

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG ZEOLIT HZSM-5 DÙNG NGUỒN SILIC TỪ VỎ TRÁU

Đến Tòa soạn 31-3-2008

LÊ THỊ HOÀI NAM¹, TRẦN QUANG VINH¹, NGUYỄN THỊ THANH LOAN¹, BAO-LIAN SU²

¹Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trường Đại học Namur, Bỉ

ABSTRACT

HZSM-5 zeolite was successfully synthesized by hydrothermal treatment using silica derived from rice husk. The sample was characterized by XRD, IR, SEM, TEM, BET and ²⁷Al-NMR methods. Characterization results revealed that HZSM-5 material synthesized from rice husk silica has crystallinity and acidity as high as standard sample. Apart from the conventional pores system in ZSM-5 zeolite structure, another one which has kinetic diameter in range of 10-50nm (mesoporous system) in synthesized material structure was discovered. This pore system is expected to increase significantly the catalytic activity of synthesized material.

I - MỞ ĐẦU

Zeolit ZSM-5 đã được biết đến từ lâu bởi những ứng dụng rất rộng rãi trong lĩnh vực xúc tác hấp phụ, xử lý môi trường. Không những thế, zeolit này còn được biết đến là một xúc tác rất hiệu quả cho quá trình tạo nhiên liệu sinh học từ các loại dầu thực vật [1 - 3], cặn dầu, các polime phế thải hay các phân đoạn nặng của dầu mỏ. Zeolit ZSM-5 được tổng hợp bằng nhiều các phương pháp khác nhau, có thể dùng hay không dùng chất tạo cấu trúc, có thể sử dụng silic hay nhôm từ nhiều nguồn khác nhau tùy vào mục đích sử dụng và yêu cầu của từng phương pháp tổng hợp.

Trấu là một dạng phế thải được tạo ra trong quá trình sản xuất lúa gạo. Hàng năm ở Việt Nam, lượng trấu thải ra sau quá trình xay xát gạo là hơn 5 triệu tấn [4], lượng trấu này được xem là rất ít giá trị và hầu như không có giá trị thương mại [5]. Bởi vậy, việc tái sử dụng trấu theo hướng có giá trị kinh tế cao là rất cần thiết và đã thu hút được rất nhiều các nghiên cứu về vấn đề này. Trấu có thành phần chủ yếu là các

oxit kim loại, trong đó SiO₂ chiếm hơn 20% và đã được chứng minh là một nguồn cung cấp silic có chất lượng rất tốt cho các quá trình tổng hợp hóa học [4, 6, 7].

Với mục đích giải quyết vấn đề tái sử dụng vỏ trấu theo hướng tạo ra các sản phẩm có giá trị kinh tế cao, trong công trình này chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu thành công về tổng hợp và đặc trưng zeolit HZSM-5 từ nguồn vỏ trấu giàu silic. Mẫu được đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như IR, XRD, SEM, TEM, BET và ²⁷Al-NMR. Kết quả thu được một lần nữa khẳng định nguồn cung cấp silic từ vỏ trấu có chất lượng tốt, phù hợp với các quá trình tổng hợp xúc tác.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp vật liệu

Quá trình tổng hợp vật liệu được chia thành hai giai đoạn bao gồm: giai đoạn một là quá trình tách chiết silic từ trấu và giai đoạn hai là quá trình tổng hợp xúc tác.

a) Tạo nguồn silic từ trấu

Nguồn Silic cho tổng hợp vật liệu ZSM-5 được chúng tôi chiết từ trấu với dung dịch NaOH 1% trong 30 phút ở 80°C. Sau khi loại bỏ bã trấu, dung dịch lỏng thu được chính là dung dịch lỏng chứa silic, được sử dụng làm nguồn cung cấp silic cho quá trình tổng hợp HZSM-5

b) Tổng hợp vật liệu HZSM-5

*Nguyên liệu:

- Nguồn silic: dung dịch chiết từ vỏ trấu (Việt Nam).

- Nguồn nhôm: sunfat nhôm ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) (Trung Quốc).

- Chất tạo cấu trúc vi mao quản: tetrapropylamonium bromua (TPABr) (Đức).

- Nước cất 2 lần.

*Phương pháp tổng hợp

Vật liệu ZSM-5 đã được tổng hợp bằng phương pháp kết tinh thủy nhiệt sử dụng chất tạo cấu trúc TBABr. Gel được kết tinh ở 170°C với thời gian là 24 h. Sản phẩm rắn sau khi kết tinh được rửa bằng nước cất đến pH = 7, sấy khô ở 100°C và nung ở 550°C trong không khí 5 h để loại bỏ hết chất tạo cấu trúc. Sản phẩm sau đó được trao đổi H^+ bằng dung dịch NH_4NO_3 2 M, rửa, sấy, nung lại ở 500°C để tạo sản phẩm cuối cùng là HZSM-5.

2. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

- Phổ hồng ngoại (IR): Mẫu vật liệu được ghi theo kỹ thuật ép viên với KBr theo tỷ lệ 1 mg mẫu/100 mg KBr trên máy Impact-410 (Đức), tại Viện Hoá học, Viện KH&CN Việt Nam, trong vùng dao động tinh thể 400 – 1300 cm^{-1} ở nhiệt độ phòng.

- Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD): Mẫu được ghi trên máy Siemens D5005 (Đức) với các điều kiện đo như sau:

- Ống phát tia X bằng Cu, với bước sóng ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)

- $U = 30\text{kV}$, $I = 25 \text{ mA}$

- Góc quét: $2\theta = 0,1^\circ - 50^\circ$

- Tốc độ quét: $0,2^\circ/\text{phút}$.

- Nhiệt độ phòng: 25°C.

- Phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân $^{27}\text{Al-NMR}$: Được đo trên máy quang phổ Bruker MSL 400 đối với ^{27}Al ở tần số 104,3 MHz.

- Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM): Được đo trên máy Jeol JSM-7500F, mẫu được phân tán trong etanol, sấy khô, đưa lên đế bản dưới dạng lớp mỏng sau đó được phủ lên bề mặt một lớp vàng mỏng trước khi chụp.

- Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM): Được đo trên máy Philips Tecnai-10 microscope, độ phân giải kích thước nguyên tử, điện áp 100 KV. Mẫu được trộn với epoxy và cắt thành từng mẫu mỏng cỡ micro sau đó được đưa lên lưới đồng có phủ màng cacbon.

- Đường cong đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ Nitơ được xác định ở 77 K trên thiết bị Micromeritics ASAP 2010. Mẫu trước hết được loại bỏ khí ở điều kiện chân không tại 593 K trong vài giờ. Kích thước mao quản được xác định bởi phương pháp Horvath-Kawazoe [8]. Bề mặt riêng được xác định sử dụng phương trình BET ở vùng áp suất tương đối P/Po thấp ($0,05 \leq P/Po \leq 0,25$).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Phổ hồng ngoại

Để xác định nhanh cấu trúc, mẫu nghiên cứu đã được ghi phổ IR trong vùng dao động 400 - 1300 cm^{-1} , vùng này rất đặc trưng cho các dao động mạng của zeolit.

Hình 1 trình bày phổ hồng ngoại của vật liệu HZSM-5 tổng hợp với nguồn silic từ vỏ trấu được so sánh với mẫu zeolit ZSM-5 chuẩn của Đức trong vùng dao động từ 400 - 1300 cm^{-1} . Từ hình 1 ta thấy phổ hồng ngoại của vật liệu HZSM-5 tổng hợp từ trấu hoàn toàn phù hợp với phổ hồng ngoại của mẫu ZSM-5 chuẩn, không xuất hiện các pic lạ, chứng tỏ vật liệu tổng hợp được chính là zeolit ZSM-5. Pic xuất hiện ở 550 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của các vòng 5-1 trong cấu trúc ZSM-5, nó rất đặc trưng cho trạng thái tinh thể của vật liệu. Theo [9], nếu tỷ lệ cường độ giữa các đám phổ ở 550 $\text{cm}^{-1}/450 \text{ cm}^{-1}$ bằng 0,8 thì có thể đánh giá độ tinh thể của vật liệu là 100%. Quan sát trên phổ, tỷ lệ này ở vật

liệu tổng hợp được đạt tương đương với các mẫu chuẩn bằng 0,8. Kết quả này cho phép đánh giá độ tinh thể của vật liệu HZSM-5 tổng hợp được là 100%. Kết quả đặc trưng XRD tiếp theo sẽ khẳng định thêm mối tương quan này.

2. Phổ nhiễu xạ Ronghen XRD

Độ tinh thể của mẫu nghiên cứu được xác định bằng phương pháp ghi phổ XRD. Kết quả từ phương pháp đặc trưng XRD sẽ làm rõ hơn nhận định đã được đưa ra trong phần đặc trưng hồng ngoại. Hình 2 thể hiện phổ XRD của vật liệu HZSM-5 tổng hợp từ trấu (hình 2b) được ghi so sánh với phổ của mẫu ZSM-5 chuẩn (hình 2a). Quan sát phổ XRD của HZSM-5 tổng hợp từ trấu, ta thấy phổ có đường nền rất bằng phẳng, các pic đặc trưng cho cấu trúc zeolit ZSM-5 rất rõ nét và phù hợp với phổ của mẫu chuẩn, không xuất hiện pha lạ. Hơn nữa, có thể thấy cường độ các pic nhiễu xạ đặc trưng ở $2\theta = 5 - 10^\circ$ và $2\theta = 20 - 25^\circ$ cao tương đương mẫu zeolit ZSM-5 chuẩn. Từ đó kết luận mẫu vật liệu HZSM-5 tổng hợp từ trấu có độ tinh thể rất cao (đạt xấp xỉ 100%), thành phần chỉ tồn tại hầu như duy nhất một pha tinh thể. Điều này là hoàn toàn phù hợp với các kết luận đã đưa ra trong phần đặc trưng hồng ngoại.

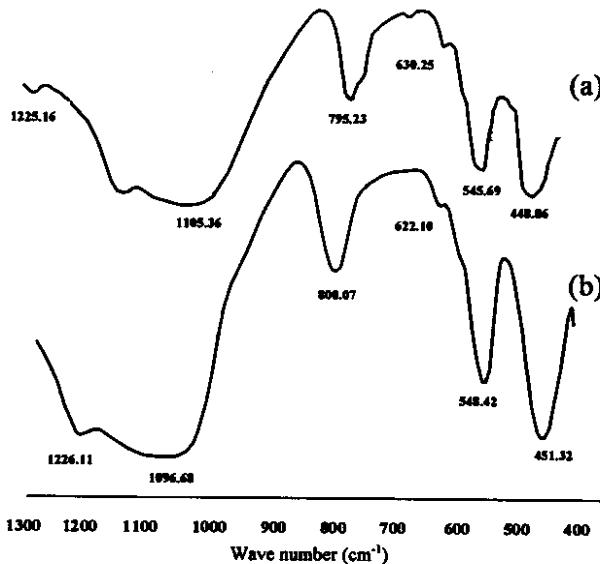
3. Ảnh SEM, TEM

Để xem xét rõ hơn về cấu trúc tinh thể, vật liệu tổng hợp đã được phân tích bằng các phương pháp ghi ảnh SEM và TEM. Ảnh SEM và TEM của HZSM-5 lần lượt được đưa ra trên các hình 3 và hình 4. Từ ảnh SEM của HZSM-5 (hình 3) ta thấy rằng các hạt zeolit đã được hình thành trong quá trình kết tinh có kích thước khá đồng đều, khoảng từ 0,5 - 0,7 μm .

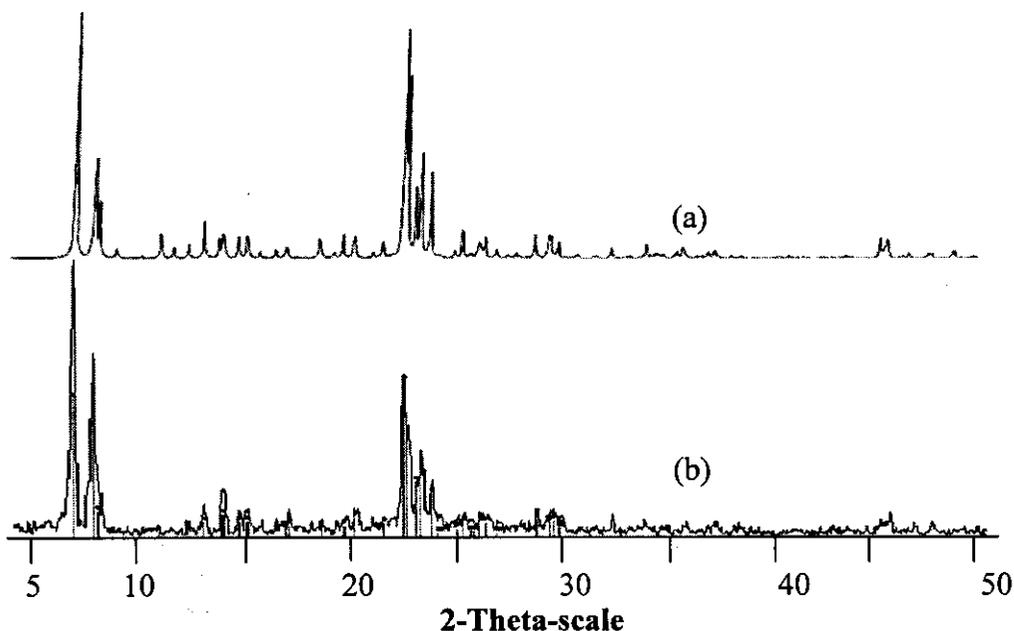
Khi nghiên cứu cấu trúc vật liệu bằng ảnh TEM (hình 4), chúng tôi nhận thấy trong cấu trúc vật liệu HZSM-5 có tồn tại hệ thống mao quản, lỗ xốp không trật tự, kích thước phân bố khá rộng. Căn cứ theo tỉ lệ có thể thấy rằng các mao quản, lỗ xốp này có kích thước khoảng từ 10 - 50 nm. Sự tồn tại của các mao quản, lỗ xốp này có thể được giải thích do sự đốt cháy với oxi trong quá trình nung mẫu của cacbon còn lại trong trấu đã xử lý. Hiện tượng này đã tạo nên hệ thống lỗ xốp, mao quản có kích thước trung bình của vật liệu.

4. Phương pháp BET

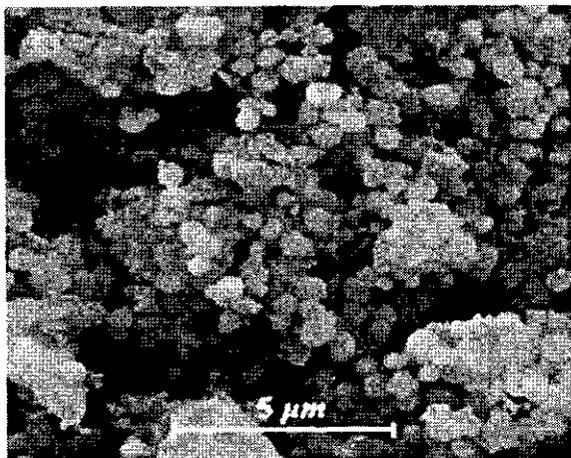
Sự tồn tại của hệ mao quản trung bình trong cấu trúc của vật liệu HZSM-5 tổng hợp từ trấu được làm rõ hơn bằng phương pháp xác định bề mặt riêng BET. Quan sát đường cong hấp phụ-khử hấp phụ N_2 của mẫu tổng hợp được thể hiện trên hình 5 ta thấy xuất hiện một vòng trễ ở P/Po



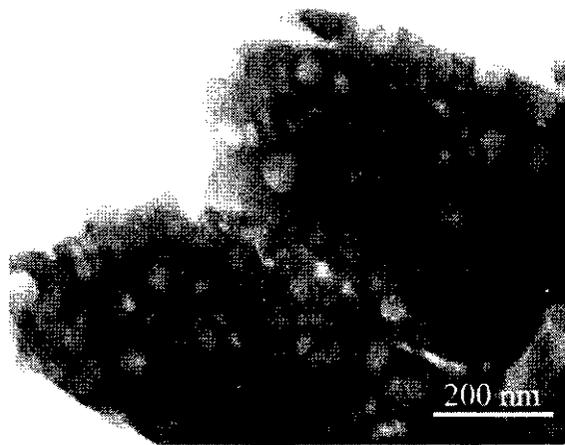
Hình 1: Phổ IR của zeolit ZSM-5
(a) Mẫu chuẩn; (b) Mẫu tổng hợp từ trấu



Hình 2: Phổ XRD của zeolit ZSM-5
(a) Mẫu chuẩn; (b) Mẫu tổng hợp từ trấu



Hình 3: Ảnh SEM của zeolit HZSM-5



Hình 4: Ảnh TEM của zeolit HZSM-5

gần 0,5 do có hiện tượng ngưng tụ mao quản, một dạng đặc trưng điển hình cho cấu trúc mao quản trung bình của vật liệu [10]. Điều này cho thấy vật liệu HZSM-5 tổng hợp được có cấu trúc mao quản trung bình.

Kích thước mao quản được thể hiện chọn lọc trên đường phân bố hình 6 với kích thước được đưa ra là 5,1 nm (mao quản trung bình). Các kết quả tính toán từ đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử

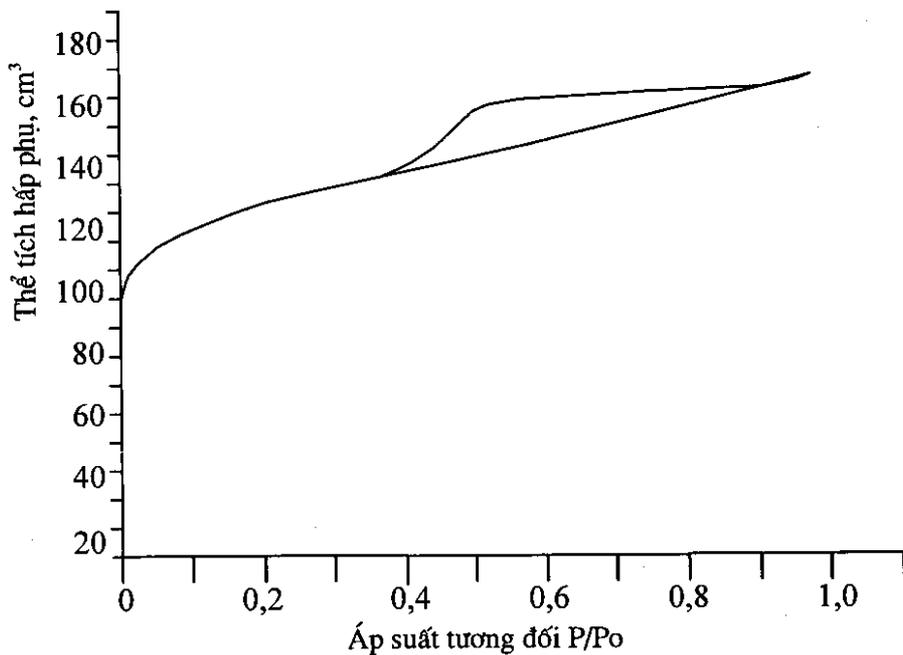
hấp phụ và đường phân bố mao quản của HZSM-5 cho thấy vật liệu tổng hợp được ngoài hệ thống vi mao quản còn tồn tại hệ mao quản trung bình với thể tích mao quản là 0,2635 cm³/g và diện tích bề mặt riêng vật liệu là 483,51 m²/g.

5. Cộng hưởng từ hạt nhân ²⁷Al NMR

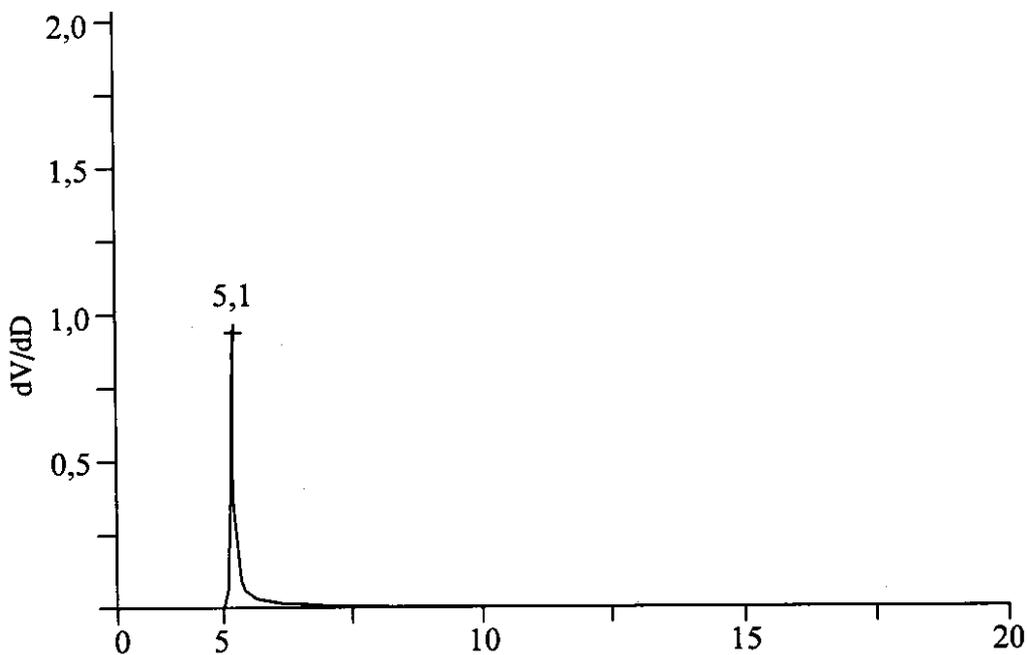
Sự tồn tại của nhôm trong khung mạng zeolit có liên quan đến tính chất axit của vật

liệu. Từ kết quả thu được ta có thể đánh giá độ axit của vật liệu gián tiếp thông qua việc xác định sự phân bố Al^{3+} trong mạng lưới vật liệu. ở đây, chúng tôi đã sử dụng phương pháp cộng

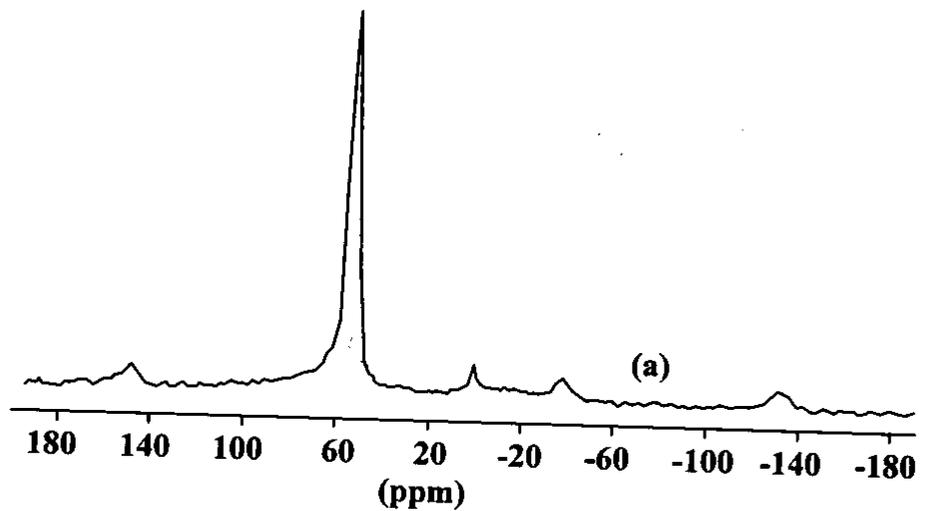
hưởng từ hạt nhân ^{27}Al -NMR để xác định sự phân bố Al^{3+} trong, ngoài khung mạng zeolit. Hình 7 đưa ra phổ ^{27}Al -NMR của mẫu zeolit HZSM-5 tổng hợp từ trấu.



Hình 5: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của mẫu HZSM-5



Hình 6: Đường phân bố kích thước mao quản của HZSM-5 (nm)



Hình 7: Phổ ^{27}Al -NMR của HZSM-5

Quan sát phổ ^{27}Al -NMR của mẫu ta thấy xuất hiện một pic rất rõ nét với cường độ lớn gần 55 ppm, pic này biểu thị lượng nhôm nằm trong mạng lưới zeolit [11, 12]. Ngoài pic này ta còn thấy ở khoảng 0 ppm xuất hiện thêm một pic. Pic này có cường độ rất nhỏ, không đáng kể so với pic ở 55 - 60 ppm. Theo [11, 12], pic này đặc trưng cho Al nằm ngoài mạng lưới zeolit. Kết quả này chứng tỏ trong quá trình tổng hợp vật liệu HZSM-5, lượng nhôm đưa vào hầu như hoàn toàn nằm trong mạng lưới zeolit. Các kết quả thu được từ phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân ^{27}Al -NMR của HZSM-5 cho thấy vật liệu tổng hợp từ trấu có độ axit cao.

IV - KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu HZSM-5 dùng nguồn silic từ trấu, một vật liệu được xem là phế thải trong quá trình sản xuất nông nghiệp. Các kết quả đặc trưng cho thấy vật liệu tổng hợp được có độ tinh thể rất cao, tương đương với vật liệu chuẩn.

Một đặc điểm mới về cấu trúc khi tổng hợp HZSM-5 từ vỏ trấu đã được phát hiện. Trong vật liệu tổng hợp ngoài hệ thống mao quản của zeolit còn phát hiện thấy tồn tại một hệ mao quản không trật tự, có kích thước phân bố trong khoảng rộng từ 10 - 50 nm (hệ mao quản trung bình). Hệ mao quản này được tạo ra do sự đốt cháy với oxi trong quá trình nung của phần

carbon còn lại trong vỏ trấu đã xử lý. Đặc điểm mới về cấu trúc HZSM-5 hi vọng sẽ làm tăng đáng kể hoạt tính xúc tác của vật liệu. Các kết quả thu được đã mở ra thêm một hướng nghiên cứu mới, có ý nghĩa trong việc tận dụng nguồn trấu phế thải nông nghiệp để tổng hợp các chất xúc tác triển vọng không chỉ trong lĩnh vực xúc tác hấp phụ mà còn trong quá trình tạo nhiên liệu sinh học từ cặn dầu thực vật, thay thế nguồn nhiên liệu từ dầu mỏ đang ngày càng cạn kiệt. Các nghiên cứu về vấn đề trên sẽ được công bố trong các bài báo tiếp theo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. P. R. Katikaneni, J. D. Adjaye, N. N. Bakhshi. *Energy Fuels*, 9 (4), 599 - 609 (1995a).
2. S. P. R. Katikaneni, J. D. Adjaye, N. N. Bakhshi. *Can. J. Chem. Eng.* 73 (4), 484 - 497 (1995b).
3. S. P. R. Katikaneni, J. D. Adjaye, R. O. Idem, N. N. Bakhshi. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (10), 3332 - 3346 (1996).
4. Lê Văn Cát, Trần Thị Kim Hoa. Chế tạo than hoạt tính từ vỏ trấu và tính năng hấp phụ chất hữu cơ trong nước. Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam (2005).
5. M. R. F. Goncalves, C. P. Bergmann.

- Thermal insulators made with rice husk ashes: Production and correlation between properties and microstructure. *Construction and Building Materials*, In Press, Corrected Proof, Available online 17 October 2006.
6. Hiroaki Katsuki, Sachiko Furuta, Takanori Watari, Sridhar Komarneni. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 86 (1-3), 145 - 151 (2005).
 7. Trần Thị Kim Hoa. Luận văn thạc sĩ hoá học (2004).
 8. G. Hortvath, K. J. Kawazoe, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16, 470 (1983).
 9. Kulkarni S. B., V. P. Shiralkar, A. N. Kosthane, R. B. Borade and P. Ratnasamy. *J. Zeo.* Vol. 2, 313 - 318 (1982).
 10. Hoàng Vinh Thăng, Qinglin Huang, Mladen Eic', Do Trong On and Serge Kaliaguine. *Langmuir*, 21, 5094 - 5101 (2005).
 11. J. Jiao, S. S. Ray, W. Wang, J. Weitkamp, and M. Hunger. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 484 - 490 (2005)
 12. Michael Hunger, Eike Brunner. *NMR Spectroscopy. Mol. Sieves*, 4, 201 - 293 (2004).