

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH AI-MSU VÀ XÁC ĐỊNH HOẠT TÍNH XÚC TÁC TRONG PHẢN ỨNG CRACKING PHÂN TỬ LỚN

## PHẦN I - NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH AI-MSU

Đến Tòa soạn 6-8-2006

ĐỖ XUÂN ĐỒNG, NGUYỄN THỊ THANH LOAN, NGUYỄN NGỌC TRÌU, VŨ ANH TUẤN,  
LÊ THỊ HOÀI NAM

Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

### SUMMARY

*Al-MSU mesoporous materials were successfully synthesized by hydrothermal treatment using water glass as a Si-sources. The obtained samples were characterized by different techniques such as x-ray diffraction (XRD), infrared resonance (IR) and transmission electron microscopy (TEM). The specific surface area ( $S_{BET}$ ) and mesopore volume, pore size distribution were determined by BET method. The results showed that the Al-MSU mesoporous materials were hexagonal  $p6mm$  structure.*

### I - MỞ ĐẦU

Ngay từ khi mới phát hiện (năm 1992, hãng Mobil oil), vật liệu mao quản trung bình MCM-41 (M41S) được biết đến là loại vật liệu có mao quản đồng đều, kích thước mao quản lớn (20 - 100 Å), diện tích bề mặt riêng lớn ( $>1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), và được đánh giá là vật liệu đầy triển vọng trong lĩnh vực xúc tác, hấp phụ và công nghệ nano [1 - 5]. Nhưng những vật liệu này có hai nhược điểm cơ bản là: độ bền nhiệt và thủy nhiệt thấp, bề mặt thành mao quản là vô định hình do vậy độ axit thấp. Để khắc phục nhược điểm này nhiều hướng nghiên cứu đã được triển khai, trong đó hướng nghiên cứu có nhiều tiềm năng và triển vọng là tinh thể hóa thành mao quản bằng các mầm vi tinh thể zeolit X, Y, ZSM-5, mordenit,....

Một số zeolit được biết có hiệu ứng tốt đối với các phản ứng cracking, hidracking xúc tác

là zeolit Y, ZSM-5, mordenit, beta. Trong đó, zeolit Y là xúc tác được sử dụng phổ biến nhất ( $>300.000$  tấn/năm [4, 5]). Do tính chất có bề mặt bên trong rất lớn, kênh mao quản rất đồng đều, cấu trúc mở và độ xốp lớn, zeolit Y rất thuận lợi cho các phân tử tiếp cận và tham gia phản ứng với các tâm axit. Do vậy, chúng được sử dụng chủ yếu cho các phản ứng cracking xúc tác tầng sôi, hydrocracking. Hơn thế nữa, độ axit của zeolit Y lớn, rất phù hợp cho quá trình cracking các phân đoạn nặng của nguồn nguyên liệu chuyển về các phân đoạn nhẹ hơn. Nhưng sự hạn chế về kích thước mao quản đã làm cản trở phạm vi ứng dụng cũng như hiệu suất thu hồi các phân đoạn chưng cất. Việc mở rộng mao quản của vật liệu mới làm tăng quá trình khuếch tán, làm giảm quá trình cracking thứ cấp thu hút sự quan tâm lớn của các nhà khoa học trong những năm gần đây. Tạo mao quản trung bình đi từ tinh thể zeolit Y theo phương pháp streaming và tẩm axit đã thu được một số kết

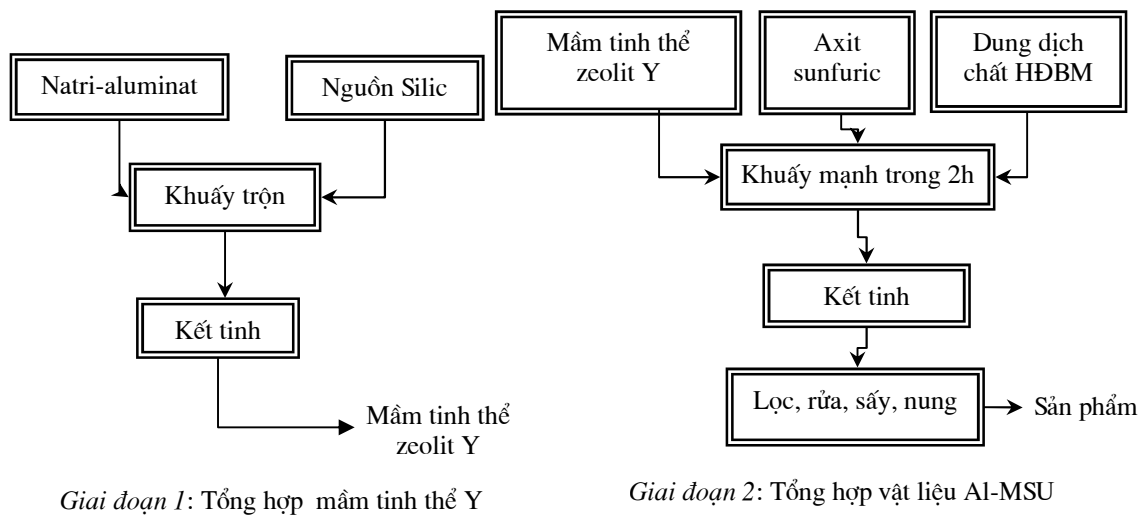
quả ban đầu nhưng còn rất hạn chế về kích thước mao quản, kích thước mao quản không đồng nhất [1, 2]. Phương pháp tạo mao quản trung bình đi từ mầm tinh thể zeolit (zeolite seeds) như tiền chất ban đầu và sử dụng các templat hữu cơ như xetyltrimetylammonibromit (CTAB), Pluronic123((EO)<sub>20</sub>(PO)<sub>70</sub>(EO)<sub>20</sub>) thu được kết quả rất khả quan, tạo ra vật liệu đa mao quản với độ bền nhiệt và thủy nhiệt cao, độ axit lớn, hứa hẹn là xúc tác tốt cho quá trình crackinh các phân đoạn nặng của dầu thô. Nhưng những nghiên cứu này còn hết sức mới mẻ, các công trình được đăng trên các tạp chí còn rất hạn chế.

Trong phần một này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu Al-MSU bằng phương pháp tổng hợp thủy nhiệt đi từ thủy tinh lỏng Việt Nam sử dụng chất hoạt động bề mặt CTMABr.

## II - THỰC NGHIỆM

### 1. Tổng hợp vật liệu zeolit Al-MSU

Quá trình tổng hợp vật liệu zeolit Al-MSU được tiến hành qua hai giai đoạn:



Hình 1: Sơ đồ tổng hợp vật liệu Al-MSU

### 2. Các phương pháp đặc trưng

Để xác định cấu trúc của vật liệu, chúng tôi sử dụng phương pháp phổ nhiễu xạ tia X thực hiện trên máy Simen D500 (Đức), ống

(1) Giai đoạn tạo mầm vi tinh thể zeolit Y (Y seeds); (2) Giai đoạn mezo hóa tạo mao quản trung bình. Sơ đồ tổng hợp vật liệu zeolit Al-MSU cho thấy ở hình 1.

#### a) Giai đoạn tạo mầm vi tinh thể zeolit Y

Nguyên liệu tổng hợp bao gồm: thủy tinh lỏng (Việt Nam): 11,86 g; NaOH (Trung Quốc): 0,69 g; Al(OH)<sub>3</sub> (Trung Quốc): 0,2 g và nước cất, dung dịch tổng hợp có thành phần gel (mol): 18 NaOH x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 16 SiO<sub>2</sub> x 300 H<sub>2</sub>O. Hỗn hợp được khuấy trong 2 giờ tạo gel đồng thể sau đó chuyển vào autoclave, kết tinh trong điều kiện khuấy trộn với tốc độ khuấy 200 vòng/phút, ở 100°C trong 10 h.

#### b) Giai đoạn tạo mao quản trung bình Al-MSU

Dung dịch mầm được đổ vào dung dịch chất hoạt động bề mặt CTMABr theo tỷ lệ thành phần (mol): Si : CTMABr : H<sub>2</sub>O = 0,9 : 0,2 : 127. Hỗn hợp được đưa về pH = 9 - 9,5 bằng dung dịch axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M. Sau đó mẫu được chuyển vào autoclave kết tinh trong 20 giờ. Mẫu được lấy ra lọc rửa bằng nước cất, sấy ở 120°C trong 3 giờ, nung ở 530°C trong 10 giờ. Sản phẩm thu được ở dạng bột mịn, màu trắng.

phát tia Ronghen với bước sóng  $k_a = 1,5406$  Å, góc quét  $2\theta$  thay đổi từ  $1 \rightarrow 10^\circ$ .

Phổ hồng ngoại IR của mẫu zeolit được ghi theo kỹ thuật ép viên với KBr (1 mg mẫu/100

mg KBr) trên máy Impact. 410 (Đức), tại Viện Hóa học, Viện KH&CN Việt Nam, trong vùng dao động tinh thể 400 - 1300  $\text{cm}^{-1}$ .

Phương pháp đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitơ (BET) được thực hiện trên thiết bị Omnisorp-100 (Đại học Lavan-Canada).

Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được đo trên máy TEM 1010, độ phân giải 2 Å, điện áp 80 KV, mẫu được đưa lên lưới đồng có phủ màng cacbon.

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

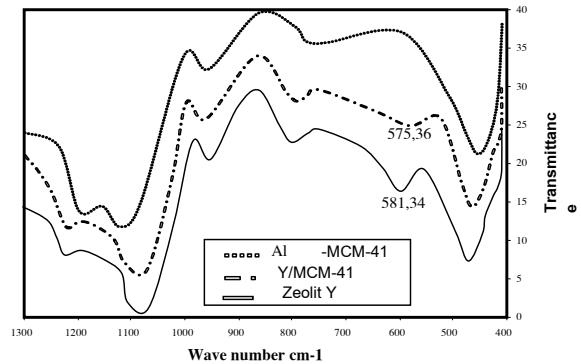
#### 1. Đặc trưng vật liệu

Để đánh giá vật liệu tổng hợp được Al-MSU, mẫu được đem so sánh với mẫu zeolit Y chuẩn (Đức) nhằm khẳng định sự tồn tại của các tinh thể zeolit Y trên mẫu tổng hợp, đồng thời mẫu được đem so sánh với vật liệu mao quản trung bình Al-MCM-41 với mục đích nhận thấy sự thay đổi về mặt cấu trúc mao quản trung bình khi thành mao quản được tinh thể hóa bằng các tinh thể zeolit Y cũng như sự thay đổi về hiệu ứng xúc tác của vật liệu Al-MSU tổng hợp. Mẫu Al-MCM-41 được tổng hợp tại phòng Hóa lí - Bê mặt, viện Hóa học, Viện khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hình 2 cho thấy phổ hồng ngoại của các mẫu Y chuẩn, Al-MCM-41, Al-MSU. Quan sát hình 2 ta nhận thấy, trên mẫu Al-MSU xuất hiện các đám phổ phù hợp tốt với mẫu Y chuẩn, quan sát này khẳng định mẫu Al-MSU tổng hợp tồn tại cấu trúc tinh thể zeolit Y. Điều này không nhận thấy trên mẫu Al-MCM-41, là vật liệu có thành mao quản là vô định hình. Đặc biệt, khi quan sát đám phổ vùng  $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$  (đám phổ đặc trưng cho các dao động biến dạng của vòng 6 cạnh trong cấu trúc zeolit Y, rất hay được các nhà nghiên cứu dùng làm chuẩn để xác định hàm lượng pha tinh thể zeolit Y [7]) ta thấy đám phổ này trên mẫu Al-MSU tổng hợp nhỏ hơn trên mẫu Y chuẩn, có nghĩa là hàm lượng pha tinh thể trên mẫu Al-MSU tổng hợp nhỏ hơn trên mẫu Y chuẩn, điều này là hoàn toàn hợp lý.

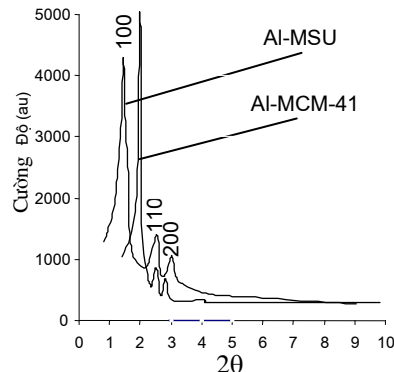
Để các tiền chất ban đầu, các chất ở dạng những "tế bào cơ bản" hay các vi tinh thể của zeolit Y có thể kết hợp với nhau "xây" lên thành mao quản trung bình đòi hỏi các vi tinh thể phải

hết sức linh động, với kích thước rất nhỏ, cỡ một vài nm. Khi mao quản trung bình được tạo thành, không phải toàn bộ các "tế bào cơ bản" chuyển thành các tinh thể zeolit Y mà một phần trong số đó là các tác nhân gắn kết các tinh thể lại với nhau tạo thành các mao quản vững chắc của vật liệu Al-MSU.



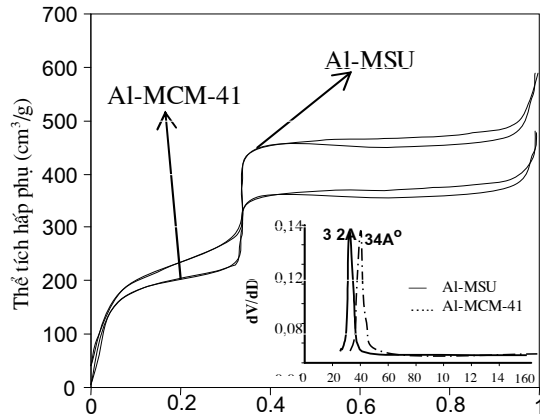
Hình 2: Phổ hồng ngoại của các mẫu zeolit Y (chuẩn), Al-MCM-1, Al-MSU

Phương pháp đầu tiên được sử dụng để xác định cấu trúc vật liệu mao quản trung bình (MQTB) của vật liệu tổng hợp Al-MCM-41 và Al-MSU là phương pháp XRD. Hình 3 là giản đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu Al-MCM-41 và Al-MSU. Qua giản đồ XRD ta nhận thấy xuất hiện các pic nhiễu xạ tại góc  $2\theta$  từ 1 đến 3 là tín hiệu của các mặt (100), (110), (200), theo các tài liệu [1, 8] các mặt này đặc trưng cho pha của những vật liệu có mao quản trung bình (đường kính mao quản  $f > 20$ ). Quan sát nhận thấy, cực đại nhiễu xạ mặt (100) trên mẫu Al-MSU dịch chuyển về phía  $2\theta$  lớn hơn so với mẫu Al-MCM-41.



Hình 3: Phổ XRD của vật liệu Al-MCM41 và Al-MSU

Theo các tác giả [1, 2], khi các cực đại nhiều xạ chuyển dịch về phía  $2\theta$  cho thấy dấu hiệu kích thước mao quản giảm đi. Như vậy, có thể nhận xét một cách định tính rằng, kích thước mao quản của vật liệu Al-MSU nhỏ hơn so với vật liệu Al-MCM-41.



Hình 4: Đường hấp phụ-khử hấp phụ  $N_2$  của các mẫu Al-MCM-41 và Al-MSU

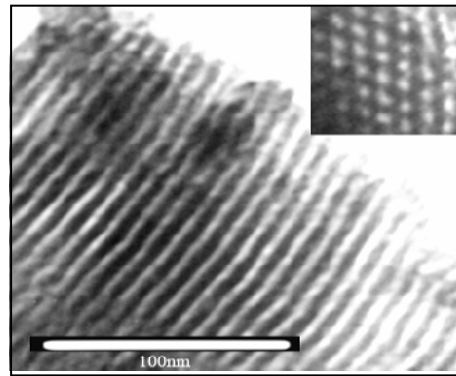
Cấu trúc mao quản trung bình của vật liệu Al-MCM-41 và Al-MSU được khẳng định một cách chắc chắn dựa trên đường đẳng nhiệt hấp phụ- khử hấp phụ  $N_2$ . Hình 4 cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ- khử hấp phụ  $N_2$  của mẫu Al-MCM-41 và Al-MSU, đây là một dạng điển hình đặc trưng cho cấu trúc mao quản trung bình. Trên đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ  $N_2$  có xuất hiện vòng trễ, đường cong hấp phụ ở dạng IV theo phân loại của IUPAC, hiện tượng ngưng tụ mao quản xảy ra ở vật liệu MQTB. Các kết quả tính toán được từ đường đẳng nhiệt hấp phụ- khử hấp phụ và đường phân bố kích thước mao quản được đưa ra ở bảng 1. Bảng 1 cho thấy, đường kính mao quản của vật liệu Al-MCM-41 là 34 Å, lớn hơn đường kính mao quản của vật liệu Al-MSU là 32 Å, điều này rất phù hợp với những nhận định khi quan sát giản đồ nhiễu xạ XRD trên hình 3.

Như vậy qua phân tích giản đồ XRD và đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ  $N_2$  đã khẳng định một cách chắc chắn vật liệu tổng hợp Al-MSU ở dạng mao quản trung bình với đường kính mao quản  $f = 32$  Å, diện tích bề mặt riêng rất lớn  $\sim 950$  m<sup>2</sup>/g. Để có thêm thông tin về hình thái học của sản phẩm thu được,

mẫu được đem chụp ảnh TEM.

Bảng 1: Thông số hình học của vật liệu Al-MCM-41 và Al-MSU tính theo BET và TEM

Mẫu	Đường kính mao quản,	Diện tích bề mặt riêng, m <sup>2</sup> /g	Bề dày thành mao quản, nm
Al-MCM-41	34	870	1 - 1,5
Al-MSU	32	950	3 - 3,5



Hình 5: Ảnh TEM của mẫu Al-MSU

Hình ảnh TEM của mẫu Al-MSU được thể hiện trên hình 5. Từ hình ảnh này một cách trực quan ta có thể thấy các mao quản của vật liệu được sắp xếp rất đồng đều, các mao quản có dạng lục lăng là đặc trưng cấu trúc của vật liệu Al-MCM-41. Theo thang tỉ lệ ta có thể tính toán một cách khá chính xác kích thước mao quản và bề dày thành mao quản. Ở đây mẫu Al-MSU có kích thước mao quản khoảng 32 Å. Kết quả này rất phù hợp với kết quả đo BET đã chỉ ra ở trên. Mặc dù các mao quản có dạng lục lăng là đặc trưng cấu trúc của vật liệu MCM-41 nhưng một điều khác lạ đó là bề dày thành mao quản của vật liệu Al-MCM-41 chỉ ở trong khoảng 1,5 - 2 nm nhưng vật liệu Al-MSU chúng tôi tổng hợp được lại có bề dày thành mao quản lên tới 3,5 nm. Điều này hoàn toàn phù hợp vì bản thân vật liệu Al-MSU được tạo nên từ những mầm vi tinh thể zeolit Y, chính vì vậy mà bề dày thành tăng lên đáng kể.

Từ các kết quả đặc trưng trên chúng ta có

thể kết luận rằng, các vi tinh thể zeolit Y đã được hình thành trong quá trình tạo hạt nano và sau đó được sắp xếp lại dưới sự định hướng của chất tạo cấu trúc để tạo nên vật liệu mao quản trung bình Al-MSU.

#### IV - KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu mao quản trung bình có thành tinh thể ở dạng cấu trúc hexagonal  $p6mm$  MCM-41. Đây là loại vật liệu mới, đa mao quản: vi mao quản và mao quản trung bình có thành được cấu tạo từ các vi tinh thể zeolit Y, kích thước mao quản 32 Å và thành tinh thể với chiều dày cỡ 3,5 nm. Vật liệu mới đa mao quản hứa hẹn là xúc tác tốt cho phản ứng crackinh phân tử lớn trong công nghiệp lọc hoá dầu.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Limin Huang, Wanping, Peng Deng, Zhiyuan Xue and Quanzhi Li. J. Phys. Chem. B, 104, P. 2817 - 2823 (2000).
2. Yu Liu and Thomas J. Pinnavaia. Chem. Mater., 14, P. 3 - 5 (2002).
3. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck. Nature, P. 710 (1992).
4. J. A. Rabo. Catalysis: Past Present and Future, Proceedings of the 10th Int. Congress in Catalysis, Budapest, Hungary (1993).
5. C. C. Wear, R. W. Mott. FCC catalysts can be designed and selected for optimum performance", NPRA Annual Mtg., San Antonio, TX, AM, P. 73 - 88 (1988).
6. Hoang Vinh Thang, Qinglin Huang, Mladen Eic', Do Trong On and Serge Kaliaguine. Langmuir, 21, P. 5094 - 5101 (2005).
7. D. W. Breck. Zeolite molecular sieves, John Wiley & Sons, P. 305 - 307 (1974).
8. Placidous B. Amama, Sangyun Lim, Dragos Ciuparu, Yahui Yang, Lisa Pfefferle, and Gary L. Haller). J. Phys. Chem. B, 109, P. 2645 - 2656 (2005).