

NGHIÊN CỨU PHÁT TRIỂN HỆ XÚC TÁC MỚI CuO-ZnO-CeO₂ CHO QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP METHANOL TỪ H₂/CO₂

TS. Lê Phúc Nguyên, KS. Bùi Vĩnh Tường, KS. Vũ Thị Thanh Nguyệt
CN. Hồ Nhựt Linh, CN. Nguyễn Phan Cẩm Giang
TS. Đặng Thanh Tùng, TS. Nguyễn Anh Đức
Viện Dầu khí Việt Nam

Tóm tắt

Trong bài báo này, nhóm tác giả đã nghiên cứu phát triển hệ xúc tác mới CuO-ZnO-CeO₂ cho quá trình tổng hợp methanol từ hỗn hợp H₂/CO₂ ở áp suất thấp. Các xúc tác được tổng hợp theo phương pháp kết tủa lắng đọng Cu, Zn trên CeO₂ (CZ/Ce), hoặc đồng kết tủa Cu, Zn, Ce từ các muối nitrate tương ứng (CZ-Ce). Các mẫu được khảo sát hoạt tính thông qua phản ứng chuyển hóa hỗn hợp H₂/CO₂ thành methanol ở áp suất 5 bar, nhiệt độ 250°C, lưu lượng thể tích GHSV = 36.000 giờ⁻¹. Các mẫu xúc tác đều được phân tích đặc trưng tính chất hóa lý bằng các phương pháp XRD, hấp phụ N₂, TPR-H₂ và SEM-EDX. Hiệu suất tổng hợp methanol trên mẫu CZ/Ce (MTY_{CZ/Ce} = 120,9g_{CH₃OH}.kg_{xt}⁻¹.h⁻¹) cao hơn mẫu CZ-Ce (MTY_{CZ-Ce} = 110,4g_{CH₃OH}.kg_{xt}⁻¹.h⁻¹) nhưng độ chọn lọc methanol trên mẫu CZ/Ce (S_{CH₃OH} = 65,5%) lại thấp hơn mẫu CZ-Ce (S_{CH₃OH} = 71,1%). Khi so sánh với xúc tác truyền thống trên cơ sở CuO-ZnO/Al₂O₃ thì các mẫu xúc tác CZ/Ce và CZ-Ce cho hoạt tính tổng hợp methanol cao hơn 4,3 - 4,7 lần; độ chọn lọc methanol cao hơn 5,2 - 5,7 lần. Tương tác Cu-Ce (đánh giá qua TPR-H₂) có thể là tâm hoạt tính cho quá trình tổng hợp methanol từ hỗn hợp H₂/CO₂.

Từ khóa: CeO₂, CuO-ZnO-CeO₂, tổng hợp methanol, CuO-ZnO/Al₂O₃, TPR-H₂

1. Mở đầu

Nghiên cứu quá trình chuyển hóa CO₂ thành methanol thông qua phản ứng hydro hóa đang là hướng nghiên cứu được quan tâm hiện nay nhằm giải quyết đồng thời các vấn đề về môi trường, nhiên liệu và phát triển bền vững [1]. Đến nay, hệ xúc tác có độ chuyển hóa và độ chọn lọc methanol tốt nhất được biết đến có thành phần trên cơ sở CuO-ZnO sử dụng chất mang Al₂O₃ [2, 3]. Tuy nhiên, hoạt tính của hệ xúc tác này vẫn chưa đủ để phát triển rộng rãi ở quy mô công nghiệp. Một trong những nguyên nhân hạn chế hiệu quả của quá trình chuyển hóa CO₂ chính là sự hiện diện của H₂O làm giảm hoạt tính xúc tác. H₂O sinh ra trong quá trình phản ứng sẽ hấp phụ lên tâm hoạt động của xúc tác ngăn cản quá trình tiếp xúc của tác chất với các tâm hoạt tính; đồng thời H₂O cũng xúc tiến cho quá trình thủy nhiệt dẫn đến việc kết khối của các tâm hoạt tính [1]. Vì vậy, việc nghiên cứu nhằm giảm tác động của H₂O có thể là chìa khóa làm tăng hoạt tính và độ chọn lọc của hệ xúc tác trên cơ sở CuO-ZnO.

Ngoài H₂O, CO cũng là một sản phẩm phụ của quá trình tổng hợp methanol theo phương trình: CO₂ + H₂ ⇌ CO + H₂O (1). Phản ứng (1) cũng sinh ra nước và chính là phản ứng nghịch của phản ứng water-gas-shift (WGS). Do vậy, nhóm tác giả tiếp cận việc phát triển hệ xúc tác mới

theo hướng sử dụng một thành phần có khả năng xúc tác cho phản ứng WGS. Đã có nhiều nghiên cứu cho thấy CeO₂ có hoạt tính rất tốt do có khả năng thực hiện các quá trình oxy hóa/khử nhanh trên bề mặt [4 - 6]. Hoạt tính cao của CeO₂ trong phản ứng WGS là do Ce có thể tồn tại ở 2 trạng thái oxy hóa (+3 và +4) [5 - 7]. Trong các hệ xúc tác với những ứng dụng khác như xử lý khí thải từ động cơ, CeO₂ còn được sử dụng như chất mang để phân tán các pha hoạt tính như kim loại hay oxide kim loại chuyển tiếp [8 - 10]. Tuy nhiên, việc sử dụng CeO₂ thay thế hoàn toàn alumina (vai trò như một chất mang) của hệ xúc tác CuO-ZnO/Al₂O₃ ứng dụng trong phản ứng tổng hợp methanol từ CO₂ vẫn chưa được tập trung nghiên cứu.

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả phát triển hệ xúc tác trên cơ sở CuO-ZnO và CeO₂ ứng dụng cho phản ứng tổng hợp methanol từ CO₂/H₂; khảo sát ảnh hưởng của cách thức đưa Ce vào hệ xúc tác cũng như vai trò của Ce đối với quá trình chuyển hóa CO₂ thành methanol và độ chọn lọc các sản phẩm.

2. Thực nghiệm

2.1. Phương pháp tổng hợp và tiền xử lý xúc tác

Trong nghiên cứu này, các hệ xúc tác trên cơ sở CuO-ZnO-CeO₂ được tổng hợp bằng 2 phương pháp khác nhau.

Phương pháp 1: Cu, Zn được đưa lên chất mang CeO₂ bằng phương pháp kết tủa lắng đọng. Chất mang CeO₂ được tổng hợp từ tiền chất Ce(NO₃)₂ (hóa chất tinh khiết Aldrich, Cas No: 10294-41-4) bằng cách nung trực tiếp ở nhiệt độ 400°C [11]. Muối Ce(NO₃)₂ được nung ở nhiệt độ 400°C trong hỗn hợp 20% O₂/N₂ trong 3 giờ, với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút. Chất mang CeO₂ thu được có diện tích bề mặt là 88m²/g. Sau đó, quá trình đưa Cu, Zn lên CeO₂ được thực hiện như trong nghiên cứu [12]. Các muối Zn(NO₃)₂.4H₂O (hóa chất tinh khiết Merck, Cas No: 19154-63-3) và Cu(NO₃)₂.3H₂O (hóa chất tinh khiết Merck, Cas No: 10031-43-3) được hòa tan trong nước. Quá trình kết tủa Cu, Zn được thực hiện với tác nhân tạo tủa là (NH₄)₂CO₃ (Guangdong Guanghua Sci-Tech Co, Cas No: 10361-29-2) ở pH = 7 trong 30 phút, nhiệt độ 60°C. Hỗn hợp được già hóa trong thời gian 30 phút. Sau đó, CeO₂ (có diện tích bề mặt là 88m²/g) được cho vào hỗn hợp và tiếp tục khuấy trong 60 phút. Sau đó, nâng nhiệt độ lên 90°C để cô cạn dung dịch. Chất rắn sau khi cô cạn được sấy ở nhiệt độ 110°C trong khoảng 12 giờ và nung ở nhiệt độ 500°C trong 6 giờ với tốc độ gia nhiệt 2°C/phút. Mẫu xúc tác được ký hiệu là CZ/Ce.

Phương pháp 2: Xúc tác được tổng hợp hoàn toàn bằng phương pháp đồng kết tủa. Trước tiên, các muối nitrate của Cu, Zn và Ce được hòa tan vào trong nước và quá trình kết tủa Cu, Zn, Ce cũng được thực hiện tương tự như phương pháp 1, với tác nhân tạo tủa là (NH₄)₂CO₃ ở pH = 7 trong 30 phút, nhiệt độ 60°C. Sau đó, các quá trình sấy và nung được tiến hành như phương pháp 1. Mẫu xúc tác này được ký hiệu là CZ-Ce.

Để so sánh, mẫu xúc tác trên cơ sở CuO, ZnO và Al₂O₃ cũng được tổng hợp tương tự phương pháp 1. Điểm khác biệt duy nhất trong quá trình điều chế xúc tác CuO, ZnO và Al₂O₃ so với phương pháp 1 là CeO₂ được thay thế bằng gamma Al₂O₃ (hóa chất tinh khiết Merck). Quá trình sấy và nung được tiến hành tương tự. Bảng 1 trình bày thành phần và ký hiệu của các mẫu xúc tác.

Bảng 1. Thành phần và ký hiệu các mẫu xúc tác

%CuO	%ZnO	%Al ₂ O ₃	%CeO ₂	Ký hiệu xúc tác
30	30	40	-	CZ/Al ^a
30	30	-	40	CZ/Ce ^a
30	30	-	40	CZ-Ce ^b
-	-	-	100	CeO ₂

^a: tổng hợp bằng phương pháp 1

^b: tổng hợp bằng phương pháp 2

2.2. Phương pháp khảo sát hình thái, cấu trúc và đặc tính khử của xúc tác

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để xác định cấu trúc, thành phần pha trong mẫu xúc tác. Các mẫu được đo trên thiết bị Bruker AXS D8, dùng điện cực Cu (40kV, 40mA), góc quét từ 20° - 80°, bước quét là 0,02°, thời gian mỗi bước quét là 3 giây. Kích thước tinh thể CuO được xác định thông qua phân tích Rietveld [13] trên phần mềm X'pert HighScore Plus.

Diện tích bề mặt B.E.T, thể tích lỗ xốp cùng phân bố kích thước lỗ xốp của các mẫu cũng được xác định thông qua sự hấp phụ N₂ ở -196°C (N₂ theo tiêu chuẩn ASTM D3663 và ASTM D4365 với máy Micromeritics). Trước khi đo, các thành phần hấp phụ trên bề mặt mẫu được loại bỏ qua quá trình xử lý ở nhiệt độ 400°C trong N₂ trong 8 giờ bằng bộ xử lý mẫu SmartPrep (hãng Micromeritics). Hình thái của xúc tác được xác định bằng thiết bị kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị EVO MA10 (hãng Carl Zeiss). Ngoài ra, việc phân tích phân bố nguyên tố bằng phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) cũng được tiến hành trên thiết bị này sử dụng điện thế gia tốc của chùm electron ở giá trị 20keV.

Bên cạnh đó, nhóm tác giả cũng khảo sát hoạt tính khử của xúc tác bằng phương pháp khử theo chương trình nhiệt độ TPR-H₂ trên thiết bị Altamira AMI-200. Mẫu được làm sạch bề mặt bằng dòng N₂ ở nhiệt độ 200°C trong 2 giờ. Sau khi hạ nhiệt độ về nhiệt độ phòng, quá trình khử được tiến hành với dòng khí 5% H₂ trong N₂ và tăng nhiệt độ làm việc từ nhiệt độ phòng đến 900°C với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút để thực hiện giai đoạn khử. Mức độ tiêu thụ H₂ được theo dõi nhờ đầu dò TCD.

2.3. Phương pháp khảo sát hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác được khảo sát nhờ một hệ thống xúc tác tăng cố định được xây dựng tại phòng thí nghiệm. Điều kiện tổng hợp methanol được tiến hành ở nhiệt độ 250°C, áp suất 5 bar, tỷ lệ mol của dòng nguyên liệu là H₂:CO₂ = 3:1. Tốc độ dòng khí tổng là 150ml/phút với khối lượng xúc tác sử dụng là 0,5g tương đương với tốc độ thể tích GHSV (giờ⁻¹) là 36.000 giờ⁻¹. Hỗn hợp sản phẩm được phân tích trên máy sắc ký khí Agilent Technologies 6890 Plus (sử dụng đầu dò FID để phân tích CH₄, CH₃OH và dimethyl ether) và máy sắc ký khí Agilent Technologies 7890 (sử dụng đầu dò TCD để phân tích H₂, CO, CO₂). Hoạt tính xúc tác trong phản ứng chuyển hóa CO₂ thành methanol được đánh giá qua giá trị MTY (g_{methanol}.kg_{xúc tác}⁻¹.h⁻¹) và độ chọn lọc của các sản phẩm hữu

ơ. Giá trị MTY được tính là giá trị trung bình trong 10 lần rút mẫu liên tiếp (tần suất rút mẫu là 1 mẫu/1 phút) tính từ 5 giờ đến 5 giờ 10 phút. Kết quả trong nghiên cứu trước của nhóm tác giả cho thấy đối với hệ xúc tác trên cơ sở CuO-ZnO, sau khoảng 4 giờ phản ứng sẽ đạt trạng thái ổn định và giá trị MTY sẽ không thay đổi trong suốt 20 giờ phản ứng tiếp theo [12].

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân tích cấu trúc xúc tác bằng XRD

Kết quả phân tích XRD (Hình 1) cho thấy các pha chính của các mẫu xúc tác CZ-Ce và CZ/Ce là CeO₂, CuO và ZnO; trên mẫu CZ/Al là CuO và ZnO. Khi phân tích kích thước tinh thể pha hoạt tính CuO qua phân tích Rietveld (Bảng 2), nhóm tác giả nhận thấy khả năng “mang” pha hoạt tính của CeO₂ kém hơn Al₂O₃. Kích thước pha tinh thể CuO (d_{CuO}) trong mẫu CZ/Al là 27,2nm trong khi d_{CuO} của các mẫu CZ-Ce và CZ/Ce lần lượt là 34,2nm và 32,3nm. Hiệu quả của hệ xúc tác trên cơ sở Cu-Zn thường phụ thuộc rất lớn vào d_{CuO}, d_{CeO2} càng nhỏ thì hoạt tính tổng hợp methanol càng cao [14].

Bên cạnh đó, kích thước pha tinh thể CeO₂ cũng cho thấy sự khác biệt giữa các mẫu. Nếu sự sai khác về d_{CeO2} của 2 mẫu CZ-Ce và CZ/Ce không đáng kể (9,6nm so với 9,2nm) thì d_{CeO2} trên chất mang (13nm) lại lớn hơn d_{CeO2} ở các mẫu có chứa Cu, Zn. Kết quả này cho thấy việc tương tác với các pha CuO-ZnO có thể đã làm giảm khả năng kết khối của CeO₂ giúp các tinh thể CeO₂ có thể ổn định ở kích thước nhỏ hơn.

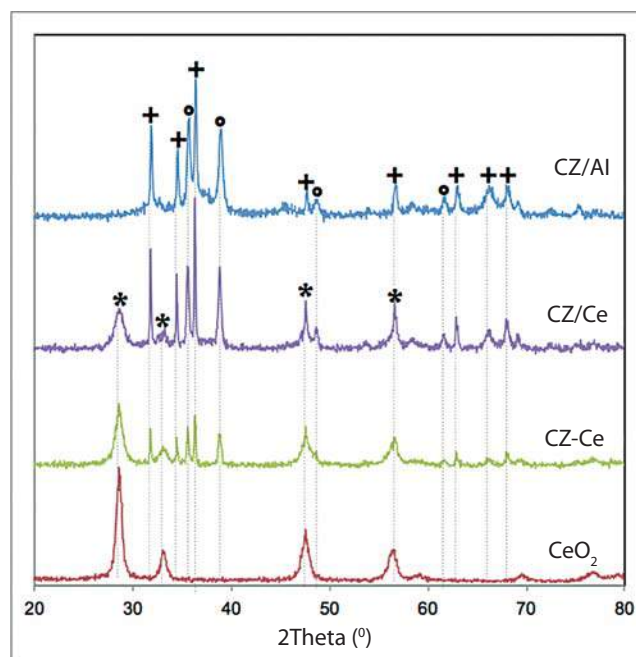
3.2. Kết quả phân tích hình thái xúc tác bằng hấp phụ N₂ và SEM-EDX

Các kết quả phân tích diện tích bề mặt riêng bằng phương pháp hấp phụ N₂ (Bảng 2) cho thấy các mẫu xúc tác có diện tích bề mặt riêng từ 54 - 88m²/g. Trong đó bản thân vật liệu CeO₂ có tính xốp, mẫu 100% CeO₂ có S_{BET} là 88m²/g. Việc kết tủa lắng đọng các pha Cu, Zn trên CeO₂ cho diện tích bề mặt cao hơn mẫu đồng kết tủa các pha Cu, Zn, Ce (S_{BET} mẫu CZ/Ce = 62m²/g so với mẫu CZ-Ce là 54m²/g). Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích kích thước tinh thể CuO và CeO₂, d_{CuO} và d_{CeO2} của mẫu xúc tác CZ/Ce đều nhỏ hơn mẫu CZ-Ce. Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng của mẫu xúc tác CZ/Al cao hơn CZ/Ce và dẫn đến khả năng phân tán pha CuO trên mẫu CZ/Al tốt hơn (d_{CuO} nhỏ hơn).

Kết quả biểu diễn các đường phân bố kích thước lỗ xốp của các mẫu xúc tác (Hình 2) cho thấy các mẫu chứa Cu, Zn đều có các lỗ xốp tập trung trong khoảng 35 - 40Å.

Đối với chất mang CeO₂ lỗ xốp chỉ tập trung ở khoảng 110Å. Qua quá trình tổng hợp các hệ xúc tác CZ/Ce hoặc CZ-Ce hoàn toàn không thấy sự hiện diện của các lỗ xốp ở khoảng 110Å. Như vậy, khả năng các pha Cu, Zn đã được phân bố trong các lỗ xốp kích thước 110Å của CeO₂ và làm giảm mạnh kích thước lỗ xốp của CeO₂. Kết quả này cho thấy các pha CuO-ZnO đã được phân bố ngay trên CeO₂ vì nếu các pha Cu, Zn nằm tách biệt hoàn toàn so với CeO₂ thì kết quả phân bố kích thước lỗ xốp phải nhận thấy các lỗ xốp ở khoảng kích thước 110Å tương ứng với CeO₂.

Để làm rõ hơn khả năng phân bố gần giữa các pha hoạt tính, nhóm tác giả tiếp tục đặc trưng hình thái mẫu xúc tác CZ/Al và CZ/Ce bằng phương pháp SEM-EDX (Hình 3, 4). Kết quả phân tích phân bố nguyên tố trên 2 mẫu xúc tác CZ/Al và CZ/Ce cho thấy các thành phần Cu, Zn và chất mang (Al₂O₃ hoặc CeO₂) đều được phân bố gần nhau. Ví dụ ở Hình 4, các vị trí có tâm Cu đều có Zn và Ce. Kết quả này khẳng định thêm kết luận thu được trong phần khảo sát phân bố kích thước lỗ xốp. Ngoài ra trên xúc tác CZ/Al, các tâm Cu, Zn và Al cũng được phân bố gần nhau.



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác (*) CeO₂, (+) ZnO, (o) CuO

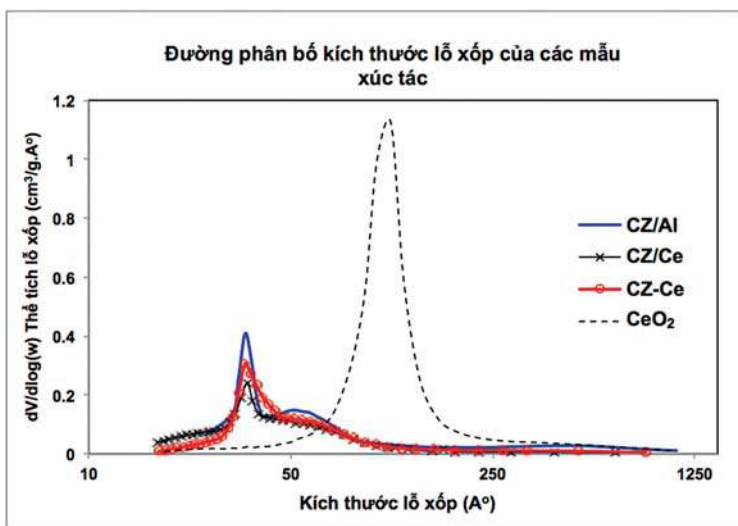
Bảng 2. Kích thước tinh thể CuO và CeO₂ trên các mẫu xúc tác và diện tích bề mặt S_{BET} tương ứng

Xúc tác	d _{CuO} (nm)	d _{CeO2} (nm)	S _{BET} (m ² /g)
CZ/Al ^a	27,2	-	66
CZ/Ce ^a	32,3	9,2	62
CZ-Ce ^b	34,2	9,6	54
CeO ₂	-	13	88

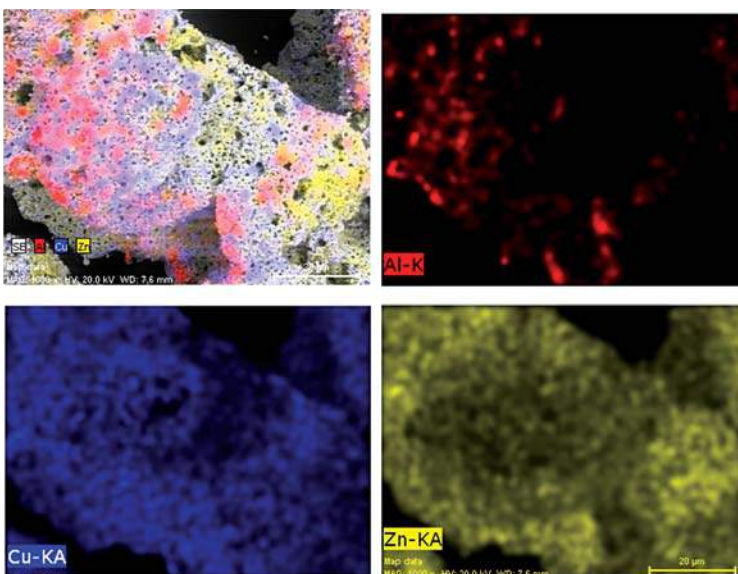
Như vậy, các phương pháp sử dụng để tổng hợp xúc tác cho thấy ưu điểm trong việc kết tủa định hướng các pha hoạt tính trên chất mang.

3.3. Hoạt tính xúc tác của các mẫu trong phản ứng tổng hợp methanol

Hoạt tính của các mẫu xúc tác trong phản ứng chuyển hóa CO₂ thành methanol thể hiện trong Bảng 3. Trong các xúc tác đã được sử dụng thì sản phẩm của quá trình tổng hợp methanol từ CO₂/H₂ chủ yếu chỉ có CH₃OH, CO (ngoài ra có một lượng rất nhỏ CH₄ nhưng độ chọn lọc thấp hơn 0,5% nên nhóm tác giả không đưa vào Bảng 3). Phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ 250°C, áp suất 5at, khối lượng 0,5g xúc tác với tốc độ thể tích GHSV là 36.000 giờ⁻¹.



Hình 2. Đường phân bố kích thước lỗ xốp của các mẫu xúc tác và chất mang CeO₂



Hình 3. Kết quả phân tích phân bố nguyên tố (theo phương pháp SEM-EDX) trên mẫu CZ/Al thực hiện ở độ phóng đại 1000 lần

Kết quả cho thấy các hệ xúc tác chứa Cu-Zn-Ce cho hoạt tính tổng hợp cao hơn rất nhiều so với xúc tác truyền thống trên cơ sở Cu-Zn-Al. Cụ thể, lượng methanol tạo thành trên 1kg xúc tác trong 1 giờ (MTY) trên các mẫu CZ-Ce và CZ/Ce cao hơn mẫu CZ/Al từ 4,3 đến gần 4,7 lần. Ngoài ra, độ chọn lọc methanol của các xúc tác chứa Cu, Zn, Ce cũng cao hơn 5,2 - 5,7 lần so với xúc tác truyền thống CZ/Al. Kết quả này hết sức thuyết phục khi các xúc tác CZ/Ce và CZ-Ce vừa cho độ chuyển hóa CO₂ thành methanol cao hơn xúc tác truyền thống lại vừa cho độ chọn lọc tốt hơn. Hơn nữa, hệ xúc tác này đến nay vẫn chưa được phát triển trên thế giới. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng d_{CuO} trên xúc tác truyền thống nhỏ hơn d_{CuO} ở các mẫu CZ/Ce và CZ-Ce (Bảng 2). Điều này chứng tỏ d_{CuO} không phải là yếu tố duy nhất quyết định hoạt tính của các hệ xúc tác có Ce hay CuO không phải là tâm hoạt tính duy nhất cho phản ứng chuyển hóa CO₂ thành methanol. Điều này được thể hiện qua độ chọn lọc sản phẩm khi xu hướng hình thành các sản phẩm trên các xúc tác có chứa CeO₂ hoàn toàn khác biệt so với hệ xúc tác CZ/Al.

Để làm rõ nguyên nhân làm tăng hoạt tính khi biến tính với Ce, nhóm tác giả tiến hành khảo sát hoạt tính của mẫu CeO₂. Kết quả Bảng 3 cho thấy hệ xúc tác này có hoạt tính tổng hợp methanol rất thấp nhưng cho độ chọn lọc methanol rất cao, lên đến 99,5% với 0% CO hình thành trong sản phẩm. Như vậy, với định hướng ban đầu sử dụng Ce để xúc tác cho phản ứng WGS nhằm chuyển hóa CO và H₂O thành CO₂ và H₂ đã cho thấy hiệu quả rõ rệt trong việc giảm sự hình thành sản phẩm phụ CO. Tuy nhiên, như đã trình bày trong phần 2.3, giá trị MTY trong Bảng 3 là giá trị thu được sau 5 giờ phản ứng. Việc theo dõi ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hoạt tính trên các hệ xúc tác chứa Ce vẫn chưa được tiến hành trên nghiên cứu trước của nhóm tác giả [12].

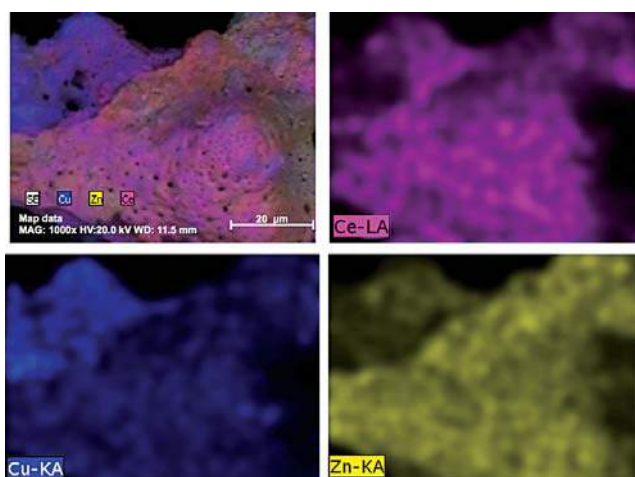
Hình 5 biểu diễn ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hoạt tính của các mẫu xúc tác nhằm làm rõ hơn tính chất của Ce trong hệ xúc tác. Kết quả cho thấy các mẫu có chứa Cu, Zn đều thể hiện cùng một xu hướng là hoạt tính rất ít thay đổi theo thời gian phản ứng. Tuy nhiên, kết quả ở mẫu CeO₂ hoàn toàn ngược lại. Giá trị MTY sau 10 phút đầu của CeO₂ là MTY_{CeO₂} = 30,4 cao hơn mẫu CZ/Al (MTY_{CZ/Al} = 25,9). Sau đó, giá trị này lại giảm liên tục theo thời gian và sau 5 giờ

chỉ còn $MTY = 9,4$. Kết quả này cho thấy CeO_2 cũng là pha hoạt tính cho phản ứng chuyển hóa CO_2 thành methanol nhưng hệ xúc tác này lại rất dễ bị giảm hoạt tính. Khi kết hợp thêm Ce vào hệ xúc tác chứa Cu, Zn (mẫu CZ-Ce và CZ/Ce) đã ngăn chặn được hiện tượng giảm hoạt tính này. Như vậy, có thể việc CeO_2 được tương tác với CuO và/hoặc ZnO đã giúp cho quá trình mất hoạt tính của pha CeO_2 không xảy ra. Kết quả khảo sát diện tích bề mặt BET trong Bảng 2 cho thấy việc tương tác với các pha CuO, ZnO cũng làm giảm vấn đề kết khối của CeO_2 thể hiện qua các giá trị kích thước tinh thể CeO_2 .

Đối với 2 hệ xúc tác Cu, Zn, Ce thì hệ xúc tác tổng hợp bằng phương pháp kết tủa lắng đọng pha Cu, Zn lên chất mang CeO_2 ($MTY_{CZ/Ce} = 120,9$) cho hiệu quả tổng hợp methanol cao hơn mẫu được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa ($MTY_{CZ-Ce} = 110,4$). Kết quả này có thể liên quan đến việc mẫu CZ/Ce có diện tích bề mặt riêng cao hơn cùng khả năng phân tán pha hoạt tính CuO, CeO_2 tốt hơn (thể hiện qua kích thước tinh thể d_{CuO} , d_{CeO_2} nhỏ hơn). Tuy nhiên, điều đáng lưu ý là độ chọn lọc methanol của mẫu CZ-Ce (71,1%) lại cao hơn mẫu CZ/Ce (65,5%). Kết hợp với kết quả độ chọn lọc methanol rất cao của mẫu CeO_2 (99,5%) và các kết quả phân tích kích thước pha tinh thể CeO_2 , có thể thấy d_{CeO_2} lớn lại thuận lợi hơn cho phản ứng chuyển hóa CO thành CO_2 . Điều này dẫn đến độ chọn lọc CO giảm mạnh hay độ chọn lọc methanol tăng lên.

Như vậy, độ bền hoạt tính, độ chọn lọc và độ chuyển hóa CO_2 thành methanol của các mẫu CZ-Ce và CZ/Ce có thể liên quan đến tương tác giữa Ce và pha Cu, Zn. Để làm rõ tương tác này, nhóm tác giả đã khảo sát đặc tính khử của các mẫu theo phương pháp TPR- H_2 . Một số mẫu đại diện là CuO mang trên Al_2O_3 , CZ/Ce và CZ/Al được lựa chọn để phân tích đặc tính khử (Hình 6).

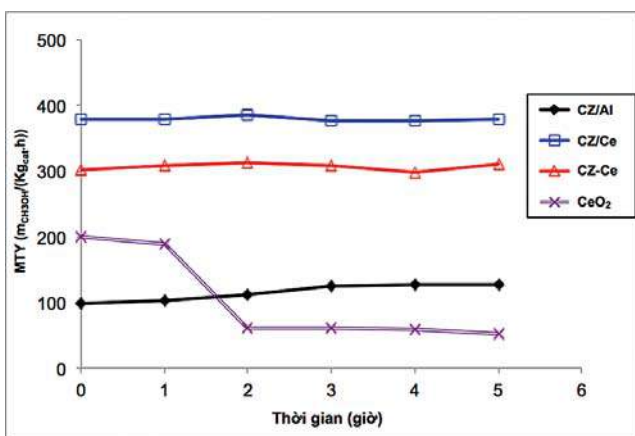
Đối với CuO và CeO_2 dạng khối (không có chất mang) quá trình khử của hai vật liệu này được đặc trưng ở đỉnh (peak) nhiệt độ duy nhất tương ứng với mỗi chất là khoảng $300^\circ C$ và $520^\circ C$ [15, 16]. Kết quả ở Hình 6 cho thấy việc mang trên chất mang đã giảm nhiệt độ của peak khử CuO xuống $270 - 280^\circ C$. Sự hiện diện của ZnO giúp tăng khả năng phân tán CuO thể hiện qua nhiệt độ peak khử CuO trên mẫu CZ/Al ở khoảng $250^\circ C$. Đặc biệt, mẫu CZ/Ce có nhiệt độ peak khử thấp hơn (chỉ ở nhiệt độ $240^\circ C$) và không thấy xuất hiện peak ở khoảng gần nhiệt độ $520^\circ C$ chứng tỏ trên các mẫu biến tính với Ce đã có sự tương tác giữa CeO_2 và CuO, dẫn đến CeO_2 và CuO đều dễ bị khử hơn. Ngoài ra, việc không thấy peak khử của CeO_2 ở khoảng nhiệt độ lân cận $520^\circ C$ có thể liên quan đến việc



Hình 4. Kết quả phân tích phân bố nguyên tố (theo phương pháp SEM-EDX) trên mẫu CZ/Ce thực hiện ở độ phóng đại 1000 lần

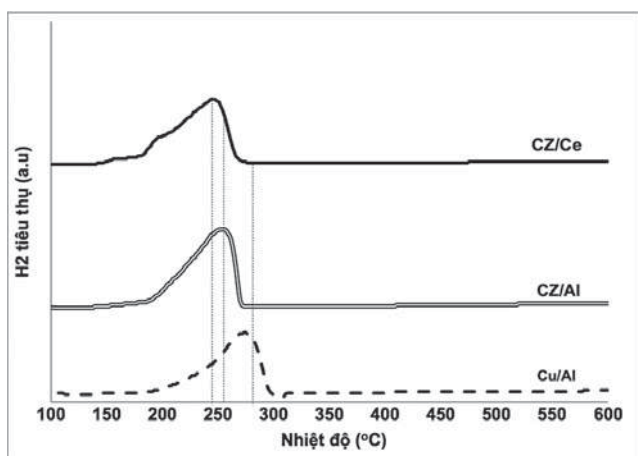
Bảng 3. Hoạt tính chuyển hóa CO_2 thành methanol và độ chọn lọc sản phẩm của các mẫu xúc tác

Xúc tác	MTY ($g_{CH_3OH} \cdot kg_{xt}^{-1} \cdot h^{-1}$)	Độ chọn lọc CH_3OH (%)	Độ chọn lọc CO (%)
CZ/Al	25,9	12,5	87,5
CZ-Ce	110,4	71,1	28,4
CZ/Ce	120,9	65,5	34,1
CeO_2	9,4	99,5	0,0



Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hoạt tính tổng hợp methanol từ CO_2/H_2

các peak khử của CeO_2 và CuO bị chồng vào nhau [15, 17, 18]. Nhiệt độ khử của các mẫu biến tính với Ce đều thấp hơn nhiệt độ của Cu/Al và CeO_2 cho thấy đã có sự tương tác giữa CuO với CeO_2 theo dạng CuO phân tán trên CeO_2 . Các kết quả TPR- H_2 cho thấy việc biến tính với CeO_2 có thể làm tăng hoạt tính khử của CuO và tăng hiệu suất của quá trình tổng hợp. Tuy nhiên, bản thân CeO_2 cũng có hoạt tính cho phản ứng chuyển hóa CO_2 thành methanol mặc dù hệ xúc tác CeO_2 có độ bền hoạt tính thấp. Có thể việc



Hình 6. Kết quả phân tích TPR-H₂ của các mẫu CZ/Ce, Cu/Al và CZ/Al

kết hợp với CuO và/hoặc ZnO đã giúp hiện tượng mất hoạt tính của CeO₂ không xảy ra.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã nghiên cứu phát triển hệ xúc tác trên cơ sở CuO-ZnO-CeO₂ và so sánh với hệ xúc tác truyền thống CuO-ZnO/Al₂O₃. Kết quả thu được cho thấy hệ xúc tác CZ/Ce và CZ-Ce đều có hoạt tính chuyển hóa CO₂ thành methanol cao hơn rất nhiều so với hệ xúc tác truyền thống CZ/Al. Cụ thể lượng methanol thu được cao hơn đến 4,3 - 4,7 lần và độ chọn lọc methanol cao hơn 5,2 - 5,7 lần. Kết quả thu được cho thấy việc thêm Ce đã làm giảm rất mạnh sự hình thành CO trong sản phẩm và từ đó làm tăng độ chọn lọc thành methanol. Như vậy, định hướng ban đầu của nhóm nghiên cứu trong việc sử dụng Ce làm thành phần biến tính nhằm giảm sự hình thành CO là hoàn toàn hợp lý.

Bên cạnh đó, Ce cũng là thành phần có hoạt tính cho phản ứng tổng hợp methanol từ CO₂/H₂ với độ chọn lọc methanol rất cao. Tuy nhiên, độ bền hoạt tính của xúc tác chứa 100% CeO₂ rất thấp. Theo kết quả SEM-EDX, TPR-H₂ và khảo sát độ bền hoạt tính, nhóm tác giả nhận thấy quá trình tương tác với các pha CuO, ZnO của pha Ce đã làm tăng độ bền hoạt tính của xúc tác. Việc kết tủa các pha Cu, Zn trên chất mang CeO₂ cũng cho hiệu quả cao hơn việc kết tủa đồng thời các pha Cu, Zn và Ce trong việc tổng hợp methanol. Kết quả này liên quan đến sự khác nhau về diện tích bề mặt và kích thước tinh thể của các pha CuO, CeO₂.

Cuối cùng, kích thước pha tinh thể CeO₂ lớn giúp tăng độ chọn lọc thành methanol nhưng lại làm giảm độ chuyển hóa CO₂ thành methanol. Kết quả thu được trên hệ xúc tác cho khả năng tổng hợp methanol cao nhất: xúc tác CZ/Ce có MTY = 120,9 (g_{CH₃OH} · kg_{xt}⁻¹ · h⁻¹) với độ chọn

lọc methanol lên đến 75,5%; xúc tác CZ-Ce có MTY = 110,4 (g_{CH₃OH} · kg_{xt}⁻¹ · h⁻¹) cho độ chọn lọc methanol cao nhất là 71,1%. Các giá trị này đạt được ở điều kiện áp suất thấp (5bar). Hiện nay, giá trị MTY trên các xúc tác công nghiệp đạt khoảng 700 - 1.000 (g_{CH₃OH} · kg_{xt}⁻¹ · h⁻¹) nhưng phải thực hiện ở áp suất cao hơn rất nhiều lần (50 bar).

Như vậy, hệ xúc tác được nhóm tác giả nghiên cứu cho thấy tiềm năng ứng dụng rất lớn khi cả hoạt tính và độ chọn lọc đều cao hơn rất nhiều lần so với hệ xúc tác truyền thống trên cơ sở CuO-ZnO/Al₂O₃. Vấn đề tiếp theo cần tập trung giải quyết trước là khả năng chủ động về nguồn nguyên liệu Ce khi hiện nay tiền chất đất hiếm này vẫn phải nhập khẩu từ nước ngoài.

Tài liệu tham khảo

- George A.Olah, Alain Goeppert, G.K.Surya Prakash. *Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons*. The Journal of Organic Chemistry. 2009; 74(2): p. 487 - 498.
- Alejandro Karelavic, Alice Bargibant, Camila Fernández, Patricio Ruiz. *Effect of the structural and morphological properties of Cu/ZnO catalysts prepared by citrate method on their activity toward methanol synthesis from CO₂ and H₂ under mild reaction conditions*. Catalysis Today. 2012; 197(1): p. 109 - 118.
- T.H.Fleisch, R.L.Mieville. *Studies on the chemical state of Cu during methanol synthesis*. Journal of Catalysis. 1984; 90(1): p. 165 - 172.
- S.Pradhan, A.Satyanarayana Reddy, R.N.Devi, Satyanarayana Chilukuri. *Copper-based catalysts for water gas shift reaction: Influence of support on their catalytic activity*. Catalysis Today. 2009; 141(1 - 2): p. 72 - 76.
- X.Wang, J.A.Rodriguez, J.C.Hanson, D.Gamarra, A.Martínez-Arias, M.Fernández-García. *In situ studies of the active sites for the water gas shift reaction over Cu-CeO₂ catalysts: complex interaction between metallic copper and oxygen vacancies of ceria*. The Journal of Physical Chemistry B. 2006; 110(1): p. 428 - 434.
- G.S.Zafir, R.J.Gorte. *Evidence for low-temperature oxygen migration from ceria to Rh*. Journal of Catalysis. 1993; 139(2): p. 561 - 567.
- Celestino Padeste, Noel W.Cant, David L.Trimm. *The influence of water on the reduction and reoxidation of ceria*. Catalysis Letters. 1993; 18: p. 305 - 316.

8. T.Bunluesin, R.J.Gorte, G.W.Graham. *Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties*. Applied Catalysis B: Environmental. 1998; 15(1 - 2): p. 107 - 114.
9. S.Hilaire, X.Wang, T.Luo, R.J.Gorte, J.Wagner. *A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts*. Applied Catalysis A: General. 2001; 215(1 - 2): p. 271 - 278.
10. S.Hilaire, X.Wang, T.Luo, R.J.Gorte, J.Wagner. *A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts*. Applied Catalysis A: General. 2001; 215: p. 271 - 278.
11. Xincheng Liu, Wolfgang Ruettinger, Xiaoming Xu, Robert Farrauto. *Deactivation of Pt/CeO₂ water-gas shift catalysts due to shutdown/startup modes for fuel cell applications*. Applied Catalysis B: Environmental. 2005; 56(1 - 2): p. 69 - 75.
12. Xiucheng Zheng, Xiaoli Zhang, Xiangyu Wang, Shurong Wang, Shihua Wu. *Preparation and characterization of CuO/CeO₂ catalysts and their applications in low-temperature CO oxidation*. Applied Catalysis A: General. 2005; 295(2): p. 142 - 149.
13. Lê Phúc Nguyễn, Bùi Vĩnh Tường, Hà Lưu Mạnh Quân, Vũ Thị Thanh Nguyệt, Nguyễn Phan Cẩm Giang, Đặng Thanh Tùng, Nguyễn Anh Đức. *Ảnh hưởng của điều kiện hoạt hóa xúc tác đến hiệu suất quá trình tổng hợp methanol từ hỗn hợp H₂/CO₂ ở áp suất thấp trên hệ xúc tác CuO-ZnO-Al₂O₃*. Tạp chí Hóa học. 2013; 51: trang 589 - 594.
14. K.D.M.Harris, M.Tremayne, B.M.Kariuki. *Contemporary advances in the use of powder X-Ray diffraction for structure determination*. Angewandte Chemie International Edition. 2001; 40(9): p. 1626 - 1651.
15. Son-Ki.Ihm, Young-Kwon Park, Jong-Ki Jeon, Kwang-Cheon Park, Dong-Keun Lee. *A study on methanol synthesis through CO₂ hydrogenation over copper-based catalysts*. Studies in Surface Science and Catalysis. 1998; 114: p. 505 - 508.
16. George Avgouropoulos, Theophilos Ioannides. *Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method*. Applied Catalysis A: General. 2003; 244(1): p. 155 - 167.
17. G.Fierro, M.Lojacono, M.Inversi, P.Porta, R.Lavecchia, F.Cioci. *A study of anomalous temperature-programmed reduction profiles of Cu₂O, CuO and CuO-ZnO catalysts*. Journal of Catalysis. 1994; 148(2): p. 709 - 721.
18. Yue Li, Qi Fu, Maria Flytzani-Stephanopoulos. *Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental. 2000; 27(3): p.179 - 191.
19. T.Tabakova, F.Boccuzzi, M.Manzoli, J.W.Sobczak, V.Idakiev, D.Andreeva. *A comparative study of nanosized IB/ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction*. Applied Catalysis A: General. 2006; 298: p. 127 - 143.

A study to develop new catalyst CuO-ZnO-CeO₂ for methanol synthesis from H₂/CO₂ mixture

Le Phuc Nguyen, Bui Vinh Tuong, Vu Thi Thanh Nguyet, Ho Nhut Linh
 Nguyen Phan Cam Giang, Dang Thanh Tung, Nguyen Anh Duc
 Vietnam Petroleum Institute

Summary

In this study, new catalysts based on CuO-ZnO-CeO₂ were developed for the methanol synthesis from H₂/CO₂ mixture at low pressure. The catalysts were prepared by deposition of Cu-Zn over CeO₂ (CZ/Ce) or by co-precipitation of Cu, Zn and Ce (CZ-Ce). Samples were evaluated by the reaction of converting H₂/CO₂ to methanol at 5 bar, 250°C, and GHSV = 36,000h⁻¹. In addition, the catalysts were characterised by XRD, N₂ adsorption, TPR-H₂ and SEM-EDX. The methanol productivity of CZ/Ce catalyst (MTY_{CZ/Ce} = 120.9g_{CH₃OH} kg_{cata}⁻¹.h⁻¹) is better than CZ-Ce (MTY_{CZ-Ce} = 110.4 g_{CH₃OH} kg_{cata}⁻¹.h⁻¹) but its methanol selectivity is lower (S_{CH₃OH}(CZ/Ce) = 65.5%; S_{CH₃OH}(CZ-Ce) = 71.1%). It clearly demonstrated that the activity of CZ/Ce and CZ-Ce in methanol synthesis is 4.3-4.7 times as much as traditional CuO-ZnO/Al₂O₃ catalyst. Furthermore, the methanol selectivity of the new catalyst is also higher than that of CuO-ZnO-Al₂O₃ (5.2 - 5.7 times higher). The Cu-Ce interaction (revealed by TPR-H₂) could be the active site for methanol synthesis from H₂/CO₂ mixture.

Key words: CeO₂, CuO-ZnO-CeO₂, methanol synthesis, CuO-ZnO/Al₂O₃, TPR-H₂