

## Nghiên cứu ảnh hưởng của các chất xúc tiến (M = Mn, Ce, Zr, và Cr) đối với hoạt tính xúc tác của vật liệu 15%Co/0,05m-SBA-15 trong phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch

Đỗ Xuân Đồng<sup>1\*</sup>, Dương Tuấn Quang<sup>2</sup>, Trần Quang Vinh<sup>3</sup>, Nguyễn Anh Vũ<sup>4</sup>, Bùi Quang Hiếu<sup>3</sup>, Nguyễn Việt Hưng<sup>5</sup>, Hoàng Trọng Hà<sup>5</sup>, Lê Thị Hoài Nam<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Vụ Khoa học Công nghệ, Bộ Công Thương

<sup>2</sup>Trường Đại học Sư phạm Huế

<sup>3</sup>Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>4</sup>Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>5</sup>Đại học Mỏ Địa chất

Đến Tòa soạn 14-3-2016; Chấp nhận đăng 25-10-2016

### Abstract

This paper presents the effect of metal promoters (M = Ce, Cr, Mn and Zr) on the catalytic performance of 15%Co/0.05M-SBA-15 catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis. The results showed that the promoters were on SBA-15 influenced on the contribution of Co particles (shape, size, dispersion) on the walls of M-SBA-15 materials. These changes not only increased CO conversion but also significantly increased the liquid product C<sub>5+</sub> selectivity. Catalysts were characterized by BET, XRD, TEM, UV-vis, H<sub>2</sub>-TPR, TPD-NH<sub>3</sub>, ICP. The catalytic performances of catalysts for Fischer-Tropsch synthesis were tested in a fixed bed reactor. The liquid product was analyzed by GC-MS to calculate hydrocarbon selectivity.

**Keywords.** Fischer-Tropsch synthesis, cobalt catalyst, SBA-15, promoter.

### 1. MỞ ĐẦU

Trong bối cảnh trữ lượng dầu mỏ thế giới ngày càng giảm, giá dầu thô tăng và biến động lớn do những bất ổn về tình hình chính trị, ô nhiễm môi trường phát sinh từ khí thải động cơ chạy bằng nhiên liệu khoáng, việc phát triển năng lượng tái tạo, tìm kiếm nguồn nguyên liệu mới, nhiên liệu sạch thay thế đang là những vấn đề nóng bỏng thu hút sự tập trung nghiên cứu của nhiều nhà khoa học. Tổng hợp Fischer-Tropsch (FT) là quá trình chuyển hóa khí tổng hợp (CO, H<sub>2</sub>) thành hydrocarbon ở các dạng khác nhau [1, 2], mục đích chủ yếu của quá trình này nhằm tạo ra các sản phẩm dầu mỏ tổng hợp có chất lượng tốt. Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng thành phần nhiên liệu tổng hợp Fischer-Tropsch không có lưu huỳnh, hàm lượng hydrocarbon thơm thấp, rất thân thiện với môi trường [3]. Quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch có thể đi từ các nguồn nguyên liệu ban đầu như nguyên liệu sinh khối, than đá, hay khí tự nhiên mà trữ lượng hiện nay còn rất lớn.

Trong quá trình tổng hợp FT, sự chuyển hóa khí

tổng hợp trên xúc tác được xem là một bước quan trọng. Do đó, lựa chọn xúc tác phù hợp là rất cần thiết. Trong số những xúc tác tiềm năng như Ru, Ni, Fe và Co [4-8], chỉ có duy nhất Fe và Co có hiệu quả kinh tế và có khả năng áp dụng quy mô công nghiệp. Xúc tác coban [9] được sử dụng rộng rãi cho tổng hợp FT do nó có độ chọn lọc cao với parafin mạch thẳng, hoạt tính cho phản ứng dịch chuyển khí nước thấp (water-gas shift) nên độ bền xúc tác cao hơn vì ít bị ảnh hưởng của hơi nước gây mất hoạt tính. Nhằm thu được diện tích tâm hoạt động cao (Co<sup>0</sup>), coban được phân tán trên các chất mang xốp như SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>. Hệ xúc tác có khả năng ứng dụng thực tế phải đảm bảo một số yêu cầu như hoạt tính xúc tác cao, độ chọn lọc sản phẩm theo yêu cầu tuổi thọ xúc tác dài. Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn các kim loại xeri, crom, mangan, zirconium làm chất xúc tiến, với mong muốn sự bổ sung các kim loại này cho xúc tác Co/SBA-15 có thể tăng cường khả năng hấp phụ phân ly cacbon monoxit, và sự hình thành các hydrocarbon mạch dài. Hiệu quả của xúc tác có bổ sung chất xúc tiến sẽ được so sánh

với mẫu xúc tác không có chất xúc tiến để thấy rõ hơn vai trò của các kim loại xeri, crom, mangan và zirconi.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Tổng hợp xúc tác

#### 2.1.1. Nguyên liệu và hóa chất tổng hợp

Tetraethyl orthosilicat TEOS (Aldrich, Đức), Cerium(III) nitrat hexahydrat  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Trung Quốc), chromium(III) nitrat nonahydrat  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Trung Quốc), mangan axetat dihydrat  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Trung Quốc), zirconyl clorid octahydrat  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Trung Quốc), P123(EO20-PO70-EO20, MAV = 5800, Aldrich, Đức).

#### 2.1.2. Tổng hợp chất mang

Các mẫu chất mang Ce-SBA-15, Cr-SBA-15, Mn-SBA-15 và Zr-SBA-15 được tổng hợp bằng phương pháp tổng hợp thủy nhiệt trực tiếp theo quy trình tổng hợp [15-18], với tỷ lệ M/Si = 0.05. Nguồn kim loại được lấy từ các muối  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Các mẫu được sấy khô trong 12 giờ và nung tại nhiệt độ 500 °C trong 6 giờ.

#### 2.1.3. Điều chế xúc tác

Các mẫu xúc tác 15%Co/0,05Ce-SBA-15, 15%Co/0,05Cr-SBA-15, 15%Co/0,05Mn-SBA-15, 15Co/0,05Zr-SBA-15 chứa 15% Co được điều chế bằng phương pháp ngâm tẩm chất mang từ nguồn muối  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Các mẫu được sấy khô trong 12h và nung tại nhiệt độ 450 °C trong 5 giờ.

### 2.2. Các phương pháp đặc trưng xúc tác

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nghiên cứu được ghi trên máy D8-Advance và Siemen D5005, góc quét  $2\theta$  thay đổi từ 0-10° và từ 5 đến 50°, tốc độ quét 2°/phút tại nhiệt độ phòng (25 °C). Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được đo trên thiết bị JEM 1010, JEOL, độ phân giải kích thước nguyên tử, điện áp 100 KV. Phương pháp đo bề mặt riêng (BET) được ghi trên máy Micromeritics TriStar II 3020 V1.03 (V1.03). Phương pháp khử theo chương trình nhiệt độ (TPR- $\text{H}_2$ ) được tiến hành trên thiết bị Autochem II 2920 Micromeritics (Mỹ). Phương pháp hấp phụ xung CO được thực hiện trên máy Autochem II 2920 (Micromeritics, Mỹ). Phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis được thực hiện trên máy

UV-Vis Spectro-photometer-Agilent 8453, HP Agilent (Mỹ).

### 2.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác và phân tích thành phần sản phẩm phản ứng

Phản ứng tổng hợp Fisher-Tropsch được tiến hành trên thiết bị phản ứng vi dòng với lớp xúc tác cố định. Khí tổng hợp đưa vào theo tỷ lệ  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ . Quá trình chuyển hóa khí tổng hợp được tiến hành thử nghiệm trên 0,1 g xúc tác ở nhiệt độ 235 °C và 10 bar. Khí nguyên liệu và các khí sản phẩm được phân tích trực tiếp bằng sắc ký khí (GC Ultra Thermo Finigan) detector dẫn nhiệt (TCD) và detector ion hóa ngọn lửa (FID).

Hoạt tính xúc tác được xác định như sau:

Độ chuyển hóa CO được tính theo công thức:

$$X_{\text{CO}} = \frac{\text{CO ban đầu} - \text{CO sau phản ứng}}{\text{CO ban đầu}} \times 100\%$$

Độ chuyển hóa hydro được tính theo công thức:

$$X_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2 \text{ ban đầu} - \text{H}_2 \text{ sau phản ứng}}{\text{H}_2 \text{ ban đầu}} \times 100\%$$

Sản phẩm lỏng được xác định theo phương pháp phân tích GC-MS. Quá trình phân tích được tiến hành trên máy sắc ký khối phổ Thermo Finnigan (Mỹ) tại Phòng thí nghiệm Công nghệ Lọc hóa dầu và Vật liệu xúc tác hấp phụ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

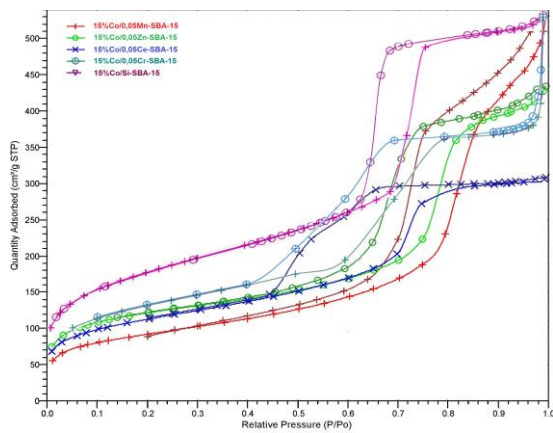
### 3.1. Đặc trưng xúc tác

#### 3.1.1. Đặc trưng bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ BET

Hình 1 cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhả hấp phụ  $\text{N}_2$  của các chất xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15 (M = Mn, Ce, Zr, và Cr). Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ không trùng nhau, xuất hiện vòng trễ thuộc loại IV đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình. Vòng trễ có dạng H1 ứng với mao quản trụ trong vật liệu [9-11].

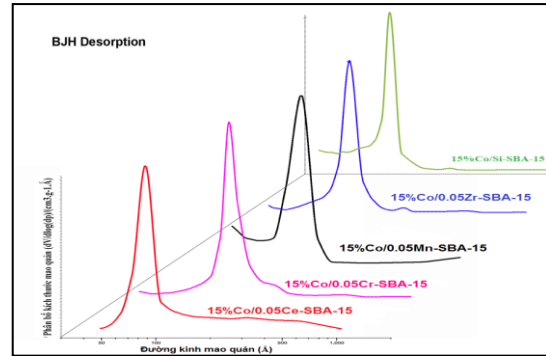
Trên hình 2 thể hiện đường phân bố kích thước mao quản của các vật liệu 15%Co/0,05M-SBA-15. Hình 2 cho thấy hệ mao quản của vật liệu khá đồng đều, phân bố kích thước mao quản tập trung. Khi thay thế một phần các nguyên tố silic bằng các chất xúc tiến khác nhau đã làm thay đổi kích thước mao quản của vật liệu. Các kết quả cho thấy, kích thước

mao quản tăng lên khi thay thế đồng hình các nguyên tố có đường kính ion nguyên tử tăng lên theo trật tự Mn (0,04 nm) < Cr (0,068 nm) < Zr (0,069 nm) < Si (0,072 nm) < Ce (0,11 nm).



Hình 1: Đường đẳng nhiệt hấp phụ của các mẫu xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15

Kết quả phân tích hấp phụ và nhả phụ vật lý nito các mẫu chất mang và xúc tác biến tính bằng các chất xúc tiến Mn, Ce, Zr, và Cr được đưa ra trong bảng 1. Các mẫu xúc biến tính với kim loại đều có diện tích bề mặt riêng nhỏ hơn nhưng có đường kính mao quản lớn hơn so với mẫu 15%Co/Si-SBA-15.



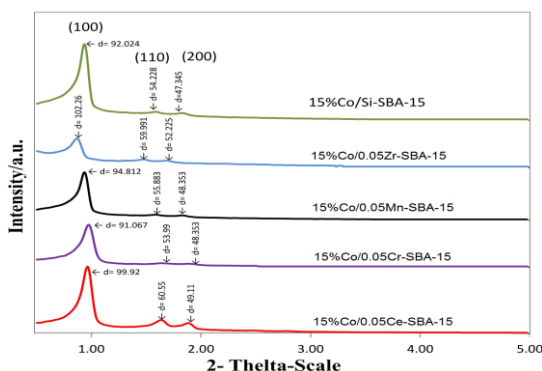
Hình 2: Đường phân bố kích thước mao quản các mẫu xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15

Bảng 1: Thông số vật lý của các mẫu xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15

Mẫu	Thông số hóa lý của vật liệu xúc tác	$S_{BET}^a$ (m <sup>2</sup> /g)	$\sum V_{lỗ}^b$ (cm <sup>3</sup> /g)	Đường kính MQTB <sup>c</sup> (Å)	Đường kính Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (nm)		Tỷ lệ M/Si		
					XRDL <sup>d</sup>	TEM <sup>f</sup>	M/Si trong gel (mol)	M trong gel (%kl)	M ICP (%kl)
15%Co/Si-SBA-15		574	0,72	68	30	30-90	-		-
15%Co/0,05Ce-SBA-15		566	0,84	91,2	25	20-55	0,05	3,99	3,79
15%Co/0,05Cr-SBA-15		440	0,58	56,7	18	15-45	0,05	4,04	4,26
15%Co/0,05Mn-SBA-15		400	0,473	47,33	35	30-45	0,05	4,04	3,76
15%Co/0,05Zr-SBA-15		431	0,64	59	65	30-60	0,05	4,02	3,65

(a) Diện tích bề mặt riêng xác định theo BET; (b) Tổng thể tích lỗ xốp tại áp suất tương đối P/P<sub>0</sub> = 0,99; (c) Xác định theo cực đại của đường phân bố mao quản BJH; (d) Đường kính trung bình của Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tính toán theo XRD [11, 12]; (f) Xác định theo TEM.

3.1.2. Đặc trưng bằng kỹ thuật XRD góc nhỏ



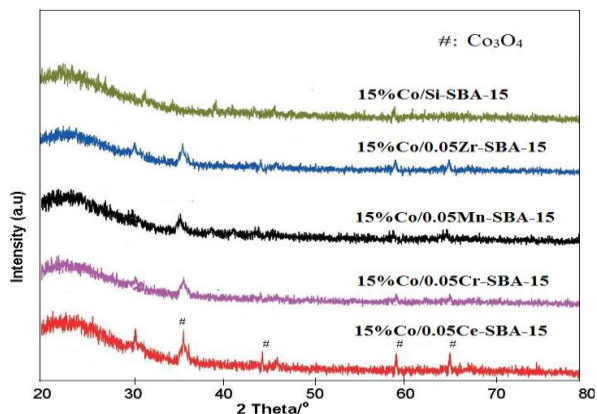
Hình 3: Giải đồ XRD góc nhỏ của các mẫu xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15

Hình 3 là giản đồ nhiễu xạ XRD góc nhỏ của các mẫu xúc tác coban mang trên vật liệu MQTBTT biến tính bằng các chất xúc tiến 15%Co/0,05Mn-SBA-15, 15%Co/0,05Ce-SBA-15, 15%Co/0,05Zr-SBA-15, 15%Co/0,05Cr-SBA-15. Kết quả đưa ra trong hình 3 cho thấy, ở góc quét 2θ = 0,5-5°, xuất hiện một pic nhiễu xạ có cường độ lớn nhất ở góc 2θ < 1° tương ứng với mặt phản xạ (100) đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình, và hai pic nhiễu xạ cường độ yếu hơn ở góc quét 1° < 2θ < 2° tương ứng với mặt phản xạ (110) và (200), đặc trưng cho các vật liệu 15%Co/0,05Mn-SBA-15, 15%Co/0,05Ce-SBA-15, 15%Co/0,05Zr-SBA-15, 15%Co/0,05Cr-SBA-15 tổng hợp được có cấu trúc lục lăng, hai

chiều P6mm với độ trật tự cao. Nhận thấy rằng, Si-SBA-15 biến tính bằng các chất xúc tiến Ce, Cr, Mn, và Zr theo phương pháp kết tinh thủy nhiệt trực tiếp hầu như không làm thay đổi cấu trúc vật liệu SBA-15 ban đầu. Tuy nhiên, có một sự dịch chuyển nhỏ của các vị trí pic của mẫu 15%Co/0,05Ce-SBA-15 về phía góc  $2\theta$  nhỏ hơn. Tín hiệu này cho thấy, kích thước của mao quản của vật liệu 15%Co/0,05Ce-SBA-15 lớn hơn so với các mẫu 15%Co/0,05Mn-SBA-15, 15%Co/0,05Zr-SBA-15, 15%Co/0,05Cr-SBA-15. Các kết quả phân tích này khá phù hợp với kết quả phân tích đường phân bố mao quản theo phương pháp BET đã nêu ở trên.

### 3.1.3. Đặc trưng bằng kỹ thuật XRD góc lớn

Hình 4 là giản đồ nhiễu xạ XRD với góc quét  $2\theta$  từ  $20^\circ$  đến  $80^\circ$  của các mẫu xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15 (M = Mn, Ce, Zr, và Cr). Giản đồ XRD của các mẫu xúc tác cho thấy sự xuất hiện các pic nhiễu xạ tại các vị trí  $2\theta = 31,3^\circ, 36,9^\circ, 45,1^\circ$  và  $65,4^\circ$ . Đây là các pic đặc trưng cho sự tồn tại của coban dạng spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  trên xúc tác sau khi nung ở nhiệt độ  $450^\circ\text{C}$  [13-15]. Từ các giá trị của  $2\theta$  của vị trí pic tại  $36,9^\circ$  cho thấy có thể tính toán được giá trị trung bình của các hạt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  theo phương trình của Scherrer [11, 12].



Hình 4: Giản đồ XRD góc nhỏ của các mẫu xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15

$$d = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \frac{180^\circ}{\pi}$$

Trong đó:  $k = 0,89$  (hằng số Scherrer);  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ .

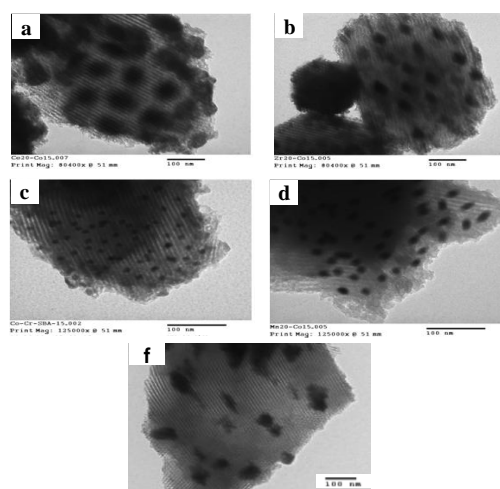
Giá trị kích thước trung bình của các hạt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tính toán theo XRD cho thấy ở bảng 1, các kết quả này khá phù hợp với kết quả xác định theo ảnh TEM.

Quan sát hình XRD không nhận thấy sự xuất hiện của các pic đặc trưng cho sự tồn tại của các

nguyên tố Mn, Ce, Zr, và Cr, điều này chứng tỏ rằng, gần như hầu hết các nguyên tố Mn, Ce, Zr, và Cr đã được đưa lên trên thành tường mao quản của vật liệu MQTB SBA-15.

### 3.1.4. Đặc trưng các mẫu xúc tác bằng ảnh TEM

Từ hình 5 nhận thấy, các mẫu 15%Co/0,05M-SBA-15 tổng hợp đều ở dạng cấu trúc mao quản song song hình lục lăng, kích thước mao quản đồng đều. Độ phân tán của Co trên các chất mang SBA-15 khá đồng đều, mật độ phân bố tương đối cao. Kích thước mao quản tương ứng của các vật liệu xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15 khá phù hợp với kích thước xác định theo phương pháp BET như trong bảng 1.



Hình 5: Ảnh TEM của các mẫu xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15

15%Co/0,05Ce-SBA-15; (b) 15%Co/0,05Zr-SBA-15; (c) 15%Co/0,05Cr-SBA-15; (d) 15%Co/0,05Mn-SBA-15; (f) 15%Co/Si-SBA-15

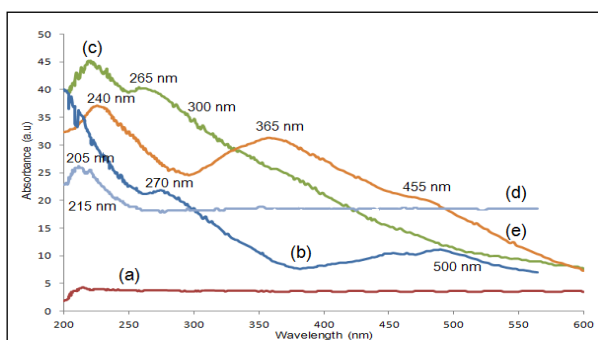
### 3.1.5. Phương pháp UV-vis

Phân tích phổ UV-Vis là một phương pháp rất hữu hiệu để nghiên cứu môi trường liên kết và trạng thái chuyển tiếp của các ion kim loại hoặc tập hợp của các oxit kim loại chuyển tiếp. Hình 6 là phổ UV-vis của các mẫu xúc tác có chất mang biến tính bằng các chất xúc tiến trên 15%Co/0,05M-SBA-15. Trên hình cho thấy phổ UV-vis của mẫu xúc tác 15%Co/0,05Zr-SBA-15 xuất hiện các đám phổ ở dải hấp phụ từ 205-215 nm. Những đám phổ này là đặc trưng cho sự chuyển điện tích từ  $p \rightarrow d$  của  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$  trong mạng lưới của vật liệu mao quản trung bình [15].

Đối với mẫu 15%Co/0,05Mn-SBA-15, trên phổ UV-vis xuất hiện các đám phổ tại vùng 500 nm và

vùng 270 nm. Các đám phổ này đặc trưng cho sự chuyển dịch điện tích giữa  $O^{2-}$  và  $Mn^{3+}$  [17], sự trải rộng của đám phổ hấp phụ là do sự đóng góp của chuyển dịch d-d giữa các ion  $Mn^{2+}$  và  $Mn^{3+}$  [17]. Vì vậy, trên thành mao quản của vật liệu mao quản trung bình tồn tại đồng thời cả hai dạng ion  $Mn^{2+}$  và  $Mn^{3+}$ .

Quan sát phổ UV-Vis của mẫu 15%Co/0,05Cr-SBA-15 thấy xuất hiện các đám phổ ở vùng 240 nm, 360 nm, và 450 nm. Những đám phổ này là những tín hiệu đặc trưng cho sự chuyển dịch điện tích của  $O \rightarrow Cr^{6+}$ . Sự vắng mặt của đám phổ của oxit crôm (III) ở vùng 560 nm cho thấy  $Cr^{3+}$  đã chuyển gần như toàn bộ thành  $Cr^{6+}$ . Như vậy, hầu như toàn bộ các ion crôm đã được chuyển dịch vào trong thành mao quản của vật liệu MQTB [18].



Hình 6: Phổ UV-vis của các mẫu xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15

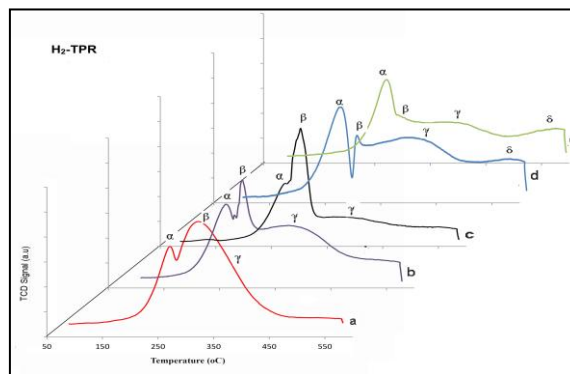
(a) 15%Co/Si-SBA-15; (b) 15%Co/0,05Mn-SBA-15; (c) 15%Co/0,05Ce-SBA-15; (d) 15%Co/0,05Zr-SBA-15; (e) 15%Co/0,05Cr-SBA-15

### 3.1.6. Đặc trưng bằng phương pháp $H_2$ -TPR

Giản đồ  $H_2$ -TPR của các mẫu xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15 và xúc tác 15%Co/Si-SBA-15 cho thấy ở hình 7. Đối với mẫu xúc tác 15%Co/Si-SBA-15 và 15%Co/0,05Zr-SBA-15 quan sát thấy có 4 pic khử đặc trưng là: pic khử  $\alpha$  trong vùng nhiệt độ 260 °C tương ứng với mức khử đầu tiên của  $Co_2O_3$  về trạng thái  $Co_3O_4$ , pic khử  $\beta$  trong vùng nhiệt độ 300 °C là đóng góp của quá trình khử  $Co_3O_4$  về trạng thái CoO, pic  $\gamma$  trong vùng nhiệt độ 350 °C đến 400 °C là đóng góp của quá trình khử từ trạng thái CoO về Co nguyên tử, pic tại vị trí  $\delta$  ở khoảng nhiệt độ 550 °C đến 600 °C là sự đóng góp rất nhỏ của quá trình khử  $Co_2SiO_4$  hình thành do tương tác mạng của coban với chất nền silic [19, 20]. Trong khi đó, trên các mẫu xúc tác 15%Co/0,05Ce-SBA-15, 15%Co/0,05Mn-SBA-15, và 15%Co/0,05Cr-SBA-15 chỉ xuất hiện 3 pic xác định là pic khử  $\alpha$  tương ứng với mức khử  $Co_2O_3$  về trạng thái  $Co_3O_4$ , pic khử  $\beta$  là đóng góp của quá trình khử  $Co_3O_4$  về trạng thái CoO và pic khử  $\gamma$

tương ứng là đóng góp của quá trình khử từ trạng thái CoO về Co.

Quan sát giản đồ  $H_2$ -TPR cho thấy vị trí pic  $\alpha$  của các mẫu xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15 ở về phía nhiệt độ thấp hơn so với mẫu 15%Co/Si-SBA-15, điều này cho thấy, tương tác của coban với chất nền của xúc tác 15%Co/Si-SBA-15 lớn hơn so với các xúc tác có chất xúc tiến trên thành mao quản 15%Co/0,05M-SBA-15. Vị trí các pic  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  của các mẫu 15%Co/0,05M-SBA-15 tăng dần theo thứ tự 15%Co/0,05Ce-SBA-15 < 15%Co/0,05Mn-SBA-15 < 15%Co/0,05Zr-SBA-15 < 15%Co/0,05Cr-SBA-15. Thông tin này cho phép ta khẳng định rằng, sự có mặt của các chất xúc tiến trên thành mao quản chất mang SBA-15 làm cho khả năng khử coban về dạng nguyên tử trở lên dễ dàng hơn, đối với mỗi chất xúc tiến khác nhau thì mức độ ảnh hưởng đến khả năng khử coban là khác nhau, đối với các chất xúc tiến trong nghiên cứu này trật tự khử là  $Cr < Zr < Mn < Ce$ .



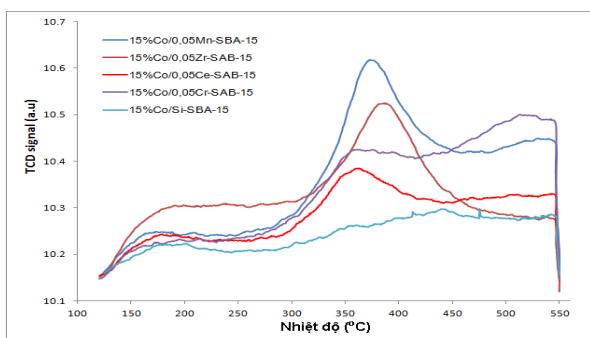
Hình 7: Giản đồ khử hấp phụ TPD-NH<sub>3</sub> của các mẫu xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15

### 3.1.7. Đặc trưng bằng phương pháp TPD-NH<sub>3</sub>

Hình 8 là giản đồ khử hấp phụ TPD-NH<sub>3</sub> của các xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15. Hình 8 cho thấy, tất cả các mẫu 15%Co/0,05M-SBA-15 đều xuất hiện các pic đặc trưng của vùng axit yếu (< 200 °C); axit trung bình (200-400 °C); và axit mạnh (> 400 °C). Kết quả đưa ra trong hình 8 cho thấy diện tích của vùng tâm axit trung bình của các mẫu 15%Co/0,05Mn-SBA-15 và 15%Co/0,05Zr-SBA-15 khá lớn. Điều đó cho thấy mật độ các tâm axit trung bình xuất hiện nhiều trên các mẫu 15%Co/0,05Mn-SBA-15 và 15%Co/0,05Zr-SBA-15. Trong khi đó, diện tích pic vùng tâm axit mạnh xuất hiện với cường độ lớn trên các mẫu xúc tác 15%Co/0,05Mn-SBA-15 và 15%Co/0,05Cr-SBA-15. Điều này cho thấy mật độ tâm axit mạnh trên mẫu 15%Co/0,05Mn-SBA-15 và 15%Co/0,05Cr-SBA-15 lớn hơn mật độ tâm axit mạnh của 15%Co/0,05Ce-SBA-15 và 15%Co/0,05Zr-SBA-15.

Hình 9 cho thấy, độ chuyển hóa nguyên liệu  $H_2$  và CO của các mẫu xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15. Kết quả đưa ra trong hình 9a cho thấy độ chuyển hóa CO gần như không thay đổi trong khoảng thời gian phản ứng 90 phút trên các mẫu xúc tác có chất mang biến tính bằng các chất xúc tiến Mn, Ce, Zr, và Cr. Điều đó cho thấy, xúc tác 15%Co/M-SBA-15 biến tính có độ ổn định cao và làm tăng đáng kể độ bền của xúc tác.

Từ kết quả của chuyển hóa nguyên liệu cho thấy sự ảnh hưởng mạnh của kích thước mao quản đến độ chuyển hóa CO. Độ chuyển hóa CO (cực đại) tuân theo trật tự 15%Co/0,05Ce-SBA-15 > 15%Co/Si-SBA-15 > 15%Co/0,05Zr-SBA-15, 15%Co/0,05Cr-SBA-15 > 15%Co/0,05Mn-SBA-15 (bảng 3.11). Kết quả này tương ứng với trật tự về kích thước mao quản 15%Co/0,05Ce-SBA-15 (91 Å) > 15%Co/Si-SBA-15 (68 Å) > 15%Co/0,05Zr-SBA-15 (59 Å), 15%Co/0,05Cr-SBA-15 (57 Å) > 15%Co/0,05Mn-SBA-15 (47 Å) (bảng 1). Như vậy, khi kích thước mao quản của chất mang SBA-15 càng lớn thì độ chuyển hóa nguyên liệu CO càng tăng và độ chuyển hóa cao nhất được thể hiện trên mẫu xúc tác 15%Co/0,05Ce-SBA-15 với độ chuyển hóa CO là 89 %.



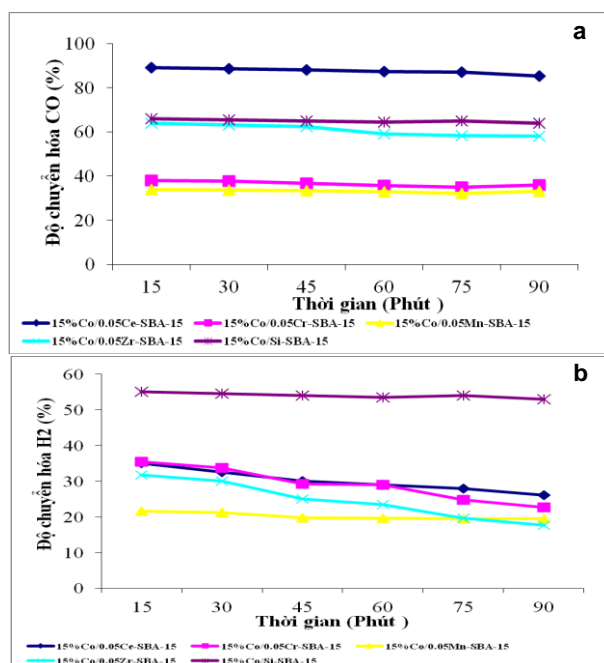
Hình 8: Giản đồ khử hấp phụ TPD-NH<sub>3</sub> của các mẫu xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15

## 3.2. Đánh giá hoạt tính xúc tác

### 3.2.1. Hoạt tính xúc tác

Do tỷ lệ khí nguyên liệu  $H_2/CO = 2/1$ , đối chiếu với phương trình phản ứng chính xảy ra thì ta nhận được độ chuyển hóa khí  $H_2$  xấp xỉ độ chuyển hóa khí CO. So sánh đồ thị chuyển hóa CO và  $H_2$  cho thấy các mẫu xúc tác 15%Co/0,05Ce-SBA-15, 15%Co/0,05Zr-SBA-15, 15%Co/0,05Cr-SBA-15 có độ chuyển hóa là xấp xỉ nhau. Tuy nhiên, với mẫu xúc tác 15%Co/0,05Mn-SBA-15 thì độ chuyển hóa CO cao hơn độ chuyển hóa khí  $H_2$ . Điều này có thể được giải thích là do trên các mẫu xúc tác này, ngoài phản ứng chính thì còn xảy ra một vài phản ứng phụ như các phản ứng tạo cốc và phản ứng Boudouard.

Vì thế trên mẫu xúc tác 15%Co/0,05Mn-SBA-15 có độ chuyển hóa khí CO cao hơn độ chuyển hóa khí  $H_2$ , đồng thời xảy ra sự giảm hoạt tính do sự hình thành cốc.



Hình 9: Hoạt tính xúc tác trên các mẫu xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15

(a) Độ chuyển hóa CO; (b) Độ chuyển hóa  $H_2$   
(Điều kiện phản ứng: Nhiệt độ 235 °C; Áp suất 10 atm;  
WHSV: 600 h<sup>-1</sup>; Tỷ lệ  $H_2/CO = 2/1$ )

### 3.2.2. Phân bố các phân đoạn trong sản phẩm lỏng

Hình 10 biểu diễn sự phân bố các sản phẩm lỏng của các phân đoạn  $C_5-C_{11}$ ,  $C_{12}-C_{25}$  và  $C_{25+}$  trên các mẫu xúc tác có cùng hàm lượng coban là 15%, tỷ lệ M/Si (mol) = 0,05 của các kim loại Mn, Ce, Zr và Cr được ký hiệu là các mẫu 15%Co/0,05Mn-SBA-15, 15%Co/0,05Ce-SBA-15, 15%Co/0,05Zr-SBA-15 và 15%Co/0,05Cr-SBA-15. Kết quả đưa ra trong hình 10 cho thấy sản phẩm của phản ứng tổng hợp FT trên xúc tác coban mang trên vật liệu MQTBTT SBA-15 biến tính cho dãy phân bố sản phẩm lỏng  $C_{5+}$  (tổng các phân đoạn  $C_5-C_{11}$ ,  $C_{12}-C_{25}$  và  $C_{25+}$ ) tăng mạnh so với mẫu Si-SBA-15, các kết quả đối với các mẫu 15%Co/0,05Ce-SBA-15, 15%Co/0,05Cr-SBA-15, 15%Co/0,05Mn-SBA-15, 15%Co/0,05Zr-SBA-15 và 15%Co/Si-SBA-15 lần lượt là 90,41%, 95,82%, 82,39%, 89,07%, và 71,34%. Như vậy, độ chọn lọc phân đoạn lỏng  $C_{5+}$  theo trật tự 15%Co/0,05Cr-SBA-15 > 15%Co/0,05Ce-SBA-15 > 15%Co/0,05Zr-SBA-15 > 15%Co/0,05Mn-SBA-15 > 15%Co/Si-SBA-15. Các kết quả này khẳng định sự có mặt của các chất xúc tiến Mn, Ce, Zr, và Cr đã có tác động mạnh theo xu

hướng tăng các sản phẩm hydrocarbon phân đoạn nặng hơn. Điều này có thể là do các chất xúc tiến trên thành mao quản đã thúc đẩy quá trình tái hấp phụ của các hợp chất trung gian để tham gia vào các

quá trình polyme hóa làm tăng chiều dài mạch hydrocarbon. Độ chọn lọc  $C_{5+}$  cao nhất trên mẫu xúc tác 15%Co/0,05Cr-SBA-15 là 95,82 %.

Bảng 2: Phân bố sản phẩm lỏng của phản ứng tổng hợp FT trên xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15

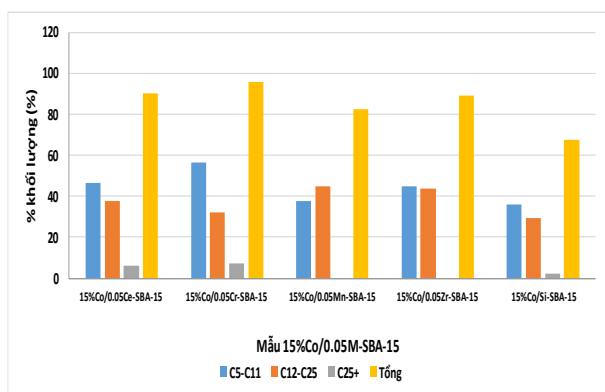
STT	Mẫu xúc tác	Độ chuyển hóa (%)		Sản phẩm phân đoạn lỏng				Parafin (%)	Olefin (%)	O/P	Hợp chất chứa oxi (%)	Hợp chất không chứa oxi (%)	HC oxi/HC không oxi
		CO	H <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub> -C <sub>25</sub>	C <sub>25+</sub>	Σ						
1	15%Co/0,05Mn-SBA-15	34	22	37,78	44,61	0,00	82,39	82,39	0,00	-	63,08	19,31	3,67
2	15%Co/0,05Ce-SBA-15	89	35	46,56	37,52	6,33	90,41	40,51	13,22	0,32	26,81	15,24	1,76
3	15%Co/0,05Zr-SBA-15	64	55	45,14	43,93	0,00	89,07	89,07	0,00	-	67,27	18,62	3,61
4	15%Co/0,05Cr-SBA-15	38	32	56,30	32,32	7,20	95,82	95,82	0,00	-	73,41	22,41	3,27
5	15%Co/Si-SBA-15	66	55	35,81	29,23	2,30	67,34	-	-	-	-	-	-

Như vậy, với sự có mặt của các chất xúc tiến trong thành mao quản trung bình SBA-15 đã có ảnh hưởng mạnh đến sự phân bố của các sản phẩm lỏng. Sự có mặt của các chất xúc tiến có thể đã làm thay đổi khả năng tương tác giữa Co và các nhóm Si-OH trên bề mặt thành mao quản SBA-15 do có sự tương tác trực tiếp của Co với các kim loại chất xúc tiến thay thế đồng hình (chẳng hạn như Mn<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>, Co-ZrO<sub>2</sub>...). Nhờ vậy, khả năng khử các dạng Co trở nên dễ dàng hơn [20-26]. Sự có mặt của các chất xúc tiến đã làm cho khả năng phân tán của Co trên bề mặt thành mao quản trở lên tốt hơn, mật độ các tâm Co cao hơn, đây là điều kiện thuận lợi cho giai đoạn phát triển mạch của phản ứng FT, từ đó dẫn đến hàm lượng hydrocarbon phân đoạn C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> và phân đoạn C<sub>12</sub>-C<sub>25</sub> tăng lên. Kết quả này cũng khá trùng hợp với những nghiên cứu trước, khi đưa các chất xúc tiến lên chất mang SBA-15 theo phương pháp ngâm tẩm, trao đổi ion hoặc sol-gen [23-26]. Theo một hướng nghiên cứu khác đã cho thấy, khi nghiên cứu về các xúc tiến là các nguyên tố đất hiếm đã nhận thấy rằng, khi có mặt của các chất xúc tiến La đã là tăng nồng độ các hợp chất trung gian hoạt động và tạo điều kiện thuận lợi cho phát triển mạch để hình thành hydrocarbon phân đoạn nặng hơn [27]. Phát hiện này cũng là một lý giải thú vị cho việc có mặt của chất xúc tiến phù hợp sẽ làm tăng hàm lượng hydrocarbon phân đoạn nặng hơn.

Tuy nhiên, sự phân bố sản phẩm hydrocarbon phân đoạn lỏng C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> và C<sub>12</sub>-C<sub>25</sub> trên các mẫu xúc

tác là khác nhau. Đối với sản phẩm phân đoạn lỏng diesel theo thứ tự 15%Co/0,05Mn-SBA-15 > 15Co%/0,05Zr-SBA-15 > 15%Co/0,05Ce-SBA-15 > 15%Co/0,05Cr-SBA-15 > 15%Co/Si-SBA-15, trong khi đó, đối với sản phẩm phân đoạn xăng tuân theo trật tự 15%Co/0,05Cr-SBA-15 > 15Co%/0,05Ce-SBA-15 > 15%Co/0,05Zr-SBA-15 > 15%Co/0,05Mn-SBA-15 > 15%Co/Si-SBA-15. Như đã nói ở trên, các kết quả này là do ảnh hưởng của các kim loại thay thế một phần các nguyên tố Si bằng các kim loại Mn, Ce, Zr, và Cr lên thành mao quản vật liệu MQTB SBA-15 đã làm thay đổi tính chất bề mặt thành mao quản SBA-15, từ đó ảnh hưởng đến khả năng phân tán cũng như mức độ khử của các hạt coban. Khi mật độ phân tán Co cao thì khoảng cách của các chất trung gian tái hấp phụ và CO phân ly gần nhau hơn, tạo thuận lợi cho phát triển mạch hydrocarbon. Kết quả này cũng rất phù hợp với những nghiên cứu trước đây. Theo các tác giả [20, 21, 25, 26], sự có mặt của các chất xúc tiến Zr và Mn sẽ làm tăng độ chọn lọc đối với phân đoạn C<sub>5+</sub> đồng thời làm giảm độ chọn lọc đối với CH<sub>4</sub>. Trong khi đó, theo một nghiên cứu khác đã công bố [28], sự có mặt của CeO<sub>2</sub> biến tính làm tăng độ chọn lọc đối với C<sub>5+</sub> đồng thời độ chọn lọc đối với CH<sub>4</sub> và các hydrocarbon C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> tăng lên đáng kể. Như vậy, độ chọn lọc của phân đoạn lỏng C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> lớn hơn và độ chọn lọc phân đoạn C<sub>12</sub>-C<sub>25+</sub> nhỏ hơn trên các mẫu 15%Co/0,05Ce-SBA-15 và 15%Co/0,05Cr-SBA-15 so với các mẫu 15%Co/0,05Mn-SBA-15 và

15%Co/0,05Zr-SBA-15 là hoàn toàn hợp lý.



Hình 10: Phân bố sản phẩm lỏng của các mẫu xúc tác 15%Co/0,05M-SBA-15

(Điều kiện phản ứng: Nhiệt độ 235 °C; Áp suất: 10 atm; WHSV: 600 ml h<sup>-1</sup>; Tỷ lệ H<sub>2</sub>/CO = 2/1)

Ảnh hưởng của độ axit trên bề mặt thành mao quản chất mang biến tính 15%Co/0,05M-SBA-15 đến độ chọn lọc sản phẩm lỏng trên phản ứng FT được thể hiện rõ khi xem xét phân đoạn C<sub>25+</sub>. Hình 8 cho thấy phân đoạn C<sub>25+</sub> chỉ xuất hiện trên các mẫu xúc tác 15Co%/0,05Ce-SBA-15, 15%Co/Si-SBA-15, và 15%Co/0,05Cr-SBA-15, trong khi đó, các xúc tác 15%Co/0,05Mn-SBA-15 và 15%Co/0,05Zr-SBA-15 hoàn toàn không xuất hiện phân đoạn hydrocarbon C<sub>25+</sub>. Điều này có thể được giải thích do các mẫu xúc tác 15%Co/0,05Mn-SBA-15 và 15%Co/0,05Zr-SBA-15 tồn tại lượng lớn các tâm axit mạnh (hình 8). Do vậy, quá trình cracking trung gian xảy ra mãnh liệt hơn, không cho phép hình thành các hydrocarbon phân đoạn nặng C<sub>25+</sub>.

#### 4. KẾT LUẬN

Từ những kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu MQTBTT SBA-15 biến tính bằng các chất xúc tiến Mn, Ce, Zr, và Cr được sử dụng làm chất mang cho xúc tác coban đã tác động mạnh đến độ chuyển hóa nguyên liệu cũng như sự phân bố của các sản phẩm lỏng trên phản ứng FT:

Đưa các chất xúc tiến lên thành mao quản vật liệu MQTBTT SBA-15 đã làm thay đổi kích thước mao quản trung bình của vật liệu, điều này ảnh hưởng đến độ chuyển hóa nguyên liệu. Nghiên cứu cho thấy rằng, độ chuyển hóa nguyên liệu CO tăng theo sự tăng của kích thước mao quản chất mang xúc tác theo thứ tự 15%Co/0,05Mn-SBA-15 < 15%Co/0,05Cr-SBA-15 < 15%Co/0,05Zr-SBA-15 < 15%Co/Si-SBA-15 < 15%Co/0,05Ce-SBA-15.

Các chất xúc tiến trên thành mao quản vật liệu MQTBTT có ảnh hưởng mạnh đến sự phân bố của các hạt xúc tác coban (hình dạng, kích thước hạt, mật độ phân bố...) dẫn đến làm tăng độ chọn lọc các

sản phẩm trong phân đoạn lỏng C<sub>5+</sub>. Từ các kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng, độ chọn lọc hydrocarbon phân đoạn lỏng C<sub>5+</sub> theo trật tự độ chọn lọc phân đoạn lỏng C<sub>5+</sub> theo trật tự 15%Co/0,05Cr-SBA-15 > 15Co%/0,05Ce-SBA-15 > 15%Co/0,05Zr-SBA-15 > 15%Co/0,05Mn-SBA-15 > 15%Co/Si-SBA-15.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Steynberg, M. Dry. *Fischer-Tropsch technology*, Elsevier Science & Technology Books (2004).
2. H. Schulz. *Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis*, **186**, 3-12 (1999).
3. P. F. Schubert, Robert Freerks, H. Lynn Thomlinson, Branch Rusell, 1350 S. Boulder, Suite 1100, Tulsa, Fisher-Tropsch diesel fuel preparation and testing, (1999).
4. Bragança L. F. F. P. G., et al. *Bimetallic Co-Fe nanocrystals deposited on SBA-15 and HMS mesoporous silicas as catalysts for Fischer-Tropsch synthesis*, Applied Catalysis A: General, **423-424(0)**, 146-153 (2012).
5. Fazlollahi F., et al. *Development of a kinetic model for Fischer-Tropsch synthesis over Co/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **18(4)**, 1223-1232 (2012).
6. Gual A., et al. *Colloidal Ru, Co and Fe-nanoparticles. Synthesis and application as nanocatalysts in the Fischer-Tropsch process*, Catalysis Today, **183(1)**, 154-171 (2012).
7. Kumabe, K., et al. *Hasegawa, Fischer-Tropsch synthesis with Fe-based catalyst focusing on alternative aviation fuel*, Fuel, **89(8)**, 2088-2095 (2010).
8. Wan H. -J., et al. *Study on Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interaction over precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis*, Catalysis Communications, **8(10)**, 1538-1545 (2007).
9. D. J. Kim, B. C. Dunn, F. Huggins, G. P. Huffman, M. King, J. E. Yie, E. M. Eyring. *SBA-15-Supported Iron Catalysts for Fischer-Tropsch Production of Diesel Fuel*, Energy Fuels, **20**, 2608-2611 (2006).
10. C. Zhao, Y. Yang, Z. Wu, M. Field, X. Fang, N. Burke, K. Chiang. *Synthesis and facile size control of well-dispersed cobalt nanoparticles supported on ordered mesoporous carbon*, J. Mater. Chem. A, **46(2)**, 19903-19913 (2014).
11. H. Xiong, Y. Zhang, K. Liew, J. Li. *Fischer-Tropsch synthesis: The role of pore size for Co/SBA-15 catalysts*, J. Mol. Catal. A: Chem., **295**, 68-76 (2008).
12. H. Xiong, Y. Zhang, K. Liew, J. Li. *Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts with high cobalt loading for Fischer-Tropsch synthesis*, Fuel Processing Technology, **90(2)**, 237-246 (2009).
13. J. Zhao, Q. Feng, N. Huo, G. H. Melosh, B. F.



- Fredrickson, G. D. Chmelka, G. D. Stucky. *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*, Science, **279**, 548-552 (1998).
14. Y. Li, W. Zhang, L. Zhang, Q. Yang, Z. Wei, i Feng, and C. Li. *Direct Synthesis of Al-SBA-15 Mesoporous Materials via Hydrolysis-Controlled Approach*, J. Phys. Chem. B, **108(28)**, 9739-9744 (2004).
  15. V. Degirmenci, O. F. Erdem, O. Ergun, A. Yilmaz. *Synthesis and NMR Characterization of Titanium and Zirconium Oxides Incorporated in SBA-15*, Top Catal., **49**, 204-208 (2008).
  16. R. van Grieken, J. M. Escola, J. Moreno, R. Rodríguez. *Direct synthesis of mesoporous M-SBA-15 (M = Al, Fe, B, Cr) and application to 1-hexene oligomerization*, Chemical Engineering Journal, **155**, 442-450 (2009).
  17. G. Satish Kumar, M. Palanichamy, M. Hartmann, V. Murugesan. *A new route for the synthesis of manganese incorporated SBA-15*, Microporous and Mesoporous Materials, **112**, 53-60 (2008).
  18. O. Aktas, S. Yasyerli, G. Dogu, T. Dogu. *Effect of Synthesis Conditions on the Structure and Catalytic Performance of Vand Ce-Incorporated SBA-15-like Materials in Propane Selective Oxidation*, Ind. Eng. Chem. Res., **49**, 6790-6802 (2010).
  19. A. Mart nez, C. L pez, F. M rquez, I. D az. *Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters*, J. Catal., **220**, 486-499 (2003).
  20. T. K. Das, G. Jacobs, P. M. Patterson, W. A. Conner, J. Li, B. H. Davis. *Fischer-Tropsch synthesis: deactivation of noble metal-promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*, Fuel, **82**, 805-815 (2003).
  21. H. P. Withers, Jr., K. F. Eliezer, J. W. Mitchell. *Slurry-phase Fischer-Tropsch synthesis and kinetic studies over supported cobalt carbonyl derived catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res., **29**, 1807-1814 (1990).
  22. S. Ali, B. Chen, J. G. Goodwin. *Zr promotion of Co/SiO<sub>2</sub> for Fischer-Tropsch synthesis*, J. Catal., **157**, 35-41 (1995).
  23. A. Feller, M. Claeys, E. van Steen. *Cobalt cluster effects in zirconium promoted Co/SiO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch catalysts*, J. Catal., **185**, 120-130 (1999).
  24. G. R. Moradi, M. M. Basir, A. Taeb, A. Kiennemann. *Promotion of Co/SiO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch catalysts with zirconium*, Catal. Commun., **4**, 27-32 (2003).
  25. F. Morales, F. M. F. De Groot, O. L. J. Gijzeman, A. Mens, O. Stephan, B. M. Weckhuysen. *Effects of manganese oxide promoter on the CO and H<sub>2</sub> adsorption properties of titania-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts*, J. Catal., **230**, 301-308 (2005).
  26. F. Morales, E. de Smit, F. M. F. de Groot, T. Visser, B. M. Weckhuysen. *Effects of manganese oxide promoter on the CO and H<sub>2</sub> adsorption properties of titania-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts*, J. Catal., **246**, 91-99 (2007).
  27. S. Vada, B. Chen, J. G. Goodwin, Jr. *Isotopic transient study of La promotion of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO hydrogenation*, J. Catal., **153**, 224-231 (1995).
  28. B. Ernst, L. Hilaire, A. Kiennemann. *Effects of highly dispersed ceria addition on reducibility, activity and hydrocarbon chain growth of a Co/SiO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch catalyst*, Catal. Today, **50**, 413-427 (1999).

**Liên hệ: Đỗ Xuân Đông**

Vụ Khoa học và Công nghệ, Bộ Công thương

Số 54, Hai Bà Trưng, Hoàn Kiếm, Hà Nội

E-mail: dongdx@moit.gov.vn; Điện thoại: 04 2202304/0983265681.