

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH AI-MSU VÀ XÁC ĐỊNH HOẠT TÍNH XÚC TÁC TRONG PHẢN ỨNG CRACKING PHÂN TỬ LỚN

PHẦN II - ĐÁNH GIÁ TÍNH CHẤT XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU AI-MSU TRONG PHẢN ỨNG CRACKING PHÂN TỬ LỚN TIBP

Đến Tòa soạn 6-8-2006

ĐỖ XUÂN ĐỒNG, NGUYỄN THỊ THANH LOAN, VŨ ANH TUẤN, NGUYỄN ĐÌNH TUYẾN,
LÊ THỊ HOÀI NAM

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

SUMMARY

*Al-MSU mesoporous materials were successfully synthesized by hydrothermal treatment using water glass as a Si-sources). Acidity of the sample was measured by NH_3 -TPD method. The catalytic activity of the samples was tested on the cracking of small and large molecular (*n*-hexane and tri-isopropylbenzen (TIBP)). The results showed that the Al-MSU mesoporous materials were very active for cracking of large molecule (TIBP).*

I - MỞ ĐẦU

Ngay từ khi mới phát hiện (năm 1992, hãng Mobil oil), vật liệu mao quản trung bình MCM-41 (M41S) được biết đến là loại vật liệu có mao quản đồng đều, kích thước mao quản lớn (20 - 100 Å), diện tích bề mặt riêng lớn (>1000 m²/g), và được đánh giá là vật liệu đầy triển vọng trong lĩnh vực xúc tác, hấp phụ và công nghệ nano[1 - 5]. Nhưng những vật liệu này có hai nhược điểm cơ bản là: độ bền nhiệt và thủy nhiệt thấp, bề mặt thành mao quản là vô định hình do vậy độ axit thấp. Để khắc phục nhược điểm này nhiều hướng nghiên cứu đã được triển khai, trong đó hướng nghiên cứu có nhiều tiềm năng và triển vọng là tinh thể hóa thành mao quản bằng các mầm vi tinh thể zeolit X, Y, ZSM-5, mordenit,...

Trong phần một của công trình này, chúng tôi đã trình bày các kết quả nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng vật liệu Al-MSU. Vật liệu này đã được chúng tôi tổng hợp bằng phương pháp tạo

mao quản trung bình đi từ mầm tinh thể zeolit Y như tiền chất ban đầu và sử dụng templat hữu cơ cetyltrimethylammoniumbromide(CTAB). Đây là loại vật liệu mới, đa mao quản: vi mao quản và mao quản trung bình có thành được cấu tạo từ các vi tinh thể zeolit Y, kích thước mao quản 32 Å và thành tinh thể với chiều dày cỡ 3,5 nm.

Trong phần hai này chúng tôi đưa ra các kết quả đánh giá tính chất của vật liệu (tính axit, độ bền thủy nhiệt) và các kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu Al-MSU trên hệ vi dòng với phản ứng cracking xúc tác *n*-hexan và tri-isopropylbenzen(TIBP).

II - THỰC NGHIỆM

Điều chế xúc tác H-AI-MSU

Quá trình tổng hợp vật liệu zeolit Al-MSU được tiến hành qua hai giai đoạn: (1) Giai đoạn tạo mầm vi tinh thể zeolit Y (Y seeds); (2) Giai đoạn mezo hóa tạo mao quản trung bình. Các

kết quả đã được trình bày trong bài báo trước. Sản phẩm Al-MSU thu được ở dạng bột mịn, màu trắng. Các mẫu được đưa về dạng H-Al-MSU bằng phương pháp trao đổi với dung dịch NH_4NO_3 4M, sau đó mẫu được rửa sạch NO_3^- bằng nước cất, quá trình trao đổi được lặp lại 3 lần. Tiếp đó mẫu được sấy khô ở nhiệt độ 100°C trong 6 giờ, cuối cùng mẫu được nung ở 500°C trong 4 giờ. Sản phẩm thu được có màu trắng. Mẫu H-Al-MSU được so sánh hoạt tính xúc tác với zeolit HY và H-Al-MCM-41. Các mẫu xúc tác này có cùng tỉ số Si/Al.

2. Phản ứng cracking xúc tác

Để đánh giá tính chất xúc tác của vật liệu tổng hợp chúng tôi đã tiến hành phản ứng cracking xúc tác *n*-hexan và tri-*isopropyl*benzen (TIPB) trên hệ phản ứng vi dòng. Điều kiện phản ứng: nhiệt độ phản ứng, $t_0 = 500^\circ\text{C}$; khối lượng xúc tác, $m = 20$ mg; tốc độ dòng nguyên liệu: 2l/ giờ; áp suất hơi bão hòa của nguyên liệu, $P_{n\text{-hexan}} = 90$ mmHg; $P_{\text{TIPB}} = 75$ mmHg. Xúc tác được đưa vào bình phản ứng làm bằng thủy tinh pyrex có đường kính $\phi = 10$ mm. Trước khi tiến hành phản ứng, chất xúc tác được hoạt hóa bằng oxy trong thời gian 3 giờ ở nhiệt độ 500°C . Khi kết thúc thời gian hoạt hóa, đuổi oxy dư bằng N_2 trong khoảng thời gian 30 phút. Tiến hành đo hoạt tính xúc tác tại những thời gian xác định.

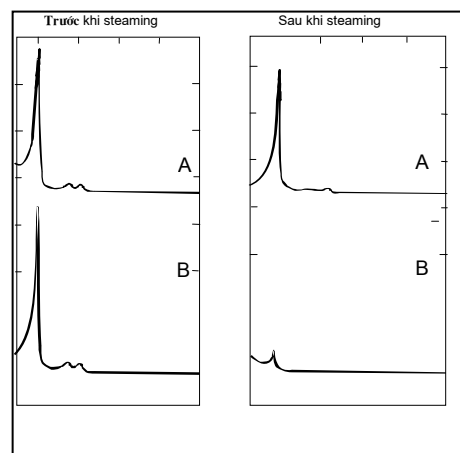
Sản phẩm được phân tích trên máy sắc ký khí IGC-120 FB của Pháp, cột Unibead có đường kính 2mm, detector ion hóa ngọn lửa (FID), dùng chế độ bơm bán tự động (bơm nguyên liệu). Kết quả được phân tích trên đầu ghi HITACHI D-10000.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Đánh giá tính chất của vật liệu

a) Độ bền nhiệt và thủy nhiệt

Để đánh giá độ bền nhiệt và thủy nhiệt của vật liệu H-Al-MSU và H-Al-MCM-41, các mẫu được tiến hành xử lý nhiệt hơi nước trong 2h ở 600°C . Sau đó các mẫu đó được đo nhiễu xạ tia X kết quả thể hiện trên hình 1.



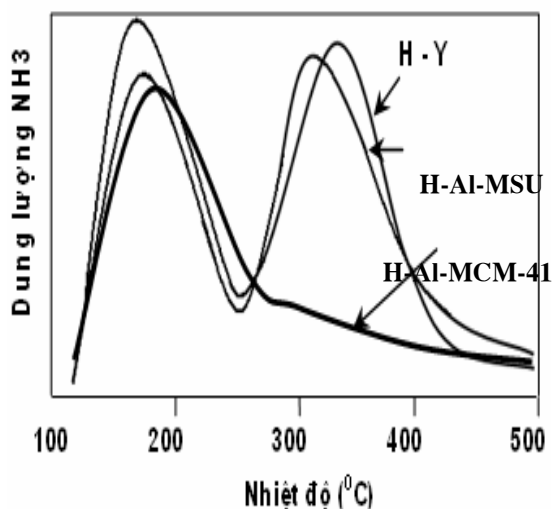
Hình 1: Phổ XRD của các mẫu trước và sau steaming A-mẫu H-Al-MSU; B-mẫu H-Al-MCM41

Hình 1 cho thấy cường độ cực đại nhiễu xạ ở góc $2\theta \approx 2,2$ trên mẫu H-Al-MSU giảm không đáng kể chứng tỏ cấu trúc mao quản trung bình gần như được giữ nguyên vẹn, trong khi đó cực đại nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu MQTB ở mẫu H-Al-MCM-41 không còn sau khi xử lý nhiệt hơi nước. Kết quả này một lần nữa khẳng định độ bền thủy nhiệt của vật liệu H-Al-MSU, chứng tỏ thành mao quản của vật liệu H-Al-MSU có cấu trúc tinh thể hoàn toàn đối lập với bản chất vô định hình của các vật liệu MQTB thông thường.

b) Đặc trưng độ axit

Phản ứng cracking xúc tác xảy ra theo cơ chế cacbocation trên các tâm axit do đó tính chất axit của chất xúc tác là một trong những yếu tố quan trọng quyết định hiệu quả của quá trình này. Tính chất axit của H-Al-MSU được đặc trưng bởi phương pháp khử hấp phụ NH_3 theo chương trình nhiệt độ (TPD- NH_3). Để so sánh, chúng tôi tiến hành đo TPD- NH_3 đồng thời cả hai mẫu HY và H-Al-MCM-41 có cùng tỉ số Si/Al với mẫu H-Al-MSU (hình 2).

Đường cong TPD- NH_3 của cả 3 mẫu HY, H-Al-MCM-41, H-Al-MSU cho thấy sự tồn tại của 2 loại tâm axit: tâm axit yếu giải hấp ở $150 - 200^\circ\text{C}$ (tâm Lewis), tâm axit mạnh giải hấp ở $300 - 400^\circ\text{C}$ (tâm Brønsted) [6].



Hình 2: Giải đồ TPD của các mẫu HY, Al-MCM-41, Al-MSU

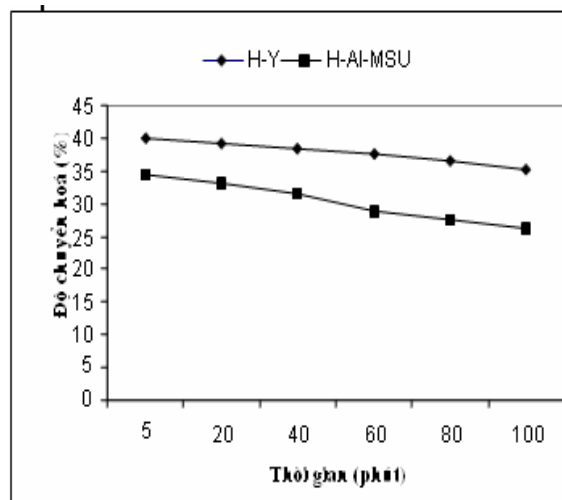
Từ hình 2 cho thấy đỉnh đặc trưng cho các tâm axit mạnh (nhiệt độ giải hấp NH₃ khoảng 300 - 400°C) của HY ở vị trí nhiệt độ cao hơn H-Al-MSU không đáng kể điều này chứng tỏ độ axit của HY cao hơn so với H-Al-MSU tuy nhiên sự khác biệt này là không lớn. Trong khi đó độ axit của H-Al-MCM-41 lại thấp hơn hẳn so với HY và H-Al-MSU, điều này được thể hiện ở đường TPD-NH₃ của H-Al-MCM-41, đám phổ đặc trưng cho tâm axit mạnh ở vùng nhiệt độ nhỏ hơn 300°C và cường độ rất thấp.

2. Tính chất xúc tác trên phản ứng craking n-hexan và TIBP

Như đã trình bày ở phần 1 của bài báo này, các kết quả đặc trưng đã khẳng định rằng vật liệu H-Al-MSU có cấu trúc mao quản trung bình, có thành là sự sắp xếp của các vi tinh thể. Các kết quả đặc trưng tính chất vật liệu như đã đưa ra ở trên chứng tỏ rằng vật liệu H-Al-MSU có độ axit và độ bền thủy nhiệt cao hơn hẳn so với vật liệu H-Al-MCM-41 thông thường.

Một trong những ưu điểm nổi bật của chất xúc tác H-Al-MSU là đường kính mao quản rộng, có khả năng cho phép các phân tử lớn dễ dàng khuếch tán vào trong mao quản để tham gia phản ứng. Để khảo sát ảnh hưởng của kích thước mao quản đến hoạt tính xúc tác chuyển hóa các phân tử có kích thước khác nhau chúng tôi đã chọn n-hexan có kích thước phân tử 4,3 Å

và tri-isopropylbenzen (TIPB) có kích thước phân tử 8,5 Å làm nguyên liệu cho quá trình cracking. Kết quả cracking n-hexan trên hệ vi dòng sử dụng các chất xúc tác H-Al-MSU, HY được thể hiện trên hình 3.



Hình 3: Độ chuyển hóa n-hexan của các mẫu HY và H-Al-MSU

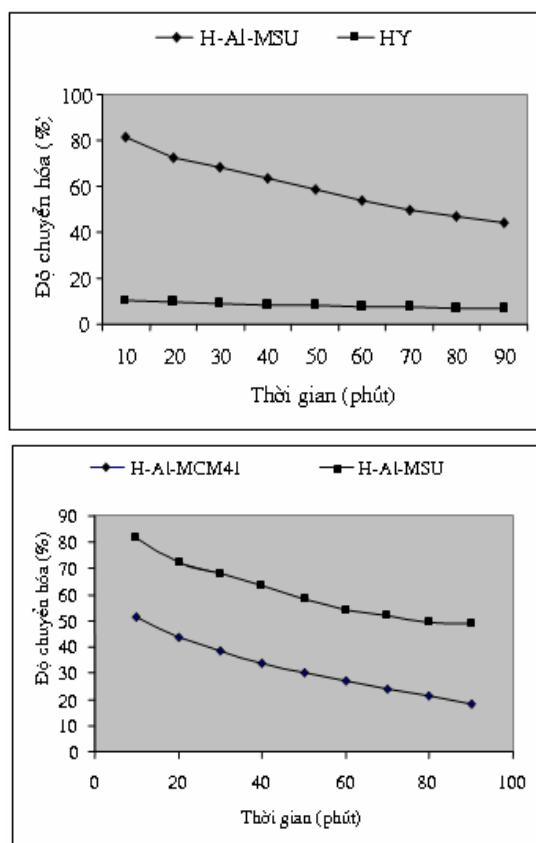
Hình 3 cho ta thấy độ chuyển hóa n-hexan của H-Al-MSU thấp hơn HY không nhiều. Kết quả này cũng hoàn toàn phù hợp với đặc trưng về tính chất axit của HY và H-Al-MSU được thể hiện qua giải đồ TPD-NH₃ trên hình 2.

Kết quả cracking TIPB trên hệ vi dòng sử dụng các chất xúc tác H-Al-MSU, HY, H-Al-MCM-41 được thể hiện trên hình 4.

Tuy nhiên phản ứng cracking TIPB lại cho ta thấy một hình ảnh ngược lại với trường hợp cracking n-hexan. Độ chuyển hóa TIPB của mẫu H-Al-MSU lại cao hơn rất nhiều so với mẫu HY. Điều này có thể được giải thích như sau:

- Mặc dù có độ axit yếu hơn so với HY, nhưng với kích thước mao quản 32 Å chất xúc tác H-Al-MSU cho phép các phân tử TIPB dễ dàng khuếch tán vào trong mao quản để tương tác với các tâm axit. Không những thế, các sản phẩm trung gian có kích thước phân tử nhỏ hơn còn có thể khuếch tán vào trong hệ vi mao quản trên thành mao quản của vật liệu H-Al-MSU để tiếp tục tham gia phản ứng, chính vì vậy mà kích thước phân tử TIPB mặc dù cao hơn so với kích

thước phân tử của *n*-hexan nhưng vẫn không ảnh hưởng đến độ chuyển hóa. Không những vậy độ chuyển hóa TIPB còn cao hơn độ chuyển hóa *n*-hexan vì xét về mặt nhiệt động học thì phân tử càng lớn càng dễ bị cracking [7].



Hình 4: Độ chuyển hóa TIPB của các mẫu HY, H-Al-MCM-41 và H-Al-MSU

- Trong khi đó, với kích thước phân tử là 8,5 Å các phân tử TIPB khó có thể khuếch tán vào bên trong mao quản kích thước 7,4 Å của HY, chính vì vậy mà phản ứng cracking TIPB chỉ xảy ra trên bề mặt ngoài của HY. Do vậy độ chuyển hóa của TIPB trên chất xúc tác HY thấp hơn nhiều so với trường hợp dùng chất xúc tác H-Al-MSU. Vật liệu H-Al-MSU không chỉ tỏ ra ưu việt vì có kích thước mao quản trung bình mà đây còn là vật liệu có tính axit cao do có bản chất thành tinh thể. Chính vì có được tính chất này nên trong phản ứng chuyển hóa *n*-hexan hoạt tính của H-Al-MSU không kém so với HY.

Mặc dù cùng là vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình nhưng độ chuyển hóa TIPB của H-Al-MSU cao hơn nhiều so với H-Al-MCM-41, kết quả này chứng tỏ bản chất thành tinh thể ảnh hưởng rất lớn đến độ axit. Nhờ có cấu trúc thành tinh thể mà các góc liên kết Si-(OH)-Al trên thành mao quản vật liệu H-Al-MSU đồng đều hơn so với trên thành mao quản vô định hình của H-Al-MCM-41 dẫn đến độ phân cực của liên kết O-H trong H-Al-MSU mạnh hơn so với H-Al-MCM-41. Chính vì vậy mà tính chất axit của vật liệu H-Al-MSU hơn hẳn so với H-Al-MCM-41 điều này phù hợp với kết quả đo TPD-NH₃ thể hiện trên hình 2.

Như chúng ta đã biết trong quá trình cracking xúc tác FCC chất xúc tác được tái sinh ở điều kiện nhiệt độ cao với sự có mặt của hơi nước. Ở điều kiện này chất xúc tác rất dễ bị phá hủy nếu không đạt được độ bền thủy nhiệt cần thiết. Để duy trì ổn định hoạt tính và độ chọn lọc xúc tác trong quá trình hoàn nguyên khắc nghiệt đòi hỏi độ bền nhiệt và thủy nhiệt cao của chất xúc tác. Đây là yêu cầu không thể thiếu đối với chất xúc tác cho quá trình cracking. Để khảo sát tính chất này của vật liệu H-Al-MSU, quá trình cracking TIPB được tiến hành trên chất xúc tác H-Al-MSU và H-Al-MCM-41 trước và sau khi xử lý nhiệt hơi nước ở 600°C trong vòng 2 giờ. Kết quả được đưa ra trên hình 5.

Hình 5 chỉ ra rằng hoạt tính của H-Al-MSU giảm không đáng kể sau khi đã được xử lý nhiệt- hơi nước, điều này chứng tỏ cấu trúc mao quản của H-Al-MSU vẫn được giữ nguyên. Trong khi đó hoạt tính của H-Al-MCM-41 gần như mất hoàn toàn sau khi được xử lý nhiệt-hơi nước ở 600°C (hình 5). Kết quả này một lần nữa khẳng định vật liệu H-Al-MSU tổng hợp được có cấu trúc thành tinh thể nên rất bền nhiệt và bền thủy nhiệt.

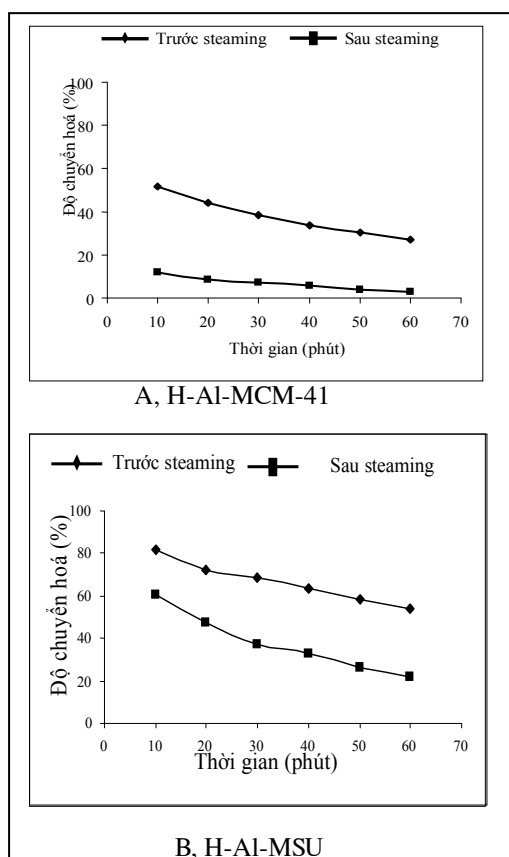
IV - KẾT LUẬN

Kết quả khử hấp phụ NH₃ theo chương trình nhiệt độ (TPD-NH₃) cho thấy độ axit của H-Al-MSU cao hơn so với H-Al-MCM41.

Tính chất xúc tác của vật liệu H-Al-MSU được xác định qua phản ứng cracking xúc tác *n*-hexan và TIPB trên hệ vi dòng. Vật liệu H-Al-

MSU có hoạt tính cao trong cả hai phản ứng đặc biệt trong phản ứng cracking phân tử lớn TIPB (8,5 Å). Khi so sánh hoạt tính xúc tác cracking TIPB, độ chuyển hóa tăng dần theo thứ tự $HY < H\text{-Al-MCM-41} < H\text{-Al-MSU}$.

Vật liệu H-Al-MSU có độ bền thủy nhiệt cao. Sau khi xử lý hơi nước ở nhiệt độ cao (600°C), H-Al-MSU vẫn giữ nguyên được cấu trúc và hoạt tính xúc tác. Đây là một xúc tác mới, đầy triển vọng ứng dụng trong xúc tác cracking FCC đặc biệt đối với cracking xúc tác phân đoạn nặng để tận thu nhiên liệu.



Hình 5: Độ chuyển hóa TIPB trên chất xúc tác H-Al-MCM-41, H-Al-MSU trước và sau steaming

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Limin Huang, Wanping, Peng Deng, Zhiyuan Xue and Quanzhi Li. *J. Phys.Chem. B*, 104, P. 2817 - 2823 (2000).
2. Yu Liu and Thomas J. Pinnavaia. *Chem. Mater.*, 14, P. 3 - 5 (2002).
3. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck. *Nature*, P. 710 (1992).
4. J. A. Rabo. *Proceedings of the 10th Int. Congress in Catalysis, Budapest, Hungary* (1993).
5. C. C. Wear, R. W. Mott. *FCC catalysts can be designed and selected for optimum performance*, NPRA Annual Mtg., San Antonio, TX, AM, P. 73 - 88 (1988).
6. J. G. Post and J. H. C. Vanhooff. *Acidity and activity of H-ZSM-5 measured with NH₃t.p.d. and n-hexane cracking*, Vol. 4, P. 203 - 210 (1984).
7. Yu Liu, Wenzhong Zhang, and Thomas J. Pinnavaia. *J. Am. Chem. Soc.* P. 3002 (2000).