

THƠM HOÁ LPG (KHÍ HOÁ LỎNG) TRÊN XÚC TÁC ZnO/HZSM-5

Trần Thị Như Mai, Nguyễn Thị Thanh Bảo, Nguyễn Tiến Thảo

Khoa Hoá - Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

Ngành công nghiệp Dầu khí ở nước ta đã và đang phát triển mạnh mẽ, nguồn tài chính từ ngành khai thác và chế biến sản phẩm hoá dầu đã góp một phần đáng kể vào ngân sách quốc gia. Do vậy, Chính phủ đặc biệt quan tâm đầu tư khai thác và xây dựng các nhà máy lọc hoá dầu. Cùng với lượng dầu khai thác luôn kèm theo các parafin nhẹ (chủ yếu là C_3 , C_4) chiếm một tỷ lệ đáng kể từ quá trình này. Việc tính toán cho thấy trữ lượng khí gần tương đương với trữ lượng dầu mỏ [1]. Phần lớn các parafin được sử dụng chủ yếu làm nhiên liệu đốt cháy gia dụng, sản xuất điện, phân đạm... Do vậy, vấn đề đặt ra hiện nay là tìm hướng chuyển hoá mới để nâng cao hiệu quả kinh tế, thúc đẩy công nghệ chuyển hoá khí đang được nhiều nhà khoa học và nhà công nghệ trên thế giới quan tâm. Song song với các quá trình đồng phân hoá, dehidro hoá, oxi hoá... thì thơm hoá là một trong những hướng được chú ý nhiều. Xuất phát từ nhu cầu về hidrocarbon thơm ngày càng gia tăng, trong đó đặc biệt chú ý là para - xilen, đây là nguồn nguyên liệu chính để sản xuất ra các loại vải sợi dạng polieste, cùng với các vật liệu polime khác dùng trong các lĩnh vực công nghệ khác nhau.

Các quá trình thơm hoá hidrocarbon C_6 , C_7 đã được ứng dụng trong công nghiệp. Đối với ankan thấp quá trình này xảy ra khó khăn hơn cả về mặt nhiệt động cũng như xúc tác sử dụng. Các xúc tác Refominh không thể ứng dụng trong quá trình này. Cùng với sự phát triển mạnh mẽ và sự ra đời hàng loạt các phát minh về zcolit tổng hợp khiến nhiều nhà công nghệ chú ý đến các vật liệu này làm xúc tác trong quá trình chuyển hoá parafin nhẹ. Trong báo cáo này chúng tôi trình bày

một số kết quả nghiên cứu phản ứng thơm hoá khí hoá lỏng (LPG) trên xúc tác ZnO/ HZSM - 5.

Phân thực nghiệm

Xúc tác ZSM - 5 được chuyển về dạng HZSM - 5 bằng cách trao đổi với NH_4Cl để tạo $\text{NH}_4\text{ZSM} - 5$, sau khi nung ở nhiệt độ cao 550°C $\text{NH}_4\text{ZSM} - 5$ sẽ chuyển thành HZSM - 5. Sau 4 lần trao đổi, mức độ trao đổi đạt được 99%. Mẫu HZSM - 5 được tẩm $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ rồi nung ở nhiệt độ cao sẽ nhận được xúc tác 3% ZnO/HZSM-5. Mẫu xúc tác được ép viên bằng máy thủy lực của Đức dưới áp suất $200\text{Kp}/\text{cm}^2$, rây lấy cỡ hạt $0,6\div 1\text{mm}$.

Phản ứng chuyển hoá LPG được tiến hành theo phương pháp dòng liên tục trong lò ống, ống phản ứng bằng thạch anh có nhồi xúc tác.

Sản phẩm phản ứng được phân tích trên máy sắc kí khí Shimadzu GC-14B, cột mao quản DB-1, detector ion hoá ngọn lửa, nhiệt độ cột tách từ $40 \div 200^\circ\text{C}$, kết quả được tính toán tự động trên máy ghi. Thành phần của nguyên liệu LPG và thành phần sản phẩm được đánh giá kết hợp bằng máy sắc kí khí khối phổ GC-MS tại Trung tâm hoá dầu - Đại học Khoa học Tự nhiên.

Kết quả và thảo luận

Trên thế giới, việc sử dụng các xúc tác Ga, Pt/HZSM - 5 hoặc Ga/HZSM - 5 được nghiên cứu nhiều và cho thấy đây là các xúc tác tốt cho phản ứng thơm hoá ankan nhẹ. Nhưng Ga và Pt là những kim loại quý, giá thành đắt. Việc nghiên cứu sử dụng xúc tác HZSM - 5 chứa kẽm là hướng có nhiều triển vọng, kẽm là kim loại chuyển tiếp khá phổ biến.

Quá trình thơm hoá ankan nhẹ ngoài việc phụ thuộc vào xúc tác còn phụ thuộc vào các điều kiện nhiệt độ, áp suất, tốc độ nạp nguyên liệu...

Nhiệt độ phản ứng là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến độ chuyển hoá của nguyên liệu và độ chọn lọc của sản phẩm tạo thành, bên cạnh đó, nhiệt độ còn ảnh hưởng đến cơ chế phản ứng và khả năng của các phản ứng phụ. Nghiên cứu phản ứng chuyển hoá LPG ở 500 và

550⁰C (bảng 1) cho thấy trên xúc tác HZSM - 5 mang ZnO quá trình thơm hoá diễn ra với độ chọn lọc khá cao.

Bảng 1: Chuyển hoá LPG trên xúc tác 3% ZnO/HZSM - 5.
(Tốc độ nạp nguyên liệu 600giờ⁻¹)

Nhiệt độ °C	Độ chuyển hoá %	Thành phần sản phẩm (%)					
		N	B	T	X	Tổng BTX	SPK
500	35,2	40,5	5,2	25,2	23,6	54,0	5,5
550	43,0	35,8	10,9	30,0	18,8	59,7	4,5

Ở đây: N, B, T, X và SPK tương ứng là: các sản phẩm nhẹ, benzen, toluen, xilen và các sản phẩm khác.

So với các parafin C₆, C₇ quá trình chuyển hoá các hidrocarbon nhẹ xảy ra khó khăn hơn, chính vì vậy phản ứng phải thực hiện ở nhiệt độ cao. Có nhiều ý kiến cho rằng quá trình thơm hoá parafin nhẹ xảy ra qua 3 giai đoạn chủ yếu: dehidro hoá, oligome hoá và vòng hoá [1,2]. Bên cạnh đó còn xảy ra phản ứng phụ như crackinh, đồng phân hoá, ngưng tụ tạo cốc... tùy thuộc vào bản chất xúc tác, điều kiện phản ứng và thành phần nguyên liệu. Trên xúc tác HZSM - 5, ở nhiệt độ nghiên cứu phản ứng crackinh, phản ứng đồng phân hoá diễn ra là chủ yếu, quá trình thơm hoá rất thấp [2, 3, 4] vì đây là xúc tác có tính axit rất mạnh. Phản ứng thơm hoá phải xảy ra trên xúc tác lưỡng chức, việc mang oxit kềm trên xúc tác axit HZSM - 5 là để thực hiện chức năng này, oxit kim loại cùng với axit trong zeolit thực hiện chức năng dehidro hoá parafin, sự phối hợp giữa 2 tâm này trong các giai đoạn trung gian bao gồm: hoạt hoá làm yếu rồi làm đứt liên kết C - H, kết hợp ion hidrua với proton tạo thành hidro, phân huỷ ankyt tạo olefin hoặc cacbocation trung gian thực hiện quá trình ankyt hoá hay dime hoá, vòng hoá rồi dehidro hoá tạo hợp chất thơm.

Như vậy, từ kết quả nghiên cứu cho thấy việc mang kềm oxit đã thực sự có hiệu quả đối với quá trình thơm hoá C₃ và C₄ parafin, độ chọn lọc theo BTX (benzen, toluen, xilen) đạt trên 50%. Tốc độ nạp nguyên liệu cũng ảnh hưởng lớn đến quá trình thơm hoá (bảng 2), khi tốc độ dòng nhỏ độ chọn lọc theo BTX có tăng lên, nhưng thành phần toluen quá lớn, hàm lượng sản phẩm nặng có tăng, tổng hàm lượng BTX lớn là

điều hợp lý vì phản ứng thơm hoá xảy ra qua nhiều giai đoạn, thời gian tiếp xúc lớn là điều kiện cho phản ứng xảy ra được. Khi tốc độ dòng lớn thì ngược lại, độ chuyển hoá chung và độ chọn lọc đối với quá trình thơm hoá có giảm. Từ kết quả nghiên cứu cho thấy phản ứng chuyển hoá LPG thành các sản phẩm thơm trên hệ xúc tác nghiên cứu thực hiện tốt ở điều kiện 500°C và tốc độ dòng là 600 giờ¹.

Bảng 2: Chuyển hoá LPG trên xúc tác 3% ZnO/ HZSM - 5 (Nhiệt độ phản ứng 500°C).

Tổ độ nạp nguyên liệu giờ ¹	Độ chuyển hoá %	Thành phần sản phẩm (%)					
		N	B	T	X	Tổng BTX	SPK
500	48,8	23,4	11,6	39,4	19,7	70,6	5,9
1000	39,1	42,5	10,8	27,2	13,5	51,5	6,0

Kết luận: Đã mang ZnO/H-ZSM-5 với hàm lượng 3%, nghiên cứu phản ứng thơm hoá LPG cho hiệu quả đáng kể, độ chọn lọc BTX lớn hơn 50% trong các điều kiện nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. **P. Mariaudeau**, *Lécol de Catalyze*, 1999.
2. **Choudhary V.R; Kinage A.K**, Direct aromatization of gas over H-gallasilicate (MFI), H-galloaluminosilicate (MFI) and Ga/H-ZSM-5 zeolites, *Applied catalysis a*.Vol.162 p.239 - 248 (1997)
3. **Berudt H., Lietz G., Liicke B., Voeter J.** Zine promoted H-ZSM-5 Catalysts for conversion of propan to aromatics. 1. Acidity and activity *Applied catalysts a*. vol 146, p.351 - 363 (1996).
4. **Berudt H., Lietz G., Volter J.,** Zine promoted H - ZSM-5 catalysts for conversion of propan to aromatics, II. Nature of the active sites and their activation, *Applied catalysts a*, Vol.146; p.365 - 397 (1996).