



TỔNG HỢP XÚC TÁC Zn-Zr-SBA-16 THỰC HIỆN PHẢN ỨNG REFORMING CHO N-HEXANE

Nguyễn Xuân Dur^{1*}, Nguyễn Quang Long², Nguyễn Ngọc Hạnh³ và Biện Công Trung⁴

¹Phòng Phân tích môi trường, Trung tâm Quan trắc môi trường miền Nam

²Khoa Kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Bách khoa Thành phố Hồ Chí Minh

³Khoa Kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Bách khoa Thành phố Hồ Chí Minh

⁴Trường Cao đẳng Vĩnh Long

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Nguyễn Xuân Dur (email: nxuandu@gmail.com)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 29/10/2022

Ngày nhận bài sửa: 15/11/2022

Ngày duyệt đăng: 28/11/2022

Title:

Synthesis of Zn-Zr-SBA-16 catalyst for reforming of n-hexane

Từ khóa:

Xúc tác, biến tính, zirconia, kẽm oxide

Keywords:

Catalyst, modification, silica mesoporous, zirconia, zinc oxide

ABSTRACT

In this study, the catalyst Zn-Zr-SBA-16 was synthesized from Zr/SBA-16 material which is modified Zn by the two-solvent technique for reforming reaction of n-hexane. Firstly, the material Zr/SBA-16 was prepared by adding solution zirconyl oxy chloride octahydrate ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) drop by drop at silicate solution with a Zr/Si atomic ratio of 10%. The two-solvent technique was used to modify Zn into the silica matrix. The obtained catalyst was characterized by X-ray diffraction (XRD), fourier transform infra red (FT-IR), brunauer emmett teller (BET), transmission electron microscopy (TEM), and temperature programmed desorption of ammonia (TPD-NH₃). The effect of catalytic activity on the reforming reaction of n-hexane was studied various Zinc concentrations, reaction time and temperature. As a result, the conversion of n-hexane reached 88,03% at 500°C for 4 hours.

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, xúc tác Zn-Zr-SBA-16 đã được tổng hợp từ vật liệu Zr/SBA-16 được biến tính Zn bằng kỹ thuật hai dung môi cho phản ứng reforming trên n-hexane. Đầu tiên, vật liệu Zr-SBA-16 được điều chế bằng cách thêm từng giọt zirconyl oxy chloride ($ZrOCl_2$) vào dung dịch silicate với tỷ lệ nguyên tử Zr/Si = 10%. Kỹ thuật hai dung môi đã được sử dụng để biến tính kẽm vào vật liệu silica. Xúc tác Zn-Zr-SBA-16 thu được đem phân tích đặc trưng bởi các kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại (FT-IR), đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N₂ (BET), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), và giải hấp phụ NH₃ theo chương trình nhiệt độ (TPD-NH₃). Ảnh hưởng của hoạt tính xúc tác lên phản ứng reforming cho n-hexane được khảo sát thông qua hàm lượng kẽm, thời gian và nhiệt độ phản ứng khác nhau. Kết quả cho thấy, độ chuyển hóa của n-hexane đạt 88,03% ở 500°C và trong thời gian 4 giờ.

1. GIỚI THIỆU

Đất nước ta đang bước vào giai đoạn công nghiệp hóa – hiện đại hóa. Để đạt được những mục

tiêu mà sự nghiệp công nghiệp hóa – hiện đại hóa đề ra cần phải đáp ứng một nhu cầu rất lớn về nguyên liệu, nhiên liệu cho phát triển công nghiệp và kinh

tế. Dầu khí ở Việt Nam đã được khai thác từ năm 1986 (26/06/1986) tại mỏ Bạch Hổ và từ đó sản lượng khai thác không ngừng tăng lên. Bên cạnh đó đã phát hiện thêm các mỏ mới như Rồng, Đại Hùng, Ruby. Cho đến nay chúng ta đã khai thác được tổng cộng hơn 180 triệu tấn dầu thô tại mỏ Bạch Hổ và các mỏ khác (Tú, 2020). Vì thế mà công nghiệp dầu khí là một ngành công nghiệp đã có những bước thay đổi và phát triển không ngừng, đặc biệt là vào những năm cuối thế kỷ XX. Công nghiệp dầu khí đã và đang trở thành ngành công nghiệp mũi nhọn, bên cạnh đó là sự phát triển không ngừng của một số quá trình chế biến dầu thô ra các nhiên liệu trong ngành công nghiệp hoá dầu. Song song đó, khí thải do nhiên liệu kém chất lượng tạo ra đang là một thách thức lớn cho xã hội. Nhiều nước trên thế giới đang tiên phong trong vấn đề loại bỏ các nguồn nhiên liệu cũ kém chất lượng, và nâng cao tiêu chuẩn cho nhiên liệu đang lưu hành nhằm hạn chế bớt phần nào ô nhiễm môi trường. Trong đó, không thể không nhắc đến quá trình reforming xúc tác để sản xuất ra xăng chất lượng cao.

Ngày nay, quá trình reforming xúc tác được sử dụng rất phổ biến cho ngành tổng hợp hóa dầu và các ngành công nghiệp khác. Mục đích chính của quá trình là biến đổi các hydrocarbon có trong phân đoạn xăng thành những hydrocarbon thơm, làm tăng chỉ số octane (Huân, 2013). Tuy nhiên, ngoài việc sản xuất ra xăng có trị số octane cao thì quá trình reforming xúc tác còn cho ra một lượng lớn khí hydro được sử dụng làm sạch nguyên liệu và rẻ tiền, phục vụ cho các quá trình chế biến dầu mỏ và tổng hợp hữu cơ như làm sạch nguyên liệu, xử lý hydro các phân đoạn sản phẩm trong khu liên hợp lọc hóa dầu, sản xuất phân đạm. Do đó, không thể phủ nhận vai trò của quá trình reforming xúc tác trong công nghiệp chế biến dầu nếu không muốn nói rằng quá trình reforming xúc tác là một quá trình chế biến thứ cấp quan trọng. Tuy nhiên, xúc tác cho quá trình này vẫn còn khá mới mẻ và thường được nhập khẩu từ các nước khác. Đây chính là điểm mấu chốt, là yếu tố làm cho các nhà máy khó có thể áp dụng rộng rãi công nghệ mới này.

Do có sự kết hợp đồng thời các phản ứng isome hóa, dehydro hóa, vòng hóa để cho sản phẩm chính là hydrocarbon thơm có trị số octane cao, xúc tác phải có hai chức năng, cụ thể là chức năng acid và chức năng kim loại.

Theo những nghiên cứu trước đây, những quá trình phản ứng trên chất mang zeolite H-ZSM5 (Shi et al., 2009) đã cho phản ứng cracking. Đồng thời, xúc tác này còn có khả năng vòng hóa các olefin sinh

ra từ quá trình cracking dựa vào các tâm acid Lewis và Bronsted của vật liệu này. Một nghiên cứu gần đây (Hanh & Luan, 2013) cũng đã chứng minh được khi cho Zr vào chất mang SBA-16 thì vật liệu sẽ thể hiện acid khá mạnh thông qua khả năng thực hiện phản ứng alkyl hóa. Do đó, vật liệu cần phải có thêm một tâm kim loại để tăng khả năng vòng hóa, phù hợp cho quá trình reforming xúc tác.

Hiện nay, một số phương pháp đã phát triển việc kết hợp ZnO trên các vật liệu mao quản trung bình như SBA-15, MCM-41, và zeolite. Hai phương pháp thường dùng là tâm ướt thông thường (Galo et al., 2003; Kim et al., 2004; Kleitz et al., 2006; D. Li et al., 2006) và cải thiện phương pháp với sự biến đổi các bề mặt, sau đó đưa chất hoạt tính lên chất mang thông qua sự tương tác (Galarneau et al., 2001, 2003). Nói chung, các phương pháp cũ có vẻ khó tránh hoàn toàn sự hấp phụ của ZnO trên bề mặt ngoài của chất mang. ZnO không kiểm soát được tập hợp trên bề mặt bên ngoài của silica mao quản, tiếp theo sẽ hình thành sự kết dính. Phương pháp thứ hai liên quan đến quá trình phức tạp và có năng suất thấp. Vì vậy, cần thiết phát triển một chiến lược mới với chi phí thấp và đơn giản để đưa ZnO vào lỗ xốp của mao quản trung bình silica với hiệu ứng kích thước lượng tử cao và ổn định nhiệt. Gần đây, một chiến lược mới được gọi là phương pháp hai dung môi có chứa dung môi ưa nước và kỵ nước đã được áp dụng để chuẩn bị các dây nano CoFe_2O_4 trong các ống nano carbon (Cheng et al., 2003; Sonwane & Ludovice, 2005). Phương pháp này dựa trên một thể tích dung dịch chất hoạt tính bằng thể tích lỗ xốp của chất mang có lợi thế giữ và phân phối các chất hoạt tính trong các lỗ xốp của chất mang. Vì vậy, mao quản silica SBA-16 có thể được xem là một chất mang để chứa các vật liệu nano hoạt tính và kích thước được kiểm soát. Phương pháp hai dung môi có thể được sử dụng để chuẩn bị một hỗn hợp nano của cụm ZnO vào trong silica mao quản. Ngoài ra, gần đây đã có một nghiên cứu thành công phương pháp tổng hợp các oxit kẽm trong silica mao quản SBA-16 bằng phương pháp hai dung môi (Hanh & Anh, 2014). Do đó, nghiên cứu đã biến tính Zn vào vật liệu Zr-SBA-16 bằng phương pháp hai dung môi. Xúc tác Zn-Zr-SBA-16 sẽ được sunphat hóa nhằm tạo chức năng acid và chức năng kim loại cho phản ứng reforming trên n-hexane, đây cũng là tính mới trong nghiên cứu này.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Pluronic F127 ($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$, $M_{av}=12600$) (Aldrich), n-cetyl-n,n,n trimethyl ammonium

bromide (CTAB) (Trung Quốc), zirconyl oxychloride ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) (Merck), sodium metasilicate ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$) (Trung Quốc), acid hydrochloric (HCl) (Merck), n-butanol (Merck), sulfuric acid (H_2SO_4) (Merck), zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2$) (Merck). Pluronic F127 cần có độ tinh khiết cao vì đây là tiền chất tạo nên chất mang; các hóa chất mua về sử dụng mà không cần tinh chế và bảo quản ở nhiệt độ phòng.

2.2. Tổng hợp vật liệu xúc tác

2.2.1. Tổng hợp vật liệu Zr-SBA-16

Cho 1 g F127 hòa tan trong 25 mL nước cất, khuấy đều hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ. Sau đó, 3,1 mL n-butanol 99% và 0,5 g CTAB được thêm vào hỗn hợp và tiếp tục khuấy trong 1 giờ. Tiếp theo, thêm từ từ dung dịch Na_2SiO_3 (5,7 g $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ hòa tan trong 8 mL nước cất), khuấy hỗn hợp trong 1 giờ. Cuối cùng, chỉnh pH của hỗn hợp về 1,5-2 bằng acid HCl 37%, cho đồng thời từng giọt dung dịch $ZrOCl_2$ với tỉ lệ $Zr/Si = 10\%$ và khuấy tiếp hỗn hợp trong 24 giờ ở $40^\circ C$. Chuyển vào autoclave thủy nhiệt ở $105^\circ C$ trong 48 giờ. Sau đó, tiến hành lọc, rửa hỗn hợp bằng nước cất để loại bỏ hết ion Cl^- . Sản phẩm thu được sấy ở $60^\circ C$ trong 18 giờ và tiến hành nung ở $550^\circ C$ trong 6 giờ với tốc độ gia nhiệt là $1,5^\circ C/phút$, thu được vật liệu Zr-SBA-16 (Hanh & Luan, 2013).

2.2.2. Biến tính Zr-SBA-16 bằng Zn

Quá trình biến tính Zr-SBA-16 bằng phương pháp hai dung môi như sau: cân khoảng 1 g Zr-SBA-16 cho vào 20 mL n-hexane và khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong 30 phút. Tiếp tục cho từ từ dung dịch $Zn(NO_3)_2$ 1M và khuấy hỗn hợp trong 2 giờ. Sản phẩm được làm khô ngoài không khí trong 12 giờ. Cuối cùng lọc, rửa và sấy ở $100^\circ C$ trong 18 giờ. Nung sản phẩm trong 6 giờ ở $550^\circ C$ với tốc độ gia nhiệt là $1,5^\circ C/phút$ thu được xúc tác Zn-Zr-SBA-16.

2.2.3. Sunfat hóa xúc tác Zn-Zr-SBA-16

Quá trình sulfate hóa xúc tác Zn-Zr-SBA-16 được tiến hành như sau. Đầu tiên tẩm 1 g xúc tác với 10 mL dung dịch H_2SO_4 1M, khuấy ở $60^\circ C$ trong 2 giờ, sấy qua đêm đến khô ở $80^\circ C$ thu được xúc tác Zn-SZr-SBA-16. Sản phẩm này đem tiến hành phản ứng chuyển hóa n-hexane trên thiết bị phản ứng tầng cố định. Nâng nhiệt độ thiết bị gia nhiệt hóa hơi lên $270^\circ C$ và thiết bị phản ứng lên nhiệt độ phản ứng. Khi nhiệt độ ổn định, bơm nguyên liệu n-hexane vào

hệ thống với lưu lượng 0,13 mL/phút. Cho dòng nước làm mát đi qua thiết bị ngưng tụ. Sau khi tiến hành nạp liệu một khoảng thời gian sẽ bắt đầu xuất hiện giọt lỏng đầu tiên ở bình thu sản phẩm và bắt đầu tính thời gian phản ứng. Sản phẩm thu được sẽ được đem đi phân tích trên sắc ký khí đầu dò ion hóa ngọn lửa.

2.2.4. Phân tích đặc trưng cấu trúc vật liệu

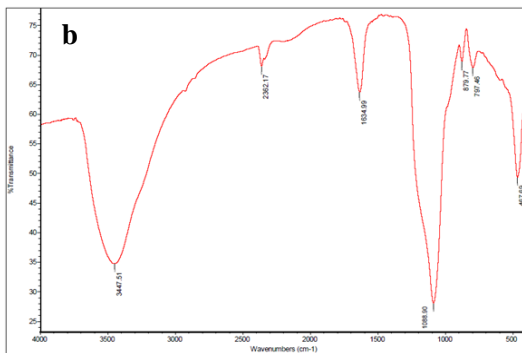
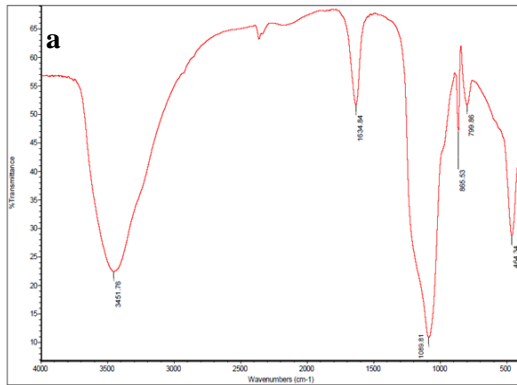
Vật liệu xúc tác Zn-SZr-SBA-16 được tiến hành phân tích các nhóm chức trên bề mặt bằng phổ hồng ngoại (FT-IR) sử dụng thiết bị MIR/NIR Frontier (PerkinElmer, Mỹ) với bước sóng 4000-400 cm^{-1} . Cấu trúc tinh thể của vật liệu được phân tích bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X sử dụng thiết bị D8 Advance XRD (Bruker, Đức). Xác định cấu trúc hình thái vật liệu bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được chụp trên máy JEOL-JEM 1400 (Nhật). Diện tích bề mặt riêng (BET) của các vật liệu được đo bằng thiết bị đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 Automated BET sorptometer 201-A (Mỹ). Ngoài ra, các vật liệu còn được phân tích đặc trưng bằng phương pháp giải hấp phụ NH_3 theo chương trình nhiệt độ (TPD- NH_3).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích đặc trưng cấu trúc vật liệu

3.1.1. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)

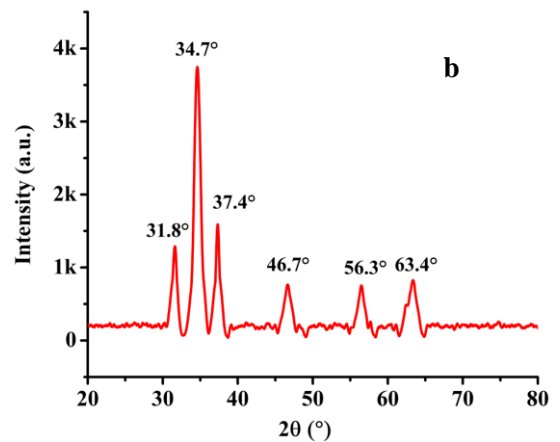
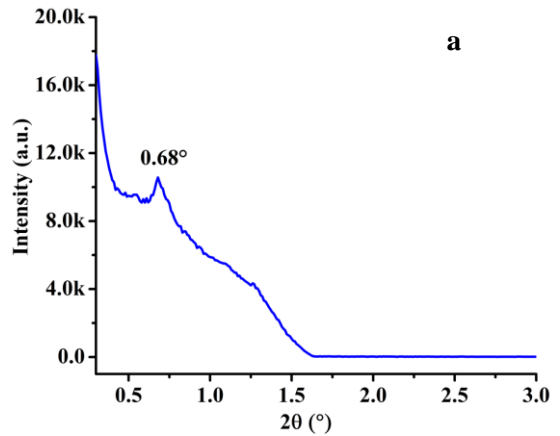
Kết quả phân tích các nhóm chức của vật liệu xúc tác Zn-Zr-SBA-16 và Zn-SZr-SBA-16 được trình bày ở Hình 1. Ở mẫu Zn-Zr-SBA-16 và Zn-SZr-SBA-16 đều xuất hiện các mũi dao động trong khoảng 3452-3480 cm^{-1} và 1638-1642 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hấp thụ của liên kết $-O-H$ của nước hấp phụ vật lý (Aguzin et al., 2021). Bên cạnh đó, dãy bước sóng 464-467 cm^{-1} và 1070-1090 cm^{-1} đặc trưng lần lượt cho dao động giãn dài của $Zn-O$ và $Si-O-Si$ cũng xuất hiện ở phổ FT-IR của Zn-Zr-SBA-16 và Zn-SZr-SBA-16 (Khan et al., 2018; Yan et al., 2021). Tuy nhiên, trên phổ FT-IR hoàn toàn không xuất hiện các peak đặc trưng cho liên kết $-C-H$, $-C-O$ hay $-C-C$ của chất hoạt động bề mặt, chứng tỏ chất hoạt động bề mặt đã được loại bỏ hoàn toàn khỏi cấu trúc vật liệu. Thêm vào đó, mũi hấp thụ tại khoảng 960 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết $Si-O-H$ đã biến mất trong phổ Zn-Zr-SBA-16 và Zn-SZr-SBA-16, điều này đã chứng minh rằng sự hình thành liên kết $Si-O-Zn$ khi mang Zn lên vật liệu Zr-SBA-16 hoặc do ngưng tụ các nhóm silanol ($Si-O-H$) tạo thành liên kết $Si-O-Si$ sau khi nung vật liệu ở nhiệt độ cao (F. Li et al., 2014).



Hình 1. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) của xúc tác : a) Zn-Zr-SBA-16; b) Zn-SZr-SBA-16

3.1.2. Nhiễu xạ tia X

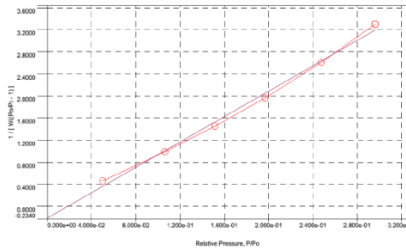
Dựa vào kết quả nhiễu xạ tia X của vật liệu xúc tác Zn-SZr-SBA-16 được trình bày ở Hình 2, Hình 2a với góc quét 2θ từ 0 đến 6° xuất hiện mũi đặc trưng tại $2\theta = 0,68^\circ$, chứng tỏ vật liệu xúc tác có đặc trưng của vật liệu SBA-16 (Cen et al., 2017) và vật liệu Zr-SBA-16 (Hanh & Luan, 2013). Bên cạnh đó, Hình 2b với góc quét 2θ từ 10 đến 80° cũng xuất hiện các mũi đặc trưng của Zr và ZnO lần lượt tại $2\theta = 31,8^\circ; 34,7^\circ; 37,4^\circ$ và $2\theta = 46,7^\circ; 56,3^\circ; 63,4^\circ$ (Ghani Fahmi et al., 2020; Wierzbicka et al., 2021). Điều này chứng tỏ Zn đã được biến tính vào vật liệu xúc tác Zn-Zr-SBA-16 dưới dạng ZnO và quá trình này không làm thay đổi cấu trúc đặc trưng của vật liệu mao quản trung bình Zr-SBA-16 (Hanh & Luan, 2013). Do đó, khi tiến hành quá trình sulfate hóa thì một phần ZnO đã bị hòa tan vào trong dung dịch acid H_2SO_4 ($ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$) có thể giúp Zn(II) phân bố đồng đều hơn trên xúc tác Zn-SZr-SBA-16.



Hình 2. Nhiễu xạ tia X (XRD): a) góc nhỏ và b) góc lớn của xúc tác Zn-SZr-SBA-16

3.1.3. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2

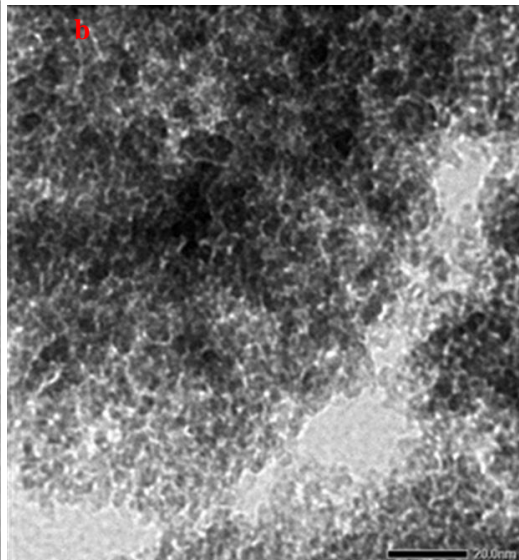
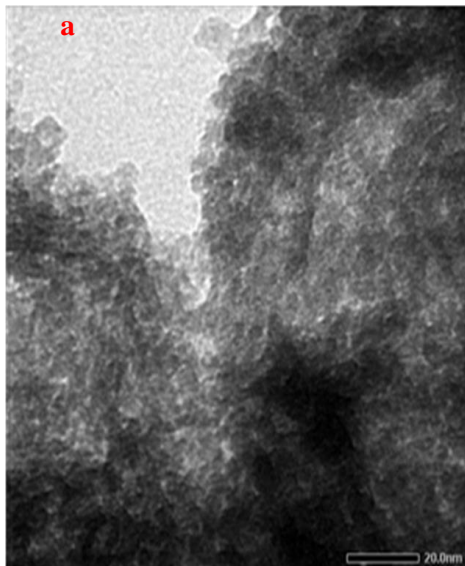
Đường hấp phụ - giải hấp N_2 của Zn-SZr-SBA-16 giúp xác định diện tích bề mặt riêng, kích thước và sự phân bố lỗ xốp của xúc tác. Các thông số về diện tích bề mặt, thể tích lỗ xốp, đường kính mao quản của vật liệu Zn-SZr-SBA-16 và Zr-SBA-16 được trình bày ở Bảng 1. Trong đó, S_{BET} là diện tích bề mặt riêng (m^2/g), D_{pore} là đường kính mao quản trung bình (Å). Từ bảng số liệu trên cho thấy khi biến tính Zn vào vật liệu Zr-SBA-16 và sulfate hóa thì diện tích bề mặt riêng, đường kính mao quản của xúc tác cũng giảm theo. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu Zr-SBA-16 giảm từ $501,1 m^2/g$ xuống $359,9 m^2/g$ khi đưa Zn lên vật liệu. Điều này chứng tỏ, Zn đã được biến tính thành công với vật liệu Zr-SBA-16, (có thể nằm trên bề mặt hoặc đi vào bên trong các lỗ xốp mao quản của vật liệu Zr/SBA-16) (Lu et al., 2009).



Hình 3. Đường cong hấp phụ-giải hấp N₂ của xúc tác Zn-SZr-SBA-16

Bảng 1: Các thông số đặc trưng của Zr/SBA-16 và Zn-SZr-SBA-16

Tên mẫu	S _{BET} (m ² /g)	D _{pore} (Å)
Zr/SBA-16	501.1	47.1
Zn-SZr-SBA-16	359.980	17.257



Hình 4. Ảnh TEM của xúc tác: a) Zn-Zr-SBA-16; b) Zn-SZr-SBA-16

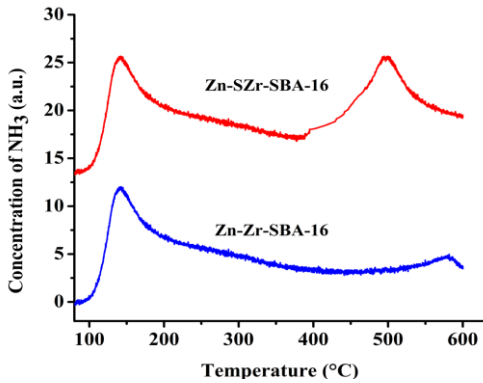
3.1.5. Phương pháp giải hấp phụ NH₃ theo chương trình nhiệt độ (TPD-NH₃)

Từ kết quả phân tích TPD-NH₃ ở Hình 5, cho thấy trên đường giải hấp TPD-NH₃ xuất hiện hai mũi ở các dãy nhiệt độ 150-250°C và 450-550°C, chúng có thể là tâm acid Lewis hay tâm acid Bronsted (Hanh & Luan, 2013). Mặt khác, theo nghiên cứu của Nanzhe đã chứng minh nếu xuất hiện mũi ở 1447 cm⁻¹ ở phổ hồng ngoại (FT-IR) thì tính acid Lewis mạnh (Jiang et al., 2008), nhưng dựa vào phổ hồng ngoại (FT-IR) của Zn-SZr-SBA-16 ở Hình 1b không thấy xuất hiện mũi ở 1447 cm⁻¹ nên xúc

3.1.4. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Kết quả phân tích xúc tác Zn-Zr-SBA-16 và Zn-SZr-SBA-16 qua kính hiển vi điện tử được trình bày tại Hình 4. Khi so sánh ảnh TEM của Zn-SZr-SBA-16 với vật liệu Zn-Zr-SBA-16 nhận thấy có những vùng tối và sậm có thể do một phần mao quản bị che lấp bởi các cụm ZnO, ZrO₂. Kết quả này sẽ được làm rõ hơn trong phân tích ICP-MS (Zn: 3,47% và Zr: 1,59%). Ngoài ra, đối với mẫu Zn-SZr-SBA-16 cho thấy ở các vùng tối màu có sự phân bố đồng đều hơn so với Zn-Zr-SBA-16, như vậy quá trình sulfate hóa đã có tác dụng hòa tan ZnO thành Zn (II) làm tăng sự phân tán của Zn lên vật liệu Zn-Zr-SBA-16 (Ramos et al., 2020). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả từ nhiễu xạ tia X (XRD) góc lớn.

tác này có tính acid Lewis yếu. Bên cạnh đó ông Nanzhe cũng chứng minh nếu phổ hồng ngoại (FT-IR) không xuất hiện mũi ở 1540 cm⁻¹ thì chất đó thể hiện tính acid Bronsted mạnh, kết quả phổ hồng ngoại (FT-IR) Zn-SZr-SBA-16 phù hợp với kết luận nghiên cứu của ông, đã chứng minh xúc tác tổng hợp được có tính acid Bronsted mạnh (Jiang et al., 2008). Ngoài ra, xúc tác Zn-Zr-SBA-16 khi chưa có quá trình sulfate hóa thì tính acid của nó yếu (điện tích mũi ở 450-550°C nhỏ hơn xúc tác Zn-SZr-SBA-16). Điều này cho thấy quá trình sulfate hóa là phù hợp để tăng tính acid cho xúc tác để thực hiện phản ứng reforming.



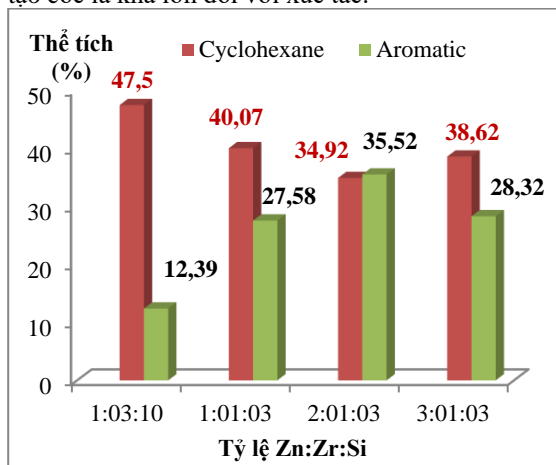
Hình 5. Phân tích TPD-NH₃ của xúc tác: Zn-Zr-SBA-16 và Zn-SZr-SBA-16

3.2. Khảo sát hoạt tính của xúc tác

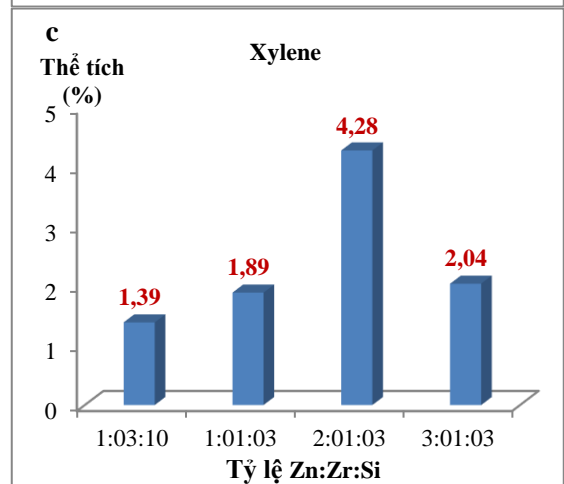
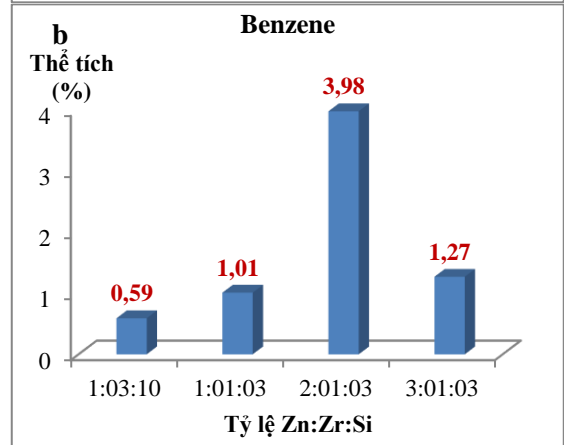
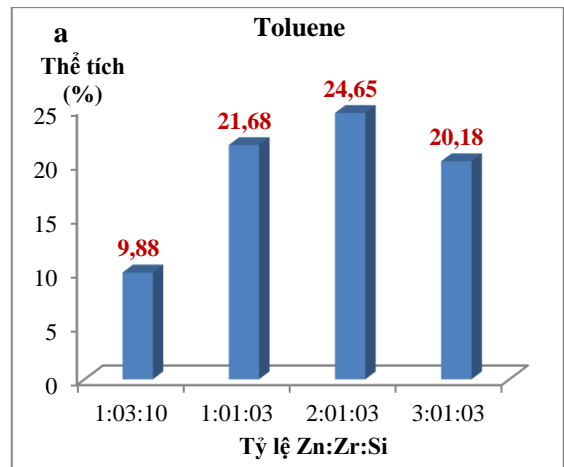
3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng Zn lên Zr-SBA-16

Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Zn lên vật liệu Zr-SBA-16 đã được tiến hành bằng phương pháp hai dung môi theo tỷ lệ Zn:Zr:Si khác nhau và thực hiện phản ứng reforming với điều kiện nhiệt độ ở 450°C, thể tích nhập liệu là 0,13 mL/phút, khối lượng xúc tác là 1,6 g và thời gian phản ứng trong 2 giờ (Tshabalala, 2009).

Từ biểu đồ thành phần các cấu tử ở tỷ lệ Zn:Zr:Si khác nhau được trình bày ở Hình 6 có thể thấy hàm lượng aromatic đã tăng lên đáng kể so với các mẫu còn lại, đặc biệt ở mẫu có tỷ lệ Zn:Zr:Si là 2:1:3. Hơn nữa, khi tăng hàm lượng kẽm ở mẫu 3:1:3 lên, hàm lượng aromatic giảm xuống. Điều này có thể do khi tăng hàm lượng kẽm thì việc tạo ra các hợp chất mạch dài, đa vòng gây ra hiện tượng tạo cốc là khá lớn đối với xúc tác.



Hình 6. Biểu đồ các cấu tử trong sản phẩm lỏng ở tỷ lệ Zn:Zr:Si khác nhau



Hình 7. Thành phần: a) Toluene, b) Benzene, c) Xylene trong sản phẩm lỏng ở tỷ lệ Zn:Zr:Si khác nhau

Thành phần chiếm phần lớn của aromatic là toluene, benzene và xylene cũng lần lượt được phân tích qua biểu đồ ở Hình 7.

Từ biểu đồ Hình 7a có thể nhận thấy thành phần toluene có xu hướng tăng dần ở mẫu có tỷ lệ từ 1:3:10 đến 2:1:3 (từ 9,88 đến 21,68%) và sau đó giảm ở tỷ lệ 3:1:3, kết quả này có thể do sự có mặt của kẽm trong xúc tác có ảnh hưởng đến việc tạo ra phản ứng đóng vòng, nên toluene là một cấu tử chiếm tỷ lệ cao trong thành phần aromatic. Nhưng khi hàm lượng Zn được đưa vào vật liệu Zr-SBA-16 đến một hàm lượng giới hạn nào đó thì thành phần toluene trong sản phẩm cũng không còn tăng được nữa. Diện tích bề mặt riêng có ảnh hưởng đến xúc tác vì hoạt tính xúc tác sẽ giảm theo diện tích bề mặt riêng. Đó đó khi đưa kẽm vào vật liệu Zr/SBA-16 càng nhiều thì kích thước lỗ xốp xúc tác càng giảm, dẫn đến diện tích bề mặt giảm (Tan et al., 2020). Như vậy, mẫu có tỷ lệ 2:1:3 sẽ được chọn làm mẫu tối ưu cho phản ứng reforming xúc tác.

Tương tự qua đồ thị ở Hình 7b cũng cho thấy thành phần kẽm cũng tăng dần và cao nhất ở mẫu có tỷ lệ 2:1:3. Kết quả này cho thấy khi hàm lượng kẽm được đưa vào vật liệu Zr-SBA-16 càng lớn, sẽ làm giảm hoạt tính xúc tác, do lúc này diện tích bề mặt riêng của xúc tác sẽ giảm. Do đó, mẫu có tỷ lệ Zn:Zr:Si lần lượt là 2:1:3 được chọn làm điều kiện thực hiện phản ứng reforming xúc tác.

Bên cạnh đó, thành phần xylene cũng được phân tích và trình bày ở Hình 7c. Kết quả khảo sát cho thấy mẫu xúc tác với tỷ lệ 2:1:3 có hàm lượng xylene cao nhất. Vì vậy, mẫu xúc tác với tỷ lệ Zn:Zr:Si lần lượt là 2:1:3 cũng cho thấy được tầm quan trọng của kẽm trong phản ứng đóng vòng vì thành phần kẽm thay đổi thì thành phần xylene cũng thay đổi. Do đó, nghiên cứu này chọn mẫu có điều kiện tỷ lệ Zn:Zr:Si lần lượt là 2:1:3 cho phản ứng reforming xúc tác là phù hợp.

3.2.2. *Khảo sát nhiệt độ phản ứng đối với xúc tác Zn-SZr-SBA-16 (2:1:3)*

Tiếp theo, nghiên cứu tiến hành thực hiện khảo sát điều kiện phản ứng của quá trình reforming trên n-hexan đối với xúc tác Zn-SZr-SBA-16 (2:1:3) ở các nhiệt độ khác nhau 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C và $V_{nhập\ liệ\ u} = 0,13\text{mL/phút}$, khối lượng xúc tác là $m_{xt} = 1,6\text{ g}$ và thời gian phản ứng là 2 giờ trên thiết bị phản ứng tầng cố định.

Dựa vào kết quả Bảng 2 cho thấy ở vùng nhiệt độ từ 350°C ÷ 500°C, sản phẩm aromatic tăng dần, ngược lại nhiệt độ > 500°C thì thành phần aromatic giảm dần. Đặc biệt tại 500°C thì hàm lượng này là nhiều nhất và độ chuyển hóa ở nhiệt độ này là cao nhất 88,38%. Mặt khác, thành phần cyclohexane trong sản phẩm thấy điều ngược lại, ở 500°C thì hàm

lượng cyclohexane thấp hơn các nhiệt độ còn lại. Điều này chứng tỏ, đã có sự chuyển hóa cyclohexane thành các aromatic trong sản phẩm đúng như sơ đồ chuyển hóa các hydrocarbon C_6 và các đồng đẳng trên xúc tác lưỡng chức năng do Mills và các cộng sự đã nghiên cứu vào năm 1953 (Mills et al., 1953). Ở đây được giải thích như sau, xúc tác Zn-SZr-SBA-16 (2:1:3) được tổng hợp trong luận văn này có cả tâm axit và tâm kim loại phù hợp với kết luận phân tích các đặc trưng xúc tác ở trên. Mặt khác, cho thấy rằng xúc tác này rất phù hợp cho quá trình reforming xúc tác, đặc biệt là khả năng phản ứng cho ra các sản phẩm aromatic.

Bảng 2: Sản phẩm lỏng của Zn-SZr-SBA-16 (2:1:3) ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ (°C)	Độ chuyển hóa(%)	Cyclohexane (%)	Aromatic (%)
350	69,32	40,28	22,06
400	72,68	38,69	30,11
450	74,64	34,92	35,52
500	88,38	31,58	49,18
550	73,20	35,62	39,38

3.2.3. *Khảo sát thời gian phản ứng của xúc tác Zn-SZr-SBA-16 (2:1:3) ở 500°C*

Cuối cùng là thực hiện khảo sát quá trình reforming xúc tác trên n-hexane với xúc tác Zn-SZr-SBA-16 (2:1:3) ở nhiệt độ 500°C, $V_{nhập\ liệ\ u} = 0,13\text{ mL/phút}$, khối lượng xúc tác là $m_{xt} = 1,6\text{ g}$ và trong các khoảng thời gian khác nhau: 1 giờ, 2 giờ, 3 giờ, 4 giờ, 5 giờ.

Bảng 3: Thành phần sản phẩm ở các thời gian khác nhau với Zn-SZr-SBA-16 (2:1:3)

Thời gian (h)	Độ chuyển hóa (%)	Cyclohexane (%)	Aromatic (%)
1	79,32	35,18	40,96
2	88,38	31,58	49,18
3	88,07	33,92	49,95
4	88,03	32,25	50,80
5	74,9	19,02	47,19

Qua kết quả Bảng 3 cho thấy, đối với mẫu ở 5 giờ thì hàm lượng cyclohexane giảm so với mẫu 4 giờ, mặt dù hàm lượng aromatic cũng tương đương nhau và ngược lại hàm lượng n-hexan thì tăng lên. Kết quả này có thể do khi thời gian phản ứng dài thì sẽ tạo ra nhiều aromatic đa vòng gây ra hiện tượng cốc hóa đối với xúc tác. Hay nói cách khác là lúc này tâm acid đã giảm đi nhưng tâm kim loại vẫn hoạt động, nên sẽ xảy ra phản ứng dehydro hóa trên tâm kim loại đối với các cyclohexane để tạo ra các aromatic, làm cho hàm lượng cyclohexane giảm đi

và hàm lượng aromatic gần như được tăng lên một ít. Từ kết quả này chứng tỏ thời gian có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình reforming xúc tác để sản phẩm thu được chứa nhiều aromatic nhất.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công xúc tác Zn-SZr-SBA-16 bằng việc biến tính Zn với phương pháp hai dung môi vào vật liệu Zr-SBA-16 và có thêm giai đoạn sunphat hóa H₂SO₄ 1 M. Xúc tác

tổng hợp được vẫn không làm thay đổi cấu trúc vật liệu Zr-SBA-16 ban đầu. Tuy nhiên, diện tích bề mặt riêng của xúc tác có giảm đi so với vật liệu Zr-SBA-16 ban đầu (từ 501,1 m²/g giảm xuống 359,98 m²/g). Kết quả khảo sát xúc tác Zn-SZr-SBA-16 cho phản ứng reforming trên dung môi n-hexane cho thấy độ chuyển hóa cao nhất đạt 88,03% với tỷ lệ Zn:Zr:Si lần lượt là 2:1:3, thực hiện phản ứng ở 500°C và trong thời gian 4 giờ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Aguzín, F. L., Martínez, M. L., Beltramone, A. R., Padró, C. L., & Okulik, N. B. (2021). Esterification of Succinic Acid Using Sulfated Zirconia Supported on SBA-15. *Chemical Engineering and Technology*, 44(7), 1185–1194. <https://doi.org/10.1002/ceat.202000333>
- Cen, S., Li, W., He, R., Tan, J., Wang, H., Wei, C., & Tang, Y. (2017). Preparation of an ion imprinted functionalized mesoporous silica for rapid and specific absorption Cr(III) ions in effluents. *RSC Advances*, 7(60), 37778–37786. <https://doi.org/10.1039/c7ra05386j>
- Cheng, C. F., Lin, Y. C., Cheng, H. H., & Chen, Y. C. (2003). The effect and model of silica concentrations on physical properties and particle sizes of three-dimensional SBA-16 nanoporous materials. *Chemical Physics Letters*, 382(5–6), 496–501. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.10.122>
- Đoàn Văn Huân, P. X. N. L. V. S. (2013). Nghiên cứu chế tạo chất xúc tác thải bỏ từ phân xưởng reforming của nhà máy lọc dầu dung quất và định hướng cho quá trình xử lý khí thải cacbon monooxit (CO). *Tạp Chí KHKT Mỏ - Đại Chất*, 42(4), 1–8.
- Galarneau, A., Cambon, H., Di Renzo, F., & Fajula, F. (2001). True microporosity and surface area of mesoporous SBA-15 silicas as a function of synthesis temperature. *Langmuir*, 17(26), 8328–8335. <https://doi.org/10.1021/la0105477>
- Galarneau, A., Cambon, H., Di Renzo, F., Ryoo, R., Choi, M., & Fajula, F. (2003). Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New Journal of Chemistry*, 27(1), 73–79. <https://doi.org/10.1039/b207378c>
- Galo, G. J., Crepaldi, E. L., Grosso, D., & Sanchez, C. (2003). Block copolymer-templated mesoporous oxides. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8(1), 109–126. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00002-5)
- Ghani Fahmi, M. W., Trinanda, A. F., Pratiwi, R. Y., Astutiningtyas, S., & Zakiyuddin, A. (2020). The Effect of Zr Addition on Microstructures and Hardness Properties of Zn-Zr Alloys for Biodegradable Orthopaedic Implant Applications. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 833(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/833/1/012065>
- Jiang, N., Koo, J. B., Han, S. C., & Park, S. E. (2008). Lewis-type catalytic activity of direct incorporated Zr- and Sn-SBA-16 catalysts. *Research on Chemical Intermediates*, 34(5–7), 507–517. <https://doi.org/10.1163/156856708784795581>
- Khan, S. H., Pathak, B., & Fulekar, M. H. (2018). Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of chlorpyrifos by novel Fe: ZnO nanocomposite material. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 3(1). <https://doi.org/10.1007/s41204-018-0041-3>
- Kim, M., Chang, S., Choi, J., & Ahn, W. (2004). *PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF Ti-GRAFTED SBA-15 Moo-Jin Kim, Soo-Hyun Chang, Jung-Sik Choi and Wha-Seung Ahn* *. 82(1), 27–32.
- Kleitz, F., Kim, T. W., & Ryoo, R. (2006). Phase domain of the cubic Im3m mesoporous silica in the EO 106PO70EO106-butanol-H₂O system. *Langmuir*, 22(1), 440–445. <https://doi.org/10.1021/la052047+>
- Li, D., Guan, X., Song, J., Di, Y., Zhang, D., Ge, X., Zhao, L., & Xiao, F. S. (2006). Highly efficient synthesis of ordered mesoporous silica materials with controllable microporosity using surfactant mixtures as templates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272(3), 194–202. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.07.027>
- Li, F., Li, W., Li, J., Xue, W., Wang, Y., & Zhao, X. (2014). Investigation of supported Zn(OAc)₂ catalyst and its stability in N-phenyl carbamate synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 475, 355–362. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.01.008>

- Hanh, N. N., & Anh, N. T. V. (2014). *Tổng Hợp xúc tác Zn/SBA-16 Cho Phản Ứng Quang Hóa*. Đại học Bách Khoa.
- Hanh, N. N., & Luan, T. B. (2013). *Preparation of Chloride-Promoted Zirconia Grafted SBA-16 for Alkylation Catalysis*. University of Technology.
- Ramos, J. M., Wang, J. A., Flores, S. O., Chen, L. F., Nava, N., Navarrete, J., Domínguez, J. M., & Szpunar, J. A. (2020). Ultrasound-assisted synthesis and catalytic activity of mesostructured FeOx/SBA-15 and FeOx/Zr-SBA-15 catalysts for the oxidative desulfurization of model diesel. *Catalysis Today*, 349, 198–209. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.059>
- Shi, G., Fang, D., & Shen, J. (2009). Hydroisomerization of model FCC naphtha over sulfided Co(Ni)-Mo(W)/MCM-41 catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 120(3), 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.11.022>
- Sonwane, C. G., & Ludovice, P. J. (2005). A note on micro- and mesopores in the walls of SBA-15 and hysteresis of adsorption isotherms. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 238(1–2), 135–137. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.05.013>
- Tan, Q., Cao, Y., & Li, J. (2020). Prepared multifunctional catalyst Ni2P/Zr-SBA-15 and catalyzed Jatropha Oil to produce bio-aviation fuel. *Renewable Energy*, 150, 370–381. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.029>
- Tú, T. Đ. (2020). Nghiên cứu ứng dụng thuật toán học máy để dự báo khai thác cho đối tượng móng nứt nẻ, mỏ bạch hổ. *Petro Vietnam Journal*, 12, 37–46.
- Tshabalala, T. E. (2009). *Aromatization of n -Hexane over Metal Modified H-ZSM-5 Zeolite Catalysts*.
- Wierzbicka, E., Syrek, K., Mączka, K., & Sulka, G. D. (2021). Photocatalytic decolorization of methyl red on nanoporous anodic zno2 of different crystal structures. *Crystals*, 11(2), 1–11. <https://doi.org/10.3390/cryst11020215>
- Yan, B., Liu, S., Chastain, M. L., Yang, S., & Chen, J. (2021). OPEN A new FTIR method for estimating the firing temperature of ceramic bronze - casting moulds from early China. *Scientific Reports*, 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82806-z>