

VẬT LIỆU ALUMINOSILICAT MAO QUẢN TRUNG BÌNH TỪ CAO LẠNH

PHẦN 2 - 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

Đến Tòa soạn 12-11-2009

PHẠM MINH HẢO, TẠ NGỌC ĐÔN, HOÀNG TRỌNG YÊM

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

ABSTRACT

Mesostructure aluminosilicate materials assembled from ZSM-5 (MFI), beta (BEA) zeolite seeds have synthesized successfully from metakaolin under basic medium. They were characterized by XRD, nitrogen adsorption isotherm, TEM, FTIR, TPD_{NH₃}. The results exhibit character of the ordered hexagonal mesostructures assembled from ZSM-5, Beta zeolite seeds with the wall thickness of ~8 Å, pore size of 38 Å, BET surface area of 723m²/g and 700 m²/g, respectively. These materials contain both strong and weak acidic sites.

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 tổng hợp thành công bằng quá trình kết tinh hai bước. Các quá trình tổng hợp này chủ yếu sử dụng các hoá chất sạch. Các vật liệu tạo thành có lực axit mạnh và độ bền nhiệt cao, có khả năng làm xúc tác và chất mang xúc tác trong nhiều phản ứng với các phân tử công kênh.

Hướng nghiên cứu sử dụng các nguồn khoáng tự nhiên làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp loại vật liệu này đã được đề cập tuy nhiên vẫn còn rất hạn chế. Trong phần 1 chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu MQTB cấu trúc hexagonal thành mao quản có cấu trúc zeolit Y (FAU) (ký hiệu là MSU-S_(FAU)) từ metacaolanh trong môi trường kiềm yếu. Trong phần này chúng tôi tiếp tục nghiên cứu sử dụng metacaolanh làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp vật liệu aluminosilicat MQTB có độ trật tự cao, thành mao quản có cấu trúc zeolit ZSM-5;

Beta trong môi trường kiềm yếu nhờ tác dụng tạo cấu trúc của chất hoạt động bề mặt (HĐBM) cetyltrimethylamonibromua C₁₆H₃₃N(CH₃)₃Br (CTAB).

II - THỰC NGHIỆM

1. Quy trình tổng hợp

Gồm 2 bước:

a. Tạo các mầm zeolite ZSM-5 (10%Al); Beta (10%Al) từ metacaolanh với các tỷ lệ mol tương ứng:



Cao lạnh 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 nung trong không khí ở 650°C trong 3 giờ để tạo metacaolanh. Metacaolanh được phối trộn với thủy tinh lỏng, tetrapropylamonihydroxyl (TPAOH) (đối với

zeolit ZSM-5) và tetraethylamonihydroxyl (TEAOH) (đối với zeolit Beta), chất tạo phức hữu cơ (ký hiệu là Co.) với tỷ lệ mol $Me^{n+}/Co. = 1,2$ (Me^{n+} là các cation có khả năng tạo phức). Các hỗn hợp được làm già ở nhiệt độ phòng trong 96 giờ có khuấy trộn liên tục.

b. Tạo cấu trúc MQTB từ các mầm zeolit trong sự có mặt của chất HDBM CTAB.

Các mầm zeolit sau già hoá được phối trộn với dung dịch CTAB và được điều chỉnh bằng dung dịch axit đến pH = 9. Sau đó hỗn hợp được thủy nhiệt ở 90°C trong 90 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 khỏi mao quản.

Quá trình chuyển các mẫu tổng hợp về dạng axit được thực hiện như sau: các mẫu được trao đổi với dung dịch NH_4NO_3 0,1N theo tỷ lệ rắn/lỏng = 1/100 (g/ml) trong 6 giờ tại nhiệt độ phòng và khuấy trộn liên tục. Sau đó lọc rửa, sấy khô và nung trong dòng không khí ở 540°C trong 6 giờ. Quá trình trao đổi và nung được lặp lại 2 lần. Các mẫu tổng hợp được ký hiệu tương ứng là $MSU-S_{(MFI)}$ và $MSU-S_{(BEA)}$.

2. Các phương pháp đặc trưng

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

Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp BET trên máy Autochem II 2920.

Ảnh TEM được chụp trên máy JEOL 200CX (Nhật Bản) ở hiệu điện thế 80 KV.

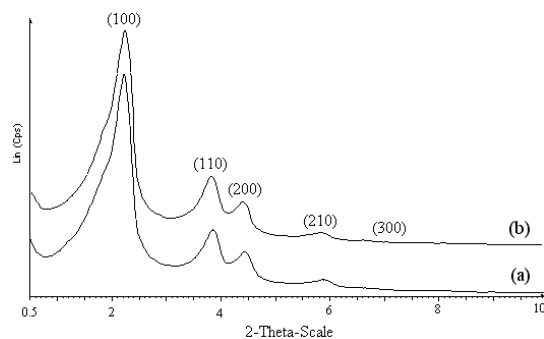
Phổ IR được ghi trên máy hồng ngoại JIMPACT FTIR 410 (Đức) theo kỹ thuật ép viên với KBr (tỷ lệ 1 mg mẫu/200 mg KBr), nhiệt độ 25°C.

Quá trình khử hấp phụ NH_3 theo chương trình nhiệt độ được tiến hành trên máy Autochem II 2920 Micromeritics từ nhiệt độ hấp phụ lên 550°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

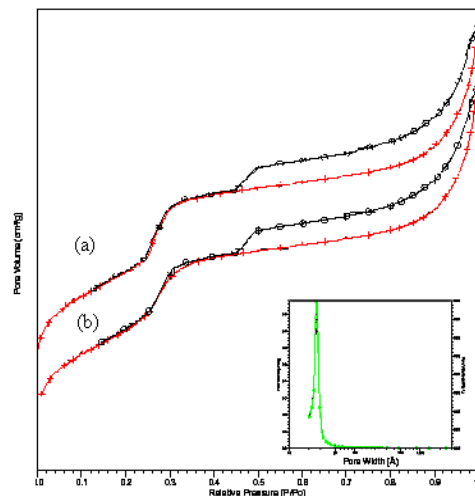
1. Giản đồ nhiễu xạ tia X góc bé

Giản đồ nhiễu xạ tia X góc bé (SAXS) của các mẫu tổng hợp MSU-S trên hình 1 đều xuất hiện các pic đặc trưng cho các mặt phản xạ (100), (110), (200), (210) và (300) của cấu trúc MQTB dạng hexagonal. Các pic đặc trưng có cường độ cao và rất rõ nét chứng tỏ cấu trúc hexagonal của các mẫu có độ trật tự cao.



Hình 1: Giản đồ SAXS: (a) $MSU-S_{(MFI)}$, (b) $MSU-S_{(BEA)}$

2. Đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N_2



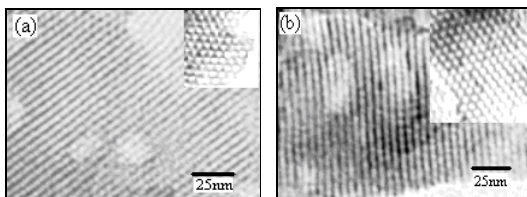
Hình 2: Đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 : (a) $MSU-S_{(MFI)}$, (b) $MSU-S_{(BEA)}$

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N_2 của 2 mẫu khá giống nhau và thuộc loại IV, đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc MQTB.

Các vòng trễ dạng H2 chứng tỏ rằng các mao quản hexagonal được nối với nhau bởi các mao quản có kích thước nhỏ hơn tạo nên hệ thống mao quản cấu trúc không gian 3 chiều. Các mao quản nhỏ này có thể được hình thành từ các mầm zeolit nằm trên thành mao quản.

Đường phân bố kích thước mao quản cho thấy kích thước mao quản rất tập trung ở 3,8nm. Chiều dày thành mao quản (t_{wall}) tính theo SAXS xấp xỉ 8 Å, nhỏ hơn kích thước tinh thể của các tinh thể zeolit vì vậy không có khả năng tạo ra các tinh thể trên thành mao quản mà ở đó chỉ có thể chứa các liên kết của các tứ diện SiO_4 và AlO_4 kiểu vòng kép 5 cạnh (D5R) của cấu trúc MFI và BEA.

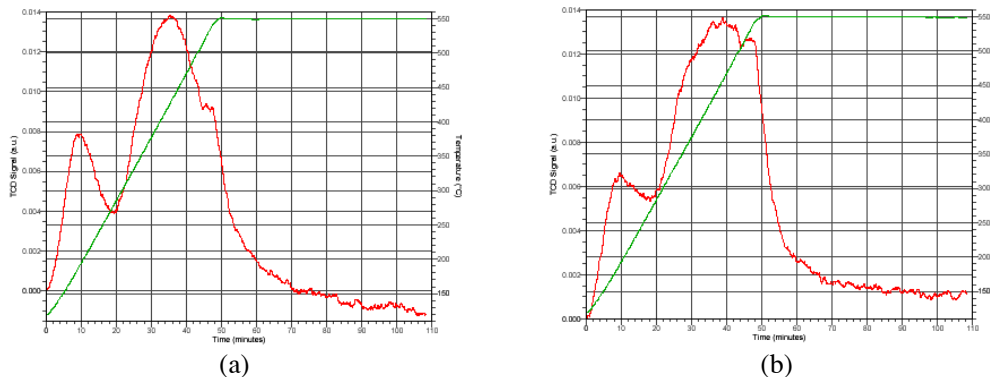
3. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM



Hình 3: Ảnh TEM (a) MSU-S_(MFI); (b) MSU-S_(BEA)

Ảnh TEM trên hình 3 cho thấy các mẫu tổng hợp đều có cấu trúc hexagonal rất trật tự. Kết quả phân tích ảnh TEM hoàn toàn phù hợp với kết quả xác định từ giản đồ SAXS.

5. Giản đồ TPD-NH₃ của MSU-S_(FAU)

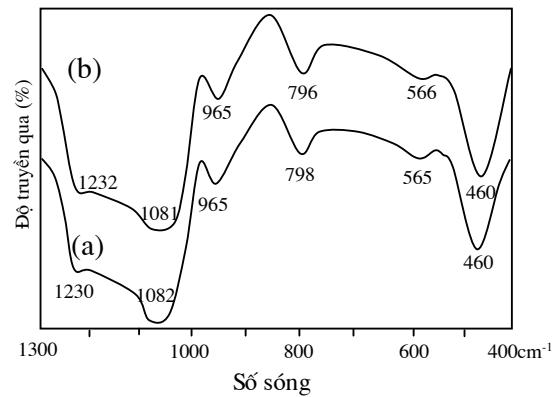


Hình 5: Giản đồ TPD-NH₃ (a) MSU-S_(MFI); (b) MSU-S_(BEA)

4. Phổ hấp thụ hồng ngoại IR

Sự tồn tại của cấu trúc zeolit MFI và BEA trên thành mao quản của các mẫu tổng hợp được xác nhận từ phổ IR trên hình 4.

Phổ IR của MSU-S_(MFI) và MSU-S_(BEA) khá giống nhau. Vùng hấp thụ hồng ngoại với cường độ yếu ở $\sim 565 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động vòng kép 5 cạnh (D5R) của cấu trúc zeolit MFI và BEA. Đám phổ ở $\sim 796 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động đối xứng của liên kết T-O-T trong cấu trúc zeolit ZSM-5 và beta.



Hình 4: Phổ IR: (a) MSU-S_(MFI), (b) MSU-S_(BEA).

Ngoài ra, hai đám phổ ở 965 cm^{-1} và $\sim 1230 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động bất đối xứng của liên kết T-O-T. Điều này chứng tỏ sự tồn tại của cấu trúc zeolit ZSM-5 và BEA trên thành mao quản. Vì vậy sẽ làm tăng độ bền nhiệt và lực axit của các vật liệu.

Bảng 1: Đặc trưng tâm axit của vật liệu

Mẫu	Đặc trưng tâm axit					
	T _{max} °C	Mật độ mmol NH ₃ /g	T _{max} °C	Mật độ mmol NH ₃ /g	T _{max} °C	Mật độ mmol NH ₃ /g
MSU-S _(MFI)	187	0,013	419	0,056	538	0,008
MSU-S _(BEA)	190	0,013	422	0,047	543	0,002

Giản đồ TPD-NH₃ của các mẫu MSU-S dạng H⁺ trên hình 5 xác định sự phân bố của 3 vùng giải hấp phụ NH₃ tại các khoảng nhiệt độ ~190°C, 420°C và 540°C tương ứng đặc trưng cho các tâm axit yếu và mạnh. Bảng 1 cho thấy các vật liệu MSU-S dạng axit chủ yếu chứa các tâm axit mạnh là do chứa cấu trúc zeolit ZSM-5 và beta trong thành mao quản. Các đặc trưng vật liệu MSU-S được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: Kết quả đặc trưng của các vật liệu MSU-S

Mẫu	Cấu trúc	d ₍₁₀₀₎ Å	d _{pore} Å	t _{wall} Å	S _{BET} m ² /g	V _{pore} cm ³ /g	Tâm axit mmol NH ₃ /g	
							yếu	mạnh
MSU-S _(MFI)	hexagonal	40,0	38,0	8,2	723	0,90	0,013	0,065
MSU-S _(BEA)	hexagonal	39,7	38,0	7,9	700	0,87	0,013	0,049

IV - KẾT LUẬN

Vật liệu MQTB MSU-S dạng hexagonal thành mao quản có cấu trúc zeolit ZSM-5 và Beta đã được tổng hợp thành công từ metacaolan bằng phương pháp kết tinh hai bước trong môi trường kiềm yếu với tác nhân tạo cấu trúc CTAB.

Các vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp hoá lý hiện đại: SAXS, BET, TEM, FTIR và TPD-NH₃ cho thấy MQTB cấu trúc hexagonal có độ trật tự cao với kích thước mao quản tập trung ở 38 Å, chiều dày thành mao quản 8,2 Å, bề mặt riêng S_{BET} của MSU-S_(MFI) và MSU-S_(BEA) tương ứng là 723 m²/g và 700 m²/g, thể tích mao quản V_{pore} tương ứng là 0,90 cm³/g và 0,87 cm³/g, các vật liệu chủ yếu chứa các tâm axit mạnh do sự có cấu trúc zeolit trong thành mao quản.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Galo J. de A. A. Soler-Illia, Clément

Sanchez, Bénédicte Lebeau, and Joël Patarin, Chem. Rev., 102, 4093 - 4138 (2002).

2. L. Liu, X. Bao, W. Wei, G. Shi, Microporous and Mesoporous Materials, 66, 117 - 125 (2003).

3. Lukas Frunz, Roel Prins and Gerhard D. Pirngruber, Microporous and Mesoporous Materials, 88(1-3), 152 - 162 (2006).

4. Y. Liu, W. Zhang, and T. J. Pinnavaia, J. Am. Chem. Soc., 122, 8791 - 8792 (2000).

5. Y. Liu, W. Zhang, and T. J. Pinnavaia, Angew. Chem Int. Ed., 40(7), 1255 - 1258 (2001).

6. Y. Liu and Thomas J. Pinnavaia, Journal of Materials Chemistry, 14(7), 1099 - 1103 (2004).

7. Y. Liu and T. J. Pinnavaia, Chem. Mater., 14, 3-5 (2002).

