

## NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG OXY-DEHYDRO HOÁ n-BUTAN THÀNH n-BUTEN

Mã số đề tài: 560705

Chủ nhiệm đề tài: TS. HỒ THỊ CẨM HOÀI

Cơ quan công tác: Trường Đại học KHTN, ĐHQG HCM

Địa chỉ liên lạc: 227 Nguyễn văn Cừ

Điện thoại: 84-8-8397720

Email: htchoai@hcmuns.edu.vn

Thành viên tham gia:

- Lư Cẩm Lộc
- Đái Huệ Ngân
- Nguyễn Hữu Huy Phúc
- Võ Anh Quân

### 1. Tóm tắt mục đích, nội dung nghiên cứu

Nguồn alcen nhẹ (etylen, propylen, buten...) chủ yếu là sản phẩm phụ của quá trình cracking nhưng năng suất hiện tại vẫn không đủ đáp ứng cho nhu cầu ngày càng tăng trong công nghiệp. Phương pháp cổ điển để sản xuất alcen là phương pháp dehydro hoá không những đòi hỏi nhiệt độ cao mà lại còn dễ sinh ra sản phẩm phụ không mong muốn từ quá trình cracking nhiệt. Nhằm khắc phục những hạn chế trên, nhiều nghiên cứu gần đây đã kết hợp quá trình oxy hoá với sự hiện diện của  $O_2$  hoặc  $CO_2$  đồng thời với hydro hoá cho kết quả khả quan. Tuy nhiên các nghiên cứu này tập trung chủ yếu trên phản ứng oxydehydro hoá (ODH) etan và propan. Điều này thúc đẩy chúng tôi tập trung nghiên cứu phản ứng ODH của n-butan với sự hiện diện của  $CO_2$  trên các hệ xúc tác  $Cr_2O_3$  trên chất mang  $\gamma-Al_2O_3$  và  $SiO_2$  đã cho hoạt tính khá tốt trên phản ứng ODH etan và propan.

### 2. Kết quả nghiên cứu, ý nghĩa khoa học đã đạt được

Năm mẫu xúc tác  $Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$  với hàm lượng  $Cr_2O_3$  từ 5 đến 15 % và bốn mẫu xúc tác  $Cr_2O_3/SiO_2$  với hàm lượng  $Cr_2O_3$  từ 4 đến 10 % đã được điều chế và nghiên cứu. Các đặc trưng hoá lý của các xúc tác được xác định bởi các phương pháp hấp phụ (BET), XRD, TPR, chuẩn xung hydro và hấp phụ ammoniac. Tính chất xúc tác của các mẫu được nghiên cứu trong phản ứng oxydehydro hoá (ODH) trong khoảng nhiệt độ 450-575 °C và tỷ lệ số mol n-butan/ $CO_2$  0,4-1,0. Các kết quả thực nghiệm thu được cho thấy chế độ tối ưu xử lý xúc tác là nung ở 600 °C. Đối với hệ xúc tác  $Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$  mẫu 10 %  $Cr_2O_3$  có hoạt tính xúc tác tốt nhất tại nhiệt độ phản ứng 550 °C và tỷ lệ số mol n-butan/ $CO_2$  là 0,5. Đối với hệ xúc tác  $Cr_2O_3/SiO_2$  mẫu 8 %  $Cr_2O_3$  có hoạt tính xúc tác tốt nhất tại nhiệt độ phản ứng 500 °C tại cùng tỷ lệ số mol n-butan/ $CO_2$  như trên. Cả hai hệ xúc tác  $Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$  và  $Cr_2O_3/SiO_2$  đều cho thấy hoạt độ khá tốt trong phản ứng ODH n-butan với sự hiện diện của  $CO_2$ . Các yếu tố quyết định lên hoạt tính và độ chọn lọc của phản ứng ODH này bao gồm tốc độ dòng nguyên liệu, tỷ lệ n-butan/ $CO_2$  và hàm lượng crom. Trong đó chất mang phải có tính

axit-baz phù hợp, đặc biệt là phải có các tâm acid Lewis xúc tiến cho quá trình oxy hoá. Thực nghiệm cho biết hệ xúc tác trên chất mang  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  cho hiệu suất phản ứng ODH tốt hơn hệ xúc tác trên chất mang  $\text{SiO}_2$ .

### 3. Ý nghĩa thực tiễn và hiệu quả ứng dụng thực tiễn

Kết quả nghiên cứu có thể ứng dụng cho điều chế olefin từ khí thiên nhiên và phân đoạn parafin từ chế biến dầu có chứa  $\text{CO}_2$ . Nhờ đó các parafin không cần phải loại bỏ  $\text{CO}_2$  trước khi phản ứng. Tăng hiệu quả kinh tế của quá trình điều chế olefin từ parafin

### 4. Kết quả đào tạo sau đại học

Thạc sĩ: số đã bảo vệ: 0      đang hướng dẫn: 03  
Tiến sĩ: số đã bảo vệ: 0      đang hướng dẫn: 0

### 5. Sản phẩm khoa học đã hoàn thành

#### 5.1. Các công trình đã công bố trong các tạp chí KH

#### 5.2. Các công trình đã hoàn thành và sẽ công bố trong các tạp chí KH

#### 5.3. Các báo cáo khoa học tại các hội nghị, hội thảo KH

Hồ Thị Cẩm Hoài và Lưu Cẩm Lộc, *Nghiên cứu phản ứng oxy-dehydro hóa n-butan trên các hệ xúc tác  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  và  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$* , Báo cáo tại hội nghị nghiên cứu cơ bản toàn quốc, Hà nội 12/2005.

#### 5.4. Sách chuyên khảo đã xuất bản: không

### 6. Đánh giá và kiến nghị

Tiến độ thực hiện đạt yêu cầu ban đầu đã đề ra. Đã khảo sát phản ứng oxydehydro hóa trên các hệ xúc tác oxit crom trên hai chất mang oxit nhôm và oxit silic và tìm ra các điều kiện thực nghiệm tối ưu về tốc độ dòng nguyên liệu, tỷ lệ số mol n-butan/ $\text{CO}_2$ , nhiệt độ phản ứng, hàm lượng xúc tác, tính acid-baz của chất mang. Đề nghị được bổ sung thêm kinh phí để tiếp tục tiến hành nhằm hoàn thiện các kết quả đã có và đạt được mục tiêu đã đặt ra của đề tài.

## A STUDY ON PREPARATION OF CATALYSTS FOR OXY-DEHYDROGENATION OF n-BUTANE

### ABSTRACT

Five samples of  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with content of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  from 5 to 15 wt.% and four samples of  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  with content of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  from 4 to 10 wt.% have been prepared and studied. Physico-chemical characteristics of the studied catalysts were determined by methods: BET, XRD, TPR, Hydrogen Titration and Ammonia Adsorption. The activity of catalysts was investigated in the reaction of oxidehydrogenation (ODH) of n-butane at temperatures 450-575 °C with values of the mol ratio n-butane/ $\text{CO}_2$  from 0.4 to 1.0. The obtained results indicate, that the optimal temperature of catalyst

calcination is 600°C. For Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts the sample with 10wt. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gave the highest activity at 550 °C and mol ratio n-butane/CO<sub>2</sub> of 0.5. For Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts the sample with 8 wt. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gave the highest activity at 500 °C and the same value mol ratio of n-butane/CO<sub>2</sub>. Both the systems Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> have been found to express high activity in the studied reaction in the presence of CO<sub>2</sub>. The factors defining the activity and selectivity in this reaction are volume velocity of the feed, the ratio of n-butane/CO<sub>2</sub> and the concentration of chromium. Also the acidity of carriers must be at a appropriate level, especially the presence of Lewis centers are necessary for promoting the oxidation process. γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been shown to be more suitable carrier for giving effective catalysts in the oxidehydrogenation reaction compared with SiO<sub>2</sub>.