

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH MCM-48 TỪ NGUỒN THỦY TINH LỎNG TRONG NƯỚC

SYNTHESIS OF MESOPOROUS MATERIALS MCM-48

BY USING SODIUM SILICATE FROM VIETNAM

Nguyễn Đoàn Châu Yên (*); Nguyễn Hữu Trí (**)

(*) Bộ Môn Công nghệ Hoá học, Đại học Nông Lâm Tp. HCM

(**) Khoa Hoá học, Đại học Công nghệ Sài Gòn Tp. HCM

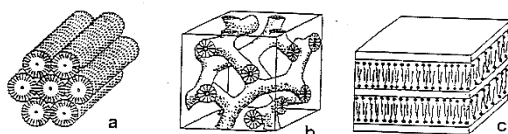
Điện thoại: 0949429927; Email: nguyendoanchauyen@yahoo.com; huutri_sgu@yahoo.com

ABSTRACT

Mesoporous molecular material MCM-48 was synthesized by using cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) and $(EO)_2$ as surfactant, and using sodium silicate- which are low cost and available in Vietnam. These materials were characterized by different techniques such as XRD, IR, BET, SEM. It shows that MCM-48 has uniform pore size (32-42nm), which was expected to be a commercial synthesis as presented.

ĐẶT VẤN ĐỀ

Năm 1992, hãng Mobil phát minh ra một họ silicate có cấu trúc lỗ xốp trung bình, đường kính mao quản trong khoảng 15-100Å, đặt tên là họ M41S với 3 thành viên MCM-41, MCM-48, MCM-50, đã đánh dấu một bước ngoặt trong ngành công nghiệp cracking hydrocarbon nặng vì những đột phá ưu việt mà nó mang lại.



Hình 1. Các thành viên họ M41S

a. MCM-41: Cấu trúc lục lăng

b. MCM-48: Cấu trúc lập phương

c. MCM-50: Cấu trúc lớp

Trải qua hơn 15 năm nghiên cứu và phát triển, ứng dụng của họ M41S đã được mở rộng ra rất nhiều lĩnh vực như làm chất mang, chất hấp thụ, chất xúc tác trong công nghiệp hóa, trong xử lý môi trường... Riêng theo quan điểm sử dụng xúc tác, với cấu trúc lập phương 3 hướng rãnh, MCM-48 được mong đợi sử dụng rộng rãi hơn so với cấu trúc lục lăng 1 hướng rãnh của MCM-41, tuy nhiên nghiên cứu về MCM-48 vẫn chưa nhiều so với MCM-41 bởi có nhiều khó khăn hơn khi tổng hợp MCM-48, đặc biệt là vấn đề giá thành nguyên liệu silic ankoxit TEO, TMOS...rất cao và không chủ động được trong điều chế.

Trong công trình này chúng tôi trình bày một phương pháp tổng hợp vật liệu mao quản trung bình MCM-48 đi từ nguồn thủy tinh lỏng rất dồi dào của Việt Nam nhằm hạ thấp tối đa giá thành sản phẩm. Đây là một phương pháp tổng hợp vật liệu MCM-48 theo định hướng công nghệ và thương mại hóa sản phẩm, kết quả mang lại đã mở ra hướng nghiên cứu khả quan đối với việc sản xuất thương mại hóa vật liệu MCM-48.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Nguyên liệu tổng hợp MCM-48

- Thủy tinh lỏng có thành phần: 27%SiO₂, 11%NaOH (Hóa Chất Biên Hòa)
- Chất hoạt động bề mặt ion CTAB (cetyltrimethyl ammonium bromide) (Hãng Merk)
- Chất hoạt động bề mặt không ion (EO)₂: C₁₂H₂₅(C₂H₄O)₂ (Hãng Merk)
- Acid HCl loãng

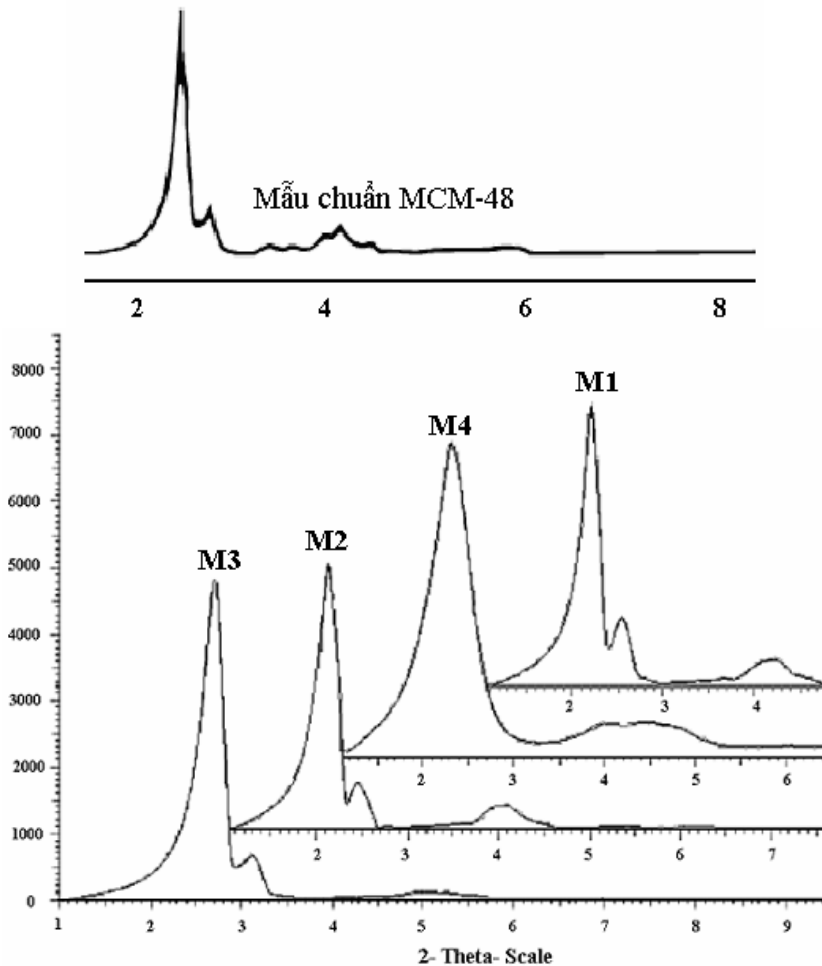
Phương pháp tổng hợp

Chất hoạt động bề mặt CTAB hòa tan vào nước cất và khuấy mạnh ở 40°C cho đến khi dung dịch hoàn toàn trong suốt. Sau đó cho $(EO)_2$ cho vào dung dịch trên, khuấy mạnh ở 40°C khoảng 1 giờ cho đến khi dung dịch hoàn toàn trong suốt. Thủy tinh lỏng cho vào dung dịch trên, khuấy mạnh ở 40°C khoảng 2-3 phút. Dùng dung dịch acid HCl để điều chỉnh pH, tiếp tục khuấy mạnh hỗn hợp trong khoảng thời gian 10-15 phút. Sau đó cho hỗn hợp vào bình teflon rồi đưa vào lò nung nhiệt độ 100°C trong 48 giờ. Hỗn hợp sau nung được lọc lấy pha rắn, rửa bằng nước nóng 5 lần, sấy khô ở nhiệt độ phòng. Mẫu sau sấy rửa lại bằng hỗn hợp nước, ethanol, HCl (theo tỉ lệ 90:5:10) và sấy khô ở nhiệt độ phòng. Tinh thể thu được đem nung ở nhiệt độ 600°C trong vòng 5 giờ để loại bỏ các tạp chất hữu cơ. Thu được vật liệu MCM-48.

Các mẫu vật liệu MCM-48 được tổng hợp với sự thay đổi tỷ lệ CTAB/ $(EO)_2$ và thay đổi điều kiện pH kết tinh được đưa ra ở bảng 1.

Bảng 1. Các mẫu vật liệu MCM-48 tổng hợp từ thủy tinh lỏng Việt Nam

STT	Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ mol nguyên liệu	pH kết tinh
1	M1	5SiO ₂ :1,25Na ₂ O:1CTAB: 0.15 C ₁₂ H ₂₅ (EO) ₂ :400H ₂ O	11
2	M2	5SiO ₂ :1,25Na ₂ O:1CTAB: 0.15 C ₁₂ H ₂₅ (EO) ₂ :400H ₂ O	11.15
3	M3	5SiO ₂ :1,25Na ₂ O:1CTAB: 0.12 C ₁₂ H ₂₅ (EO) ₂ :400H ₂ O	11.15
4	M4	5SiO ₂ :1,25Na ₂ O:1CTAB: 0.12 C ₁₂ H ₂₅ (EO) ₂ :400H ₂ O	11.25



Hình 2. Giảm đồ nhiễu xạ Rơnghen của các mẫu MCM-48.

Các đặc trưng cấu trúc:

Vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp: phương pháp phổ nhiễu xạ Rơnghen (XRD), phương pháp phổ hồng ngoại (IR), phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N₂ (BET), phương pháp hiển vi điện tử SEM.

- Giảm đồ nhiễu xạ Rơnghen của tất cả các mẫu được ghi trên máy Bruker AXS D8 Advance đặt tại Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng Tp. Hồ Chí Minh. Điều kiện làm việc như sau: Góc quét thay đổi từ 1 - 10°, ống phát tia Rơn-ghen bằng đồng, bước sóng 1.5406 Å. Cường độ dòng ống phát 25mA, điện áp 40kV, tốc độ quét 1°/phút.

- Phổ hồng ngoại được ghi trên máy hồng ngoại: được đo ghi trên máy Bruker Tensor 37 đặt tại Viện Hóa Học TP. Hồ Chí Minh. Trước khi đo, mẫu được ép viên với KBr (Spectar) theo tỉ lệ khối lượng Si-MCM-48 : KBr = 1 : 200 với áp lực 7kg/cm² bề dày 0,8-1mm. Phép đo được thực hiện trong khoảng số sóng 400-2000 cm⁻¹, ở nhiệt độ phòng.

- Phương pháp hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt N₂ dùng để xác định diện tích bề mặt và phân bố mao quản của mẫu, các số liệu được tính toán tự động trên máy Quantachrome (phần mềm Quantachrome TPRWin v1.0) đặt tại Viện Hoá học Tp. Hồ Chí Minh. Điều kiện làm việc như sau: xử lý bề mặt các mẫu MCM-48 bằng dòng hỗn hợp hai

khí N_2 (10% thể tích) và He (90% thể tích) trong 2 giờ ở $300^\circ C$. Dùng N_2 lỏng cho hấp phụ lên mẫu MCM-48 ở $-198^\circ C$ và giải hấp ở nhiệt độ thường, chuẩn lại lượng N_2 giải hấp.

- Phương pháp kính hiển vi điện tử SEM được đo tại Viện Khoa học Vật liệu Hà Nội.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả nhiễu xạ Rơnghen

Phổ nhiễu xạ Rơnghen (XRD) của các mẫu M1, M2, M3, M4 được trình bày và so sánh đối chiếu với mẫu chuẩn ở hình 2. Từ hình 2 ta có thể thấy rằng phổ XRD của tất cả các mẫu đều có pic nhiễu xạ có cường độ lớn nhất ở góc $2\theta = 2,4^\circ$ là pic đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình, pic có cường độ lớn (4000-6000) và hẹp chứng tỏ vật liệu có độ trật tự cao. Cả 3 mẫu M1, M2, M3 đều có pic có cường độ nhỏ ở góc $2\theta = 2,8^\circ$ đặc trưng cho cấu trúc lập phương của vật liệu MCM-48. Từ hình 2 có thể thấy rằng, khi đem so sánh thì thấy các mẫu M1, M2, M3 có các pic tương tự như phổ MCM-48 chuẩn, điều đó chứng tỏ vật liệu tổng hợp được có cấu trúc mao quản trung bình và cấu trúc lập phương đặc trưng của vật liệu MCM-48.

Kết quả phổ hồng ngoại

Phổ hấp thụ hồng ngoại của các mẫu được thể hiện trên hình 3, trên phổ IR của các mẫu đều xuất hiện pic hấp thụ hồng ngoại dao động xung quanh vị trí 960cm^{-1} đặc trưng cho nhóm liên kết

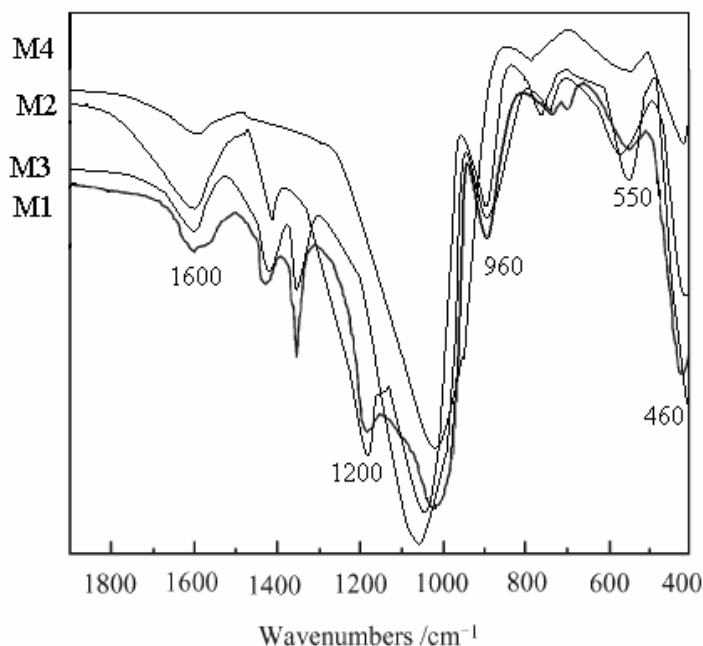
Si-OH (silanol), quan trọng hơn tất cả các mẫu đều xuất hiện pic hấp thụ hồng ngoại dao động xung quanh vị trí 550cm^{-1} đặc trưng cho các dao động vòng kép 6 cạnh (D6R), chứng tỏ các phân tử này có chứa các liên kết tứ diện SiO_4^- khi kết hợp với chất hoạt động bề mặt CTAB sẽ hình thành nên tương tác tĩnh điện S⁺I⁻ để hình thành nên cấu trúc cubic đặc trưng của vật liệu MCM-48, kết quả này phù hợp với kết quả tham khảo trong tài liệu.

Kết quả hấp phụ N_2

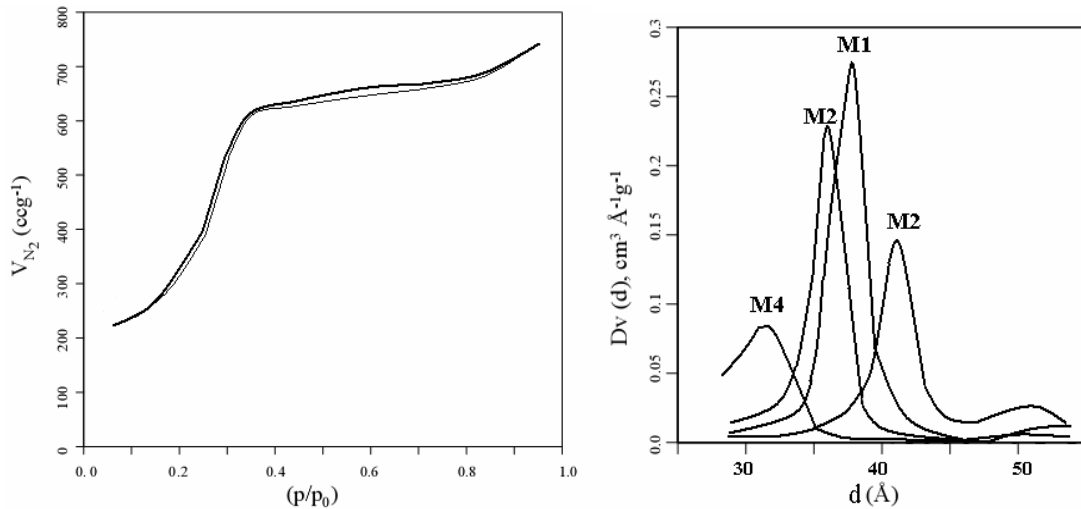
Chúng tôi đã sử dụng phương pháp hấp phụ vật lý (BET) để đánh giá vật liệu tổng hợp được (Loại vật liệu, diện tích bề mặt riêng và đường kính mao quản). Minh họa hình 4 đường cong hấp phụ- khử hấp phụ Nitơ và đường phân bố đường kính mao quản theo phương trình BJH của các mẫu MCM-48. Đường đẳng nhiệt hấp phụ- giải hấp phụ của các mẫu MCM-48 đều có dạng mao quản trung bình (theo quy định của IUPAC). Dạng này đặc trưng cho các vật liệu MQTB. Các đặc trưng về bề mặt riêng, đường kính mao quản của vật liệu được đưa ra ở bảng 2. Mẫu MCM-48 được tổng hợp có bề mặt riêng lớn đến $927,5\text{ m}^2/\text{g}$.

Kết quả SEM

Hình dạng và kích thước của các hạt vật liệu MCM-48 cũng đã được nhận biết qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM, hình 5). Từ ảnh SEM cho thấy rằng quá trình tổng hợp đã tạo ra các hạt vật liệu MCM-48 dạng cấu trúc lập phương khá đồng đều với kích thước khoảng $1-2\ \mu\text{m}$.



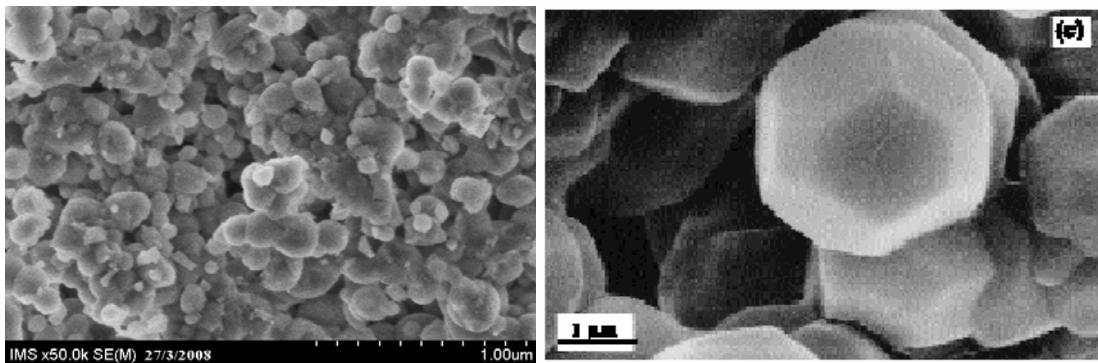
Hình 3. Phổ hồng ngoại của các mẫu MCM-48



Hình 4. Đường cong hấp phụ và khử hấp phụ của N₂, và đường phân bố đường kính mao quản tính theo phương trình BJH của các mẫu MCM-48

Bảng 2. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng và đường kính lỗ xốp

STT	Mẫu	Bề mặt riêng BET, m ² /g	Đường kính lỗ xốp (Å ⁰)
1	M1	891.2	38 Å ⁰
2	M2	927.5	42 Å ⁰
3	M3	836.9	37 Å ⁰
4	M4	764.2	32 Å ⁰



Hình 5. Ảnh SEM của mẫu MCM-48

KẾT LUẬN

Từ các kết quả trên chúng tôi có thể đưa ra các kết luận sau:

- Vật liệu mao quản trung bình MCM-48 đã được tổng hợp thành công bằng cách sử dụng CTAB (cetyltrimethyl ammonium bromide) và (EO)₂:C₁₂H₂₅(C₂H₄O)₂ làm chất hoạt động bề mặt, đồng thời sử dụng nguồn thủy tinh lỏng trong nước làm nguồn silic ban đầu thay thế nguồn TEOS, kết quả mang lại đã mở ra hướng nghiên cứu khả quan đối với việc sản xuất thương mại hóa vật liệu MCM-48.

- Các mẫu vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp hóa lý hiện đại XRD, IR, BET, SEM. Kết quả cho thấy cấu trúc dạng cubic đã được hình thành với kích thước mao quản dao động từ 37-42 Å⁰, với diện tích bề mặt riêng lên đến 927,5 m²/g.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi xin thành kính cảm ơn PGS.TS Nguyễn Đình Thành đã tận tình hướng dẫn thực hiện đề tài này

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Mahuya Bandyopadhyay, 2004. *Synthesis of mesoporous MCM-48 with nanodispersed metal and metal oxide particles inside the pore system*. Bochum, October 2004.
- Souza M.J.B., Silva A. O.S., Aquino J.M. F.B., Fernandes Jr.V. J. and Araujo A.S., 2005. *Thermal analysis applied to template removal from siliceous MCM-48 nanoporous material*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.79 (493-497).
- Li Qiang, Dou Tao, Zhang Ying, Li Yuping, Wang Shan, Sun Famin, 2007. *Synthesis, characterization and catalytic properties of mesoporous MCM-48 containing zeolite secondary building units*, Front. Chem. Eng. China, 1(1): 1–5.
- Ji Man Kim, Seong Kyun Kim and Ryong Ryoo, 1998. *Synthesis of MCM-48 single crystals*, Materials Chemistry Laboratory, Taeduk Science Town, Taejeon, Korea.
- Benjelloun M., Van Der Voort P., Cool P., Collart O. and Vansant E.F., 2001. *Reproducible synthesis of high quality MCM-48 by extraction and recuperation of the gemini surfactant*. Chem. Phys., 2001, vol 3, 127–131.
- Glanville Y.J., Pearce J.V., Sokol P.E., Newalker B., Komarneni S, 2003. *Study of H₂ confined in the highly ordered pores of MCM-48*, Chemical Physics 292 (289–293).
- Huo Q., Margolese D.I., Stucky G.D., 1996. *Chem. Mater.* 8,1147. (19)
- Eimer G.A., Pierella L.B., Anunziata O.A., 2001. *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century, Studies in Surface Science and Catalysis*. Galarneau, A., Di Renzo, F., Fajula, F., Vedrine, J., Eds.; Elsevier: Amsterdam, Vol. 135, p 199.
- Breck D.W., 1974. *Zeolite Molecular Siever: Structure, Chemistry and Use*. Wiley and Sons, London.
- Ciesla U., Schuh F., 1999. *Microporous Mesoporous Mater.* 27, 131.
- Bộ môn Hóa Lý, 2007. *Thí nghiệm xúc tác dị thể*, Đại học Bách khoa TP.HCM, 2007
- Ash C. Siriluk and Yuttapong S. *Structure of Mesoporous MCM-41 Prepared from Rice Husk*, Division of Environmental Technology, School of Energy and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand.
- Nguyễn Hữu Sơn, 2005. *Nghiên cứu tổng hợp xúc tác Al-MCM-41 cho phản ứng cracking các phân đoạn hydrocacbon nặng*. Luận văn thạc sĩ, Đại học Bách khoa Tp. HCM.
- La Vũ Thùy Linh, 2005. *Nghiên cứu điều kiện tổng hợp, tính chất và ứng dụng của vật liệu mesoporous carbon*. Luận văn thạc sĩ, Đại học Bách khoa Tp. HCM.
- Trong On D., Desplantier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S., 2001. *Perspectives in catalytic application of mesostructured material*, Applied Catalyst A: General 222 (299-357).
- Landau M.V., Vradam L., 2001. *Ultra sonically Controlled Deposition-Precipitation: Co-Mo HDS Catalysts Deposited on Wide-Pore MCM Material*, J. Catl., 201, pp.22-36.
- Tanev P., Pinnavaia T.J., 1995. *Access in Nanoporous Materials*. Pinnavaia, T. J., Thorpe, M. F., Eds.; Plenum Press: New York, p. 55.