TẠP CHÍ DẦU KHÍ
Số 12 - 2019, trang 28 - 49
ISSN-0866-854X

PHÁT TRIỂN XÚC TÁC TIÊN TIẾN TRÊN CƠ SỞ NI-GA ĐỂ CHUYỂN HÓA CO_2 THÀNH METHANOL

Nguyễn Khánh Diệu Hồng, Nguyễn Đăng Toàn, Trần Ngọc Nguyên
Đại học Bách khoa Hà Nội
Email: hong.nguyenkhanhdieu@hust.edu.vn

Tóm tắt

Bài báo trình bày các kết quả chế tạo, đặc trưng các hệ xúc tác trên cơ sở Ni-Ga, gồm xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim, Ni-Ga/oxide, Ni-Ga/mesosilica và Ni-Ga-Co/mesosilica; ứng dụng các xúc tác này cho quá trình tổng hợp methanol từ CO_2 theo phản ứng khử một giai đoạn với H_2. Xúc tác Ni-Ga hợp kim được chế tạo theo các phương pháp nóng chảy kim loại tại 1.500°C, xúc tác Ni-Ga/oxide được chế tạo theo phương pháp đồng ngưng tụ - bay hơi dung môi tại 80°C trong thời gian 24 giờ, xúc tác Ni-Ga/mesosilica và Ni-Ga-Co/mesosilica được chế tạo theo phương pháp ngâm tẩm tại nhiệt độ phòng trong thời gian 24 giờ; chất rắn khô thu được từ 2 quá trình đồng ngưng tụ - bay hơi dung môi và ngâm tẩm được khử về dạng kim loại trong dung dịch $NaBH_4$/ethanol tại nhiệt độ thường. Kết quả đặc trưng xúc tác và khảo sát phản ứng tổng hợp methanol từ CO_2 và H_2 chỉ ra, xúc tác Ni-Ga/mesosilica và Ni-Ga-Co/mesosilica có hoạt tính và độ chọn lọc cao nhất đối với quá trình này, trong đó xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica có khả năng chuyển hóa hiệu quả CO_2 thành methanol trong cả 2 điều kiện áp suất thấp (5 bar) và áp suất cao (35 bar). Các phương pháp đặc trưng xúc tác được sử dụng là SAXRD, WAXRD, SEM,TEM, FT-IR, XPS. Thành phần các khí nguyên liệu và sản phẩm được xác định theo phương pháp GC-TCD và GC-FID.

Từ khóa: Methanol, Ni-Ga, Ni-Ga-Co, CO_2, mao quản trung bình.

1. Giới thiệu

1.1. Tầm quan trọng của methanol và xúc tác cho quá trình chuyển hóa CO_2 thành methanol

Methanol là rượu đơn giản nhất, dự trữ và vận chuyển dễ dàng. Sử dụng methanol làm nhiên liệu hay nguyên liệu cho tổng hợp hữu cơ được đánh giá là hướng đi mới rất quan trọng. Trong vai trò làm nhiên liệu và nguyên liệu cho tổng hợp hữu cơ, methanol có ưu điểm: Trị số octane cao (107 - 115) nên có thể sử dụng để pha trộn với xăng; methanol có khả năng sản sinh năng lượng trong pin nhiên liệu; dễ dàng tạo thành dimethyl ether (DME), là phụ gia cho nhiên liệu diesel khoáng do có trị số cetane cao (55); có thể chuyển hóa thành nhiều tiền chất quan trọng bậc nhất như các olefin, sau đó thành các hóa phẩm, vật liệu hóa học dân dụng và công nghiệp. Một số nghiên cứu đề cập đến "nền kinh tế methanol" trong tương lai gần, khi methanol trở thành hóa chất cơ bản nhất để tạo ra hầu hết các sản phẩm trong công nghiệp hóa học [1 - 4].

Hiện nay, methanol được tổng hợp chủ yếu từ khí tổng hợp, là hỗn hợp hai khí chính CO và H_2. Tuy nhiên, methanol cũng có thể được tổng hợp từ nguyên liệu và quá trình khác, như oxy hóa trực tiếp methane trong khí tự nhiên hay chuyển hóa trực tiếp từ CO_2... Trong đó, phương pháp chuyển hóa trực tiếp CO_2 thành methanol có tiềm năng phát triển mạnh nhất, là quá trình "rất xanh" do CO_2 là nguồn khí dồi dào trong tự nhiên và công nghiệp (sản xuất nhiệt điện, xi măng...), nên việc chuyển hóa trực tiếp CO_2 thành methanol sẽ rút ngắn bước tạo ra khí tổng hợp; tận dụng được nguồn khí thải công nghiệp, làm giảm ô nhiễm môi trường; với các nước có mỏ khí chứa nhiều CO_2 như Việt Nam, quá trình này càng có ý nghĩa thực tiễn [1, 2, 5 - 7].

Hiện tại, các quá trình tổng hợp methanol đều yêu cầu áp suất rất cao (50 - 100 bar), nhiệt độ cao, trên xúc tác kim loại/chất mang; kết quả là tạo ra methanol nhưng ở độ chọn lọc thấp, nguyên nhân là bản thân các xúc tác sử dụng cho quá trình tổng hợp methanol mặc dù có độ ổn định cao, nhưng hoạt tính thấp, chỉ hoạt hóa trong các điều kiện khắc nghiệt. Xúc tác sử dụng phổ biến nhất hiện nay là hệ $Cu/ZnO/Al_2O_3$. Để khắc phục nhược điểm này, cần tìm được một loại xúc tác có hoạt tính và độ chọn lọc cao đối với quá trình chuyển hóa CO_2 thành methanol, hoạt hóa trong điều kiện "êm dịu" hơn. Một số nhà máy sản xuất methanol hoạt động từ năm 1920 và 1930 tại Mỹ

Ngày nhận bài: 6/10/2019. Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 6 - 15/10/2019.
Ngày bài báo được duyệt đăng: 6/12/2019.

đã sử dụng CO_2 thu gom từ các quá trình lên men để sản xuất methanol theo hướng này. Các xúc tác sử dụng cho quá trình chuyển hóa CO_2 thành methanol là các loại xúc tác trên cơ sở kim loại và oxide kim loại (đặc biệt là của Cu hoặc Zn) đã được phát triển từ thời kỳ đó. Những xúc tác này có bản chất tương tự với các xúc tác sử dụng cho quá trình tổng hợp methanol sử dụng nguyên liệu là khí tổng hợp. Các con đường phản ứng trong quá trình này có thể tóm tắt như sau: đầu tiên CO có trong khí tổng hợp tham gia phản ứng chuyển hóa khí - nước (là phản ứng chuyển hóa để tạo ra CO_2 và làm giàu H_2). Lượng CO_2 tạo thành đó mới phản ứng với H_2 có sẵn trong khí tổng hợp và H_2 sinh ra trong phản ứng chuyển hóa khí - nước để tạo thành methanol [8 - 10]. Tức là bản thân khí tổng hợp khô (chỉ bao gồm CO và H_2) rất khó hoặc không thể tạo thành CO_2 trên các xúc tác đó.

Gần đây, xúc tác trên cơ sở hợp kim Ni-Ga, tại tỷ lệ hợp thức nhất định, có thể giải quyết các vấn đề bất cập trên. Một số nghiên cứu đã sử dụng phương pháp mô phỏng cấu trúc xúc tác để tìm ra các tỷ lệ hợp thức có thể cho hoạt tính cao, sau đó chế tạo rồi đưa vào thử nghiệm với quá trình tổng hợp methanol từ CO_2; kết quả cho thấy, tỷ lệ hợp chất Ni_5Ga_3 có hoạt tính tốt nhất [11, 12]. Xúc tác trên cơ sở hợp kim Ni-Ga đã được chứng minh có hoạt tính đối với quá trình chuyển hóa CO_2 thành methanol trong môi trường H_2, và có tiềm năng lớn để phát triển phạm vi ứng dụng trong thực tế. Một trong những tính chất thu hút nhất của hệ hợp kim này là khả năng chuyển hóa CO_2 thành methanol tại áp suất thấp, có ưu điểm hơn so với các hệ xúc tác truyền thống dựa trên các kim loại và oxide kim loại của Zn, Pt, Pd, Cu... Tuy vậy, độ chuyển hóa CO_2 và độ chọn lọc methanol đối với xúc tác trên cơ sở Ni-Ga đã và đang nghiên cứu chưa cao và cần được cải tiến.

Một cách để tăng hoạt tính của xúc tác chính là phân tán tâm hoạt tính Ni_5Ga_3 trên bề mặt rộng, đặc biệt là trên bề mặt của các vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình trật tự ổn định. Trong điều kiện như thế, độ phân tán của tâm hoạt tính tăng mạnh, bề mặt riêng của xúc tác cao hơn, làm cho các quá trình hấp phụ và tương tác lẫn nhau giữa các chất tham gia phản ứng trở nên thuận lợi hơn. Một vài nghiên cứu của nhóm tác giả đã đi theo hướng này, sử dụng chất phân tán là mesosilica, và cho kết quả tương đối khả quan khi đạt được hiệu suất thu methanol cao trong điều kiện áp suất không cao.

Tuy vậy, thời gian hoạt động của xúc tác vẫn là vấn đề cần cải thiện, do trong điều kiện phản ứng ở nhiệt độ cao, các tâm hoạt tính dần dần sẽ thiêu kết với nhau thành các đám hợp kim, làm giảm hoạt tính xúc tác. Phương pháp nhóm tác giả đưa ra là đưa thêm kim loại Co và thành phần pha hoạt tính của xúc tác, dựa trên một số tính chất đặc biệt của Co như: Co có thể liên kết với Ni, nhờ đó hạn chế sự thiêu kết của pha hoạt tính Ni_5Ga_3; Co có ái lực hấp phụ với khí phản ứng tốt hơn so với Ga, nhờ đó làm yếu liên kết của các chất phản ứng nhiều hơn, thúc đẩy quá trình khử CO_2 thành methanol. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả sẽ tập trung vào việc chế tạo, đặc trưng và ứng dụng các hệ xúc tác biến tính từ xúc tác Ni-Ga hợp kim ban đầu, cho quá trình chuyển hóa CO_2 thành methanol, trong đó chú trọng đặc trưng cấu trúc các xúc tác và thực hiện quá trình đánh giá hoạt tính các xúc tác ở các khoảng áp suất khác nhau.

1.2. Cơ chế chuyển hóa CO_2 thành CH_3OH

Phản ứng và cơ chế chuyển hóa CO_2 thành methanol được mô tả như sau:

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$$

$$H_2(g) + 2^* \leftrightarrow 2H^*$$

$$CO_2(g) + H \leftrightarrow HCOO^*$$

$$HCOO^* + H^* \leftrightarrow HCOOH^* + *$$

$$HCOOH^* + H^* \leftrightarrow H_2COOH^* + *$$

$$H_2COOH^* + * \leftrightarrow H_2CO^* + OH^*$$

$$H_2CO^* + H \leftrightarrow H_3CO^* + *$$

$$H_3CO^* + H^* \leftrightarrow CH_3OH(g) + 2^*$$

$$OH^* + H^* \leftrightarrow H_2O(g) + 2^*$$

Cơ chế trên đề xuất bởi M.Behrens và cộng sự [10]. Trong đó biểu tượng * dùng để chỉ một tâm hoạt tính trên bề mặt xúc tác hoặc một hợp phần được hấp phụ trên bề mặt. CO_2 là chất có nguyên tố C nằm ở trạng thái oxy hóa cao nhất (+4) nên ổn định về mặt nhiệt động học, thường thể hiện khả năng phản ứng kém trong các quá trình oxy hóa - khử. Để hoạt hóa CO_2, cần thiết phải có kích thích nhằm vượt qua hàng rào năng lượng nhiệt động lực (hay hàng rào năng lượng hoạt hóa tùy từng phản ứng). Ngày nay chỉ có một số quá trình tổng hợp hóa học sử dụng nguyên liệu CO_2, như quá trình sản xuất đạm urea, acid salicylic, các polycarbonate, nhưng đây đều là các phản ứng acid - bazơ hoặc trao đổi ion nên năng lượng dùng để hoạt hóa CO_2 không lớn do bản thân nó là một acid yếu.

Do tính chất trơ về mặt oxy hóa - khử, nên việc ứng dụng CO_2 vào các phản ứng oxy hóa - khử nói chung và phản ứng tổng hợp methanol nói riêng là khá khó khăn, yêu cầu các điều kiện phản ứng khắc nghiệt hoặc các hệ

xúc tác rất đặc thù. Từ trước tới nay, các quá trình tổng hợp methanol từ CO_2 hay đơn giản hơn là từ khí tổng hợp đều yêu cầu áp suất và nhiệt độ cao (hàng chục đến hàng trăm at, khoảng 250°C). Việc ứng dụng CO_2 làm nguyên liệu cho tổng hợp methanol mặc dù mang nhiều ý nghĩa cả về tính kinh tế và môi trường, nhưng vẫn chưa phát triển mạnh và cần có rất nhiều nghiên cứu nữa để cải thiện xúc tác và công nghệ.

1.3. Xúc tác đa kim loại trong quá trình chuyển hóa CO_2 thành methanol

Trong nhiều năm, nhiều hệ xúc tác ứng dụng cho quá trình hydro hóa CO_2 tổng hợp methanol được phát triển và báo cáo liên tục [14 - 16]. Kể từ năm 2003, các xúc tác trên cơ sở C và Pd nhận được sự quan tâm đặc biệt, công bố đầu tiên của hệ xúc tác loại này thuộc về nhóm của X.Liu và cộng sự [11]. Năm 2009, H.W.Lim và cộng sự [12] cho biết, các kim loại Cu, Zn, Cr và Pd nhìn chung có khả năng giảm thiểu sự tạo thành các sản phẩm phụ trong quá trình tổng hợp methanol (hydrocarbon), qua đó tăng độ chọn lọc tạo sản phẩm chính (methanol). Trong số những xúc tác trên cơ sở các kim loại này, xúc tác Cu/ZnO được biết đến nhiều hơn vì hoạt tính và độ chọn lọc cao của nó. Chất mang Al_2O_3 có thể nâng cao hoạt tính và độ chọn lọc cho xúc tác, bên cạnh đó, kim loại Zr được chứng minh có tính chất trợ xúc tác, giúp tăng độ khuếch tán của Cu trên chất mang, qua đó làm tăng hoạt tính cho xúc tác.

Các xúc tác trên cơ sở Cu như Cu/ZrO_2, $Cu/ZnO/ZrO_2$, $Cu/ZnO/Ga_2O_3$, $CuO/ZnO/Al_2O_3$ biến tính và các xúc tác đa thành phần đều được nghiên cứu khá chi tiết. Từ đầu những năm 1960, xúc tác $Cu/ZnO/Al_2O_3$ đã được sử dụng thương mại để tổng hợp methanol. Hiện nay đã có sự chấp nhận chung rằng, Cu là tâm hoạt động của các pha phản ứng này và nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng, vai trò chính của ZnO là tạo ra sự tương tác hỗ trợ kim loại mạnh. Sự kết hợp vật liệu này cho phép mật độ các vị trí hoạt động được tối ưu. Việc kết hợp alumina vào các xúc tác là cần thiết để tăng cường sự ổn định của xúc tác và tuổi thọ [13, 16]. Ngày nay, quá trình chuyển hóa CO_2 được thực hiện ở quy mô công nghiệp trên xúc tác $Cu/ZnO/Al_2O_3$ với điều kiện phản ứng áp suất rất cao (50 - 100bar) và nhiệt độ khoảng 225 - 275°C. Ngoài ra, hydro hóa CO_2 để tạo thành methanol là một quá trình nhiệt động học hoạt động tốt ở điều kiện nhiệt độ thấp và điều kiện áp suất cao. Có nhiều nhóm tác giả đã có các công trình nghiên cứu về hệ xúc tác này [14 - 19]. Khi sử dụng xúc tác $Cu/ZnO/Al_2O_3$, độ chọn lọc của methanol thấp do phản ứng sinh ra nhiều khí CO thông qua phản ứng chuyển hóa nước - khí nghịch. Sự tạo thành CO làm giảm hiệu suất tạo methanol. Do đó, cần phải tìm ra xúc tác mới có khả năng chuyển hóa CO_2 thành methanol ở áp suất thấp hoặc không quá cao, đồng thời tăng được độ chọn lọc của methanol và giảm hàm lượng CO trong hỗn hợp sản phẩm. Bên cạnh đó, một trong những nguyên nhân hạn chế hiệu quả của quá trình chuyển hóa CO_2 chính là sự hiện diện của H_2O làm giảm hoạt tính xúc tác. H_2O sinh ra trong quá trình phản ứng sẽ hấp phụ lên tâm hoạt động của xúc tác, ngăn cản quá trình tiếp xúc của các tác chất với tâm hoạt tính; đồng thời H_2O cũng xúc tiến cho quá trình thủy nhiệt dẫn đến việc kết khối của các tâm hoạt tính [20]. Bên cạnh đó, nhiều xúc tác trên cơ sở Cu được xúc tiến bởi B, V và Ga cũng được báo cáo [21]. Sloczynsky và cộng sự [18, 22] trong năm 2003 cũng nghiên cứu và công bố kết quả xác định ảnh hưởng của Mg và Mn trong vai trò các kim loại xúc tiến cho Cu đến hoạt tính và các đặc điểm hấp phụ của xúc tác $CuO/ZnO/ZrO_2$. Ngoài ra, còn nhiều nghiên cứu khác chế tạo các hệ xúc tác trên cơ sở Cu cho phản ứng chuyển hóa CO_2 thành methanol [23 - 28]. Một đặc điểm chung của tất cả các nghiên cứu này là đều dùng các hệ chứa kim loại Cu, Zn mang trên các oxide như Al_2O_3, ZrO_2… và thực hiện phản ứng ở nhiệt độ khoảng 240 - 260°C với áp suất từ 2 - 6MPa. Mặc dù có nhiều ưu điểm qua các nghiên cứu cải tiến cả về hoạt tính và độ chọn lọc xúc tác, các phản ứng này đều phải thực hiện trong môi trường áp suất cao; hơn nữa, độ chuyển hóa và độ chọn lọc methanol chưa cao nên tạo ra nhiều khí CO, khí này trong một vài trường hợp gây ngộ độc, làm giảm hoạt tính xúc tác nếu lượng tạo ra quá nhiều.

Các xúc tác chứa Pd thường có hoạt tính cao trong phản ứng hydro hóa CO_2 [29]. Tuy nhiên, hoạt tính và độ chọn lọc của chúng thường phụ thuộc nhiều vào loại chất mang sử dụng [30] và phương pháp chế tạo xúc tác [31, 39]. Nhiều nghiên cứu sử dụng các xúc tác trên cơ sở Pd đã được công bố [32 - 38], cho thấy các hệ xúc tác có độ chọn lọc cao với methanol (60%) nhưng có nhược điểm tạo ra nhiều sản phẩm phụ là CO, áp suất thực hiện phản ứng tổng hợp methanol vẫn còn quá cao, giá thành Pd đắt hơn nhiều so với Cu nên cũng hạn chế nhiều tính ứng dụng.

Vấn đề áp suất cao và độ chọn lọc methanol thấp chính là trở ngại chính ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp methanol. Như đã đề cập trong các phần trước, áp suất cao làm tăng chi phí về vật liệu chế tạo thiết bị, năng lượng cung cấp để duy trì áp suất và an toàn trong vận hành; trong khi độ chọn lọc methanol thấp làm phát sinh nhiều sản phẩm phụ như methane hay CO, đặc biệt là nếu CO sinh ra với hàm lượng lớn sẽ làm giảm mạnh hoạt tính

của xúc tác do ái lực hấp phụ của CO trên các hệ kim loại thường cao hơn nhiều so với CO_2 và cạnh tranh so với H_2. Vì vậy, việc tìm ra một loại xúc tác có khả năng hoạt động trong điều kiện áp suất thấp hoặc không quá cao, trong khi vẫn đảm bảo hoạt tính và độ chọn lọc, là một nhu cầu thiết yếu và tự nhiên. Năm 2014, Felix Studt và cộng sự [8, 11] cho biết đã tìm ra một loại xúc tác mới có khả năng giải quyết các hạn chế của các xúc tác cũ trong quá trình tổng hợp methanol từ CO_2, đó là hệ hợp kim trên cơ sở Ni-Ga. Bằng phương pháp mô phỏng có kết hợp với một số thực nghiệm, nhóm tác giả đã tìm ra hợp phần Ni_5Ga_3 có hoạt tính và độ chọn lọc tốt nhất đối với quá trình hydro hóa CO_2. Các đặc điểm quan trọng của phản ứng trên hệ xúc tác Ni_5Ga_3 là độ chọn lọc tạo CO thấp hơn rất nhiều so với các xúc tác trên cơ sở Cu hay Pd, áp suất thực hiện phản ứng cao tương đương với áp suất khí quyển trong điều kiện nhiệt độ khoảng 220 - 260°C. Đó là những ưu việt của hệ xúc tác này so với nhiều xúc tác truyền thống khác.

Bên cạnh nghiên cứu của nhóm Felix Studt và cộng sự, Irek Sharafutdinov và cộng sự [9, 12] cũng công bố việc chế tạo hệ xúc tác trên cơ sở Ni-Ga ứng dụng cho phản ứng hydro hóa CO_2. Kết quả cho thấy hệ lưỡng kim loại (hợp kim) tạo thành trong quá trình khử các nitrate kim loại. Bằng nhiều nghiên cứu trong dòng, các tác giả cũng khẳng định việc khử các nitrate kim loại có lợi hơn so với việc khử các oxide kim loại sau khi nung. Đó là một số nghiên cứu mới được công bố liên quan đến việc chế tạo và ứng dụng xúc tác trên cơ sở Ni-Ga vào phản ứng tổng hợp methanol từ CO_2. Những kết quả ban đầu đã cho thấy tiềm năng lớn của hệ xúc tác này. Do tính mới của các nghiên cứu và những kết quả mới dừng ở bước đầu, chưa được kiểm chứng bởi nhiều nhóm khác nhau, vì vậy rất cần các nghiên cứu sâu hơn để tìm hiểu và khẳng định bản chất, cấu trúc của xúc tác, các nguồn nguyên liệu chứa Ni, Ga khác nhau để có thể tạo nên xúc tác, cơ chế tác dụng của xúc tác tạo ra sản phẩm methanol…

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo xúc tác

2.1.1. Chế tạo xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim

Xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim được chế tạo theo phương pháp nóng chảy: đun chảy hỗn hợp kim loại Ni và Ga theo tỷ lệ mol Ni/Ga = 5/3, ở nhiệt độ 1.500°C trong lò điện. Hỗn hợp được đựng trong bình kín tránh tiếp xúc với không khí. Thời gian nung là 3 giờ bắt đầu từ khi đạt nhiệt độ 1.500°C. Sau đó để nguội hỗn hợp, vật liệu thu được chính là xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim nguyên chất.

2.1.2. Chế tạo xúc tác Ni-Ga/oxide

Xúc tác Ni-Ga/chất mang oxide hỗn hợp được chế tạo theo phương pháp đồng ngưng tụ - bay hơi dung môi, sử dụng các tiền chất là các muối nitrate của Ni và Ga. Quá trình chế tạo xúc tác đã được mô tả chi tiết trong nghiên cứu [37, 38]. Nghiên cứu này đưa ra một số đặc trưng của xúc tác để so sánh nó với các xúc tác khác.

2.1.3. Chế tạo xúc tác Ni-Ga/mesosilica

Xúc tác Ni-Ga/mesosilica được chế tạo theo phương pháp ngâm tẩm các muối nitrate của Ni và Ga lên chất mang mesosilica. Đầu tiên, chất mang mesosilica cần được tổng hợp theo các bước sau: Hòa tan 4g NaOH vào 50ml nước cất trong bình định mức để tạo dung dịch NaOH 2M; sau đó lấy 3,5 ml dung dịch này nhỏ vào 460ml nước cất để tạo ra dung dịch NaOH ~ 0,015M (dung dịch A); lấy 150ml dung dịch A đưa vào bình cầu 3 cổ dung tích 250ml có hồi lưu, khuấy từ và đặt lên máy gia nhiệt, khuấy từ để tốc độ 500 vòng/phút; thêm từ từ 2g CTAB vào dung dịch trong bình cầu, gia nhiệt nhẹ để CTAB tan nhanh hơn; sau khi CTAB đã tan hoàn toàn, gia nhiệt và đặt nhiệt độ tại 90°C; trong thời gian nhiệt độ đang tăng, nhỏ từ từ 10ml TEOS bằng buret 25ml với tốc độ khoảng 0,5ml/phút vào bình cầu, sau khoảng 3 - 10 phút, dung dịch sẽ trở nên mờ đục do TEOS bắt đầu bị thủy phân; kiểm tra pH của dung dịch, sao cho đảm bảo pH đạt khoảng 10; sau khi nhiệt độ đạt 90°C, tính thời gian phản ứng là 24 giờ; kết thúc phản ứng, kết tủa được lọc chân không rồi rửa bằng nước cất ngay trên phễu lọc đến khi pH của nước rửa đạt trung tính (pH = 7), sau đó đem sấy kết tủa tại nhiệt độ 110°C trong thời gian 12 giờ, rồi nung tại 550°C trong thời gian 4 giờ với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút thu được mesosilica.

Tiếp đến là quá trình chế tạo xúc tác Ni-Ga/mesosilica: Lấy 2g hỗn hợp muối $Ni(NO_3)_2$ và $Ga(NO_3)_3$, đảm bảo tỷ lệ Ni/Ga = 5/3, hòa tan vào 30 - 50ml nước được dung dịch hỗn hợp muối (do phải chuẩn bị muối $Ga(NO_3)_3$ từ Ga và HNO_3, vậy nên tính toán làm sao để hòa tan lượng Ga vừa đủ bằng 30 - 50ml dung dịch HNO_3, mà HNO_3 không được dư nhiều); đưa 5g mesosilica tổng hợp được vào dung dịch này, khuấy trộn đều trong điều kiện nhiệt độ thường, đậy kín cốc trong thời gian 24 giờ; sau khi kết thúc, chuyển dung dịch ra chén nung sạch, đặt lên bếp điện sấy loại nước đến khi được chất rắn khô, nghiền mịn chất rắn đó rồi đưa lại vào chén, nung ở 500°C trong thời gian 3 giờ, thu được xúc tác Ni-Ga/mesosilica dạng chưa khử; đưa xúc tác dạng này khử với dung dịch $NaBH_4$ trong methanol theo quy trình đã công bố trong bài báo [38], thu được xúc tác Ni-Ga/mesosilica.

2.1.4. Chế tạo xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica

Xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica được chế tạo theo phương pháp ngâm tẩm, tương tự xúc tác Ni-Ga/mesosilica. Tỷ lệ các kim loại trong xúc tác được điều chỉnh trong phạm vi sau: Ni/Ga/Co = 5/3/0,1; Ni/Ga/Co = 5/3/0,5 và Ni/Ga/Co = 5/3/1,0.

2.2. Chuyển hóa CO_2 thành methanol trên các xúc tác

Hoạt tính xúc tác được đánh giá thông qua phản ứng tổng hợp methanol từ CO_2 trong điều kiện áp suất 5 bar, trên hệ thống đánh giá hoạt tính xúc tác Altamira AMI-902, tại Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Chế biến Dầu khí - Viện Dầu khí Việt Nam… Phản ứng chuyển hóa CO_2 thành methanol có thể được diễn tả theo các phương trình hóa học sau:

Phản ứng chính: $CO_2 + 3H_2 = CH_3OH + H_2O$ (1)

Phản ứng phụ: $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ (2)

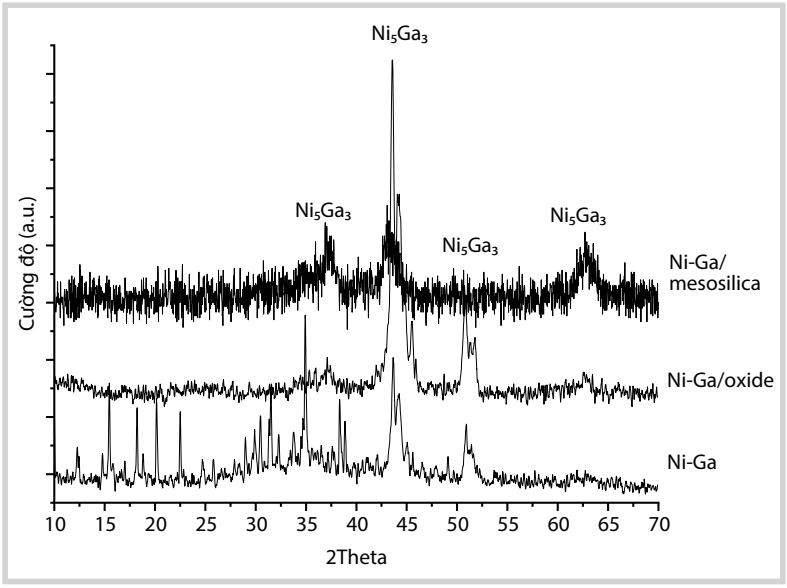
Phản ứng được thực hiện trong môi trường áp suất khí quyển, xúc tác dạng cột cố định trong ống phản ứng thạch anh đường kính trong 6mm. Hệ thống này được kết nối với các ống dẫn khí, buồng gia nhiệt bằng điện và đầu ra kết nối với hệ thống sắc ký khí Agilent 7890A, sử dụng các đầu đo dẫn nhiệt và đầu đo ion hóa ngọn lửa để phân tích các hợp chất vô cơ và hữu cơ tương ứng. Các mẫu khí đầu ra được lấy theo chu kỳ để phân tích, sau 5 lần đo, mỗi lần đo thành phần khí được ghi lại, qua đó có thể tính được độ chuyển hóa của CO_2, cũng như độ chọn lọc cho từng khí, đặc biệt quan trọng là độ chọn lọc của methanol. Từ các giá trị độ chọn lọc và độ chuyển hóa, có thể tính được hiệu suất tạo methanol của mỗi phản ứng tại mỗi thời điểm.

Điều kiện áp suất 5bar: Bước đầu tiên, xúc tác trong cột được đưa vào một vùng có thể tích 1 ml, được tái hoạt hóa tại 350°C trong 3 giờ trong dòng khí H_2 có lưu lượng 30ml/phút. Sau khi tái hoạt hóa, các phản ứng được tiến hành trong dòng khí hỗn hợp 25% CO_2 + 75% H_2 (theo thể tích), ở lưu lượng khí 100ml/phút - tức là đạt tốc độ không gian thể tích 6.000h^{-1}. Nhiệt độ thay đổi từ 150°C đến 510°C, áp suất phản ứng được cố định tại 5bar.

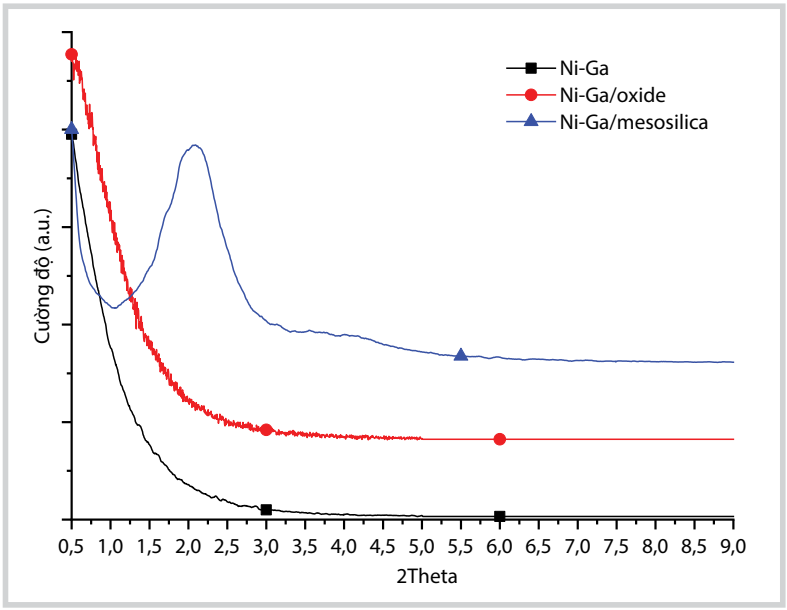
Điều kiện áp suất cao: Phản ứng tổng hợp methanol từ CO_2 trong điều kiện nhiệt độ và áp suất cao được thực hiện trên hệ thống Altamira AMI-200, tại Viện nghiên cứu Ánh sáng Gia tốc electron (Synchrotron Light Research Institute), Thái Lan. Các bước và điều kiện được thực hiện tương tự trong trường hợp áp suất thấp (5bar), chỉ nâng áp suất lên 35bar và nhiệt độ cố định tại 350°C, trong các thời gian phản ứng khác nhau từ 1 - 24 giờ. Các mẫu khí được lấy sau mỗi 1 giờ để phân tích.

2.3. Các phương pháp đặc trưng xúc tác

Giản đồ XRD dạng bột đo trên máy D8 Advance - Bruker của Đức tại trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội. Chế



Hình 1. *Giản đồ WAXRD của ba xúc tác Ni-Ga, Ni-Ga/oxide và Ni-Ga/mesosilica*



Hình 2. *Giản đồ SAXRD của ba xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim, Ni-Ga/oxide và Ni-Ga/mesosilica*

độ phân tích: ống phát tia X bằng Cu với bước sóng Kα = 1,5406Å, điện áp 40kV, cường độ dòng điện 30mA, nhiệt độ 25°C, góc quét 2θ = 0,5 - 75°, tốc độ góc quét 0,1 độ/phút. Ảnh SEM chụp trên máy Field Emission Scaning Electron Microscope S-4800 và ảnh TEM được đo trên máy JEOL 1100 tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương. Phổ FT-IR của các mẫu nghiên cứu được ghi trên máy chụp phổ hồng ngoại Nicolet 6700 FT-IR spectrometer tại Khoa Hóa học, Đại học Sư phạm Hà Nội. Phổ được ghi trong vùng từ 400 - 4000cm^{-1}. Phổ XPS được đo trên máy Ulvac PHI, sử dụng nguồn tia X đơn sắc phát ra từ Al (1486,7eV). Diện tích vùng phân tích xúc tác là ~400 × 400μm^2. Bột xúc tác được ép trong phôi In và đặt trên giá phân tích tự động, trong đó phổ nền của phôi In được loại trừ để tránh ảnh hưởng của môi trường đo. Các quang phổ có chất lượng cao của các nguyên tố trong xúc tác sẽ được đo với năng lượng truyền qua là 58eV, bước nhảy 0,1eV trong thời gian 240 giây. Phổ được đo tại Phòng Thí nghiệm Đại học Aston, Birmingham Vương quốc Anh.

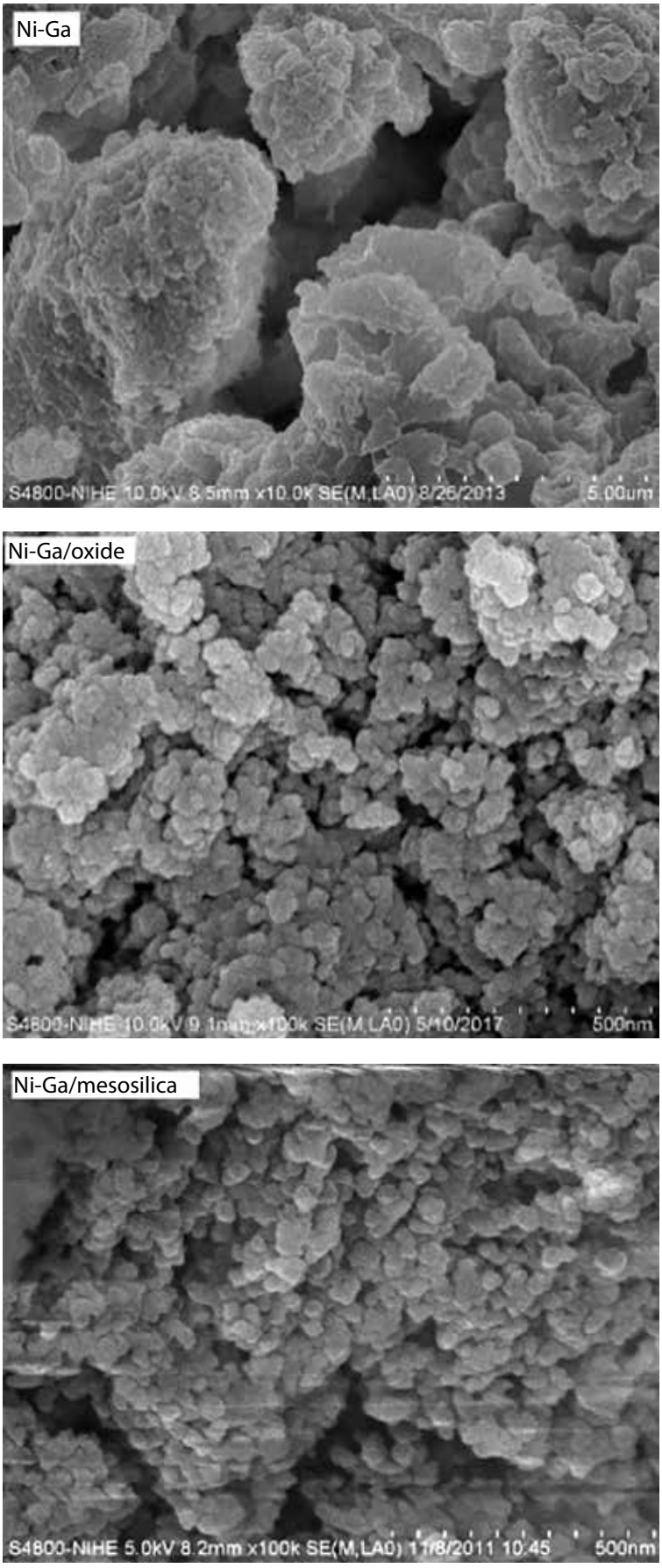
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc các xúc tác Ni-Ga, Ni-Ga/oxide và Ni-Ga/mesosilica

Hình 1 đưa ra giản đồ XRD góc rộng (WAXRD) của cả 3 xúc tác Ni-Ga, Ni-Ga/oxide và Ni-Ga/mesosilica. Qua giản đồ, có thể thấy cả 3 xúc tác đều chứa các tinh thể hợp kim, 2 xúc tác Ni-Ga/oxide và Ni-Ga/mesosilica còn có đường nền vô định hình với cường độ khá cao của oxide hỗn hợp và chất mang mesosilica.

Giản đồ WAXRD của xúc tác hợp kim Ni-Ga thể hiện một hệ thống các pic của nhiều tinh thể khác nhau như NiO, Ga_2O_3, kim loại Ni và Ga ở các góc 2theta ~ 12°; 15°; 18°; 20°..., bên cạnh pha hoạt tính chính Ni_5Ga_3 tại góc 2theta ~ 36°, 43°, 50°, 62° [11, 39]. Điều này cho thấy pha hoạt tính chính của xúc tác bị lẫn với nhiều thành phần khác nhau, nên dù độ tinh thể (quan sát) của xúc tác này là cao nhất, nhưng độ tinh khiết của nó lại không tốt [11, 40].

Ngược lại, giản đồ WAXRD của xúc tác Ni-Ga/oxide và Ni-Ga/mesosilica chỉ cho thấy các pic thể hiện cho tinh thể Ni_5Ga_3, bên cạnh nền vô

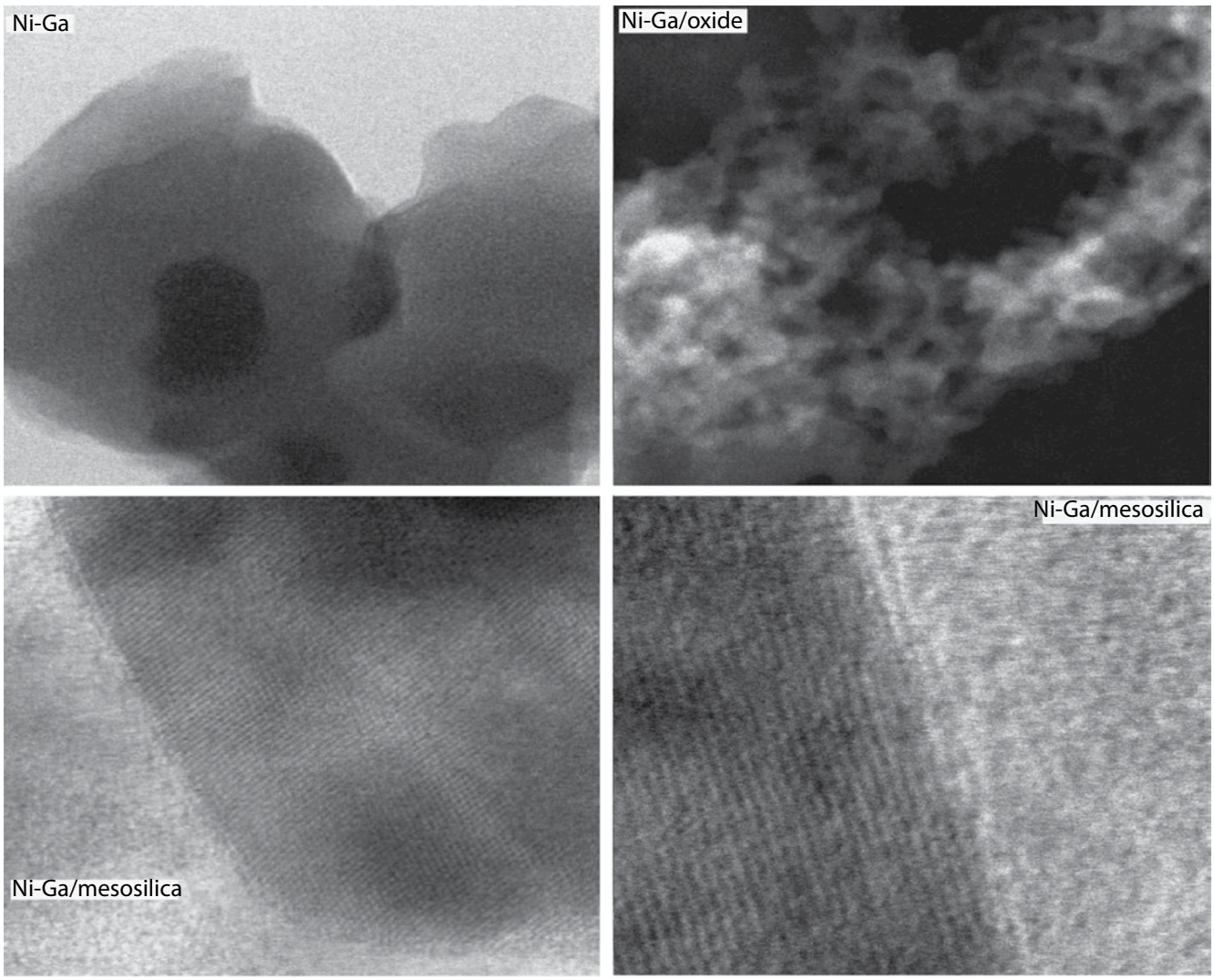


Hình 3. *Ảnh SEM của ba xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim, Ni-Ga/oxide và Ni-Ga/mesosilica*

định hình rộng và cao. Giản đồ WAXRD của xúc tác Ni-Ga/mesosilica chỉ rõ sự xuất hiện của pha tinh thể Ni_5Ga_3 trên nền vô định hình của mesosilica, không xuất hiện pha tinh thể nào khác ngoài Ni_5Ga_3. Do đó, có thể nói hai xúc tác này có độ tinh khiết cao hơn so với xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim.

Mặc dù tỷ lệ mol Ni/Ga trong các tiền chất chế tạo cả ba loại xúc tác là như nhau, đều là 5/3, nhưng các giản đồ WAXRD cho thấy cấu trúc của chúng có sự khác biệt lớn, chủ yếu đến từ phương pháp chế tạo xúc tác khác nhau: xúc tác hợp kim Ni-Ga chế tạo theo phương pháp nóng chảy yêu cầu nhiệt độ rất cao, tới 1.500°C, do đó quá trình kết hợp các kim loại Ni và Ga sẽ xảy ra theo nhiều hướng, chứ không chỉ tập trung tạo ra pha tinh thể mong muốn là Ni_5Ga_3; trong khi 2 xúc tác Ni-Ga/oxide và Ni-Ga/mesosilica được chế tạo tại các nhiệt độ thấp hơn nhiều, dẫn đến pha Ni_5Ga_3 là pha tinh thể duy nhất, bên cạnh thành phần vô định hình của các oxide hỗn hợp giữa NiO-Ga_2O_3 và chất mang silica dạng mao quản trung bình; trong xúc tác Ni-Ga/oxide, sự khử Ni^{2+} và Ga^{3+} diễn ra không hoàn toàn nên vẫn còn để lại một lượng oxide hỗn hợp giữa NiO và Ga_2O_3, nên cấu trúc của xúc tác trong trường hợp này chính là pha hợp kim Ni_5Ga_3 phân bố trên hệ oxide hỗn hợp của chính các kim loại có trong thành phần xúc tác. Trong xúc tác Ni-Ga/mesosilica, các ion kim loại cũng bị khử về dạng hợp kim Ni_5Ga_3 nhưng phân bố trên nền mesosilica, vật liệu có bề mặt riêng lớn và có các mao quản trung bình thông thoáng; cả 2 trường hợp sau, pha tinh thể Ni_5Ga_3 đều có độ phân tán cao hơn so với xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim. Cấu trúc mao quản trung bình của xúc tác Ni-Ga/mesosilica cũng được minh chứng trong các giản đồ XRD góc hẹp (SAXRD), thể hiện trong Hình 2.

Kết quả đo SAXRD đã chỉ ra tín hiệu chứa các mao quản trung bình trật tự trong xúc tác Ni-Ga/mesosilica với pic đặc trưng tại góc 2theta ~2° và ~4°, tương ứng với các mặt phản xạ (100) và (110) [30, 32, 38, 41]. Cấu trúc này không xuất hiện trong 2 xúc tác còn lại là Ni-Ga và Ni-Ga/oxide.



Hình 4. *Ảnh TEM của ba xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim, Ni-Ga/oxide và Ni-Ga/mesosilica*

3.2. Hình thái học của các xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim, Ni-Ga/oxide và Ni-Ga/mesosilica

Ảnh SEM và TEM của các xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim, Ni-Ga/oxide và Ni-Ga/mesosilica (Hình 3 và 4). Quan sát ảnh SEM (Hình 3) cho thấy, xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim chứa các hạt tinh thể lớn tạo thành do sự kết tụ của nhiều hạt tinh thể nhỏ với kích thước không đồng đều. Đó là cấu trúc tạo ra khi xử lý các kim loại ở nhiệt độ quá cao, dẫn đến khó kiểm soát kích thước các hạt xúc tác, làm giảm độ phân tán của chúng. Ngược lại, ảnh SEM của xúc tác Ni-Ga/oxide lại cho thấy các hạt có dạng gần hình cầu có kích thước khá đồng đều trong khoảng 28 - 70nm. Có thể thấy, bằng việc khử một phần các ion kim loại và giữ lại một phần hệ thống oxide hỗn hợp của chúng thì độ phân tán của các hạt xúc tác đã tăng lên đáng kể. Ảnh SEM của xúc tác Ni-Ga/mesosilica cho thấy hình thái khá giống với xúc tác Ni-Ga/oxide, tuy nhiên các hạt có kích thước đồng đều hơn, trong khoảng ~20 - 42nm, chứng tỏ chất mang mesosilica có tác dụng rất tốt trong việc nâng cao độ phân tán và giảm kích thước các hạt xúc tác.

Ảnh TEM của xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim, Ni-Ga/oxide (Hình 4) cho thấy cấu trúc đặc với độ xốp thấp, tuy nhiên xúc tác Ni-Ga/oxide vẫn thể hiện được độ xốp cao hơn so với xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim. Ngược lại, ảnh TEM của xúc tác Ni-Ga/mesosilica cho thấy các kênh mao quản trung bình phân bố rõ nét và trật tự, phù hợp với kết quả đo SAXRD. Trong mỗi hạt xúc tác như trong ảnh SEM, đều tồn tại hệ thống mao quản trung bình trật tự này, nhờ đó, pha hoạt tính Ni_5Ga_3 dễ dàng phân tán lên bề mặt các mao quản, hạn chế các hiện tượng thiêu kết dẫn đến ngộ độc xúc tác, góp phần quan trọng vào việc nâng cao hoạt tính xúc tác trong phản ứng tổng hợp methanol từ CO_2.

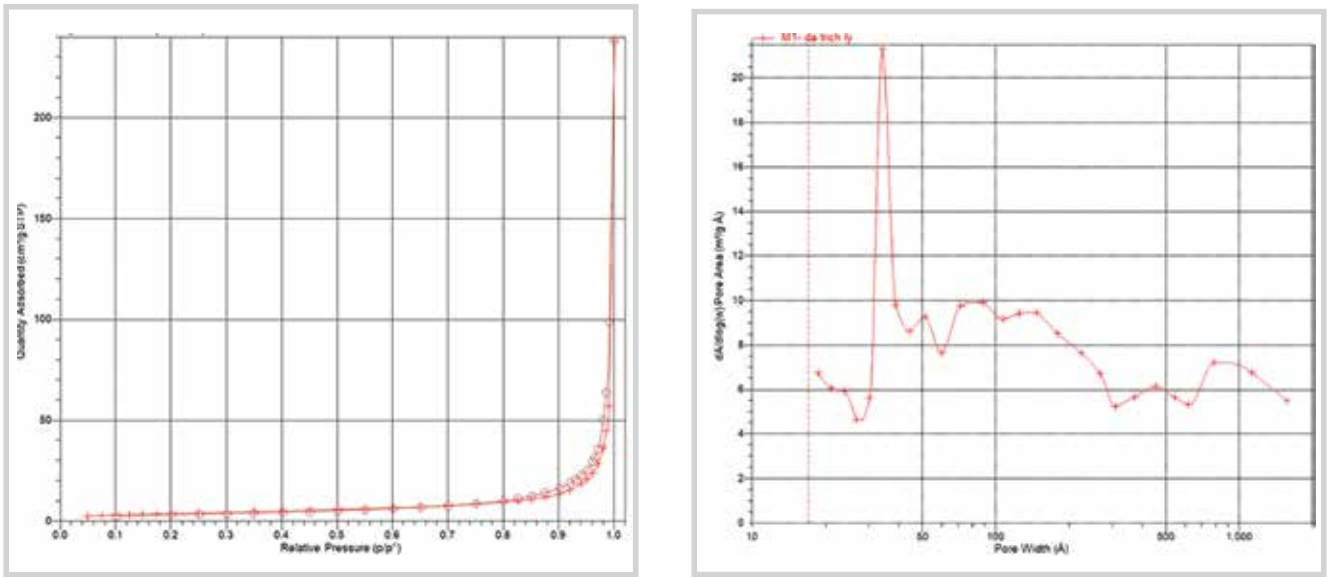
3.3. Đặc trưng mao quản các xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim, Ni-Ga/oxide và Ni-Ga/mesosilica

Hình 5 mô tả đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N_2 và đường phân bố mao quản của xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim. Kết quả cho thấy đường hấp phụ và giải hấp không trùng nhau mà xuất hiện vòng trễ rất hẹp, đặc trưng cho một lượng rất nhỏ mao quản trung bình. Các mao quản trung bình này có nguồn gốc từ một lượng nhỏ các oxide tồn tại trong xúc tác.

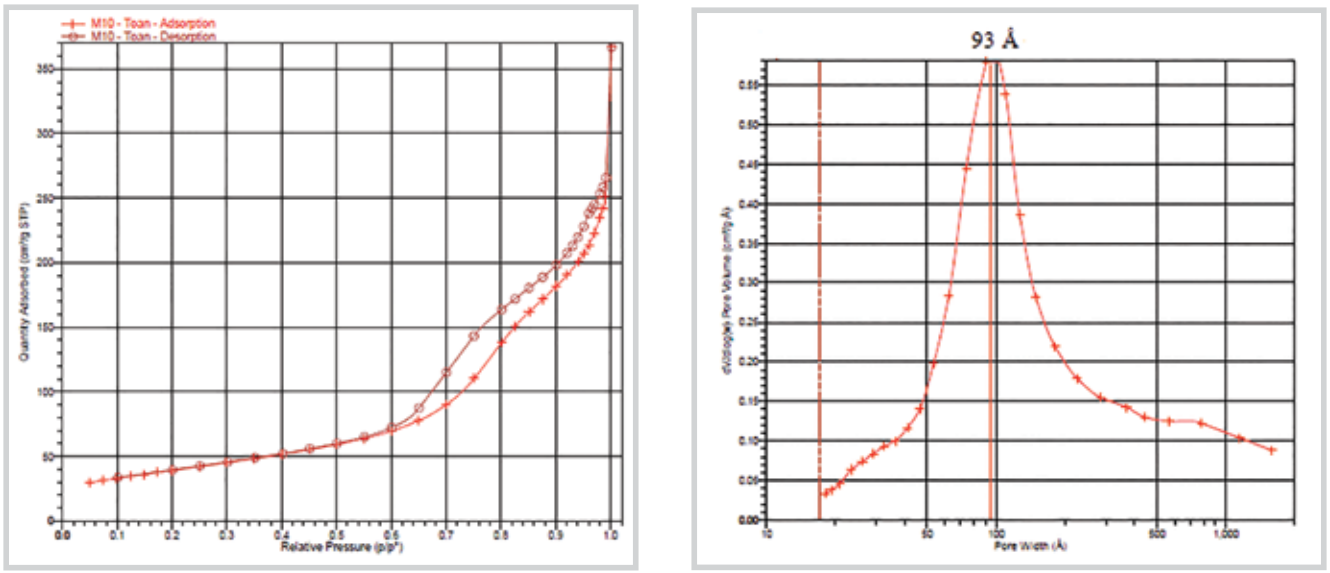
Kết quả phân tích phân bố mao quản của xúc tác cho thấy, các mao quản trung bình có kích thước tập trung ở khoảng 35Å, còn lại là các mao quản lớn hơn và không tập trung. Bề mặt riêng của xúc tác chỉ đạt 20,53 m^2/g. Kết hợp các phương pháp đặc trưng hóa lý khác, có thể nhận xét rằng xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim có độ xốp không cao, chứa nhiều pha tinh thể hỗn tạp, trong đó có tồn tại pha hoạt tính Ni_5Ga_3.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N_2 của xúc tác Ni-Ga/oxide (Hình 6) cho thấy một vùng trễ lớn giữa hai đường hấp phụ và giải hấp phụ thuộc loại IV đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình. Có thể cho rằng, mao quản trung bình này được tạo ra bởi chất mang là oxide hỗn hợp của NiO và Ga_2O_3.

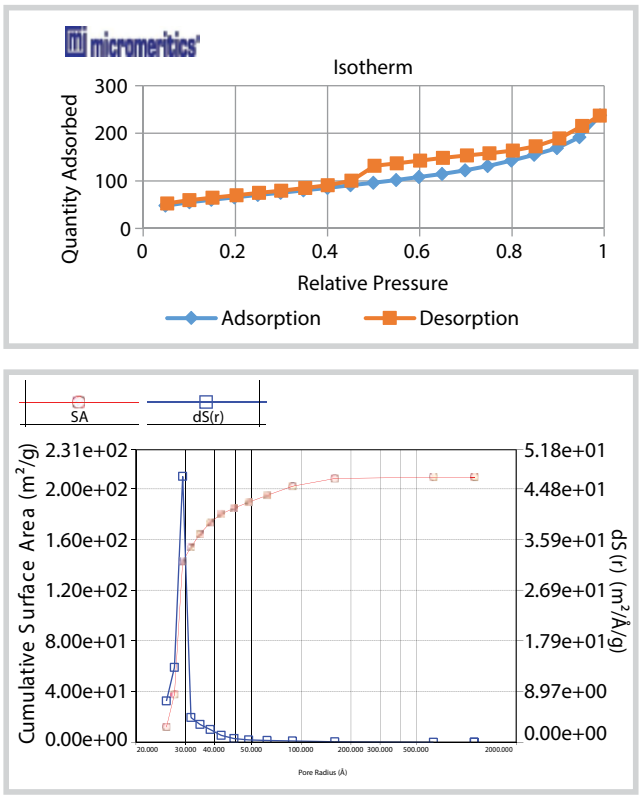
Theo tác giả [22], diện tích bề mặt riêng của xúc tác CuO/ZrO_2 là 101,72m^2/g và của $CuO/ZnO/Al_2O_3$ là 104,14m^2/g. Xúc tác Ni-Ga/oxide chế tạo theo phương pháp đồng ngưng tụ - bay hơi có bề mặt riêng là



Hình 5. *Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp N_2 và đường phân bố mao quản của xúc tác Ni-Ga*



Hình 6. *Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp N_2 và đường phân bố kích thước mao quản của xúc tác Ni-Ga/oxide*



Hình 7. *Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N_2 của xúc tác Ni-Ga/mesosilica*

140,79m²/g, cao hơn so với hai xúc tác truyền thống. Thể tích mao quản ở khoảng 0,414104cm³/g. Từ Hình 6 cũng thấy, kích thước mao quản tập trung ở khoảng 93Å.

Bề mặt riêng của mesosilica tổng hợp được là 395,20m²/g. Sau khi ngâm tẩm các ion kim loại lên chất mang, bề mặt riêng mesosilica sẽ có xu hướng giảm. Do đó, việc xác định lại bề mặt riêng cũng như phân bố mao quản của xúc tác Ni-Ga/mesosilica ở trạng thái cuối cùng rất quan trọng, qua đó đánh giá được khả năng phân tán cũng như bề mặt hoạt động của xúc tác. Giản đồ đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 của xúc tác Ni-Ga/mesosilica và đường phân bố mao quản xúc tác được thể hiện trong Hình 7.

Bề mặt riêng BET của xúc tác Ni-Ga/mesosilica đạt 232,78m²/g, tức là giảm khá nhiều so với giá trị 395,20m²/g của chất mang mesosilica, phù hợp với phương pháp chế tạo xúc tác là phương pháp ngâm tẩm. Tuy bề mặt riêng giảm đáng kể, nhưng giá trị 232,78m²/g vẫn là giá trị thích hợp cho phản ứng tổng hợp methanol từ CO_2 và đều vượt trội các xúc tác truyền thống khác [22]. Kết quả đo phân bố mao quản cũng chỉ ra, các mao quản trung bình trong xúc tác có kích thước rất tập trung, trong khoảng gần 3nm, nhỏ hơn so với kích thước mao quản trung bình của chất mang là khoảng 4nm, chứng tỏ việc ngâm tẩm các cation kim loại lên chất mang có nghĩa là phủ lên bề mặt các mao quản trung bình một lớp kim loại trong xúc tác, vì thế mao quản của xúc tác nhỏ hơn mao quản của chất mang. Mặc dù nhỏ hơn, kích thước các mao quản trung bình này vẫn nằm trong vùng rất thuận lợi cho sự khuếch tán các phân tử khí đến các tâm hoạt tính Ni_5Ga_3 mong muốn.

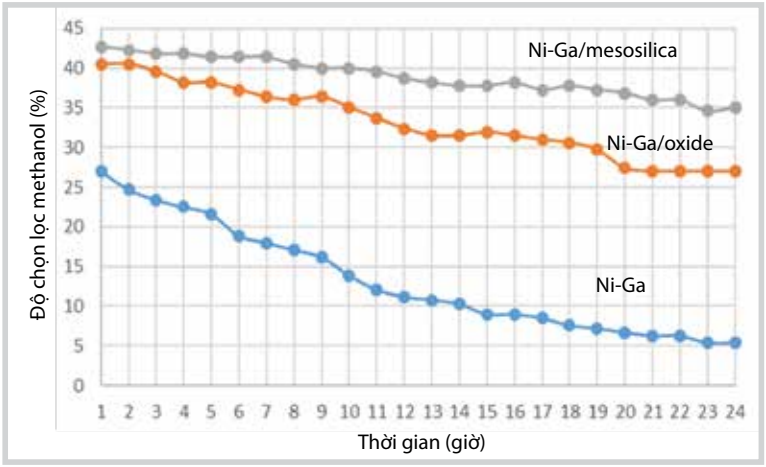
3.4. Hoạt tính các xúc tác Ni-Ga, Ni-Ga/oxide và Ni-Ga/mesosilica đối với quá trình chuyển hóa CO_2 thành methanol

3.4.1. Khảo sát tìm xúc tác thích hợp nhất cho quá trình chuyển hóa

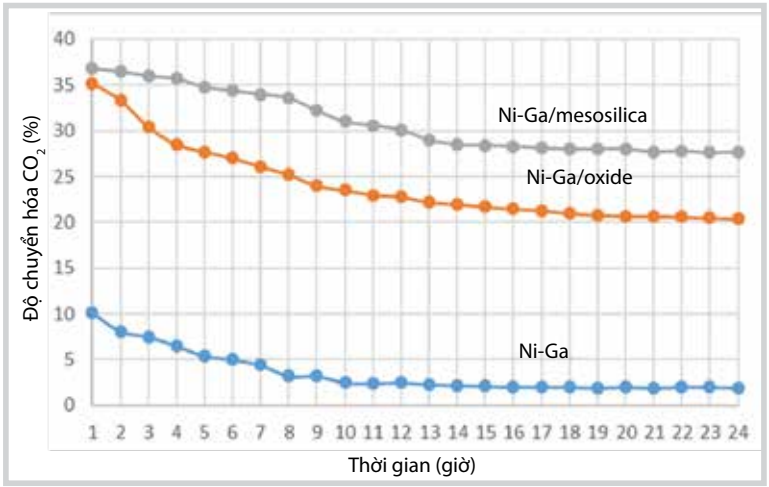
Quá trình này được tiến hành trên 3 loại xúc tác đã tổng hợp: Ni-Ga; Ni-Ga/oxide và Ni-Ga/mesosilica. Để khảo sát sơ bộ nhằm tìm ra xúc tác nào tốt hơn, nhóm tác giả đã cố định phản ứng tại áp suất 25bar và nhiệt độ

220°C theo định hướng của các tác giả (theo các tác giả nghiên cứu về quá trình này, phản ứng cần thực hiện ở áp suất từ 25 - 100bar). Do thành phần quan trọng nhất đối với quá trình chuyển hóa CO_2 chính là sản phẩm methanol, nên việc đánh giá hoạt tính các xúc tác sẽ dựa vào 2 yếu tố sau: độ chuyển hóa của CO_2 và độ chọn lọc của methanol. Hình 8 đưa ra các khảo sát hoạt tính xúc tác trên cơ sở độ chọn lọc methanol. Khảo sát được thực hiện trên 3 loại xúc tác tổng hợp đã được biện luận và đưa ra ở phần trên (xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim, Ni-Ga/oxide và Ni-Ga/mesosilica).

Các kết quả thu được cho biết xúc tác Ni-Ga/mesosilica cho độ chọn lọc sản phẩm methanol cao nhất, phù hợp với tính chất của xúc tác thông qua các phân tích về khả năng phân tán của pha hoạt tính Ni_5Ga_3 trên chất mang trong các đặc trưng về giản đồ XRD và ảnh SEM, TEM. Đường đặc trưng cho độ chọn lọc methanol đối với xúc tác Ni-Ga/mesosilica cũng có độ dốc thấp nhất, chứng tỏ xúc tác rất ổn định trong môi trường phản ứng. Ngược lại, độ chọn lọc methanol đối với xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim là thấp nhất, cũng như độ giảm chọn lọc nhanh nhất, chứng tỏ xúc tác ở dạng hợp kim có hoạt tính không cao. Nằm ở vị trí trung gian là xúc tác Ni-Ga/oxide, xúc tác này



Hình 8. *Độ chọn lọc methanol trên các xúc tác khác nhau. Phản ứng tại 220°C trong thời gian 1 - 24 giờ*



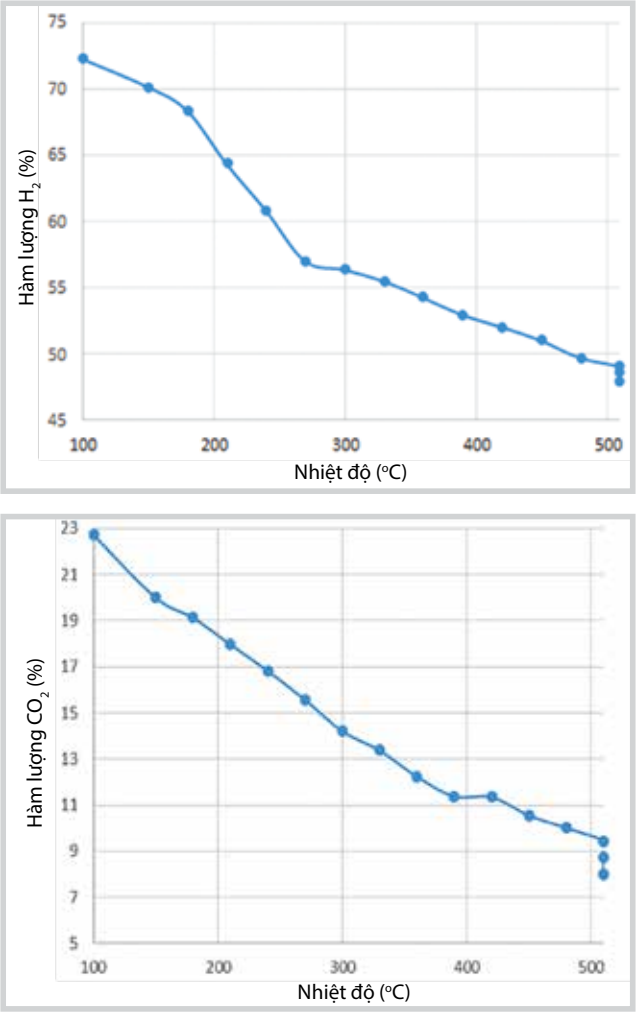
Hình 9. *Độ chuyển hóa CO_2 trên các xúc tác khác nhau. Phản ứng tại 220°C trong thời gian 1 - 24 giờ*

có hoạt tính khá tốt trong giai đoạn đầu của phản ứng, tuy nhiên hoạt tính giảm đáng kể khi thời gian tiếp xúc với chất phản ứng tăng. Độ chuyển hóa CO_2 đối với 3 loại xúc tác cũng được khảo sát, với các kết quả đưa ra trong Hình 9.

Kết quả cho biết độ chuyển hóa CO_2 trên cả ba xúc tác đều giảm đến một thời gian nhất định, sau đó sẽ ổn định. Với xúc tác Ni-Ga/mesosilica, độ chuyển hóa CO_2 lúc đầu khá cao (36,8%), sau đó giảm dần đến ổn định khi đạt khoảng 14 giờ phản ứng; xúc tác Ni-Ga/oxide có độ chuyển hóa cũng cao khi đạt 35,2% lúc đầu, đạt ổn định từ khoảng 16 giờ tiếp xúc; xúc tác Ni-Ga có độ chuyển hóa thấp khi chỉ đạt 10,1% lúc đầu, sau đó giảm mạnh và ổn định ở khoảng 2% sau 10 giờ phản ứng. Như vậy, xúc tác Ni-Ga/mesosilica là xúc tác cho hiệu quả chuyển hóa CO_2 và độ chọn lọc methanol đạt cao nhất. Có thể giải thích độ chuyển hóa và độ chọn lọc sản phẩm cao của xúc tác Ni-Ga/mesosilica như sau:

- Về bản chất và tỷ lệ thành phần xúc tác Ni-Ga: Theo diễn giải của tác giả [1, 2], Ni_5Ga_3 ở nhiệt độ cao sẽ có tính chất tương tự chất bán dẫn loại n (ở nhiệt độ cao tạo ra e trong 1 cấu trúc linh động hơn, dựa vào Ga nên có tính tương tự bán dẫn). Do vậy có sự dịch chuyển liên tục nội khối của các e và lỗ trống. Điều này giúp tăng tốc độ phân ly H_2 thành H (dạng nguyên tử hoạt động) trên tâm kim loại Ni; nhưng không làm thay đổi mức độ khử của Ni (Ni vẫn ở mức semihydrogenation chứ không trở thành total hydrogenation như Pt). Điều này dẫn đến tăng hoạt tính của xúc tác trong phản ứng tổng hợp methanol. Mặt khác, xúc tác này có khả năng hấp phụ mạnh CO lên bề mặt các kim loại, trong đó là Ni-Ga [3, 4], làm suy yếu đi liên kết π của C=O trong phân tử CO_2, khiến cho phản ứng khử CO_2 thành methanol sẽ dễ dàng hơn.

- Về ảnh hưởng của chất mang trong xúc tác: Hoạt tính của ba loại xúc tác có thể sắp xếp theo thứ tự sau: Ni-Ga/mesosilica > Ni-Ga/oxide > Ni-Ga dạng hợp kim; thứ tự này phù hợp với độ giảm khả năng phân tán của các tâm hoạt tính Ni_5Ga_3 trên bề mặt xúc tác. Đối với xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim, mặc dù còn



Hình 10. *Ảnh hưởng của nhiệt độ đến thành phần H_2 và CO_2*

lẫn nhiều pha tinh thể, hàm lượng pha Ni_5Ga_3 vẫn chiếm đáng kể; tuy nhiên, pha này có độ phân tán thấp do bề mặt xúc tác chỉ bao gồm các hợp kim; trong phản ứng, pha Ni_5Ga_3 của xúc tác này dễ bị thiêu kết, hoạt tính giảm nhanh chóng. Đối với xúc tác Ni-Ga/oxide, cấu trúc của nó bao gồm pha Ni_5Ga_3 phân tán trên hệ oxide hỗn hợp chứa Ni-Ga-O vô định hình (pha vô định hình chính là phần oxide chưa bị khử chưa triệt để); do đó, độ phân tán của pha hoạt tính cao hơn so với xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim, vừa giúp pha Ni_5Ga_3 có kích thước nhỏ hơn, vừa hạn chế quá trình thiêu kết khi xảy ra phản ứng. Xúc tác Ni-Ga/mesosilica có hoạt tính cao nhất, chính là do chất mang mesosilica đóng vai trò phân tán rất tốt pha hoạt tính Ni_5Ga_3; chất mang ngoài việc tồn tại ở trạng thái vô định hình, còn chứa hệ thống mao quản trung bình trật tự, nên có thể mang một lượng pha Ni_5Ga_3 lớn hơn so với các xúc tác khác mà vẫn không làm giảm hoạt tính xúc tác. Chất mang chứa silic cũng làm cho xúc tác có độ bền nhiệt cao hơn các xúc tác khác.

Từ các kết quả khảo sát, nhóm tác giả đã lựa chọn Ni-Ga/mesosilica cho quá trình chuyển hóa CO_2 thành methanol. Trên cơ sở xúc tác này, đưa ra các nghiên cứu sâu hơn về các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng như: ảnh hưởng của nhiệt độ, thời gian, áp suất, tỷ lệ H_2/CO_2…

3.4.2. Nghiên cứu tổng hợp methanol từ CO_2 trên xúc tác Ni-Ga/mesosilica ở áp suất cao

Việc khảo sát các điều kiện ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp methanol từ CO_2 và H_2 trên xúc tác Ni-Ga nói chung hay Ni-Ga/mesosilica nói riêng có thể dựa trên hai thông số chính: Độ chuyển hóa của CO_2 và độ chọn lọc của methanol. Hai thông số này đều có thể được tính toán từ thành phần mol của khí sản phẩm, theo phương pháp đã đưa ra trong phần thực nghiệm. Trong 4 điều kiện khảo sát, bao gồm nhiệt độ, áp suất, thời gian và tỷ lệ mol H_2/CO_2, 3 điều kiện đầu tiên cho quá trình tổng hợp có độ chọn lọc sản phẩm và độ chuyển hóa nguyên liệu đồng biến với hàm lượng mol các khí trong hỗn hợp sau phản ứng, vì cùng có lượng nguyên liệu ban đầu giống nhau; điều kiện cuối cùng không cho quá trình tổng hợp methanol tính đồng biến đó, do lượng và tỷ lệ nguyên liệu thay đổi liên tục. Vì thế, khi khảo sát 3 điều kiện đầu, có thể dựa trên cả hai hệ thông số: độ chuyển hóa và độ chọn lọc; hoặc hàm lượng mol khí sản phẩm. Việc khảo sát dựa trên hàm lượng mol khí sản phẩm sẽ tiện dụng hơn do không cần qua nhiều bước tính toán phức tạp. Với quá trình khảo sát tỷ lệ H_2/CO_2, cần phải tính ra độ chọn lọc methanol và độ chuyển hóa CO_2, để đánh giá hoạt tính xúc tác.

a. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác được thực hiện tại các điều kiện nhiệt độ khác nhau, ở áp suất 25bar, tỷ lệ H_2/CO_2 = 3/1 được tổng hợp trong Bảng 2. Từ số liệu ở Bảng 2, xây dựng được các đồ thị về thành phần sản phẩm khí có trong hỗn hợp (Hình 10, 11).

Các kết quả chỉ ra các quy luật chung khi nhiệt độ phản ứng tăng như sau: khi tăng hàm lượng CO_2 và H_2 trong nguyên liệu, độ chuyển hóa CO_2 và H_2 trong khí sản phẩm giảm; khả năng tạo ra CH_4 là rất hạn chế, thường chỉ xuất hiện ở nhiệt độ rất cao; độ chọn lọc tạo CO tăng; độ chọn lọc methanol biến đổi và đạt đỉnh tại nhiệt độ 270°C, nhiệt độ thấp hơn hay cao hơn 270°C độ chọn lọc methanol đều giảm. Điều này có thể giải thích như sau: do thực hiện quá trình trong điều kiện áp suất cao, nên các phản ứng giảm thể tích sẽ có lợi thế. Phản ứng (1) là phản ứng giảm thể tích đồng thời lại tỏa nhiệt, nên thích hợp trong điều kiện áp suất cao và nhiệt độ vừa phải; do đó, với nhiệt độ thấp

hơn 270°C, tốc độ phản ứng xảy ra chậm, cao hơn nhiệt độ này, cân bằng sẽ dịch chuyển theo chiều nghịch; cả hai trường hợp đều làm giảm hiệu quả tạo thành methanol. Phản ứng (2) không làm thay đổi thể tích, thu nhiệt nhẹ trong điều kiện tiêu chuẩn, nên ở nhiệt độ cao, độ chọn lọc cho CO sẽ tăng lên. Phản ứng phụ tạo ra CH_4 từ CO_2 cũng là phản ứng giảm thể tích ($CO_2 + 3H_2 = CH_4 + 2H_2O$), nhưng không cạnh tranh được với hai phản ứng tạo CO và methanol. Do đó, nhiệt độ 270°C chính là nhiệt độ thích hợp cho quá trình tổng hợp methanol từ CO_2, tại đó hàm lượng methanol đạt được lớn nhất (8,59%), hạn chế tạo thành CO và hoàn toàn không có CH_4. Có thể thấy, đối với quá trình áp suất cao, đã ngăn chặn việc tạo thành cốc - tác nhân có thể gây ngộ độc xúc tác.

b. Khảo sát ảnh hưởng của áp suất

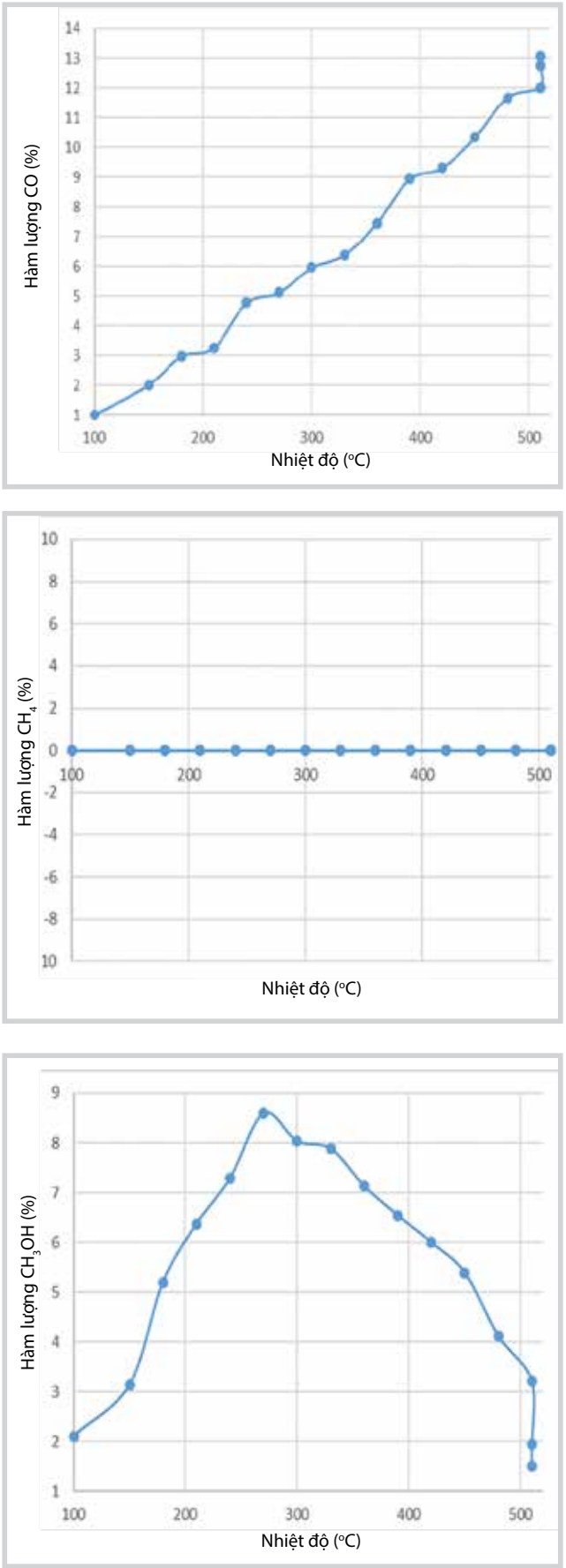
Áp suất phản ứng được thay đổi từ 10 - 50 bar, tại nhiệt độ 270°C, tỷ lệ mol $H_2/CO_2 = 3/1$, xúc tác Ni-Ga/mesosilica. Kết quả khảo sát được đưa ra trong Hình 12, 13.

Biến đổi thành phần khí sản phẩm có quy luật khác với trường hợp khảo sát nhiệt độ: Hàm lượng các khí CO_2 và H_2 giảm dần đến giá trị tương đối ổn định sau 35bar; hàm lượng CO tăng rất chậm cho đến giá trị ổn định sau 35bar; không xuất hiện CH_4 trong sản phẩm; hàm lượng methanol cũng tăng dần đến một giá trị ổn định sau 35bar.

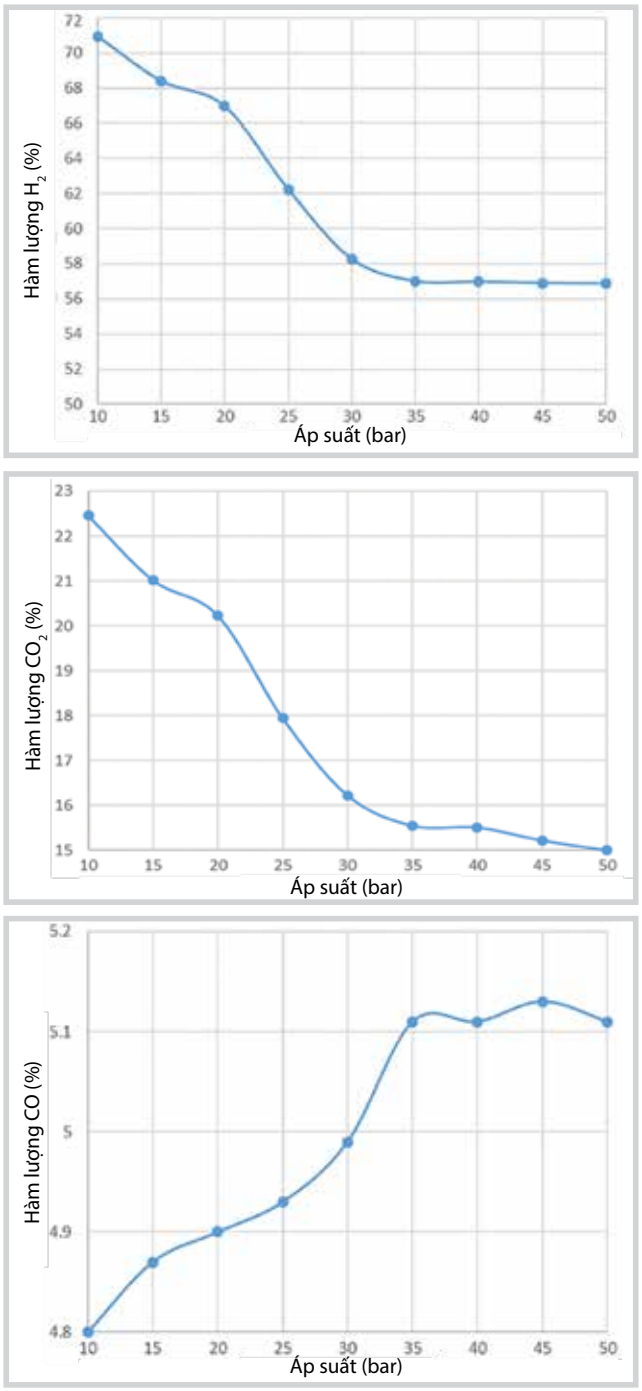
Có thể giải thích điều này dựa trên các phản ứng (1) và (2), trong đó phản ứng (1) giảm thể tích, phản ứng (2) không thay đổi thể tích. Khi áp suất tăng, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều thuận của phản ứng (1), làm hàm lượng methanol tăng; tuy nhiên, hàm lượng methanol tăng đến một giới hạn rồi ổn định do nhiệt độ phản ứng được cố định tại 270°C; có thể thấy, dù có tăng nhiệt độ, hiệu quả tạo thành methanol cũng không tăng mà có xu hướng giảm như trong các phần khảo sát trước do phản ứng này tỏa nhiệt. Với phản ứng (2), là phản ứng không thay đổi thể tích, nên việc tăng áp suất không làm tăng mạnh hàm lượng CO tạo thành; hàm lượng này có sự tăng nhẹ do hàm lượng khí nguyên liệu giảm nhờ quá trình chuyển hóa. Như vậy, mức áp suất 35 bar chính là giá trị thích hợp cho quá trình tổng hợp methanol từ CO_2 tại 270°C.

c. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ H_2/CO_2

Tỷ lệ hợp thức của phản ứng chính (phản ứng 1) là $H_2/CO_2 = 3/1$; việc thay đổi tỷ lệ này có tác dụng tìm ra hỗn hợp nguyên liệu thích hợp nhất đối với quá trình tổng hợp methanol từ CO_2. Các giá trị khảo sát được thay đổi

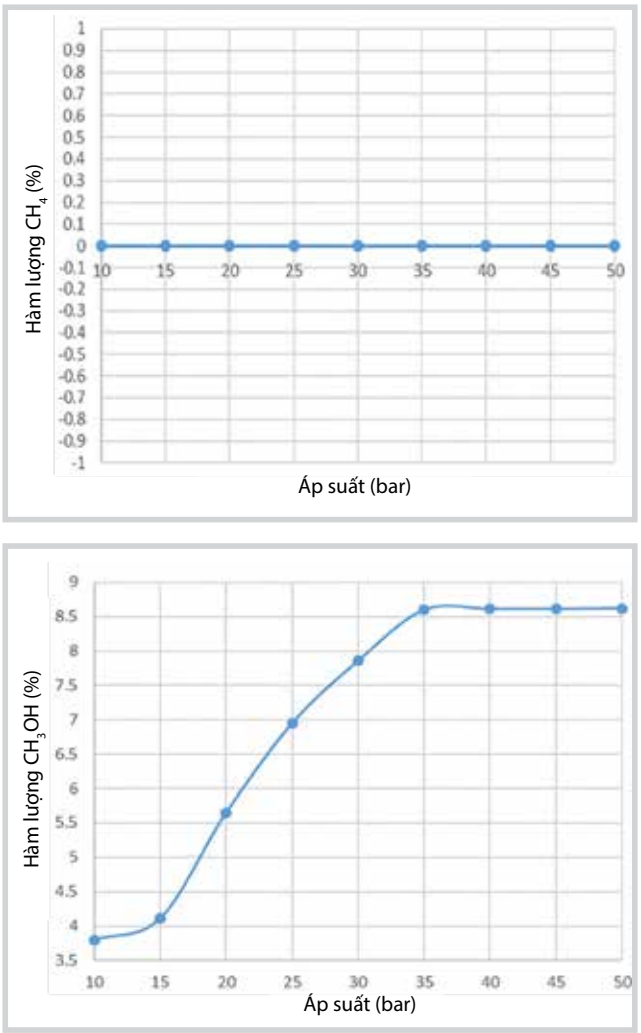


Hình 11. *Ảnh hưởng của nhiệt độ đến thành phần CO, CH_4 và CH_3OH*



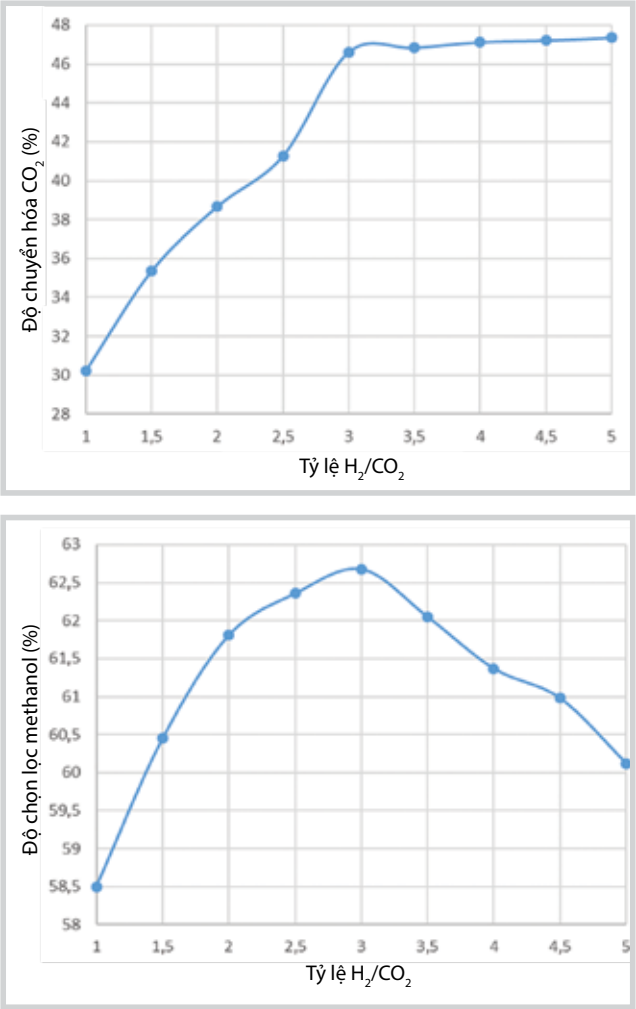
Hình 12. *Ảnh hưởng của áp suất đến thành phần H_2, CO_2 và CO*

trong khoảng rộng: 0,5/1; 1/1; 1,5/1; 2/1; 2,5/1; 3/1; 3,5/1; 4/1; 4,5/1; 5/1, trong các điều kiện cố định là nhiệt độ 270°C, áp suất 35 bar. Do tỷ lệ nguyên liệu thay đổi, biến thiên thành phần khí sẽ không còn phản ánh đúng biến thiên độ chọn lọc của methanol cũng như độ chuyển hóa của CO_2. Phần tử quan trọng nhất đối với quá trình thử nghiệm hoạt tính xúc tác chính là methanol, do đó việc đánh giá hoạt tính các xúc tác sẽ dựa vào hai yếu tố: độ chuyển hóa của CO_2 và độ chọn lọc của methanol. Kết quả khảo sát thể hiện trong Hình 14.



Hình 13. *Ảnh hưởng của áp suất đến thành phần CH_4 và CH_3OH*

Kết quả khảo sát cho thấy: tỷ lệ H_2/CO_2 tăng làm độ chuyển hóa CO_2 tăng theo đến một giá trị giới hạn. Ngược lại, độ chọn lọc CH_3OH tăng đến đỉnh tại tỷ lệ H_2/CO_2 = 3/1, sau đó giảm dần. Điều này cũng có thể giải thích dựa trên đặc điểm cân bằng phản ứng (1) và (2) trên xúc tác Ni-Ga/mesosilica: càng tăng tỷ lệ H_2/CO_2, tức là lượng H_2 càng dư, khả năng chuyển hóa của CO_2 càng lớn do các phản ứng đều chuyển dịch cân bằng theo chiều thuận; tuy nhiên độ chuyển hóa này không tăng lên mức tối đa 100%, mà chỉ đạt khoảng 48%, rồi có xu hướng ổn định. Độ chọn lọc methanol diễn tiến khác, tăng lúc đầu đến cực đại tại tỷ lệ H_2/CO_2 = 3/1, rồi giảm dần khi tăng tỷ lệ H_2/CO_2; nguyên nhân là do càng nhiều H_2 càng thúc đẩy CO_2 chuyển hóa theo nhiều hướng phản ứng, sự cạnh tranh giữa các phản ứng phụ với phản ứng chính lớn hơn, tạo ra nhiều CO hơn, và giảm lượng methanol. Tỷ lệ H_2/CO_2 = 3/1 là hợp lý hơn cả, tại đó độ chuyển hóa CO_2 gần ổn định, đồng thời độ chọn lọc methanol cao nhất, hiệu quả của quá trình vì thế sẽ đạt tối đa. Có thể thấy, độ chọn lọc methanol có thể đạt



Hình 14. *Ảnh hưởng của tỷ lệ H_2/CO_2 đến độ chuyển hóa CO_2 và độ chọn lọc methanol*

tới 62,68%, với độ chuyển hóa CO_2 là 46,62%, tạo ra hiệu suất thu methanol ~29,22% - giá trị rất cao so với kết quả thu được từ nhiều nghiên cứu khác [11, 12, 17 - 20]. Điều này chứng tỏ xúc tác Ni-Ga/mesosilica có hoạt tính rất tốt.

d. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

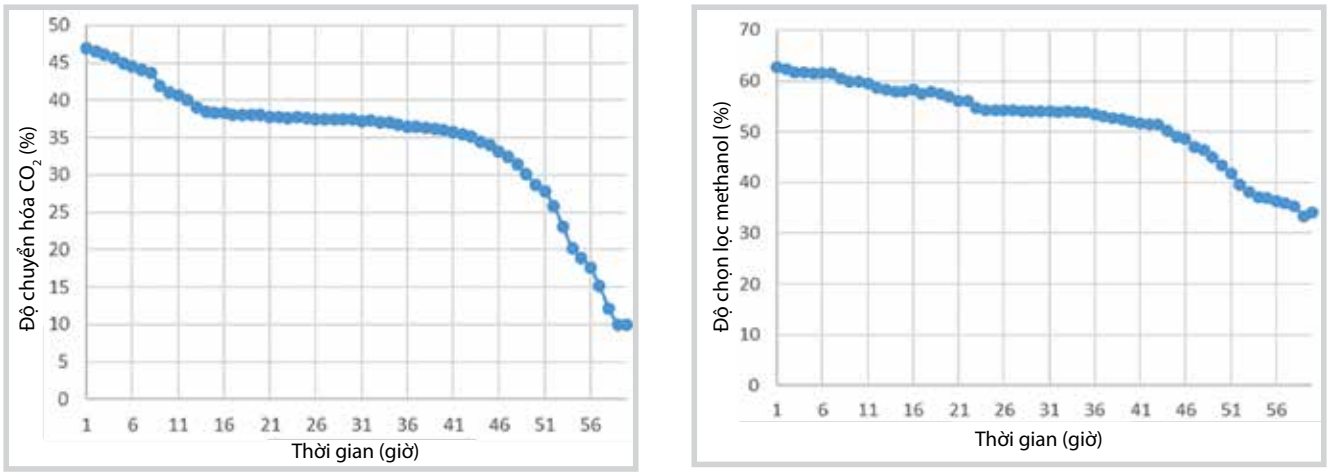
Khác với các phản ứng trong pha lỏng gián đoạn, phản ứng tổng hợp methanol thực hiện trong pha khí. Sự khác biệt này đến từ cách thức thực hiện phản ứng và phân tích sản phẩm: Trong khi các quá trình gián đoạn pha lỏng thực hiện phản ứng trong một thời gian nhất định, thu tất cả sản phẩm và phân tích thành phần hóa học sản phẩm đó, qua đó tính được hiệu suất, thì quá trình liên tục pha khí phân tích thành phần sản phẩm tức thời tại mỗi thời điểm khảo sát; thông thường hoạt tính xúc tác sẽ giảm dần theo thời gian phản ứng, do đó độ chuyển hóa nguyên liệu cũng như độ chọn lọc sản phẩm có thể sẽ giảm dần qua từng chu kỳ lấy mẫu; cách phân tích sản phẩm này vì thế có thể đánh giá được thời gian sống của xúc tác trong một điều kiện phản ứng mẫu. Hình 15 đưa ra các khảo sát hoạt tính xúc tác Ni-Ga/mesosilica, dựa trên cơ sở độ chọn lọc methanol và độ chuyển hóa CO_2.

Kết quả khảo sát cho thấy, cả hai thông số độ chuyển hóa CO_2 và độ chọn lọc methanol đều khá ổn định đến khoảng 45 giờ phản ứng, với độ giảm thấp tương ứng với độ dốc của các đường cong nhỏ. Sau thời gian đó, độ dốc của hai đường lớn hơn, và nhận thấy độ giảm về độ chuyển hóa CO_2 lớn hơn so với độ giảm về độ chọn lọc methanol. Từ kết quả này có thể kết luận, thời gian xúc tác làm việc ổn định ở hoạt tính cao có thể đạt tới 45 giờ, trong điều kiện nhiệt độ 270°C, áp suất 35 bar, tỷ lệ mol (thể tích) $H_2/CO_2 = 3/1$.

Từ các kết quả nghiên cứu, có thể tóm tắt các điều kiện tối ưu cho quá trình tổng hợp methanol như sau: Xúc tác Ni-Ga/mesosilica, áp suất 35bar, nhiệt độ 270°C, thời gian xúc tác có hoạt tính ổn định là 45 giờ và tỷ lệ $H_2/CO_2 = 3/1$. Khi đó độ chuyển hóa CO_2 là 46,9%, độ chọn lọc methanol là 62,7% và hiệu suất thu methanol đạt 29,4%.

Có thể thấy, nếu so về độ chọn lọc methanol, kết quả của nghiên cứu nằm ở mức trung bình so với một số nghiên cứu trên thế giới với các xúc tác khác. Các nghiên cứu cho độ chọn lọc methanol cao hơn so với nghiên cứu này có thể kể đến như [11, 12, 29 - 32]. Ví dụ các xúc tác $Cu/Zn/Ga/SiO_2$, $Cu/Ga/ZnO$, $Cu/B/ZrO_2$, $Ag/Zn/ZrO_2$ và $LaCr_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ đạt độ chọn lọc methanol rất cao, lần lượt là 99,5%; 88,0%; 67,2%; 97% và 90,8%, nhưng độ chuyển hóa CO_2 chỉ đạt lần lượt là 5,6%; 6,0%; 13,7%; 2,0% và 10,4%.

Xúc tác Ni-Ga/mesosilica mặc dù có độ chọn lọc methanol trung bình, nhưng độ chuyển hóa CO_2 lại rất cao, vượt trội so với đa số xúc tác hiện nay. Vì thế, hiệu suất thu methanol đạt tới 29,4%, cao hơn hẳn so với các xúc tác dùng cho quá trình này [11, 12, 29 - 32]. Tính ưu việt của xúc tác Ni-Ga/mesosilica do một số nguyên nhân sau: Ni_5Ga_3 ở nhiệt độ cao sẽ có tính chất tương tự chất bán dẫn loại n nên có sự dịch chuyển liên tục giữa các electron và các lỗ trống, giúp tăng khả năng phân ly phân tử H_2 thành nguyên tử H hoạt động, trên tâm kim loại Ni, nhưng không làm thay đổi mức độ khử của Ni (Ni vẫn ở mức semi-hydrogenation chứ không trở thành total hydrogenation như Pt); điều này dẫn đến tăng hoạt tính của xúc tác. Mặt khác, xúc tác này có khả năng hấp phụ mạnh CO lên bề mặt Ni và cả Ga, nên CO dễ bị khử tiếp về methanol chứ không dễ hình thành sản phẩm phụ [1 - 4]. Một nguyên nhân quan trọng nữa là chất mang mesosilica đóng vai trò phân tán rất tốt pha hoạt tính Ni_5Ga_3, hạn chế đáng kể sự thiêu kết tâm hoạt tính ở nhiệt độ cao nhờ bề mặt riêng cao và các mao quản thông thoáng, đồng thời có bề mặt liên kết mạnh với các cation Ni^{2+} và Ga^{3+}.



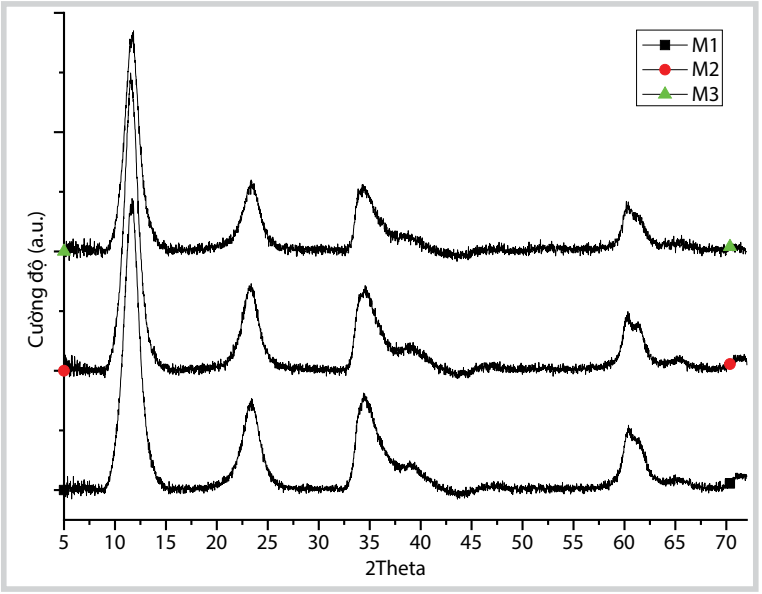
Hình 15. *Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến độ chuyển hóa CO_2 và độ chọn lọc methanol*

Bảng 1. *Ký hiệu các mẫu xúc tác với tỷ lệ mol kim loại tương ứng*

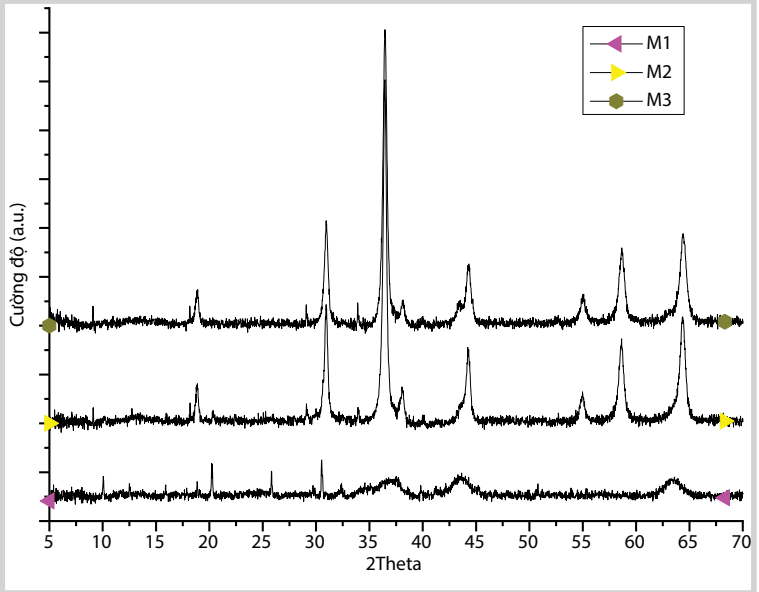
STT	Ký hiệu mẫu	Tính chất
1	M1	Ni/Ga/Co = 5/3/0,1
2	M2	Ni/Ga/Co = 5/3/0,5
3	M3	Ni/Ga/Co = 5/3/1,0

3.5. Các kết quả nghiên cứu đặc trưng xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica

Để nâng cao hoạt tính của xúc tác Ni-Ga/mesosilica, đã nghiên cứu thêm thành phần kim loại thứ ba (là một kim loại chuyển tiếp có lớp điện tử d) như một chất kích động. Tác giả vẫn sử dụng chất mang là mesosilica để có thể so sánh một cách tương đồng. Trong các ion kim loại chuyển tiếp tiềm năng, bán kính ion của Ga^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+} và Cu^{2+} lần lượt là 76, 83, 79 và 87pm, trong khi bán kính nguyên tử của Ga, Ni, Co và Cu lần lượt là 130, 135, 135 và 135pm. Có thể thấy bán kính nguyên tử của các kim loại Ni, Co và Cu rất gần nhau, nên việc thay thế đồng hình một phần Ni trong pha Ni_5Ga_3 bằng Co hoặc Cu sẽ thuận lợi. Bên cạnh đó, bán kính ion của Co^{2+} nhỏ hơn của Ni^{2+}, trong khi bán kính của Cu^{2+} lại lớn hơn Ni^{2+}, vì thế việc đưa thêm Co hoặc Cu vào xúc tác Ni-Ga cho phép đánh giá được hiệu quả của các ion khác nhau đối với quá trình thay thế đồng hình trên. Trong nội dung này sẽ đưa ra một số đặc trưng của xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica, tức là xúc tác đưa thêm kim loại Co vào thành phần pha hoạt tính hợp kim. Việc bổ sung Co vào xúc tác dự đoán có thể sẽ làm tăng độ phân tán của Ni trong điều kiện nhiệt độ cao, nhờ khả năng liên kết của chính các kim loại



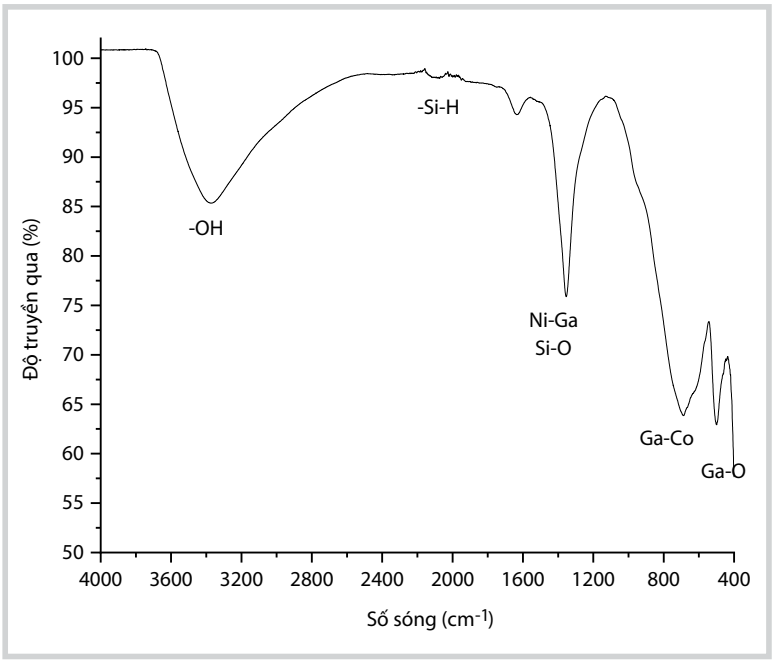
Hình 16. *Giản đồ WAXRD của các xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica trước khi khử*



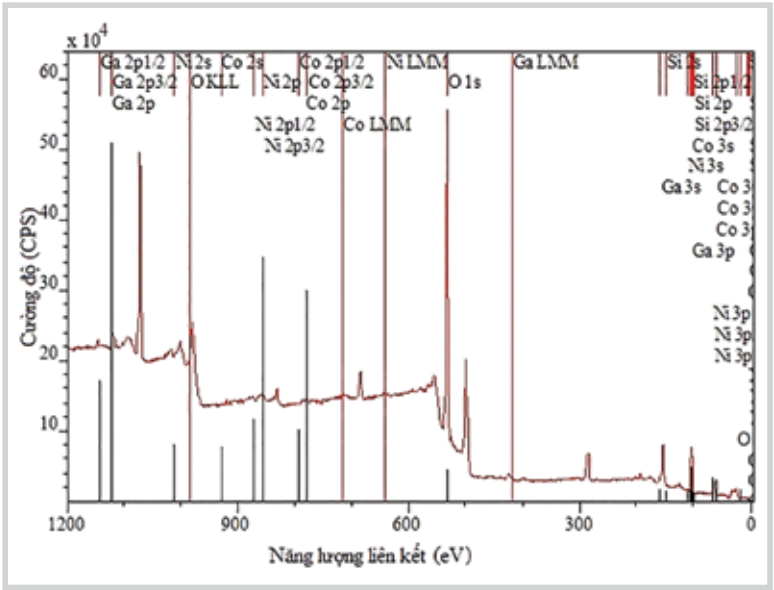
Hình 17. *Giản đồ WAXRD của các xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica sau khi khử*

đưa vào với Ni và chất mang. Xúc tác nhờ đó ổn định hơn. Các mẫu xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica khi chưa khử tại các tỷ lệ kim loại khác nhau được đặc trưng bằng giản đồ WAXRD. Kết quả thể hiện trong Hình 16. Trong đó các mẫu xúc tác được ký hiệu từ M1 đến M3, theo thứ tự như trong Bảng 1.

Các giản đồ WAXRD cho thấy các xúc tác trước khi khử có cấu trúc ổn định, chỉ tồn tại duy nhất một pha có cấu trúc khung hydrotalcite tại các góc 2theta = 11,8°, 23,4°, 34,5° và 60,7°, minh chứng cho sự thay thế đồng hình của Co^{2+} vào cấu trúc tinh thể của Ni-Ga dạng hydrotalcite ban đầu. Giản đồ WAXRD của các xúc tác M1 đến M3 sau khi khử được đưa ra trong Hình 17.



Hình 18. *Phổ hồng ngoại của xúc tác M2 (Ni/Ga/Co = 5/3/0,5) sau khi khử*



Hình 19. *Phổ XPS tổng quát của xúc tác M2*

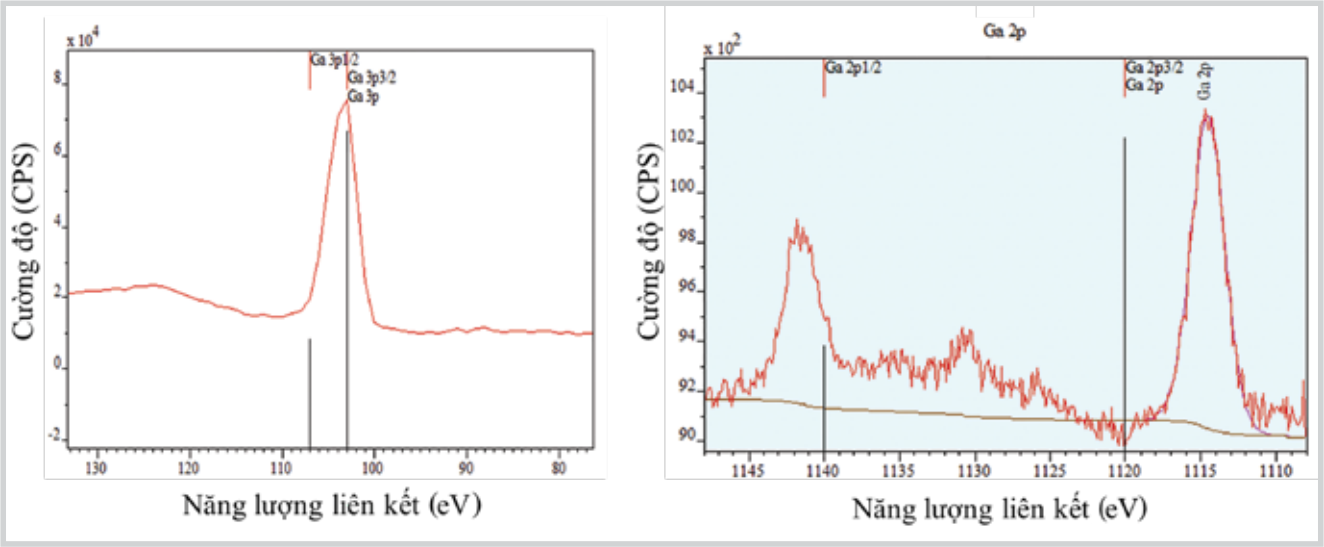
Các giản đồ WAXRD của xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica sau khi khử cho thấy bên cạnh pha tinh thể Ni_5Ga_3 tại các góc 2theta = 43,8°, 57,5° và 64,2°, còn xuất hiện pha tinh thể của Ga-Co tại các góc 2theta = 31,2°, và 54,9°, pha tinh thể của Ga_2O_3 tại các góc 2theta = 18,7°, và 36,7°. Việc Co đưa vào tạo liên kết với Ga có tác dụng làm ổn định hóa pha tinh thể Ni_5Ga_3 trong điều kiện nhiệt độ cao, đồng thời làm tâm kim loại Ni trở nên linh động hơn, dễ hấp phụ H_2 trên bề mặt, có thể làm tăng hoạt tính xúc tác trong quá trình khử CO_2 thành methanol [11, 32 - 34]. Độ tinh thể của mẫu M2>M3>M1, do đó chọn xúc tác M2 cho các đặc trưng tiếp theo.

Phổ FT-IR của xúc tác M2 có các pic đặc trưng cho chất mang SiO_2 và các hợp kim Ni-Ga-Co tại các số sóng tương ứng là ~3400cm^{-1}, 2050cm^{-1}, 1400cm^{-1}, 700cm^{-1} và 500cm^{-1}, như đã chỉ ra trong Hình 18. Kết quả đo FT-IR khẳng định có các liên kết của kim loại trong hợp kim Ni, Ga với Co với chất mang có trong xúc tác (mesosilica), tương tự kết quả thu được từ giản đồ WAXRD.

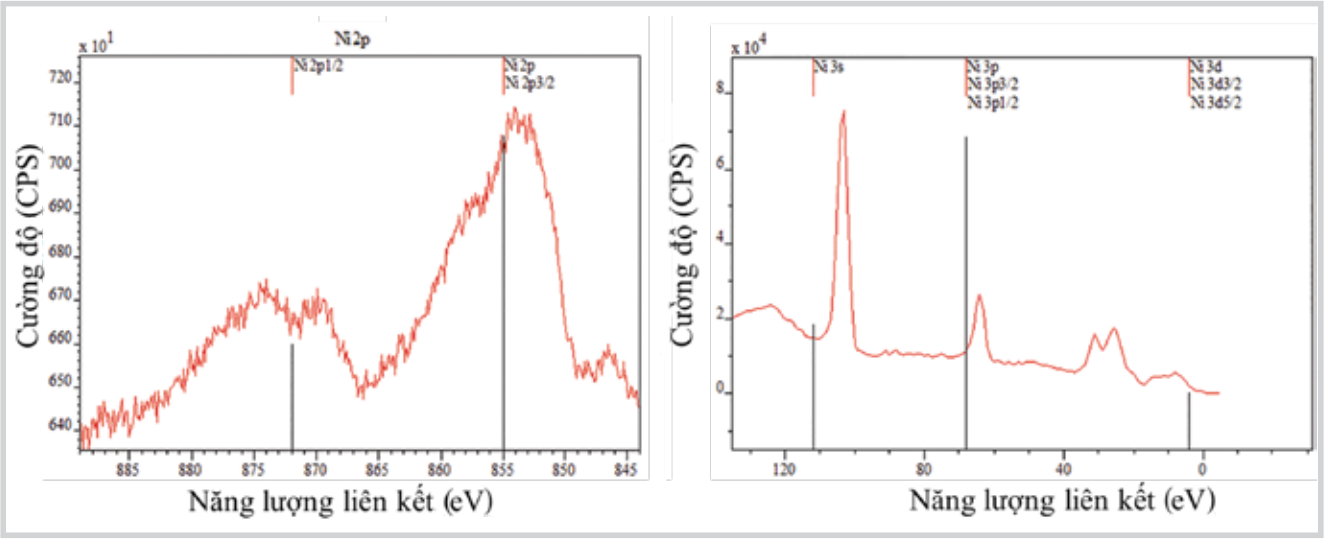
Tín hiệu của Ga trong phổ XPS cho thấy xuất hiện các pic của Ga kim loại tại năng lượng liên kết 1115eV và Ga oxide hóa trị III tại năng lượng liên kết 103,1eV. Tuy nhiên hàm lượng của Ga dạng oxide rất thấp, chứng tỏ quá trình khử xúc tác bằng $NaBH_4$ diễn ra rất tốt. Ga ở dạng hợp kim nên năng lượng chuyển dịch khá nhiều so với dạng Ga kim loại thông thường [11, 12].

Phổ XPS tâm Ni cho thấy tín hiệu của Ni kim loại tại năng lượng liên kết 870eV, 853eV và 64eV. Không thấy xuất hiện pic tại năng lượng 112eV đặc trưng cho dạng NiO, nên có thể nói dạng này không tồn tại. Có sự chuyển dịch năng lượng tại cả hai vùng năng lượng thấp và cao, nên dạng tồn tại của Ni là trong hợp kim chứ không phải kim loại riêng lẻ, đồng thời nó còn tương tác cả với chất mang silica (cũng thể hiện qua vị trí năng lượng của liên kết chuyển dịch so với phổ gốc - là phổ khi kim loại đứng riêng lẻ) [11, 12].

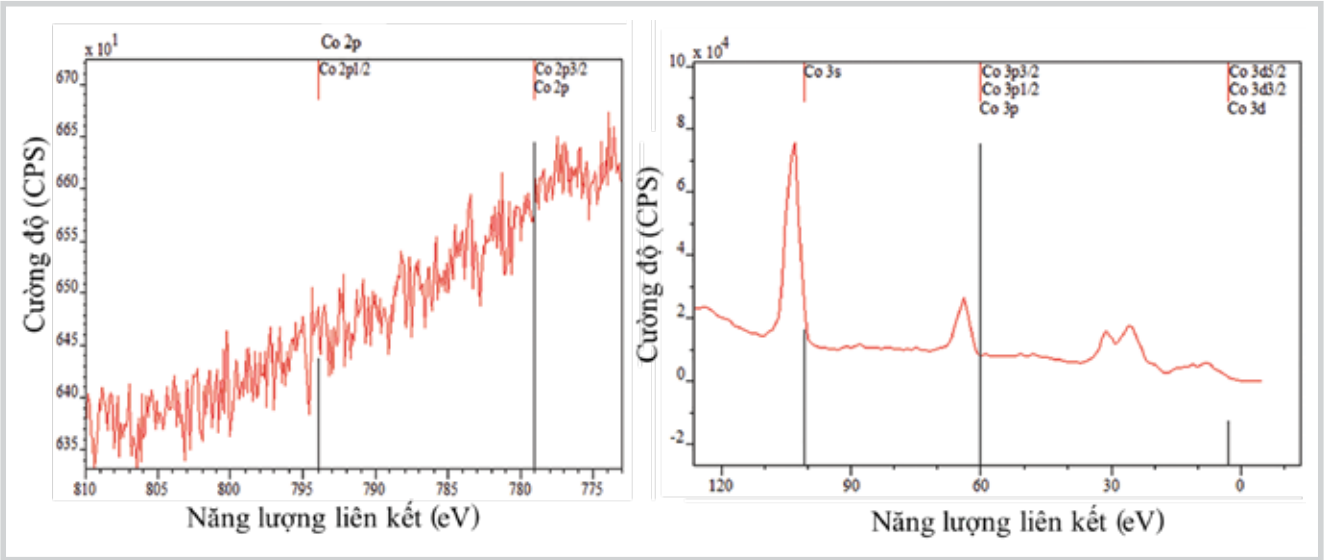
Phổ XPS của tâm Co cũng cho thấy không có pic trong vùng 770 - 810eV đặc trưng của



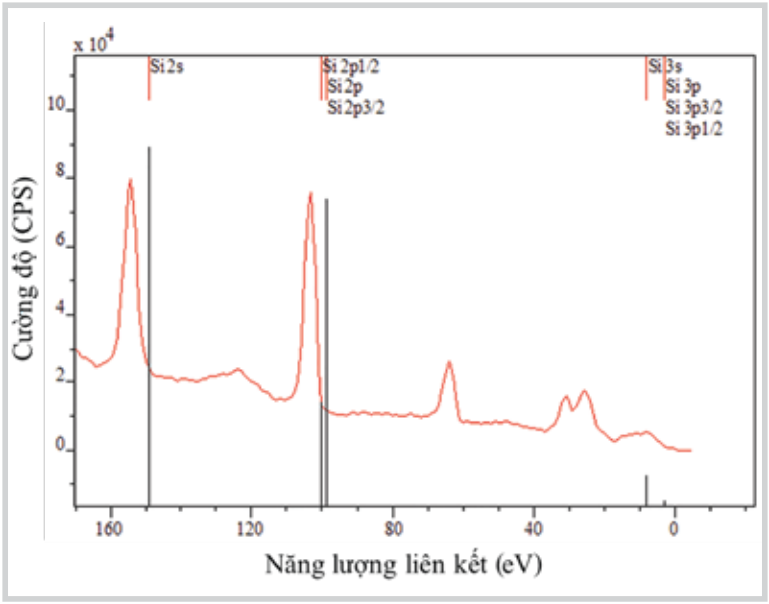
Hình 20. *Phổ XPS của tâm Ga trong xúc tác M2 – trích dẫn từ phổ XPS tổng quát*



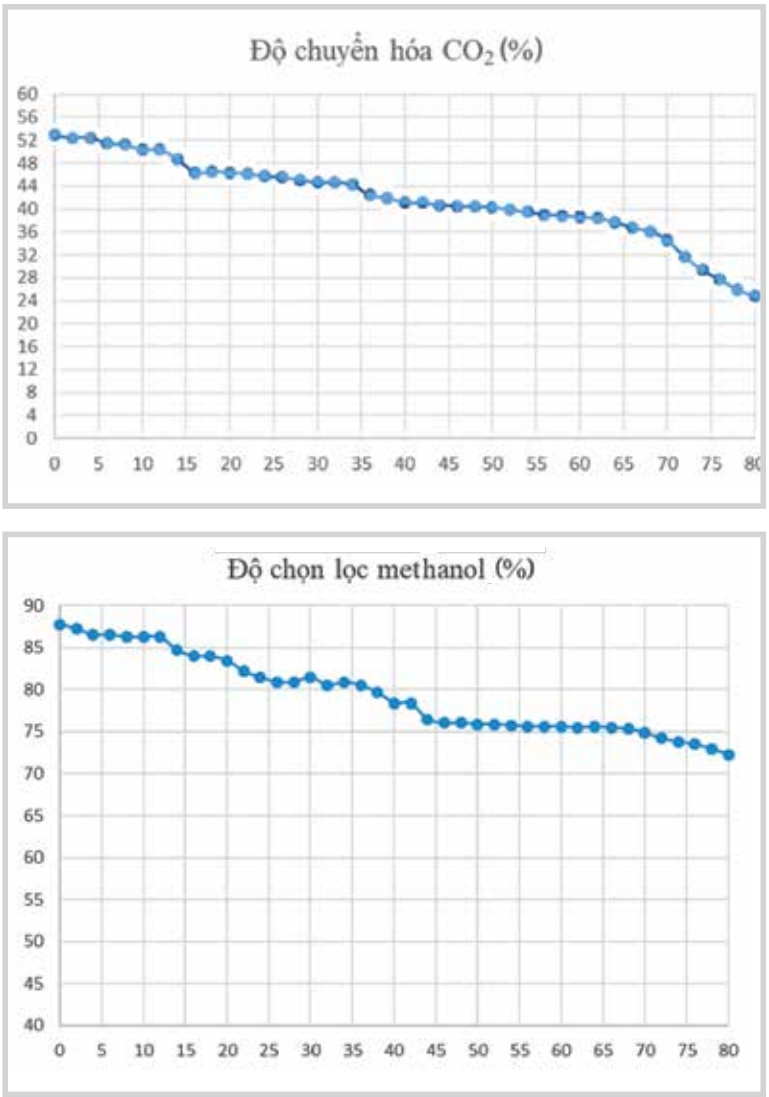
Hình 21. *Phổ XPS của tâm Ni trong xúc tác M2 – trích dẫn từ phổ XPS tổng quát*



Hình 22. *Phổ XPS của tâm Co trong xúc tác M2 – trích dẫn từ phổ XPS tổng quát*



Hình 23. *Phổ XPS của tâm Si trong xúc tác M2 – trích dẫn từ phổ XPS tổng quát*



Hình 24. *Quá trình chuyển hóa CO_2 và độ chọn lọc methanol thành methanol theo thời gian trên xúc tác M2 trong điều kiện áp suất 35bar*

dạng CoO, chứng tỏ Co^{2+} cũng đã được khử triệt để về dạng kim loại. Phổ XPS xuất hiện pic rõ nét tại năng lượng liên kết 103eV và 65eV đặc trưng cho Co kim loại trong tương tác với kim loại khác, chứng tỏ Co trong xúc tác M2 tồn tại ở dạng hợp kim. Kết hợp kết quả XPS và WAXRD cho thấy Co đã được thay thế đồng hình vào cấu trúc tinh thể Ni-Ga.

Phổ XPS tâm Si cho thấy xuất hiện tín hiệu của silica SiO_2 đặc trưng ở 103eV và 155eV. Có sự chuyển dịch về hướng năng lượng hấp thụ cao hơn so với silica thông thường [11, 12, 38], chứng tỏ các hợp kim có tương tác với chất mang làm một phần electron ở kim loại chuyển vào chất mang làm cho mật độ e thay đổi. Sự tương tác này làm tăng độ phân tán và độ ổn định cho các tâm hợp kim có trong xúc tác, có lợi cho quá trình phản ứng.

3.6. So sánh hoạt tính của hai xúc tác Ni-Ga/mesosilica và Ni-Ga-Co/mesosilica trong phản ứng chuyển hóa CO_2 thành methanol

Để đánh giá hoạt tính của các xúc tác tổng hợp trong phản ứng chuyển hóa CO_2 thành methanol, đầu tiên nhóm tác giả đã thực hiện phản ứng ở áp suất thấp (5bar), sau đó ở áp suất cao, từ đó sẽ xem xét một cách toàn diện ảnh hưởng của yếu tố quan trọng này.

3.6.1. Chuyển hóa CO_2 thành methanol trên xúc tác Ni-Ga/mesosilica

Từ các kết quả nghiên cứu, có thể tóm tắt các điều kiện tối ưu cho quá trình tổng hợp methanol từ CO_2 trên xúc tác Ni-Ga/mesosilica như sau: Xúc tác Ni-Ga/mesosilica, áp suất 35bar, nhiệt độ 270°C, thời gian xúc tác có hoạt tính ổn định là 45 giờ và tỷ lệ H_2/CO_2 = 3/1. Khi đó độ chuyển hóa CO_2 là 46,9%, độ chọn lọc methanol là 62,7% và hiệu suất thu methanol đạt 29,4%.

3.6.2. Chuyển hóa CO_2 thành methanol trên xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica

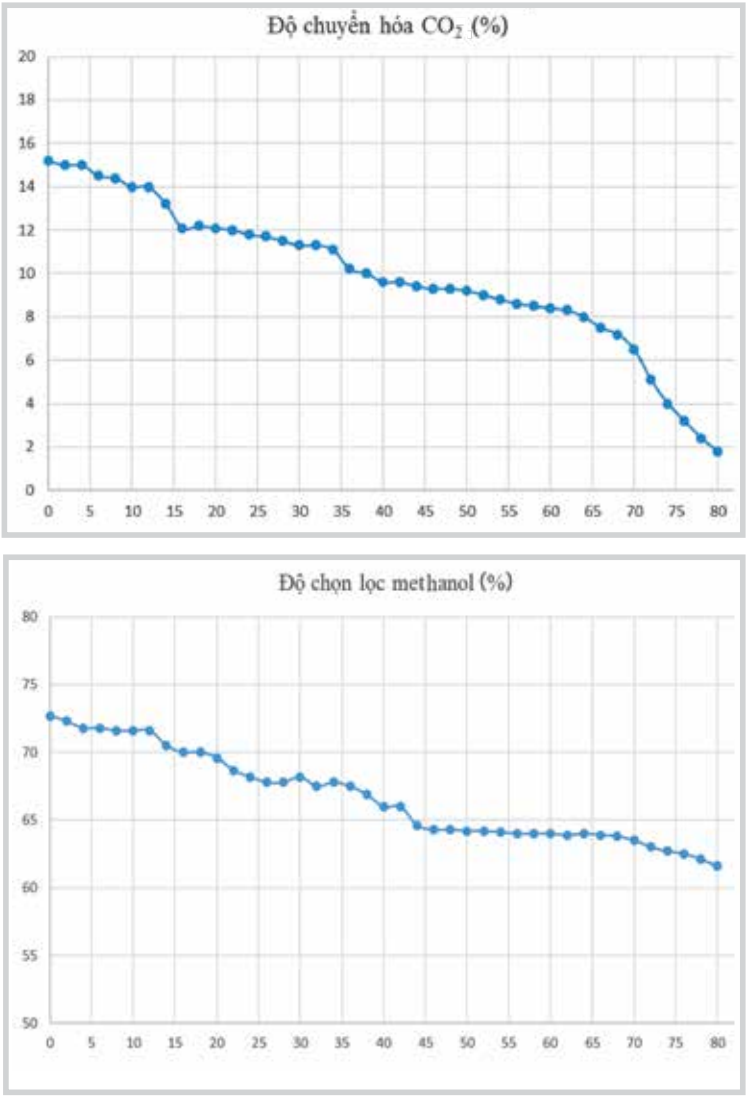
Tương tự như trên, hoạt tính của xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica cũng được đánh giá thông qua quá trình chuyển hóa trực tiếp CO_2 thành methanol trong môi trường áp suất cao (35bar) như phần trước để có cơ sở so sánh

một cách tương đồng; ngoài ra quá trình cũng được thực hiện trong môi trường áp suất thấp hơn (5bar) để xem xét khả năng giảm áp suất cho phản ứng.

Kết quả thử nghiệm cho thấy: trong điều kiện áp suất cao (35bar), độ chuyển hóa CO_2 trên xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica đạt 52% (tăng hơn so với xúc tác hai kim loại Ni-Ga/mesosilica - 46,9%) độ chọn lọc methanol đạt giá trị vượt trội - 85% (tăng so với 62,7% của xúc tác trước). Điều đó chứng tỏ những dự đoán về khả năng hạn chế sự thiêu kết của các tâm Ni, tăng hấp phụ và khử CO, khi bổ sung thêm kim loại Co vào xúc tác là có cơ sở khoa học. Đặc biệt, thời gian hoạt động của xúc tác (trước điểm uốn trên đồ thị trong lần giảm độ chuyển hóa CO_2 cuối cùng) kéo dài tới khoảng 70 giờ, vượt trội so với thời gian 45 giờ của xúc tác Ni-Ga/mesosilica. So sánh với xúc tác truyền thống $CuO/ZnO/Al_2O_3$ [18, 29], vốn cho độ chuyển hóa CO_2 đạt 26,4%, độ chọn lọc methanol từ 17 - 64%, có thể thấy xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica có tiềm năng lớn để thay thế hệ xúc tác cũ này.

Kết quả thử nghiệm hoạt tính của xúc tác M2 tại áp suất thấp (5bar) cho thấy: mặc dù độ chuyển hóa CO_2 giảm đi nhiều so với trong điều kiện áp suất 35bar, độ chọn lọc đối với methanol vẫn cao, và cao hơn so với trường hợp xúc tác Ni-Ga/mesosilica. Điều đó chứng tỏ việc thêm Co đã làm tăng hiệu quả sử dụng của xúc tác. Trong thực tế, việc thu hồi methanol liên tục là quy trình bắt buộc và dễ thực hiện theo phương pháp ngưng tụ, do đó yếu tố quan trọng nhất không phải là độ chuyển hóa CO_2 mà chính là độ chọn lọc với methanol. Có thể nói, với xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica, có thể thực hiện phản ứng trong điều kiện áp suất vừa phải mà vẫn đạt hiệu quả cao.

Xét về ảnh hưởng của áp suất, phản ứng chuyển hóa CO_2 thành methanol là phản ứng giảm thể tích, trong khi phản ứng phụ tạo ra CO lại là phản ứng có thể tích không đổi (tất cả đều xảy ra trong pha khí). Do đó, muốn tăng độ chuyển hóa của CO_2 và độ chọn lọc của methanol, ngoài việc giảm năng lượng hoạt hóa cho phản ứng chính (tức là sử dụng xúc tác có hoạt tính cao), còn cần phải tăng áp suất của hệ.



Hình 25. *Kết quả thử nghiệm xúc tác M2 trong điều kiện áp suất 5 bar: độ chuyển hóa CO_2 và độ chọn lọc methanol theo thời gian*

Như vậy, tại áp suất thấp, với cùng một loại xúc tác, hiệu suất của phản ứng chắc chắn sẽ thấp hơn so với hiệu suất tại áp suất cao. Nếu muốn độ chuyển hóa CO_2 và độ chọn lọc methanol vẫn cao ở điều kiện áp suất thấp, buộc phải tăng hoạt tính cho xúc tác. Phương án bổ sung Co vào xúc tác Ni-Ga đã cải thiện đáng kể hoạt tính này do: Co đưa vào giúp liên kết với Ni và chất mang, làm giảm sự thiêu kết của tâm Ni; và Co hấp phụ mạnh CO tạo thành, đưa nó vào quy trình khử tiếp theo về sản phẩm methanol.

Xét về ảnh hưởng của hàm lượng nguyên liệu, muốn hiệu suất tạo methanol tăng, cần phải tăng lượng H_2 và giảm lượng CO_2, thay vì giữ tỷ lệ thể tích H_2/CO_2 là 3/1 ban đầu. Tóm lại, quá trình chuyển hóa CO_2 thành methanol khi thực hiện ở áp suất 35bar, nhiệt độ 270°C trên xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica thì độ chuyển hóa CO_2 đạt 52%, độ chọn lọc methanol đạt 85%, thời gian hoạt động của xúc tác 70 giờ. Đây là các kết quả thu được khi áp dụng các điều kiện tương tự (nhiệt độ 270°C, áp suất 35bar, tỷ lệ mol (thể tích) H_2/CO_2 = 3/1) như đối với xúc tác Ni-Ga/mesosilica.

4. Kết luận

- Chế tạo và đặc trưng được các xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim, Ni-Ga/oxide, Ni-Ga/mesosilica và Ni-Ga-Co/mesosilica; trong đó, xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim có độ tinh thể cao nhất, nhưng kém tinh khiết, được hình thành bởi các kim loại lan chảy vào nhau nên có độ xốp thấp; xúc tác Ni-Ga/oxide chứa pha tinh thể Ni_5Ga_3 phân tán trên hệ thống oxide hỗn hợp của NiO-Ga_2O_3, có độ tinh khiết của pha Ni_5Ga_3 tốt, không tồn tại hệ thống mao quản trung bình trật tự; xúc tác Ni-Ga/mesosilica có độ tinh khiết của pha Ni_5Ga_3 tốt, độ tinh thể thấp do hàm lượng pha mesosilica vô định hình lớn, có hệ thống mao quản trung bình trật tự, kích thước các hạt xúc tác đồng đều và nhỏ, tạo điều kiện thuận lợi cho sự phân tán của pha hoạt tính Ni_5Ga_3. Xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica chứa pha tinh thể hợp kim của Ga-Co bên cạnh pha hoạt tính Ni_5Ga_3, đồng thời các pha tinh thể này có liên kết nhất định với chất mang mesosilica. Các pha tinh thể và liên kết này vừa làm ổn định pha hoạt tính chính Ni_5Ga_3, vừa ổn định hóa pha này trong điều kiện nhiệt độ cao.

- Kết quả khảo sát quá trình tổng hợp methanol từ CO_2 và H_2 trong điều kiện áp suất thấp trên các xúc tác Ni-Ga dạng hợp kim, Ni-Ga/oxide và Ni-Ga/mesosilica cho thấy, mặc dù CO_2 có chuyển hóa, nhưng không tạo thành methanol. Kết quả khảo sát quá trình tổng hợp methanol từ CO_2 và H_2 trong điều kiện áp suất cao trên cả ba xúc tác cho thấy, xúc tác Ni-Ga/mesosilica đáp ứng tốt nhất các tiêu chí đề ra là độ chuyển hóa CO_2 và độ chọn lọc methanol cao nhất. Các khảo sát tiếp theo trên hệ xúc tác này cũng chỉ ra các điều kiện thích hợp đối với quá trình tổng hợp: áp suất 35 bar, nhiệt độ 270°C, thời gian xúc tác có hoạt tính ổn định là 45 giờ và tỷ lệ H_2/CO_2 = 3/1; khi đó độ chuyển hóa CO_2 là 46,9%, độ chọn lọc methanol là 62,7% và hiệu suất thu methanol đạt 29,4%.

- Hoạt tính của xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica trong cả hai điều kiện áp suất thường và áp suất cao đều tốt hơn so với xúc tác Ni-Ga/mesosilica. Ở điều kiện nhiệt độ 270°C, áp suất 35 bar, tỷ lệ mol (thể tích) H_2/CO_2 = 3/1) thì độ chuyển hóa CO_2 đạt 52%, độ chọn lọc methanol đạt 85%, thời gian hoạt động của xúc tác 70 giờ. Kết quả này chứng tỏ hiệu quả sử dụng xúc tác Ni-Ga-Co/mesosilica tốt hơn so với xúc tác Ni-Ga/mesosilica.

Tài liệu tham khảo

1. George A.Olah, Goeppert Alain, G.K.Surya Prakash. *Beyond oil and gas: The methanol economy*. Wiley-VCH. 2009.

2. George A.Olah. *Beyond oil and gas: The methanol economy. Angewandte Chemie International edition*. 2005; 44 (18): p. 2636 - 2639.

3. George A.Olah. *The methanol economy*. Chemical & Engineering News. 2003.

4. George A.Olah, G.K.Suray Prakash, Alain Goeppert. *Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons.* Journal of Organic Chemistry. 2009; 74 (2): p. 487 - 498.

5. Gerhard Ertl, Helmut Knözinger, Ferdi Schüth, Jens Weitkamp. *Handbook of heterogeneous catalysis*. Wiley-VCH. 2008; 8.

6. V.E.Ostrovskii. *Mechanism of methanol synthesis from hydrogen and carbon oxides at Cu-Zn containing catalysts in the context of some fundamental problems of heterogeneous catalysis*. Catalysis Today. 2002; 77(3): p. 141 - 160.

7. Alexander Ya. Rozovskii, Galina I.Lin. *Fundamentals of methanol synthesis and decomposition*. Topics in Catalysis. 2003; 22 (3 - 4): p.137 - 150.

8. Felix Studt, Irek Sharafutdinov, Frank Abild-Pedersen, Christian F.Elkjær, Jens S.Hummelshøj, Søren Dahl, Ib Chorkendorff, Jens K.Nørskov. *Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol*. Nature Chemistry. 2014; 6, p. 320 - 324.

9. Irek Sharafutdinov, Christian Fink Elkjær, Hudson Wallace Pereira de Carvalho, Diego Gardini, Gian Luca Chiarello, Christian Danvad Damsgaard, Jakob Birkedal Wagner, Jan-Dierk Grunwaldt, Søren Dahl, Ib Chorkendorff. *Intermetallic compounds of Ni and Ga as catalysts for the synthesis of methanol.* Journal of Catalysis. 2014; 320: p. 77 - 88.

10. Malte Behrens, Felix Studt, Igor Kasatkin, Stefanie Kühl, Michael Hävecker, Frank Abild-Pedersen, Stefan Zander, Frank Girgsdies, Patrick Kurr, Benjamin-Louis Kniep, Michael Tovar, Richard W.Fischer, Jens K.Nørskov, Robert Schlögl. *The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al_2O_3 industrial catalysts.* Science. 2012; 336(6083): p. 893 - 897.

11. Xin-Mei Liu, G.Q.Lu, Zi-Feng Yan, Jorge Beltramini. *Recent advances in catalysts for methanol synthesis via hydrogenation of CO and CO_2*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2003; 42(25): p. 6518 - 6530.

12. H.W.Lim, M.J.Park, S.H.Kang, H. J.Chae, J.W.Bae, K.W.Jun. *Modeling of the kinetics for methanol synthesis using Cu/ZnO/Al_2O_3/ZrO_2 catalyst: Influence of carbon dioxide during hydrogenation.* Industrial & Engineering Chemistry Research. 2009; 48(23): p. 10448 - 10455.

13. M.S.Spencer. *The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction*. Topics in Catalysis. 1999; 8(3-4): p. 259 - 266.

14. Lê Phúc Nguyên, 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 H_2/CO_2 ở áp suất thấp trên hệ xúc tác CuO-ZnO-Al_2O_3*. Tạp chí Hóa học. 2013; 51 (2C): trang 589 - 594.

15. Lê Phúc Nguyên, Bùi Vĩnh Tường, Hà Lưu Mạnh Quân, Vũ Thị Thanh Nguyệt, Nguyễn Phan Cẩm Giang, Đặng Thanh Tùng, Nguyễn Anh Đức. *Phát triển phương pháp tổng hợp hệ xúc tác CuO/ZnO/Al_2O_3 có hoạt tính và độ chọn lọc cao cho phản ứng tổng hợp methanol từ hỗn hợp H_2/CO_2*. Kỷ yếu Hội Nghị VPI 35 năm. 2013.

16. Lê Phúc Nguyên, Bùi Vĩnh Tường, Vũ Thị Thanh Nguyệt, Hà Lưu Mạnh Quân, Hồ Nhựt Linh, Đặng Thanh Tùng, Nguyễn Anh Đức. *Nghiên cứu biến tính hệ xúc tác CuO-ZnO-Al_2O_3 bằng Ce ứng dụng cho quá trình tổng hợp methanol từ hỗn hợp H_2/CO_2*. Tạp chí Hóa Học. 2013; 51(3AB): p. 97 - 102.

17. R.Raudaskoski, E.Turpeinen, R.Lenkkeri, E.Pongracz, R.L.Keiski. *Catalytic activation of CO_2: Use of secondary CO_2 for the production of synthesis gas and for methanol synthesis over copper-based zirconia-containing catalysts*. Catalysis Today. 2009; 144(3-4): p. 318 - 323.

18. J.Sloczynski, R.Grabowski, A.Kozlowska, P.Olszewski, M.Lachowska, J.Skrzypek, J.Stoch. *Effect of Mg and Mn oxide additions on structural and adsorptive properties of Cu/ZnO/ZrO_2 catalysts for the methanol synthesis from CO_2*. Applied Catalysic A: General. 2003; 249(1): p. 129 - 138.

19. Yiping Zhang, Jinhua Fei, Yingmin Yu, Xiaoming Zheng. *Methanol synthesis from CO_2 hydrogenation over Cu based catalyst supported on zirconia modified γ-Al_2O_3, Energy Convers*. Manage. 2006; 47(18): p. 3360 - 3367.

20. Yiping Zhang, Jinhua Fei, Yingmin Yu, Xiaoming Zheng. *Study of CO_2 hydrogenation to methanol over Cu-V/γ-Al_2O_3 catalyst*. Journal of Natural Gas Chemistry. 2007; 16(1): p. 12 - 15.

21. Yafan Zhao, Yong Yang, Charles A.Mims, Charles HF Peden, Jun Li, Donghai Mei. *Insight into methanol synthesis from CO_2 hydrogenation on Cu(111): Complex reaction network and the effects of H_2O*. Journal of Catalysis. 2011; 281(2): p. 199 - 211.

22. Jensi B.Wang, Hua Kuo Lee, Ta-Jen Huang. *Synergistic catalysis of carbon dioxide hydrogenation into methanol by yttria-doped ceria/γ-alumina-supported copper oxide catalysts: effect of support and dopant*. Catalysis Letters. 2002; 83(1-2): p. 79 - 86.

23. Wei Wang, Shengping Wang, Xinbin Ma, Jinlong Gong. *Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide*. Chemical Society Reviews. 2011; 40: p. 3703 - 3727.

24. Jingang Wu, Masahiro Saito, Masami Takeuchi, Taiki Watanabe. *The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO_2-rich feed and from a CO-rich feed*. Applied Catalysis A: General. 2001; 218(1-2): p. 235 - 240.

25. Jun Ma, Nannan Sun, Xuelan Zhang, Ning Zhao, Fukui Xiao, Wei Wei, Yuhan Sun. *A short review of catalysis for CO_2 conversion*. Catalysis Today. 2009; 148(3-4): p. 221 - 231.

26. Wen-Jie Shen, Mitsutaka Okumura, Yasuyuki Matsumura, Masatake Haruta. *The influence of the support on the activity and selectivity of Pd in CO hydrogenation*. Applied Catalysis A: General. 2001; 213(2): p. 225 - 232.

27. Cheol-Hyun Kim, Jae Sung Lee, D.L.Trimm. *The preparation and characterisation of Pd-ZnO catalysts for methanol synthesis*. Topics in Catalysis. 2003; 22(3-4): p. 319 - 324.

28. Xue-Lian Liang, Xin Dong, Guo-Dong Lin, Hong-Bin Zhang. *Carbon nanotube-supported Pd-ZnO catalyst for hydrogenation of CO_2 to methanol*. Applied Catalysis B: Environmental. 2009; 88(3-4): p. 315 - 322.

29. Nobuhiro Iwasa, Hiroshi Suzuki, Masao Terashita, Masahiko Arai, Nobutsune Takezawa. *Methanol synthesis from CO_2 under atmospheric pressure over supported Pd catalysts*. Catalysis Letters. 2004; 96(1-2): p. 75 - 78.

30. Sebastián E.Collins, Miguel A.Baltanas, Adrian L.Bonivardi. *An infrared study of the intermediates of methanol synthesis from carbon dioxide over Pd/β-Ga_2O_3*. Journal of Catalysis. 2004; 226(2): p. 410 - 421.

31. A.L.Bonivardi, D.L.Chiavassa, C.A.Querini, M.A.Baltanás. *Enhancement of the catalytic performance to methanol synthesis from CO_2/H_2 by gallium addition to*

palladium/silica catalysts. Studies in Surface Science and Catalysis. 2000; 130: p. 3747 - 3752.

32. Hasliza Bahruji, Michael Bowker, Graham Hutchings, Nikolaos Dimitratos, Peter Wells, Emma Gibson, Wilm Jones, Catherine Brookes, David Morgan, Georgi Lalev. *Pd/ZnO catalysts for direct CO_2 hydrogenation to methanol. Journal of Catalysis.* 2016; 343: p. 133 - 146.

33. Hong Khanh Dieu Nguyen, Toan Hong Dang, Nga Le To Nguyen, Ha Thi Nguyen, Ngo Thi Dinh. *Novel Ni-Ga alloy based catalyst for converting CO_2 to methanol*. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2018; 96(4): p. 832 - 837.

34. Ibram Ganesh. *Conversion of carbon dioxide into methanol - a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review)*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014; 31: p. 221 - 257.

35. Cong Lui, Bing Yang, Eric C.Tyo, Soenke Soenke, Janae DeBartolo, Bernd von Issendorff, Peter Zapol, Stefan Vajda, Larry A.Curtiss. *Carbon dioxide conversion to methanol over size-selected Cu_4 clusters at low pressures*. Journal of the American Chemical Society. 2015; 137(27): p. 8676 - 8679.

36. C.D.Wagner, G.E.Muilenberg. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*. 1979.

37. Nguyen Khanh Dieu Hong, Nguyen Dang Toan. *Preparation of meso-structured silica-calcium mixed oxide (MSCMO) catalyst for converting Vietnamese rubber seed oil to biodiesel*. Journal of Porous Materials. 2017; 24(2): p. 443 - 454.

38. Nguyen Khanh Dieu Hong, Pham Van Phong, Vo Duc Anh. *Preparation, characterization and thermal stability improvement of mesoporous sulfated zirconia for converting deodorizer distillate to methyl esters*. Journal of Porous Materials. 2017; 24(2): p. 411 - 419.

39. Nguyen Khanh Dieu Hong, Nguyen Van Hung, Dao Sy Duc, Hoang Linh Lan. *Preparation and characterization of ordered mesoporous Mg-Al-Co hydrotalcite based catalyst for decarboxylation of jatropha oil*. Journal of Porous Materials. 2017; 24(3): p. 731 - 740.

40. Hong Khanh Dieu Nguyen, Toan Hong Dang. *Conversion of CO_2 to methanol using NiGa/mesosilica (NiGa/MSO) catalyst*. Journal of Porous Material. 2019; 26 (5): p. 1297 - 1304.

41. Nguyen Khanh Dieu Hong, Dang Hong Toan, Nguyen Anh Tung. *Investigation of CO_2 to CH_3OH conversion process over NiGa/mesosilica catalyst*. Journal of Applicable Chemistry. 2019; 8(4): p. 1825 - 1837.

STUDY ON PREPARATION OF ADVANCED NI-GA BASED CATALYSTS FOR CONVERTING CO_2 TO METHANOL

Nguyen Khanh Dieu Hong, Nguyen Dang Toan, Tran Ngoc Nguyen
Hanoi University of Science and Technology
Email: hong.nguyenkhanhdieu@hust.edu.vn

Summary

The paper covered preparations and characterisations of Ni-Ga based catalysts including Ni-Ga alloy, Ni-Ga/mixed oxides, Ni-Ga/mesosilica and Ni-Ga-Co/mesosilica for synthesis of methanol from direct reduction of CO_2 under hydrogen. The Ni-Ga alloy and Ni-Ga/mixed oxides were prepared by metal melting method established at 1500°C and co-condensation-evaporation method at 80°C for 24 hours, respectively. The Ni-Ga/mesosilica and Ni-Ga-Co/mesosilica catalysts were both prepared by wet impregnation method at room temperature for 24 hours. The dried white powders obtained from the co-condensation-evaporation and the impregnation procedures were contacted with $NaBH_4$/ethanol solution for reducing metal cations to alloy state at room temperature. Investigations on conversion of CO_2 showed that the Ni-Ga/mesosilica and the Ni-Ga-Co/mesosilica catalysts behaved as the best candidates for the process when showing its high conversion of CO_2 and selectivity of methanol at high pressure of 35 bars. Especially, the Ni-Ga-Co/mesosilica showed considerable activity and selectivity in the process established at a low pressure of 5 bars. Techniques such as SAXRD, WAXRD, SEM, TEM, FT-IR, XPS were applied for characterising the catalysts. GC, TCD and FID were used for determining the gas reactants and products.

Key words: Methanol, Ni-Ga, Ni-Ga-Co, carbon dioxide, mesoporous material.