



Khảo sát các điều kiện cho quá trình khử trực tiếp CO<sub>2</sub> thành metanol trên xúc tác NiGaCo mang trên chất mang mao quản trung bình MSO  
 Investigations on conversion of CO<sub>2</sub> to methanol over ordered mesoporous material supported NiGaCo catalyst (NiGaCo/MSO catalyst)

Trần Ngọc Nguyên<sup>1</sup>, Lê Ngọc Quang<sup>1</sup>, Nguyễn Đăng Toàn<sup>2\*</sup>, Nguyễn Anh Vũ<sup>1</sup>, Nguyễn Khánh Diệu Hồng<sup>2</sup>, Đinh Thị Ngọc<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.*

<sup>2</sup>*Viện Nghiên cứu Giáo dục và Phát triển Nhân lực; Liên hiệp các hội Khoa học và Kỹ thuật Việt Nam.*

\* *Email: dangtoanbkhn@gmail.com*

ARTICLE INFO

Received: 25/01/2021

Accepted: 30/3/2021

*Keywords:*

NiGa based catalyst, methanol synthesis, conversion of CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> utilization, mesoporous catalyst.

ABSTRACT

This study reported preparation, characterizations and application of NiGaCo/MSO catalyst in conversion of CO<sub>2</sub> to methanol under mild conditions. The catalyst was characterized by many techniques such as XRD, SEM, TEM, BET and XPS for confirming its structure and element characteristics of active site. The conversion was investigated on effects of many factors including temperature, pressure, feedstock composition to the process performance. The results showed that the NiGaCo/MSO catalyst was high activity and selectivity in the methanol synthesis where the application could be established at mild pressure (15 bar) and temperature (240°C) for a good methanol selectivity (87.8%) and overall yield (32.6%).

**Giới thiệu chung**

Metanol có thể được xem như nhiên liệu, tiền chất hoặc nguồn dự trữ năng lượng trong nền kinh tế hiện tại và tương lai, và đóng vai trò là một trong những hóa chất quan trọng nhất. Các ưu điểm và khả năng ứng dụng của metanol đã được tổng quan và khái quát tương đối đầy đủ các nghiên cứu đề xuất một nền kinh tế metanol trong tương lai [1].

Metanol có thể được tổng hợp theo nhiều phương cách, hiện nay là đi chủ yếu từ khí tổng hợp chứa CO và H<sub>2</sub>, có một số nghiên cứu thực hiện việc chuyển hóa trực tiếp CO<sub>2</sub> thành metanol trong dòng hydro, trên các xúc tác trên cơ sở Al, Cu, Zn và các oxit của nó,

hoặc các xúc tác mới hơn dựa trên kim loại quý như Pd, Pt... [2-5]. Mặc dù có khả năng hoạt động để chuyển hóa CO thành metanol, nhưng các xúc tác này hoặc quá đắt tiền, hoặc yêu cầu áp suất thực hiện phản ứng quá cao (khoảng 100 bar). Trong điều kiện thực hiện phản ứng ở nhiệt độ cao, độ chọn lọc tạo ra metanol cũng bị ảnh hưởng. Vì thế, việc cải tiến các xúc tác truyền thống này là cần thiết.

Xúc tác trên cơ sở Ni-Ga mới phát triển trong thời gian gần đây được đánh giá như một trong các xúc tác có hoạt tính cao nhất đối với quá trình chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành metanol, thậm chí có thể hạ áp suất của phản ứng xuống thấp hơn nhiều so với áp suất truyền thống [4-7]. Tuy vậy, việc hiện thực hóa điều này không đơn giản, yêu cầu phải tạo ra được một hệ tâm hoạt tính là

các pha tinh thể hợp kim  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$  tinh khiết, có độ phân tán cao, và ổn định trong điều kiện nhiệt độ cao và trong môi trường phản ứng.

Trong một số nghiên cứu trước đây của nhóm [8, 9], một vài loại xúc tác trên cơ sở NiGa đã được chế tạo, và cho thấy xúc tác NiGa/MSO (MSO–Mesoporous Silicon Oxide) là có tiềm năng nhất, khi có thể cho hiệu suất metanol cao trong điều kiện áp suất chỉ 35 bar. Tuy vậy, xúc tác này vẫn có thể cải tiến thêm, để tăng cao hơn nữa độ chọn lọc metanol, đồng thời giảm hơn nữa áp suất cho phản ứng. Để đạt được điều đó, cần một kim loại xúc tiến, có vai trò làm linh động hơn cấu trúc electron của pha hoạt tính  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$ , đẩy mạnh hơn quá trình hấp phụ  $\text{H}_2$  và  $\text{CO}_2$  trên nó, đồng thời lại phải ổn định hóa và phân tán tốt, tránh sự thiêu kết trong điều kiện phản ứng. Xuất phát từ ý tưởng đó, một nghiên cứu trước đây của nhóm đã đề xuất đưa kim loại Co vào xúc tác, đóng vai trò như một kim loại xúc tiến [10], và kết quả thử nghiệm hoạt tính trên xúc tác đó đã rất khả quan. Nghiên cứu này sẽ có nhiệm vụ chính là khảo sát các điều kiện ảnh hưởng đến phản ứng tổng hợp metanol từ  $\text{CO}_2$  trên xúc tác NiGaCo/MSO, tìm ra các điều kiện thích hợp cho quá trình này, và so sánh các điều kiện đó cũng như kết quả đạt được với các nghiên cứu trước.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất sử dụng

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu có độ tinh khiết cao hơn 99%, bao gồm  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaBH}_4$ , TEOS (Tetraethyl Orthosilicate),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  và CTAB (Cetyltrimethylammonium Bromide), hãng Merck, Đức.

Nước cất được chế tạo tại phòng thí nghiệm thực hiện nghiên cứu. Nguyên liệu hydro và  $\text{CO}_2$  được mua trong nước.

### Chế tạo xúc tác NiGaCo/MSO

#### Chế tạo chất mang MSO

Chất mang MSO được chế tạo theo phương pháp ngưng tụ theo các bước như sau:

Hòa tan 2g CTAB trong 150ml dung dịch NaOH nồng độ 0,015M. Dung dịch hỗn hợp sau đó được đưa vào trong bình cầu và đặt trên bếp gia nhiệt có hệ thống khuấy trộn. Tăng nhiệt độ từ từ cho hỗn hợp trên bếp gia nhiệt ở tốc độ khoảng  $1^\circ\text{C}/\text{phút}$ .

Sau đó, nhỏ từ từ 5ml TEOS vào bình cầu chứa dung dịch hỗn hợp trên với tốc độ nhỏ giọt khoảng

0,2ml/phút, kết hợp với khuấy trộn mạnh, và tăng nhiệt độ dần lên  $90^\circ\text{C}$ . Sau khoảng 10 phút, TEOS bắt đầu bị thủy phân làm dung dịch trở nên đục hơn. Khoảng 15 phút sau khi đã nhỏ hết 5ml TEOS vào hỗn hợp, kiểm tra pH của dung dịch trong bình cầu, và có thể điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 2M nếu pH chưa đạt trong khoảng 9,5 đến 10,0. Khi pH đã ổn định trong khoảng này, và nhiệt độ ổn định tại  $90^\circ\text{C}$ , bắt đầu tính thời gian cho quá trình ngưng tụ.

Sau 24h xảy ra quá trình ngưng tụ, ngừng gia nhiệt và khuấy trộn, lọc kết tủa và rửa kết tủa trên phễu lọc chân không bằng nước cất đến khi pH của nước rửa đạt trung tính. Trong quá trình rửa, có thể bổ sung etanol vào nước thải để giảm bọt tạo ra. Kết tủa sau khi đã được rửa sạch bằng nước cất, được chuyển sang tủ sấy và sấy tại  $110^\circ\text{C}$  trong thời gian 24 giờ.

Kết tủa sau khi sấy được giữ lại một phần, còn phần lớn mang đi nung ở nhiệt độ  $550^\circ\text{C}$  trong thời gian 5 giờ trong môi trường không khí. Tốc độ gia nhiệt từ nhiệt độ phòng lên  $550^\circ\text{C}$  được khống chế ở mức  $1^\circ\text{C}/\text{phút}$  để hạn chế ảnh hưởng đến các MQTB của chất mang MSO. Chất mang sau khi nung được sử dụng trong quá trình chế tạo xúc tác NiGaCo/MSO.

#### Chế tạo xúc tác NiGaCo/MSO

Xúc tác NiGaCo/MSO được chế tạo theo phương pháp ngưng tụ - ngâm tẩm, với hỗn hợp chất bao gồm chất mang MSO, các muối  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  và  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Các khảo sát điều kiện cho quá trình chế tạo này đã được nghiên cứu trong báo cáo [10]. Trong nghiên cứu này, sử dụng tỷ lệ mol Ni/Ga/Co = 5/3/0,5 cho quá trình chế tạo xúc tác NiGaCo/MSO. Các bước chế tạo xúc tác được đưa ra như sau:

Tổng khối lượng ba muối trên là 3g với tỷ lệ mol Ni/Ga/Co = 5/3/0,5 được hòa tan trong 30ml nước cất, sau đó trộn lẫn với 7,5g chất mang MSO.

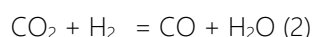
Dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nồng độ 10% được bổ sung vào hỗn hợp chất với mức thể tích 10ml, kết hợp với khuấy trộn đều hỗn hợp trong thời gian 24h tại nhiệt độ phòng. Hỗn hợp sau đó được chuyển sang đĩa bốc hơi và được làm bay hơi nước tại nhiệt độ  $120^\circ\text{C}$  trong thời gian 3h. Chất rắn khô trên đĩa bốc hơi được chuyển sang chén nung và đưa vào lò nung đặt tại nhiệt độ  $600^\circ\text{C}$  trong thời gian 6 giờ.

Sau khi nung, chất rắn được để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng và được phân tán vào 100ml dung dịch hỗn hợp  $\text{NaBH}_4/\text{etanol}$  để thực hiện quá trình khử cation kim loại về trạng thái hợp kim. Hỗn hợp trên được

khuấy đều trong thời gian 6h tại nhiệt độ phòng. Chất rắn sau quá trình này được lọc, rửa và sấy tại 90°C trong thời gian 24 giờ. Đó chính là xúc tác NiGaCo/MSO.

### Quá trình chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành metanol trên xúc tác NiGaCo/MSO

Hoạt tính của các xúc tác nghiên cứu trong nội dung luận án được đánh giá thông qua phản ứng tổng hợp metanol từ CO<sub>2</sub> trong điều kiện áp suất thường và áp suất 5 bar, trên hệ thống đánh giá hoạt tính xúc tác Altamira AML-200, tại Viện Nghiên cứu Ánh sáng Máy gia tốc electron (Synchrotron Light Research Institute), Thái Lan. Phản ứng chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành metanol có thể được diễn tả theo các phương trình phản ứng chính như sau:



Quy trình được bắt đầu bằng việc tái hoạt hóa xúc tác tại 350°C trong thời gian 3 giờ trong dòng hydro lưu lượng 30ml/phút. Sau khi tái hoạt hóa xong, nhiệt độ hỗn hợp được hạ tự nhiên xuống nhiệt độ phòng bằng cách thổi khí N<sub>2</sub> qua xúc tác với lưu lượng 100ml/phút.

Quy trình đánh giá hoạt tính các xúc tác được thực hiện trong các môi trường áp suất khác nhau, xúc tác dạng cột cố định trong ống phản ứng thạch anh đường kính trong 6 mm. Hệ thống này được kết nối với các ống dẫn khí, buồng gia nhiệt bằng điện và đầu ra kết nối với hệ thống sắc ký khí Agilent 7890A, sử dụng các đầu đo dẫn nhiệt và đầu đo ion hóa ngọn lửa để phân tích các hợp chất vô cơ và hữu cơ tương ứng. Các mẫu khí đầu ra được lấy theo chu kỳ để phân tích, sau mỗi 5 lần đo, thành phần khí được ghi lại, qua đó có thể tính được độ chuyển hóa của CO<sub>2</sub>, cũng như độ chọn lọc cho từng khí, đặc biệt quan trọng là độ chọn lọc của metanol. Từ các giá trị độ chọn lọc và độ chuyển hóa, có thể tính được hiệu suất tạo metanol của mỗi phản ứng tại mỗi thời điểm.

Các điều kiện được khảo sát của quá trình này như sau: áp suất thay đổi từ 1 bar đến 30 bar; tỷ lệ thể tích CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> trong nguyên liệu thay đổi từ 0,5/1,0 đến 5,0/1,0, lưu lượng khí thay đổi từ 20ml/phút đến 200 ml/phút. Nhiệt độ thay đổi từ 150°C đến 510°C.

### Các phương pháp đặc trưng xúc tác

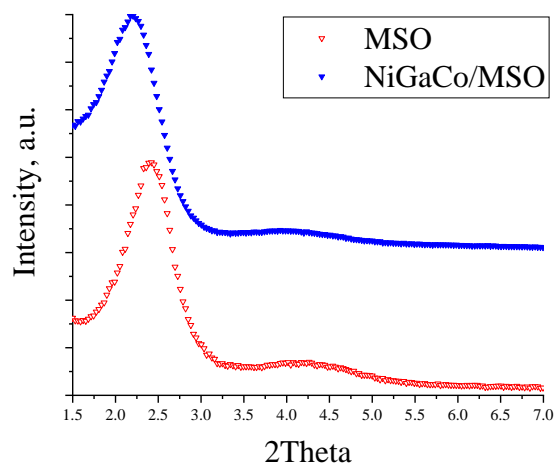
Giản đồ XRD dạng bột đo trên máy D8 Advance – Bruker. Ảnh SEM chụp trên máy Field Emission Scanning Electron Microscope S-4800 tại viện Vệ sinh dịch tễ

Trung ương. Ảnh TEM được đo trên máy JEOL 1100 tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương. Phổ FT-IR của các mẫu nghiên cứu được ghi trên máy chụp phổ hồng ngoại Nicolet 6700 FT-IR spectrometer. Phổ XPS được đo trên máy Ulvac PHI, sử dụng nguồn tia X đơn sắc phát ra từ Al (1486,7 eV).

### Kết quả và thảo luận

#### Các đặc trưng cơ bản của xúc tác NiGaCo/MSO

Như đã trình bày trong phần trước, các khảo sát về quá trình chế tạo và tính chất của xúc tác này đã được trình bày trong nghiên cứu [10]. Nội dung nghiên cứu này trình bày chủ yếu phần ứng dụng của xúc tác vào trong phản ứng chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành metanol, nên các đặc trưng của xúc tác được đưa ra nhằm xác nhận cấu trúc của nó. Đầu tiên là giản đồ XRD góc rộng và góc hẹp của chất mang và xúc tác được đưa ra trong các Hình 1 và Hình 2.

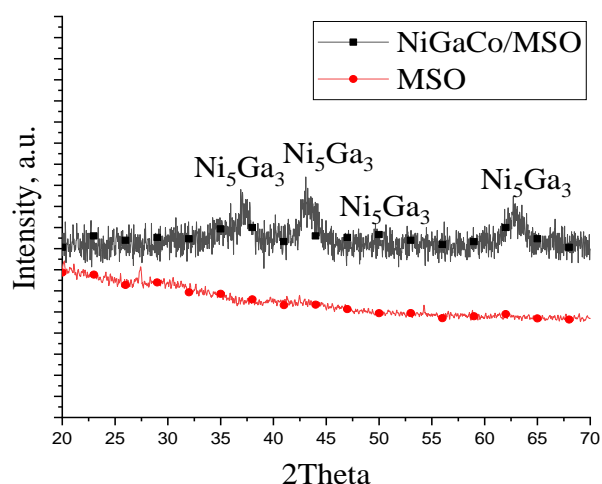


Hình 1: Giản đồ XRD góc hẹp của xúc tác NiGaCo/MSO và chất mang MSO

Cấu trúc MQTB trật tự của chất mang MSO và xúc tác NiGaCo/MSO được xác nhận thông qua các giản đồ XRD góc hẹp trong Hình 1, theo đó xuất hiện một pic đặc trưng tại góc 2theta trong vùng từ 2,0° đến 2,5° đại diện cho mặt phản xạ (100) trong hệ thống lục lăng trật tự [11-13] tương tự các pic đặc trưng cho mặt phản xạ này trong giản đồ XRD góc hẹp của vật liệu điển hình như MCM-41 [11-13]. Bên cạnh pic đặc trưng này, còn xuất hiện một vùng pic cường độ thấp trong khoảng góc 2theta từ 3,7°C đến 5,0° đại diện cho các mặt (110), tuy vậy hình dáng của pic này không rõ nét như pic đặc trưng cho mặt (100). Có thể nói, sau khi ngâm tẩm, nung và khử các muối nitrat trên bề mặt chất mang MSO, cấu trúc MQTB của nó vẫn tồn tại. Cấu trúc này đóng vai trò quan trọng trong việc phân tán tốt hơn các tâm hoạt tính là hợp kim, hạn chế sự thiêu kết trong quá trình xử lý nhiệt [10, 11].

Ngoài ra, cường độ của hai pic đặc trưng cho mặt (100) của hai vật liệu này là cao và khá tương đồng, chứng tỏ mức độ trật tự của cấu trúc MQTB vẫn được duy trì từ chất mang đến xúc tác.

Có sự chuyển dịch góc  $2\theta$  khi so sánh hai giản đồ XRD góc hẹp của chất mang MSO và xúc tác NiGaCo/MSO, cụ thể là pic đặc trưng cho mặt (100) của xúc tác xuất hiện ở góc  $2\theta$  nhỏ hơn so với của chất mang, chứng tỏ có sự mở rộng mao quản của chất mang MSO khi ngâm tẩm các kim loại lên bề mặt. Điều này cũng là dễ hiểu, do các kim loại khi khuếch tán và định vị trên tường thành MQTB, do sự chiếm chỗ, có thể làm tăng sức căng của tường thành MQTB, hệ quả là làm các mao quản này mở rộng hơn [10-13]. Hiện tượng này phổ biến vì cũng có thể quan sát được từ một vật liệu MQTB trước và sau khi tách chất định hướng cấu trúc - vật liệu khi chưa tách chất tạo cấu trúc thường có kích thước mao quản lớn hơn so với vật liệu khi đã tách chất tạo cấu trúc.



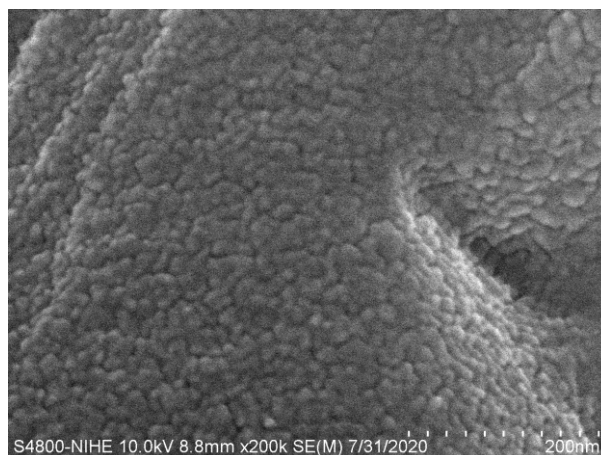
Hình 2: Giản đồ XRD góc rộng của xúc tác NiGaCo/MSO và chất mang MSO

Giản đồ XRD góc rộng của xúc tác NiGaCo/MSO chỉ cho thấy các pic thể hiện cho tinh thể  $Ni_5Ga_3$  tại các góc  $2\theta \sim 36^\circ, 43^\circ, 50^\circ, 62^\circ$  [8, 9] cùng một nền vô định hình rộng và cao. Giản đồ đó cũng không cho thấy sự xuất hiện pha tinh thể nào khác ngoài  $Ni_5Ga_3$ . Giản đồ XRD góc rộng của chất mang MSO chỉ cho thấy một nền vô định hình xuyên suốt giải tín hiệu. Sự xuất hiện của chỉ pha tinh thể  $Ni_5Ga_3$  mà không thấy có tín hiệu nào của kim loại Co đưa vào có thể do một số nguyên nhân sau: hoặc Co đã thay thế đồng hình vào một phần của Ni hoặc Ga trong pha  $Ni_5Ga_3$  nên tín hiệu của nó bị trùng với tín hiệu của pha  $Ni_5Ga_3$ ; hoặc Co có hàm lượng thấp, lại có nền vô định hình của chất mang MSO che phủ nên tín hiệu tinh thể của pha chứa Co

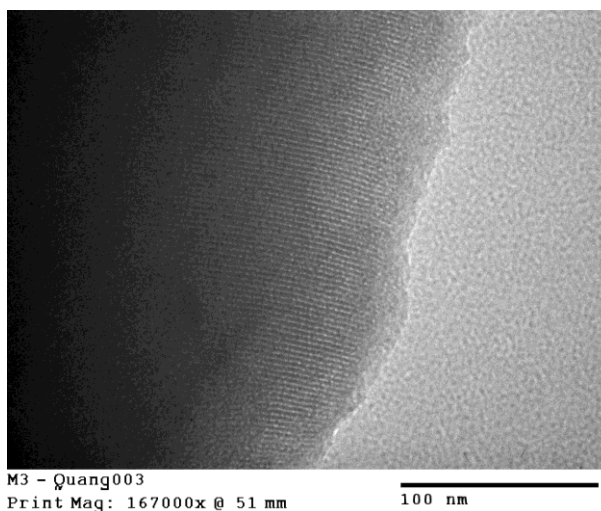
không thể hiện được; hoặc Co nằm trong một pha nào đó vô định hình, lẫn vào nền MSO.

Ảnh SEM của xúc tác NiGaCo/MSO được thể hiện trong Hình 3, còn ảnh TEM của xúc tác này được thể hiện trong Hình 4.

Ảnh SEM cho thấy, xúc tác có cấu trúc bề mặt có nhiều "nếp nhăn", bao gồm các hạt có hình dáng sâu đục với kích thước rất đồng đều trong khoảng 10-30 nm, phân tán cũng rất đồng đều khắp bề mặt. Trong mỗi hạt này là một hệ thống các MQTB rất trật tự, cùng một hướng, như thể hiện trong ảnh TEM.



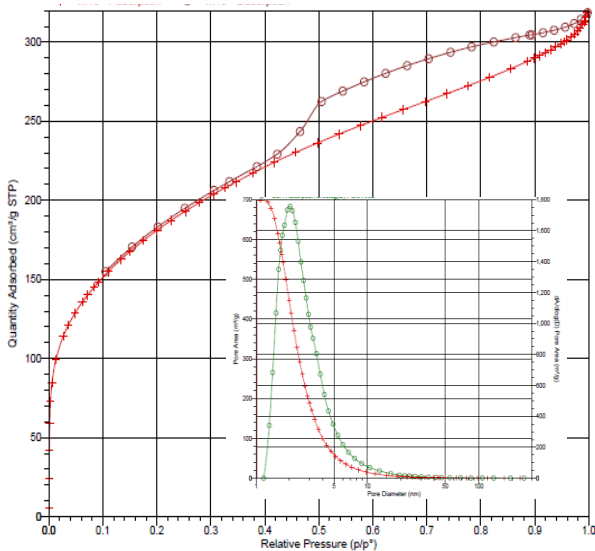
Hình 3: Ảnh SEM xúc tác NiGaCo/MSO



Hình 4: Ảnh TEM xúc tác NiGaCo/MSO

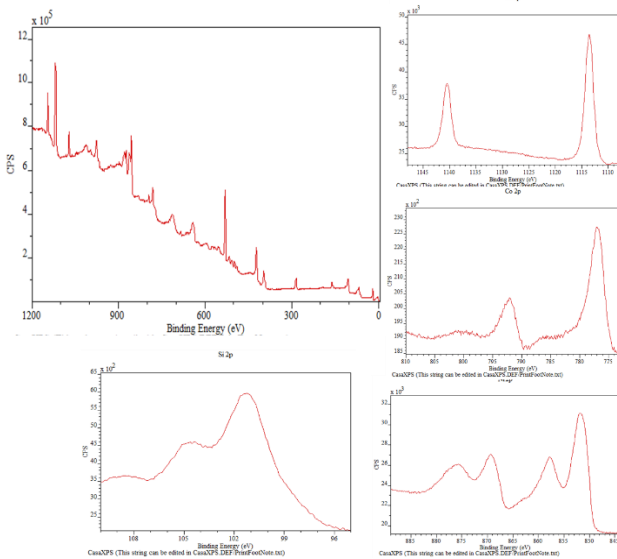
Kết quả này chứng tỏ xúc tác có các tính chất bề mặt và cấu trúc MQTB rất tốt.

Bề mặt riêng đo theo BET của xúc tác đạt tới 641,83  $m^2/g$ , với các MQTB phân bố tập trung trong khoảng từ 20Å-30Å, rất phù hợp với các quan sát thu được từ phương pháp XRD và TEM.



Hình 5: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N<sub>2</sub> và phân bố mao quản của xúc tác NiGaCo/MSO

Phổ XPS được ứng dụng để xác định bản chất tâm hoạt tính và trạng thái các nguyên tố, đặc biệt là các nguyên tố kim loại có trong xúc tác. Giải đồ XPS toàn phần được đưa ra trong Hình 6.



Hình 6: Giải đồ XPS toàn phần và theo từng nguyên tố của xúc tác NiGaCo/MSO

Các kết quả phân tích cho thấy tín hiệu của Ga trong xúc tác thuộc về các trạng thái kim loại và hợp kim tại năng lượng liên kết tương ứng là 1116,5 eV và 1140,5 eV. Không có tín hiệu của Ga ở trạng thái oxit (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), chứng tỏ quá trình khử xúc tác trong dung dịch [10]. Các tín hiệu thuộc về tâm Ni tồn tại ở các năng lượng liên kết 875,5 eV, 869,3 eV, 857,8 eV và 851,7 eV, tương ứng với các trạng thái Ni kim loại liên kết với chất mang qua cầu oxy, Ni dạng hợp kim với Co, Ni kim loại, và Ni

hợp kim với Ga. Không có tín hiệu của Ni ở trạng thái oxit (NiO) chứng tỏ quá trình khử đạt hiệu quả tốt. Đó là bằng chứng về việc Co đã thay thế đồng hình vào vị trí của Ni trong mạng hợp kim Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>, phù hợp với kết quả thu được từ việc phân tích giải đồ XRD góc rộng [10].

Có sự dịch chuyển năng lượng liên kết cả ở vùng năng lượng cao vào thấp tương ứng với việc Ni xuất hiện ở trạng thái hợp kim thay vì trạng thái kim loại. Điều này cũng chứng minh có sự liên kết giữa Ni với chất mang MSO [10].

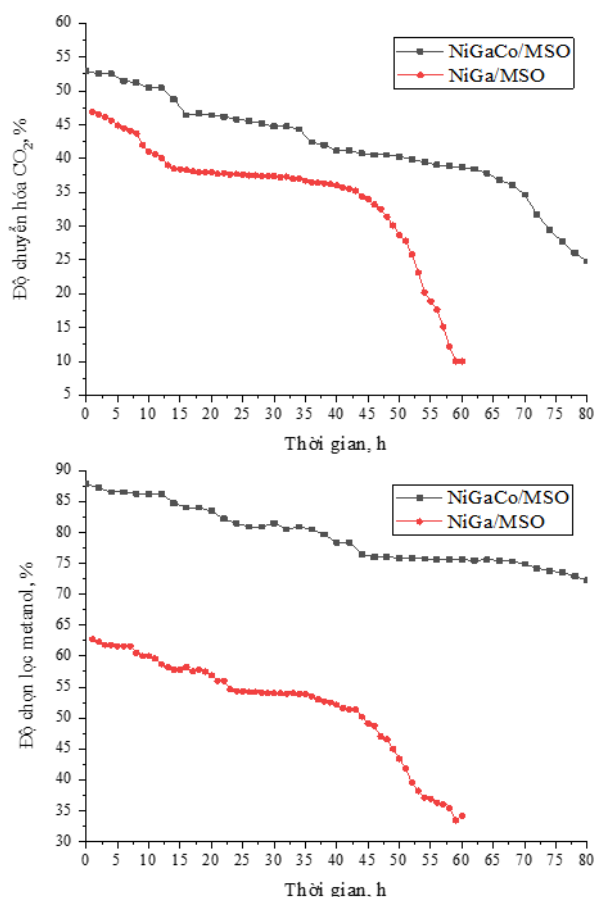
Tín hiệu của Co xuất hiện tại các năng lượng liên kết 792,1 eV và 777,0 eV lần lượt đặc trưng cho Co ở các trạng thái hợp kim với Ni và Co kim loại. Không thấy xuất hiện tín hiệu của CoO cũng cho thấy quá trình khử Co<sup>2+</sup> về Co<sup>0</sup> đã hoàn tất.

Tín hiệu của Si chỉ rõ thuộc về cấu trúc silica SiO<sub>x</sub> tại các năng lượng liên kết 104,6 eV và 101,2 eV. Có một sự chuyển dịch năng lượng lên giá trị cao hơn so với silica thông thường [8-10] chứng minh đã có sự tương tác giữa chất mang và hợp kim – tâm hoạt tính của xúc tác. Các tương tác này ngoài việc ổn định hóa vị trí các hợp kim trên bề mặt xúc tác, làm hạn chế quá trình thiêu kết ở nhiệt độ cao, còn làm tăng khả năng phân tán của tâm hoạt tính trên bề mặt xúc tác, rất phù hợp đối với các phản ứng khử trong môi trường hydro.

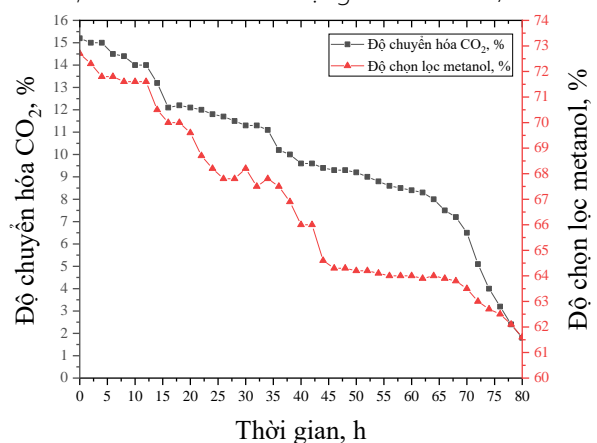
### Kết quả khảo sát quá trình chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành metanol trên xúc tác NiGaCo/MSO

Trong các nghiên cứu trước đây trên xúc tác NiGa/MSO [8, 9], các thông số của quá trình phản ứng sẽ là nhiệt độ 270°C, thời gian ổn định của xúc tác là 45 giờ, áp suất 35 bar, tỷ lệ thể tích H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> là 3/1. Trong những điều kiện này, độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> đạt 46,9%, còn độ chọn lọc metanol đạt 62,7%, và hiệu suất chung của quá trình là 29,4%. Hiệu suất này tuy cao so với nhiều nghiên cứu trên thế giới, tuy nhiên độ chọn lọc metanol vẫn còn thấp. Trong nghiên cứu này, việc bổ sung kim loại Co và xúc tác theo phương thức thay thế đồng hình vào pha tâm hoạt tính Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> chính là nhằm mục đích nâng cao độ chọn lọc cho metanol.

Bên cạnh đó, áp suất của quá trình này lên tới 35 bar, dù không phải quá cao so với các ứng dụng trong thực tế tổng hợp CO<sub>2</sub>. Do đó, song song với mục đích nâng cao độ chọn lọc metanol, việc bổ sung Co cũng có tham vọng sẽ hạ thấp được áp suất ứng dụng cho phản ứng. Quá trình khảo sát trong bước đầu, vì thế sẽ so sánh hiệu quả của hai quá trình này ở áp suất 35 bar (như trong các nghiên cứu trước đây của nhóm) và ở áp suất thấp là 5 bar. Kết quả thể hiện trong các Hình 7 và Hình 8.



Hình 7: Độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> và độ chọn lọc metanol khi thực hiện phản ứng trên xúc tác NiGaCo/MSO tại 35 bar, so sánh với khi sử dụng xúc tác NiGa/MSO



Hình 8: Độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> và độ chọn lọc metanol khi thực hiện phản ứng trên xúc tác NiGaCo/MSO tại 5 bar

Kết quả cho thấy, tại 35 bar, độ chuyển hóa lúc đầu của CO<sub>2</sub> trên cả hai xúc tác NiGaCo/MSO và NiGa/MSO lần lượt là 53,2% và 46,9%, độ chọn lọc metanol ban đầu trên hai xúc tác trên lần lượt là 87,1% và 62,7%, điều đó chứng tỏ xúc tác NiGaCo/MSO có hiệu quả đối với quá trình chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành metanol tốt hơn nhiều so với xúc tác NiGa/MSO tại áp suất này. Diễn tiến của độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> và độ chọn lọc metanol cũng cho

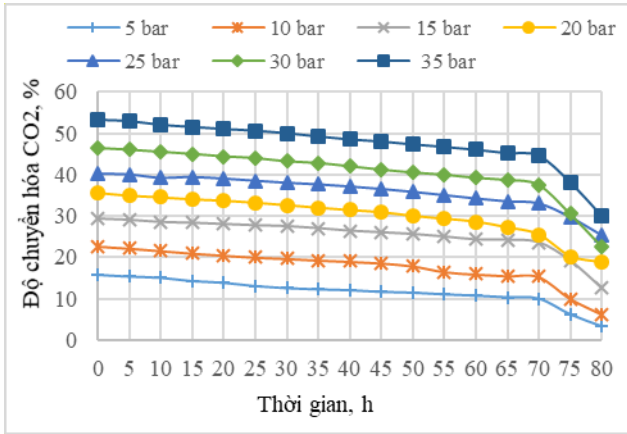
thấy, xúc tác NiGaCo/MSO có thể bền vững sau 70 giờ phản ứng với bằng chứng là chỉ sau 7 giờ, các giá trị này mới giảm đột ngột và nhanh. Đối với xúc tác NiGa/MSO, thời gian bền vững có thể đạt được chỉ là khoảng 40 giờ phản ứng, tức là thấp hơn nhiều so với xúc tác NiGaCo/MSO. Điều này cũng thể hiện rõ hơn vai trò quan trọng của kim loại xúc tiến trong việc ổn định hóa các tâm hoạt tính Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> trên bề mặt chất mang.

Tại áp suất 5 bar, mặc dù độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> giảm mạnh (đạt 15,7%) so với khi thực hiện phản ứng tại 35 bar, nhưng độ chọn lọc metanol vẫn rất cao (đạt 73,0%) và vượt trội so với độ chọn lọc metanol khi thực hiện phản ứng trên xúc tác NiGa/MSO. Điều đó chứng tỏ việc bổ sung Co vào xúc tác đã có tác dụng rất tốt trong việc nâng cao hiệu quả xúc tác, không những nâng cao độ chọn lọc tạo metanol, mà quan trọng hơn, là hạ được áp suất của quá trình này xuống rất thấp nhưng vẫn đảm bảo độ chọn lọc metanol cao và độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> ở mức chấp nhận được. Điều này rất quan trọng, vì trong thực tế phản ứng, việc tăng độ chọn lọc metanol đóng vai trò thiết yếu, quan trọng hơn việc tăng độ chuyển hóa CO<sub>2</sub>, vì sẽ tiết kiệm được hydro.

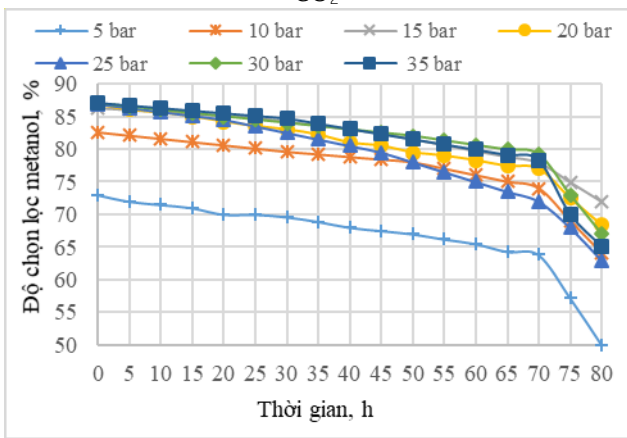
Một điểm quan trọng nữa, đó là diễn tiến của quá trình, hay khả năng duy trì hoạt tính của xúc tác. Nhìn trên hai giản đồ thực hiện phản ứng ở hai áp suất khác nhau, có thể thấy xúc tác NiGaCo/MSO có độ ổn định cao hơn hẳn so với xúc tác NiGa/MSO, khi duy trì hoạt tính của nó sau 70 giờ so với chỉ 45 giờ. Điều này cũng thể hiện rõ vai trò của Co trong vai trò là một kim loại xúc tiến, làm ổn định pha hoạt tính Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>, tránh thiêu kết trong điều kiện thực hiện phản ứng. Để làm rõ hơn ảnh hưởng của áp suất đến thành phần sản phẩm, phản ứng được thực hiện tại các điều kiện áp suất khác nhau, từ 5-35 bar, tại nhiệt độ 270°C, tỷ lệ mol H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3/1. Các kết quả khảo sát được đưa ra trong Bảng 1 (các giá trị này được đo vào lúc đầu phản ứng). Hình 9 và Hình 10 đưa ra kết quả chi tiết về độ chuyển hóa và độ chọn lọc của CO<sub>2</sub> và metanol theo thời gian.

Bảng 1: Ảnh hưởng của áp suất đến độ chuyển hóa ban đầu của CO<sub>2</sub> và độ chọn lọc ban đầu của metanol

P (bar)	ĐCH-CO <sub>2</sub> (%)	ĐCL-CH <sub>3</sub> OH (%)
5	15,7	73,0
10	22,7	82,6
15	29,3	86,3
20	35,6	86,8
25	40,2	86,9
30	46,4	87,0
35	53,2	87,1



Hình 9: Ảnh hưởng của áp suất đến độ chuyển hóa CO<sub>2</sub>



Hình 10: Ảnh hưởng của áp suất đến độ chọn lọc metanol

Kết quả: Độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> tăng dần theo chiều tăng áp suất, độ chọn lọc tăng mạnh khi áp suất tăng từ 5 bar đến 15 bar, sau đó ổn định đến 35 bar. Xúc tác có thể ổn định hoạt tính đến khoảng 70 giờ sau khi sử dụng. Sau thời gian đó, hoạt tính của xúc tác giảm nhanh, có thể do nguyên nhân của sự thiêu kết tâm hoạt tính, hay tạo cốc bám trên bề mặt các tâm đó.

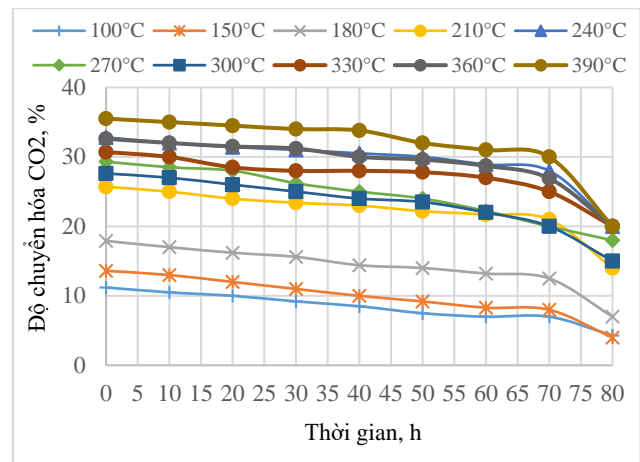
Có thể giải thích điều này dựa trên các phản ứng chính trong quá trình tổng hợp metanol là các phản ứng giảm thể tích. Khi áp suất tăng, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều thuận làm tăng độ chuyển hóa CO<sub>2</sub>; tuy nhiên, độ chọn lọc metanol chỉ tăng đến một giới hạn rồi ổn định do nhiệt độ phản ứng được cố định tại 270°C; có thể thấy, dù có tăng nhiệt độ, hiệu quả tạo thành metanol cũng không tăng mà sẽ có xu hướng giảm do các phản ứng này tỏa nhiệt. Với mục đích giảm áp suất nhưng vẫn giữ được độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> và độ chọn lọc metanol ở mức cao, áp suất 15 bar sẽ là thích hợp nhất đối với quá trình này.

Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác theo nhiệt độ được thực hiện tại các điều kiện nhiệt độ khác nhau, ở áp suất 15 bar, tỷ lệ H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3/1, được tổng hợp trong

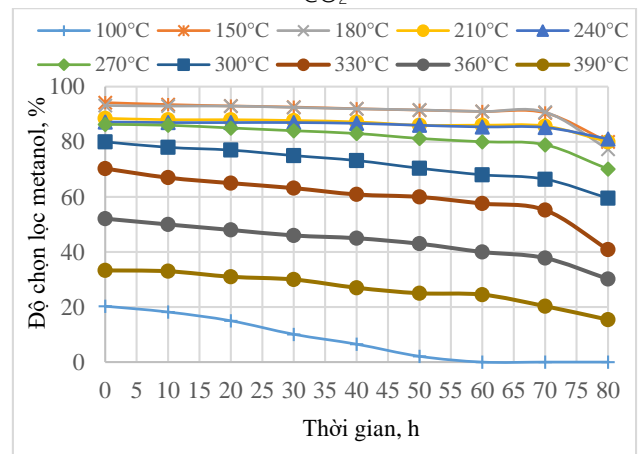
Bảng 2 (các giá trị ban đầu của phản ứng). Đánh giá chi tiết về sự thay đổi độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> và độ chọn lọc metanol theo thời gian cũng được đưa ra trong các Hình 11 và Hình 12.

Bảng 2: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> và độ chọn lọc metanol

T (°C)	ĐCH-CO <sub>2</sub> (%)	ĐCL-CH <sub>3</sub> OH (%)
100	11,2	20,3
150	13,6	94,2
180	17,9	93,2
210	25,7	88,5
240	32,8	87,2
270	29,3	86,3
300	27,6	80,0
330	30,7	70,3
360	32,6	52,1
390	35,5	33,3



Hình 11: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa CO<sub>2</sub>



Hình 12: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chọn lọc metanol

Các kết quả trong bảng chỉ ra quy luật chung khi nhiệt độ phản ứng tăng như sau: độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> diễn biến phức tạp ở nhiệt độ cao hơn 240°C và tăng dần ở

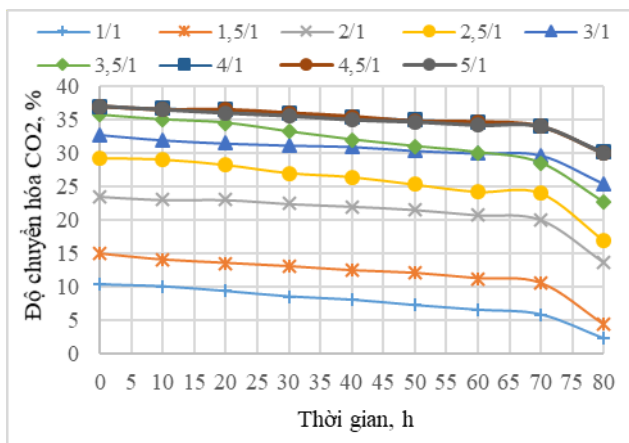
nhệt độ từ 100°C đến 240°C; độ chọn lọc metanol tăng đột ngột từ 0,0% ở 100°C lên tới 94,2% ở nhiệt độ 150°C, sau đó giảm chậm dần đến 270°C, và cuối cùng là giảm nhanh ở nhiệt độ cao hơn 270°C.

Điều này có thể giải thích như sau: đối với các phản ứng giảm thể tích và tỏa nhiệt, cần một giá trị nhiệt độ vừa phải, không quá thấp cũng không quá cao để phản ứng diễn ra ở tốc độ thích hợp nhất, đồng thời cần duy trì một áp suất đủ cao. Với việc cố định áp suất là 15 bar, độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> có xu hướng đạt cực đại tại 240°C như đã quan sát thấy, sau đó giá trị này có thể tăng hoặc giảm tùy vào mức nhiệt độ cao hay thấp hơn nhiều so với 240°C, ở các giá trị nhiệt độ cao trên 300°C, độ chuyển hóa nói chung sẽ tăng vì ngoài việc tạo ra metanol, các sản phẩm phụ khác như CO, CH<sub>4</sub>... cũng có thể cạnh tranh trong điều kiện này. Với độ chuyển hóa metanol, giá trị này cũng giảm chậm khi nhiệt độ tăng từ 150°C đến 240°C, sau đó giảm nhanh khi nhiệt độ tăng cao hơn 270°C, điều này chứng tỏ sau 270°C, phản ứng có xu hướng tạo ra nhiều phụ phẩm hơn thay vì metanol.

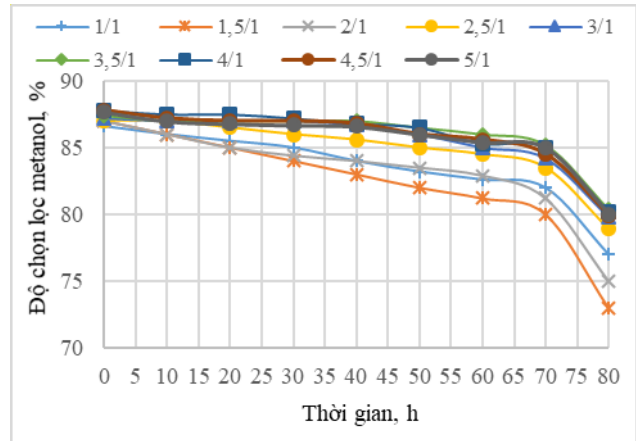
Vì vậy, 240°C là nhiệt độ thích hợp cho quá trình này. Nhiệt độ này thấp hơn so với nhiệt độ 270°C khi thực hiện trên xúc tác NiGa/MSO, cũng chứng tỏ hiệu quả sử dụng của xúc tác NiGaCo/MSO cao hơn.

Bảng 3: Ảnh hưởng của tỷ lệ thể tích H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> đến độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> và độ chọn lọc metanol

H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	ĐCH-CO <sub>2</sub> (%)	ĐCL-CH <sub>3</sub> OH (%)
1/1	10,3	86,6
1,5/1	14,9	87,0
2/1	23,5	87,0
2,5/1	29,2	87,0
3/1	32,8	87,2
3,5/1	35,7	87,4
4/1	37,0	87,8
4,5/1	37,0	87,8
5/1	37,0	87,7



Hình 13: Ảnh hưởng của tỷ lệ H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> đến độ chuyển hóa CO<sub>2</sub>



Hình 14: Ảnh hưởng của tỷ lệ H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> đến độ chọn lọc metanol

Tiếp theo là khảo sát về tỷ lệ nguyên liệu. Tỷ lệ hợp thức của phản ứng chính là H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3/1. Việc thay đổi tỷ lệ này có tác dụng tìm ra hỗn hợp nguyên liệu thích hợp nhất đối với quá trình tổng hợp metanol từ CO<sub>2</sub>. Các giá trị khảo sát được thay đổi trong các điều kiện cố định là nhiệt độ 240°C, áp suất 15 bar. Kết quả khảo sát thể hiện trong Bảng 3 cho biết các giá trị độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> và độ chọn lọc metanol vào lúc bắt đầu phản ứng. Chi tiết về sự biến đổi của các thông số này theo tỷ lệ thể tích nguyên liệu sẽ được đưa ra trong các Hình 13 và Hình 14.

Kết quả cho thấy: tỷ lệ H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> tăng làm độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> tăng theo đến một giá trị giới hạn, tại tỷ lệ 4/1, đạt 37,0%. Độ chọn lọc CH<sub>3</sub>OH không thay đổi nhiều, và đều xoay quanh giá trị khoảng 87,0%.

Điều này cũng có thể giải thích cũng dựa trên đặc điểm cân bằng phản ứng trên xúc tác NiGaCo/MSO: Càng tăng tỷ lệ H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, tức là lượng H<sub>2</sub> ngày càng dư, khả năng chuyển hóa của CO<sub>2</sub> càng lớn do các phản ứng đều chuyển dịch cân bằng theo chiều thuận. Độ chọn lọc metanol lại không biến đổi nhiều, chứng tỏ dù các phản ứng chuyển hóa thêm theo chiều thuận, nhưng khả năng tạo thành sản phẩm chính metanol vẫn không đổi. Tỷ lệ H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4/1 là hợp lý hơn cả, khi đó độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> và độ chọn lọc metanol đều cao, lần lượt là 37,0% và 87,8%, hiệu suất chung đạt tới 32,48% (tại thời điểm đầu của phản ứng), tức là còn cao hơn hiệu suất phản ứng này khi thực hiện trên xúc tác NiGa/MSO ở áp suất cao là 35 bar.

Từ các kết quả nghiên cứu, có thể tóm tắt các điều kiện cho quá trình tổng hợp metanol như sau: Xúc tác NiGaCo/MSO, áp suất 15 bar, nhiệt độ 240°C, thời gian xúc tác có hoạt tính ổn định là 70 giờ, tỷ lệ H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4/1. Khi đó độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> là 37,0%, độ chọn lọc metanol là 87,8% và hiệu suất thu metanol đạt 32,48%.



## Kết luận

Xúc tác NiGaCo/MSO là xúc tác có cấu trúc MQTB trật tự, bề mặt riêng cao, có Co đóng vai trò kim loại xúc tiến, được đưa vào theo nguyên tắc thay thế đồng hình với Ni trong pha hoạt tính Ni<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub> của xúc tác. Việc thay thế này vừa làm linh động tâm hoạt tính này, vừa ổn định nó trên bề mặt chất mang do có khả năng tạo liên kết cầu nối oxi với chất mang.

Xúc tác vì thế có hoạt tính rất tốt đối với quá trình chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành metanol, đạt hiệu suất tạo metanol rất cao, khoảng 32,5%, tại điều kiện áp suất thấp 15 bar, nhiệt độ 240°C, tỷ lệ thể tích H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> là 4/1. Xúc tác còn ổn định tới 70 giờ trong phản ứng. Các đặc tính này đều vượt trội hơn so với xúc tác nghiên cứu trước đây là NiGa/MSO, chứng tỏ việc bổ sung Co đóng vai trò kim loại xúc tiến có ảnh hưởng quyết định đến việc nâng cao hiệu quả sử dụng của xúc tác (tăng độ chọn lọc metanol và giảm được áp suất sử dụng).

## Tài liệu tham khảo

1. Felix Studt, Irek Sharafutdinov, Frank Abild-Pedersen, Christian F. Elkjær, Jens S. Hummelshøj, Søren Dahl, Ib Chorkendorff, Jens K. Nørskov, *Nature Chemistry* (2014) 6, 320–324. <https://doi.org/10.1038/nchem.1873>.
2. George A. Olah, *Angewandte Chemie International edition* (2005) 44 (18) 2636 – 2639. <https://doi.org/10.1002/anie.200462121>.
3. Suhas G. Jadhav, Prakash D. Vaidya, Bhalchandra M. Bhanage, Jyeshtharaj B. Joshi, *Chemical Engineering Research and Design* (2014) 92(11) 2557–2567. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.03.005>.
4. Wu, J. G., Saito, M., Takeuchi, M., Watanabe, T., *Applied Catalysis A: General* (2001) 218 235–240. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00650-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00650-0).
5. Shen, W. J., Okumura, M., Matsumura, Y., Haruta, M., *Applied Catalysis A: General* (2001) 213, 225–232. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00465-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00465-3).
6. Kim, C. H., Lee, J. S., Trimm, D. L., *Topics in Catalysis* (2003) 22, 319–324. <https://doi.org/10.1023/A:1023596524663>.
7. Felix Studt, Irek Sharafutdinov, Frank Abild-Pedersen, Christian F. Elkjær, Jens S. Hummelshøj, Søren Dahl, Ib Chorkendorff, Jens K. Nørskov, *Nature Chemistry* (2015) 6, 320 – 324. <https://doi.org/10.1038/nchem.1873>.
8. Irek Sharafutdinov, Christian Fink Elkjær, Hudson Wallace Pereira de Carvalho, Diego Gardini, Gian Luca Chiarello, Christian Danvad Damsgaard, Jakob Birkedal Wagner, Jan-Dierk Grunwaldt, Søren Dahl, Ib Chorkendorff, *Journal of Catalysis* (2014) 320 77 – 88. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.09.025>.
9. Hong Khanh Dieu Nguyen, Toan Hong Dang, *Journal of Porous Material* (2019) 26 (5) 1297 – 1304. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00730-0>.
10. Nguyen Khanh Dieu Hong, Dang Hong Toan, Nguyen Anh Tung, *Journal of Applicable Chemistry* (2019) 8(4) 1825 - 1837. ISSN: 2278-1862.
11. Hong Khanh Dieu Nguyen, Nguyen Ngoc Tran, Ngo Thi Dinh, Toan Dang Nguyen, Don Ngoc Ta, Duc Sy Dao, *Journal of Porous Materials* (2020) <https://doi.org/10.1007/s10934-020-00992-z>.
12. Hong K. D. Nguyen, Toan D. Nguyen, *Journal of Porous Materials* (2017) 24(2), 443–454. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0279-8>.
13. Hong K. D. Nguyen, Phong V. Pham, Anh D. Vo, *Journal of Porous Materials* (2017) 24 (2) 411–419. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0274-0>.
14. Nguyen Khanh Dieu Hong, Nguyen Van Hung, Dao Sy Duc, Hoang Linh Lan, *Journal of Porous Material* (2017) 24 (3) 731 – 740. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0310-0>.