

# NGHIÊN CỨU TÁC DỤNG CỦA $\text{Na}^+$ LÊN XÚC TÁC ZSM11 TRONG PHẢN ỨNG CHUYỂN HÓA KHÍ HÓA LỎNG (LPG) THÀNH AROMATIC

Trần Khắc Chương, Nguyễn Hoài Thu

Trường Đại học Bách Khoa – Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

(Bài nhận ngày 12 tháng 3 năm 2004, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 15 tháng 7 năm 2004)

**TÓM TẮT:** ZSM11 là xúc tác khá mới và mới được ứng dụng gần đây trong phản ứng thơm hóa. Dạng HZSM11 cho độ chuyển hóa thấp nên người ta thường thêm các tác nhân hoạt động khác vào zeolite. Khi thêm Ga và Zn vào zeolite thì hoạt tính của phản ứng thơm hóa cao hơn hẳn. Quá trình thơm hóa khí hoá lỏng đạt độ chuyển hóa cao trong khoảng nhiệt độ  $550^\circ\text{C} - 640^\circ\text{C}$  và áp suất tổng 1 atm. Các nghiên cứu trước đó cho thấy có sự tạo thành cluster giữa Ga và Zn ở dạng  $\text{Ga}_2\text{Zn}_1$  trong xúc tác lưỡng chức này, do đó mà hoạt tính cũng như độ ổn định của xúc tác tăng rõ rệt. Ngoài ra, hàm lượng  $\text{Na}^+$  đưa vào trong xúc tác cũng ảnh hưởng đến hoạt tính và độ bền của xúc tác.

## 1. Mở đầu:

Xúc tác thường dùng trong chuyển hóa các hydrocarbon nhẹ là ZSM5 và ZSM11 biến tính [5]. ZSM11 đã chứng tỏ là xúc tác quan trọng trong ngành công nghiệp lọc hóa dầu. Với bề mặt riêng lớn, bền nhiệt, độ acid khá mạnh, dễ tái sinh và đặc biệt là khả năng chọn lọc hình dáng nhờ vào kích thước mao quản đồng đều ( $5,1-5,8\text{\AA}$ ), ZSM11 biến tính thích hợp cho quá trình thơm hóa LPG [5]. Trong bài này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu thử nghiệm quá trình thơm hóa trên xúc tác mới là Ga-Zn-ZSM-11 và khảo sát mối liên hệ giữa số tâm hoạt động xúc tác với độ bền cũng như độ chọn lọc bằng cách thay đổi hàm lượng  $\text{Na}^+$  đưa vào trong xúc tác.

## 2. Thực nghiệm:

### 2.1. Tổng hợp ZSM11

#### a. Nguyên liệu tổng hợp[3]:

- Nguồn Silic: Sol Silic hoạt động được tổng hợp bằng phương pháp hai dòng từ dung dịch thủy tinh lỏng và dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .
- Nguồn nhôm: Boehmite tổng hợp trong phòng thí nghiệm từ phen nhôm  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  và khí  $\text{NH}_3$ .
- NaOH: của hãng GUANGZHOU, Trung Quốc.
- Template: TBP-Br (tetra-n-butylphosphoniumbromid) của hãng MERCK, Đức.
- Nước cất.

#### b. Quá trình tổng hợp:

ZSM11 được tổng hợp từ nguồn Si và Al bằng phương pháp thủy nhiệt với chất tạo cấu trúc là TBP-Br. ZSM11 tạo thành được lọc rửa, sấy, và cuối cùng là nung trong dòng  $\text{O}_2$  ở  $500^\circ\text{C}$  trong thời gian 5 giờ. ZSM11 thu được có dạng bột màu trắng.

### 2.2. Tổng hợp xúc tác lưỡng kim Ga-Zn-ZSM11

ZSM11 được chuyển sang dạng H-ZSM11 bằng cách trao đổi ion ba lần với muối amoni sunphat xen kẽ với xử lý nhiệt sau đó sấy trong 1 giờ và nung trong 5 giờ. Các mẫu xúc tác Ga-Zn-ZSM11 được điều chế bằng cách tẩm ion kim loại Gali, ion kẽm lên H-ZSM11. Việc tẩm Ga, Zn lên H-ZSM11 có thể thực hiện theo quy trình tẩm đồng thời với hàm lượng 1.4% theo khối lượng, tỷ lệ Ga/Zn là 70/30 [2]. Tỷ lệ này thích hợp để tạo cluster làm tăng độ chọn lọc các sản phẩm thơm. Trong qui trình tẩm đồng thời, các dung dịch muối kim loại Gali và kẽm được đưa khuấy trộn cùng với H-ZSM11 trong 5h đồng hồ ở nhiệt độ  $60-70^\circ\text{C}$ . Kết thúc quá trình khuấy trộn, dung dịch được sấy khô ở  $110^\circ\text{C}$  và sau đó đem nung ở  $550^\circ\text{C}$  thu được mẫu xúc tác Ga-Zn-ZSM11.

### 2.3. Điều độ bằng Na<sup>+</sup>

Để khảo sát mối tương quan giữa các tâm hoạt động xúc tác H<sup>+</sup> với phản ứng thơm hóa, ta dựa trên độ acid chung và tiến hành điều độ xúc tác với phần trăm tỷ lệ Na<sup>+</sup> khác nhau. Quá trình điều độ hay biến tính xúc tác sẽ thay đổi độ bền và độ chọn lọc của phản ứng.

Hàm lượng Na sử dụng dựa trên độ acid của mẫu xúc tác Ga-Zn-ZSM11.

	Phần trăm điều độ (%)	Khối lượng xúc tác (g)	Luợng NaOH (g)
Mẫu 1	5%	0.5	$5.67 \cdot 10^{-4}$
Mẫu 2	15%	0.5	$1.70 \cdot 10^{-3}$
Mẫu 3	25%	0.5	$2.835 \cdot 10^{-3}$
Mẫu 4	50%	0.5	$5.67 \cdot 10^{-3}$

Cũng giống như qui trình tẩm Ga và Zn, Na được đưa vào và khuấy trộn cùng với Ga-Zn-ZSM11 trong 5h đồng hồ ở nhiệt độ 60-70°C. Kết thúc quá trình khuấy trộn, dung dịch được sấy khô ở 110°C và sau đó đem nung ở 550°C thu được mẫu xúc tác Na-Ga-Zn-ZSM11.

### 2.4. Nghiên cứu phản ứng thơm hóa LPG

Việc khảo sát được tiến hành trên hệ thống phản ứng vi dòng ở nhiệt độ 550°C, áp suất 1 atm; chu kỳ lấy mẫu là 1 giờ. Các mẫu sản phẩm được phân tích trên các máy sắc ký khí: Giede 18.3, cột tách là SE30/ Prolit, nhiệt độ cột tách là 130°C, detector sử dụng là FID. Vận tốc dòng khí mang N<sub>2</sub> là 1.5l/giờ, vận tốc dòng không khí là 10l/giờ, vận tốc dòng H<sub>2</sub> là 0.6l/giờ. Các bước tiến hành khảo sát phản ứng như sau:

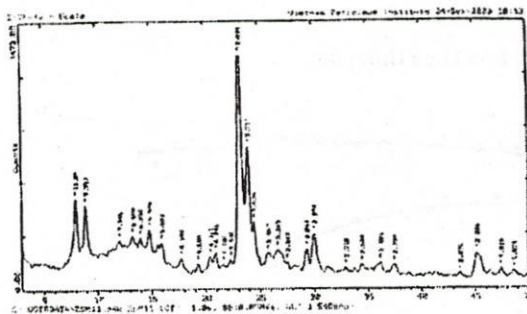
- Chuẩn bị xúc tác
- Hoạt hoá bằng N<sub>2</sub>
- Hoạt hóa bằng H<sub>2</sub>
- Chuẩn bị dòng nhập liệu
- Tiến hành phản ứng, lấy mẫu và phân tích mẫu.

## 3. Kết quả và bàn luận:

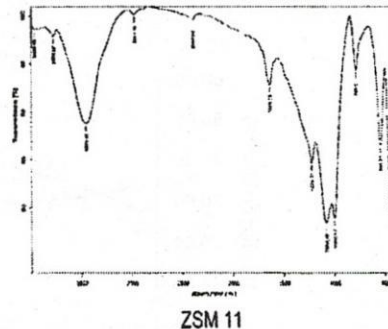
### 3.1. Kết quả tổng hợp ZSM11

Mẫu ZSM11 được kiểm tra cấu trúc bằng phương pháp đo phổ nhiễu xạ Rơn ghen XRD và phổ hồng ngoại IR. Kết quả thu được cho thấy pha ZSM11 thu được khá tinh khiết, ít bị lẫn mordenit và  $\alpha$ -quartz.

Phổ XRD



Phổ IR



### 3.2. Kết quả đo độ acid

Độ acid của các mẫu xúc tác

Mẫu xúc tác	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 4	Mẫu 5
Ga-Zn-ZSM11	0%Na	5%Na	15%Na	25%Na	50%Na
Độ acid tổng (mmol/g)	0.567	0.515	0.506	0.475	0.461

Độ acid tổng của các mẫu xúc tác giảm theo đúng qui luật khi tiến hành đầu độc với các hàm lượng Na khác nhau.

**3.3. Kết quả phản ứng thơm hóa**

❖ Tiến hành phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau để tìm ra nhiệt độ tối ưu với từng mẫu xúc tác.

*Độ chuyển hóa theo nhiệt độ của các mẫu*

Nhiệt độ (°C)	550	580	600	620	650	700
0% Na	28.77	29.01	35.02	<b>34.73</b>	26.11	13.67
5% Na	24.66	28.02	31.59	<b>31.18</b>	26.61	12.45
15% Na	22.64	29.97	35.81	<b>38.01</b>	38.46	25.31
25% Na	27.33	34.51	39.06	<b>39.85</b>	39.28	32.43
50% Na	30.81	34.44	36.96	<b>38.56</b>	33.74	24.01

Nhiệt độ tối ưu để tiến hành phản ứng thơm hóa khoảng 620°C, kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đó (khoảng 640°C) [5].

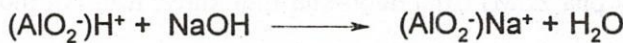
*Độ chuyển hóa và độ chọn lọc của các mẫu*

	Mẫu % Na	Mẫu 5% Na	Mẫu 15% Na	Mẫu 25% Na	Mẫu 50% Na
ĐCH	34.73	31.18	38.01	<b>39.85</b>	38.56
ĐCL B	48.08	54.6	53.44	<b>51.93</b>	44.85
ĐCL T	43.6	37.26	39	<b>40.09</b>	42.72
ĐCL X	8.33	8.14	7.56	<b>7.98</b>	12.43

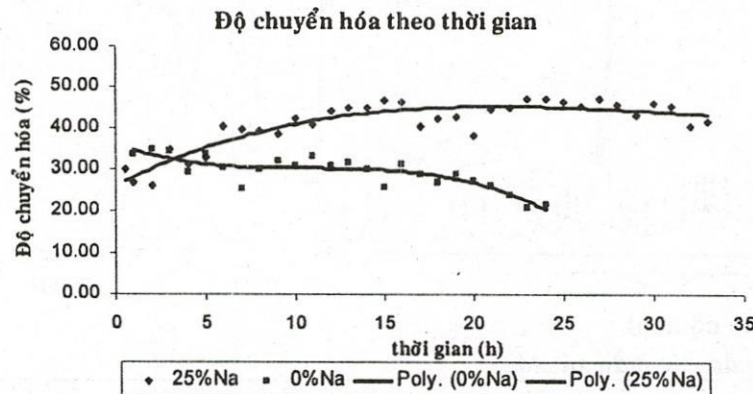
Ta thấy mẫu xúc tác có hàm lượng tẩm 25%Na cho độ chuyển hóa cao nhất. Trong đó, độ chọn lọc của các sản phẩm mong muốn là B,T,X cho hiệu suất khá cao. Khi tiến hành đầu độc bằng Na<sup>+</sup> thì có sự chọn lọc trên các tâm acid và duy trì hoạt tính của phản ứng hydro hoá qua phản ứng [6]:



hay:



❖ Tiến hành khảo sát độ chuyển hóa theo thời gian của mẫu xúc tác chưa đầu độc và đầu độc bằng Na<sup>+</sup> với hàm lượng 25%, kết quả thu được như sau:



Từ đồ thị ta thấy được sự khác biệt rõ rệt giữa xúc tác có tẩm Na và không tẩm Na cả về độ bền cũng như độ chuyển hóa. Ta có thể kết luận các tâm hoạt động H<sup>+</sup> đóng vai trò quan trọng trong phản

ứng thơm hóa nhưng chỉ ở mức độ acid nhất định do các tâm acid cũng là trung tâm hoạt động của phản ứng cốc hóa.

#### 4. Kết luận

**Nghiên cứu trên xúc tác lưỡng kim Ga-Zn-ZSM-11 cho kết quả:**

1. Tất cả các mẫu xúc tác trước và sau khi đầu độc bằng  $\text{Na}^+$  đều xuất hiện các tâm acid. Độ acid giảm dần khi biến tính xúc tác với các hàm lượng  $\text{Na}^+$  khác nhau.
2. Nhiệt độ tối ưu để tiến hành các phản ứng thơm hóa là  $620^\circ\text{C}$ . Tại nhiệt độ này ta thu được độ chuyển hóa và độ chọn lọc cao nhất.
3. Nhiệt độ càng cao thì độ chọn lọc của benzen và xylen tăng trong khi đối với toluen thì giảm rõ rệt, nguyên nhân là do quá trình demetyl hóa và chuyển dịch alkyl bất đối của vòng thơm.
4. Tiến hành đầu độc mẫu xúc tác với hàm lượng 25%Na cho kết quả tốt nhất: tăng độ chuyển hóa cũng như độ bền. Đây là kết quả có ý nghĩa quan trọng do phản ứng tiến hành ở nhiệt độ cao nên dễ tạo cốc bề mặt làm giảm hoạt tính xúc tác. Tiến hành đầu độc bằng Na làm giảm các trung tâm hoạt động  $\text{H}^+$ , độ bền của mẫu xúc tác được cải thiện đáng kể.

## RESEARCH ON THE INFLUENCE OF SODIUM ON THE LPG AROMATIZATION PROCESS OVER Ga-Zn-ZSM11 CATALYST

Tran Khắc Chuong, Nguyen Hoai Thu

University of Technology- Vietnam National University - HoChiMinh City

**ABSTRACT:** ZSM11 is a new catalyst that has been recently used in the aromatization. The conversion of LPG over HZSM11 is rather low so that various types of activating agents have been added to the zeolite. Ga and Zn loaded zeolite have a high aromatization. The aromatization of liquefied petroleum gas reached excellent levels over Ga-Zn-ZSM11 at temperatures between  $550^\circ\text{C}$ - $640^\circ\text{C}$  and 1 atm total pressure [5] from cheap resources. Our researching results show that metal clusters were formed at state  $\text{Ga}_2\text{Zn}_1$  in bimetallic catalyst. Due to this formation, the activity and stability of this kind of catalyst have increased remarkably. In addition,  $\text{Na}^+$  content added to catalyst also affects activity and durability of catalyst.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO:

- [1] Hoàng Đăng Lãn; *Nghiên cứu xúc tác reforming  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  được biến tính bằng Sn, Pb, Sb, Bi*; Luận án phó tiến sĩ khoa học, TP.HCM-1985.
- [2] Nguyễn Đình Quý; *Nghiên cứu phản ứng thơm hóa LPG trên xúc tác Ga-Zn-ZSM-5 và hệ xúc tác Ga-Zn-ZSM-5/ $\text{Zn}-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$* ; Luận văn tốt nghiệp đại học, Tháng 1-2003.
- [3] Trần Thị Bé Thảo; *Tổng hợp và nghiên cứu tính chất xúc tác của Zeolite ZSM-11*; Luận văn tốt nghiệp đại học, Tháng 1-2003.
- [4] R. F. Anderson and et al; *Cylar – One step from LPG to Aromatic*; UOP Process Division, UOP Inc, 1985.
- [5] O. A. Anunziata, G. A. Eimer, L. B. Pierella; *Catalytic conversion of natural gas with added ethane and LPG over Zn-ZSM-11*; Applied Catalysis A: General 190 (2000) 169-176.
- [6] B. Imelik et al; *Catalysis by Zeolite*; Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Vol. 5, Vol. 18, 1980.