

# ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT MANG ĐẾN TÍNH CHẤT CỦA XÚC TÁC NiO TRONG PHẢN ỨNG OXI-ĐEHIDRO HÓA *n*-BUTAN TRONG MÔI TRƯỜNG CÓ CO<sub>2</sub>

Đến Tòa soạn 30-5-2007

NGUYỄN HỮU HUY PHÚC, LƯU CẨM LỘC, NGUYỄN KIM DUNG, HỒ SĨ THOẢNG

Viện Công nghệ Hoá học Tp. Hồ Chí Minh

## SUMMARY

*Oxidative dehydrogenation of n-butane to butene on NiO based catalysts with the presence of carbon dioxide was studied. The phase structure of NiO has been found to depend on the nature of carrier as well as on its content. The determining factors in activity and selectivity of the studied catalysts are NiO-support interaction, reducibility of NiO and their acidic properties. On each carrier the optimal content of NiO for giving the best catalytic performance is as follows: 7wt.% on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8wt.% on SiO<sub>2</sub>, 4wt.% on active carbon and 5wt% on HZSM-5. About 38% of butane conversion and 71% of butenes selectivity were observed on 5% NiO/HZSM-5(200). Optimal conditions of the reaction are: mol ratio n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> : CO<sub>2</sub> = 1:5 and 1:2, temperatures: 625 and 500°C for catalysts on HZSM5 and for the rest, correlatively.*

## I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong thời gian gần đây, việc sử dụng CO<sub>2</sub> như một chất oxi hoá nhẹ đang được quan tâm nhiều hơn trong một số phản ứng, như reforming metan, oxi-đehidro hóa (ODH) etan, propan, isobutan [1 - 13]. Crôm oxít, với tư cách là chất xúc tác tốt nhất để hoạt hoá liên kết C-H trong phân tử parafin [14] trên các chất mang khác nhau đã được nghiên cứu trong phản ứng ODH etan [1, 10, 12], propan [1, 7, 13], isobutan [3, 5, 6, 8]. Tuy nhiên, phản ứng trên xúc tác Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phải được tiến hành ở nhiệt độ cao (khoảng 600°C) với độ chuyển hoá ankan thấp. Do đó, việc tìm kiếm những chất xúc tác khác cho phép thực hiện phản ứng ở điều kiện ôn hòa hơn, có độ chuyển hoá ankan cao mà vẫn giữ được độ chọn lọc anken tốt đã được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm. Xúc tác trên cơ sở NiO được xem là có triển vọng tốt do năng lượng hoạt hoá (để chuyển electron lên vùng dẫn) của NiO thấp [14 - 16]. Các tác giả [17] đã thực hiện ODH etan

trên xúc tác NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tại nhiệt độ 420°C và đạt được độ chuyển hoá 22% với độ chọn lọc theo etilen khoảng 80%. Đây là một trong số rất ít các công trình nghiên cứu về ODH parafin nhẹ trên xúc tác NiO đã được công bố. Mặt khác, chất mang cũng đóng vai trò quan trọng đối với hoạt tính của các chất xúc tác và đã được nhiều tác giả [1 - 13] lưu ý. Trong số các chất mang phổ biến,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al), silicagen (Si), than hoạt tính (AC) và zeolit HZSM5 có những ưu điểm nổi bật và có những tính chất đặc trưng khác nhau [10, 12, 14, 18]. Với những lý do như trên, mục đích của công trình là nghiên cứu phản ứng ODH *n*-butan với chất oxi hoá là CO<sub>2</sub> trên các xúc tác NiO mang trên các chất mang đó.

## II - THỰC NGHIỆM

Các chất xúc tác được điều chế bằng phương pháp tẩm các chất mang (kích thước hạt 0,32 - 0,64 mm) bằng dung dịch muối Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O.

Sau khi tẩm, các mẫu được sấy 2 giờ ở 120°C và nung 4 giờ ở 450°C.

Diện tích bề mặt riêng được đo theo phương pháp hấp phụ BET, sử dụng chất hấp phụ là N<sub>2</sub>. Đặc trưng khử của chất xúc tác được khảo sát bằng phương pháp khử theo chương trình nhiệt độ (TPR) trong dòng khí N<sub>2</sub> chứa 5%H<sub>2</sub> với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút. Sự phân bố của các cluster kim loại Ni trên chất mang sau khi khử được khảo sát bằng phương pháp chuẩn độ xung với chất hấp phụ là H<sub>2</sub> tại nhiệt độ phòng. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của xúc tác được ghi trên máy XD-5A của hãng Shimadzu với phần mềm ASTM. Tính axit của chất mang và các chất xúc tác được xác định bằng phương pháp hấp phụ-giải hấp amoniac. Ở đây các chất mang được ký hiệu như sau:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là A, SiO<sub>2</sub> là Si, than hoạt tính -AC; HZSM5 modul 200 và 2000 tương ứng là Z-200 và Z-2000.

Hoạt độ của các mẫu xúc tác trong phản ứng ODH hoá *n*-butan được khảo sát trong sơ đồ dòng vi lượng với nguyên liệu là khí nitơ tinh

khuyết chứa 5% (thể tích) *n*-butan và hàm lượng CO<sub>2</sub> trong khoảng 5 - 12,5% (thể tích), tốc độ thể tích 17.860 h<sup>-1</sup> cho xúc tác trên HZSM5 và 8.830 h<sup>-1</sup> cho các xúc tác còn lại được giữ cố định trong tất cả các thí nghiệm. Hỗn hợp phản ứng được phân tích trên máy sắc ký khí-khối phổ GC 6890N với đầu dò FID và MSD 5973 Inert Agilent, cột mao quản HP PLOT Q.

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### I. Tính chất lý-hóa của các chất xúc tác

##### a) Phổ XRD

Theo các tác giả [15, 16], trong phổ XRD của tinh thể NiO, các kiểu cấu trúc {220}, {200} và {111} được đặc trưng bởi các đỉnh có 2 $\theta$  tương ứng là 63°, 43° và 37°. Các phổ XRD chúng tôi ghi nhận được đối với các mẫu xúc tác cho thấy, kiểu cấu trúc của NiO trong các chất xúc tác phụ thuộc vào bản chất chất mang (bảng 1).

Bảng 1: Các vạch phổ XRD đặc trưng của các mẫu xúc tác được khảo sát

Mẫu xúc tác	2 $\theta$ = 63° {220}	2 $\theta$ = 43° {200}	2 $\theta$ = 37° {111}
6%NiO/Si	có	có	có
8%NiO/Si	có	có	có
10%NiO/Si	có	có	có
2%NiO/AC	không	có	không
4%NiO/AC	không	có	không
6%NiO/AC	có	có	có
6%NiO/Al	không	không	có
8%NiO/Al	có	có	không
10%NiO/Al	có	có	không
2,5%NiO/Z-200	có	có	có
5%NiO/Z-200	có	có	có
7,5%NiO/Z-200	có	có	có
2,5%NiO/Z-2000	có	có	có
5%NiO/Z-2000	có	có	có
7,5%NiO/Z-2000	có	có	có

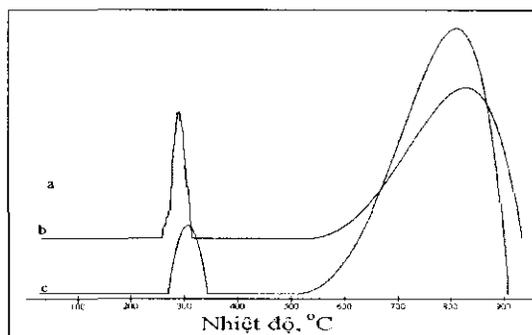
##### b) Giảm độ TPR

Giảm độ TPR của các xúc tác NiO/SiO<sub>2</sub> (hình 2) có một đỉnh khử đơn với nhiệt độ khử cực đại T<sub>max</sub> = 440 - 450°C, còn của các xúc tác NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hình 1) có hai đỉnh, đỉnh nhỏ có T<sub>max</sub> = 300°C và đỉnh tù trải dài từ 500 đến

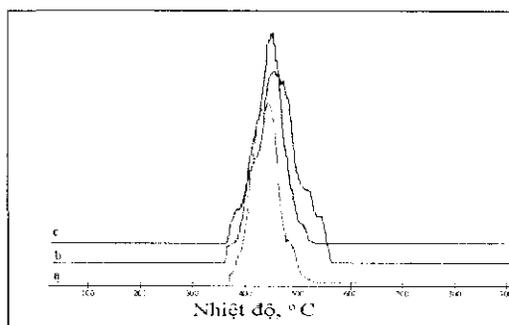
900°C. Trên xúc tác NiO/Z-200 có 2 pic khử trong khoảng nhiệt độ từ 240°C - 300°C và 350°C - 470°C (T<sub>max</sub> = 394°C), còn Ni/Z-2000 chỉ có một pic với T<sub>max</sub> = 382 - 418°C. Theo các tác giả [10], NiO tự do bị khử trong khoảng nhiệt độ từ 285 - 305°C. Như vậy, chỉ trong hai

hệ xúc tác NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và Ni/Z-200 có NiO tồn tại ở trạng thái tự do, còn trong cả 4 hệ xúc tác đều có dạng NiO tương tác với chất mang với nhiệt độ khử cao hơn. So sánh nhiệt độ khử cực đại của đỉnh khử thứ hai cho thấy sự tương tác của niken với các chất mang xếp theo thứ tự sau: HZSM5(200) < HZSM5(2000) < SiO<sub>2</sub> <  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kết quả nghiên cứu chuẩn độ xung (bảng 2) cho thấy, trong hệ NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tính chất bề mặt của

hai xúc tác với hàm lượng NiO là 7 và 8% tương tự nhau và khác với mẫu 6Ni/Al. Sự khác biệt này có thể liên quan đến cấu trúc tinh thể của các xúc tác. Trong xúc tác 6Ni/Al niken oxit chỉ tồn tại ở dạng cấu trúc {111}, còn trong hai xúc tác còn lại - dạng {220} và {200}. Như vậy, có thể thấy rằng, NiO cấu trúc {200} có khả năng phân tán tốt hơn trên chất mang.



Hình 1: Giảm độ TPR của các xúc tác NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với hàm lượng NiO khác nhau: a) 6%; b) 7%, c) 8%



Hình 2: Giảm độ TPR của các xúc tác NiO/SiO<sub>2</sub> với hàm lượng NiO khác nhau: a) 6%, b) 8%, c) 10%

Bảng 2: Diện tích bề mặt riêng của xúc tác ( $S_{BET}$ ), diện tích bề mặt niken trên 1g xúc tác ( $S_{Ni}$ ), diện tích bề mặt riêng của 1g niken ( $S'_{Ni}$ ), đường kính trung bình của các cluster niken ( $d_{Ni}$ ) và độ phân tán của niken trên bề mặt xúc tác ( $\gamma_{Ni}$ )

Thành phần xúc tác	Ký hiệu	$S_{BET}$ , m <sup>2</sup> /g	$S_{Ni}$ , m <sup>2</sup> /g	$S'_{Ni}$ , m <sup>2</sup> /g	$d_{Ni}$ , Å	$\gamma_{Ni}$ , %
6%NiO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6Ni/Al	-	9,0	149,2	68	23,4
7%NiO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7Ni/Al	222	18,9	314,5	32	47,2
8%NiO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8Ni/Al	-	19,6	279,3	36	41,9
6%NiO/SiO <sub>2</sub>	6Ni/Si	-	12,2	203,5	50	30,5
8%NiO/SiO <sub>2</sub>	8Ni/Si	144	11,2	139,3	73	20,9
10%NiO/SiO <sub>2</sub>	10Ni/Si	-	4,8	47,7	212	7,2
2%NiO/than h.t	2Ni/AC	-	8,5	427,2	24	64,2
4%NiO/than h.t	4Ni/AC	701	12,0	300,2	34	45,0
6%NiO/than h.t	6Ni/AC	-	12,8	212,7	48	31,9

(Diện tích bề mặt riêng của các chất mang  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> và than hoạt tính tương ứng bằng 272, 168 và 761 m<sup>2</sup>/g).

### c) Tính axit của các xúc tác

Kết quả nghiên cứu tính axit của các xúc tác

bằng phương pháp nhiệt giải hấp amoniac được thể hiện trong bảng 3. Theo các tác giả [18],

trong cấu trúc của  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  có các tâm axit Bronsted cũng như Lewis, còn trong  $\text{SiO}_2$  có nhóm silanol là những tâm axit Bronsted. Than hoạt tính được chế tạo từ gạo dứa và xử lý bằng hơi nước có điểm đẳng điện  $\text{pH}_{\text{zpc}} = 7,2$ , không chứa các nhóm axit mạnh như cacboxyl, nhưng có chứa oxi có tính axit yếu và rất yếu tương đương với nhóm lacton, phenol và cacbonyl. Do đó, từ bảng 3 ta thấy, hệ Ni/AC có số tâm axit thấp hơn nhiều so với xúc tác Ni/Al và đặc biệt là hệ Ni/Si. Đồng thời, sự biến thiên của số tâm axit trên các xúc tác khi tăng hàm lượng NiO trong xúc tác cũng khác nhau: số tâm axit của các hệ mang trên nhôm oxit và than hoạt tính giảm, còn trong xúc tác Ni/Si - tăng. Trong hệ NiO/SiO<sub>2</sub>, có thể do SiO<sub>2</sub> là chất mang trợ nên niken tồn tại ở dạng Ni<sup>2+</sup> tự do, do đó, các tâm

axit được tạo ra tăng theo hàm lượng NiO.

Độ axit tổng của HZSM5(200) cao hơn so với HZSM5(2000), trong đó các tâm axit trung bình và mạnh của HZSM5-200 cao gấp 2 lần so với HZSM5-2000. Khi mang NiO lên độ axit của xúc tác tăng, trong đó xúc tác NiO/HZSM5-200 có độ axit cao hơn xúc tác NiO/HZSM5-2000 và các xúc tác mang trên HZSM5 có độ axit cao hơn nhiều so với các hệ xúc tác còn lại. Theo [19] thì tổng số tâm axit tỷ lệ với lượng nhôm có trong khung cấu trúc của zeolit. Theo nhiều nghiên cứu, zeolit có hai loại nhóm OH có thể cho tính axit. Thứ nhất là nhóm OH nối giữa một nguyên tử Si và một nguyên tử Al, nằm trong mao quản của zeolit. Thứ hai là nhóm OH nằm ở mặt ngoài của zeolit, dính lên chỉ một nguyên tử Si nên được gọi là nhóm silanol ở đầu nút.

Bảng 3: Độ axit của các chất xúc tác ( $\times 10^{-3}$   $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$  xúc tác)

Xúc tác	Nhiệt độ giải hấp, °C			Tổng cộng
	200 - 300	300 - 400	400 - 500	
6Ni/Al	2,3	3	6,5	11,8
7Ni/Al	2,4	2,7	4,4	9,5
8Ni/Al	3,7	1,3	1,3	6,3
6Ni/Si	1,3	2,6	1,3	5,2
8Ni/Si	15,5	54,5	5,9	75,9
10Ni/Si	54,3	74,6	32,1	120,2
2Ni/AC	0,8	0,8	2,4	4,0
4Ni/AC	0,6	0,9	0,7	2,2
6Ni/AC	1,2	0,9	1,2	3,3
HZSM5-200	25	13,6	9,7	48,3
2,5Ni/Z-200	390,2	147,9	78,3	616,4
5Ni/Z-200	258,7	142,8	80,4	481,9
7,5Ni/Z-200	27,8	16	49,1	92,9
HZSM5-2000	22,1	5,8	2,6	30,5
2,5Ni/Z-2000	211,3	71,4	42,2	324,9
5Ni/Z-2000	103,7	97,8	75,5	276
7,5Ni/Z-2000	55,1	41,2	104,1	200,4

## 2. Hoạt độ của các xúc tác

### a) Ảnh hưởng của hàm lượng NiO trong xúc tác

Hoạt độ của xúc tác được khảo sát trong điều kiện tối ưu cho từng xúc tác. Bảng 4 cho thấy, hàm lượng NiO ảnh hưởng rõ rệt đến hoạt

tính của các chất xúc tác, đặc biệt là trên các mẫu mang trên nhôm oxit và silicagen. Hàm lượng tối ưu của xúc tác NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO/SiO<sub>2</sub> tương ứng là 7 và 8%, với hiệu suất tương ứng là 17,3; 18,6% và độ lựa chọn theo buten là 91,9%. Còn hoạt độ của xúc tác NiO/AC với hàm lượng NiO thay đổi từ 2 đến 6% xấp xỉ nhau, có độ chuyển hóa ~16%, S<sub>C4</sub> ~92% và H = 15%. NiO mang trên zeolit(200) có hoạt độ và hiệu suất buten cao nhất (X = 37,5% và H = 26,6%). Theo phổ XRD, trong xúc tác chứa 4Ni/Al và 6Ni/Al, NiO có cấu trúc {111}, trong khi trong

các xúc tác 7Ni/Al và 8Ni/Al có tồn tại cấu trúc NiO{200} có tính chất bề mặt tốt hơn. Xúc tác 7Ni/Al có độ chuyển hóa *n*-butan cao hơn xúc tác 8Ni/Al là do nó có số tâm axit nhiều hơn. Độ chọn lọc theo tổng buten của ba xúc tác mang trên nhôm oxit, silicagen và than hoạt tính khá cao (90% hoặc cao hơn), còn của xúc tác mang trên HZSM5 thấp hơn. Hoạt độ của các mẫu được coi là tối ưu trên các chất mang được sắp xếp theo thứ tự (trong điều kiện phản ứng tối ưu cho từng loại xúc tác): 5Ni/Z(200) > 5Ni/Z(2000) > 8Ni/Si > 7Ni/Al > 4Ni/AC.

**Bảng 4:** Độ chuyển hóa *n*-butan (X,%), độ lựa chọn buten (S<sub>C4</sub>,%), độ lựa chọn các hydrocarbon nhẹ (S<sub>C1-C3</sub>,%) và hiệu suất buten (H,%) trên xúc tác NiO ở điều kiện: 1) 500°C; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>:CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 5:10:85; V = 8.830 h<sup>-1</sup>; 2) 625°C; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>:CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 5:10:85; V = 17.860 h<sup>-1</sup>

Chất mang	Hàm lượng NiO,%	X,%	S, %			H, %
			Buten-1	Buten-2	Crackinh	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	4	13,5	28,6	66,6	4,8	12,8
	6	18,3	24,4	58,6	17,0	15,2
	7	<b>19,0</b>	<b>36,6</b>	<b>54,6</b>	<b>8,8</b>	<b>17,3</b>
	8	14,0	28,1	66,2	5,7	13,2
	10	11,4	23,9	67,9	8,2	10,5
Silicagen <sup>1)</sup>	2	9,9	38,7	58,4	2,8	9,6
	4	10,9	42,9	53,3	3,8	10,5
	6	17,7	50,4	42,9	6,7	16,5
	8	<b>20,8</b>	<b>54,9</b>	<b>34,5</b>	<b>10,6</b>	<b>18,6</b>
	10	16,8	53,4	42,0	4,7	16,1
Than hoạt tính <sup>1)</sup>	2	16,1	35,5	58,6	5,9	15,1
	4	<b>16,8</b>	<b>44,7</b>	<b>47,8</b>	<b>7,5</b>	<b>15,6</b>
	6	15,8	34,2	61,0	4,8	15,0
	8	14,1	39,0	52,9	8,1	12,9
HZSM5 (200) <sup>2)</sup>	2,5	34,1	68,6		31,4	23,4
	5	<b>37,5</b>	<b>70,7</b>		<b>29,3</b>	<b>26,6</b>
	7,5	25,2	75		25	19
HZSM5 (2000) <sup>2)</sup>	2,5	20,1	81		19	16,2
	5	<b>22,5</b>	<b>84,9</b>		<b>15,1</b>	<b>19,1</b>
	7,5	11,9	91,5		8,5	10,9

Như đã thấy ở trên, diện tích bề mặt riêng và độ phân tán niken của hai xúc tác 7Ni/Al và 4Ni/AC cao hơn nhiều so với 8Ni/Si, trong khi đó tính oxi hóa-khử của hai xúc tác mang trên than hoạt tính và silicagen tương tự nhau và

khác với xúc tác Ni/Al. Tuy nhiên, tính axit của xúc tác Ni/Si và đặc biệt Ni/HZSM5 mạnh hơn. Điều này chứng tỏ, trong các xúc tác trên cơ sở NiO độ axit của xúc tác cũng là yếu tố xác định hoạt độ của xúc tác. So sánh xúc tác mang trên

hai zeolit khác nhau cho thấy, số dĩ hoạt độ của xúc tác 5Ni/Z(200) cao hơn 5Ni/Z(2000) là do trong xúc tác thứ nhất bên cạnh niken dạng liên kết với chất mang còn có NiO tự do, có khả năng khử tốt hơn. Tuy nhiên xúc tác 5Ni/Z(200) lại có độ chọn lọc thấp hơn nhiều so với 5Ni/Z(2000) là do nó có độ axit cao hơn. Ngoài ra, kết quả phân tích còn cho thấy, trên xúc tác Ni/Al tỉ lệ độ chọn lọc buten-2: buten-1 bằng khoảng 1,6; trên xúc tác Ni/AC - khoảng 1,1; còn trên xúc tác Ni/Silicagen đại lượng này chỉ có giá trị xấp xỉ 0,6. Như vậy, trên xúc tác có tâm axit Lewis (Ni/Al) sự tạo thành buten-2 chiếm ưu thế. Nói cách khác, trong các hệ xúc tác NiO/chất mang, độ axit của xúc tác quyết định hoạt độ của nó, còn bản chất tâm axit quyết định tỷ lệ giữa các buten.

*b) Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng*

Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hoạt

tính của xúc tác (bảng 5) cho những kết quả rất lý thú: trên cả ba xúc tác mang trên chất mang không là zeolit đều có hai nhiệt độ tại đó độ chuyển hoá butan đạt giá trị cực đại. Các tác giả [16] quan sát thấy trên phổ XPS của NiO và NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có hai đỉnh hấp thụ ứng với năng lượng cao và năng lượng thấp. Trên cơ sở kết quả tính toán D.Adler [15] cũng dự đoán rằng, NiO sẽ trở thành bán dẫn khi hấp thụ năng lượng thích hợp và có hai vùng hấp thụ của NiO: vùng năng lượng thấp ứng với trạng thái bán dẫn loại n (nhận electron) và vùng năng lượng cao ứng với bán dẫn loại p (nhường electron). Ở nhiệt độ cực đại thấp (500°C) hiệu suất và độ chọn lọc tạo buten cao hơn so với nhiệt độ cực đại cao (550°), là do ở nhiệt độ cao các phản ứng phụ như crackinh diễn ra mạnh hơn. Bên cạnh đó, ở nhiệt độ cực đại cao tỷ lệ buten-1:buten-2 cũng thấp hơn, nghĩa là nhiệt độ cao thuận lợi cho sự hình thành buten-2.

*Bảng 5: Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng (T, °C) đến độ chuyển hóa n-butan (X, %), độ chọn lọc (S, %) và hiệu suất tạo buten (H, %) trên các xúc tác có thành phần tối ưu (1g xúc tác, 10 l/h và 1) C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>:CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 5:10:85; 2)C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>:CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 5:25:70)*

Xúc tác	T, °C	X, %	S, %			H, %
			Buten-1	Buten-2	Crackinh	
7%NiO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	475	10,9	35,4	62,8	1,8	10,7
	<b>500</b>	<b>19,0</b>	<b>36,6</b>	<b>54,6</b>	<b>8,8</b>	<b>17,3</b>
	525	17,0	36,9	57,2	5,9	15,9
	<b>550</b>	<b>17,5</b>	<b>35,7</b>	<b>55,0</b>	<b>9,3</b>	<b>15,8</b>
8%NiO/ SiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	475	6,5	25,3	74,0	0,7	6,5
	<b>500</b>	<b>20,8</b>	<b>54,9</b>	<b>34,5</b>	<b>10,6</b>	<b>18,6</b>
	525	15,1	45,0	50,8	4,2	14,5
	<b>550</b>	<b>19,2</b>	<b>48,3</b>	<b>40,5</b>	<b>11,2</b>	<b>17,1</b>
4%NiO/AC <sup>1)</sup>	475	11,8	40,0	55,2	4,8	11,2
	<b>500</b>	<b>16,8</b>	<b>44,7</b>	<b>47,8</b>	<b>7,5</b>	<b>15,6</b>
	525	10,1	24,1	72,9	3,0	9,8
	<b>550</b>	<b>17,5</b>	<b>32,9</b>	<b>53,7</b>	<b>13,4</b>	<b>15,1</b>
	575	10,7	33,4	57,3	9,3	9,7
	600	7,4	9,8	69,4	20,8	5,8
5%NiO/Z-200 <sup>2)</sup>	550	12,2	92,5		7,5	11,3
	575	16,2	88,6		11,4	14,4
	600	23,0	81,4		18,6	18,7
	<b>625</b>	<b>37,5</b>	<b>70,7</b>		<b>29,3</b>	<b>26,6</b>
	<b>640</b>	<b>45,2</b>	<b>62,2</b>		<b>37,8</b>	<b>28,1</b>

Xúc tác	T, °C	X, %	S, %			H, %
			Buten-1	Buten-2	Crackinh	
5%NiO/Z- 2000 <sup>2)</sup>	550	7,9	97,6		1,4	7,8
	575	8,9	95,7		4,3	8,5
	600	14,7	88,4		11,6	13
	625	22,5	84,9		15,1	19,1
	<b>640</b>	<b>29,3</b>	<b>72,1</b>		<b>27,9</b>	<b>21,2</b>

Các xúc tác mang trên HZSM5 lại khác, khi tăng nhiệt độ độ chuyển hóa tăng rõ rệt, độ lựa chọn buten giảm nhẹ dần tới hiệu suất buten tăng mạnh. Đặc biệt ở 640°C, thì độ chọn lọc giảm mạnh (còn khoảng 70%), độ chuyển hóa cũng tăng mạnh (lên khoảng 36%) và hiệu suất

tạo buten cũng tăng nhưng không nhiều. Rõ ràng, vùng nhiệt độ phản ứng của xúc tác mang trên HZSM5 cao hơn xúc tác mang trên  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> và than hoạt tính.

c) Ảnh hưởng của hàm lượng CO<sub>2</sub> trong hỗn hợp phản ứng

Bảng 6: Ảnh hưởng của của hàm lượng CO<sub>2</sub> trong hỗn hợp phản ứng đến độ chuyển hóa *n*-butan (X, %), độ chọn lọc (S, %) và hiệu suất tạo buten (H, %) trên các xúc tác tối ưu, ở điều kiện phản ứng: hàm lượng *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 5% và 1) 500°C, V = 8.930 h<sup>-1</sup>; 2) 625°C, V = 17.860 h<sup>-1</sup>

Xúc tác	Hàm lượng CO <sub>2</sub> , %	X, %	S, %			H, %
			Buten-1	Buten-2	Crackinh	
7%NiO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	8,9	31,1	67,7	1,2	8,8
	7,5	10,0	35,4	63,3	1,3	9,8
	<b>10,0</b>	<b>19,0</b>	<b>36,6</b>	<b>54,6</b>	<b>8,8</b>	<b>17,3</b>
	15,0	11,1	36,0	62,1	1,9	10,9
8%NiO/SiO <sub>2</sub>	5,0	8,0	36,4	62,2	1,4	7,9
	7,5	8,5	35,8	62,3	1,9	8,3
	<b>10,0</b>	<b>20,8</b>	<b>54,9</b>	<b>34,5</b>	<b>10,6</b>	<b>18,6</b>
	12,5	11,8	41,8	55,4	2,8	11,5
4%NiO/AC	15,0	7,8	33,2	65,0	1,8	7,6
	5,0	12,6	38,2	55,9	5,9	11,8
	7,5	13,5	40,4	53,4	6,2	12,6
	<b>10,0</b>	<b>16,8</b>	<b>44,7</b>	<b>47,8</b>	<b>8,5</b>	<b>15,6</b>
5%NiO/Z- 200 <sup>2)</sup>	12,5	9,7	33,3	61,1	5,4	9,1
	15,0	11,0	41,3	52,7	6,0	10,3
	15,0	27,5	76,0		24,0	20,9
	<b>25,0</b>	<b>37,5</b>	<b>70,7</b>		<b>29,3</b>	<b>26,6</b>
5%NiO/Z- 2000 <sup>2)</sup>	35,0	30,1	74,4		25,6	22,4
	45,0	29,3	75,1		24,9	22,0
	15,0	15,1	87		13,0	13,1
	<b>25,0</b>	<b>22,5</b>	<b>84,9</b>		<b>15,1</b>	<b>19,1</b>
5%NiO/Z- 2000 <sup>2)</sup>	35,0	18,5	83,8		16,2	15,5
	45,0	16,9	84,3		15,7	14,2

Số liệu bảng 6 cho thấy, sự phụ thuộc hiệu suất tạo buten vào hàm lượng CO<sub>2</sub> trong hỗn hợp khí có tính cực trị. Tỷ lệ tối ưu n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>:CO<sub>2</sub> đối với các xúc tác mang trên Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> và than hoạt tính bằng 1:2, còn trên các xúc tác mang trên HZSM5 bằng 1:5. Trong vùng hàm lượng thấp, tăng hàm lượng CO<sub>2</sub> độ chuyển hoá tăng do tốc độ oxi hoá hidro sinh ra gia tăng. Tuy nhiên, tiếp tục tăng hàm lượng CO<sub>2</sub>, độ chuyển hóa butan và hiệu suất tạo buten giảm. Số liệu bảng 5 cũng cho thấy, trên cùng một xúc tác khi thay đổi nồng độ CO<sub>2</sub>, nếu độ chuyển hóa tăng thì độ chọn lọc tạo buten giảm, còn tỷ lệ buten-1:buten-2 tăng. Độ chọn lọc và độ axit của các xúc tác biến thiên ngược chiều nhau; xúc tác có độ axit càng cao thì phản ứng phụ crackinh càng mạnh. Để có độ chọn lọc cao cần có sự cân đối giữa độ axit độ bazơ. Theo các tác giả [20], VMgO là hệ oxiit hỗn hợp có độ bền và độ chọn lọc theo tạo n-buten cao trong phản ứng ODH n-butan. Độ axit của V<sup>5+</sup> thích hợp cho hoạt hóa liên kết C-H, còn độ bazơ của oxi bề mặt (gồm cả MgO) thích hợp cho việc giải hấp nhanh olefin và diolefin, làm giảm quá trình oxi hóa sâu. Các tác giả cho rằng, tính oxi hóa-khử cùng với tính axit và trạng thái của chất xúc tác trong điều kiện phản ứng là những yếu tố quan trọng để tạo nên hoạt tính tốt trong phản ứng ODH butan.

Tóm lại, các tính chất lý-hóa và đặc điểm oxi hóa-khử của chất xúc tác đóng vai trò quyết định hoạt tính của chất xúc tác trong khi các tính chất này phụ thuộc vào kim loại hoạt động và bản chất của chất mang. Để tối ưu hóa các đại lượng độ chuyển hóa và độ chọn lọc cần tạo được sự cân đối giữa việc hoạt hóa hidrocarbon và khả năng loại sản phẩm ra khỏi bề mặt chất xúc tác.

**Lời cảm ơn:** Tập thể tác giả chân thành cảm ơn nhóm nghiên cứu của TS. Vũ Anh Tuấn (Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam) đã cung cấp các mẫu zeolit HZSM-5 trong nghiên cứu này.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. F. Cavani. Catalysis Today, **24**, 307 - 313

- (1995).
2. L. Late. Applied Catalysis A: General, **262**, 53 - 61 (2004).
  3. B. Gzybowska. J. Catal., **178**, 687 - 700 (1998).
  4. Oh-Shim Joo and Kwang-Deog Jung. Bull. Korean Chem.Soc., **23**, No.8, 1149 (2002).
  5. R. Grabowski. J. Catal. **144**, 335 - 342 (1996).
  6. J. Stoczynski. Phys.Chem.Chem.Phys, **1**, 333 (1999).
  7. I. Takahama. Catalysis Today, **45**, 55 - 59 (1998).
  8. Hiroshi Shimada. Applied Catalysis A: General **168**, 243 - 250 (1998).
  9. Kiyoharu Nakagawa. J. Catal., **203**, 87 - 93 (1999).
  10. Shaobin Wang. J. Catal., **184**, 455 - 468 (1999).
  11. G. Garcia. J. Catal., **209**, 197 - 201 (2002).
  12. Naoki Mimura. Catalysis Communication, **3**, 257 - 262 (2002).
  13. Jan Ogonowski. J. Catal., **112**, 455 - 468 (2000).
  14. Bruce C. Gate, James R. Katzer, G. C. A. Schuit. Chemistry of catalytic processes, McGraw-Hill Inc. (1979).
  15. D.Adler. Band structure of magnetic semiconductors, IBM Journal of research and development, 261 - 268 (1970).
  16. E. Heracleous, A. A. Lemonidou. Ethylene production via oxidative dehydrogenation in the presence of Nickel-based catalysts, Workshop of CPERI, 63 - 66 (2004).
  17. S. N. Rashkeev et al. Physical Review, **B 67**, 115414 (2003).
  18. Gonzalo Gutie'rrez et al. Physical Review, **B 65**, 012101 (2001).
  19. Nor Aishah Saidina Amin and Didi Dwi Anggoro. Journal of Natural Gas Chemistry, **12**, 123 - 134 (2003).
  20. Chanh Pak. J. Catal., **207**, 49 - 59 (2002).