

ẢNH HƯỞNG CỦA ĐIỀU KIỆN PHẢN ỨNG TỚI KHẢ NĂNG LÀM VIỆC CỦA XÚC TÁC $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ TRONG QUÁ TRÌNH CHUYỂN HÓA KHÍ TỔNG HỢP THÀNH NHIÊN LIỆU LỎNG

EFFECT OF REACTION CONDITIONS ON WORKING PERFORMANCE OF $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS TO PRODUCE LIQUID FUELS

**Đỗ Thị Thanh Hà¹, Nguyễn Thị Thủy², Nguyễn Anh Tuấn², Phạm Quang Vũ²,
Nguyễn Thị Thu Hiền², Nguyễn Anh Vũ², Nguyễn Hồng Liên²**

¹Trường Đại học Xây dựng, ²Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Nhận ngày 29 tháng 12 năm 2011, chấp nhận đăng ngày 20 tháng 4 năm 2012

TÓM TẮT

Phản ứng Fischer-Tropsch (FTS), với bản chất là chuyển hóa khí tổng hợp thu được từ các nguồn nguyên liệu khác nhau (than, khí tự nhiên và sinh khối) thành các hydrocarbon, được xem là một quá trình tiềm năng để sản xuất nhiên liệu sạch, hóa chất và các dạng sản phẩm hydrocarbon khác. Các xúc tác trên cơ sở Co là sự lựa chọn tối ưu cho quá trình tổng hợp các hydrocarbon mạch dài. Tuy nhiên, hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác này chịu ảnh hưởng lớn bởi các điều kiện tiến hành phản ứng FTS. Do đó, trong bài báo này, các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của điều kiện phản ứng như nhiệt độ, áp suất và tốc độ lưu lượng lên hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác $\text{Co-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cho quá trình FTS sẽ được trình bày và thảo luận.

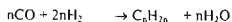
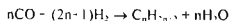
ABSTRACT

Fischer-Tropsch synthesis (FTS) holds great potential for the production of clean transportation fuels, chemicals and other hydrocarbon products through the conversion of syngas (CO/H_2) from abundant resources (coal, natural gas and biomass). Supported cobalt catalysts represent the optimal choice for the synthesis of long-chained hydrocarbons. However catalytic activity and selectivity are strongly affected by reaction conditions of the FTS process. Therefore, in this paper, study results on the effects of reaction conditions including of temperature, pressure, and space velocity on catalytic activity and selectivity of $\text{Co-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ for the FTS will be presented and discussed.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, nhiên liệu và nguyên liệu hóa chất dùng cho các ngành sản xuất công nghiệp trên thế giới chủ yếu dựa vào nguồn dầu mỏ. Trong khi nhu cầu tiêu thụ nhiên liệu của thế giới ngày càng cao thì trữ lượng dầu mỏ lại đang giảm dần và giá dầu biến động liên tục theo chiều hướng gia tăng [1]. Một trong những công nghệ có thể bổ sung nguồn cung cấp nhiên liệu và nguyên liệu hóa chất trong tương lai là công nghệ tổng hợp Fischer-Tropsch.

Tổng hợp Fischer-Tropsch (FTS) là phản ứng hóa học có xúc tác trong đó hỗn hợp khí hydro và cacbon monoxit (khí tổng hợp) được biến đổi thành các sản phẩm mạch dài, đặc biệt là các hydrocarbon [2].



Quá trình này được xúc tiến bởi những xúc tác khác nhau, chủ yếu trên cơ sở sắt hoặc coban. Trong hai loại này, xúc tác trên cơ sở coban có hoạt tính tốt, độ ổn định cao, khả năng lọc với các hydrocarbon mạch dài [1],[3],[4].

Hoạt tính cũng như độ chọn lọc sản phẩm phản ứng phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố như xúc tác, thiết bị phản ứng, điều kiện phản ứng (nhiệt độ, áp suất, thành phần khí nguyên liệu, ...) [3],[5],[6]. Tuy nhiên, ở Việt Nam đến nay chưa có nghiên cứu nào công bố về ảnh hưởng của các yếu tố này tới hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác trên cơ sở coban cho quá trình tổng hợp FTS.

Trong bài báo này, những nghiên cứu bước đầu về ảnh hưởng của điều kiện phản ứng gồm nhiệt độ, áp suất, lưu lượng nguyên liệu khí tổng hợp đến hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác $\text{Co-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cho quá trình FTS nhằm tạo ra nhiên liệu lỏng diesel đã được thực hiện.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp xúc tác

Mẫu xúc tác 10%Co/ γ -Al₂O₃ bổ sung 0,2%K từ nguồn muối axetat được tổng hợp bằng phương pháp ngâm tẩm ở áp suất thường. Sau khi tẩm, xúc tác được sấy ở 120°C trong 12 giờ và nung ở 300°C trong 4 giờ theo quy trình đã công bố [7].

2.2. Phân tích đặc trưng cấu trúc xúc tác, thành phần nguyên liệu và sản phẩm phản ứng

Diện tích bề mặt riêng và cấu trúc xốp của xúc tác được phân tích bằng phương pháp hấp phụ và nhả hấp phụ vật lý nitơ BET trên thiết bị Micromeritics ASAP 2010 (Mỹ). Độ phân tán của Co trên chất mang được đánh giá bằng hấp phụ xung Co trên thiết bị Micromeritics Autochem II (Mỹ).

Khí nguyên liệu và các khí sản phẩm được phân tích trực tiếp bằng sắc ký khí (GC Ultra Thermo Finigan) detector dẫn nhiệt (TCD) và detector ion hóa ngọn lửa (FID). Thành phần sản phẩm lỏng được phân tích bằng GC-MS Thermo Finnigan.

2.3. Thực hiện phản ứng FTS

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 và chứa 3% mol N₂ để chuẩn nội. Quá trình chuyển hóa khí tổng hợp được tiến hành thử nghiệm trên 1g xúc tác ở các điều kiện phản ứng khác nhau (bảng 1) trong 16 giờ.

Bảng 1. Các điều kiện tiến hành phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch

Mẫu	Điều kiện phản ứng		
	Nhiệt độ, °C	Áp suất, bar	Lưu lượng, h ⁻¹
PU210	210	10	500
PU230	230	10	500
PU250	250	10	500
PU8	230	8	500
PU10	230	10	500
PU12	230	12	500
PU400	230	10	400
PU500	230	10	500
PU600	230	10	600

Hoạt tính xúc tác được đánh giá qua độ chuyển hóa CO, xác định từ sự thay đổi hàm lượng CO có trong nguyên liệu và sản phẩm (kết quả phân tích GC).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng cấu trúc xúc tác

Kết quả phân tích diện tích bề mặt riêng, phân bố mao quản và độ phân tán Co trên chất mang được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Đặc trưng cấu trúc xúc tác 10%Co-0,2%K/ γ -Al₂O₃

Diện tích bề mặt riêng Sr BET, m ² /g	Đường kính mao quản tập trung, Å	Độ phân tán kim loại Co, %
194	25	11,8

Quan sát bảng 2 có thể nhận thấy sau khi ngâm tẩm kim loại, diện tích bề mặt riêng và đường kính mao quản của xúc tác giảm đi so với chất mang ban đầu (312m²/g, 30Å). Điều này là do các tâm kim loại phân bố trên bề mặt và trong mao quản vật liệu, làm giảm đường kính mao quản và khả năng hấp phụ nitơ trong quá trình xác định diện tích bề mặt vật liệu. Độ phân tán kim loại đạt 11,8%, không phải lớn, do lượng kim loại Co đưa vào lỏng (10%kl) nên khả năng xếp chồng các hạt sẽ cao.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

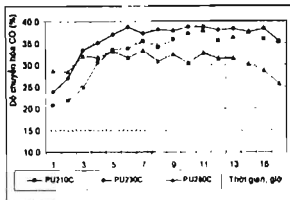
Để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng, tiến hành thử nghiệm quá trình FTS trên xúc tác ở áp suất 10 bar, lưu lượng khí tổng hợp 500h⁻¹ với 3 giá trị nhiệt độ thay đổi là 210°C, 230°C và 250°C.

Kết quả thu được khi so sánh độ chuyển hóa CO theo thời gian phản ứng ở 3 nhiệt độ khác nhau thể hiện trên hình 1.

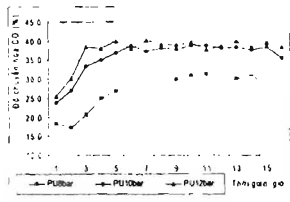
Kết quả hình 1 cho thấy, khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 210 lên 230°C, độ chuyển hóa CO tăng. Điều này có thể được giải thích như sau: khi tăng nhiệt độ sẽ làm giảm năng lượng hoạt hóa, các chất tham gia phản ứng nhanh đạt được trạng thái kích thích, tốc độ phản ứng xảy ra nhanh hơn dẫn đến độ chuyển hóa tăng.

Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nhiệt độ lên 250°C, độ chuyển hóa CO lại giảm. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể bắt nguồn từ sự thiếu kết các tâm kim loại trên mẫu xúc tác sau

thời gian dài phản ứng ở nhiệt độ cao. Ngoài ra, rất nhiều phản ứng xảy ra trong quá trình FTS



Hình 1. Sự thay đổi độ chuyển hóa CO theo thời gian phản ứng tại các nhiệt độ thử nghiệm khác nhau



Hình 3. Ảnh hưởng của áp suất phản ứng đến độ chuyển hóa CO

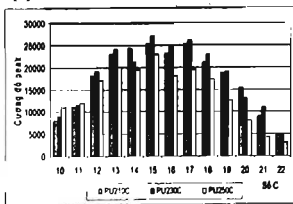
Như vậy, trên cơ sở kết quả thực nghiệm, nếu mục tiêu là đạt độ chuyển hoá nguyên liệu cao nhất (trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu), giá trị nhiệt độ thích hợp cho quá trình FTS là 230°C.

Tuy nhiên, mục tiêu của nghiên cứu này còn hướng tới tạo sản phẩm nhiên liệu lỏng. Do đó, ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng FTS tới độ chọn lọc sản phẩm tiếp tục được xem xét qua kết quả phân tích GCMS (hình 2).

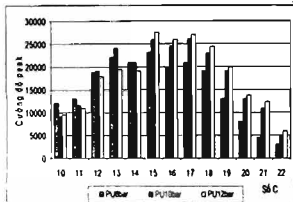
Từ hình 2 ta thấy, phản ứng FTS thực hiện ở 210°C và 230°C cho phép thu được nhiều sản phẩm mạch C dài hơn so với khi tiến hành phản ứng ở 250°C.

Chênh lệch lượng sản phẩm này giữa 2 điều kiện phản ứng 210°C và 230°C không quá lớn. Tuy nhiên, độ chuyển hóa CO ở 210°C lại

là tỏa nhiệt nên không thuận lợi ở nhiệt độ cao [8].



Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới độ chọn lọc sản phẩm



Hình 4. Ảnh hưởng của áp suất phản ứng tới độ chọn lọc sản phẩm

thấp hơn so với khi tiến hành ở 230°C. Do đó, với mục tiêu của quá trình tổng hợp là thu sản phẩm diesel, nhiệt độ phù hợp (trong khoảng giá trị nghiên cứu) là 230°C.

3.3. Ảnh hưởng của áp suất phản ứng

Khi nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất, tiến hành thử nghiệm phản ứng FTS trên xúc tác ở 230°C. Lưu lượng khí nguyên liệu 500h⁻¹ và ở 3 điều kiện áp suất 8 bar, 10 bar và 12 bar. Kết quả thu được khi so sánh độ chuyển hóa của CO trên 3 giá trị áp suất khác nhau thể hiện trên hình 3.

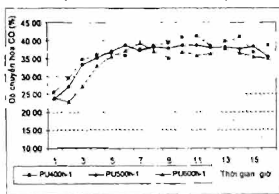
Hình 3 cho thấy khi tăng áp suất từ 8 lên 12 bar độ chuyển hóa tăng. Điều này có thể được giải thích như sau: khi tăng áp suất, quá trình hấp phụ CO lên bề mặt xúc tác tăng, làm tăng hàm lượng CO tham gia phản ứng, dẫn đến tăng độ chuyển hóa. Mặt khác, khi tăng áp suất

thì tăng xác suất tiếp xúc của CO với tâm kim loại, làm tăng hàm lượng CO tham gia phản ứng.

Tuy nhiên, giữa hai mức áp suất 10 và 12 bar, sự chênh lệch về hiệu quả chuyển hóa CO không đáng kể. Trong khi tiến hành phản ứng ở điều kiện áp suất cao đòi hỏi các yêu cầu khắt khe với hệ thiết bị, dẫn tới sự phức tạp khi triển khai sản xuất thực tế.

Để xem xét ảnh hưởng của áp suất phản ứng đến độ chọn lọc sản phẩm, tiến hành phân tích GCMS các mẫu sản phẩm lỏng. Kết quả phân tích được thể hiện trên hình 4.

Từ hình 4 có thể nhận thấy, sản phẩm của quá trình phản ứng ở 8 bar tạo ra sản phẩm C10-C22 thấp nhất và nhiều nhất là ở áp suất 12



Hình 5. Sự thay đổi độ chuyển hóa CO theo thời gian phản ứng ở các điều kiện lưu lượng khí tổng hợp khác nhau

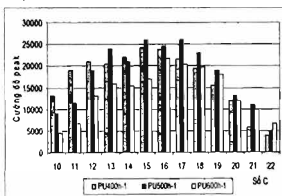
Về tổng thể, khi lưu lượng nguyên liệu tăng thì độ chuyển hóa CO giảm. Điều này có thể được giải thích như sau: Khi lưu lượng tăng quá cao, thời gian tiếp xúc giữa nguyên liệu-xúc tác ngắn dẫn tới một phần lớn nguyên liệu không tham gia phản ứng. Khi giảm lưu lượng, không thay đổi áp suất dẫn tới làm tăng thời gian tiếp xúc nguyên liệu-xúc tác, do đó làm tăng độ chuyển hóa nguyên liệu. Tuy nhiên quan sát đồ thị hình 5 có thể thấy chênh lệch chuyển hóa CO khi thay đổi lưu lượng nguyên liệu khá nhỏ. Lưu lượng 400h⁻¹ và 600h⁻¹ cho độ chuyển hóa CO kém ổn định hơn so với khi sử dụng mức 500h⁻¹. Ngoài ra, mặc dù mức lưu lượng 400h⁻¹ cho phép chuyển hóa nhiều CO hơn nhưng nếu sử dụng lưu lượng thấp sẽ ảnh hưởng đến năng suất của quá trình tổng hợp, làm giảm khối lượng sản phẩm tạo thành.

bar (đặc biệt từ C15-C22). Về tổng thể, chênh lệch phân bố sản phẩm C10-C22 giữa điều kiện 10 bar và 12 bar không đáng kể (0,6%).

Với sự khác biệt không đáng kể cả về độ chuyển hóa cũng như độ chọn lọc hydrocarbon mạch dài phân đoạn diezen, áp suất 10 bar là phù hợp hơn cả.

3.4. Ảnh hưởng của lưu lượng khí tổng hợp

Để nghiên cứu ảnh hưởng của lưu lượng khí tổng hợp tới độ chuyển hóa CO, các điều kiện nhiệt độ phản ứng được giữ nguyên ở 230°C và áp suất 10 bar, còn lưu lượng khí tổng hợp thay đổi từ 400-600 h⁻¹. Kết quả thu được khi so sánh độ chuyển hóa CO theo thời gian phản ứng ở 3 giá trị lưu lượng khác nhau thể hiện trên hình 5.



Hình 6. Ảnh hưởng của lưu lượng khí tổng hợp tới độ chọn lọc sản phẩm

Phân tích GC-MS các mẫu sản phẩm phản ứng với các điều kiện lưu lượng nguyên liệu thay đổi để nghiên cứu ảnh hưởng của lưu lượng khí tổng hợp tới độ chọn lọc sản phẩm. Kết quả phân tích được thể hiện trên hình 6.

Quan sát hình 6 ta thấy quá trình phản ứng ở lưu lượng khí tổng hợp là 500 h⁻¹ cho độ chọn lọc sản phẩm cacbon mạch dài nhiều hơn và đồng đều hơn so với 2 điều kiện phản ứng còn lại (lớn hơn 22% so với điều kiện phản ứng 600h⁻¹ và 4,5% so với phản ứng ở 400h⁻¹).

Như vậy, xét cả hai tiêu chí độ chuyển hóa CO và chọn lọc sản phẩm phân đoạn diezen, lưu lượng nguyên liệu thích hợp (trong khoảng giá trị nghiên cứu) là 500h⁻¹.

4. KẾT LUẬN

Từ các nghiên cứu trên có thể thấy nhiệt độ, áp suất, lưu lượng khí nguyên liệu có ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính xúc tác cũng như độ chọn lọc sản phẩm của quá trình FTS. Trong khoảng các giá trị đã nghiên cứu, điều kiện thích hợp cho phản ứng FTS trên xúc tác $10\%Co-0,2\%K/\gamma-Al_2O_3$ để tạo ra các hydrocarbon lỏng trong phân đoạn diesel là

nhiệt độ $230^\circ C$, áp suất 10 bar và tốc độ khí nguyên liệu là $500h^{-1}$.

Trên đây mới chỉ là một số trong rất nhiều các yếu tố có khả năng tác động tới quá trình FTS. Các yếu tố ảnh hưởng khác như dạng xúc tác (bột, hạt...), tỷ lệ nguyên liệu, hợp phần xúc tác,... cũng rất cần được nghiên cứu tiếp nhằm nâng cao hiệu quả quá trình FTS tạo nhiên liệu lỏng, để có thể hướng tới áp dụng thực tế quá trình này trên quy mô công nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Mark E. Dry. *Catalysis Today*, 71, 227-241 (2002).
2. C. Perego, R. Bortolo, R. Zennaro. *Catalysis Today* 142, 9-16 (2009).
3. Andrei Y. Khodakov. *Catalysis Today*, 144, 251-257 (2009).
4. Øyvind Borg, Nina Hammer, Sigrid Eri, Odd Asbjorn Linkvag, Rune Myrstad, Edd A. Blekkan, Magnus Ronning, Erling Rytter, Anders Holmen. *Catalysis Today* 142, 70-77 (2009).
5. Hans Schulz. *Applied Catalysis A: General* 186, 3-12 (1999).
6. Nimir O. M. Elbashir, "Utilization of supercritical fluids in the Fischer-Tropsch synthesis over coban-based catalytic systems", Auburn, Alabama, December 17, 2004.
7. Nguyễn Anh Đức, Nguyễn Thị Thùy, Nguyễn Anh Vũ, Nguyễn Hồng Liên. *Tạp chí Hóa học*, Tập 49, số 2ABC, 144-148 (2011)
8. B.H Davis and M.L.Occelli, "Fischer-Tropsch synthensis, Catalysts and Catalysis". Elsevier (2007).

Địa chỉ liên hệ: Nguyễn Hồng Liên - Tel: (+84) 38683098- E-mail: nhlien-fct@mail.hut.edu.vn
 Viện Kỹ thuật Hóa học
 Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội
 Số 1 - Đại Cồ Việt - Hai Bà Trưng - Hà Nội