

ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC CẤU TỬ KÍCH HOẠT ĐẾN THỰC HIỆN PHẢN ỨNG ODH TRÊN XÚC TÁC V-Mg-O

Lưu Quốc Đại, Nguyễn Anh Vũ, Nguyễn Thị Minh Hiền

Phòng thí nghiệm Công nghệ Lọc Hóa dầu và Vật liệu Xúc tác, Trường ĐHBK Hà Nội

Đền Tòa soạn 25-3-2011

Abstract

Effect of additives (Me) comprising alkali metals (Na, K) and transition metals (Cr, Mo, Ni, Co) to V-Mg-O catalysts on their catalytic behavior in one step oxidative dehydrogenation (ODH) of *n*-butane to 1,3-butadiene was studied. MeVMgO catalysts were prepared by impregnation method. The structure and physicochemical properties of catalysts were studied by XRD and N₂ physical adsorption methods. Testing of catalyst MeVMgO showed that the yield of 1,3-butadiene is higher than VMgO catalyst.

1. MỞ ĐẦU

Phản ứng oxydehydro hóa một bước (one step) *n*-butan thành butadien là một hướng nghiên cứu mới cho phản ứng oxi dehydro hóa [1-3].



Qua các nghiên cứu trước đây cho thấy rằng hệ xúc tác V-Mg-O với thành phần pha là Mg₃V₂O₈ là hệ xúc tác tốt cho quá trình phản ứng với độ chuyển hóa và độ chọn lọc cao. Nghiên cứu này của chúng tôi nhấn mạnh vào việc đánh giá ảnh hưởng của các kim loại chuyển tiếp đến độ chọn lọc của sản phẩm 1,2-butadien.

2. THỰC NGHIỆM

Hỗn hợp xúc tác được điều chế theo sơ đồ sau: Hoạt tính xúc tác được đánh giá bằng sơ đồ dòng liên tục. Lượng xúc tác cho mỗi phản ứng xấp xỉ 0,05g được đưa vào ống phản ứng hình trụ đường kính 6mm. Nhiệt độ phản ứng được duy trì 470°C. Tỷ lệ hỗn hợp phản ứng O₂/C₄/N₂ là 1,5/3/95,5 (%mol). Sản phẩm phản ứng được phân tích trên hệ thống sắc ký RGA khí mang He, detector TCD.

Các phương pháp hóa lý đánh giá đặc tính xúc tác

Xác định diện tích bề mặt đơn điểm bằng phương pháp hấp phụ vật lý N₂ tại P/P₀ là 0,25, nhiệt độ 77 K, trên thiết bị ASAP 2010 Micromeritics.

Cấu trúc và thành phần pha của các mẫu xúc tác được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), trên thiết bị XRD D8 Advance Bruker, góc quét 2θ: 10-70°, tốc độ quét 0,05.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bảng 1 cho thấy thành phần các mẫu xúc tác và diện tích bề mặt riêng của từng mẫu. Kết quả phân tích hấp phụ N₂ của các mẫu xúc tác cho thấy diện tích bề mặt riêng của các mẫu xúc tác hầu như không bị thay đổi khi đưa thêm các cấu tử trợ xúc tác khác nhau lên bề mặt xúc tác.

Bảng 1: Diện tích bề mặt riêng và phân bố mao quản của các mẫu xúc tác nghiên cứu

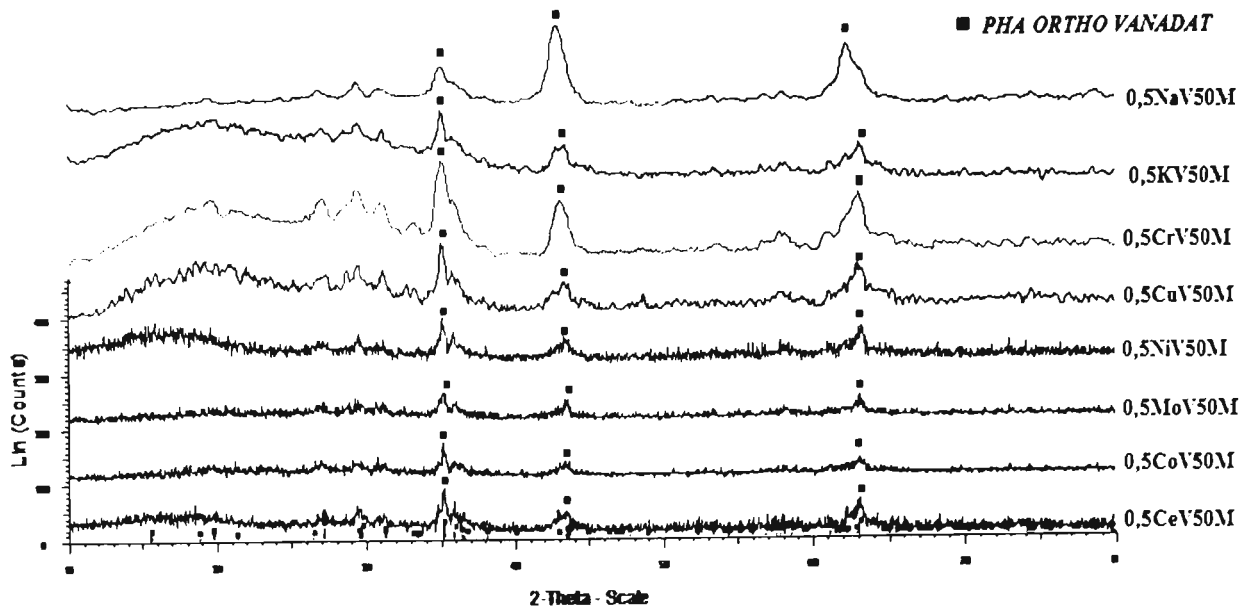
Mẫu xúc tác	Cấu tử trợ xúc tác, %KL	S _A , m ² /g
V50M	Không	71,2
0,5CrV50M	0,5% Cr	62,7
0,5NiV50M	0,5% Ni	65,8
0,5CeV50M	0,5% Ce	66,1
0,5MoV50M	0,5% Mo	66,5
0,5CuV50M	0,5% Cu	64,3
0,5CoV50M	0,5% Co	67,4
0,5KV50M	0,5% K	69,8
0,5NaV50M	0,5% Na	65,7

Trong đó: S_A là diện tích bề mặt của mẫu tính bằng phương trình BET đơn điểm tại P/P₀ là 0,25.

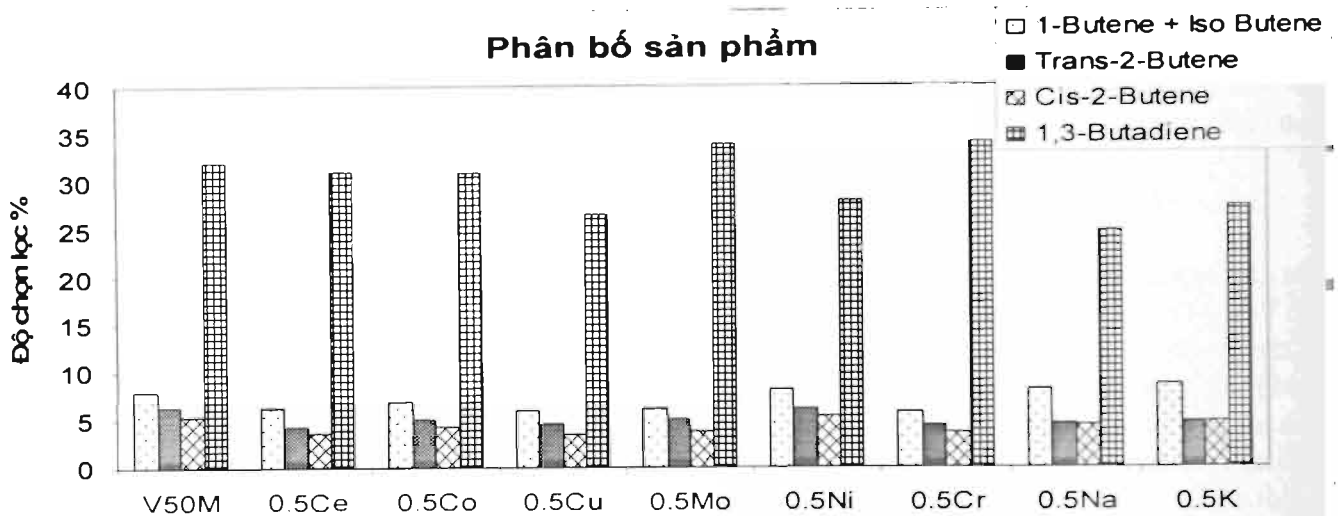
Từ phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu nghiên cứu cho thấy sự xuất hiện chủ yếu pha Mg₃V₂O₈ được đặc trưng tại các góc 2θ: 35°, 43° và 63° [8-10].

Khi đưa các kim loại chuyển tiếp khác nhau với tỷ lệ Me/V₂O₅ là 0,5% mol, không quan sát thấy bất kỳ sự biến đổi về cấu trúc pha nào trên phổ XRD. Điều này cho thấy hàm lượng cấu tử trợ xúc tác thấp 0,5% không làm biến đổi cấu trúc pha của hệ xúc tác nghiên cứu.

Các kết quả đánh giá hoạt tính của các mẫu xúc tác được trình bày trong các hình 2, 3, 4 và 5.

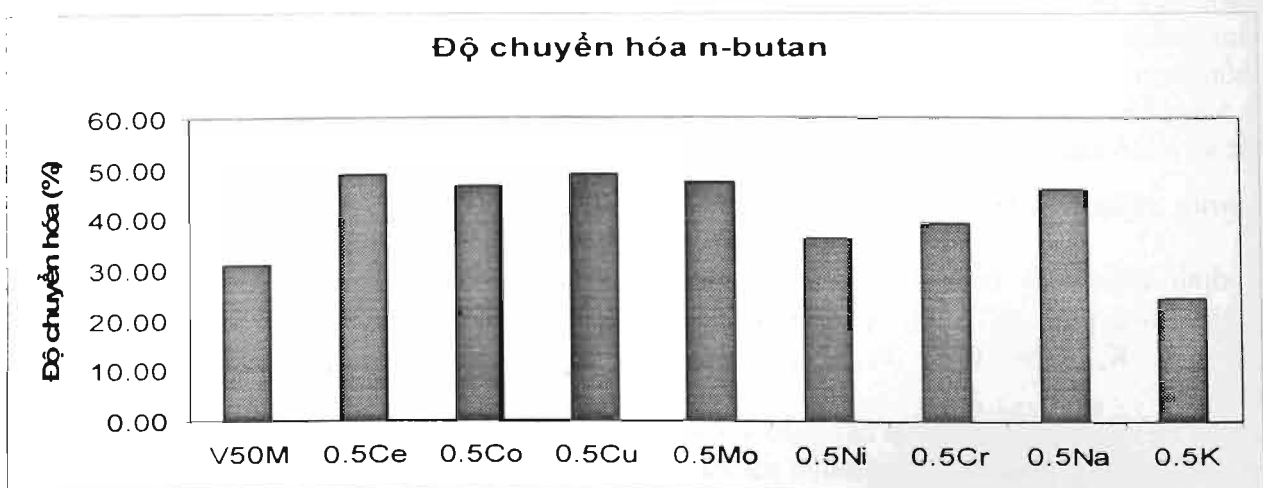


Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác MeVMgO

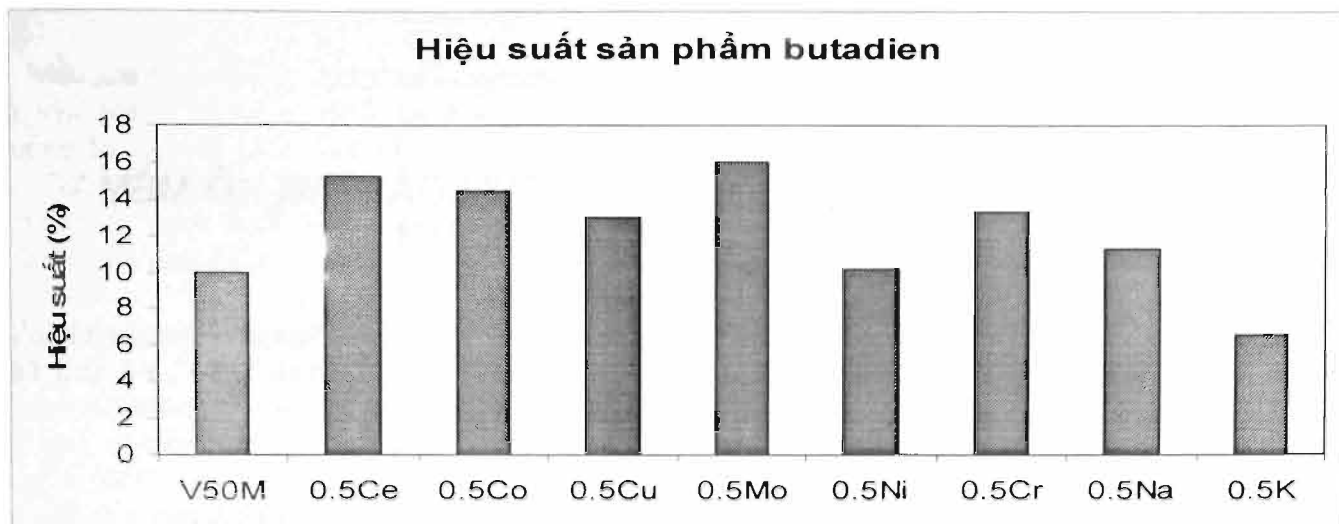


Hình 2: Phân bố các sản phẩm trong quá trình phản ứng ODH đối với các xúc tác khác nhau

Từ kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác V50M cho thấy sản phẩm phản ứng có độ chọn lọc 1,3-butadien đạt 32%. Khi có mặt các cấu tử trợ xúc tác, độ chọn lọc sản phẩm chính có chiều hướng tăng nhẹ đối với các mẫu xúc tác có chứa Mo, Cr, nhưng giảm rõ rệt đối với xúc tác có đưa thêm kim loại kiềm.

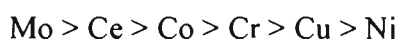


Hình 3: Độ chuyển hóa của n-butan đối với các xúc tác khác nhau

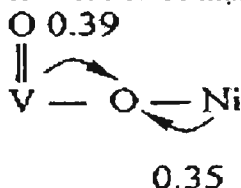


Hình 4: Hiệu suất thu sản phẩm butadien trên các xúc tác khác nhau

Độ chuyển hóa của *n*-butan trên các mẫu xúc tác có các cấu tử trợ xúc tác là các kim loại chuyển tiếp đều tăng mạnh so với mẫu đối chứng V50M đặc biệt là ở các mẫu Ce, Co, Cu và Mo. Do đó hiệu suất sản phẩm chính butadien thu được tăng mạnh theo chiều hướng:



Theo Klisinsk điều này được giải thích là do khi đưa các kim loại chuyển tiếp lên hệ xúc tác VMgO sẽ tạo thành liên kết O=V-O-Me [5, 6]. Ví dụ đối với Ni, sẽ tạo thành liên kết trên bề mặt xúc tác:



Do độ âm điện của O (3,44) lớn hơn rất nhiều so với Ni(1,66) và V(1,63) nên các electron của Ni và V có xu hướng bị hút lệch về phía nguyên tử O làm cho liên kết V=O dễ bị giãn ra, nguyên tử O trở nên linh động hơn, dễ tách ra khỏi mạng lưới làm tăng độ chuyển hóa *n*-butan.

Đối với mẫu có bổ sung các kim loại kiềm Na và K, đặc biệt là với K, độ chọn lọc và độ chuyển hóa giảm mạnh, hiệu suất sản phẩm 1,3-butadien giảm xuống dưới 6,5% mol cho thấy kim loại kiềm không phải là chất trợ xúc tác cho phản ứng ODH "one step" tạo butadien.

4. KẾT LUẬN

Diện tích bề mặt riêng và cấu trúc pha của hệ

oxit VMgO không bị ảnh hưởng khi đưa thêm các kim loại chuyển tiếp với hàm lượng không đổi (0,5% mol) lên bề mặt xúc tác.

Đánh giá hoạt tính các xúc tác đối với phản ứng ODH "one step" cho thấy độ chuyển hóa và độ chọn lọc sản phẩm tăng mạnh đối với mẫu có chứa Mo và Cr.

Các mẫu xúc tác có bổ sung kim loại kiềm, Na, K làm độ chọn lọc và độ chuyển hóa giảm mạnh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. M. Lopez Nieto, P. Concepcion, A. Dejoz, F. Melo. *Catalysis Today*, 61, 361 (2000).
2. T. Blasco, J. M. Lopez Nieto. *Applied catalysis A: General*, 216, 277 (2001).
3. A. Corma, J.M.Lopez Nieto, N. Paresdes. *Journal of Catalysis* 144 (1993) 425.
4. Luis M. Madeira anh Manuel F. Portela. *Catalytic ODH of n-Butane*. *Catalysis Reviews*, 44(2), 247 – 286 (2002).
5. A Klisinska, S Grzybowska, J Stoch, K Samson, I Gressel. *Applied Catalysis A: General*, 309, 10 – 24 (2006).
6. A. Klisinska, A. Haras, K. Samson, M. Witko, B. Grzybowska. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 210, 87 - 92 (2004).
7. A. A. Lemonidou, L. Nalbandian, I. A. Vasalos. *Catalysis Today*, 31, 333 - 341 (2003).
8. A. Pantizidis, A. Auroux, J-M. Herrmann, C. Mirodatos. *Catalysis Today*, 32, 81 - 88 (1996).

Liên hệ: Nguyễn Anh Vũ

PTN Công nghệ Lọc Hóa dầu và Vật liệu xúc tác

Trường ĐHBK Hà Nội.

Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng Hà Nội

Email: navu-pcm@mail.hut.edu.vn