



Nghiên cứu tổng hợp xúc tác Co-B/Al-MCM-41 với sự thay đổi tỷ lệ Al/Si cho phản ứng hydropolymer hóa ethylene

Synthesis Co-B/Al-MCM-41 with the change of Al/Si ratios 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@dungquat.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 10/10/2021

Accepted: 20/11/2021

Published: 30/11/2021

Keywords:

Co-B/Al-MCM-41,
 Hydropolymerization, Ethylene
 conversion, Gas to liquid

ABSTRACT

In the research, catalyst activity of Al-MCM-41 with different ratios of Al/Si are compared by observing catalyst samples that successfully synthesized. The ratio 30 of Al/Si was selected for impregnation process with Co to obtain the formation of 5.0% Co/Al-MCM-41, 7.5% Co/Al-MCM-41, 10% Co/Al-MCM-41, 15% Co/Al-MCM-41 and 15% Co/Al-MCM-41. Through experiments, 10% Co/Al-MCM-41 sample was advisable to added with B. for evaluation of metal dispersion on carrier surface. Liquid fuel products were obtained by using . 10% Co-0.6% B/Al-MCM-41 catalyst. Hydropolymerization of ethylene under low temperature (190°C) and normal pressure (1atm) was clearly accelerated by 10% Co-0.6% B/Al-MCM-41. This would be a positive sign for fuel industry to convert ethylene, CO and H₂ into valuable products.

Giới thiệu chung

Hiện nay khi xã hội ngày càng phát triển, con người đang dần dần thay thế hoàn toàn sức lao động thủ công sang tự động hóa bằng hoạt động của máy móc, kéo theo đó là nhu cầu sử dụng nhiên liệu ngày càng gia tăng.

Nguồn năng lượng mà con người đang sử dụng hiện nay chủ yếu là năng lượng hóa thạch từ than đá, dầu mỏ,... Theo thống kê, các nguồn năng lượng con người đang tiêu thụ bao gồm 41,7% dầu mỏ, 24,7% than, 21% ga, 6% năng lượng nguyên tử, 6% đến từ thủy điện và năng lượng gió, mặt trời, địa nhiệt, năng lượng sinh học... chỉ chiếm khoảng 1% nhu cầu sử dụng của con người. Để dàng nhận ra rằng ngày nay công nghệ

sản xuất nhiên liệu và hoá chất trên thế giới chủ yếu dựa vào nguồn dầu thô, tiêu biểu là nghiên cứu về xúc tác trong mọi lĩnh vực như khoa học môi trường, trong công nghệ lọc và hóa dầu..., và đặc biệt trong thời gian gần đây, trong công nghệ sản xuất nhiên liệu sinh học thì vai trò của xúc tác là yếu tố quyết định chất lượng và độ chọn lọc của sản phẩm tạo thành. Theo dự báo của Cơ quan năng lượng quốc tế (International Energy Agency viết tắt là IEA) nếu mức độ tiêu thụ năng lượng trên thế giới tiếp tục giữ ở mức hiện nay thì đến năm 2050 trữ lượng dầu thô trên thế giới sẽ sụt giảm và chỉ đáp ứng được 30% nhu cầu nhiên liệu của con người. Do đó đòi hỏi nhu cầu tìm ra nguồn năng lượng mới để sản xuất và thân thiện với con người nhằm đảm bảo an ninh năng lượng cho con người trong tương lai.

Qua lịch sử hơn nửa thế kỷ phát triển của phản ứng Fischer-Tropsch, công nghệ GTL (Gas To Liquid) đã cho thấy nhiều ưu điểm khi tận dụng và chuyển hóa nguồn khí dồi dào thành nhiên liệu lỏng. Điều này càng có ý nghĩa thực tiễn hơn ở nước ta khi nước ta hiện nay đang đẩy mạnh khai thác các nguồn khí cùng với đó là kết hợp với bảo vệ chủ quyền biển đảo và có thể nhập khẩu các nguồn khí sau này. Xu hướng trên thế giới cũng đang cho thấy điều tương tự khi các nguồn khí thiên nhiên đang được khai thác mạnh mẽ tại các khu vực như biển Bắc, khu vực Alaska hay khu vực xung quanh vịnh Ả Rập. Ngoài ra tại Nhật Bản và Mỹ với các tiêu chuẩn về khí thải và môi trường ngày càng nghiêm ngặt thì nhiên liệu lỏng chuyển hóa từ khí thiên nhiên và khí tổng hợp là hướng đi khả thi[7].

Một số nguồn năng lượng sạch và có khả năng tái tạo như: năng lượng Mặt trời, năng lượng gió, thủy triều,... đã và đang là đề tài nghiên cứu của nhiều tổ chức khoa học trên toàn thế giới. Nhưng do chi phí đầu tư để sản xuất ra các loại năng lượng đó vẫn còn ở mức rất cao và hiệu quả sử dụng chưa đạt được như mong đợi nên việc đưa vào qui mô sản xuất công nghiệp phổ thông còn gặp nhiều khó khăn.

Trong bối cảnh đó, một trong những hướng đi nhằm cải thiện vấn đề là chuyển hóa khí thành nhiên liệu, sau đó sử dụng chúng làm nguyên liệu cho các quá trình tiếp theo, với ưu tiên chuyển hóa khí thành nhiên liệu lỏng. Nhu cầu về nguồn nhiên liệu mới bước đầu sẽ được giải quyết bằng các quá trình chuyển hóa khí tổng hợp thành nhiên liệu, một trong những quá trình sản xuất nhiên liệu tổng hợp là quá trình hydropolymer hóa olefin thu nhiên liệu lỏng với nguồn nguyên liệu là ethylene, hydrogen và carbon monoxide.

Sản phẩm thu được quá trình có thể chứa các hợp chất có oxy và sản phẩm có nhánh nhưng một đặc điểm quan trọng và ưu thế hơn các quá trình chuyển hóa khác là nhiên liệu lỏng không chứa các hợp chất có hại như lưu huỳnh. Với nguồn ethylene có thể được sản xuất bằng quá trình cracking khí hóa lỏng LPG hoặc tận dụng phụ phẩm công nghiệp, còn khí tổng hợp (CO và H₂) lấy từ nguồn nguyên liệu có khả năng tái tạo, hay reforming khí tự nhiên (phân đoạn naphtha) và do đó ít gây ảnh hưởng đến môi trường[1,2].

Phản ứng Fischer-Tropsch được thúc đẩy bởi xúc tác không đồng nhất. Trong phản ứng này chất xúc tác Co được dùng phổ biến bởi nó thích hợp ở nhiệt độ thấp và có hoạt tính cao, chọn lọc đối với ankan mạch thẳng và mạch dài. Độ chọn lọc thấp đối với anken và các hợp chất oxygenates. (lý do dùng Co và sau đó nói đến sự thích hợp của MCM-41 đối với Co). Vật liệu mao quản trung bình như MCM-41 có thể làm tăng độ

chọn lọc và ổn định hoạt tính xúc tác vì có thể can thiệp được vào cấu trúc hình học của MCM-41 ở mức độ nhất định. Lợi ích của việc can thiệp được vào cấu trúc và hình thái của xúc tác đó là đem lại cái nhìn tổng quát và rõ ràng hơn về cơ chế và con đường hình thành sản phẩm. Từ đó có thể hỗ trợ quá trình nghiên cứu khi ta lựa chọn các phương án thực hiện tiếp theo. Chất mang MCM-41 với độ khuếch tán tốt qua mao quản cũng là yếu tố quan trọng để giảm việc hình thành các hợp chất trung gian trong quá trình và cho độ chọn lọc sản phẩm.

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[3,4].

Với nguồn ethylene có thể được sản xuất bằng quá trình cracking khí hóa lỏng LPG hoặc tận dụng phụ phẩm công nghiệp, còn khí tổng hợp (CO và H₂) lấy từ nguồn nguyên liệu có khả năng tái tạo, hay steam reforming khí tự nhiên (phân đoạn naphtha) và do đó ít gây ảnh hưởng đến môi trường. Do đó 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 [5].

T thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp xúc tác

Quy trình tổng hợp được mô tả như sau:

a. Tổng hợp chất mang Al-MCM-41 với các tỉ lệ (Si/Al = 20; 30; 40)

Hóa chất sử dụng: Chất hoạt động bề mặt Cetyl trimetylammonium bromua - CTAB (Merck); Ethanol C₂H₅OH; Aluminium isopropoxide Al(OC₃H₇)₃ (Merck); Tetraethyl orthosilicate TEOS (Merck), Dung dịch NH₄OH 25%; Dung dịch NaOH 0,02M; Nước cất.

Tiến hành tổng hợp các mẫu chất mang Al-MCM-41 với tỷ lệ Si/Al lần lượt là 20; 30; 40. Do tỷ lệ Si/Al khác nhau nên các mẫu được tổng hợp với lượng hóa chất khác nhau. Tiến hành cân hóa chất với lượng đã tính toán.

Quy trình tổng hợp Al-MCM-41 với các tỉ lệ (Si/Al = 20; 30; 40). Hòa tan 2,31g CTAB vào 22,5 ml H₂O và 18 ml

<https://doi.org/10.51316/jca.2022.031>

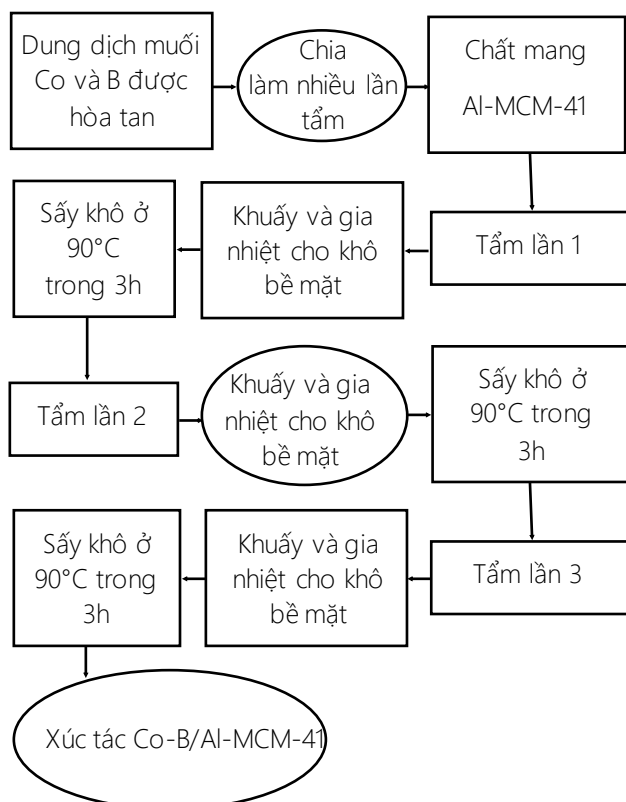
C₂H₅OH, khuấy đều trong 30 phút, tốc độ khuấy 550v/phút, nhiệt độ khoảng 40°C. Thêm 18 ml dung dịch NaOH 0,02M vào dung dịch trên. Sau đó, sử dụng NH₄OH 25% điều chỉnh để pH =11 (Dung dịch A) Hòa tan 0,1345g Al(OC₃H₇)₃ vào 5 ml H₂O và 10 ml C₂H₅OH. Lấy 6 ml TEOS 99% hòa tan vào hỗn hợp (hỗn hợp B). Khuấy đều trong 30 phút, tốc độ khuấy 550 v/phút, nhiệt độ khoảng 40°C (hỗn hợp C).

Nhỏ từ từ hỗn hợp C vào dung dịch A, khuấy đều trong 3h, tốc độ khuấy 550 v/phút, nhiệt độ khoảng 40°C và duy trì pH =11 nhờ NH₄OH 25%, ủ hỗn hợp 48h trong autoclave ở nhiệt độ 150°C. Tiến hành lọc, rửa đến pH =7 và sấy khô ở 80 ÷ 90°C, sau đó nung 4h trong dòng không khí ở 550°C, tốc độ gia nhiệt 10°C.ph-1, thu được vật liệu Al-MCM-41 [6, 14].

b. Tổng hợp hệ xúc tác

Sau khi tổng hợp và khảo sát các đặc trưng của chất mang Al-MCM-41, lựa chọn mẫu chất mang Al-MCM-41 với tỷ lệ Si/Al để tiến hành tổng hợp hệ xúc tác hoàn chỉnh bằng cách đưa kim loại hoạt động và chất xúc tiến lên. Hàm lượng kim loại hoạt động được tính toán thông qua muối được đưa lên bằng phương pháp ngâm tẩm, thu được các mẫu xúc tác chứa kim loại coban theo phần trăm khối lượng tương ứng 5.0%Co/Al-MCM-41, 7.5%Co/Al-MCM-41, 10%Co/Al-MCM-41, 15%Co/Al-MCM-41 và 10%Co-0.6%B/Al-MCM-41.

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



Hòa tan hoàn toàn lượng muối đã cân với một lượng nước cất vừa đủ, tránh dùng quá nhiều nước cất sẽ làm quá trình ngâm tẩm kéo dài không cần thiết. Tiến hành ngâm tẩm nhiều lần mỗi lần tẩm khoảng 10ml dung dịch muối lên chất mang.

Cho lượng chất mang đã cân chính xác trên vào cốc thủy tinh 100ml, và tiến hành tẩm khoảng 10ml dung dịch muối lên trên chất mang sao cho vừa đủ thấm ướt, khuấy trộn thật đều, và để khô tự nhiên trong khoảng 1 giờ. Sau đó đưa xúc tác đi sấy khô ở trong 3 giờ ở 90°C. Tiếp tục ngâm tẩm mẫu xúc tác đã ngâm tẩm lần 1 với 10ml dung dịch muối tiếp theo, để khô tự nhiên trong 1 giờ, sau đó đem sấy khô trong 3 giờ ở 90°C. Tiếp tục ngâm tẩm mẫu xúc tác đã ngâm tẩm lần 2 với 10 ml dung dịch muối tiếp theo, để khô tự nhiên trong 1 giờ, sau đó sấy khô trong 3 giờ ở 90°C. Cứ tiếp tục như vậy cho đến khi hết lượng dung dịch muối trên. Sau khi đã tẩm xong hết lượng muối trên ta đem xúc tác đi nung trong 5h ở nhiệt độ 450°C. Xúc tác sau khi nung xong để nguội cho vào túi kín và bảo quản trong bình hút ẩm.

Đặc trưng xúc tác

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.

Phương pháp phổ nhiễu xạ Rơnghen (X-ray diffraction - XRD): Xúc tác 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.

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

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

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, Đại học Quốc gia, Hà Nội.

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

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 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.

Thực nghiệm nghiên cứu hoạt tính xúc tác

Quá trình 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 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 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.

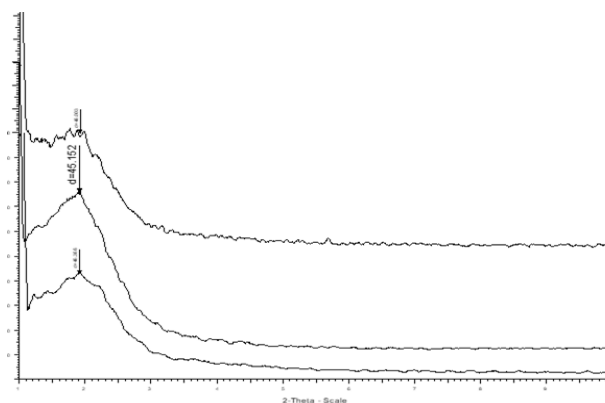
Hỗn hợp sản phẩm sau phản ứng thu được, làm lạnh, ngưng tụ, sau đó phân tích trên thiết bị GC-MS, các thông tin về hydrocarbons và các hợp chất hình thành trong quá trình phản ứng được xác định dựa vào việc so sánh thời gian lưu các peak xuất hiện với phổ chuẩn tương ứng và hàm lượng được xác định thông 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

Bảng 1: Giá trị đặc trưng d100 của các mẫu Al-MCM-41 ở các tỷ lệ Si/Al

| STT | Tỷ lệ Si/Al | d100 (Å) |
|-----|-------------|----------|
| 1 | 20 | 46,366 |
| 2 | 30 | 45,152 |
| 3 | 40 | 46.003 |



Hình 1: Giản đồ XRD góc hẹp của các mẫu chất mang Al-MCM-41

Kết quả XRD đặc trưng pha tinh thể của chất mang Al-MCM-41. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Al-MCM-41 ở các tỷ lệ Si/Al lần lượt là 20; 30; 40 xuất hiện peak có cường độ khá rõ nét ở vùng góc hẹp 2.0θ~2.1θ đặc trưng cho mặt 100 có d100 ở các tỷ lệ khác nhau thể hiện ở bảng 1, hình 1.

Kết quả thu được cho thấy có các dấu hiệu của đặc trưng cấu trúc mao quản trung bình của vật liệu. Đây là vật liệu có cấu trúc mao quản trật tự.

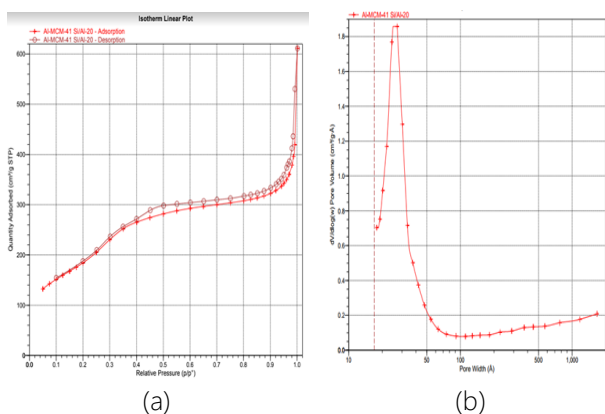
Kết quả diện tích bề mặt riêng (BET)

Diện tích bề mặt riêng và cấu trúc mao quản vật liệu được đánh giá bằng phương pháp hấp phụ và giải hấp phụ vật lý N₂. Kết quả phân tích được đưa ra ở bảng 2.

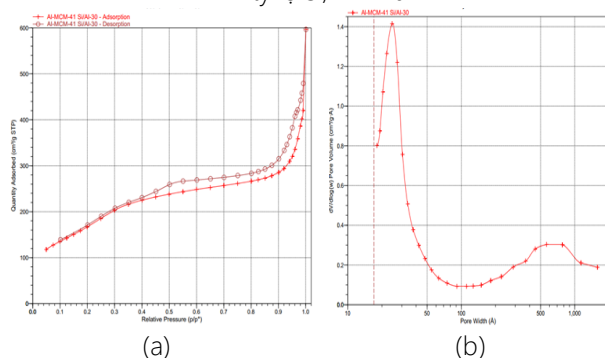
Bảng 2: Diện tích bề mặt riêng và đường kính mao quản tập trung của các mẫu chất mang Al-MCM-41

| Mẫu Al-MCM-41 ở các tỷ lệ Si/Al | Diện tích bề mặt riêng BET, (m ² /g) | Thể tích riêng mao quản (cm ³ /g) | Đường kính mao quản tập trung, (Å) | Đường kính mao quản trung bình, (Å) |
|---------------------------------|---|--|------------------------------------|-------------------------------------|
| 20 | 720 | 0.88 | 25 ÷ 27 | 42.593 |
| 30 | 642 | 0.80 | ~ 25 | 43.805 |
| 40 | 628 | 0.77 | ~ 25 | 48.364 |

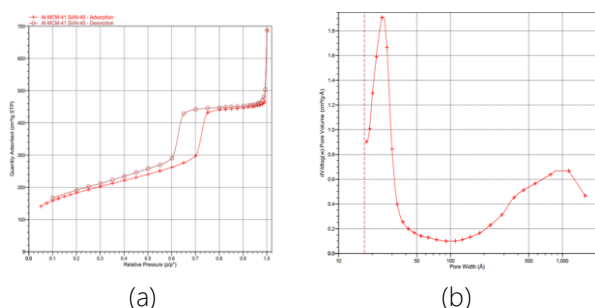
Từ bảng 2 có thể nhận thấy khi thay đổi tỷ lệ Si/Al từ 20 đến 40 đường kính mao quản trung bình tăng từ 42.593 Å lên 48.264 Å. Điều này có thể giải thích là tỷ lệ Si/Al càng tăng thì lượng nguyên tử, ion Si trong mạng càng tăng, lượng nguyên tử, ion Al trong mạng giảm; mà chiều dài liên kết Si-O lớn hơn so với chiều dài liên kết Al-O chính bởi lẽ đó mà cấu trúc lục lăng của Al-MCM-41 bị giãn ra. Điều này dẫn tới việc đường kính mao quản trung bình tăng lên.



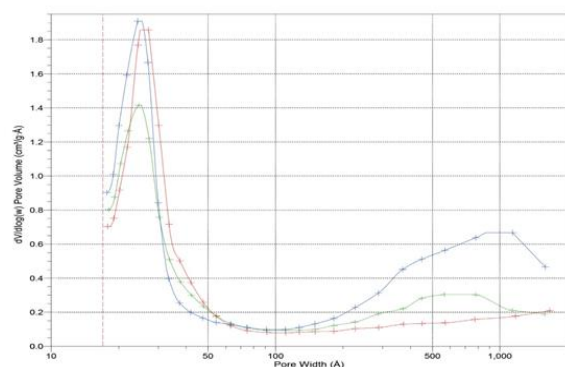
Hình 2: Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ Nitơ (a) và phân bố mao quản (b) của chất mang Al-MCM-41 tỷ lệ Si/Al= 20



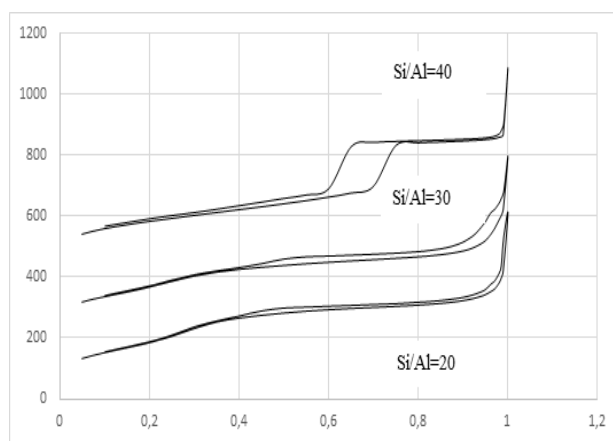
Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ Nitơ (a) và phân bố mao quản (b) của chất mang Al-MCM-41 tỷ lệ Si/Al= 30



Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ Nitơ (a) và phân bố mao quản (b) của chất mang Al-MCM-41 tỷ lệ Si/Al= 40



Hình 5: Kết quả phổ phân bố mao quản của chất mang Al-MCM-41 ở các tỷ lệ Si/Al khác nhau



Hình 6: Kết quả đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ Nitơ

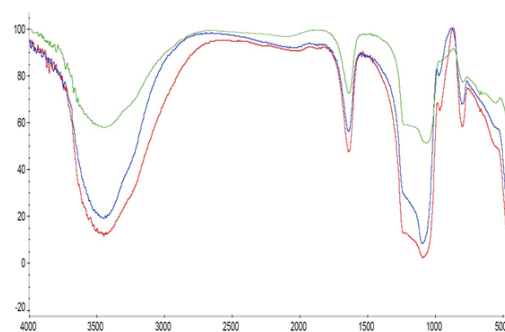
Khi tăng tỷ lệ Si/Al 20, 30, 40 đường kính mao quản trung bình tăng dẫn tới việc diện tích bề mặt riêng (BET) giảm từ 720 m²/g xuống còn 628 m²/g. Tuy nhiên việc thay đổi tỷ lệ Si/Al không làm biến đổi nhiều đường kính mao quản tập trung.

Kết quả phổ hồng ngoại FTIR

Từ kết quả chồng phổ FTIR có thể thấy khi thay đổi tỷ lệ Si/Al kết quả phổ FTIR của các mẫu là tương đồng chứng tỏ các nhóm chức liên kết trong các mẫu là tương tự nhau.

Tồn tại dao động ở khoảng số sóng 3400 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết hydrogen ngoại phân tử, là các liên kết -OH (có thể là của -COOH) có tính axit yếu. Ở khoảng số sóng 1600 cm⁻¹ xuất hiện dao động đặc trưng cho liên kết trong pha tinh thể.

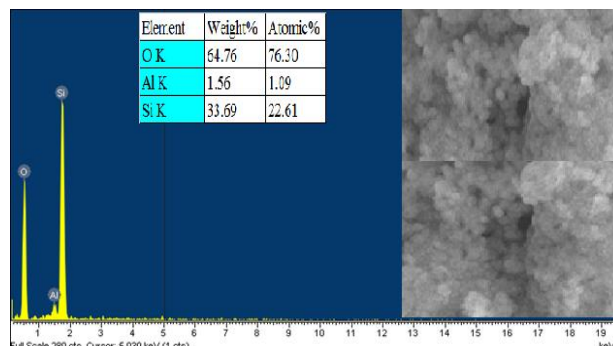
Bên cạnh đó cấu trúc tứ diện TO₄ và tính đối xứng Si-O-Si cũng được thể hiện trên phổ FTIR ở số sóng khoảng 1000 cm⁻¹ và 800 cm⁻¹; tỷ lệ Si/Al càng lớn thì cường độ peak càng rõ và được thể hiện ở hình sau đây.



Hình 7: Kết quả phổ FTIR của các mẫu chất mang Al-MCM-41 tại các tỷ lệ (a) Si/Al=20; (b) Si/Al=30, (c) Si/Al=40

Kết quả SEM-EDX

Kết quả chụp SEM cho thấy trên bề mặt, pha tinh thể Al-MCM-41 tỷ lệ Si/Al=30 các hạt tồn tại ở hình thái đa hình với sự xuất hiện của Co, Si và Al trong thành phần ở bảng 2 và đại diện ở hình 8 sau đây.



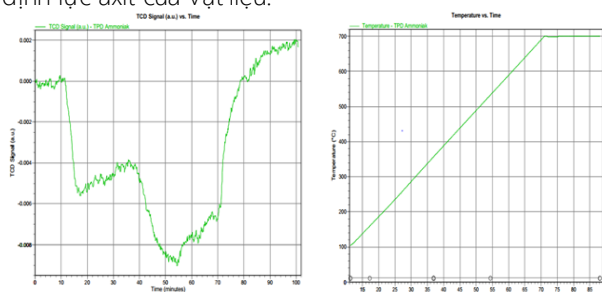
Hình 8: Kết quả SEM-EDX của xúc tác mẫu Al-MCM-41 tỷ lệ Si/Al=30

Mẫu chất mang Al-MCM-41 tỷ lệ Si/Al=30 đã được chụp SEM kết hợp EDX, mục đích khẳng định sự có mặt của Al trong cấu trúc mạng vật liệu dẫn tới khả năng biến tính làm tăng tính axit, dẫn tới tăng hoạt tính xúc tác khi tẩm kim loại lên chất mang Al-MCM-41. Hàm lượng Al được chứng minh bằng phổ EDX. Các kết quả thu được thể hiện trong hình và bảng trên.

Kết quả EDX giúp ta có thể đánh giá sơ bộ rằng trên mẫu chất mang tổng hợp được đã có sự phân bố Al. Tuy nhiên, hàm lượng Al đưa vào còn nhỏ dẫn đến tỷ lệ Si/Al lớn dẫn đến tính axit rất mạnh, điều này sẽ được kiểm chứng thông qua phương pháp TPD-NH₃.

Kết quả giải hấp TPD-NH₃

Sử dụng phương pháp hấp phụ và giải hấp theo chương trình nhiệt độ (TPD-NH₃) được sử dụng để xác định lực axit của vật liệu.



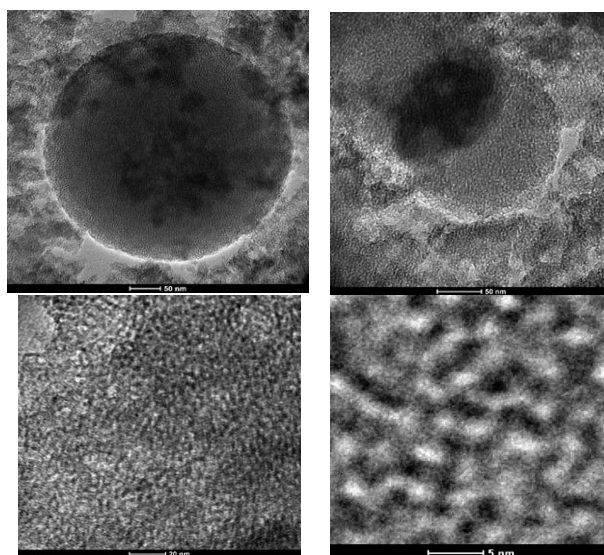
Hình 9: Giải hấp TPD-NH₃ của mẫu Al-MCM-41 với Si/Al=30

Có thể thấy, tồn tại các tâm axit với lực axit nằm trong dải rộng: tâm axit yếu (peak cực đại ở 159,4°C là do NH₃ giải hấp tại các tâm axit yếu hoặc không có tính

axit, hoặc cũng có thể là do nhóm silanol bề mặt), tâm axit trung bình (khoảng 250°C liên quan đến NH₃ giải hấp tại các tâm có cường độ trung bình bao gồm cả Bronsted và Lewis), tâm axit mạnh (peak cực đại xuất hiện ở 533,2°C). Cũng từ hình 9 ta nhận thấy, trên phổ thể hiện 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. Diện tích vùng tâm axit mạnh, tức là mẫu chất mang Al-MCM-41 sau khi tổng hợp đã hình thành tâm axit, đặc biệt là tâm Bronsted và Lewis mạnh.

Đặc trưng bề mặt vật liệu, ảnh TEM

Kết quả chụp TEM của mẫu chất mang Al-MCM-41 được đưa ra ở hình 10.



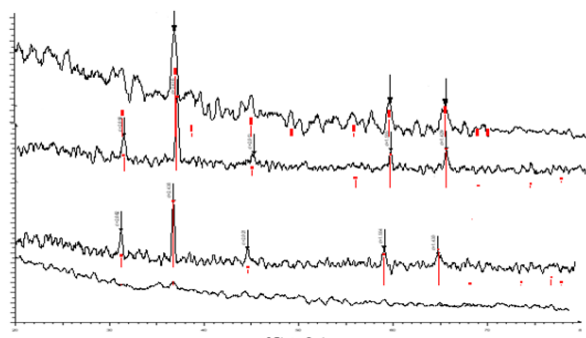
Hình 10: Ảnh TEM của mẫu chất mang Al-MCM-41 tỷ lệ Si/Al=30 ở các độ phân giải khác nhau.

Từ kết quả TEM mẫu chất mang Al-MCM-41 trên hình 9, có thể thấy các vân sắp xếp khá chặt chẽ thể hiện tính trật tự cao của mao quản và cấu trúc dạng lục lăng của mao quản. Kết quả thu được từ ảnh TEM là tương đồng với nhận xét rút ra từ kết quả X-Ray. Điều này chứng tỏ chất mang Al-MCM-41 đã được tổng hợp thành công.

Kết quả đặt trưng hóa lý của xúc tác Co/Al-MCM-41

Kết quả phổ XRD góc rộng của các mẫu xúc tác được thể hiện trong hình 11 sau đây. Quan sát kết quả phân tích XRD góc rộng của các mẫu xúc tác ta thấy rằng khi tăng hàm lượng kim loại theo thứ tự 5.0%, 7.5%, 10%, 15% trong thành phần các xúc tác. Những peak đặc trưng cho kim loại Cobalt (Co) đạt cực đại nhiều xạ ở các góc 2θ: 31, 37, 45, 56, 65. Phổ XRD với các mẫu

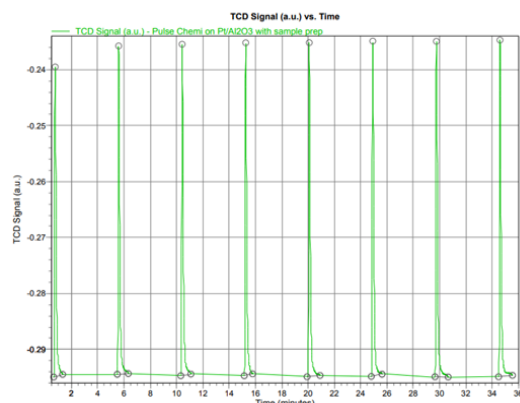
5% Co lượng Co lên không đáng kể dẫn tới việc không xuất hiện peak đặc trưng.



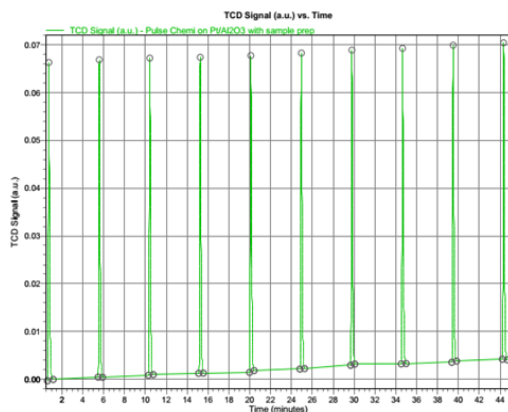
Hình 11: Kết quả phổ XRD góc rộng của của các mẫu xúc tác Co/Al-MCM-41 thay hàm lượng Co

Cường độ peak cũng tăng theo nồng độ kim loại thêm vào. Ở % Co thêm vào là 7.5%, 10% và 15%, các peak sắc nhọn và chân peak rõ ràng. Đường nền đặc trưng cho chất mang cũng giảm đi khi nồng độ kim loại tăng. Từ đó có thể khẳng định quá trình đưa kim loại lên chất mang tổng hợp hệ xúc tác đã thành công.

Kết quả phân tích hấp phụ xung CO



Hình 12: Kết quả phân tích hấp phụ xung CO của mẫu 10%Co/Al-MCM-41



Hình 13: Kết quả phân tích hấp phụ xung CO của mẫu 10%Co-0.6%B/Al-MCM-41

Độ phân tán của kim loại trên chất mang và kích thước tinh thể (?) của kim loại hoạt động được đánh giá qua phương pháp hấp phụ xung CO. Kết quả đo độ phân tán của mẫu xúc tác 10%Co/Al-MCM-41 và mẫu xúc tác 10%Co-0.6%B/Al-MCM-41 cho bởi bảng 3 và hình 12, 13.

Bảng 3: Kết quả đo độ phân tán kim loại trên mẫu xúc tác 10%Co/Al-MCM-41 và 10%Co-0.6%B/Al-MCM-41

| Mẫu xúc tác | Độ phân tán, % | Bề mặt riêng của kim loại, m ² /g | Đường kính hạt, nm |
|-----------------------|----------------|--|--------------------|
| 10%Co/Al-MCM-41 | 0.1868 | 1.2635 | 533.5597 |
| 10%Co-0.6%B/Al-MCM-41 | 0.2000 | 1.3533 | 498.1722 |

Khi chưa bổ sung chất phụ trợ B, độ phân tán kim loại trên bề mặt chất mang thấp (0.1868%), đường kính hạt kim loại lớn (1.2635nm ?), bề mặt riêng của kim loại rất thấp (1.2635m²/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 0.2000%, bề mặt riêng 1.3533m²/g kim loại, đường kính hạt kim loại giảm xuống còn 498.1722nm. Kết quả này chứng tỏ, việc thêm chất phụ trợ B có tác dụng làm tăng độ phân tán kim loại Co lên chất mang, phù hợp với các nghiên cứu trước đó của tác giả [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 10%Co-0.6%B/Al-MCM-41 dưới điều kiện phản ứng được đưa ra ở bảng 4.

Bảng 4: Thành phần các cấu tử trong sản phẩm 10%Co-0.6%B/Al-MCM-41

| TT | Cấu tử | Hàm lượng % | Phân đoạn |
|----|------------------------|-------------|-----------|
| 1 | n-Octane | 1.96 | Xăng |
| 2 | Octane, 2-methyl- | 0.75 | |
| 3 | Octane, 4-methyl- | 0.74 | |
| 4 | 2,3,4-trimethylpentane | 3.83 | |
| 5 | 2,3,3-trimethylpentane | 1.66 | |
| 6 | 2,3-dimethylhexane | 1.46 | |
| 7 | 2-methylheptane | 1.79 | |
| 8 | n-Nonane | 1.57 | |
| 9 | 3-methylnonane | 0.55 | |

| | | | |
|----|---------------------------------|--------------|---------|
| 10 | Nonane, 3-methyl- | 0.88 | |
| 11 | Decane | 1.01 | |
| 12 | 4-methyldecane | 0.3 | |
| 13 | 3-methyldecane | 0.32 | |
| 14 | indane | 2.24 | |
| | Tổng | 19.06 | |
| 1 | Dodecane | 3.86 | Kerosel |
| 2 | Tridecane | 3.42 | |
| 3 | Tetradecane | 5.45 | |
| 4 | Pentadecane | 3.19 | |
| | undecane | 0.49 | |
| | 2,9-dimethyldecane | 1.54 | |
| | Heptane, 2,2,4,6,6-pentamethyl- | 0.34 | |
| | Tổng | 18,29 | |
| 1 | Hexadecane | 5.51 | Diesel |
| 2 | Heptadecane | 1.61 | |
| 3 | Nonadecane | 2.18 | |
| | Tổng | | |
| 1 | toluene | 3.66 | |
| 2 | ethylbenzene | 4.83 | |
| 3 | m-xylene | 6.94 | |
| 4 | o-xylene | 7.51 | |
| 5 | Benzene, propyl- | 1.96 | |

Kết luận

Kết quả nghiên cứu tổng hợp chất mang Al-MCM-41 với các tỉ lệ được khảo sát của Si/Al lần lượt là 20, 30 và 40 đã được tổng hợp thành công và đánh giá các đặc trưng. Trong đó việc thay thế đồng hình Al³⁺ vào khung mạng Al-MCM-41 với tỉ lệ Si/Al là 30 đã cho thấy độ axit của xúc tác được cải thiện rõ rệt trong khi hình thái cấu trúc của xúc tác không bị thay đổi quá nhiều. Điều này được thể hiện ở kết quả TEM khi hình ảnh cấu trúc của xúc tác vẫn khá đồng đều và các đường thẳng song song vẫn được thể hiện khá rõ, sau đó Co đã được ngâm tẩm Al-MCM-41 với các tỉ lệ khảo sát lần lượt là 5.0%Co/Al-MCM-41, 7.5%Co/Al-MCM-41, 10%Co/Al-MCM-41, 15%Co/Al-MCM-41 và để đánh giá thêm về hoạt tính xúc tác, B đã được bổ sung để đánh giá độ phân tán kim loại. Từ đó xúc tác được sử dụng cho quá trình hydropolymer hóa ethylene.

Kết quả quá trình cho thấy đã tổng hợp thành công xúc tác thực hiện phản ứng, thu được sản phẩm với thành phần nhiên liệu lỏng đáng kể khi thực hiện tại nhiệt độ thấp (190°C) và áp suất thường (1atm) với xúc tác 10%Co-0.6%B/Al-MCM-41. Qua đó thấy được triển vọng của quá trình tận dụng nguồn ethylene cùng với

CO và H₂ cho quá trình để nhận được những sản phẩm thiết thực.

Tài liệu tham khảo

1. Minh. N.Q, Tuy. D.Q, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption 7 2 (2018) 128.
2. Minh. N.Q, Hung. B.Q, Tuy. D.Q, Journal Of Chemistry 55 2 (2017) 115-118.
3. Ya. T. Eidus, Hoang Trong Yem, N. I. Ershov, Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow (1974).
4. Hung. T.Q, Minh. N.Q, Tuy. D.Q , Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption (2019) 79-85.
5. Hung. T.Q, Nhat. P.L, Tuy. D.Q, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption (2020) 107-113. <https://doi.org/10.51316/jca.2020.037>
6. Nguyễn Văn Bằng, Tạp chí Hóa học 50 1(2012) 9 - 13. <https://doi.org/10.15625/2013>.
7. M. Jaroniec, J. Choma, and M. Kruk, Studies in Surface Science and Catalysis 128 (2000) 225-234.
8. J. Panpranot, J. G. Goodwin, Jr, A. Sayari, J. Catal, 211 (2002) 530 - 539. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0436-3>
9. 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>.
10. L. Obalová, K. Karásková, K. Jiráto vá, F. Kovanda, Applied Catalysis B: Environmental 90 1-2 (2009), 132-140. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.002>
11. M. Simionato, E. M. Assaf, Catalysts Materials Research 6 4 (2003) 535-539. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392003000400019>
12. J. Wang, Q. Liu, Solid states communications 148 11-12 (2008) 529-533. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.09.052>
13. L. Qiang, L. Wen-zhi, Z. Dong, Z. Xi-feng, 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>
14. S. Weiming, L. Xing, J. Tao and D. Qigang, Chinese Journal of Chemical Engineering 20 5 (2012) 900 - 905. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(12\)60416-9](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(12)60416-9).
15. P. Kowalczyk, M. Jaroniec, Artur P. Terzyk, K. Kaneko and, Duong D. Do Langmuir 21 5 (2005) 1827-1833. <https://doi.org/10.1021/la047645n>.

16. S. Lim, D. Ciuparu, Y. Chen, Y. Yang, L. Pfefferle,
and, Gary L. Haller, The Journal of Physical

Chemistry B 109 6 (2005) 2285-2294.
<https://doi.org/10.1021/jp048881>.