

# ẢNH HƯỞNG CỦA ĐẶC ĐIỂM HÌNH THÁI ĐẾN HOẠT TÍNH CỦA HỆ XÚC TÁC CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TRONG QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP METHANOL TỪ HỖN HỢP H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

TS. Lê Phúc Nguyên, TS. Đặng Thanh Tùng, KS. Hà Lưu Mạnh Quân, KS. Trần Văn Trí  
KS. Bùi Vĩnh Tường, KS. Vũ Thị Thanh Nguyệt, TS. Nguyễn Anh Đức  
Viện Dầu khí Việt Nam

## Tóm tắt

*Trong nghiên cứu này, các hệ xúc tác CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30:30:40) đã được tổng hợp bằng 3 phương pháp khác nhau để sử dụng cho phản ứng tổng hợp methanol từ hỗn hợp H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (75:25) trên hệ thống xúc tác tầng cố định. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X và phân tích Rietveld Refinement cho thấy các hệ xúc tác được tổng hợp có cùng cấu trúc và tỷ lệ thành phần các pha tinh thể. Tuy nhiên, hoạt tính xúc tác trong phản ứng tổng hợp methanol rất khác nhau về độ chọn lọc các sản phẩm hữu cơ và độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành methanol. Qua các nghiên cứu về các đặc điểm hình thái xúc tác (hấp phụ N<sub>2</sub> và ảnh hưởng vi điện tử quét), nhóm tác giả nhận thấy các thành phần CuO-ZnO được phát triển tốt trên alumina đóng vai trò quyết định hoạt tính tổng hợp methanol. Nghiên cứu cũng cho thấy sự khác biệt rất nhỏ giữa các phương pháp tổng hợp có thể dẫn đến sự khác biệt rất lớn về hoạt tính xúc tác của sản phẩm thu được.*

## 1. Giới thiệu

Methanol được ứng dụng để làm tiền chất tổng hợp các hóa chất quan trọng hay tổng hợp nhiên liệu thay thế [1 - 3]. Trong công nghiệp, methanol được sản xuất chủ yếu từ khí tổng hợp (hỗn hợp khí CO, H<sub>2</sub> và một lượng nhỏ CO<sub>2</sub>) thông qua phản ứng:  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$  [4]. Tuy nhiên, khi nguồn nguyên liệu hóa thạch ngày càng cạn kiệt và để góp phần giải quyết vấn đề biến đổi khí hậu, phương pháp tổng hợp methanol trực tiếp từ CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub> rất được quan tâm. Hiện CO<sub>2</sub> có thể thu được từ quá trình khai thác và xử lý khí thiên nhiên có hàm lượng CO<sub>2</sub> cao, khói thải của các nhà máy nhiệt điện, đạm, xi măng. Còn H<sub>2</sub> trong tương lai có thể thu được từ quá trình điện phân nước sử dụng các nguồn năng lượng thay thế (năng lượng mặt trời, năng lượng gió, thủy điện hay sinh khối) [4 - 6].

Trong các hệ xúc tác được phát triển để tổng hợp methanol từ CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, hệ xúc tác CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được nghiên cứu nhiều nhất và có ưu điểm nổi bật về độ chuyển hóa, độ chọn lọc methanol [7 - 13]. Trong đó, phương pháp tổng hợp và các thông số trong quá trình tổng hợp có ảnh hưởng lớn đến hoạt tính chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành methanol.

Theo nghiên cứu [14], pH và tác nhân tạo kết tủa có ảnh hưởng quan trọng đến kích thước của pha tinh thể chứa Cu và hoạt tính chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành methanol. Nghiên cứu này cũng cho thấy kích thước pha tinh thể CuO là một thông số quan trọng quyết định hoạt tính xúc tác.

Phương pháp đồng kết tủa thường được sử dụng để tổng hợp hệ xúc tác CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tuy nhiên, thứ tự thực hiện các bước của quá trình tổng hợp (cho tác chất, thời gian khuấy, già hóa kết tủa hay cách thức tạo kết tủa...) sẽ ảnh hưởng đến tính chất sản phẩm thu được. Thông thường các thông số này không được đề cập cụ thể trong các báo cáo khoa học. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã khảo sát ảnh hưởng của các thông số trong quá trình tổng hợp hệ xúc tác CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đến cấu trúc, thành phần pha tinh thể, hình thái và tính acid của vật liệu. Từ đó tìm ra mối liên hệ giữa các đặc trưng hóa lý, đặc biệt là hình thái hoạt tính xúc tác.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Phương pháp tổng hợp xúc tác

Nhóm tác giả đã thực hiện 3 phương pháp tổng hợp

xúc tác dựa trên cơ sở của phương pháp đồng kết tủa. Do việc lựa chọn thông số tổng hợp phù hợp rất quan trọng đối với những nghiên cứu tiếp theo nên nhóm tác giả cố định các thông số liên quan đến thành phần xúc tác gồm: chất mang sử dụng là  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (hóa chất tinh khiết của hãng Merck, Cas No. 1344-28-1) và thành phần xúc tác  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  để khảo sát ảnh hưởng của phương pháp điều chế được cố định ở tỷ lệ 30:30:40 (ký hiệu là 30Cu30Zn). Khối lượng xúc tác được tổng hợp là 10g.

- Phương pháp 1 được thực hiện trên cơ sở phương pháp được tổng hợp trong nghiên cứu của Lưu Cẩm Lộc và nnk [8]. Lấy 9,63g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (hóa chất tinh khiết của hãng Merck, Cas No. 19154-63-3) và 9,11g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (hóa chất tinh khiết của hãng Merck, Cas No. 10031-43-3) hòa tan trong nước thành 250ml dung dịch và đặt trong bể siêu âm trong 10 phút. Đồng thời, hòa tan 8,05g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (Guangdong Guanghua Sci-Tech Co.,Ltd., Cas No. 10361-29-2) trong nước thành 250ml dung dịch. Sau đó, cho 2 dung dịch trên vào 2 buret và thực hiện quá trình nhỏ giọt đồng thời (tốc độ khoảng 2ml/phút) vào cốc nước nóng ở nhiệt độ 70°C, được khuấy ở tốc độ 300 vòng/phút.

Quá trình tạo kết tủa được tiến hành ở pH = 7. Kết tủa thu được được già hóa ở cùng điều kiện trong 90 phút, sau đó được ly tâm và rửa lại bằng nước nóng. Cho 4g  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  rắn và một chút nước khuấy đều ở nhiệt độ thường trong 1 giờ. Lọc hỗn hợp thu được và để khô ngoài không khí, sau đó đem sấy ở nhiệt độ 110°C trong 12 giờ để loại bỏ nước hoàn toàn. Hỗn hợp này được nung ở nhiệt độ 500°C trong 6 giờ với tốc độ gia nhiệt 2°C/phút để quá trình nhiệt phân các muối nitrate diễn ra hoàn toàn, chuyển hóa thành các oxide tương ứng. Xúc tác sau khi nung được rây lấy các hạt có kích thước 0,1 - 0,15mm. Xúc tác tổng hợp theo phương pháp 1 được ký hiệu là 30Cu30Zn PP1.

- Phương pháp 2 được thực hiện dựa trên quy trình tổng hợp hệ xúc tác oxide trên chất mang alumina đã được nghiên cứu trước đây [15 - 17]. Điểm khác biệt lớn nhất của phương pháp này so với phương pháp 1 là quá trình kết tủa của Cu, Zn được tiến hành ở pH = 10 và diễn ra trực tiếp trên alumina. Khi pH = 10, bề mặt alumina sẽ tích điện âm, do đó tương tác tĩnh điện tốt hơn với các tiền chất Cu, Zn (tích điện dương) [18]. Ngoài ra, do việc thực hiện quá trình kết tủa Cu, Zn trên alumina ở pH = 10 không thực hiện được với  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  nên tác nhân gây tủa được lựa chọn trong phương pháp 2 là  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Trước tiên, cho 4g  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  vào becher 250ml, cho thêm nước cất rồi khuấy bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ 60°C, điều chỉnh dung dịch đạt pH = 10 bằng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

(Guangdong Guanghua Sci-Tech Co., Ltd., Cas No. 497-19-8), giữ mẫu ổn định trong 15 phút. Tiếp theo, hòa tan từng muối (9,11g muối  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  và 9,63g muối  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) với nước, rồi cho đồng thời dung dịch của 2 muối này vào becher chứa  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Dùng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  để điều chỉnh dung dịch đạt pH = 10 và giữ ổn định trong 30 phút ở nhiệt độ 60°C. Sau đó, nâng nhiệt độ lên 80°C để cô cạn dung dịch và thu được chất rắn. Chất này được rửa kỹ với nước cất để loại hoàn toàn ion  $\text{Na}^+$  trước khi sấy ở nhiệt độ 110°C trong 12 giờ và nung ở nhiệt độ 500°C trong 6 giờ với tốc độ gia nhiệt 2°C/phút. Xúc tác tổng hợp theo phương pháp 2 được ký hiệu là 30Cu30Zn PP2.

- Phương pháp 2B được thực hiện theo các bước tương tự phương pháp 2, nhưng khác biệt ở chỗ nhiệt độ cô cạn dung dịch ở 90°C. Nhiệt độ cao giúp cho quá trình cô cạn diễn ra nhanh hơn, tuy nhiên khi cô cạn ở nhiệt độ 90°C quá trình chuyển hóa kết tủa thành dạng oxide Cu đã có thể diễn ra (theo quan sát, kết tủa chuyển sang màu đen trong quá trình cô cạn ở nhiệt độ 90°C và có màu xanh khi cô cạn ở nhiệt độ 80°C). Xúc tác tổng hợp được ký hiệu là 30Cu30Zn PP2B.

## 2.2. Phương pháp khảo sát cấu trúc, hình thái, thành phần pha và tính acid của xúc tác

Sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) để xác định cấu trúc, thành phần pha trong mẫu xúc tác. Tỷ lệ (%) pha tinh thể và kích thước tinh thể CuO được xác định thông qua phương pháp Rietveld Refinement. Các mẫu được đo bằng thiết bị Bruker AXS D8, dùng điện cực Cu (40kV, 40mA), góc quét từ 10° - 80°, bước quét là 0,02°, thời gian ở mỗi bước là 3 giây. Tỷ lệ các pha tinh thể và kích thước tinh thể CuO-ZnO được phân tích bằng Rietveld Refinement trên cơ sở kết quả XRD với việc sử dụng các dữ liệu CIF của các pha CuO, ZnO và  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Hình 1 là ví dụ một kết quả phân tích Rietveld Refinement trên mẫu 30Cu30Zn PP2B. Phổ có màu đỏ tương ứng với phổ XRD thật của mẫu, phổ có màu xanh là phổ giả lập được dựng từ dữ liệu của các mẫu CuO, ZnO và  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Hình 1 cũng biểu diễn các kết quả của quá trình chạy Rietveld Refinement như R expected (Rexp), R profile (Rp) và Weighted R profile (Rwp) cho phép đánh giá mức độ tương thích của phổ giả lập và phổ thật. Kết quả của quá trình giả lập chỉ thực sự tốt khi Rwp nhỏ hơn 10% và Rp càng gần giá trị Rexp càng tốt, giá trị Goodness of Fit (GOF) chính là tỷ số  $(\text{Rwp}/\text{Rexp})^2$ . Giá trị GOF lý tưởng là 1. Với GOF nhỏ hơn 2 thì quá trình giả lập được đánh giá khá tốt [19, 20]. Khi đó, nhóm tác giả có thể có được thông tin về thành phần và kích thước pha tinh thể.

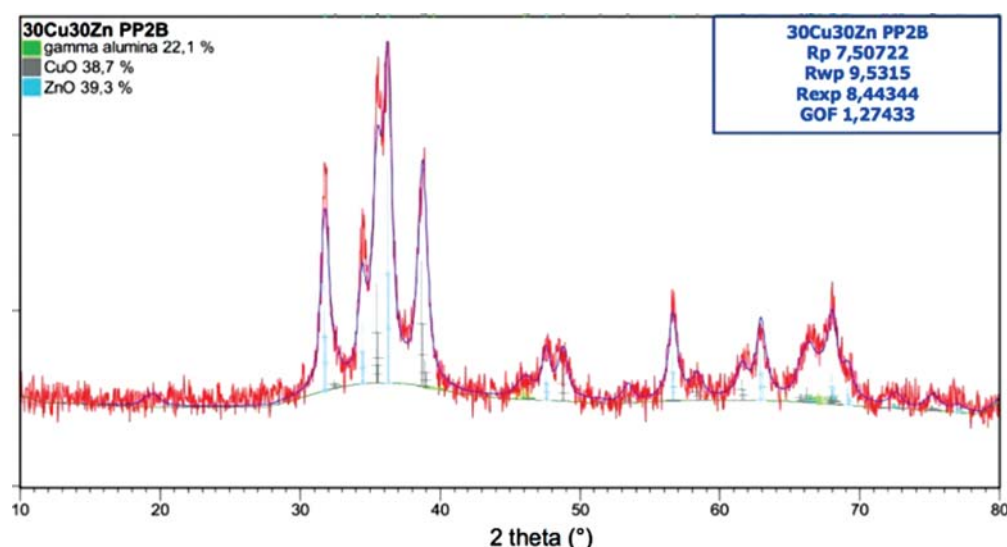
Diện tích bề mặt BET và sự phân bố kích thước lỗ xốp của các mẫu được đo thông qua sự hấp phụ N<sub>2</sub> ở nhiệt độ 196°C (N<sub>2</sub> theo tiêu chuẩn ASTM D3663 và ASTM D4365 với máy Micromeritics). Trước khi đo, các thành phần hấp phụ trên bề mặt mẫu được loại bỏ qua quá trình xử lý ở 400°C trong N<sub>2</sub> 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). Trong nghiên cứu này, hình ảnh bề mặt của vật liệu xúc tác được phân tích trên thiết bị EVO MA10 (hãng Carl Zeiss). Bên cạnh đó, nhóm tác giả khảo sát tính acid của xúc tác bằng phương pháp giải hấp theo chu trình nhiệt khí NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-TPD) trên thiết bị Autochem II (hãng Micromeritics). Các mẫu được làm sạch bề mặt bằng N<sub>2</sub> ở 400°C, quá trình hấp phụ NH<sub>3</sub> (30ml/phút) tiến hành ở nhiệt độ phòng. Sau đó, nhiệt độ được điều chỉnh tăng đến 500°C (tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút) trong dòng He (60ml/phút) để hoàn thành quá trình giải hấp NH<sub>3</sub>.

### 2.3. Phương pháp khảo sát hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác được khảo sát qua một hệ thống xúc tác tầng cố định (fixed bed reactor) thiết lập tại phòng thí nghiệm. Trước khi thực hiện phản ứng, chất xúc tác được khử bằng dòng 30% H<sub>2</sub> trong N<sub>2</sub> ở nhiệt độ 400°C, áp suất thường trong 2 giờ. Hoạt tính xúc tác được khảo sát từ nhiệt độ 280°C, áp suất 5 bar. Tỷ lệ mol của dòng nguyên liệu H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 3:1. Tốc độ dòng khí tổng là 40 ml/phút với khối lượng xúc tác sử dụng là 1g. Hỗn hợp sản phẩm được phân tích trên máy sắc ký khí Agilent Technologies 6890 Plus (sử dụng cột HP-1.100m x 0,25mm x 0,5µm, đầu dò FID để phân tích CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, dimethyl ether) và máy sắc ký khí Agilent Technologies 7890 (sử dụng các cột 0,5M Hayesep, 6Ft Hayesep, 6Ft Molecular Sieve 5A và đầu dò TCD để phân tích H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>).

Trong nghiên cứu này, hoạt tính xúc tác trong phản ứng chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành methanol được tính theo giá trị MTY (g<sub>methanol</sub>·L<sub>xúc tác</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>). Trong đó, g là khối lượng



**Hình 1.** Ví dụ về kết quả phân tích Rietveld Refinement cho mẫu 30Cu30Zn PP2B cùng các thông số của kết quả quá trình giả lập. Phổ màu đỏ là phổ thật của mẫu, phổ màu xanh là phổ giả lập

methanol tạo thành trên 1 lít xúc tác trong 1 giờ và độ chọn lọc của các sản phẩm hữu cơ. Lý do nhóm tác giả lựa chọn giá trị MTY vì đây là giá trị thường được nghiên cứu ứng dụng trên thế giới [1, 4, 5, 14]. Trong các nghiên cứu tiếp theo, nhóm tác giả sẽ xây dựng hệ tuần hoàn dòng sản phẩm và các chất chưa phản ứng (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> và các khí hữu cơ không ngưng tụ) sau khi ngưng tụ các sản phẩm lỏng (methanol, H<sub>2</sub>O, dimethyl ether...). Vì vậy, 2 giá trị quan trọng nhất để đánh giá hiệu quả của quá trình tổng hợp methanol từ CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> trong nghiên cứu của nhóm tác giả là giá trị MTY (g<sub>methanol</sub>·L<sub>xúc tác</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>) và độ chọn lọc của các sản phẩm hữu cơ do tất cả các hợp chất vô cơ sau phản ứng và quá trình ngưng tụ sẽ được tuần hoàn lại vào dòng tác chất.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Kết quả khảo sát hoạt tính của các mẫu xúc tác

Hoạt tính của các mẫu xúc tác trong phản ứng chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành methanol được trình bày trong Bảng 1. Các kết quả đo độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành methanol có sự lặp lại (ít nhất 2 lần) và hoạt tính trên cùng một mẫu xúc tác luôn ổn định giữa các lần khảo sát. Bảng 1 cho thấy có sự khác biệt khá rõ về lượng methanol tạo thành (MTY) và độ chọn lọc của các sản phẩm hữu cơ giữa 3 mẫu xúc tác có cùng thành phần 30Cu30Zn. Cụ thể, mẫu 30Cu30Zn PP1 hình thành sản phẩm phụ là dimethyl ether (27,3%); 2 mẫu 30Cu30Zn PP2 và 30Cu30Zn PP2B có độ chọn lọc methanol cao (hơn 99%). Ngoài ra, lượng CH<sub>4</sub> được tạo thành không đáng kể (dưới 1%). Theo kết quả TPD-NH<sub>3</sub> (Hình 2), mẫu 30Cu30Zn PP1 có sự hiện diện

của các tâm acid mạnh, trong khi mẫu 30Cu30Zn PP2 và 30Cu30Zn PP2B chỉ có các tâm acid yếu. Kết quả thu được của nhóm tác giả cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu [2] trước đó cho rằng các tâm acid mạnh là nguyên nhân gây ra hiện tượng chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành dimethyl ether. Sự khác biệt về tính acid của 2 mẫu tổng hợp bằng phương pháp 2 và 2B là rất nhỏ.

Về hiệu suất của quá trình tạo methanol, lượng methanol tạo thành trên 1l xúc tác trong 1 giờ (MTY g<sub>methanol</sub>·L<sub>xúc tác</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>) trên mẫu 30Cu30Zn PP2B (MTY = 99). Kết quả này cho thấy sự vượt trội của mẫu 30Cu30Zn PP2B so với mẫu 30Cu30Zn PP1 (MTY = 62) và mẫu 30Cu30Zn PP2 (MTY = 69). Quy trình tổng hợp xúc tác theo phương pháp 2 và phương pháp 2B không có sự khác biệt lớn, chỉ chênh lệch 10°C trong quá trình cô cạn dung dịch. Do đó, nhóm tác giả sẽ tập trung nghiên cứu mối liên hệ giữa phương pháp tổng hợp đến cấu trúc, thành phần, hình thái của xúc tác, từ đó giải thích sự khác biệt về hoạt tính xúc tác.

**3.2. Đặc trưng cấu trúc các mẫu xúc tác bằng XRD**

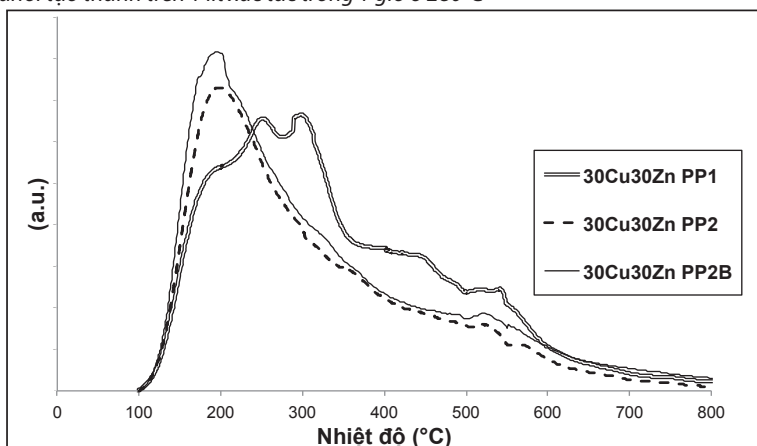
Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và thành phần pha tinh thể của các mẫu xúc tác tổng hợp được. Nhóm tác giả sử dụng phương pháp phân tích Rietveld Refinement - phần mềm X'pert HighScore Plus để khảo sát định lượng thành phần và kích thước pha tinh thể của các mẫu 30Cu30Zn (đã được tổng hợp bằng 3 phương pháp khác nhau). Kết quả cho thấy gần như không có sự khác biệt về thành phần các pha đặc trưng trên các mẫu (Hình 3). Các pha chính nhận được bằng XRD là CuO và ZnO. Về phần chất mang alumina, do thành phần alumina trong mẫu chỉ có 40%, hơn nữa phổ XRD của alumina cũng cho thấy các đỉnh (peak) có cường độ không cao (luôn có phần vô định hình trong γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Vì vậy, không thấy sự hiện diện rõ ràng của alumina trong các kết quả XRD.

Các kết quả về thành phần (% mol) của các

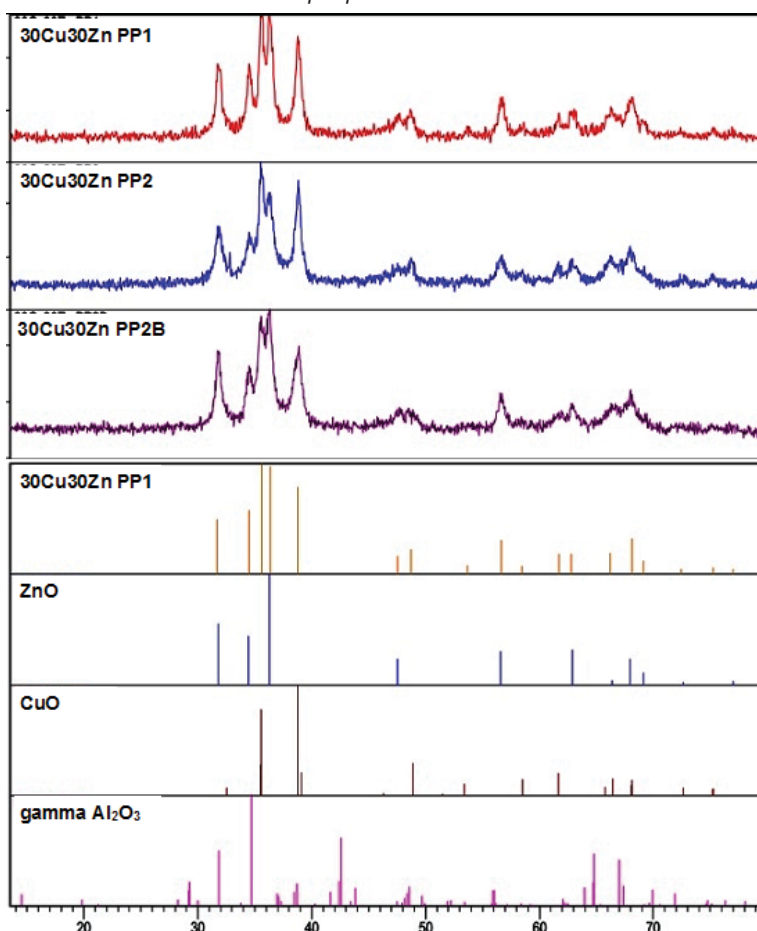
**Bảng 1.** Hoạt tính chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành methanol của các mẫu xúc tác. Độ chọn lọc các sản phẩm được trình bày trong bảng là độ chọn lọc của các sản phẩm hữu cơ. Phản ứng được tiến hành ở 280°C, 5 bar, 1g xúc tác và lưu lượng hỗn hợp CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (3:1) là 40ml/phút

Xúc tác	MTY <sup>a</sup> (m <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> (g) · L <sub>xúc tác</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup> )	%CH <sub>3</sub> OH	%DME (dimethyl ether)	%CH <sub>4</sub>
30Cu30Zn PP1	62	72,0	27,4	0,6
30Cu30Zn PP2	69	99,3	0,1	0,6
30Cu30Zn PP2B	99	99,5	0,1	0,4

a: lượng methanol tạo thành trên 1 lít xúc tác trong 1 giờ ở 280°C



**Hình 2.** Kết quả TPD-NH<sub>3</sub> của các mẫu 30Cu30Zn tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau



**Hình 3.** Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu 30Cu30Zn PP1, PP2 và PP2B cùng các đỉnh (peak) chuẩn của các pha ZnO, CuO và γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

pha tinh thể cùng kích thước tinh thể CuO của các mẫu thu được sau khi phân tích Rietveld Refinement (Bảng 2).

Đối với các mẫu 30Cu30Zn, giá trị 30% là tỷ lệ thành phần theo khối lượng. Khi chuyển đổi sang thành phần % mol thì giá trị tương ứng là khoảng 36% đối với CuO và ZnO. Như vậy, kết quả thu được từ XRD cho thấy giá trị tính toán bằng Rietveld Refinement rất gần với giá trị lý thuyết, chứng tỏ việc giả lập đã được thực hiện rất tốt (các giá trị Rwp và GOF đều thích hợp). Bảng 2 cho thấy cả 3 phương pháp đều cho kết quả về thành phần pha tinh thể hoàn toàn tương tự. Theo Hình 3, độ rộng của các đỉnh (peak) tương ứng với các pha CuO và ZnO trong phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu 30Cu30Zn PP1, PP2 và PP2B cơ bản giống nhau. Do đó có thể kết luận 3 mẫu xúc tác trên có cùng cấu trúc pha tinh thể. Vì vậy, sự khác biệt về hoạt tính sẽ không ảnh hưởng bởi các yếu tố cấu trúc tinh thể và thành phần xúc tác. Thông thường, sự khác nhau về hoạt tính của các hệ xúc tác được giải thích do sự khác nhau về thành phần hoặc cấu trúc đơn tinh thể. Tuy nhiên trong nghiên cứu này, các hệ xúc tác có cùng đặc điểm về cấu trúc đơn tinh thể và thành phần vẫn cho kết quả khác nhau về độ chuyển hóa và độ chọn lọc sản phẩm.

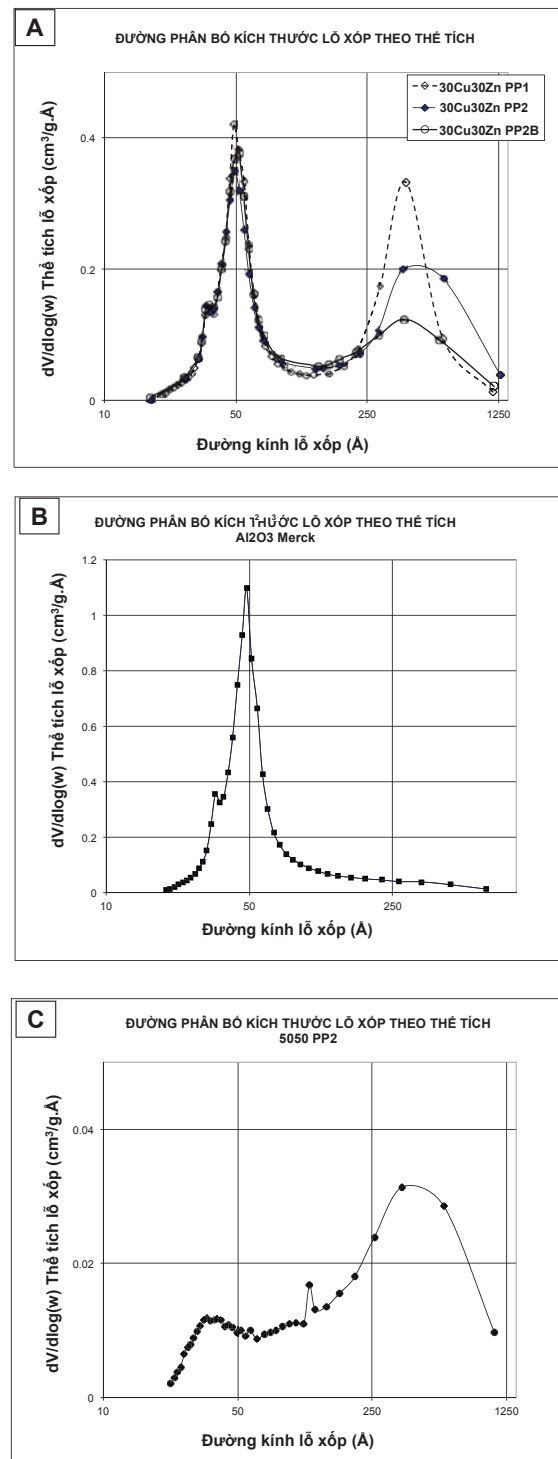
Về kích thước pha tinh thể CuO ở các mẫu có sự khác biệt rõ rệt, kích thước lớn nhất ở mẫu 30Cu30Cu PP1 (21nm), sau đó đến mẫu 30Cu30Zn PP2 (19nm) và kích thước nhỏ nhất ở mẫu 30Cu30Zn PP2B (12nm). Theo kết quả nghiên cứu trước đó [14], quá trình tổng hợp methanol phụ thuộc nhiều vào kích thước pha tinh thể CuO, cụ thể kích thước pha tinh thể CuO càng nhỏ thì hoạt tính tổng hợp methanol càng cao. Kết quả phân tích Rietveld Refinement cho kết quả phù hợp khi mẫu 30Cu30Zn PP2B có kích thước pha tinh thể CuO nhỏ nhất (12nm) là mẫu có hiệu suất tạo methanol cao nhất. Tuy nhiên, kích thước pha tinh thể không phải là yếu tố duy nhất ảnh hưởng đến chất lượng các mẫu xúc tác, ví dụ mẫu 30Cu30Zn PP1 khác biệt với các mẫu khác ở hiệu suất tổng hợp methanol (giá trị MTY) và độ chọn lọc sản phẩm (tạo nhiều dimethyl ether).

**3.3. Đặc trưng hình thái các mẫu xúc tác bằng phương pháp hấp phụ N<sub>2</sub> và ảnh hưởng vi điện tử quét**

Theo kết quả phân tích XRD, cả 3 mẫu xúc tác có cùng thành phần và cấu trúc pha tinh thể, nhưng khác biệt ở kích thước pha tinh thể CuO. Trên cơ sở đó, nhóm tác giả tập trung khảo sát yếu tố hình thái của các mẫu xúc tác

**Bảng 2.** Kết quả phân tích Rietveld refinement của các mẫu 30Cu30Zn tổng hợp theo 3 phương pháp khác nhau

Xúc tác	% mol CuO	% mol ZnO	d <sub>CuO</sub> (nm)	Rwp	GOF
30Cu30Zn PP1	36%	37%	21	9,39	1,44
30Cu30Zn PP2	35%	36%	19	9,78	1,29
30Cu30Zn PP2B	38%	39%	12	9,53	1,27

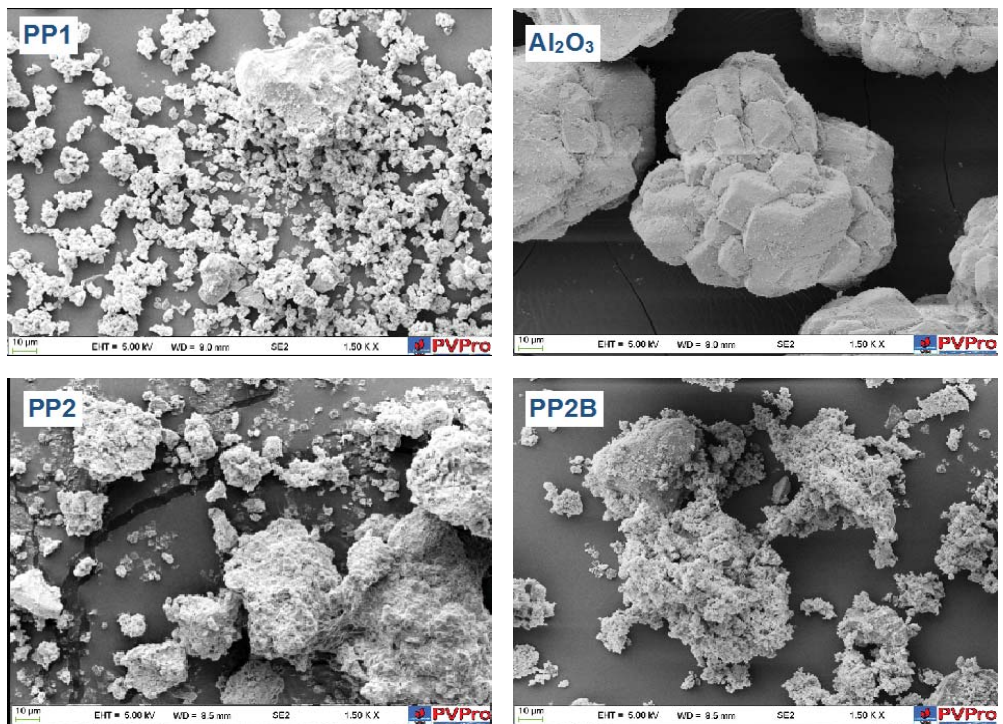


**Hình 4.** Đường phân bố kích thước lỗ xốp (A) các mẫu 30Cu30Zn theo 3 phương pháp tổng hợp khác nhau; (B)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (C) 50Cu50Zn PP2

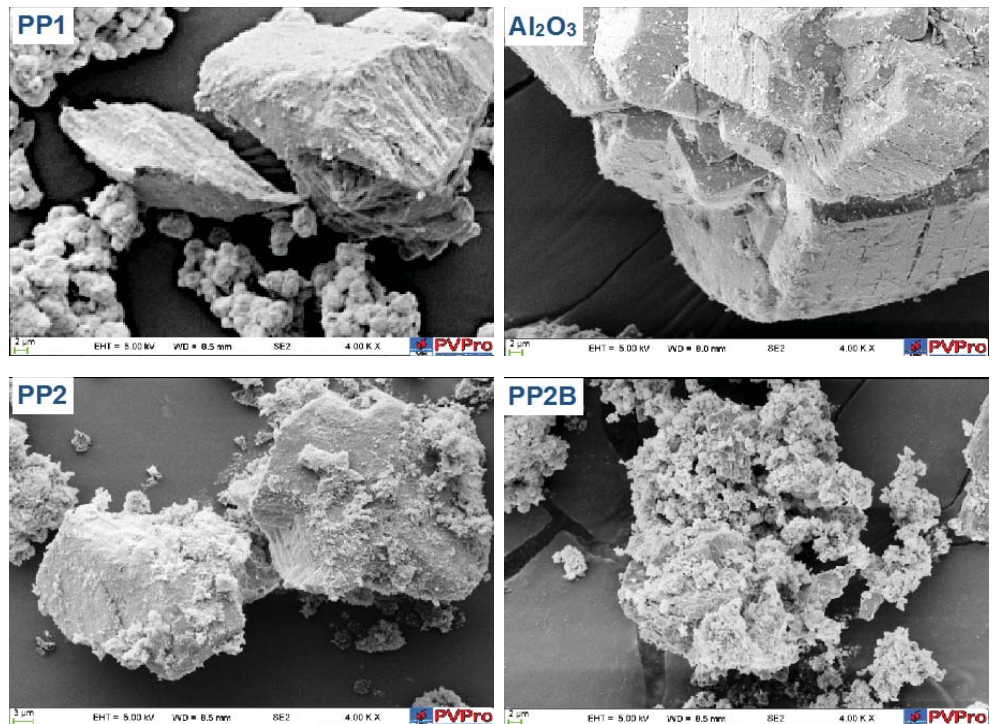
bằng phương pháp hấp phụ  $N_2$  và phân tích ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu. Diện tích bề mặt của 3 mẫu 30Cu30Zn PP1, PP2 và PP2B khá tương đồng với các giá trị lần lượt là 70, 65 và 65  $m^2/g$ . Như vậy, diện tích bề mặt không phải là nguyên nhân dẫn đến sự khác biệt về hoạt tính giữa các mẫu. Kết quả cho thấy 3 mẫu xúc tác này tương đồng về tính chất đặc trưng hóa lý thông thường (cấu trúc, thành phần, diện tích bề mặt). Do đó, sự khác biệt về hoạt tính giữa các xúc tác cần phải được phân tích sâu hơn về hình thái.

Khảo sát sự phân bố kích thước lỗ xốp (Hình 4A) cho thấy có sự khác biệt giữa các mẫu. Ở tất cả các mẫu đều có 2 dạng lỗ xốp với kích thước tập trung trong khoảng 5nm và 40 - 50nm. Khi so sánh với mẫu đối chứng  $\gamma-Al_2O_3$  (Hình 4B) và 50%CuO - 50%ZnO không chứa  $Al_2O_3$  (Hình 4C), ký hiệu 50Cu50Zn, nhóm tác giả thấy các lỗ xốp có kích thước 5nm tương ứng với chất mang  $\gamma-Al_2O_3$  và các lỗ xốp có kích thước trong khoảng 40 - 50nm tương ứng với các phần CuO-ZnO không mang trên  $Al_2O_3$ . Khi không có alumina, sự phân bố kích thước lỗ xốp 5nm trong hệ CuO-ZnO không đáng kể. Như vậy, sự khác biệt khá rõ rệt của các mẫu xúc tác được thể hiện thông qua yếu tố hình thái là sự phân bố của kích thước lỗ xốp.

Nếu ở phương pháp 1 xuất hiện nhiều lỗ xốp ở khoảng 400 - 500Å thì phương pháp 2 và 2B lại giảm rất nhiều lỗ xốp ở vùng này. Kết quả này có thể liên quan đến các pha CuO-ZnO không được mang trên  $Al_2O_3$  mà nằm riêng biệt



Độ phóng đại 1.500 lần



Độ phóng đại 4.000 lần

**Hình 5.** Ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu xúc tác 30Cu30Zn (được điều chế bằng PP1, PP2 và PP2B) và chất mang  $Al_2O_3$  ở các độ phóng đại 1.500 lần và 4.000 lần

và dẫn đến việc tạo thành 2 loại lỗ xốp: (1) ở khoảng 50Å của  $Al_2O_3$  và (2) ở khoảng 400 - 500Å tương ứng với các pha CuO-ZnO. Trong khi đó, phương pháp 2 và đặc biệt là phương pháp 2B cho thấy sự giảm mạnh của các lỗ xốp có kích thước 400 - 500Å cho thấy nhiều khả năng các pha CuO-ZnO đã được mang tốt hơn trên  $Al_2O_3$ . Giả thuyết

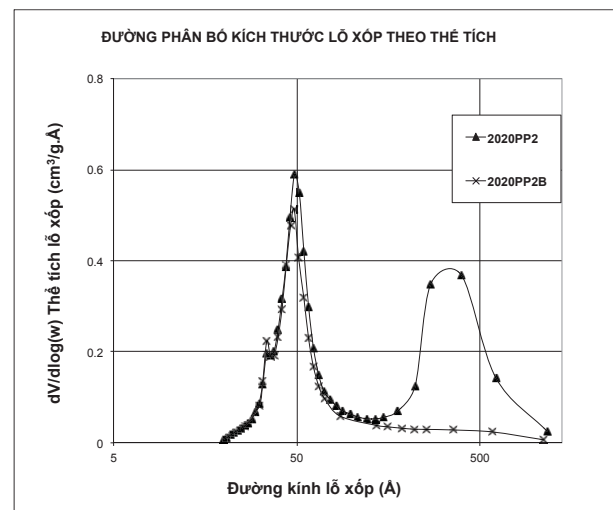
này trước tiên được thể hiện ở kết quả kích thước pha tinh thể CuO phân tích từ kết quả XRD: mẫu 30Cu30Zn PP2B cho kích thước pha tinh thể CuO nhỏ nhất (12nm) cũng là mẫu có ít lỗ xốp ở vùng 400 - 500Å nhất, tức là CuO và ZnO chủ yếu được mang trên chất mang Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và do vậy kích thước CuO nhỏ hơn. Nhóm tác giả đã tiến hành kiểm chứng kỹ hơn giả thuyết này bằng việc phân tích các ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu xúc tác 30Cu30Zn PP1, 30Cu30Zn PP2, 30Cu30Zn PP2B và của chất mang Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hình 5).

Ảnh hiển vi điện tử quét cho thấy xuất hiện 2 dạng khối hạt rắn khá rõ rệt trên 2 mẫu 30Cu30Zn PP1 và 30Cu30Zn PP2 (Hình 5). Trong đó, dạng khối hạt thứ nhất có kích thước lớn hơn (khoảng 10 - 25µm) có bề mặt hoặc trơn láng (mẫu 30Cu30Zn PP1) hoặc ít trơn láng hơn với sự hiện diện của các khối xốp trên bề mặt (mẫu 30Cu30Zn PP2 và 30Cu30Zn PP2B). Dạng khối hạt thứ hai có kích thước nhỏ hơn nhiều và có dạng nhiều chùm hạt nhỏ hình cầu (mỗi hạt cầu chỉ khoảng 1 - 2µm) kết tụ lại với nhau (mẫu 30Cu30Zn PP1) hoặc như dạng bông (mẫu 30Cu30Zn PP2 và 30Cu30Zn PP2B). Khi so sánh với ảnh hiển vi điện tử quét của alumina, có thể thấy khối hạt thứ hai này tương ứng với các pha CuO và ZnO do bề mặt của alumina gồm những khối vuông vức và trơn láng hơn. Như vậy, ở mẫu 30Cu30Zn PP1 có sự hiện diện rõ rệt của các hạt alumina. Các hạt này có kích thước nhỏ hơn alumina ban đầu do giai đoạn khuấy trộn trong quá trình tổng hợp đã dẫn đến việc phá vỡ khối hạt alumina. Tuy nhiên, bề mặt của alumina không thay đổi và gần như tách biệt so với các pha CuO-ZnO (các khối hạt dạng thứ hai). Trong khi đó ở các mẫu 30Cu30Zn PP2 và mẫu 30Cu30Zn PP2B, bề mặt các khối hạt dạng thứ nhất không trơn láng mà có những khối xốp phát triển trên đó, đặc biệt là mẫu 30Cu30Zn PP2B (độ phóng đại 4.000 lần).

Dựa trên kết quả ảnh hiển vi điện tử quét, việc điều chế theo phương pháp 2 và phương pháp 2B với định hướng ban đầu là làm tăng tương tác giữa pha CuO, ZnO với chất mang đã giúp các pha CuO, ZnO phát triển trực tiếp trên bề mặt chất mang và giúp cho các pha CuO, ZnO phân tán tốt hơn. Kết quả là kích thước pha CuO trên mẫu 30Cu30Zn PP2 và 30Cu30Zn PP2B nhỏ hơn mẫu 30Cu30Zn PP1. Khi so sánh ảnh hiển vi điện tử quét mẫu 30Cu30Zn PP2 và 30Cu30Zn PP2B ở độ phóng đại 4.000 lần, nhóm tác giả thấy các pha CuO-ZnO được phát triển tốt và rõ hơn trên mẫu 30Cu30Zn PP2B. Đây chính là nguyên nhân dẫn đến kích thước hạt CuO trên mẫu 30Cu30Zn PP2B ( $d_{CuO} = 12nm$ ) nhỏ hơn so với mẫu 30Cu30Zn PP2 ( $d_{CuO} = 19nm$ ). Ngoài ra, kết quả từ ảnh hiển vi điện tử quét rất

phù hợp với kết quả hấp phụ N<sub>2</sub> khi sự hiện diện của các khối hạt CuO-ZnO nằm riêng biệt với alumina trên mẫu 30Cu30Zn PP1 nhiều hơn hẳn so với mẫu 30Cu30Zn PP2 và 30Cu30Zn PP2B. Các khối hạt dạng thứ hai tạo nên các lỗ xốp ở khoảng 400 - 500Å và xuất hiện rất rõ trên đường phân bố kích thước lỗ xốp (Hình 4). Trong khi ở mẫu 30Cu30Zn PP2B, các khối hạt CuO-ZnO được phát triển rất tốt trên chất mang alumina và có ít khối hạt CuO-ZnO nằm tách biệt so với alumina, do đó tổng thể tích của các hạt có lỗ xốp 400 - 500Å rất nhỏ.

Đặc biệt hơn, phương pháp 2B chỉ khác phương pháp 2 ở giai đoạn cô cạn dung dịch (nhiệt độ cao hơn 10°C) nhưng cho kết quả phân bố CuO-ZnO trên chất mang tốt hơn nhiều, do đó hoạt tính xúc tác tốt hơn. Nhóm tác giả cũng tổng hợp xúc tác CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ở tỷ lệ khác (như 20:20:60) bằng phương pháp 2 và phương pháp 2B và thu được kết quả tương tự (Hình 6). Mẫu điều chế bằng phương pháp 2 cho thấy sự phân bố kích thước lỗ xốp ở vùng 400 - 500Å rất rõ, còn mẫu điều chế bằng phương pháp 2B chỉ xuất hiện một loại lỗ xốp ở 50Å. Kết quả hoạt tính của các hệ xúc tác này cho thấy mẫu điều chế bằng phương pháp 2B (MTY = 35,7) tốt hơn hẳn phương pháp 2 (MTY = 24,2).



Hình 6. Đường phân bố kích thước lỗ xốp của các mẫu 20Cu20Zn theo 2 phương pháp tổng hợp khác nhau

#### 4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của các thông số trong quá trình tổng hợp xúc tác đến các tính chất đặc trưng hóa lý xúc tác và từ đó quyết định đến hoạt tính của các hệ xúc tác CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> của quá trình chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành methanol. Các phương pháp tổng hợp xúc tác khác nhau tạo ra các sản phẩm có cùng thành phần hóa học, cùng cấu

trúc đơn tinh thể, nhưng có sự khác biệt chủ yếu ở hình thái xúc tác và tính acid. Kết quả mẫu xúc tác tổng hợp bằng phương pháp 1 xuất hiện các tâm acid mạnh và ưu đãi cho quá trình hình thành sản phẩm phụ là dimethyl ether; các thành phần CuO, ZnO không phát triển tốt trên chất mang mà nằm tách biệt khỏi chất mang alumina. Trong khi đó, xúc tác tổng hợp bằng phương pháp 2 và nhất là phương pháp 2B cho thấy sự phân bố của các pha CuO-ZnO trên alumina tốt hơn nhiều. Kết quả mẫu tổng hợp bằng phương pháp 2B cho kích thước pha CuO nhỏ nhất, kích thước lỗ xốp tập trung chủ yếu trong khoảng 5nm và có hoạt tính chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành methanol tốt nhất.

Nghiên cứu này cho thấy ảnh hưởng quan trọng của yếu tố hình thái đến hoạt tính của hệ xúc tác tổng hợp methanol từ CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Có thể thấy, 3 mẫu 30Cu30Zn được tổng hợp bằng 3 phương pháp khác nhau đều có cùng thành phần, cấu trúc và diện tích bề mặt nhưng hoạt tính có thể chênh lệch đến 2 lần. Việc phân tích kỹ kết quả phân bố kích thước lỗ xốp và kết quả từ ảnh hiển vi điện tử quét giúp nhóm tác giả giải đáp được sự khác biệt này và định hướng cho các nghiên cứu tổng hợp xúc tác tiếp theo. Cụ thể, để hệ xúc tác chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành methanol trên cơ sở CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có hoạt tính và độ chọn lọc cao thì một số tính chất đặc trưng quan trọng cần có để thiết kế xúc tác trên quy mô công nghiệp: tâm acid yếu, kích thước tinh thể nhỏ, pha hoạt tính Cu-Zn được phân bố tốt trên chất mang alumina... Từ kết quả này, nhóm tác giả sẽ tiếp tục nghiên cứu vấn đề tối ưu khả năng tương tác giữa pha CuO và ZnO.

### Tài liệu tham khảo

1. Shin-ichiro Fujita, Shuhei Moribe, Yoshinori Kanamori, Nobutsune Takezawa. *Preparation of a coprecipitated Cu/ZnO catalyst for the methanol synthesis from CO<sub>2</sub> - effects of the calcination and reduction conditions on the catalytic performance.* Applied Catalysis A: General, 2001; 207(1 - 2): p. 121 - 128.
2. Jamil Toyir, Pilar Ramírez de la Piscina, José Luis G Fierrob, Narcís Homs. *Highly effective conversion of CO<sub>2</sub> to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter.* Applied Catalysis B: Environmental, 2001; 29(3): p. 207 - 215.
3. Jingang Wu, Masahiro Saito, Hirotaka Mabuse. *Activity and stability of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst promoted with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for methanol synthesis.* Catalysis Letters. 2000; 68(1): p. 55 - 58.
4. L.Sunggyu. *Methanol synthesis from syngas.* Handbook of Alternative Fuel Technologies 2007, CRC Press. p. 297 - 321.
5. G.A.Olah, A.Goeppert, G.K.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. 2008; 74(2): p. 487 - 498.
6. S.K.Hoekman et al. *CO<sub>2</sub> recycling by reaction with renewably-generated hydrogen.* International Journal of Greenhouse Gas Control. 2010; 4(1): p. 44 - 50.
7. P.C.K.Vesborg et al. *Transient behavior of Cu/ZnO-based methanol synthesis catalysts.* Journal of Catalysis. 2009; 262(1): p. 65 - 72.
8. Lưu Cẩm Lộc và nnk. *Ảnh hưởng của phương pháp điều chế đến tính chất của xúc tác CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2:1:6) cho quá trình tổng hợp dimethyl ether từ khí tổng hợp.* Tạp chí Hóa học. 2009; 47(6A): p. 150 - 157.
9. K.Hashimoto et al. *Materials for global carbon dioxide recycling.* Corrosion Science. 2002; 44(2): p. 371 - 386.
10. J.Liu, et al. *Surface active structure of ultra-fine Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts used for the CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> to methanol reaction.* Applied Catalysis A: General. 2001; 218(1 - 2): p. 113 - 119.
11. M.M.Günter et al. *Implication of the microstructure of binary Cu/ZnO catalysts for their catalytic activity in methanol synthesis.* Catalysis Letters. 2001. 71(1 - 2): p. 37 - 44.
12. J.D.Grunwaldt et al. *In situ investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysts.* Journal of Catalysis. 2000; 194(2): p. 452 - 460.
13. Nan-Yu Topsøe, Henrik Topsøe. *On the nature of surface structural changes in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts.* Topics in Catalysis. 1999; 8(3 - 4): p. 267 - 270
14. Son-Ki Ihm, Young-Kwon Park, Jong-Ki Jeon, Kwang-Cheon Park, Dong-Keun Lee. *A study on methanol synthesis through CO<sub>2</sub> hydrogenation over copper-based catalysts.* Studies in Surface Science and Catalysis. 1998; 114: p. 505 - 508.
15. Le Phuc Nguyen et al. *NO<sub>x</sub> removal efficiency and ammonia selectivity during the NO<sub>x</sub> storage-reduction process over Pt/BaO(Fe, Mn, Ce)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalysts. Part II: Influence of Ce and Mn, Ce addition.* Applied Catalysis B: Environmental. 2011; 102(3): p. 362 - 371.

16. Le Phuc Nguyen et al. *Influence of Mn and Fe addition on the NO<sub>x</sub> storage - Reduction properties and SO<sub>2</sub> Poisoning of a Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalyst*. Topics in Catalysis. 2009; 52(13): p. 1771 - 1775.
17. Le Phuc Nguyen et al. *Catalytic removal of NO<sub>x</sub> by direct decomposition pathway in the presence of an excess of oxygen over MnO<sub>x</sub>/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalyst*. Journal of Chemistry. 2011; 49(5AB): p. 408 - 414.
18. J.P.Brunelle. *Preparation of catalysts by adsorption of metal complexes on mineral oxides*. Studies in Surface Science and Catalysis. 1979; 3: p. 211 - 232.
19. 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.
20. L.B.McCusker et al. *Rietveld refinement guidelines*. Journal of Applied Crystallography. 1999; 32(1): p. 36 - 50

---

## Influence of morphological characteristics on the catalytic reactivity of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for methanol synthesis from H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixture

Le Phuc Nguyen, Dang Thanh Tung, Ha Luu Manh Quan  
Tran Van Tri, Bui Vinh Tuong, Vu Thi Thanh Nguyet  
Nguyen Anh Duc  
Vietnam Petroleum Institute

### Summary

***In this study, CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30:30:40) model catalysts were prepared (by 3 different methods) for the synthesis of methanol from H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (75:25) mixture in a fixed-bed flow reactor. XRD and Rietveld analyses showed that all samples had the same crystalline structure and crystalline phase composition. However, the catalytic performance of these samples is very different in both the product selectivity and the CO<sub>2</sub> conversion to methanol. Then, a special attention was focused on the catalyst morphology in regard to the pore size distribution and SEM images. It is noted that the interaction between CuO-ZnO and alumina plays an important role in the catalytic activity. The study also showed that minor differences in preparation parameters can lead to remarkable differences in the catalyst performance.***