

KHẢO SÁT CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN KÍCH THƯỚC HẠT TINH THỂ ZEOLIT Y BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ TÁN XẠ LASER

Ngô Minh Tú*, Nguyễn Khánh Diệu Hồng, Nguyễn Hồng Liên

Viện Công nghệ hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

*Email: tunm_pgas@yahoo.com

Đến Tòa soạn ngày: 16/4/2011; Chấp nhận đăng ngày: 15/9/2011

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, ngoài phương pháp truyền thống trong nghiên cứu cấu trúc của zeolit, chúng tôi tập trung vào nghiên cứu và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến kích thước hạt tinh thể của zeolit HY bằng phương pháp tán xạ laser. Phổ tán xạ laser cho biết phân bố đường kính hạt của một mẫu vật liệu cũng như các kích thước này có phân bố tập trung hay là dàn trải, đồng thời đây là phương pháp đáng tin cậy và chính xác trong nghiên cứu kích thước hạt zeolit.

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công các mẫu zeolit HY với tỉ lệ Si/Al cao cùng với các kích thước hạt trung bình khác nhau là 720, 547, 260 và 199 nm. Qua nghiên cứu cho thấy, zeolit HY tổng hợp từ nguồn nhôm Boemit tạo ra các hạt nhỏ hơn so với nguồn nhôm Al(OH)₃. Ngoài ra, thời gian già hóa cũng có ảnh hưởng tích cực đến độ tinh thể và kích thước tinh thể của zeolit HY: thời gian già hóa càng dài (trong khoảng thời gian khảo sát từ 12 giờ đến 24 giờ) thì kích thước tinh thể càng nhỏ.

Từ khóa. độ tinh thể, kích thước hạt, tán xạ laser, zeolite, xúc tác.

1. MỞ ĐẦU

Zeolit Y với các tính chất đặc biệt như bề mặt riêng lớn, lực axit mạnh, kích thước mao quản đồng đều tạo ra tính chất chọn lọc hình dạng, bền nhiệt và bền thủy nhiệt, có khả năng hoạt động tốt trong các điều kiện phản ứng khắc nghiệt. Nhờ các tính chất quý báu như vậy nên ứng dụng của zeolit Y ngày càng mở rộng, đặc biệt là trong lĩnh vực lọc hoá dầu.

Công trình này tập trung vào nghiên cứu, khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến kích thước hạt tinh thể zeolit Y (đã chuyển sang dạng HY) bằng phương pháp tán xạ laser.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất sử dụng:

- Nguồn Si: Dung dịch thủy tinh lỏng công nghiệp (7,95 % Na₂O; 20,9 % SiO₂ ; 71,15 % H₂O); Dung dịch TEOS (tetraethylorthosilicat) (C₂H₅O)₄Si.

- Nguồn nhôm: Boehmit (AlOOH) hoặc Al(OH)₃.
- NaOH dạng tinh thể.
- NH₄NO₃ 99,5 % (dạng tinh thể).
- NH₄Cl (dạng tinh thể).
- Dung dịch H₃PO₄ 85 %.
- Dung dịch chất tạo cấu trúc TMAOH
- Nước cất.

2.2. Tổng hợp và biến tính sang dạng HY

Tiến hành tổng hợp các mẫu zeolit với tỉ lệ Si/Al trong gel ban đầu giống nhau nhưng bằng các phương pháp khác nhau. Thành phần gel ban đầu của các mẫu tổng hợp theo các phương pháp khác nhau được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Thành phần gel ban đầu của các mẫu zeolit Y được tổng hợp theo các phương pháp khác nhau

Mẫu	Thành phần gel ban đầu
NaY1	12 NaOH : 1 Al ₂ O ₃ : 7,5 SiO ₂ : 218 H ₂ O
NaY2	2 NaOH : 1 Al ₂ O ₃ : 7,5 SiO ₂ : 248 H ₂ O

Mẫu NaY1 được tổng hợp bằng phương pháp sử dụng mầm kết tinh, không sử dụng chất tạo cấu trúc và mẫu NaY2 được tổng hợp bằng phương pháp không sử dụng mầm kết tinh nhưng có sử dụng chất tạo cấu trúc.

2.3. Biến tính zeolit NaY sang dạng HY

Zeolit ở dạng NaY được chuyển sang dạng HY bằng cách trao đổi ion với dung dịch NH₄Cl. Tiến hành quá trình trao đổi lặp lại 3 lần thì thu được NH₄Y. NH₄Y sau lần 3 được nung trong 3 giờ ở nhiệt độ 550 °C để chuyển sang dạng HY.

2.4. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến kích thước hạt tinh thể bằng phương pháp phổ tán xạ laser

Tiến hành nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến kích thước hạt tinh thể:

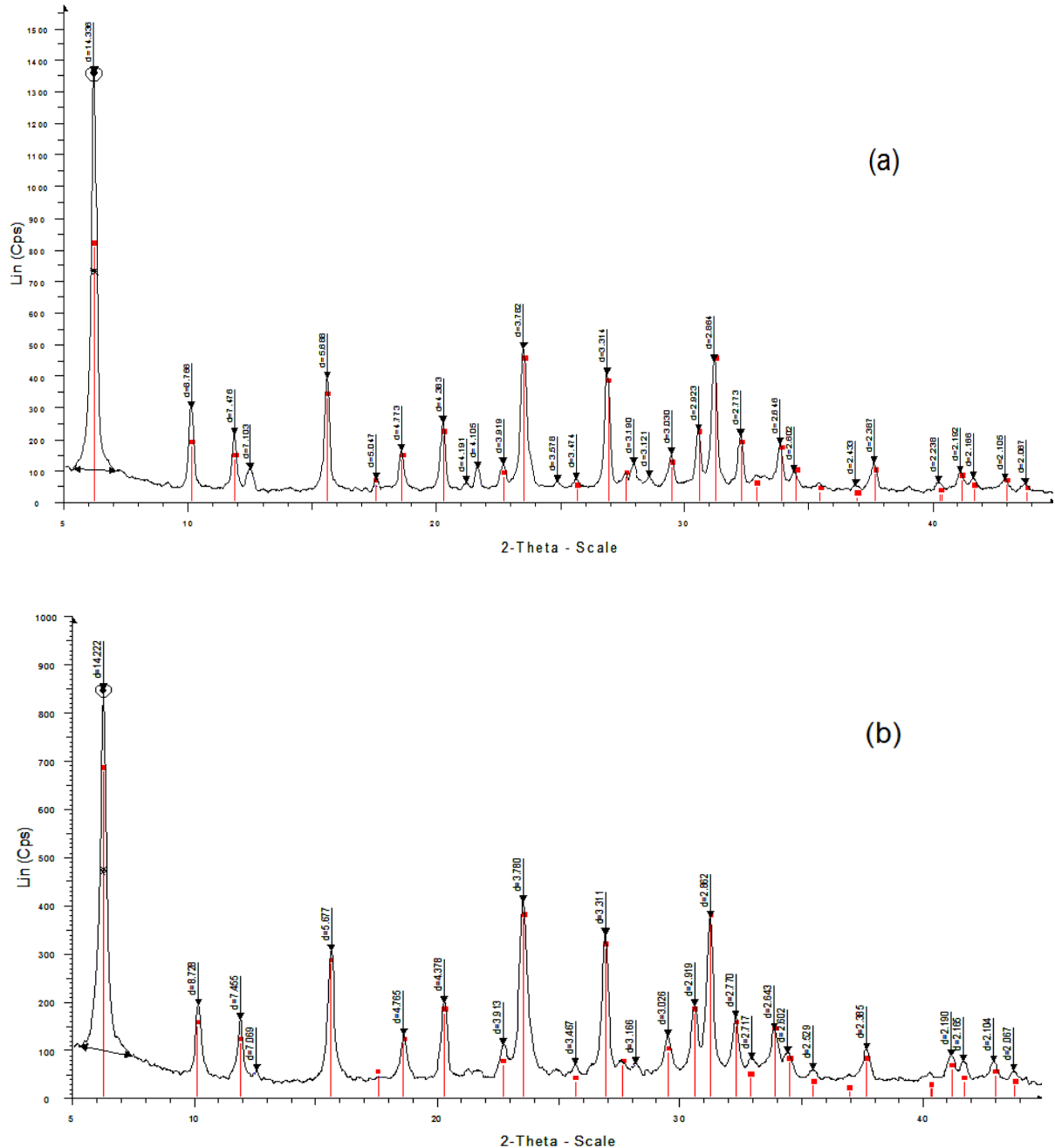
- Ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp tới kích thước hạt tinh thể HY;
- Ảnh hưởng của thời gian già hóa lên kích thước hạt tinh thể zeolit Y;
- Ảnh hưởng của nguồn Al lên kích thước hạt tinh thể zeolit Y.

Tất cả các mẫu tổng hợp được, sau khi chuyển về dạng HY được xác định phân bố kích thước hạt bằng thiết bị nhiễu xạ Tia X (các mẫu chụp phổ XRD dưới dạng bột trên máy D8 Advance – Bruker của Đức tại trường Đại học Khoa học tự nhiên) và phổ tán xạ laser (theo phương pháp ướt bằng máy đo kích thước hạt HORIBA LA500 Trường ĐH Bách khoa Hà Nội).

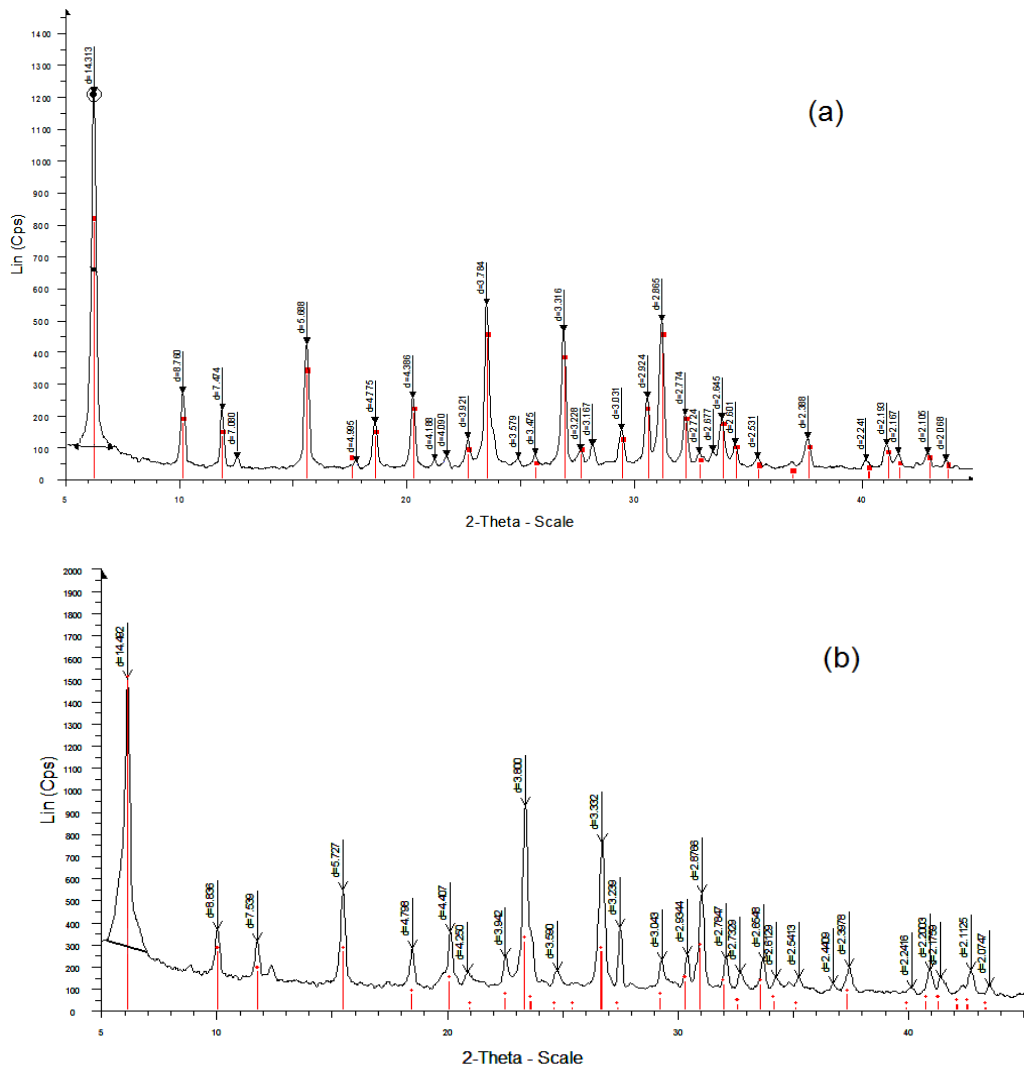
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp tới kích thước hạt tinh thể HY

Phổ XRD của bốn mẫu NaY1, HY1 (biến tính từ NaY1), NaY2, HY2 (biến tính từ NaY2) được giới thiệu trong hình 1 và hình 2



Hình 1. So sánh phổ XRD của zeolit Y trước (a) NaY1 và sau biến tính (b) HY1

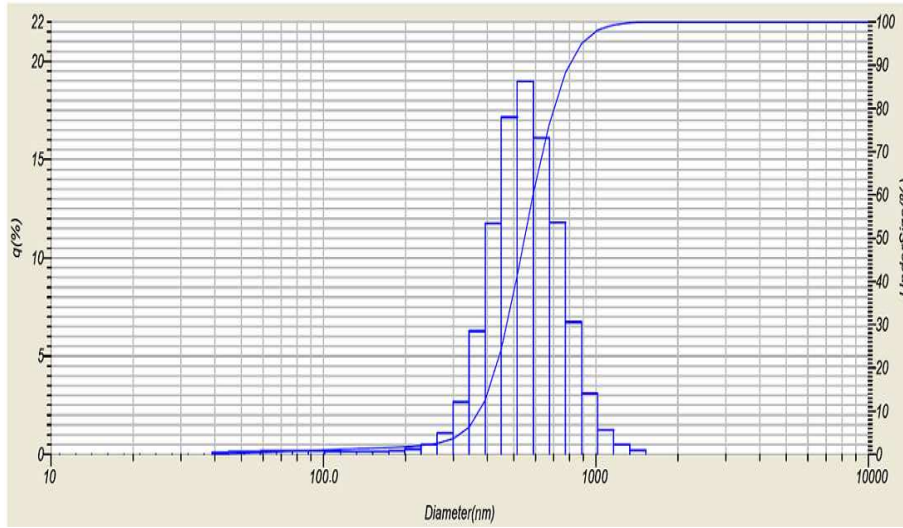


Hình 2. So sánh phổ XRD của (a): NaY2 trước biến tính và (b): HY2 và sau biến tính

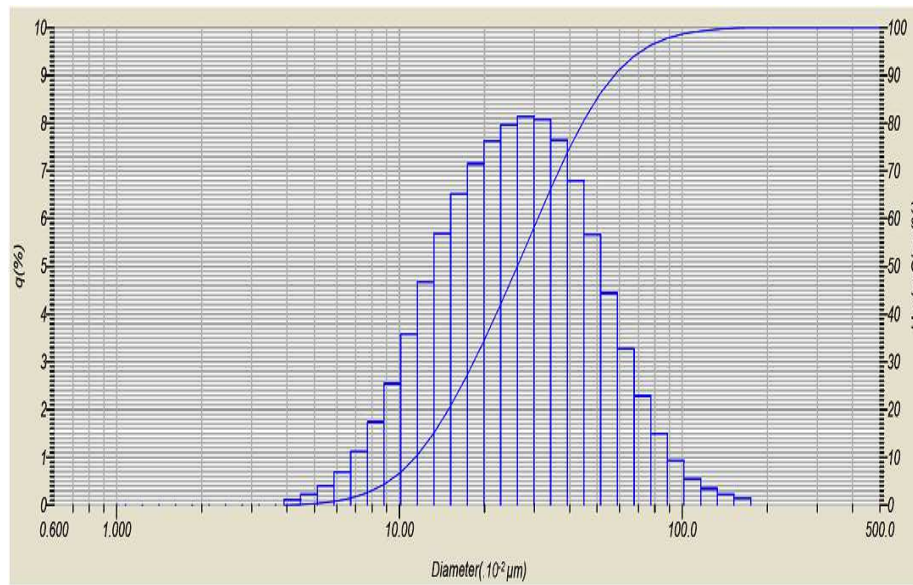
Phổ XRD của 2 mẫu NaY1 và NaY2 đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho zeolit Y tại các góc $2\theta = 6^\circ, 10^\circ$ với cường độ mạnh, các đỉnh sắc nhọn chứng tỏ các mẫu zeolit tổng hợp được là zeolit Y với độ tinh thể khá cao (theo Database of Zeolite Structure). Bề rộng của đỉnh đặc trưng ở góc $2\theta = 6^\circ$ của mẫu NaY2 lớn hơn so với mẫu NaY1 cho thấy mẫu NaY2 sẽ có kích thước hạt nhỏ hơn so với mẫu Na

Để xác định chính xác phân bố kích thước hạt trong hai mẫu trên, chúng tôi tiến hành đo phổ tán xạ laser. Phổ tán xạ laser của mẫu HY1 và HY2 được đưa ra tương ứng trên hình 3 và hình 4

Kết quả từ phổ tán xạ laser của mẫu HY1 (hình 3) cho thấy kích thước trung bình của các hạt tinh thể là 547 nm trong đó phần trăm tích lũy của các hạt tập trung vào dải kích thước 440 - 670 nm chiếm 64 % tổng thể tích các hạt. Phân bố kích thước hạt của các mẫu zeolit HY này rất tập trung thể hiện bằng một đỉnh cao và chân đỉnh hẹp



Hình 3. Phân bố kích thước hạt của mẫu zeolit HY1 xác định bằng phổ tán xạ laser



Hình 4. Phân bố kích thước hạt của mẫu HY2 xác định bằng phổ tán xạ laser

Phổ tán xạ laser của mẫu HY2 trên hình 4 cho thấy kích thước trung bình của các hạt tinh thể là 0,260 μm hay 260 nm trong đó phần trăm tích lũy của các hạt tập trung vào dải kích thước từ 120 - 390 nm chiếm 63 % tổng thể tích các hạt.

Tương tự như HY1, phân bố kích thước hạt của các mẫu HY2 cũng rất tập trung thể hiện bằng một đỉnh cao và chân đỉnh hẹp, điều này cho thấy các hạt trong mẫu có kích thước rất tập trung và khá đồng đều. Như vậy có thể sử dụng kích thước tinh thể trung bình theo phần trăm tích lũy của HY1 và HY2 tương ứng là 547 nm và 260 nm.

Lí giải về sự khác nhau về kích thước hạt của 2 mẫu có cùng tỉ lệ Si/Al trong gel ban đầu nhưng sử dụng hai phương pháp khác nhau có thể có nhiều nguyên nhân. Tổng hợp mẫu HY2 có sử dụng chất tạo cấu trúc DHy là chất tạo cấu trúc có khả năng cô lập các tinh thể nhỏ và ngăn không cho các tinh thể này lớn lên. Do đó kích thước hạt thu được nhỏ hơn nhiều so với mẫu HY1 sử dụng mầm kết tinh nhưng không có sự có mặt của DHy.

Một số tính chất của HY1 và HY2 được tổng hợp lại trong bảng 2.

Bảng 2. Một số tính chất của hai mẫu HY1 và HY2

Mẫu	Tỉ số SiO ₂ /Al ₂ O ₃ trong gel ban đầu	Tỉ số SiO ₂ /Al ₂ O ₃ trong sản phẩm (xác định từ XRD bằng phần mềm CELREF)	Kích thước tinh thể trung bình theo pp tán xạ laser (nm)
HY1	7,5	4,6	547
HY2	7,5	4,16	260

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian già hóa lên kích thước hạt tinh thể zeolit Y

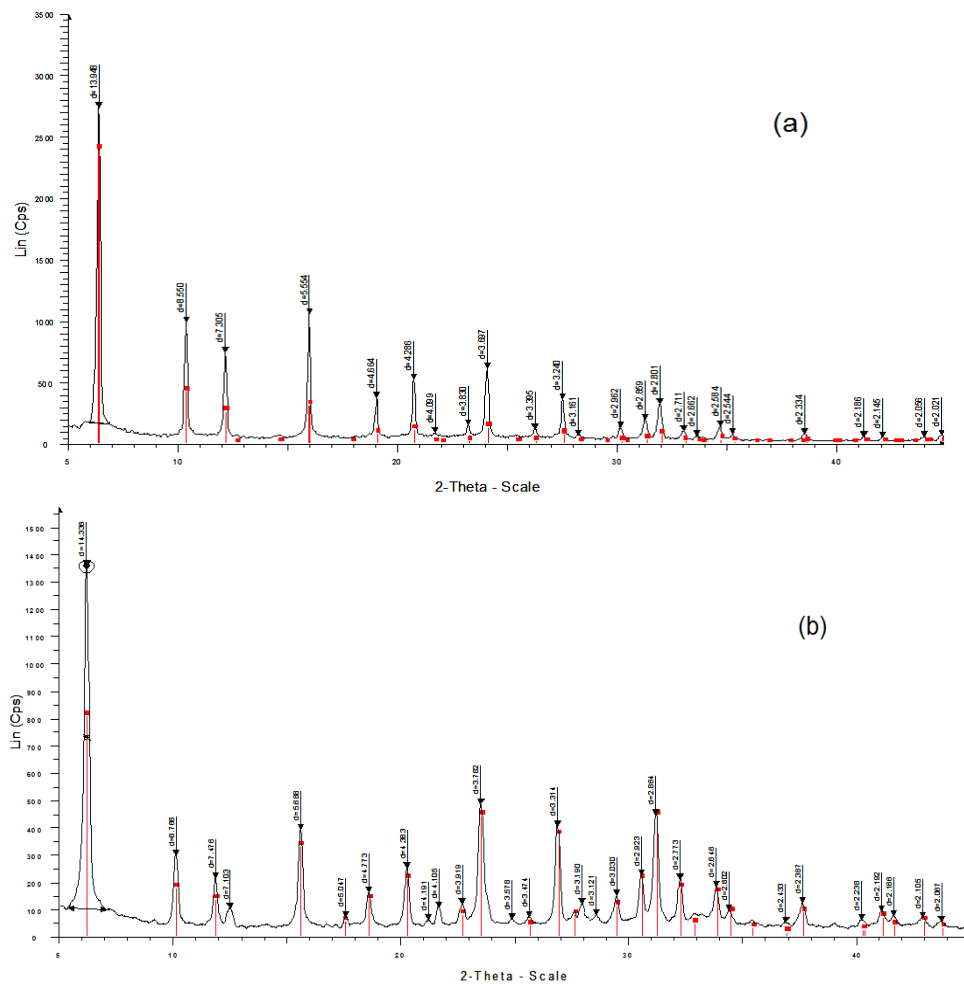
Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian già hóa đến quá trình tổng hợp zeolit Y thường, chúng tôi tiến hành chuẩn bị các gel có tỉ lệ thành phần mol như trên theo phương pháp tổng hợp zeolit Y có sử dụng mầm kết tinh.

Lí do để chọn phương pháp có sử dụng mầm kết tinh trong phần khảo sát này là vì chúng tôi muốn điều chỉnh kích thước hạt tinh thể của zeolit Y bằng cách điều chỉnh số lượng mầm kết tinh trong gel trước khi kết tinh lên bằng cách tăng giảm thời gian già hóa. Cụ thể, các thông số khác như thời gian kết tinh, nhiệt độ kết tinh, môi trường, áp suất tự sinh... được giữ không đổi trong suốt quá trình, chỉ thay đổi thời gian làm già gel trước khi kết tinh trong bình thủy nhiệt autoclave.

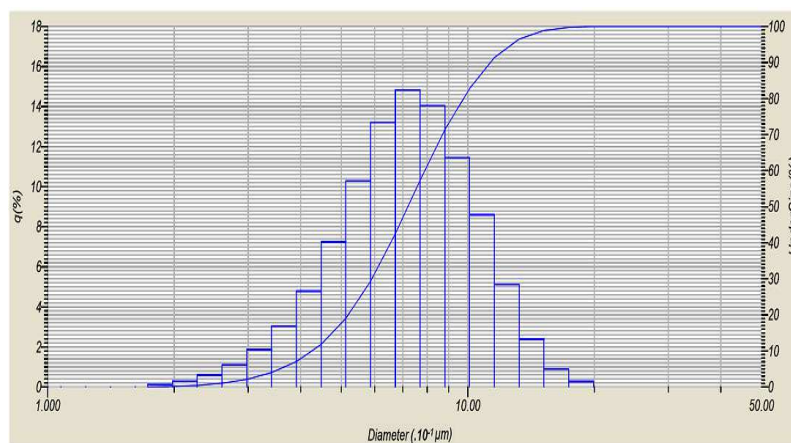
Để xác định chính xác phân bố kích thước hạt trong mẫu HY3, tiến hành đo phổ tán xạ laser

Kết quả từ phổ tán xạ laser của mẫu HY3 cho thấy kích thước trung bình của các hạt tinh thể là 0,72 μm hay 720 nm trong đó phần trăm tích lũy của các hạt tập trung vào dải kích thước từ 0,51 - 0,116 μm chiếm 80 % tổng thể tích các hạt. Phân bố kích thước hạt của các mẫu HY3 rất tập trung thể hiện bằng một đỉnh cao và chân đỉnh hẹp, điều này cho thấy kích thước các hạt trong mẫu có kích thước tập trung và rất đồng đều. Như vậy trong trường hợp này coi kích thước hạt trung bình cho mẫu HY3 là 720 nm.

Như vậy, việc tăng thời gian già hóa có tác dụng tích cực đến quá trình tổng hợp zeolit Y, thời gian già hóa càng dài thì độ tinh thể càng lớn và kích thước hạt tinh thể càng nhỏ. Tuy nhiên, theo các nghiên cứu về tổng hợp zeolit Y thường thì thời gian già hóa cũng không nên quá 48h, do lúc đó lượng mầm tinh thể tạo thành đã bão hòa, không có khả năng tăng thêm nữa.



Hình 5. Phổ XRD của hai mẫu (a): NaY3 và (b): NaY1 tương ứng với thời gian già hóa là 12 giờ và 24 giờ

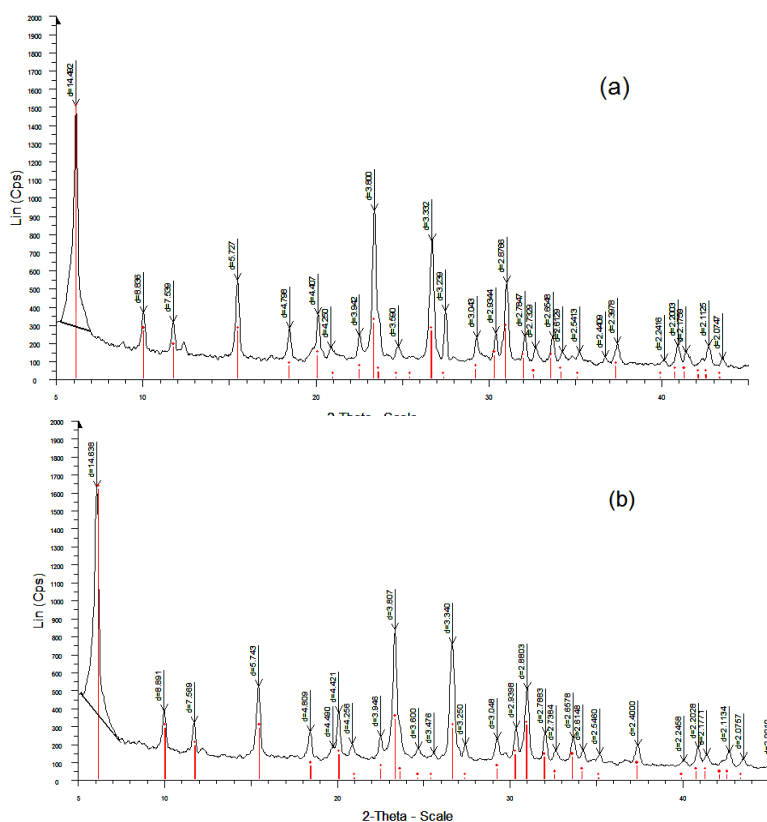


Hình 6. Phân bố kích thước hạt của mẫu HY3 xác định bằng phổ tán xạ laser

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của nguồn Al lên kích thước hạt tinh thể zeolit Y

Để khảo sát ảnh hưởng của nguồn Al đến quá trình tổng hợp zeolit Y, tiến hành tổng hợp các mẫu có tỉ lệ thành phần mol như trên bằng phương pháp tổng hợp zeolit không sử dụng mầm kết tinh, khi đó thời gian già hóa, thời gian kết tinh, nhiệt độ kết tinh... được giữ không đổi trong suốt quá trình, chỉ thay đổi nguồn Al ban đầu. Lí do để chọn phương pháp không có mầm kết tinh mà sử dụng chất tạo cấu trúc là do muốn tìm hiểu vai trò của chất tạo cấu trúc và môi trường trong quá trình depolime hóa các nguồn tiền chất Al khác nhau.

Hai mẫu được tổng hợp và khảo sát trong phần này là NaY2 và NaY4 trong đó NaY2 được tổng hợp từ nguồn nhôm ban đầu là $Al(OH)_3$ và NaY4 được tổng hợp từ nguồn nhôm ban đầu là Boemit. Trước khi xác định các đặc trưng, cả 2 mẫu được trao đổi ion, chuyển về dạng HY được kí hiệu là HY2 và HY4.

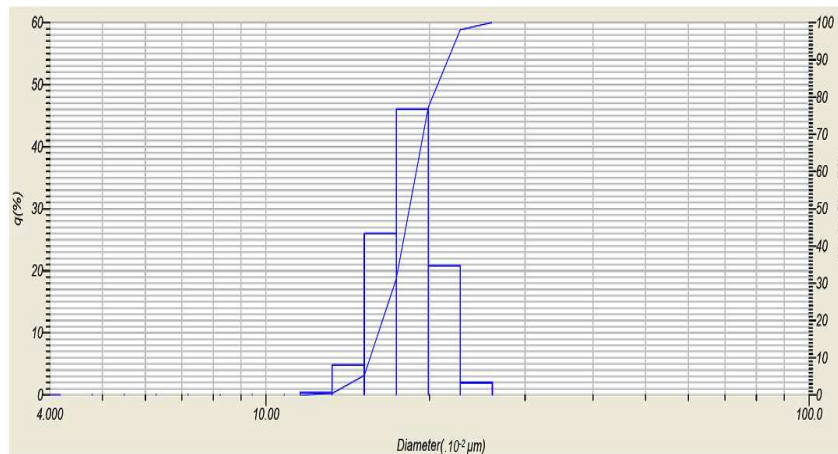


Hình 7. Phổ XRD của mẫu (a): HY2 và HY4

Phổ XRD của 2 mẫu HY2 và HY4 trên hình 7 cho thấy các mẫu thu được đều xuất hiện các đỉnh sắc nhọn đặc trưng cho zeolit Y tại góc $2\theta = 6^{\circ}20'$ và không xuất hiện pha lạ chứng tỏ các mẫu thu được đều là zeolit Y với độ tinh thể cao.

Chiều dài đặc trưng trong mẫu HY4 tổng hợp từ nguồn nhôm Boemit rộng hơn so với chiều dài đặc trưng của HY2 tổng hợp từ nguồn nhôm $Al(OH)_3$ nên nhận định ban đầu là kích thước hạt của HY4 sẽ nhỏ hơn HY2

Để xác định chính xác độ chênh lệch giữa kích thước hạt trung bình trong 2 mẫu, tiến hành đo phổ tán xạ laser đối với hai mẫu



Hình 8. Phân bố kích thước hạt của mẫu HY4 tổng hợp từ nguồn nhôm Boehmit được xác định bằng phổ tán xạ laser

Kết quả từ phổ tán xạ laser của mẫu HY4 cho thấy kích thước trung bình của các hạt tinh thể là 199 nm trong đó phần trăm tích lũy của các hạt tập trung vào dải kích thước từ 170 - 230 nm chiếm 92 % tổng thể tích các hạt. Phân bố kích thước hạt của các mẫu này rất tập trung thể hiện bằng một đỉnh rất cao, nhọn và chân đỉnh rất hẹp. Như vậy rõ ràng là mẫu HY4 tổng hợp từ nguồn Al Boehmit có kích thước hạt trung bình (199 nm) nhỏ hơn so với mẫu HY2 (260 nm) tổng hợp từ nguồn nhôm $Al(OH)_3$

Điều này có thể giải thích là do khi sử dụng nguồn Al là nhôm Boehmit là một nguồn nhôm dễ hòa tan hơn nguồn $Al(OH)_3$ nên quá trình depolyme hóa và ngưng tụ để hình thành các liên kết Si-O-Si và Si-O-Al sẽ dễ dàng hơn, kích thước tinh thể của HY4 nhỏ hơn HY2.

Tuy nhiên dựa vào độ chênh lệch kích thước hạt trung bình của các mẫu từ HY1, HY2 đến HY3 và HY4, có thể thấy thời gian già hóa và lượng mầm kết tinh có ảnh hưởng rõ rệt đến kích thước hạt tinh thể hơn là độ hòa tan của nguồn Al ban đầu. Đối với hai mẫu HY2 và HY4 đều sử dụng chất tạo cấu trúc DHy thì sự khác nhau giữa kích thước hạt đơn thuần là do độ hòa tan của tiền chất Al trong cùng một điều kiện môi trường khi mà các điều kiện tổng hợp khác được giữ nguyên.

Một số tính chất của HY2 và HY4 được tổng hợp lại trong bảng 4.

Bảng 4. Một số tính chất của các mẫu HY tổng hợp với nguồn nhôm khác nhau

Mẫu	Nguồn nhôm	Tỉ số SiO_2/Al_2O_3 trong sản phẩm (xác định bằng XRD)	Kích thước tinh thể trung bình theo pp tán xạ laser (nm)
HY2	$Al(OH)_3$	4,16	260
HY4	Nhôm Boehmit	4,03	199

Như vậy có thể kết luận rằng khi sử dụng nguồn Al dễ tan hơn thì zeolit Y tổng hợp được có kích thước tinh thể tập trung nhỏ hơn

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công các mẫu zeolit HY với các kích thước hạt trung bình khác nhau là 720, 547, 260 và 199 nm bằng các nguồn Al, thời gian già hóa và bằng các phương pháp khác nhau. Các mẫu zeolit Y tổng hợp đều có tỉ số Si/Al cao đáp ứng yêu cầu làm xúc tác cho quá trình cracking.

Nguồn Al càng dễ tan thì kích thước hạt tinh thể càng nhỏ do quá trình depolime hóa Al xảy ra dễ dàng hơn. Cụ thể tổng hợp HY từ nguồn Al Boemit tạo ra các hạt nhỏ hơn so với nguồn Al(OH)₃.

Thời gian già hóa có ảnh hưởng tích cực đến độ tinh thể và kích thước tinh thể, thời gian già hóa càng dài (trong khoảng thời gian khảo sát từ 12 giờ đến 24 giờ) thì kích thước tinh thể càng nhỏ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Babu Rao C. and Baldev Raj - Study of engineering surfaces using laser-scattering techniques, *Sadhana* **28** (3 & 4) (2003) 739-761.
2. Philo Morse M. S., and Andrew Loxley - Light Microscopical Determination of Particle Size Distribution in an Aqueous Gel, *Drug delivery Technology* **9** (5) (2009).
3. Rod M. Jones - Particle size analysis by laser diffraction: ISO 13320, standard operating procedures, and Mie theory *American Laboratory*.
4. Karge H. G, Weitkamp J. - Molecular sieves – Science and Technology: Characterization I. *Springer Link* **4** (2003) 427-466
5. Web Paul A. - A primer on particle sizing by static laser light scattering, *Micrometrics instrument Corp*, 2000.

SUMMARY

STUDY ON THE EFFECT OF SYNTHETIC CONDITION ON THE CRYSTAL SIZE OF ZEOLITE HY BY LASER SCATTERING

In this paper, besides popular method in studying zeolit, we focused on studying and surveying factors affecting on crystal particle size of zeolit HY by laser scattering technique. Laser scattering spectrum indicates the distribution of particle diameters in the sample as well as how concentrated or scale of this distribution and this method is important and reliable in studying of zeolit particle size.

In this work, HY samples were successfully synthesized with high Si/Al ratio different crystal size of 720, 547, 260 and 199 nm. HY samples synthesized from Aluminum Boemit source having particles size smaller than the one from Al(OH)₃. The aging time also has positive influences to the crystallinity degree and the crystal size of zeolit HY: the longer the aging time (from 12 – 24 hr), the smaller the HY crystals.

Keywords. crystallinity degree, crystal size, laser scattering, zeolite, catalytic.