

Nghiên cứu nâng cao hiệu quả quá trình chuyển hoá CO₂ thành methanol bằng công nghệ lò phản ứng màng sử dụng xúc tác Cu-Zn-Al-Ce

• **Hồ Nhật Linh**

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

• **Trần Văn Trí**

• **Nguyễn Hoài Thu**

• **Lê Phúc Nguyên**

Phòng nghiên cứu Đánh giá xúc tác – Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển chế biến Dầu khí – Viện Dầu khí Việt Nam

(Bài nhận ngày 21 tháng 02 năm 2015, nhận đăng ngày 12 tháng 01 năm 2016)

TÓM TẮT

Đề tài nghiên cứu nâng cao hiệu quả quá trình tổng hợp methanol từ CO₂ bằng cách ứng dụng công nghệ lò phản ứng màng sử dụng xúc tác với thành phần 16 % CeO₂- 30 % CuO – 30 % ZnO/ 24 % Al₂O₃. Các thí nghiệm khảo sát, đánh giá nhằm lựa chọn màng phù hợp với mục tiêu nghiên cứu, thí nghiệm xác định điều kiện thích hợp cho quá trình tổng hợp methanol với hệ phản ứng màng được tiến hành. Kết quả nghiên cứu cho thấy, màng NaA có khả năng tách nước ra khỏi hỗn hợp tốt nhất, giúp hạn chế ảnh hưởng của nước đến hoạt tính xúc tác và đồng thời làm cân bằng phản ứng chuyển

dịch theo chiều tạo ra nhiều methanol hơn so với các màng zeolite còn lại. Ứng dụng công nghệ phản ứng với màng NaA làm cho lượng methanol sinh ra cao hơn 1,4 – 1,7 lần so với hệ phản ứng không màng. Điều kiện được lựa chọn cho phản ứng tổng hợp methanol trực tiếp từ CO₂ trong giới hạn khảo sát của nghiên cứu với hệ phản ứng màng NaA là: nhiệt độ 220 – 240 °C, áp suất 5 bar, lưu lượng dòng nguyên liệu 200 ml/phút, tỉ lệ H₂:CO₂ trong nguyên liệu 3:1. Tiềm năng ứng dụng thực tế của quá trình tổng hợp methanol từ CO₂ là rất lớn và hoàn toàn có cơ sở.

Từ khóa: tổng hợp methanol, CO₂, công nghệ màng, xúc tác.

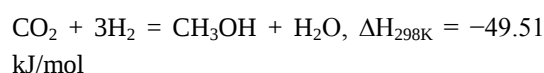
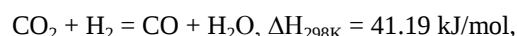
MỞ ĐẦU

Phản ứng chuyển hóa CO₂ thành methanol với sự tham gia của xúc tác là một trong những giải pháp góp phần giải quyết hiện trạng nồng độ khí CO₂ trong khí quyển ngày càng tăng cao [1, 2], tạo áp lực cho môi trường thông qua những ảnh hưởng tiêu cực như góp phần gây ra hiệu ứng nhà kính, làm biến đổi khí hậu [3-5] và ảnh

hưởng trực tiếp đến xu hướng phát triển bền vững trong tương lai. Với nhu cầu sử dụng methanol ngày càng cao [6] trên thế giới cũng như ở Việt Nam, phản ứng chuyển hóa CO₂ thành methanol cần được quan tâm. Giải pháp để giảm thiểu lượng CO₂ trong môi trường là việc cố định và sau đó là tận dụng lượng CO₂ phát thải ra môi

trường thông qua quá trình chuyển hoá CO_2 thành methanol cũng như một số hoá chất khác mang lại hiệu quả kinh tế [5, 7]. Trung Quốc, Úc, các nước Châu Âu và một số quốc gia khác đã thu được lợi nhuận đáng kể trong việc chuyển hoá CO_2 thành methanol, dùng nguồn CO_2 nguyên liệu là khí thải từ các nhà máy năng lượng, aluminum, sản xuất xi măng... Một hệ thống pilot ở Nhật đã tổng hợp methanol từ CO_2/H_2 với năng suất là 50 kg CH_3OH /ngày và độ chọn lọc là 99,8 % [7]. Hãng hóa chất Mitsui đã xây dựng hệ thống pilot sản xuất methanol từ CO_2 và H_2 với sản lượng là 100 tấn/năm. Ở Iceland, công ty Carbon Recycling International đã sản xuất methanol thương mại từ CO_2 , sử dụng nguồn năng lượng địa nhiệt với chi phí thấp [3]. Năm 2011, Watanabe và đồng nghiệp đã nghiên cứu chuyển hóa CO_2 thành methanol dùng xúc tác $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, phản ứng được tiến hành ở điều kiện 250 °C, 5 MPa, GHSV (lưu lượng thể tích) = 10.000 $\text{L.kg}_{\text{xúc tác}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, độ chọn lọc là 99,8 %, thời gian hoạt động của xúc tác hơn 1 năm, năng suất đạt 50 kg/ngày [8].

Hệ xúc tác cho phản ứng chuyển hóa CO_2 tạo thành methanol được nhiều nghiên cứu sử dụng là xúc tác $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ với điều kiện nhiệt độ trong khoảng 225-275 °C, áp suất 50-100 bar [9]. Phản ứng chuyển hoá CO_2 thành methanol và các phản ứng phụ [7, 10]:



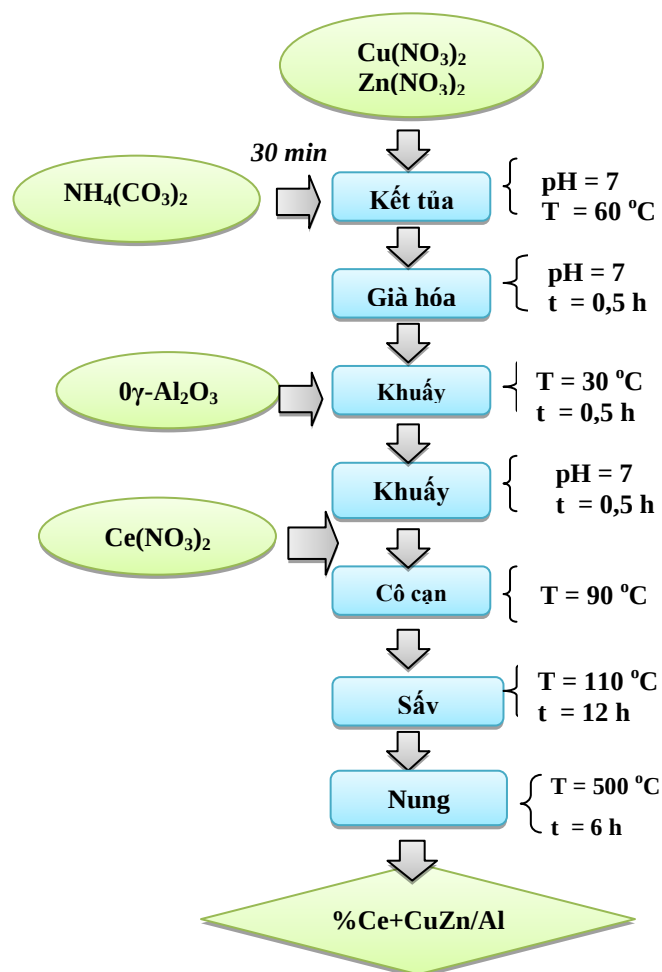
Nhược điểm cần giải quyết của phản ứng chuyển hóa CO_2 thành methanol là việc sinh ra các sản phẩm phụ như H_2O và CO , sự xuất hiện của H_2O sẽ làm giảm hoạt tính của xúc tác.

Nâng cao hiệu quả quá trình chuyển hóa CO_2 thành methanol cần thiết được nghiên cứu để hiện thực hóa quá trình này, nghiên cứu tiến hành khảo sát ảnh hưởng của xúc tác đã biến tính với thành phần Cu-Zn-Al-Ce và đồng thời ứng dụng công nghệ lò phản ứng màng đối với xúc tác cho hiệu quả tạo thành methanol cao nhất sau khi khảo sát. Thành phần xúc tác truyền thống Cu-Zn-Al được biến tính với Ce vì theo những nghiên cứu khác trên thế giới Ce là phụ gia khử nước [11], Ce có khả năng làm gia tăng quá trình hấp phụ hóa học của CO_2 lên chất mang, tăng tính khử của CO_2 và từ đó làm giảm lượng nước sinh ra, hạn chế sự mất hoạt tính của xúc tác, đồng thời gia tăng hoạt tính chuyển hóa CO_2 thành methanol.

Để nâng cao lượng methanol tạo thành sau phản ứng, cần loại bỏ các sản phẩm phụ như H_2O trực tiếp từ phản ứng. Hệ phản ứng màng (Membrane reactor – MR) có tác dụng chọn lọc đối với những sản phẩm qua màng từ phản ứng. Nhiều nghiên cứu trên thế giới sử dụng màng zeolite [12-15] cho phản ứng tổng hợp methanol từ CO_2/H_2 cho hiệu suất thu methanol tăng từ 2,4 % lên 8,7 %. MR giúp làm gia tăng hiệu quả tạo thành methanol vì nó có khả năng loại bỏ H_2O từ phản ứng. Ngoài ra màng MR còn có đặc tính bền nhiệt, phù hợp sử dụng cho phản ứng với xúc tác nhiệt ở 240-250 °C [16].

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Chuẩn bị xúc tác [17]



Hình 1. Quy trình biến tính pha hoạt tính của xúc tác với Ce

Chi tiết thí nghiệm trên hệ phản ứng màng

Thí nghiệm của nghiên cứu được tiến hành trong điều kiện ổn định.

Thí nghiệm lựa chọn màng

Thí nghiệm được tiến hành trên 2 loại màng NaA và MFI cung cấp bởi công ty Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems IKTS (Đức). Đánh giá độ thấm và khả năng tách của CH_3OH và H_2O với sự có mặt của các thành phần khí khác như N_2 , CO_2 , H_2 để xác định màng phù hợp hơn cho quá trình tổng hợp methanol từ CO_2 .

Đánh giá độ thấm CH_3OH và H_2O của các loại màng: Màng trước khi sử dụng cho thí nghiệm được làm sạch bằng cách thổi dòng N_2 vào cả trong và ngoài màng với nhiệt độ hoạt hoá lần lượt là: nhiệt độ phòng (không hoạt hoá), 200 °C và 250 °C.

CH_3OH và H_2O được cấp vào hệ thống bằng bơm vi lượng cao áp sau khi hoá hơi bằng thiết bị tiền gia nhiệt ở 150 °C, chi tiết điều kiện phản ứng của thí nghiệm được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Điều kiện thí nghiệm đánh giá độ thấm CH_3OH và H_2O của các loại màng

Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)	150, 200, 250	150, 200, 250	200	200
P_{ret} (bar) (áp suất dư)	2	2	2	2
P_{per} (bar)	Khí quyển	Khí quyển	Khí quyển	Khí quyển
Khí	N_2	N_2	CO_2 hoặc H_2	CO_2 hoặc H_2
Lưu lượng (ml/phút)	300	300	300	300
Lỏng	H_2O	CH_3OH	H_2O	CH_3OH
Lưu lượng (ml/phút)	0,24	0,36	0,24	0,36

Thí nghiệm xác định điều kiện thích hợp cho việc sử dụng màng

Hệ phản ứng màng được sử dụng cho toàn bộ thí nghiệm của nghiên cứu. Màng được đặt trong ống phản ứng hình trụ với kích thước đường kính trong ID = 17 mm, đường kính ngoài OD = 19 mm, chiều dài $l = 135$ mm, bề dày thành ống $\delta = 1$ mm. Màng có kích thước ID = 7 mm, OD = 10,5 mm. Ống phản ứng được thiết kế có 2 đầu vào-ra của dòng nguyên liệu bên trong màng, 2 đầu ra ngoài màng được dòng khí sweep gas lôi cuốn.

Khối lượng xúc tác trong ống khoảng ứng 5 g (0,5 g xúc tác và 4,5 g glass bead).

Nhiệt độ phản ứng trong lò được điều khiển bằng bộ điều nhiệt PID, khảo sát sự thay đổi nhiệt độ tại 200, 220, 240 và 250 $^{\circ}\text{C}$.

Áp suất: được điều chỉnh bởi các bộ điều áp suất (Pressure Regulator PR) đặt trước bộ phận phản ứng. Phía sau bộ phận phản ứng có bộ điều chỉnh áp suất sau (Back pressure Regulator-BPR), khảo sát sự thay đổi áp suất tại 3,5 và 7 bar.

Lưu lượng dòng: được điều chỉnh bằng Mass Flow Controller (MFC) đối với dòng vào và điều chỉnh bằng bubble flow-meters đối với dòng ra sau phản ứng, khảo sát lưu lượng dòng nguyên liệu thay đổi tại 100, 150, 200 và 300 mL/phút.

Tỉ lệ dòng nguyên liệu $\text{H}_2:\text{CO}_2$: khảo sát sự thay đổi ở các tỉ lệ $\text{H}_2:\text{CO}_2=3:1$; 4,5:1; 6:1.

Phân tích sản phẩm sau phản ứng

Mẫu khí sau phản ứng được phân tích trên máy sắc ký khí Agilent Technologies 7890 sử

dụng đầu dò dẫn nhiệt TCD để xác định các thành phần khí H_2 , CO, CO_2 , và máy sắc ký khí Agilent Technologies 6890 Plus sử dụng đầu dò ion hoá ngọn lửa FID để phân tích CH_4 , CH_3OH và dimethyl ether. Hoạt tính xúc tác trong phản ứng chuyển hóa CO_2 thành methanol được đánh giá qua giá trị MTY, lượng methanol (g) tạo thành trên 1 kg xúc tác trong 1 giờ ($\text{g}_{\text{methanol}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), và độ chọn lọc của các sản phẩm hữu cơ. MTY là giá trị thường được các nhóm nghiên cứu sử dụng trên thế giới [18].

Độ chọn lọc tổng của methanol

$$S_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CO}_2, \text{ vào}} - n_{\text{CO}_2, \text{ ra}}}$$

Độ chọn lọc hữu cơ của methanol

$$S'_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{S_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\sum S_{\text{sp hữu cơ}}}$$

Lượng methanol tạo thành sau phản ứng

$$\text{MTY} = \frac{32 \times_{\text{CH}_3\text{OH}} F}{26,48 m_{\text{xúc tác}}}$$

Trong đó:

MTY ($\text{g}_{\text{methanol}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$): Lượng methanol (gam) trên 1 kg xúc tác trong 1 giờ tham gia phản ứng

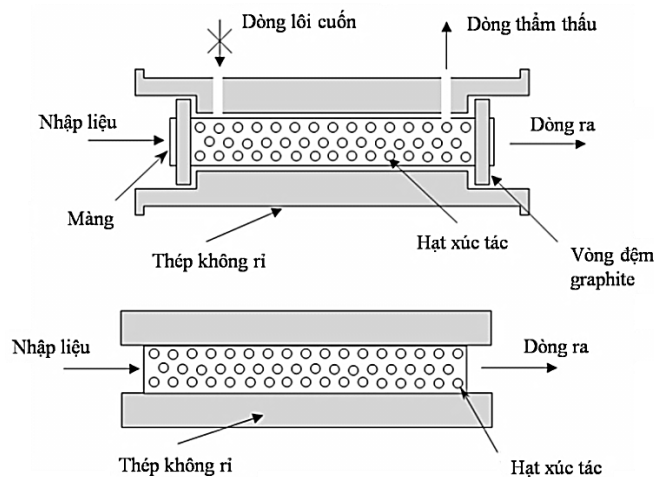
$x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (%) là thành phần methanol trong dòng sản phẩm

F (L/h) là lưu lượng dòng sản phẩm

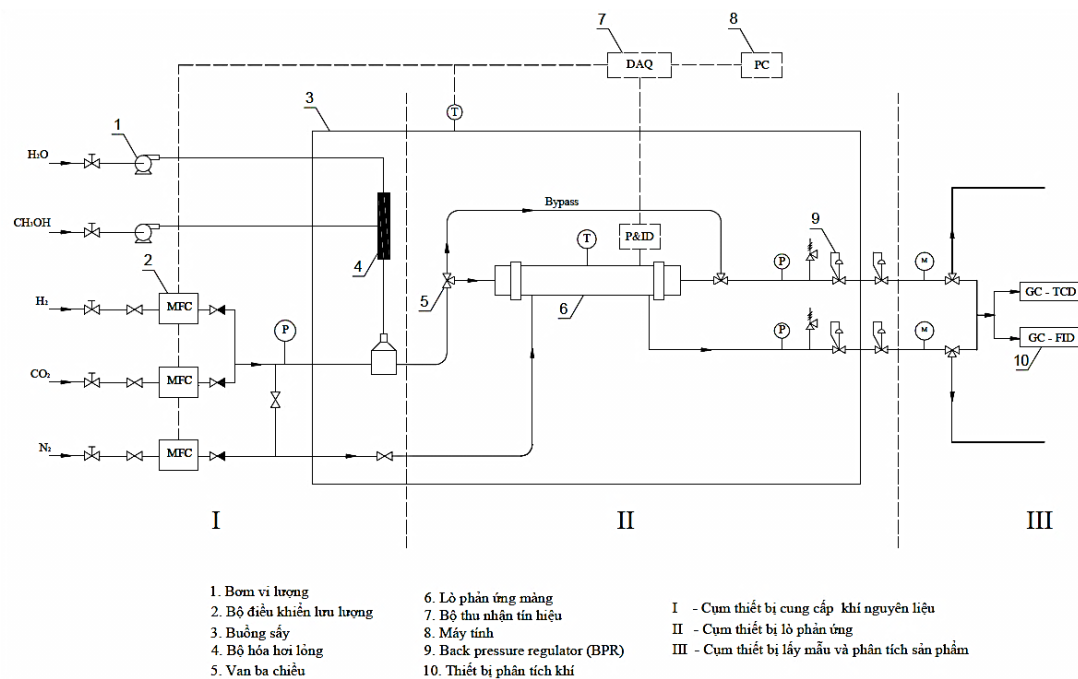
26,48 (L/mol) là thể tích mol tại 50 $^{\circ}\text{C}$ và 1 bar

32 (g/mol) là khối lượng mol của methanol

$m_{\text{xúc tác}}$ (kg) là khối lượng xúc tác sử dụng



Hình 2. Thiết bị phản ứng thông thường TR và thiết bị phản ứng màng MR [19]



Hình 3. Hệ đánh giá hoạt tính xúc tác chuyển hoá CO₂ thành methanol trong nghiên cứu

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Xúc tác phù hợp cho phản ứng trên hệ màng

Thí nghiệm tiến hành khảo sát hoạt tính của xúc tác với thành phần xúc tác giữ nguyên 30 % CuO, 30 % ZnO, thay đổi % CeO₂ từ 8-20 %. Điều kiện tiến hành thí nghiệm: Nhiệt độ phản

ứng: 280 °C, khối lượng xúc tác sử dụng: 0,5 g ở GHSV = 18.000 L.kg_{cat}⁻¹.h⁻¹, tỉ lệ H₂:CO₂=3:1, lưu lượng dòng nguyên liệu đầu vào 150 mL/phút CO₂/H₂, áp suất 5 bar. Sau quá trình khảo sát kết quả được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Hoạt tính chuyển hóa CO₂ thành methanol của các mẫu xúc tác

Xúc tác	MTY (g _{methanol} ·Kg _{xúc tác} ⁻¹ ·h ⁻¹)	% CH ₃ OH	% DME (dimethyl ether)	% CH ₄
CuZn/Al	41,4	99,2	0,1	0,6
8 Ce+CuZn/Al	94,1	99,5	0,1	0,4
12 Ce+CuZn/Al	100,0	99,4	0,1	0,5
16 Ce+CuZn/Al	114,7	99,2	0,1	0,6
20 Ce+CuZn/Al	66,2	99,5	0,1	0,4
20 Ce/Al	18,2	99,5	0,1	0,4
CeO ₂	14,0	99,4	0,1	0,5

Mẫu xúc tác với thành phần: 16 % CeO₂: 30 % CuO: 30 % ZnO: 24 % Al₂O₃ có hoạt tính cao nhất sau khi khảo sát MTY = 114,7 g_{methanol}·Kg_{xúc tác}⁻¹·h⁻¹. Xúc tác này có độ bền khá ổn định sau hơn 40 giờ liên tục tham gia phản ứng. Đây là xúc tác được lựa chọn cho phản ứng tiếp theo trên hệ màng.

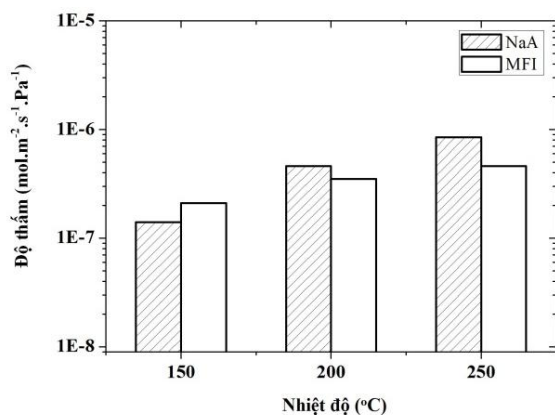
Thực nghiệm trên hệ phản ứng màng

Lựa chọn màng phù hợp

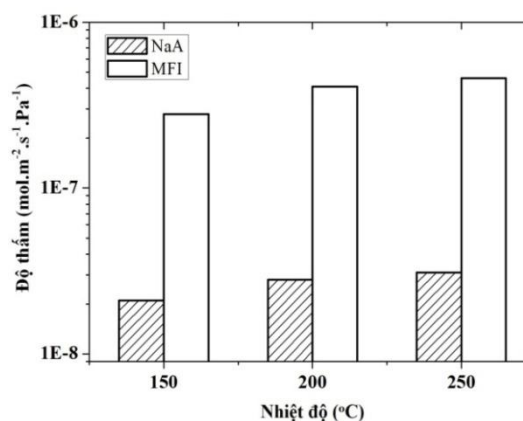
Thí nghiệm được tiến hành trên 2 loại màng NaA và MFI với cùng điều kiện phản ứng để lựa

chọn loại màng phù hợp sử dụng cho thí nghiệm tiếp theo của nghiên cứu. Màng trước khi tham gia phản ứng sẽ được làm sạch bằng khí N₂ ở 250 °C để đảm bảo điều kiện ban đầu giống nhau ở tất cả trường hợp.

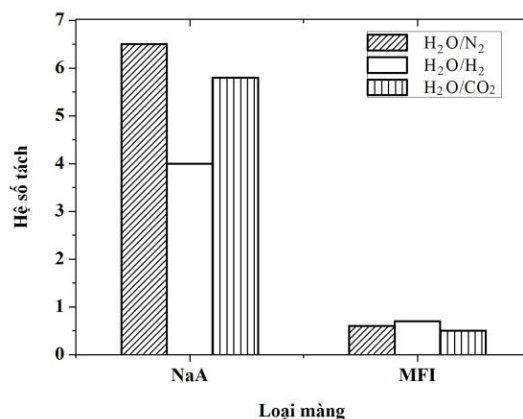
Kết quả thí nghiệm cho thấy: Nhiệt độ hoạt hóa cao giúp thúc đẩy quá trình vận chuyển của nước và methanol qua màng. Với cùng điều kiện thí nghiệm khảo sát, màng NaA có khả năng cho nước thấm qua tốt hơn so với methanol. Độ thấm của methanol qua màng chênh lệch không nhiều ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau.



Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ thấm nước qua màng



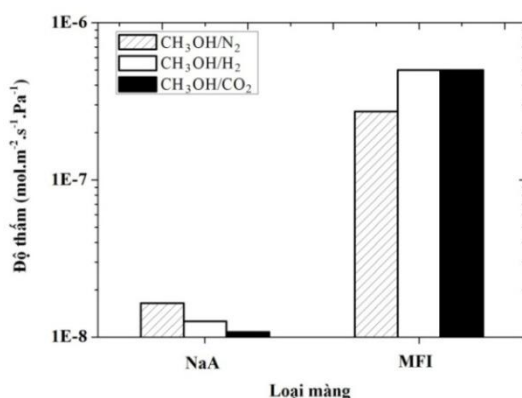
Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ thấm methanol qua màng



Hình 6. Ảnh hưởng của các chất khí đến hệ số tách của nước qua màng

Khả năng tách nước của màng NaA ra khỏi hỗn hợp khí – hơi nước cao hơn so với màng MFI. Xét đến kích thước động học của lỗ màng và các thành phần khí – hơi nước đi qua màng, kích thước lỗ màng của màng NaA (4,1 Å) nhỏ hơn so với màng MFI (5,1 x 5,6 Å). Trong khi đó, kích thước động học của H₂, CO₂, N₂ lần lượt là 2,76 Å, 3,14 Å, 3,24 Å [20] và của nước là

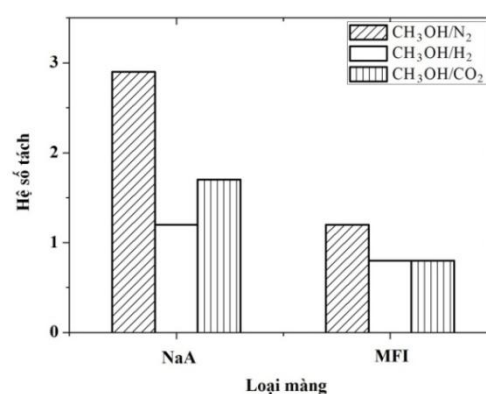
2,89 Å [21]. Nước hấp phụ lên bề mặt màng NaA tốt hơn mặc dù kích thước động học lỗ xốp trên màng NaA nhỏ hơn so với màng MFI. Điều này chứng tỏ khả năng chọn lọc và ưu tiên hấp phụ nước lên bề mặt màng NaA cao hơn màng MFI, hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đây [22-24].



Hình 7. Ảnh hưởng của các chất khí đến độ thấm của methanol qua màng

Hệ số tách methanol của màng NaA cao hơn từ 1,5 – 4 lần so với màng MFI, màng NaA có độ thấm methanol thấp hơn màng MFI nhưng khả năng tách methanol ra khỏi hỗn hợp phản ứng lại tốt hơn, từ đó cho thấy màng NaA có tính chọn lọc đối với methanol tốt hơn màng MFI.

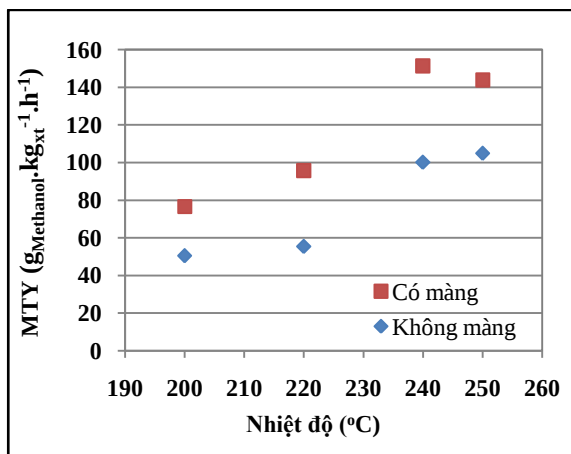
Từ kết quả những thí nghiệm trên, màng



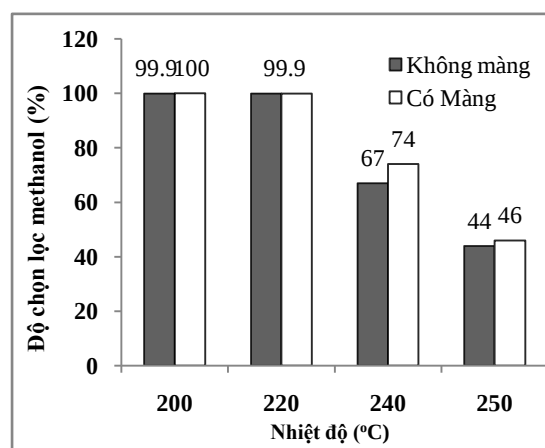
Hình 8. Ảnh hưởng của các chất khí đến hệ số tách của methanol qua màng

NaA được chọn để sử dụng trong những thí nghiệm tiếp theo của nghiên cứu do sự phù hợp về tính chất của nó với mục tiêu thực hiện nghiên cứu: tính chọn lọc với nước tốt thể hiện qua khả năng thấm nước tốt hơn methanol và hệ số tách nước ra khỏi hỗn hợp phản ứng cao hơn so với màng MFI.

Điều kiện thích hợp cho phản ứng tổng hợp methanol từ CO_2



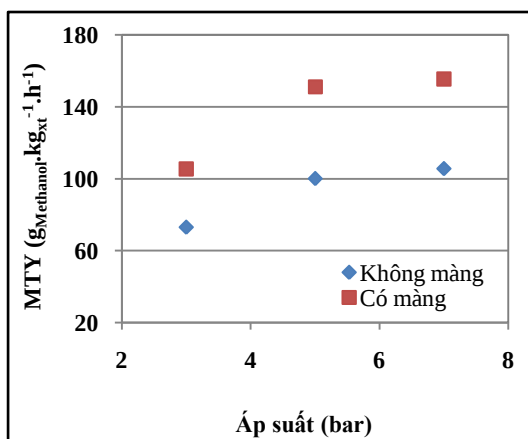
Hình 9. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả tổng hợp methanol



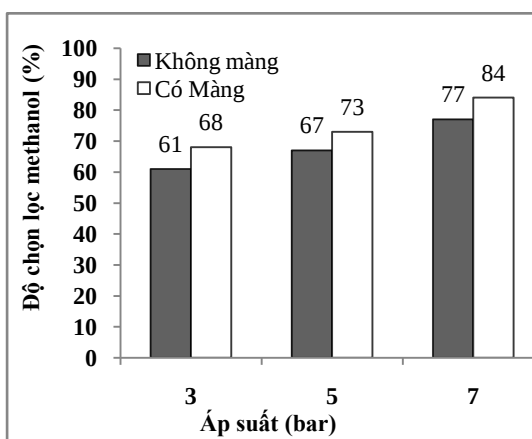
Hình 10. Độ chọn lọc methanol tại các nhiệt độ phản ứng khác nhau

Methanol được tạo ra từ hệ phản ứng có màng luôn lớn hơn hệ phản ứng không màng khoảng 1,3 đến 1,7 lần. Hệ phản ứng màng đạt giá trị methanol cao nhất ở 240 °C ($MTY = 151,3 \text{ g}_{\text{methanol}} \cdot \text{Kg}_{\text{xúc tác}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), trong khi đó hệ phản ứng không màng đạt giá trị methanol tạo thành cao nhất ở 250 °C. Độ chọn lọc methanol của hệ

màng tăng 7 % so với hệ không màng. Điều này cho thấy màng có tác dụng rõ ràng trong việc nâng cao hiệu quả tạo thành methanol và giảm nhiệt độ tối ưu của phản ứng, tiết kiệm chi phí về năng lượng so với hệ phản ứng không màng truyền thống trước đây, giá trị nhiệt độ phản ứng 240 °C là phù hợp.



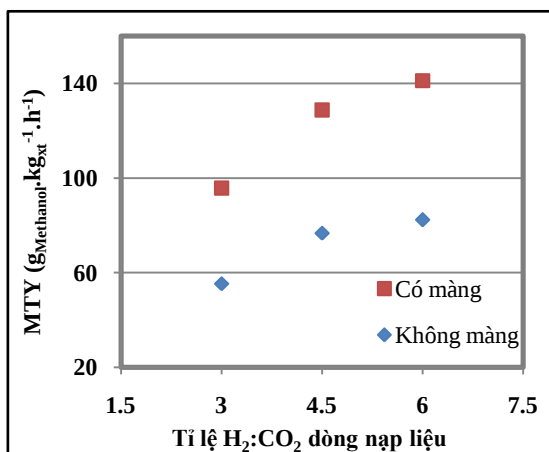
Hình 11. Ảnh hưởng của áp suất đến hiệu quả tổng hợp methanol



Hình 12. Độ chọn lọc methanol tại các áp suất phản ứng khác nhau

Áp suất tăng từ 3 đến 7 bar thì lượng methanol tạo thành cũng tăng lên, hệ phản ứng màng tạo ra methanol cao hơn hệ phản ứng không màng khoảng 1,5 lần, do phản ứng tổng hợp methanol từ CO_2/H_2 là phản ứng cân bằng với chiều thuận của phản ứng (chiều tạo ra methanol) là quá trình giảm số mol nên khi tăng

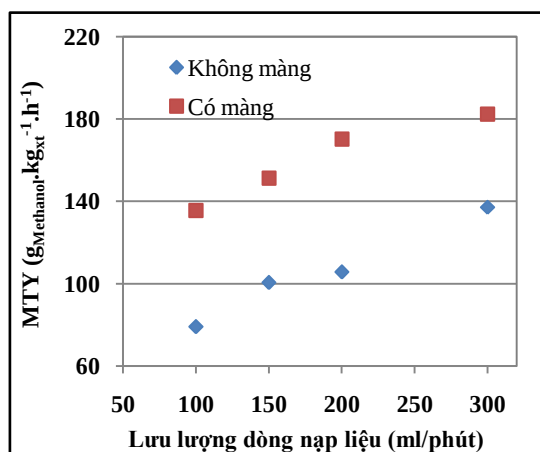
áp suất cân bằng sẽ chuyển dịch sang chiều tạo thành nhiều methanol hơn. Độ chọn lọc methanol với hệ phản ứng màng tăng 6-7 % so với hệ không màng. Giá trị áp suất 5 bar là điều kiện phản ứng phù hợp được chọn vì lượng methanol tạo thành gần bằng với áp suất 7 bar và vấn đề tiết kiệm chi phí tạo áp suất được cân nhắc.



Hình 13. Ảnh hưởng của tỉ lệ $\text{H}_2:\text{CO}_2$ dòng nạp liệu đến hiệu quả tổng hợp methanol

Tương tự, với sự thay đổi của các yếu tố tỉ lệ $\text{H}_2:\text{CO}_2$ dòng nạp liệu và lưu lượng dòng nạp liệu thì lượng methanol tạo thành tại hệ phản ứng màng cũng tăng lên khoảng 1,5-1,7 lần so với hệ phản ứng không màng.

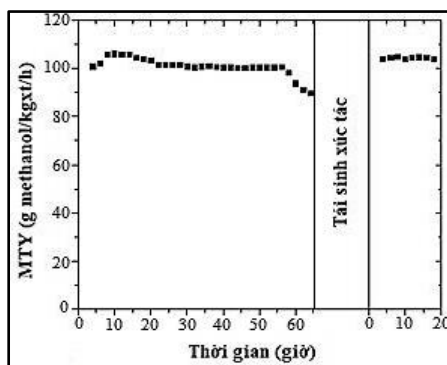
Trong điều kiện thực nghiệm, lượng methanol sinh ra tăng dần theo tỉ lệ $\text{H}_2:\text{CO}_2$ từ 3:1 đến 4,5:1 và 6:1 ở cả 2 trường hợp có màng và không màng, do khi tăng lượng H_2 sẽ làm cho phản ứng xảy ra theo chiều làm giảm đi lượng H_2 , tức là theo chiều tạo ra nhiều methanol hơn. Tỉ lệ $\text{H}_2:\text{CO}_2$ (3:1) là phù hợp vì tiết kiệm được lượng H_2 trong dòng nguyên liệu, giảm đáng kể chi phí của nguyên liệu nhưng vẫn cho hiệu quả tạo thành methanol tương đối cao.



Hình 14. Ảnh hưởng của lưu lượng dòng nạp liệu đến hiệu quả tổng hợp methanol

Lưu lượng dòng nạp liệu ở 300 mL/phút làm giảm đi hiệu quả sử dụng màng vì khi đó thời gian lưu của sản phẩm trên bề mặt màng giảm đi, thời gian cho phản ứng tạo thành methanol cũng giảm dẫn đến quá trình phân tách sản phẩm qua bề mặt màng không cao. Lưu lượng dòng nạp liệu 200 mL/phút là phù hợp vì hiệu quả chuyển hoá CO_2 thành methanol không cao nên điều chỉnh giá trị lưu lượng dòng nạp liệu để tiết kiệm nguyên liệu đầu vào, và theo kết quả thí nghiệm thì tại lưu lượng này sự chênh lệch hiệu quả tạo thành methanol giữa hệ phản ứng màng và không màng là cao nhất.

Tái sinh xúc tác sau phản ứng



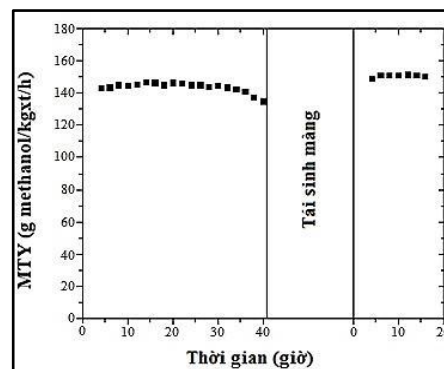
Hình 15. So sánh hiệu quả tạo thành methanol trước và sau khi tái sinh xúc tác (hệ phản ứng không màng)

Xúc tác trong hệ phản ứng không màng có độ bền khá cao, khoảng sau 60 giờ phản ứng liên tục mới có dấu hiệu giảm hoạt tính khoảng 10 %. Xúc tác sau khi tái sinh theo quy trình [25] cho hoạt tính ổn định như ban đầu.

Đối với hệ phản ứng sử dụng màng NaA, lượng methanol sinh ra bắt đầu có xu hướng giảm đi sau 30 giờ liên tục phản ứng, sự chênh lệch về độ bền của xúc tác khi sử dụng màng và không sử dụng màng cho thấy màng đã có tác động đến quá trình tổng hợp methanol, làm giảm đi lượng methanol sinh ra sau phản ứng, điều này chứng tỏ sau một thời gian hoạt động nhất định màng đã bị giảm đi khả năng phân tách sản phẩm do sự bám bẩn lên bề mặt màng. Màng được tái sinh đơn giản bằng cách thổi dòng khí N_2 lên bề mặt màng tại 250 °C. Sau khi tái sinh màng cho hiệu quả tạo thành methanol ổn định như ban đầu.

KẾT LUẬN

Biến tính xúc tác truyền thống bằng Ce với thành phần xúc tác mới 16 % CeO_2 - 30 % CuO - 30 % ZnO / 24 % Al_2O_3 cho hiệu quả tạo thành methanol cao nhất trong giới hạn khảo sát của nghiên cứu, methanol sau phản ứng tăng lên gấp 2,8 lần so với hệ xúc tác truyền thống. Xúc tác mới tạo thành có độ bền hoạt tính tốt, sau 60 giờ hoạt động liên tục lượng methanol tạo thành chỉ giảm nhẹ khoảng 10 %, và quá trình tái sinh xúc



Hình 16. So sánh hiệu quả tạo thành methanol trước và sau khi tái sinh màng (hệ phản ứng có màng)

tác được thực hiện dễ dàng có thể khôi phục lại hoàn toàn hoạt tính.

Màng NaA phù hợp để ứng dụng cho công nghệ phản ứng màng kết hợp xúc tác vì khả năng tách nước ra khỏi hỗn hợp phản ứng. Màng được sử dụng cho quá trình tổng hợp methanol từ CO_2 làm tăng lượng methanol tạo thành từ 1,4 đến 1,7 lần, độ chọn lọc methanol tăng từ 7-11 % so với hệ phản ứng không sử dụng màng.

Điều kiện tối ưu trong giới hạn khảo sát của nghiên cứu cho phản ứng tổng hợp methanol trực tiếp từ CO_2 trên hệ phản ứng màng kết hợp xúc tác được xác định như sau

Nhiệt độ phản ứng 220 °C cho độ chọn lọc methanol cao nhất: 99 %.

Nhiệt độ 240 °C cho lượng methanol tạo thành sau phản ứng cao nhất.

Áp suất: 5 bar.

Tỉ lệ dòng nguyên liệu: $H_2:CO_2$ (3:1)

Lưu lượng dòng nguyên liệu: 200 ml/phút.

Màng NaA có độ bền tương đối cao, sau 40 giờ phản ứng liên tục mới có xu hướng bị tắc nghẽn. Việc tái sinh màng tương tự như xúc tác được thực hiện khá dễ dàng và khôi phục lại tính chất như ban đầu. Methanol thu được sau phản ứng có chất lượng cao và đáp ứng hoàn toàn tiêu chuẩn ASTM 1152.

Increase of the CO₂ conversion into methanol by zeolite membrane technology using Cu-Zn-Al-Ce catalyst

- **Ho Nhut Linh**
University of Science, VNU-HCM
- **Tran Van Tri**
- **Nguyen Hoai Thu**
- **Le Phuc Nguyen**
Petrovietnam Research and Development Center for Petroleum Processing

ABSTRACT

The objective of this study is to increase CO₂ conversion into methanol by applying zeolite membrane technology for reaction, using catalytic component with 16 % CeO₂ - 30 % CuO - 30 % ZnO/ 24 % Al₂O₃. Different experiments were conducted to identify the appropriate zeolite membrane to separate by-products. The following experiments determined the appropriate conditions for synthesis of methanol process from CO₂ in reaction system with chosen zeolite membrane. The results of study showed that, NaA membrane could separate water out of the gas mixture after reaction the most effectively. This will limit the influence of

water by-product on the catalytic activity and produce larger methanol amount in comparison to the reaction system without zeolite membrane. NaA zeolite membrane has shown its good performance since the produced methanol is 1.4 to 1.7 times higher than of non-membrane reaction system. The optimal conditions for methanol synthesis reaction from CO₂ using the NaA zeolite membrane are: temperature from 220 to 240 °C, pressure is 5 bar, flow of materials input is 200 ml/min, the ratio of H₂:CO₂ is 3:1. Potential applications of the methanol synthesis from CO₂ using zeolite membrane reactor system is absolutely suitable.

Keywords: methanol synthesis, CO₂, membrane technology, catalyst.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. IEA, CO₂ emissions from fuel combustion highlights, 2013.
- [2]. Choices, A.s.C., Advancing the Science of Climate Change, *The National Academies Press* (2010).
- [3]. G.A. Olah, A. Goepfert, G.K.S. 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*, 74, 2, 487-498 (2008).
- [4]. J.S. Chang, Thermogravimetric analyses and catalytic behaviors of zirconia-supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Catalysis Today*, 115, 1-4, 186-190 (2006).
- [5]. N.A.M. Razali, et al., Heterogeneous catalysts for production of chemicals using carbon dioxide as raw material: A review,

- Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 7, 4951-4964 (2012).
- [6]. P.T.G. Cầm, Nghiên cứu định hướng sản xuất các sản phẩm hóa dầu tại Việt Nam (chất trung gian, sản phẩm cuối) từ nguồn nguyên liệu khí giai đoạn 2011-2015, *Viện Dầu khí Việt Nam: Hồ Chí Minh* (2010).
- [7]. H. Arakawa, Research and development on new synthetic routes for basic chemicals by catalytic hydrogenation of CO₂, *Surface Science and Catalysis*, M.A.K.I.S.Y. T. Inui and T. Yamaguchi, Editors. Elsevier, 19-30 (1998).
- [8]. I. Omae, Aspects of carbon dioxide utilization, *Catalysis Today*, 115, 1-4, 33-52 (2006).
- [9]. S. Lee, Methanol synthesis from syngas, *Handbook of Alternative Fuel Technologies*, CRC Press, New York, 297-321 (2007).
- [10]. G. Centi, S. Perathoner, Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catalysis Today*, 148, 3-4, 191-205 (2009).
- [11]. A.P. Walker, et al., Methanol synthesis over catalysts derived from CeCu₂: Transient studies with isotopically labelled reactants, *Journal of Catalysis*, 138, 2, 694-713 (1992).
- [12]. J. Caro, M. Noack, Zeolite membranes - Recent developments and progress, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, 3, 215-233 (2008).
- [13]. J. Caro, Zeolite membranes - state of their development and perspective, *Microporous and Mesoporous Materials*, 38, 1, 3-24 (2000).
- [14]. A. Julbe, J. Cejka, H.V. Bakkum, Zeolite membranes- A short overview, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 135-160 (2005).
- [15]. E.E. McLeary, J.C. Jansen, F. Kapteijn, Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects, *Microporous and Mesoporous Materials*, 90, 1-3, 198-220 (2006).
- [16]. A. Basile, F. Gallucci, Membranes for membrane reactors: preparation, optimization and selection, United Kingdom: John Wiley & sons (2011).
- [17]. L.P. Nguyễn, et al., Phát triển phương pháp tổng hợp hệ xúc tác CuO/ZnO/Al₂O₃ có hoạt tính và độ chọn lọc cao cho phản ứng tổng hợp methanol từ hỗn hợp H₂/CO₂, *Kỷ yếu Hội nghị VPI 35 năm*, 613-622 (2013).
- [18]. S.K. Ihm, A study on methanol synthesis through CO₂ hydrogenation over copper-based catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 114, 505-508 (1998).
- [19]. F. Gallucci, L. Paturzo, A. Basile, An experimental study of CO₂ hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43, 8, 1029-1036 (2004).
- [20]. L.M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, 62, 2, 165-185 (1991).
- [21]. J.E. Elshof, et al., Transport mechanisms of water and organic solvents through microporous silica in the pervaporation of binary liquids, *Microporous and Mesoporous Materials*, 65, 2-3, 197-208 (2003).
- [22]. D. Shah, et al., Pervaporation of alcohol-water and dimethylformamide-water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: Mechanisms and experimental results, *Journal of Membrane Science*, 179, 1-2, 185-205 (2000).
- [23]. G. Rutkai, É. Csányi, T. Kristóf, Prediction of adsorption and separation of water-alcohol mixtures with zeolite NaA, *Microporous and Mesoporous Materials*, 114, 1-3, 455-464 (2008).

- [24].K. Okamoto, H. Kita, K. Horii, Zeolite NaA Membrane: Preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 1, 163-175 (2000).
- [25].L.P. Nguyễn, et al., Ảnh hưởng của điều kiện hoạt hóa xúc tác đến hiệu suất quá trình tổng hợp methanol từ hỗn hợp H_2/CO_2 ở áp suất thấp trên hệ xúc tác CuO-ZnO- Al_2O_3 , *Tạp chí Hóa học*, 51, 2C, 589-594 (2013).