ẢNH HƯỞNG CỦA CẤU TRÚC CHẤT MANG TỚI KHẢ NĂNG LÀM VIỆC CỦA XÚC TÁC Co/SiO_2 TRONG QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP FISCHER-TROPSCH

Đỗ Thị Thanh Hà[1*], Nguyễn Hồng Liên[2], Phạm Thanh Huyền[2]

[1]*Bộ môn Hóa, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội*

[2]*Viện Kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

Đến Tòa soạn 21-10-2013

Abstract

The influence of the support texture (Silicagel, Silicalit and MCM-41) on working performance of Co/SiO_2 for the Fischer-Tropsch synthesis has been studied. The differences in textures of three SiO_2 types were characterized by BET, SEM and FE-SEM-EDX techniques. The results showed that different textures of the three SiO_2 materials strongly affected not only on distribution of catalytic sites (cobalt) over the support but also on catalytic activity and selectivity.

Keywords: Liquid fuel, syngas, Fischer-Tropsch, Co/SiO_2 catalyst.

1. GIỚI THIỆU

Tổng hợp Fischer-Tropsch (FTS) là một phản ứng hóa học có xúc tác nhằm chuyển hóa khí tổng hợp (hỗn hợp của CO và H_2) thành hydrocacbon mạch dài [1].

$$nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

$$nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$$

Các 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 số đó, Fe và Co là hai nguồn xúc tác chính cho FTS. Đặc biệt, xúc tác trên cơ sở coban có hoạt tính tốt, độ ổn định cao, khả chọn lọc với các hydrocacbon mạch dài [2, 3].

Để tăng hiệu quả làm việc của xúc tác, các kim loại hoạt tính thường được đưa lên các chất mang khác nhau. Chức năng chính của chất mang là phân tán các tâm kim loại hoạt động và tạo sự ổn định cho các tâm này sau khi hoạt hóa xúc tác [3]. Đối với FTS, để thu được xúc tác có độ phân tán tâm kim loại Co cao, các chất mang SiO_2, Al_2O_3 và TiO_2 thường được sử dụng. Trong 3 loại chất mang này, do sự tương tác giữa kim loại với Al_2O_3 và TiO_2 lớn nên khả năng phân tán kim loại cao. Tuy nhiên các chất mang này có xu hướng tạo thành các liên kết Co-chất mang khó khử, dẫn tới giảm hiệu quả quá trình hoạt hóa xúc tác. Trong khi đó, mức độ tương tác giữa Co với SiO_2 thấp hơn nên khả năng phân tán Co có thể không cao nhưng vì không hình thành các liên kết Co-SiO_2 nên các CoO_x thường dễ khử hơn nhiều. Do đó, một số loại chất mang trên nền SiO_2 đã được nghiên cứu cho phản ứng tổng hợp FTS như Co/SBA-15 [4], CoRu/MCM-41 [5], Co/SiO_2 [6] và cho thấy những kết quả khả quan.

Trong bài báo này, các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của ba loại cấu trúc chất mang SiO_2 khác nhau (Silicagel, Silicalit và MCM-41) đến hoạt tính của xúc tác Co và độ chọn lọc các sản phẩm hydrocacbon trong phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch sẽ được đề cập đến.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp xúc tác

Silicagel được tổng hợp bằng cách cho từ từ thủy tinh lỏng vào dung dịch axit sunfuric, đồng thời khuấy trộn mạnh để tạo gel ở pH = 6,5-7. Sau đó, ngâm rửa gel bằng nước cất để loại bỏ ion SO_4^{2-} (thử bằng dung dịch $BaCl_2$). Sau khi sấy ở 100 °C trong 3 giờ và nung ở 550 °C trong 4 giờ thu được silicagel dạng bột, màu trắng.

Silicalit được tổng hợp bằng phương pháp kết tinh thủy nhiệt, sử dụng chất tạo cấu trúc TPABr (Hohenbrunn, Đức). Gel được kết tinh ở 170 °C trong khoảng 24 giờ. Các tinh thể tạo thành được lọc, rửa đến pH ~ 7, sấy khô ở 100 °C và nung ở 550 °C trong không khí với thời gian là 5 giờ để loại bỏ hết tạp chất. Sản phẩm silicalit thu được có dạng bột mịn, màu trắng.

MCM-41 được tổng hợp bằng cách sử dụng chất định hướng cấu trúc C_n-TMABr (Damstadt, Đức) và nguồn silic là TEOS (Hohenbrunn, Đức). Trước tiên, chất định hướng cấu trúc được hòa tan vào nước cất. Sau đó, NH_4OH (25%) và etanol được thêm từ từ vào dung dịch C_n-TMABr, đồng thời khuấy trộn đều trong khoảng 15 phút. Tiếp theo, TEOS được thêm vào hỗn hợp và khuấy trong 2 giờ để tạo gel đồng nhất màu trắng đục. Kết thúc quá trình khuấy, hỗn hợp được lọc, rửa đến pH~7, sau đó sấy, nung ở 550 °C thu được MCM-41 có dạng bột màu trắng.

Các mẫu xúc tác chứa 10 %Co và 0,2 %K mang trên các chất mang SiO_2 khác nhau được tổng hợp từ nguồn muối $Co(NO_3)_2$ và KNO_3 theo phương pháp 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. Các mẫu xúc tác đã tổng hợp được liệt kê trong bảng 1.

Bảng 1: Các mẫu xúc tác Co/SiO_2 với cấu trúc chất mang khác nhau

Mẫu xúc tác	Co, %khối lượng	K, %khối lượng
Co/Silicagel	10	0,2
Co/Silicalit	10	0,2
Co/MCM-41	10	0,2

2.2. Đánh giá đặc trưng hóa lý của xúc tác

Diện tích bề mặt riêng và cấu trúc lỗ xốp của xúc tác được xác định theo phương pháp hấp phụ/khử hấp phụ vật lý nitơ. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitơ được đo trên thiết bị Micromeritics ASAP 2010. Diện tích bề mặt được tính toán từ phương trình Brunauer – Emmett – Teller (BET).

Hình thái vật liệu được xác định bằng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) (JEOL 5410LV) với độ phóng đại 200000 lần.

Phân bố kim loại trên chất mang được xác định bằng hệ hiển vi điện tử quét kết nối tán xạ năng lượng tia X (FE-SEM-EDX), thực hiện trên máy HitachiS-4800.

2.3. Thử 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 H_2/CO = 2/1 và chứa 3 % mol N_2 để chuẩn nội. Quá trình chuyển hóa khí tổng hợp được tiến hành thử nghiệm trên 1 g xúc tác ở nhiệt độ 210 °C, áp suất 10 bar, trong 16 giờ.

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).

Sản phẩm lỏng được phân tích bằng sắc ký khối phổ GCMS (Thermo Finnigan).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng hóa lý của xúc tác

3.1.1. Diện tích bề mặt riêng và cấu trúc mao quản của xúc tác Co/SiO_2

Kết quả phân tích hấp phụ và khử hấp phụ vật lý nitơ các mẫu xúc tác Co/Silicagel, Co/Silicalit, Co/MCM-41 được đưa ra trong bảng 2.

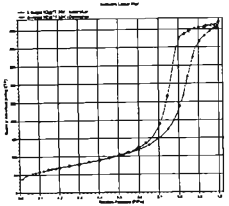
Bảng 2: Kết quả đo diện tích bề mặt riêng các mẫu xúc tác Co/SiO_2

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng BET, m^2/g	Đường kính mao quản trung bình, Å
Co/Silicagel	243	90
Co/Silicalit	315	20
Co/MCM-41	520	40

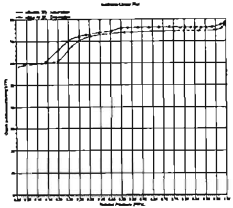
Kết quả cho thấy, trong ba loại xúc tác sử dụng chất mang cùng bản chất SiO_2, nhưng khác nhau về liên kết cấu trúc, diện tích bề mặt riêng của Co/MCM-41 là lớn nhất, đạt 520 m^2/g và thấp nhất là với Co/Silicagel (243 m^2/g). Đường kính mao quản trung bình lớn nhất được quan sát thấy ở Co/Silicagel trong khi các mao quản hẹp hơn 4 lần phổ biến ở cấu trúc của Co/Silicalit và hẹp hơn 2 lần với Co/MCM-41. Những kết quả tương tự cũng được ghi nhận trong một số nghiên cứu khác về 3 loại vật liệu này [7].

Về cấu trúc vật liệu từ hình 1 có thể nhận thấy, trong cả 3 mẫu xúc tác Co/Silicagel, Co/Silicalit, Co/MCM-41, đường hấp phụ và khử hấp phụ không trùng nhau và tạo thành một vòng trễ, hình dạng đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình. Quan sát trên giản đồ hấp phụ - khử hấp phụ của mẫu Co/silicalit và Co/MCM-41 nhận thấy tại vùng áp suất tương đối $P/P_0 < 0,05$, đường đẳng nhiệt hấp phụ có hình dạng giống đường loại I của IUPAC đặc trưng cho vật liệu vi mao quản (đặc biệt là với Co/silicalit). Như vậy sự tồn tại của vi mao quản làm cho kích thước mao quản trung bình của 2 mẫu này

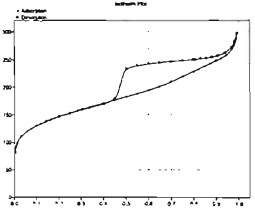
giảm so với mẫu Co/silicagel.



Hình 1a: Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N_2 của mẫu Co/Silicagel



Hình 1b: Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N_2 của mẫu Co/Silicalit

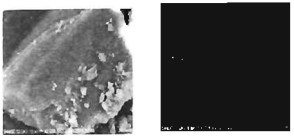


Hình 1c: Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N_2 của mẫu Co/MCM-41

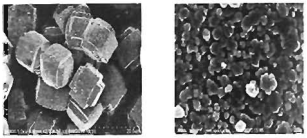
Như vậy, cấu trúc chất mang khác nhau có ảnh hưởng đến diện tích bề mặt riêng và đường kính mao quản của xúc tác Co/SiO_2. Mỗi cấu trúc có những ưu việt riêng. Diện tích bề mặt riêng lớn (Co/MCM-41) có khả năng tạo điều kiện tốt cho phân tán đồng đều các tâm kim loại hoạt động trong xúc tác, trong khi đường kính mao quản lớn (Co/Silicagel) thuận lợi cho sự hình thành các sản phẩm hydrocacbon mạch dài.

3.1.2. Hình dạng và kích thước trung bình của hạt xúc tác

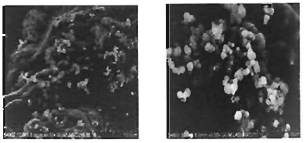
Hình dạng và kích thước trung bình của các hạt xúc tác Co/SiO_2 với các cấu trúc khác nhau được xác định qua ảnh SEM (hình 2).



Hình 2a: Ảnh SEM của mẫu Co/Silicagel



Hình 2b: Ảnh SEM của mẫu Co/Silicalit



Hình 2c: Ảnh SEM của mẫu Co/MCM-41

Kết quả cho thấy, mẫu xúc tác Co/Silicagel (hình 2a) có hình dạng không xác định, trong khi đó tinh thể Co/Silicalit (hình 2b) có dạng khối lập phương, khá đồng đều, còn các tinh thể Co/MCM-41 (hình 2c) lại có dạng khối cầu, tập trung thành từng cụm.

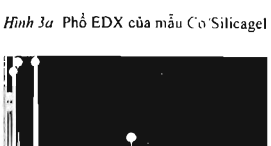
Như vậy, với ba cấu trúc chất mang khác nhau, xúc tác tạo thành có những hình dạng và kích thước rất khác nhau: vô định hình với Co/Silicagel, tinh thể lập phương 140-280 nm ở Co/Silicalit và tinh thể khối cầu 500 nm với Co/MCM-41.

3.1.3. Phân bố thành phần kim loại trong xúc tác

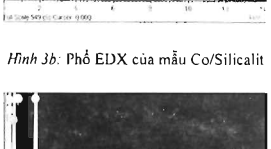
Phân bố thành phần kim loại trong xúc tác được xem xét qua phân tích các kết quả FE-SEM-EDX.

Hình 3 là phổ EDX tương ứng của mẫu Co/Silicagel, Co/Silicalit, Co/MCM-41.

Hình 3a Phổ EDX của mẫu Co/Silicagel



Hình 3b: Phổ EDX của mẫu Co/Silicalit



Hình 3c: Phổ EDX của mẫu Co/MCM-41

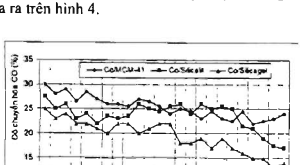
Kết quả cho thấy trong các mẫu xúc tác Co/SiO_2 có sự xuất hiện của các nguyên tố kim loại Co và K đã tẩm lên chất mang, bên cạnh thành phần chính là Si. Có thể nhận thấy cường độ các pic đặc trưng Co và K xuất hiện trên phổ EDX thấp nhất trong mẫu Co/Silicagel (hình 3a) và cao hơn trong hai mẫu Co/Silicalit (hình 3b) và Co/MCM-41 (hình 3c).

Ngoài ra trên cùng một vật liệu, kết quả đo EDX ở các vị trí khác nhau như ở cạnh, ở bề mặt và đo điểm đều thể hiện cường độ pic các kim loại trên chất mang khá đồng đều. Như vậy, quá trình đưa Co và K lên chất mang thành công nhất với Silicalit và MCM-41.

3.2. Hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác

3.2.1. Ảnh hưởng cấu trúc chất mang đến hoạt tính của xúc tác

Kết quả nghiên cứu hoạt tính các mẫu xúc tác được đánh giá trên cơ sở sự biến đổi của độ chuyển hóa nguyên liệu CO theo thời gian phản ứng được đưa ra trên hình 4.



Hình 4: Độ chuyển hóa CO theo thời gian phản ứng trên các mẫu xúc tác

Quan sát hình 4, có thể nhận thấy độ chuyển hóa CO trung bình trên Co/Silicagel là 19 %, Co/Silicalit là 23 %, và cao nhất với Co/MCM-41 là 25 %. Xu hướng chung dễ quan sát thấy trên cả 3 loại xúc tác là độ chuyển hóa CO giảm dần theo thời gian phản ứng, nhưng rõ rệt nhất với Co/silicagel. Trong 3 loại xúc tác, Co/MCM-41 thể hiện hoạt tính ổn định hơn cả, sau 12 giờ phản ứng vẫn duy trì độ chuyển hóa 23 %. Hoạt tính của Co/silicalit cũng khá ổn định nhưng cũng bắt đầu thể hiện sự suy giảm từ giờ thứ 10 của phản ứng (phút 600).

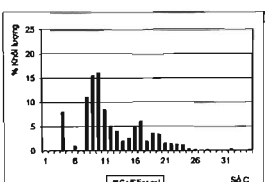
Điều này có thể bắt nguồn từ quá trình đưa các kim loại hoạt động Co và kim loại phụ trợ K lên chất mang silicalit và MCM-41 tốt hơn như đã quan sát thấy từ kết quả phân tích EDX. Những kim loại này là tâm hoạt động của xúc tác, xúc tiến cho quá trình chuyển hóa khí tổng hợp.

3.2.2 Ảnh hưởng của cấu trúc chất mang tới phân bố sản phẩm của quá trình chuyển hóa FT

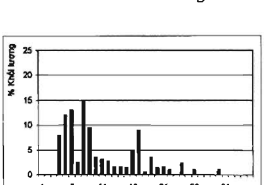
Việc đánh giá phân bố sản phẩm của quá trình chuyển hóa FT được thực hiện trên cơ sở số nguyên tử C có trong các phân tử hình thành (phân tích bằng GC-MS). Ảnh hưởng của cấu trúc chất mang tới thành phần sản phẩm của quá trình phản ứng được đưa ra trên hình 5.

Kết quả hình 5 cho thấy, hydrocacbon hình thành trong quá trình chuyển hóa khí tổng hợp trên 3 loại xúc tác Co/SiO_2 chủ yếu từ C8 đến C22. Phân bố mạch C trong thành phần sản phẩm quá trình chuyển

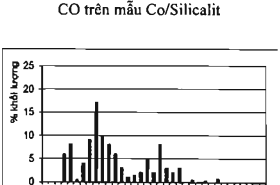
hóa khí tổng hợp trên ba loại xúc tác được phân loại theo 3 phân đoạn nhẹ, xăng và diezen (bảng 3).



Hình 5a: Phân bố số C trong sản phẩm chuyển hóa CO trên mẫu Co/Silicagel



Hình 5b: Phân bố số C trong sản phẩm chuyển hóa CO trên mẫu Co/Silicalit



Hình 5c: Phân bố số C trong sản phẩm chuyển hóa CO trên mẫu Co/MCM-41

Bảng 3: Phân bố mạch C trong thành phần sản phẩm chuyển hóa khí tổng hợp

Xúc tác	% C <C6	% C C6÷C10	% C >C10
Co/Silicagel	8	43,5	48,5
Co/Silicalit	20	43,5	36,5
Co/MCM-41	14	40,5	45,5

Quan sát bảng 3, có thể thấy cấu trúc chất mang có ảnh hưởng lớn đến phân bố mạch C trong thành phần sản phẩm của phản ứng FT. Sản phẩm nhẹ (mạch C < 6) hình thành trội nhất trong sản phẩm của quá trình chuyển hóa FT sử dụng xúc tác Co/Silicalit và Co/MCM-41 (14-20 %). Do tính chất chọn lọc hình dạng, sự có mặt của vi mao quản trong các mẫu xúc tác Co/Silicalit và Co/MCM-41 (đã chứng minh trong phần nghiên cứu đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ) có thể phần nào giải thích cho sự hình thành sản phẩm nhẹ trên các mẫu xúc tác này. Phân đoạn xăng (từ C6-C10) xuất hiện khá đồng đều trong sản phẩm của quá trình FT sử dụng 3 loại xúc tác Co/SiO_2 (40,5-43,5 %). Các hydrocacbon phân đoạn diezen (>C10) được phát hiện trội hơn cả trong sản phẩm lỏng của quá trình chuyển hóa khí tổng hợp sử dụng xúc tác Co/Silicagel (48,5 %) và xúc tác Co/MCM-41 (45,5 %).

Những quan sát này có thể được giải thích trên cơ sở sự khác biệt về kích thước mao quản của các vật liệu làm chất mang. Trong các loại chất mang nghiên cứu, Silicagel là chất mang có kích thước mao quản lớn nhất, 90 Å, trong khi đường kính tập trung chủ yếu các mao quản trong MCM-41 và Silicalit tương ứng là 40 Å và 20 Å. Chính vì vậy, khi nguyên liệu khí tổng hợp thâm nhập vào mao quản xúc tác trong quá trình phản ứng sẽ hình thành các sản phẩm khác nhau tùy thuộc vào kích thước mao quản vật liệu. Trong 3 loại vật liệu đã thử nghiệm, kích thước mao quản sắp xếp theo thứ tự Silicagel > MCM-41 > Silicalit, do đó khả năng hình thành hydrocacbon mạch dài trong quá trình tổng hợp FTS sử dụng xúc tác tương ứng cũng sẽ giảm đi theo thứ tự này.

4. KẾT LUẬN

Cấu trúc chất mang khác nhau có ảnh hưởng lớn đến diện tích bề mặt riêng, đường kính mao quản và hình thái bề mặt của xúc tác Co/SiO_2. Trong 3 mẫu xúc tác, Co/MCM-41 có diện tích bề mặt riêng lớn nhất (520 m^2/g), còn Co/Silicagel có diện tích bề mặt thấp nhất (243 m^2/g). Đường kính mao quản tập trung lớn nhất được quan sát thấy ở Co/Silicagel và hẹp hơn 2-4 lần ở cấu trúc của Co/Silicalit và Co/MCM-41. Hình thái và kích thước xúc tác cũng rất khác nhau: vô định hình với Co/Silicagel, tinh thể lập phương 140-280 nm ở Co/Silicalit và tinh thể khối cầu 500 nm với Co/MCM-41. Hiệu quả đưa Co và K lên các chất mang tốt nhất với Silicalit và MCM-41.

Hoạt tính xúc tác trong phản ứng Fischer-Tropsch thể hiện qua độ chuyển hóa CO trên 3 mẫu xúc tác có cấu trúc chất mang khác nhau giảm dần theo thời gian phản ứng, nhưng rõ rệt nhất với

Co/Silicagel. Với diện tích bề mặt riêng lớn hơn, phân bố đều các tâm Co và K, Co/MCM-41 thể hiện hoạt tính ổn định hơn cả, sau 12 giờ phản ứng vẫn duy trì độ chuyển hóa 23 %.

Kích thước mao quản khác biệt trong các chất mang cũng có ảnh hưởng lớn đến phân bố mạch C trong thành phần sản phẩm của phản ứng FT. Sản phẩm nhẹ (số C trong mạch < 6) hình thành trội nhất trong sản phẩm của quá trình chuyển hóa FT sử dụng xúc tác mao quản hẹp như Co/Silicalit (20 %). Trong khi đó, các hydrocacbon mạch dài phân đoạn diezen (> C10) xuất hiện nhiều nhất trong sản phẩm lỏng của quá trình sử dụng xúc tác mao quản rộng Co/Silicagel (48,5 %) và trung bình Co/MCM-41 (45,5 %).

Lời cảm ơn: *Nghiên cứu này được thực hiện với sự tài trợ của Bộ KH&CN qua đề tài độc lập cấp Nhà nước, mã số ĐTĐL2009/G46.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. Perego, R. Bortolo, R. Zennaro. Catalysis Today, **142**, 9-16 (2009).
2. Mark E. Dry. Catalysis Today, **71**, 227-241 (2002).
3. Andrei Y. Khodakov. Catalysis Today, **144**, 251-257 (2009).
4. Agustin Martínez, Carlos López, Francisco Márquez, and Isabel Díaz. Journal of Catalysis, **220**, 486-499 (2003).
5. Joongjai Panpranot, James G. Goodwin Jr., Abdelhamid Sayari. Catalysis Today, **77**, 269-284 (2002).
6. Anna Maria Venezia, Valeria La Parola, Leonarda F. Liotta, Giuseppe Pantaleo, Matteo Lualdi, Magali Boutonnet, Sven Järås. Catalysis Today, **197**, 18-23 (2012).
7. Lê Thị Hoài Nam, Nguyễn Anh Vũ. Tạp chí Hóa học, **44(4)**, 402-407 (2006).

Liên hệ: **Đỗ Thị Thanh Hà**
Trường Đại học Xây dựng
Số 5 Đường Giải Phóng, Hà Nội
Email: dha1274@yahoo.com.vn, lien.nguyenhong@hust.edu.vn