



CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN SỰ CHUYỂN HÓA N-HEXAN THÀNH PROPYLEN TRÊN VẬT LIỆU ZSM-11

Nguyễn Thế Võ Tông¹, Nguyễn Quang Long¹ và Đoàn Văn Hồng Thiện²

¹ Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Quốc gia – Hồ Chí Minh

² Bộ môn Công nghệ Hóa học, Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

Thông tin chung:

Ngày nhận: 12/12/2012

Ngày chấp nhận: 19/06/2013

Title:

Effects of parameters on n-Hexane conversion to propylene on ZSM-11 material

Từ khóa:

ZSM-1, zeolite, cracking, propylen

Keywords:

ZSM-11, zeolite, cracking, propylene

ABSTRACT

Zeolite ZSM-11 is a microporous material, which is a potential catalyst for light naphtha cracking process for the production of propylene monomers with increasing demand. However, there has not been an independent process to fabricate zeolite ZSM-11 ("on-purpose propylene"). In this study, zeolite ZSM-11 was synthesized from silica and alumina sources by a hydrothermal process. These synthesized zeolites were characterized by several techniques such as X-ray diffraction (XRD), N₂ low temperature adsorption (BET). Catalytic performance of the prepared ZSM-11 samples was carried out in the cracking process of n-hexane to investigate the conversion and selectivity of propylene as main-product. The effects of reaction conditions were analyzed in order to understand the catalytic activity of the microporous material ZSM-11.

TÓM TẮT

Quá trình cracking light naphtha tạo propylen, loại monomer có nhu cầu ngày càng tăng nhưng chưa có quy trình độc lập tạo ra nó ("on-purpose propylen") đang thu hút sự nghiên cứu trên thế giới. Trong nghiên cứu này, vật liệu vi xốp zeolite ZSM-1, là loại vật liệu vi xốp (microporous) có tiềm năng ứng dụng làm chất xúc tác cho quá trình trên, được tổng hợp từ các nguồn silic và nhôm bằng phương pháp thủy nhiệt. Các mẫu vật liệu xúc tác được phân tích các đặc trưng vật liệu bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hấp phụ N₂ ở nhiệt độ thấp (BET). Hoạt tính xúc tác của vật liệu được đánh giá qua phản ứng cracking n-hexan như là một chất điển hình của phân đoạn light naphtha. Các điều kiện phản ứng cracking xúc tác chọn lọc tạo propylen được khảo sát để đánh giá ảnh hưởng các yếu tố này đến độ chuyển hóa và độ chọn lọc của phản ứng qua đó thể hiện khả năng xúc tác của vật liệu.

1 GIỚI THIỆU

Ethylen và propylen là hai nguyên liệu quan trọng cho ngành công nghiệp hóa dầu. Tuy nhiên, ethylen lại chiếm ưu thế hơn cho

nên công nghiệp sản xuất dựa vào công nghệ cracking hơi nước được thiết kế để tối ưu sản lượng ethylen, còn propylen, butadien và các sản phẩm aromatic là sản phẩm phụ (by-product). Nhưng các sản phẩm sản xuất từ

propylen lại phát triển một cách nhanh chóng trong 10 năm qua và vẫn đang tiếp tục tăng lên. Sự tăng trưởng này đã làm bùng nổ nhu cầu về nguồn cung cấp propylen. Và vấn đề trở nên khó khăn vì trước nay propylen chỉ được xem như là một sản phẩm phụ và thất thường vì phụ thuộc vào nhu cầu và sản xuất của ethylene. Do đó, yêu cầu đặt ra là có một giải pháp để cân bằng và đảm bảo nguồn cung cấp một cách đầy đủ propylen cho tương lai [1].

Cơ chế của phản ứng cracking n-hexan xảy ra, theo D. Bhattacharya *et al.* [2], cùng Kung *et al.* [3], bao gồm các bước: n-hexan đầu tiên bị proton hóa trên các tâm acid bronsted của xúc tác để tạo thành dạng ion carbonium $[C_6H_{15}]^+$. Ion carbonium này sẽ phân hủy cho ra hydro và ion n-hexene carbenium $[C_6H_{13}]^+$ hoặc một paraffin mạch ngắn hơn $[C_{6-n}H_{2(6-n)+2}]$ và one ion carbenium $[C_nH_{2n+1}]^+$ (với $n = 2-5$). Trong đó có tỉ lệ rất cao tạo ion $[C_3H_7]^+$. Tùy thuộc vào điều kiện mà ion carbenium có thể giải hấp cho olefin hoặc tiếp tục tham gia phản ứng với các phân tử khác. Việc hạn chế các phản ứng sâu hơn của các olefin là vấn đề then chốt cho việc nâng cao độ chọn lọc các olefin này.

Zeolite là loại vật liệu vi xốp (microporous) với kích thước mao quản nhỏ hơn 2 nm [4, 5]. Vì vậy, zeolite được xem như vật liệu sàng phân tử và có hoạt tính xúc tác. Hoạt tính này thể hiện thông qua các tâm acid trong vật liệu zeolite [6]. Về cấu tạo, zeolite là các tinh thể aluminosilicate, bao gồm các tứ diện TO_4 (T là Si hoặc Al) được liên kết với nhau thông qua các nguyên tử oxy để tạo thành cấu trúc khung ba chiều, có kích thước mao quản đồng nhất. ZSM-11 là zeolite thuộc họ MEL có công thức

phân tử là $(Na_x(H_2O)_{16})[Al_xSi_{96-x}O_{192}]$ (trong đó $x < 16$) [4, 5]. Cấu trúc khung của ZSM-11 cũng được cấu tạo từ các lớp gấp nếp tương tự như loại zeolite thông dụng ZSM-5 (MFI) - là loại cấu thành xúc tác dùng trong công nghệ FCC (fluidized catalytic cracking). Tuy nhiên, nếu ZSM-5 có hai hệ thống mao quản thẳng và hình sin giao nhau thì ZSM-11 lại chỉ có hai hệ thống mao quản thẳng [5]. Điều này hứa hẹn khả năng cho độ chọn lọc cao đối với propylen của ZSM-11 trong phản ứng cracking alkane. Theo những hiểu biết của chúng tôi thì hướng nghiên cứu dựa trên zeolite ZSM-11 chưa được thực hiện ở Việt Nam. Do vậy trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu ZSM-11 và khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu này đối với phản ứng cracking n-hexan tạo propylen.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Tổng hợp và phân tích các đặc trưng vật liệu

2.1.1 Tổng hợp Na-ZSM-11

Zeolite ZSM-11 với hàm lượng silic cao được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, sử dụng các hóa chất như sol silica và boehmite, chất tạo cấu trúc (template) tetrabutylphosphonium bromide (TBP-Br) (Sigma-Aldrich), NaOH và nước cất. Nguồn sol silica được chúng tôi điều chế từ - natrisilicate nonahydrate ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$) (Trung Quốc) và $(NH_4)_2HPO_4$ (Trung Quốc). Nguồn nhôm boehmite cũng được tự điều chế bằng phản ứng giữa nhôm sulfate ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) (Trung Quốc) và dung dịch NH_3 , sau đó lọc rửa và sấy qua đêm ở 150 °C.

Bảng 1: Thành phần gel và điều kiện tổng hợp

Mẫu	Thành phần gel (mol)	Già hóa		Thủy nhiệt	
		Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)
M1	6,0TBP-Br : 1,3Na ₂ O : Al ₂ O ₃ : 20SiO ₂ : 400H ₂ O	15	24	160	66
M2	5,1TBP-Br: 4,1Na ₂ O:Al ₂ O ₃ : 60SiO ₂ : 2400H ₂ O	100	24	160	48

Hỗn hợp phản ứng được chuẩn bị bằng cách cho boehmite vào dung dịch NaOH, khuấy mạnh tại 70 °C cho đến khi dung dịch

trong suốt. Sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng rồi thêm các hóa chất còn lại như sol silica và chất tạo cấu trúc vào dung dịch trên

và tiếp tục khuấy trộn mạnh để thu được hỗn hợp gel đồng nhất có thành phần mol như Bảng 1. Hỗn hợp mẫu M1 và M2 sau đó được cho vào nồi hấp áp suất và làm già trước khi thủy nhiệt. Sản phẩm sau đó được lọc rửa với nước cất cho đến pH=7 rồi sấy ở 110 °C trong 2 giờ trước khi nung trong dòng không khí ở 500 °C trong 5 giờ.

2.1.2 Tổng hợp xúc tác H-ZSM-11

H-ZSM-11 được điều chế từ Na-ZSM-11 bằng cách tiến hành trao đổi ion 3 lần ở 80 °C với dung dịch (NH₄)₂SO₄ 1M (1 g Na-ZSM-11/100 ml (NH₄)₂SO₄). Mẫu sau đó được sấy ở 110°C trong 2 giờ và nung 500°C, 5 giờ trong dòng không khí khô. Sản phẩm cuối cùng được nén viên, cắt nhỏ và rây nhằm thu được các hạt với đường kính từ 0.8 – 1 mm.

2.1.3 Xác định đặc trưng xúc tác

Mẫu tổng hợp được xác định các thông số đặc trưng cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Shimadzu X-Ray Diffractometer XD-5 A, và xác định diện tích bề mặt riêng (BET và T-plot) bằng phương pháp hấp phụ N₂ ở 77,3 K trên máy Quantachrome tại Viện Công nghệ Hóa học – Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam TP. Hồ Chí Minh.

2.2 Khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu

Phản ứng cracking được tiến hành trong hệ thống thí nghiệm vi dòng. Xúc tác được đặt vào trong ống phản ứng bằng thủy tinh đặt trong lò nung bằng điện trở. Nhiệt độ của vùng chất xúc tác trong lò được điều chỉnh bằng một bộ điều khiển nhiệt độ. Dòng nitơ tinh khiết (99,95%) được sử dụng như dòng khí mang và được chia làm hai dòng với tỉ lệ có thể thay đổi được: dòng pha loãng và dòng lõi cuốn. Tác chất n-hexan được cấp vào ống phản ứng từ trên xuống bằng phương pháp sủi bọt khí (bubbling) từ dung dịch n-hexan. Nguồn n-hexan này được mua từ hóa chất xilong (Trung Quốc) để sử dụng trực tiếp mà không qua quá trình tinh chế. Trước khi phản ứng xúc tác được hoạt hóa 500°C trong 2 giờ trong dòng nitơ. Sau đó bắt đầu thực hiện phản ứng với nhiệt độ phản ứng là 500°C.

Sản phẩm khí được phân tích bằng sắc ký khí Varian Series 2800, với đầu dò FID và cột mao quản FactorFour VF-1 ms chiều dài 15 m, đường kính 0,25 mm, bề dày 0,25 μm. Độ chuyển hóa và độ chọn lọc được tính từ giá trị đo trên máy sắc ký theo công thức sau:

$$\text{Độ chuyển hóa n-hexan (\% khối lượng):} \\ X = (m_{\text{hexan(đầu)}} - m_{\text{hexan(cuối)}}) / m_{\text{hexan(đầu)}} * 100.$$

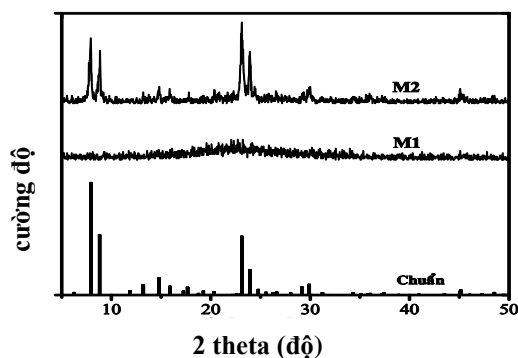
$$\text{Độ chọn lọc Propylen (\%):} \\ S = m_{\text{propylen}} / (m_{\text{hexan(đầu)}} - m_{\text{hexan(cuối)}}) * 100.$$

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Đặc trưng xúc tác của ZSM-11

3.1.1 Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Phổ XRD chuẩn và của hai mẫu tổng hợp được thể hiện trên Hình 1. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu MEL đã khẳng định sự tồn tại của pha tinh thể ZSM-11 trong mẫu M2. Tuy nhiên, XRD của mẫu M1 lại cho thấy không có pha tinh thể xuất hiện mà chỉ ở dạng vô định hình. Điều này có thể được giải thích do hai nguyên nhân sau đây. Thứ nhất, có thể do tỉ lệ thành phần gel ban đầu chưa phù hợp hoặc thời gian phản ứng chưa đủ cho quá trình hình thành tinh thể. Thứ hai, sự tạo thành gel ban đầu không đồng nhất vì trong M1, chất tạo cấu trúc được cho nhanh vào một lần ở dạng rắn dẫn tới sự khuấy trộn không đủ để hệ phân tán tốt. Dựa vào phổ XRD, kích thước trung bình tinh thể mẫu M2 được xác định theo phương pháp Scherrer cho các đỉnh nhiễu xạ tại góc 2 theta 23°. Kết quả tính được cho thấy tinh thể ZSM-11 của mẫu M2 có kích thước trung bình là 37 nm.



Hình 1: Phổ XRD của chuẩn và mẫu M1, M2

3.1.2 Hấp phụ N₂ ở nhiệt độ thấp

Kết quả hấp phụ N₂ ở 77,3 K được phân tích bằng phương pháp BET và T-plot của mẫu M2 được trình bày trong Bảng 2. Diện tích bề mặt lỗ xốp của vật liệu vi xốp được tính toán bằng phương pháp T-plot (de Boer) trong khi tổng bề mặt được xác định bằng phương pháp BET. Từ đó xác định được bề mặt ngoài của vật liệu. Kết quả ở Bảng 2 cho thấy bề mặt riêng của lỗ xốp vật liệu ZSM-11 tổng hợp

Bảng 2: Kết quả phân tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp của mẫu M2

Thể tích lỗ xốp (cm ³ .g ⁻¹)	Diện tích bề mặt lỗ xốp (m ² .g ⁻¹)	Diện tích bên ngoài (m ² .g ⁻¹)	Tổng diện tích bề mặt (m ² .g ⁻¹)
0,107	203	100	303

3.2 Hoạt tính xúc tác

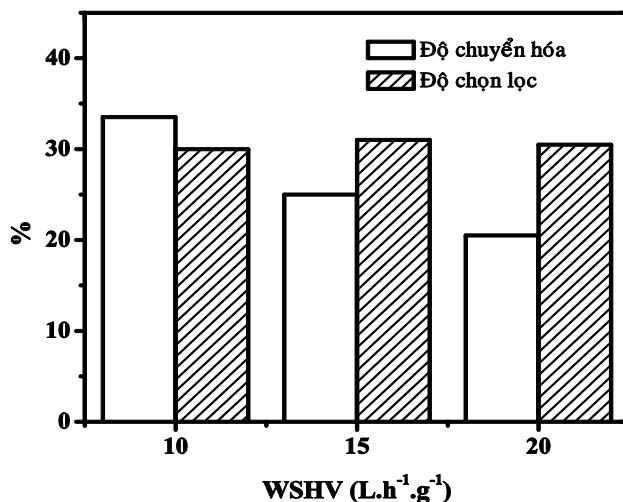
3.2.1 Ảnh hưởng của tốc độ dòng

Ảnh hưởng của tốc độ dòng được khảo sát bằng cách tiến hành phản ứng với điều kiện thay đổi WHSV (weight hourly space velocity) lần lượt bằng 10 L.h⁻¹.g⁻¹, 15 L.h⁻¹.g⁻¹, 20 L.h⁻¹.g⁻¹. Nồng độ n-C₆H₁₄ được giữ không đổi. Hình 2 thể hiện mối quan hệ của tốc độ dòng với độ chuyển hóa và độ chọn lọc tại thời gian phản ứng 60 phút. Kết quả cho thấy độ chuyển hóa giảm từ 35% xuống 20% khi tốc

được là cao (203 m².g⁻¹). Nếu xem các hạt là hình cầu, có khối lượng riêng là 2,65 g.cm⁻³ (SiO₂) thì từ diện tích bên ngoài và thể tích lỗ xốp của vật liệu là 100 m².g⁻¹ và 0,107 cm³.g⁻¹ có thể xác định đường kính trung bình các hạt vật liệu là 22 nm. Như vậy từ các ước lượng kích thước tinh thể từ kết quả XRD và bề mặt cho thấy các hạt zeolite thu được có kích thước nhỏ ở kích cỡ nano.

độ dòng tăng từ 10 L.h⁻¹.g⁻¹ lên 20 L.h⁻¹.g⁻¹. Khi tăng tốc độ dòng làm cho thời gian lưu của tác chất trong vùng xúc tác của thiết bị phản ứng giảm xuống. Do đó độ chuyển hóa của tác chất giảm. Tuy nhiên, kết quả độ chọn lọc propylen có xu hướng ngược lại. Độ chọn lọc propylen tăng từ 30,7% lên 33,7% khi tăng tốc độ dòng từ 10 L.h⁻¹.g⁻¹ lên 20 L.h⁻¹.g⁻¹. Kết quả này có thể được giải thích là khi thời gian lưu càng lâu thì propylen chuyển hóa thành các sản phẩm khác làm giảm độ chọn lọc.

Hình 2: Ảnh hưởng của tốc độ dòng đến độ chuyển hóa n-C₆H₁₄ và độ chọn lọc C₃H₆ tại thời gian phản ứng 60 phút

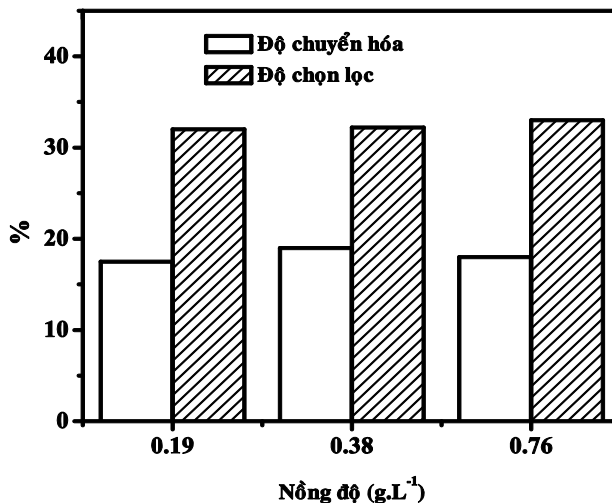


3.2.2 Ảnh hưởng của nồng độ n-hexan

Trong trường hợp này, việc khảo sát sự thay đổi nồng độ của tác chất là n-hexan bằng cách thay đổi tỉ lệ dòng N₂ pha loãng và lỏi trong khi giữ cố định lưu dòng tổng để cố định thời gian lưu (WHSV = 20 L.h⁻¹.g⁻¹). Từ Hình

3, có thể thấy rằng, độ chuyển hóa có tăng khi nồng độ tăng từ 0.19 (g.L⁻¹) đến 0.385 (g.L⁻¹), sau đó hầu như không đổi khi tiếp tục tăng nồng độ. Trong khi độ chọn lọc propylen lại hầu như thay đổi không đáng kể với sự thay đổi nồng độ.

Hình 3: Ảnh hưởng của nồng độ n-hexan đến độ chuyển hóa n-C₆H₁₄ và độ chọn lọc C₃H₆ tại thời gian phản ứng 60 phút

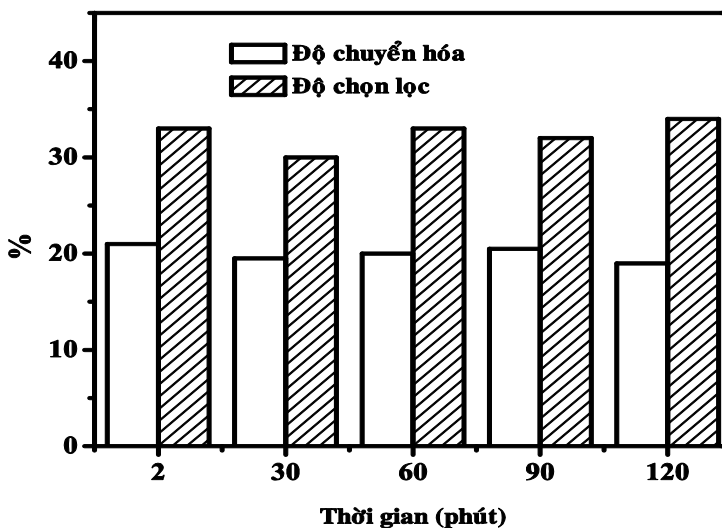


3.2.3 Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Phản ứng được tiến hành với nồng độ n-hexan = 0.38 g.L⁻¹ và WHSV = 20 L.h⁻¹.g⁻¹ và kết quả được trình bày trên Hình 4. Từ kết quả cho thấy, độ chuyển hóa của phản ứng hầu như không thay đổi trong thời gian phản ứng là 120 phút trong điều kiện trên. Độ chọn lọc

propylen cũng có khuynh hướng tương tự. Điều này hứa hẹn vật liệu zeolite ZSM-11 có khả năng ổn định và độ bền tốt. Tuy nhiên, để xác định độ bền xúc tác cần nghiên cứu trong khoảng thời gian dài hơn và ở các điều kiện khác với độ chuyển hóa khác mới có thể kết luận.

Hình 4: Độ chuyển hóa và độ chọn lọc propylene theo thời gian



4 KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu vi xốp zeolite ZSM-11 với kích thước tinh thể cỡ nm có bề mặt riêng 303 m².g⁻¹ và thể tích lỗ xốp 0,107 cm³.g⁻¹. Hoạt tính xúc tác của vật liệu này đối với phản ứng cracking n-C₆H₁₄ nhằm mục đích tạo propylen đã được khảo sát

ở điều kiện nhiệt độ phản ứng 500 °C. Ảnh hưởng của lưu lượng dòng khí, nồng độ tác chất n-C₆H₁₄ và thời gian phản ứng đã được nghiên cứu. Lưu lượng dòng và nồng độ tác chất ảnh hưởng đến độ chuyển hóa trong. Tuy nhiên, sự ảnh hưởng này trong vùng điều kiện khảo sát là không đáng kể. Xúc tác có độ ổn định tốt trong khoảng thời gian và điều kiện

khảo. Một số yếu tố khác ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp xúc tác và điều kiện phản ứng như tỉ lệ Si/Al, nhiệt độ cracking sẽ được trình bày trong các nghiên cứu tiếp theo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jeffrey S. Plotkin, 2005. The changing dynamics of olefin supply/demand. *Catalysis Today*. 106: 10–14.
2. D.Bhattacharya, S.S.Tambe, S.Sivasanker, 1997. The influence of reaction temperature on the cracking mechanism of n-hexane over H-ZSM-48. *Applied Catalysis A: General*. 154: 139–153.
3. S.M. Babbitza, B.A. Williams, J.T. Miller, R.Q. Snurr, W.O. Haag, H.H Kung, 1999. Monomolecular cracking of n-hexane on Y, MOR, and ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General* 179: 71–86.
4. Baerlocher, McCusker, Olson, 2007. *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier Science. 398 pages.
5. H. Robson, 2001. *Verified Syntheses of Zeolite Materials*. Second rev. ed., Elsevier, Amsterdam. 267 pages.
6. Bin Xu, Carsten Sievers, Suk Bong Hong, Roel Prins, Jeroen A. van Bokhoven, 2006. Catalytic activity of Brønsted acid sites in zeolites: Intrinsic activity, rate-limiting step, and influence of the local structure of the acid sites. *Journal of Catalysis* 244: 163–168.