

Hiệu ứng cộng hưởng xúc tác của các ion molybdenium (Mo) và chromium (Cr) trên nền xúc tác HZSM-5 trong phản ứng isomer hóa *n*-hexane theo nguyên tắc không sử dụng hydrogen

- Huỳnh Văn Cai
- Trần Đình Nhung
- Huỳnh Quyền

Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG –HCM

(Bài nhận ngày 16 tháng 09 năm 2016 , nhận đăng ngày 21 tháng 11 năm 2016)

TÓM TẮT

Tính cộng hưởng ion trong nghiên cứu xúc tác đã được thực hiện với Cr (crôm) và Mo (molybden) trên pha chất nền H-ZSM5. Hệ xúc tác tổng hợp MoCr/HZSM-5 được thử nghiệm cho phản ứng isome hoá nguyên liệu *n*-hexane trong điều kiện môi trường phản ứng không có khí hydrogen. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng, việc tẩm lần lượt Mo, Cr trên nền HZSM-5 với hàm lượng phù hợp của Mo và Cr tương ứng là 10 % và 3 % (w) không làm thay đổi đặc trưng cấu trúc cơ bản của chất mang HZSM-5. Hoạt tính xúc tác các ion kim loại Mo và Cr được thể hiện rõ qua kết quả thử nghiệm phản ứng isome hoá nguyên liệu *n*-hexane. Độ chọn lựa cho phản ứng tạo thành các isoparaffin

của xúc tác MoCr/HZSM-5 là 46,5 % cao hơn so với trường hợp chỉ có Mo (Mo/HZSM-5) là 43,56 %. Hiệu ứng cộng hưởng hoạt tính xúc tác được thể hiện rõ qua vai trò của Cr trong phản ứng dehydrogen hoá và hydrogen hoá và điều này làm tăng cường độ ổn định hiệu ứng isomer hoá của Mo trong hệ xúc tác MoCr/HZSM-5. Kết quả nghiên cứu này là cơ sở khoa học cho các nghiên cứu đang được tiếp tục thực hiện với mục tiêu hướng đến tổng hợp loại xúc tác cho công nghệ sản xuất xăng có chất lượng cao (giàu isoparaffin) theo nguyên lý công nghệ isome hoá không sử dụng hydrogen cho nguyên liệu naphtha tại Việt Nam.

Từ khóa: chế biến condensate, công nghệ isome hóa không sử dụng hydrogen, Mo/HZSM-5, MoCr/HZSM-5

GIỚI THIỆU

Phần lớn các hệ xúc tác rắn ứng dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí, hoá dầu được tổng hợp dựa vào hiệu ứng cộng hưởng xúc tác của các ion kim loại, theo đó, chức năng của xúc tác cho các quá trình chuyển hoá các nhóm hydrocarbon trong nguyên liệu thành sản phẩm cuối cùng được hình thành từ sự cộng hưởng các chức năng của các ion kim loại tồn tại trong hệ xúc tác đó. Và

cũng chính nhờ hiệu ứng này, cho đến hiện nay, lĩnh vực nghiên cứu xúc tác ứng dụng cho phép hình thành rất nhiều công nghệ mới ứng dụng rất hiệu quả vào thực tiễn sản xuất, mang lại những sản phẩm chất lượng cũng như hiệu quả cao trong ngành kinh tế lọc hoá dầu của các quốc gia trên thế giới. Tại Việt Nam, công nghiệp chế biến dầu mỏ từ nguyên liệu nguồn condensate được triển khai

trong vài thập kỷ trở lại đây. Các nhà máy lọc dầu quy mô nhỏ như nhà máy lọc dầu Cát Lái, Nhà máy chế biến condensate Phú Mỹ... với sản phẩm chính là xăng A83. Tuy nhiên, hiện nay việc đưa vào áp dụng các tiêu chuẩn ngày càng khắc khe đối nhiên liệu xăng đã dẫn đến tình trạng của các nhà máy có nguy cơ dừng hoạt động do khả năng nâng cấp chất lượng sản phẩm dựa trên công nghệ hiện có là hoàn toàn bất khả thi. Chính vì vậy vấn đề tìm kiếm công nghệ đầu ra, phù hợp với quy mô để nâng cấp cho các nhà máy trên là rất cần thiết.

Đứng trên quan điểm kỹ thuật về công nghệ phù hợp cho các nhà máy chế biến condensate tại Việt Nam, thì hiện nay, chỉ có công nghệ MUP của Trung Quốc là phù hợp. Công nghệ này dựa vào nguyên lí phản ứng thom hoá và isomer hoá đồng thời các paraffin từ nguyên liệu condensate trong điều kiện không có hydrogen, sản phẩm tạo thành xăng có chất lượng có thể đáp ứng được tiêu chuẩn Euro III, IV.

Đặc trưng nổi bật của công nghệ MUP non - hydrogen của Trung Quốc là có thể triển khai áp dụng cho các nhà máy ở mọi quy mô, giá thành đầu tư và chi phí vận hành thấp rất nhiều so với công nghệ reforming và isome hoá [1,2]. Tuy nhiên, việc nhập công nghệ này vẫn có những rủi ro lớn một khi chỉ có Trung Quốc đang độc quyền sản xuất và cung cấp các loại xúc tác [1].

Nội dung khoa học của bài báo này trong mục tiêu chung là thực hiện hướng tìm kiếm xúc tác đáp ứng được nguyên lí của công nghệ MUP non-hydro, hướng nghiên cứu được nhóm triển khai

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu được sử dụng trong nghiên cứu

Bảng 1. Hoá chất sử dụng nghiên cứu thực nghiệm

TT	Hoá chất	Xuất xứ	CAS No
1	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	12054-85-2
2	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99 %)	Sigma-Aldrich	7789-02-8
3	<i>n</i> -Hexane (99 % V)	Thái Lan	110-54-3
4	HZSM-5	Trung Quốc	Si/Al=27

nghiên cứu từ 2010. Phương pháp nghiên cứu được thực hiện tìm kiếm xúc tác thông qua từng bước khảo sát hiệu ứng cộng hưởng ion của các kim loại trên nền H-ZSM5, và trong nghiên cứu này, hai kim loại Mo và Cr được chọn lựa để khảo sát và nguyên liệu được thử nghiệm là cấu tử *n*-hexane.

Các nghiên cứu trước đây [4-9] cho thấy vai trò của H-ZSM-5 trong phản ứng cracking đồng thời, xúc tác này có khả năng vòng hoá các olefin sinh ra từ quá trình cracking dựa vào các tâm acid Lewis và Bronsted của vật liệu này. Tuy nhiên việc sử dụng đơn thuần vật liệu H-ZSM5 còn nhiều hạn chế khi đưa vào sử dụng trong thực tiễn. Nghiên cứu gần đây nhất của Guojun Shi và đồng nghiệp [6] hoặc José Luis García-Gutiérrez và đồng nghiệp [8] cho thấy, hệ xúc tác với sự có mặt của Mo có độ chọn lọc tương đối cao cho phản ứng isomer hoá các paraffin mạch ngắn như *n*-hexane hoặc nay là cả methane. Sự có mặt đồng thời của Mo và Cr trên nền HZSM-5 có hiệu ứng xúc tác cho phản ứng dehydrogen-vòng hoá methane, độ chọn lựa cho sản phẩm hydrogen có thể đạt đến 90 % [9].

Trong khuôn khổ bài báo này, bước đầu nghiên cứu tổng hợp và thử nghiệm hoạt tính của xúc tác trên cơ sở đưa lần lượt các tâm kim loại Mo và Cr lên HZSM-5. Nghiên cứu thử nghiệm hoạt tính xúc tác được dựa vào phản ứng isome hoá cấu tử *n*-hexane một cấu tử tiêu biểu của *n*-parafin có trong phân đoạn naphtha, sản phẩm từ quá trình chưng cất condensate.

Phương pháp

Xúc tác tổng hợp được xác định các tính chất hóa lý như: cấu trúc, thành phần pha của xúc tác bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD); xác định diện tích bề mặt riêng bằng phương pháp BET; cấu trúc bề mặt và sự phân tán tâm kim loại trên chất mang HZSM-5 của các mẫu xúc tác bằng phương pháp phân tích vật lý TEM; mật độ tâm acid của xúc tác bằng phương pháp xác định giải hấp phụ theo chương trình đẳng nhiệt (TPD-NH₃).

Hiệu ứng xúc tác trong phản ứng isome hoá n-hexane được thử nghiệm và đánh giá trên hệ thống thử nghiệm xúc tác tăng cố định, lắp đặt tại Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Lọc Hoá dầu- Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM Hình 3. Sản phẩm khí và lỏng thu được sau phản ứng được phân tích thành phần trên hệ thống máy phân tích sắc ký khí GC-MS và HPLC.

Hiệu suất thu hồi sản phẩm lỏng của phản ứng, L (%), được xác định dựa trên tỷ lệ lưu lượng lỏng nhập liệu n-hexane và lưu lượng lỏng sau phản ứng, công thức 2.1:

$$L (\%) = \frac{V_{sp}}{V_o} * 100 \quad (2.1)$$

Trong đó: V_o; V_{sp} (mL/phút) lần lượt là lưu lượng lỏng nhập liệu n-hexane; lưu lượng sản phẩm lỏng.

Độ chuyển hóa của phản ứng (X %) được xác định theo công thức 2.2:

$$X (\%) = \left(1 - \frac{C_{sp} * L / 100}{C_o}\right) * 100 \quad (2.2)$$

Trong đó: C_{sp}; C_o (%) lần lượt là nồng độ phần trăm thể tích n-hexane trong sản phẩm; trong hỗn hợp nhập liệu.

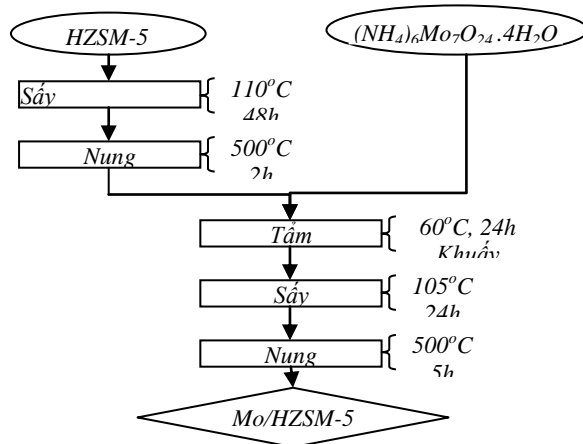
Độ chọn lọc sản phẩm (S %) được xác định theo công thức (2.3):

$$S (\%) = \frac{X_x}{X} * 100 \quad (2.3)$$

Trong đó: X_x; X lần lượt là độ chuyển hóa thành sản phẩm chính (%) và độ chuyển hóa chung (%)

Tổng hợp xúc tác Mo/H-ZSM-5

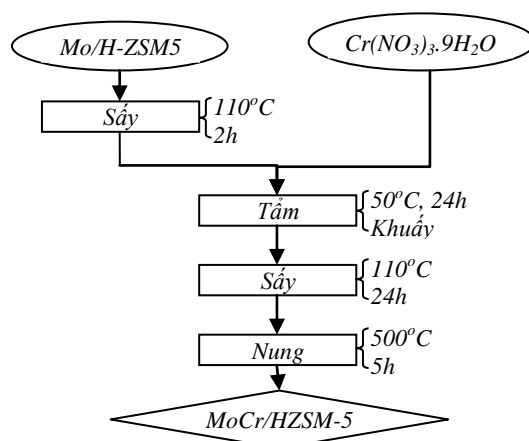
Quy trình điều chế xúc tác Mo/H-ZSM-5 được mô tả như trong hình 1. 03 loại xúc tác được tổng hợp với hàm lượng Mo khác nhau lần lượt là 5 %w, 10 %w và 15 %w so với khối lượng HZSM-5 và được ký hiệu lần lượt là 5 Mo, 10 Mo và 15 Mo.



Hình 1. Quy trình điều chế xúc tác Mo/HZSM-5

Tổng hợp xúc tác MoCr/HZSM-5

Quy trình tổng hợp xúc tác MoCr/HZSM-5 được mô tả ở Hình 2.



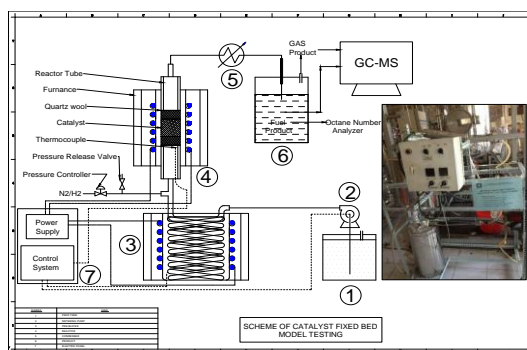
Hình 2. Quy trình điều chế xúc tác

Hệ xúc tác Mo/H-ZSM5 được chọn lựa để thực hiện biến tính bằng Cr là loại xúc tác có hàm lượng Mo tối ưu, cho hoạt tính tốt nhất về độ chuyển hoá cũng như độ chọn lựa cho phản ứng isomer hoá. Hàm lượng Cr trong các mẫu xúc tác thay đổi lần lượt là 1 %w, 3 %w và 5 %w so với khối lượng HZSM-5 và được ký hiệu 10 Mo1Cr, 10Mo3Cr và 10Mo5Cr

Thử nghiệm hiệu ứng xúc tác trong phản ứng isome hoá n-hexane

Hệ thống thử nghiệm hoạt tính xúc tác được xây dựng theo nguyên lí phản ứng xúc tác tầng cố định và được mô tả ở Hình 3.

Quy trình vận hành của hệ thống thử nghiệm xúc tác tầng cố định: Nguyên liệu *n*-hexane được bơm 2 đưa vào hệ thống gia nhiệt đến nhiệt độ 280 °C, sau đó nguyên liệu tiếp tục đi vào thiết bị phản ứng. Sản phẩm của phản ứng được ngưng tụ trong thiết bị ngưng tụ 5 và chứa trong bình 6



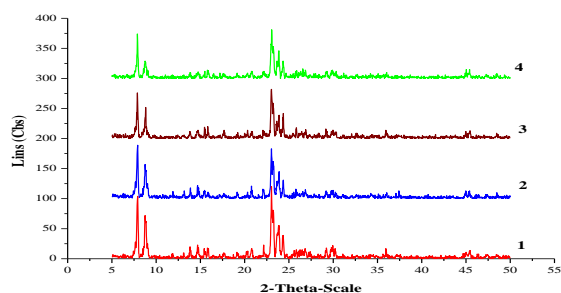
Hình 3. Hệ thống nghiên cứu thử nghiệm hoạt tính xúc tác

Sản phẩm khí được lấy mẫu bằng dụng cụ Gas-Sampling và được phân tích bằng hệ thống sắc ký khí GC-MS.

Điều kiện phản ứng thử nghiệm: Khối lượng xúc tác: 2 g; lưu lượng *n*-hexane: 0,3 mL/phút; nhiệt độ phản ứng 380 °C ở áp suất khí quyển. Điều kiện này tạm gọi là điều kiện chuẩn.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ảnh hưởng của hàm lượng Mo đối với xúc tác Mo/HZSM-5



Hình 4. Phổ XRD của các mẫu xúc tác: (1)HZSM-5; (2)5 Mo;(3)10 Mo; (4) 15 Mo

Kết quả phân tích phổ XRD của các mẫu xúc tác Mo/HZSM-5 (Hình 4) cho thấy quá trình tẩm Mo với hàm lượng khác nhau từ 5–15 % thì phổ XRD của HZSM-5 hầu như không thay đổi với các peak đặc trưng của zeolite HZSM-5 trong khoảng 2θ là 5–10^o và 20–25^o. Bên cạnh đó, các peak đặc trưng của pha MoO₃ không phát hiện ngay cả khi hàm lượng Mo tẩm là 15 %. Điều này có thể xảy ra, ion kim loại Mo có thể hình thành phần lớn theo dạng tạo liên kết với bề mặt H-ZSM-5 hoặc có thể một phần pha nhỏ của MoO₃ hình thành khi nồng độ tẩm lớn (lớn hơn 10 %) tuy nhiên bị phân tán vào lỗ xốp và bị che khuất bởi nền HZSM-5. Trên cơ sở các nghiên cứu của tác giả Bin và cộng sự [4, 7] khi nghiên cứu cấu trúc tồn tại của Mo trên xúc tác H-ZSM-5, phần lớn Mo có thể tồn tại dạng cấu trúc [Mo₅O₁₂]⁶⁺ và tạo liên kết trực tiếp với bề mặt của chất mang H-ZSM-5. Ngoài ra, kết quả phân tích XRD cũng cho thấy rằng mức độ kết tinh của xúc tác giảm nhẹ khi tăng hàm lượng Mo.

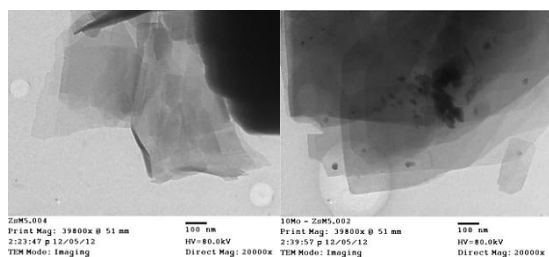
Bảng 2. Kết quả BET của các mẫu xúc tác Mo/HZSM-5

Mẫu xúc tác	Diện tích bề mặt riêng BET (m ² /g)
HZSM-5	312,929
5Mo	290,806
10Mo	292,242
15Mo	270,417

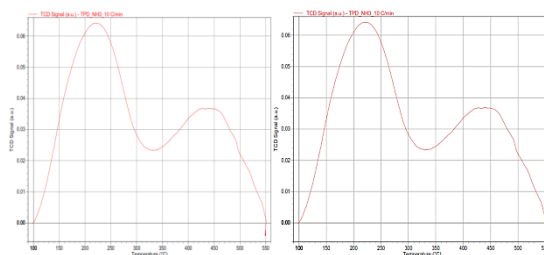
Các mẫu xúc tác Mo/H-ZSM-5 được tiếp tục phân tích bằng phương pháp BET, kết quả được trình bày Bảng 2. Dựa trên kết quả phân tích bề mặt riêng các mẫu cho thấy có sự thay đổi nhẹ trong trường hợp hàm lượng Mo tẩm 5 % và 10 %. Trong trường hợp 15 % Mo, bề mặt riêng của xúc tác có giảm đáng kể. Điều này được giải thích có

thể có hiện tượng hình thành các tâm kim loại có cấu trúc [Mo₅O₁₂]⁶⁺ hoặc các oxide MoO₃ trên xúc tác làm che lấp các ống mao quản dẫn tới diện tích bề mặt riêng của xúc tác.

So sánh 02 mẫu chụp TEM của 02 xúc tác H-ZSM-5 và mẫu 10Mo cho thấy, có khả năng tồn tại pha MoO₃ khi hàm lượng Mo tăng (Hình 5).



Hình 5. Mẫu chụp TEM của HZSM-5 (A) và 10Mo (B)



Hình 6. Giản đồ TPD-NH₃ của mẫu xúc tác 5Mo/HZSM-5(A) và 10Mo/HZSM-5(B)

Nghiên cứu phân tích được triển khai tiếp tục các mẫu xúc tác bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp phụ ammoniac TPD-NH₃ nhằm kiểm tra tính chất acid của các mẫu xúc tác. Đây là một đặc trưng quan trọng liên quan đến hoạt tính xúc tác cho phản ứng khảo sát. Kết quả phân tích cho thấy, giản đồ TPD xuất hiện hai peak ở khoảng nhiệt độ $\approx 210\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$ và $430\text{--}470\text{ }^{\circ}\text{C}$ tương ứng với tâm acid yếu (tâm Lewis) và acid mạnh (tâm Brønsted) [12] với cường độ khá cao. Điều này cho thấy rằng việc đưa Mo không làm thay đổi bản chất xúc tác của vật liệu nền H-ZSM-5.

Kết quả nghiên cứu thử nghiệm hoạt tính xúc tác

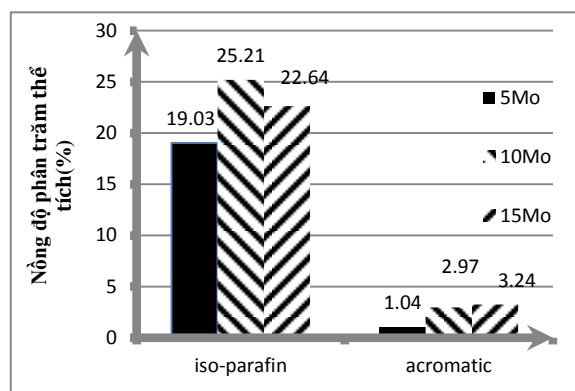
Nghiên cứu hoạt tính của các mẫu xúc tác Mo/HZSM-5 có hàm lượng Mo khác nhau đã được thực hiện trong cùng điều kiện chuẩn. Kết quả cho

thấy, độ chuyển hoá *n*-hexane của nguyên liệu *n*-hexane ít phụ thuộc vào hàm lượng của Mo (các mẫu thử nghiệm) trong xúc tác Mo/HZSM-5 và giao động từ khoảng 56–58 %, trong khi đó, hiệu suất thu hồi sản phẩm lỏng tăng nhẹ khi tăng hàm lượng Mo trên HZSM-5 và đạt hiệu quả cao nhất với mẫu xúc tác 15 % Mo. Điều này có thể được giải thích rằng việc tăng hàm lượng Mo có khả năng đưa đến làm giảm nhẹ đặc trưng acid của chất nền HZSM-5 và đưa đến giảm nhẹ phản ứng cracking. Ngoài ra, hiệu ứng việc tăng hàm lượng của kim loại Mo có thể tăng cường cho phản ứng isomer hoá các sản phẩm trung gian là các hydrocarbon dạng alken [4,9,10,12] để hình thành các phân tử hydrocarbon mạch dài và cuối cùng đưa đến hiệu suất hình thành sản phẩm lỏng tăng.

Bảng 3. Độ chuyển hoá và hiệu suất thu hồi sản phẩm hydrocarbon lỏng trên các hệ xúc tác Mo/HZSM-5 theo thời gian trong cùng điều kiện phản ứng

Xúc tác		Thời gian phản ứng (Phút)						TB
		20	40	60	80	100	120	
5Mo	L (%)	45.80	45.80	50.00	50.00	54.20	58.30	50.70
	X (%)	61.52	59.59	56.77	55.23	53.02	51.44	56.26
10Mo	L (%)	50.00	50.00	54.20	54.20	58.30	58.30	54.20
	X (%)	64.54	60.92	58.70	57.07	53.97	52.02	57.87
15Mo	L (%)	50.00	54.20	54.20	62.50	66.70	75.00	60.40
	X (%)	66.32	61.81	59.25	54.78	52.12	46.26	56.76

X: Độ chuyển hoá; L: Hiệu suất thu hồi lỏng; TB: Trung bình.

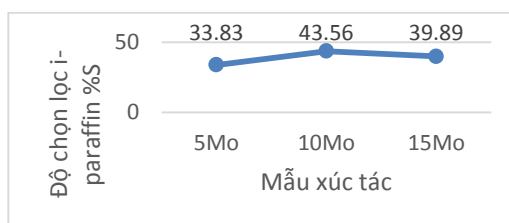


Hình 7. Sự thay đổi hàm lượng 02 họ hydrocarbon (Isoparaffin và Aromatic) của sản phẩm phản ứng trên các hệ xúc tác Mo/HZSM-5 có hàm lượng Mo khác nhau

Phân tích thành phần cấu tử trong sản phẩm lỏng của phản ứng trên các hệ xúc tác Mo/HZSM-5 có hàm lượng Mo khác nhau cho thấy, sản phẩm hydrocarbon dạng isoparaffin chiếm từ 19–25 % (v) sản phẩm lỏng của phản ứng và điều này cho thấy hệ xúc tác Mo/HZSM-5 mà cụ thể Mo có hiệu ứng tăng độ chọn lựa cho phản ứng isomer hoá. Kết quả nghiên cứu hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đây [9,12].

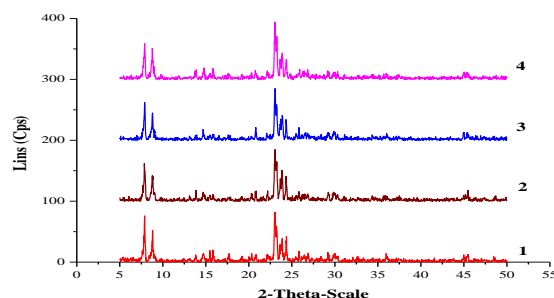
Kết quả so sánh độ chọn lựa phản ứng isomer hoá trên các mẫu xúc tác có hàm lượng Mo khác

n nhau cho thấy, mẫu 10 Mo cho độ chọn lọc sản phẩm isoparaffin (43,56 %) cao nhất so với hai mẫu 5 Mo và 15 Mo (Hình 8). Điều này có khả năng, trong điều kiện phản ứng, với hàm lượng 10 % Mo trong hệ xúc tác Mo/HZSM-5 là phù hợp cho sự cân bằng chuỗi các phản ứng dựa trên chức năng của các tâm acid, kim loại với các giai đoạn của cơ chế phản ứng cracking, dehydrogen hoá, và isomer hoá hình thành sản phẩm hydrocarbon dạng đồng phân trong sản phẩm cuối cùng.



Hình 8. Độ chọn lọc sản phẩm isoparaffin trong sản phẩm phản ứng trên hệ xúc tác Mo/HZSM-5 có hàm lượng Mo khác nhau

Ảnh hưởng của Cr đối với xúc tác CrMo/HZSM-5



Hình 9. Phổ XRD của các mẫu xúc tác: 1) 10Mo 2) 10Mo1Cr; 3) 10Mo3Cr; 4) 10Mo5Cr

Nghiên cứu hiệu ứng của Cr được thực hiện dựa trên xúc tác 10 Mo. Tương tự kết quả phân tích phổ XRD của các mẫu xúc tác Mo/HZSM-5, khi bổ sung thêm Cr không làm thay đổi đáng kể cấu trúc tinh thể của chất mang HZSM-5 khi kết quả XRD xuất hiện chủ yếu các peak đặc trưng của zeolite HZSM-5 trong khoảng 2θ là 5-10 và 20-25⁰. Điều này chứng tỏ Cr có thể tạo liên kết trực tiếp trên cấu trúc mạng tinh thể của chất mang hoặc hình thành các oxide Cr dưới dạng Cr₂O₃

phân tán vào lỗ xốp và bị che khuất bởi nền chất mang, kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây của nhóm tác giả Alejandra và cộng sự [11–12].

Kết quả phân tích đặc trưng diện tích bề mặt riêng cho thấy, Cr có ảnh hưởng không nhiều đến đặc tính bề mặt riêng của xúc tác, Bảng 4. Sự thay đổi này có thể do sự tổ chức lại cấu trúc bề mặt xúc tác Mo/HZSM-5 khi có mặt của Cr.

Bảng 4. Kết quả đo bề mặt riêng của các mẫu xúc tác MoCr/HZSM-5

Mẫu xúc tác	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)
10 Mo	292,242
10 Mo1Cr	296,124
10 Mo3Cr	295,624
10 Mo5Cr	291,594

Kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác trên các mẫu MoCr/HZSM-5 cho thấy, về cơ bản sự có mặt của Cr không làm thay đổi nhiều về hoạt tính xúc tác (độ chuyển hoá) ngoại trừ trường hợp mẫu có tải 5 % Cr (10 Mo5Cr), độ chuyển hóa được quan sát thấy giảm một cách rõ rệt. Điều này có thể giải thích rằng, khi hàm lượng Cr cao, khả năng hình thành các oxide của Cr và chính các tinh thể này đã

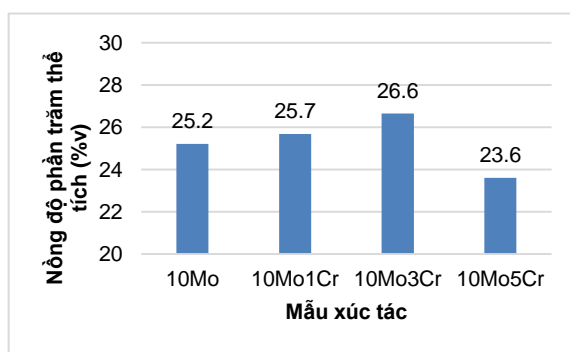
che lấp bề mặt của xúc tác và điều này kéo theo làm giảm hoạt tính của xúc tác. Tuy nhiên, hiệu suất thu hồi sản phẩm lỏng của phản ứng có xu hướng tăng dần, điều này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu [11,12], Cr có hiệu ứng xúc tác cho các phản ứng oligomer các olefin ngắn mạch giúp cải thiện hiệu suất thu hồi lỏng của phản ứng.

Bảng 5. Độ chuyển hóa theo thời gian phản ứng với các mẫu xúc tác MoCr/HZSM-5 có hàm lượng Cr khác nhau trong cùng điều kiện phản ứng chuẩn

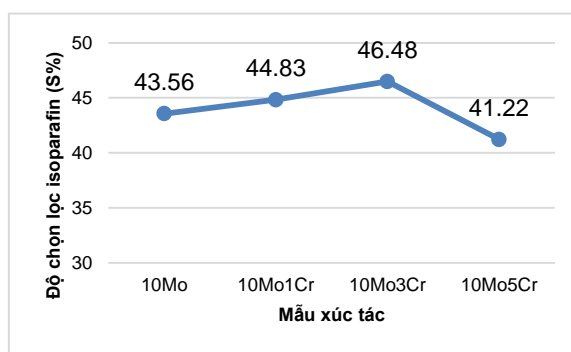
Xúc tác		Thời gian phản ứng (Phút)						TB
		20.00	40.00	60.00	80.00	100.00	120.00	
10Mo	L (%)	50.00	50.00	54.20	54.20	58.30	58.30	54.20
	X (%)	64.54	60.92	58.70	57.07	53.97	52.02	57.87
10Mo1Cr	L (%)	54.17	54.17	54.17	58.33	58.33	58.33	56.30
	X (%)	61.62	59.97	58.18	56.92	54.32	52.61	57.27
10Mo3Cr	L (%)	54.17	54.17	58.33	58.33	58.33	58.33	56.90
	X (%)	62.43	60.47	58.79	56.58	53.44	52.19	57.32
10Mo5Cr	L (%)	54.17	54.17	58.33	58.33	58.33	62.50	57.60
	X (%)	57.71	53.60	50.06	48.35	47.13	44.72	50.26

Kết quả phân tích GC-MS của sản phẩm phản ứng trên hệ xúc tác MoCr/HZSM-5 cho thấy, các hợp chất hydrocarbon hình thành có mạch carbon ngắn hơn so với sản phẩm từ phản ứng trên xúc tác Mo/HZSM-5. Điều này chứng tỏ việc tẩm bổ sung Cr hình thành các tâm kim loại liên kết với mạng

tinh thể chất mang đã giảm đáng kể các phản ứng ngưng tụ mạch dài, do đó hạn chế hiện tượng tạo cốc trên bề mặt xúc tác, xúc tác có xu hướng ổn định hơn. Kết quả nghiên cứu này phù hợp với kết quả và nhận xét của Bert M. Weckhuysen và đồng nghiệp (2010) [10].



Hình 9. Hàm lượng iso-paraffin trong sản phẩm với các mẫu xúc tác MoCr/HZSM-5 có hàm lượng Cr khác nhau



Hình 10. Độ chọn lọc iso-paraffin trong sản phẩm với các mẫu xúc tác MoCr/HZSM-5 có hàm lượng Cr khác nhau

Liên quan đến độ chọn lọc của xúc tác cho sản phẩm iso-paraffin, kết quả so sánh hệ xúc tác MoCr/HZSM-5 với hàm lượng Cr khác nhau cho thấy (Hình 10) khi hàm lượng Cr tăng (1–3 % w), độ chọn lọc cho sự hình thành sản phẩm hydrocarbon cấu trúc iso tăng. Tuy nhiên, khi hàm lượng Cr tăng đến 5 % (w), độ chọn lọc của hydrocarbon cấu trúc iso giảm, điều này có thể giải thích, việc tăng quá nhiều hàm lượng Cr có thể sinh ra hai vấn đề, thứ nhất Cr sẽ làm giảm hiệu ứng xúc tác của tâm hoạt tính Mo trên chất mang bằng việc tăng cường phản ứng tạo thành isoparaffin và đặc biệt phản ứng tạo thành các hydrocarbon mạch dài hơn, thứ 2 có khả năng tạo thành các oxit Cr₂O₃ trên xúc tác và theo các nghiên cứu trước đây[10], oxide Cr₂O₃ có khả năng tăng cường phản ứng hydrogen hóa và dehydrogen nên điều này cũng tác động đến hiệu ứng cho phản ứng tạo thành các iso paraffin của xúc tác.

Như vậy, phù hợp với các nghiên cứu trước đây, việc thêm kim loại Cr vào xúc tác Mo/HZSM-5 có tác dụng tăng cường sự ổn định hoạt tính xúc tác dưới tác động hạn chế hiện tượng cốc hoá do hiệu ứng tăng cường phản ứng dehydrogen hoá các hydro hoá. Việc kết hợp Mo và Cr dựa trên hiệu ứng cộng hưởng ion kim loại được thể hiện qua kết quả nghiên cứu cho phản ứng isome hoá nguyên liệu *n*-hexane. Xúc tác tổng hợp được xác định có với hàm lượng tối ưu Mo:Cr:HZSM-5 theo tỷ lệ tương ứng 10:3:87 cho phép hình thành bước đầu hệ xúc tác có khả năng chuyển hoá các *n*-hexane tạo thành các hydrocarbon dạng isoparaffin mạch dài hơn.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu bước đầu cho việc định hướng nghiên cứu hệ xúc tác ứng dụng cho công nghệ sản xuất nhiên liệu xăng từ nguyên liệu condensate dựa vào công nghệ không sử dụng hydrogen, một giải pháp tối ưu và duy nhất cho sự tiếp tục tồn tại và phát triển của các nhà máy chế biến condensate tại Việt Nam một khi tiêu chuẩn nhiên liệu xăng theo định hướng Euro 3, 4 trong thời gian đến.

Kết quả khoa học của nghiên cứu cho thấy rõ hiệu ứng cộng hưởng của hai kim loại Mo và Cr trên nền xúc tác HZSM-5 cho phản ứng thom hoá *n*-hexane trong điều kiện không có hydrogen, theo đó, Mo sẽ tăng cường được độ chọn lọc cho phản ứng isomer hoá và Cr tăng cường độ ổn định của xúc tác trong điều kiện phản ứng thông qua hiệu ứng xúc tác cho các phản ứng dehydrogen hoá, tăng cường độ bền xúc tác trong trường hợp phản ứng thực hiện không sử dụng hydrogen. Kết quả nghiên cứu tỷ lệ tối ưu trong hệ xúc tác Mo:Cr:HZSM5 tương ứng là 10:3:87 cho hệ xúc tác MoCr/HZSM-5. Kết quả thử nghiệm trong điều kiện chuẩn của nghiên cứu thu được độ chuyển hoá của *n*-hexane là 57,3 %; hiệu suất thu hồi sản phẩm xăng: 56,98 % với tỷ lệ cấu tử hydrocarbon dạng isoparaffin: 26,6 %.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được thực hiện trong khuôn khổ chương trình Khoa học và Công nghệ của ĐHQG-HCM hằng năm, đề tài loại B.

Synergetic catalytic effect of molybdenum (Mo) and chromium (Cr) ions on HZSM-5 support for isomerization of *n*-hexane by reaction without hydrogen

- **Huynh Van Cai**
- **Tran Dinh Nhung**
- **Huynh Quyen**

University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT

Synergetic catalytic effect of molybdenum (Mo) and chromium (Cr) ions on HZSM-5 support have been carried out. The catalyst of MoCr/HZSM-5 have been tested for isomerization of n-hexane based on non-hydrogen reaction. The results showed that the catalytic synthesis by impregnating Mo and Cr on HZSM-5 support with the suitable amount (Mo:10 %; Cr:3 %) did not change the basis structure of HZSM-5. The catalytic effect of Mo, Cr have been showed by catalytic testing results, for that the isoparaffin

selectivity of MoCr/HZSM-5 is 46.5 % higher than in the case of Mo/HZSM-5 (43.56 %). The synergistic catalytic activity was clearly expressed by the dehydrogenation and hydrogenation role of Cr enhancing the stability of isomerization effect of Mo on MoCr/HZSM-5 catalyst for n-hexane's isomerization reaction. Research results could be considered as the scientific basis results for catalytic research applied to gasoline high quality production from the condensate feed by non-hydrogen technology in Vietnam.

Keywords: condensate processing, non-hydrogen technology, Mo/HZSM-5, MoCr/HZSM-5

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Dự án: Đầu tư công nghệ nâng chỉ số octane của phân đoạn naphtha – Nhà máy Lọc dầu Cát Lái (2012).
- [2]. Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC <http://www.ripp-sinopec.com>
- [3]. L.C. Lộc, Nghiên cứu xúc tác cho các phản ứng cracking, reforming và hydrogen hóa, Đề tài KC-06-18 (1994).
- [4]. Bin Li et. al, Structure and acidity of Mo/ZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization, *Microporous and Mesoporous Materials*, 88, 244–253 (2006).
- [5]. G. Shi et al., Hydroisomerization of model FCC naphtha over sulfided Co(Ni)–Mo(W)/MCM-41 catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials*, 120, 3, 339–345 (2009).
- [6]. J. Z. Hu et al, Studies of the Active Sites for Methane Dehydroaromatization using ultrahigh-field solid-state ⁹⁵Mo NMR spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 113, 7, 2936 – 2942 (2009).
- [7]. J.L. García-Gutiérrez et al., Study of selectivity of MoO₃-catalyzed C6–C7 hydrocarbons hydroisomerization: Mechanistic insights into the formation of carbonaceous deposits on the catalyst surface, *Fuel* 94, 532–543 (2012).
- [8]. J.T. Wolan, Stefanakos, Thermocatalytic H₂ production via oxygen-free methane aromatization, Florida Universities Hydrogen Review (2005).

- [9]. J. Zhao and al, dehydro- oligomerization of methane to benzene and naphthalene without adding oxygen: promotional effect of in over Mo/HZSM-5 catalyst. *Fuel Chemistry Division Preprints*, 47, 1, 91 (2002).
- [10]. B.M. Weckhuysen, Isomerization of Light naphtha (c5, c6) by catalysts containing molybdenum and tungsten prepared by sol-gel method, *European Journal of Scientific Research*, 44, 3, 430–436 (2010).
- A.M. Santa Arango et al, Oligomerization of propene over ZSM-5 modified with Cr and W, *Rev. Fac. Ing. Antioquia* 57, 57–65, Enero (2011).
- [11]. E. Tshabalala, Thesis, Aromatization of n-hexane over metal modified H-ZSM-5 Zeolite Catalysts (2009).