

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU Ti-SBA-15 TỪ THỦY TINH LÔNG VIỆT NAM VÀ TÍNH CHẤT XÚC TÁC TRONG PHẢN ỨNG OXI HÓA α -PINEN

Đến Tòa soạn 6-11-2006

NGUYỄN ĐÌNH TUYẾN, LÊ THỊ HOÀI NAM

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

SUMMARY

A new method to prepare mesoporous material Ti-SBA-15, which was expected to be a commercial synthesis was presented. The obtained Ti-SBA-15 with hexagonal structure were successfully prepared by using sodium silicate and nontoxic precursors, which are low cost and available in Vietnam. These materials were characterized by different techniques such as XRD, IR, BET, SEM, HRTEM, UV-VIS. It shown that Ti-SBA-15 have very uniform pore size (3.5- 9.5 nm). These catalysts were tested in the oxidation reaction α -pinene with hydrogen peroxide as oxidation agent. The results shown that Ti-SBA-15 had activity and stability higher than Ti-MCM-41 under lower reaction temperature than other oxide catalysts. This commercial preparation method is a great potential background to scale-up and apply mesoporous material Ti-SBA-15 in fine chemistry and pharmaceutical chemistry.

I - MỞ ĐẦU

Vật liệu silica chứa titan (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15...) đã được biết như một loại xúc tác rất tốt cho các phản ứng oxi hóa các anken với tác nhân H_2O_2 trong pha lỏng ở điều kiện mềm [1, 2, 5]. Vấn đề đánh giá hoạt tính của Ti-SBA-15 trong phản ứng oxi hóa α -pinen, một hợp chất có trong dầu thông Việt Nam nhằm điều chế các sản phẩm α -pinen oxit và các hợp chất chứa oxi khác phục vụ cho ngành dược phẩm, ngành polyme rất có ý nghĩa trong khoa học và thực tiễn Việt Nam. Tuy nhiên, việc tổng hợp SBA-15 nói chung và Ti-SBA-15 nói riêng từ nguồn silic ankoxit như TEOS, TMOS... làm giá thành của vật liệu tăng cao. Vì vậy vấn đề tìm ra một quy trình tổng hợp Ti-SBA-15 từ sodium silicat nhằm làm giảm giá thành vật liệu là rất cần thiết.

Trong công trình này chúng tôi trình bày một

phương pháp tổng hợp vật liệu mao quản trung bình SBA-15 chứa Ti đi từ nguồn thủy tinh lỏng Việt Nam. Đây là một phương pháp tổng hợp vật liệu Ti-SBA-15 theo định hướng công nghệ và thương mại hóa sản phẩm, lần đầu tiên thực hiện tại Việt Nam. Vật liệu xúc tác Ti-SBA-15 đã được đánh giá hoạt tính và kiểm tra độ bền thủy nhiệt thông qua phản ứng oxi hóa α -pinen (từ dầu thông Việt Nam) cho kết quả rất khả quan làm cơ sở khoa học trong nghiên cứu chuyển qui mô và ứng dụng công nghiệp.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp vật liệu

Hóa chất sử dụng: thủy tinh lỏng Việt Nam, dung dịch H_2SO_4 98%, chất hoạt động bề mặt P123 (Pluronic) $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, tetra-n-butyl octhotitanat (TBOT) $C_{16}H_{36}O_4Ti$, isopropanol, nước cất.

Qui trình tổng hợp: Chất hoạt động bề mặt được hoà tan với nước cất và khuấy ở 40°C đến khi tan hoàn toàn tạo dung dịch trong suốt. Thuỷ tinh lỏng và TBOT được đưa vào hỗn hợp trên ở nhiệt độ phòng và khuấy thêm ít nhất 2 h nữa. Thêm axit H₂SO₄ và khuấy mạnh. Kết tủa trắng tạo thành tiếp tục được khuấy ở nhiệt độ phòng trong khoảng 12 h và được làm già ở 80°C trong vòng 24 h. Sau đó hỗn hợp được lọc lấy pha rắn, rửa bằng nước cất, sấy khô ở 80°C, nung ở 550°C trong 6 giờ. Các mẫu vật liệu Ti-SBA-15 được tổng hợp với sự thay đổi tỉ lệ Si/Ti được đưa ra ở bảng 1. Các mẫu Ti-MCM-41, Ti-HMS (để so sánh) được tổng hợp theo phương pháp ở tài liệu [2].

2. Đặc trưng vật liệu

Các mẫu vật liệu K₁, K₂, K₃ được đặc trưng

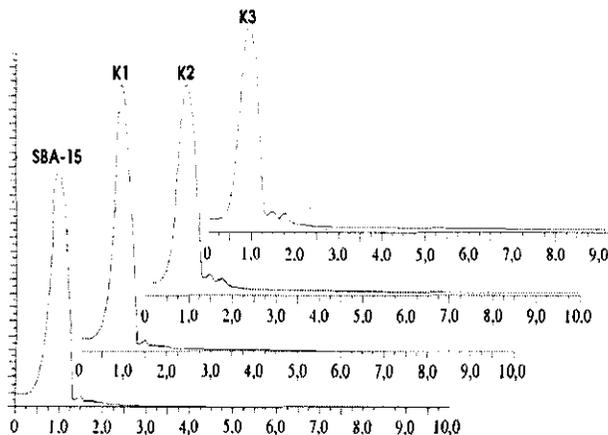
Bảng 1: Các mẫu vật liệu Ti-SBA-15 tổng hợp từ thuỷ tinh lỏng Việt Nam

Ký hiệu mẫu	Tỉ lệ Si/HĐBM	Tỉ lệ Si/Ti	Nhiệt độ kết tinh, h	Thời gian kết tinh, °C
K ₁	10	80	24	80
K ₂	10	60	24	80
K ₃	10	30	24	80

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Kết quả nhiễu xạ Ronghen (XRD)

Từ hình 1 nhận thấy, phổ XRD của các mẫu K₁, K₂, K₃ đều có cường độ nhiễu xạ cao và hẹp ở góc 2θ < 2°, đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình. Phổ XRD của các mẫu K₁, K₂, K₃ cũng tương tự như phổ của mẫu SBA-15 chuẩn, điều đó chứng tỏ vật liệu tổng hợp có cấu trúc mao quản trung bình và có độ trật tự rất cao.

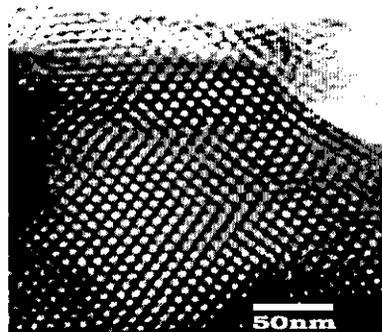
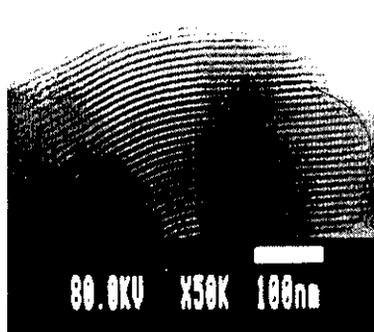
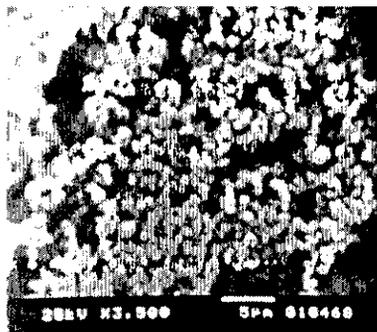


Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu

bằng các phương pháp: phổ nhiễu xạ Ronghen (XRD), phổ hấp thụ hồng ngoại (FTIR), phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ Nitơ (BET), hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM), hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hấp thụ electron (UV-VIS), phổ tán xạ Raman. Kết quả được trình bày trên các hình 1, 2, 3, 4 và 5 và bảng 2.

Phản ứng oxi hóa α-pinen với xúc tác tổng hợp được thực hiện ở 55°C, theo tỉ lệ mol của α-pinen : dung môi cloroform : H₂O₂ tương ứng là 1 : 3,6 : 1,2. Sản phẩm phản ứng được phân tích trên máy GC-MS (HP5890 Series II, cột HP5989B MS) tại Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, kết quả trình bày ở bảng 3.

2. Kết quả hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM)



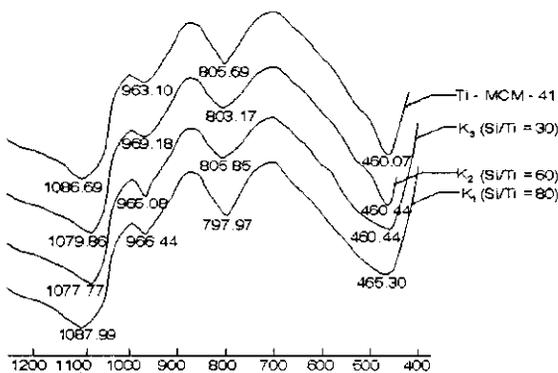
Hình 2: Ảnh SEM của mẫu Ti-SBA-15

Hình 3: Ảnh HRTEM của mẫu Ti-SBA-15

Kết quả SEM và HRTEM được đưa ra trên hình 2 và 3. Từ ảnh SEM có thể thấy rằng vật liệu tổng hợp được gồm các hạt nhỏ khá đều đặn, kích thước từ 0,5 - 1 μm . Ảnh HRTEM của mẫu tổng hợp cho ta thấy hình ảnh rõ nét về cấu trúc hexagonal với thành tường rất dày (8 nm) của vật liệu.

3. Kết quả phổ hấp thụ hồng ngoại (FTIR)

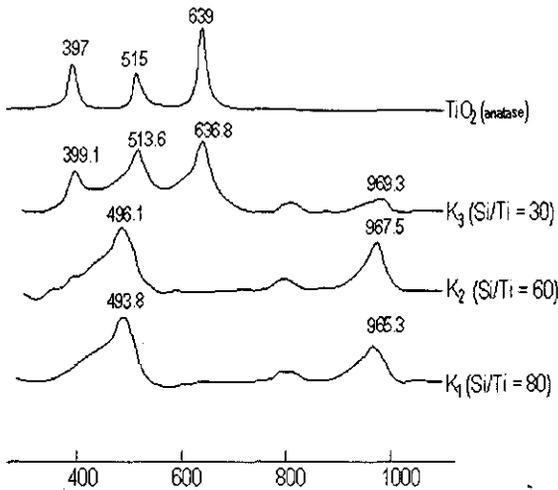
Từ hình 4 nhận thấy, phổ IR của các mẫu Ti-SBA-15 tổng hợp được có xuất hiện cụm pic 960 cm^{-1} với cường độ lớn đặc trưng cho dao động bất đối xứng của liên kết Si-O-Ti, là tín hiệu rất điển hình cho sự tồn tại của các ion titan trong mạng lưới. Các pic ở vùng 800 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của cầu liên kết Si-O-Si [2, 6]. Như vậy có thể nhận định rằng Ti đã tồn tại trong mạng lưới của các mẫu vật liệu Ti-SBA-15 tổng hợp được (K_1 , K_2 , K_3). Một số tác giả [2, 7] cho rằng nhóm pic tại 970 cm^{-1} liên quan tới dao động hóa trị của nhóm silanol Si-OH- nhưng nếu có mặt Ti^{4+} lân cận các nhóm Si-OH-Ti hoặc nhóm titanol Ti-OH thì có sự dịch chuyển khoảng 10 cm^{-1} . Như vậy, việc tồn tại nhóm pic 960 cm^{-1} vẫn có liên quan tới Ti^{4+} trong mạng cấu trúc. Nhóm pic này thể hiện rất rõ ở phổ hồng ngoại IR của các mẫu K_1 , K_2 , K_3 và Ti-MCM-41 với cường độ lớn. Để nhận dạng cấu trúc và sự tồn tại của Ti^{4+} trong và ngoài mạng lưới vật liệu chúng tôi đã sử dụng thêm các phương pháp khác như quang phổ tán xạ Raman và UV-VIS để đặc trưng vật liệu [7].



Hình 4: Phổ hấp thụ hồng ngoại của các mẫu

4. Kết quả phổ tán xạ Raman

Như đã biết trên phổ Raman nhóm pic trong vùng 790 - 800 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của cầu liên kết Si-O-Si. Pic 967 cm^{-1} đặc trưng cho dao động bất đối xứng của liên kết Si-O-Ti và các pic 397, 515, 639 cm^{-1} đặc trưng Ti ngoài mạng dạng anatase [2, 3, 6]. Từ hình (5) ta thấy phổ Raman của các mẫu đều xuất hiện nhóm pic trong vùng 790 - 800 cm^{-1} . Đặc biệt trên phổ của các mẫu K_1 và K_2 ta thấy có xuất hiện pic 967 cm^{-1} với cường độ cao nhưng không tồn tại 3 pic 397, 515, 639 cm^{-1} . Như vậy, mẫu K_1 và K_2 có Ti nằm hoàn toàn trong mạng mà không có Ti ngoài mạng. Trên phổ của mẫu K_3 ngoài pic 967 cm^{-1} còn xuất các pic 399,1 cm^{-1} , 513,6 cm^{-1} và 636,8 cm^{-1} . Điều này chứng tỏ mẫu K_3 tổng hợp được vừa có Ti nằm ngoài mạng dạng anatase, vừa có mặt Ti nằm trong khung cấu trúc của vật liệu.

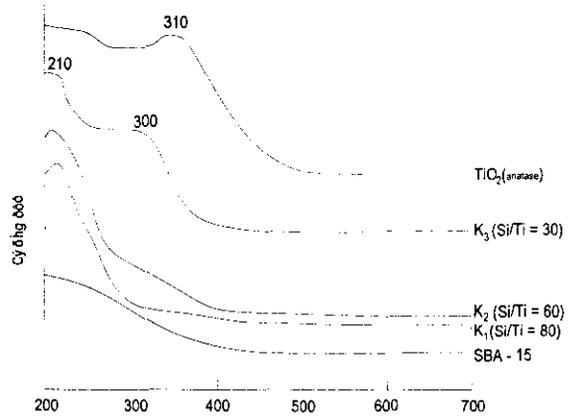


Hình 5: Phổ Raman của các mẫu

5. Kết quả phổ hấp thụ electron (UV-VIS)

Như đã biết trên phổ UV-VIS vùng pic ứng với bước sóng 210 nm đặc trưng cho sự tồn tại của titan trong mạng Ti-SBA-15 và vùng pic ứng với bước sóng 300 nm đặc trưng cho sự tồn tại của titan nằm ngoài mạng lưới (dạng anatase) [3, 4]. Trên hình 6 cho thấy phổ UV-VIS của mẫu SBA-15 chuẩn không xuất hiện pic ứng với bước sóng 210 nm và 300 nm, có nghĩa là không có Ti nằm cả trong và ngoài mạng. Trong khi đó mẫu K₁ và K₂ đều xuất hiện pic ứng với bước sóng 210 nm và không xuất

hiện pic ở bước sóng 300 nm. Như vậy mẫu K₁ và K₂ có Ti nằm hoàn toàn trong mạng SBA-15. Đặc biệt ta thấy ở mẫu K₃ xuất hiện các pic ở cả vùng ứng với bước sóng 210 nm lẫn bước sóng 300 nm, chứng tỏ mẫu K₃ đã tổng hợp có Ti tồn tại cả trong và ngoài mạng lưới silica của vật liệu. Điều đó hoàn toàn phù hợp với kết quả dữ liệu phổ FTIR và Raman ở trên.



Hình 6: Phổ UV-VIS của các mẫu

6. Đánh giá độ bền thủy nhiệt của Ti-SBA-15

Việc đánh giá độ bền thủy nhiệt của 2 mẫu xúc tác Ti-SBA-15 (K₂) và Ti-MCM-41 được tiến hành bằng cách cho mẫu vào nước đun sôi ở 100°C trong vòng 5 h. Kết quả được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2: Kết quả đặc trưng của hai mẫu trước và sau khi xử lý nhiệt

Mẫu	Bề mặt riêng BET, m ² /g	Đường kính, nm	Bề dày tường, nm	Thể tích lỗ xốp, cm ³ /g
Ti-MCM-41 (kxl)	750	2,6	1,4	0,51
Ti-MCM-41 (xltn)	420	5,7	--	0,63
K ₂ (kxl)	675	3,5	7,3	0,85
K ₂ (xltn)	595	3,5	7,3	0,8

Trong đó: kxl là không xử lý thủy nhiệt; xltn là xử lý thủy nhiệt (100°C, 5h).

Bảng 2 cho thấy, sau khi tiến hành xử lý thủy nhiệt, đường kính mao quản, bề dày thành tường của mẫu K₂ hầu như không đổi dưới tác động thủy nhiệt, trong khi đó đường kính mao quản của mẫu Ti-MCM-41 tăng lên và bề dày tường không xác định được. Điều này có thể được giải thích như sau: khi tăng nhiệt độ, thành mao quản của Ti-MCM-41 mỏng dần, đường kính mao quản tăng do tác động thủy nhiệt. Khi

nhiệt độ tiếp tục tăng, bề mặt riêng của của Ti-MCM-41 giảm xuống rất nhanh, thành tường của Ti-MCM-41 không còn vững chắc, không còn duy trì được cấu trúc lục lăng hexagonal. Vậy có thể thấy được rằng Ti-SBA-15 có khả năng bền thủy nhiệt tốt hơn Ti-MCM-41 và do đó sự rửa trôi Ti khỏi mạng cấu trúc sẽ ít hơn làm tăng độ bền hoạt tính, tăng khả năng tái sinh và chu kỳ sử dụng của xúc tác.

7. Phản ứng oxi hóa α -pinen

Kết quả độ chuyển hóa của phản ứng oxi hóa α -pinen trên xúc tác Ti-SBA-15 (K_2) và các xúc tác khác được trình bày trên bảng 3 và 4.

Từ kết quả trên chúng tôi có thể rút ra một số nhận xét sau:

- Xúc tác Ti-SBA-15 có hoạt tính rất cao ở nhiệt độ thấp (55°C), áp suất thường, chỉ trong thời gian 15 phút đã có sự chuyển hóa α -pinen 5,19%. Trong khi đó đối với Ti-MCM-41 và Ti-HMS cần tới 60 phút để đạt tới độ chuyển hóa tương đương.

- Dưới cùng điều kiện phản ứng cho thấy.

Bảng 3: Phản ứng oxi hóa α -pinen trên các xúc tác với tác nhân t-butyl hydropeoxit [1]

Mẫu	Ti-MCM-41			Ti-HMS*		
Thời gian, phút	60	180	300	60	180	300
Độ chuyển hóa α -pinen, %	4,2	7,2	11,0	2,6	5,5	9,2

(* HMS là một dạng vật liệu silica có cấu trúc MQTB được Tanev và Pinnavaia công bố năm 1995 [2]).

Bảng 4: Phản ứng oxi hóa α -pinen trên xúc tác Ti-SBA-15 với tác nhân H_2O_2

Thời gian, phút	Độ chuyển hoá α -pinen, %	Thành phần sản phẩm chuyển hóa, %		
		Verbenol	Verbenon	α -pinenoxit
15	5,19	10,59	2,90	20,62
30	14,29	10,45	3,12	15,51
45	15,58	10,06	3,26	12,74
60	25,97	7,72	1,96	5,75

IV - KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp thành công vật liệu mao quản trung bình Ti-SBA-15 từ nguồn thủy tinh lỏng Việt Nam có chất lượng cao. Đưa ra một phương pháp tổng hợp vật liệu Ti-SBA-15 theo định hướng công nghệ bằng việc sử dụng thủy tinh lỏng Việt Nam làm nguồn silic ban đầu thay thế nguồn TEOS.

2. Đã khảo sát và so sánh hoạt tính xúc tác, độ bền thủy nhiệt của Ti-SBA-15 và Ti-MCM-41 trong phản ứng oxi hóa α -pinen và chứng minh được Ti-SBA-15 có hoạt tính xúc tác và độ bền thủy nhiệt cao hơn Ti-MCM-41.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. Trong On, M. P. Kapoor, P. N. Joshi, L.

độ chuyển hóa của phản ứng tăng khi thời gian tăng. Cùng với sự tăng độ chuyển hóa, theo thời gian, các sản phẩm chuyển hóa thứ cấp của α -pinen oxit (campeoleandehyt, trans-carveol ...) cũng tăng lên. Tương tự sản phẩm verbenol giảm và sản phẩm oxi hóa thứ cấp của verbenol là verbenon tăng lên. Điều này chứng tỏ đây là phản ứng phức tạp gồm các phản ứng song song và nối tiếp, cho nên việc nghiên cứu tìm điều kiện tối ưu để đạt được độ chọn lọc theo α -pinen oxit cao nhất là một điều rất cần thiết. Chúng tôi sẽ xin tiếp tục trình bày vấn đề này trong các công trình tiếp sau.

Bonneviot and S. Kaliaguine. Catalysis Letter, 44, 171 - 176 (1997).

2. Nguyễn Đình Tuyền. Luận án Tiến sĩ Hóa học (2004).

3. Wen-Hua Zhang, Jiqing Lu, Bo Han, Meijun Li, Jinghai Xiu, Pinliang Ying, and Can Li. Chem., Mater., 14, 3413 - 3421 (2002).

4. Shunaiche, Mizue Kaneda, Osamu Terasaki and Takashi Tatsumi. International Mesoporous Materials Association, 6 (2002).

5. D. Trong On. Devel. Catalysis, 171 - 204, (2003).

6. Nguyễn Đình Tuyền, Lê Thị Hoài Nam, Nguyễn Xuân Nghĩa, Nguyễn Hữu Phú. Tạp chí Hóa học, T. 43 (5), Tr. 539 - 543 (2005).