

# Sử dụng Silicon Carbide dạng Beta làm chất mang trong tổng hợp Fischer-Tropsch

**TS. Trương Hữu Trì**

Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng

**GS.TS. Phạm Hữu Cường**

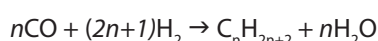
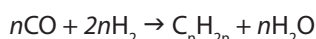
Đại học Strasbourg (UdS) - Cộng hòa Pháp

## Tóm tắt

**Quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch ngày càng được quan tâm nghiên cứu và ứng dụng nhiều trong sản xuất nhiên liệu sạch. Hiệu quả của quá trình này phụ thuộc rất nhiều vào việc sử dụng chất xúc tác, chất mang, điều kiện tiến hành phản ứng... Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả trình bày kết quả về sử dụng coban trên chất mang silicon carbide dạng beta và được hoạt hóa bằng ruthenium. Sản phẩm của quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch thu được có độ chọn lọc cao đối với các hydrocarbon mạch dài ( $S_{C_{5+}} \approx 80\%$ ) ngay cả khi độ chuyển hóa lên đến 72%. Các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại cũng được sử dụng trong nghiên cứu này nhằm đánh giá các đặc trưng của chất mang cũng như xúc tác tổng hợp được.**

## 1. Giới thiệu chung

Phản ứng giữa carbon monoxide (CO) và hydro ( $H_2$ ) với sự có mặt của chất xúc tác tạo ra các hợp chất hydrocarbon (HC) được gọi là quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch. Phương trình phản ứng được trình bày như sau:



Quá trình này được tổng hợp thành công vào năm 1923 và công bố lần đầu tiên bởi hai nhà hóa học người Đức tên là Hans Fischer và Franz Tropsch vào năm 1926 [1]. Trong thực tế, sản phẩm của quá trình này rất đa dạng bao gồm các hydrocarbon no mạch thẳng không có nhánh (n-paraffin), có nhánh (i-paraffin), hydrocarbon không no (olefin), các hợp chất chứa oxy như rượu, acid acetic, acetone, methyl ethyl ketone... [1]. Các hợp chất tạo ra từ quá trình này tồn tại ở cả ba dạng: khí, lỏng và rắn với số nguyên tử carbon từ  $C_1$  đến  $C_{60}$  thậm chí lên đến trên  $C_{100}$ . Sản phẩm của quá trình này được sử dụng làm nhiên liệu (xăng, diesel), chất bôi trơn, nguyên liệu ban đầu trong công nghệ tổng hợp hóa dầu [1, 2]. Một trong những ưu điểm chính của quá trình này là tạo ra nhiên liệu sạch hầu như không chứa lưu huỳnh, nitơ, hợp chất thơm và các kim loại.

Quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch có thể tiến hành trên nhiều loại xúc tác khác nhau, pha hoạt tính được sử dụng có thể là cobalt (Co), sắt (Fe), niken (Ni) [1, 2, 5, 6], trong

đó Co thường được sử dụng khi muốn tạo ra sản phẩm có tỷ lệ HC cao [7]. Chất mang có thể sử dụng là oxide nhôm ( $Al_2O_3$ ), oxide silica ( $SiO_2$ ), oxide titan ( $TiO_2$ ), zeolit (SBA-15, MCM-41...), nano ống carbon (CNTs) [5 - 10]. Ngoài ra, một số tác giả còn sử dụng kim loại quý (ruthenium, platin) làm chất kích hoạt cho xúc tác [8, 10 - 12].

Trong những thập niên gần đây, với sự tăng giá không ngừng của dầu mỏ cùng với nhu cầu về nhiên liệu sạch tăng mạnh thì quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch ngày càng được quan tâm. Các công ty, tập đoàn dầu khí như: Sasol, Shell, Total... đã đầu tư nhiều dự án lớn với quy mô công nghiệp ở Trung Quốc, Ấn Độ, Đức, Australia, Canada, Mỹ... [1, 3, 4]. Ngày nay, quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch thường là một công đoạn trong các dự án GTL (gas to liquid), CTL (charcoal to liquid), biomass [5, 7, 13]. Ở đây, nguồn nguyên liệu ban đầu là khí thiên nhiên, than, biomass được chuyển hóa thành khí tổng hợp (hỗn hợp giữa CO và  $H_2$ ), từ đó chuyển thành các sản phẩm mong muốn thông qua quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch. Vì vậy, yếu tố được quan tâm hàng đầu trong quá trình tổng hợp này là độ chọn lọc đối với các hydrocarbon (HC) có mạch dài từ 5 nguyên tử carbon trở lên ( $C_{5+}$ ).

Trong phạm vi bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày một số kết quả về quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch sử dụng cobalt (Co) làm pha hoạt tính, ruthenium (Ru) làm chất kích hoạt và silicon carbide dạng beta ( $\beta$ -SiC) có cấu trúc tổ ong làm chất mang. Ở đây chúng tôi cũng trình bày

các kết quả về đánh giá chất mang, chất xúc tác bằng các phương pháp hóa lý như: xác định bề mặt riêng theo lý thuyết BET (Brunauer - Emmett - Teller), khử xúc tác theo chương trình nhiệt độ (TPR), nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM).

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Tổng hợp xúc tác

#### 2.1.1. Nguyên vật liệu ban đầu

Tiền chất của pha hoạt tính được sử dụng là muối nitrate cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) có độ tinh khiết trên 99%. Tiền chất của chất kích hoạt là muối ruthenium clorua ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Chất mang được lựa chọn có cấu trúc hình tổ ong, được làm từ vật liệu silicon carbide ở dạng beta ( $\beta\text{-SiC}$ ). Chất mang này được cung cấp bởi Công ty Sicat [14], có dạng hình trụ với các thông số vật lý: chiều cao 4cm, đường kính 2,54cm.

#### 2.1.2. Quá trình tổng hợp

Xúc tác được chuẩn bị bằng phương pháp tẩm ướt theo các công đoạn sau:

+ Đưa pha hoạt tính lên bề mặt chất mang: muối nitrate cobalt được hòa tan trong nước cất, sau đó dùng pipet để đưa dung dịch muối thấm lên bề mặt chất mang. Tiếp theo, chất mang đã được tẩm dung dịch muối sẽ được sấy khô. Quá trình này được lặp lại vài lần để bảo đảm toàn bộ bề mặt xúc tác được thấm đều. Quá trình đưa chất kích hoạt lên bề mặt chất mang cũng được thực hiện theo quy trình như trên.

+ Sấy khô: chất mang đã tẩm dung dịch muối được đưa vào tủ sấy khô ở  $110^\circ\text{C}$  trong 14 giờ.

+ Nung: quá trình này được thực hiện ở  $350^\circ\text{C}$  trong 2 giờ trong không khí nhằm chuyển muối sang dạng các oxide tương ứng.

+ Khử: quá trình này được thực hiện ở  $300^\circ\text{C}$  trong 4 giờ trong dòng khí  $\text{H}_2$  nhằm chuyển oxide sang kim loại tương ứng.

### 2.2. Các phương pháp đánh giá đặc trưng của chất mang và chất xúc tác

Bề mặt riêng cùng sự phân bố kích thước của mao quản được xác định bằng phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt nitơ lỏng ở nhiệt độ  $-196^\circ\text{C}$ , trên máy Tristar 3.000. Cấu trúc tinh thể của pha hoạt tính được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), quá trình được thực hiện với góc quét  $2\theta$  từ  $10 - 80^\circ$  nhờ máy D8 advance (hãng

Bruker), sử dụng sự phát xạ Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 0,16 \text{ \AA}$ ) là nguồn phát xạ tia X, thiết bị được trang bị một đầu dò phân tán năng lượng SOL-XE. Hình thái bề mặt xúc tác được đo bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy JEOL 6700-FEG. Ngoài ra xúc tác còn được khử theo chương trình nhiệt độ (TPR) để hiểu rõ về quá trình khử từ các dạng oxide về kim loại tương ứng.

### 2.3. Tổng hợp Fischer-Tropsch

#### 2.3.1. Hệ thống thí nghiệm

Quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch được tiến hành trên tầng xúc tác cố định được đặt trong thiết bị phản ứng. Đây là thiết bị dạng ống lồng ống, đường kính trong của ống phía trong là 2,54cm, đường kính ngoài của ống phía ngoài là 10cm và chiều cao thiết bị là 50cm. Khoảng không gian giữa hai ống cho phép chất tải nhiệt đi qua nhằm điều nhiệt cho thiết bị. Thiết bị phản ứng được nối với bình điều nhiệt loại Huber (CC304) nhằm ổn định nhiệt ở thiết bị phản ứng.

Trong hệ thống này, chúng tôi sử dụng các thiết bị điều khiển lưu lượng loại Brooks 5850, thiết bị điều chỉnh áp điện tử loại Brooks 5835 nhằm điều khiển lưu lượng khí đi vào và áp suất trong toàn bộ hệ thống. Ngoài ra, hai thiết bị ngưng tụ cũng được sử dụng để phân chia dòng sản phẩm thành các phần khác nhau nhằm phục vụ cho quá trình phân tích.

Để đo nhiệt độ trong môi trường phản ứng, một ống kim loại có đường kính ngoài 1,5mm (một đầu kín) được thiết kế đặt ở tâm của thiết bị phản ứng, ống này cho phép một nhiệt kế (đường kính 1mm, loại K) có thể dịch chuyển được bên trong ống để đo nhiệt độ ở nhiều vị trí khác nhau.

#### 2.3.2. Tổng hợp Fischer-Tropsch

Quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch được tiến hành trên 10gram xúc tác với thành phần 30%kl Co, 0,1%kl Ru. Khí tổng hợp được sử dụng có tỷ lệ  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ . Trong quá trình tiến hành tổng hợp, áp suất của quá trình được giữ không thay đổi ở 40bar, nhưng nhiệt độ điều khiển trong bình điều nhiệt có thể thay đổi. Ngoài ra, do phản ứng Fischer-Tropsch là phản ứng tỏa nhiệt rất lớn ( $\Delta H \approx -165 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), nên để tránh nhiệt độ của môi trường phản ứng tăng quá nhanh gây nguy hiểm đến hệ thống phản ứng thì dòng khí đi vào thiết bị phản ứng sẽ được làm loãng bằng khí trơ Argon (Ar).

Dòng sản phẩm sau khi đi ra từ thiết bị phản ứng được đưa vào hai thiết bị ngưng tụ. Nhiệt độ trong thiết

bị thứ nhất và thứ hai được giữ ở 85°C và 15°C. Dòng khí không ngưng tụ đi ra từ hai thiết bị này sẽ được đưa vào phân tích ở máy phân tích sắc ký khí (loại VARIAN CP3800). Máy này được trang bị hai detector, thứ nhất là detector FID (*Flame Ionisation Detector*) cho phép phân tích các HC (C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>), các hợp chất chứa oxy, thứ hai là detector TCD (*Thermal Conductivity Detector*) cho phép phân tích khí tổng hợp (CO, H<sub>2</sub>), CH<sub>4</sub> và CO<sub>2</sub> (quá trình này được phân tích liên tục trong quá trình tiến hành phản ứng). Phần chất rắn thu được trong thiết bị ngưng tụ (sau khi dừng thí nghiệm) được phân tích bằng máy phân tích sắc ký SimDist (*Simulated Distillation*), đây là máy sắc ký loại VARIAN CP3800 được trang bị hệ thống nạp mẫu PTV (*Programmed Temperature Vaporisation*).

Độ chuyển hóa của quá trình được tính trên nồng độ CO đi vào và đi ra theo công thức sau:

$$C(\%) = \frac{C_{CO\text{ vào}} - C_{CO\text{ ra}}}{C_{CO\text{ vào}}} 100\%$$

Độ chọn lọc đối với HC mạch dài được tính theo tổng lượng HC thu được từ 2 máy phân tích (CO<sub>2</sub> và các hợp chất chứa oxy có hàm lượng nhỏ (< 0,5%)) theo công thức sau:

$$S_{C5+} = 100 - (S_{C1} + S_{C2} + S_{C3} + S_{C4})$$

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Đặc trưng của chất mang và chất xúc tác

Bề mặt riêng tính toán theo lý thuyết BET cùng đường kính trung bình và thể tích của mao quản được trình bày ở Bảng 1; sự phân bố kích thước mao quản được trình bày ở Hình 1. Kết quả này cho thấy khi đưa xúc tác lên bề mặt chất mang thì một phần xúc tác đã đi vào trong các mao quản dẫn đến bề mặt riêng, kích thước trung bình cũng như thể tích của mao quản của xúc tác thu được giảm đi so với chất mang ban đầu.

Trên giản đồ phân bố kích thước của mao quản cho thấy trong chất mang cũng như xúc tác tổng hợp được không có các mao quản có kích thước vi xốp (micropore), kích thước của mao quản phân bố trong khoảng 3 - 130nm.

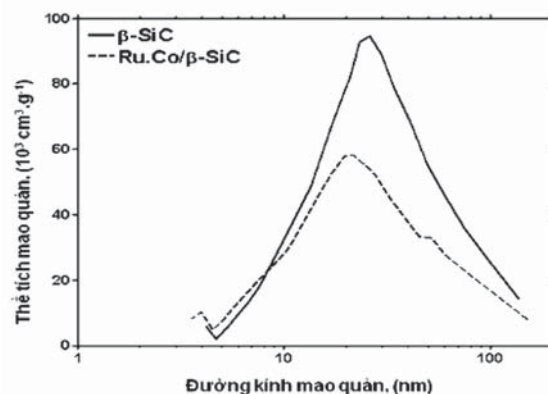
Từ kết quả của quá trình khử xúc tác theo chương trình nhiệt độ được trình bày trên Hình 2 cho thấy quá trình chuyển từ oxide cobalt về cobalt kim loại đã xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 220 - 480°C. Quá trình này gồm hai giai đoạn (tương ứng với hai đỉnh (peak) ở trên giản đồ), giai đoạn đầu là quá trình khử Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> về CoO (quá trình này xảy ra ở mức năng lượng thấp), còn giai

đoạn hai sẽ khử CoO về Co kim loại (quá trình này xảy ra ở mức năng lượng cao hơn). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các kết quả nghiên cứu được công bố bởi nhiều tác giả [7, 8, 10, 12, 13]. Khi so sánh kết quả của chúng tôi với kết quả công bố bởi Maxime Lacroix cùng các cộng sự [2] trên cùng hàm lượng chất xúc tác (30%kl Co), trên cùng loại chất mang (β-SiC) cho thấy khi có mặt của Ru thì 2 đỉnh (peak) xuất hiện ở nhiệt độ thấp hơn (khoảng 280°C và 350°C so với 310°C và 380°C). Theo kết quả công bố bởi Jingping Hong cùng các cộng sự [8], việc kích hoạt xúc tác bằng Ru sẽ tạo ra sự thay đổi đáng kể lên quá trình khử, đồng thời gia tăng mức độ phân tán của Co trên bề mặt chất mang. Từ những kết quả thu được ở nghiên cứu quá trình khử xúc tác theo chương

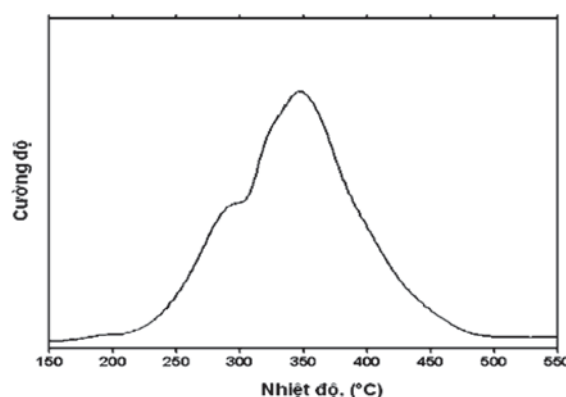
**Bảng 1.** Các đặc trưng của chất mang và chất xúc tác đo bằng phương pháp hấp phụ nitơ lỏng

	BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	D (nm)	V (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
β-SiC	16	22	0,07
Ru.Co./β-SiC	13	19	0,05

BET: Bề mặt riêng xác định theo phương pháp Brunauer - Emmett - Teller  
 D: Đường kính trung bình của mao quản  
 V: Thể tích trung bình của mao quản



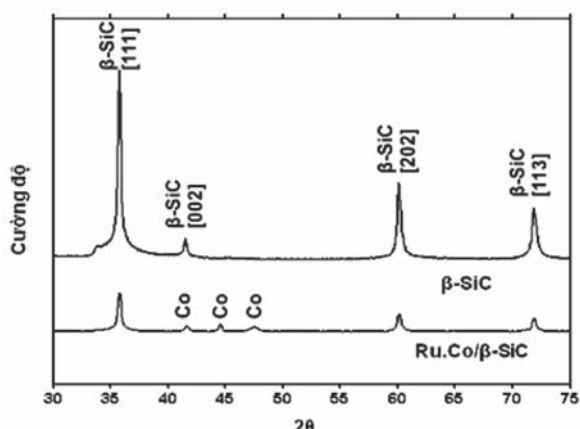
**Hình 1.** Sự phân bố đường kính của mao quản trong chất mang và xúc tác



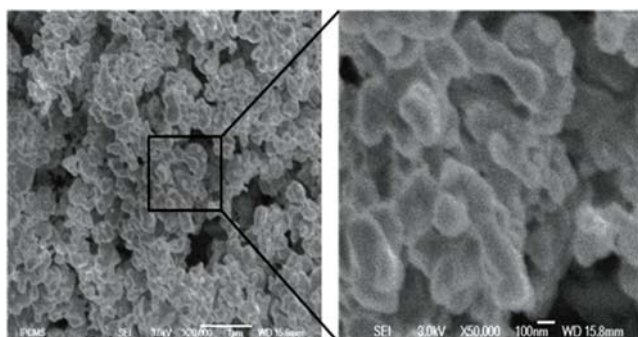
**Hình 2.** Giản đồ khử xúc tác theo chương trình nhiệt độ (TPR)

trình nhiệt độ cho phép, chúng tôi lựa chọn quá trình khử ở nhiệt độ thấp (300°C) trong thời gian dài (4 giờ) nhằm mục đích thu được xúc tác có độ phân tán đồng đều (xem hình ảnh thu được từ kính hiển vi điện tử quét ở Hình 4).

Kết quả chụp nhiễu xạ tia X được trình bày trên Hình 3 cho thấy trong điều kiện khử xúc tác như đã nêu trên (mục 2.1.2) thì toàn bộ oxide cobalt đã được khử về dạng kim loại. Trên giản đồ nhiễu xạ tia X thu được, chúng tôi không thấy sự xuất hiện đỉnh (peak) của Ru. Điều này có



Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)



Hình 4. Hình ảnh thu được từ kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Bảng 2. Kết quả của quá trình tổng hợp Fischer - Tropsch trên xúc tác 0,1%Ru.30%Co/β-SiC

	Lưu lượng khí (ml.min <sup>-1</sup> )			Nhiệt độ (°C)		Độ chuyển hóa (%)	C <sub>1</sub> (% kl)	C <sub>2-C4</sub> (% kl)	C <sub>5+</sub> (% kl)
	GHSV <sup>(1)</sup>	Ar	H <sub>2</sub> :CO	T <sub>dk</sub> <sup>(2)</sup>	T <sub>xt</sub> <sup>(3)</sup>				
Thí nghiệm thứ nhất	1.200	100	100	200	208	62	12	8,5	79,5
	1.200	100	100	204	213	66	12	8,5	79,5
	1.200	50	150	204	227	72	12	8,5	79,5
Thí nghiệm thứ hai	2.400	200	200	204	216	47	11,6	8,4	80
	1.800	100	200	204	222	64	11,6	8,4	80
	1.500	50	200	204	224	70	11,6	8,4	80
	1.200	0	200	204	224	72	11,6	8,4	80

(1) GHSV : Vận tốc thể tích (ml.g<sup>-1</sup><sub>xúc tác</sub>.h<sup>-1</sup>)  
 (2) Nhiệt độ điều khiển hay nhiệt độ của dầu tải nhiệt  
 (3) Nhiệt độ trong môi trường phản ứng

thể giải thích do hàm lượng của Ru quá nhỏ so với hàm lượng của Co.

Hình thái bề mặt xúc tác thu được từ kính hiển vi điện tử quét được trình bày trên Hình 4 cho thấy xúc tác được phân bố khá đồng đều trên bề mặt chất mang, kích thước của hạt xúc tác lớn hơn 100nm và tồn tại chủ yếu ở dạng tập hợp của nhiều hạt.

### 3.2. Kết quả của quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch

Để đánh giá độ hoạt tính của xúc tác tổng hợp được, nhóm tác giả đã tiến hành hai thí nghiệm; trong mỗi thí nghiệm, ở mỗi điều kiện phản ứng thì quá trình tổng hợp được tiến hành trong thời gian từ 24 - 48 giờ nhằm xem xét độ ổn định của xúc tác. Kết quả từ hai thí nghiệm đều cho thấy độ hoạt tính của xúc tác vẫn ổn định sau hơn 100 giờ làm việc. Bảng 2 trình bày các kết quả thu được từ 2 thí nghiệm này. Trong thí nghiệm thứ nhất, khi GHSV (Gas Hourly Space Velocity) không thay đổi, tăng nhiệt độ điều khiển hay nồng độ của khí tổng hợp đi vào thiết bị phản ứng thì độ chuyển hóa tăng lên. Ở thí nghiệm thứ hai, khi nhiệt độ điều khiển không thay đổi, nồng độ của khí tổng hợp tăng dần (khí Argon giảm dần hay GHSV giảm dần) thì độ chuyển hóa cũng tăng lên.

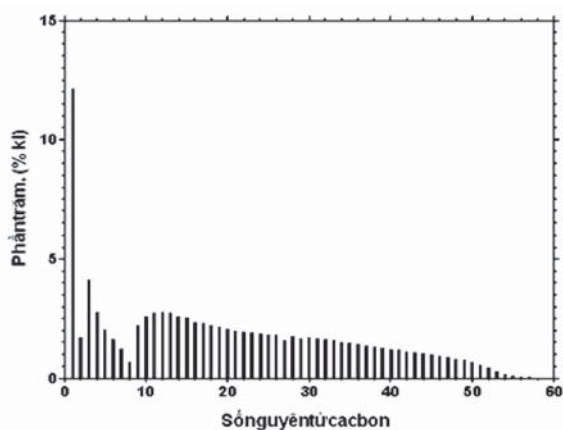
Sự tăng độ chuyển hóa này có thể được giải thích do sự tăng áp suất riêng phần của khí tổng hợp trong môi trường phản ứng dẫn đến sự tăng khả năng khuếch tán chất phản ứng đến các tâm xúc tác. Mặt khác, khi GHSV giảm thì thời gian lưu của khí tổng hợp trong môi trường phản ứng hay thời gian tiếp xúc giữa chất phản ứng với chất xúc tác tăng lên, cũng có thể là lý do làm tăng độ chuyển hóa. Điều này có thể nhìn thấy khi so sánh kết quả từ hai thí nghiệm ở trong cùng điều kiện về nhiệt độ điều khiển và thành phần khí đi vào thiết bị phản ứng, khi

tốc độ GHSV giảm đi 50% (từ 2.400 ở thí nghiệm thứ hai đến 1.200 ở thí nghiệm thứ nhất) thì độ chuyển hóa đã tăng lên một cách rõ rệt (từ 47 - 66%). Thực tế, để có thể khẳng định được lý do làm thay đổi độ chuyển hóa trong những trường hợp này thì cần phải có thêm nhiều nghiên cứu ở khía cạnh động học của phản ứng. Kết quả từ hai thí nghiệm này cũng cho thấy xúc tác tổng hợp được có độ chọn lọc S<sub>C5+</sub>

cao ngay cả khi độ chuyển hóa lên đến 72%. Trong cả hai thí nghiệm, độ chọn lọc hầu như không thay đổi khi thay đổi điều kiện thí nghiệm.

Với những kết quả thu được ban đầu ở nghiên cứu này thì việc giải thích về độ ổn định của độ chọn khi độ chuyển hóa thay đổi là rất khó khăn. Tuy nhiên, chúng tôi cho rằng yếu tố ảnh hưởng đến độ chọn lọc trong quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch trước hết phụ thuộc nhiều vào kích thước mao quản [7, 8, 15]. Xem xét kết quả từ những nhóm nghiên cứu này cho thấy, khi kích thước mao quản tăng từ 2,7 - 2,9nm [7] đến 6 - 10nm [8] thì độ chọn lọc tăng từ 53 - 86%. Tuy nhiên, ở nghiên cứu của Jingping Hong cùng các cộng sự [8] cũng cho thấy khi kích thước mao quản tăng lên đến 16nm thì độ chọn lọc lại giảm xuống. Ngoài ra, kết quả thu được khi đo độ dẫn nhiệt của vật liệu  $\beta$ -SiC ở dạng cấu trúc tổ ong thì David Edouard cùng các cộng sự [16] cho thấy đây là loại vật liệu có khả năng dẫn nhiệt. Vì vậy, mặc dù khi độ chuyển hóa tăng lên, lượng nhiệt tỏa ra lớn hơn nhưng khi sử dụng chất mang  $\beta$ -SiC thì khả năng trao đổi nhiệt với chất tải nhiệt của hệ thống tốt hơn nên hạn chế được các điểm nóng cục bộ trên bề mặt xúc tác, do đó có thể tránh được sự bẻ gãy các mạch HC dài đã tạo thành trước đó.

Khi so sánh kết quả này với kết quả được công bố bởi Haifeng Xiong cùng các cộng sự [11] trên cùng hàm lượng chất kích hoạt và chất xúc tác (0,1%kl Ru, 30%kl Co) cho thấy, khi sử dụng chất mang SBA-15 cho độ chọn lọc cao hơn khoảng 5% nhưng chuyển hóa trong trường hợp này rất thấp (35,4%) so với 47 - 72% trong trường hợp sử dụng  $\beta$ -SiC. Tuy nhiên, cần phải nhấn mạnh điều kiện tiến hành thí nghiệm trong hai trường hợp này không giống nhau. Trong thực tế, việc nghiên cứu sự ảnh hưởng của chất mang cũng như chất kích hoạt lên độ chuyển hóa và độ chọn lọc khi sử dụng cobalt trong tổng hợp Fischer-Tropsch đã được nghiên cứu và công bố bởi nhiều tác giả



Hình 5. Sự phân bố HC thu được từ thí nghiệm thứ nhất

[8, 10, 12, 13]. Song do sự đa dạng của chất mang, hàm lượng chất xúc tác, loại chất kích hoạt sử dụng, dạng thiết bị phản ứng cũng như điều kiện tiến hành thí nghiệm (áp suất, nhiệt độ, thành phần khí, GHSV) nên việc so sánh kết quả giữa các nhóm tác giả rất khó thực hiện.

Một số kết quả công bố cho thấy, việc sử dụng ruthenium làm chất kích hoạt đã tăng độ chuyển hóa CO [11, 12], nhưng độ chọn lọc thì phụ thuộc vào hàm lượng ruthenium đưa vào xúc tác, với hàm lượng thấp (0,05 - 0,1%) thì độ chọn lọc tăng lên [11], ngược lại với hàm lượng cao (1 - 4%) thì độ chọn lọc giảm xuống [12]. Việc giảm độ chọn lọc trong trường hợp này có thể được giải thích là khi hàm lượng ruthenium tăng lên thì vận tốc phản ứng tăng lên tức là quá trình hydro hóa tăng nhanh. Khi đó, các gốc hydro tự do nhanh chóng tấn công lên các gốc hydrocarbon làm ngắt mạch phản ứng để tạo ra sản phẩm. Ngoài ra, khi vận tốc tăng nhanh thì nhiệt trong vùng phản ứng rất lớn có thể dẫn đến việc bẻ gãy các HC mạch dài đã tạo thành trước đó.

Hình 5 trình bày một trong những kết quả về sự phân bố HC thu được trong sản phẩm của quá trình. Kết quả này cho thấy, khi làm việc ở điều kiện áp suất cao (40 bar) thì trong thành phần của sản phẩm thu được hàm lượng các HC rắn ( $C_{18+}$ ) chiếm một tỷ lệ cao (> 50%kl) khi so sánh với các kết quả thu được ở áp suất thấp hơn (20, 25 bar) [17 - 19]. Ngoài ra, đồ thị này cũng cho thấy sự giảm sút bất thường hàm lượng các HC từ  $C_4 - C_8$ , điều này có thể do sự mất mát. Thực tế, các HC từ  $C_1 - C_9$  được phân tích liên tục trong quá trình tiến hành phản ứng. Ở đó, áp suất trong hệ thống rất cao (40 bar) nên một phần khí  $C_1 - C_9$  bị hấp phụ trong phần HC nặng hơn, khi dừng phản ứng để thu hồi phần rắn thì áp suất trong hệ thống giảm dần về áp suất môi trường. Trong quá trình này, những HC nhẹ sẽ bay hơi nên sẽ không xuất hiện trong kết quả phân tích trên máy phân tích sắc ký Sim Dist. Sự mất mát các HC ở hệ thống này có thể làm giảm nhẹ giá trị độ chọn lọc tính toán được từ các kết quả phân tích.

#### 4. Kết luận

Chúng tôi đã thành công trong việc tổng hợp xúc tác 0,1%kl Ru và 30%kl Co trên chất mang  $\beta$ -SiC và đánh giá các đặc trưng của xúc tác bằng các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như: BET, TPR, XRD, SEM. Sử dụng xúc tác tổng hợp được trong việc tổng hợp Fischer-Tropsch cho thấy loại chất mang  $\beta$ -SiC ở dạng cấu trúc tổ ong có độ ổn định, độ hoạt tính cao, độ chọn lọc  $S_{C_{5+}}$  cao ngay cả khi độ chuyển hóa lên đến 72%.

## Tài liệu tham khảo

1. Andrei Y. Khodakov, Wei Chu, and Pascal Fongarland. *Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels*. Chem. Rev 2007; Vol 107: p. 1692 - 1744.
2. Maxime Lacroix, Lamia Dreibine, Benoit de Tymowski, Fabrice Vigneron, David Edouard, Dominique Bégin, Patrick Nguyen, Charlotte Pham, Sabine Savin-Poncet, Francis Luck, Marc-Jacques Ledoux, Cuong Pham Huu. *Silicon carbide foam composite containing cobalt as a highly selective and reusable Fischer-Tropsch synthesis catalyst*. Applied Catalysis A: General. 2011; Vol 397: p. 62 - 72.
3. Ana Raquel de la Osa, Antonio de Lucas, Luz Sánchez-Silva, Javier Díaz-Maroto, José Luis Valverde, Paula Sánchez. *Performing the best composition of supported Co/SiC catalyst for selective FTS diesel production*. Fuel. 2012; Vol 95: p. 587 - 598.
4. Alan Jean-Marie, Anne Griboval-Constant, Andrei Y. Khodakov, Fabrice Diehl. *Cobalt supported on alumina and silica-doped alumina: Catalyst structure and catalytic performance in Fischer-Tropsch synthesis*. C. R. Chimie. 2009; Vol 12: p. 660 - 667.
5. Solvi Storsæter, Bård Totdal, John C. Walmsley, Bjørn Steinar Tanem, Anders Holmen. *Characterization of alumina-, silica-, and titania-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts*. Journal of Catalysis. 2005; Vol 236: p. 139 - 152.
6. Reza M. Malek Abbaslou, Jafar Soltan, Ajay K. Dalai. *Effects of nanotubes pore size on the catalytic performances of iron catalysts supported on carbon nanotubes for Fischer-Tropsch synthesis*. Applied Catalysis A: General. 2010; Vol 379: p. 129 - 134.
7. Yasuo Ohtsuka, Yoshimoto Takahashi, Masato Noguchi, Takashi Arai, Satoshi Takasaki, Naoto Tsubouchi, Ye Wang. *Novel utilization of mesoporous molecular sieves as supports of cobalt catalysts in Fischer-Tropsch synthesis*. Catalysis Today. 2004; Vol 89: p. 419 - 429.
8. Jingping Hong, Petr A. Chernavskii, Andrei Y. Khodakov, Wei Chu. *Effect of promotion with ruthenium on the structure and catalytic performance of mesoporous silica (smaller and larger pore) supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts*. Catalysis Today 2009; Vol 140: p. 135 - 141.
9. Hui Zhang, Christine Lancelot, Wei Chu, Jingping Hong, Andrei Y. Khodakov, Petr A. Chernavskii, Jian Zheng and Dongge Tong. *The nature of cobalt species in carbon nanotubes and their catalytic performance in Fischer-Tropsch reaction*. J. Mater. Chem. Rev 2009; Vol 19: p. 9241 - 9249.
10. Helene Karaca, Pascal Fongarland, Anne Griboval-Constant, Andrei Y. Khodakov, Kai Hortmann, Sander Van Donk. *Intergranular and intragranular cobalt repartitions in aluminasupported Fischer-Tropsch catalysts promoted with platinum*, C. R. Chimie. 2009; Vol 12: p. 668 - 676.
11. Haifeng Xiong, Yuhua Zhang, Kongyong Liew, Jinlin Li. *Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts with high cobalt loading for Fischer-Tropsch synthesis*. Fuel Processing Technology 2009; Vol 90: p. 237 - 246.
12. Yu-Ping Li, Tie-Jun Wang, Chuang-Zhi Wu, Xin-Xin Qin, Noritatsu Tsubaki. *Effect of Ru addition to Co/SiO<sub>2</sub>/HZSM-5 catalysts on Fischer-Tropsch synthesis of gasoline-range hydrocarbons*. Catalysis Communications. 2009; Vol 10: p. 1868 - 1874.
13. Wei Chu, Petr A. Chernavskii, Léon Gengembre, Galina A. Pankina, Pascal Fongarland, Andrei Y. Khodakov, 2007. *Cobalt species in promoted cobalt alumina-supported Fischer-Tropsch catalysts*. Journal of Catalysis. Vol 252: p. 215 - 230.
14. <http://www.sicatcatalyst.com>
15. Dechen Song, Jinlin Li. *Effect of catalyst pore size on the catalytic performance of silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2006. Vol 247: p. 206 - 212.
16. David Edouard, Tri Truong Huu, Cuong Pham Huu, Francis Luck, Daniel Schweich. *The effective thermal properties of solid foam beds: Experimental and estimated temperature profiles*. International Journal of Heat and Mass Transfer 2010. 53 (19 - 20): p. 3807 - 3816.
17. R. de la Osa, A. De Lucas, A. Romero, J.L. Valverde, P. Sánchez. *Influence of the catalytic support on the industrial Fischer-Tropsch synthetic diesel production*. Catalysis Today. 2011; Vol 176: p. 298 - 302.
18. Ahmad Tavasoli, Reza M. Malek Abbaslou, Ajay K. Dalai. *Deactivation behavior of ruthenium promoted Co/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in Fischer-Tropsch synthesis*. Applied Catalysis A: General. 2008; 346: p. 58 - 64.
19. Wei Liu, Jianli Hu, Yong Wang. *Fischer-Tropsch synthesis on ceramic monolith-structured catalysts*. Catalysis Today. 2009; Vol 140: p. 142 - 148.