



Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng xúc tác Co-B/Al-SBA-15 cho phản ứng hydropolymer hóa ethylene

Synthesis and characterization of Co-B/Al-SBA-15 for ethylene hydropolymerization

Trương Quốc Hưng^{1,*}, Phan Long Nhật², Lê Thị Tú², 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@dunquat.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 9/11/2021

Accepted: 10/12/2021

Published: 20/12/2021

Keywords:

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

ABSTRACT

In this paper, 0.6%B-10%Co/Al-SBA-15 was used as catalyst for hydropolymerization of ethylene at low temperature and medium pressure. Remarkable performance was shown in process that Ethylene, CO and H₂ were transformed into liquid fuel. Especially, liquid fuel occupied a large proportion of products. For productivity and characteristic evaluation purposes, three ratios of Si/Al (20; 40 and 60) were selected for research on Al-SBA-15. Al-SBA-15 with ratio of Si/Al= 40 was found to be the most suitable sample for continuous impregnation of Co with four ratios 5.0%Co/Al-SBA-15, 7.5%Co/Al-SBA-15, 10%Co/Al-SBA-15, 15%Co/Al-SBA-15 respectively. For catalyst advancement, B was added to 10%Co/Al-SBA-15 with a ratio of 0.6%. As experiment result, 10%Co-0.6%B/Al-SBA-15 is the most satisfactory sample catalyst in the research that should be used as catalyst for hydropolymerization process of Ethylene.

Giới thiệu chung

Việc khai thác các nguồn tài nguyên hóa thạch nói chung và dầu mỏ nói riêng để phục vụ nhu cầu đời sống con người ngày càng cạn kiệt trữ lượng của chúng trong tự nhiên. Để nâng cao hiệu quả sử dụng nguồn nguyên liệu dầu mỏ, hạn chế việc khai thác quá mức nguồn tài nguyên này, người ta nghiên cứu cải tiến về công nghệ và tìm kiếm những xúc tác phù hợp để chế biến sâu nguyên liệu, tạo ra các sản phẩm có giá trị cao hơn. Một trong những quá trình ấy là cracking xúc tác.

Giải pháp cho vấn đề này tạo ra nguồn nhiên liệu tổng hợp. Một trong những quá trình sản xuất nhiên liệu tổng hợp từ quá trình hydropolymer hóa olefin thu

nhiên liệu lỏng sử dụng nguyên liệu là ethylene, hydro và CO. Ethylene có thể được sản xuất bằng quá trình cracking khí hóa lỏng LPG, còn hydro và CO có thể được sản xuất bằng quá trình oxy hóa metan trong khí tự nhiên hay khí hóa biomass là nguồn nguyên liệu có khả năng tái tạo, ít gây ảnh hưởng đến môi trường. Do vậy, quá trình hydropolymer hóa hứa hẹn có nhiều tiềm năng phát triển trong tương lai không xa.

Nhiên liệu lỏng được tạo ra từ khí tổng hợp hiện đang được xem là một trong những quá trình quan trọng và được nhiều nhà nghiên cứu hướng tới. Trong số đó, hydropolymer hóa ethylene là một hướng đi có tiềm năng rất lớn trong việc sản xuất nhiên liệu lỏng từ CO, H₂ và C₂H₄ [1, 2]. Việc sử dụng chất mang mao quản trung bình để làm tăng hoạt tính xúc tác cũng như định hướng cho sản phẩm theo mong muốn là một

hướng đi tiềm năng và có ý nghĩa rất lớn trong thực tiễn. Thực tế, nghiên cứu này là hướng đi khác để phát triển sâu hơn nghiên cứu đã được tiến hành bởi nhóm tác giả với mục tiêu 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 ứng dụng đồng hình, phát triển ở quy mô công nghiệp [3,4,5].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp và đánh giá ảnh hưởng tỷ lệ Si/Al thay đổi cho quá trình trùng hợp hydro trên chất xúc tác Co-B/Al-SBA-15 cho phản ứng hydro polymer hóa ethylene.

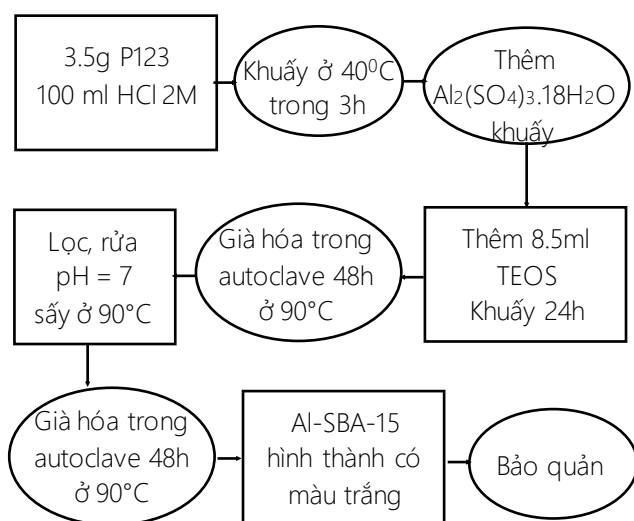
Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp xúc tác

Tổng hợp vật liệu biến tính Al-SBA-15 với các tỉ lệ (Si/Al = 20; 40; 60)

Hóa chất sử dụng: Chất hoạt động bề mặt Pluronic P123 (Merck); nguồn silic TEOS (Merck); axit HCl 2M; muối nhôm sulfate $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ [5].

Quy trình tổng hợp Al-SBA-15 với các tỉ lệ (Si/Al = 20; 40; 60):



Lượng $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ thêm vào cần được tính toán sao cho đạt được tỷ lệ Si/Al mong muốn, ở đây ta tổng hợp chất mang Al-SBA-15 với các tỷ lệ Si/Al= 20; 40; 60

Tổng hợp hệ xúc tác

Sau khi tổng hợp chất mang Al-SBA-15 với các tỷ lệ Si/Al = 20; 40; 60, sau đó phân tích đặc trưng chất

mang, từ đó ta chọn được chất mang Al-SBA-15-40 để tổng hợp hệ xúc tác chứa Co và B.

Hóa chất sử dụng: Muối cobalt $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tinh khiết dạng tinh thể; Nước cất; các chất mang được tổng hợp là Al-SBA-15.

Tổng hợp Co/Al-SBA-15

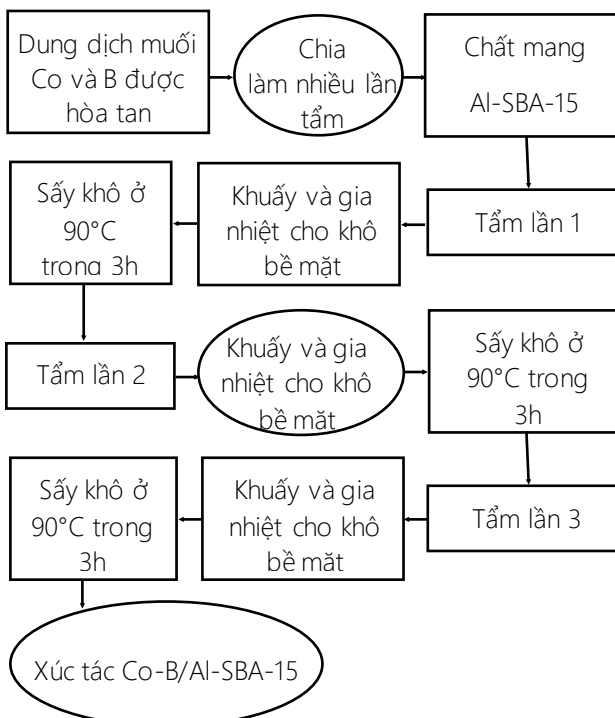
Đưa kim loại Cobalt lên chất mang Al-SBA-15-40 bằng phương pháp ngâm tẩm. Với các hàm lượng Cobalt khác nhau (5.0%, 7.5%, 10%, 15%) ta sẽ thu được các mẫu xúc tác khác nhau tương ứng lần lượt là: 5.0% Co/Al-SBA-15, 7.5% Co/Al-SBA-15, 10% Co/Al-SBA-15, 15% Co/Al-SBA-15.

Tổng hợp Co-B/Al-SBA-15

Sau khi tổng hợp Co/Al-SBA-15 với các tỷ lệ khác nhau, sau đó phân tích đặc trưng từ đó lựa chọn được xúc tác 10%Co/Al-SBA-15 để tiến hành tổng hợp xúc tác bổ sung chất xúc tiến Boron với lượng 0.6%. Tổng hợp xúc tác 10%Co-0.6%B/Al-SBA-15 với tỷ lệ Si/Al = 40 bằng phương pháp ngâm tẩm.

Hóa chất sử dụng: Muối Boron 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 ngâm tẩm nhiều lần, cụ thể như sau:



Đặc trưng xúc tác

Phương pháp phổ nhiễu xạ Rơnghen: Xúc tác được đo trên máy model miniflex600 hãng Rigaku, ống phát tia Rơnghen bằng Cu, bước sóng $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$, góc quét thay đổi từ 10 đến 70°; tốc độ quét 0.05° .ph⁻¹.

Phương pháp SEM-EDX: Xúc tác được đo với hệ EDAX gắn với nova nanoSEM 450 (FEI)- EDAX (AMETEK).

Phương pháp BET: Xúc tác được đo trên máy Model NoVa touch LX4 của Quantachrome.

Phương pháp hấp phụ xung CO: Xúc tác được thực hiện trên máy Autochem II 2920 V5.02.

Phương pháp H₂-TPR: Thông tin từ phổ TPR, các trạng thái khử được thể hiện trên 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.

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.

Phương pháp đo hồng ngoại FTIR: Quá trình đo phổ hồng ngoại được tiến hành trên máy FTIR MODEL FTIR 4600 của Jasco.

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

Nghiên cứu hoạt tính xúc tác

Quá trình thử nghiệm xúc tác và các điều kiện tương ứng được mô tả như sau:

* 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 bằng H₂: Nhiệt độ khử ở 450°C; Tốc độ gia nhiệt: 5°C.ph⁻¹; Thời gian: 4 ÷ 5 h và lưu lượng dòng H₂: 200÷250 ml.ph⁻¹.

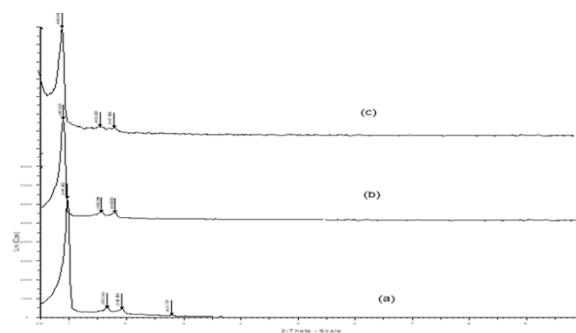
* Tiến hành phản ứng hydropolymer hóa ethylene (C₂H₄/H₂, CO): Sau khi hoạt hóa, xúc tác được đưa về 190 °C trong dòng Ar. Thực hiện phản ứng ở nhiệt độ phản ứng: 190°C, với tốc độ gia nhiệt: 5°C.ph⁻¹. Thời gian thực hiện phản ứng: 8 h. Thành phần khí phản ứng: 5% khí CO trong nguyên liệu đầu, tỷ lệ C₂H₄/H₂ = 2.5.

Hỗn hợp sản phẩm sau phản ứng ~~ra ngoài~~ được làm lạnh ngưng tụ 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 phổ XRD

Kết quả chụp XRD góc hẹp của các mẫu chất mang SBA-15 và Al-SBA-15 hình 1. Từ giản đồ XRD của Al-SBA-15 với tỷ lệ Si/Al khác nhau ta thấy đều có xuất hiện các peak cực đại với cường độ rõ nét ở góc quét $2\theta \sim 0.9^\circ$ ứng với mặt phản xạ (d₁₀₀) đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình và hai peak nhiễu xạ với cường độ yếu hơn ở góc quét $1.5^\circ < 2\theta < 2^\circ$ liên quan đến tính đối xứng lục giác của SBA-15, so sánh với giản đồ XRD của mẫu chất mang không biến tính SBA-15 thì không có sự khác biệt rõ rệt, góc xuất hiện các peak đặc trưng này giảm khi tăng tỷ lệ Si/Al ở chất mang. Kết quả cho thấy, việc bổ sung nhôm vào SBA-15 không ảnh hưởng đến cấu trúc lục lăng trật tự của vật liệu.



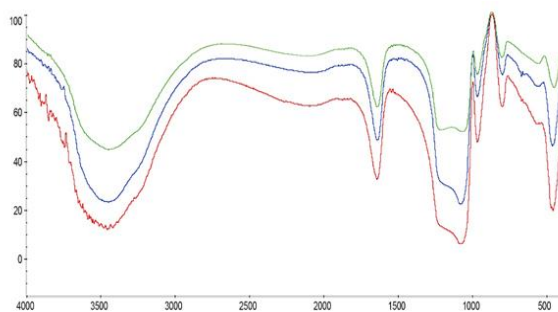
Hình 1: Giản đồ XRD góc hẹp của các chất mang SBA-15 và Al-SBA-15 được tổng hợp với các tỷ lệ Si/Al khác nhau: (a) 20; (b) 40; (c) 60.

Bảng 1: Một số thông số cấu trúc vật lý của vật liệu Al-SBA-15 với Si/Al khác nhau thu được từ phổ XRD

Chất mang	Mẫu	d ₁₀₀ , Å	Kích thước ô mạng a ₀ , Å
Al-SBA-15	Si/Al=20	91.9	106.1
	Si/Al=40	97.5	112.6
	Si/Al=60	95.2	109.9

Kết quả phổ hồng ngoại FTIR

Phổ hồng ngoại đại diện của mẫu chất mang Al-SBA-15 với các tỷ lệ Si/Al = 20; 40; 60 khác nhau thể hiện trên hình 2.

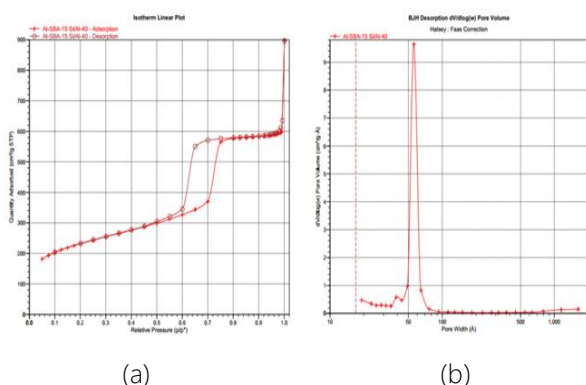


Hình 2: Kết quả phổ FTIR của các mẫu chất mang với các tỷ lệ Si/Al: (a) 20; (b) 40; (c) 60

Kết quả phổ FTIR cho thấy, ở các mẫu chất mang 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: Dao động tại số sóng 3500cm⁻¹: đặc trưng cho liên kết OH (OH của nước hoặc của nhóm Si-OH bề mặt). - Dao động tại số sóng khoảng 1600cm⁻¹: đặc trưng cho liên kết trong pha tinh thể, điều này khẳng định pha tinh thể của chất mang. Dao động tại số sóng khoảng 1000 cm⁻¹: đặc trưng cho dao động của nhóm siloxane Si-O-Si hoặc Si-O-Al. Dao động tại số sóng khoảng 900cm⁻¹: đặc trưng cho nhóm SiO₂ bề mặt. Dao động tại số sóng khoảng 800cm⁻¹: đặc trưng cho tính đối xứng Si-O-Si.

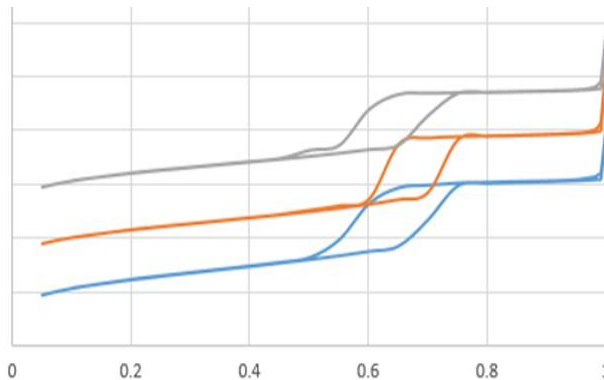
Việc tăng hàm lượng nhôm trong mẫu chất mang Al-SBA-15, ứng với việc giảm tỷ lệ Si/Al, gây ra sự dịch chuyển của dải dao động các liên kết trong mạng đến số sóng cao hơn, như quan sát thấy trên phổ FTIR của các mẫu. Điều này có thể lý giải thông qua sự xuất hiện của liên kết Al-O-Si hay Al-O-Al làm tăng khoảng cách trung bình của liên kết mà vốn dĩ chỉ là liên kết Si-O-Si.

Kết quả đẳng nhiệt hấp phụ N₂ theo BET

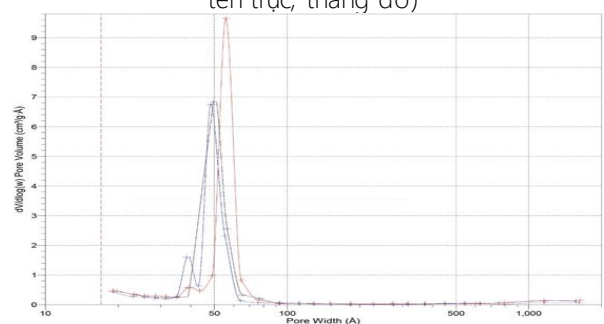


Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ Nitơ (a) và phân bố mao quản (b) của mẫu Al-SBA-15 Si/Al=40

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 vật liệu Al-SBA-15. Các đồ thị đại diện đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ Nitơ và đường phân bố mao quản của chất mang Al-SBA-15 với các tỷ lệ Si/Al khác nhau, lần lượt là 20; 40; 60 được thể hiện trong các hình 3, hình 4, hình 5.



Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ của Al-SBA-15 với tỷ lệ Si/Al khác nhau (ghi chú ký hiệu các đường, thiếu tên trục, thang đo)



Hình 5: Phân bố mao quản của Al-SBA-15 với tỷ lệ Si/Al khác nhau (ghi chú ký hiệu các đường, chữ số nhỏ)

Các thông số về đường kính và diện tích bề mặt riêng được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: Thông số về diện tích bề mặt, thể tích và đường kính mao quản của các mẫu chất mang Al-SBA-15

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng BET, m ² /g	Đường kính mao quản tập trung, Å	Đường kính mao quản trung bình, Å	Thể tích mao quản, cm ³ /g
Al-SBA-15 Si/Al=20	844.0	50	46.4	1.05
Al-SBA-15 Si/Al=40	787.8	60	51.1	0.97
Al-SBA-15 Si/Al=60	807.78	40 và 50	46.2	0.89

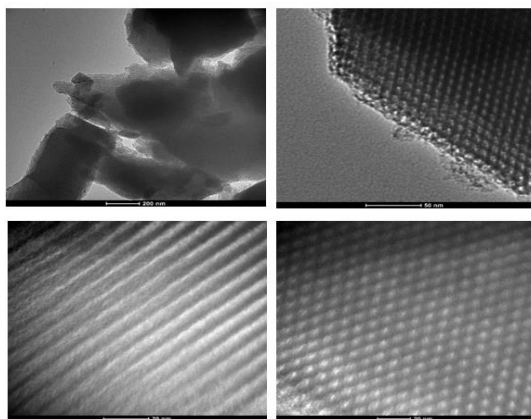
Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N₂ của các mẫu chất mang Al-SBA-15 với các tỷ lệ Si/Al khác nhau

đều là các đường thuộc loại IV theo IUPAC với loại vòng trễ điển hình của loại vật liệu mao quản trung bình với các kênh mao quản hình trụ. Hơn nữa các nhánh hấp phụ và nhả hấp phụ của từng chất mang đều có sự uốn cong rõ nét ở khoảng áp suất tương đối $0.45 \div 0.75$, đây có thể coi là tín hiệu của mạch mao quản trung bình đồng nhất [6, 8]. 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. Hình 3 (b) thể hiện phân bố kích thước mao quản của vật liệu, theo đó, mao quản tập trung ở vào khoảng $50 \div 60 \text{ \AA}$ ($5 \div 6 \text{ nm}$).

Các thông số như diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản, đường kính mao quản trung bình đều không thay đổi nhiều khi ta thay đổi tỷ lệ Si/Al của chất mang biến tính Al-SBA-15 (bảng 5). Đồ thị phân bố mao quản của mẫu Al-SBA-15 với tỷ lệ Si/Al=40 có cường độ lớn nhất, hẹp nhất, do đó đường kính mao quản tập trung cao. So với chất mang SBA-15 (bao nhiêu?), các chất mang biến tính nhôm Al-SBA-15 đều có diện tích bề mặt riêng lớn hơn, đường kính mao quản nhỏ hơn. Điều này phù hợp với các nghiên cứu tác giả [7, 9].

Kết quả chụp TEM

Ảnh chụp TEM với độ phân giải cao của mẫu chất mang được thể hiện trong hình 6.



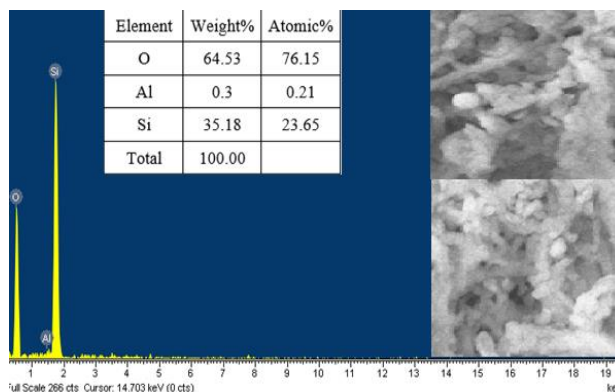
Hình 6: Ảnh TEM của chất mang Al-SBA-15 Si/Al = 40 với các độ phân giải khác nhau

Ảnh TEM của vật liệu Al-SBA-15 với tỷ lệ Si/Al=40 cho thấy sự tồn tại của hệ thống mao quản lục lăng được sắp xếp rất đồng đều và có độ trật tự cao, đường kính mao quản vào khoảng $5 \div 7 \text{ nm}$, phù hợp với kết quả khi phân tích bằng phương pháp hấp phụ và nhả hấp phụ vật lý Nitơ (50.1 \AA). Điều đó càng khẳng định khi

đưa Al vào SBA-15 không làm phá vỡ hay thay đổi cấu trúc mao quản và cấu trúc lục lăng của vật liệu.

Kết quả EDX của mẫu chất mang Al-SBA-15 với tỷ lệ Si/Al = 40

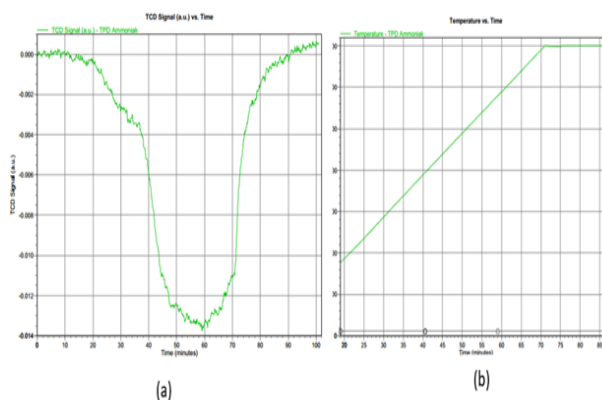
Kết quả EDX cho thấy sự xuất hiện của Al trong vật liệu với hàm lượng 0.3%, hàm lượng Al này cho thấy tỷ lệ Si/Al khoảng 112.6 thực tế vào trong vật liệu, lượng Al này làm thay đổi tính axit của vật liệu, như sẽ thấy trong kết quả phân tích tính axit bằng phương pháp TPD-NH₃.



Hình 7: Kết quả EDX của mẫu chất mang Al-SBA-15 tỷ lệ Si/Al = 40

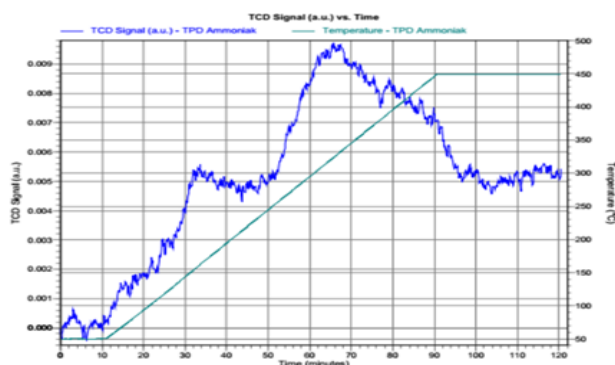
Kết quả giải đồ TPD-NH₃

Các chất mang Al-SBA-15 Si/Al-40 được xác định tính axit bằng phương pháp hấp phụ và giải hấp theo chương trình nhiệt độ (TPD-NH₃). Các thông số và giải đồ TPD-NH₃ của chất mang được thể hiện trên hình 8.



Hình 8: Giải đồ TPD - NH₃ của mẫu chất mang Al-SBA-15 tỷ lệ Si/Al = 40 (a), (b)

Từ giải đồ TPD-NH₃ của mẫu chất mang SBA-15 không biến tính trên hình 9 và việc thống kê các tâm axit trong bảng 3.



Hình 9: Giải đồ TPD - NH₃ của mẫu chất mang chưa biến tính SBA-15.(nên ghép 2 hình 8 và 9)

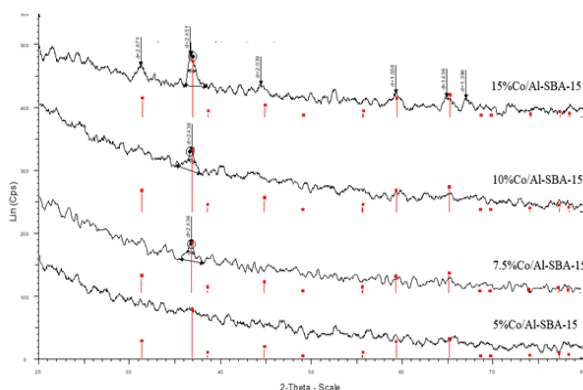
Bảng 3: Thống kê thông số TPD - NH₃

Chất mang	Thứ tự peak	Nhiệt độ cực đại, °C	Lượng nhả hấp phụ (mmol/g)
SBA-15	1	323	0.02086
Al-SBA-15	1	394.4	0.11261
Si/Al=40	2	579.8	0.83497

Giải đồ TPD - NH₃ của chất mang biến tính Al-SBA-15 thể hiện 2 điểm giải hấp phụ mạnh tại các nhiệt độ 394.4°C và 579.8°C, lượng NH₃ giải hấp phụ tại 579.8°C là cao nhất, kết quả này cho thấy chất mang chứa tâm axit trung bình và tâm axit mạnh. Chất mang chưa biến tính SBA-15 chỉ có một tâm axit trung bình tại nhiệt độ cực đại 323°C. Các kết quả cho thấy, sau khi bổ sung thêm nhôm vào mẫu chất mang, tính axit của nó được cải thiện đáng kể.

Kết quả đặt trưng hóa lý của xúc tác Co/Al-SBA-15

Giải đồ XRD góc rộng của các mẫu xúc tác được thể hiện trong hình 10.

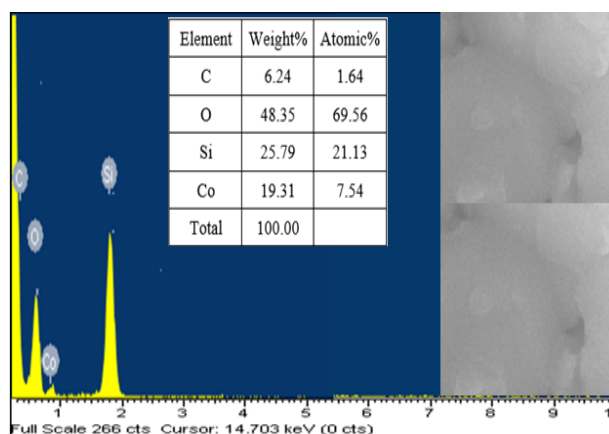


Hình 10: Giải đồ XRD của các mẫu xúc tác 5, 7.5, 10, 15%Co/Al-SBA-15

Các kết quả đồng phổ XRD góc rộng của các mẫu xúc tác, ta thấy rằng pha tinh thể của kim loại cobalt tồn tại chủ yếu ở dạng oxit Co₃O₄ tương ứng với các góc 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 SEM-EDX 10%Co-0.6%B/Al-SBA-15

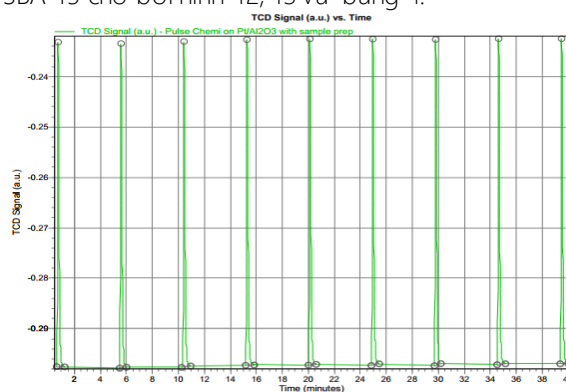


Hình 11: Kết quả chụp SEM-EDX của mẫu xúc tác 10%Co-0.6%B/Al-SBA-15

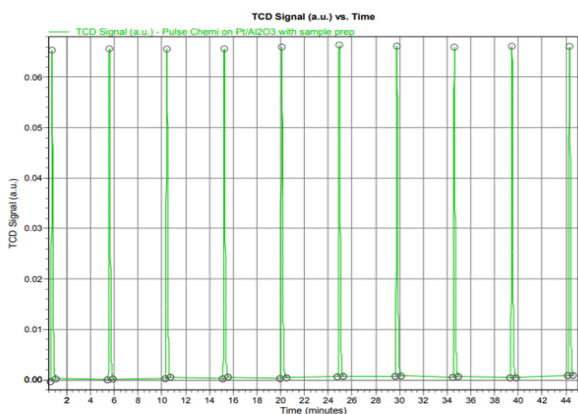
Kết quả chụp SEM-EDX trên hình 11 cho thấy sự có mặt của Co trong mẫu xúc tác. Hàm lượng Co đưa vào mẫu là 10%, thành phần phân tích mẫu cho thấy lượng Co thực tế được đưa vào xúc tác là 7.54%.

Kết quả phân tích hấp phụ xung CO

Để đánh giá độ phân tán của kim loại Co trên chất mang Al-SBA-15, ta sử dụng phương pháp hấp phụ xung CO. Kết quả phân tích hấp phụ xung CO mẫu 10%Co/Al-SBA-15 và mẫu xúc tác 10%Co-0.6%B/Al-SBA-15 cho bởi hình 12, 13 và bảng 4.



Hình 12: Kết quả phân tích hấp phụ xung CO của mẫu 10%Co/Al-SBA-15



Hình 13: Kết quả phân tích hấp phụ xung CO của mẫu 10%Co-0.6%B/Al-SBA-15

Bảng 4: Kết quả đo độ phân tán kim loại trên mẫu xúc tác 10%Co/Al-SBA-15 và mẫu xúc tác 10%Co-0.6%B/Al-SBA-15

Mẫu xúc tác	Độ phân tán, %	Bề mặt riêng của kim loại, m ² /g kim loại	Đường kính hạt, nm
10%Co/Al-SBA-15	0.104	0.699	963.83
10%Co-0.6%B/Al-SBA-15	0.694	4.696	143.549

Khi chưa bổ sung chất phụ trợ B, độ phân tán kim loại trên bề mặt chất mang khá thấp (0.104%), đường kính hạt kim loại lớn (963.8nm), bề mặt riêng của kim loại rất thấp (0.7m²/g kim loại). Sau khi bổ sung thêm chất phụ trợ B với hàm lượng 0.6%, các thông số này có sự thay đổi rõ rệt. Cụ thể là độ phân tán tăng lên đến 0.69%, bề mặt riêng 4.7m²/g kim loại, đường kính hạt kim loại giảm xuống còn 143nm. Kết quả này chứng tỏ, việc thêm chất phụ trợ B vào có tác dụng làm tăng độ phân tán kim loại Co lên chất mang, phù hợp với các nghiên cứu trước đó [10].

Kết quả GC-MS

Việc đánh giá phân bố sản phẩm của quá trình chuyển hóa ethylene được thực hiện trên cơ sở số nguyên tử C có trong sản phẩm của phản ứng. Kết quả phân tích GC về phân bố sản phẩm của phản ứng khi sử dụng chất xúc tác. Kết quả GC-MS sản phẩm của xúc 0.6%B-10.0%Co/Al-SBA-15 dưới điều kiện phản ứng được đưa ra ở Bảng 5.

Thành phần các hydrocarbon thuộc phân đoạn nhiên liệu lỏng chiếm 43.63% trong tổng lượng sản phẩm, trong đó xăng chiếm 17,41%, Kerosen chiếm 16,92% và

Diesel chiếm 9,30% sản phẩm đối với mẫu 0.6%B-10.0%Co/Al-SBA-15. Như vậy, kết quả GC-MS của các mẫu xúc tác cho thấy quá trình chuyển hóa ethylene thành nhiên liệu lỏng có tiềm năng rất lớn.

Bảng 5: Thành phần các cấu tử trong sản phẩm 0.6%B-10.0%Co/Al-SBA-15

TT	Cấu tử	Hàm lượng %	Phân đoạn
1	n-Octane(C ₈ H ₁₈)	2.43	Xăng
2	2,3,4-trimethylpentane(C ₈ H ₁₈)	2.57	
3	1,4-pentadien 2,3,3-trimetyl(C ₈ H ₁₈)	2.02	
4	2,3,3- trimethylpentane(C ₈ H ₁₈)	0.99	
5	2,3-dimethylhexane(C ₈ H ₁₈)	0.78	
6	Octane 2-metyl(C ₉ H ₂₀)	1.25	
7	Octane 4-metyl(C ₉ H ₂₀)	0.53	
8	Octane 2,5-dimetyl (C ₁₀ H ₂₂)	0.26	
9	n-Nonane(C ₉ H ₂₀)	0.62	
10	2-methylheptane(C ₉ H ₂₀)	1.23	
11	3-methylheptane(C ₉ H ₂₀)	2.64	
12	Nonane 3-metyl(C ₁₀ H ₂₂)	1.06	
13	Decane(C ₁₀ H ₂₂)	0.80	
14	Decane 3- metyl(C ₁₁ H ₂₄)	0.25	
	Tổng	17.41	
1	Dodecane(C ₁₂ H ₂₆)	3.86	Kerosen
2	Tridecane(C ₁₃ H ₂₈)	3.42	
3	Tetradecane(C ₁₄ H ₃₀)	6.45	
4	Pentadecane(C ₁₅ H ₃₂)	3.19	
	Tổng	16.92	
1	Hexadecane(C ₁₆ H ₃₄)	5.51	Diesel
2	Heptadecane(C ₁₇ H ₃₆)	1.61	
3	Nonadecane(C ₁₉ H ₄₀)	2.18	
	Tổng	9.30	
1	m-Xylene	14.29	
2	Toluene	13.00	
3	Etylbenzene	3.60	
4	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	2.63	
5	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	2.11	

Ở mẫu xúc tác 0.6%B-10%Co/Al-SBA-15 kết quả cho thấy sự hình thành của một số hợp chất m-Xylenne, Toluene và dẫn xuất benzene với thành phần tương đối lớn, khoảng 30.63% các sản phẩm này tính trên tổng lượng sản phẩm.

Kết luận

Nghiên cứu tổng hợp và đánh giá được đặc trưng hóa lý của chất mang Al-SBA-15 với các tỷ lệ Si/Al thay đổi, cụ thể là Al-SBA-15 Si/Al = 20; 40; 60 và cũng đã tổng hợp và đánh giá đặc trưng xúc tác Cobalt trên chất mang Al-SBA-15 Si/Al = 40 với các hàm lượng khác

nhau theo phương pháp ngâm tẩm 5.0%Co/Al-SBA-15, 7.5%Co/Al-SBA-15, 10%Co/Al-SBA-15, 15%Co/Al-SBA-15.

Tổng hợp xúc tác có bổ sung chất phụ trợ để đánh giá so sánh độ phân tán của kim loại trên chất mang, cụ thể 10%Co-0.6%B/Al-SBA-15 là tốt nhất, sử dụng để làm xúc tác cho phản ứng hydropolymer hóa ethylene thu sản phẩm nhiên liệu lỏng với lượng xăng 17.41%, kerosen 16.92% và diesel 9.30%.

Kết quả đã tổng hợp thành công trong thực hiện phản ứng hydropolymer hóa ethylene ở điều kiện nhiệt độ thấp (190°C) và áp suất thường (1atm) với xúc tác 0.6%B-10%Co/Al-SBA-15, thu được sản phẩm 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 trên tổng lượng sản phẩm là khá lớn.

Tài liệu tham khảo

1. Q. M. Nguyen, Q. T. Dao, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption 2 7 (2018) 128.
2. Q. M. Nguyen, Q. H. Bul, Q. T. Dao, Journal Of Chemistry 2e 55 (2017) 115-118.
3. Ya. T. Eidus, T. Y. Hoang, N. I. Ershov, Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow, 1974.
4. Q. H. Truong, Q. M. Nguyen, Q. T. Dao, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption (2019) 79-85.
5. Q. H. Truong, L. N. Phan, Q. T. Dao, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption (2020) 107-113. <https://doi.org/10.51316/jca.2020.037>
6. N. Cuello, V. Elías, M. Crivello, M. Oliva, G. Eimer, Journal of Solid State Chemistry 205 (2013) 91– 96. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.06.028>
7. L. Obalová, K. Karásková, K. JirátoVá, F. Kovanda, Applied Catalysis B: Environmental 1-2 90 (2009) 132-140. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.002>
8. M. Simionato, E. M. Assaf, Materials Research 4 6 (2003) 535-539. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392003000400019>
9. J. Wang, Q. Liu, Solid state communications 11-12 148 (2008) 529 - 533. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.09.052>
10. Lu Qiang, Li Wen-zhi, Zhang Dong, Zhu Xi-feng, Journal of analytical and applied pyrolysis, elsevier 2 84 (2009) 131– 138. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.01.002>