



Nghiên cứu sử dụng Carboxymethyl cellulose (CMC) làm chất tạo mao quản cho tổng hợp zeolite ZSM-5 mao quản trung bình, ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng isome hóa hợp chất epoxit

Study on synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite using carboxymethyl cellulose mesopore directing agent for re-arrangement of epoxide

Phan Huy Hoàng^{1*}, Nguyễn Thị Thu Thảo¹

¹*Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội*

**Email: hoang.phanhuy@hust.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 20/11/2022

Accepted: 25/12/2022

Published: 30/6/2023

Keywords:

Carboxymethyl cellulose, mesoporous, ZSM-5 zeolite, epoxide, isomerization

ABSTRACT

This current work presents a study on using carboxymethyl cellulose (CMC) as mesopore directing agent for synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite. The results showed that CMC, a cellulose derivative can be used as potential mesopore directing agent for synthesis of mesopore zeolite material. The obtained ZSM-5 zeolite was characterized by XRD, SEM methods and was used as catalyst for the isomerization of epoxide to synthesize aldehyde. The synthesized ZSM-5 catalyst exhibited a high catalytic activity and selectivity in the reaction. The highest conversion of about 98,2% was obtained when the isomerization of styrene carried out at suitable reaction conditions.

Giới thiệu chung

Zeolit ZSM-5 được sử dụng rất rộng rãi và phổ biến, là một trong những xúc tác hiệu quả trong tổng hợp hữu cơ [1-3]. Một trong những hạn chế của ZSM-5, là cấu trúc vi mao quản (micropores), có ảnh hưởng lớn đến khả năng khuếch tán của chất phản ứng/sản phẩm có kích thước phân tử lớn, trong nhiều trường hợp làm giảm hiệu quả xúc tác. Vì vậy mà các nghiên cứu trong và ngoài nước hiện vẫn tập trung vào giải quyết vấn đề này, chủ yếu bằng phương pháp sử dụng chất tạo mao quản (mesopore directing agent). Tuy nhiên, khó khăn gặp phải khi sử dụng các chất tạo mao quản thông thường này đó là chúng là các hóa chất tổng hợp, đắt tiền, và có thể có những ảnh hưởng không tốt đến môi trường. Do đó, việc nghiên cứu sử dụng các chất tạo mao quản có nguồn gốc tự nhiên, thân thiện môi

trường có nhiều ưu điểm, có tính khoa học và có khả năng ứng dụng vào thực tế. Gần đây, đã có một số nghiên cứu sử dụng vật liệu carbohydrat như glucose [4], tinh bột [5] và hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) [6] làm chất tạo mao quản để tổng hợp zeolit ZSM-5 mao quản trung bình.

Phản ứng isome hóa (sắp xếp lại) hợp chất epoxit là phản ứng quan trọng bởi vì nó tạo ra các chất trung gian có nhiều ứng dụng trong công nghiệp hóa học. Sản phẩm tạo thành từ phản ứng này là nguyên liệu rất có ý nghĩa cho các phản ứng tổng hợp hữu cơ để tạo ra dược phẩm, nước hoa hay hương liệu thực phẩm. Vì thế phản ứng isome hóa epoxit đã và đang nhận được nhiều sự quan tâm các nhà khoa học trên thế giới [7-9]. Các loại xúc tác đồng thể và dị thể đều có thể được sử dụng cho phản ứng này. Sử dụng xúc tác đồng thể có một số nhược điểm như là gây ăn

mòn thiết bị, thất thoát xúc tác sau phản ứng. Trong khi đó, sử dụng xúc tác dị thể lại có thể thu hồi lại sau phản ứng, không gây ăn mòn thiết bị và ít độc tố. Vì vậy đã có nhiều nghiên cứu sử dụng xúc tác dị thể cho phản ứng sắp xếp lại epoxit này. Trong các loại xúc tác dị thể thì zeolit, một số oxit và muối sunphat của kim loại là những loại xúc tác thường hay được sử dụng. Xúc tác zeolit với hệ thống các lỗ xốp đồng đều sẽ tạo thuận lợi cho việc kiểm soát sự phân bố sản phẩm, làm giảm được các phản ứng phụ xảy ra. Sản phẩm thu được chủ yếu khi sử dụng zeolit làm xúc tác thường là andehit, một hợp chất trung gian quan trọng trong công nghiệp hóa học [9,10].

Chính vì vậy, nghiên cứu này tập trung sử dụng cacboxymethyl cellulose (CMC), một dẫn xuất của xenluloza, làm chất tạo mao quản cho quá trình tổng hợp xúc tác ZSM-5 mao quản trung bình (mesopores). Vật liệu xúc tác sau khi tổng hợp được sẽ được ứng dụng cho phản ứng sắp xếp lại epoxide, một trong những phản ứng hóa học quan trọng. Với nhiều ưu điểm so với vật liệu mao quản truyền thống như diện tích bề mặt lớn, nhiều tâm axit, khoảng cách phân bố thấp, tính ổn định thủy nhiệt cao, zeolit mao quản trung bình tổng hợp được sẽ có nhiều ứng dụng trong lĩnh vực công nghiệp hóa học.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu và hóa chất

Hóa chất dùng trong thí nghiệm là hóa chất tinh khiết PA của Sigma-Aldrich và Trung Quốc (TQ): Tetraethyloxosilica - TEOS (Sigma), tetra propyl ammoni hydroxit - TPAOH (Sigma), KOH, NaAlO₂ (Sigma), Styrene Oxide (Sigma), Carboxyl methylcellulose - CMC (Sigma), Cetyltrimethylammonium bromide - CTAB (Sigma), Toluene (TQ), Axetone (TQ), CH₂Cl₂ (TQ).

Tổng hợp vật liệu xúc tác zeolit ZSM-5

Zeolit ZSM-5 mao quản trung bình được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt đã được trình bày trong các công bố trước [6]. Cụ thể như sau: Hòa tan 0,082 g natri aluminat (NaAlO₂) vào 40 ml nước cất, tiếp tục bổ sung 6,184 g tetrapropylamoni hydroxit (TPAOH) và 0,284 g kali hydroxit (KOH). Sau đó, 0,24 g chất tạo mao quản CMC được thêm vào dung dịch trên. Cuối cùng, 10 g tetraethyl orthosilicate (TEOS) được thêm vào và khuấy trộn liên tục cho đến khi thu được dung dịch trong suốt. Dung dịch phản ứng này được già hóa

(aging) bằng cách khuấy trộn liên tục ở nhiệt độ phòng trong thời gian 15h.

Dung dịch phản ứng được cho vào autoclave có thể tích 1 lít, đóng chặt và để trong lò nung ở nhiệt độ 175 °C trong khoảng thời gian 20 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, sản phẩm được tách ra bằng máy li tâm và rửa nhiều lần bằng nước cất. Tiếp đó, các hạt zeolit ZSM-5 được sấy khô ở nhiệt độ 100°C và nung ở nhiệt độ 550°C trong 6 giờ.

Vật liệu xúc tác thu được được phân tích bằng các phương pháp phân tích XRD, SEM để xác định tính chất và cấu trúc của sản phẩm.

Bên cạnh đó, để so sánh hiệu quả của chất tạo mao quản nguồn gốc tự nhiên, đã sử dụng CTAB là chất tạo mao quản dạng thương mại thường dung trong tổng hợp zeolite ZSM-5 để đối chứng. Phương pháp tổng hợp hoàn toàn tương tự như phương pháp tổng hợp sử dụng CMC ở trên, chỉ khác là thay CMC bằng CTAB. Ngoài ra, zeolit ZSM-5 thông thường cũng được tổng hợp bằng cách không sử dụng chất tạo mao quản (CMC hoặc CTAB) với phương pháp tổng hợp như trên.

Phản ứng isome hóa epoxit sử dụng xúc tác zeolit ZSM-5

Vật liệu xúc tác zeolit ZSM-5 được ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng sắp xếp lại epoxit, điều kiện phản ứng cụ thể như sau: Cân 3g styren oxit, 0,15g xúc tác zeolit ZSM-5 (5% so với lượng styren oxit) và 15ml dung môi cho vào bình cầu 3 cổ. Sau đó lắp bình cầu với sinh hàn hồi lưu. Đặt bình cầu 3 cổ trên máy khuấy từ gia nhiệt. Nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng được đặt ở 50°C, trong khoảng thời gian phản ứng là 120 phút. Sau đó lấy hỗn hợp phản ứng được ly tâm để tách loại xúc tác. Hỗn hợp thu được mang đi cất quay chân không để thu nhận sản phẩm phản ứng.

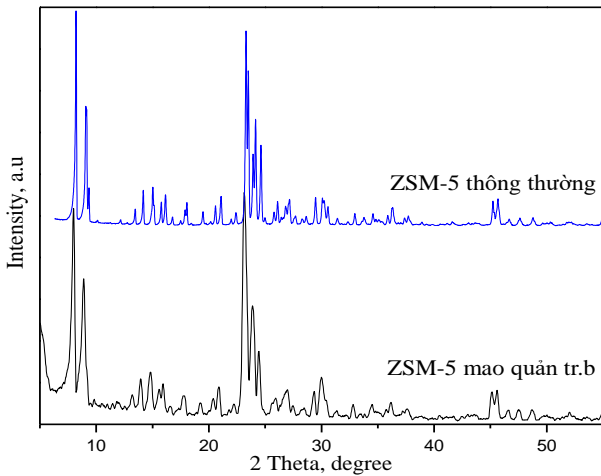
Hỗn hợp phản ứng sắp xếp lại Styren oxit được lấy ra tại các thời điểm khác nhau, tách loại xúc tác và đem đi phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H-NMR. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân được đo trên máy Bruker AM 500 FT-NMR Spectrometer, Viện Hóa học – Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam với TMS là chất chuẩn nội. Hiệu suất chuyển hóa của Styren oxit được xác định bằng phổ NMR dựa trên sự biến mất của chất tham gia phản ứng ban đầu (styren oxit) và sản phẩm tạo thành. Độ chọn lọc được xác định bằng tỷ lệ của sản phẩm mục tiêu (phenylacetandehit) trên sản phẩm tạo thành.

Kết quả và thảo luận

Nghiên cứu tổng hợp zeolit ZSM-5 mao quản trung bình

Zeolit ZSM-5 được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt, sử dụng chất tạo mao quản nguồn gốc tự nhiên carboxymethyl cellulose (CMC) để thu nhận cấu trúc mao quản trung bình. Vật liệu zeolit ZSM-5 thu được được phân tích phổ XRD để xác định cấu trúc và tính chất sản phẩm. Kết quả được thể hiện trong hình 1.

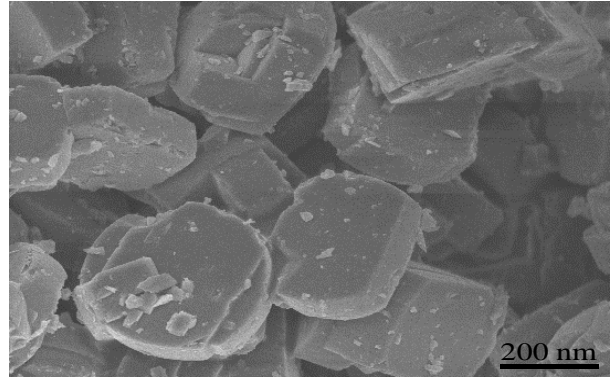
Từ giản đồ nhiễu xạ tia X thu được trong hình 1 ta thấy phổ XRD của sản phẩm zeolit ZSM-5 thu được tương tự phổ XRD của zeolit ZSM-5 thông thường, nhưng độ sắc nét của các peak đặc trưng là thấp hơn.



Hình 1: Phổ XRD của ZSM-5 mao quản trung bình thu được so sánh với phổ XRD của zeolit ZSM-5 thông thường (không sử dụng chất tạo mao quản)

Cũng từ kết quả phổ XRD thu được nhận thấy, mẫu zeolite ZSM-5 mao quản trung bình thu được từ phương pháp tổng hợp sử dụng chất tạo mao quản CMC có phổ XRD với các peak đặc trưng của zeolit loại MFI (Zeolite Socony Mobil Number 5-ZSM5) tại góc 2θ ở 8, 15 và 26. Cường độ peak cao ở các góc $2\theta = 7 \div 10$ và $22 \div 25$ với đỉnh nhọn chứng tỏ rằng zeolite thu được có độ kết tinh cao.

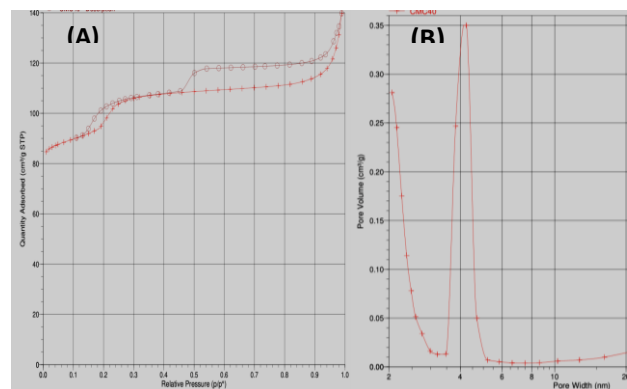
Bên cạnh đó không có peak lạ xuất hiện ở các góc đặc trưng, và không có nhiễu thể hiện rằng đã thu được vật liệu zeolit ZSM-5 tinh khiết. Từ những điều trên có thể kết luận rằng, zeolit ZSM-5 mao quản trung bình được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng chất tạo mao quản là dẫn xuất của cellulose (CMC). Sản phẩm zeolit thu được có độ tinh thể cao, với cấu trúc zeolit MFI. Kết quả này cũng phù hợp và được hỗ trợ bởi kết quả thu được từ phân tích ảnh SEM.



Hình 2: Ảnh SEM của zeolit ZSM-5 mao quản trung bình.

Từ hình ảnh SEM ta thấy, kích thước hạt trung bình của vật liệu zeolit là khoảng 400-500 nm. Hạt vật liệu zeolit ZSM-5 mao quản trung bình có hình dạng đặc trưng của vật liệu zeolit ZSM-5 với cấu trúc orthorhombic, có độ tinh thể cao, hình dạng và kích thước tương đối đồng đều. Kết quả này phù hợp và bổ sung thêm cho kết quả của phổ XRD thu được ở trên. Ngoài ra, cũng có thể thấy rằng bề mặt hạt xù xì, thô ráp, chứng tỏ diện tích bề mặt riêng được cải thiện một cách đáng kể. Như vậy zeolite ZSM-5 mao quản trung bình đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng chất tạo mao quản nguồn gốc tự nhiên CMC.

Để xác định diện tích bề mặt và đường kính mao quản của mẫu zeolit thu được khi sử dụng chất tạo mao quản là CMC, tiến hành phân tích bằng phương pháp BET và BJH, kết quả thu được thể hiện trong hình 3.



Hình 3: (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ/ giải hấp phụ thuộc đường đẳng nhiệt N_2 , (B) Phân bố kích thước mao quản theo BJH của ZSM-5

Từ đồ thị trong hình 3A nhận thấy đường cong đẳng nhiệt hấp phụ–giải hấp phụ thuộc đường đẳng nhiệt loại IV với độ trễ vòng trong khoảng áp suất tương đối $P/P_0 = 0.42 - 1$ được thể hiện rõ nhất, chứng tỏ sự có mặt của mao quản trung bình (mesopores). Bởi do

theo lý thuyết thì sự hấp thụ nitơ ở trong khoảng áp suất tương đối là $P/P_0 = 0,6-0,9$ đã chứng minh sự ngưng tụ mao dẫn của khí trong các mao quản trung bình. Bên cạnh đó, sự phân bố kích thước mao quản trên đường cong phân bố theo BJH (hình 3B) cho thấy HPMC đã hỗ trợ tốt cho khả năng tạo mao quản trung bình, đồ thị có đỉnh ở khoảng hơn 5 nm.

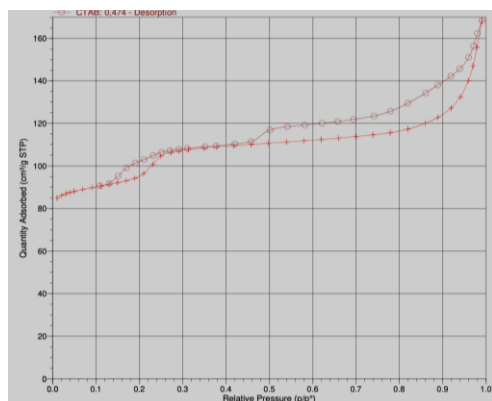
Các thông số về diện tích bề mặt và kích thước mao quản của mẫu zeolit sử dụng chất tạo mao quản CMC được tổng hợp trong bảng 1 sau:

Bảng 1: Diện tích bề mặt (BET) và đường kính mao quản của ZSM-5 sử dụng chất tạo mao quản là CMC

Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	$d_{TB\ pore}$ (nm)	Tỉ lệ Si/Al
ZSM-5 thường	250	0,10	1,9	48
ZSM-5 mao quản tr.b	428,6	0,18	5,3	51
ZSM-5 sử dụng CTAB	426,5	0,17	5,0	53

(Trong đó, S_{BET} và V_{pore} là tổng diện tích bề mặt và tổng thể tích mao quản có kích thước mao quản từ 1,7 – 300 nm.)

Từ số liệu trong bảng 1 trên nhận thấy diện tích bề mặt BET, thể tích mao quản cũng như đường kính mao quản khi sử dụng chất tạo mao quản là CMC cao hơn rất nhiều so với ZSM-5 thông thường (không sử dụng chất tạo mao quản). Để so sánh khả năng tạo mao quản trung bình và nâng cao diện tích bề mặt của chất tạo mao quản là dẫn xuất cellulose, đã nghiên cứu sử dụng chất tạo mao quản CTAB (là chất tạo mao quản dạng thương mại) với mức dùng là 0,24 (g). Sau quá trình tổng hợp, vật liệu zeolit thu được được phân tích bằng phương pháp hấp phụ và nhả hấp phụ N_2 (BET). Kết quả thu được được thể hiện trong hình 4.



Hình 4: Đường đẳng nhiệt hp/nhp N_2 của ZSM-5 khi sử dụng chất tạo mao quản thương mại CTAB

Khi sử dụng chất tạo mao quản là CTAB, diện tích bề mặt và thể tích mao quản của vật liệu zeolite thu được tương ứng là $426,5 m^2/g$ và $0,17 cm^3/g$. Các kết quả thu được này khá tương đồng (thấp hơn một ít) so với kết quả khi sử dụng chất tạo mao quản là CMC. Điều này cũng nói lên rằng, CMC có khả năng hỗ trợ tốt cho khả năng tạo mao quản trung bình và giúp nâng cao diện tích bề mặt của vật liệu zeolit ZSM-5.

Nghiên cứu ứng dụng xúc tác zeolit ZSM-5 cho phản ứng isome hóa epoxit

Trong các phản ứng tổng hợp hữu cơ, xúc tác có vai trò rất quan trọng giúp thúc đẩy phản ứng diễn ra với tốc độ cao và thu nhận được sản phẩm mục tiêu với hiệu suất lớn. Vì vậy, đã nghiên cứu ứng dụng zeolit ZSM-5 mao quản trung bình thu được làm xúc tác cho phản ứng sắp xếp lại styren oxit để thu nhận phenylacetandehit. Ngoài ra, dung môi có ảnh hưởng quan trọng đến hiệu quả của phản ứng, cụ thể là có ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển hóa chất tham gia phản ứng và độ chọn lọc. Dung môi được sử dụng với mục đích là hòa tan các tác nhân phản ứng, tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng xảy ra bằng cách tăng khả năng tiếp xúc và va chạm giữa các tác nhân với nhau và giữa tác nhân với xúc tác. Do đó, phản ứng isome hóa styren oxit sử dụng xúc tác ZSM-5 đã được tiến hành trong các dung môi khác nhau. Điều kiện tiến hành thí nghiệm cụ thể như sau: mức dùng xúc tác là 5%, trong thời gian phản ứng là 2h ở nhiệt độ $50\text{ }^\circ C$, trong dung môi toluen, axeton, dicloro metan (CH_2Cl_2) và metanol. Kết quả thu được được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: Ảnh hưởng của dung môi lên hiệu suất chuyển hóa styren oxit

Dung môi	ZSM-5 mao quản trung bình		ZSM-5 thông thường	
	Độ chuyển hóa, %	Độ chọn lọc, %	Độ chuyển hóa, %	Độ chọn lọc, %
Toluen	55,1	84,0	35,0	83,0
Axeton	98,2	83,1	68,2	83,2
CH_2Cl_2	96,7	82,6	-	-
Metanol	48,9	82,9	-	-

Nhìn vào kết quả thu được trong bảng 2 ta thấy với dung môi sử dụng là metanol cho hiệu suất chuyển hóa styren oxit thấp nhất trong các loại dung môi sử dụng với độ chuyển hóa là 48,9% và độ chọn lọc ở

mức trung bình là 82,9%. Điều này có thể được giải thích là do có sự liên kết hydro giữa các tâm axit của xúc tác zeolit với methanol, làm giảm lực axit của xúc tác và giảm hoạt tính xúc tác. Hơn nữa, khi sử dụng xúc tác mao quản trung bình cho kết quả cao hơn hẳn khi sử dụng xúc tác zeolit ZSM-5 thông thường. Với dung môi methanol, sử dụng xúc tác ZSM-5 thông thường ở cùng điều kiện phản ứng cho hiệu suất chuyển hóa styrene khoảng 35%.

Khi thay đổi dung môi là toluen thì độ chuyển hóa styren có tăng lên, nhưng vẫn không thực sự cao chỉ khoảng 55,1%. Tuy nhiên độ chọn lọc sản phẩm mục tiêu phenylacetandehit khi sử dụng toluen lại rất cao, cao nhất trong các loại dung môi (84%). Độ chọn lọc khi sử dụng toluene là cao nhất có thể là do sự giống nhau về cấu trúc của dung môi toluen và tác nhân phản ứng styren oxit cũng như sản phẩm mục tiêu phenylacetaldehyde [9]. Với dung môi là axeton thì cho hiệu suất chuyển hóa là cao nhất 98,2%, với độ chọn lọc cũng tương đối cao là 83,1%. Cao hơn hẳn khi sử dụng xúc tác zeolite ZSM-5 thông thường (phản ứng trong dung môi axeton), với hiệu suất chuyển hóa khoảng 68,2%. Kết quả thu được này tương đương hoặc cao hơn so với hiệu suất chuyển hóa của epoxit trong một số tài liệu tham khảo [3,9,11].

Như vậy có thể thấy nhờ sự gia tăng diện tích bề mặt cũng như kích thước mao quản, giúp cho hoạt tính xúc tác và hiệu quả xúc tác của ZSM-5 mao quản trung bình cao hơn hẳn so với ZSM-5 thông thường trong phản ứng isome hóa epoxit. Ngoài ra, cũng thấy rằng dung môi có ảnh hưởng quan trọng đến hiệu quả của phản ứng. Tuy nhiên cũng có thể thấy rằng, sự chênh lệch về độ chọn lọc phản ứng giữa các dung môi sử dụng là không cao. Bên cạnh đó, khi sử dụng dung môi là axeton thì phản ứng sắp xếp lại styren oxit vừa có hiệu suất phản ứng cao vừa có độ chọn lọc cao (tạo thành phenylacetandehit).

Kết luận

Đã tổng hợp thành công zeolit ZSM-5 mao quản trung bình bằng phương pháp thủy nhiệt, sử dụng chất tạo mao quản CMC là chất có nguồn gốc tự nhiên, một dẫn xuất của cellulose. Vật liệu xúc tác thu được có độ

tin thể cao, kích thước hạt đồng đều, diện tích bề mặt lớn và hoạt tính xúc tác cao.

Xúc tác zeolit ZSM-5 mao quản trung bình đã thể hiện hoạt tính xúc tác cao, độ chọn lọc cao với độ chuyển hóa trên 98% trong phản ứng sắp xếp lại styren oxit để thu nhận phenylacetandehit.

Lời cảm ơn

Nên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài 04.01-2020.14.

Tài liệu tham khảo

1. Mai Tuyên, Xúc tác zeolit trong hoá dầu, NXB khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 2004.
2. C.S. Cundy, P.A. Cox, Chem Rev 103 (2003) 663–701.
<https://doi.org/10.1021/cr020060j>
3. P.H. Hoang, L.Q. Dien, Chem Eng J 262 (2015) 140–145.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.092>
4. D. Nandan, S.K. Saxenab and N. Viswanadham, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 1054–1059.
<https://doi.org/10.1039/c3ta13904b>
5. H. Tao, C. Li, J. Ren, Y. Wang, G. Lu, Journal of Solid State Chemistry 184 (2011) 1820–1827.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05.023>
6. P.H. Hoang, N.M. Dat, Advanced Powder Technology 32 (2021) 3927–3933.
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.09.003>
7. V. Gudla, R. Balamurugan, Tetrahedron Letters (2012) 53 5243–5247.
8. D. P. Serrano, R. van Grieken, J. A. Melero, A. Garcia, C. Vargas, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 318 (2010) 68–74.
9. R. van Grieken, D. P. Serrano, J. A. Melero and A. García, J. Mol. Catal. A: Chem 222 (2004) 167–174.
10. W.F. Hölderich in: R. A. Sheldon, H. van Bekkum (Eds.), Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis, Wiley/VCH, Weinheim, 217 (2001).
11. K. Smith, G. A. El-Hiti and M. Al-Shamali, Catal. Lett. 109 (2006) 77–82.