

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP, ĐÁNH GIÁ TÍNH CHẤT XÚC TÁC

## TRONG PHẢN ỨNG CHUYỂN HÓA Á-PINEN

### CỦA CÁC AXIT RẮN TRÊN CƠ SỞ VẬT LIỆU ZEOLIT Y VÀ MCM-22

1. Họ và tên nghiên cứu sinh: NGUYỄN THỊ THU HÀ
2. Giới tính: Nữ
3. Ngày sinh: 24/05/1981
4. Nơi sinh: Hải Phòng
5. Quyết định công nhận nghiên cứu sinh: số 3201/ QĐ-SĐH ngày 08/ 11 / 2010 của Giám đốc Đại học Quốc gia Hà Nội.
6. Các thay đổi trong quá trình đào tạo: Không
7. Tên đề tài luận án: ***“Nghiên cứu tổng hợp, đánh giá tính chất xúc tác trong phản ứng chuyển hóa  $\alpha$ -pinen của các axit rắn trên cơ sở vật liệu zeolit Y và MCM-22”.***
8. Chuyên ngành: Hóa dầu
9. Mã số: 62440115
10. Cán bộ hướng dẫn khoa học: PGS.TS Trần Thị Như Mai; TS. Nguyễn Tiến Thảo
11. Tóm tắt các kết quả mới của luận án:

1. Đã nghiên cứu tổng hợp thành công zeolit NaY (Si/Al = 2,25) và zeolit thế hệ mới NaMCM-22 (Si/Al = 28) với chất tạo cấu trúc HMI (hexametylenimin). Thực hiện biến tính zeolit NaY và NaMCM-22 thành các dạng: HY, HMCM-22, CuY, CuMCM-22 nhằm tạo ra các hệ xúc tác có tính chất axit Bronsted và Liuyt khác nhau.

2. Đã nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và tính chất của 2 vật liệu zeolit bằng các phương pháp vật lý và hóa lý hiện đại: XRD, SEM, IR, HRTEM, EDX, TPD-NH<sub>3</sub>, TPR-H<sub>2</sub> cho những minh chứng để khẳng định sự tạo ra 6 loại zeolit NaY, NaMCM-22, HY, HMCM-22, CuY, CuMCM-22 và hệ xúc tác trao đổi ion Cu<sup>2+</sup> tồn tại ở các dạng CuO/CuY; CuO/CuMCM-22.

3. Đã đánh giá độ hoạt động của 4 hệ xúc tác HY, HMCM-22, CuY, CuMCM-22 trong phản ứng chuyển hóa  $\alpha$ -pinen ở pha lỏng tại các điều kiện phản ứng khác nhau nhận được độ chuyển hóa của  $\alpha$ -pinen 90%. Đã biện luận tính chất axit của xúc tác kết hợp với cấu trúc mao quản của 2 zeolit Y và MCM-22 quyết định đến khả năng chuyển hóa và tính chất chọn lọc sản phẩm.

- Hệ xúc tác HY, HMCM-22 phản ứng chuyển hóa  $\alpha$ -pinen chọn lọc theo hướng tạo thành limonen và các phản ứng đồng phân hóa thứ cấp của limonen thành đồng phân tecpinen, tecpinolen và p-ximen.

- Hệ xúc tác CuY, CuMCM-22 chứa  $\text{Cu}^{2+}$  có tính axit Liuyt phản ứng chuyển hóa  $\alpha$ -pinen vừa chọn lọc theo hướng camphen vừa chọn lọc theo hướng limonen và các sản phẩm đồng phân hóa thứ cấp của limonen.

4. Phản ứng chuyển hóa  $\alpha$ -pinen trên 4 hệ xúc tác zeolit HY, HMCM-22, CuY, CuMCM-22 thực hiện ở các nhiệt độ  $80^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$ . Tăng nhiệt độ và tăng thời gian các phản ứng thứ cấp chuyển hóa từ limonen tăng mạnh.

-Trên xúc tác HMCM-22, CuMCM-22 chỉ tạo thành p-ximen, sản phẩm này tăng từ 1,3% ( $100^\circ\text{C}$ ) đến 4,48% ( $120^\circ\text{C}$ ).

-Hệ xúc tác HY, CuY vừa tạo thành p-ximen vừa tạo p-menthen, hàm lượng p-ximen tăng từ 2,8% ( $100^\circ\text{C}$ ) đến 8,3% ( $120^\circ\text{C}$ ); hàm lượng p-menthen tăng từ 2,97% ( $100^\circ\text{C}$ ) đến 5% ( $120^\circ\text{C}$ ).

5. Điểm mới của luận án là: zeolit MCM-22 với hiệu ứng túi bề mặt "surface pocket" kích thước vòng 12MR xảy ra phản ứng thứ cấp chuyển hóa  $\alpha$ -tecpinen tạo thành p-ximen theo cơ chế đề hydro hóa đơn phân tử.

- Với xúc tác zeolit Y có cấu trúc mao quản đường kính 7,4Å và các hốc lớn đường kính 12,8Å phản ứng chuyển hóa thứ cấp  $\alpha$ -tecpinen diễn ra theo hai cơ chế: phản ứng đề hydro hóa đơn phân tử  $\alpha$ -tecpinen hình thành p-ximen và phản ứng bắt đối hóa lưỡng phân tử  $\alpha$ -tecpinen hình thành đồng thời p-ximen và p-menthen tạo thành tỉ lệ không hợp thức giữa p-ximen/p-menthen lớn hơn 1 rất nhiều (tỉ lệ này trên xúc tác HY là 1,46; xúc tác CuY là 1,65). Trên zeolit CuY còn xảy ra phản ứng đồng phân hóa thứ cấp p-ximen hình thành m-ximen (0,91%).

12. Khả năng ứng dụng thực tiễn:

Từ các kết quả nghiên cứu của luận án cho thấy có thể sử dụng xúc tác của công nghiệp lọc hóa dầu hiện đại là những hệ zeolit axit rắn dị thể xanh - sạch- thân thiện với môi trường

cho các quá trình chuyển hóa sinh khối, chất phế thải từ sinh khối tạo ra sản phẩm hóa học tương tự dầu mỏ.

13. Các hướng nghiên cứu tiếp theo:

Sử dụng các xúc tác zeolit trong công nghiệp lọc, hóa dầu chuyển hóa sinh khối thành nhiên liệu sinh học tái tạo và hóa học, vật liệu, thuốc bảo vệ thực vật... thay thế dần các nguồn nguyên liệu hóa thạch.

14. Các công trình công bố liên quan đến luận án:

[1].Trần Thị Như Mai , Nguyễn Thị Minh Thư , Ngô Thị Loan , Nguyễn Thị Thu Hà, Giang Thị Phương Ly, Nguyễn Thị Hà (2010), "Tính chất xúc tác của zeolit Y trong các phản ứng đồng phân hóa  $\alpha$ -pinen", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* T.48 (6A), tr.354-358.

[2]. Trần Thị Như Mai, Nguyễn Thị Thu Hà, Dương Quốc Trọng, Nguyễn Thị Minh Thư (2012), "Đồng phân hóa  $\alpha$ -pinen trên xúc tác CuMCM-22", *Tạp chí hóa học số đặc biệt* T.50 (4A), tr.329-332.

[3]. Nguyễn Thị Thu Hà, Trần Thị Như Mai (2013), "Nghiên cứu ảnh hưởng cấu trúc mao quản, lực axit của xúc tác HY và CuY trong phản ứng đồng phân hóa  $\alpha$ -pinen", *Tạp chí Hóa học* T.51(2AB), tr.243-246.

[4]. Trần Thị Như Mai, Nguyễn Thị Thu Hà, Phạm Thị Hương Ngát (2013), “Nghiên cứu cơ chế hình thành p-ximen trong phản ứng đồng phân hóa  $\alpha$ -pinen sử dụng xúc tác CuY ”, *Tạp chí Xúc tác Hấp phụ* T.2, tr.110-115.