

ALUMINOSILICAT MAO QUẢN TRUNG BÌNH TỪ CAO LẠNH KHÔNG NUNG

PHẦN 1 - NGHIÊN CỨU CHUYỂN HOÁ CAO LẠNH KHÔNG NUNG THÀNH VẬT LIỆU MESOPORE CHỨA CẤU TRÚC ZEOLIT LOẠI MFI VÀ BEA TRONG MÔI TRƯỜNG KIỀM

Đến Toà soạn 10-6-2008

PHẠM MINH HẢO¹, TẠ NGỌC ĐÔN¹, NGUYỄN THI LINH², HOÀNG TRỌNG YÊM¹

¹Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

²Trường Đại học Mỏ - Địa chất

ABSTRACT

Mesoporous aluminosilicate materials assembled from zeolite type MFI and BEA seeds were synthesized from kaolin in the presence of cetyltrimethylammoniumbromua. The results obtained from SAXS, nitrogen adsorption isotherm, TEM, and IR exhibited that the materials have ordered hexagonal mesostructures with average pore size of 39 Å, wall thickness of ~ 7 Å, BET surface area of ~ 606 m²/g and porous volume of ~ 0.82 cm³/g. The results from XRD also indicated that the conversion of kaolin into mesopore was not complete.

I - MỞ ĐẦU

Các aluminosilicat mao quản trung bình (MQTB) hình thành từ các mầm zeolit Y (FAU), ZSM-5 (MFI) và Beta (BEA) đã được nhiều nhà nghiên cứu tổng hợp với nguồn nguyên liệu chủ yếu là các hoá chất chứa nhôm và silic trong sự có mặt của tác nhân tạo cấu trúc MQTB loại ion, loại phân tử trung hoà hoặc không ion [10 - 15].

Gần đây, hướng nghiên cứu sử dụng các nguồn khoáng tự nhiên đặc biệt là cao lanh làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp loại vật liệu này bằng quá trình kết tinh 2 bước đã được công bố [1 - 9]. Trong quá trình này, các mầm zeolit hình thành trong bước thứ nhất trở thành tiền chất vô cơ cho quá trình sắp xếp và ngưng tụ ở bước thứ 2 để hình thành vật liệu aluminosilicat MQTB. Các điều kiện thuận lợi cho quá trình hình thành mầm zeolit sẽ tạo thuận lợi cho quá trình tổng hợp vật liệu MQTB.

Tuy nhiên, với cấu trúc bền vững của khoáng kaolinit nên quá trình chuyển hoá trực tiếp cao lanh không nung thành zeolit và vật liệu MQTB xảy ra khó khăn. Do đó, trước khi tổng hợp cao lanh thường phải được nung ở nhiệt độ từ 600 - 650°C trong nhiều giờ để chuyển hoá thành metacaolanh. Từ metacaolanh, nhiều vật liệu aluminosilicat MQTB có thành mao quản chứa cấu trúc zeolit loại FAU, MFI và BEA đã được tổng hợp [1 - 8].

Trên thế giới và ở Việt Nam chưa thấy một công trình nào công bố kết quả nghiên cứu chuyển hoá cao lanh không nung thành vật liệu aluminosilicat MQTB. Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu tổng hợp vật liệu aluminosilicat MQTB có tỷ lệ Si/Al cao từ cao lanh không nung trong môi trường kiềm yếu nhờ tác dụng tạo cấu trúc của chất hoạt động bề mặt (HĐBM) cetyltrimethylamonibromua C₁₆H₃₃N(CH₃)₃ (CTAB).

II - THỰC NGHIỆM

1. Quy trình tổng hợp

Gồm 2 bước:

* *Tạo gel zeolite từ cao lanh không nung với tỷ lệ mol $1,9\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 360\text{H}_2\text{O}$.*

Cao lanh sau khi được hoạt hoá bằng axit HCl 4N để loại bỏ các tạp chất được phối trộn với thủy tinh lỏng, chất tạo phức hữu cơ (ký hiệu là Co.) với tỷ lệ mol $\text{Me}^{n+}/\text{Co.} = 1,2$ (Me^{n+} là các cation có khả năng tạo phức).

Với mục đích định hướng tạo cấu trúc vòng kép 5 cạnh (D5R) của zeolit loại MFI và BEA, các gel được bổ sung tetrapropylamoni-hydroxyl (tác nhân định hướng cấu trúc MFI) và tetraethylamoni-hydroxyl (tác nhân định hướng cấu trúc BEA) theo tỷ lệ mol với Al_2O_3 là 1,9.

Các hỗn hợp sau đó được làm già ở nhiệt độ phòng trong 96 giờ có khuấy trộn liên tục.

* *Tạo cấu trúc MQTB từ các gel trong sự có mặt của CTAB.*

Các gel sau già hoá được phối trộn với CTAB để đạt nồng độ CTAB bằng 1,5% khối lượng và được điều chỉnh đến pH = 9. Sau đó các hỗn hợp được thủy nhiệt ở 95°C trong 96 giờ. Sau khi lọc rửa, sấy khô các mẫu được nung trong không khí ở 540°C trong 6 giờ để tách chất hoạt động bề mặt. Các mẫu được ký hiệu là $\text{MSU-S}_{(\text{MFI})}$ và $\text{MSU-S}_{(\text{BEA})}$ tương ứng với gel chứa tác nhân định hướng cấu trúc TPA⁺ và TEA⁺.

2. Các phương pháp đặc trưng

Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy Siemens D5005—Brucker - Đức, sử dụng ống phát tia X bằng Cu với bước sóng $K_{\alpha} = 1,54056$ Å, điện áp 40 KV, cường độ dòng điện 40 mA, nhiệt độ 25°C, tốc độ góc quét 0,025°/s, góc quét $2\theta = 0,5 - 10^\circ$ (giản đồ nhiễu xạ tia X góc bé - SAXS để đặc trưng cấu trúc MQTB) và $2\theta = 5 - 45^\circ$ (giản đồ XRD để đặc trưng cấu trúc kaolinit).

Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp BET trên máy Micrometric ASAP 2010. Phân bố kích thước mao quản được tính

toán theo nhánh nhả hấp phụ bằng phương pháp BJH.

Ảnh TEM được chụp trên máy JEOL 200CX (Nhật Bản) ở hiệu điện thế 80 KV, độ phân giải 0,2 nm.

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

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Giản đồ nhiễu xạ tia X

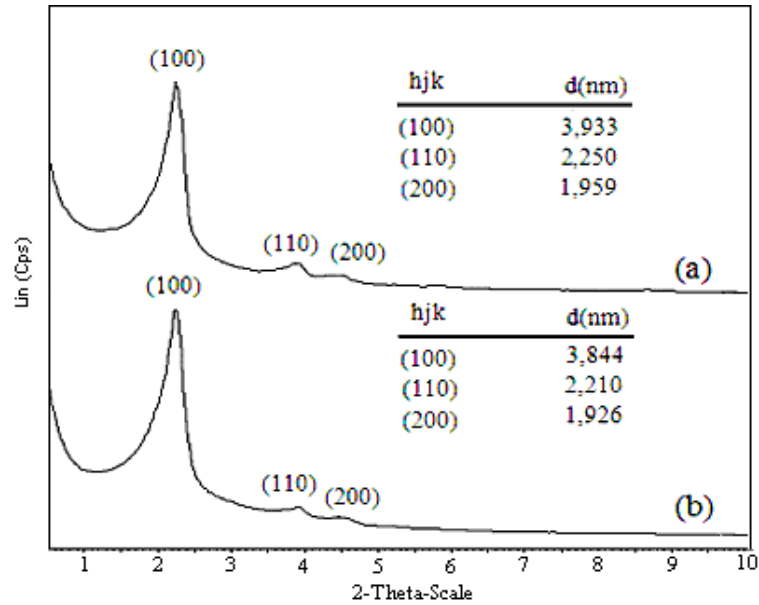
Trên hình 1 giản đồ SAXS của 2 mẫu tổng hợp rất giống nhau và đều xuất hiện các pic đặc trưng cho các mặt phản xạ (100), (110) và (200) của cấu trúc MQTB dạng lục lăng. Các pic đặc trưng có cường độ lớn và rõ nét chứng tỏ cấu trúc lục lăng của các mẫu có độ trật tự cao.

Như vậy, giản đồ SAXS đã chứng tỏ rằng từ các hợp phân ban đầu đã hình thành MQTB cấu trúc lục lăng nhờ tác dụng tạo cấu trúc MQTB của CTAB.

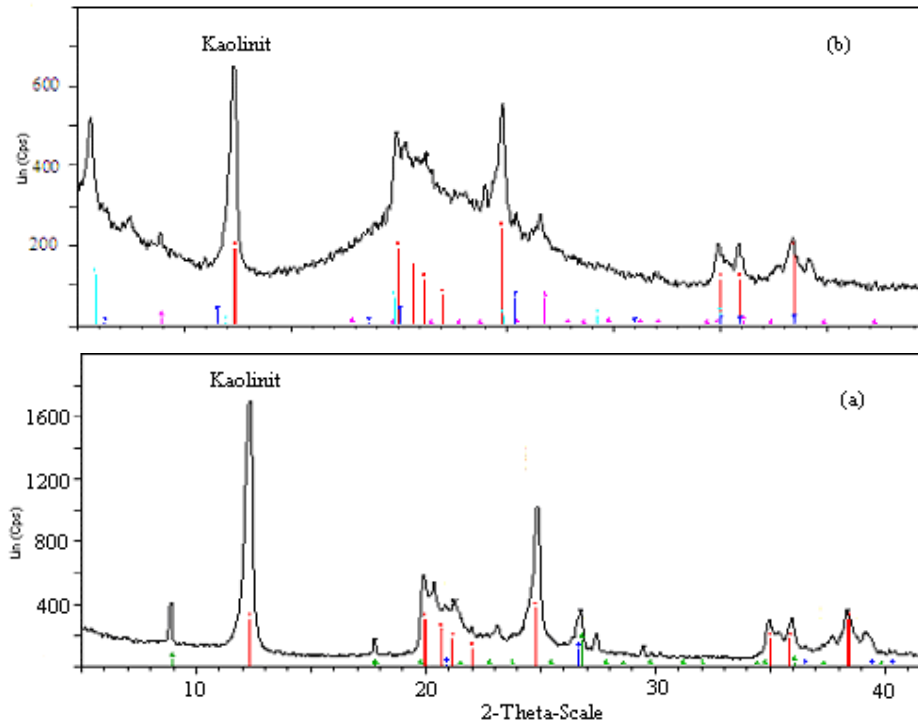
Tuy nhiên, để khẳng định sự chuyển hoá của cao lanh không nung trong hợp phân ban đầu thành vật liệu MQTB, chúng tôi tiến hành ghi giản đồ XRD với góc quét $2\theta = 5 - 45^\circ$ của mẫu $\text{MSU-S}_{(\text{MFI})}$ sau quá trình thủy nhiệt (nhưng chưa nung) và so sánh với giản đồ XRD của mẫu cao lanh sau khi xử lý axit. Giản đồ XRD của 2 mẫu được thể hiện trên hình 2.

Giản đồ XRD trên hình 2a của mẫu cao lanh sau khi xử lý axit cho thấy các pic đặc trưng cho khoáng kaolinit xuất hiện rõ nét với cường độ lớn, đường nền phẳng và ít xuất hiện pic lạ. Điều này chứng tỏ mẫu cao lanh sau xử lý axit có hàm lượng khoáng kaolinit cao và chứa rất ít tạp chất.

Giản đồ XRD trên hình 2b của mẫu $\text{MSU-S}_{(\text{MFI})}$ sau thủy nhiệt cũng cho thấy sự xuất hiện của các pic đặc trưng cho khoáng kaolinit. Tuy nhiên, cường độ của các pic này thấp hơn rất nhiều so với các pic ở mẫu cao lanh và đường nền xuất hiện rất cao chứng tỏ hàm lượng khoáng kaolinit còn lại trong mẫu sau thủy nhiệt chỉ khoảng 1/3 so với cao lanh ban đầu và



Hình 1: Giản đồ SAXS: (a) MSU-S_(MFI) và (b) MSU-S_(BEA)



Hình 2: Giản đồ XRD: (a) Cao lanh và (b) MSU-S_(MFI)

mẫu này chủ yếu là pha vô định hình có cấu trúc vòng kép. Có thể dưới tác dụng của kiềm,

chất tạo phức Co. trong sự có mặt của thủy tinh lỏng và tác nhân định hướng cấu trúc vòng kép

khoáng kaolinit đã chuyển hoá thành pha vô định hình và với sự có mặt của chất HĐBM CTAB mà pha vô định hình này hình thành cấu trúc MQTB dạng lục lăng.

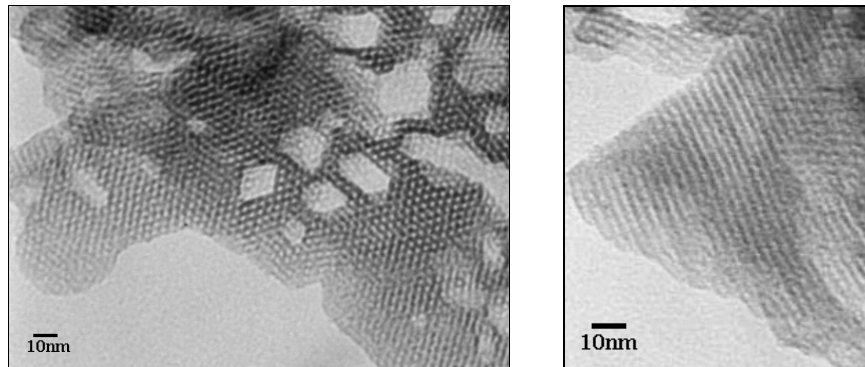
2. Đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N₂

Hình 3 cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N₂ thuộc loại IV, đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc MQTB. Vòng trễ dạng H2 chứng tỏ cấu trúc mao quản không gian 3 chiều trong đó các mao quản lục lăng được nối với nhau bởi các mao quản có kích thước nhỏ hơn. Các mao quản nhỏ này có thể được hình thành từ các tiền chất zeolit chứa các liên kết kiểu vòng kép 5 cạnh (D5R) giữa các tứ diện SiO₄ và AlO₄ nằm trên thành mao quản.

Đường phân bố kích thước mao quản tập trung với kích thước trung bình 3,9 nm. Diện tích bề mặt riêng BET và thể tích mao quản tương ứng bằng 606 m²/g và 0,82 cm³/g. Chiều dày thành mao quản (t_{wall}) được tính toán từ giá trị $d_{(100)}$ và d_{pore} xấp xỉ 7 Å.

3. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM

Ảnh TEM trên hình 4 cho thấy mẫu tổng



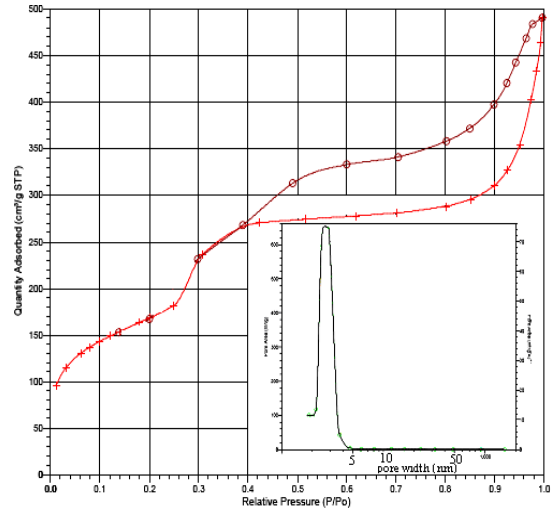
Hình 4: Ảnh TEM của mẫu MSU-S_(MFI)

4. Phổ hấp thụ hồng ngoại IR

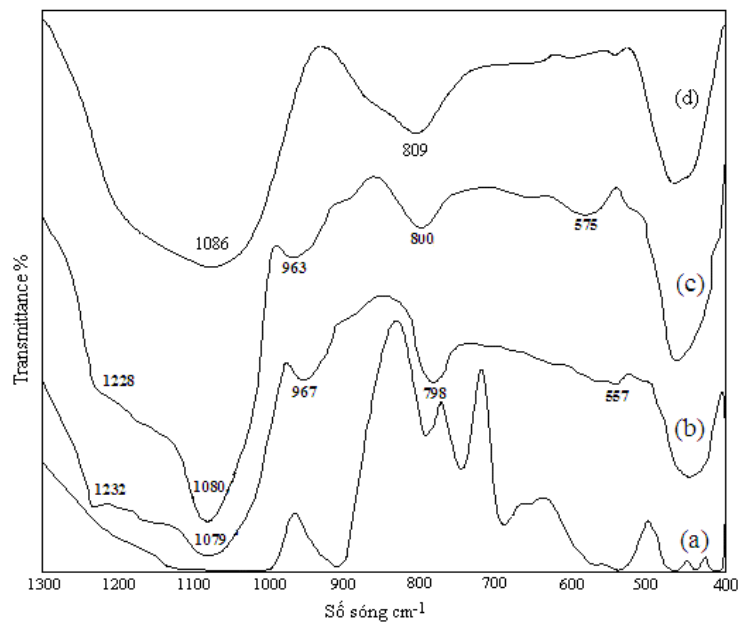
Để chỉ ra sự hình thành vật liệu aluminosilicat MQTB có tỷ lệ Si/Al cao từ các hợp phần ban đầu cũng như sự tồn tại vòng kép 5 cạnh của cấu trúc MFI và BEA trên thành mao quản của các mẫu tổng hợp chúng tôi ghi phổ IR.

Phổ IR của MSU-S_(MFI) và MSU-S_(BEA) khá

giống nhau. Trên phổ IR chúng ta thấy ở 2 mẫu tổng hợp đều xuất hiện vùng hấp thụ hồng ngoại trong khoảng 1228 — 1232 cm⁻¹ đặc trưng cho các aluminosilicat có tỷ lệ Si/Al cao. Ngược lại, phổ IR của mẫu cao lanh không nung và metacaolanh có tỷ lệ Si/Al thấp (tỷ lệ Si/Al của mẫu cao lanh sau khi xử lý axit được xác định bằng phương pháp AAS bằng 1,37) nên không thấy có sự xuất hiện của vùng hấp thụ này. Các



Hình 3: Đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ của mẫu MSU-S_(MFI)



Hình 5: Phổ IR

(a) Cao lanh; (b) MSU-S_(MFI); (c) MSU-S_(BEA) và (d) Metacaolanh

kết quả này chứng tỏ rằng các mẫu thu được là các vật liệu aluminosilicat MQTB có tỷ lệ Si/Al cao.

Hình 5 còn cho thấy trên phổ IR của 2 mẫu tổng hợp xuất hiện vùng hấp thụ hồng ngoại với cường độ yếu trong khoảng 557 - 575 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động vòng kép 5 cạnh (D5R) của cấu trúc zeolit MFI và BEA [14]. Điều này chứng tỏ sự tồn tại cấu trúc vòng kép trên thành mao quản.

Chúng tôi cho rằng trong quá trình già hoá dưới tác dụng của kiềm và chất tạo phức đã xảy ra quá trình tách một phần nhôm khỏi mạng tinh thể kaolinit. Các tiền chất chứa nhôm và silic dưới tác dụng định hướng của các tác nhân định hướng cấu trúc zeolit MFI và BEA đã liên kết với nhau theo kiểu vòng kép. Khi thêm chất HĐBM CTAB các tiền chất vô cơ này tương tác với chất HĐBM để hình thành pha MQTB. Quá trình ngưng tụ xảy ra khi thủy nhiệt để hình thành vật liệu aluminosilicat MQTB có thành mao quản chứa cấu trúc vòng kép 5 cạnh.

IV - KẾT LUẬN

Vật liệu aluminosilicat MQTB đã được tổng hợp từ cao lanh không nung bằng phương pháp kết tinh hai bước trong môi trường kiềm yếu với tác nhân tạo cấu trúc CTAB.

Vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp hoá lý hiện đại như SAXS, BET, TEM và IR cho thấy cấu trúc mao quản dạng lục lăng có độ trật tự cao với kích thước mao quản trung bình bằng 39 Å, chiều dày thành mao quản xấp xỉ 7 Å, bề mặt riêng S_{BET} và thể tích mao quản V_{pore} tương ứng bằng 606 m²/g và 0,82 cm³/g.

Kết quả nghiên cứu bằng phương pháp XRD đã cho thấy quá trình chuyển hoá cao lanh không nung thành aluminosilicat MQTB xảy ra chưa hoàn toàn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Minh Hảo, Tạ Ngọc Đôn, Hoàng Trọng Yêm. Tạp chí Hoá học, T. 45(5), 548 - 552 (2007).

2. Phạm Minh Hảo, Tạ Ngọc Đôn, Nguyễn Thị Linh, Hoàng Trọng Yên. Tạp chí Hoá học, T. 45 (ĐB), 85 - 89 (2007).
3. Phạm Minh Hảo, Tạ Ngọc Đôn, Hoàng Ngọc Dũng, Hoàng Trọng Yên. Tuyển tập Báo cáo khoa học Hội nghị Xúc tác và Hấp phụ toàn quốc lần thứ IV, 257 - 263 (2007).
4. Phạm Minh Hảo, Nguyễn Tiến Bình, Tạ Ngọc Đôn, Hoàng Trọng Yên. Tuyển tập các công trình Hội nghị khoa học và Công nghệ Hoá học Hữu cơ toàn quốc lần thứ IV, 731 - 735 (2007).
5. Phạm Minh Hảo, Tạ Ngọc Đôn, Hoàng Trọng Yên. “Vật liệu mao quản trung bình từ cao lanh. Phần 2: Ảnh hưởng của pH đến cấu trúc vật liệu mao quản trung bình được tổng hợp trong môi trường axit từ mầm zeolit NaY”. Tạp chí Hoá học (chờ đăng).
6. Phạm Minh Hảo, Tạ Ngọc Đôn, Hoàng Trọng Yên. “Vật liệu mao quản trung bình từ cao lanh. Phần 3: Tổng hợp và đặc trưng vật liệu mao quản trung bình MSU-S có thành cấu trúc zeolit ZSM-5, BEA trong môi trường kiềm”. Tạp chí Hoá học (đã gửi).
7. Vũ Anh Tuấn, Đỗ Xuân Đồng, Đỗ Văn Hoàng. Tuyển tập Báo cáo khoa học Hội nghị Xúc tác và Hấp phụ toàn quốc lần thứ IV, 207 - 213 (2007).
8. Đỗ Xuân Đồng, Lê Thị Kim Lan, Vũ Anh Tuấn. Tuyển tập Báo cáo khoa học Hội nghị Xúc tác và Hấp phụ toàn quốc lần thứ IV, 241 - 247 (2007).
9. L. Liu, X. Bao, W. Wei, G. Shi. Microporous and Mesoporous Materials, 66, 117 - 125 (2003).
10. Lukas Frunz, Roel Prins and Gerhard D. Pirngruber. Microporous and Mesoporous Materials, 88(1-3), 152 - 162 (2006).
11. Shangru Zhai, Junlin Zheng, Xi'e Shi, Ye Zhang, Liyi Dai, Yongkui Shan, Mingyuan He, Dong Wu and Yuhan Sun. Catalysis Today, 93 - 95, 675 - 680 (2004).
12. Y. Liu and Thomas J. Pinnavaia. Journal of Materials Chemistry, 14(7), 1099 - 1103 (2004).
13. Y. Liu and T. J. Pinnavaia. Chem. Mater., 14, 3 - 5 (2002).
14. Y. Liu, W. Zhang, and T. J. Pinnavaia. Angew. Chem Int. Ed., 40(7), 1255 - 1258 (2001).
15. Y. Liu, W. Zhang, and T. J. Pinnavaia J. Am. Chem. Soc., 122, 8791 - 8792 (2000).

Liên hệ: Tạ Ngọc Đôn

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội
Email: dontangoc@yahoo.com.