

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH CHUYỂN HÓA CÁC HỢP CHẤT PHENOLIC THÀNH HYDROCARBON THƠM TRÊN XÚC TÁC Me/HZSM-5

Đến tòa soạn: 21-05-2025

Huỳnh Văn Nam^{1*}, Trương Thanh Tâm¹, Văn Đình Sơn Thọ²

¹Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn

²Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội

*Email: Huynhvanam@qnu.edu.vn

SUMMARY

STUDY ON THE CONVERSION OF PHENOLICS INTO AROMATICS OVER Me/HZSM-5 CATALYST

The zeolite material ZSM-5 (Si/Al ratio = 25) was synthesized using a hydrothermal method with TEOS as the silica source and TPAOH as the structure-directing agent. The zeolite was modified into the proton form (HZSM-5) and was dispersed on the surface with zinc oxide or iron oxide at different concentrations using the wet impregnation method. The results showed that the catalyst materials HZSM-5, Zn/HZSM-5, and Fe/HZSM-5 maintained the porous structure of zeolite ZSM-5. These materials were used as catalysts for the pyrolysis of guaiacol in an inert gas environment (N₂) with temperatures ranging from 500 to 700 °C. The conversion of guaiacol to aromatic hydrocarbons on the catalyst was evaluated through the conversion of guaiacol, the conversion to aromatic hydrocarbons, and the selectivity of aromatic hydrocarbons. The results indicated that the catalysts 3 wt.% Zn/HZSM-5 and 2 wt.% Fe/HZSM-5 were the most suitable for the conversion of guaiacol at a reaction temperature of 600 °C. The conversion of guaiacol to aromatic hydrocarbons on the catalysts 3 wt.% Zn/HZSM-5 and 2 wt.% Fe/HZSM-5 was 13.80% and 39.18%, respectively. On the other hand, the presence of zinc oxide or iron oxide on the surface of the HZSM-5 catalyst reduced the formation of coke during the pyrolysis of guaiacol. The results of this study would be applied to upgrading biomass pyrolysis oil into fuel.

Keywords: guaiacol, pyrolysis, aromatic, ZSM-5 zeolite, biomass.

1. MỞ ĐẦU

Nguồn nhiên liệu hóa thạch (dầu mỏ, than đá, khí tự nhiên) đang dần cạn kiệt cùng với những lo ngại về môi trường đã thúc đẩy nhiều nghiên cứu khác nhau nhằm tạo ra nhiên liệu thay thế. Quá trình chuyển hóa sinh khối (từ nguồn phụ phẩm nông nghiệp và lâm nghiệp như gỗ, mùn cưa, bã mía, trấu, rơm rạ, v.v.) bằng phương pháp nhiệt phân trên chất xúc tác thành nhiên liệu sinh học được kỳ vọng sẽ thay thế một phần nhiên liệu hóa thạch và giải quyết các vấn đề ô nhiễm môi trường đã thu hút rất nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trên thế giới [1].

Phenolic là một lớp hợp chất hóa học bao gồm một hoặc nhiều nhóm hydroxyl

(–OH) liên kết trực tiếp với một nhóm hydrocarbon thơm. Hợp chất phenolic được phân loại thành phenol đơn giản hoặc polyphenol dựa trên số lượng đơn vị phenol trong phân tử [2]. Các hợp chất phenolic và furanic là hai thành phần chính của dầu nhiệt phân, chúng được tạo ra từ quá trình phân hủy ba thành phần hóa học chính của sinh khối là hemicellulose, cellulose và lignin. Cụ thể, hợp chất furanic (furan, furfural, 5-methyl furan,...) được tạo thành do quá trình phân hủy của hemicellulose, cellulose và hợp chất phenolic (phenol, 2-methyl phenol, guaiacol, syringol,...) chủ yếu được tạo thành do phân hủy lignin [3, 4]. Vì vậy, nghiên cứu quá trình chuyển hóa các hợp chất furanic và phenolic là cần

thiết để nâng cấp dầu nhiệt phân thành nhiên liệu.

Các hợp chất phenolic có thể thực hiện quá trình đề oxygen hóa để chuyển hóa thành hydrocarbon thơm và các hydrocarbon khác thông qua quá trình nhiệt phân trên xúc tác ZSM-5. Môi trường phản ứng có thể là khí trơ (N_2 , He), hydrogen, methane, propylene,... và nhiệt độ tiến hành phản ứng thường dao động từ 400 đến 700°C. So với quá trình hydrogen đề oxygen hóa (hydrodeoxygenation, HDO), quá trình chuyển hóa của các hợp chất phenolic trên xúc tác ZSM-5 không cần hydrogen nhưng vẫn thực hiện được các phản ứng đề oxygen hóa và đề carbonyl hóa để tạo thành olefine, hydrocarbon thơm và tạo cốc. Mô hình phản ứng cho quá trình chuyển hóa guaiacol trên xúc tác ZSM-5 được nghiên cứu bởi Zang và cộng sự [5]. Kết quả cho thấy ở nhiệt độ 650°C, WHSV = 8 h⁻¹ và áp suất riêng phần là 2,38 kPa thì hiệu suất tạo ra hydrocarbon thơm tối đa là 28,55%, hàm lượng cốc tương ứng là 19,55%. Các bước diễn ra phản ứng được suy đoán là loại bỏ nhóm methoxy để hình thành phenol và thơm hóa để tạo thành hydrocarbon thơm.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chọn guaiacol làm chất đặc trưng cho hợp chất phenolic để tiến hành quá trình nhiệt phân trên xúc tác HZSM-5 và HZSM-5 chứa oxide kim loại (Fe hoặc Zn). Kết quả được đánh giá thông qua độ chuyển hóa guaiacol, độ chuyển hóa guaiacol thành hydrocarbon thơm và độ chọn lọc hydrocarbon thơm (benzene, toluene, xylene). Từ các kết quả đánh giá hoạt tính trên guaiacol, kết hợp với kết quả quá trình nhiệt phân furfural [6] sẽ đánh giá được khả năng ứng dụng của hệ xúc tác này vào quá trình nhiệt phân sinh khối, nhằm cải thiện các đặc trưng hóa lý, nâng cao khả năng cháy và giảm hàm lượng cặn của dầu nhiệt phân [6, 7].

Hệ xúc tác HZSM-5, Zn/HZSM-5 và Fe/HZSM-5 đã có nhiều công trình nghiên cứu được công bố trên nhiều tạp chí quốc tế có uy tín. Hệ xúc tác này được sử dụng cho các quá trình chuyển hóa khác nhau, đặc biệt là quá trình chuyển hóa sinh khối [8-18]. Do đó, đây không phải là hệ xúc tác mới nên nghiên cứu của chúng tôi chủ yếu tập trung vào việc sử dụng hệ xúc tác này cho quá trình chuyển hóa guaiacol thành hydrocarbon thơm, nhằm đánh giá các điều kiện tối ưu (nhiệt độ phản ứng, hàm lượng zinc oxide hoặc iron oxide mang trên xúc tác, hàm lượng cốc tạo ra trên xúc tác sau phản ứng) và hoạt tính của xúc tác cho các phản ứng thơm hóa để ứng dụng vào quá trình cải thiện các tính chất của dầu nhiệt phân sinh khối. Vì vậy, nghiên cứu của chúng tôi không đi sâu vào việc giải thích cơ chế của phản ứng mà chỉ quan tâm đánh giá kết quả của quá trình hình thành các sản phẩm nhiệt phân, tìm ra điều kiện tối ưu của phản ứng nhằm ứng dụng cho quá trình nhiệt phân xúc tác sinh khối để thu được dầu nhiệt phân có chất lượng tốt hơn.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Phương pháp tổng hợp vật liệu xúc tác

2.1.1. Tổng hợp xúc tác HZSM-5

Zeolite ZSM-5 với tỉ lệ $SiO_2/Al_2O_3 = 50$ ($Si/Al = 25$) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt [19]: Hỗn hợp gồm 26,16 gam chất định hướng cấu trúc tetra-*n*-propylammoniumhydroxide (TPAOH, $C_{12}H_{29}NO$ 1M, Aldrich) và 3,16 gam urea ($CO(NH_2)_2$ 99 wt.%, Fisher Acros) được hòa tan trong 43,32 gam nước cất. Sau 1 giờ khuấy ở nhiệt độ phòng, bổ sung vào dung dịch 21,16 gam tetraethoxysilane (TEOS, $(C_2H_5O)_4Si$ 99 wt.%, Merck) và 0,61 gam aluminum isopropoxide ($C_9H_{21}AlO_3$ 98 wt.%, Merck). Hỗn hợp tiếp tục được khuấy ở nhiệt độ phòng

trong 24 giờ sau đó đưa vào autoclave để kết tinh ở 175 °C trong 48 giờ. Sản phẩm tổng hợp được ly tâm và rửa nhiều lần bằng nước đến môi trường trung tính (pH = 7). Mẫu được sấy khô ở 100 °C trong 12 giờ sau đó đưa vào lò nung ở nhiệt độ 500 °C trong 12 giờ để loại bỏ các chất hữu cơ và ổn định cấu trúc.

Đề thu được dạng proton của zeolite (HZSM-5), ZSM-5 được trao đổi hai lần với dung dịch NH_4NO_3 1M (Fisher Acros, 99 wt.%) ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ [20]. Sau khi trao đổi ion, zeolite được lọc và rửa bằng nước để khử ion ở 80 °C, sau đó sấy khô ở 100 °C trong 12 giờ, NH_4 -ZSM-5 được nung trong không khí tĩnh ở 550 °C trong 3 giờ thu được HZSM-5. Mẫu được ký hiệu là HZ.

2.1.2. Tổng hợp xúc tác Zn/HZSM-5, Fe/HZSM-5

Xúc tác Zn/HZSM-5, Fe/HZSM-5 được tổng hợp bằng phương pháp tẩm ướt [21, 22]. Xúc tác HZSM-5 chứa zinc oxide (Zn/HZSM-5) với các tỉ lệ lần lượt là 1; 3 và 5 wt.% (tính theo hàm lượng nguyên tố Zn) được tổng hợp bằng cách khuấy trộn dung dịch gồm HZSM-5 và $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Acros, 98 wt.%) ở 80 °C trong 24 giờ, sau đó sấy khô ở 105 °C trong 12 giờ và nung ở 550 °C trong 6 giờ. Xúc tác thu được tương ứng có hàm lượng Zn là 1; 3 và 5 wt.% lần lượt được ký hiệu 1ZnHZ; 3ZnHZ và 5ZnHZ.

Quá trình tổng hợp được thực hiện tương tự với xúc tác HZSM-5 chứa iron oxide (Fe/HZSM-5), sử dụng muối $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Acros, 98 wt.%) với tỉ lệ khối lượng iron oxide đưa lên bề mặt xúc tác HZSM-5 lần lượt là 1; 2 và 3 wt.% (tính theo hàm lượng nguyên tố Fe). Xúc tác thu được tương ứng có hàm lượng Fe là 1; 3 và 5 wt.% lần lượt được ký hiệu 1FeHZ; 2FeHZ và 3FeHZ.

2.2. Phương pháp nhiệt phân và đánh giá kết quả

Guaiacol (Fisher Acros, 99 wt.%) được nhiệt phân trong điều kiện: tốc độ nạp liệu (WHSV) 5h^{-1} (10g nguyên liệu/2g xúc tác/h); tốc độ dòng khí mang N_2 50 mL/phút; tốc độ gia nhiệt 20 - 25 °C/phút. Độ chuyển hóa guaiacol, độ chuyển hóa guaiacol thành hydrocarbon thơm và độ chọn lọc hydrocarbon thơm được xác định theo công thức sau:

$$x = \left(1 - \frac{m_1}{m_0}\right) \cdot 100\% \quad (1)$$

$$x_a = \frac{m_{ca}}{m_{c0}} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$S_i = \frac{n_i}{\sum n_j} \cdot 100\% \quad (3)$$

Trong đó, x là độ chuyển hóa guaiacol thành sản phẩm (%); x_a là độ chuyển hóa guaiacol thành hydrocarbon thơm (%); m_0 , m_1 lần lượt là khối lượng guaiacol trước và sau phản ứng (g); m_{c0} , m_{ca} lần lượt là khối lượng nguyên tử carbon trong guaiacol trước phản ứng và trong các hydrocarbon thơm sau phản ứng (g); n_i là số mol nguyên tử carbon của chất i sau phản ứng (mol); $\sum n_j$ là tổng số mol nguyên tử carbon của các chất sau phản ứng (mol).

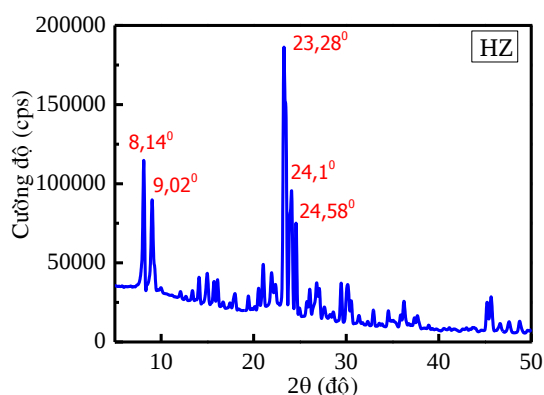
Các đặc trưng xúc tác được đánh giá thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, Rigaku HyPix-3000); phổ điện tử quang tia X (X-ray photoelectron spectroscopy-XPS, Thermo VG Scientific, MultiLab 2000) sử dụng tia phát xạ Mg K α ở 15 keV và 150 W; phương pháp khử hấp phụ NH_3 theo chương trình nhiệt độ (TPD- NH_3 , AutoChem II 2920 Micromeritics). Thành phần hóa học của sản phẩm nhiệt phân được xác định bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC-MS) và được thực hiện trên máy GC-MS 7000D. Các thông số kỹ thuật phân tích bao gồm: lưu lượng khí mang heli (He) 0,8 mL/phút; tỷ lệ chia

dòng 50:1; tốc độ gia nhiệt 9 °C/phút; phạm vi quét MSD: $m/z = 40-600$ và nguồn ion EI 70 eV.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp và đặc trưng cấu trúc vật liệu xúc tác

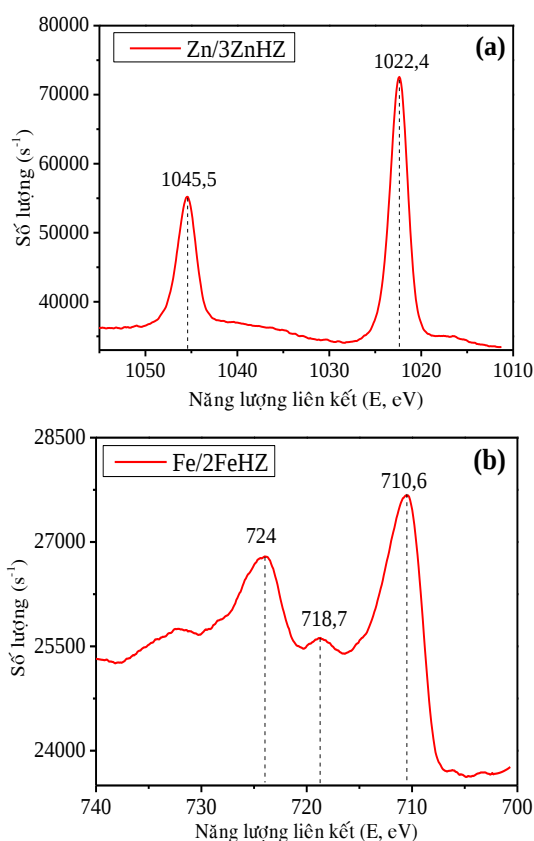
Các mẫu xúc tác HZ, 3ZnHZ và 2FeHZ được chọn làm đại diện để xác định cấu trúc vật liệu xúc tác trong nghiên cứu này, bao gồm các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại được sử dụng như XRD, XPS và TPD-NH₃. Các kết quả về cấu trúc vật liệu xúc tác nhận được nhằm mục đích chứng minh cho việc điều chế thành công hệ xúc tác trên cơ sở HZSM-5.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của xúc tác HZ

Phân tích về thành phần pha của mẫu vật liệu xúc tác bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen với bức xạ CuK α . Mức độ kết tinh được tính bằng cách sử dụng các pic chính với 2θ trong khoảng từ 22 đến 25° [23]. Từ giản đồ XRD Hình 1 cho thấy, tại vị trí góc nhiễu xạ 2θ của mẫu xúc tác HZ có giá trị là 8,14; 9,02; 23,28; 24,1 và 24,58° tương ứng với các mặt tinh thể lần lượt là (101); (200); (332); (303) và (133). Các pic nhiễu xạ sắc nét, độ rộng pic hẹp chỉ ra rằng, vật liệu xúc tác đã tổng hợp được có độ tinh thể cao và kết quả này hoàn toàn phù hợp với các pic nhiễu xạ điển hình của vật liệu xúc tác HZSM-5 (2θ = 7 - 9° và 22 - 25°) [24].

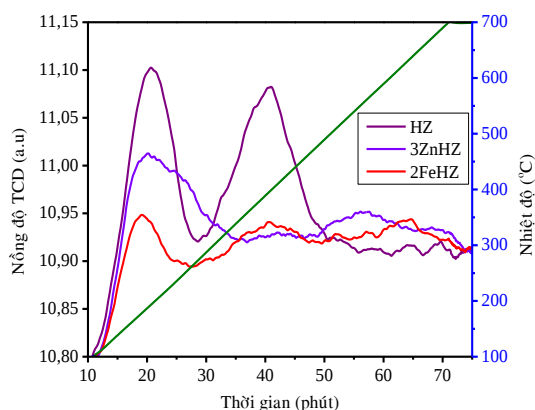
Để minh chứng cho việc đã thành công khi đưa zinc oxide hoặc iron oxide lên bề mặt xúc tác HZ, mẫu xúc tác 3ZnHZ và 2FeHZ được đánh giá theo phương pháp XPS. Kết quả trên Hình 2a cho thấy kẽm tồn tại ở trạng thái ZnO (Zn 2p_{3/2}) và ZnOH⁺ (Zn 2p_{1/2}) tương ứng với các peak ở 1022,4 và 1045,5 eV [25]. Hình 2b thể hiện kết quả phổ XPS của mẫu xúc tác 2FeHZ, các pic ở 710,6; 718,7 và 724 eV lần lượt thể hiện năng lượng liên kết của Fe 2p_{3/2} và Fe 2p_{1/2}, đây là các peak đặc trưng của Fe(III) trong Fe₂O₃ [26].



Hình 2. Phổ XPS của xúc tác 3ZnHZ (a) và 2FeHZ (b)

Tính acid của các mẫu xúc tác được xác định bằng phương pháp TPD-NH₃, kết quả được thể hiện trên Hình 3. Mẫu xúc tác HZ xuất hiện hai pic giải hấp phụ điển hình ở nhiệt độ 192,7 và 397,7 °C. Pic giải hấp phụ ở nhiệt độ cao được cho là vị trí của các tâm acid trung bình (acid

Brønsted) và ở nhiệt độ thấp là vị trí của tâm acid yếu (acid Lewis) [27].



Hình 3. Đường TPD- NH_3 của xúc tác HZ, 3ZnHZ và 2FeHZ

Các nghiên cứu cho rằng, các vị trí tâm acid yếu hầu như không hoạt động trong các phản ứng chuyển hóa các hợp chất hữu cơ chứa oxygen thành hydrocarbon [28]. Mặt khác, khi đưa zinc oxide hoặc iron oxide lên bề mặt của xúc tác HZ đã làm giảm đáng kể số lượng tâm acid. Sự sụt giảm này là do một số proton đã trao đổi với các ion Zn^{2+} hoặc Fe^{3+} ở các vị trí trao đổi cation trong mao quản của zeolite [29]. Mặt khác, xúc tác chứa zinc oxide hoặc iron oxide đều xuất hiện thêm các khoảng giải hấp ở nhiệt độ cao hơn so với xúc tác HZ. Cụ thể, xúc tác 3ZnHZ xuất hiện các khoảng giải hấp ở 550,7 và 624,7 °C; còn mẫu xúc tác 2FeHZ có khoảng giải hấp ở 636,5 °C. Điều này có thể do các phản ứng tạo phức $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ hoặc phản ứng tạo hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_3$ giữa ion kim loại Zn^{2+} hoặc Fe^{3+} với NH_3 dẫn đến quá trình giải hấp khó hơn. Ngoài ra, xúc tác 2FeHZ có số lượng tâm acid và cường độ acid đều thấp hơn so với xúc tác 3ZnHZ.

Như vậy, các kết quả đặc trưng xúc tác đã chứng minh rằng quá trình tổng hợp hệ xúc tác HZSM-5, Zn/HZSM-5 và Fe/HZSM-5 là thành công. Xúc tác thu được với các tính chất tương tự như các công trình đã công bố trên các tạp chí có uy tín [23], [29, 30]. Vì vậy, hệ xúc tác này sẽ được đánh giá hoạt

tính cho các phản ứng tạo hydrocarbon thơm với quá trình nhiệt phân trên guaiacol, cấu tử đại diện cho thành phần hóa học của dầu nhiệt phân.

3.2. Kết quả nhiệt phân guaiacol

3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng oxide kim loại trên HZSM-5

Để đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng zinc oxide hoặc iron oxide trên HZ đến hoạt tính của xúc tác, hàm lượng zinc oxide hoặc iron oxide đưa lên bề mặt của xúc tác HZ được thay đổi, sau đó thực hiện quá trình nhiệt phân guaiacol ở điều kiện nhiệt độ 600 °C, tốc độ không gian thể tích 5 h^{-1} , tương ứng với tỉ lệ nguyên liệu/xúc tác là 5 gam/gam/giờ [8]. Kết quả được đánh giá thông qua độ chuyển hóa chung của nguyên liệu, độ chuyển hóa nguyên liệu thành hydrocarbon thơm và độ chọn lọc BTXN (benzene, toluene, xylene và naphthalene). Trong quá trình thực nghiệm, chúng tôi đã lựa chọn 3 mẫu xúc tác đại diện để tiến hành so sánh và đánh giá. Ở đây, ký hiệu mẫu NC là quá trình nhiệt phân không xúc tác, các mẫu HZ, 1ZnHZ, 3ZnHZ, 5ZnHZ, 1FeHZ, 2FeHZ, 3FeHZ tương ứng với hàm lượng zinc oxide hoặc iron oxide đưa lên bề mặt xúc tác HZ đã được trình bày ở mục 2.1 trong phần thực nghiệm.

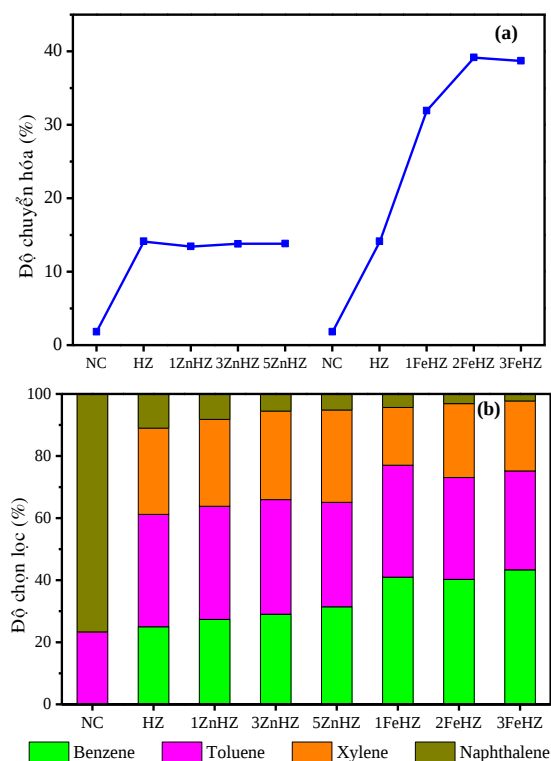
Hình 4a thể hiện độ chuyển hóa guaiacol và độ chuyển hóa guaiacol thành hydrocarbon thơm ở 600 °C. Quá trình nhiệt phân guaiacol đều đạt độ chuyển hóa guaiacol 100% khi nhiệt phân không xúc tác hoặc có xúc tác ở 600 °C. Tuy nhiên, độ chuyển hóa guaiacol thành hydrocarbon thơm tăng khi nhiệt phân xúc tác so với nhiệt phân không xúc. Nếu như trong quá trình nhiệt phân không xúc tác độ chuyển hóa guaiacol thành BTXN chỉ đạt 1,83% thì giá trị này tăng lên 14,15% khi thực hiện quá trình nhiệt phân trên xúc tác HZ. Điều đó chứng tỏ xúc tác HZ có hoạt tính thúc đẩy các phản ứng

thơm hóa cho quá trình nhiệt phân guaiacol. Các bước diễn ra phản ứng được suy đoán là loại bỏ nhóm methoxy để hình thành phenol và thơm hóa để tạo thành hydrocarbon thơm [5]. Khi đưa thêm zinc oxide lên bề mặt xúc tác hầu như không làm thay đổi độ chuyển hóa guaiacol thành BTXN, với các giá trị độ chuyển hóa guaiacol thành BTXN trên xúc tác HZ chứa 1; 3 và 5 wt.% Zn lần lượt là 13,45; 13,80 và 13,83%. Ngược lại, khi đưa iron oxide lên bề mặt của xúc tác lại làm thay đổi đáng kể độ chuyển hóa guaiacol thành BTXN. Cụ thể, khi thêm 1 wt.% Fe lên bề mặt xúc tác thì độ chuyển hóa guaiacol thành BTXN tăng lên hơn 2 lần so với xúc tác HZ và đạt 31,95%. Độ chuyển hóa guaiacol thành BTXN tăng (đạt 39,18%) nếu tăng hàm lượng Fe lên 2 wt.%. Nếu tiếp tục tăng hàm lượng Fe trên xúc tác thì độ chuyển hóa guaiacol thành BTXN lại có xu hướng giảm. Với xúc tác chứa 3 wt.% Fe thì độ chuyển hóa guaiacol là 38,73%. Do đó, hàm lượng Fe thích hợp cho quá trình nhiệt phân xúc tác guaiacol có độ chuyển hóa thành hydrocarbon thơm cao là 2 wt.%.

Để đánh giá hoạt tính của xúc tác cho các phản ứng đề oxi hóa tạo các hydrocarbon thơm riêng lẻ, phương pháp phân tích sắc ký khí khối phổ (GC-MS) được sử dụng để xác định hàm lượng các hợp chất BTXN trong các mẫu sản phẩm lỏng và từ đó tính được độ chọn lọc của các hydrocarbon thơm. Kết quả phân tích được thể hiện trong đồ thị Hình 4b.

Từ đồ thị Hình 4b cho thấy, khi nhiệt phân không xúc tác guaiacol ở 600 °C vẫn tạo ra một lượng nhỏ hydrocarbon thơm, chủ yếu là naphthalene và toluene. Còn khi thực hiện quá trình nhiệt phân trên xúc tác HZ thì thành phần các hydrocarbon trong sản phẩm thay đổi đáng kể. Độ chọn lọc naphthalene giảm chỉ còn 11,01% so với 76,65% khi nhiệt phân không xúc tác. Sản phẩm cũng chứa

nhiều toluene hơn so với benzene và xylene với độ chọn lọc lần lượt là 36,2; 24,99 và 27,8%. Khi thêm zinc oxide lên bề mặt xúc tác thì thành phần của hydrocarbon thơm thay đổi không đáng kể. Sản phẩm vẫn chứa nhiều toluene hơn so với benzene và xylene, độ chọn lọc naphthalene giảm nhẹ so với xúc tác HZ. Điều đó chứng tỏ zinc oxide ít tác động đến quá trình chuyển hóa của guaiacol trên xúc tác HZ. Nhưng với xúc tác chứa iron oxide, hoạt tính cho các phản ứng thơm hóa của xúc tác đã làm thay đổi khá lớn đến độ chọn lọc các hydrocarbon thơm nên đã làm thay đổi thành phần các hydrocarbon thơm trong sản phẩm. Sản phẩm chứa nhiều benzene hơn toluene và xylene, độ chọn lọc naphthalene cũng giảm đáng kể so với xúc tác HZ.



Hình 4. Độ chuyển hóa (a) và độ chọn lọc BTXN (b) của quá trình nhiệt phân guaiacol trên các xúc tác có hàm lượng oxide kim loại khác nhau

Như vậy, kết quả thực nghiệm đã chứng minh được hoạt tính của HZ cho các phản

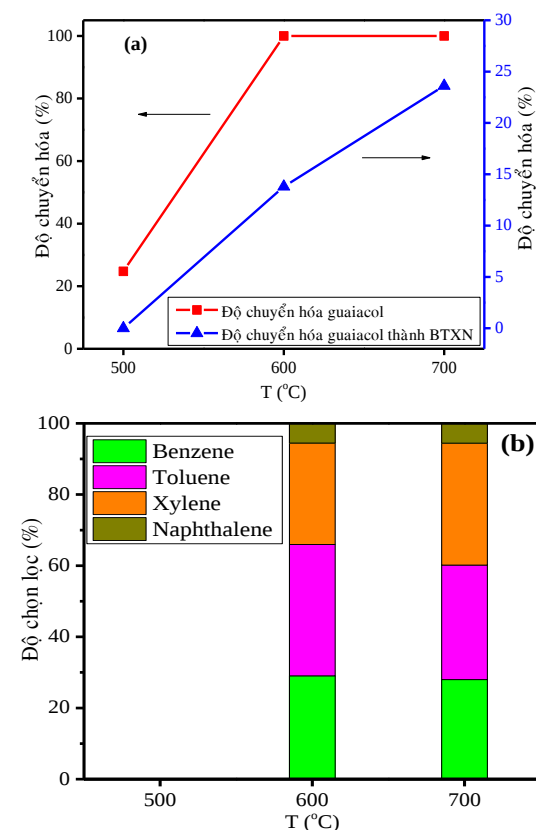
ứng thơm hóa trong quá trình nhiệt phân guaiacol, đặc biệt là khi đưa zinc oxide hoặc iron oxide lên bề mặt của xúc tác. Hơn nữa, xúc tác HZ chứa iron oxide phù hợp cho quá trình thơm hóa của guaiacol. Khi hàm lượng zinc oxide hoặc iron oxide trên xúc tác tăng lên cũng làm cho hoạt tính của xúc tác đối với các phản ứng tạo hydrocarbon thơm tăng. Tuy nhiên, trong quá trình nghiên cứu chúng tôi nhận thấy rằng, khi hàm lượng oxide kim loại trên xúc tác tăng đã làm cho hiệu suất sản phẩm lỏng giảm và hiệu suất khí tăng, điều này trái ngược với mục đích thu sản phẩm lỏng của quá trình nhiệt phân xúc tác sinh khối. Mặt khác, kết quả nghiên cứu đã công bố của nhiều tác giả cũng chỉ ra rằng, thông thường hàm lượng các oxide kim loại phù hợp nhất đưa lên bề mặt của xúc tác HZ trong khoảng từ 1% đến 6 wt.% [21, 22]. Do đó, hàm lượng oxide kim loại phù hợp được lựa chọn để đưa lên bề mặt của xúc tác HZ đối với zinc oxide là 3 wt.% (mẫu xúc tác 3ZnHZ) và iron oxide là 2 wt.% (mẫu xúc tác 2FeHZ).

3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Để xác định nhiệt độ tối ưu cho quá trình nhiệt phân trên xúc tác, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình nhiệt phân guaiacol trên xúc tác 3ZnHZ trong khoảng nhiệt độ từ 400 đến 700°C [5], [8-11]. Đánh giá kết quả thông qua độ chuyển hóa chung của nguyên liệu, độ chuyển hóa nguyên liệu thành hydrocarbon thơm và độ chọn lọc BTXN. Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên đồ thị Hình 5.

Quá trình nhiệt phân guaiacol trên xúc tác 3ZnHZ hầu như không xảy ra quá trình chuyển hóa ở nhiệt độ dưới 500°C. Ở 500°C chỉ có 24,76% guaiacol chuyển hóa thành sản phẩm nhưng chủ yếu là các hợp chất trung gian và chưa chuyển hóa thành hydrocarbon thơm. Khi tăng nhiệt độ phản ứng lên 600°C thì độ chuyển hóa

tăng nhanh đạt 100% và độ chuyển hóa thành BTXN đạt 13,80%. Thành phần hydrocarbon thơm chủ yếu là BTX với độ chọn lọc benzene; toluene; xylene lần lượt là 29,05; 36,90; 28,52% và một lượng nhỏ naphthalene (5,53%). Ở nhiệt độ 700°C thì độ chuyển hóa thành BTXN đạt 23,62% với độ chọn lọc benzene; toluene; xylene và naphthalene lần lượt là 27,98; 32,18; 34,28 và 5,56%. Tuy nhiên, quá trình thực nghiệm cũng cho thấy hiệu suất lỏng giảm đáng kể ở nhiệt độ 700°C so với 600°C (46,28% ở 700°C so với 58,87% ở 600°C), trong khi hiệu suất khí tăng nhanh (40,50% ở 600°C so với 52,39% ở 700°C). Do vậy, nhiệt độ tối ưu cho quá trình nhiệt phân xúc tác guaiacol trong khoảng từ 600 đến 700°C và kết quả này cũng phù hợp với công bố của Zhang và cộng sự [5].



Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình nhiệt phân guaiacol trên xúc tác 3ZnHZ: (a) Độ chuyển hóa; (b) Độ chọn lọc BTXN

3.2.3. Đánh giá hàm lượng cốc tạo ra trên xúc tác

Cốc hình thành trên xúc tác cũng ảnh hưởng đáng kể đến quá trình nhiệt phân [14], do đó kết quả đánh giá về hàm lượng cốc tạo ra tích tụ trên xúc tác có ý nghĩa về khả năng tái sử dụng xúc tác cho phản ứng nhiệt phân.

Hàm lượng cốc tạo ra của quá trình nhiệt phân xúc tác guaiacol được xác định qua sự chênh lệch độ giảm khối lượng của xúc tác sau phản ứng so với xúc tác trước phản ứng bằng phương pháp phân tích nhiệt khối lượng (TGA) với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong môi trường không khí. Kết quả cho thấy, khi nhiệt phân trên xúc tác HZ thì guaiacol tạo ra hàm lượng cốc 1,84%. Và khi đưa lên bề mặt xúc tác 1 wt.% Zn đã làm giảm hàm lượng cốc xuống còn 1,43%. Đặc biệt, với xúc tác chứa 3 wt.% Zn thì hàm lượng cốc chỉ còn 1,17%. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng hàm lượng zinc oxide trên xúc tác thì hàm lượng cốc ít thay đổi. Cụ thể, với xúc tác chứa 5 wt.% Zn thì hàm lượng cốc là 1,08%. Kết quả thực nghiệm đối với xúc tác chứa iron oxide cũng cho thấy, với xúc tác chứa 1 wt.% Fe thì hàm lượng cốc giảm chỉ còn 1,63%. Bên cạnh đó, khi tiến hành thay đổi hàm lượng iron oxide trên xúc tác thì hàm lượng cốc tạo thành hầu như không thay đổi. Cụ thể, hàm lượng cốc trên xúc tác lần lượt là 1,61 và 1,58% với xúc tác chứa 2 và 3 wt.% Fe.

Như vậy, việc đưa thêm zinc oxide hoặc iron oxide lên bề mặt xúc tác HZ đã làm giảm sự hình thành cốc của quá trình nhiệt phân guaiacol. Điều này có thể được giải thích là do sự có mặt của zinc oxide hoặc iron oxide đã làm tăng hoạt tính xúc tác, thúc đẩy các phản ứng chuyển hóa guaiacol thành hydrocarbon thơm, ức chế các phản ứng tạo các hợp chất phenolic, một trong những nguyên nhân dẫn đến sự hình thành cốc. Hơn nữa, xúc tác chứa

zinc oxide có khả năng ức chế quá trình tạo cốc tốt hơn so với xúc tác chứa iron oxide [26]. Kết quả đánh giá về hàm lượng cốc cũng cho thấy, xúc tác HZ với 3 wt.% Zn (mẫu 3ZnHZ) và xúc tác HZ với 2 wt.% Fe (mẫu 2FeHZ) là sự lựa chọn phù hợp cho quá trình nhiệt phân guaiacol.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu xúc tác ZSM-5 với tỷ lệ Si/Al = 25 từ nguồn cung cấp silic là TEOS và chất định hướng cấu trúc TPAOH. Xúc tác được biến tính thành dạng HZSM-5, Zn/HZSM-5 và Fe/HZSM-5 dùng làm chất xúc tác cho quá trình nhiệt phân guaiacol. Kết quả, xúc tác HZSM-5 chứa 3 wt.% Zn (3ZnHZ) và xúc tác HZSM-5 chứa 2 wt.% Fe (2FeHZ) được lựa chọn là phù hợp nhất cho quá trình chuyển hóa guaiacol ở nhiệt độ phản ứng 600 °C. Độ chuyển hóa guaiacol thành hydrocarbon thơm trên xúc tác 3ZnHZ và 2FeHZ lần lượt là 13,80% và 39,18%. Mặt khác, sự có mặt của zinc oxide hoặc iron oxide trên bề mặt xúc tác HZSM-5 đã làm giảm sự hình thành cốc của quá trình nhiệt phân guaiacol.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Chheda, J. N., Huber, G. W., Dumesic, J. A. (2007). Liquid- phase catalytic processing of biomass- derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angewandte Chemie International Edition*, **46(38)**, 7164-7183.
- [2] McNaught, A. D. (1997). *Compendium of chemical terminology* (Vol. 1669). Oxford: Blackwell Science.
- [3] Bridgwater, A. V., Toft, A. J., Brammer, J. G. (2002). A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **6(3)**, 181-246.

- [4] Czernik, S., Bridgwater, A. V. (2004). Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & fuels*, **18**(2), 590-598.
- [5] Zhang, H., Wang, Y., Shao, S., Xiao, R. (2016). Catalytic conversion of lignin pyrolysis model compound-guaiacol and its kinetic model including coke formation. *Scientific reports*, **6**(1), 37513.
- [6] H. Van Nam, T. T. Tam, and V. D. S. Tho (2020). Study on furfural conversion into aromatics over Zn/HZSM-5 and Fe/HZSM-5 catalysts. *Vietnam Journal of Chemistry*, **58**(5), 602–609.
- [7] Huynh, V. N., Dang, N. T., Truong, T. T., Van, T. (2021). Catalytic upgrading and enhancing the combustion characteristic of pyrolysis oil. *International Journal of Green Energy*, **18**(12), 1277-1288.
- [8] Cheng, Y. T., Huber, G. W. (2011). Chemistry of furan conversion into aromatics and olefins over HZSM-5: a model biomass conversion reaction. *ACS catalysis*, **1**(6), 611-628.
- [9] Vaitheeswaran, S., Green, S. K., Dauenhauer, P., Auerbach, S. M. (2013). On the Way to biofuels from furan: discriminating diels–alder and ring-opening mechanisms. *ACS Catalysis*, **3**(9), 2012-2019.
- [10] A. Wang, D. Austin, H. Qian, H. Zeng, and H. Song, ‘Catalytic Valorization of Furfural under Methane Environment’, *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 6, no. 7, pp. 8891–8903, 2018.
- [11] Cheng, Y. T., Huber, G. W. (2012). Production of targeted aromatics by using Diels–Alder classes of reactions with furans and olefins over ZSM-5. *Green Chemistry*, **14**(11), 3114-3125.
- [12] Teixeira, I. F., Lo, B. T., Kostetskyy, P., Ye, L., Tang, C. C., Mpourmpakis, G., Tsang, S. C. E. (2018). Direct catalytic conversion of biomass-derived furan and ethanol to ethylbenzene. *ACS Catalysis*, **8**(3), 1843-1850.
- [13] Carlson, T. R., Tompsett, G. A., Conner, W. C., Huber, G. W. (2009). Aromatic production from catalytic fast pyrolysis of biomass-derived feedstocks. *Topics in Catalysis*, **52**, 241-252.
- [14] Wang, K., Kim, K. H., Brown, R. C. (2014). Catalytic pyrolysis of individual components of lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*, **16**(2), 727-735.
- [15] Gayubo, A. G., Aguayo, A. T., Atutxa, A., Aguado, R., Bilbao, J. (2004). Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. I. Alcohols and phenols. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**(11), 2610-2618.
- [16] Gayubo, A. G., Aguayo, A. T., Atutxa, A., Aguado, R., Olazar, M., Bilbao, J. (2004). Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. II. Aldehydes, ketones, and acids. *Industrial & engineering chemistry research*, **43**(11), 2619-2626.
- [17] Taarning, E., Osmundsen, C. M., Yang, X., Voss, B., Andersen, S. I., Christensen, C. H. (2011). Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals. *Energy & Environmental Science*, **4**(3), 793-804.
- [18] Foster, A. J., Jae, J., Cheng, Y. T., Huber, G. W., Lobo, R. F. (2012). Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5. *Applied Catalysis A: General*, **423**, 154-161
- [19] Liu, C., Long, Y., Wang, Z. (2018). Optimization of conditions for preparation of ZSM-5@ silicalite-1 core–shell catalysts via hydrothermal synthesis. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **26**(10), 2070-2076.
- [20] Zhou, N., Liu, S., Zhang, Y., Fan, L., Cheng, Y., Wang, Y., ... Ruan, R. (2018). Silicon carbide foam supported ZSM-5 composite catalyst for microwave-assisted pyrolysis of

- biomass. *Bioresource technology*, **267**, 257-264.
- [21] Wang, L., Lei, H., Bu, Q., Ren, S., Wei, Y., Zhu, L., ... & Tang, J. (2014). Aromatic hydrocarbons production from ex situ catalysis of pyrolysis vapor over Zinc modified ZSM-5 in a packed-bed catalysis coupled with microwave pyrolysis reactor. *Fuel*, **129**, 78-85.
- [22] Li, P., Li, D., Yang, H., Wang, X., Chen, H. (2016). Effects of Fe-, Zr-, and Co-modified zeolites and pretreatments on catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors. *Energy & fuels*, **30(4)**, 3004-3013.
- [23] Bekkum, H. V., Jansen, J. C., Flanigen, E. M. (1991). Introduction to zeolite science and practice.
- [24] Van Koningsveld, H., Jansen, J. C., Van Bekkum, H. (1990). The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5. *Zeolites*, **10(4)**, 235-242.
- [25] Niu, X., Gao, J., Miao, Q., Dong, M., Wang, G., Fan, W., ... Wang, J. (2014). Influence of preparation method on the performance of Zn-containing HZSM-5 catalysts in methanol-to-aromatics. *Microporous and Mesoporous Materials*, **197**, 252-261.
- [26] Yamashita, T., Hayes, P. (2008). Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Applied surface science*, **254(8)**, 2441-2449.
- [27] El-Malki, E. M., Van Santen, R. A., Sachtler, W. M. H. (1999). Introduction of Zn, Ga, and Fe into HZSM-5 cavities by sublimation: identification of acid sites. *The Journal of Physical Chemistry B*, **103(22)**, 4611-4622.
- [28] Kim, J., Choi, M., Ryoo, R. (2010). Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process. *Journal of Catalysis*, **269(1)**, 219-228.
- [29] Almutairi, S. M., Mezari, B., Magusin, P. C., Pidko, E. A., Hensen, E. J. (2012). Structure and reactivity of Zn-modified ZSM-5 zeolites: the importance of clustered cationic Zn complexes. *Acs Catalysis*, **2(1)**, 71-83.
- [30] Berndt, H., Lietz, G., Völter, J. (1996). Zinc promoted H-ZSM-5 catalysts for conversion of propane to aromatics II. Nature of the active sites and their activation. *Applied Catalysis A: General*, **146(2)**, 365-379.