

CATEGORY	Page
1- Metal-Organic Framework Cu ₂ (OBA) ₂ (BPY) as efficient catalyst for C–O bond formation via oxidative cross-coupling reaction of benzaldehyde and 1,4-dioxane - Huynh Quoc Thai, Nguyen Thi Ngoc Tran, Ha Thanh My Phuong, Dang Huynh Giao, Doan Hoai Son, Phan Thanh Son Nam	2
2- Well-defined rod coil diblock copolymers based on poly(3-hexylthiophene) and poly(methyl methacrylate) via metal-free atom transfer radical polymerization - Nguyen Huu Tam, Tran Minh Hoan, Truong Thu Thuy, Nguyen Tran Ha	10
3- Study the effects of reaction parameter on degradation of janus green B by using nano zinc oxide loaded on activated carbon - Pham Quang Minh, Nguyen Thi Van, Vu Anh Tuan	16
4- Improved photocatalytic activity of ZnO by modification with CuO - Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Tran Thi Thanh Cam, Pham Thi Trinh, Nguyen Thi Lan, Nguyen Van Nghia, Tran Thi Thu Phuong, Vo Vien	23
5- Study on preparation of TiO ₂ Sol using TiCl ₄ as a Precursor for catalytic applications - Pham Minh Tu, Do Manh Hung, Au Thi Hang, Nguyen Bich Ngoc, Vu Thi Thu Ha	30
6- Synthesis of TiO ₂ -V ₂ O ₅ composites for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation - Le Thi Thanh Thuy, Nguyen Anh Thoang, Le Si	36
7- Synthesis and photocatalytic activity of magnetic Fe ₃ O ₄ -ZnO composite - Tran Thi Phuong Hong, Nguyen Thi Hong Nhung, Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vo Vien	43
8- Synthesis of Fe-MIL-101 material and evaluation of photocatytic activity under visible light - Huynh Thi Minh Thanh, Tran Ngoc Tuyen, Dinh Quang Khieu	49
9- Study on phenol adsorption onto Fe-MIL101 in aqueous solution - Tran Ngoc Tuyen, Nguyen Duc Vu Quyen, Ha Thi Thu Hoai, Nguyen Thanh Tan, Huynh Thi Minh Thanh	54
10- Study on the preparation of activated carbon from coffee husk toward the adsorption of dye in aqueous solution - Ta Huu Son, Le Van Khu, Luong Thi Thu Thuy	61
11- Study on building Sylop graph of H ₂ S after activated carbon layer - Bui Van Tai, Hoang Trung Hieu	67
12- Research on column adsorption of Pb ²⁺ by hydroxyapatite granules - Le Thi Duyen, Le Thi Phuong Thao, Do Thi Hai, Vo Thi Hanh, Pham Tien Dung, Pham Thi Nam, Nguyen Thi Thom, Cao Thi Hong, Le Thi Sau, Dinh Thi Mai Thanh	71
13- Synthesis, structural characterization and adsorption capacity of H-δ-MnO ₂ - Dang Thi To Nu, Nguyen Thi My Duyen, Cao Van Hoang, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Phi Hung	80
14- Study on catalyst based on CuO modified with Boron applied for selective oxidation of propylene to acrolein - Pham Thi Mai Phuong, Vu Quoc Quan, Le Minh Thang	86
15- Immobilization of glucose oxidase onto core-shell structure materials Fe ₃ O ₄ NP@SiO ₂ and testing it's catalytic activity - Hoang Ngoc Anh Nhan, Nguyen Ba Trung	92
16- Preparation of bio-char from Acacia Sawdust and Sugarcane bagasse for Solid acid Catalyst Fabrication - Le Quang Dien, Nguyen Trung Thanh, Nguyen Thanh Long, Nguyen Thi Nhi, Nguyen Minh Chau, Nguyen Hoang Chung	98
17- Synthesis of alkanolamide nonionic surfactant using used cooking oil - Tran Thi Thanh Ngoc, Nguyen Thanh Nhat, Bui Tan Nghia	105
18- Mathematical model and simulation of a heterogeneous catalytic reactor for reforming process of heavy gasoline - Nguyen Huu Duong, Vu Hong Thai	111
19- Synthesis of adsorbed materials from Bentonite Co Dinh – Thanh Hoa, Application for removal of ammonium in water treatment - Truong Quoc Anh, Mai Van Tien, Bui Thi Thu	116
20- Study on preparation of nano-ZIF-67 in ethanol - Le Van Duong, Dinh Quang Toan, Pham Thu Huong, Le Ngoc Duong, Nguyen Thi Xuan, Ninh Thi Phuong, Ta Ngoc Don	122
21- Hydropolymerization of ethylene - A future manufacture of fuel production - Nguyen Quang Minh, Dao Quoc Tuy	128



Hydropolymer hóa ethylene - một quá trình sản xuất nhiên liệu hứa hẹn của tương lai Hydropolymerization of ethylene - A future manufacture of fuel production

Nguyen Quang Minh^{1*}, Dao Quoc Tuy¹

¹ School of Chemical Engineering, Hanoi University of Science and Technology, Hanoi 100000, Vietnam

*Email: quangminh93.hust.sce@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 20/10/2017

Accepted: 20/7/2018

Keywords:

Hydropolymerization,

future fuels,

ethylene,

synthesis gas

ABSTRACT

Converting Gas to Liquid (GTL), along with heavy-oil residue cracking and biomass, is expected to be one of the main trends in fuel supply in the near future. One of the most promising and new research direction is the hydropolymerization of ethylene, which has a great significance thanks to its direct application in the fuel production. This process is practically the same as the Fischer-Tropsch process, but its relatively soft conditions are useful for researching as well as reducing costs for designing and manufacturing devices, process lines. Moreover, the hydropolymerization process also makes use of industrial by-products (ethylene) to produce fuels, which is another advantage to produce fuels from ethylene beside other traditional applications.

Giới thiệu chung

Cho đến những thập kỷ đầu của thế kỷ 21, dầu mỏ vẫn là nguồn chưa thể được thay thế bằng khí đốt, than, thủy điện, năng lượng hạt nhân, năng lượng gió, mặt trời, địa nhiệt... bởi hơn 80% năng lượng hiện nay được tạo ra từ dầu mỏ. Theo ước tính về trữ lượng tổng, các con số thay đổi từ 854 đến 1370 tỷ thùng (Hiệp hội quan sát năng lượng - Energy Watch Group và báo cáo của BP), tuy nhiên phần lớn các ước tính xoay quanh con số 1100 tỷ thùng tức gần bằng lượng dầu chúng ta tiêu thụ đến nay. Và với nhịp độ tiêu thụ dầu của thế giới hiện nay khoảng 90 triệu thùng mỗi ngày, 32 tỷ thùng mỗi năm (Số liệu của OPEC năm 2016), con người chỉ còn đủ dầu để sử dụng trong vòng khoảng 40 đến 60 năm tới. Do đó, cần phải tìm ra nguồn thay thế có thể đảm bảo an ninh năng lượng trong tương lai. Trong khi các nguồn năng lượng sạch và có khả năng tái tạo như: năng lượng Mặt trời, gió, thủy triều... cũng đã và đang được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu nhưng do chi phí đầu tư rất cao để có thể triển khai ở quy mô công nghiệp lớn, thì trữ

lượng khí thiên nhiên và than hiện nay vượt cung ứng gấp lần lượt 1.5 và 2.5 lần. Trữ lượng và tiềm năng dầu khí toàn thềm lục địa Việt Nam khoảng $3.3 \div 4.4$ tỷ m³ dầu quy đổi, trong đó khí chiếm tỷ lệ 55 đến 60%. Bên cạnh đó, tiềm năng khí biogas từ các nguồn sinh khối, nước thải... là rất lớn và đây là nguồn năng lượng vô cùng phong phú, rẻ tiền và có thể tái sinh, nhưng các nguồn này đến nay chủ yếu chỉ sử dụng để cấp nhiệt và phát điện do vậy chưa tạo ra được hiệu quả thực sự lớn. Một trong những hướng đi nhằm cải thiện vấn đề là chuyển hóa khí thành syngas dùng cho quá trình tổng hợp tiếp theo, đặc biệt là chuyển hóa khí thành nhiên liệu lỏng.

Một trong những quá trình sản xuất nhiên liệu tổng hợp là quá trình hydropolymer hóa olefin thu nhiên liệu lỏng. Quá trình hydropolymer hóa sử dụng nguyên liệu bao gồm nguồn khí tổng hợp (CO và H₂) và ethylene với mục tiêu chuyển hóa những nguyên liệu đầu này thành các phân đoạn hydrocarbon lỏng và giảm thiểu sự hình thành các hydrocarbon thuộc phân đoạn khí không mong muốn.

Hóa học quá trình

2.1. Cơ chế

Cơ chế của phản ứng hydropolymer hóa khá phức tạp và theo nhiều chiều hướng khác nhau. Tuy nhiên, các phản ứng chủ yếu diễn ra là:

Các phản ứng polymer hóa

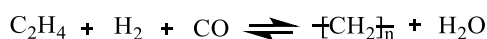
a. Tổng hợp hydrocarbon từ CO, H₂, C₂H₄



b. Tổng hợp hydrocarbon từ CO và H₂ (Phản ứng tổng hợp F-T)



c. Hydro hóa ethylene có mặt CO



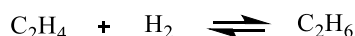
Phản ứng (a), (b) khác nhau ở nồng độ C₂H₄ trong nguyên liệu đầu. Để thực hiện phản ứng (c) thì hàm lượng CO được sử dụng là khoảng 1 ÷ 5%.

Các phản ứng hydro hóa

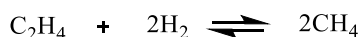
d. Hydro hóa CO



e. Hydro hóa ethylene

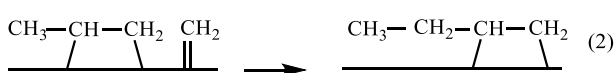


f. Hydro hóa ethylene theo hướng khác

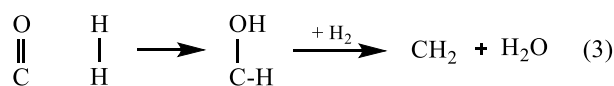


Quá trình hydropolymer hóa ethylene với sự có mặt của hydro và được hoạt hóa bởi một lượng nhỏ CO được xảy ra theo cơ chế chuỗi-gốc nhờ sự hình thành của một số hợp chất trung gian hoạt động là các gốc methylene và các gốc hydroxymethylene [1, 2].

Một giả thuyết về cơ chế của phản ứng đã được đưa ra cho rằng các gốc methylene được tạo ra trong quá trình oxy hóa hoàn toàn khí CO được hấp phụ lên các tâm hoạt động trên bề mặt xúc tác, sau đó phản ứng với olefin với mạch carbon dài hơn, quá trình có thể được biểu diễn như sau:



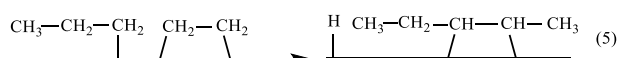
Trong quá trình trên, các gốc methylene được tạo ra từ sự khử không hoàn toàn CO theo phản ứng sau:



Một sơ đồ tương tự cũng được đề xuất cho cơ chế của quá trình trùng hợp các gốc methylene. Theo đó, dưới các điều kiện của phản ứng hydropolymer hóa olefin ở các nồng độ thấp của CO, sự hình thành của tất cả các sản phẩm phản ứng phù hợp với phương trình (1) và (2) là không thể, vì số lượng các gốc -CH₂- tạo ra bởi CO và H₂ là không đủ. Do vậy, ngoài việc tham gia vào các phản ứng (1) và (2), các gốc -CH₂- còn có thể thúc đẩy sự kết hợp của hai hay nhiều phân tử olefin bằng cách đóng vai trò như một cầu nối, cụ thể: đầu tiên, phân tử olefin hấp phụ trên bề mặt xúc tác phản ứng với một nguyên tử H được hình thành do sự phân ly của phân tử H₂ và biến đổi thành gốc alkyl bề mặt.



Sau đó, phản ứng với một phân tử olefin đã hấp phụ khác để tạo ra một phân tử dime hóa hoặc một phân tử co-dime hóa và một nguyên tử hoạt động.

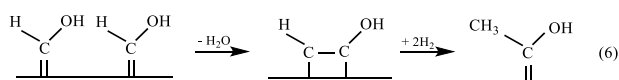


Bằng cách này, các hydrocarbon với số nguyên tử C chẵn và lẻ có thể được tạo thành. Tuy nhiên, những sơ đồ này cũng không thể bao phủ hết tính phức tạp của quá trình hydropolymer hóa olefin.

Những kết quả này cùng với các thí nghiệm khác đã một lần nữa khẳng định rằng phản ứng hydropolymer hóa ethylene xúc tác dị thể có tính chất của một quá trình chuỗi-gốc [2]. Từ các kết quả của nhiều nghiên cứu cho thấy rằng phản ứng hydropolymer hóa ethylene không thể xảy ra khi vắng mặt H₂ [1], điều này cho thấy rằng các chất khơi mào cho phản ứng không phải là bản thân các phân tử CO ban đầu, mà là các hạt trên bề mặt được tạo ra bởi quá trình khử không hoàn toàn CO bằng H₂. Các hạt như vậy có đặc điểm của các quá trình hình thành hợp chất trung gian, có thể bao gồm carbon, hydro và cũng có thể chứa oxy, đó là các gốc methylene và các gốc hydroxymethylene [1, 2, 3]. Trong phản ứng hydropolymer hóa olefin, các gốc này hấp phụ trên xúc tác đóng vai trò là các trung tâm khơi mào phản ứng, trên thực tế trong phản ứng hydropolymer hóa olefin dưới tác dụng của CO, số lượng các phân tử olefin tham gia phản ứng trên một phân tử chất khơi mào CO là khá lớn và đôi khi đạt 45

phân tử, giá trị này phụ thuộc vào nồng độ chất khơi mào, và tăng khi nồng độ chất khơi mào giảm.

Vào năm 1961, đã có những nghiên cứu về vai trò của gốc hydroxymethylene trong quá trình tổng hợp hydrocarbon từ CO và H₂. Sau đó, các nghiên cứu cho rằng các gốc CHOH đóng vai trò thiết yếu trong sự hình thành các chuỗi hydrocarbon trong quá trình tổng hợp hydrocarbon từ CO và H₂. Các nghiên cứu cho rằng, sự phát triển chuỗi hydrocarbon là một kết quả của sự ngưng tụ của quá trình dehydrat và hydro hóa và có thể được biểu diễn như sau: [2]



Các nhà khoa học đã tìm kiếm sự củng cố cho sơ đồ trên bằng các thí nghiệm sử dụng rượu (với nguyên tử ¹⁴C được đánh dấu) tham gia vào quá trình tổng hợp hydrocarbon trên xúc tác sắt. Tuy nhiên, sau đó, các thí nghiệm trên xúc tác Co/ThO₂ đã cho thấy rằng ethylene (cũng với nguyên tử ¹⁴C được đánh dấu) tham gia vào phản ứng tổng hợp hydrocarbon với mức độ lớn hơn nhiều so với rượu (ethanol). Từ các kết quả này cho thấy sự đúng đắn của cơ chế polymer hóa hóa gốc alkyl trong quá trình tổng hợp hydrocarbon từ CO, H₂ và C₂H₄.

2.2. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình hydropolymer hóa ethylene

Một số các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hydropolymer hóa ethylene đã được chỉ ra như điều kiện công nghệ (nhiệt độ, áp suất), nồng độ khí CO; Tỷ lệ của các khí trong hỗn hợp khí nguyên liệu hay xúc tác sử dụng.

Sự thay đổi tỷ lệ khí nguyên liệu đầu

Những nghiên cứu đầu tiên đã quan sát thấy rằng, trong quá trình hydro hóa đồng đẳng của ethylene (propene, 1-butene, isobutene và 1-hexene) [1] ở 190 ÷ 200°C trên xúc tác cobalt với việc tinh chế loại bỏ CO khỏi các olefin, một lượng nhỏ các hydrocarbon được hình thành, bao gồm một số các hydrocarbon có mạch carbon không phải là số nhiều của các olefin ban đầu. Cụ thể, tỷ lệ C₂H₄:H₂ cho nghiên cứu dao động từ 0.1 đến 3.3. Hiệu suất thu hồi hydrocarbon lỏng là 13 ÷ 16.5% (tính theo ethylene) khi C₂H₄:H₂ = 0.8 ÷ 2.5 và đạt 2.5 ÷ 6.5% với tỷ lệ C₂H₄:H₂ khoảng 0.5. Tại C₂H₄:H₂ nhỏ hơn 0.37, không có sự hình thành hydrocarbon lỏng.

Propene được hình thành trong hầu hết các thí nghiệm. Methane không hình thành khi C₂H₄:H₂ nhỏ hơn 0.25 hoặc lớn hơn 1.6.

Các nghiên cứu cũng đã chỉ ra rằng khi hàm lượng CO trong hỗn hợp khí nguyên liệu nhỏ hơn 0.01% thì phản ứng hydropolymer hóa ethylene không xảy ra [1, 3]. Ảnh hưởng của nồng độ CO đến tỷ lệ các sản phẩm của quá trình hydropolymer hóa ethylene trên xúc tác cobalt ở 190°C ở áp suất khí quyển được đưa ra cụ thể ở Bảng 1, CO tính theo phần thể tích.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nồng độ CO đến tỷ lệ các sản phẩm của quá trình hydropolymer hóa ethylene [3]

CO	Tổng hiệu suất sản phẩm, ml/m ³	Tỷ lệ dầu:gasoline:khí
0.00	0.0	0:0:0
0.06	39	0:1:1.3
0.1	81	0:1:0.8
0.5	165	0:1:0.9
1.5	311	0.07:1:1
4.0	297	0.2:1:0.3
6.1	323	0.3:1:0.4

Như vậy, khi nồng độ của CO tăng lên đến 6% thì hiệu suất của phản ứng hydropolymer hóa ethylene tăng lên đồng thời khối lượng phân tử của polymer cũng lớn hơn.

Tỷ lệ C₂H₄:H₂ và thành phần xúc tác cũng đã được nghiên cứu. Những năm 1967, N.I. Ershov, Trong Yem Hoang và Ya.T. Edius đã nghiên cứu quá trình trên cơ sở xúc tác cobalt trên chất mang khác nhau, sản phẩm được phân tích dựa trên số C trong sản phẩm, kết quả được đưa ra ở Bảng 2.

Bảng 2: Phân bố sản phẩm phản ứng hydropolymer hóa ở tỷ lệ khác nhau của C₂H₄:H₂

Chất mang	C ₂ H ₄ :H ₂	Hydrocarbon, %		
		C ₃	C ₄	C ₅ ⁺
Kaolinite	1.5	16.2	32.6	51.5
Kaolinite	1.5	16.4	29.6	54.0
Montmorillonite	1.5	20.5	20.2	59.5
Montrnorillonite	2.6	10.4	22.8	66.8
NaA	1.5	12.2	18.8	69.0
NaX	1.5	18.9	19.5	61.6
NaY	1.5	18.2	25.3	56.5
NaM	1.5	19.4	21.4	59.2
NaM	2.6	17.6	24.8	57.6

(Ghi chú ¹: M mordenite)

Kết quả này cho thấy rằng hiệu suất thu hồi sản phẩm hydrocarbon lỏng C_5^+ đối với các mẫu xúc tác đã nghiên cứu đều đạt trên 50%, các phân tử chứa hydrocarbon C_9 và cao hơn chiếm 18 ÷ 28%, phần ngưng tụ nhận được chủ yếu hình thành ở xúc tác Co-kaolinite. Các loại xúc tác cho thấy sự khác biệt tương đối ít trong việc phân phối sản phẩm theo số C.

Một số nghiên cứu khác đã đưa ra các kết quả khả quan hơn trong việc sử dụng chất mang khác ở một nồng độ nhất định của CO.

Bảng 3: Sản phẩm của phản ứng hydropolymer hóa với các chất mang khác nhau ở các nồng độ ethylene khác nhau

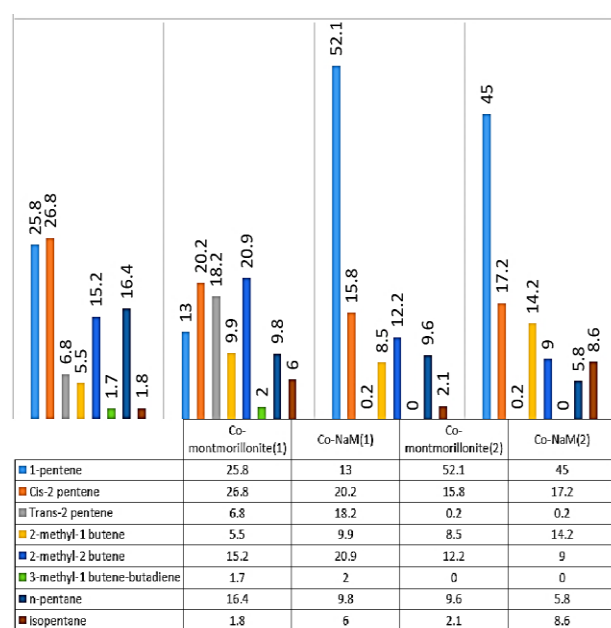
Chất mang	[C ₂ H ₄], %mole	Độ chuyển hóa CO, %	Hiệu suất, g/cm ³				
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ ÷ C ₄	C ₅ ⁺	CO ₂
SiO ₂	0	41	11	-	-	69	5
	5.2	41	11	52	12	73	5
	10.7	36	10	104	14	77	5
	15.7	34	10	134	23	92	5
	19.4	27	7	160	27	100	3
Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	0	33	22	4	12	32	3
	6.3	18	12	67	13	36	3
	11.5	16	11	106	18	37	6
	15.7	12	12	139	20	42	6
	20.3	11	12	148	22	105	5
Al ₂ O ₃	0.0	26	9	3	-	43	-
	5.2	22	9	53	-	47	4
	9.7	23	8	85	16	56	6
	15.4	22	9	128	18	85	4
	20.4	20	7	157	25	110	3

(Ghi chú ²: - vết)

Bảng kết quả đã cho thấy hàm lượng các cấu tử cụ thể trong thành phần sản phẩm. Có thể thấy với thành phần ethylene trong nguyên liệu thay đổi tương đương thì độ chuyển hóa CO cao nhất là silica gel (khoảng 44%) và cũng tương ứng cho thành phần C_5^+ lớn nhất. Có vẻ như silica gel đã cho hiệu quả đối với mục đích quá trình là thu hydrocarbon lỏng và rắn. CO₂ cũng hình thành với vai trò là sản phẩm phụ của quá trình, hàm lượng CO₂ hình thành phụ thuộc chủ yếu vào thành phần mole của ethylene trong nguyên liệu đầu. Các nghiên cứu khác cũng đã được tiến hành với mục đích xác định thành phần các cấu tử có trong sản phẩm.

Phản ứng được thực hiện ở áp suất khí quyển, 190°C trong hệ phản ứng vi dòng, ống phản ứng thủy tinh, sử dụng hỗn hợp C₂H₄:H₂ từ 1.5 đến 2.6; 4 ÷ 5% CO và tốc độ không gian thể tích là 100h⁻¹. Các chất xúc tác chứa Co/chất mang ở tỷ lệ 1:2. Các sản phẩm phản ứng được bẫy trong các thiết bị được làm lạnh ở -20 đến -70°C.

Các phương pháp phân đoạn và phổ Raman được sử dụng để xác định thành phần của các sản phẩm phản ứng. Các sản phẩm phản ứng trên mỗi mẫu xúc tác được thu thập trong các thí nghiệm kéo dài từ 50h đến 70h là khoảng 50 ÷ 100 ml. Kết quả được đưa ra trong Hình 1.



(Ghi chú ³: (1), (2) tương ứng tỷ lệ C₂H₄:H₂ là 1.5 và 2.6).

Hình 1: Thành phần C₅ trong sản phẩm với các mẫu xúc tác

Có thể thấy bản chất trợ xúc tác của aluminosilicate cho Co có tầm quan trọng rất lớn cho cả quá trình và thành phần của các sản phẩm của phản ứng hydro hóa ethylene, hỗn hợp khí nguyên liệu chứa CO có ảnh hưởng đến tỷ lệ đồng phân của olefin, các dạng cis- và trans- của các olefins, và tỷ lệ các hydrocarbon có trong cấu trúc chuỗi thẳng và iso-, trong khi nó cũng có tác động tương đối yếu đến việc phân bố các hydrocarbon dựa trên số lượng các nguyên tử carbon.

Một nghiên cứu khác đã được tiến hành [7] cũng đã chỉ ra thành phần cấu tử của các hydrocarbon trong sản phẩm lỏng. Phản ứng được tiến hành ở 190°C, áp suất khí quyển. Lưu lượng không gian thể tích là 100h⁻¹.

Một lượng xúc tác Co-clay (1:2) được hoạt hóa ở 450°C trước khi sử dụng. Đồng thời, ^{14}CO được sử dụng trong thí nghiệm để tìm ra câu trả lời cho câu hỏi CO đã hoạt hóa như thế nào và vai trò của CO trong sự hình thành hydrocarbon.

Kết quả phân tích sản phẩm lỏng từ 2 thí nghiệm được đưa ra ở Bảng 4.

Thí nghiệm 1 được tiến hành với tỷ lệ $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2$ là 2.3, trong khi đối với thí nghiệm 2, tỷ lệ này là 1.3. Hàm lượng CO trong cả hai thí nghiệm là 4 ÷ 5%.

Bảng 4: Đặc trưng của sản phẩm lỏng

Cấu tử	Thí nghiệm 1		Thí nghiệm 2	
	Hiệu suất, moles	Tổng độ phóng xạ, mCi	Hiệu suất, moles	Tổng độ phóng xạ, mCi
Ethylene	0.29	-	0.33	-
Propylene	0.12	-	0.14	-
Butane	0.22	0.000	2.60	0.006
Butene-1	2.91	0.005	5.57	0.007
Trans-Butene-2	0.04	-	1.09	0.000
Cis-Butene-2	4.37	0.000	8.73	0.001
Divinyl	0.11	-	0.54	0.001
3-methylbutene-1	0.07	-	0.31	0.000
n-Pentane	0.28	0.001	3.22	0.015
Pentene-1	2.71	0.016	4.91	0.041
2-Methylbutene-1	0.91	-	1.89	-
Trans-Pentene-2	-	-	0.56	-
Cis-pentene-2	0.76	0.001	2.11	-
2-Methylbutene-2	0.33	-	2.07	0.004
Isoprene	2.21	0.004	4.69	0.016
n-Hexane	0.17	0.001	2.02	0.015
Hexane-1	1.88	0.009	2.30	0.025

(Ghi chú ⁴: - không phát hiện được. ⁵: Ci là đơn vị đo độ phóng xạ, viết tắt của Curie. Ci được tính bằng lượng phân rã/giây, disintegrations per second – dps: $1\text{Ci} = 3.7 \cdot 10^{10}$ dps).

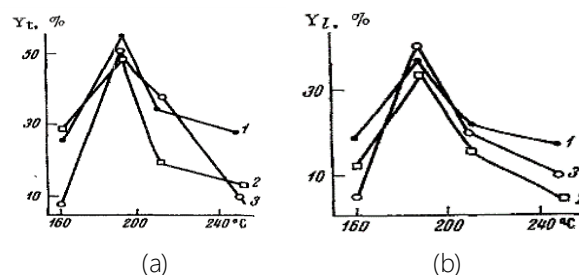
Việc phân tích sản phẩm khí sau phản ứng cho thấy trong khí sản phẩm không chỉ chứa ^{14}CO mà còn một lượng nhỏ (ít hơn 1%) $^{14}\text{CH}_4$. Nghiên cứu cũng chỉ ra, sự tiêu thụ CO phụ thuộc rất lớn vào điều kiện phản

ứng, mặc dù C từ CO không kết hợp vào tất cả các phân tử hydrocarbon trong hỗn hợp sản phẩm. Một số nghiên cứu cũng đã chỉ ra vai trò của CO trong phản ứng hydropolymer hóa như chất khơi mào, CO chỉ tham gia vào sự hình thành của các chất trung gian hoạt động trên bề mặt xúc tác.

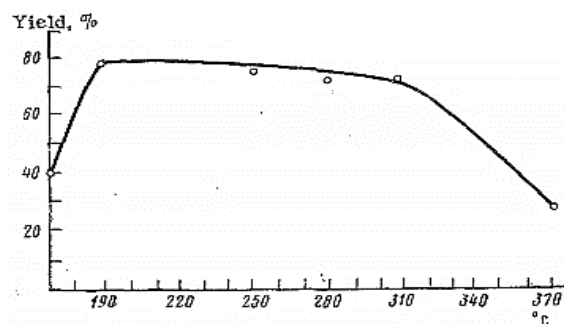
Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ có ảnh hưởng lớn đến động học của phản ứng hydropolymer hóa ethylene cũng như chuyển hóa GTL nói chung. Nhiệt độ cũng ảnh hưởng đến hoạt tính và độ bền của xúc tác, từ đó ảnh hưởng đến hiệu suất sản phẩm của cả quá trình. Đồ thị hình 2.a và b, đưa ra ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất quá trình hydropolymer hóa ethylene trên xúc tác cobalt.

Phản ứng tiến hành ở áp suất khí quyển, tỷ lệ $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2 = 1.5$, CO = 5%, tốc độ không gian thể tích 100h^{-1} . Từ hai đồ thị trên cũng có thể thấy rằng nhiệt độ tối ưu để thu được hiệu suất sản phẩm lỏng cao nhất là 190°C.



Hình 2: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất hydrocarbon C_3^+ (a) và hiệu suất sản phẩm lỏng (b) trên xúc tác: 1. Co-montmorillonite; 2. Co-kaolinite; 3. Co-kaolinite [3]



Hình 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất hydrocarbon trên xúc tác Co-Pentasil-66 [4]

Điều kiện phản ứng $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2 = 1.5$, CO = 5%, GHSV = 100h^{-1} . Các thí nghiệm trên xúc tác Co-Pentasil-66 với các điều kiện phản ứng: tỷ lệ $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2 = 1.5$, nồng độ CO = 5%, tốc độ không gian thể tích GHSV = 100h^{-1}

cho thấy trong khoảng nhiệt độ $190 \div 310^\circ\text{C}$ hiệu suất hydrocarbon đạt trung bình khoảng 74%, và tại nhiệt độ 190°C thì hiệu suất hydrocarbon thu được là lớn nhất khoảng 80%. Kết quả được thể hiện trên Hình 3. [5]

Thêm những nghiên cứu cũng đã được thực hiện với quá trình hydropolymer hóa ethylene với Carbon monoxide đồng vị ^{14}C ở nhiệt độ dưới 100°C [6]. ^{14}CO được tổng hợp bằng cách phân hủy HCO_2K với H_2SO_4 và loại bỏ CO_2 bằng cách sục qua ống phản ứng chứa Ascarite, kết quả phân tích độ tinh khiết của ^{14}CO là 99%. Kết quả phân tích sản phẩm lỏng được đưa ra trong Bảng 5.

Bảng 5: Lượng ^{14}C trong sản phẩm lỏng theo nhiệt độ phản ứng và tỷ lệ $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2$

Thời gian phản ứng, h	Nhiệt độ phản ứng, $^\circ\text{C}$	Tỷ lệ $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2$ (Thể tích)	Hiệu suất sản phẩm lỏng tính theo lượng ethylene, %	Lượng phóng xạ từ CO , %
5	80	1.5	21.0	0.04
10	80	1.5	23.0	4.93
15	80	1.5	20.0	4.42
20	80	1.5	20.0	3.92
25	80	1.5	20.0	4.30
30	80	1.5	20.0	4.51
5	25	1.5	6.0	0.07
10	25	1.5	7.0	0.53
15	25	1.5	8.1	0.72
20	25	1.5	15.5	1.33
25	25	1.5	12.0	1.72
30	25	1.5	6.2	2.06
35	25	1.5	4.0	2.41
5	25	2.6	12.5	0.07
10	25	2.6	14.3	0.07
15	25	2.6	20.0	0.10

Kết quả từ Bảng cho thấy, thí nghiệm được thực hiện ở 80°C cho hiệu suất thu sản phẩm lỏng lớn nhất là 23%. Khi thực hiện ở 25°C thì hiệu suất lớn nhất thu được là 15.5% với tỷ lệ của $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2$ là 1.5 (tương ứng với 1.33% độ phóng xạ của ^{14}CO) và 20% đối với tỷ lệ $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2$ là 2.6 (lượng ^{14}CO tiêu thụ trong phản ứng phát hiện được là 0.1%). Từ đây cũng có thể đưa đến suy luận rằng không tồn tại mối quan hệ giữa hiệu suất phản ứng và lượng CO sử dụng.

Yếu tố tốc độ không gian thể tích (Gas Hourly Space Velocity-GHSV)

Trong kỹ thuật phản ứng, đối với phản ứng hydropolymer hóa ethylene: tốc độ không gian thể tích đại diện cho lưu lượng chất phản ứng pha khí (m^3/h) chuyển qua một đơn vị thể tích xúc tác rắn tăng cố định trong một đơn vị thời gian (m^3_{xt}). Bảng dưới đây đưa ra kết quả của các thí nghiệm trên xúc tác Co-kaolinite Việt Nam và Co-chlorite Việt Nam. Các thí nghiệm được tiến hành ở 190°C , áp suất khí quyển, tốc độ không gian thể tích được khảo sát thay đổi trong khoảng $50 \div 300\text{h}^{-1}$.

Bảng 6: Ảnh hưởng của tốc độ không gian thể tích đến phản ứng hydropolymer hóa ethylene trên xúc tác Co-kaolinite [5]

GHSV, h^{-1}	Hiệu suất tính theo ethylene, %				
	C_5^+	C_3	C_4	C_2	CH_4
50	23.7	6.7	15.4	50.0	1.5
100	31.8	10.4	9.0	44.0	2.1
200	17.6	6.9	9.0	58.2	1.1
300	5.3	9.4	14.5	59.8	1.1

Bảng 7: Ảnh hưởng của tốc độ không gian thể tích đến phản ứng hydropolymer hóa ethylene trên xúc tác Co-chlorit [5]

GHSV, h^{-1}	Hiệu suất tính theo ethylene, %				
	C_5^+	C_3	C_4	C_2	CH_4
50	18.4	8.0	11.9	59.0	1.2
100	41.1	9.5	4.0	45.0	1.6
200	12.3	9.0	8.8	53.1	0.5
300	11.0	7.9	7.1	50.7	0.9

Có thể thấy, GHSV nằm trong khoảng $50 \div 300\text{h}^{-1}$ đảm bảo được sự phù hợp về lưu lượng cũng như lượng xúc tác sử dụng. Với lưu lượng không gian thể tích nhỏ hơn 50h^{-1} , lượng xúc tác sử dụng sẽ tổn hao nhiều hơn và, với GHSV nằm ngoài 300h^{-1} , sự hình thành phân đoạn khí chiếm một phần khá lớn. Sự phù hợp này sẽ có ý nghĩa quan trọng khi tiến hành tính toán đồng hình áp dụng cho quy mô pilot hay bán công nghiệp hoặc công nghiệp. Kết quả tiến hành tại $\text{GHSV} = 100\text{h}^{-1}$ đối với xúc tác trong điều kiện nghiên cứu thì hiệu suất hydrocarbon cũng như hiệu suất sản phẩm lỏng thu được là lớn nhất [5].

Tiềm năng phát triển trong tương lai

Những thành công trong nghiên cứu ban đầu này đã cho thấy quá trình hydropolymer hóa rất có hứa hẹn cho khả năng thực hiện, và áp dụng ở quy mô pilot trong thời gian tới, khi mà các quá trình xanh ngày càng được áp dụng và tiến tới giảm thiểu sự phụ thuộc vào các nguồn nguyên liệu hóa thạch. Có khả năng cho hiệu suất cao ở điều kiện nhiệt độ và áp suất thấp, quá trình này càng có cơ sở để phát triển quy mô nghiên cứu trong tương lai.

Kết luận

Hydropolymer hóa là một quá trình tỏ ra khá hứa hẹn, sản phẩm của quá trình do không chứa lưu huỳnh nên đảm bảo tính bền vững trong sự phát triển cũng như mang lại lợi ích rất lớn cho tuổi thọ của máy móc công nghiệp, cũng không gây tác hại cho Trái đất, không gây mưa axit do không chứa các hợp chất nitơ. Với những nghiên cứu phát triển ở điều kiện mềm, quá trình còn hướng đến sự khả quan trong thiết kế, vận hành cũng như kinh phí đầu tư. Do vậy, không thể phủ nhận tính khả quan của quá trình này với sự phát triển công nghiệp tương lai. Không chỉ vậy, việc phát triển được hệ xúc tác mà vẫn đạt được độ chuyển hóa cũng như đảm bảo tính chọn lọc sản phẩm theo định hướng mong muốn sẽ tạo ra ưu thế rất lớn đối với việc đáp ứng mục tiêu của toàn bộ ngành công nghiệp hiện đại bên cạnh các quá trình khác.

Tài liệu tham khảo

1. Ya.T. Edivs, B.K. Nefedov. Initiation of the hydropolymerization of olefins in their hydrogenation in presence of a cobalt catalyst at 200°C, Institute of Organic Chemistry of the Academy of Sciences of the USSR, No.5, pp. 888 ÷ 893 (1965).
2. Ya.T. Edivs, N.I. Eshov. Mechanism of the catalytic hydropolymerization of olefins under the action of small amounts of carbon monoxide in presence of hydrogen, Institute of Organic Chemistry of the Academy of Sciences of the USSR (1957).
3. Ya.T. Edivs. Catalytic hydropolymerization of olefins and their hydrocondensation with carbon monoxide. Report of the plenary session of the chemical sciences division of the academy of sciences, USSR, Moscow, (1960).
4. A.L. Lapidus, Hoang Trong Yem, A.Yu. Krylova, and Ya.V. Mirskii. Hydropolymerization of ethylene initiated by CO on cobalt catalysts containing high-silica zeolite. Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow, No.12, pp. 2739 ÷ 2743, (1981).
5. Yem Hoang Trong, N.I. Ershov, and Ya.T. Edivs. Activity of Co catalysts, deposited on Vietnam clays of kaolinite and chlorite type, in reaction for the hydropolymerization of ethylene initiated by carbon monoxide. Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow, No.3, pp. 663 ÷ 666, (1973).
6. N. I. Ershov, G. V. Isagulyants, Yung Ping Yang, N. N. Rozhdestvenskaya, Study of catalytic ethylene hydropolymerization, initiated by ^{14}C -labeled carbon monoxide, at temperature below 100°C. N. D. Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, No.8, pp. 1892 ÷ 1894, August, (1973).
7. G. V. Isagulyants, N. I. Ershov, Yu. I. Derbentsev and Ya. T. Edivs. Investigation of catalytic Hydropolymerization of ethylene in the presence of ^{14}C -labeled Carbon Monoxide. N. D. Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR. Translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, No.6, pp. 1234 ÷ 1240, June, 1968. Original article submitted October 13, (1967).