



Tổng hợp xúc tác Co/Al-SBA-15 cho phản ứng hydropolymer hóa ethylene Synthesis of mesoporous Co/Al-SBA-15 catalyst and application to ethylene hydropolymerization

Trương Quốc Hưng^{1,*}, Phan Long Nhật², Đào Quốc Tuyền²

¹Khoa Kỹ thuật tổng hợp - Trường Cao đẳng Kỹ nghệ Dung Quất

²Bộ môn Công nghệ Hữu cơ - Hóa dầu, Viện Kỹ thuật Hóa học - Trường Đại Học Bách Khoa Hà Nội

*Email: quochung@dungquat.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 23/4/2020a

Accepted: 30/6/2020

Keywords:

Co/Al-SBA-15, Hydropolymerization
Ethylene conversion, Gas to liquid

ABSTRACT

Liquid fuel, a mixture of ethylene's liquid oligomer, from ethylene was successfully carried out by oligomerization of ethylene in the presence of Co/Al-SBA-15. The mesoporous Co/Al-SBA-15 catalyst was prepared through impregnation of varies amount of Co (5, 7.5, 10, and 15 wt.%) into Al-SBA-15. The conversion of ethylene was performed at atmospheric pressure and 190°C in the presence of CO and H₂, and 08 hour/day. Through all of Co impregnated proportion on Al-SBA-15 (5, 7.5, 10 and 15 wt.%), the GC-MS result showed the liquid hydrocarbon were obtained as naptha (15.37÷30.53%), gasoline (10.65÷21.17%), kerosene (1.49÷20.50%) and diesel (3.21÷3.69%) fraction. The highest conversion of ethylene into liquid fuel was found in the presence of 7.5%Co/Al-SBA-15, with the yield of 20%. Byproducts was also obtained during the conversion, e.g. 3,4,5-methylnonane, 2,3 dimethylnonane, 3-methylheptane, and 4-ethylheptane, which was approximately 30% of total product volume.

Giới thiệu chung

Nhiên liệu lỏng được tạo ra từ khí tổng hợp hiện đang được xem là một quá trình quan trọng hứa hẹn sẽ là hướng tổng hợp nhiên liệu thay thế một phần nguồn nhiên liệu từ dầu mỏ. Trong số đó, hydropolymer hóa ethylene là một hướng đi có tiềm năng lớn trong việc sản xuất nhiên liệu lỏng từ CO, H₂ và C₂H₄ [1].

Trong các xúc tác kim loại đã được nghiên cứu làm xúc tác cho phản ứng hydropolymer hóa ethylene thì sắt và cobalt có vẻ cho kết quả khả quan và dần được chú ý hơn cả. Xúc tác Co và Fe đã được ứng dụng từ khá lâu trên quy mô công nghiệp, trong khi xúc tác Fe kinh tế hơn thì Co lại cho độ chọn lọc và hoạt tính cao hơn. Vì vậy, các nghiên cứu đối với phản ứng này hầu hết

được tiến hành dựa trên cobalt. Hydropolymerization đã được tiến hành với xúc tác Co mang trên một số chất mang khác nhau như Co/montmorillonite, Co/kaolinite, Co/Clorite hay xúc tác Co/kieselguhr. Có nhiều nghiên cứu phản ứng hydropolymer hóa ethylene trên xúc tác cobalt mang trên các chất mang Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ [2] hay trên zeolit như: NaA, NaX, NaY, NaM (mordenite), HnaY [3].

Việc sử dụng chất mang mao quản trung bình để cải thiện hoạt tính cũng như định hướng cho sản phẩm theo mong muốn là một hướng đi rất tiềm năng và có ý nghĩa rất lớn trong thực tiễn. Thực tế, nghiên cứu này là hướng đi khác để phát triển hơn nghiên cứu đã được tiến hành bởi nhóm tác giả với mục đích đưa ra những kết quả nghiên cứu nền tảng ban đầu. Việc tiến

hành thực nghiệm này sẽ đưa ra bức tranh tổng thể cho phản ứng để có tiến đến ứng dụng đồng hình, phát triển ở quy mô công nghiệp[4].

Với nguồn ethylene có thể được sản xuất bằng quá trình cracking khí hóa lỏng LPG hoặc phụ phẩm công nghiệp, còn khí tổng hợp (CO và H₂) từ nguồn nguyên liệu có khả năng tái tạo hay steam reforming khí tự nhiên và gây ảnh hưởng đến môi trường. Do đó mà quá trình hydropolymer hóa ethylene hứa hẹn sẽ là hướng đi mới được nhiều nhà nghiên cứu tiến hành phát triển và đưa vào ứng dụng trong thực tế.

Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu tổng hợp xúc tác Co/Al-SBA-15 chuyển hóa ethylene thành nhiên liệu lỏng.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

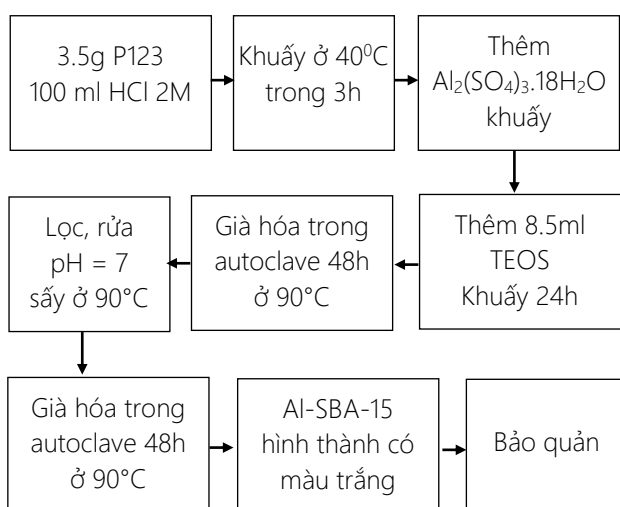
Tổng hợp xúc tác

Quy trình tổng hợp được mô tả như sau:

a. Tổng hợp vật liệu biến tính Al-SBA-15

Hóa chất sử dụng: Chất hoạt động bề mặt Pluronic P123 (Merck); nguồn silic TEOS (Merck); axit HCl 2M; muối nhôm sulfate Al₂(SO₄)₃.18H₂O.

Quy trình tổng hợp Al-SBA-15:

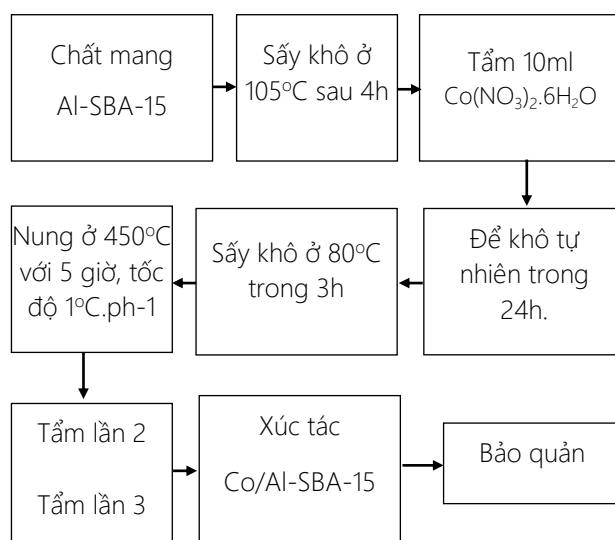


b. Tổng hợp hệ xúc tác 5%Co/Al-SBA-15, 7.5%Co/Al-SBA-15, 10%Co/Al-SBA-15, 15%Co/Al SBA-15

Hóa chất sử dụng: Muối cobalt Co(NO₃)₂.6H₂O tinh khiết dạng tinh thể; Nước cất; các chất mang xúc tác được sử dụng bao gồm các vật liệu được tổng hợp là: Al-SBA-15.

Quy trình tổng hợp: Tính toán khối lượng muối Co(NO₃)₂.6H₂O và chất mang với hàm lượng kim loại Co lần lượt là 5%, 7.5%, 10% và 15%.

Quy trình ngâm tẩm nhiều lần, cụ thể như sau:



Quy trình tẩm được thực hiện nhiều lần cho đến khi hết lượng dung dịch muối. Xúc tác sau khi nung và bảo quản trong bình hút ẩm, sản phẩm cuối cùng thu được xúc tác dạng bột theo phần trăm khối lượng cobalt được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Bảng tổng hợp các mẫu xúc tác chứa kim loại cobalt theo phần trăm khối lượng

TT	Xúc tác	Hàm lượng Co, %
1	5%Co/Al-SBA-15	5
2	7.5 Co/Al-SBA-15	7.5
3	10%Co/Al-SBA-15	10
4	15%Co/Al-SBA-15	15

Đặc trưng xúc tác:

Phương pháp phổ nhiễu xạ Rơnghen (X-ray diffraction - XRD): Được ghi trên máy model miniflex600 hãng Rigaku, ống phát tia Rơnghen bằng Cu, bước sóng λ = 1.540 Å, góc quét thay đổi từ 10 đến 70°; tốc độ quét 0.05°.ph⁻¹, máy đặt ở phòng thí nghiệm tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Nguyễn Trãi Thanh Xuân, Hà Nội.

Phương pháp SEM-EDX: Được đo với hệ EDAX gắn với nova nanoSEM 450 (FEI)- EDAX (AMETEK) ở phòng thí nghiệm Trung tâm Khoa học vật liệu, Khoa Vật lý tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Nguyễn Trãi Thanh Xuân, Hà Nội.

Phương pháp BET: Được ghi trên máy Model NoVa touch LX4 của Quantachrome, phòng thí nghiệm tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Nguyễn Trãi Thanh Xuân, Hà Nội.

Phương pháp hấp phụ xung CO: Được thực hiện trên máy Autochem II 2920 V5.02, máy đặt ở Phòng nghiên

cứ xúc tác RoHan tại C₁₀ thuộc Viện kỹ thuật hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Phương pháp H₂-TPR: Thông qua thông tin từ phổ TPR, các trạng thái khử được thể hiện thông qua các peak đặc trưng tại các nhiệt độ xác định, trên máy AutoChem II 2920 V5.02, mẫu được khử từ 500°C đến 700°C với dòng 10%H₂/Ar có lưu lượng 50ml.min⁻¹, tốc độ gia nhiệt 10°C.min⁻¹, máy đặt ở Phòng nghiên cứu xúc tác RoHan tại C₁₀ thuộc Viện kỹ thuật hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Phương pháp TPD-NH₃: Xúc tác được xử lý nhiệt ở 300°C để loại nước sau đó hạ về 100°C. Cho NH₃ hấp phụ ở 100°C trong 1h, Sau đó dùng He để giải hấp NH₃ từ 100°C đến 700°C. Quá trình khử hấp phụ theo chương trình nhiệt độ được tiến hành trên máy AutoChem II 2920 V5.02 Micromeritics, máy đặt ở Phòng nghiên cứu xúc tác RoHan tại C₁₀ thuộc Viện kỹ thuật hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Phương pháp đo hồng ngoại FTIR: Quá trình đo phổ hồng ngoại được tiến hành trên máy FTIR MODEL FTIR 4600 của Jasco, đặt ở phòng thí nghiệm trọng điểm vật liệu tiên tiến ứng dụng trong phát triển xanh tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Nguyễn Trãi Thanh Xuân, Hà Nội.

Phương pháp GC-MS: Sản phẩm được phân tích thành phần trên máy sắc ký khí khối phổ GC-MS 2010, C70284101136 (Japan), Số Seri C70284101136 ở Viện nghiên cứu & phát triển ứng dụng các hợp chất thiên nhiên (INAPRO), Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Thực nghiệm nghiên cứu hoạt tính xúc tác

Quá trình tổng hợp xúc tác và các điều kiện tương ứng được mô tả ở bảng 2.

Bảng 2: Quy trình thực hiện phản ứng hydropolymer hóa ethylene ở nhiệt độ thấp, áp suất thường

	Khí	Tiến hành
Thử kín và đuổi khí	Ar	Khí Ar từ bình chứa đưa vào hệ thống qua van điều áp. Duy trì áp trong hệ thống ở 2÷3 bar. Kiểm tra, thử kín và tiến hành đuổi khí.
Hoạt hóa xúc tác	H ₂	Nhiệt độ khử: 450 °C Tốc độ gia nhiệt: 5°C.ph ⁻¹ Thời gian: 4 ÷ 5 h Lưu lượng dòng H ₂ : 200 ÷ 250 ml.ph ⁻¹ Xúc tác được làm mát trong dòng Ar về 190°C sau khi hoạt hóa.

Tiến hành phản ứng	Ar	Thực hiện phản ứng ở nhiệt độ phản ứng: 190 °C, áp uất 1 bar với tốc độ gia nhiệt: 5°C.ph ⁻¹ Thời gian thực hiện phản ứng: 8 h.
--------------------	----	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

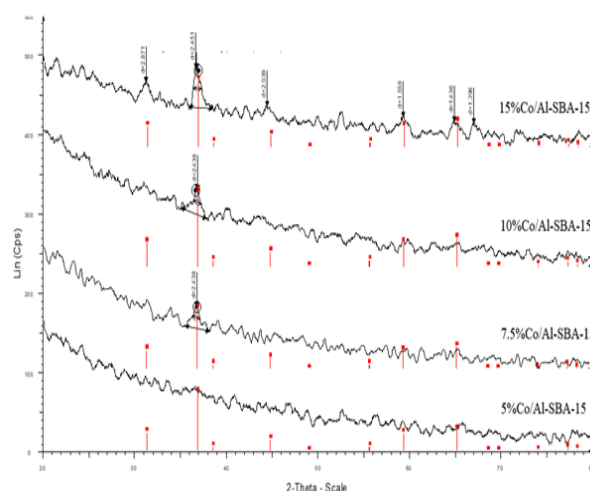
Thành phần khí phản ứng: 5% khí CO trong nguyên liệu đầu, tỷ lệ C₂H₄/H₂ = 2.5.

Hỗn hợp sản phẩm đi ra được làm lạnh ở áp suất khí quyển nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 0°C và ngưng tụ để sản phẩm hydrocarbon nhẹ không bị bay hơi, sau đó phân tích trên thiết bị GC-MS, các thông tin về hydrocarbons và các hợp chất hình thành trong quá trình phản ứng được xác định dựa vào việc so sánh thời gian lưu các peak xuất hiện với phổ chuẩn tương ứng và hàm lượng được xác định thông qua diện tích các peak của các chất đã xác định được.

Kết quả và thảo luận

Kết quả đặc trưng pha tinh thể của chất mang

Kết quả chồng phổ WAXS của các mẫu xúc tác được thể hiện trong hình 1.



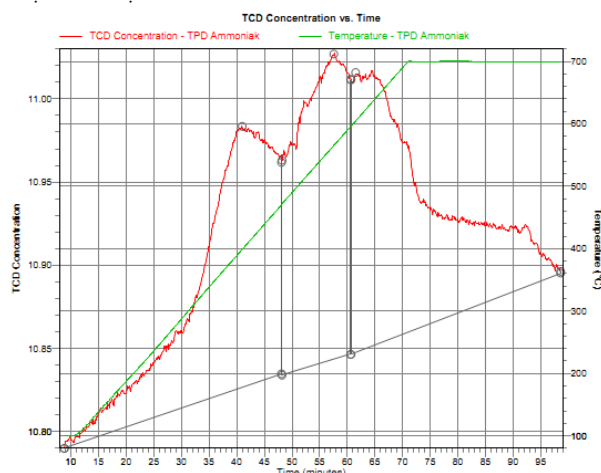
Hình 1: Kết quả chồng phổ các mẫu xúc tác 5, 7.5, 10, 15%Co/Al-SBA-15

Kết quả chụp XRD của các mẫu xúc tác với 2θ = xx-yy được thể hiện trên hình 1, ta thấy rằng pha tinh thể của kim loại cobalt tồn tại chủ yếu ở dạng oxit Co₃O₄ tương ứng với các góc quét 2θ = 31°, 37°, 39°, 45°, 56°, 59°, 65°, các peak đặc trưng này có cường độ càng tăng khi hàm lượng kim loại tăng theo thứ tự 5%, 7.5%, 10%, 15%. Các peak đặc trưng này cũng sắc nhọn và chân peak rõ ràng hơn, điều này chứng tỏ khi tăng hàm lượng kim loại trên mẫu xúc tác thì kích thước tinh thể kim loại cũng tăng theo. Các mẫu xúc tác với hàm lượng cobalt là 5%, 7.5%, các peak đặc trưng này không được sắc, nhọn, điều này có thể giải thích rằng

do hàm lượng kim loại nhỏ nên khó nhận diện được rõ ràng.

Kết quả giải đồ TPD-NH₃

Kết quả trên giải đồ TPD-NH₃ xúc tác tổng hợp được có tính axit mạnh của mẫu xúc tác 7.5%Co/Al-SBA-15 được thể hiện ở hình 2.



Hình 2: Kết quả chụp TPD-NH₃ của xúc tác 7.5%Co/Al-SBA-15

Có thể thấy, xúc tác tổng hợp được có tồn tại các tâm axit nằm trong dải rộng: tâm axit yếu (pic cực đại ở 200°C), tâm axit trung bình (khoảng 360°C), tâm axit mạnh (peak cực đại ở 550 và 670°C và peak ở trên 720°C). Cũng từ hình ta nhận thấy, trên phổ thì thể tích khử hấp phụ NH₃ của các mẫu xúc tác trong vùng axit mạnh và trung bình lớn hơn nhiều so với diện tích vùng axit yếu. Như vậy, mẫu xúc tác 7.5%Co/Al-SBA-15 đã có sự chuyển dịch số lượng tâm axit yếu sang tâm axit trung bình và mạnh.

Kết quả phân tích hấp phụ xung CO

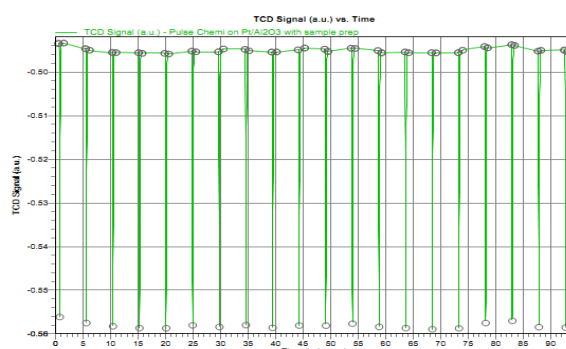
Để đánh giá độ phân tán của kim loại Co trên chất mang Co/Al-SBA-15, ta sử dụng phương pháp hấp phụ xung CO.

Bảng 3: Kết quả đo độ phân tán kim loại của các mẫu xúc tác.

Xúc tác	Độ phân tán kim loại (%)	Đường kính hạt hoạt động (nm)
5%Co/Al-SBA-15	0.4935	229.5092
7.5%Co/Al-SBA-15	0.3242	307.3903
10%Co/Al-SBA-15	0.1034	533.5597
15%Co/Al-SBA-15	0.2941	338.7622

Kết quả này cho thấy độ phân tán của mẫu 5%Co/Al-SBA-15 là cao nhất, có thể giải thích bởi quá trình ngâm tẩm với hàm lượng Co lớn hơn đã dẫn đến sự co

cụm hình thành các cluster. Do đó độ phân tán của kim loại giảm từ các mẫu 5%Co đến 15%Co. Điều này có thể được minh chứng thông qua ảnh SEM. Cụ thể, hình ảnh cho thấy ở độ phân giải lớn, các hạt có xu hướng tăng kích thước và co cụm hơn khi hàm lượng Co đưa lên tăng theo các mẫu 5% đến 15%. Kết quả phân tích hấp phụ xung CO mẫu 5%Co/Al-SBA-15, 7.5%Co/Al-SBA-15, 10%Co/Al-SBA-15 và 15%Co/Al-SBA-15 mẫu xúc tác cho bởi hình 3 sau đây.



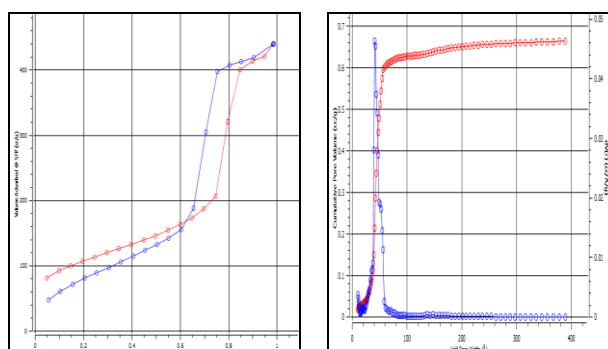
Hình 3: Kết quả chụp hấp phụ xung CO của xúc tác 7.5%Co/Al-SBA-15

Kết quả đẳng nhiệt hấp phụ N₂ theo BET

Phép đo hấp phụ và giải hấp phụ Nitơ được thực hiện để tiếp tục đánh giá và khẳng định cấu trúc mao quản của các xúc tác 5%Co/Al-SBA-15, 7.5%Co/Al-SBA-15, 10%Co/Al-SBA-15 và 15%Co/Al-SBA-15. Các thông số về đường kính và diện tích bề mặt riêng được trình bày trong bảng 4.

Bảng 4: Bảng số liệu diện tích bề mặt và kích thước mao quản trung bình

BET	Diện tích bề mặt (m ² /g)	Đường kính mao quản trung bình, Å
5%Co/Al-SBA-15	428.463	33.0483 Å
7.5%Co/Al-SBA-15	394.445	33.2818 Å
10%Co/Al-SBA-15	327.238	31.0475 Å
15%Co/Al-SBA-15	312.768	28.2761 Å



Hình 4: Kết quả chụp BET của xúc tác 7.5%Co/Al-SBA-15

Hình 4 là đại diện đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ Nitơ và đường phân bố mao quản đại diện của các xúc tác 5%Co/Al-SBA-15, 7.5%Co/Al-SBA-15, 10%Co/Al-SBA-15 và 5%Co/Al-SBA-15.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N₂ của các mẫu xúc tác 5%Co/Al-SBA-15, 7.5%Co/Al-SBA-15, 10%Co/Al-SBA-15 và 5%Co/Al-SBA-15 khác nhau đều là các đường thuộc loại IV theo IUPAC với loại vòng trễ điển hình của loại vật liệu mao quản trung bình. Hơn nữa các nhánh hấp phụ và giải hấp phụ của từng chất mang đều có sự uốn cong rõ nét ở khoảng áp suất tương đối 0.45 ÷ 0.75, đây có thể coi là tín hiệu của mạch mao quản trung bình đồng nhất.

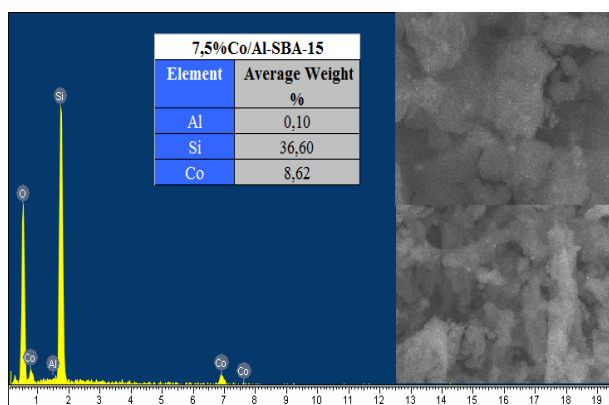
Vị trí các điểm uốn P/P₀ có liên quan đến kích thước mao quản trong phạm vi mao quản trung bình, độ sắc nét của các điểm uốn này biểu thị tính đồng nhất của kích thước mao quản. Trên hình 4 đại diện thể hiện phân bố kích thước mao quản của vật liệu, theo đó, mao quản tập trung ở vào khoảng 28 ÷ 33Å. Các thông số như diện tích bề mặt, kích thước mao quản, thể tích mao quản được thể hiện trong bảng 3. Các thông số đều không thay đổi nhiều khi ta thay đổi tỉ lệ % xúc tác.

Kết quả SEM-EDX

Kết quả chụp SEM cho thấy trên bề mặt xúc tác, pha tinh thể các hạt Co/Al-SBA-15 tồn tại ở hình thái đa hình với sự xuất hiện của Co, Si và Al trong thành phần ở bảng 4 và đại diện hình 5 sau đây.

Bảng 4: Bảng số liệu sự xuất hiện của Co, Si và Al trong các thành phần

Element	Average Weight %			
	5%Co/Al-SBA-15	7.5%Co/Al-SBA-15	10%Co/Al-SBA-15	15%Co/Al-SBA-15
Al	0,34	0,10		
Si	39,21	36,60	34,13	32,99
Co	5,23	8,62	11,73	19,09



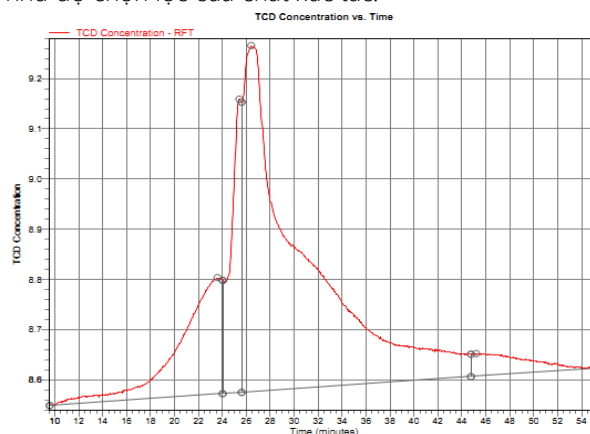
Hình 5: Kết quả chụp SEM-EDX của xúc tác 7.5%Co/Al-SBA-15

Bên cạnh đó, thành phần khối lượng trung bình của Co (được tính toán từ kết quả SEM-EDX) cũng cho thấy sự tương ứng và xấp xỉ như tính toán lý thuyết (Xem số liệu đã tính toán trong bảng 4). Cụ thể, thành phần Co thực tế (tính trung bình) là 5.23% khối lượng thay vì 5% khối lượng tính toán ở mẫu 5%Co/Al-SBA-15, 8.62% khối lượng Co thực tế thay vì 7.5% khối lượng theo lý thuyết tính toán tương ứng với mẫu 7,5%Co/Al-SBA-15, 11.73% khối lượng Co thực tế cho mẫu 10%Co/Al-SBA-15 thay vì 10% khối lượng theo lý thuyết và 19.09% khối lượng Co thực tế cho mẫu 15%Co/Al-SBA-15 thay vì 15% khối lượng theo lý thuyết.

Kết quả H₂-TPR

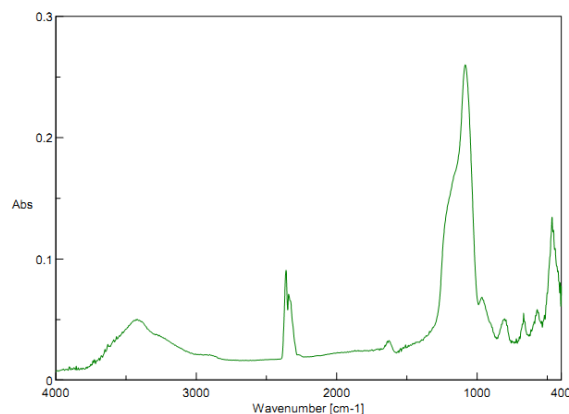
Hàm lượng kim loại và bản chất của chất mang ảnh hưởng lớn đến số lượng các tâm hoạt tính từ đó ảnh hưởng rất lớn đến quá trình.

Vì vậy, cần phân tích các số liệu trong quá trình khử oxit kim loại trên bề mặt để xác định các trạng thái phân tán của cobalt đối với từng loại chất mang, vì các trạng thái khử cho ta dự đoán được hoạt tính cũng như độ chọn lọc của chất xúc tác.



Hình 6: Kết quả chụp H₂-TPR của xúc tác 7.5%Co/Al-SBA-15

Kết quả FTIR



Hình 7: Kết quả chụp FTIR của xúc tác 7.5% Co/Al-SBA-15

Kết quả phổ FTIR cho thấy, ở các mẫu xúc tác đều xuất hiện các dao động tại các tần số tương đương nhau, điều đó chứng tỏ các mẫu đều có các nhóm chức tương tự nhau từ hình 7 đại diện.

- Dao động tại số sóng 3500cm^{-1} : đặc trưng cho liên kết O-H của nhóm Si-OH trên bề mặt.

- Dao động tại số sóng khoảng 1600cm^{-1} tương ứng với dao động của nhóm O-H trong các phân tử nước hấp phụ.

- Dao động tại số sóng khoảng 1100cm^{-1} : đặc trưng cho các dao động kéo bất đối xứng của nhóm Si-O-Si

- Dao động tại số sóng khoảng 900cm^{-1} : là do sự có mặt của các khuyết tật trên bề mặt

- Dao động tại số sóng khoảng 470cm^{-1} : đặc trưng cho các dao động hỗn hợp của nhóm Si-O-Si

Kết quả GC-MS

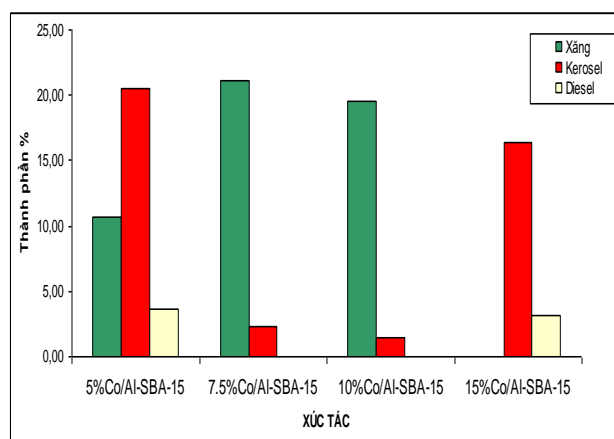
Kết quả GC-MS sản phẩm của 4 mẫu xúc tác 5%Co/Al-SBA-15, 7.5%Co/Al-SBA-15, 10%Co/Al-SBA-15 và 15%Co/Al-SBA-15 dưới điều kiện phản ứng được đưa ra ở Bảng 5.

Bảng 5: Thành phần các cấu tử trong sản phẩm

Cấu tử	5%Co/Al-SBA-15	7.5%Co/Al-SBA-15	10%Co/Al-SBA-15	15%Co/Al-SBA-15	
Octane (C ₈ H ₁₈)		6.46	5.37		Phân đoạn xăng
Nonane (C ₉ H ₂₀)	0.68	6.83	5.64		
Decane (C ₁₀ H ₂₂)	3.93	5.22	5.12		
Undecane (C ₁₁ H ₂₄)	6.04	2.66	3.40		
Tổng	10.65	21.17	19.53		
Dodecane (C ₁₂ H ₂₆)	5.86	2.25	1.49	2.42	Kerosel
Tridecane (C ₁₃ H ₂₈)				5.42	
Tetradecane (C ₁₄ H ₃₀)	10.45			7.29	
Pentadecane (C ₁₅ H ₃₂)	4.19			1.25	
Tổng	20.50	0	1.49	16.38	
Hexadecane (C ₁₆ H ₃₄)	2.2			5.51	Diesel
Heptadecane (C ₁₇ H ₃₆)	1.49			1.61	
Nonadecane (C ₁₉ H ₄₀)					
Tổng	3.69	0	0	3.21	
3-methylnonane	2.23	6.58	3.46		
4-methylnonane		5.62	0.66		
5-methylnonane		2.75	1.93		
2,3 Dimethylnonane		2.07	1.43		
3-methylheptane		10.85	6.4		
4-ethylheptane		2.66	1.49		

Thành phần các hydrocarbon thuộc phân đoạn nhiên liệu lỏng chiếm 34.84% trong tổng lượng sản phẩm đối với mẫu 5%Co/Al-SBA-15, 21.17% đối với mẫu 7.5%Co/Al-SBA-15, 21.02% đối với mẫu 10%Co/Al-SBA-15 và chiếm 19.59% sản phẩm đối với mẫu 15%Co/Al-SBA-15. Như vậy, kết quả GC-MS của các mẫu xúc tác lần lượt từ 5 ÷ 15% cho thấy quá trình chuyển hóa ethylene thành nhiên liệu lỏng có xu hướng giảm dần.

Tuy nhiên, thành phần hydrocarbons thuộc phân đoạn nhiên liệu lại có xu hướng nhẹ hóa, trừ mẫu 15%Co/Al-SBA-15- các hydrocarbon chứa số Carbon thấp hơn được hình thành nhiều hơn. Cụ thể, thành phần phân đoạn xăng tương ứng ở 4 sản phẩm tăng lần lượt là 10.65 lên 21.17 và giảm lần lượt 19.53 xuống 0.00 tương ứng 4 mẫu 5%Co/Al-SBA-15, 7.5%Co/Al-SBA-15, 10%Co/Al-SBA-15 và 15%Co/Al-SBA-15.



Hình 8: Thành phần nhiên liệu trong các mẫu sản phẩm

Phần hydrocarbon không xuất hiện từ C₁₃ đến C₁₈ ở mẫu 7.5%Co/Al-SBA-15 và C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₁₉ ở mẫu 10%Co/Al-SBA-15 nhưng lại xuất hiện ở mẫu 15%Co/Al-SBA-15.

Ở các mẫu 7.5%Co/Al-SBA-15 và 10%Co/Al-SBA-15 kết quả cho thấy sự hình thành của một số hợp chất 3,4,5-methylnonane, 2,3 Dimethylnonane, 3-methylheptane và 4-ethylheptane với thành phần tương đối lớn, khoảng 30% các sản phẩm này tính trên tổng lượng sản phẩm.

Kết luận

Quá trình nghiên cứu đã tổng hợp thành công xúc tác trong thực hiện phản ứng hydropolymer hóa ethylene ở điều kiện nhiệt độ thấp (190°C) và áp suất thường (1atm) với các xúc tác: 5%Co/Al-SBA-15, 7.5%Co/Al-SBA-15, 10%Co/Al-SBA-15 và 15%Co/Al-SBA-15.

Kết quả thu được có rất nhiều tiềm năng trong việc có thể chuyển hóa khí ethylene phụ phẩm công nghiệp, cùng với CO và H₂ thành sản phẩm hữu ích, đặc biệt là nhiên liệu lỏng dưới điều kiện "mềm". Hàm lượng hydrocarbon thuộc phân đoạn nhiên liệu lỏng hình thành trên tổng lượng sản phẩm là khá lớn.

Tài liệu tham khảo

1. Nguyen Quang Minh, Dao Quoc Tuy, Overview of hydropolymerization of ethylene - a future manufacture, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, 7(2), (2018) 128.
2. Nguyen Quang Minh, Bui Quang Hung, Dao Quoc Tuy, A study of Ru promoter on 25%Co/silica-gel catalyst for hydropolymerization of ethylene for liquid hydrocarbons product, Journal Of Chemistry, 55(2e), (2017) 115-118.
3. Ya. T. Eidus, Hoang Trong Yem, N. I. Ershov, Activity of Co catalysts, deposited on zeolites, in the hydropolymerization of ethylene, initiated by carbon monoxide at 200°C. Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow (1974).
4. Truong Quoc Hung, Nguyen Quang Minh, Dao Quoc Tuy, The catalytic activity of Co/Al-MCM-41 catalyst for conversion of ethylene – hydropolymerization, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, (2019) 79-85.
5. N. Cuello, V. Elías, M. Crivello, M. Oliva, G. Eimer, Synthesis, characterization and magnetic behavior of Co/MCM-41 nano-composites, Journal of Solid State Chemistry, 205, (2013) 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.06.028>
6. Ganapati V. Shanbhag, Trissa Joshep, S.B. Halligudi, "Copper (II) ion exchanged AISBA-15: A versatile catalyst for intermolecular Hydroamination of terminal alkynes with aromatic amines", Journal of Catalysis, 250, (2007) 274-282.
7. G. Muthu Kumaran et al. ,Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios", Microporous and Mesoporous Materials, 114, (2008) 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.12.021>
8. Jiacheng Wang, Qian Liu, A simple method to directly synthesize Al-SBA-15 mesoporous materials with different Al contents. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.09.052>.
9. Lu Qiang, Li Wen-zhi, Zhang Dong, Zhu Xi-feng, Analytical pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry (Py–GC/MS) of sawdust with Al/SBA-15 catalysts, Key Laboratory for Biomass Clean Energy of Anhui Province, University of Science and Technology of China, No. 96 Jinzhai Road, Anhui, Hefei 230026, China. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.01.002>
10. Ya. T. Eidus, N. I. Ershov, N. V. Guseva. Influence of the composition of the initial mixture on the reduction of carbon monoxide in the hydropolymerization of ethylene. Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow, (1967).
11. Ya. T. Eidus, N. I. Ershov. Mechanism of the catalytic hydropolymerization of olefins under the action of small amounts of carbon monoxide in presence of hydrogen, Institute of Organic Chemistry of the Academy of Sciences of the USSR (1957). <https://doi.org/10.1007/BF00931407>.
12. Ya. T. Eidus, N. I. Ershov, K. V. Puzitskii, and I. V. Guseva. Activity of a cobalt-clay catalyst in the hydrocondensation of carbon monoxide with ethylene and the hydropolymerization of the latter under the action of carbon monoxide. Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow, No.5, (1960) 913-919,. <https://doi.org/10.1070/RC1973v042n03ABEH002575>.