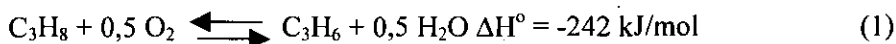


NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG OXY-ĐEHİĐRO HOÁ N-BUTAN VỚI CO₂ TRÊN XÚC TÁC Cr₂O₃/γ-Al₂O₃ VÀ Cr₂O₃/SiO₂

NGUYỄN HỮU HUY PHÚC, LƯU CẨM LỘC, NGUYỄN KIM DUNG, HỒ THỊ CẨM HOÀI

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

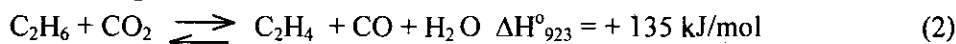
Quá trình dehidro hoá và oxy-dehidro hoá (ODH) alkan thành anken tương ứng ngày càng trở nên quan trọng do nhu cầu sử dụng alken nhẹ ngày càng tăng. Tuy nhiên việc áp dụng quá trình dehidro hoá alkan có một số hạn chế như bị hạn chế về mặt nhiệt động học; là phản ứng thu nhiệt nên cần cung cấp lượng năng lượng lớn ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phản ứng, kéo theo nhiều vấn đề phức tạp như cấp nhiệt, tạo cốc, mất hoạt tính xúc tác, do đó cần thường xuyên hoàn nguyên xúc tác. Chính vì vậy phản ứng oxy - dehidro hoá gợi mở ra nhiều triển vọng mới do giải quyết được các hạn chế trên. Việc ứng dụng quá trình ODH với O₂ là chất oxy hoá được xem là có thể thay thế được quá trình dehidro hoá do trong quá trình này, thí dụ



kết hợp hai phản ứng dehidro hoá thu nhiệt và oxy hoá toả nhiệt.

Chất oxy hoá thường được sử dụng cho phản ứng này là O₂, CO₂, NO₂ và I₂. Đã có nhiều xúc tác được nghiên cứu cho quá trình ODH với chất oxy hóa là oxy. Tuy nhiên lại có một số vấn đề phát sinh như giải nhiệt phản ứng, olefin tạo thành dễ oxy hóa tiếp thành sản phẩm phụ và CO_x làm giảm độ lựa chọn tạo olefin, do đó hiệu suất tạo olefin chỉ hạn chế ở mức 15 - 30% [1 - 9]. Vì vậy, trong thời gian gần đây, sử dụng CO₂ như một chất oxy hoá nhẹ được quan tâm nhiều hơn trong reforming metan [10] và ODH etan, propan, iso butan [11 - 18].

Các xúc tác dùng cho phản ứng oxy-dehidro hoá các parafin nhẹ có thể chia làm 3 nhóm chính: xúc tác kim loại quý, xúc tác trên cơ sở kim loại không khử và xúc tác trên cơ sở kim loại chuyển tiếp. Trong đó xúc tác nhóm thứ 3 đang được quan tâm nghiên cứu nhiều nhất vì phản ứng diễn ra ở nhiệt độ thấp, cho hiệu suất cao với độ lựa chọn olefin lớn. Các nghiên cứu phản ứng oxy-dehidro hoá parafin nhẹ với tác nhân oxy hoá CO₂ chủ yếu tập trung vào hệ xúc tác oxit crom, gali và sắt trên các chất mang khác nhau. Nakagawa và các cộng sự [14] nghiên cứu phản ứng ODH etan với xúc tác gali oxit:



và thu được kết quả khả quan: hiệu suất etilen đạt 18,6% với độ chọn lọc là 94,5% ở nhiệt độ 650°C. Shimada và các cộng sự [13] ghi nhận độ chuyển hoá của isobutan đạt 48% với độ chọn lọc 80% ở nhiệt độ 600°C trên xúc tác sắt mang trên than hoạt tính có bổ sung Li₂O. Xúc tác oxit crom trên các chất mang khác nhau đã được nghiên cứu trong phản ứng ODH etan [15 - 17], propan [12], isobutan [9] do oxit crom được xem là chất tốt nhất để hoạt hoá liên kết C-H trong phân tử parafin [19] cũng như khả năng hoạt hoá phân tử CO₂ [20]. Tuy nhiên, các công trình nghiên cứu phản ứng ODH của n-butan hầu như chưa được công bố, do đó mục đích của bài báo này là nghiên cứu phản ứng ODH n-butan trên xúc tác oxit crom mang trên γ-Al₂O₃ và silicagel.

II. THỰC NGHIỆM

Xúc tác được điều chế bằng phương pháp tẩm ướt từ dung dịch của muối Cr(NO₃)₃.9H₂O lên các hạt γ-Al₂O₃ và silicagel kích thước từ 0,32 - 0,64 mm. Xúc tác sau khi tẩm được để khô

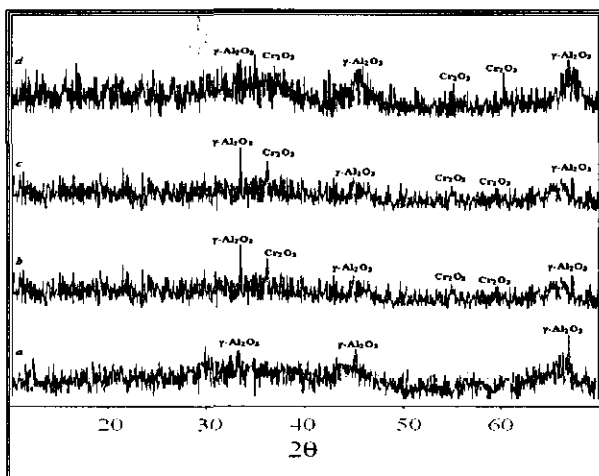
ngoài không khí, sấy ở nhiệt độ 60°C, 120°C, mỗi nhiệt độ trong 3 giờ và nung trong dòng không khí ở nhiệt độ 600°C trong 4 giờ.

Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) của các mẫu được đo theo phương pháp BET sử dụng chất bị hấp phụ là N_2 . Tính oxy hoá khử của xúc tác được khảo sát bằng phương pháp khử chương trình nhiệt độ (TPR) trong dòng khí 5% H_2/N_2 với tốc độ 10°C/phút. Sự phân bố của các cluster kim loại trên chất mang được khảo sát bằng phương pháp chuẩn độ xung với chất hấp phụ là H_2 . Tất cả các thí nghiệm này được thực hiện trên máy CHEMBET 3000 với phần mềm Quanta Chrome. Phổ XRD của xúc tác được thực hiện trên máy XD-5 A của Shimadzu với phần mềm ASTM. Tính axit của chất mang và xúc tác được khảo sát bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp amoniac.

Hoạt độ của xúc tác trong phản ứng ODH hoá n-butan được khảo sát trong sơ đồ dòng vi lượng với nguyên liệu là khí chứa 5% thể tích (% t.t) n-butan trong nitơ tinh khiết và hàm lượng CO_2 thay đổi từ 5 đến 12,5% t.t, tốc độ thể tích $V = 13332 h^{-1}$ được cố định trong tất cả các phản ứng. Hỗn hợp phản ứng được phân tích trên máy sắc kí khí - khối phổ GC 6890N với đầu dò FID và MSD 5973 inert Agilent, cột mao quản HP PLOT Q.

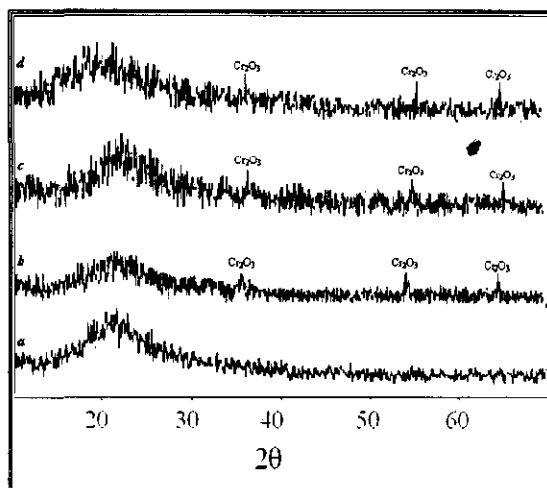
III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Tính chất hoá lý của xúc tác



Hình 1. Phổ XRD của các xúc tác Cr_2O_3 trên chất mang $\gamma-Al_2O_3$

- a) $\gamma-Al_2O_3$, b) 8% $Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$,
c) 10% $Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$, d) 12% $Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$

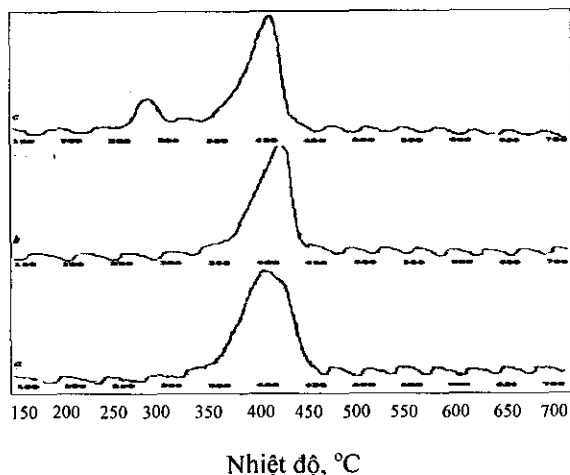


Hình 2. Phổ XRD của các xúc tác Cr_2O_3 trên chất mang SiO_2

- SiO_2 , b) 6% Cr_2O_3/SiO_2 , c) 8% Cr_2O_3/SiO_2 ,
d) 10% Cr_2O_3/SiO_2

Trong phổ XRD (hình 1, 2) của các xúc tác Cr_2O_3 mang trên $\gamma-Al_2O_3$ và silicagel cho thấy các mũi đặc trưng của tinh thể Cr_2O_3 tại vị trí góc 2θ : 63°, 55° và 36°. Cường độ các mũi đặc trưng của Cr_2O_3 trên silicagel mạnh hơn trên oxit nhôm. Điều này có thể giả thích là do trên nhôm oxit crom oxit liên kết chặt chẽ với chất mang và tồn tại ở trạng thái phân tán mịn [9, 15, 16], còn silicagel là vật liệu trơ nên tương tác $Cr-SiO_2$ yếu hơn nên crom oxit kết tinh ở trạng thái lớn hơn.

Phổ TPR (hình 3) của xúc tác 8% Cr₂O₃/γ-Al₂O₃ và 10% Cr₂O₃/γ-Al₂O₃ chỉ có một mũi khử lớn tương ứng có nhiệt độ khử cực đại T_{max} = 400°C và 416°C. Riêng xúc tác 12% Cr₂O₃/γ-Al₂O₃ ngoài mũi lớn xuất hiện tại T_{max} = 405°C còn có một mũi nhỏ tại khoảng nhiệt độ 250°C - 300°C. Theo Maymon Cherium [21] mũi có T_{max} = 280°C đặc trưng cho sự khử của ion Cr⁺⁶ thành Cr⁺³. Tuy nhiên các ion này lại không xuất hiện trong phổ XRD do Cr⁺⁶ tồn tại ở dạng vô định hình hoặc phân tán cao. Mũi có cường độ cao nhất với T_{max} = 400°C đặc trưng cho sự khử của pha hỗn hợp Cr-Al [21].



Hình 3. 7 Phổ TPR của xúc tác Cr₂O₃ trên chất mang γ-Al₂O₃: a) 8%Cr₂O₃/γ-Al₂O₃, b) 10%Cr₂O₃/γ-Al₂O₃, c) 12%Cr₂O₃/γ-Al₂O₃

Trong khi đó, không quan sát thấy một mũi khử hay vai khử rõ rệt nào trong phổ TPR của các xúc tác mang trên silicagel. Điều này có thể giải thích là do trên SiO₂ có thể toàn bộ crom ở trạng thái Cr³⁺ có nhiệt độ khử rất cao (> 900°C). S. Wang và cộng sự [15] khi nghiên cứu phổ TPR của oxít crom trên chất mang oxít nhôm và silicagel cũng thu được kết quả tương tự.

Bảng 1. Diện tích bề mặt crom trên 1 gam xúc tác (S_{Cr}), diện tích bề mặt riêng của 1 gam crom (S'_{Cr}), đường kính trung bình của các cluster kim loại trên bề mặt xúc tác (d_{Cr}) và độ phân tán của crom trên bề mặt xúc tác (γ_{Cr})

Thành phần xúc tác	Kí hiệu	S _{Cr} (m ² /g)	S' _{Cr} (m ² /g)	d _{Cr} (Å)	γ _{Cr} (%)
8%Cr ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	8Cr/Al	22,9	286,2	44	40,3
10%Cr ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	10Cr/Al	12,8	128,1	98	18,0
12%Cr ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	12Cr/Al	10,8	89,5	140	12,6
6%Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	6Cr/Si	19,7	245,8	41	36,9
8%Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	8Cr/Si	13,7	171,4	73	24,1
10%Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	10Cr/Si	12,2	122,3	102	17,2

Kết quả nghiên cứu chuẩn độ xung các xúc tác (bảng 1) cho thấy, với cùng hàm lượng Cr₂O₃ xúc tác mang trên nhôm oxít có diện tích bề mặt crom và độ phân tán cao hơn, còn kích thước tinh thể thì ngược lại, nhỏ hơn so với xúc tác mang trên SiO₂. Điều này có thể liên quan đến diện tích bề mặt riêng của SiO₂ thấp hơn (168 so với 272 m²/g) và tương tác của crom với silicagel yếu hơn so với γ-Al₂O₃. Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu XRD và TPR. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng crom oxít 1,5 lần, từ 8 lên 12%, trên chất mang nhôm oxít diện tích bề mặt của Cr₂O₃ giảm 3,2 lần, kích thước cluster tăng lên 3 lần và độ phân tán giảm đi 3 lần. Trong khi đó, tăng hàm lượng Cr₂O₃ trên silicagel lên 1,6 lần, từ 6 lên 10% thì diện tích bề mặt của Cr₂O₃ chỉ giảm 2 lần và kích thước cluster tăng 3 lần và độ phân tán chỉ giảm 2 lần. Khi tăng hàm lượng kim loại trong xúc tác các oxít kim loại có khuynh hướng kết tụ lại, hình thành

các cluster có kích thước lớn hơn, làm giảm diện tích bề mặt riêng của oxit kim loại đồng thời cũng giảm độ phân tán crom trên chất mang.

Bảng 2. Kết quả xác định tính axit của xúc tác theo phương pháp hấp phụ – giải hấp amonia ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ xúc tác)

Xúc tác	Tâm axit tính theo hấp phụ thuận nghịch amoniac ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ xúc tác) $\times 10^{-3}$			
	Axit yếu (200 - 300°C)	Axit trung bình (300 - 400°C)	Axit mạnh (400 - 500°C)	Axit tổng
Al	34,7	12,3	35,3	82,3
8Cr/Al	5,2	17,2	5,6	28
10Cr/Al	4,2	2,6	2,0	8,8
12Cr/Al	1,5	4,2	1,3	7
Si	22,8	18,7	11,5	53
6Cr/Si	1,8	1,4	2,0	5,3
8Cr/Si	30,4	2,3	21,5	54,2
10Cr/Si	71,2	47,7	29,5	148,4

Kết quả bảng 2 cho thấy, so với nhôm oxit silicagel có tính axit yếu hơn và sự phân bố của các loại tâm axit cũng khác nhau. Trong $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ số tâm axit yếu và mạnh cao gấp 3 lần số tâm axit trung bình, còn trong SiO_2 tỉ lệ giữa ba loại tâm axit xấp xỉ nhau. Đặc điểm tính axit của các chất mang có liên quan đến cấu trúc của chúng, trong SiO_2 có nhóm silanol là những tâm axit Bronsted, còn trong $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có 3 kiểu tâm axit khác nhau: tâm Bronsted là các nhóm $-\text{OH}$ và tâm axit Lewis là các lỗ trống tồn tại ở vị trí bát diện và tứ diện của cấu trúc của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [22].

Đặc điểm chung của hệ $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ là độ axit của xúc tác thấp hơn của chất mang và khi tăng hàm lượng crom oxit lên đến 10% số tâm axit các loại và tổng lượng tâm axit đều giảm mạnh. Theo Gonzalo Gutierrez và cộng sự [22], trong quá trình tải và nung, các ion hoặc nhóm ion crom sẽ dịch chuyển và liên kết với các tâm axit của nhôm oxit và hình thành các kiểu cấu trúc khác nhau của crom oxit, làm thay đổi tính axit của xúc tác so với nhôm oxit ban đầu. Tiếp tục tăng hàm lượng crom từ 10% lên 12%, số tâm axit giảm nhưng với tốc độ thấp hơn, trong đó số tâm axit trung bình tăng nhẹ. Đồng thời, trong phổ TPR của xúc tác 12% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ xuất hiện thêm một mũi nhỏ tại vị trí 250°C - 300°C. Điều này có thể là do crom oxit đã bão hòa trên các tâm axit ban đầu của chất mang nên tách ra tồn tại ở dạng Cr^{6+} tự do nên làm xuất hiện thêm một mũi khử trong phổ TPR, đồng thời số tâm axit trung bình tăng. Lí giải này phù hợp với kết quả của B. Gzybowska [9], theo đó hàm lượng 10% Cr_2O_3 là vừa đủ che phủ 1 lớp nguyên tử crom trên bề mặt xúc tác.

Bức tranh hoàn toàn khác đối với hệ $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, với hàm lượng thấp (6%) xúc tác Cr/Si có độ axit thấp hơn chất mang, còn với hàm lượng cao (8% và 10%), ngược lại độ axit của xúc tác lại cao hơn. Theo [23] trong crom oxit các cation Cr^{3+} phối trí 5 là tâm axit. Trong hệ $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, do SiO_2 là chất mang trơ nên crom tồn tại ở dạng Cr^{3+} tự do, tạo ra các tâm axit. Từ lí giải trên cho thấy bản chất các tâm hấp phụ NH_3 trên xúc tác $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

không giống nhau: trên xúc tác $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ là tâm axit của chất mang, còn trên $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ - tâm axit của cation Cr^{3+} .

2. Hoạt độ của các xúc tác trong phản ứng oxy-dehydro hóa n-butan

Bảng 3. Sự ảnh hưởng hàm lượng Cr_2O_3 đến độ chuyển hóa n-butan (X,%), độ lựa chọn (S,%) và hiệu suất tạo buten (H,%) của các xúc tác $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
($T = 500^\circ\text{C}$; $\text{C}_4\text{H}_{10} : \text{CO}_2 : \text{N}_2 = 5 : 10 : 85$; $V = 8,830 \text{ h}^{-1}$, hàm lượng n- $\text{C}_4\text{H}_{10} = 5\%$)

Chất mang	Hàm lượng Cr_2O_3 ,%	X,%	S, %				H, %
			Buten	CH_4	C_2	C_3	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	5	8,7	91,1	0,5	2,6	5,8	7,9
	8	11,6	93,6	0,3	1,7	4,4	10,9
	10	12,3	93	0,7	2,1	4,4	11,4
	12	10,4	92,5	1,0	2,1	4,5	9,6
	15	9,3	90,8	0,8	2,9	5,5	8,4
SiO_2	2	9,1	93,0	0	1,9	5,1	8,5
	6	11,3	91,9	0	2,4	5,6	10,4
	8	11,9	92,7	0	2,7	4,1	11,0
	10	9,5	92,1	0	2,1	5,7	8,7

Bảng 4. Sự ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến độ chuyển hóa n-butan (x, %), độ lựa chọn (S, %) và hiệu suất tạo buten (H, %) của các xúc tác $10\%\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $8\%\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
($\text{C}_4\text{H}_{10} : \text{CO}_2 : \text{N}_2 = 5 : 10 : 85$, $V = 8,830 \text{ h}^{-1}$, hàm lượng n- $\text{C}_4\text{H}_{10} = 5\%$)

Xúc tác	Nhiệt độ phản ứng, $^\circ\text{C}$	X,%	S, %				H, %
			Buten	CH_4	C_2	C_3	
$10\%\text{Cr}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	500	12,3	93,0	0,7	2,1	4,4	11,4
	525	13,2	93,5	0,8	2,0	4,1	12,3
	550	16,6	92,7	1,0	2,3	4,6	15,4
	575	14,6	85,8	3,0	6,7	7,5	12,5
$8\%\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$	475	10,4	94,8	0	0,8	4,4	9,8
	500	11,9	92,7	0	2,7	4,1	11,0
	525	11,3	93,1	0,2	1,4	5,4	10,5
	550	10,5	81,7	1,1	7,3	9,9	8,6

Kết quả bảng 3 cho thấy, độ chọn lọc tạo buten của cả hai loại xúc tác rất cao và hầu như không thay đổi, trong khi hàm lượng crôm ảnh hưởng rõ rệt đến độ chuyển hoá của butan. S.Wang [15] thu được kết quả tương tự khi nghiên cứu ODH etan trên xúc tác $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{silicagel}$.

Hoạt độ và hiệu suất tạo buten cao nhất khi xúc tác có thành phần là 10% Cr₂O₃/γ-Al₂O₃ và 8% Cr₂O₃/SiO₂. Kết hợp kết quả nghiên cứu độ axit, TPR, chuẩn độ xung cho thấy các xúc tác với thành phần tối ưu có độ axit là điểm chuyển tiếp giữa các vùng (cao sang thấp đối với Cr/Al và thấp lên cao đối với Cr/Si) và kích thước tinh thể crom và độ phân tán crom tương đối cao. Rõ ràng, hoạt tính của các xúc tác phụ thuộc vào cấu trúc bề mặt, đặc điểm tương tác hóa học của các thành phần xúc tác và sự chưa bão hòa phối trí của tâm bề mặt hoạt động, nghĩa là đặc điểm oxy hóa – khử sẽ đóng vai trò quyết định tính chất xúc tác. Tính axit – bazơ của chất mang có vai trò quan trọng trong việc neo giữ và phân tán crom trên chất mang [17], tuy nhiên khi axit quá mạnh giải hấp olefin khó khăn hơn và các phản ứng phụ sẽ tăng.

Sự phụ thuộc hoạt độ xúc tác vào nhiệt độ phản ứng (bảng 4) trên hai hệ xúc tác tối ưu đều có tính cực trị. Tăng nhiệt độ độ chuyển hóa tăng, đạt cực đại, rồi sau đó giảm. Nhiệt độ tối ưu của xúc tác Cr₂O₃/γ-Al₂O₃ là 550°C, còn của Cr₂O₃/SiO₂ là 500°C. Điều này có thể do phản ứng oxy-dehydro hóa là tổng hợp của hai phản ứng dehidro hóa và oxy hóa, có hiệu ứng nhiệt khác nhau. Bên cạnh đó theo kết quả nghiên cứu TPR tâm hoạt độ trong xúc tác thứ nhất là cặp Cr⁶⁺/Cr³⁺ theo mô hình của Wang [15], còn của xúc tác thứ hai là cặp Cr³⁺/Cr²⁺ theo như Lugo và Lunsford [16], do đó nhiệt độ tối ưu của phản ứng trên hai xúc tác là khác nhau.

Sự phụ thuộc của hoạt độ xúc tác vào hàm lượng CO₂ trong hỗn hợp phản ứng được trình bày trong bảng 5. Khi tăng hàm lượng CO₂ từ 5% t.t lên 10% t.t độ chuyển hoá n-butan tăng rõ rệt và độ lựa chọn tạo buten cũng tăng, do tốc độ oxy hoá H₂ sinh ra tăng làm chuyển dịch cân bằng sang chiều tạo ra sản phẩm. Tiếp tục tăng nồng độ CO₂ độ chuyển hóa và độ lựa chọn theo buten đều giảm. Tại điểm với nồng độ CO₂ bằng 10% t.t. (n-C₄H₁₀ : CO₂ = 1 : 2) cả độ chuyển hóa n-butan và độ chọn lọc theo buten đều đạt cực đại. Điều này cho thấy để tối ưu hóa độ chuyển hóa và độ lựa chọn cần có sự kết hợp cân đối giữa phản ứng dehidro hóa và oxy hóa, hay giữa việc hoạt hóa hidrocarbon và khả năng loại chất oxy hóa ra khỏi bề mặt xúc tác. Do đó khi nồng độ CO₂ trong hỗn hợp phản ứng quá cao CO₂ trên bề mặt xúc tác dư, diễn ra sự cạnh tranh hấp phụ giữa CO₂ và butan làm giảm độ chuyển hoá butan. Mặt khác, theo các tác giả [17] CO₂ có vai trò chuyển Cr³⁺ thành trạng thái hoạt động Cr⁶⁺ khi các phân tử nước tạo thành hấp phụ trên chất mang quanh ion crom bị đẩy.

Bảng 5. Ảnh hưởng của hàm lượng CO₂ đến độ chuyển hóa n-butan (x, %), độ lựa chọn (S, %) và hiệu suất tạo buten (H, %) trên xúc tác 10% Cr₂O₃/γ-Al₂O₃ ở nhiệt độ 550°C và 8% Cr₂O₃/SiO₂ ở nhiệt độ 500°C (V = 8,830 h⁻¹, hàm lượng n-C₄H₁₀ = 5%)

Chất mang	Hàm lượng CO ₂ , %	X, %	S, %				H, %
			Buten	CH ₄	C ₂	C ₃	
γ-Al ₂ O ₃	5	12,1	89	1,8	4,5	5,7	10,8
	7,5	14,6	86,5	2,1	6,4	6,8	12,6
	10	16,6	92,7	1,0	2,3	4,6	15,4
	12,5	13,8	86	3,4	6,0	6,7	11,9
SiO ₂	5,0	9,4	90,3	0,2	2,5	7,0	8,5
	10,0	11,9	92,7	0	2,7	4,1	11,0
	12,5	9,3	90,2	0,2	3,1	6,6	8,3

IV. KẾT LUẬN

Từ kết quả nghiên cứu cho phép đưa ra một số kết luận sau:

Thành phần tối ưu của các xúc tác Cr_2O_3 mang trên nhôm oxit và silicagel là 10% và 8%. Nhiệt độ tối ưu của phản ứng các xúc tác tương ứng là 550 và 500°C và tỉ lệ tối ưu giữa $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$: $\text{CO}_2 = 1 : 2$. Trong điều kiện phản ứng tối ưu hiệu suất tạo buten của các xúc tác 10% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và 10% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ tương ứng là 15,4 và 11%.

Oxit crôm tồn tại ở trạng thái khác nhau trong hai hệ xúc tác phụ thuộc vào bản chất của chất mang. Trên xúc tác $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tâm hoạt động của xúc tác là cặp $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ có nhiệt độ khử thấp hơn, còn trên xúc tác 8% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ tâm hoạt động là cặp $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}$. Để có hiệu suất tạo buten cao xúc tác phải có độ axit vừa phải.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Alexandra Beretta - J. Catal. **200** (2001) 45-58.
2. S. Bodke - J. Catal. **178** (1998) 315-327.
3. F. Cavani - Catalysis today **24** (1995) 307-313.
4. B. Watson - J. Catal. **208**(2002) 124-138.
5. E. Heraleous - Applied Catalysis A: General **286** (2004) 123-135.
6. Y. Brik - J. Catal. **202** (2001) 118-128.
7. J. Santamaria - J. Catal. **181** (1999) 280-284.
8. L. Late - Applied Catalysis A: General **262** (2004) 53-61.
9. B. Gzybowska - J. Catal. **178** (1998) 687-700.
10. Oh-Shim Joo and Kwang-Deog Jung - Bull. Korean Chem. Soc. **23** (8) (2002) 1149.
11. L. M. Madeira - Applied catalysis A: General **235** (2002) 1-10.
12. I.Takahama - Catalysis today **45** (1998) 55-59.
13. Hiroshi Shimada - Applied catalysis A: General **168** (1998) 243-250.
14. Kiyoharu Nakagawa - J. Catal. **203** (1999) 87-93.
15. Shaobin Wang - J. Catal. **184** (1999) 455-468.
16. Lugo và Lunsford - J. Catal. **91** (1985) 155.
17. Naoki Mimura - Catalysis Communication **3** (2002) 257-262.
18. J. Ogonowski - J. Catal. **112** (2000) 455-468.
19. S.N. Rashkeev, K. Shlberg, M. V. Glazoff, J. Novak, S. J. Pennycook, and S.T.pantelides - Phys. Rev. **B 67** (2003) 115-414.
20. H.J. Freund et al - Surface Science **421** (1999) 176-190.
21. M. Cherium - J. Catal. **211** (2002) 482-495.
22. Gonzalo Gutierrez et al - Physical review **B 65** (2001) 12- 101.
23. M.A. Bauteau - J. Am. Sci.Techn. **A 11** (1993) 2162.