

| CATEGORY | | Page |
|----------|--|------|
| 1- | Photocatalytic degradation of Rhodamine-B under visible light region by ZnO nanoparticles loaded on activated carbon made from longan seed biomass - Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Bui Thi Thuy Linh, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son | 1 |
| 2- | Effect of synthesis conditions on methylene blue adsorption capacity of electrochemically prepared graphene - Pham Van Hao, Ha Xuan Linh, Phung Thi Oanh, Phan Ngoc Hong, Nguyen Nhat Huy, Dang Van Thanh, Nguyen Van Dang | 9 |
| 3- | Study on the preparation of TiO ₂ /SiO ₂ and the treatment capacity of 2-chloroethyl ethyl sulfide on the surface of sensitive equipment and components - Hoang Kim Hue, Le Van Long, Hoang Thanh Thai, Le Minh Thao | 15 |
| 4- | Synthesis of TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ material for visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue - Dang Thi Ngoc Hoa, Nguyen Thi Thanh Tu | 21 |
| 5- | Multiwalled carbon nanotubes synthesis from methane using a stainless steel foils as a catalyst - Huynh Minh Thuan, Nguyen Sura, Nguyen Thi Kim Ngan, Nguyen Manh Huan, Do Pham Noa Uy, Nguyen Anh Thu Hang, Nguyen Cong Danh, Nguyen Huu Luong, Nguyen Cat Tien | 27 |
| 6- | Sorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by activated biomass of common reed - Nguyen Van Hung, Bui Thi Minh Nguyet, Nguyen Kim Nuong, Nguyen Huu Nghi, Nguyen Thanh Tuoi, Nguyen Anh Tien, Le Lam Son | 31 |
| 7- | Synthesis of Fe ₃ O ₄ /MIL-101 material and evaluation of photocatalytic activity - Nguyen Van Kim, Huynh Thi Minh Thanh | 40 |
| 8- | Preparation and optimization of the composition of novel nZVI/(Fe-Mn) binary oxide/bentonite adsorbent for removal of reactive yellow 145 dye (RY-145) from aqueous solution - Pham Thi Thanh Huyen, Nguyen Binh Duong, Quan Thi Thu Trang, Phan Thi Ngoc Bich, Pham Van Lam | 45 |
| 9- | Photocatalytic activities of NiFe ₂ O ₄ /nitrogen-doping graphene oxide synthesized by hydrothermal method - Nguyen Ngoc Minh, Le Thi Cam Nhung, Truong Cong Duc, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Van Thang, Dinh Quang Khieu, Nguyen Thi Vuong Hoan | 52 |
| 10- | Synthesis of ZnMn ₂ O ₄ nanostructure via hydrothermal method - Nguyen Le My Linh, Do Mai Nguyen | 58 |
| 11- | Synthesis and application of Fe-BTC nanocomposites as highly efficient photocatalysts in the dye degradation - Nguyen Ba Manh, Vu Anh Tuan, Le Ha Giang | 63 |
| 12- | A theoretical study on the influence of non-metal (B, C, N, O, F) doping on the electronic and optical properties of graphitic carbon nitride (g-C ₃ N ₄) - Nguyen Thi Thu Ha, Nguyen Ngoc Ha | 69 |
| 13- | Synthesis, characterization and photocatalytic application of CNTs/ZnO composite - Nguyen Duc Vu Quyen, Tran Ngoc Tuyen, Dang Xuan Tin, Ho Van Minh Hai, Bui Thi Hoang Diem, Dang Do, Ho Thi Thuy Dung | 75 |
| 14- | Adsorption PO ₄ ³⁻ ion in aqueous solution using ZnO nanomaterials fabricated by electrochemical method - Pham Huong Quynh, Luong Thi Anh, Luu Thi Liu, Ha Nam Phuong, Nguyen Phuong Chi, Nguyen Thanh Trung, Phung Thi Oanh | 82 |
| 15- | Fischer-Tropsch synthesis over Co/γ-Al ₂ O ₃ catalyst loaded on ceramic monolith-structured substrate - Do Pham Noa Uy, Nguyen Manh Huan, Hoang Van Loc, Luc Minh Chien, Nguyen Thi Chau Giang, Truong Van Nhan, Phan Minh Quoc Bonh, Nguyen Huu Luong, Huynh Minh Thuan | 88 |
| 16- | Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/CuO composite for the degradation of methyl blue under visible light irradiation - Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vu Thi Thanh Tuyen, Vu Vien | 94 |
| 17- | Synthesis nanocomposite TiO ₂ -ZrO ₂ for photocatalytic degradation of phenol and methylene blue (MB) - Nguyen Thi Hai Yen, Le Thi Hong Hai, Pham Thi Minh Thao | 101 |
| 18- | Study on the synthesis of porphyrin-modified copper ferrite as photocatalyst for treatment of MB organic dye in aqueous media - Tran Van Chinh, Nguyen Tuan Anh, Nguyen Thi Hoai Phuong, Mai Huu Thuan, Tran Van Khanh, Dinh The Dung, Nguyen Thi Hong Phuong, Tran Dai Lam, Lo Duc Duong | 107 |
| 19- | Study on Fabrication and investigation of the effects of copper salt precursor with different anions SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , CH ₃ COO ⁻ and NO ₃ ⁻ on the structure and photocatalytic properties for decomposition of methyl orange dye of octahedral Cu ₂ O nanoparticles - Nguyen Thi Tuyet Mai, Dang Thi Minh Hue, Nguyen Thi Lan, Tran Thi Thu Huyen, Nguyen Kim Nga, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Nguyen Cong Tu, Trinh Xuan Anh, Truong Thi May, Luu Thi Lan Anh | 112 |
| 20- | Studying effect of temperature on to formation and red congo absorption ability of copper oxide - Nguyen Thi Lan, Nguyen Thi Tuyet Mai, Pham Van Thang, Huynh Dang Chinh, Ta Ngoc Dung, Luu Thi Lan Anh | 118 |



Đánh giá hoạt tính xúc tác $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mang trên vật liệu ceramic có cấu trúc cho phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch

Fischer-Tropsch synthesis over $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst loaded on ceramic monolith-structured substrate

Đỗ Phạm Noa Uy¹, Nguyễn Mạnh Huấn¹, Hoàng Văn Lộc², Lục Minh Chiến², Nguyễn Thị Châu Giang¹, Trương Văn Nhân¹, Phan Minh Quốc Bình^{1,2}, Nguyễn Hữu Lương¹, Huỳnh Minh Thuận^{1,*}

¹Viện Dầu Khí Việt Nam, Lô E2b-5, Khu Công nghệ Cao, P. Tân Phú, Quận 9, TP. Hồ Chí Minh

²Đại học Dầu Khí Việt Nam, Cách mạng Tháng tám, P. Long Toàn, TP. Bà Rịa, Tỉnh Bà Rịa – Vũng Tàu

*Email: thuanhm.pvpro@vpi.pvn.vn

ARTICLE INFO

Received: 01/9/2020

Accepted: 20/9/2020

Keywords:

Fischer-Tropsch

Monolith structured catalyst

Cobalt-based catalyst

Wash-coating slurry method

ABSTRACT

Cobalt-based catalyst supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was prepared by impregnation method and loaded on ceramic monolith-structured substrate by wash-coating slurry method. Physico-chemical properties of the catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface area and H_2 temperature-programmed reduction (H_2 -TPR). Activity of the catalysts for Fischer-Tropsch synthesis was investigated in a tubular reactor in a temperature range of 200-275 °C at 20 bar and GHSV = 3000 h^{-1} . $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst loaded on ceramic monolith-structured substrate enhanced efficacy of Fischer-Tropsch synthesis by increasing and stabilizing CO conversion and C_{5+} selectivity, compared to $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder catalyst.

Giới thiệu chung

Trong bối cảnh trữ lượng dầu thô ngày càng giảm và nhu cầu năng lượng toàn cầu đang tăng phi mã, việc chuyển dịch sử dụng năng lượng từ dầu thô sang khí tự nhiên là thiết yếu. Khí tự nhiên được xem như là nguồn nguyên liệu chính cho công nghiệp hóa dầu. Tuy nhiên, sau khi được chuyển hóa thành khí tổng hợp (syngas – hỗn hợp khí H_2 và CO) thông qua các phản ứng reforming [1-3], nguồn khí này có thể chuyển hóa thành nhiên liệu lỏng bởi phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch (FTS) [4] như được mô tả trong Bảng 1. Các hydrocarbons dạng khí ($\text{C}_1\text{-C}_4$) và alcohols được xem như là các sản phẩm phụ của FTS (<5% khối lượng). Sản phẩm lỏng của FTS có khoảng nhiệt độ sôi rộng, tương ứng với các phân đoạn hydrocarbons lỏng có số carbon từ 5 đến 80. Tuy nhiên, với mục đích sản

xuất xăng và diesel, số lượng carbon trong sản phẩm lỏng của quá trình FTS thường được điều chỉnh từ 5 đến 18 thông qua quá trình cracking các phân đoạn nặng dưới sự có mặt của khí H_2 ở áp suất cao và xúc tác. Ngày nay, nhiều nghiên cứu đã được thực hiện nhằm nâng cao hiệu quả kinh tế và tính cạnh tranh của các sản phẩm lỏng từ quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch với các sản phẩm tương tự có nguồn gốc khoáng. Ví dụ, các kim loại quý như ruthenium (Ru) [5,6], rhenium (Re) [7,8], palladium (Pd) [9,10] và platinum (Pt) [11-13] đã được thêm vào hệ xúc tác điển hình của quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch như Cobalt (Co) [14-16] và sắt (Fe) [17-20] với mục đích giảm độ chọn lọc các sản phẩm phụ, đồng thời tăng hiệu suất thu sản phẩm lỏng thông qua sự cải thiện khả năng hydro hóa CO. Bên cạnh sử dụng chất xúc

tiến, các chất mang khác nhau như $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8,21,22], SBA-15 [23-25] và MCM-41 [26,27] cũng đã được khảo sát. Andrei và cộng sự đã chứng minh rằng, xúc tác cobalt trên chất mang silica có đường kính lỗ xốp lớn hơn 3 nm cho hiệu quả thu sản phẩm lỏng vượt trội so với các xúc tác cùng loại trên chất mang có đường kính lỗ xốp nhỏ hơn [28].

Cải thiện hiệu quả FTS thông qua việc cải tiến xúc tác là một hướng đi đã mang lại hiệu quả. Tuy nhiên, trạng thái pha vật lý trong thiết bị phản ứng Fischer-Tropsch là rất phức tạp, bao gồm: pha khí (khí nguyên liệu, khí sản phẩm), pha lỏng (các hydrocarbon lỏng), nước và pha rắn (xúc tác). Do đó, để tăng hiệu quả vượt trội cho FTS, các quá trình truyền nhiệt và truyền khối cũng cần phải được xem xét [29]. Ví dụ, trong thiết bị phản ứng tầng xúc tác cố định, sự hạn chế về mặt khuếch tán gây ra sự điền đầy lỗ xốp xúc tác của các sản phẩm lỏng sau phản ứng. Điều này ngăn cản khả năng hấp phụ của CO lên các tâm kim loại hoạt động; do đó, gây ra ảnh hưởng tiêu cực đến quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch. Để khắc phục các nhược điểm về truyền nhiệt và truyền khối, thiết bị phản ứng dạng slurry đã được ứng dụng. Tuy nhiên, việc tách sản phẩm dạng sáp từ FTS ra khỏi xúc tác và khả năng rửa trôi xúc tác kim loại vào dung dịch là những vấn đề phát sinh khi sử dụng thiết bị phản ứng dạng slurry.

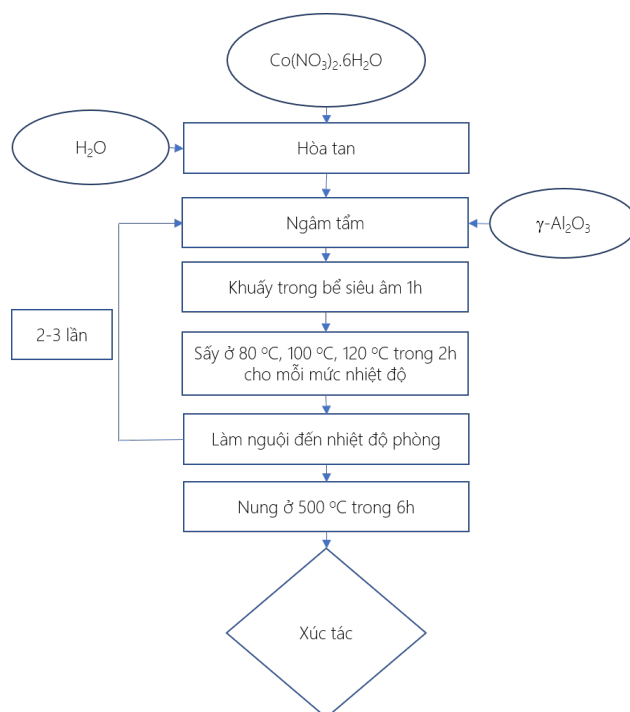
Bảng 1: Các phản ứng trong tổng hợp Fischer-Tropsch

| Phản ứng chính | |
|--------------------------------|--|
| Phản ứng tạo paraffins | $(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$ |
| Phản ứng tạo olefins | $2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$ |
| Phản ứng Water-Gas-Shift (WGS) | $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ |
| Phản ứng phụ | |
| Phản ứng tạo alcohols | $2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2}O + (n-1)H_2O$ |
| Phản ứng oxy hóa – khử | $M_xO_y + yH_2 \rightleftharpoons yH_2O + xM$ |
| | $M_xO_y + CO \rightleftharpoons yCO_2 + xM$ |
| Phản ứng tạo carbide | $yC + xM \rightleftharpoons M_xC_y$ |
| Phản ứng Boudouard | $2CO \rightarrow C + CO_2$ |

Ngày nay, việc sử dụng vật liệu ceramic có cấu trúc cho các phản ứng hóa học đang ngày càng phổ biến. Đây là một hướng đi mới để cải thiện hiệu quả truyền vận, đặc biệt có thể áp dụng cho các hệ phản ứng nhiều pha (khí, lỏng và rắn). Do đó, mục tiêu của nghiên cứu này là khảo sát ảnh hưởng của vật liệu ceramic có cấu trúc (monolith) được sử dụng như tầng xúc tác đến hiệu quả phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch, so sánh với tầng xúc tác cố định truyền thống [30].

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Trong khuôn khổ nghiên cứu ảnh hưởng của vật liệu ceramic có cấu trúc đến hiệu quả FTS, xúc tác truyền thống cho tổng hợp Fischer-Tropsch trên cơ sở Cobalt được chế tạo bằng phương pháp tẩm ướt như được mô tả trong Hình 1.

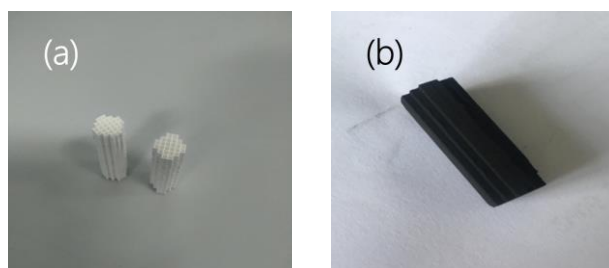


Hình 1: Quy trình điều chế xúc tác Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Đầu tiên, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Xilong, $\geq 99\%$) được nung ở 500 °C trong 10 giờ với tốc độ gia nhiệt 1 °C/phút để loại bỏ các chất hấp phụ trên bề mặt và trong mao quản. Tiếp theo, hòa tan một lượng vừa đủ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Xilong, $\geq 98.5\%$) trong nước cất, dung dịch muối Cobalt được tẩm lên một lượng vừa đủ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ đã nung để đạt được tỉ lệ 20% khối lượng Co/80% khối lượng $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dung dịch huyền phù sau khi ngâm tẩm được khuấy trong bể siêu âm 1 giờ trước khi được sấy ở 80 °C, 100 °C và 120 °C trong 2 giờ cho mỗi mức nhiệt độ. Hỗn hợp sau khi sấy được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Quá trình tẩm được lặp lại 2-3 lần. Cuối cùng, xúc tác bột chứa 20% khối lượng Co/80% khối lượng $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (viết tắt là p-CoAl) thu được sau khi

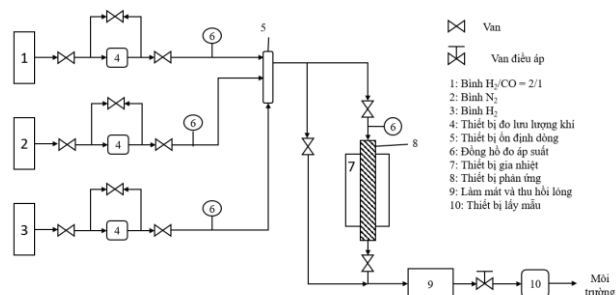
nung ở 500 °C trong 6 giờ với tốc độ gia nhiệt 1 °C/phút.

Xúc tác p-CoAl được mang lên monolith (Hình 2a) bằng phương pháp phủ (wash-coating slurry). Đầu tiên, xúc tác p-CoAl được phân tán trong dung dịch PVA (10% khối lượng poly-vinyl-alcohol (phụ gia cho quá trình phủ) trong nước cất) để tạo một hỗn hợp dạng bùn (slurry). Sau đó, monolith được nhúng vào hỗn hợp dạng bùn trong 60 giây. Phần bùn thừa bám trên monolith được loại bỏ bằng phương pháp thổi không khí. Tiếp theo, monolith được sấy ở 120 °C trong 30 phút. Quá trình phủ được thực hiện vài lần, xúc tác bột mang trên monolith (viết tắt là m-CoAl) thu được sau khi nung ở 500 °C trong 6 giờ với tốc độ gia nhiệt 1 °C/phút (Hình 2b). Các đặc trưng lý – hóa của xúc tác được phân tích bằng các phương pháp: Nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D8 Advance của hãng Bruker (xúc tác m-CoAl được nghiền thành bột mịn để tạo mẫu phân tích), diện tích bề mặt và lỗ xốp (BET) trên thiết bị TriStar II 3020 và khử H₂ theo chương trình nhiệt độ (H₂-TPR) sử dụng sắc ký khí GOW-MAC 69-350 như được mô tả trong [31].



Hình 2: Monolith trước (a) và sau (b) khi phủ xúc tác

Hoạt tính xúc tác được khảo sát trong hệ thống thiết bị phản ứng dạng ống (Hình 3) sử dụng nguyên liệu khí tổng hợp được pha sẵn trong các bình khí tiêu chuẩn với tỉ lệ H₂:CO bằng 2:1.

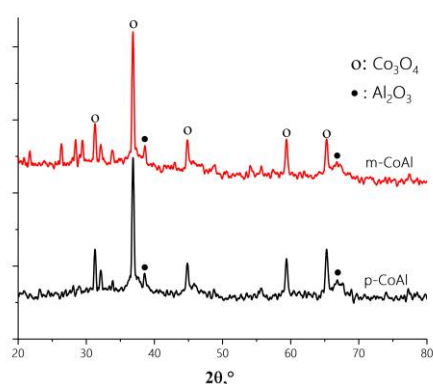


Hình 3: Hệ thống thiết bị phản ứng FTS áp suất cao

Quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch được thực hiện trong khoảng nhiệt độ 200-275 °C, áp suất 20 bar, thể tích tầng xúc tác 0.0012 L, lưu lượng 3.6 L.h⁻¹, tương ứng với GHSV (gas hourly space velocity) = 3000 h⁻¹. Trước khi tiến hành phản ứng, xúc tác được khử bằng

khí H₂ tinh khiết dưới áp suất khí quyển với lưu lượng 3 L.h⁻¹ ở 400 °C trong 4 giờ. Sau quá trình khử, N₂ được thổi qua thiết bị phản ứng để làm sạch xúc tác trước khi tiến hành phản ứng để đảm bảo tỉ lệ dòng nguyên liệu H₂:CO bằng 2:1. Thiết bị tách lỏng được đặt phía trước van điều áp (back pressure regulator) để thu hồi các sản phẩm lỏng. Các sản phẩm khí của FTS được phân tích bằng sắc ký khí (Agilent Technologies 7890A) được trang bị đầu dò ion hóa ngọn lửa (FID) để phân tích các hydrocarbon từ C₁-C₅ và đầu dò dẫn nhiệt (TCD) để phân tích H₂, CO, CO₂, N₂ và CH₄ theo tiêu chuẩn ASTM D7675 với cột DB624 và cột HP-Plot Molecular 5A.

Kết quả và thảo luận



Hình 4: Biểu đồ nhiễu xạ tia X xúc tác p-CoAl (đen) và m-CoAl (đỏ)

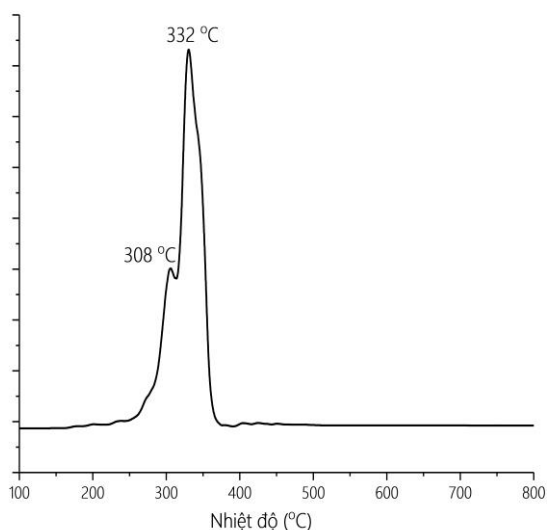
Từ biểu đồ nhiễu xạ tia X (Hình 4) có thể thấy rằng kim loại hoạt động tồn tại chủ yếu dưới dạng pha tinh thể lập phương Co₃O₄ tương ứng với các đỉnh đặc trưng tại 2θ = 31.1°, 36.8°, 45.1°, 59.5° và 65.2° [32]. Ngoài ra, chất mang γ-Al₂O₃ cũng tồn tại ở dạng tinh thể được đặc trưng bởi các đỉnh tại 2θ = 39.2° [32] và 67.4° [32,33]. Biểu đồ XRD của xúc tác m-CoAl không thể hiện các đỉnh đặc trưng của SiO₂, điều này chứng tỏ rằng SiO₂ của monolith tồn tại ở trạng thái vô định hình. Bên cạnh đó, cường độ các đỉnh đặc trưng của các xúc tác là tương tự nhau. Điều này cho thấy rằng, kích thước và khả năng phân tán của tâm kim loại hoạt động không bị ảnh hưởng bởi quá trình phủ xúc tác lên monolith.

Bảng 2: Diện tích bề mặt riêng và đường kính lỗ xốp của chất mang và xúc tác

| Xúc tác | Diện tích bề mặt riêng (m ² .g ⁻¹) | Đường kính lỗ xốp (nm) |
|----------------------------------|---|------------------------|
| γ-Al ₂ O ₃ | 225.0 ^a | - |
| p-CoAl | 87.2 | 5.8 |

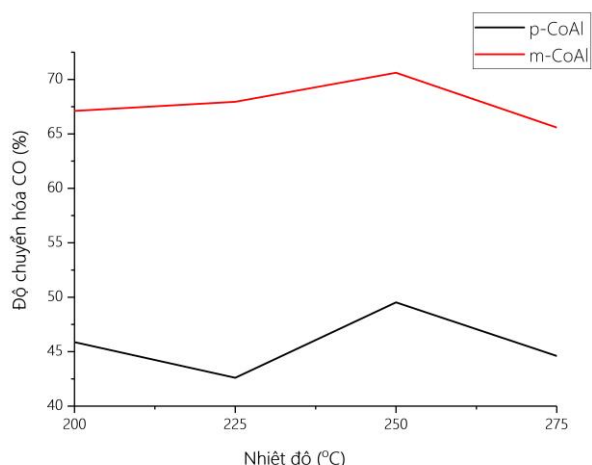
^a diện tích bề mặt riêng của γ-Al₂O₃: 225.0 m².g⁻¹ [34]

Từ bảng 2 có thể thấy rằng, việc tẩy kim loại hoạt động làm giảm bề mặt riêng của chất mang từ 225 m².g⁻¹ xuống còn 87.2 m².g⁻¹ do bề mặt riêng của Co nhỏ hơn γ -Al₂O₃ và các tâm kim loại hoạt động này che phủ mao quản của chất mang. Tuy nhiên, với đường kính lỗ xốp là 5.8 nm, xúc tác p-CoAl là vật liệu mao quản trung bình. Do đó, xúc tác này được xem như phù hợp cho FTS.



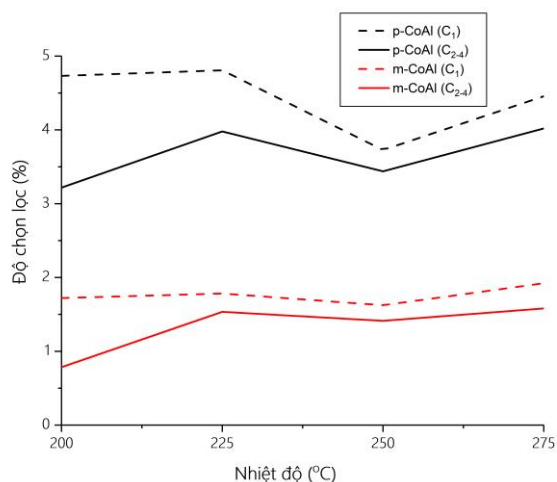
Hình 5: Giản đồ khử H₂ theo chương trình nhiệt độ (H₂-TPR) của xúc tác p-CoAl

Thông qua giản đồ khử H₂-TPR có thể thấy rằng xúc tác CoAl có thể được khử hoàn toàn ở nhiệt độ dưới 400 °C. Quá trình khử xúc tác có thể chia làm 2 giai đoạn chính: (1) $Co_3O_4 + H_2 \rightarrow 3CoO + H_2O$ và (2) $3CoO + 3H_2 \rightarrow 3Co + 3H_2O$. Giai đoạn (1) và (2) của quá trình khử được thể hiện lần lượt bởi các đỉnh khử ở 308 °C và 332 °C. Có thể thấy rằng, một phân tử Co₃O₄ cần 4 phân tử H₂ để khử hoàn toàn, 25% lượng H₂ được sử dụng ở giai đoạn (1) và 75% còn lại được sử dụng ở giai đoạn (2), điều này cũng hoàn toàn phù hợp với giản đồ H₂-TPR của xúc tác được nghiên cứu (Hình 5) khi cường độ tín hiệu của đỉnh khử ở 332 °C lớn hơn rất nhiều so với cường độ của đỉnh khử ở 308 °C (khoảng 3 lần). Đồng thời, kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu về khả năng khử của xúc tác Cobalt sử dụng cho quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch của Sexton và cộng sự [35]. Ngoài ra, từ giản đồ H₂-TPR có thể thấy pha kim loại hoạt động trong xúc tác được nghiên cứu tồn tại dưới dạng Co₃O₄ tinh thể, kết quả hoàn toàn phù hợp với kết quả từ giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 4).



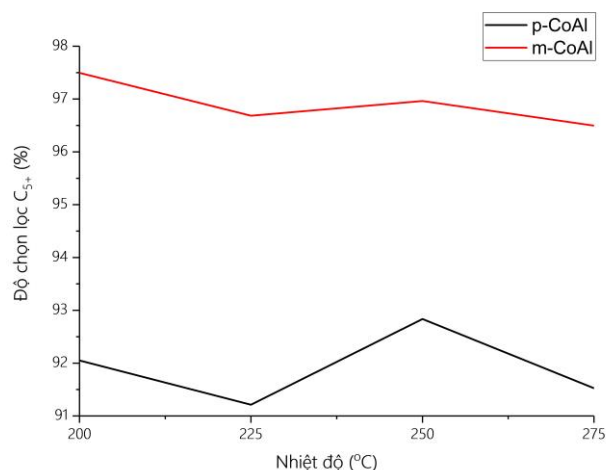
Hình 6: Độ chuyển hóa CO trên xúc tác p-CoAl (đen) và m-CoAl (đỏ)

Hình 6 cho thấy độ chuyển hóa CO trong tổng hợp Fischer-Tropsch trên xúc tác m-CoAl (đỏ) luôn lớn hơn độ chuyển hóa CO của phản ứng được thực hiện trên xúc tác p-CoAl. Cụ thể, độ chuyển hóa CO trên m-CoAl là 67% ở 200 °C, đạt đỉnh gần 70% ở 250 °C và giảm về 65% khi nhiệt độ tăng lên 275 °C. Trong khi đó, độ chuyển hóa CO trên p-CoAl là thấp hơn nhiều, lần lượt là 45% ở 200 °C, 50% ở 250 °C và 45% ở 275 °C. Đáng chú ý hơn, độ chuyển hóa CO trên xúc tác m-CoAl ổn định hơn so với trên xúc tác p-CoAl. Sự khác nhau này là do khả năng cải thiện hiệu quả các quá trình truyền nhiệt và truyền khối của monolith. Từ đó, sản phẩm lỏng sinh ra sau phản ứng dễ dàng khuếch tán ra khỏi mao quản, điều này cho phép CO dễ dàng tiếp xúc và hấp phụ lên các tâm kim loại động mà không bị cản trở bởi lớp chất lỏng, dẫn đến tăng độ chuyển hóa CO.

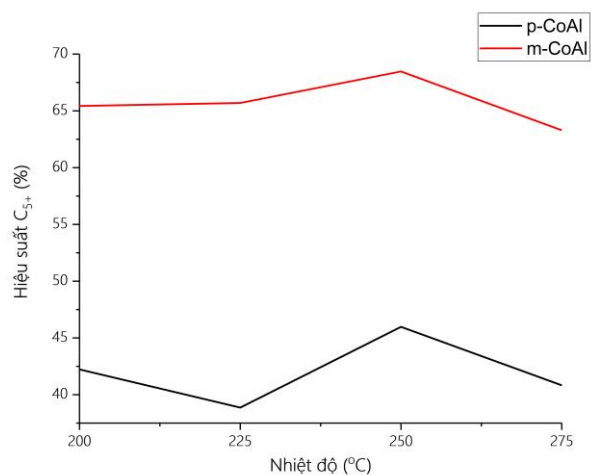


Hình 7: Độ chọn lọc C₁ (nét đứt) và C₂₋₄ (nét liền) trên xúc tác p-CoAl (đen) và m-CoAl (đỏ)

Độ chọn lọc C_1 (nét đứt) và C_{2-4} (nét liền) của FTS trên xúc tác p-CoAl (đen) và m-CoAl (đỏ) được thể hiện trong Hình 7. Có thể thấy rằng, xúc tác dạng bột có độ chọn lọc C_1 và C_{2-4} cao hơn so với xúc tác mang trên monolith. Cụ thể, trung bình độ chọn lọc C_1 và C_{2-4} trên p-CoAl lần lượt là 4.3% và 3.7% so với 1.8% và 1.4% trên m-CoAl. Thêm vào đó, độ chọn lọc C_1 và C_{2-4} trên xúc tác p-CoAl dao động mạnh khi tăng nhiệt độ do sự hạn chế về truyền nhiệt của xúc tác dạng bột.



Hình 8: Độ chọn lọc C_{5+} trên xúc tác p-CoAl (đen) và m-CoAl (đỏ)



Hình 9: Hiệu suất C_{5+} trên xúc tác p-CoAl (đen) và m-CoAl (đỏ)

Xúc tác p-CoAl cho độ chọn lọc các sản phẩm khí cao, do đó kéo theo độ chọn lọc sản phẩm lỏng (C_{5+}) thấp như được thể hiện trong Hình 8. Từ đó có thể thấy hiệu suất tạo sản phẩm lỏng trên xúc tác bột thấp như được thể hiện trong Hình 9. Cụ thể, độ chọn lọc C_{5+} trên xúc tác p-CoAl dao động từ 91.3 – 92.5%. Trong khi đó, độ chọn lọc C_{5+} của xúc tác m-CoAl là vượt trội hơn, khoảng 97%. Đồng thời, cùng với độ chuyển hóa CO cao, hiệu suất tạo sản phẩm lỏng (C_{5+}) trên xúc tác

m-CoAl xấp xỉ 68% ở 250 °C, cao hơn rất nhiều so với 45% của xúc tác p-CoAl ở cùng nhiệt độ.

Kết luận

Nghiên cứu cho thấy vật liệu ceramic có cấu trúc làm tăng hiệu quả của quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch trên hệ xúc tác Cobalt mang trên chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sử dụng tầng xúc tác cố định có cấu trúc (monolith) khắc phục được nhược điểm về truyền nhiệt và truyền khối của tầng xúc tác cố định truyền thống. Do đó, làm tăng độ chuyển hóa CO và độ chọn lọc C_{5+} . Bên cạnh đó, monolith cũng khắc phục được các vấn đề về phân tách sản phẩm và rửa trôi kim loại hoạt động của thiết bị phản ứng dạng slurry.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ theo Nhiệm vụ KHCN Nghị Định Thư với đề tài mã số NĐT.57.KR/19.

Tài liệu tham khảo

1. C. Song, W. Pan, Catalysis Today 98 (2004) 463. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.09.054>
2. L.C. Loc, P.H. Phuong, N. Tri, Role of CeO_2 promoter in $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for dry reforming of methane, AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC, 2017, p. 020033.
3. L.C. Loc, P.H. Phuong, D. Putthea, N. Tri, N.T.T. Van, H.T. Cuong, International Journal of Nanotechnology 15 (2018) 968. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2018.099935>
4. F. Fischer, H. Tropsch, Brennst. Chem 4 (1923) 276.
5. E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, Journal of Catalysis 137 (1992) 212. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90150-G](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90150-G)
6. E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, G.H. Via, Journal of Catalysis 143 (1993) 345. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1281>
7. A. Hilmen, D. Schanke, A. Holmen, Catalysis letters 38 (1996) 143. <https://doi.org/10.1007/BF00806560>
8. T.K. Das, G. Jacobs, P.M. Patterson, W.A. Conner, J. Li, B.H. Davis, Fuel 82 (2003) 805. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00361-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00361-7)
9. M. Luo, R. O'Brien, B.H. Davis, Catalysis Letters 98 (2004) 17. <https://doi.org/10.1007/s10562-004-6442-x>
10. N. Osakoo, R. Henkel, S. Loiha, F. Roessner, J. Wittayakun, Applied Catalysis A: General 464 (2013) 269. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.008>

11. S. Vada, A. Hoff, E. Ådnanes, D. Schanke, A. Holmen, *Topics in Catalysis* 2 (1995) 155. <https://doi.org/10.1007/bf01491963>
12. H. Zhang, W. Chu, C. Zou, Z. Huang, Z. Ye, L. Zhu, *Catalysis letters* 141 (2011) 438. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0536-4>
13. V.R.R. Pendyala, W.D. Shafer, G. Jacobs, B.H. Davis, *Catalysis letters* 144 (2014) 1088. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1247-z>
14. J. Patzlaff, Y. Liu, C. Graffmann, J. Gaube, *Applied Catalysis A: General* 186 (1999) 109. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00167-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00167-2)
15. C.J. Bertole, C.A. Mims, G. Kiss, *Journal of Catalysis* 210 (2002) 84. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3666>
16. D.J. Moodley, A.M. Saib, J. van de Loosdrecht, C.A. Welker-Nieuwoudt, B.H. Sigwebela, J. Niemantsverdriet, *Catalysis Today* 171 (2011) 192. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.078>
17. C.N. Satterfield, R.T. Hanlon, S.E. Tung, Z.M. Zou, G.C. Papaefthymiou, *Industrial & engineering chemistry product research and development* 25 (1986) 407. <https://doi.org/10.1021/i300023a007>
18. S. Li, A. Li, S. Krishnamoorthy, E. Iglesia, *Catalysis Letters* 77 (2001) 197. <https://doi.org/10.1023/A:1013284217689>
19. E. de Smit, B.M. Weckhuysen, *Chemical Society Reviews* 37 (2008) 2758. <https://doi.org/10.1039/B805427D>
20. H. Suo, S. Wang, C. Zhang, J. Xu, B. Wu, Y. Yang, H. Xiang, Y.-W. Li, *Journal of catalysis* 286 (2012) 111. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.024>
21. F. Rohr, O. Lindvåg, A. Holmen, E.A. Blekkan, *Catalysis Today* 58 (2000) 247. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00258-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00258-3)
22. Ø. Borg, S. Eri, E.A. Blekkan, S. Storsæter, H. Wigum, E. Rytter, A. Holmen, *Journal of Catalysis* 248 (2007) 89. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.03.008>
23. A.n. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz, *Journal of Catalysis* 220 (2003) 486. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00289-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00289-6)
24. H. Xiong, Y. Zhang, K. Liew, J. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 295 (2008) 68. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.08.017>
25. L.C. Loc, L.K. Trieu, H.S. Thoang, H.T.M. Trang, N.M. Huan, B.T. Huong, *International journal of nanotechnology* 10 (2013) 313. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2013.053145>
26. A. Alvarez, J. Bengoa, M. Cagnoli, N. Gallegos, A. Yeramian, S. Marchetti, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2002, p. 1339.
27. A.A.G. Blanco, M.G. Amaya, M.E.R. Jalil, M. Nazzarro, M.I. Oliva, K. Sapag, *Topics in Catalysis* 54 (2011) 190. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9638-5>
28. A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V.L. Zholobenko, *Journal of Catalysis* 206 (2002) 230. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3496>
29. E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, S.L. Soled, *Advances in catalysis*, Elsevier, 1993, p. 221.
30. L. Almeida, F.J. Echave, O. Sanz, M. Centeno, G. Arzamendi, L. Gandia, E. Sousa-Aguiar, J.A. Odriozola, M. Montes, *Chemical Engineering Journal* 167 (2011) 536. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.091>
31. P.H. Phuong, L.C. Loc, H.T. Cuong, N. Tri, *Materials Transactions* 59 (2018) 1898. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2018211>
32. A. Egaña, O. Sanz, D. Merino, X. Moriones, M. Montes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57 (2018) 10187. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01492>
33. P.N.U. Do, C.L. Luu, P.A. Nguyen, T.T. Van Nguyen, T.C. Hoang, T. Nguyen, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 10 (2019) 035004. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/ab2ec7>
34. L. Loc, N. Anh, P. Anh, N. Dung, N. Giang, P. Dai, N. Van, N. Tri, *Vietnam J. Chem.* 55 (2017) 351.
35. B. Sexton, A. Hughes, T. Turney, *Journal of catalysis* 97 (1986) 390. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90011-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90011-4)