 48 giờ.

Lọc, không rửa thu được chất rắn màu trắng. Sấy ở  $60^\circ\text{C}$  trong 8 giờ. Nung trong dòng không khí ở  $550^\circ\text{C}$  trong 4 giờ. Kết quả thu được vật liệu MCM-41 dạng bột mịn màu trắng.

### 2. Tổng hợp hệ xúc tác x% $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ (x = 1, 3 và 5)

Pha loãng  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  trong iso-propanol. Sau đó, nhỏ từ từ vào MCM-41 và trộn kỹ sản phẩm thu được. Sấy sản phẩm thu được ở  $100^\circ\text{C}$  trong 8 giờ, sau đó nung sản phẩm ở  $550^\circ\text{C}$  trong 4 giờ, thu được hệ xúc tác x%  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  (x = 1, 3 và 5).

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

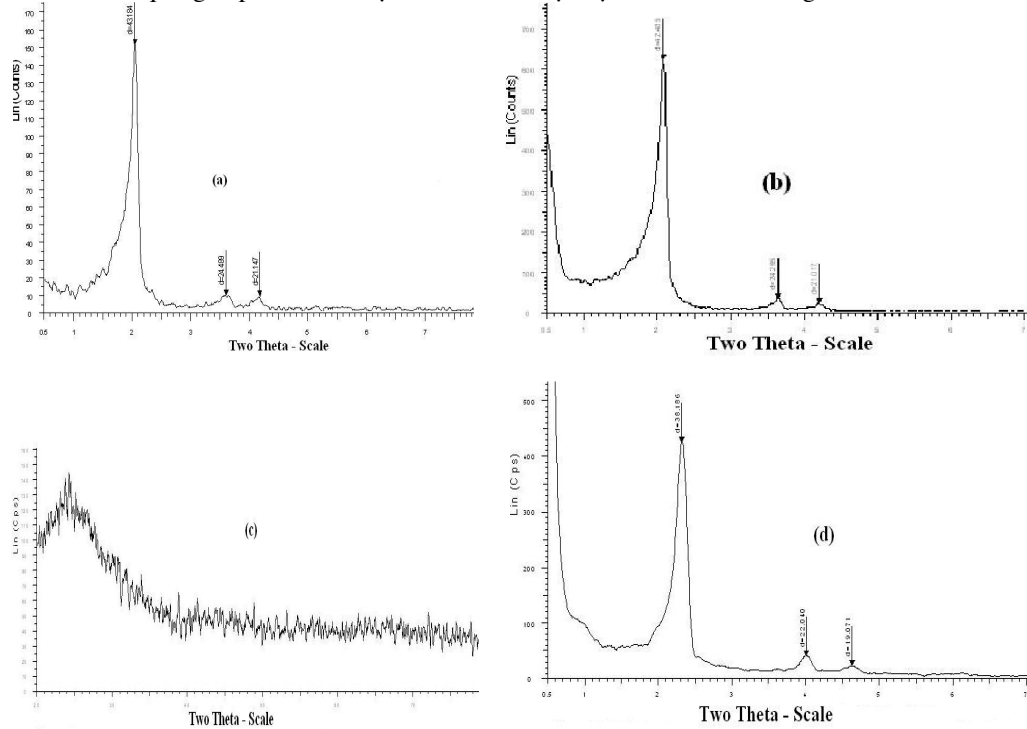
Chúng tôi đã ghi phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu MCM-41 đã tổng hợp được trên máy SIEMEN D5005 (Trung tâm Khoa học Vật liệu, Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên — ĐHQG Hà Nội). Kết quả được trình bày ở hình 1a. Từ giản đồ nhiễu xạ, ta thấy xuất hiện 1 pic nhọn ở vùng  $2\theta \approx 2^\circ$  đặc trưng cho mặt 100 ( $d_{100} \approx 43,184 \text{ \AA}$ ). Có 2 pic xuất hiện ở vùng  $2\theta \approx 3,7^\circ$  đặc trưng cho mặt 110 ( $d_{110} \approx 23,88 \text{ \AA}$ ) và  $2\theta \approx 4,4^\circ$  đặc trưng cho mặt 200 ( $d_{200} \approx 20,65 \text{ \AA}$ ). Các phản xạ này đặc trưng cho cấu trúc hexagonal của MCM-41. Kết quả nhiễu

xạ tia X chứng minh rằng MCM-41 đã được tổng hợp thành công. Các pic đặc trưng của vật liệu này có cường độ lớn, nhọn chứng tỏ vật liệu tổng hợp được có độ tinh thể cao và rất trật tự. Kết quả nhiễu xạ tia X ở các góc lớn hơn  $10^\circ$  cho thấy không tồn tại các pha tinh thể, do đó có thể khẳng định rằng cấu trúc thành lỗ xốp của MCM-41 là vô định hình. Điều này phù hợp với các tài liệu tham khảo.

Từ giản đồ nhiễu xạ của mẫu tẩm  $\text{TiO}_2$  3% (hình 1b), ta thấy vật liệu sau khi tẩm vẫn giữ được cấu trúc đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình. Quá trình tẩm và nung không làm thay đổi cấu trúc khung vật liệu. Khi so sánh khoảng cách  $d_{100}$ , khoảng cách đặc trưng nhất cho vật liệu mao quản trung bình, thu được từ giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu 3% $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  ( $d_{100} \approx 42,485 \text{ \AA}$ ) và mẫu MCM-41 ( $d_{100} \approx 43,184 \text{ \AA}$ ), kết quả cho thấy sau khi tẩm 3% $\text{TiO}_2$  lên MCM-41 khoảng cách  $d_{100}$  giảm đi  $43,184 - 42,485 = 0,699 \text{ \AA}$ . Điều này chứng tỏ kích thước mao quản của vật liệu đã bị giảm,  $\text{TiO}_2$  đã được đưa vào lỗ xốp của MCM-41, quá trình tẩm đã thành công và cấu trúc của vật liệu MCM-41 đã không bị ảnh hưởng trong quá trình tẩm. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu thu được ở góc rộng cho thấy chưa có sự hình thành các vi tinh thể  $\text{TiO}_2$  trên nền vật liệu MCM-41 (hình 1c).

Sau khi tiến hành phản ứng oxi hóa benzyl ancol, chúng tôi đã thu hồi các mẫu xúc tác, hoạt hóa ở nhiệt độ  $500^\circ\text{C}$  trong dòng không khí và tiến hành ghi phổ nhiễu xạ tia X. Hình 1d là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu 3% $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  sau khi hoạt hóa. Từ giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy vật liệu sau khi phản ứng vẫn giữ được cấu trúc đặc trưng của MCM-41. Tuy nhiên, thông số  $d_{100}$  giảm đi  $43,18 \text{ \AA} - 38,18 \text{ \AA} = 5 \text{ \AA}$ . Có thể trong quá trình phản ứng thành  $\text{SiO}_2$  của MCM-41 bị dehidrat hóa sâu hơn làm co đường kính lỗ, dẫn đến vật liệu trở nên bền hơn. Như vậy, vật liệu MCM-41 đã tổng hợp được khá bền, ngay cả khi tiến hành phản ứng nhiều lần trong điều kiện nhiệt độ khác nghiệt. Trong báo cáo này, chúng tôi chưa có điều kiện để khảo sát thời gian làm việc tối đa của xúc tác.

Từ các kết quả ghi phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu MCM-41, chúng tôi đã tiến hành chứng



Hình 1: Giảm độ nhiễu xạ tia X của mẫu MCM-41 (a), 3%TiO<sub>2</sub>/MCM-41 (b), 5%TiO<sub>2</sub>/MCM-41 (c) và 3%TiO<sub>2</sub>/MCM-41 sau phản ứng (d)

minh diện tích bề mặt và phân bố đường kính mao quản bằng phương pháp đo hấp phụ và giải hấp nitơ trên thiết bị ASAP 2000 tại Trung tâm Hóa dầu và Vật liệu xúc tác — Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Đường cong hấp phụ và giải hấp và đường phân bố kích thước lỗ được trình bày trên hình 2. Từ hình 2 cho thấy đường cong hấp phụ - giải hấp nitơ giống kiểu IV - ứng với sự hấp phụ vật lý nhiều lớp và tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt BET. Đường hấp phụ và đường giải hấp nitơ không trùng nhau và tạo nên đường cong trễ tương ứng với đặc trưng của vật liệu mao quản trung bình (mesopore) theo định nghĩa của IUPAC. Việc xuất hiện đường cong trễ được giải thích là do vật liệu hấp phụ (MCM-41) là vật liệu có dạng mao quản trật tự, có dạng hình trụ hở hai đầu, các mao quản này khá đồng nhất, tuy nhiên vẫn có sự sai khác về hình dạng và kích thước, vì vậy chúng được lấp đầy hoặc giải phóng chất bị hấp phụ tại các áp

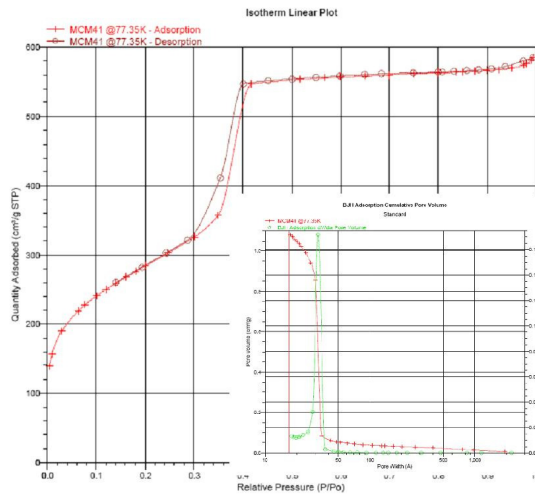
suất khác nhau, khiến cho 2 nhánh hấp phụ và giải hấp tạo nên vòng trễ và nằm nghiêng so với các trục tọa độ. Tùy thuộc vào hình dạng mao quản mà vòng trễ có thể có các hình dạng khác nhau. Diện tích bề mặt riêng BET của vật liệu là:  $S_{BET} = 1009,57 \text{ m}^2/\text{g}$ , thể tích lỗ xốp  $0,97 \text{ cm}^3/\text{g}$ , đường kính mao quản  $d = 35,18 \text{ \AA}$ .

Chúng tôi đã tiến hành chụp ảnh của mẫu 3%TiO<sub>2</sub>/MCM-41 (sau khi nung ở 500°C trong 4 giờ) theo phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên thiết bị JEM—1010, tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương với điện thế gia tốc 80 kV, độ phân giải 2 Å, mẫu được chuẩn bị trên lưới đồng phủ cacbon 300 meshe. Kết quả thu được được chỉ ra trên hình 3. ảnh chụp cắt ngang cho ta thấy vật liệu tổng hợp được có độ trật tự rất cao, miệng mao quản có dạng tổ ong với ô cơ sở là hình lục lăng (hexagonal) rất đều đặn, đường kính mao quản vật liệu khoảng 35 Å, bề dày thành mao quản khoảng 14 Å. Kết

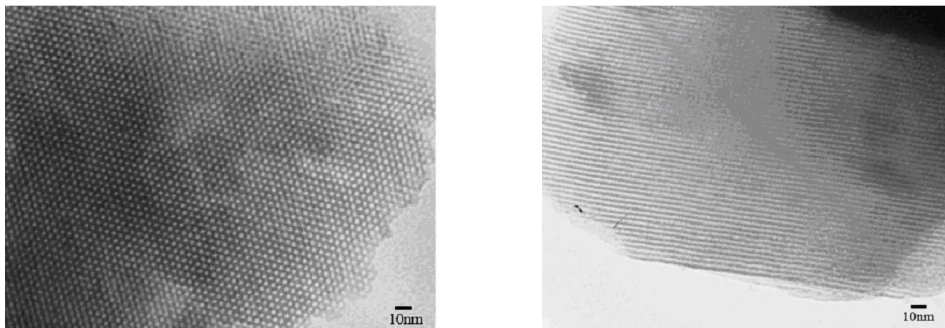
quả này phù hợp với kích thước lỗ được tính theo BET. Ảnh chụp cắt dọc cho ta thấy MCM-41 có cấu trúc ống thẳng, tạo thành các bó đồng đều song song với nhau. Hình ảnh TEM chưa cho chúng ta thấy các hạt  $\text{TiO}_2$  tồn tại trên vật liệu. Điều này có thể là do tính chất đặc biệt của các phân tử  $\text{TiO}_2$ , chúng có khả năng hấp thụ các electron hoặc các hạt  $\text{TiO}_2$  rất nhỏ không thể quan sát được. Do vậy, ta không quan sát được rõ ràng, trên hình chỉ xuất hiện các đám sẫm màu trên nền vật liệu MCM-41.

Sau khi đã tổng hợp được vật liệu xúc tác  $x\% \text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  ( $x = 1, 3, 5$ ), chúng tôi tiến hành đánh giá độ hoạt động xúc tác của chúng

trong phản ứng oxi hóa benzyl ancol ở pha khí. Hiện nay trong các phản ứng sử dụng xúc tác, yếu tố chọn lọc sản phẩm được quan tâm nhất. Trong thực tiễn, người ta có thể chấp nhận hệ xúc tác có độ chuyển hóa thấp nhưng độ chọn lọc sản phẩm cao. Trong phản ứng oxi hóa benzyl ancol, sản phẩm mong muốn chọn lọc là benzaldehyt. Quá trình phản ứng này diễn ra rất phức tạp do có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến sản phẩm tạo thành. Thực nghiệm đã cho thấy các yếu tố như tốc độ dòng không khí, tốc độ bơm chất, thời gian lưu, nhiệt độ, hàm lượng xúc tác... đều có ảnh hưởng rất lớn đến độ chuyển hóa và độ chọn lọc sản phẩm tạo thành.



Hình 2: Đường hấp phụ giải hấp và đường cong phân bố của mẫu MCM-41



Hình 3: Hình ảnh TEM của mẫu  $\text{TiO}_2$  3%/MCM-41 (cắt ngang và dọc)

Khi thực hiện phản ứng, chúng tôi thấy rằng nếu tốc độ bơm benzyl ancol là 1 ml/h thì tốc độ

dòng không khí đưa vào hệ phản ứng tối ưu là khoảng  $300 \text{ cm}^3/\text{h}$ . Nếu tốc độ dòng không khí

nhỏ, lượng oxi đưa vào không đủ cho phản ứng oxi hóa diễn ra thì sản phẩm thu được chủ yếu là ete. Nếu tốc độ dòng không khí lớn (>500 cm<sup>3</sup>/h) thì lượng oxi đưa vào hệ quá nhiều, dẫn đến phản ứng cháy của rượu, quá trình cốc hóa xúc tác, các quá trình oxi hóa sâu tạo thành rất nhiều sản phẩm phức tạp. Quá trình phân tích sản phẩm cũng cho thấy, song song với quá trình oxi hóa rượu thành andehit còn có quá trình hidro hóa rượu. Điều này thể hiện rõ khi trong sản phẩm phản ứng có hàm lượng nhỏ toluen.

Chúng tôi đã tiến hành đánh giá độ hoạt động của mẫu xúc tác 5%TiO<sub>2</sub>/MCM-41 trong phản ứng oxi hóa benzyl ancol ở các giải nhiệt độ 250, 300, 350 và 400°C. Tốc độ bơm chất là 1 ml/h, tốc độ dòng không khí là 300 cm<sup>3</sup>/h, khối lượng xúc tác 0,2 g. Sản phẩm phản ứng được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ trên máy GC/MS—HP6890. Kết quả được trình bày trong bảng 1 và hình 4.

Từ kết quả bảng 1 và hình 4 cho thấy mẫu xúc tác hoạt động tối ưu trong khoảng nhiệt

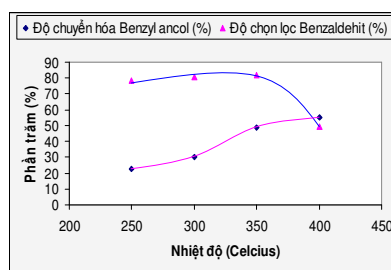
độ từ 300 đến 350°C tương ứng với độ chọn lọc benzaldehyt từ 80,72 đến 81,81%. Với khoảng nhiệt độ thấp (250°C), độ chọn lọc benzaldehyt khá cao song độ chuyển hóa thấp (x = 22,77%). Ở vùng nhiệt độ < 350°C, không thấy có sự chuyển hóa benzaldehyt thành axit benzoic. Đó chính là sự chọn lọc mong muốn của xúc tác, phản ứng chỉ dừng lại ở giai đoạn tạo thành andehit. Khi thực hiện phản ứng ở nhiệt độ 400°C, tuy độ chuyển hóa cao (x = 54,96%) song sản phẩm thu được có độ chọn lọc benzaldehyt rất thấp, thu được rất nhiều sản phẩm phụ khác nhau, trong đó 1 phần benzaldehyt bị oxi hóa thành axit benzoic.

Dựa trên kết quả khảo sát về sự phụ thuộc nhiệt độ đến độ chọn lọc sản phẩm, chúng tôi đã tiến hành phản ứng với các mẫu xúc tác có hàm lượng TiO<sub>2</sub> khác nhau tại nhiệt độ 350°C, tốc độ bơm chất 1ml/h, tốc độ dòng không khí 300 cm<sup>3</sup>/h, khối lượng xúc tác 0,2 g. Kết quả được trình bày trong bảng 2 và hình 5.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chọn lọc benzaldehyt và độ chuyển hóa của benzyl ancol

Xúc tác	Nhiệt độ, °C	Độ chuyển hóa benzyl ancol x, %	Độ chọn lọc benzaldehyt S, %	Hiệu suất H, %
5%TiO <sub>2</sub> /MCM-41	250	22,77	78,58	17,89
	300	30,41	80,72	24,85
	350	48,52	81,81	43,74
	400	54,96	49,50	27,20

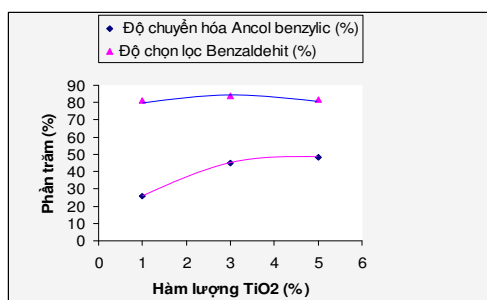
Kết quả bảng 2 và hình 5 cho thấy hàm lượng TiO<sub>2</sub> tối ưu cho quá trình oxi hóa benzyl ancol thành benzaldehyt là 3%. Với hàm lượng TiO<sub>2</sub> là 1% thì độ chọn lọc khá tốt song độ chuyển hóa sản phẩm rất thấp (x = 25,80%). Với hàm lượng TiO<sub>2</sub> thấp, số tâm xúc tác bị giảm xuống, do vậy có sự chênh lệch lớn giữa độ chuyển hóa giữa 3 hàm lượng 1, 3 và 5% như trên. Với mẫu xúc tác 5%TiO<sub>2</sub>/MCM-41, độ chuyển hóa cũng như chọn lọc theo benzaldehyt khá cao, song trong quá trình phân tích mẫu ta thu được nhiều sản phẩm phụ hơn với mẫu xúc tác 3%TiO<sub>2</sub>/MCM-41.



Hình 4: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc độ chuyển hóa benzyl ancol và độ chọn lọc benzaldehyt vào nhiệt độ phản ứng của mẫu 5%TiO<sub>2</sub>/MCM-41

Bảng 2: Các sản phẩm sau phản ứng oxi hóa benzyl ancol với các mẫu xúc tác x%TiO<sub>2</sub>/MCM-41 (x = 1,3,5%) tại 350°C, tốc độ bơm benzyl ancol 1 ml/h, tốc độ dòng không khí 300 cm<sup>3</sup>/h

Mẫu xúc tác	Benzyl ancol, %	Benzaldehyt, %	Axit benzoic, %	Toluen, %	Sản phẩm khác, %
1%TiO <sub>2</sub> /MCM-41	74,20	21,04	0	2,16	2,60
3%TiO <sub>2</sub> /MCM-41	55,24	37,28	0	3,45	4,03
5%TiO <sub>2</sub> /MCM-41	51,48	39,69	0	3,86	4,97



Hình 5: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc độ chuyển hóa của benzyl ancol và độ chọn lọc benzaldehyt vào hàm lượng TiO<sub>2</sub> đã tẩm

#### IV - KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu mao quản trung bình MCM-41 từ nguồn nguyên liệu đầu TEOS và chất hoạt động bề mặt xetyl trimetyl amonium bromua CTAB. Thực hiện thành công quá trình phân tán TiO<sub>2</sub> lên hệ thống mao quản của chất mang MCM-41 (với các hàm lượng khác nhau 1%, 3% và 5%) bằng phương pháp tẩm ankoxyt kim loại lên nền và sử dụng các phương pháp phân tích hoá lý hiện đại để đặc trưng cấu trúc và xác định tính chất bề mặt của các sản phẩm thu được. Sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) chứng minh chính xác sự tồn tại tinh thể MCM-41 (với độ tinh thể cao) và phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) xác định kích thước và hình dạng lỗ đặc trưng của vật liệu MCM-41. Các kết quả nghiên cứu bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp nitơ

(BET) cũng đã xác định được diện tích bề mặt rất phù hợp với kết quả phân tích XRD và BET. Kết quả nhiễu xạ tia X ở góc rộng chứng minh rằng trong quá trình tẩm, TiO<sub>2</sub> đã được giải đều trên bề mặt thành mao quản của vật liệu MCM-41.

Đã tiến hành thử hoạt tính xúc tác của các mẫu x%TiO<sub>2</sub>/MCM-41 trong phản ứng oxi hóa benzyl ancol. Phản ứng oxi hóa benzyl ancol cho độ chuyển hóa trung bình, độ chọn lọc khá cao với sản phẩm chính là benzaldehyt. Kết quả thực nghiệm cho thấy hàm lượng TiO<sub>2</sub> tối ưu cho quá trình oxi hóa benzyl ancol thành benzaldehyt là 3%.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck. Nature, 359, 710 (1972).
2. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker. J. Am. Chem. Soc., 114, 10834 (1992).
3. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, and M. Fröba. Angew. Chem. Int. Ed., 45, 3216 - 3251 (2006).
4. C. -Y. Chen, H. -X. Li, M. E. Davis. Microporous Mater., 2, 17 (1993).
5. J. M. Kim, J. H. Kwak, S. Jun, R. Ryoo. J. Phys. Chem., 99, 16742 (1995).