

TỔNG HỢP XÚC TÁC TỪ VẬT LIỆU NGUỒN MORDENIT ỨNG DỤNG CHO QUÁ TRÌNH NHIỆT PHÂN POLYSTYREN THU HỒI ĐỒNG SẢN PHẨM LỎNG KHÍ

Nguyễn Thị Trúc Linh^{1*}, Phan Nghĩa Minh², Phan Đình Tuấn³

¹Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh

²Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh

Đến Tòa soạn 9-01-2014; Chấp nhận đăng 20-6-2015

Abstract

The catalysts used in the pyrolysis process of polystyrene were produced from natural mordenite by ion exchange method and impregnation in the molybdate salt solution. The IR results showed that the band absorption at 3613 cm⁻¹ assigned to OH⁻ stretching vibration (corresponding Lewis acid site) of MoO₃/mordenite catalyst was stronger than that of mordenite catalyst. The GC-MS results indicated that the liquid pyrolyzates were mainly styrene and benzene derivatives. In case of using the mordenite catalyst, the percentage of styrene was 57.08 % which was higher around 1.79 % than the case of using MoO₃/mordenite catalyst. However, presence of MoO₃ in the catalyst made the properties of the liquid pyrolyzates change such as the percentage of benzene (3-nitropropyl) and benzene,1,1'-(3-methyl-1-propen) increasing upto 10.83 % and 5.52 %, respectively. The total amount of the compounds having 8 carbons in the liquid pyrolyzates was 62.47 % in case of using MoO₃/mordenite catalyst, which was higher 4.05 % than in case of using mordenite catalyst. The GC-MS results indicated that the gas pyrolyzates were 40 % H₂, 10 % CH₄, 21 % (C₂H₄, C₂H₆) and 25 % (C₃H₆, C₃H₈) in case of using MoO₃/mordenite catalyst and were 68 %H₂ and around 31 % (C₂H₄, C₂H₆) when using another one.

Keywords. Mordenite, polystyrene, catalyst, MoO₃.

1. MỞ ĐẦU

Sự phát triển của các ngành sản xuất vật liệu từ nhựa đã góp phần tăng trưởng kinh tế xã hội, nhưng lại gây áp lực cho quá trình xử lý ô nhiễm môi trường do nhựa phế thải. Các phương pháp xử lý, tái chế nhựa thải thông thường bao gồm: (1) Phương pháp cracking nhiệt, cracking nhiệt xúc tác nhằm chuyển hóa các polyme thành các monome ban đầu hoặc thành các nhiên liệu lỏng hoặc khí; (2) Phương pháp khí hóa nhằm chuyển hóa nhựa thành pha khí như CO, H₂ ở nhiệt độ cao từ 1200-1500 °C trong điều kiện có mặt của oxit; (3) Phương pháp hydro hóa nhằm hình thành các sản phẩm bão hòa cao, tránh được sự hình thành olefin trong sản phẩm lỏng [1-3]. Trong các phương pháp này, cracking nhiệt xúc tác được quan tâm nghiên cứu bởi những ưu điểm về công nghệ, điều kiện thực hiện phản ứng, chi phí vận hành hệ thống và giá trị của sản phẩm. Để chế tạo chất xúc tác cho quá trình cracking nhiệt xúc tác, zeolit thường được sử dụng làm vật liệu

nguồn nhờ những đặc tính ưu việt như: độ bền nhiệt cao, diện tích bề mặt lớn, cấu trúc xốp, có thể tạo các tâm axit trên bề mặt... Tính axit của zeolit xuất phát từ khả năng trao đổi ion. Nếu ion bù là Na⁺ thì zeolit không có tính axit, nhưng khi Na⁺ trao đổi với ion H⁺ hoặc bằng các cation kim loại đa hóa trị thì trên zeolit hình thành các tâm axit Brønsted hoặc tâm Lewis [4]. Mordenit tự nhiên là một loại zeolit, có tỷ lệ Si/Al ≥ 4. Trong mordenit tồn tại nhiều kênh nối, độ xốp tương đối cao, do đó nó thường được sử dụng với vai trò rây phân tử trong quá trình tách các hỗn hợp khí, lỏng, vai trò chất xúc tác, hay chất mang của xúc tác lưỡng chức năng [5] cho nhiều phản ứng trong công nghiệp lọc- hóa dầu như phản ứng ankyl hóa, reforming, cracking, hydrocracking... Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp xúc tác từ vật liệu nguồn Mordenite ứng dụng cho quá trình nhiệt phân xúc tác nhựa polystyren (PS), là thành phần chính của đa số các hộp nhựa đựng thực phẩm, thu hồi đồng sản phẩm nhiên liệu lỏng, khí.

2. THỰC NGHIỆM

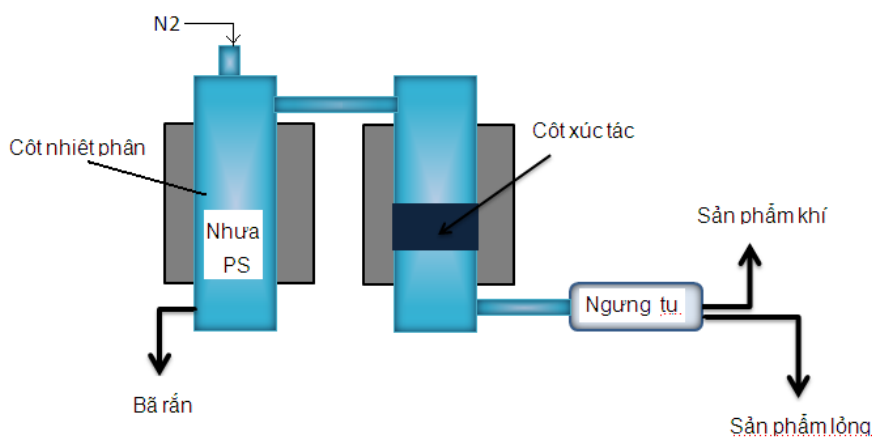
Nguyên liệu được sử dụng để tổng hợp chất xúc tác bao gồm: mordenit tự nhiên (Indonesia), amoni para molybdat, amoni nitrat (J & K Scientific Ltd., China, P. A). Mordenite được ngâm trong dung dịch NH_4NO_3 nồng độ 0,1 M ở 80 °C trong 4 giờ để trao đổi Na^+ bằng NH_4^+ . Quá trình ngâm và lọc rắn được lặp lại 3 lần. Phần rắn được sấy đến khối lượng không đổi ở 105 °C, sau đó tiếp xử lý bằng dung dịch $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ nồng độ 0,1 M với tỉ lệ đã được tính toán. Hỗn hợp dẻo được tạo viên và nung đến 500 °C, ủ tại nhiệt độ này trong 5 giờ, thu được viên xúc tác $\text{MoO}_3/\text{Mordenite}$. Ngoài ra, một lượng mordenite sau khi được xử lý bằng dung dịch NH_4NO_3 0,1 M cũng được tạo viên và nung ủ ở 500

°C trong 5 giờ.

Các phương pháp phân tích được sử dụng để xác định đặc trưng của chất xúc tác bao gồm: Nhiễu xạ tia X (XRD, ADVANCE A8-Bruker-Model 2006 và MULTIFLEX, Rigaku) sử dụng bức xạ CuK_α bước sóng 0,15418 nm, góc quét 2θ 20-60° xác định thành phần pha; phương pháp quang phổ hồng ngoại (IR, Bruker Equinox 55) xác định bản chất các liên kết của các nhóm cấu trúc, đồng thời xác định sự tồn tại của các tâm axit.

Thí nghiệm nhiệt phân xúc tác nhựa PS (sơ đồ 1) được tiến hành trong điều kiện:

- Khối lượng ban đầu của nhựa: 50 g
- Khối lượng chất xúc tác: 2 g
- Nhiệt độ cột nhiệt phân và cột xúc tác: 400 °C
- Lưu lượng dòng khí trơ (N_2): 100 ml/phút.



Sơ đồ 1: Sơ đồ thiết bị quá trình nhiệt phân xúc tác nhựa PS

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích ICP của khoáng mordenit ban đầu được trình bày ở bảng 1, với tỷ lệ Si/Al tính được là 4,67.

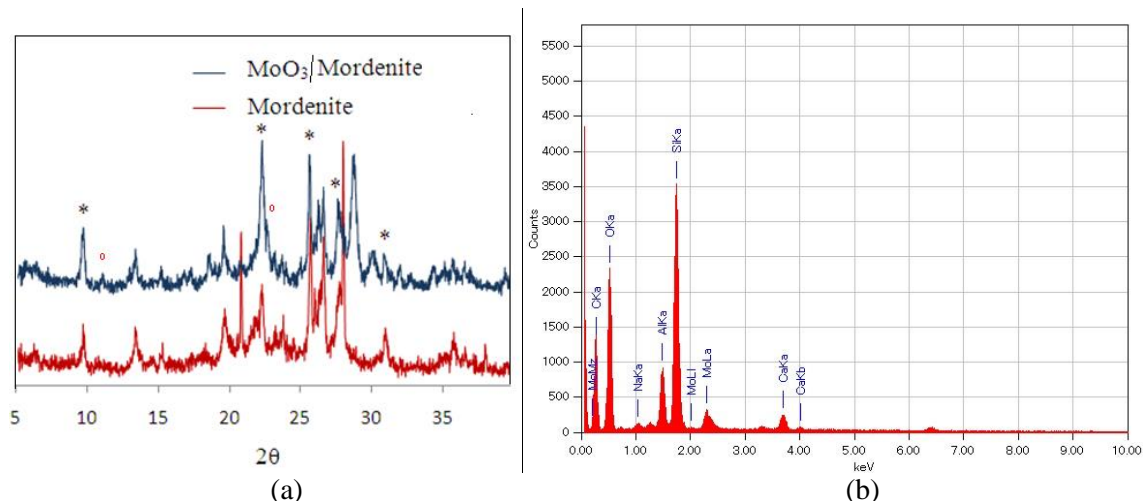
Kết quả phân tích XRD của các mẫu mordenit và $\text{MoO}_3/\text{mordenit}$ được trình bày ở hình 1a, kết quả phân tích EDX của mẫu $\text{MoO}_3/\text{mordenit}$ được trình bày ở hình 1b.

Hình 1a cho thấy cả hai giản đồ XRD của khoáng mordenit (sau khi trao đổi ion với NH_4^+) và chất xúc tác $\text{MoO}_3/\text{mordenit}$ đều xuất hiện các vạch nhiễu xạ đặc trưng của pha mordenit,

$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{42}].24\text{H}_2\text{O}$, tại các vị trí có góc 2θ : 9,8; 20,95; 22,25; 25,63; 27,87; 30,89 (dữ liệu từ Handbook: *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*). Về mặt lý thuyết, sự phân hủy $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ đến 500 °C sẽ thu được MoO_3 , tuy nhiên giản đồ XRD của mẫu $\text{MoO}_3/\text{mordenit}$ không ghi nhận được sự xuất hiện của pha tinh thể MoO_3 , điều này có nguyên nhân được dự đoán là do tỉ lệ khối lượng MoO_3 trên chất mang Mordenite thấp dưới 5%, hoặc là MoO_3 vô định hình đã được hình thành (sự tồn tại của nguyên tố Mo trong mẫu $\text{MoO}_3/\text{mordenit}$ được ghi nhận trên kết quả EDX, hình 1b).

Bảng 1: Thành phần hóa học của khoáng mordenit

| Phần trăm khối lượng (%) | | | | | | | | | | |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------|------|------|-----------------------|----------------------|----------------|----------------|------------------------|----------------------|
| SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | Na_2O | K_2O | TiO_2 | MnO_2 | P_2O_5 | H_2O |
| 66,29 | 12,16 | 1,44 | 4,48 | 1,14 | 3,17 | 2,92 | 0,16 | 0,05 | 0,08 | 1,52 |

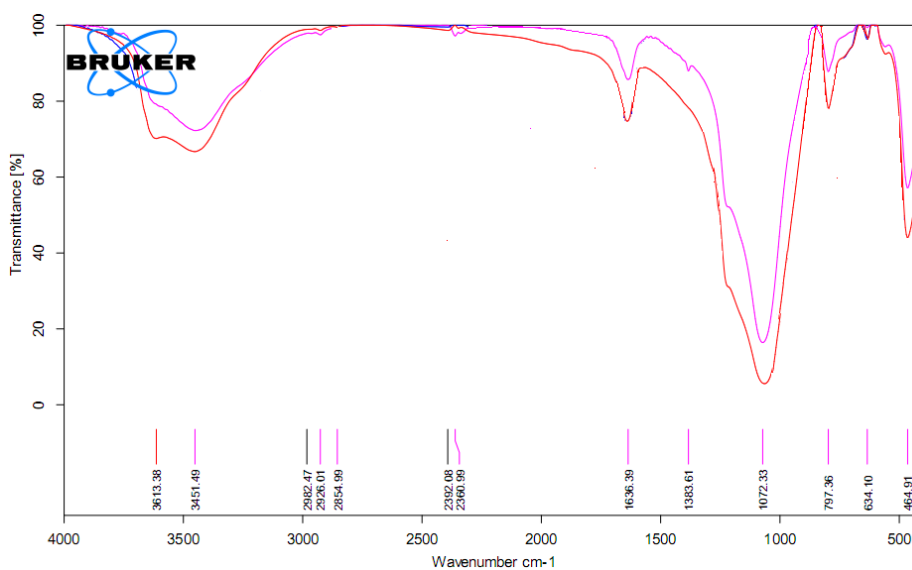


Hình 1: (a) Giảm độ XRD của các mẫu mordenit và MoO₃/mordenit
(b) Phổ EDX của mẫu MoO₃/mordenit

Phổ IR của các mẫu mordenit và MoO₃/mordenit được trình bày ở hình 2.

Hình 2 cho thấy cả 2 mẫu đều có các tín hiệu pic trải rộng từ vùng 460 cm⁻¹ đến 3700 cm⁻¹. Vân hấp thụ mạnh có tần số trong vùng 420-500 cm⁻¹ được quy kết cho dao động biến dạng của các liên kết T-O trong tứ diện TO₄ (T là Si hoặc Al). Vân hấp thụ có tần số trong vùng 500-650 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của các đơn vị cấu trúc thứ cấp vòng 5-1 (D5R). Vân hấp thụ có tần số trong vùng 650-950 cm⁻¹ đặc trưng cho các dao động hoá trị đối xứng của T-O-T bên trong và bên ngoài tứ diện TO₄. Vân hấp thụ có tần số trong vùng 950-1220 cm⁻¹ đặc trưng cho các dao động hoá trị bất đối xứng của các liên kết ngoài tứ diện TO₄. Các vân hấp thụ có tần số 1639, 3453 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm O-H trong nước hấp thụ. Đặc biệt, sự xuất hiện của vân hấp thụ có tần số 3613 cm⁻¹ đặc trưng

cho dao động hóa trị của nhóm O-H cấu trúc, được xem là tâm axit Lewis góp phần tạo ra hoạt tính xúc tác của mordenit. Nhìn chung, các vân hấp thụ có tần số trong vùng 420-950 cm⁻¹ của cả 2 mẫu xuất hiện tại các vị trí có tần số xấp xỉ nhau. Vân hấp thụ có tần số trong vùng 950-1220 cm⁻¹ đặc trưng cho các dao động hoá trị bất đối xứng của các liên kết ngoài tứ diện TO₄ của các mẫu mordenit và MoO₃/mordenit tăng nhẹ từ 1064 cm⁻¹ lên 1072 cm⁻¹. Điều này phản ánh quá trình trao đổi ion H⁺ và tâm muối của Mo lên mordenit đã làm thay đổi hàm lượng nhôm trong vật liệu, gián tiếp thay đổi tỉ lệ Si/Al và do đó làm thay đổi đặc tính của vật liệu. Ngoài ra, cường độ của vân hấp thụ có tần số 3613 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm O-H cấu trúc, được xem là tâm axit Brønsted của mẫu MoO₃/mordenit lớn hơn so với mẫu mordenit.



Hình 2: Phổ IR của các mẫu mordenit và MoO₃/mordenit

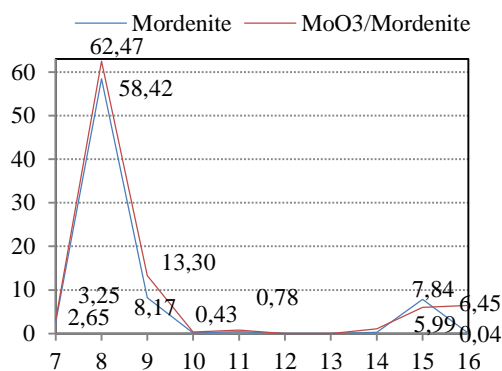
Kết quả phân tích GC-MS của mẫu sản phẩm lỏng thu được từ các quá trình nhiệt phân xúc tác nhựa PS được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2 cho thấy, sản phẩm của quá trình nhiệt phân nhựa PS chủ yếu là styren và các dẫn xuất của benzen. Tuy nhiên, tỉ phần của các chất trong sản phẩm lỏng thu được là khác nhau khi sử dụng các chất xúc tác khác nhau. Trong trường hợp không có MoO_3 , hàm lượng styren trong sản phẩm lỏng là 57,08 % cao hơn 1,79 % so với trường hợp có MoO_3 . Tuy nhiên, sự có mặt của MoO_3 làm tăng tỉ phần các dẫn xuất thế, như là sự xuất hiện các hợp chất benzen, (3-nitropropyl)-(10,83 %), benzen, 1,1'-(3-metyl-1-propen (5,52 %). Từ bảng 2, tỉ lệ (%) của các hợp chất hữu cơ có số cacbon từ 7 đến 15 được thống kê và trình bày ở hình 3. Như vậy, mặc dù tỉ lệ styren (C8) trong sản phẩm lỏng khi sử dụng chất xúc tác không chứa MoO_3 là 57,08 % cao hơn, nhưng tổng phần trăm các hợp chất hữu cơ có

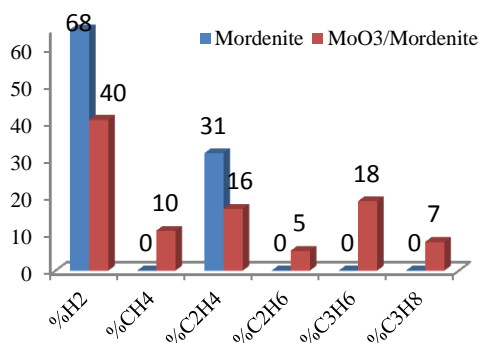
8C khi sử dụng xúc tác MoO_3 /Mordenit đạt đến 62,47 %, cao hơn 4,05 % so với trường hợp sử dụng xúc tác mordenit; và do đó, tỉ phần của các hợp chất có hai vòng benzen (C15) khi sử dụng xúc tác MoO_3 /Mordenit giảm. Thông thường, các quá trình cracking nhiệt xúc tác nhựa thải nhằm thu hồi sản phẩm nhiên liệu. Tuy nhiên, về mặt lý thuyết của quá trình nhiệt phân nhựa polystyren cũng như kết quả phân tích GC-MS cho thấy sản phẩm lỏng thu được chứa các hợp phần có mức độ độc hại cao. Do đó, nếu sử dụng sản phẩm lỏng này cho mục đích nhiên liệu thì cần được xem xét. Tuy nhiên, kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, sự có mặt của từng loại chất xúc tác trong trường hợp này có ưu thế trong việc chọn lọc và định hướng sản phẩm cuối cùng. Phần không ngưng là hỗn hợp khí, được thu hồi trong suốt quá trình phản ứng và cũng được phân tích GC-MS, có kết quả được trình bày ở hình 4.

Bảng 2: Kết quả phân tích GC-MS sản phẩm lỏng từ quá trình nhiệt phân xúc tác nhựa PS

| Thành phần hóa học của sản phẩm lỏng | Xúc tác mordenit | Xúc tác MoO_3 /mordenit |
|--------------------------------------|------------------|----------------------------------|
| | Tỉ lệ (%) | |
| Toluen | 2,49 | 2,80 |
| Etylbenzen | 1,34 | 2,38 |
| Styren | 57,08 | 55,29 |
| Benzandehit | 0,16 | - |
| Alpha-metylstyren | 5,55 | 4,74 |
| Etilen,1,1-diphenyl | 0,16 | 0 |
| Bibenzyl | 0,13 | 1,01 |
| Etyl o-tolyl axetat | - | 0,61 |
| Benzen,1,1'-(1,3-propandiyl)bis- | 7,43 | 5,60 |
| 1-Benzyl-1,2,3-triazol | 2,62 | - |
| Quinoxalin,2-metyl-3-phenyl- | 0,25 | - |
| Benzen,(1-etyl-2-propenyl)- | 0,43 | - |
| Benzen, dietenyl- | 0,07 | 0,37 |
| 1,5-Diphenyl pirazol | 0,16 | - |
| Furan, 2,5-diphenyl- | 0,04 | - |
| Quinolin, 3-metyl- | 0,06 | - |
| 2-Anthracenamin | - | 0,56 |
| Benzen, 1, 1'-(3-metyl-1-propen ... | - | 2,99 |
| Benzen, (3-nitropropyl)- | - | 10,83 |
| Benzen, 1, 1'-(1,2-dimetyl-1,2- ... | - | 0,59 |
| 1,1'-Biphenyl,(1-metylethenyl)- | - | 1,49 |
| Phenanthren,4,5-dimetyl- | - | 0,75 |
| Benzen,1,1'-(3-metyl-1-propen ... | - | 5,52 |
| Benzen, -1 pentenyl- | - | 0,29 |
| Quinoxalin,2-metyl-3-phenyl- | - | 0,61 |



Hình 3: Hàm lượng các hợp chất có 7-15 C trong sản phẩm lỏng



Hình 4: Hàm lượng các hợp chất có trong sản phẩm khí

Hình 4 cho thấy, khi sử dụng chất xúc tác mordenit, sản phẩm khí chiếm ưu thế là hidro, đạt đến 68 %, và hầu như phần khí còn lại là C₂. Trong khi đó, khi có mặt MoO₃, các hợp phần của sản phẩm khí thay đổi, trong đó hidro chiếm 40 %, C₁ 10 %, C₂ 21 % và C₃ 25 %. Các sản phẩm khí này hoàn toàn có thể đáp ứng được nhu cầu sử dụng làm khí nhiên liệu.

4. KẾT LUẬN

Khoáng mordenit tự nhiên, có tỷ lệ Si/Al là 4,67, đã được xử lý trong các dung dịch muối amoni nitrat, amoni para molybdat thu được vật liệu xúc tác

sử dụng cho quá trình nhiệt phân xúc tác nhựa PS. Các chất xúc tác trên cơ sở mordenit đều có thành phần pha chính là mordenit Na₈[(AlO₂)₈(SiO₂)₄₂].24H₂O. Kết quả phân tích IR cho thấy cường độ của vân hấp thụ có tần số 3613 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm O-H cấu trúc, được xem là tâm axit Lewis của mẫu MoO₃/mordenit lớn hơn so với mẫu mordenit. Kết quả phân tích GC-MS của sản phẩm lỏng cho thấy tổng phân trăm các hợp chất hữu cơ có 8C khi sử dụng xúc tác MoO₃/mordenit đạt đến 62,47 %, cao hơn 4,05 % so với trường hợp sử dụng xúc tác mordenit; đồng thời, tỉ phần của các hợp chất có C₁₅ khi sử dụng xúc tác MoO₃/Mordenit giảm. Kết quả phân tích GC-MS của sản phẩm khí trong hai trường hợp sử dụng xúc tác mordenit và MoO₃/mordenit cho thấy tùy thuộc vào chất xúc tác, các hợp phần trong sản phẩm khí thay đổi. Các sản phẩm khí đều đáp ứng được nhu cầu sử dụng làm khí nhiên liệu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. G. Buekens et al. *Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes*, Resources, Conservation and Recycling, **23**(3), 163-181 (1998).
2. Achyut K. Panda, et al. *Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products*, A world prospective, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **14**(1), 233-248 (2010).
3. Hung-Ta Lin et al. *Hydrocarbon fuels produced by catalytic pyrolysis of hospital plastic wastes in a fluidizing cracking process*, Fuel Processing Technology, **91**(11), 1355-1363 (2010).
4. Antoine Gédéon, et al. *Zeolites and related materials: Trends, targets and challenges*, Studies in Surface Science and Catalysis Part A, **174**, 754 (2008).
5. Hussain Z., et al. *The conversion of waste polystyrene into useful hydrocarbons by microwave-metal interaction pyrolysis*, Fuel Processing Technology, **94**, 145-150 (2012).

Liên hệ: Nguyễn Thị Trúc Linh

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh
Số 280, An Dương Vương, phường 14, quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh
E-mail: nttlinh2811@gmail.com; Điện thoại: 0919338187.