Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

http://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Nâng cao hoạt tính xúc tác Au/SiO_2 trong phản ứng chuyển hóa trực tiếp CO_2 C_2H_4 và H_2 thành propanol trên hệ hai thiết bị phản ứng nối tiếp

Improving the catalytic activity of Au/SiO_2 catalyst in the directly conversion of CO_2, C_2H_4 and H_2 using a new dual-reactor concept

Trương Dực Đức[1], Nguyễn Trung Huy[2], Lê Minh Thắng[1*]

[1] *Viện Kỹ thuật Hóa học, đại học Bách Khoa Hà nội, Hà Nội, Việt Nam*
[2]*Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Hà Nội, Việt Nam*
**Email: thang.leminh@hust.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 21/02/2020
Accepted: 20/3/2020

Keywords:

Au, SiO_2, ethylene, propanal, CO_2, propanol

ABSTRACT

Directly conversion of CO_2 to propanol using C_2H_4 and H_2 had succeeded over Au/SiO_2 catalyst in one reactor mode. However, application of new dual-reactor concept enhaned the catalytic activity strongly by using two saparated reactors. To this details, a first reactor is used to convert CO_2 to CO through the reverse water gas shift (RWGS) reaction, consecutive hydroformylation of C_2H_4 with resulting CO and H_2 to propanal and finally the hydrogenation of propanal to propanol takes place in a second reactor at a different temperature. The selectivity to oxo products (propanol and propanal) increased from 15% up to 60% while yeild of oxo products improved from 7% to 15% in comparison with the previous publications.

Giới thiệu chung

Ngày nay, vật liệu chứa carbon hóa thạch vẫn được sử dụng như là nguồn nhiên liệu chính cho ngành công nghiệp năng lượng (hóa dầu, nhiệt điện, xi măng…) và là nguồn nguyên liệu chính trong công nghiệp hóa chất. Tuy nhiên, sự chuyển hóa nguồn nhiên liệu/ nguyên liệu này thường đi kèm với quá trình phát thải CO_2. Các nhà khoa học trên thế giới đều khẳng định rằng sự phát thải khí CO_2 do sự bùng nổ thời kỳ đại công nghiệp trên thế giới là nguyên nhân chính gây ra biến đổi khí hậu [1, 2]. Do vậy, từ năm 2011 châu Âu đã đưa ra lộ trình về con đường năng lượng hướng tới 2050 (Energy Roadmap 2050) tại cuộc họp tại Brussel Bỉ [3], trong đó nêu lên việc cấp bách phải giảm thiểu mức CO_2 trong không khí và chuyển hóa nền kinh tế sang nền kinh tế ít phát thải carbon. Các giải pháp để giảm thiểu phát thải CO_2 có thể dựa trên đề xuất các hạn chế phát thải đưa vào luật môi trường, tuy nhiên điều này khó thực hiện nhất quán với tất cả các quốc gia trên thế giới. Giải pháp thứ hai là tồn trữ, bảo quản CO_2 trong các thiết bị bảo quản hoặc trong các mỏ dầu trống dưới lòng đất, nhưng kỹ thuật này đòi hỏi công nghệ cao và chi phí lớn để thực hiện. Các nhà khoa học đang tập trung vào giải pháp thứ ba là tận dụng CO_2 như nguồn nguyên liệu chứa carbon cho quá chính chế biến nhiên liệu và các ngành công nghiệp hóa chất [4-12]. Việc sử dụng CO_2 như nguồn nguyên liệu tái tạo thay thế cho các nguồn nguyên liệu hóa thạch truyền thống sẽ góp phần làm giảm thiểu đáng kể nồng độ CO_2 trong khí quyển. Hai quá trình methanol hóa và metan hóa chuyển hóa trực tiếp CO_2 thành CH_3OH và CH_4 đã được thực hiện trên quy mô công nghiệp [5, 18-20]. Tuy nhiên, sản phẩm chính của các quá trình này vẫn được sử dụng làm nhiên liệu đốt cháy do đó không giải quyết được hoàn toàn vấn đề giảm thiểu phát thải CO_2. Vì lẽ đó, ý tưởng chuyển hóa CO_2 thành các vật liệu có vòng đời sử dụng dài hạn

trong đời sống như polime, chất nhuộm, dược phẩm... sẽ có ý nghĩa và giá trị thực tế cao hơn [13]. Những sản phẩm gần đây được quan tâm là C_2H_4 và C_3H_6 vì các công nghệ sản xuất polimer và dược phẩm đã được phát triển mạnh cho các nguyên liệu cơ bản này từ ngành công nghiệp chế biến dầu khí [14]. Chính vì thế, nhóm nghiên cứu của tiến sĩ Kondratenko tại viện nghiên cứu LIKAT (Đức) đã chọn hướng chuyển hóa CO_2 cùng với C_2H_4 và H_2 thành C_3H_7OH bởi vì sản phẩm này có thể dễ dàng chuyển hóa thành C_3H_6 qua quá trình dehydration và C_3H_6 được sử dụng như là một nguyên liệu quan trọng trong công nghiệp polime [13,15-17]. Stefan và các cộng sự là người đầu tiên sử dụng xúc tác nano vàng trên chất mang TiO_2 vào phản ứng chuyển hóa trực tiếp CO_2 với C_2H_4 và H_2 thành 1-propanol [5,13,15-17], kết quả cho thấy 1-propanol có thể được hình thành với độ chọn lọc CO_2 đạt gần 100% khi biến tính xúc tác trên cơ sở nano Au/TiO_2 với kim loại kiềm như Cs, K. Họ đề xuất cơ chế phản ứng phức tạp thông qua 2 giai đoạn chính [13,15]:

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O \quad (\Delta_r H_{573\ K} = 39\ kJ\ mol^{-1}) \quad (1)$$

$$CO + C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_5CHO \quad (\Delta_r H_{573\ K} = -130\ kJ\ mol^{-1}) \quad (2)$$

$$C_2H_5CHO + H_2 \rightarrow C_3H_7OH \quad (\Delta_r H_{573\ K} = -77\ kJ\ mol^{-1}) \quad (3)$$

Ban đầu CO_2 hấp phụ trên bề mặt chất mang tương tác với H_2 thông qua phản ứng " water gas shift ngược" (reverse water gas shift - RWGS) để hình thành CO thông qua phản ứng (1); Tiếp đó CO mới hình thành sẽ tương tác với C_2H_4 và H_2 thông qua quá trình hydroformyl hóa (Hydroformylation–HFL) ở áp suất cao để tạo thành propanal (propandehyde) (phản ứng 2); Cuối cùng là quá trình hydro hóa aldehyde để tạo ra propanol (phản ứng 3). Thực tế, sản phẩm của quá trình phản ứng thu được sẽ chứa hỗn hợp các sản phẩm propanal và các đồng phân của rượu propanol (gọi chung là sản phẩm oxo). Xúc tác nano $K(Cs)-Au/TiO_2$ đóng vai trò như xúc tác lưỡng chức năng trong đó các tâm Au^0 xúc tác cho phản ứng RWGS các phân tử CO_2 hấp phụ thuận nghịch trên bề mặt chất mang để tạo thành CO, còn các tâm $Au^{\delta+}$ xúc tác cho quá trình hydroformyl hóa CO, H_2, C_2H_4 để tạo thành sản phẩm. Những ưu điểm của quá trình này có thể thấy như: (1) Hạn chế việc sử dụng CO độc hại cho quá trình hydroformyl hóa thay vào đó sử dụng CO_2 an toàn và ổn định hơn; (2) So với quá trình hydroformyl hóa truyền thống sử dụng xúc tác phức trên cơ sở Rh và Co, thì xúc tác nano Au cho độ bền và độ ổn định xúc tác tốt hơn; (3) Sản phẩm của quá trình là propanol có thể tách ra dễ dàng khỏi xúc tác và sản phẩm khí sau phản ứng bằng quá trình ngưng tụ.

Tuy nhiên, hệ xúc tác nano $K(Cs)-Au/TiO_2$ vẫn tồn tại nhiều hạn chế: (1) độ chọn lọc sản phẩm propanol dựa trên CO_2 có thể đạt tới 100% nhưng độ chọn lọc sản phẩm propanol dựa trên C_2H_4 lại rất thấp (chỉ đạt tối đa 15%). Nếu đem so sánh thì C_2H_4 có giá trị kinh tế cao hơn rất nhiều so với CO_2 nên độ chọn lọc sản phẩm oxo dựa trên C_2H_4 thấp sẽ không có hiệu quả kinh tế khi đem áp dụng cho quy mô công nghiệp; (2) Độ chuyển hóa CO_2 của xúc tác lại rất thấp (dưới 5%) nguyên nhân là do nhiệt độ phản ứng yêu cầu dưới 300°C để bền hóa sản phẩm propanol. Điều này dẫn tới việc chuyển hóa CO_2 để giảm thiểu tác nhân ô nhiễm môi trường không đem lại hiệu quả cao. Do những nhược điểm trên, xúc tác nano $K(Cs)-Au/TiO_2$ rất khó áp dụng vào sản xuất thực tế. Khi xem xét cơ chế phản ứng, có thể thấy rõ phản ứng được tiến hành qua 2 giai đoạn chính là các phản ứng (1) và (2). Tuy nhiên, do hàng rào nhiệt động học, phản ứng (1) và (2) có hiệu ứng nhiệt trái ngược nhau, phản ứng (1) là phản ứng thu nhiệt do đó đòi hỏi tiến hành ở nhiệt độ cao > 300°C, trong khi phản ứng (2) là phản ứng tỏa nhiệt do đó nhiệt độ tiến hành tối ưu ở < 200°C. Do đặc điểm mâu thuẫn này nên không thể giải quyết được được triệt để vấn đề nếu chỉ dựa vào xúc tác. Do đó, chúng tôi đề xuất ý tưởng phát triển phản ứng là tách phản ứng chuyển hóa chung thành hai giai đoạn tiến hành trên hai thiết bị phản ứng khác nhau, giai đoạn RWGS được tiến hành ở nhiệt độ cao trong thiết bị phản ứng 1, sau đó C_2H_4 được bổ sung vào dòng sản phẩm dẫn vào thiết bị phản ứng 2, nơi phản ứng hydroformyl hóa (HFL) xảy ra ở nhiệt độ thấp. Hệ phản ứng được thiết kế bởi nhóm nghiên cứu tạm gọi là "hệ hai thiết bị nối tiếp" (dual – reactor concept). Mục đích trong nghiên cứu này nhằm: (1) so sánh hoạt tính của cùng loại xúc tác trên phản ứng một thiết bị (single reactor) và "hệ hai thiết bị nối tiếp" (dual – reactor concept) từ đó đánh giá hiệu quả của thiết bị phản ứng mới trong phản ứng chuyển hóa trực tiếp CO_2 thành propanol; (2) Đánh giá các thông số như nhiệt độ phản ứng, thời gian lưu, tỉ lệ CO/H_2 ảnh hưởng tới độ chọn lọc và độ chuyển hóa của xúc tác nano Au/SiO_2. Trong khuôn khổ giới hạn của bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày kết quả nghiên cứu đánh giá hiệu quả của hệ "hai thiết bị phản ứng nối tiếp" so với hệ một thiết bị phản ứng.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp xúc tác

Xúc tác $xAuSiO_2$ với hàm lượng Au (ký hiệu x là hàm lượng Au tẩm) thay đổi từ 0,5 - 4% khối lượng trên chất mang SiO_2 được tổng hợp theo phương pháp "kết tủa lắng đọng" (deposition precipitation - DP) từ tiền chất $HAuCl_4$ (41%Au, Alfa) [15]. Quy trình tổng hợp như sau: 2 gam chất mang SiO_2 đã sấy hút chân không hoàn toàn được thêm vào 200ml dung dịch chứa sẵn một lượng tương ứng $HAuCl_4$. Hỗn hợp dung dịch huyền phù được khuấy ở 70°C trong 1 giờ, sau đó làm lạnh tới nhiệt độ phòng. Dung dịch NH_3 (25%, Roth) được nhỏ từ từ vào dung dịch huyền phù trên cho tới khi pH dung dịch đạt 5 - 5.5. Dung dịch sau đó được già hóa qua đêm, để lắng. Sau cùng quá trình lọc rửa hoàn toàn Cl^- được tiến hành cho tới khi không còn Cl^- (thử bằng dung dịch $AgNO_3$, 5%), chất rắn sau quá trình lọc rửa được sấy chân không ở 80°C đến khô hoàn toàn thu được xúc tác $xAuSiO_2$. Trước khi tiến hành phản ứng xúc tác được nung ở 300°C trong không khí trong 4h thu được chất rắn màu hồng nhạt đến đỏ gạch.

Đánh giá hoạt tính xúc tác

Xúc tác tổng hợp được đánh giá hoạt tính trong vùng nhiệt độ từ 175°C đến 250°C ở hai chế độ khác nhau để so sánh tính ưu việt của mỗi kỹ thuật phản ứng. Ở chế độ phản ứng một thiết bị (single reactor): 1000 mg xúc tác (phân đoạn kích thước hạt 250 – 450µm) được đặt trong thiết bị phản ứng tầng xúc tác cố định (fixed bed) với dòng nguyên liệu hỗn hợp $CO_2/H_2/C_2H_4/N_2$ có tổng lưu lượng dòng 20ml/min với tỉ lệ 1/1/1/1 ở áp suất 2MPa. Ở chế độ "hệ hai thiết bị nối tiếp" (dual – reactor), thiết bị thứ nhất được nạp 300 mg xúc tác $2AuSiO_2$ và phản ứng được duy trì nhiệt độ phản ứng không đổi là 650°C, việc này để duy trì phản ứng RWGS ổn định để tạo ra dòng nguyên liệu vào thiết bị phản ứng thứ 2 có tỉ lệ CO/H_2 ổn định, trong khi đó, thiết bị phản ứng thứ hai được nạp 1000 mg xúc tác $xAuSiO_2$ (phân đoạn kích thước hạt 250 – 450µm), nhiệt độ phản ứng thay đổi từ 175°C – 250°C. Tỉ lệ dòng nguyên liệu vào thiết bị thứ nhất $CO_2/H_2/N_2$ là 1/1/1, ra khỏi thiết bị thứ nhất, dòng C_2H_4 được bổ sung trước khi vào thiết bị thứ hai với tỉ lệ tính toán $CO_2/H_2/C_2H_4/N_2$ = 1/1/1/1 với tổng lưu lượng dòng là 20 ml/min. Áp suất tổng cộng trong toàn thiết bị phản ứng là 2MPa. Kết quả phân tích hoạt tính được xác định sau khi xúc tác đạt trạng thái ổn định sau 6h phản ứng tại mỗi nhiệt độ tương ứng. Dòng nguyên liệu phản ứng và khí sản phẩm được phân tích online trên GC (Varian CP-3800) với detector FID và TCD. Dòng khí sản phẩm được phân tách qua 2 cột mao quản nối tiếp bao gồm cột HP plot Al_2O_3/DB-FFAP (code 29274830) (55m x 320µm x 8µm) có nhiệm vụ phân tách các sản phẩm oxygenate (propanol, propanal..) và cột HP plot Porapaq Q/HP-Molseive (code 29274983) (60m x 530µm x 40µm) có nhiệm vụ phân tách các sản phẩm hydrocacbon (CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_4H_{10}..).

Độ chọn lọc và hiệu suất sản phẩm oxo (propanol + propanal) được tính toán trên cơ sở C_2H_4 dựa theo giả định tổng số mol C_2H_4 chuyển hóa bằng tổng số mol sản phẩm tạo thành (propanol + propanal + C_2H_6 ..) theo các phương trình dưới đây:

*Hiệu suất sản phẩm i:

$$Y\ (i, C_2H_4) = \frac{n_i - n_{i,0}}{n_{C_2H_4,0}} \times 100\% \quad (4)$$

Trong đó,

$Y\ (i,C_2H_4)$ hiệu suất sản phẩm i trên cơ sở C_2H_4

n_i là số mol sản phẩm i trong dòng sản phẩm phản ứng

$n_{i,0}$ là số mol sản phẩm i trong dòng nguyên liệu ban đầu (nếu có)

$n_{C2H4,\ 0}$ là số mol C_2H_4 trong dòng nguyên liệu ban đầu

*Độ chuyển hóa C_2H_4:

$$X\ (C_2H_4) = \sum_i Y(i, C_2H_4) \quad (5)$$

X (C_2H_4) là độ chuyển hóa C_2H_4 bằng tổng các hiệu suất sản phẩm phản ứng (propanol, propanal, C_2H_6, C_3H_8...)

*Độ chọn lọc sản phẩm i:

$$S\ (i, C_2H_4) = \frac{Y(i,C_2H_4)}{X(C_2H_4)} \times 100\% \quad (6)$$

S (i, C_2H_4): độ chọn lọc sản phẩm i trên cơ sở C_2H_4,

X (C_2H_4) là độ chuyển hóa C_2H_4 tính dựa trên các sản phẩm phản ứng.

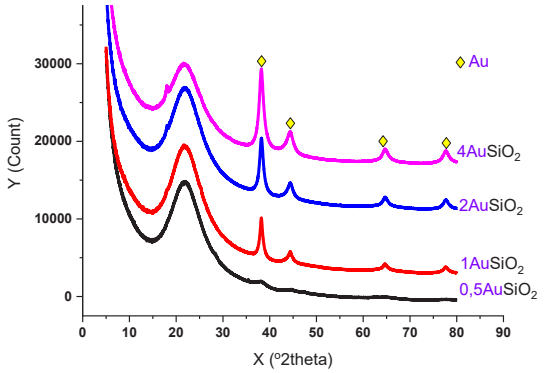
Đặc trưng xúc tác

Các mẫu tổng hợp được đánh giá diện tích bề mặt trên thiết bị phản ứng BELSORP – mini II (BEL Nhật Bản), thành phần pha được phân tích bởi phổ XRD trên thiết bị X'Pert Pro (Panalytical, Almelo), hàm lượng Au trong mẫu được phân tích bởi ICP-EOS Varian 715 tại viện nghiên cứu LIKAT, Đức.

Kết quả và thảo luận

Sự hình thành pha tinh thể Au trên bề mặt chất mang

Từ kết quả phổ đồ XRD (Hình 1), khi tăng dần hàm lượng Au tẩm lên chất mang SiO_2 từ 0,5% khối lượng tới 4% khối lượng, các peak đặc trưng cho tinh thể Au (dạng cubic) ở các góc quét 2θ tương ứng 38,2°; 44,4°; 64,7° và 77,5° xuất hiện trên tất cả các mẫu với cường độ tăng dần, chứng tỏ tinh thể lớn dần lên khi tăng hàm lượng tẩm. Với mẫu $0,5AuSiO_2$ các peak tinh thể Au cubic chưa xuất hiện rõ với peak doãn rộng điển hình của vật liệu nano có kích thước rất nhỏ < 5nm. Dựa trên chiều cao peak đặc trưng của Au cubic trên phổ XRD có thể sắp xếp theo quy luật : kích thước hạt Au tăng dần theo thứ tự $0,5AuSiO_2$ < $1AuSiO_2$ < $2AuSiO_2$ < $4AuSiO_2$. Hoàn toàn không quan sát thấy các peak của pha lạ trên phổ XRD cho thấy các mẫu tổng hợp không bị lẫn các tạp pha lạ ngoài tinh thể Au.



Hình 1: Phổ đồ XRD của các mẫu xúc tác với hàm lượng Au tẩm khác nhau trên nền chất mang SiO_2.

Bảng 1: Các thông số đặc trưng của các xúc tác

Xúc tác	Hàm lượng Au (a)	S_{BET} (m^2/g) fresh	S (oxo) 175°C (%) (b)	S (C_2H_6) 175°C (%) (b)	X (C_2H_4) 175°C (%) (b)	Y (oxo) 175°C (%) (b)	X (CO_2) 175°C (%) (b)
SiO_2	-	70,6	-	-	-	-	-
$0,5AuSiO_2$	-	67,5	33,43	66,57	3,92	1,31	36,51
$1AuSiO_2$	0,972	66,4	58,62	41,38	13,08	7,67	37,57
$2AuSiO_2$	1,98	64,5	33,32	66,68	36,38	12,12	39,84
$4AuSiO_2$	3,88	62,5	28,70	71,30	8,50	2,44	38,53

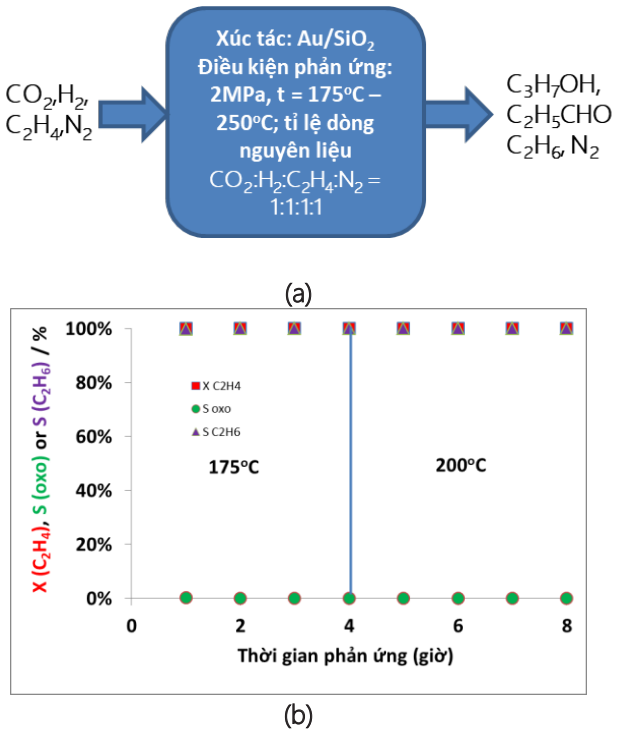
(a) Hàm lượng Au thực tế xác định theo phương pháp ICP
(b) Kết quả chạy phản ứng theo chế độ phản ứng hai thiết bị, áp suất 2MPa, thời gian lưu 50 g.min/L, nhiệt độ phản ứng ở thiết bị thứ nhất 650°C, tỉ lệ dòng nguyên liệu CO_2:H_2:C_2H_4:N_2 = 1:1:1:1; nhiệt độ phản ứng thứ hai 175°C.

Kết quả khảo sát hàm lượng Au tẩm trên các mẫu (bảng 1) cho thấy lượng Au thực tế xác định theo ICP trên các mẫu tổng hợp xấp xỉ lượng Au tính toán, một lượng nhỏ (dưới 10%) bị mất mát trong dung dịch bởi quá trình rửa ion Cl^-. Riêng mẫu $0,5AuSiO_2$ do hàm lượng Au quá nhỏ (0,5% khối lượng) không xác định được do nằm ngoài giới hạn phân tích. Sự tương đồng hàm lượng Au thực tế và tính toán trên tất cả các mẫu tổng hợp cho thấy phương pháp tổng hợp có khả năng điều khiển tốt hàm lượng Au cần tẩm trên mẫu.

Kết quả đo diện tích bề mặt (bảng 1) cho thấy, chất mang SiO_2 ban đầu có diện tích bề mặt riêng khoảng 70 m^2/g. Khi ngâm tẩm hàm lượng Au lên chất mang SiO_2, diện tích bề mặt của mẫu thu được giảm dần so với chất mang ban đầu nhưng không đáng kể, khi hàm lượng tẩm lên đến 4%Au, diện tích bề mặt riêng giảm còn 62.5 m^2/g. Các mẫu tổng hợp được có diện tích bề mặt không thấp hơn nhiều so với chất mang ban đầu và xấp xỉ nhau, do đó, ảnh hưởng của diện tích bề mặt tới hoạt tính xúc tác của các mẫu có thể được bỏ qua.

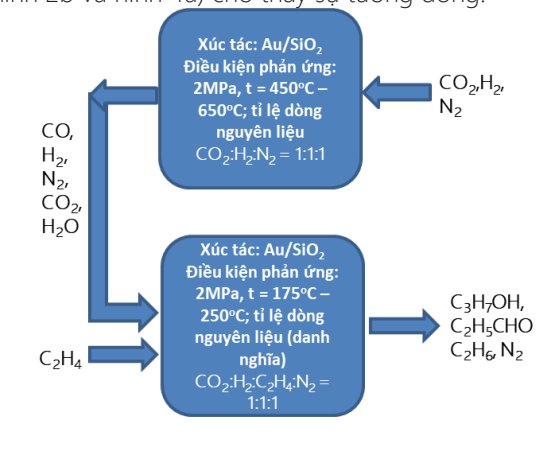
Đánh giá hoạt tính của xúc tác trên hai chế độ phản ứng khác nhau

Kết quả chạy phản ứng của các xúc tác $1AuSiO_2$ và $2AuSiO_2$ theo 2 chế độ khác nhau được mô tả trên hình 2 - 4.

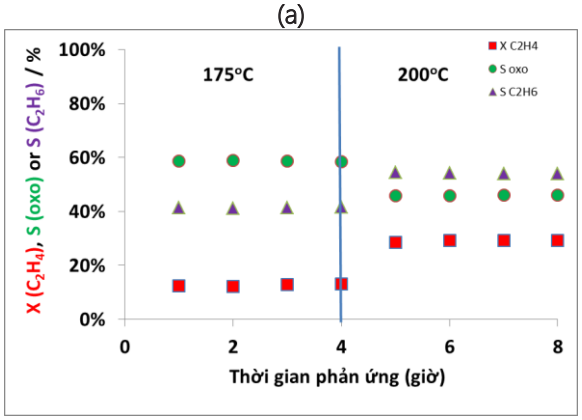


Hình 2: (a) - Sơ đồ nguyên lý của chế độ phản ứng đơn thiết bị. (b) - Hoạt tính xúc tác của mẫu $1AuSiO_2$ ở chế độ đơn thiết bị phản ứng tại 175°C và 200°C, áp suất 2MPa, thời gian lưu 50 g.min/L, tỉ lệ dòng nguyên liệu CO_2:H_2:C_2H_4:N_2 = 1:1:1:1.

So sánh kết quả chạy phản ứng của các mẫu xúc tác $1AuSiO_2$ và $2AuSiO_2$ theo chế độ đơn thiết bị phản ứng (hình 2b và hình 4a) cho thấy sự tương đồng.



(a)

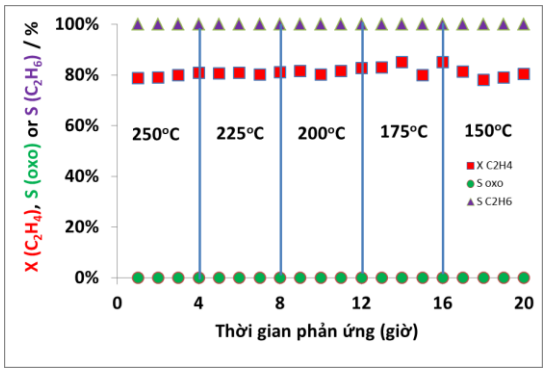


(b)

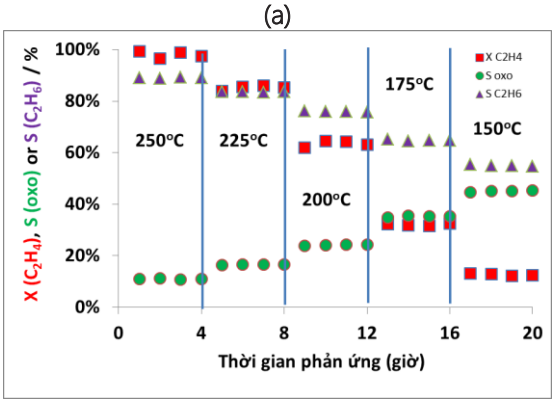
Hình 3: (a)- Sơ đồ nguyên lý của chế độ phản ứng hai thiết bị. (b)- Hoạt tính xúc tác của mẫu $1AuSiO_2$ ở chế độ hai thiết bị phản ứng, nhiệt độ phản ứng ở thiết bị thứ hai tại 175°C và 200°C, áp suất 2MPa, thời gian lưu 50 g.min/L, nhiệt độ phản ứng ở thiết bị thứ nhất cố định 650°C, tỉ lệ dòng nguyên liệu $CO_2:H_2:C_2H_4:N_2$ = 1:1:1:1.

Ở chế độ đơn thiết bị phản ứng, tất cả các mẫu xúc tác đều hầu như không có hoạt tính tạo thành sản phẩm oxo, độ chọn lọc sản phẩm oxo trên tất cả các mẫu trên đều xấp xỉ bằng 0, trong khi đó tất cả các mẫu đều có hoạt tính cao đối với phản ứng chuyển hóa C_2H_4 thành C_2H_6, độ chuyển hóa C_2H_4 trên 80% (với mẫu $2AuSiO_2$) và xấp xỉ 100% (với mẫu $1AuSiO_2$) và độ chọn lọc sản phẩm C_2H_6 đều xấp xỉ 100%. Kết quả cho thấy ở chế độ đơn thiết bị phản ứng, xúc tác chỉ có hoạt tính với phản ứng hydro hóa C_2H_4 thành C_2H_6.

Trong khi đó, ở chế độ 2 thiết bị phản ứng (dual-reactor) (hình 3b và hình 4b), độ chọn lọc sản phẩm oxo tăng mạnh đạt tới 58,62% (ở 175°C) trên mẫu xúc tác $1AuSiO_2$ và 33,32% (ở 175°C) trên mẫu $2AuSiO_2$. Kết quả này chứng minh nhận định rằng chế độ hai thiết bị phản ứng đã cải thiện mạnh độ chọn lọc sản phẩm oxo mong muốn so với chế độ đơn thiết bị phản ứng, chứng tỏ rằng phản ứng RWGS đóng vai trò tiên quyết trong việc tạo ra sản phẩm oxo. Do đó, việc tạo ra CO ban đầu sẽ kích hoạt phản ứng hydroformyl hóa, nồng độ CO ban đầu cũng ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng và độ chọn lọc sản phẩm oxo, phần này sẽ được trao đổi ở phần sau. Mặt khác, tuy độ chọn lọc sản phẩm oxo trên cả 2 xúc tác đều tăng mạnh, nhưng độ chuyển hóa C_2H_4 lại giảm khá mạnh so với chế độ một thiết bị phản ứng. Điều này có thể do hai nguyên nhân: một là do tăng phản ứng RWGS làm giảm nồng độ H_2 còn lại dẫn tới giảm phản ứng hydro hóa C_2H_4 tạo thành C_2H_6; hai là sự xuất hiện của CO với nồng độ cao đóng vai trò là chất ức chế phản ứng hydrogenation dẫn tới sự giảm mạnh độ chuyển hóa C_2H_4 thành C_2H_6.



(a)



(b)

Hình 4: (a)-Hoạt tính xúc tác của mẫu $2AuSiO_2$ ở chế độ đơn thiết bị phản ứng trong vùng nhiệt độ 150°C – 250°C. (b)-Hoạt tính xúc tác của mẫu $2AuSiO_2$ ở chế độ hai thiết bị phản ứng trong vùng nhiệt độ 150°C – 250°C. Điều kiện phản ứng được đặt áp suất 2MPa, thời gian lưu 50 g.min/L, tỉ lệ dòng nguyên liệu $CO_2:H_2:C_2H_4:N_2$ = 1:1:1:1, nhiệt độ ở thiết bị thứ nhất được giữ cố định 650°C.

Các kết quả nêu trên đã cho thấy việc sử dụng chế độ phản ứng hai thiết bị đã giúp giải quyết vấn đề khó

khăn về mặt nhiệt động của các phản ứng thành phần là RWGS và Hydroformylation [13, 15]. So sánh với các nghiên cứu trước đây, độ chọn lọc sản phẩm oxo dựa trên C_2H_4 chỉ đạt tối đa 15% thì nay bằng kỹ thuật "hai thiết bị phản ứng nối tiếp" đã nâng được độ chọn lọc sản phẩm oxo dựa trên C_2H_4 tới xấp xỉ 60% trên cùng xúc tác nano Au trên chất mang. Kết quả này đem lại triển vọng áp dụng quá trình này trong công nghiệp. Hơn nữa, độ chuyển hóa CO_2 áp dụng theo chế độ "hai thiết bị phản ứng nối tiếp" có thể thay đổi từ 20% - 90% bằng cách điều chỉnh nhiệt độ phản ứng ở thiết bị phản ứng thứ nhất, điều này rất có ý nghĩa trong việc giảm thiểu CO_2 - tác nhân gây ra hiệu ứng nhà kính. Một trong những ưu điểm của quá trình chuyển hóa này là sản phẩm oxo (propanol và propanal) có thể dễ dàng tách khỏi dòng nguyên liệu nhờ quá trình ngưng tụ, khi đó có thể tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng một phần dòng khí nguyên liệu phản ứng hết sau khi tách loại sản phẩm oxo nhằm tăng độ chuyển hóa C_2H_4.

Các kết quả nghiên cứu đối với chế độ "hai thiết bị phản ứng nối tiếp" đã giúp khẳng định cơ chế được đề xuất cho rằng phản ứng chuyển hóa trực tiếp CO_2 C_2H_4 và H_2 thành propanol gồm 2 quá trình chính: RWGS và Hydroformylation diễn ra nối tiếp. Việc tách biệt 2 quá trình trên bằng 2 thiết bị phản ứng riêng biệt đã làm tăng hiệu suất chuyển hóa trực tiếp CO_2, C_2H_4 và H_2 thành propanol/propanal.

Kết luận

Phản ứng chuyển hóa C_2H_4 và CO_2 tạo thành propanal/propanol trên xúc tác dị thể nano Au trên chất mang SiO_2 lần đầu tiên được thử nghiệm thành công theo chế độ phản ứng hai thiết bị. So sánh với chế độ chạy phản ứng đơn thiết bị đã được nghiên cứu trước đây, chế độ phản ứng hai thiết bị có ưu điểm vượt trội hơn hẳn: (1) tăng độ chọn lọc sản phẩm oxo (propanal/propanol), độ chọn lọc trên cơ sở C_2H_4 lên tới 60% (độ chọn lọc oxo chỉ dưới 15% đối với các nghiên cứu trên hệ đơn thiết bị phản ứng), (2) tăng hiệu suất sản phẩm oxo lên tới 15% (hiệu suất sản phẩm oxo chỉ 7% đối với các nghiên cứu trên hệ đơn thiết bị phản ứng), (3) dễ dàng điều khiển và kiểm soát từng phản ứng tại các thiết bị nhờ thay đổi nhiệt độ và tỉ lệ dòng nguyên liệu vào. Chế độ phản ứng hai thiết bị mở ra khả năng mới trong việc giải quyết các loại phản ứng phức tạp nhiều giai đoạn trung gian trong đó các phản ứng tại từng giai đoạn có nhiệt độ phản ứng tối ưu khác nhau lớn.

Lời cảm ơn

Kinh phí được cấp bởi Cơ quan hợp tác Hàn lâm Đức (DAAD, No. 57315854), và bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.05-2017.333.

Tài liệu tham khảo

1. C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, Angew. Chem. 2010, 122, 6392–6395; Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 6254–6257
2. M. He, Y. Sun, B. Han, Angew. Chem. Int. Ed. 52 (2013) 9620–9633
3. Communication from the commission to the European Parliament, the Council, the European economic and social Committee and the Committee of the regions, Energy Roadmap 2050 COM(2011) 885 final, Brussels 2011.
4. C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, Phil. Trans. R. Soc. A 2015, 373, 20140177.
5. E. V. Kondratenko,G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larraz´abal´ and J. P.-Ramírez, Energy Environ. Sci., 2013, 6, 3112–3135.
6. M. He, Y. Sun, B. Han, Angew. Chem. Int. Ed. 52 (2013) 9620–9633
7. H. Balat, Energy Educ. Sci. Tech. 24 (2010) 85–111.
8. E. Taarning, C.M. Osmundsen, X.B. Yang, B. Voss, S.I. Andersen, C.H. Christensen, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 793–804.
9. A. Tanksale, J.N. Beltramini, G.M. Lu, Renew. Sustain. Energy Rev. 14 (2010) 166–182.
10. P.Y. Dapsens, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, ACS Catal. 2 (2012) 1487–1499.
11. W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 3703–3727.
12. G. Centi, E.A. Quadrelli, S. Perathoner, Energy Environ. Sci. 6 (2013) 1711–1731.
13. S. J. Ahlers, U. Bentrup, D. Linke and E. V. Kondratenko, ChemSusChem, 2014, 7, 2631–2639.
14. Ethylene and Propylene Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast, 2012 – 2018. Chemicals & Materials Market research report (2018).
15. S. J. Ahlers, R. Kraehnert, C. Kreyenschulte, M.-M. Pohl, D. Linke and E. V. Kondratenko, Catal. Today, 2015, 258, 684–690.
16. S. A. Mavlyankariev, S. J. Ahlers, V. A. Kondratenko, D. Linke, and E. V. Kondratenko, ACS Catal. 2016, 6, 3317 –3325.
17. S. J. Ahlers, M.-M. Pohl, M. Holena, D. Linke and E. V. Kondratenko, Catal. Sci. Technol., 2016, 6, 2171–2180.
18. A. J. Hunt, E. H. K. Sin, R. Marriott, J. H. Clark, ChemSusChem 2010, 3, 306-322.

19. A. Otto, T. Grube, S. Schiebahn, D. Stolten, Energy Environ. Sci. 2015, 8, 3283-3297.

20. N. von der Assen, P. Voll, M. Peters, A. Bardow, Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 7982-7994.