

NGHIÊN CỨU ĐẶC TRUNG VÀ ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH XÚC TÁC MOF-Co CHO PHẢN ỨNG TỔNG HỢP FISCHER - TROPSCH

ThS. Đặng Ngọc Long¹, ThS. Đỗ Thị Thanh Hà¹, KS. Nguyễn Việt Linh¹

TS. Nguyễn Anh Vũ¹, PGS.TS. Nguyễn Hồng Liên¹, PGS.TS. Phạm Thành Huyền¹

¹Viện Kỹ thuật Hóa học - Đại học Bách khoa Hà Nội

²Đại học Xây dựng

Tóm tắt

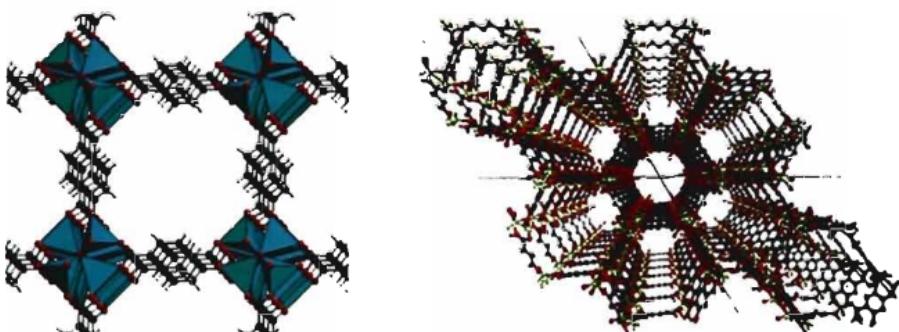
Trong bài báo này, nhóm tác giả đã nghiên cứu tổng hợp xúc tác MOF-Co10, MOF-Co50 và MOF-Co100 bằng phương pháp kết tinh dung môi nhiệt. Theo kết quả khảo sát bằng các phương pháp nghiên cứu đặc trưng xúc tác (như XRD, TG/DSC, BET, FT-IR, SEM), MOF-Co10 có độ ổn định nhiệt vượt trội (lên đến 300°C), bề mặt riêng lớn (665,58m²/g), độ xốp lớn, có thể tham gia làm xúc tác cho phản ứng Fischer - Tropsch và các phản ứng dị thể khác ở nhiệt độ dưới 300°C. Kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác bằng phản ứng tổng hợp Fischer - Tropsch (ở 200°C, áp suất 10at, trong 16 giờ) cho thấy mẫu MOF-Co10 có khả năng xúc tác cho phản ứng tốt hơn mẫu MOF-Co50. Phân tích sản phẩm phản ứng bằng GC-MS cho thấy, hàm lượng các hydrocarbon thu được trong phân đoạn xăng rất cao, märka khả năng ứng dụng MOF-Co10 làm xúc tác cho quá trình tổng hợp Fischer - Tropsch sản xuất xăng.

1. Giới thiệu

Vật liệu khung kim loại hữu cơ (metal - organic framework - MOF) là các hợp chất tinh thể mà phân tử bao gồm một hoặc một nhóm các ion kim loại liên kết với các phân tử chất hữu cơ (gọi là các linker) để tạo thành các cấu trúc (một, hai hoặc ba chiều), từ đó liên kết tạo thành các mao quản (Hình 1). MOF với cấu trúc mao quản đồng đều, độ xốp lớn, diện tích bề mặt riêng lớn (1 - 9) và có khả năng hấp phụ tốt nên được ứng dụng nhiều để làm chất hấp phụ và lưu trữ khí. Khả năng sử dụng MOF làm xúc tác vẫn còn hạn chế do 2 nguyên nhân chủ yếu: (1) sự ổn định

của vật liệu theo nhiệt độ, độ ẩm, chất phản ứng, tạp chất kém hơn vật liệu mao quản tinh thể vô cơ như zeolite, liên kết kim loại - hữu cơ (me - linker) cũng yếu hơn liên kết Si - O của zeolite; (2) trong cấu trúc của MOF thì các linker bao quanh ion kim loại, làm giảm khả năng xúc tác và hấp phụ hóa học [2].

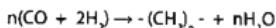
Gần đây, một số phương án tổng hợp đã được nghiên cứu và phát triển để khắc phục những hạn chế trên. Tâm kim loại thường bị bao quanh bởi các liên kết phối trí, tuy nhiên có một số linker bị tách ra, để lại các vị trí phối trí trống trên kim loại. Vật liệu MOF với các tâm kim loại chưa



Hình 1. Cấu trúc của MOF-5 [9] và Co-MOF-74 [10] (nguyên tử C màu xám, O màu đỏ, Co màu vàng, tử điện ZnO₂ màu xanh)

bảo hòa liên kết phối trí có thể được ứng dụng làm xúc tác có khả năng hấp phụ và phản ứng cao, do khả năng tương tác giữa kim loại và chất bị hấp phụ. Việc tồn tại các tinh thể kim loại chưa bảo hòa có ý nghĩa rất quan trọng đối với khả năng xúc tác cũng như khả năng hấp phụ tồn chứa khí. Do đó, các vật liệu được tổng hợp để dùng cho hấp phụ cũng có khả năng sử dụng trong quá trình xúc tác hoặc ngược lại.

Do sự thiếu hụt nguồn cung dầu mỏ, khí tự nhiên được chuyển hóa thành nhiên liệu lỏng (gas to liquid - GTL) thông qua quá trình tổng hợp Fischer - Tropsch [11, 12]. Quá trình tổng hợp Fischer - Tropsch gồm nhiều phản ứng hóa học có xúc tác, trong đó hỗn hợp khí CO và H₂ được biến đổi thành hydrocarbon theo phương trình tổng quát sau [11, 13]:



$$\Delta H = -167 kJ/mol$$

Theo đó, CO và H₂ phản ứng với các tỷ lệ khác nhau, tạo ra các sản phẩm phong phú và đa dạng. Các oxide của kim loại chuyển tiếp nhóm VIII (Ru, Fe, Ni, Co, Rh, Pd, Pt) có thể được dùng làm xúc tác cho quá trình này. Trong đó, Fe và Co là 2 nguồn xúc tác chính cho quá trình tổng hợp Fischer - Tropsch. Xúc tác Co đạt hơn 230 lần so với xúc tác Fe nhưng vẫn được ứng dụng nhiều do có hoạt tính tốt trong điều kiện tổng hợp ở áp suất thấp, với chi phí vận hành thấp.

Vì vậy, trong bài báo này, nhóm tác giả tập trung nghiên cứu, điều chế xúc tác MOF-Co bền nhiệt trên cơ sở MOF-5, có khả năng ứng dụng cho phản ứng tổng hợp Fischer - Tropsch.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp xúc tác MOF-Co

Các mẫu xúc tác được tổng hợp từ muối Co(NO₃)₂ và Zn(NO₃)₂, có hàm lượng khác nhau bằng phương pháp kết tinh dung môi nhiệt. Hòa tan 0,049g acid terephthalic trong 3ml dung môi dimethylformamide (DMF). Lượng muối Co và Zn tương ứng tỷ lệ mol Co/Zn = 100/0 (MOF-Co100), 50/50 (MOF-Co50), 10/90 (MOF-Co10) và hòa tan trong 4,5ml DMF trong lọ dung tích 8ml. Siêu âm 10 phút ở nhiệt độ 50°C cho tan hoàn toàn. Đổ lọ muối vào lọ acid rồi siêu âm thêm 10 phút nữa ở nhiệt độ 50°C. Đưa hỗn hợp vào nồi hấp (autoclave) và gia nhiệt ở nhiệt độ 105°C trong 20 giờ, sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng. Tiếp theo tiến hành lọc và ngâm tinh thể trong 3ml DMF trong

3 ngày, mỗi ngày thay dung môi một lần. Lọc lấy tinh thể và sấy ở nhiệt độ 105°C trong 18 giờ.

2.2. Đánh giá đặc trưng hóa lý của xúc tác

Nhiều xạ tia X được tiến hành trên máy D8 Advance - Bruker với ống phát xạ đơn sắc Cu - K_α ($\lambda = 1,54\text{\AA}$). Phản ứng ngoại nhiệt được thực hiện trên máy Thermo Nicolet 6700 FT-IR. Máy NETZSCH STA409 PC/PG được sử dụng để phân tích nhiệt TG/DSC, mỗi mẫu 10mg được giữ nhiệt với tốc độ 10°C/phút đến 600°C trong dòng không khí (30ml/phút). Các đường cong nhiệt hấp phụ - nhà hấp phụ nitơ được đo bằng thiết bị Micromeritics ASAP 2010 và dữ liệu thu được tại nhiệt độ của nitơ lỏng, 77K. Các mẫu được loại khử ở 300°C trong 24 giờ và áp suất là 10⁻⁵ Pa trước khi đo. Ánh vi điện tử quét (SEM) được chụp trên máy Hitachi S-4800.

2.3. Thủ nghiệm hoạt tính xúc tác và phân tích thành phần sản phẩm phản ứng

Phản ứng tổng hợp Fischer - Tropsch được tiến hành trên hệ thiết bị phản ứng vi dòng với lớp xúc tác cố định. Khí tổng hợp đưa vào theo tỷ lệ H₂/CO = 2/1. Quá trình chuyển hóa khí tổng hợp được tiến hành ở nhiệt độ 200°C, áp suất 10at trong 16 giờ, tốc độ gia nhiệt 1°C/phút, vận tốc không gian thể tích 255h⁻¹.

Khí nguyên liệu và các khí sản phẩm được phân tích trực tiếp bằng sắc ký khí (GC ultra thermo finnigan) detector dẫn nhiệt (TCD) và detector ion hóa ngọn lửa (FID). Sản phẩm lỏng được phân tích bằng GC-MS.

3. Kết quả và thảo luận

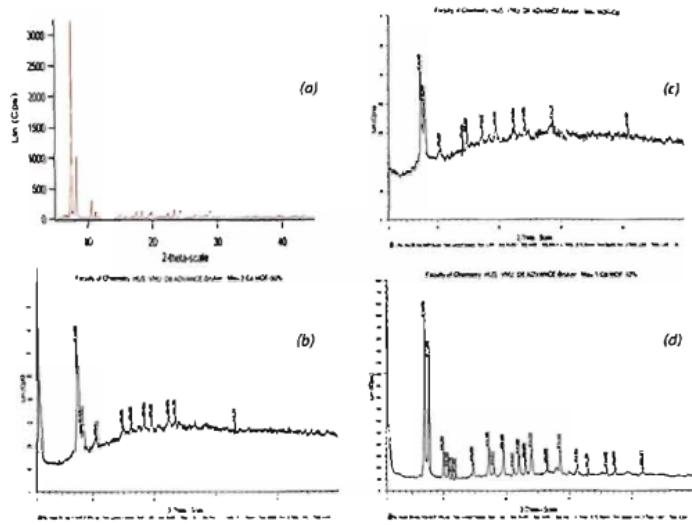
3.1. Đặc trưng hóa lý của xúc tác

3.1.1. Cấu trúc tinh thể của xúc tác

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu MOF-5 (100% Zn), MOF-Co100, MOF-Co50 và MOF-Co10 được trình bày lần lượt trong Hình 2 (a, b, c, d).

Theo giản đồ XRD của mẫu MOF-5 (Hình 2a) tại góc $2\theta = 7^\circ$ và 10° xuất hiện đỉnh (peak) đặc trưng cho MOF-5 có cường độ lớn, đường nền phổ thấp cho thấy sản phẩm tạo thành có độ tinh thể cao, ít pha vỡ đinh hình. Khi tiến hành thay thế 100% Zn bằng Co thì giản đồ XRD của mẫu MOF-Co100 (Hình 2b) vẫn xuất hiện các đỉnh đặc trưng tương tự MOF-5 tại góc $2\theta = 7^\circ$ và 10° . Giản đồ có đường nền cao chứng tỏ có nhiều pha vỡ đinh hình.

Tren Hình 2c vẫn xuất hiện các đỉnh đặc trưng tại góc $2\theta = 7^\circ$ và 10° , đường nền thấp hơn so với mẫu MOF-



Hình 2. Giản đồ XRD của các mẫu MOF-5, MOF-Co100, MOF-Co50 và MOF-Co10

Co100, chứng tỏ mẫu MOF-Co50 có ít pha vô định hình hơn mẫu MOF-Co100. Tuy nhiên, đường nền vẫn cao nên độ ổn định tinh thể chưa tốt. Vì vậy, nhóm tác giả tiếp tục thay thế bằng mẫu chứa 10% Co.

Trong Hình 2d vẫn xuất hiện các peak đặc trưng tại góc $2\theta = 7^\circ$ và 10° , đường nền rất thấp, chứng tỏ mẫu MOF-Co10 có ít pha vô định hình và độ ổn định tinh thể tốt hơn so với mẫu MOF-Co100 và MOF-Co50.

Trong giản đồ XRD của các mẫu MOF-5 và MOF-Co, ngoài các đỉnh đặc trưng cho vật liệu MOF, nhóm tác giả không thấy xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho dạng tồn tại khác của Zn và Co. Điều này cho thấy toàn bộ lượng Zn và Co đã nằm trong mạng tinh thể của MOF, số còn lại được loại bỏ trong quá trình ngâm rửa với dung môi DMF.

3.1.2. Khảo sát độ bền nhiệt và diện tích bề mặt của vật liệu MOF-Co10

Để nghiên cứu độ bền nhiệt của mẫu MOF-Co100, nhóm tác giả nung mẫu đến nhiệt độ 300°C . Theo kết quả phân tích XRD (Hình 3), mẫu sau khi nung ở trạng thái vô định hình, bị sáp khung, không còn ở pha tinh thể, chứng tỏ mẫu không bền nhiệt. Do đó, nhóm tác giả tiếp tục thay thế 50% Zn bằng Co (không thay thế hoàn toàn Zn bằng Co).

Giản đồ phân tích nhiệt và đường đẳng nhiệt hấp phụ của mẫu MOF-Co10 được trình bày trong Hình 4 và 5.

Trong giản đồ phân tích nhiệt (Hình 4), đỉnh thu nhiệt tại 308.7°C và giảm 11,58% trọng lượng, nguyên nhân có thể do quá trình bay hơi dung môi trong mao quản. Đỉnh tòa nhiệt tại 396.5°C giảm 23% trọng lượng, có thể là do linker hữu cơ bị phân hủy. Như vậy, mẫu MOF-Co10 có độ bền nhiệt tốt (đến 300°C), do đó có thể làm xúc tác cho phản ứng tổng hợp Fischer - Tropsch ở nhiệt độ trên 200°C .

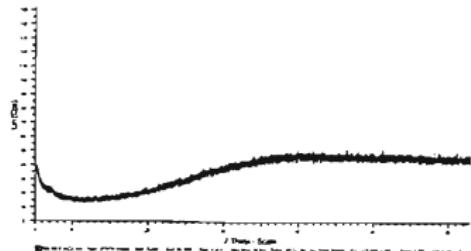
Theo kết quả phân tích đường đẳng nhiệt hấp phụ (Hình 5), mẫu MOF-Co10 có dạng I (theo IUPAC) đặc trưng cho vật liệu vi mao

quán với diện tích bề mặt $665,58\text{m}^2/\text{g}$. Mẫu MOF-Co50 có diện tích bề mặt thấp hơn ($480,95\text{m}^2/\text{g}$). So với vật liệu MOF-5, các mẫu này có diện tích bề mặt riêng không lớn, nguyên nhân có thể do sự thay thế 10% và 50% Zn bằng Co đã làm thay đổi cấu trúc của vật liệu hoặc do điều kiện tổng hợp chưa tốt. Tuy nhiên, diện tích bề mặt của mẫu tương đương diện tích bề mặt của một số zeolite dùng làm xúc tác trong các phản ứng lọc hóa dầu.

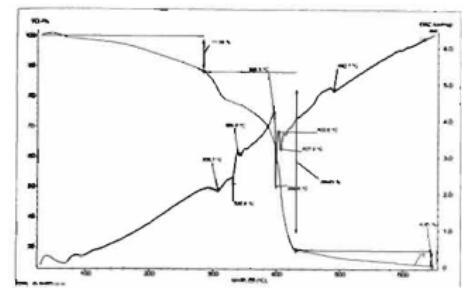
Trong ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu MOF-Co10 (Hình 6), mẫu xúc tác có dạng hình que, cấu trúc xếp lớp, độ xốp khá lớn. Kết quả này tương tự kết quả nghiên cứu của tác giả C.E.Phillips [14].

3.1.3. Phổ hồng ngoại

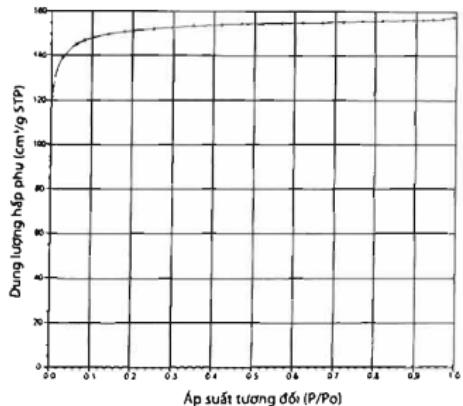
Phổ hồng ngoại (IR) của mẫu MOF-Co10 và acid terephthalic, tiền chất đóng vai trò tạo linker hữu cơ trong quá trình tổng hợp MOF (Hình 7). MOF-Co10 sau 15 giờ kết tinh xuất hiện dao động với cường độ mạnh tại số sóng $1.660,2\text{cm}^{-1}$, thấp hơn dao động đặc trưng của nhóm $\text{C}=\text{O}$ trong acid terephthalic tự do với số sóng là $1.683,3\text{cm}^{-1}$. Đây có thể là biến dạng của nhóm $\text{C}=\text{O}$ trong $-\text{COO}-$ sau khi xảy ra quá trình proton bị thay thế bởi ion Zn^{2+} và Co^{2+} . Phổ hồng ngoại của mẫu MOF-5 (chỉ có Zn^{2+}) được nghiên cứu trong công trình [1] cho thấy dao động này lùi về số sóng $1.593,2\text{cm}^{-1}$. Như vậy, khi thay thế một phần Zn^{2+} bằng Co^{2+} đã có sự thay đổi đỉnh đặc trưng của dao động biến dạng của nhóm $\text{C}=\text{O}$.



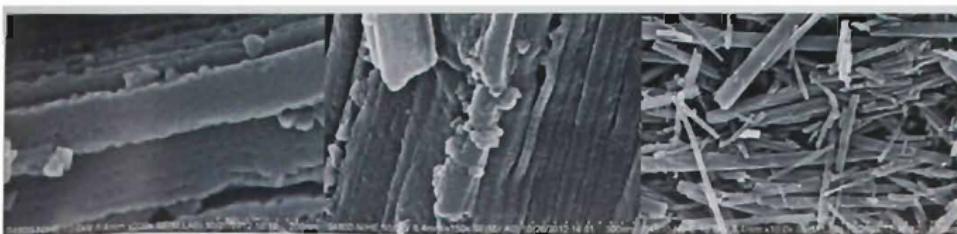
Hình 3. Giản đồ XRD của mẫu MOF-Co100 nung ở 300°C



Hình 4. Giản đồ TG/DSC của mẫu MOF-Co10



Hình 5. Đường đồng nhiệt hấp phụ của mẫu MOF-Co10



Hình 6. Ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu MOF-Co10

Nhóm dao động biến dạng có số sóng 1.489,5 - 1.391,0 cm⁻¹ và nhóm dao động biến dạng có số sóng 1.615,5 - 1.567,9 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm C = C vòng benzen. Nhóm dao động biến dạng có số sóng 879,4 - 654,2 cm⁻¹ là biến dạng đặc trưng của nhóm C-H trong vòng thơm (uốn). Nhóm dao động biến dạng có số sóng 3.064,2 - 2.937,6 cm⁻¹ là biến dạng đặc trưng của nhóm C-N, C-H aldehyde, C-H alkan. Nhóm dao động biến dạng có số sóng 3.506,0 cm⁻¹ là biến dạng đặc trưng của H₂O vi trong quá trình tổng hợp MOF-Co có sự hình thành của nước, do đó có thể vẫn còn nước trong mao quản của vật liệu.

Ngoài ra, nhóm tác giả còn thấy xuất hiện các nhóm dao động biến dạng có số sóng 1.249,9 - 1.086,4 cm⁻¹; 2.830 - 2.695 cm⁻¹; 3.064,2 - 2.937,6 cm⁻¹ lần lượt là biến dạng đặc trưng của nhóm C-N, C-H aldehyde, C-H alkan. Điều này chứng tỏ mẫu MOF-Co10 sau 15 giờ kết tinh vẫn còn dung môi DMF ((CH₃)₂NCHO), phù hợp với giả thiết trong phần phân tích nhiệt.

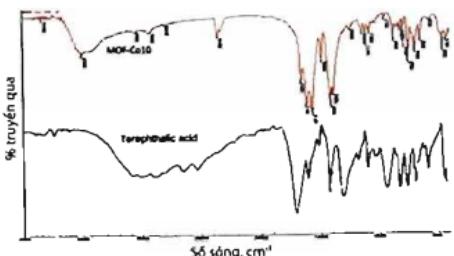
Từ phân tích trên cho thấy MOF-Co10 có độ bền nhiệt tốt (ở 300°C), phù hợp với điều kiện của quá trình tổng hợp Fischer - Tropsch ở điều kiện mềm (< 280°C). Ngoài ra, mẫu có diện tích bề mặt riêng lớn, có những tám hoạt tính Co, do đó có khả năng ứng dụng làm xúc tác trong phản ứng tổng hợp Fischer - Tropsch.

3.2. Hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác

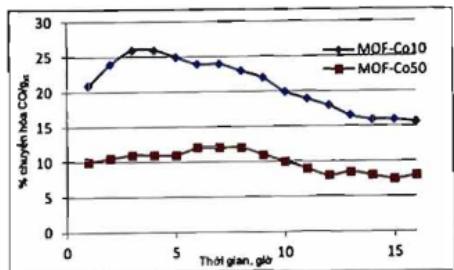
3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng Co tới độ chuyển hóa

Thực hiện phản ứng Fischer - Tropsch từ 2 mẫu xúc tác là MOF-Co10 và MOF-Co50 với lượng xúc tác bằng nhau ở nhiệt độ 200°C, áp suất 10at. Theo kết quả (Hình 8), độ chuyển hóa của phản ứng khi sử dụng xúc tác MOF-Co10 (khoảng trên 20%/g xúc tác) cao hơn so với độ chuyển hóa của phản ứng khi sử dụng xúc tác MOF-Co50 (trên 10%/g xúc tác).

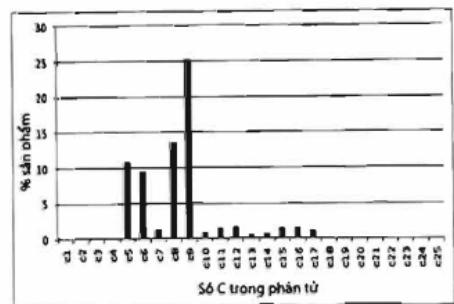
Độ chuyển hóa CO của phản ứng khi dùng xúc tác MOF-Co10 tăng dần rồi đạt cực đại ở 26%/g xúc tác sau 3



Hình 7. Phổ hồng ngoại của mẫu MOF-Co10 sau 15 giờ kết tinh và tiền chất acid terephthalic



Hình 8. Độ chuyển hóa của CO trên mẫu xúc tác MOF-Co10 và MOF-Co50



Hình 9. Sự phân bố sản phẩm với xúc tác MOF-Co10

giờ tiến hành phản ứng, sau đó xúc tác bắt đầu giảm hoạt tính và độ chuyển hóa. Tuy nhiên, sau khi tiến hành phản ứng khoảng 12 giờ trở đi, độ chuyển hóa CO có xu hướng ổn định ở khoảng 16%/g xúc tác.

Đối với mẫu xúc tác MOF-Co50, độ chuyển hóa CO ban đầu thấp do hệ chưa ổn định, sau đó tiếp tục tăng và đạt cực đại ở 12%/g xúc tác tại thời điểm sau gần 8 giờ tiến hành phản ứng. Tuy nhiên, sau khi tiến hành phản ứng khoảng 12 giờ trở đi, độ chuyển hóa giảm và có xu hướng ổn định ở 8%/g xúc tác.

Như vậy, khả năng xúc tác của mẫu MOF-Co10 tốt hơn so với mẫu MOF-Co50. Điều này hoàn toàn phù hợp với đặc trưng của các mẫu xúc tác. Do mẫu MOF-Co50 có nhiều pha vô định hình nên diện tích bề mặt và độ bền nhiệt kém hơn mẫu MOF-Co10, dẫn đến hoạt tính xúc tác thấp hơn. Mặc dù có hoạt tính thấp hơn nhưng mẫu xúc tác MOF-Co50 lại có độ bền hoạt tính cao hơn mẫu MOF-Co10.

3.2.2. Phân bố sản phẩm của quá trình chuyển hóa Fischer - Tropsch

Việc đánh giá sự phân bố sản phẩm của quá trình chuyển hóa Fischer - Tropsch được thực hiện dựa trên số lượng nguyên tử C có trong các phân tử hình thành (phân tích bằng GC-MS). Quá trình tiến hành phản ứng Fischer - Tropsch với mẫu xúc tác MOF-Co10 cho các sản phẩm $C_1 - C_{18}$, trong đó C_6 và C_8 chiếm tỷ lệ cao nhất và không có sản phẩm nhẹ hơn C_5 . Do đó, sử dụng xúc tác MOF-Co10 trong phản ứng tổng hợp nhiên liệu lỏng từ khí tổng hợp có thể thu được sản phẩm gồm các hydrocarbon nằm phân lớn ở phân đoạn xăng (Hình 9).

Khi tiến hành phản ứng trong điều kiện tương tự sử dụng xúc tác $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sản phẩm nhận được chủ yếu trong phân đoạn diesel [12]. Nguyên nhân do sự khác biệt về kích thước mao quản của MOF-Co và $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Xúc tác MOF-Co10 là vật liệu vi mao quản nên có kích thước phù hợp với kích thước của các hydrocarbon trong phân đoạn xăng, sản phẩm tạo thành chủ yếu là các hydrocarbon $C_5 - C_8$. Trong khi đó, nếu sử dụng xúc tác $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có kích thước mao quản trung bình sẽ cho sản phẩm chủ yếu trong phân đoạn diesel.

4. Kết luận

Nhóm tác giả đã nghiên cứu, tổng hợp thành công vật liệu MOF-Co10, MOF-Co50, MOF-Co100, trong đó tiêu biểu là mẫu MOF-Co10 với độ ổn định nhiệt vượt trội, có thể tham gia xúc tác cho phản ứng Fischer - Tropsch và các phản ứng xúc tác dị thể khác ở nhiệt độ 300°C;

Đánh giá khả năng xúc tác cho quá trình Fischer - Tropsch, xúc tác của mẫu MOF-Co10 tốt hơn so với mẫu MOF-Co50. Mẫu MOF-Co10 đạt độ chuyển hóa CO cao nhất là 26%/g xúc tác, còn mẫu MOF-Co50 chỉ đạt độ chuyển hóa CO cao nhất là 12%/g xúc tác;

Kết quả phân tích GC-MS sản phẩm của phản ứng Fischer - Tropsch sử dụng xúc tác MOF-Co10 cho hàm lượng $C_5 - C_8$ nằm trong phân đoạn xăng cao, gợi mở hướng nghiên cứu mới để sản xuất xăng dựa trên phản ứng tổng hợp Fischer - Tropsch sử dụng xúc tác vi mao quản.

Tài liệu tham khảo

- Vương Thanh Huyền, Phan Thị Tố Nga, Phan Thị Thanh Loan, Ngô Thị Nga, Nguyễn Văn Quyên, Phạm Thành Huyền. *Nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình kết tinh MOF-5*. Tạp chí Hóa học. 49(5): p. 665 - 669.
- A.Corma, H.García, F.X.Llabrés I Xamena. *Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis*. Chemical Review. 2010; 110: p. 4606 - 4655.
- Alexander U.Czaja, Natalia Trukhan, Ulrich Mueller. *Industrial applications of metal-organic frameworks*. Chemical Society Review. 2009; 38: p. 1284 - 1293.
- Shilun Qiu, Guangshan Zhu. *Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties*. Coordination Chemistry Reviews. 2009; 253: p. 2891 - 2911.
- Scott T.Meek, Jeffery A.Greathouse, Mark D.Allendorf. *Metal-Organic Frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials*. Adv. Mater. 2011; 23: p. 249 - 267.
- U.Mueller, M.Schubert, F.Teich, H.Puetter, K.Schierle-Arndt, J.Pastre. *Metal-organic frameworks prospective industrial applications*. J. Mater. Chem. 2006; 16: p. 626 - 636.
- Ulrich Mueller. WO (2005)049892.
- Q.Fang, J.Sculley, H-C.J.Zhou, G.Zhu. *Porous metal-organic frameworks*. Elsevier B.V. 2011.
- A.K.Cheetham, C.N.R.Rao, R.K.Feller. *Structural diversity and chemical trends in hybrid inorganic-organic framework materials*. Chemical Communications. 2006: p. 4780 - 4795.
- H.Y.Cho, D.A.Yang, J.Kim, S.Y.Jeong, W.S.Ahn. *CO_2 adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating*. Catalysis Today. 2012;185: p. 35 - 40.
- C.Perego, R.Bortolo, R.Zennaro. *Gas to liquids technologies for natural gas reserves valorization: The Eni experience*. Catalysis Today. 2009; 142: p. 9 - 16.
- Nguyen Hong Lien, Do Thi Thanh Ha, Nguyen Anh Vu, Pham Thanh Huyen. *Study on conversion of syngas into liquid fuel over modified Co/g-Al₂O₃ catalyst*. Proceeding of The 5th AUN/SEED-Net Regional Conference on New/Renewable Energy. 2012: p. 368 - 372.
- Carlo Giorgio Visconti, Enrico Tronconi, Luca Lietti, Roberto Zennaro, Pio Forzatti. *Development of a complete kinetic model for the Fischer - Tropsch synthesis over Co/Al₂O₃ catalysts*. Chemical Engineering Science. 2007; 62: p.5338 - 5343.
- C.E.Phillips. *COBALT MOF-5: A novel catalyst for CO_2 conversion to carbonates*. Master thesis, University of Louisville. 2012.

Characterisation and evaluation of catalytic activity of MOF-Co catalyst for Fischer-Tropsch synthesis

Dang Ngoc Long¹, Do Thi Thanh Ha², Nguyen Viet Linh¹,
Nguyen Anh Vu¹, Nguyen Hong Lien¹, Pham Thanh Huyen¹

¹School of Chemical Engineering, Hanoi University of Science and Technology

²National University of Civil Engineering

Summary

Metal-organic framework materials (MOF-Co10, MOF-Co50 and MOF-Co100) were synthesised by solvothermal method. The catalysts were characterised by XRD, TG/DSC, BET, FT-IR and SEM. The results show that MOF-Co10 has good thermal stability (up to 300°C), high surface area of 665,58m²/g, and high porosity. MOF-Co can be used as catalyst for the Fischer-Tropsch synthesis (FTS) and other catalytic reactions which are carried out at temperature less than 300°C. The results obtained from the FTS at 200°C, 10 atm in 16 hours prove that the catalytic activity of MOF-Co10 is better than that of MOF-Co50. The reaction products (analysed by GC-MS) are mainly hydrocarbons in gasoline fraction. This opens a trend to use MOF-Co10 as catalysts for gasoline production by FTS.