

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ TÍNH CHẤT XÚC TÁC CỦA ZEOLIT ZSM-5 CÓ TỈ SỐ Si/Al KHÁC NHAU TRONG PHẢN ỨNG CRACKING *n*-HEXAN

Đến Tòa soạn 7-3-2007

LÊ THỊ HOÀI NAM¹, TRẦN TẤN NHẬT², NGUYỄN ĐÌNH TUYẾN¹,
NGUYỄN THỊ THANH LOAN¹

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

²Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

SUMMARY

*ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios were successfully synthesized by hydrothermal treatment using template. The obtained samples were characterized by different techniques such as X-ray diffraction (XRD), infrared resonance (IR) and scanning electron microscopy (SEM). The acidity of samples were determined by temperature programmed desorption amoniac method (TPD-NH₃). The activity of samples were tested on the cracking *n*-hexane. The results showed that the obtained ZSM-5 sample with a Si/Al ratio of 75 had the highest activity in the cracking *n*-hexane.*

I - MỞ ĐẦU

Ngày nay trong nhiều lĩnh vực khoa học và công nghệ, nhất là trong công nghệ hóa học, các vật liệu rây phân tử, đặc biệt là zeolit chiếm vị trí quan trọng trong vai trò xúc tác. Nhờ cấu trúc tinh thể với các hệ mao quản đồng đều và khả năng dễ biến tính, zeolit được đánh giá là loại xúc tác có hoạt tính, độ bền và độ chọn lọc cao. Trong các loại zeolit được biết đến hiện nay thì zeolit ZSM-5 được sử dụng nhiều nhất. Đây là loại zeolit có hàm lượng silic cao, diện tích bề mặt riêng khá lớn, hệ thống mao quản đồng đều, độ axit và độ bền nhiệt cao thích hợp cho hàng loạt các quá trình chuyển hóa hydrocacbon trong công nghệ lọc, chế biến dầu khí như: cracking, ankyl hóa, isome hóa, thom hóa... [1 - 4]. Trong công trình nghiên cứu này chúng tôi tiến hành tổng hợp zeolit ZSM-5 với các tỷ số SiO₂/Al₂O₃ khác nhau có sử dụng chất tạo cấu trúc, đồng thời nghiên cứu sự ảnh hưởng của tỷ số SiO₂/Al₂O₃ đến hoạt tính xúc tác của chúng

trong phản ứng cracking *n*-hexan. Từ đó tìm ra được một tỷ số SiO₂/Al₂O₃ thích hợp cũng như làm sáng tỏ thêm về bản chất và cơ chế trong phản ứng cracking *n*-hexan trên chất xúc tác H-ZSM-5.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp zeolit ZSM-5 có sử dụng chất tạo cấu trúc

a) Các hóa chất được sử dụng

- Sol Ludox (40% SiO₂).
- Sunfat nhôm (Al₂SO₄.18H₂O).
- Tetra propyl amoni bromua (TPA-Br).
- Axit sunfuric (98%).
- Hydroxit natri (NaOH) 98%.

b) Phương pháp tổng hợp

Quá trình tổng hợp zeolit ZSM-5 có sử dụng

chất tạo cấu trúc TPA-Br được tiến hành theo quy trình tham khảo trong tài liệu [5]. Hỗn hợp gel thu được, được kết tinh ở 170°C trong thời gian 24 giờ. Sản phẩm rắn thu được sau khi kết tinh được rửa bằng nước cất đến pH = 7, sấy khô ở 120°C và nung ở 500°C trong 5 giờ với tốc độ nung nhiệt 3°C/phút.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ Si/Al đến hoạt tính xúc tác trong phản ứng cracking *n*-hexan, chúng tôi đã tiến hành tổng hợp ZSM-5 có các tỷ số SiO₂/Al₂O₃ lần lượt là 50, 60, 75 và 100.

2. Các phương pháp hóa lý dùng để đánh giá vật liệu

Các kết quả trình bày trong bài báo này nhận được trên cơ sở phối hợp các phương pháp phổ nhiễu xạ Ronghen (nhận được trên

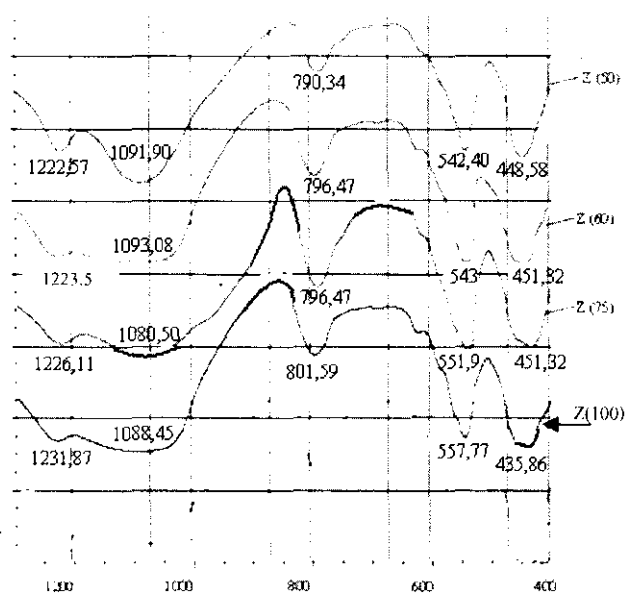
máy Siemen D 5005 (Đức)), phổ hấp thụ hồng ngoại (đo được trên máy hồng ngoại FTIR 8101M SHIMADZU)), hiển vi điện tử quét SEM (chụp trên máy JEOL-5300 (Nhật Bản)), giải hấp phụ NH₃ theo chương trình nhiệt độ (TPD-NH₃). Hoạt tính xúc tác của các mẫu ZSM-5 tổng hợp được xác định qua phản ứng cracking *n*-hexan trên hệ vi dòng.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

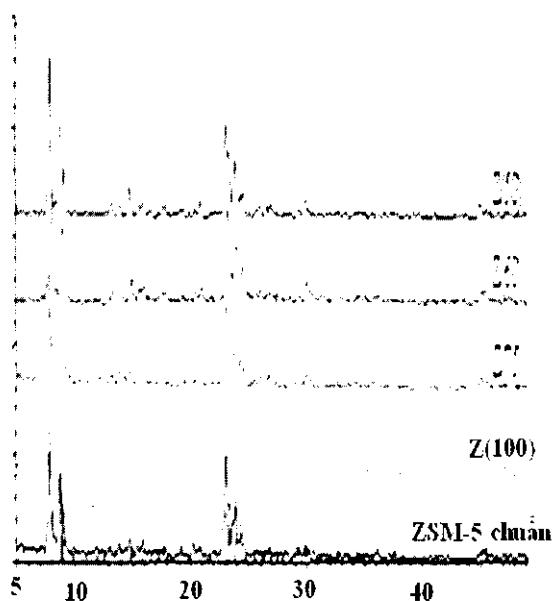
1. Kết quả tổng hợp vật liệu

Chúng tôi đã tổng hợp 5 mẫu zeolit ZSM-5 với các tỷ số SiO₂/Al₂O₃ lần lượt là 50, 60, 75 và 100 được ký hiệu lần lượt là Z(50), Z(60), Z(75) và Z(100).

2. Kết quả IR và XRD của các mẫu



Hình 1: Phổ IR của các mẫu



Hình 2: Phổ nhiễu xạ Ronghen của các mẫu

Các mẫu zeolit ZSM-5 tổng hợp được nhận dạng bằng phương pháp IR trong vùng dao động tinh thể 400 - 1300 cm⁻¹ (hình 1). Trong vùng này, hai đám phổ ở vùng 550 cm⁻¹ và 1200 cm⁻¹ đặc trưng cho pha ZSM-5, đặc biệt đám phổ ở vùng 550 cm⁻¹ đặc trưng cho các dao động biến dạng của vòng kép 5 cạnh, nên nó được làm chuẩn để xác định hàm lượng pha tinh thể [5, 6]. Khi tỉ số

cường độ của đám phổ vùng 550 cm⁻¹ và 450 cm⁻¹ đạt tới 0,8 thì zeolit ZSM-5 có độ tinh thể 100% [5]. Từ hình 1 ta nhận thấy rằng các mẫu tổng hợp được đều có các đám phổ đặc trưng cho cấu trúc của zeolit ZSM-5. Tỷ lệ cường độ đám phổ vùng 550 cm⁻¹ và vùng 450 cm⁻¹ của các mẫu tổng hợp đạt xấp xỉ 0,8 cho phép đánh giá độ tinh thể của chúng đạt 100%.

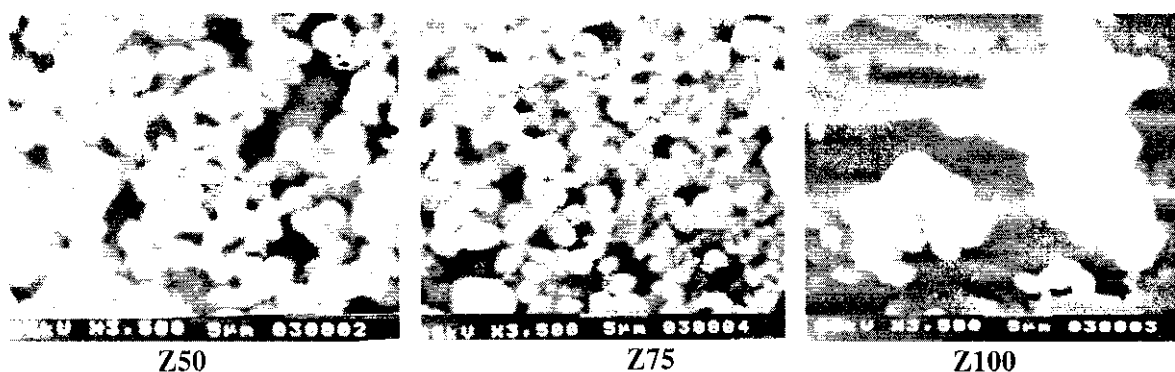
Như ta đã biết, khi nhôm thay thế silic trong mạng cấu trúc, do bán kính của nhôm lớn hơn silic nên độ dài liên kết của Al-O (1,75 Å) lớn hơn độ dài liên kết Si-O (1,6 Å) và do đó số sóng nhỏ hơn [7]. Các kết quả hồng ngoại ở đây cho thấy số sóng của các đám phổ khoảng 550 cm^{-1} và 1220 cm^{-1} (Z(50) có số sóng là 542 cm^{-1} và 1222 cm^{-1} ; Z(60) có số sóng là 543 cm^{-1} và 1222 cm^{-1} ; Z(75) có số sóng là Z(100) có số sóng là 542 cm^{-1} và 1091 cm^{-1} của các mẫu tăng lần lượt từ mẫu Z(50) đến Z(100) phù hợp với kết luận trong tài liệu [7].

Kết quả Ronghen được đưa ra trên hình 2. Từ

hình 2 thấy rằng tất cả các mẫu đều xuất hiện các cực đại nhiễu xạ ở vùng 2θ từ $22^\circ - 25^\circ$ là vùng có các pic rất đặc trưng và rất nhạy cho việc định lượng pha tinh thể ZSM-5 [5]. Đem so sánh với phổ của ZSM-5 chuẩn ta thấy rằng các mẫu này đều có cấu trúc ZSM-5 và độ tinh thể trong mẫu tổng hợp được là khoảng 100%.

3. Kết quả hiển vi điện tử quét (SEM)

Hình 3 đưa ra ảnh SEM của một số mẫu điển hình. Kết quả chụp SEM cho ta thấy rằng kích thước hạt của vật liệu tổng hợp được khá đồng đều và có kích thước khoảng $1,5 - 2\text{ }\mu\text{m}$.



Hình 3: Ảnh chụp SEM của các mẫu ZSM-5

4. Kết quả đo TPD-NH₃

Phổ TPD-NH₃ của các mẫu zeolit thường tồn tại 3 đỉnh pic tại 200°C (tâm axit yếu), $380 - 480^\circ\text{C}$ (tâm axit trung bình) và 600°C (tâm axit mạnh).

Nhìn vào hình 4 ta thấy lượng NH₃ khử hấp phụ tại nhiệt độ $\approx 200^\circ\text{C}$ và $\approx 380^\circ\text{C}$ của mẫu Z(100) < Z(50) < Z(75) còn tại nhiệt độ $\approx 600^\circ\text{C}$ thì ngược lại. Kết quả này cho ta thấy mẫu Z(100) có tâm axit mạnh nhất nhưng số lượng tâm axit ở mẫu Z(100) lại thấp nhất (bảng 1).

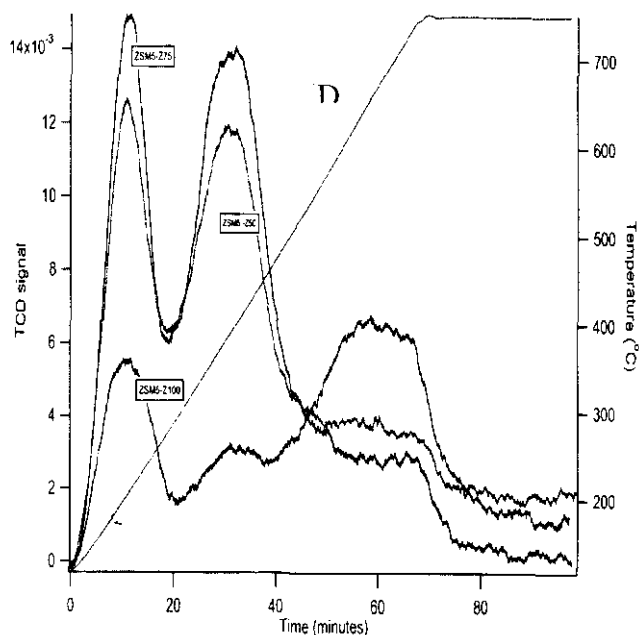
Từ giản đồ TPD - NH₃ ta thấy rằng khi tăng tỷ số Si/Al thì lực axit tăng nhưng lúc này tổng số tâm axit giảm. Tuy nhiên ở mẫu Z(75) có số lượng tâm axit lớn hơn mẫu Z(50). Điều đó cho thấy rằng ngoài ảnh hưởng của tỷ số Si/Al còn có các yếu tố khác làm cho tính chất axit của các mẫu H-ZSM-5 khác nhau như diện tích bề mặt, độ tinh

thể, mức độ dễ hydroxyl hóa.... Vì vậy sự giảm số tâm axit không phải lúc nào cũng tuyến tính với sự tăng tỷ số Si/Al [4, 8].

5. Kết quả đo hoạt tính xúc tác qua phản ứng cracking *n*-hexan

Hoạt tính xúc tác của các mẫu H-ZSM-5 với tỷ số SiO₂/Al₂O₃ khác nhau trong phản ứng cracking *n*-hexan được tiến hành khảo sát trên hệ phản ứng vi dòng với điều kiện phản ứng: nhiệt độ phản ứng 500°C , khối lượng xúc tác $m = 200\text{ mg}$, tốc độ dòng nguyên liệu 2 l/giờ , áp suất hơi bão hòa của nguyên liệu $P_{n\text{-hexan}} = 90\text{ mmHg}$. Hoạt tính xúc tác của các mẫu được thể hiện trên hình 5.

Từ hình 5 ta thấy độ chuyển hóa hydrocarbon trên các mẫu H-ZSM-5 tăng lần lượt từ mẫu Z(50), Z(60) đến Z(75) và giảm xuống ở mẫu Z(100).



Hình 4: Giảm độ TPD-NH₃ của các mẫu

Bảng 1: Đặc trưng bề mặt của các mẫu Z(50), Z(75) và Z(100)

Mẫu ZSM - 5	Số lượng tâm axit, mmmol/g
Z(50)	0,456
Z(75)	0,506
Z(100)	0,244

Nhiệt độ, °C	Thể tích NH ₃ khử hấp phụ V, mm/g		
	Z(50)	Z(75)	Z(100)
≈ 200	3,548	4,015	1,296
≈ 380	6,102	6,577	0,784
≈ 600	1,762	2,098	4,036

Thực nghiệm chứng tỏ rằng khi tỷ số Si/Al tăng thì góc liên kết T-O-T tăng lên, khi đó năng lượng de-proton giảm dẫn đến lực axit của nhóm hydroxyl tăng [9, 10]. Vậy lực axit tăng khi tỷ số Si/Al tăng. Theo một số tác giả [11] hoạt tính xúc tác cracking tăng khi lực axit tăng. Như vậy độ chuyển hóa tăng từ mẫu Z(50) đến mẫu Z(75) là hoàn toàn phù hợp.

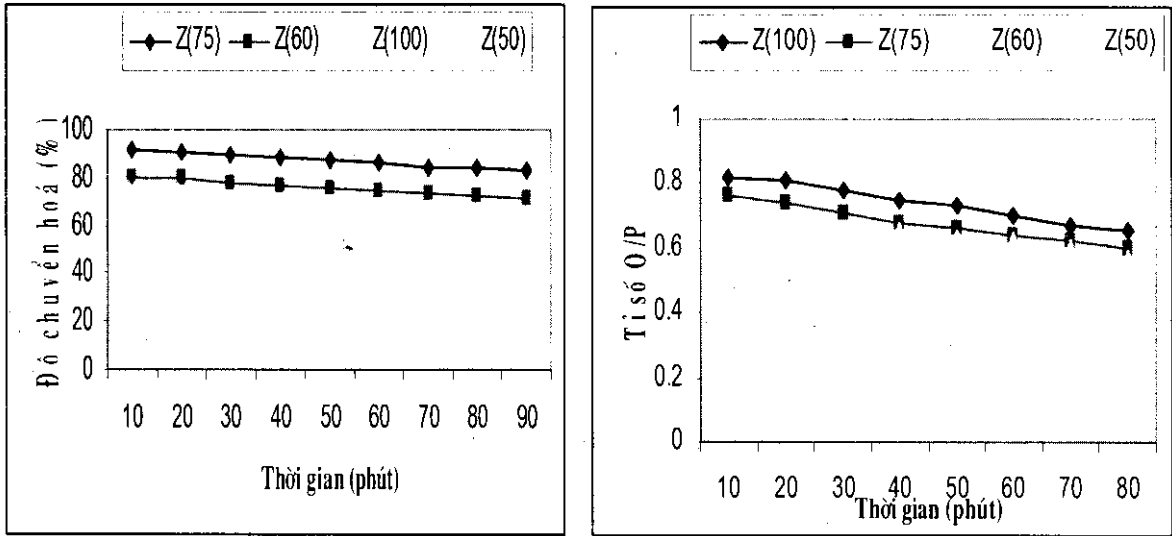
Tuy nhiên như đã phân tích ở trên số tâm axit không phải lúc nào cũng giảm một cách tuyến tính với sự tăng giá trị của tỷ số Si/Al [4, 8]. Ở mẫu Z(75) thấy rằng mật độ tâm axit cao nhất do vậy mà độ chuyển hóa hidrocarbon cao nhất (hoạt tính xúc tác tốt nhất) [4]. Độ chuyển

hóa của mẫu Z(100) giảm là do số tâm axit của chúng giảm. Điều này được giải thích là vì quá trình chuyển hóa hidrocarbon trên zeolit xảy ra do sự tham gia của cacbocation trung gian (ion cacboni và ion cacbeni) [12] mà khả năng tạo ra cacbocation phụ thuộc chủ yếu vào số tâm và lực axit của chất xúc tác. Do vậy, khi số tâm axit giảm, cường độ axit yếu dẫn đến độ chuyển hóa thấp.

Qua sự phân bố thành phần sản phẩm cracking *n*-hexan trên các mẫu zeolit H-ZSM-5 với các tỷ số Si/Al khác nhau, thấy rằng các sản phẩm parafin chủ yếu là CH₄, C₂H₆ và C₃H₈ và sản phẩm olefin chủ yếu là C₂H₄, C₃H₆. Sự phân

bố này phù hợp với sản phẩm chủ yếu tạo ra từ các cơ chế cacboni và cơ chế cacbeni [12]. Từ hình 5 và bảng 2 thấy rằng tỷ lệ O/P của mẫu Z(100) là cao nhất. Điều này được giải thích là do sự giảm hoạt tính trên mẫu Z(100) dẫn đến hạn chế khả năng phản ứng chuyển dịch hydrua, kết quả này cũng phù hợp với mật độ tâm thấp (số liệu bảng 1) khi tỷ số Si/Al cao. Từ hình 5

cho thấy tỷ lệ O/P giảm dần theo thời gian phản ứng. Điều này là do các sản phẩm olefin (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8) tham gia chuyển hóa tiếp (phản ứng phụ) như: phản ứng đóng vòng, trùng ngưng, tạo parafin, cốc....trùng khi đó các sản phẩm parafin (về mặt hóa học là những chất bền, trơ...) khó chuyển hóa tiếp. Do vậy mà theo thời gian phản ứng tỷ lệ O/P giảm dần.



Hình 5: Hoạt tính xúc tác cracking *n*-hexan trên H-ZSM-5 tỷ số SiO_2/Al_2O_3 khác nhau

Bảng 2: Độ chuyển hóa, phân bố sản phẩm sau phản ứng cracking *n*-hexan trên các mẫu xúc tác H-ZSM-5 có các tỷ số SiO_2/Al_2O_3 khác nhau (ở 500°C)

Xúc tác	Z(50)	Z(60)	Z(75)	Z (100)
Độ chuyển hoá	74,6	79,40	90,4	69
Sản phẩm (% mol)				
CH ₄	3,15	4,53	2,91	4,23
C ₂ H ₆	14,75	15,02	12,86	13,32
C ₂ H ₄	13,42	15,35	24,35	17,35
C ₃ H ₈	32,09	29,43	32,30	29,18
iC ₄ H ₁₀	4,64	3,42	2,78	3,22
nC ₄ H ₁₀	7,30	6,91	6,70	4,51
C ₄ H ₆	19,52	20,89	13,62	22,89
C ₅ H ₁₂	0,75	0,24	0,516	0,54
C ₄ H ₈	4,04	4,26	4,48	4,76
O/P	0,58	0,68	0,74	0,81

IV - KẾT LUẬN

1. Zeolit ZSM-5 đã được nghiên cứu tổng hợp một cách hệ thống bằng phương pháp dùng chất tạo cấu trúc. Việc sử dụng chất tạo cấu trúc trong quá trình tổng hợp làm giảm thời gian kết tinh so với phương pháp không sử dụng chất tạo cấu trúc (phương pháp này cần 96 giờ). Chúng tôi đã tổng hợp được zeolit ZSM-5 có hàm lượng silic cao (tỷ số Si/Al = 50, 60, 75 và 100).

2. Zeolit ZSM-5 tổng hợp được đã thể hiện hoạt tính cracking rất mạnh và thay đổi theo tỉ số Si/Al. Điều này thể hiện ở kết quả khảo sát độ chuyển hóa của các mẫu. Độ chuyển hóa hidrocarbon trên các mẫu H-ZSM-5 tăng lần lượt từ mẫu Z(50), Z(60) đến Z(75) và giảm xuống ở mẫu Z(100). Phản ứng cracking *n*-hexan trên H-ZSM-5 cho sản phẩm chứa nhiều olefin, chứng tỏ sự can thiệp của phản ứng chuyển dịch hydrua là rất thấp và phản ứng cracking xảy ra chủ yếu theo cơ chế ion cacbeni.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lifeng Wang, Chengyang Yin, Feng-Shou Xiao. Template-synthesis of hierarchical porous zeolites, Đại hội Xúc tác Châu Á - Thái Bình Dương lần thứ 4 (APCAT4), 2006.
2. Rajenda Srivastava, Minkee Choi, Hae Sung Cho, and Ryoung Ryoo. Proceeding of the 5th international mesostructured materials symposium, August, 2006, Shanghai, 936 - 938.
3. Wenshou Wang, Xiang sheng Wang, Hongchen Guo, Xiangchen Fang, Leping Zhao. Regeneration of the activity of used nano-HZSM-5 catalyst for FCC gasoline upgrade, Đại hội Xúc tác Châu Á - Thái Bình Dương lần thứ 4 (APCAT4), 2006.
4. Lê Thị Hoài Nam, Nguyễn Đình Tuyển, Nguyễn Thị Thanh Loan, Đỗ Xuân Đồng, Nguyễn Thuý Nga, Nguyễn Anh Vũ, Nguyễn Văn Tâm, Nguyễn Ngọc Triu. Tuyển tập báo cáo Hội nghị Khoa học Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam (2006).
5. Kulkarni S. B., V. P. Shiralkar, A. N. Kosthane, R. B. Borade and P. Ratnasamy. J. Zeo. Vol. 2. 313 - 318 (1982).
6. J. S. Jansen. Zeolites, 4, 369 - 372 (1984).
7. R. J. Argauer and G. R. Landolt. US patent, 3702886 (1972).
8. Carla Costa, IP, Dzikh. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 154, 193 - 201 (2000).
9. Gaida Gregory J. and Juk A. Rabo (1995). Evolution of Chemical and Structural concepts of Zeolites acidity. Int. Sym. Zeo. In China.
10. L. A. Pie, P. J. Maher and W. A. Wachter. J. Catal., 85, 466 (1984).
11. K. Terasihi. Journal of Molecular Catalysis A : Chemical, 132, 73 - 85 (1998).
12. Paul Meriaudeau. Lớp học xúc tác ở Việt Nam lần thứ 3 (1999).