



Vai trò của cobalt trong tổng hợp rượu C_1 - C_3 từ syngas trên hệ xúc tác Cu-Zn-Al

The role of cobalt in C_1 - C_3 alcohols synthesis from syngas over Cu-Zn-Al catalyst

Nguyễn Thị Thu Hà¹, Nguyễn Minh Tuấn¹, Lê Văn Khu¹, Lương Thị Thu Thủy¹, Phùng Thị Thanh Hương²
Lê Minh Cầm^{1,*}

¹Khoa Hóa học, Đại học Sư Phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

²Khoa Tự Nhiên, Đại Học Hoa Lư, Kỳ Vũ, Ninh Nhất, Ninh Bình

*Email: camlm@hnue.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 08/11/2018

Accepted: 28/12/2018

Keywords:

CO hydrogenation, methanol, higher alcohol, Cu/ZnO-Al₂O₃, Co, promoter

ABSTRACT

In this work 15% Cu supported on ZnO-Al₂O₃ and promoted by 5%Co, has been prepared by impregnation method and tested for methanol and higher alcohol synthesis from syngas. The catalytic samples have been characterized using BET, XRD, TEM, TPR-H₂ techniques. TPR-H₂ technique reveals that Co addition to 15% Cu supported on ZnO-Al₂O₃ catalyst promotes the reducibility of Cu. The experimental results show that unpromoted, 15% Cu supported on ZnO-Al₂O₃ exhibits a moderate activity for CO conversion with methanol as the main product. The Co promoter plays an essential role in directing the selectivity to mixture of methanol and propanol. Both the CO conversion and the selectivity for methanol and propanol over 15Cu5Co/ZnO-Al₂O₃ increases and much higher than those over 15Cu/ZnO-Al₂O₃. The suitable conditions for producing higher alcohols from syngas (mole ratio of H₂ and CO is equal to 3:1) using total flow rate of 20 ml/min are determined as 350°C at atmospheric environment.

Giới thiệu

Đứng trước tình trạng dần cạn kiệt của nguồn nhiên liệu hóa thạch (dầu mỏ, than đá...) và tình trạng ô nhiễm môi trường, những nghiên cứu mở rộng về nguồn năng lượng thay thế hiện đang được cả thế giới quan tâm. Một trong những nghiên cứu quan trọng là chuyển hóa khí tổng hợp (syngas). Syngas là hỗn hợp của CO và H₂, có thể thu được từ nhiều nguồn carbon khác nhau như than đá, khí tự nhiên, sinh khối và ngay cả chất thải hữu cơ.

Tổng hợp methanol cũng như các ancol mạch dài từ syngas đã thu hút nhiều sự chú ý trong đó methanol là một lựa chọn năng lượng sạch. Ngoài ra các ancol

mạch thẳng chứa nhiều carbon hiện nay đang được chú ý đến như một ứng cử cho nguồn nhiên liệu xanh trong công nghiệp hàng không.

Quá trình chuyển hóa syngas thành ancol được xúc tiến bởi nhiều loại xúc tác khác nhau và rất nhiều công trình nghiên cứu về cơ chế phản ứng đã được thực hiện để tìm ra loại xúc tác thích hợp, có độ chọn lọc ancol cao [1-3]. Tùy thuộc vào điều kiện tiến hành và xúc tác sử dụng mà quá trình chuyển hóa sẽ cho sản phẩm khác nhau, bao gồm ancol từ C₁ đến C₅, mạch thẳng và mạch nhánh. Xúc tác tổng hợp methanol ở áp suất thấp và nhiệt độ thấp tiêu biểu là hệ Cu/ZnO/Al₂O₃ được Lewis và Frolich tìm ra năm 1928. Hoạt tính của xúc tác phụ thuộc rất nhiều vào phương

pháp tổng hợp, bởi vì nó liên quan tới sự phân tán của pha hoạt động là Cu và tương tác của Cu với chất trợ xúc tác Fe(Ni, Co) và từ đó quyết định đến hàm lượng cũng như tính chất của rượu thu được [4-5]. Do khả năng tạo được mạch carbon dài trong quá trình Fischer-Tropsch mà xúc tác Cu và Cu-Co được nghiên cứu rộng trong thời gian gần đây [6-8].

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu quá trình hydro hóa CO trên hệ xúc tác Cu-Zn-Al. Ảnh hưởng của nhiệt độ và vai trò của Co chuyển hóa và chọn lọc sản phẩm được thảo luận chi tiết.

Tổng hợp và đặc trưng xúc tác

Tổng hợp xúc tác

Hỗn hợp hai oxit ZnO-Al₂O₃ với tỉ lệ ZnO:Al₂O₃ = 75:10 về khối lượng được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa ở pH = 6, với hai tiền chất là Zn(NO₃)₂ Al(NO₃)₃ và tác nhân tạo kết tủa là Na₂CO₃. hỗn hợp rắn thu được sau đó được ủ, rửa, làm khô và cuối cùng được nung ở 500°C. Sản phẩm được sử dụng làm chất mang xúc tác. Hai mẫu xúc tác được tổng hợp bằng phương pháp ngâm tẩm có hàm lượng các tâm xúc tác lần lượt như sau: 15% Cu (tính theo kim loại) trên ZnO-Al₂O₃ (ký hiệu: 15Cu/ZnO-Al₂O₃), 15% Cu, 5% Co (tính theo kim loại) trên ZnO-Al₂O₃ (ký hiệu: 15Cu5Co/ZnO-Al₂O₃). Các dung dịch Cu(NO₃)₂ và Co(NO₃)₂ với nồng độ thích hợp được sử dụng như là các tiền chất. Sau khi tẩm, các mẫu xúc tác được làm khô rồi sấy ở 100°C trong 10 giờ và cuối cùng là nung trong không khí ở 500°C trong 3 giờ. Các mẫu xúc tác được bảo quản trong lọ kín.

Các phương pháp hóa lý đặc trưng

Giản đồ nhiễu xạ tia X được đo trên máy D8 Advance-Bruker, trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Ảnh TEM được chụp trên máy JEM1010-JEOL, Viện vệ sinh dịch Tễ trung ương. Giản đồ TPR-H₂ được ghi trên máy AutoChem 2920 (Micromeritics), Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Sử dụng hỗn hợp 10% H₂ trong Ar, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N₂ tại 77K của các mẫu vật liệu sau khi được khử trong dòng H₂ được xác định trên máy TRI START 3000 – (Micromeritics), Đại học Sư phạm Hà Nội. Trước mỗi phép đo, các mẫu vật liệu được làm sạch bề mặt ở 250°C trong dòng khí N₂ trong 5h.

Nghiên cứu hoạt tính xúc tác trong phản ứng hydro hóa CO

Hoạt tính xúc tác được thực hiện trên hệ phản ứng vi dòng nối trực tiếp với sắc kí khí RGA với đầu TCD để phân tích CO, hydrocarbon và GC với đầu FID để phân tích ancol và hydrocarbon, được xây dựng tại phòng thí nghiệm Bộ môn Hóa lí thuyết và Hóa lí, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

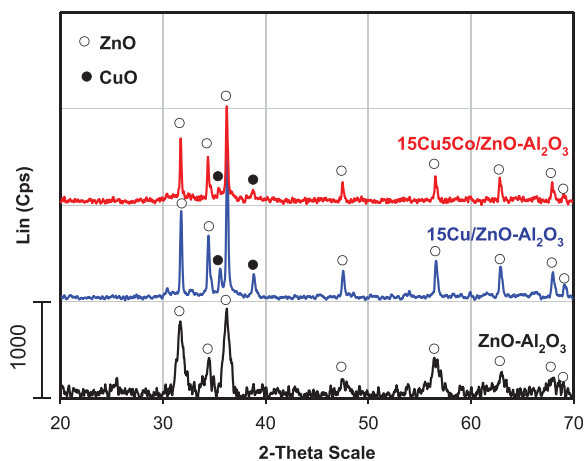
Xúc tác được kiểm tra độ ổn định và độ bền cơ học bằng cách được đặt trong dòng H₂ ở 500°C trong 5 giờ. Khi thực hiện phản ứng 0,2g xúc tác được đưa vào ống phản ứng cấu tạo bằng thủy tinh thạch anh và được hoạt hóa bằng khí H₂ với lưu lượng dòng 10 ml/phút ở nhiệt độ 400°C trong 3 giờ. Sau khi hoạt hóa nhiệt độ được hạ xuống 100°C, tại nhiệt độ này xúc tác được tiếp xúc với nguyên liệu gồm H₂, CO và He với tỉ lệ H₂: CO: He = 9: 3: 8 để tổng lưu lượng dòng đạt 20 mL/phút. Nhiệt độ được tăng từ 100 đến 400°C và sản phẩm được xác định tại các nhiệt độ 200, 250, 300, 350 và 400°C. Tất cả các lần thử hoạt tính xúc tác đều thực hiện ở áp suất 1atm.

Kết quả và thảo luận

Một số đặc trưng hóa lý của vật liệu

XRD-Xác định độ tinh thể của vật liệu

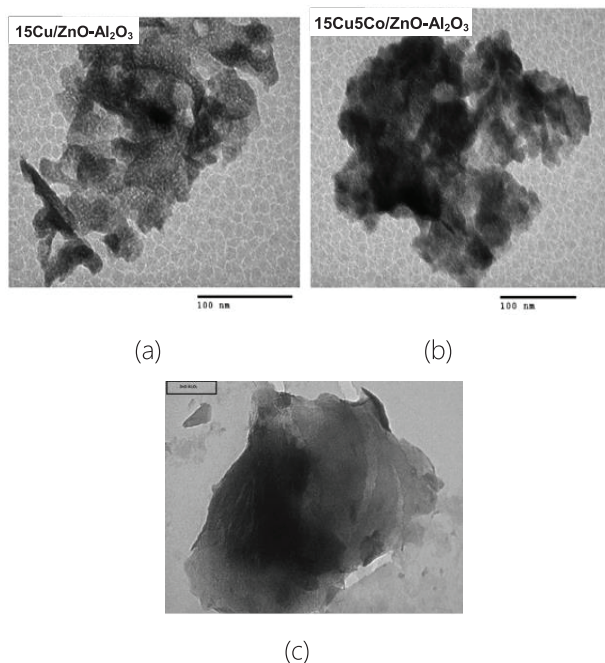
Giản đồ XRD của 2 mẫu xúc tác sau khi nung 500°C trong không khí được trình bày trên Hình 1. Để tiện so sánh, giản đồ XRD của chất mang xúc tác ZnO-Al₂O₃ cũng được đưa ra. Có thể nhận thấy: Ở chất mang chỉ xuất hiện các pic đặc trưng cho tinh thể của ZnO. Đồng thời ở cả hai mẫu xúc tác các pic đặc trưng cho tinh thể ZnO không mất đi. Trong các mẫu vật liệu, tinh thể ZnO ở dạng lục giác (hexagonal) với các thông số mạng a = b = 3,249 Å; c = 5,206 Å và α = 90°, β = 90°, γ = 120°. Các pic chính tại 2θ = 31,8° và 34,4° vẫn xuất hiện rất rõ nét duy chỉ khác hơn là các chân pic bị thu nhỏ và cường độ pic sắc nét hơn. Điều này chứng tỏ kích thước hạt tinh thể của ZnO trong mẫu xúc tác có giảm đi so với trường hợp ban đầu. Trên giản đồ XRD của tất cả các mẫu không xuất hiện pic đặc trưng cho tinh thể nhôm oxit và coban oxit (ngay cả với mẫu xúc tác chứa 5%Co: 15Cu5Co/ ZnO-Al₂O₃). Điều này có thể giải thích do trong quá trình tổng hợp các tiểu phân Al và Co phân tán tốt tạo các cụm tâm kích thước rất nhỏ, hoặc hàm lượng các nguyên tố này trong mẫu xúc tác nằm dưới giới hạn của phép đo.



Hình 1. Giảm đồ XRD của các mẫu xúc tác

Trên giảm đồ XRD của hai mẫu xúc tác đều xuất hiện các pic đặc trưng cho tinh thể CuO với cường độ cao và sắc nét ứng với các $2\theta = 35,6^\circ$ và $38,9^\circ$. Giảm đồ XRD còn cho thấy CuO tồn tại ở dạng đơn tà (monoclinic) với các thông số mạng $a = 4,685 \text{ \AA}$, $b = 3,425 \text{ \AA}$, $c = 5,130 \text{ \AA}$ và $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99,549^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Ảnh TEM



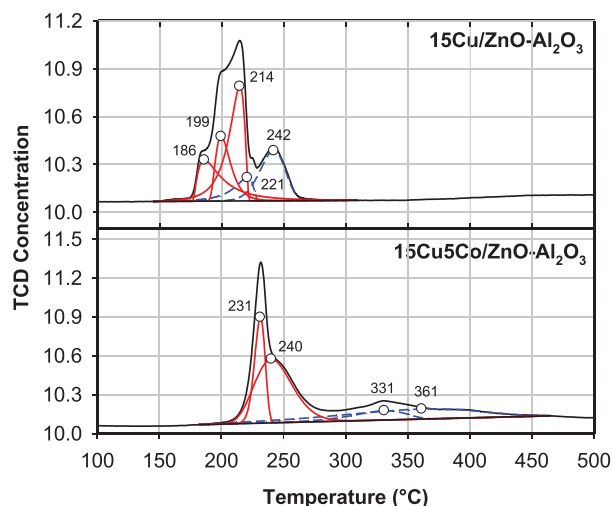
Hình 2. Ảnh TEM của các mẫu xúc tác

Ảnh TEM của các mẫu xúc tác sau khi nung ở 500°C trong không khí được trình bày trên Hình 2a và 2b. Ảnh TEM của chất mang ZnO-Al₂O₃ cũng được đưa ra để so sánh. Dễ nhận thấy, các tâm hoạt tính được phân tán khá đều: với mẫu không có Co các cụm tâm hoạt tính có kích thước trong khoảng $20 \div 40 \text{ nm}$, khi thêm 5% Co nhờ tương tác giữa Cu và Co mà các tâm

hoạt tính được phân tán đều hơn trên nền chất mang ZnO-Al₂O₃.

Kết quả phân tích bằng phương pháp TPR-H₂

Giản đồ TPR-H₂ của các mẫu xúc tác được trình bày trên Hình 3. Trên cả 2 giản đồ, các pic khử đều nằm trong khoảng $160 \div 350^\circ\text{C}$. Ở vùng nhiệt độ này ZnO và Al₂O₃ đều chưa bị khử bởi H₂ [9] nên có thể coi các pic này tương ứng với sự khử các dạng khác nhau của oxit đồng và oxit coban.



Hình 3. Giảm đồ TPR-H₂ của 2 mẫu xúc tác 15Cu/ZnO-Al₂O₃ và 15Cu5Co/ZnO-Al₂O₃

Để có thể phân tích sâu hơn tính chất khử của các mẫu xúc tác, giản đồ TPR-H₂ được phân tách các pic khử bằng các hàm Gauss. Mẫu 15Cu/ZnAlO có nhiệt độ bắt đầu khử là 160°C và kết thúc khoảng 280°C ; tổng thể tích H₂ tiêu thụ là $1,8628 \text{ mmol/g}$. Trong đó pic khử tương ứng với $T_{\text{max}} = 214^\circ\text{C}$ có thể tích H₂ tiêu thụ lớn nhất, $V = 0,6325 \text{ mmol/g}$. Theo Huaming Yang và đồng tác giả [10] nhiệt độ khử của Cu²⁺ trong CuO tới Cu⁰ là 300°C . Nếu khử từ Cu₂O về Cu⁰ sẽ khó hơn và đòi hỏi nhiệt độ cao hơn. Nhận xét này cũng phù hợp với kết quả của nhiều công trình khác [11-13]. Trong nghiên cứu này, dễ thấy ở mẫu 15Cu/ZnO-Al₂O₃ tất cả T_{max} của các pic khử đều $< 250^\circ\text{C}$. Điều này đồng nghĩa với sự có mặt của chất nền ZnO-Al₂O₃ đã giúp cho sự phân tán CuO tốt hơn nên dễ bị khử hơn. Pic tại 186°C và 199°C có thể gán cho sự khử của các tiểu phân CuO_x kích thước rất nhỏ, có độ phân tán tốt nằm ở bề mặt ngoài của chất mang ZnO-Al₂O₃. Sự khử của các cluster CuO_x lớn hơn sẽ khó hơn thể hiện ở nhiệt độ khử cao, tương ứng với pic tại 214°C . Hai pic tại 221°C và 241°C có thể gán cho sự khử của các tiểu phân Cu liên kết chặt chẽ với các hợp phần chất mang là ZnO và hoặc Al₂O₃. Nhận định tương tự cũng đã được đưa ra trong các công trình nghiên cứu [10-14]. Theo

Gómez và Schmal [12] giản đồ TPR-H₂ của oxit Co₃O₄ có một pic khử cực đại tại 390°C và một vai pic nhỏ tại 300°C. Các pic này được gán cho sự khử lần lượt từ Co₃O₄ xuống CoO và cuối cùng là Co⁰. Ở mẫu 15Cu5Co/ ZnO-Al₂O₃ nhiệt độ bắt đầu khử cao hơn (khoảng 180°C) và vùng nhiệt độ khử cũng rộng nhất (kéo dài tới 400°C). Sự khác biệt này phản ánh sự tương tác giữa Cu và Co [12]. Chính tương tác này mặc dù giúp các tâm xúc tác phân tán tốt hơn nhưng liên kết với nhau chặt chẽ hơn làm cho oxit Cu khó bị khử hơn so với sự khử của oxit Cu trong mẫu 15Cu/ZnO-Al₂O₃. Tuy nhiên sau khi được “khởi mào” quá trình khử cũng xảy ra rất nhanh và tổng thể tích H₂ tiêu thụ V = 1,9846 mmol/g cao hơn so với mẫu 15Cu/ZnO-Al₂O₃. Các pic tại nhiệt độ 231°C và 240°C tương ứng với sự khử của Cu²⁺ trong khi các pic tại 331°C và 361°C có thể gán cho sự khử của các tiểu phân CoO_x [12].

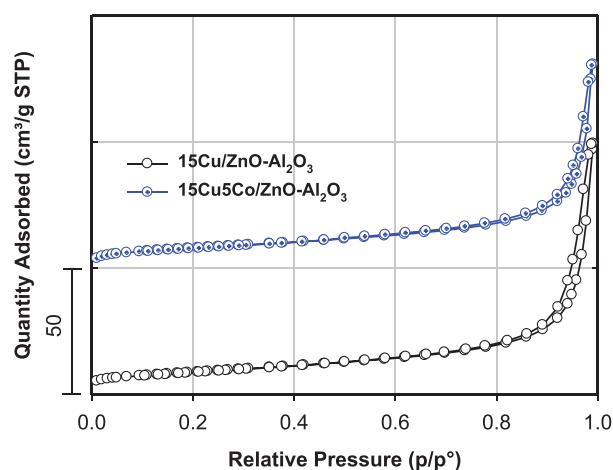
Kết quả phân tích bằng phương pháp BET

Hình 4 giới thiệu các đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N₂ ở 77K của 2 mẫu xúc tác tổng hợp được. Có thể thấy rằng cả hai mẫu xúc tác đều có đường đẳng nhiệt hấp phụ nằm trung gian giữa loại II và loại IV theo phân loại của IUPAC, đặc trưng cho vật liệu có chứa mao quản trung bình (2 nm ≤ d_{mao quản} ≤ 50 nm) và cả mao quản lớn (d_{mao quản} > 50 nm).

N₂ ở 77K của hai mẫu xúc tác 15Cu/ ZnO-Al₂O₃ và 15Cu5Co/ ZnO-Al₂O₃

Kết quả tính bề mặt riêng và các đặc trưng mao quản từ đường đẳng nhiệt hấp phụ N₂ ở 77K của các mẫu được tóm tắt trong Bảng 1.

So với chất mang ZnO-Al₂O₃, việc đưa 15% Cu và 5%Co đều làm thay đổi nhẹ tính chất xốp của bề mặt chất mang. Với cùng một phương pháp tẩm, mẫu 15Cu/ ZnO-Al₂O₃ có bề mặt riêng(S_{BET}) và tổng thể tích mao quản (V_{tot}) tương ứng là 32 m²/g và 0,1491 cm³/g. Bề mặt riêng này chủ yếu được đóng góp bởi mao quản nhỏ và lớn (diện tích bề mặt ngoài S_{ext} là 28 m²/g). Độ rộng trung bình của mao quản trung bình và lớn D_{BJH} của mẫu này là khoảng 20,99 nm. Khi đưa thêm 5%Co (mẫu 15Cu5Co/ZnO-Al₂O₃), bề mặt riêng và tổng thể tích mao quản của mẫu thu được đều giảm nhẹ: từ 32 m²/g xuống 29 m²/g và từ 0,1491 cm³/g xuống 0,1145 cm³/g. Sự giảm này được đóng góp bởi sự giảm cả ở mao quản nhỏ, mao quản trung bình và mao quản lớn: S_{mic} giảm từ 4 m²/g xuống còn 3 m²/g; S_{ext} giảm từ 28 xuống còn 26 m²/g. Sự giảm này cũng đã làm đường kính trung bình của các mao quản trung bình và lớn giảm từ 20,99 nm xuống còn 17,99 nm.



Hình 4. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ

Bảng 1. Bề mặt riêng và các đặc trưng mao quản của các mẫu xúc tác

Mẫu	S _{BET} (m ² /g)	S _{mic} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{me-ma} (cm ³ /g)	V _{tot} (cm ³ /g)	D _{BJH} (nm)
ZnO-Al ₂ O ₃	35	5	29	0,0018	0,1582	0,1600	22,07
15Cu/ZnO-Al ₂ O ₃	32	4	28	0,0016	0,1475	0,1491	20,99
15Cu5Co/ZnO-Al ₂ O ₃	29	3	26	0,0013	0,1132	0,1145	17,99

S_{BET} : Bề mặt riêng tính theo phương trình BET [15]; S_{mic} : Diện tích mao quản nhỏ tính theo phương pháp t-plot [16]; S_{ext} : Diện tích bề mặt ngoài, tính theo phương pháp t-plot [16]; V_{mic} : Thể tích mao quản nhỏ tính theo phương pháp t-plot [16]; V_{me-ma} : Thể tích mao quản trung bình và lớn, tính theo phương pháp BJH [17]; V_{tot} : Tổng thể tích mao quản: $V_{tot} = V_{mi} + V_{me-ma}$; D_{BJH} : Độ rộng trung bình của mao quản trung bình và lớn, tính theo phương pháp BJH [18]

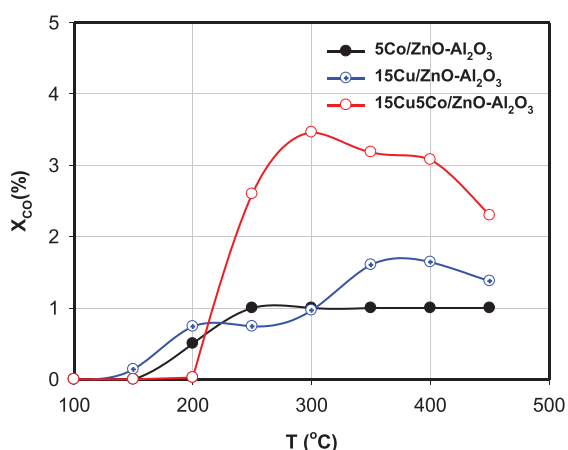
Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu

Kết quả khảo sát quá trình hydro hóa CO ở áp suất thường cho thấy cả hai mẫu nghiên cứu đều thể hiện hoạt tính xúc tác trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu (200°C-400°C).

Ảnh hưởng của nhiệt độ

- Độ chuyển hóa CO

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa CO trên hai mẫu xúc tác 15Cu/ZnO-Al₂O₃ (15Cu/ZnO-Al₂O₃) và 15Cu,5%Co/ZnO-Al₂O₃ (15Cu5Co/ZnO-Al₂O₃) được trình bày trên Hình 5. Có thể thấy chuyển hóa của CO được bắt đầu ở khoảng 200°C, tăng theo nhiệt độ tới 300°C với cực đại chuyển hóa CO trên mẫu 15Cu5Co/ZnO-Al₂O₃ đạt khoảng 3,6% tại 300°C sau đó chậm dần và có chiều hướng đi xuống khi nhiệt độ tiếp tục tăng. Kết quả này tương đương với một số các công trình công bố khác. Ví dụ Eika W.Qian và đồng tác giả [8] chỉ ra rằng hydro hóa CO trên hệ xúc tác K₀₂Co₀₆10MoCe ở 260°C và 5 MPa có độ chuyển hóa 3,2% với độ chọn lọc (metanol+etanol) = 55%, còn trên hệ xúc tác K₀₂Co₀₆10MoSi, chuyển hóa chỉ đạt 0,9% với độ chọn lọc (metanol+etanol) = 31%. Hay E. Heracleous và đồng tác giả [15] cũng công bố, trên xúc tác Cu₃₃Zn₃₃Al₃₃ được xúc tiến bởi K, tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa chuyển hóa của CO tại nhiệt độ 300°C, áp suất 40 bar đạt 12,6% với chọn lọc (metanol+ C₂₊-OH) = 90,8%.



Hình 5. Độ chuyển hóa của CO theo nhiệt độ trên hai mẫu xúc tác 15Cu/ZnO-Al₂O₃ và 15Cu5Co/ZnO-Al₂O₃

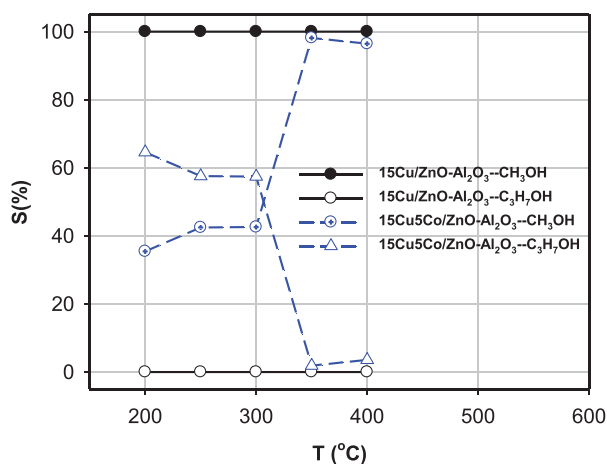
- Độ chọn lọc sản phẩm methanol và propanol

Sản phẩm rượu được phân tích bằng sắc ký khí với detector nối online với hệ phản ứng và được tóm tắt trong Bảng 2.

Bảng 2. Độ chọn lọc metanol và propanol trên 2 mẫu xúc tác

Mẫu	Độ chọn lọc sản phẩm (%) tại T(°C)				
	200	250	300	350	400
Metanol					
15Cu/ ZnO-Al ₂ O ₃	100	100	100	100	100
15Cu5Co/ZnO-Al ₂ O ₃	35,4	42,4	42,6	98,1	96,4
Propanol					
15Cu/ ZnO-Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0
15Cu5Co/ZnO-Al ₂ O ₃	64,6	57,6	57,4	1,9	3,6

Hình 6 biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự hình thành metanol trên hai chất xúc tác nghiên cứu: metanol bắt đầu xuất hiện ở nhiệt độ 200°C trên cả hai mẫu xúc tác. Tuy nhiên, trên xúc tác không chứa Co, chọn lọc methanol là 100% trong toàn khoảng nhiệt độ nghiên cứu. Nhưng khi xúc tác được bổ trợ 5%Co, methanol chỉ đạt dưới 40% ở nhiệt độ 200°C, tăng dần theo T và tăng nhảy vọt khi nhiệt độ đạt 300°C, đạt cực đại tại 350°C sau đó giảm dần nếu tiếp tục tăng nhiệt độ.

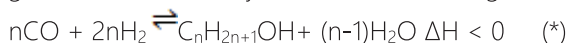


Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới sự chọn lọc sản phẩm trên hai mẫu xúc tác: 15Cu/ZnO-Al₂O₃ và 15Cu5Co/ZnO-Al₂O₃

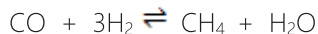
Nếu phân tích sản phẩm rượu propanol C₃H₇OH sẽ dễ nhận thấy C₃H₇OH chỉ xuất hiện trên xúc tác chứa 5%Co, 15Cu5Co/ZnO-Al₂O₃. Trên xúc tác này, ở T =

200°C độ chọn lọc propanol đạt khoảng 60% và giữ nguyên giá trị trong khoảng nhiệt độ 200°C-300°C. Nhưng khi tiếp tục tăng nhiệt độ, độ chọn lọc propanol giảm dần thay thế một phần bằng methanol. Trong khoảng nhiệt độ khảo sát không quan sát được sự tạo thành các sản phẩm hydrocacbon, có thể là do hàm lượng các sản phẩm này rất nhỏ nằm ngoài giới hạn của phép đo. Điều này có thể được giải thích là do ở độ chuyển hóa CO thấp (tương ứng với khoảng nhiệt độ tiến hành phản ứng thấp) độ chọn lọc rượu C₁-C₃ chiếm ưu thế, các phản ứng tạo sản phẩm khác như hydro cacbon hoặc rượu cao không thuận lợi ở khoảng nhiệt độ này. Các kết quả này cũng phù hợp với những kết quả đã được công bố bởi một số tác giả khác [12, 19].

Ảnh hưởng của nhiệt độ có thể được giải thích trên cơ sở động học và nhiệt động học của phản ứng hydro hóa CO: ở nhiệt độ thấp yếu tố động học chiếm ưu thế, khi tăng nhiệt độ tốc độ phản ứng tăng đồng thời với sự tăng sản phẩm rượu. Tuy nhiên đây là phản ứng tỏa nhiệt nên ở vùng nhiệt độ cao (> 350°C), phản ứng bị giới hạn bởi yếu tố cân bằng nhiệt động, phản ứng tạo ancol (*) sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch:



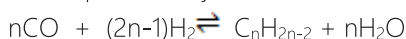
Ngoài ra ở nhiệt độ cao, sản phẩm phản ứng còn bị cạnh tranh bởi các sản phẩm khác như CH₄



hoặc các quá trình khác như water-gas shift tạo CO₂ và H₂:



hoặc Fischer-Tropsch tạo hydrocarbon:



Bởi thế, muốn độ chọn lọc rượu cao thì cần thực hiện quá trình hydro hóa ở nhiệt độ thấp.

Vai trò của các tâm hoạt tính Cu và Co

Quan sát các Hình 5 và 6 dễ thấy rằng khi trong hệ xúc tác chỉ có Cu là tâm hoạt tính độ chuyển hóa của CO không cao, và metanol là sản phẩm rượu duy nhất. Trong khi đó, nếu thêm 5% Co, chuyển hóa của CO tăng vọt, metanol xuất hiện ở 200°C và tăng rất nhanh theo sự tăng của nhiệt độ. Ngoài ra có thể thấy C₃H₇OH chỉ xuất hiện khi mẫu xúc tác được bổ sung 5% Co.

Như vậy sự có mặt của Co làm tăng hoạt tính xúc tác và cũng có thể làm tăng giai đoạn phát triển mạch, phản ứng tạo nhiều sản phẩm ancol có mạch cacbon >C₁⁺.

Nhận xét trên cho thấy vai trò quan trọng của Co với quá trình hydro hóa CO tạo ancol đặc biệt với các ancol mạch dài. Trong hệ xúc tác Co đóng vai trò là

chất xúc tiến. Bởi vì từ hình 5 có thể thấy trên mẫu xúc tác chỉ chứa 5%Co/ZnO-Al₂O₃ hầu như không quan sát được sự chuyển hóa của CO. Nhưng khi mẫu Cu/ZnO-Al₂O₃ được bổ sung thêm 5% Co, hiệu ứng chuyển hóa tăng mạnh. Sự có mặt của Co làm xuất hiện tương tác Cu-Co từ đó làm tăng khả năng phân tán của Cu dẫn đến tăng hoạt tính xúc tác. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các công trình đã công bố. Santiesteban et al. [19], Murchison et al. [20], Bian et al. [21] đã chỉ ra sự có mặt của Co trong xúc tác K/MoS₂ làm tăng hoạt tính và độ chọn lọc rượu C₂⁺. Xiang et al. [22] khi nghiên cứu phản ứng tổng hợp rượu C₂⁺ trên xúc tác K-Co/Mo₂C đã đi đến kết luận rằng Co đã trợ giúp mạnh mẽ sự hình thành rượu C₂ – C₄ có nhánh hoặc không nhánh, đặc biệt cho bước chuyển từ methanol đến etanol.

Kết luận

Xúc tác 15%Cu/ZnO-Al₂O₃ và 15%Cu 5%Co/ZnO-Al₂O₃ được tổng hợp bằng phương pháp tẩm (dùng Cu(NO₃)₂.3H₂O và Co(NO₃)₂.3H₂O) trên hệ chất mang ZnO-Al₂O₃ và được khảo sát hoạt tính xúc tác trong phản ứng hydro hóa CO tạo rượu metanol và rượu C₂⁺ trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu 100°C – 400°C và áp suất thường. Hệ chất mang được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa ở pH = 6 sử dụng Al(NO₃)₃.9H₂O và Zn(NO₃)₂.6H₂O là các tiền chất và Na₂CO₃ như một tác nhân tạo môi trường kết tủa hydroxide. Các mẫu xúc tác được đặc trưng hóa lý bằng một số phương pháp như XRD, TEM, BET. Kết quả thử hoạt tính xúc tác cho thấy cả hai mẫu vật liệu đều thể hiện hoạt tính xúc tác ở áp suất thường mặc dù độ chuyển hóa chưa cao nhưng kết quả là khả quan nếu so sánh với những kết quả của các nghiên cứu khác đã được công bố. Nhiệt độ CO bắt đầu chuyển hóa và đồng thời cũng là nhiệt độ hình thành sản phẩm metanol vào khoảng 200°, tăng theo nhiệt độ tới cực đại khoảng 300-350°C sau đó giảm dần. Đặc biệt khi được bổ sung 5%Co hoạt tính xúc tác của hệ 15%Cu/ ZnO-Al₂O₃ được cải thiện rõ rệt, chuyển hóa tăng mạnh và đồng thời sản phẩm ancol đa dạng hơn. Trong khi mẫu 15% Cu sản phẩm rượu duy nhất là metanol thì với sự có mặt của Co, xuất hiện thêm propanol. Các kết quả nghiên cứu ban đầu của chúng tôi cho thấy muốn có hiệu suất cao trong quá trình hydro hóa CO thành rượu C₁- C₃ phản ứng cần được thực hiện ở nhiệt độ thấp để tránh sự tạo hydrocarbon và Co đóng vai trò quan trọng trong việc tăng hiệu suất phản ứng và chọn lọc sản phẩm ancol C₂⁺.

Lời cảm ơn: Công trình này nằm trong khuôn khổ đề tài cấp Bộ mã số: B2015-17-69. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo đã tài trợ kinh phí cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. Andrew J. M., Jens S., Jan R., Ib C., Felix S., Jens K. N., Poul Georg M., Thermochemistry and microkinetic analysis of methanol synthesis on ZnO (000), *J. Catal.*, 309 (2014) 397-407
2. VeluSubramani, Santosh K. Gangwal, A Review of Recent Literature to Search for an Efficient Catalytic Process for the Conversion of Syngas to Ethanol, *Energy Fuels*, 22 (2) (2008) 814-839
3. G. Natta, U. Colombo, I. Pasquon, in: P.H. Emmett (Ed.), *Direct Catalytic Synthesis of Higher Alcohols from Carbon Monoxide and Hydrogen Catalysis*, vol. 5, Reinhold, New York, (1957) 131-174
4. Zhi-Jun Zuoa, Le Wanga, Pei-De Hanb, Wei Huang, Methanol synthesis by CO and CO₂ hydrogenation on Cu/ γ -Al₂O₃ surface in liquid paraffin solution, *Appl. Sur. Science*, 290 (2014) 398-404
5. DongLü, YanZhu, Yuhua Sun, Cu nanoclusters supported on Co nanosheets for selective hydrogenation of CO, *Chin. J. Catal.*, 34 (2013) 1998-2003
6. Mingyue Ding, MinghuangQiu, Jianguo Liu, Yuping Li, Tiejun Wang, Long long Ma, Chuangzhi Wu, Influence of manganese promoter on co-precipitated Fe-Cu based catalysts for higher alcohols synthesis, *Fuel* 109 (2013) 21-27
7. Qiongxiao Wu, Jakob M. Christensen, Gian Luca Chiarello, Linus D.L. Duchstein, Jakob B. Wagner, BurcinTemel, Jan-DierkGrunwaldt, Anker D. Jensen, Supported molybdenum carbide for higher alcohol synthesis from syngas, *Catal. Today*, 215 (2013) 162- 168
8. Takashi Toyod, Yoshiro Nishihar, EikaW. Qian, CO hydrogenation on group VI metal -ceria catalysts, *Fuel Process. Technol.*, 125 (2014) 86-93
9. Samei E., Taghizadeh M., Bahmani M., Enhancement of stability and activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts by colloidal silica and metal oxides additives for methanol synthesis from a CO₂-rich feed, *Fuel Processing Technology*, 96 (2012) 128-133
10. Chengli Huo, Jing Ouyang and Huaming Yang, CuO nanoparticles encapsulated inside Al-MCM-41 mesoporous materials via direct synthetic route, *Article in Scientific Reports* · January 2014, DOI: 10.1038/srep03682
11. Jiyuan Wang, Chongyu Zeng, Al₂O₃ Effect on the Catalytic Activity of Cu-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Catalysts for Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation *Journal of Natural Gas, Chemistry*, 14 (2005) 156-162
12. Gómez-Cuaspud J.A., Schmal M., Effect of metal oxides concentration over supported cordierite monoliths on the partial oxidation of ethanol, *Applied Catalysis B: Environmental* 148-149 (2014) 1-10
13. Zheng-juan Liu, Xing-jiang Tang, Shan Xu and Xiao-lai Wang, Synthesis and Catalytic Performance of Graphene Modified CuO-ZnO-Al₂O₃ for CO₂ Hydrogenation to Methanol, *Journal of Nanomaterials* 1-2 (2014), Article ID 690514, 6 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2014/690514>
14. Satyanarayana M. P., Prakash Biswas, Shashi Kumar, Biswajit Sarkar, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol Over Bimetallic Cu-Ni Catalysts Supported on γ -Al₂O₃, *J. Braz. Chem. Soc.* vol.26 no.8 São Paulo Aug. 2015
15. Heracleous E., Liakakou E.T., Lappas A.A., Lemonidou A.A., Investigation of K- promoted Cu-Zn-Al, Cu-X-Al and Cu-Zn-X (X = Cr, Mn) catalysts for carbon monoxide hydrogenation to higher alcohols, *App. Cat. A*, 455 (2013) 145- 154
16. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319
17. Lippens B.C., Boer J.H., Studies on pore systems in catalysts: V. The t- method, *J. Catal.*, 4 (1965) 319-323
18. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373-380
19. Santiesteban J.G., Bogdan C.E., et al., in: *Proceedings of 9th ICC 2* (1988) 561
20. Murchison C.B., Murdick D.A., Fischer-tropsch process employing modified silicalite catalysts, *United States Patent* 4.199.522 (1980)

21. Bian G.Z., Fu Y.L., Ma Y.-S., Structure of Co–K–Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts and their catalytic activity for mixed alcohols synthesis, *Catal. Today*, 51 (1999) 187–193
22. Xiang M., Li D., Li W., Zhong B., Sun Y., Synthesis of higher alcohols from syngas over K/Co/ β -Mo₂C catalysts, *Catal. Commun.* 8 (2007) 503–507