

MỘT SỐ ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH MSU-S TRÊN CƠ SỞ MÀM ZEOLIT TỔNG HỢP TỪ CAO LẠNH VIỆT NAM, ĐỊNH HƯỚNG CHO QUÁ TRÌNH NHIỆT PHÂN BIOMASS

NGUYỄN THỊ LINH, PHẠM TRUNG KIÊN, Trường Đại học Mỏ - Địa chất

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, vật liệu aluminosilicat trên cơ sở mầm zeolit BEA và MFI (MSU-S_{BEA}, MSU-S_{MFI}) đi từ nguồn nguyên liệu cao lanh Việt Nam được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu MSU-S_{BEA}, MSU-S_{MFI} có tỉ lệ Si/Al cao, có cấu trúc mao quản trung bình dạng lục lăng trật tự với tường thành đồng nhất, diện tích bề mặt 815m²/g và 945m²/g, kích thước mao quản 3nm và chứa các tâm axit ở các mức độ mạnh, trung bình và yếu. Quá trình nhiệt phân biomass thử hoạt tính xúc tác được thực hiện trên thiết bị phản ứng lớp xúc tác cố định, tại nhiệt độ 500°C.

1. Mở đầu

Vật liệu aluminosilicat mao quản trung bình (MQTB) hình thành từ các mầm zeolit đã được Pinnavaia và cộng sự tổng hợp thành công lần đầu tiên vào năm 2000 [4]. Các vật liệu này có thành mao quản chứa cấu trúc zeolit do đó làm tăng tính bền nhiệt và bền thủy nhiệt. Từ đó, hàng loạt các nghiên cứu tổng hợp loại vật liệu này từ các tiền chất zeolit có tỷ lệ Si/Al cao như zeolit Y (FAU), beta (BEA), ZSM-5 (MFI) đã được công bố [3,7]. Các kết quả nghiên cứu cho thấy các vật liệu thu được có cấu trúc mao quản đồng đều với diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản lớn, có độ bền nhiệt và bền thủy nhiệt cao.

Tuy nhiên, các nghiên cứu trên đều đi từ nguồn hóa chất tinh khiết. Vì vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng nguồn khoáng sét tự nhiên (cao lanh) làm nguyên liệu ban đầu cho quá trình tổng hợp vật liệu aluminosilicat mao quản trung bình có chứa mầm zeolit BEA và MFI (MSU-S_{BEA} và MSU-S_{MFI}). Vật liệu MSU-S_{BEA}, MSU-S_{MFI} có tính bền nhiệt và thủy nhiệt, có tính axit, có diện tích bề mặt riêng lớn [9] nhằm định hướng cho quá trình nhiệt phân biomass.

2. Thực nghiệm

2.1. Quy trình tổng hợp

Gồm hai bước:

Bước 1: Tạo mầm zeolit từ cao lanh với tỷ lệ mol 4,2Na₂O. Al₂O₃.30SiO₂.830H₂O:

Cao lanh nguyên khai sau khi đã được lọc, rửa để loại bỏ cát, sỏi, các khoáng canxit, pyrit, feldpat và các chất hữu cơ... sấy khô được phối trộn với thủy tinh lỏng để đạt tỷ lệ mol trong gel thích hợp.

Với mục đích tổng hợp vật liệu MQTB trên cơ sở mầm zeolit BEA, chất định hướng cấu trúc tetrapropylamonibromua (TPABr) và tetraethylamonihydroxit (TEAOH) được bổ sung vào gel ban đầu với tỷ lệ so với Al₂O₃ là 1,9.

Quá trình được khuấy trộn liên tục trong 96 giờ ở nhiệt độ phòng để già hoá gel, hình thành mầm zeolit.

Bước 2: Tạo cấu trúc MQTB từ mầm zeolit dưới sự có mặt của chất hoạt động bề mặt (HĐBM) CTAB:

Các gel sau khi già hoá được bổ sung chất HĐBM CTAB với vai trò chất định hướng cấu trúc MQTB theo tỷ lệ mol CTAB/Si là 0,25 và được điều chỉnh pH=9 sau đó thủy nhiệt ở 95°C trong 96 giờ. Hỗn hợp sau thủy nhiệt được lọc, rửa, sấy nung trong dòng không khí ở 540°C trong 6 giờ.

2.2. Các phương pháp đặc trưng cấu trúc vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy Siemens D 5005 - Brucker (Đức) sử dụng ống tia X bằng Cu với bước sóng $K_{\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$, điện áp 40KV, cường độ dòng điện 40mA, nhiệt độ 25°C, tốc độ góc quét 0,025°/s, góc quét $2\theta = 0,5^{\circ} \div 10^{\circ}$.

Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp BET trên máy Micrometric Gemini 2390. Phân bố kích thước mao quản được tính toán theo nhánh nhả hấp phụ trên đồ thị hình 2 bằng phương pháp BJH.

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

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

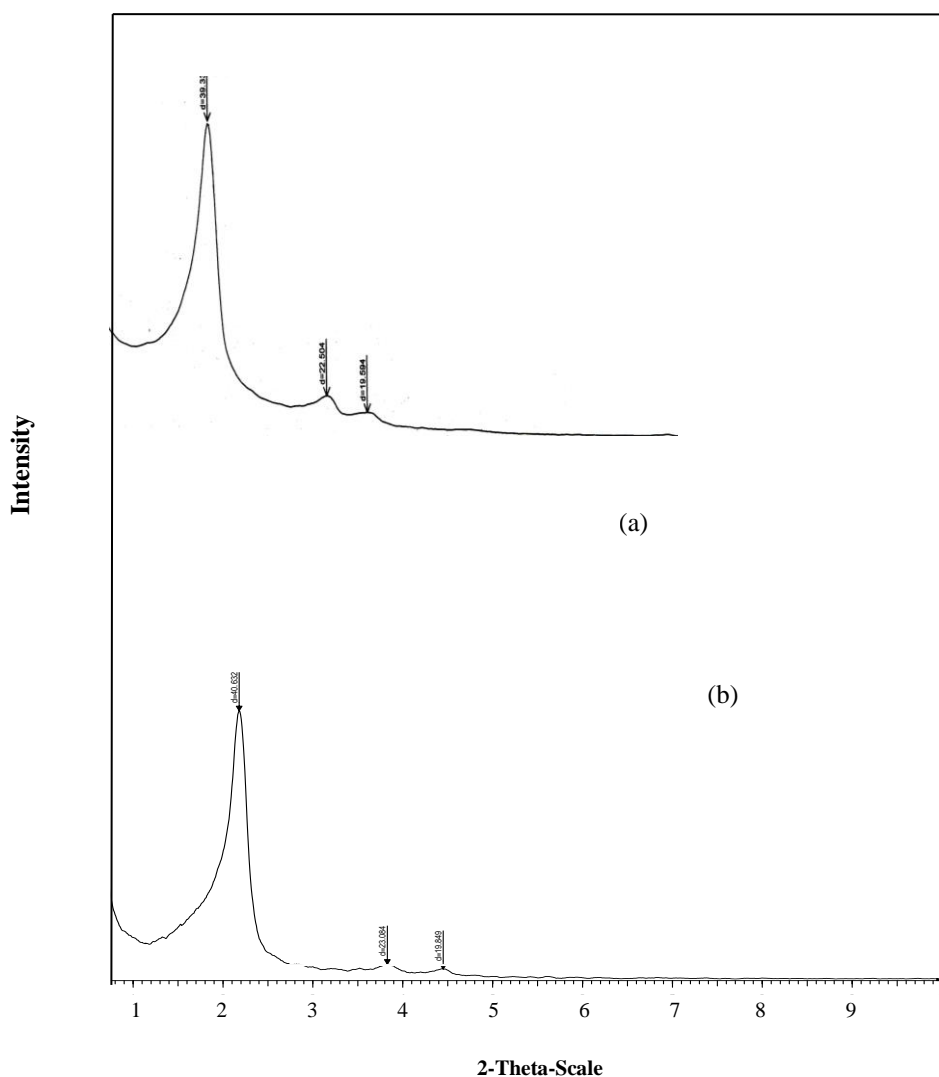
10°C/phút, từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ cuối 1200°C.

3. Kết quả và giải luận

3.1. Giải đồ nhiễu xạ tia X

Trên hình 1, phổ SAXS của mẫu MSU-S_{BEA} và MSU-S_{MFI} cho các pic đặc trưng của vật liệu MQTB dạng lục lăng trật tự ở các góc $2\theta = 2,1^\circ, 3,9^\circ, 4,5^\circ$ tương ứng với các mặt phản xạ $d_{(100)}, d_{(110)}, d_{(200)}$. Các pic đặc trưng có cường độ lớn và sắc nét chứng tỏ cấu trúc lục lăng của vật liệu tổng hợp được có độ trật tự cao.

Như vậy, từ kết quả XRD cho thấy khả năng chuyển hoá cao lạnh thành vật liệu MQTB trong môi trường kiềm đã diễn ra thành công.



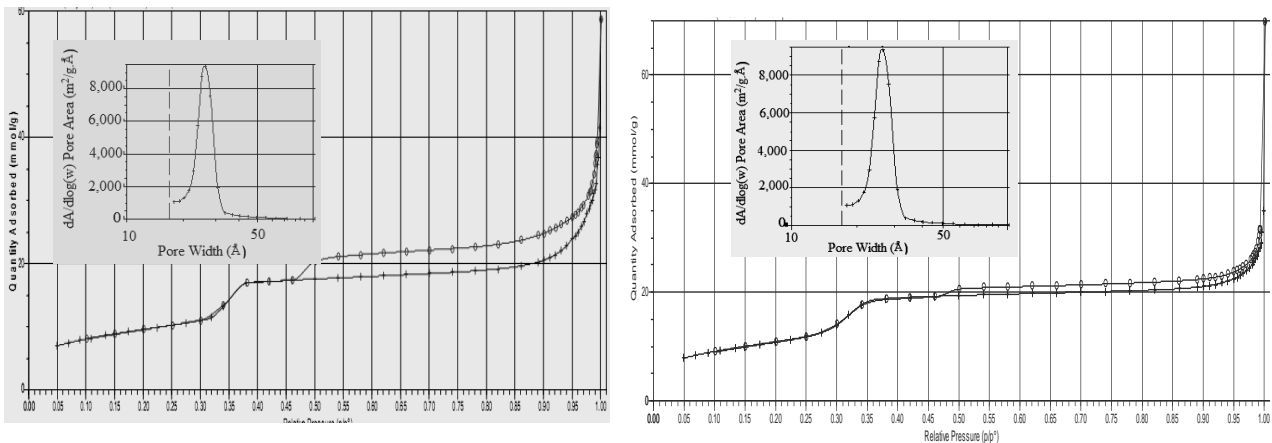
Hình 1. Giải đồ SAXS của mẫu MSU-S_{BEA} (a) và MSU-S_{MFI} (b)

3.2. *Đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂*

Đường đẳng nhiệt hấp phụ- khử hấp phụ N₂ của cả hai mẫu MSU-S_{BEA} và MSU-S_{MFI} đều thuộc loại IV đặc trưng cho vật liệu MQTB. Điểm tăng dung lượng hấp phụ xảy ra ở giá trị P/P₀ = 0,3 ÷ 0,4. Theo các nghiên cứu về vật liệu lưỡng mao quản zeolit/MQTB [6] thì điểm tăng dung lượng hấp phụ xảy ra ở giá trị P/P₀ = 0,3 ÷ 0,4 đã xác nhận có sự tham gia của các tinh thể zeolit trong quá trình hấp phụ đơn lớp cùng với sự hấp phụ đơn lớp trên bề mặt MQTB trước khi xảy ra hấp phụ đa lớp đã gây ra hiện tượng tăng dung lượng hấp phụ một

cách đột biến [1,2], thể hiện trên đường đẳng nhiệt hấp phụ. Tuy nhiên, với mẫu vật liệu MSU-S_{BEA} và MSU-S_{MFI} trong thực nghiệm này lại cho thấy điểm tăng dung lượng hấp phụ đơn lớp này không lớn và nhanh chóng đạt đến trạng thái bão hòa rồi chuyển sang quá trình hấp phụ đa lớp trong các MQTB.

Vì vậy, từ những nhận định trên cho thấy không có sự tồn tại của tinh thể zeolit BEA trên tường thành MQTB mà chỉ tồn tại các cấu trúc vòng kép 5 cạnh của mầm zeolit tham gia xây dựng tường thành MQTB của vật liệu MSU-S tổng hợp được.

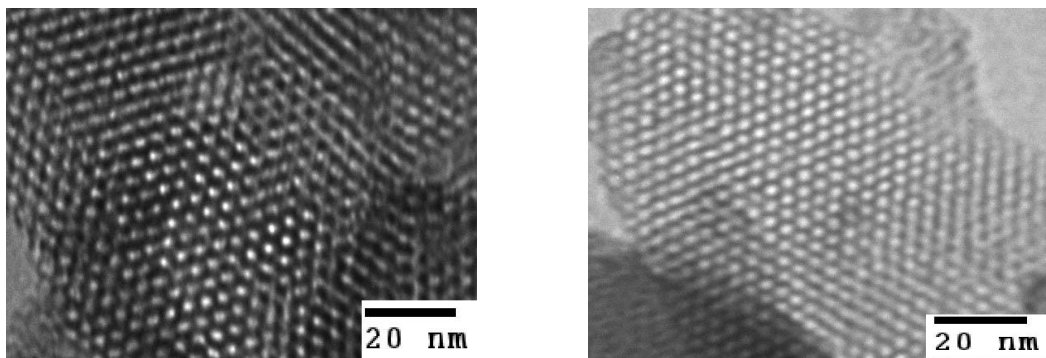


Hình 2. *Đẳng nhiệt hấp phụ- khử hấp phụ N₂ MSU-S_{BEA} (trái) và MSU-S_{MFI} (phải)*

Đường phân bố kích thước mao quản của mẫu MSU-S_{BEA} và MSU-S_{MFI} tập trung ở khoảng 3,0nm, chiều dày thành mao quản tương ứng là 3,8Å và 4,6Å (được tính toán từ d₍₁₀₀₎ và d_{pore}). Diện tích bề mặt riêng theo BET và thể tích mao quản tương ứng bằng 815m²/g (mẫu MSU-S_{BEA}) và 945m²/g (mẫu MSU-S_{MFI}).

3.3. *Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)*

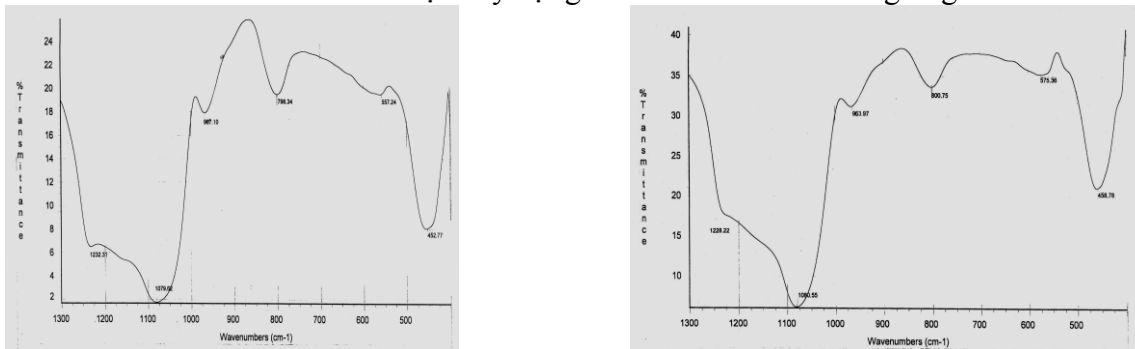
Hình 3 là kết quả chụp hình thái cấu trúc của các vật liệu MQTB tổng hợp được bằng phương pháp TEM. Ảnh TEM của cả hai mẫu MSU-S_{BEA} và MSU-S_{MFI} cho thấy cấu trúc mao quản dạng lục lăng khá đồng đều, phù hợp với các kết quả SAXS và đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N₂.



Hình 3. *Ảnh TEM của mẫu MSU-S_{BEA} (trái) và MSU-S_{MFI} (phải)*

3.4. Phổ hấp thụ hồng ngoại (IR)

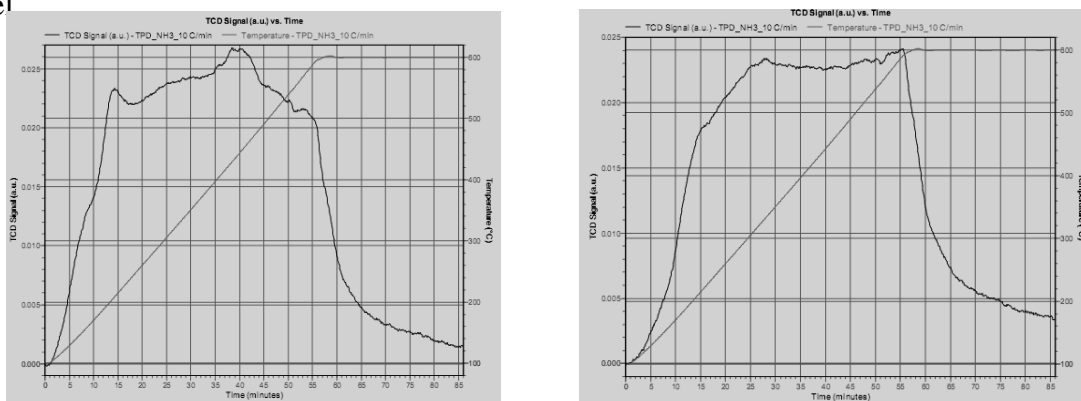
Trên phổ IR (hình 4) của cả hai mẫu đều xuất hiện vùng hấp thụ hồng ngoại bước sóng 1228cm^{-1} và 1232cm^{-1} đặc trưng cho vật liệu aluminosilicat có tỷ lệ Si/Al cao [8]. Ngoài ra, còn thấy xuất hiện vùng hấp thụ hồng ngoại ở 557cm^{-1} và 575cm^{-1} là các bước sóng đặc trưng cho các dao động của vòng kép 5 cạnh (D5R) kiểu cấu trúc mạng zeolit BEA và MFI. Như vậy, tường thành vật liệu MSU-S_{BEA} và MSU-S_{MFI} đã được xây dựng từ các mầm zeolit tương ứng.



Hình 4. Phổ IR: MSU-S_{BEA} (trái) và MSU-S_{MFI} (phải)

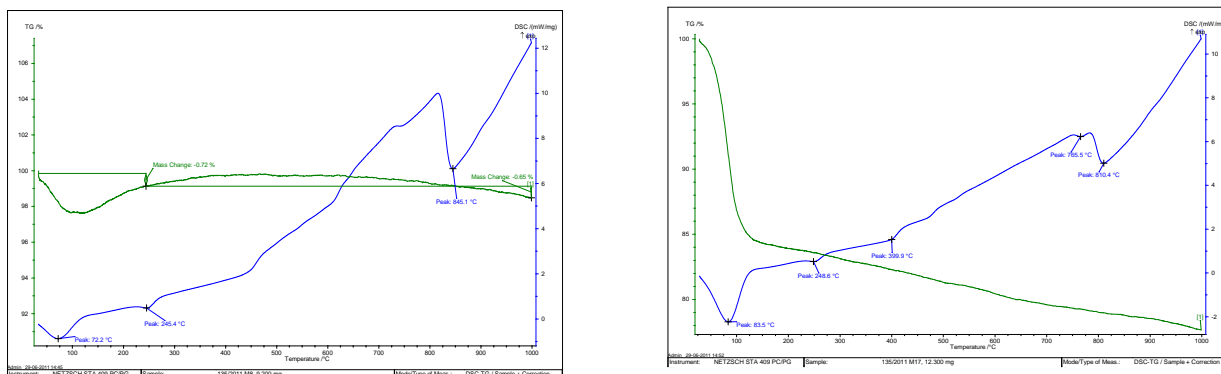
3.5. Phương pháp TPD-NH₃

Giản đồ khử hấp phụ NH₃ theo chương trình nhiệt độ TPD của vật liệu MSU-S_{BEA} và MSU-S_{MFI} (hình 5) xuất hiện các pic trong các khoảng nhiệt độ khử hấp phụ ở 168°C, 237°C, 450°C, 587°C, chứng tỏ các vật liệu tổng hợp được có chứa các tâm axit yếu (168°C), trung bình (237°C) và các tâm axit mạnh (450°C và 587°C) [10]. Tính axit của các vật liệu tổng hợp được cho thấy đây là vật liệu xúc tác thích hợp cho phản ứng nhiệt phân biomass định hướng cho quá trình tạo biodiesel!



Hình 5. Giản đồ TPD-NH₃ của mẫu MSU-S_{BEA} (trái) và MSU-S_{MFI} (phải)

3.6. Phương pháp TG-DSC



Hình 6. Giản đồ TG-DSC của vật liệu MSU-S_{BEA} và MSU-S_{MFI}

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Trên đường cong DSC xuất hiện hai hiệu ứng thu nhiệt ở nhiệt độ 72,2°C và 245,4°C tương ứng với sự mất khối lượng rất nhỏ (0,72%) là do xảy ra sự mất nước hấp phụ trên bề mặt và trong mao quản của vật liệu. Tuy nhiên, trong vùng nhiệt độ 450 - 600°C cũng thấy xuất hiện các hiệu ứng thu nhiệt rất nhỏ tương ứng với sự mất khối lượng không đáng kể. Cả hai vật liệu MSU-S_{BEA} và MSU-S_{MFI} đều có khả năng bền nhiệt đến 810°C. Kết quả này cho thấy sự phù hợp để sử dụng các vật liệu trên làm chất xúc tác cho quá trình nhiệt phân biomass ở điều kiện nhiệt độ 500 - 550°C định hướng tạo biodiesel.

4. Kết luận

Vật liệu MQTB họ MSU-S có tỷ lệ Si/Al cao đã được tổng hợp từ cao lanh Việt Nam bằng phương pháp thủy nhiệt, dưới tác dụng của chất tạo cấu trúc CTAB.

Vật liệu tổng hợp được đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp hoá lý hiện đại cho thấy vật liệu có cấu trúc MQTB dạng lục lăng trật tự với kích thước mao quản tập trung ở 3nm, diện tích bề mặt riêng theo BET 815m²/g và 945m²/g, thể tích mao quản 1,2 cm³/g. Các đặc trưng về tính axit, độ bền nhiệt cũng phù hợp để ứng dụng làm chất xúc tác cho phản ứng nhiệt phân biomass, định hướng cho quá trình tạo biodiesel.

Các kết quả trên đã cho thấy việc chuyển hóa cao lanh thành vật liệu MQTB có tỷ số Si/Al cao với quy trình thực nghiệm đã thành công. Điều này cho thấy khả năng ứng dụng thực tiễn của cao lanh Việt Nam trong tổng hợp các vật liệu aluminosilicat MQTB.

- [1]. L. Liu, X. Bao, W. Wei, G. Shi, 2003. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 66, tr 117-125.
- [2]. Kostas S. Triantafyllidis, Eleni F. Iliopoulou, Eleni V. Antonakou, Angelos A Lappas, Hui Wang, Thomas J. Pinnavaia, 2007. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 99, pp 132-139.
- [3]. Lukas Frunz, Roel Prins and Gerhard D, Pringrubir, 2006. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88(1-3), pp 152 – 162.
- [4]. Y. Liu and T. J. Pinnavaia *Angew. Chem Int. Ed.*, 40(7), pp 1255 – 1258.
- [5]. Jiqing Wang, Ningya, Anmin Zheng, Jun Yang, Dong Wu, Yuhuan Sun, Chaohui Ye, Feng Deng, 2006. *Micropor. Mesopor. Mater.* 89, pp 277-282.
- [6]. C. J. Van Oers, W.J.J. Stevens, E. Bruijin, M. Mertens, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, V. Meynen, P. Cool, 2009. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 120, pp 29-34.
- [7]. Haiyan Xu, Jingqi Guan, Shujie Wu, Qiubin Kan, 2009. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 329, pp 346-350 .
- [8]. Jie Wang, Weiming Hua, Yinghong Yue, Zi Gao, 2010. *Bioresource Technology*, 101, pp 7224-7230 .
- [9]. K.S. Triantafyllidis, A.A. Lappas, I.A. Vasalos, Y. Liu, H. Wang, T.J. Pinnavaia, 2006. *Catalysis Today*, 112, 33-3.
- [10]. Marco A. U. Martines, Erica Yeong, Andre Larbot, Eric Prouzet, 2004. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 74, 213-22.

SUMMARY

Characterization of MSU-S mesoporous materials based on zeolite seeds from kaolin of Vietnam as catalysis for biomass pyrolysis

Nguyen Thi Linh, Pham Trung Kien, *University of Mining and Geology*

Aluminosilicate mesostructures based on zeolite BEA and MFI seeds (MSU-S_{BEA} and MSU-S_{MFI}) exhibited high hydrothermal stability after severe steaming pretreatment. The mesoporous materials with ordered hexagonal pore structure, pore size about 3nm, BET surface area of 815m²/g and 945m²/g, porous volume of 1.2cm³/g had better characters including hydrothermal stability, strong acidity. The mesoporous materials with high Si/Al ratios were prepared and characterized by XRD, N₂ adsorption, TEM, NH₃-TPD, TG-DSC methods. The characters of the MSU-S materials suitable to use as catalysts for biomass pyrolysis at 500°C.