CHƯƠNG 1 GIỚI THIỆU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Trong bối cảnh hiện nay, khi yêu cầu về trị số octane (RON) ngày càng cao, đặc điểm thân thiện môi trường của xăng ngày càng gay gắt, và các thành phần octane cao truyền thống như hydrocarbon thơm, phụ gia chì, và MTBE bị hạn chế hoặc cấm sử dụng thì quá trình đồng phân hóa ngày càng được quan tâm.

Dù đã được nghiên cứu từ rất lâu nhưng do những hạn chế nhất định về phương diện nhiệt động và động học, đồng phân hóa vẫn cần có những cải tiến nhất định. Hiện nay hai thế hệ xúc tác đang được sử dụng trong công nghiệp là xúc tác Pt/alumina chlor hóa kém bền, nhạy với các thành phần dị nguyên tố trong nguyên liệu; xúc tác platinum trên cơ sở zeolite có hoạt tính thấp, yêu cầu cao về nồng độ hydro. Mặt khác các xúc tác lưỡng chức năng đều phải làm việc ở điều kiện áp suất cao, 20 - 30 atm. Do đó, tạo ra một hệ xúc tác làm việc linh hoạt với các nguồn nguyên liệu khác nhau cũng như ở điều kiện phản ứng ôn hòa mà vẫn cho hoạt tính cao là mục tiêu của nghiên cứu. Những kết luận có tính định hướng như bản chất tâm hoạt động, động học phản ứng, cũng như cơ chế phản ứng cần được xác định để xác lập cơ sở lý thuyết cho phản ứng, từ đó làm cơ sở cho những ứng dụng thực tế hợp lý và kinh tế.

Trong bối cảnh đó, luận án "Nghiên cứu phản ứng đồng phân hóa n-pentane, n-hexane làm chất nền octane cao cho xăng trên xúc tác lưỡng chức" có ý nghĩa khoa học lẫn thực tiễn.

2. Mục tiêu của luận án

- Nghiên cứu điều chế xúc tác trên cơ sở Pd/HZSM5 cho phản ứng đồng phân hóa n-hexane làm việc hiệu quả ở điều kiện áp suất ôn hòa.

- Nghiên cứu động học phản ứng đồng phân hóa n-hexane kết hợp nghiên cứu đặc điểm quá trình ở trạng thái chưa ổn định nhằm làm sáng tỏ cơ chế phản ứng, trên cơ sở đó đề xuất mô hình động học.

- Khảo sát khả năng ứng dụng phản ứng đồng phân hóa hỗn hợp n-pentane và n-hexane nhằm nêu bật ý nghĩa thực tế của kết quả nghiên cứu.

3. Nội dung của luận án

- Kết hợp giữa điều chỉnh tính acid của chất mang và sử dụng phụ gia để cải tiến pha hoạt động tạo xúc tác mới trên cơ sở palladium làm việc hiệu quả ở áp suất khí quyển, có khả năng thay thế xúc tác platinum, hiện là xúc tác duy nhất được sử dụng.

- Nghiên cứu động học phản ứng trên các mẫu xúc tác tiêu biểu ở áp suất thường trong khoảng biến thiên các thông số phản ứng rộng để đề xuất phương trình động học thực.

- Phân tích đặc điểm của phản ứng trong vùng không ổn định thu được trong nghiên cứu phổ hưởng ứng nhất thời, đề xuất cơ chế phản ứng, và kiểm tra tính đúng đắn của phương trình động học.

- Pha trộn xăng từ sản phẩm đồng phân hóa và đề xuất khả năng ứng dụng của quá trình.

4. Tính khoa học và những điểm mới của luận án

- Việc chọn zeolite HZSM5 làm chất mang cho xúc tác Pd cho phản ứng đồng phân hóa làm việc hiệu quả ở áp suất khí quyển đã tạo nên ba cải tiến cho công nghệ đồng phân hóa n-paraffin nhẹ. Đối với chất mang, độ acid cao và kích thước lỗ xốp trung bình của HZSM5 tuy không thuận lợi cho sự hình thành đồng phân hai nhánh nhưng lại cho phép xúc tác làm việc hiệu quả trong môi trường áp suất thấp và hạ thấp nhiệt độ phản ứng, giảm chi phí sản xuất. Về pha hoạt tính, kết quả nghiên cứu của luận án chứng minh sự thay thế của palladium cho platinum là có cơ sở khoa học và có ý nghĩa thực tiễn. Luận án xác định được tỷ lệ tâm kim loại: tâm acid đối với xúc tác palladium và platinum, là yếu tố then chốt trong việc tạo nên xúc tác lưỡng chức năng hiệu quả cho quá trình, góp phần làm sáng tỏ bản chất tâm hoạt động.

- Đề xuất mô hình động học phản ứng gồm phương trình động học thực và hệ phương trình cơ chế phản ứng có tính nhất quán, là cơ sở khoa học cho việc tính toán thiết kế quá trình, thiết bị, nhằm nâng cao hiệu quả quá trình. Cùng với cơ chế đề xuất, những kết quả này cũng góp phần hoàn thiện cơ sở lý thuyết cho phản ứng đồng phân hóa.

5. Ý nghĩa thực tế của luận án

Trong một số nhà máy chế biến dầu hiện nay các xưởng đồng phân hóa và reforming được kết hợp trong một liên hợp thống nhất để điều chế xăng RON cao. Trong đó, phân đoạn sôi đầu < 85 °C - được đồng phân hóa, còn phân đoạn sôi > 85 ^{o}C - được reforming hóa. Sau quá trình đồng phân hóa sản phẩm có RON 80 (MON 76) có thể pha trộn nhận xăng octane cao. Do đó, hệ xúc tác cùng với những thông số công nghệ được đề xuất trong luận án là cơ sở để tạo công nghệ sản xuất thành phần octane cao, được ứng dụng trong pha trộn xăng chất lượng cao, thân thiện với môi trường.

6. Cấu trúc của luận án

Luận án bao gồm 6 chương và kết luận. Nội dung luận án được trình bày trong 138 trang (và 29 trang phụ lục), trong đó có 38 hình và đồ thị, 40 bảng biểu, 131 tài liệu tham khảo. Phần lớn kết quả của luận án đã được công bố trong 9 bài báo khoa học, bao gồm 3 bài báo quốc tế và 6 bài báo trong nước.

CHƯƠNG 2 TỔNG QUAN

Chương này giới thiệu tổng quát về phản ứng đồng phân hóa, xúc tác lưỡng chức năng, xúc tác đơn và lưỡng kim loại, công nghệ đồng phân hóa và các thông số ảnh hưởng, đặc điểm động học của phản ứng, cũng như cơ chế được đề xuất qua các nghiên cứu trước đây. Trong phần xúc tác, hệ xúc tác trên cơ sở platinum mang trên chất mang zeolite khác nhau, thành phần, tính chất của chất mang, ảnh hưởng của phụ gia được đề cập. Từ đó, xu hướng phát triển hệ xúc tác phù hợp cho phản ứng đồng phân hóa n-hexane được định hình trong khuôn khổ luận án. Áp suất phản ứng có ảnh hưởng nhất định đến động học và cơ chế

phản ứng đồng phân hóa n-paraffin nhẹ. Ở áp suất thấp, áp suất riêng phần của hydro có tác dụng thúc đẩy tốc độ phản ứng. Tuy nhiên, khi áp suất tổng đạt đến một giá trị nhất định thì việc gia tăng áp suất riêng phần của hydro sẽ gây hiệu ứng ngược lại là ức chế phản ứng. Bậc của hydro sẽ chuyển từ dương sang âm khi tăng áp suất tổng. Có nhiều cơ chế được đề xuất, trong đó có hai cơ chế chính của Weisz và Iglesia được nhiều tác giả chấp nhận.

CHƯƠNG 3 PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

3.1 Phương pháp điều chế

Nghiên cứu đã sử dụng các chất mang có độ acid khác nhau: γ-Al_2O_3, HY, và HZSM5. Việc điều chỉnh độ acid của chất mang HZSM5 và HY được thực hiên bằng hai phương pháp: dealumin hóa và pha trộn với alumina. Nhằm xác định hàm lượng kim loại tối ưu, nghiên cứu đã điều chế xúc tác với hàm lượng Pd thay đổi trong khoảng 0,2 - 1,2 %kl và để so sánh đã điều chế xúc tác Pt với hàm lượng 0,1 - 0,6 %kl. Các xúc tác đơn kim loại được điều chế bằng phương pháp tẩm. Xúc tác biến tính bằng phụ gia Ni, Co, Fe, Re, Cu được điều chế bằng phương pháp tẩm lần lượt. Xúc tác được ký hiệu như sau, thí dụ xPdyNi/HZSM5-550, là xúc tác chứa x %kl Pd, y %kl phụ gia Ni mang trên HZSM5 thu được bằng cách nung NH_4ZSM5 ở 550 ^oC; xPdyNi/Al-HY(2,5:1) là xúc tác có thành phần tương tự mang trên chất mang hỗn hợp với tỷ lệ Al_2O_3:HY = 2,5:1. Xúc tác 0,8Pd/HZSM5 là xúc tác 0,8 %Pd mang trên HZSM5 được nung ở nhiệt độ tối ưu 500 ^oC.

3.2 Các phương pháp nghiên cứu tính chất lý-hóa của xúc tác

Tính chất lý hóa của xúc tác được xác định bằng phương pháp hấp phụ nitơ BET, XRD, SEM-EDX, TEM, chuẩn độ xung (HPC), khử theo chương trình nhiệt độ (TPR) và hàm lượng cốc được xác định bằng phương pháp hấp phụ trên anhydron và ascaride.

3.3 Phương pháp phân tích thành phần hỗn hợp phản ứng

Thành phần hỗn hợp phản ứng được phân tích trên máy sắc kí khí Agilent Technologies 6890^{+}, đầu dò FID, cột DB 624 (30 m x 530 μm x 320 μm), nhiệt độ đầu vào 250 ^{o}C, nhiệt độ cột 60 ^{o}C, và nhiệt độ đầu dò 320 ^{o}C.

3.4 Nghiên cứu hoạt tính xúc tác và động học phản ứng

Hoạt tính xúc tác trong phản ứng đồng phân hóa n-hexane và hỗn hợp n-pentane + n-hexane được xác định trên sơ đồ dòng vi lượng. Trước khi tham gia phản ứng xúc tác được xử lý trong dòng hydro với lưu lượng 3 L/h ở 400 ^{o}C đối với xúc tác Pd, 500 ^{o}C với xúc tác Pt trong 2 h. Phản ứng được khảo sát trong vùng nhiệt độ 225 ^{o}C đến 400 ^{o}C với bước nhảy 25 ^{o}C ở áp suất 1 atm và 7 atm với tốc độ thể tích (GHSV) 2698 h^{-1}.

Động học phản ứng đồng phân hóa n-hexane được nghiên cứu trên 4 xúc tác đại diện, có độ bền cao, gồm 0,35Pt/HZSM5, 0,35Pt1,09Ni/HZSM, 0,8Pd1,09Ni/HZSM5, 0,8Pd1,25Co/HZSM5 theo phương pháp dòng tuần hoàn ở áp suất khí quyển, trong khoảng nhiệt độ 215 - 300 ^{o}C, tốc độ dòng khí thay đổi trong khoảng: 3 - 43,5 L/h, lượng xúc tác: 0,2 - 2 g, áp suất riêng phần ban đầu của hydro, n-hexane, và isohexane lần lượt trong khoảng 307 - 718 hPa, 33,3 - 137 hPa, và 0 - 20,8 hPa.

3.5 Nghiên cứu cơ chế phản ứng bằng phương pháp hưởng ứng nhất thời (Transient response –TR)

Cơ chế phản ứng được đề xuất dựa trên phổ hưởng ứng kết hợp với động học của phản ứng. Nghiên cứu phản ứng trong trạng thái không ổn định bằng phương pháp TR được thực hiện trên sơ đồ thể tích nhỏ (2 ml) kết nối máy sắc ký ghép khối phổ và tần độ quét 0,1 s trên các xúc tác: 0,35Pt/HZSM5, 0,35Pt-1,09Ni/HZSM5, 0,8Pd/HZSM5, và 0,8Pd-1,09Ni/HZSM5.

CHƯƠNG 4 NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VÀ HOẠT TÍNH ĐỒNG PHÂN HÓA n-HEXANE CỦA CÁC XÚC TÁC Pd VÀ Pt

Luận án đã điều chế 14 chất mang và 57 xúc tác Pd và Pt khác nhau cho phản ứng đồng phân hóa n-hexane và hỗn hợp n-pentane + n-hexane.

4.1 Nghiên cứu lựa chọn chất mang thích hợp

4.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung NH_4ZSM5

Bảng 4.1. Kích thước cluster Pd (d_{Pd}), độ phân tán của Pd (γ_{Pd}) đo theo HPC, mật độ tâm acid yếu (mmol $NH_3/100g_{xt}$), tỷ lệ tâm kim loại: tâm acid (n_{kl}: n_a), độ chuyển hóa n-hexane (X), độ chọn lọc (S) và hiệu suất tạo đồng phân (Y), giá trị RON của sản phẩm và độ bền (τ) của các xúc tác Pd ở nhiệt độ tối ưu ($T_{tư}$) ở 1 atm.

Xúc tác	d_{Pd} nm	γ_{Pd} %	Độ acid mmol $NH_3/100g_{xt}$	n_{kl}: n_a	$T_{tư}$ ^oC	X %	S %	Y %	RON	τ giờ
0,8Pd/HZSM5-400	18,4	6,29	-	-	250	44	87	39	42,0	-
0,8Pd/HZSM5-450	7,5	15,34	84,25	0,014	275	31	33	10	31,4	-
0,8Pd/HZSM5-500	5,0	23,3	78,92	0,022	275	66	76	50	58,5	1
0,8Pd/HZSM5-550	4,1	28,19	54,55	0,039	275	53	93	50	51,6	-
0,8Pd/HY	7,3	15,95	101,29	0,012	350	32	59	17	30,0	-

Kết quả bảng 4.1 cho thấy, khi tăng nhiệt độ nung chất mang NH_4ZSM5 để tạo HZSM5, mật độ tâm acid yếu của xúc tác giảm do diễn ra quá trình dealumin hóa, dẫn tới tỷ lệ tâm kim loại: tâm acid tăng, tiến đến tỷ lệ thích hợp cho phản ứng đồng phân hóa, hoạt tính xúc tác tăng. Xúc tác Pd/HZSM5-500 có hoạt tính cao nhất được chọn cho nghiên cứu tiếp theo.

4.1.2. Ảnh hưởng của sự pha trộn chất mang γ-Al_2O_3 với HY và HZSM5

Bảng 4.2. Mật độ tâm kim loại (n_{kl}), mật độ tâm acid (n_a), tỷ lệ tâm kim loại: tâm acid (n_{kl}: n_a), hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ tối ưu và 1atm.

Xúc tác	n_{kl} µmol/g	n_a µmol/g	n_{kl}: n_a	$T_{tư}$ ^oC	X %	S %	Y %	RON	τ giờ
0,8Pd/Al	-	-	-	400	18	92	6,7	-	-
0,8Pd/Al-HY(3:1)	3,4	94,7	0,036	325	29,1	91,9	27,2	-	-
0,8Pd/Al-HY (2,5:1)	-	-	-	325	38,3	94,1	36,0	-	23,7
0,8Pd/Al-HY (2:1)	14,2	575,1	0,025	300	19,2	90,3	24,5	-	-
0,8Pd/Al-HY (1:1)	-	-	-	375	26,8	83,1	22,9	-	-
0,8Pd/Al-HY (1:2)	-	-	-	325	34,4	72,4	26,1	-	-
0,8Pd/HY	-	-	-	350	32,1	59,2	19,0	-	1,25
0,8Pd/Al-HZSM5(2:1)	12,1	1013	0,012	275	38	88	33,4	37,7	-
0,8Pd/Al-HZSM5(1:1)	-	-	-	300	65	71	46,2	43	1,5
0,8Pd/Al-HZSM5(1:2)	10,3	819	0,013	275	31	75	23,3	42,7	-
0,8Pd/HZSM5	17,6	789,2	0,022	275	66	76	50,2	58,5	1

Trộn Al_2O_3 với zeolite làm giảm mật độ tâm acid của các xúc tác, do đó độ bền của các xúc tác trên chất mang hỗn hợp cao hơn xúc tác mang trên zeolite tương ứng. Xúc tác trên chất mang hỗn hợp với tỷ phần zeolite tối ưu Pd/Al-HY(2,5:1) cho độ chuyển hóa, độ lựa chọn và hiệu suất thu hồi đồng phân cao hơn so với Pd/HY. Trong khi đó, Pd/Al-HZSM5(1:1) lại có hoạt tính thấp hơn so với Pd/HZSM5. Với kết quả này có thể cho rằng đối với xúc tác Pd tỷ lệ tâm

kim loại: tâm acid tối thiểu là 0,022 (bảng 4.2). Kết quả phần nghiên cứu này đã xác định được thành phần chất mang tối ưu đối với xúc tác Pd là HZSM5-500 và Al-HY (2,5:1). Tiếp theo đây sử dụng xúc tác trên chất mang tối ưu và để thuận tiện HZSM5-500 được ký hiệu là HZSM5.

4.2 Ảnh hưởng của hàm lượng Pd

Bảng 4.3. Độ phân tán (γ_{Pd}), kích thước cluster Pd (d_{Pd}) theo HPC, mật độ tâm acid yếu, tỷ lệ tâm kim loại: tâm acid (n_{kl}: n_a), hoạt tính xúc tác.

Xúc tác	γ_{Pd} %	d_{Pd} nm	Độ acid mmol $NH_3/100g_{xt}$	n_{kl}: n_a	X %	S %	Y %	RON
0,4Pd/HZSM5	-	-	-	-	42,05	71,12	29,82	35,43
0,6Pd/HZSM5	-	-	-	-	49,54	73,27	36,16	38,38
0,8Pd/HZSM5	23,3	05,0	78,92	0,022	56,90	86,50	49,30	49,50
1,0Pd/HZSM5	-	-	-	-	56,59	71,72	40,52	40,59
1,2Pd/HZSM5	03,6	31,8	63,40	0,006	59,60	74,39	44,21	42,81

Tăng hàm lượng Pd hiệu suất tạo isohexane tăng và đạt giá trị tối ưu là 49,3 % khi hàm lượng Pd là 0,8 %, tiếp tục tăng hàm lượng Pd hiệu suất đồng phân giảm. Hàm lượng kim loại tối ưu là 0,8 %kl (bảng 4.3).

4.3 Hoạt tính hệ xúc tác Pt

Bảng 4.4. Kích thước cluster Pd (d_{Pt}), độ phân tán (γ_{Pt}) theo HPC, mật độ tâm acid yếu, tỷ lệ tâm kim loại: tâm acid (n_{kl}: n_a), hoạt tính xúc tác.

Xúc tác	d_{Pt} nm	γ_{Pt} %	Độ acid mmolNH_3 /$100g_{xt}$	n_{kl}: n_a	$T_{tư}$ ^oC	X %	S %	Y %	RON	τ giờ
0,10Pt/HZSM5	-	-	82,32	-	225	29,6	84,5	25,0	48,6	-
0,15Pt/HZSM5	1,22	97,56	59,42	0,013	250	40,7	48,7	19,8	42,4	1
0,35Pt/HZSM5	1,55	76,99	41,84	0,033	250	59,2	85,2	50,5	51,0	3
0,45Pt/HZSM5	1,70	69,85	-	-	225	60,6	96,4	58,4	61,6	4
0,60Pt/HZSM5	2,39	49,68	39,31	0,039	250	74,2	85,6	63,5	64,6	-
0,35Pt/Al-HY(2,5:1)	1,7	70,05	32,17	0,039	350	76,0	85,4	65,4	56,0	23,7

Ở nhiệt độ tối ưu, khi tăng hàm lượng Pt từ 0,1 % lên 0,6 % độ chuyển hóa n-hexane tăng, trong khi độ chọn lọc duy trì ở mức cao. Khi tăng hàm lượng Pt từ 0,1 % lên 0,35 % độ chuyển hóa thay đổi mạnh, nhưng tiếp tục tăng hàm lượng Pt đến 0,6 % hoạt tính tăng chậm hơn. Do đó chọn hàm lượng Pt là 0,35 % để điều chế xúc tác mang trên Al-HY(2,5:1) (bảng 4.4). Xúc tác 0,35Pt/Al-HY(2,5:1) có hoạt tính cao nhất trong các xúc tác Pt, có hiệu suất đồng phân

đạt 65,4 % và độ bền 23,7 giờ, trong khi xúc tác 0,35 %Pt/HZSM5 chỉ làm việc ổn định trong 3 giờ.

So sánh hoạt tính của xúc tác Pt và Pd trong đồng phân hóa n-hexane ở 1 atm

Theo kết quả thu được hoạt tính xúc tác được sắp xếp theo thứ tự sau: 0,35Pt/Al-HY(2,5:1) > 0,35Pt/HZSM5 > 0,8Pd/HZSM5 > 0,8Pd/Al-HY(2,5:1). Trong bốn xúc tác tốt nhất, hai xúc tác Pt mang trên các chất mang khác nhau có hoạt tính cao hơn xúc tác Pd. Xúc tác Pd và Pt mang trên HZSM5 có nhiệt độ tối ưu thấp hơn. Điều này cho thấy nhiệt độ phản ứng tối ưu do chất mang quyết định. Nhiệt độ phản ứng tối ưu của các xúc tác Pd và Pt trên chất mang tăng theo thứ tự sau: HZSM5 (275 ^{o}C) < Al+HY (325 ^{o}C) < HY (350 ^{o}C) < Al (400 ^{o}C).

4.4 Ảnh hưởng của phụ gia lên hoạt tính của xúc tác Pd và Pt

4.4.1. Xác định thành phần tối ưu của phụ gia

Xúc tác Pd/HZSM5 có hoạt tính cao cho phản ứng đồng phân hóa ở nhiệt độ và áp suất thấp. Tuy nhiên, độ bền của xúc tác này còn thấp. Để tăng hoạt tính và độ bền của xúc tác Pd, luận án đã sử dụng phụ gia. Kết quả nghiên cứu xác định được hàm lượng tối ưu của các phụ gia cho xúc tác 0,8Pd/HZSM5 như sau: 1,09 %Ni, 1,1 %Re, 1,25 %Co; 1,25 %Fe, và 1,05 %Cu.

4.4.2. Ảnh hưởng của bản chất phụ gia

Xúc tác biến tính bằng Co và Ni có độ bền tăng đáng kể so với xúc tác đơn kim loại Pd/HZSM5. Hoạt tính của chúng không đổi sau hơn 30 giờ làm việc (bảng 4.5), do kim loại thứ hai đã tạo ra hai hiệu ứng hình học và điện tử. Phụ gia phân tán nhỏ hạt Pd thành các quần thể kích thước khoảng 5 nm phân bố đều trên nền chất mang HZSM5 (bảng 4.6), tạo điều kiện thuận lợi cho hiệu ứng chảy tràn hydro. Bên cạnh đó, hiệu ứng điện tử giữa Pd với Co và Ni cũng giúp cho Pd trở nên có ái lực hơn với tác chất và hydro, thuận lợi cho phản ứng và làm tăng hoạt tính xúc tác.

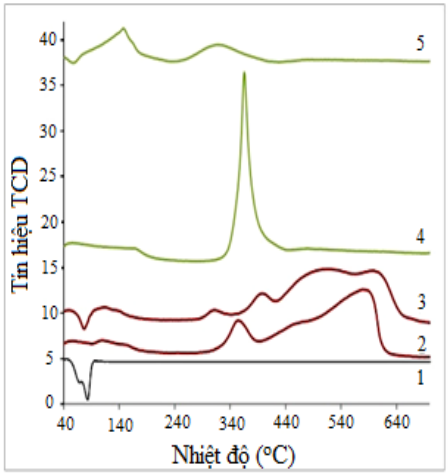
Bảng 4.5. Độ chuyển hóa (X), độ chọn lọc (S), hiệu suất (Y), độ bền (τ), và hàm lượng cốc (C) của các xúc tác ở nhiệt độ tối ưu ($T_{tư}$) và 1 atm.

Xúc tác	$T_{tư}$ °C	X %	S %	Y %	RON	τ giờ	C %
0,8Pd/HZSM5	250	56,9	86,5	49,3	49,5	1	0,16
0,8Pd-1,25Co/HZSM5	250	59,9	93,6	56,1	52	> 30	1,02
0,8Pd-1,09Ni/HZSM5	250	60,3	90,6	54,3	-	> 30	1,54
0,8Pd-1,25Fe/HZSM5	250	65,9	89,1	58,7	56,5	16	0,97
0,8Pd-1,1Re/HZSM5	250	64,3	92,9	59,7	58,2	9	3,29
0,8Pd-1,05Cu/HZSM5	250	46,2	83,1	38,5	-	1	0,62
0,35Pt/HZSM5	250	59,2	85,2	50,5	51,0	3	-
0,35Pt-1,09Ni/HZSM5	250	72,2	89,5	64,6	-	12	2,84
0,35Pt/Al-HY(2,5:1)	350	76	85,4	65,4	56,0	23,7	-

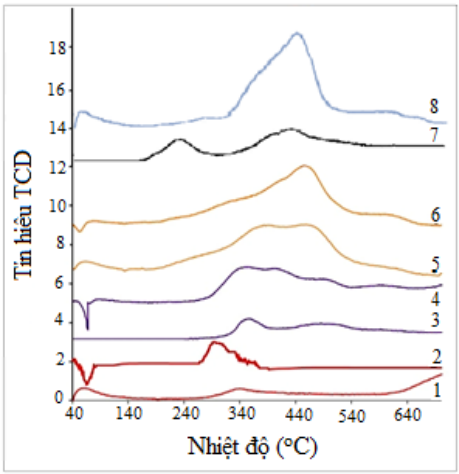
Bảng 4.6. Kích thước cluster kim loại theo ảnh TEM (d_{TEM}), lượng hydro hấp phụ theo HPC, mật độ tâm acid ($T_{max, TPD}$) của các xúc tác.

Xúc tác	d_{TEM} nm	H_2 hấp phụ µmol H_2/g_{xt}	Mật độ tâm acid, mmolNH_3/100 g_{xt}				
			Yếu	Tbình	Mạnh		Tổng
0,8Pd/HZSM5	7,36	8,8	206 °C	273 °C	462 °C	-	-
			78,9	10,1	47,1	-	134,8
0,8Pd-1,25Co/HZSM5	4,60	22,7	209 °C	283 °C	420 °C	-	-
			88,1	6,0	42,2	-	136,3
0,8Pd-1,09Ni/HZSM5	5,10	15,8	193 °C	248 °C	433 °C	505 °C	-
			96,3	79,1	79,9	53,6	308,9
0,8Pd-1,25Fe/HZSM5	5,17	2,2	204 °C	263 °C	467 °C	-	-
			64,8	7,8	56,7	-	129,3
0,8Pd-1,1Re/HZSM5	4,93	1,4	215 °C	283 °C	446 °C	536 °C	-
			101,8	7,7	41,6	6,6	157,7
0,8Pd-1,05Cu/HZSM5	5-11,08	1,6	201 °C	290 °C	455 °C	-	-
			86,1	6,0	59,1	-	151,2
0,35Pt/HZSM5	1,63	6,9	205°C	-	423 °C	-	-
			41,84	-	12,72	-	54,56
0,35Pt-1,09Ni/HZSM5	1,28	5,4	197 °C	-	466 °C	-	-
			95,77	-	53,41	-	149,18

Hiệu ứng điện tử còn giúp cho quá trình khử Co và Ni diễn ra dễ dàng, nên Co và Ni tồn tại hoàn toàn ở pha kim loại có ái lực cao với hydro, hỗ trợ cho phản ứng đồng phân hóa (hình 4.1). Xúc tác biến tính bằng Co và Ni có lượng hydro hấp phụ cao (bảng 4.6). Do đó chúng có hoạt tính cao, với độ chuyển hóa ~ 60 %, độ chọn lọc ~ 94 %, và độ bền cao ở 250 °C (xem bảng 4.5). Ngoài ra, các phụ gia còn làm tăng độ bền kháng cốc của xúc tác, nên phần lớn xúc tác không giảm hoạt tính khi hàm lượng cốc tạo thành khoảng 1 - 3 %, trong khi xúc tác 0,8Pd/HZSM5 mất hoạt tính khi lượng cốc tạo thành chỉ là 0,16 %.



a)
1) 0,8Pd/HZSM5; 2) 1,25Fe/HZSM5;
3) 0,8Pd-1,25Fe/HZSM5; 4) 1,1Re/HZSM5;
5) 0,8Pd-1,1Re/HZSM5.



b)
1) 1,25Co/HZSM5; 2)0,8Pd-1,25Co/HZSM5;
3) 1,09Ni/HZSM5; 4)0,8Pd-1,09Ni/HZSM5;
5) 1,05Cu/HZSM5; 6) 0,8Pd-1,05Cu/HZSM5;
7) 0,35Pt/HZSM5; 8)0,35Pt-1,09Ni/HZSM5.

Hình 4.1. Giản đồ TPR của các xúc tác.

Nhìn chung việc biến tính xúc tác 0,8Pd/HZSM5 bằng Ni hoặc Co tạo ra xúc tác lưỡng kim loại vừa có hoạt tính trội hơn vừa có độ bền cao hơn hẳn so với xúc tác đơn kim loại 0,8Pd/HZSM5 và 0,35Pt/HZSM5. Thành công đặc biệt của luận án là đã tạo được hệ xúc tác Pd biến tính Ni hoặc Co có hoạt tính không thua kém xúc tác Pt, nhưng có độ bền cao hơn nhiều so với xúc tác 0,35Pt-M/HZSM5.

4.5 Ảnh hưởng của áp suất phản ứng

4.5.1. Ảnh hưởng của áp suất phản ứng đến hoạt tính xúc tác trong đồng phân hóa n-hexane.

Độ chuyển hóa n-hexane, độ chọn lọc isohexane, và độ bền của các xúc tác khi tiến hành phản ứng ở áp suất tổng 7 atm vượt trội hơn hẳn so với khi tiến hành ở áp suất 1 atm (bảng 4.7).

Bảng 4.7. So sánh hoạt tính, RON của sản phẩm lỏng, độ bền (τ) của các xúc tác điển hình trong đồng phân hóa n-C_6 ở nhiệt độ tối ưu ($T_{tư}$) ở 1 atm và 7 atm.

Xúc tác	P atm	$T_{tư}$ °C	X %	S %	Y %	RON	τ giờ
Xúc tác Pd							
0,8Pd/HY	1	350	32	59	18,9	30	1,25
	7	300	82	85	69,7	57	14
0,8Pd/Al-HY(2,5:1)	1	350	39	90	35,1	43	3
	7	325	79	84	66,4	58	>34
0,8Pd/HZSM5	1	275	66	76	50,2	58,5	1,0
	7	250	79	98	77,4	65,5	> 30
Xúc tác Pt							
0,10Pt/HZSM5	1	225	30	85	25,0	48,6	-
	7	275	81	94	76,1	71,5	-
0,15Pt/HZSM5	1	250	41	49	19,8	42,4	1
	7	250	80	98	78,8	75,8	> 31
0,35Pt/HZSM5	1	250	59	85	50,5	51,0	3
	7	275	76	99	75,5	73	> 50
0,45Pt/HZSM5	1	225	61	96	58	61,6	4
	7	275	80	98	78,4	75,2	> 50
0,60Pt/HZSM5	1	250	74	86	63,5	64,6	-
	7	250	79	99	78,3	72,1	-
0,35Pt/Al-HY(2,5:1)	1	350	76	85	65	56	23,7
	7	325	82	81	69,7	60	>34

4.5.2. Ảnh hưởng của áp suất phản ứng đến hoạt tính xúc tác trong đồng phân hóa hỗn hợp n-pentane + n-hexane.

Bảng 4.8. Hoạt tính xúc tác trong đồng phân hóa hỗn hợp ở 1atm và 7 atm.

Xúc tác	P atm	$T_{tư}$ °C	X %	Y_{isoC6} %	Y_{isoC5} %	Y_{iso} %	S_{iso} %	RON	τ giờ
0,8Pd/HZSM5	1	250	57	67	33	51	89	63,1	7
	7	275	76	79	67	73	96	71	>35,5
0,8Pd/Al-HY(2,5:1)	1	325	34	49	18	34	100	59,0	4
	7	350	61	71	42	56	92	66	>32,5
0,35Pt/HZSM5	1	250	63	75	45,6	60,3	95	68,5	> 30
	7	300	77	64	48	56	73	69	> 30,5
0,35Pt/Al-HY(2,5:1)	1	350	61	70	42	55	90	66,7	24
	7	325	79	42	34	37	47	69	> 33

Đặc điểm chung của các xúc tác khi làm việc ở áp suất cao là độ bền của các xúc tác đều tăng (bảng 4.8). Ở 1 atm xúc tác 0,35Pt/HZSM5 có hiệu suất đồng phân hóa cao nhất và sản phẩm có RON cao nhất, nhưng ở 7 atm xúc tác 0,8Pd/HZSM5 trở thành xúc tác có hiệu suất tạo isomer và RON cao nhất. Ở 7

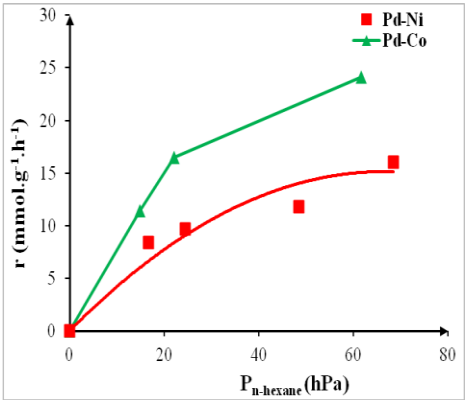
atm và ngay ở 275 ^{o}C trên xúc tác 0,8 %Pd/HZSM5 hiệu suất isohexane có thể đạt tới ~ 73 %, sản phẩm lỏng có RON 71 và xúc tác có độ bền hoạt động cao.

CHƯƠNG 5 ĐỘNG HỌC VÀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG ĐỒNG PHÂN HÓA N-HEXANE Ở ÁP SUẤT KHÍ QUYỂN

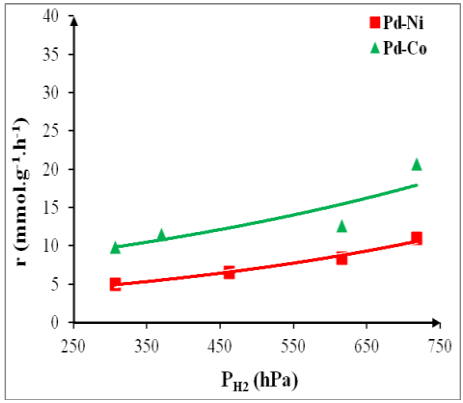
5.1 Động học phản ứng đồng phân hóa n-hexane ở áp suất khí quyển

Động học của phản ứng đồng phân hóa n-hexane được nghiên cứu trên bốn xúc tác có hoạt tính và độ bền cao nhất là 0,35Pt/HZSM5 và 0,35Pt-1,09Ni/HZSM5, 0,8Pd-1,09Ni/HZSM5 và 0,8Pd-1,25Co/HZSM5.

Kết quả nghiên cứu cho thấy sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nhiệt độ (lgr = f(1/T)) trong hệ tọa độ Arrhenius trên cả bốn xúc tác không tuyến tính, chứng tỏ phương trình tốc độ phản ứng có dạng phân số.



Hình 5.1. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng (r) vào áp suất n-C_6 (P_{nC6}) trên 0,8Pd-1,09Ni/HZSM5 và 0,8Pd-1,25Co/HZSM5.

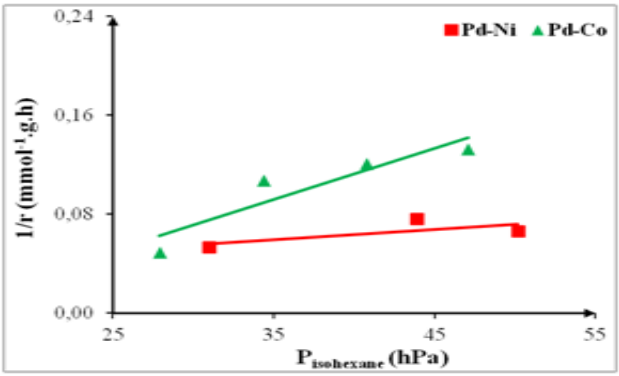


Hình 5.2. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng (r) vào áp suất H_2 (P_{H2}) trên 0,8Pd-1,09Ni/HZSM5 và 0,8Pd-1,25Co/HZSM5.

Tốc độ phản ứng tăng khi áp suất riêng phần của n-hexane và hydro tăng (hình 5.1 và 5.2). Vậy trên các xúc tác này ở áp suất 1 atm, hydro có ảnh hưởng dương đối với tốc độ phản ứng. Đặc điểm phụ thuộc này cho phép dự đoán P_{n-C6} và P_{H2} tham gia trong phương trình tốc độ phản ứng ở cả tử và mẫu số.

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng (r) vào độ chuyển hóa n-hexane (X) có dạng đường cong lõm, chứng tỏ sản phẩm kìm hãm phản ứng. Sự phụ thuộc của đại lượng nghịch đảo tốc độ phản ứng (1/r) vào áp suất riêng

phần isohexane (P_{isoC6}) (hình 5.3) có dạng tuyến tính, cho thấy P_{isoC6} chỉ tham gia vào mẫu số của phương trình động học với số mũ có khả năng là 1.



Hình 5.3. Sự phụ thuộc của đại lượng nghịch đảo tốc độ phản ứng đồng phân hóa n-hexane (1/r) vào áp suất riêng phần của isohexane (P_{isoC6}) trên hai xúc tác 0,8Pd-1,09Ni/HZSM5 và 0,8Pd-1,25Co/HZSM5.

Từ các kết quả trên, phương trình động học tổng quát của phản ứng đồng phân hóa n-hexane trên bốn xúc tác ở áp suất khí quyển, trong vùng nhiệt độ 215 ^{o}C - 300 ^{o}C được đề xuất như sau:

$$r = \frac{kP_{nC6H14}^{n}P_{H2}^{m}\gamma}{(C + k_1P_{nC6H14}^{n1} + k_2P_{H2}^{m2} + k_3P_{iC6H14}^{l} + k_4P_{H2}^{m4}P_{nC6H14}^{n4})^{2\alpha}} \quad (5.1)$$

Tính toán số liệu thực nghiệm theo phương pháp bình phương cực tiểu với công cụ Solver trong Excel cho phương trình động học có dạng:

$$r = \frac{kP_{nC6H14}P_{H2}^{0,5}\gamma}{1 + k_1P_{nC6H14} + k_2P_{H2}^{0,5} + k_3P_{iC6H14}} \quad (5.2)$$

Giá trị của các hằng số động học của phản ứng trên bốn xúc tác được nêu trong bảng 5.1.

Kết quả cho thấy, động học phản ứng đồng phân hóa n-hexane trên các xúc tác lưỡng chức năng chứa kim loại Pt hoặc Pd mang trên HZSM5 không phụ thuộc vào thành phần xúc tác cũng như phụ gia và biểu thức 5.2 là phương trình động học chung cho phản ứng trên các xúc tác khác nhau. Quy luật chung của phản

ứng trên các xúc tác này là n-hexane và hydro có ảnh hưởng tích cực đến tốc độ phản ứng. Chúng tham gia vào phản ứng ở trạng thái hấp phụ, trong đó hydro ở dạng nguyên tử, còn n-hexane dạng phân tử và phản ứng diễn ra trong vùng che phủ trung bình ($\alpha = 0,5$). Hệ số hấp phụ của các chất trên tất cả các xúc tác như sau: $k_3 > k_1 >> k_2$. Sự chênh lệch hệ số hấp phụ của n-hexane và isohexane là không nhiều.

Bảng 5.1. Giá trị các hằng số của phương trình động học phản ứng đồng phân hóa n-hexane trên các xúc tác.

Xúc tác	Hằng số động học	Nhiệt độ (K)						E_a	k_o
		488	498	523	548	533	573	cal.mol^{-1}.K^{-1}	
0,35Pt/HZSM5 Sai số: 23,9 %	k, mmol.g^{-1}.h^{-1}.hPa$^{-1,5}$	-	0,0711	0,1472	0,2852	-	0,5215	15064	2,91E+05
	k_1, hPa^{-1}	-	0,0190	0,0160	0,0137	-	0,0119	-3526	5,38E-04
	k_2, hPa$^{-0,5}$	-	0,0124	0,0111	0,0100	-	0,0091	-2366	1,14E-03
	k_3, hPa^{-1}	-	0,0320	0,0218	0,0154	-	0,0112	-7927	1,06E-05
0,35Pt-1,09Ni/HZSM5 Sai số: 27,7 %	k, mmol.g^{-1}.h^{-1}.hPa$^{-1,5}$	-	0,3000	0,4440	0,6340	-	0,8776	8116	1,09E+03
	k_1, hPa^{-1}	-	0,0150	0,0025	0,0004	-	0,0001	-37091	7,89E-19
	k_2, hPa$^{-0,5}$	-	0,0005	0,0004	0,0003	-	0,0002	-4518	5,30E-06
	k_3, hPa^{-1}	-	0,0155	0,0035	0,0009	-	0,0002	-30805	4,68E-16
0,8Pd-1,09Ni/HZSM5 Sai số: 25,4 %	k, mmol.g^{-1}.h^{-1}.hPa$^{-1,5}$	0,2830	0,3300	0,4723	-	0,5400	-	7421	5.96E+02
	k_1, hPa^{-1}	0,8961	0,7800	0,5643	-	0,5000	-	-6701	8.93E-04
	k_2, hPa$^{-0,5}$	0,2288	0,2000	0,1462	-	0,1300	-	-6491	2.83E-04
	k_3, hPa^{-1}	1,0295	1,0200	0,9981	-	0,9900	-	-449	0.6474
0,8Pd-1,25Co/HZSM5 Sai số: 27.9 %	k, mmol.g^{-1}.h^{-1}.hPa$^{-1,5}$	0.3165	0.4020	0.7020	-	0.8646	-	11540	4.67E+04
	k_1, hPa^{-1}	0.8905	0.7850	0.5850	-	0.5241	-	-6088	1.67E-03
	k_2, hPa$^{-0,5}$	0.0625	0.0503	0.0303	-	0.0251	-	-10492	1.25E-06
	k_3, hPa^{-1}	1.1259	1.0800	0.9800	-	0.9451	-	-2011	1.41E-01

Tuy không ảnh hưởng đến quy luật động học của phản ứng nhưng thành phần xúc tác làm thay đổi tính chất lý-hóa, hoạt tính của xúc tác, và giá trị các hằng số động học của phản ứng.

5.2 Nghiên cứu cơ chế phản ứng đồng phân hóa bằng phương pháp TR

Đặc điểm của phản ứng trong trạng thái chưa ổn định được khảo sát bằng phương pháp TR trên bốn xúc tác tiêu biểu 0,35Pt/HZSM5 và 0,35Pt-1,09Ni/HZSM5, 0,8Pd/HZSM5, và 0,8Pd-1,09Ni/HZSM5. Trong nghiên cứu sử dụng các hỗn hợp khí sau:

Thành phần khí	100 % He	100 % H_2	93,4 %He + 6,6 %nC_6H_{14}	93,4 %H_2 + 6,6 %nC_6H_{14}
Ký hiệu	[He]	[H_2]	[He+nC_6H_{14}]	[H_2+nC_6H_{14}]

5.2.1 Nghiên cứu sự hấp phụ của các chất tham gia phản ứng

Bảng 5.2. Số tâm (N), thời gian hấp phụ bão hòa ($t_{n\text{-}C6}$), thời gian giải hấp ($t'_{n\text{-}C6}$), đại lượng hấp phụ ($Q_{n\text{-}C6}$), độ che phủ bề mặt ($\theta_{n\text{-}C6}$) của n-hexane.

Xúc tác	Nx10^{-20} tâm/g *)	$t_{n\text{-}C6}$ s	$Q_{n\text{-}C6}$		$\theta_{n\text{-}C6}$	$t'_{n\text{-}C6}$ s
			µmol/g	10^{-20} phân tử/g		
0,35Pt/HZSM5	35,3	51,4	227	1,4	0,04	112,0
0,35Pt-1,09Ni/HZSM5	35,3	66,5	294	1,8	0,05	104,0
0,8Pd/HZSM5	35,3	42,0	186	1,1	0,03	32,3
0,8Pd-1,09Ni/HZSM5	35,3	49,1	217	1,3	0,04	124,0

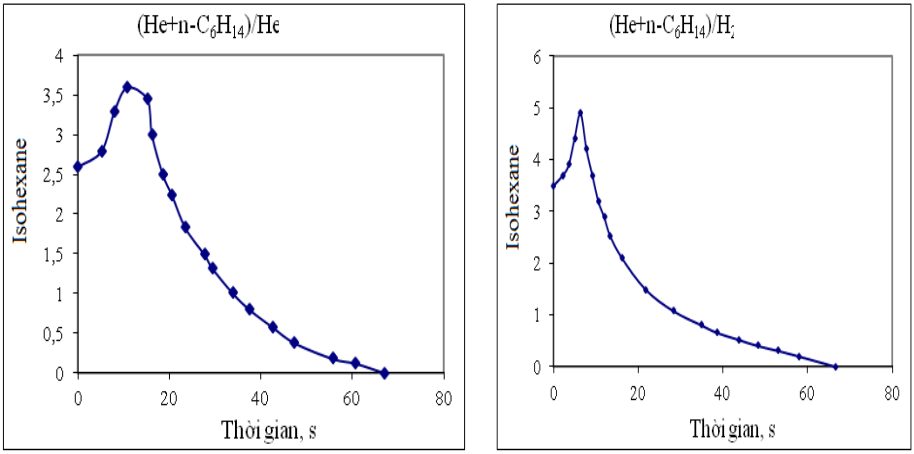
*): mật độ tâm xúc tác là 10^{19} tâm/m^2, S_{BET} của xúc tác ~ 353 m^2/g.

Bảng 5.3. Số tâm (N), thời gian hấp phụ bão hòa (t_{H2}), thời gian giải hấp (t'_{H2}), đại lượng hấp phụ (Q_{H2}), độ che phủ bề mặt (θ_{H2}) của hydro, và độ che phủ chung của phản ứng ($\theta = \theta_{n\text{-}C6} + \theta_{H2}$).

Xúc tác	Nx10^{-20} tâm/g	t_{H2} s	Q_{H2}		θ_{H2}	t'_{H2} s	θ
			µmol/g	10^{-20} phân tử/g			
0,35Pt/HZSM5	35,3	18,8	1260	7,6	0,43	89,2	0,47
0,35Pt-1,09Ni/HZSM5	35,3	17,8	1193	7,2	0,41	57,5	0,46
0,8Pd/HZSM5	35,3	20,0	1341	8,1	0,46	37,6	0,49
0,8Pd-1,09Ni/HZSM5	35,3	17,9	1200	7,2	0,41	40,2	0,45

Kết quả trong bảng 5.2 và 5.3 cho thấy hấp phụ n-hexane và hydro đều là hấp phụ nhanh. Tổng mức độ che phủ bề mặt của n-hexane và hydro trong khoảng 45– 49 % đơn lớp, nghĩa là mức che phủ bề mặt là trung bình, phù hợp với kết quả thu được ở phần nghiên cứu động học.

5.2.2. Nghiên cứu trạng thái tham gia phản ứng của các chất tham gia phản ứng và sự tồn tại của hợp chất trung gian



a) b)

Hình 5.4. Các xung (He + n-C_6H_{14})/He (a) và (He + n-C_6H_{14})/H_2 (b) trên xúc tác 0,8Pd/HZSM5.

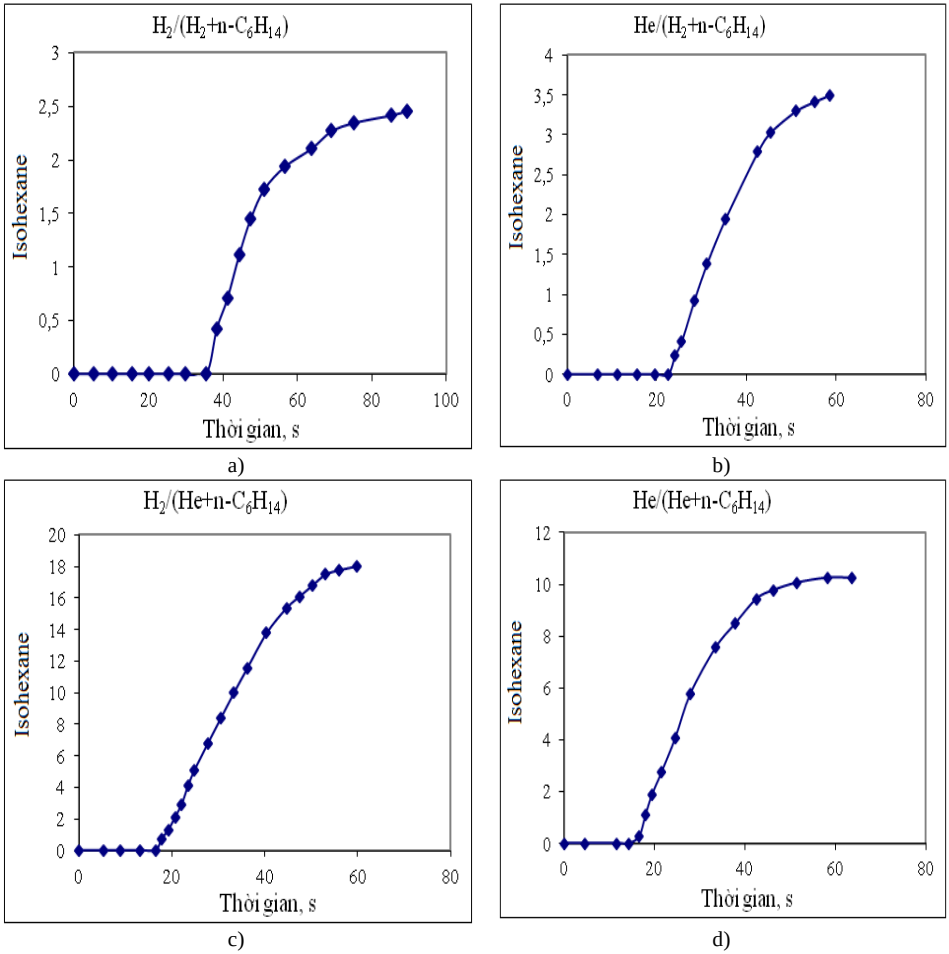
Trong tất cả các trường hợp và trên tất cả các xúc tác đều có sản phẩm isohexane tạo thành (hình 5.4). Điều này chứng minh sự tồn tại của hợp chất trung gian trên bề mặt xúc tác. Đặc biệt, đường TR của isohexane có điểm cực đại ứng với độ che phủ bề mặt của hợp chất trung gian lớn nhất. Sau đó trong quá trình phản ứng nồng độ hợp chất trung gian giảm dần. Đường TR dạng này đặc trưng cho chất tham gia phản ứng tham gia ở trạng thái hấp phụ.

5.2.3. Vai trò của hydro

Từ tổng quan tài liệu cho thấy vai trò của hydro trong phản ứng đồng phân hóa n-paraffin phụ thuộc vào áp suất phản ứng. Ở áp suất phản ứng cao hydro kìm hãm phản ứng và bậc của hydro trong phương trình động học là âm, trong khi đó ở áp suất thường bậc của hydro lại chuyển sang có giá trị dương. Điều này do ở hai vùng áp suất phản ứng diễn ra theo cơ chế khác nhau trên xúc tác lưỡng chức năng.

Hình 5.5 a, b cho thấy khi có hydro trong hỗn hợp lượng isohexane cực đại tạo thành xấp xỉ nhau mặc dù khí được xử lý trước đó là hydro hay hellium. Trong

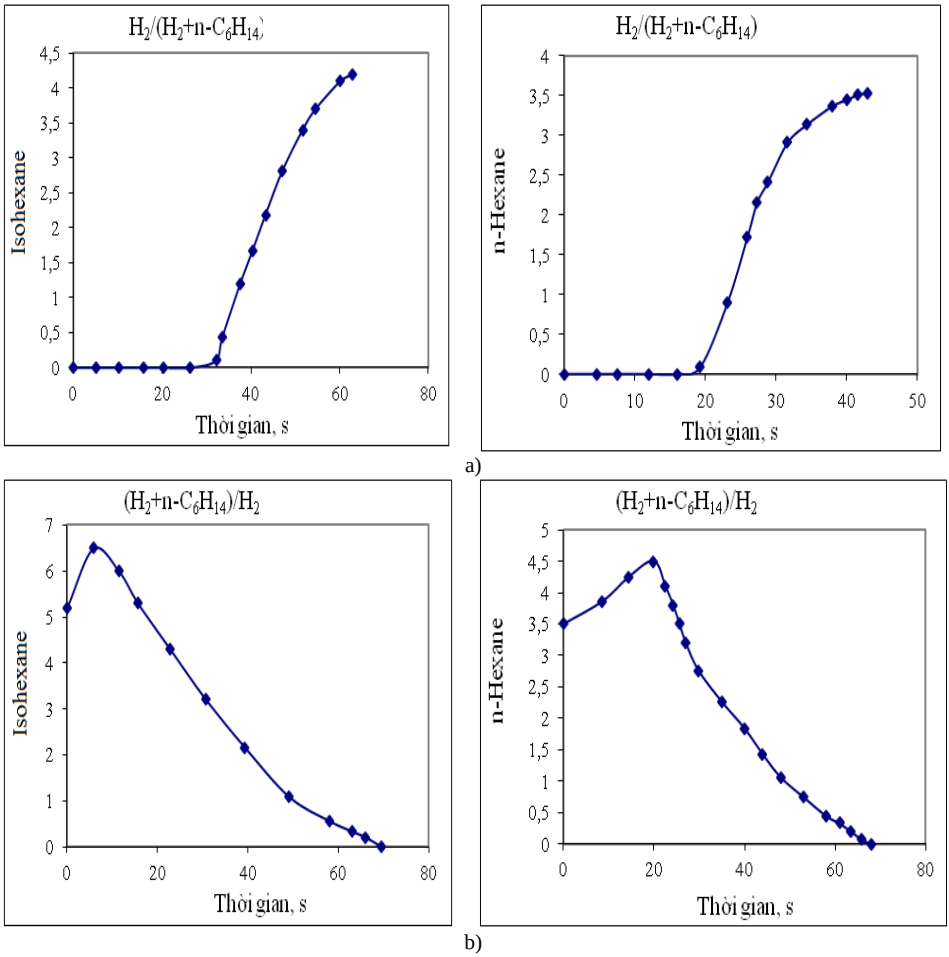
khi đó đối với hỗn hợp phản ứng không có hydro (hình 5.5 c, d), lượng isohexane cực đại tạo thành trong xung H_2 /(He+n-C_6H_{14}) cao hơn trong xung He /(He+n-C_6H_{14}). Điều này cho thấy hydro trong hỗn hợp phản ứng có ảnh hưởng tích cực đối với phản ứng đồng phân hóa n-hexane trên các xúc tác nghiên cứu. Kết quả này phù hợp với kết quả khảo sát động học phản ứng.



Hình 5.5. Lượng isohexane tạo thành trong các xung H_2 /(H_2+n-C_6H_{14}) (a), He /(H_2+n-C_6H_{14}) (b), H_2 /(He+n-C_6H_{14}) (c), He /(He+n-C_6H_{14}) (d) trên xúc tác 0,8Pd-1,09Ni/HZSM5.

5.2.4. So sánh lực hấp phụ của các chất tham gia phản ứng và sản phẩm phản ứng trên các xúc tác

1) So sánh sự hấp phụ của n-hexane và isohexane



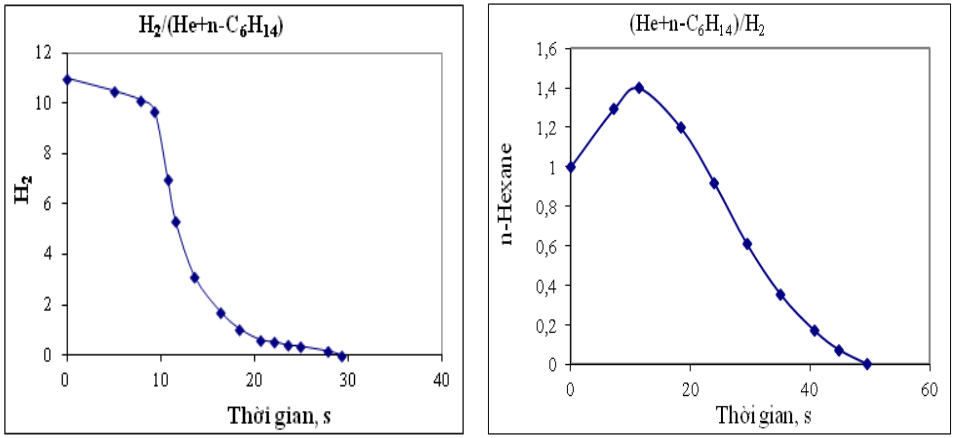
Hình 5.6. Lượng isohexane và n-hexane tạo thành trong xung $H_2/(H_2+n\text{-}C_6H_{14})$ (a) và xung ngược $(H_2+n\text{-}C_6H_{14})/H_2$ (b) trên xúc tác 0,8Pd/HZSM5.

Thời gian trễ trên các xung xuôi và thời gian đạt trạng thái ổn định trên các xung ngược của isohexane dài hơn n-hexane, cho thấy He đẩy isohexane ra khỏi bề mặt khó hơn đẩy n-hexane (bảng 5.4). Điều này khẳng định hấp phụ isohexane mạnh hơn n-hexane.

Bảng 5.4. Thời gian trễ trên các xung xuôi và thời gian đạt trạng thái ổn định trên các xung ngược trên các xúc tác (mass 43: isohexane, mass 57: n-hexane).

Xúc tác	Mass	$H_2/(H_2+n\text{-}C_6H_{14})$		$He/(H_2+n\text{-}C_6H_{14})$		$H_2/(He+n\text{-}C_6H_{14})$		$He/(He+n\text{-}C_6H_{14})$	
		$T_{trễ}$(s)	$T_{ổn}$(s)	$T_{trễ}$(s)	$T_{ổn}$(s)	$T_{trễ}$(s)	$T_{ổn}$(s)	$T_{trễ}$(s)	$T_{ổn}$(s)
0,35Pt/HZSM5	43	29	100	26	120	30	108	30	140
	57	27	130	25	110	29	108	20	110
0,35Pt-1,09Ni/HZSM5	43	33	70	24	90	15	80	20	105
	57	28	92	25	85	28	110	30	100
0,8Pd/HZSM5	43	31	70	28,5	53	28	67	20	68
	57	17	68	17	56	22	50	18	33
0,8Pd-1,09Ni/HZSM5	43	36	80	22	50	17	88	14	100
	57	26	120	23	70	15	120	10	120

2) So sánh sự hấp phụ của n-hexane và hydro



a) b)

Hình 5.7. Xung $H_2/(He+n\text{-}C_6H_{14})$ (a) và $(He+n\text{-}C_6H_{14})/H_2$ (b) trên xúc tác 0,8Pd/HZSM5.

Khi cho hấp phụ hydro (hình 5.7a) trước rồi sau đó dùng n-hexane để đuổi hydro thì ngay lập tức trong pha khí xuất hiện hydro với cường độ tối đa sau đó giảm dần đến hết. Ngược lại, khi cho hấp phụ n-hexane trước rồi dùng hydro để đuổi n-hexane thì trong pha khí xuất hiện n-hexane nhưng với lượng nhỏ rồi tăng dần đến cực đại rồi giảm đến hết (hình 5.7). Bên cạnh đó, trong hỗn hợp nồng độ n-hexane thấp hơn nhiều so với hydro (6,6 % so với 100 %) nhưng thời gian để hydro đuổi hết n-hexane lên đến 107 s trong khi n-hexane chỉ mất

khoảng 100 s để đuổi hết hydro. Hai điều này cùng chứng tỏ rằng n-hexane hấp phụ lên bề mặt mạnh hơn so với hydro. Kết quả tương tự cũng thu được trên ba xúc tác còn lại.

Trên cơ sở những kết quả thu được từ nghiên cứu phản ứng ở trạng thái không ổn định, có thể đề xuất phản ứng diễn ra theo cơ chế như sau:

1) $n\text{-}C_6H_{14} + Z$	= $n\text{-}C_6H_{14}Z$	1	
2) $H_2 + 2M$	= $HM + HM$	1	
3) $n\text{-}C_6H_{14}Z + HM$	= $n\text{-}C_6H_{13}Z + M + H_2$	1	
4) $n\text{-}C_6H_{13}Z$	= $isoC_6H_{13}Z$	1	(5.3)
5) $isoC_6H_{13}Z + HM$	= $isoC_6H_{14}Z + M$	1	
6) $isoC_6H_{14}Z$	= $isoC_6H_{14} + Z$	1	

Với giả thiết giai đoạn 5 là chậm, các giai đoạn còn lại nhanh và cân bằng, tốc độ phản ứng được xác định như sau:

$$\frac{r}{\gamma} = r_5 = \frac{k_5 p_{iC6H13Z}\, p_{HM}}{M^{2\alpha}} \tag{5.4}$$

Áp dụng các phương pháp nồng độ ổn định và trên cơ sở giả thiết về các giai đoạn cân bằng, ta có:

$$r = \frac{k_3 K_1 K_2^{0,5} P_{n-C6H14} P_{H2}^{0,5} \gamma}{(1 + k_1 P_{n-C6H14} + k_2 P_{H2}^{0,5} + k_3 P_{iC6H14})} \tag{5.5}$$

Đặt $k_3 K_1 K_2^{0,5}$ = k, ta nhận được phương trình tương tự phương trình (5.2) đã tìm được trong nghiên cứu động học.

Từ phương trình động học được rút ra, sự phụ thuộc r vào $P_{n-C6H14}$ có thể dương khi $P_{n-C6H14}$ nhỏ và âm khi $P_{n-C6H14}$ lớn. Tương tự mũ dương của hydro sẽ giảm khi P_{H2} dư. Phương trình (5.5) trùng với phương trình (5.2) thu được từ nghiên cứu động học, chứng tỏ phương trình động học xác định được trong nghiên cứu động học (5.2) có cơ sở khoa học xuất phát từ cơ chế xác định. Phương trình động học (5.2) cùng hệ cơ chế (5.3) tạo thành mô hình động học của phản ứng đồng phân hóa n-hexane trên xúc tác lưỡng chức năng trên cơ sở Pt và Pd mang trên zeolite HZSM5.

CHƯƠNG 6 ỨNG DỤNG CỦA PHẢN ỨNG ĐỒNG PHÂN HÓA

6.1 Đồng phân hóa hỗn hợp n-pentane + n-hexane

Ở cùng điều kiện phản ứng, đồng phân hóa n-pentane có nhiệt độ tối ưu cao hơn n-hexane. Tuy ở nhiệt độ tối ưu thấp hơn, nhưng độ chuyển hóa của n-hexane cao hơn so với n-pentane. Ngược lại, độ chọn lọc đồng phân của n-hexane lại thấp hơn n-pentane (bảng 6.1). Ở cùng nhiệt độ tối ưu 250 ^oC và cùng nồng độ tổng của hydrocarbon trong nguyên liệu (9,2 %) độ chuyển hóa của hỗn hợp n-pentane + n-hexane cao hơn so với đơn n-hexane. Ngoài ra, độ chọn lọc đồng phân hóa trong phản ứng với nguyên liệu hỗn hợp cao hơn so với đơn nguyên liệu n-hexane dẫn đến trong phản ứng hỗn hợp có hiệu suất tạo đồng phân và RON của sản phẩm cao hơn và độ bền của xúc tác cao hơn trong phản ứng đồng phân hóa đơn n-hexane. Ở 7 atm hoạt tính và độ bền xúc tác tăng so với ở áp suất 1 atm. Ở điều kiện này xúc tác Pd/HZSM5 thể hiện tính chất vượt trội so với xúc tác Pt/HZSM5.

Bảng 6.1. Độ chuyển hóa n-paraffin (X), độ chọn lọc (S), hiệu suất tạo đồng phân (Y), độ chọn lọc cracking (S_c), RON, độ bền (τ) của các xúc tác.

Xúc tác	Nguyên liệu	$T_{tư}$ ^oC	X %	S %	Y %	S_c %	RON	τ giờ
P = 1 atm								
Pd/HZSM5	C_5+C_6*	250	57,4	89,1	51,1	10,4	63,1	7
	C_5**	275	70,4	96,7	68,1	-	-	-
	C_6***	250	79,3	87,8	69,5	-	-	1
	C_6****	250	56,9	86,5	49,5	13,3	49,5	1
Pt/HZSM5	C_5+C_6*	250	63,2	95,4	60,3	4,3	68,5	> 30
	C_5**	300	69,7	97,3	67,8	-	-	-
	C_6***	275	78,1	90,8	70,9	-	-	4
	C_6****	250	59,2	85,2	50,4	14,2	46,9	4
P = 7 atm								
Pd/HZSM5	C_5+C_6*	275	76	96	73	4	71	> 35,5
Pt/HZSM5	C_5+C_6*	300	77	73	56	27	69	> 30,5

*) nguyên liệu hỗn hợp: nồng độ n-C_5 = n-C_6 = 4,6 %mol;
**) nguyên liệu đơn n-C_5: nồng độ n-C_5: 4,6 %mol;
***) nguyên liệu đơn n-C_6: nồng độ n-C_6: 4,6 %mol;
****) nguyên liệu đơn n-C_6: nồng độ n-C_6: 9,2 %mol;

6.2. Ứng dụng pha trộn sản phẩm đồng phân hóa

Bảng 6.2. Thành phần các hợp phần pha xăng RON 92 và RON 95.

Chất nền (%tt)	Xăng RON 92		Xăng RON 95
Xăng đồng phân hóa	50	49,36	50
Reformate	50	49,36	50
Phụ gia A-819	1,3	1,28	0
Phụ gia hỗn hợp A819 + MMT	0	0	18 mg/L
Tổng cộng	100	100	-

Bảng 6.3. So sánh chất lượng xăng pha trộn với TCVN-6776-2013.

	Xăng 92 Mẫu 5.3	Xăng 95 Mẫu 5.4	TCVN-6776-2013	Ghi chú
Trị số RON, min	93,3	96,3	92 hoặc 95	Đạt
Áp suất hơi Reid ở 37,8 ^{o}C, kPa	57,88	57,88	43-75	Đạt
Hydrocarbon thơm, %tt, max	38,11	38,11	40	Đạt
Olefin, %tt, max	0,78	0,78	38	Đạt
Hàm lượng kim loại (Fe, Mn), mg/L, max	4,329	4,329	5	Đạt

Hai phương án pha trộn sản phẩm từ sản phẩm đồng phân hóa phân đoạn n-pentane + n-hexane trong bảng 6.2 cho thấy có thể nhận xăng RON 92 và RON 95 với nồng độ isomerate đạt đến 50 %. Xăng pha trộn đáp ứng tất cả các tiêu chuẩn đối với xăng chất lượng cao và đáp ứng tiêu chuẩn Euro IV, Euro V.

KẾT LUẬN

1. Đã điều chế thành công hệ xúc tác trên cơ sở Pd/HZSM5 có khả năng đồng phân hóa n-hexane ở nhiệt độ thấp, áp suất thấp với độ chuyển hóa, độ chọn lọc, và độ bền tương đương với xúc tác Pt và có khả năng thay thế xúc tác Pt.

2. Kết quả nghiên cứu đã làm sáng tỏ ảnh hưởng của các thành phần xúc tác. Chất mang quyết định vùng nhiệt độ của phản ứng. HZSM5 dealumin hóa có độ acid phù hợp cho xúc tác đồng phân hóa n-hexane ở điều kiện áp suất thấp.

Thành phần xúc tác tối ưu của xúc tác đơn kim loại là 0,8Pd/HZSM5 và 0,35Pt/HY-Al(2,5:1) với tỷ lệ n_{kl}: n_a tối thiểu của xúc tác Pt là 0,033; của Pd là 0,022. Các phụ gia Ni, Co gây hiệu ứng hình học và ligan đối với xúc tác Pd/HZSM5 dẫn đến tăng hoạt tính và độ bền xúc tác palladium. Ở 1 atm trên Pd/HZSM5 biến tính Ni hoặc Co đạt hiệu suất đồng phân hóa 56 %, RON 52, độ bền xúc tác cao.

3. Tăng áp suất làm tăng hoạt tính và độ bền của xúc tác. Ở 7 atm xúc tác Pd/HZSM5 có hoạt tính và độ bền cao tương đương xúc tác Pt/HZSM5. Trong đồng phân hóa hỗn hợp, độ bền xúc tác tăng. Ở 7 atm cả hai xúc tác Pd và Pt mang trên HZSM5 làm việc bền vững trong hàng chục giờ.

4. Kim loại và phụ gia không làm thay đổi quy luật động học của phản ứng. Trên các xúc tác này, n-hexane và hydro có ảnh hưởng tích cực đến tốc độ phản ứng. Hydro tham gia ở dạng nguyên tử hấp phụ, còn n-hexane dạng phân tử hấp phụ và phản ứng diễn ra trong vùng che phủ trung bình.

5. Kết quả nghiên cứu động học và cơ chế phản ứng bằng phương pháp TR phù hợp với nhau. Trên cơ sở đó mô hình động học phản ứng được đề xuất. Trên hệ xúc tác Pd và Pt mang trên HZSM5 ở áp suất khí quyển phản ứng diễn ra theo cơ chế lưỡng chức năng lưỡng phân tử có sự tham gia của hydro và giai đoạn chuyển dịch ion hydride để chuyển hóa hợp chất trung gian hình thành sản phẩm là chậm. Trong phản ứng này sự ảnh hưởng của hydro có hiệu ứng dương.

6. Những kết quả thu được tạo cơ sở khoa học cho việc chế tạo hệ xúc tác Pd biến tính có khả năng thay thế xúc tác Pt trong phản ứng đồng phân hóa các n-paraffin nhẹ. Xúc tác Pd/HZSM5 biến tính nickel hoặc cobalt có khả năng đảm đương được nhiệm vụ đồng phân hóa n-paraffin nhẹ để tạo ra một hợp phần pha xăng chất lượng cao, thân thiện với môi trường, và có tính ứng dụng cao.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

Bài báo quốc tế

1. Thi Kim Thoa Dao and Cam Loc Luu, n-Hexane isomerization over Promoted Pd/HZSM-5 Catalysts, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, Volume 6, 035014 (6pp), 2015.

2. Dao Thi Kim Thoa, Huynh Ky Phuong Ha, Luu Cam Loc, Nguyen Tuan Anh, n-Hexane isomerization over Pt, Pd Catalysts Supported on Mixes of HY + γ-Al_2O_3, Asean Engineering Journal, Part B, Volume 4, No 1, 2014.

3. Cam Loc Luu, Thi Kim Thoa Dao, Tri Nguyen, Thanh Huong Bui, Thi Ngoc Yen Dang, Minh Nam Hoang and Si Thoang Ho , Effect of carriers on physico-chemical properties and activity of Pd nano-catalyst in n-hexane isomerization, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, Volume 4, 045001 (9pp), 2013.

Bài báo trong nước

1. Dao Thi Kim Thoa, Luu Cam Loc, Nguyen Tri, Study the nature of active sites in Pt/HZSM-5 catalyst in n-hexane isomerization, Tạp chí Xúc tác & Hấp phụ, 3, 5, 2016.

2. Dao Thi Kim Thoa, Luu Cam Loc, Study the hydro-isomerization of light paraffin over bifunctional catalyst at elevated pressures, Science & Technology Development, 2, K 3, 52-59, 2016.

3. Đào Thị Kim Thoa, Lưu Cẩm Lộc, Nguyễn Thị Hồng Trang, Nguyễn Trí, Đặng Thị Ngọc Yến, Hồ Sĩ Thoảng, Đồng phân hóa n-hexane trên xúc tác Pd/HZSM-5 và Pt/HZSM-5 biến tính Ni và Cu, Tạp chí Xúc tác & Hấp phụ, 2, 169-175, 2013.

4. Dao Thi Kim Thoa, Luu Cam Loc, Nguyen Tri, Hoang Minh Nam, Giang Thanh Hung, Ho Si Thoang, isomerization of n-pentane and n-hexane mixture using Pd or Pt-supported HZSM-5 zeolite catalysts, Tạp chí Khoa học & Công nghệ, 51-5B, 118-123, 2013.

5. Luu Cam Loc, Dao Thi Kim Thoa, Bui Vinh Tuong, Nguyen Tri, Giang Thanh Hung, Investigation into n-C_6 isomerization over Pt/HZSM-5 catalysts, Tạp chí Hóa học, 4A-50, 320-324, 2012.
6. Luu Cam Loc, Dao Thi Kim Thoa, Pham Nhu Thuan, Bui Thanh Huong, Ho Si Thoang, Effect of treatment temperature of NH_4ZSM-5 and HZSM-5 + γ-Al_2O_3 on physico-chemical properties and activity of Pd in n-hexane isomerization, Tạp chí Hóa học, 4A-50, 324-329, 2012.