

## NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG OXYDEHYDRO HÓA BUTAN RESEARCH THE REACTION OF OXYDEHYDROGENATION BUTHANE

NGUYỄN ANH VŨ, NGUYỄN MINH HIỀN, NGUYỄN THỊ THẮNG

Phòng Thí nghiệm Công nghệ Lọc Hoá dầu và Vật liệu Xúc tác-Đại học Bách khoa Hà Nội  
301-302 C<sub>5.10</sub> Tel. (04)-8683098. Email. petrochemlab@mail.hut.edu.vn

### TÓM TẮT

Nghiên cứu phản ứng oxydehydro hoá butan thành buten trên xúc tác  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ . Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác.

### SUMMARY

Research the reaction of oxydehydrogenation buthane to buthene over  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  catalyst. Research the characteristics influence on the activity and the selectivity of catalysts.

### MỞ ĐẦU

Phản ứng dehydro hoá có mặt oxy- phản ứng oxydehydro hoá (ODH) – các parafin nhẹ thành các olefin tương ứng đã được các nhà nghiên cứu chú ý trong vài năm gần đây [1-4]. Đây là một quá trình hấp dẫn về mặt lý thuyết và có ý nghĩa thực tế. Quá trình ODH có nhiều ưu điểm hơn quá trình dehydro hoá về mặt nhiệt động cũng như về cơ chế của quá trình [5]. Nhiều hệ xúc tác đã được nghiên cứu, trong đó hệ xúc tác trên cơ sở  $V_2O_5$  là hệ xúc tác có nhiều triển vọng.

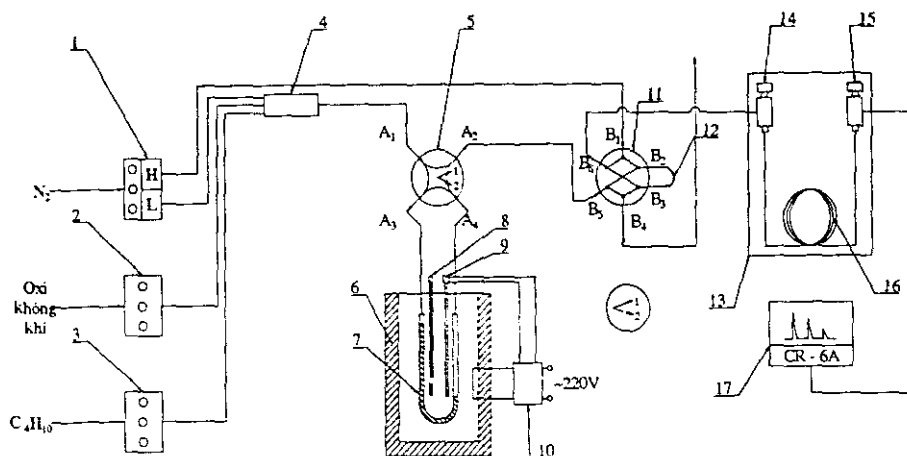
Trong công trình này sẽ nghiên cứu phản ứng ODH butan thành buten trên xúc tác  $V_2O_5$  chế tạo bằng phương pháp ngâm tẩm trên các chất mang  $\gamma-Al_2O_3$ .

### THỰC NGHIỆM

Các mẫu xúc tác được điều chế bằng phương pháp ngâm tẩm chất mang  $\gamma-Al_2O_3$  với dung dịch amoni vanadat ( $NH_4VO_3$ ), sau đó sấy ở  $120^\circ C$  trong 2h và nung ở  $560^\circ C$  trong vòng 4h. Các mẫu xúc tác điều chế có thành phần đưa ra trong bảng 1:

Mẫu xúc tác	Thành phần, % khối lượng
A <sub>1</sub>	4,6% $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$
A <sub>2</sub>	4,8% $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$
A <sub>3</sub>	5,0% $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$
A <sub>4</sub>	5,2% $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$
A <sub>5</sub>	5,4% $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$

Phản ứng oxydehydro hóa butan thành buten được thực hiện trên sơ đồ vi dòng với 3 đường nạp khí phản ứng. Thành phần các hỗn hợp khí được phân tích trên máy sắc ký khí Shimadzu GC 14B sử dụng detector ion hóa ngọn lửa FID cột OV 17.



- |                                                                                                                             |                                                                          |                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 1, 2, 3: Thiết bị đo và điều chỉnh tốc độ dòng khí (1H: Khí N <sub>2</sub> áp suất cao 1L: Khí N <sub>2</sub> áp suất thấp) | 7: Đệm thạch anh                                                         | 13: Máy sắc ký khí GC14B |
| 4: Thiết bị trộn khí                                                                                                        | 8: Nhiệt kế kiểm tra 600°C                                               | 14: Cổng bơm mẫu         |
| 5: Van bốn ngã                                                                                                              | 9, 10: Thiết bị đo và điều chỉnh nhiệt độ NX <sub>1</sub> (của Hàn quốc) | 15: Detector FID         |
| 6: Lò phản ứng                                                                                                              | 11: Van 6 ngã                                                            | 16: Cột phân tích OV.17  |
|                                                                                                                             | 12: Vòng lấy mẫu                                                         | 17: Tích phân kế CR - 6A |

Hình 1: Sơ đồ thiết bị phản ứng vi dòng có kết nối online GC 14B

## KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN

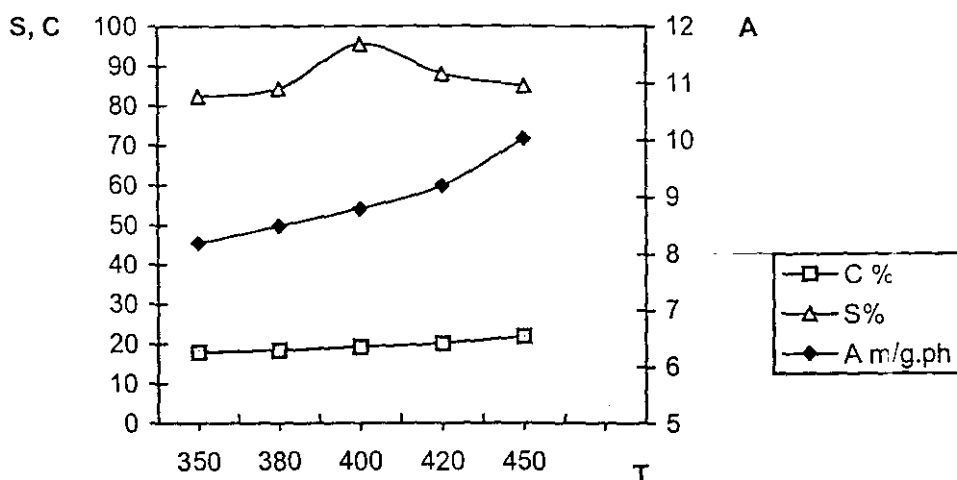
### 1. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng.

Trên cơ sở tính toán lý thuyết nhiệt động của phản ứng oxydehydro hoá đã lựa chọn khoảng nhiệt độ thực hiện phản ứng 350- 450°C. Thành phần hỗn hợp sản phẩm phản ứng oxydehydro hoá butan trên xúc tác A<sub>3</sub> tại các nhiệt độ khác nhau được đưa ra trên bảng 2.

Bảng 2: Thành phần sản phẩm oxydehydro hoá butan ở các nhiệt độ (% thể tích).

Nhiệt độ, °C	350	380	400	420	450
Propen	-	-	-	-	-
Propan	0,48	0,5	0,5	0,48	0,47
Buten	14,71	15,49	18,4	17,69	18,62
Butan	81,7	81,2	80,4	79,5	77,7
Pentan	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07
Các sản phẩm khác	3,03	2,74	0,63	2,25	3,13
Độ chuyển hoá (C), %	17,9	18,4	19,2	20,1	21,9
Độ chọn lọc (S), %	82,2	84,2	95,4	88	85
Hoạt tính xúc tác (A), mol/g <sub>x</sub> .phút	8,18	8,48	8,78	9,19	10,02

Từ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc buten theo nhiệt độ phản ứng (hình 3) nhận thấy rằng khi nhiệt độ tăng, hoạt tính xúc tác tăng, hàm lượng buten trong sản phẩm tăng theo. Tuy nhiên, khi nhiệt độ trên 400°C thì độ chọn lọc buten giảm. Các sản phẩm tạo thành do các phản ứng phụ tăng. Như vậy nhiệt độ thích hợp cho phản ứng oxydehydro hoá butan khi sử dụng hệ xúc tác A<sub>3</sub> là 400°C. Năng lượng hoạt hoá của phản ứng oxydehydro hoá butan thành buten là 19,5 kcal/mol (thấp hơn năng lượng hoạt hoá của phản ứng oxydehydro hoá propan 24,7 kcal/mol) [5]. Điều đó hoàn toàn phù hợp vì phản ứng ODH butan dễ xảy ra hơn so với phản ứng ODH propan do độ bền liên kết trong phân tử propan cao hơn trong phân tử butan.



Hình 3 : Sự phụ thuộc của S, C và A theo nhiệt độ

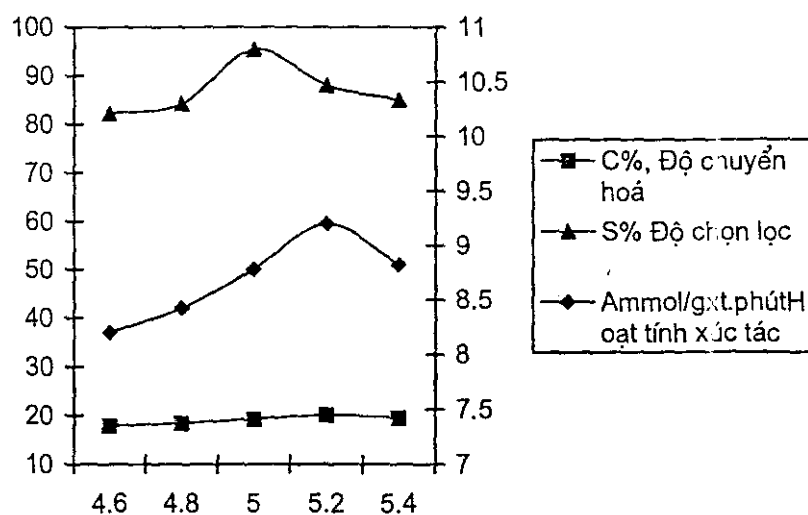
## 2. Ảnh hưởng của hàm lượng $V_2O_5$ .

Kết quả thí nghiệm nghiên cứu phản ứng ODH butan trên xúc tác  $V_2O_5$  được mang trên chất mang là  $Al_2O_3$  có hàm lượng  $V_2O_5$  thay đổi từ 4,6% đến 5,4% (ký hiệu các mẫu  $A_1$ ÷ $A_5$ ) đưa ra trong bảng 4 và trên hình 4.

Bảng 4: Ảnh hưởng của hàm lượng  $V_2O_5$ ,

(C: Độ chuyển hoá, %; S: Độ chọn lọc, %; A: Hoạt tính xúc tác)

Mẫu	Hàm lượng $V_2O_5$ , %	C, %	S, %	A, mmol/g <sub>x</sub> .ph
$A_1$	4,6	17,9	82,2	8,20
$A_2$	4,8	18,4	84,2	8,42
$A_3$	5,0	19,2	95,4	8,78
$A_4$	5,2	20,1	88	9,20
$A_5$	5,4	19,5	85	8,82



Hình 4: Ảnh hưởng của hàm lượng  $V_2O_5$  tới độ chuyển hoá, độ chọn lọc và hoạt tính xúc tác

Khi tăng hàm lượng  $V_2O_5$ , thì độ chuyển hoá tăng lên không đáng kể từ 4,6% đến 5,2% nhưng khi tiếp tục tăng hàm lượng  $V_2O_5$ , thì độ chọn lọc cũng tăng theo và đạt cực đại tại mẫu A<sub>3</sub> (5%  $V_2O_5$ ) sau đó độ chuyển hoá giảm cùng với sự tăng của hàm lượng  $V_2O_5$ . Ban đầu khi tăng hàm lượng  $V_2O_5$ , thì độ chọn lọc và độ chuyển hoá đều tăng lên. Nhưng khi hàm lượng  $V_2O_5$  tới 5% thì độ chọn lọc lại giảm, điều này có thể được giải thích là khi hàm lượng  $V_2O_5$  lớn, độ phân tán của chúng sẽ không đều làm giảm khả năng xúc tác cho phản ứng oxydehydro hoá.

## KẾT LUẬN

Qua nghiên cứu phản ứng ODH butan trên xúc tác  $V_2O_5$  mang trên các chất mang  $\gamma-Al_2O_3$  có thể rút ra các kết luận sau:

1. Sản phẩm chính của quá trình ODH butan với các hệ xúc tác trên cơ sở  $V_2O_5$  là buten.
2. Nhiệt độ tối ưu của phản ứng ODH butan là 400°C đối với hệ xúc tác  $V_2O_5$  trên  $\gamma-Al_2O_3$ .
3. Năng lượng hoạt hoá của quá trình ODH butan thành buten là 19,5 kcal/mol thấp hơn so với quá trình ODH propan (24,7 kcal/mol).

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. V.P Vislovskiy, T.E.Suleimanov, M.Yu.Sinev, Yu.P. Telenin, L.Ya.Margolis, V. Cortés Corberán. Catalysis Today Vol.61, p.287÷293(2000)
2. Alessandra Beretta, Eliseo Ranzi, Pio Forzatti. Catalysis Today Vol 64, p.103÷111(2001)
3. M.Fathi, R. Lodeng, E.S.Nilsen, B.Silberova, A.Holmen. Catalysis Today Vol 64, p.113÷120, (2001)
4. N.O.Ardiaca, S.P. Bressa, J.A. Alves, O.M. Martínez, G.F.Barreto. Catalysis Today Vol 64, p.205÷215( 2001)
5. Troy M.Raybold, Marylin C.Huff. Catalysis Today Vol 56, p.35÷44(2000)
6. M. Hassan Zahedi-Niaki, S.M. Javaid Zaidi and S. Kaliaguine,
7. R. Grabowski et al., Applied Catalysis A, General 232 (1-2) (2002) p 277-283
8. M.F. Portela, F.J. Maldonado – Hódar, L. M. Madeira, R. M. Marín – Aranda and F. Freire. Journal of Molecular Catalysis. A. Chemical 111 (3) (1996) p313- 323.
9. R. Mallada, M. Menéndez and J. Santamaría. Applied Catalysis A, General 231 (1-2) (2002) p109- 116
10. F. J. Maldonado- Hódar, L. M. Madeira and M. F. Portela. Applied Catalysis A, General 178 (1) (1999) p.49-60
11. B. Sulikowski et al. Applied Catalysis A. General 232 (1-2) (2002) p 189-202.