

## VẬT LIỆU ALUMINOSILICAT MAO QUẢN TRUNG BÌNH TỪ CAO LANH

### PHẦN 1 - TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU ALUMINOSILICAT MAO QUẢN TRUNG BÌNH MSU-S CÓ THÀNH CẤU TRÚC ZEOLIT Y TRONG MÔI TRƯỜNG KIỀM

Đến Tòa soạn 24-10-2006

PHẠM MINH HẢO, TẠ NGỌC ĐÔN, HOÀNG TRỌNG YÊM  
Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

#### SUMMARY

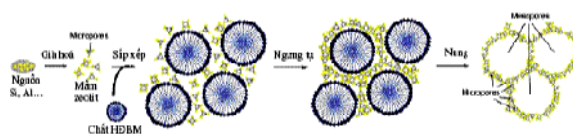
Mesostructured aluminosilicate and composite of mesostructured aluminosilicate with NaY zeolite crystals assembled from faujasitic (FAU) zeolite seeds were synthesized successfully from metakaolin in the presentation of cetyltrimethylammoniumbromua (CTAB)  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ . The materials were characterized by XRD, nitrogen adsorption isotherm BET, TEM, SEM, IR, TPD-NH<sub>3</sub> và TGA-DSC. The results exhibited hexagonal mesostructure containing FAU zeolite seeds on the walls having a thickness of approximately 1.0 nm, pore size of 3.8 nm, the BET surface area of 782 m<sup>2</sup>/g and 720 m<sup>2</sup>/g, respectively, thermal stability until 700°C. These materials contain both strong and medium acidic sites. They have potential applications in adsorption and catalysis.

#### I - MỞ ĐẦU

Zeolit đã được sử dụng thành công trong các lĩnh vực xúc tác và hấp phụ. Tuy nhiên, chúng bị hạn chế trong các quá trình có sự tham gia của các phân tử có kích thước lớn (> 13 Å) do hạn chế sự khuếch tán trong hệ thống vi mao quản. Trong những trường hợp này vật liệu mao quản trung bình (MQTB) với hệ thống mao quản đồng đều có kích thước lớn (2 ÷ 50 nm) có tiềm năng thay thế [3, 4].

Kể từ khi được phát minh vào năm 1992, nhiều vật liệu MQTB đã được tổng hợp thành công. Các vật liệu MQTB cấu trúc hoàn toàn Si không chứa các tâm xúc tác nên không có hoạt tính xúc tác. Các nghiên cứu sau đó nhằm thay thế một phần Si trong mạng lưới bằng các kim loại khác (Al, Ti, Fe...) làm xuất hiện các tâm xúc tác axit và oxi hóa. Tuy nhiên, các vật liệu này vẫn chưa có khả năng ứng dụng thực tế do thành mao quản vô định hình nên kém bền và tính axit yếu.

Vì vậy, nghiên cứu tổng hợp vật liệu MQTB có tính axit, độ bền nhiệt và bền thủy nhiệt cao thu hút được sự quan tâm. Các oxit kim loại MQTB thành tinh thể, các aluminosilicat MQTB có thành mao quản cấu trúc zeolit đã làm tăng tính axit, độ bền nhiệt và bền thủy nhiệt của vật liệu [5, 7 - 11]. Các aluminosilicat MQTB thành mao quản cấu trúc zeolit được hình thành từ các mầm zeolit (zeolite seeds) trong sự có mặt của chất hoạt động bề mặt (HDBM):



Các aluminosilicat hỗn hợp có cấu trúc MQTB và tinh thể zeolit được hình thành nhờ tác dụng của tác nhân tạo cấu trúc zeolit (các cation) và tác nhân tạo cấu trúc MQTB (HDBM) bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp từ hỗn hợp gel chứa đồng thời hai loại tác nhân này hoặc bằng phương pháp kết tinh (zeolit hóa) thành

mao quản của aluminosilicat MQTB vô định hình sau khi ngâm tẩm hoặc trao đổi với tác nhân tạo cấu trúc zeolit. Các aluminosilicat MQTB thành mao quản chứa cấu trúc zeolit thu được từ các mầm zeolit Y (FAU), Beta (BEA), ZSM-5 (MFI) và các aluminosilicat hỗn hợp FAU-; MFI-; BEA/MCM-41 đã được tổng hợp thành công [2, 5, 6]. Các vật liệu này có tính axit lớn và độ bền thủy nhiệt cao, có hoạt tính xúc tác trong nhiều phản ứng cho các phân tử công kênh.

Tuy nhiên, hướng nghiên cứu sử dụng các nguồn khoáng tự nhiên làm nguyên liệu để tổng hợp các vật liệu này vẫn còn rất hạn chế.

Trong bài báo này chúng tôi sử dụng cao lanh làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp aluminosilicat MQTB cấu trúc hexagonal có thành mao quản cấu trúc zeolit Y ( $MSU-S_{(FAU)}$ ) và vật liệu hỗn hợp  $MSU-S_{(FAU)}$  với tinh thể zeolit Y trong môi trường kiềm nhờ tác dụng tạo cấu trúc của chất HĐBM CTAB.

## II-THỰC NGHIỆM

### 1. Quy trình tổng hợp

Gồm 2 bước:

a. Tạo các mầm zeolit Y với tỷ lệ mol:  $3,5Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2.2NaCl.150H_2O$ .

Cao lanh sau khi sơ chế được hoạt hóa bằng axit HCl 4N ở  $95^\circ C$  trong 6 giờ, sau đó lọc rửa, sấy khô và nung trong 3 giờ ở  $650^\circ C$  để chuyển thành metacaolanh [1]. Metacaolanh được phối trộn với thủy tinh lỏng, NaOH, NaCl và chất tạo phức (ký hiệu là Co.) với tỷ lệ mol  $Me^{n+}/Co.=1,2$  ( $Me^{n+}$  là các cation có khả năng tạo phức). Gel được làm già ở nhiệt độ phòng trong 164 giờ, khuấy trộn liên tục. Gel đã làm già có thể được xử lý nhiệt ở  $95^\circ C$  trong 3 giờ.

b. Tạo cấu trúc MQTB:

Mầm zeolit Y không và có xử lý nhiệt được khuấy trộn với dung dịch CTAB theo tỷ lệ mol  $CTAB/(Si+Al) = 0,4$  và được điều chỉnh bằng axit đến pH =  $9 \div 9,5$ . Sau đó các hỗn hợp được thủy nhiệt ở  $90^\circ C$  trong 90 giờ. Sau khi lọc rửa, sấy khô các mẫu được nung trong không khí 6 giờ ở  $540^\circ C$  để tách chất HĐBM khỏi mao quản. Các mẫu được ký hiệu tương ứng là  $MSU-S_{(FAU)}$

và  $FAU/MSU-S_{(FAU)}$ .

Quy trình chuyển vật liệu về dạng axit: các mẫu sau khi chiết bằng axeton và sấy khô được trao đổi với dung dịch  $NH_4NO_3$  0,1N theo tỷ lệ rắn/lỏng = 1/100 (g/ml) trong 8 giờ tại nhiệt độ phòng, khuấy liên tục. Sau đó lọc rửa, sấy khô ở  $105^\circ C$ . Quá trình trao đổi và sấy được lặp lại ba lần. Các mẫu sau trao đổi được nung trong dòng không khí trong 6 giờ ở  $540^\circ C$  để chuyển về dạng  $H^+$ .

### 2. Các phương pháp đặc trưng

Giản đồ XRD 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 40 KV, cường độ dòng điện 40 mA, nhiệt độ  $25^\circ C$ , góc quét  $2\theta = 0,5 - 10^\circ$  và  $5 - 10^\circ C$ , tốc độ góc quét  $0,025^\circ/s$ .

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. Ảnh SEM được chụp trên máy JEOL JSM-5410-LV (Nhật Bản).

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  $25^\circ C$ .

Phân tích nhiệt TGA và DSC được tiến hành trên máy NETZSCH STA 409 PC/PG. Mẫu cần phân tích được đựng trong chén cân Pt, nung trong môi trường oxi, tốc độ nâng nhiệt  $10^\circ C/phút$ , từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ cuối  $1000^\circ C$ .

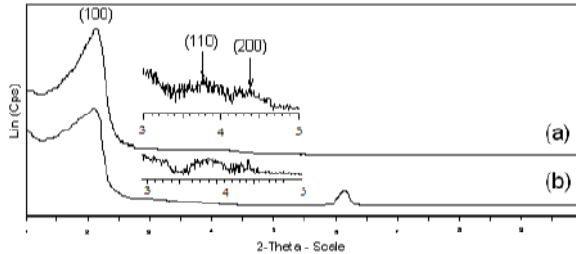
Quá trình khử hấp phụ  $NH_3$  theo chương trình nhiệt độ được tiến hành trên máy Autochem II 2920 Micromeritics từ nhiệt độ hấp phụ lên  $700^\circ C$  với tốc độ gia nhiệt  $10^\circ C/phút$ .

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X

Giản đồ nhiễu xạ tia X góc hẹp (SAXS) của các mẫu tổng hợp  $MSU-S_{(FAU)}$  và  $FAU/MSU-S_{(FAU)}$  trên hình 1 đều xuất hiện các pic ở  $2\theta \approx$

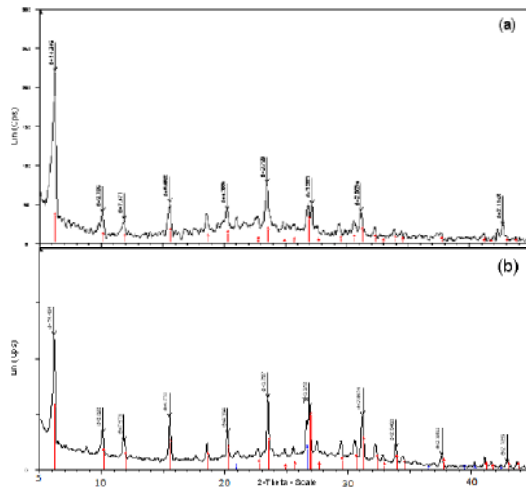
2,1°; 3,8° và 4,4° tương ứng đặc trưng cho các mặt phản xạ (100), (110) và (200) của cấu trúc MQTB dạng hexagonal.



Hình 1: Giảm độ SAXS

(a) MSU-S<sub>(FAU)</sub>; (b) FAU/MSU-S<sub>(FAU)</sub>

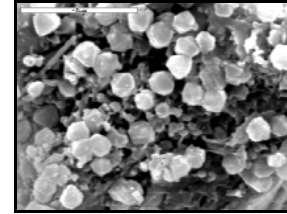
Trên giản đồ SAXS của FAU/MSU-S<sub>(FAU)</sub> còn xuất hiện pic có cường độ nhỏ ở góc  $2\theta \approx 6,1^\circ$ , pic này trên giản đồ XRD với góc quét  $2\theta = 5 \div 45^\circ$  (hình 2b) xuất hiện rõ nét đặc trưng cho tinh thể zeolit Y. Điều này chứng tỏ mẫu FAU/MSU-S<sub>(FAU)</sub> chứa đồng thời cấu trúc MQTB dạng hexagonal và tinh thể zeolit FAU.



Hình 2: Giảm độ XRD: (a) Hỗn hợp sau xử lý nhiệt; (b) FAU/MSU-S<sub>(FAU)</sub>

Giản đồ XRD của hỗn hợp sau xử lý nhiệt trên hình 2a tương tự như mẫu FAU/MSU-S<sub>(FAU)</sub>. Điều này cho thấy các tinh thể zeolit Y đã được hình thành trong quá trình xử lý nhiệt gel zeolit trước khi thêm CTAB và ít thay đổi trong quá trình thủy nhiệt sau khi thêm CTAB do quá trình kết tinh zeolit bị ức chế trong môi trường kiềm yếu. Ảnh SEM của hỗn hợp sau xử lý nhiệt trên hình 3 cũng cho thấy sự xuất hiện của các tinh

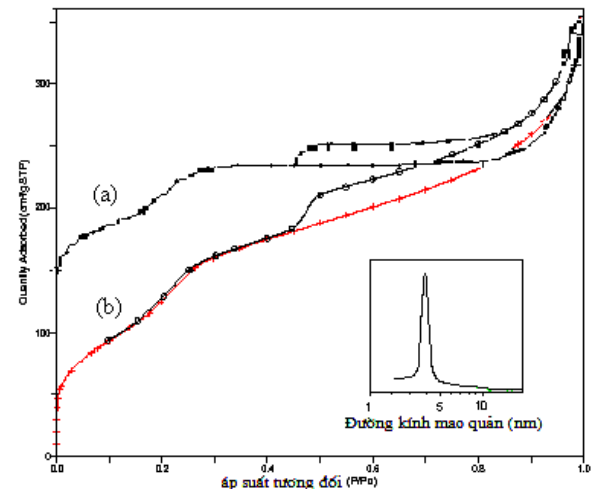
thể zeolit Y hình lập phương khá đồng đều có kích thước khoảng 1  $\mu\text{m}$ .



Hình 3: Ảnh SEM hỗn hợp sau xử lý nhiệt

## 2. Đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub>

Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub> của các mẫu đều có dạng IV với vòng trễ dạng H2 đặc trưng cho vật liệu cấu trúc MQTB. Vòng trễ dạng H2 chứng tỏ rằng các mao quản hình trụ 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.

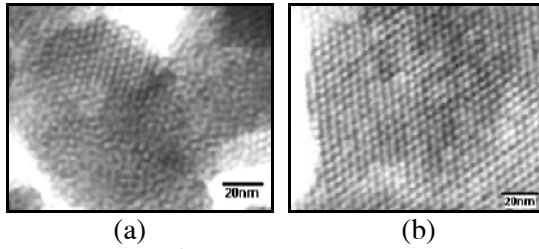


Hình 4: Đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N<sub>2</sub>: (a) FAU/MSU-S<sub>(FAU)</sub>; (b) MSU-S<sub>(FAU)</sub>.

Điểm tăng thể tích hấp phụ đơn lớp tại áp suất tương đối thấp ( $P/P_0 < 0,1$ ) là do bước chuyển từ hấp phụ đơn lớp trên bề mặt của các vi mao quản cũng như hấp phụ đơn lớp ban đầu của quá trình hấp phụ đa lớp trong các MQTB. Điểm này của FAU/MSU-S<sub>(FAU)</sub> cao hơn MSU-S<sub>(FAU)</sub> là do bên cạnh các vi mao quản trên thành MQTB được hình thành từ các mầm zeolit còn có sự đóng góp của các vi mao quản trong các tinh thể zeolit Y. Đường phân bố kích thước

MQTB khá tập trung ở 3,8 nm và chiều dày thành mao quản tính toán được  $\approx 1$  nm. Chiều dày thành mao quản nhỏ hơn kích thước tinh thể zeolit Y, 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 kiểu SBU của cấu trúc FAU.

### 3. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM



Hình 5: Ảnh TEM (a) MSU-S<sub>(FAU)</sub>;  
(b) FAU/MSU-S<sub>(FAU)</sub>

Ảnh TEM trên hình 5 cho thấy hình ảnh rõ nét về cấu trúc cũng như đường kính mao quản và chiều dày thành mao quản của các mẫu tổng hợp. Qua đó một lần nữa khẳng định cấu trúc mao quản hexagonal của các mẫu tổng hợp. Tuy nhiên, trên ảnh TEM của mẫu MSU-S<sub>(FAU)</sub> còn xuất hiện một số vùng cấu trúc mao quản hexagonal chưa đồng đều.

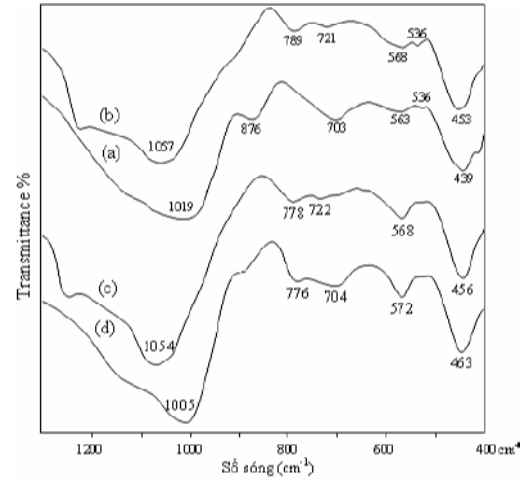
### 4. Phổ hấp thụ hồng ngoại IR

Sự hình thành của mầm zeolit sau khi già hóa gel và sự tồn tại của mầm zeolit trong thành mao quản của các mẫu tổng hợp được xác nhận từ phổ IR.

Trên phổ IR của chất rắn thu được sau khi già hóa gel xuất hiện vùng hấp thụ hồng ngoại trong khoảng  $550 \div 600$   $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho các dao động vòng kép 6 cạnh (D6R) của cấu trúc faujasite. Điều này chứng tỏ mầm zeolit Y đã được hình thành từ metacaolan. Các mầm zeolit này có thể chứa các liên kết giữa các tứ diện  $\text{SiO}_4$  và  $\text{AlO}_4$  giống vòng kép của cấu trúc FAU. Khi thêm dung dịch CTAB, các mầm mang điện tích âm này sẽ tương tác với CTAB theo tương tác tĩnh điện  $\text{S}^+\text{I}^-$  để hình thành cấu trúc hexagonal.

Phổ IR của hỗn hợp sau xử lý nhiệt mầm zeolit và của các mẫu tổng hợp ngoài sự xuất hiện của vùng hấp thụ hồng ngoại  $550 \div 600$   $\text{cm}^{-1}$  còn xuất hiện hai vùng hấp thụ ở  $776 \div 789$

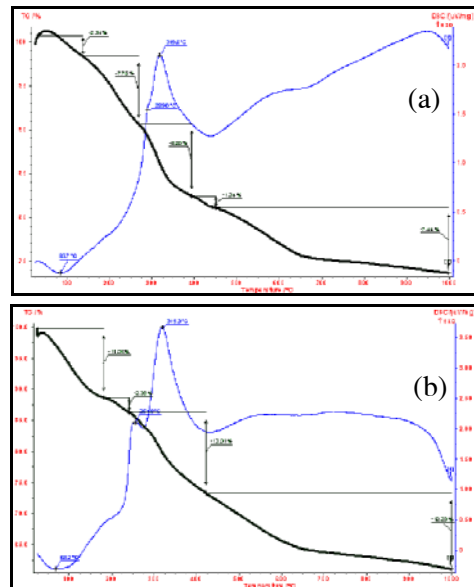
$\text{cm}^{-1}$  và  $704 \div 721$   $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho cấu trúc zeolit Y. Điều này chứng tỏ mầm zeolit đã tham gia xây dựng thành mao quản của vật liệu MQTB. Tuy nhiên, các vùng hấp thụ của hỗn hợp sau xử lý nhiệt mầm zeolit và mẫu FAU/MSU-S<sub>(FAU)</sub> có cường độ lớn là do sự có mặt của các tinh thể zeolit Y.



Hình 6: Phổ IR (a) mầm zeolit; (b) MSU-S<sub>(FAU)</sub>;  
(c) hỗn hợp sau xử lý nhiệt; (d) FAU/MSU-S<sub>(FAU)</sub>

### 5. Giải độ phân tích nhiệt DSC-TGA

Kết quả phân tích nhiệt DSC-TGA của các mẫu tổng hợp chưa nung được chỉ ra trên hình 7.



Hình 7: Giải độ DSC-TGA: (a) MSU-S<sub>(FAU)</sub>;  
(b) FAU/MSU-S<sub>(FAU)</sub> chưa nung

Trên đường cong DSC xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt ở nhiệt độ nhỏ hơn 250°C tương ứng với sự mất khối lượng trên đường cong TGA khoảng 10% là do quá trình mất nước hấp phụ trên bề mặt. Trong vùng nhiệt độ từ 250 ÷ 450°C, trên đường cong DSC xuất hiện một hiệu ứng tỏa nhiệt mạnh với sự mất khối lượng trên đường cong TGA khoảng 10% là do quá trình phân hủy và cháy CTAB bên trong hệ thống mao quản. Ngoài ra, trên đường cong DSC còn xuất hiện hiệu ứng tỏa nhiệt yếu ở 540°C do quá trình cháy cặn cacbon còn lại trên bề mặt, chúng hình thành do quá trình cháy CTAB không hoàn toàn.

Hiệu ứng tỏa nhiệt bắt đầu ở nhiệt độ 700°C

kèm theo sự thay đổi khối lượng không đáng kể trên đường cong TGA cho thấy có thể xảy ra sự chuyển pha của các vật liệu sang dạng cấu trúc bền hơn.

## 6. Lực axit và mật độ tâm axit

Giản đồ TPD-NH<sub>3</sub> của các mẫu tổng hợp dạng H<sup>+</sup> đều xác định sự phân bố của hai vùng giải hấp phụ NH<sub>3</sub> tại các nhiệt độ cực đại (T<sub>max</sub>) trong khoảng 208 ÷ 240°C và 400 ÷ 411°C đặc trưng cho các tâm axit trung bình và mạnh. Các mẫu tổng hợp chủ yếu chứa các tâm axit mạnh là do chứa cấu trúc zeolit Y trong thành mao quản và tinh thể zeolit Y.

Các kết quả đặc trưng của các mẫu tổng hợp

Mẫu	Cấu trúc	d <sub>pore</sub> nm	t <sub>wall</sub> nm	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>pore</sub> cm <sup>3</sup> /g	Tâm axit mmol NH <sub>3</sub> /g	Độ bền nhiệt °C
MSU-S <sub>(FAU)</sub>	hexagonal	3,8	1,0	782	0,544	0,795	700
FAU/MSU-S <sub>(FAU)</sub>	hexagonal	3,8	1,0	720	0,569	0,915	700

## IV - KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu MQTB MSU-S dạng hexagonal có thành mao quản chứa cấu trúc zeolit Y và vật liệu hỗn hợp của MQTB dạng hexagonal với tinh thể zeolit Y từ metacaolan bằng phương pháp kết tinh hai bước trong môi trường kiềm với tác nhân tạo cấu trúc CTAB.

Các vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý hiện đại: XRD, BET, SEM, TEM, FTIR, DSC-TGA, TPD-NH<sub>3</sub>. Kết quả cho thấy cấu trúc MQTB dạng hexagonal với kích thước mao quản tập trung ở 3,8 nm, chiều dày thành mao quản 1nm, bề mặt riêng BET S<sub>BET</sub> = 720 ÷ 782 m<sup>2</sup>/g, thể tích mao quản V<sub>pore</sub> = 0,544 ÷ 0,569 cm<sup>3</sup>/g STP), các vật liệu tổng hợp chứa các tâm axit mạnh và trung bình với độ bền nhiệt trên 700°C.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tạ Ngọc Đôn. Luận án Tiến sĩ Hóa học, Hà Nội (2002).
2. Arne Karlsson, Michael Stöcker and Ralf Schmidt. Micropor. and Mesopor. Mater., 27 (2-3), 181 - 192 (1999).
3. Galo J. de A. A. Soler-Illia, Clément Sanchez, Bénédicte Lebeau, and Joël Patarin. Chem. Rev., 102, 4093 - 4138 (2002).
4. L. Liu, X. Bao, W. Wei, G. Shi. Micropor. and Mesopor. Mater., 66, 117 - 125 (2003).
5. Lukas Frunz, Roel Prins and Gerhard D. Pirngruber. Micropor. and Mesopor. Mater., 88 (1-3), 152 - 162 (2006).
6. M. J. Verhoef, P. J. Kooyman, J. C. van der Waal, M. S. Rigutto, J. A. Peters, and H. van Bekkum. Chem. Mater., 13 (2), 683 - 687 (2001).
7. Thomas J. Pinnavaia, Wenzhong Zhang, Yu Liu. United Patent States 6843977 (2005).
8. Y. Liu, W. Zhang, and T. J. Pinnavaia. J. Am. Chem. Soc., 122, 8791- 8792 (2000).
9. Y. Liu, W. Zhang, and T. J. Pinnavaia, Angew. Chem Int. Ed., 40 (7), 1255 - 1258 (2001).
10. Y. Liu and Thomas J. Pinnavaia. J. Maters Chem., 14 (7), 1099 - 1103 (2004).
11. Y. Liu and T. J. Pinnavaia. Chem. Mater., 14, 3 - 5 (2002).

**Mesostructured aluminosilicate materials from kaolin clay**  
**Part 1. Synthesis and Charaterization of MSU-S mesostructured aluminosilicate assembled**  
**from zeolite Y seeds under basic medium**