

# NGHIÊN CỨU XÚC TÁC TỔNG HỢP DIMETHYL ETHER MỘT GIAI ĐOẠN Ở ÁP SUẤT THẤP TỪ KHÍ TỔNG HỢP

ThS. Ngô Xuân Hưng, KS. Lê Thế Duy  
 TS. Nguyễn Huỳnh Đông  
 Trường Cao đẳng Nghề Dầu khí  
 Email: ngoxuanhung@pvmtc.com.vn

## Tóm tắt

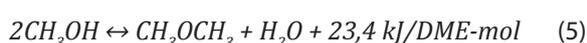
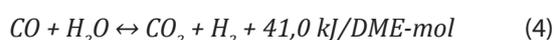
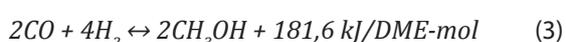
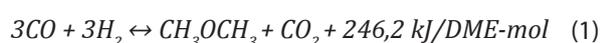
Nhóm tác giả đã nghiên cứu phát triển hệ xúc tác CuZnO kết hợp với các loại acid rắn bao gồm ZSM-5,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MCM-41 sử dụng cho quá trình tổng hợp dimethyl ether (DME) một giai đoạn từ khí tổng hợp. Các mẫu xúc tác được khảo sát hoạt tính thông qua phản ứng chuyển hóa khí tổng hợp (CO và H<sub>2</sub>) thành DME ở áp suất thấp (6,89 bar) và nhiệt độ trong khoảng từ 250 - 300°C trên thiết bị phản ứng lớp xúc tác cố định duy nhất. Các mẫu xúc tác được phân tích tính chất hóa lý bằng các phương pháp XRD, BET, TPD-NH<sub>3</sub>, TPR-H<sub>2</sub> và SEM. Trong 4 hệ xúc tác ở điều kiện nghiên cứu hiện tại, hệ xúc tác với acid rắn  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cho kết quả vượt trội, độ chuyển hóa CO cực đại ứng với mẫu xúc tác có tỷ lệ 20% khối lượng CuZn-O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tỷ lệ mol Cu/Zn = 70/30. Tại nhiệt độ phản ứng 275°C và áp suất cố định 6,89 bar mẫu xúc tác này cho độ chọn lọc và tốc độ phản ứng hình thành DME tốt nhất.

**Từ khóa:** DME, xúc tác lưỡng chức, khí tổng hợp, một giai đoạn, nhiệt độ phản ứng.

## 1. Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, hướng nghiên cứu sử dụng dimethyl ether (DME) làm nhiên liệu thay thế rất được quan tâm [1]. DME là một trong các nhiên liệu thay thế có tiềm năng nhất vì có nhiều ưu điểm thân thiện môi trường [2]. Phản ứng tổng hợp DME được nghiên cứu trên nhiều loại xúc tác acid - kim loại khác nhau bao gồm trên nền chất mang Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3, 4], zeolites [5, 6] và hỗn hợp oxide kim loại [7]. Theo các kết quả nghiên cứu gần đây, việc lựa chọn chất mang có ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp DME trực tiếp từ khí tổng hợp, do đó cần phải so sánh tính năng của các hệ xúc tác để xác định hệ xúc tác phù hợp.

Xúc tác sử dụng cho công nghệ tổng hợp DME một giai đoạn là loại xúc tác hiệu quả đồng thời cho phản ứng tạo methanol và DME, thông thường thành phần xúc tác được tổng hợp trên cơ sở kim loại CuO-ZnO [8]. Công nghệ tổng hợp DME một giai đoạn từ khí tổng hợp được quan tâm nghiên cứu vì đặc tính nhiệt động học và tối ưu kinh tế của quá trình tổng hợp. Các phản ứng chính xảy ra trong quá trình gồm:



Với mong muốn nghiên cứu điều chế loại xúc tác tối ưu để tổng hợp DME một giai đoạn từ khí tổng hợp ở điều kiện áp suất thấp, bài báo giới thiệu những số liệu thực nghiệm thu được khi tiến hành thí nghiệm so sánh hoạt tính của nhiều hệ xúc tác khác nhau.

## 2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Phản ứng tổng hợp DME là phản ứng thuận nghịch, tỏa nhiệt, khi bắt đầu phản ứng, DME hình thành tăng tỷ lệ với nhiệt độ tăng [9]. Thực tế cho thấy, phản ứng hydrocracking xảy ra đáng kể khi nhiệt độ phản ứng cao hơn 300°C, làm giảm độ chọn lọc DME, hơn nữa nhiệt độ hình thành methanol và DME tối ưu trên các nền xúc tác khác nhau nằm trong khoảng 250 - 300°C [4, 10]. Áp suất tăng sẽ làm tăng độ chuyển hóa CO, tăng chi phí vận hành [11], vì vậy, trong nghiên cứu này, nhóm tác giả chọn phạm vi áp suất thấp trong khoảng giới hạn thấp, 6,89 bar. Với điều kiện áp suất và nhiệt độ như trên, thành phần khí tổng hợp sử dụng trong nghiên cứu này được chọn có tỷ lệ H<sub>2</sub>:CO = 2:1 để đảm bảo đồng thời độ chọn lọc DME và độ chuyển hóa CO [12, 13].

Nhóm tác giả đã sử dụng các phương pháp phân tích phổ nhiễu xạ tia XRD (X-ray diffraction Detector); phương pháp hấp phụ vật lý BET (Brunauer, Emmett và Teller); kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electron Microscopy); phương pháp sắc ký khí GC (Gas Chromatography) để khảo sát các tính chất hóa lý của xúc tác cũng như đánh giá hoạt tính xúc tác, thành phần các sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng.

### 2.1. Tổng hợp xúc tác

Các hệ xúc tác điều chế trong nghiên cứu này thực hiện theo quy trình đã được thực hiện thành công và được kiểm chứng [14]. Có thể tóm tắt các công đoạn như sau:

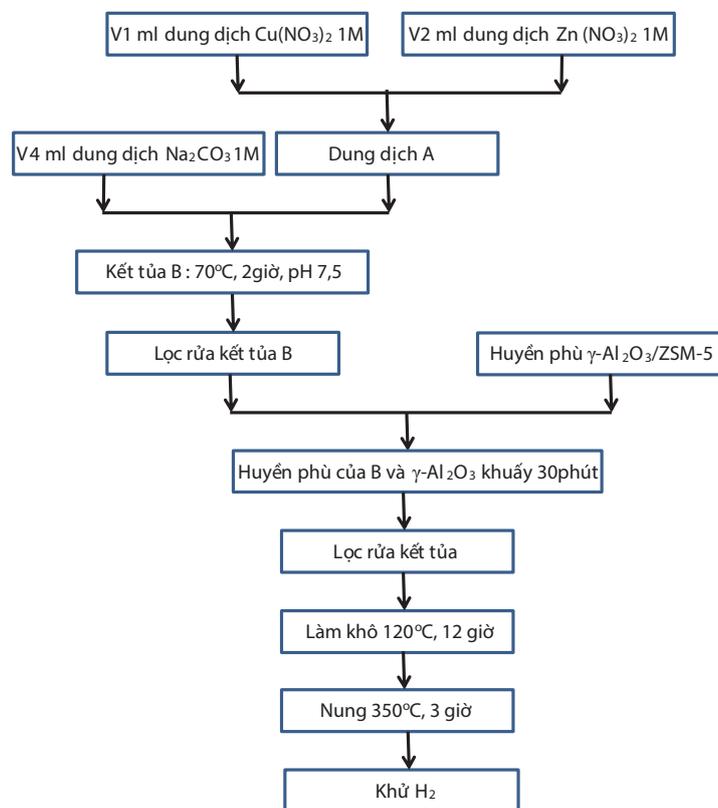
- Bước 1: Chuẩn bị huyền phù  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ZSM-5,  $\text{SiO}_2$ , MCM-41 với khối lượng cân chính xác theo từng mẫu xúc tác;
- Bước 2: Chuẩn bị 1 lít dung dịch  $\text{NaNO}_3$  1M;
- Bước 3: Chuẩn bị 1 lít dung dịch  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  1M và 1 lít dung dịch  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  1M;
- Bước 4: Chuẩn bị dung dịch hỗn hợp của  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  với các tỷ lệ mol của Cu/Zn theo tính toán, tỷ lệ này tương đương với tỷ lệ thể tích của dung dịch  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  1M và dung dịch  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  1M;
- Bước 5: Đồng kết tủa dung dịch của đồng, kẽm và các kim loại bằng cách cho thêm dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 M, duy trì pH: 7,5;
- Bước 6: Rửa và lọc qua 5 lần;
- Bước 7: Khuấy kết tủa sau khi lọc trong huyền phù của  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ZSM-5,  $\text{SiO}_2$ , MCM-41;
- Bước 8: Lọc rửa, làm khô ở nhiệt độ  $120^\circ\text{C}$  trong 12 giờ, nung  $350^\circ\text{C}$  trong 3 giờ;
- Bước 9: Làm khô và nung.

Quy trình tổng hợp xúc tác được thể hiện trên Hình 1.

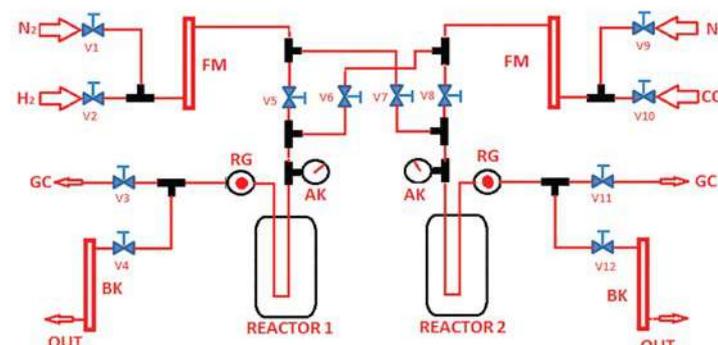
### 2.2. Phương pháp khảo sát hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác được khảo sát nhờ một hệ thống thiết bị phản ứng lớp xúc tác cố định, được xây dựng tại Phòng thí nghiệm Hóa dầu, Trường Cao đẳng Nghề Dầu khí. Thông tin chi tiết về điều kiện tiến hành thực nghiệm và chạy sắc ký phân tích sản phẩm được tổng hợp trong các bảng 1, 2, 3. Hoạt tính của xúc tác được xác định trên sơ đồ vi dòng (Hình 2). Thông số hoạt động của sơ đồ phản ứng vi dòng như Bảng 1.

Sơ đồ phản ứng vi dòng được thực hiện trên 2 thiết bị phản ứng, trong đó khi một thiết bị ở chế độ hoạt hóa xúc tác (khử xúc tác mới bằng dòng  $\text{H}_2$ ) và một thiết bị thực hiện phản ứng trên hệ xúc tác sau khi đã hoạt hóa.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp xúc tác



Reactor: Thiết bị phản ứng; FM: Điều chỉnh lưu lượng dòng khí; BK: Đo lưu lượng bằng bọt khí; AK: Áp kế đo áp suất hệ thống; RG: Điều áp hệ thống phản ứng; GC: Máy sắc ký khí chạy 2 đầu dò song song (FID và TCD);  $\text{N}_2$ : Dòng khí  $\text{N}_2$  thổi sạch đường ống;  $\text{H}_2$ : Khí khử hóa (5%  $\text{H}_2$  trong  $\text{N}_2$ ); CO: Khí phản ứng (10% CO, 20%  $\text{H}_2$  trong  $\text{N}_2$ ).

Hình 2. Sơ đồ phản ứng vi dòng xác định hoạt tính xúc tác

Bảng 1. Thông số vận hành sơ đồ phản ứng vi dòng

Thông số	Quá trình khử hóa	Quá trình phản ứng
Nhiệt độ làm việc ( $^\circ\text{C}$ )	250	250; 275; 300
Lưu lượng khí (ml/phút)	40 (5% $\text{H}_2/\text{N}_2$ )	20 (10%CO/20% $\text{H}_2/\text{N}_2$ )
Thời gian (giờ)	12	-
Áp suất làm việc (bar)	6,89	6,89
Khối lượng xúc tác (g)	0,5	0,5
Kích thước hạt xúc tác (mm)	0,3 - 0,6	0,3 - 0,6

### 2.3. Phương pháp phân tích sản phẩm

Khí sản phẩm sau khi đi qua thiết bị phản ứng được đi vào máy sắc ký để phân tích thành phần trực tiếp, máy cho các kết quả phân tích thành phần khí thông qua sắc ký đồ. Sắc ký đồ cho biết được diện tích đỉnh (peak) đặc trưng cho từng sản phẩm và thời gian lưu của chúng. Từ kết quả này, độ chuyển hóa, độ chọn lọc, hiệu suất phản ứng và vận tốc phản ứng được xác định thông qua diện tích của peak đặc trưng thu được của các chất trên sắc ký đồ. Nghiên cứu này sử dụng máy phân tích sắc ký Varian 450-GC (Australia) chạy song song hai đầu dò TCD và FID là thiết bị của Phòng thí nghiệm Hóa dầu, Trường Cao đẳng Nghề Dầu khí.

Hoạt tính xúc tác trong phản ứng chuyển hóa thành DME được đánh giá thông qua lượng chuyển hóa CO và độ chọn lọc của các sản phẩm hữu cơ, giá trị này được tính là giá trị trung bình trong 5 lần rút mẫu trực tiếp. Nghiên cứu này không tiến hành xem xét quá trình mất hoạt tính của các loại xúc tác. Do đó, các kết quả đo được là kết quả tốt nhất trong lần chạy phản ứng.

### 3. Kết quả phân tích và thảo luận

#### 3.1. Phân tích cấu trúc xúc tác bằng XRD

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để xác định cấu trúc của mẫu xúc tác. Các mẫu được đo trên thiết bị D8-Advance (Bruker), góc quét từ 2θ (5 - 50°), bước quét 0,03°/giây, được thực hiện tại Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách khoa Hà Nội. Thông qua kết quả phân tích của mẫu 100% CuZn-O, không xuất hiện các peak lạ khác, xuất hiện peak đặc trưng của CuO và ZnO. Tuy nhiên, peak không cao chứng tỏ có sự pha trộn khá

**Bảng 2.** Thông số vận hành trên máy sắc ký khí Varian 450-GC  
Chương trình nhiệt độ:

Nhiệt độ đầu	45°C
Thời gian giữ nhiệt độ đầu	5 phút
Tốc độ gia nhiệt	20°C/phút
Nhiệt độ cuối	190°C
Thời gian giữ nhiệt độ cuối	2 phút

Dòng khí mang (FID) với lưu lượng dòng 25 ml/phút và áp suất 285mmHg.

Thông số Detector:

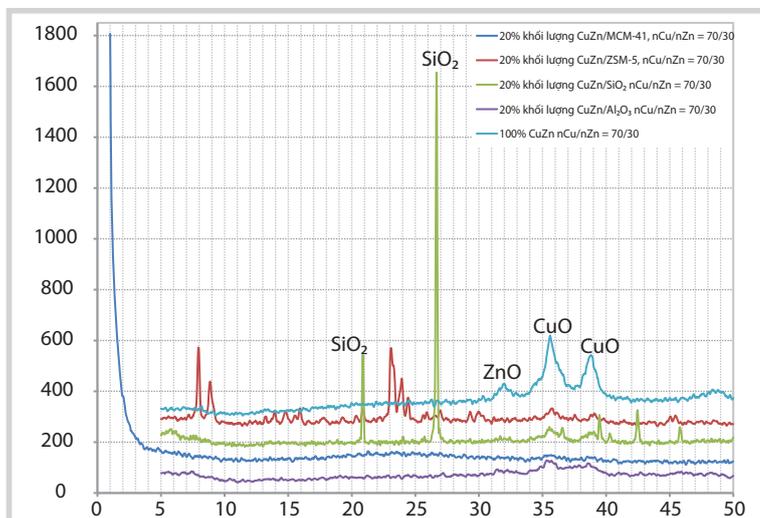
FID		TCD	
Nhiệt độ	: 250°C	Make-up (He)	: 23ml/phút
Lưu lượng H <sub>2</sub>	: 30ml/phút	Reference (He)	: 27ml/phút
Lưu lượng không khí	: 300ml/phút		
Lưu lượng He	: 25ml/phút		

Cột sắc ký sử dụng:

Carboxen-1010 PLOT capillary Colum		Rxi-624Sil MS	
Make-up gas	: He	Make-up gas	: He
Kích thước dài	: 30m	Kích thước dài	: 30m
Đường kính trong	: 0,53mm	Đường kính trong	: 0,53mm

**Bảng 3.** Thời gian lưu của một số chất phân tích bởi đầu dò FID và TCD

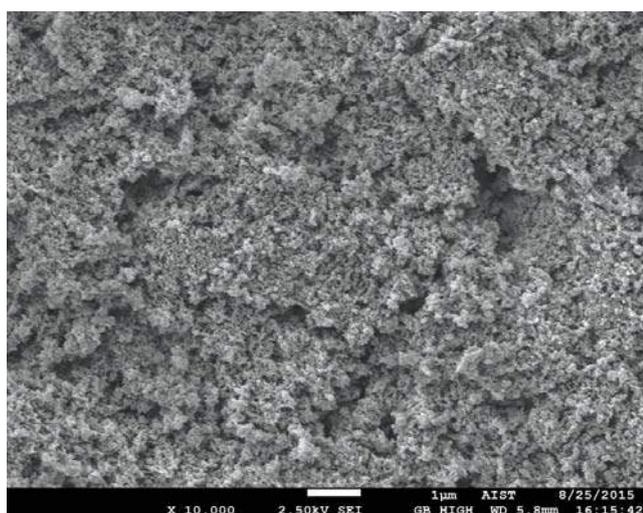
Chất	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	DME	MeOH	EtOH	acetone	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Thời gian lưu TCD (phút)	3,55	4,39							
Thời gian lưu FID (phút)			2,84	3,34	3,86	4,9	5,54	3,08	3,60



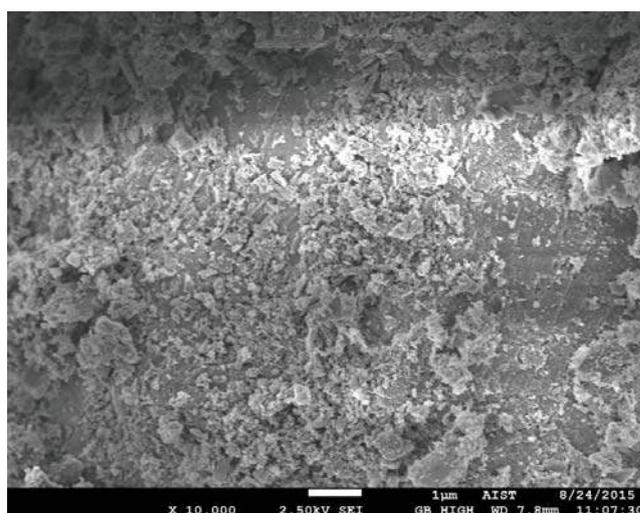
**Hình 3.** Kết quả phân tích XRD của các mẫu xúc tác tổng hợp trong nghiên cứu này

**Bảng 4.** Kết quả đo diện tích hấp phụ đơn lớp BET của các mẫu xúc tác

Mẫu xúc tác	Diện tích hấp phụ BET (m <sup>2</sup> /g)	Thể tích mao quản (m <sup>3</sup> /g)
100% γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	24
100% ZSM-5	820	3
100% SiO <sub>2</sub>	100	3
100% MCM-41	950	2
100% CuZn-O, n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 70/30	33	7,8
20% khối lượng CuZn-O/ZSM-5, n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 70/30	439	0,64
20% khối lượng CuZn-O/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 70/30	108	24
20% khối lượng CuZn-O/SiO <sub>2</sub> , n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 70/30	10	2
20% khối lượng CuZn-O/MCM-41, n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 70/30	45	10



(a)



(b)

**Hình 4.** Kết quả chụp ảnh SEM của mẫu 100% CuZn,  $n_{Cu}/n_{Zn} = 70/30$  (a) và mẫu 20% khối lượng CuZn-O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $n_{Cu}/n_{Zn} = 70/30$  (b)

tốt của CuO và ZnO trong quá trình tổng hợp. Một số kết quả phân tích XRD điển hình được trình bày trong Hình 3.

### 3.2. Kết quả đo diện tích bề mặt BET

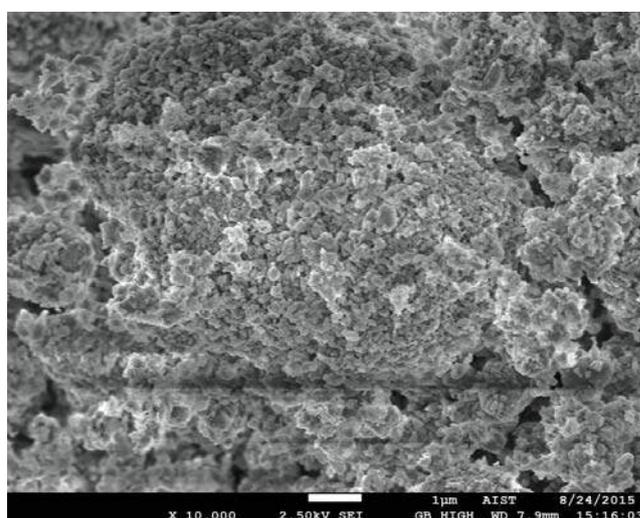
Kết quả phân tích được thực hiện tại Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách khoa Hà Nội. Từ kết quả đo diện tích hấp phụ đơn lớp BET của các mẫu xúc tác (Bảng 4), có thể kết luận, khi chế tạo các mẫu xúc tác khác nhau bằng việc đưa oxide của Cu và Zn lên trên các chất mang khác nhau  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZSM-5, SiO<sub>2</sub>, MCM-41 thì diện tích bề mặt của chúng giảm, chúng tỏ đã có một lớp các oxide của Cu và Zn được bao phủ lên trên bề mặt của các chất mang tương ứng.

### 3.3. Kết quả chụp ảnh SEM

Hình thái của xúc tác được xác định bằng thiết bị kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị EVO MA10. Từ các kết quả thu được với đa số các mẫu xúc tác tổng hợp, có thể thấy các hạt vi cấu của ZnO và CuO đan xen lẫn nhau và được phân tán khá đồng đều trên bề mặt của  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZSM-5, SiO<sub>2</sub>, MCM-41. Mặc dù vẫn xuất hiện tình trạng vón cục của CuO và ZnO ở một số điểm trên bề mặt của chất mang, nhưng tỷ lệ này không đáng kể. Kết quả chụp đơn cử cho một số mẫu xúc tác được trình bày ở Hình 4.

### 3.4. Phân tích giải hấp phụ theo chương trình nhiệt TPD-NH<sub>3</sub>

Hoạt tính khử của xúc tác được khảo sát bằng phương pháp khử theo chương trình nhiệt độ TPD-NH<sub>3</sub> trên thiết bị Autochem II-2920. Mẫu được làm sạch bề mặt bằng dòng N<sub>2</sub> ở nhiệt độ 200°C, với chương trình nhiệt 10°C/phút, tốc độ dòng (10% NH<sub>3</sub>-He) 25ml/phút. Một số kết quả điển hình được tổng hợp trong Bảng 5.



**Hình 5.** Kết quả chụp ảnh SEM của mẫu 20% khối lượng CuZn-O/ZSM-5,  $n_{Cu}/n_{Zn} = 70/30$

Kết quả phân tích TPD của đa số các mẫu xúc tác cho thấy, đối với mẫu chỉ chứa 100% các oxide của Cu và Zn thì có nhiệt độ nhả hấp thấp. Tuy nhiên, khi được phân tán trên các chất mang khác nhau (ZSM-5,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MCM-41) thì nhiệt độ quá trình nhả hấp phụ NH<sub>3</sub> tăng. 4 chất mang sử dụng đều có tính acid trung bình và yếu và việc phân bố ở các chất mang là khác nhau, trong đó mẫu  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có tỷ lệ phân bố tính acid trung bình cao nhất. Trong các mẫu xúc tác phân tích, mẫu xúc tác nhóm ZSM-5 có độ acid tổng lớn nhất, mẫu xúc tác nhóm SiO<sub>2</sub> có độ acid tổng bé nhất.

### 3.5. Kết quả phân tích khử hóa theo chương trình nhiệt độ TPR-H<sub>2</sub>

Quá trình khử hóa được tiến hành trên thiết bị Autochem II-2920 với dòng khí 10% H<sub>2</sub> trong Ar với tốc độ dòng 50ml/phút, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút. Mức tiêu

**Bảng 5.** Kết quả phân tích TPD của một số mẫu xúc tác

Mẫu xúc tác ( $n_{Cu}/n_{Zn} = 70/30$ )	Nhiệt độ cực đại peak khử $H_2$ (°C) và lượng $H_2$ tiêu thụ										Tổng lượng $H_2$ tiêu tốn (mmol/g)
	Peak 1		Peak 2		Peak 3		Peak 4		Peak 5		
	(°C)	(mmol/g)	(°C)	(mmol/g)	(°C)	(mmol/g)	(°C)	(mmol/g)	(°C)	(mmol/g)	
100% CuZn-O	169,6	0,121	225,6	0,067	388,4	0,255	479,1	0,204	-	-	0,647
20% khối lượng CuZn-O/ZSM-5	198,0	1,155	313,1	0,592	343,8	0,389	380,8	0,178	-	-	2,314
20% khối lượng CuZn-O/ $\gamma$ - $Al_2O_3$	191,5	0,444	284,5	0,154	385,2	0,850	526,0	0,129	547,1	0,020	1,577
20% khối lượng CuZn-O/ $SiO_2$	194,7	0,072	259,6	0,011	371,1	0,020	468,2	0,009	-	-	0,112
20% khối lượng CuZn-O/MCM-41	182,4	0,919	302,8	0,608	365,3	0,592	387,3	0,058	-	-	2,177

**Bảng 6.** Kết quả phân tích TPR của một số mẫu xúc tác

Mẫu xúc tác ( $n_{Cu}/n_{Zn} = 70/30$ )	Nhiệt độ cực đại peak khử $H_2$ (°C) và lượng $H_2$ tiêu thụ										Tổng lượng $H_2$ tiêu tốn (mmol/g)
	Peak 1		Peak 2		Peak 3		Peak 4		Peak 5		
	(°C)	(mmol/g)	(°C)	(mmol/g)	(°C)	(mmol/g)	(°C)	(mmol/g)	(°C)	(mmol/g)	
100% CuZn-O	153,6	1,167	168,1	0,250	169,6	0,151	181,3	2,591	184,3	0,439	4,598
20% khối lượng CuZn-O/ZSM-5	198,0	0,122	226,7	1,225	246,4	0,395	325,9	0,358	524,0	0,364	2,464
20% khối lượng CuZn-O/ $\gamma$ - $Al_2O_3$	167,2	0,689	170,1	0,42	182,8	0,218	231,5	0,074	-	-	1,401
20% khối lượng CuZn-O/ $SiO_2$	146,7	0,137	169,7	0,282	187,7	0,833	214,1	0,119	483,4	0,721	2,092
20% khối lượng CuZn-O/MCM-41	230,5	0,220	234,5	0,340	235,2	0,518	255,7	0,644	579,6	0,182	1,904

thụ  $H_2$  được theo dõi nhờ đầu dò TCD. Kết quả khử theo chương trình nhiệt độ TPR của một số mẫu xúc tác điển hình được trình bày trong Bảng 6.

Dựa vào kết quả phân tích TPR, nhóm tác giả nhận thấy mẫu chỉ chứa 100% các oxide của Cu và Zn có nhiệt độ khử thấp. Tuy nhiên, khi được phân tán trên các chất mang khác nhau (ZSM-5,  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , MCM-41) thì nhiệt độ để khử được các oxide này tăng lên (chiều tăng nhiệt độ khử:  $SiO_2 < \gamma$ - $Al_2O_3 < MCM-41 < ZSM-5$ ). Kết quả này được giải thích qua hiện tượng các oxide của Cu và Zn phân tán lên các chất mang trên cả bề mặt và các lỗ xốp bên trong mao quản chất mang, dẫn đến hạn chế quá trình tiếp xúc của  $H_2$  với các oxide của Cu và Zn, làm tăng nhiệt độ khử.

**3.6. Kết quả nghiên cứu trên hệ xúc tác CuZn-O/ZSM-5**

Trên cơ sở tham khảo phạm vi nhiệt độ tối ưu quá trình tổng hợp DME từ khí tổng hợp, nhóm tác giả đã tiến hành khảo sát hoạt tính các mẫu xúc tác ở điều kiện áp suất cố định 6,89 bar và 3 giá trị nhiệt độ 250°C, 275°C và 300°C. Kết quả thí nghiệm hoạt tính xúc tác của mẫu xúc tác CuZn-O/ZSM-5, tỷ lệ mol Cu/Zn = 70/30 được thể hiện trong Bảng 7. Bảng 8 trình bày kết quả đo tốc độ phản ứng hình thành DME trên hệ xúc tác CuZn-O/ZSM-5 với các tỷ lệ Cu/Zn khác nhau tại các giá trị nhiệt độ 250°C, 275°C và 300°C.

Kết quả xác định hoạt tính xúc tác của các mẫu khác nhau trong hệ xúc tác CuZn-O/ZSM-5 cho thấy mẫu 20% khối lượng CuZn-O/ZSM-5, với tỷ lệ mol Cu/Zn = 70/30 cho hoạt tính tốt nhất so với tất cả các mẫu xúc tác còn lại.

Từ Bảng 7 và 8 có thể thấy, ở điều kiện áp suất thấp (6,89 bar), khi sử dụng khí tổng hợp có thành phần  $H_2:CO = 2:1$ , kết quả thu được trong nghiên cứu này thấp hơn rất nhiều so với kết quả thu được bởi Bozga và cộng sự [15] khi tiến hành tổng hợp DME sử dụng cùng nhóm xúc tác, cùng điều kiện nhiệt độ phản ứng, nhưng áp suất thực hiện là 40 bar. Tuy vậy, áp suất là thông số ảnh hưởng đáng kể đến quá trình hình thành DME từ khí tổng hợp thông qua phản ứng tổng hợp một giai đoạn [12] và có thể xúc tác ZSM-5 bị tác động bởi áp suất nhiều hơn so với các loại chất mang khác.

Tương tự, khi nghiên cứu xúc tác tổng hợp DME trực tiếp từ khí tổng hợp, Chen và cộng sự [12] đã nghiên cứu nhóm xúc tác lưỡng chức CuZnO- $Al_2O_3$ /ZSM-5 ở các điều kiện phản ứng khác nhau, khi tiến hành phản ứng ở điều kiện áp suất 20 bar, độ chuyển hóa CO cao nhất thu được ở nhiệt độ 225°C, tương ứng giá trị 29,4%, độ chọn lọc DME là 17,6%. Như vậy, nếu so sánh với kết quả thu được trong nghiên cứu này, có thể xác định được mẫu xúc tác 60% khối lượng CuZn-O/ZSM-5 tỷ lệ mol Cu/Zn = 70/30 là mẫu xúc tác phù hợp hơn cho quá trình tổng hợp DME một giai đoạn, mặc dù điều kiện áp suất tổng hợp thấp hơn nhưng

**Bảng 7.** Kết quả xác định hoạt tính của các mẫu xúc tác hệ CuZn-O/ZSM-5 có tỷ lệ mol Cu/Zn = 70/30

Mẫu	Nhiệt độ phản ứng (°C)	Độ chuyển hóa (C%)	Độ chọn lọc (S%)	Tốc độ phản ứng (mol/g × s) × 10 <sup>-6</sup>
20% khối lượng CuZn-O/ZSM-5, n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 70/30	250	25,3	17	0,45
	275	39,9	11	0,54
	300	42,6	8	0,17
40% khối lượng CuZn-O/ZSM-5, n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 70/30	250	22,1	18	0,33
	275	37,8	13	0,45
	300	41,2	7	0,18
60% khối lượng CuZn-O/ZSM-5, n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 70/30	250	18,0	20	0,31
	275	33,2	18,5	0,39
	300	34,3	12,5	0,13
80% khối lượng CuZn-O/ZSM-5, n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 70/30	250	18,5	21	0,27
	275	28,4	19,3	0,35
	300	30,2	12,8	0,14

**Bảng 8.** So sánh hoạt tính của các mẫu xúc tác trong hệ CuZn-O/ZSM-5

Nhiệt độ phản ứng (°C)	Vận tốc phản ứng (mol/g × s) × 10 <sup>-6</sup>		
	20% khối lượng CuZn-O/ZSM-5, n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 50/50	20% khối lượng CuZn-O/ZSM-5, n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 70/30	20% khối lượng CuZn-O/ZSM-5, n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 80/20
250	0,41	0,45	0,40
275	0,44	0,54	0,42
300	0,16	0,17	0,17

**Bảng 9.** Kết quả xác định hoạt tính của các mẫu xúc tác có tỷ lệ mol Cu/Zn = 70/30 hệ xúc tác CuZn-O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Mẫu	Nhiệt độ phản ứng (°C)	Độ chuyển hóa (C%)	Độ chọn lọc (S%)	Tốc độ phản ứng (mol/g × s) × 10 <sup>-6</sup>
20% khối lượng CuZn-O/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 70/30	250	25,3	13,6	5,0
	<b>275</b>	<b>47,4</b>	<b>66,1</b>	<b>35,8</b>
	300	42,6	2,2	2,2
40% khối lượng CuZn-O/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 70/30	250	23,1	18,0	6,3
	275	44,1	43,1	13,1
	300	38,2	7,0	5,1
60% khối lượng CuZn-O/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 70/30	250	18,0	20,0	0,5
	275	33,7	9,7	1,1
	300	34,3	8,2	0,3
80% khối lượng CuZn-O/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 70/30	250	18,5	3,8	0,2
	275	31,9	2,0	0,3
	300	30,2	0,9	0,1

độ chuyển hóa CO và độ chọn lọc DME được cải thiện đáng kể (tương ứng các giá trị là 33,2% và 18,5%). Để cải thiện độ chuyển hóa CO và độ chọn lọc DME, Chen và cộng sự đã tiến hành tăng áp suất thực hiện phản ứng lên 40 bar, đồng thời tăng nhiệt độ lên 250°C, lúc này độ chuyển hóa CO và độ chọn lọc DME đều cải thiện rõ rệt [12].

### 3.7. Kết quả nghiên cứu trên hệ xúc tác CuZn-O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tương tự như hệ xúc tác trên, nhóm tác giả đã tiến hành khảo sát hoạt tính các mẫu xúc tác có các tỷ lệ Cu/Zn khác nhau, khối lượng γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thêm vào mẫu khác nhau. Quá trình khảo sát hoạt tính xúc tác được thực hiện tại 3 giá trị nhiệt độ 250°C, 275°C, 300°C. Trên cơ sở đánh giá và so sánh độ chuyển hóa CO, độ chọn lọc hình thành

DME và tốc độ phản ứng hình thành DME, xác định được mẫu xúc tác có hoạt tính tốt nhất là mẫu xúc tác 20% khối lượng CuZn-O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có tỷ lệ mol Cu/Zn = 70/30 (Bảng 9). Nhiệt độ phản ứng cho kết quả tổng hợp DME tốt nhất là 275°C (Bảng 10).

Kết quả nghiên cứu thu được đối với hệ xúc tác CuZn-O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có độ chọn lọc DME tốt nhất là 66,1% thấp hơn so với kết quả thu được trên cùng hệ xúc tác được thực nghiệm bởi Bozga và cộng sự [15] (đến 83,4%) cùng tại nhiệt độ 275°C, tuy nhiên, cần lưu ý rằng, điều kiện tổng hợp DME do Bozga thực hiện lại ở áp suất cao hơn (40 bar) và thành phần khí tổng hợp có tỷ lệ H<sub>2</sub>:CO lên đến 6:1. Bozga và cộng sự [15] cũng đã chứng minh được sự ảnh hưởng của áp suất tổng hợp DME và thành phần của khí

**Bảng 10.** So sánh hoạt tính của các mẫu xúc tác trong hệ CuZn-O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nhiệt độ phản ứng (°C)	Vận tốc phản ứng (mol/g × s) × 10 <sup>-6</sup>		
	40% khối lượng CuZn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 50/50	20% khối lượng CuZn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 70/30	20% khối lượng CuZn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , n <sub>Cu</sub> /n <sub>Zn</sub> = 80/20
250	0,02	5	0,8
275	4,0	35,8	1,8
300	1,76	2,2	0,6

**Bảng 11.** Kết quả đo hệ xúc tác CuZn-O/SiO<sub>2</sub> ở nhiệt độ 275°C

Mẫu xúc tác	Độ chuyển hóa (C%)			Độ chọn lọc (S%)			Tốc độ phản ứng (mol/g × s) × 10 <sup>-6</sup>		
	Cu/Zn: 50/50	Cu/Zn: 70/30	Cu/Zn: 80/20	Cu/Zn: 50/50	Cu/Zn: 70/30	Cu/Zn: 80/20	Cu/Zn: 50/50	Cu/Zn: 70/30	Cu/Zn: 80/20
20% khối lượng CuZn-O/SiO <sub>2</sub>	18,2	26,4	27,5	1,3	1,7	4,8	0,7	1,3	1,1
40% khối lượng CuZn-O/SiO <sub>2</sub>	19,1	23,1	26,9	1,1	1,1	2,6	0,6	1,1	0,9
60% khối lượng CuZn-O/SiO <sub>2</sub>	19,8	22,4	25,3	0,8	0,9	1,8	0,4	1,0	0,8
80% khối lượng CuZn-O/SiO <sub>2</sub>	20,3	18,7	22,8	0,7	0,8	1,2	0,4	0,7	0,6

tổng hợp (tỷ lệ H<sub>2</sub>:CO) có ảnh hưởng rất lớn đến độ chọn lọc hình thành DME.

Nghiên cứu của Moradi và cộng sự [16] đã sử dụng xúc tác CuZn-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sử dụng khí tổng hợp có thành phần H<sub>2</sub>/CO = 64/32, tiến hành tổng hợp DME ở áp suất 40,5 bar và nhiệt độ 240°C, Moradi đã xác định được độ chuyển hóa CO và độ chọn lọc DME lần lượt nằm trong khoảng 2 - 42% và 20 - 68%. Các kết quả thực nghiệm này được xác định một cách độc lập với nghiên cứu của nhóm tác giả, với hướng nghiên cứu và điều kiện tiến hành tổng hợp DME khác nhau, có thể thấy kết quả đo thực nghiệm thu được là tương đương. Nhưng nếu xét về độ chuyển hóa CO, nhóm tác giả đã xác định được mẫu xúc tác phù hợp hơn (mẫu 20% khối lượng CuZn-O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, n<sub>Cu</sub>/n<sub>Zn</sub> = 70/30). Một công bố khác của Venugopal và cộng sự [17] khi xét hoạt tính xúc tác Cu-Zn-Cr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và thực hiện phản ứng tổng hợp DME ở điều kiện áp suất 40,5 bar, nhiệt độ 250°C, sử dụng khí tổng hợp có thành phần H<sub>2</sub>/CO = 60/40, thu được độ chuyển hóa CO là 19 - 35%. Kết quả này cũng tương đồng với số liệu nhóm tác giả thu được.

### 3.8. Kết quả nghiên cứu trên hệ xúc tác CuZn-O/SiO<sub>2</sub>

Kết quả nghiên cứu đối với hệ xúc tác CuZn-O/ZSM-5 và CuZn-O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cho thấy nhiệt độ tối ưu của phản ứng tổng hợp DME trong điều kiện nghiên cứu đang xem xét là 275°C, cho dù tỷ lệ Cu/Zn là bao nhiêu. Mặc dù có rất nhiều thông số khác tác động đến quá trình tổng hợp DME, nhưng để giảm số lượng đo đạt thực nghiệm nhóm tác giả đã định và áp dụng đo đạt thực nghiệm cho các mẫu xúc tác trên hệ SiO<sub>2</sub> và MCM-41 chỉ tại nhiệt độ 275°C để phục vụ mục đích so sánh số liệu.

Kết quả đo thí nghiệm được thể hiện trong Bảng 11. Qua kết quả này, có thể thấy, ở nhiệt độ phản ứng 275°C, khi

tỷ lệ mol của Cu/Zn tăng từ 50/50 tới 80/20 thì độ chuyển hóa tăng. Trong khi đó, nếu tỷ lệ SiO<sub>2</sub> trong hệ xúc tác giảm thì độ chuyển hóa của CO cũng giảm theo, tuy nhiên sự khác biệt không lớn. Mẫu 20% khối lượng CuZn-O/SiO<sub>2</sub> có độ chuyển hóa cao nhất với tỷ lệ mol của Cu/Zn = 80/20. Ở nhiệt độ phản ứng 275°C, khi tăng tỷ lệ mol của Cu/Zn từ 50/50 đến 80/20 thì độ chọn lọc DME tăng. Độ chọn lọc cũng tăng khi tỷ lệ SiO<sub>2</sub> trong hệ xúc tác tăng nhẹ. Trong giới hạn nghiên cứu, mẫu có độ chọn lọc cao nhất là mẫu 20% khối lượng CuZn-O/SiO<sub>2</sub>, với tỷ lệ mol Cu/Zn = 80/20. Đối với tốc độ phản ứng hình thành DME, có thể nhận thấy mẫu xúc tác 20% khối lượng CuZn-O/SiO<sub>2</sub> có tỷ lệ mol Cu/Zn = 70/30 là mẫu cho kết quả tốt nhất.

### 3.9. Kết quả nghiên cứu trên hệ xúc tác CuZn-O/MCM-41

Tương tự như quá trình xác định hoạt tính hệ xúc tác CuZn-O/SiO<sub>2</sub>, độ chuyển hóa, độ chọn lọc và tốc độ phản ứng tổng hợp DME trực tiếp từ CO:H<sub>2</sub> trên nền xúc tác CuZn-O/MCM-41 được xác định tại nhiệt độ 275°C, kết quả thể hiện trong Bảng 12.

Từ kết quả thực nghiệm thu được tại nhiệt độ phản ứng 275°C, có thể nhận thấy độ chuyển hóa quá trình tăng tỷ lệ thuận theo tỷ lệ Cu/Zn có trong mẫu xúc tác. Mẫu xúc tác có độ chuyển hóa cao nhất là mẫu 20% khối lượng CuZn-O/MCM-41, trong đó tỷ lệ mol của Cu/Zn = 80/20. Kết quả này cũng trùng khớp với kết quả đo độ chọn lọc DME. Khi xét về tốc độ phản ứng hình thành DME, mẫu 20% khối lượng CuZn-O/MCM-41 với tỷ lệ mol Cu/Zn = 70/30 lại cho kết quả cao nhất.

Theo tìm hiểu của nhóm tác giả, tính đến năm 2014, số lượng nghiên cứu xúc tác tổng hợp trực tiếp DME từ khí tổng hợp sử dụng xúc tác trên chất mang MCM-41 là rất ít [18], trong số đó có thể kể đến công bố của Naik và

**Bảng 12.** Độ chuyển hóa của các mẫu xúc tác trong hệ xúc tác CuZn-O/MCM-41 ở nhiệt độ 275°C

Mẫu xúc tác	Độ chuyển hóa (C%)			Độ chọn lọc (S%)			Tốc độ phản ứng (mol/g × s) × 10 <sup>-6</sup>		
	Cu/Zn: 50/50	Cu/Zn: 70/30	Cu/Zn: 80/20	Cu/Zn: 50/50	Cu/Zn: 70/30	Cu/Zn: 80/20	Cu/Zn: 50/50	Cu/Zn: 70/30	Cu/Zn: 80/20
20% khối lượng CuZn-O/MCM-41	15,2	21,4	22,5	1,1	1,5	3,1	0,9	1,7	1,4
40% khối lượng CuZn-O/MCM-41	17,1	19,1	20,9	0,9	1,2	2,3	0,8	1,3	1,2
60% khối lượng CuZn-O/MCM-41	19,8	17,4	18,3	0,7	0,9	1,9	0,7	1,1	0,8
80% khối lượng CuZn-O/MCM-41	21,3	14,7	16,8	0,5	0,8	0,9	0,5	0,7	0,7

**Bảng 13.** Tổng hợp đánh giá các mẫu xúc tác

Hệ xúc tác	Mẫu có hoạt tính tốt nhất	Ghi chú
CuZn-O/ZSM-5	20% khối lượng CuZn-O/ZSM-5, tỷ lệ mol Cu/Zn = 70/30 tối ưu ở 275°C	Khảo sát tại nhiệt độ: 250°C, 275°C, 300°C
CuZn-O/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20% khối lượng CuZn-O/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tỷ lệ mol Cu/Zn = 70/30 tối ưu ở 275°C	Khảo sát tại nhiệt độ: 250°C, 275°C, 300°C
CuZn-O/SiO <sub>2</sub>	20% khối lượng CuZn-O/SiO <sub>2</sub> , tỷ lệ mol Cu/Zn = 80/20	Chỉ khảo sát tại 275°C
CuZn-O/MCM-41	20% khối lượng CuZn-O/MCM-41, tỷ lệ mol Cu/Zn = 80/20	Chỉ khảo sát tại 275°C

cộng sự [19]. Tuy nhiên, kết quả công bố không hoàn toàn trùng khớp với điều kiện thực hiện trong nghiên cứu này, hơn nữa Naik và cộng sự tổng hợp ở điều kiện 260°C và áp suất cao 50,7 bar nên việc so sánh không thực hiện được.

Như vậy, trong số 4 nhóm xúc tác được nghiên cứu, ở điều kiện thực hiện phản ứng xem xét, nhóm xúc tác CuZn-O/MCM-41 và CuZn-O/SiO<sub>2</sub> cho độ chuyển hóa CO và độ chọn lọc DME là thấp nhất. Kết luận này có thể do nhiệt độ và áp suất thực hiện phản ứng chưa tối ưu, hơn nữa vì quá trình hình thành DME tỷ lệ với nhiệt độ, áp suất thực hiện phản ứng, tỷ lệ CO:H<sub>2</sub> có trong khí nguyên liệu. Kết luận này cũng được kiểm chứng bởi Chen và cộng sự [20] khi nghiên cứu cùng nhóm xúc tác tổng hợp DME một giai đoạn từ khí tổng hợp.

**3.10. Kết quả so sánh hoạt tính của các mẫu tốt nhất ở các hệ xúc tác khác nhau**

Trong các hệ xúc tác CuZn-O/ZSM-5, CuZn-O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuZn-O/MCM-41, CuZn-O/SiO<sub>2</sub> với các tỷ lệ mol Cu/Zn khác nhau, từ kết quả đo ở các tỷ lệ mẫu và nhiệt độ khác nhau, có thể kết luận như Bảng 13 khi tiến hành so sánh hoạt tính xúc tác các mẫu có tỷ lệ Cu/Zn thay đổi từ 20:80 đến 80:20 và phần trăm khối lượng ZSM-5 thay đổi từ 100% đến 20%.

Các số liệu thực nghiệm đo được cho thấy, trong 4 hệ xúc tác nghiên cứu, việc chọn lựa mẫu xúc tác tối ưu và cân nhắc giữa tốc độ phản ứng, độ chọn lọc và độ chuyển hóa luôn cần sự xem xét thỏa đáng. Tuy nhiên, có thể thấy sự vượt trội của mẫu xúc tác 20% khối lượng CuZn-O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tỷ lệ mol Cu/Zn = 70/30 so với tất cả các mẫu xúc tác khác của các hệ xúc tác đang xem xét ở điều kiện nhiệt độ và áp suất nghiên cứu. Với độ chuyển hóa 47,4%, tốc độ phản ứng vượt hơn so với các mẫu xúc tác khác (35,8mol/g × s × 10<sup>-6</sup>) và độ chọn lọc cao nhất là 66,1%,

đây là mẫu xúc tác cho hoạt tính tốt nhất mà nhóm tác giả phát hiện được để thực hiện tổng hợp DME một giai đoạn từ khí tổng hợp ở áp suất 6,89 bar.

**4. Kết luận và hướng nghiên cứu tiếp theo**

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tiến hành đo thực nghiệm hoạt tính của hơn 40 mẫu xúc tác khác nhau, được tổng hợp từ 4 hệ xúc tác. Quá trình đo thực nghiệm được thực hiện trên thiết bị phản ứng lớp xúc tác cố định, khảo sát ở điều kiện áp suất cố định 6,89 bar và trong khoảng nhiệt độ từ 250 - 300°C. Thông qua việc so sánh hoạt tính của các mẫu xúc tác tốt nhất trong từng hệ xúc tác CuZn-O/ZSM-5, CuZn-O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuZn-O/MCM-41, CuZn-O/SiO<sub>2</sub> với tỷ lệ mol của Cu/Zn khác nhau, nhóm tác giả đưa ra kết luận:

- Hệ xúc tác CuZn-O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là hệ cho hoạt tính vượt trội so với các hệ xúc tác còn lại ở cả 3 góc độ so sánh: độ chuyển hóa CO, độ chọn lọc DME và tốc độ phản ứng hình thành DME;
- Mẫu xúc tác cho hoạt tính tốt nhất cho quá trình tổng hợp DME một giai đoạn từ khí tổng hợp là mẫu 20% khối lượng CuZn-O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tỷ lệ mol Cu/Zn = 70/30 ở điều kiện nhiệt độ 275°C tại áp suất 6,89 bar;
- Các hệ xúc tác CuZn-O/ZSM-5, CuZn-O/MCM-41, CuZn-O/SiO<sub>2</sub> không cho hoạt tính tốt hơn hệ xúc tác CuZn-O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ở điều kiện tổng hợp nghiên cứu.
- Các kết quả đo đạt thực nghiệm trong nghiên cứu này cho thấy, phản ứng tổng hợp DME ở áp suất 7 bar có thể chia động học phản ứng thành 2 khu vực nhiệt độ. Khi nhiệt độ thấp hơn 250°C, nếu tăng nhiệt độ phản ứng thì độ chuyển hóa CO và độ chọn lọc DME tăng theo tỷ lệ thuận, lúc này động học khống chế quá trình hình thành DME. Tuy nhiên, nếu nhiệt độ cao hơn 250°C, quá

trình hình thành DME bị khống chế bởi điều kiện nhiệt động, tuân theo định luật cân bằng Le Chatelier.

- Trong 4 hệ xúc tác nghiên cứu, nhóm tác giả đã xác định được thành phần mẫu xúc tác CuZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZSM-5 cho độ chuyển hóa CO và độ chọn lọc DME cao hơn so với nghiên cứu tương tự trước đây [12]. Đối với mẫu xúc tác CuZn-O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, áp suất tổng hợp và tỷ lệ khí nguyên liệu có ảnh hưởng rất lớn đến độ chuyển hóa CO và độ chọn lọc DME [15]. Tuy nhiên, kết quả thu được trong nghiên cứu này là tương đương với kết quả công bố của Moradi [16] hay Venugopal [17], nếu xét độ chuyển hóa CO, nhóm tác giả cũng đã xác định được mẫu xúc tác phù hợp hơn.

Từ kết quả thu được trong nghiên cứu này và theo kết luận khuyến cáo của Ramos và cộng sự [21] khi nghiên cứu về chất xúc tiến cho xúc tác tổng hợp DME từ khí tổng hợp, quá trình tổng hợp có thể tối ưu thông qua việc thay đổi tổng lượng kim loại và acid có trong thành phần của xúc tác, trên cơ sở đó, nhóm tác giả sẽ tiếp tục khảo sát hoạt tính của mẫu xúc tác 20% khối lượng CuZn-O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tỷ lệ mol Cu/Zn = 70/30 bằng cách biến tính với các kim loại khác nhau để tìm ra mẫu xúc tác cho hoạt tính tốt nhất cho quá trình tổng hợp DME một giai đoạn từ khí tổng hợp H<sub>2</sub>:CO = 2:1 ở áp suất 6,89 bar. Các kết quả này sẽ được công bố trong thời gian tới.

### Lời cảm ơn

Kết quả nghiên cứu này được thực hiện dưới sự hỗ trợ kinh phí của Tập đoàn Dầu khí Việt Nam theo quyết định số 9581/QĐ-DKVN về việc phê duyệt đề tài nghiên cứu khoa học cho Trường Cao đẳng Nghề Dầu khí (PVMTTC).

### Tài liệu tham khảo

1. F.Trippe, M.Fröhling, F.Schultmann, R.Stahl, E.Henrich, A.Dalai. *Comprehensive techno-economic assessment of dimethyl ether (DME) synthesis and Fischer-Tropsch synthesis as alternative process steps within biomass-to-liquid production*. Fuel Processing Technology. 2013; 106: p. 577 - 586.
2. A.E.Atabani, A.S.Silitonga, I.A.Badruddin, T.Mahlia, H.Masjuki, S.Mekhilef. *A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012; 16(4): p. 2070 - 2093.
3. Z.Hosseini, M.Taghizadeh, F.Yaripour. *Synthesis of nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by sol-gel and precipitation methods for methanol dehydration to dimethyl ether*. Journal of Natural Gas Chemistry. 2011; 20(2): p. 128 - 134.

4. F.Raouf, M.Taghizadeh, A.Eliassi, F.Yaripour. *Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over  $\gamma$ -alumina*. Fuel. 2008; 87(13 - 14): p. 2967 - 2971.
5. L.Travalloni, A.C.L.Gomes, A.B.Gaspar, M.A.P.da Silva. *Methanol conversion over acid solid catalysts*. Catalysis Today. 2008; 133 - 135: p. 406 - 412.
6. Q.Tang, H.Xu, Y.Zheng, J.Wang, H.Li, J.Zhang. *Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro-mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves*. Applied Catalysis A: General. 2012; 413 - 414: p. 36 - 42.
7. R.Ladera, E.Finocchio, S.Rojas, J.L.G.Fierro, M.Ojeda. *Supported niobium catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether: FTIR studies of acid properties*. Catalysis Today. 2012; 192(1): p. 136 - 143.
8. D.Mao, W.Yang, J.Xia, B.Zhang, G.Lu. *The direct synthesis of dimethyl ether from syngas over hybrid catalysts with sulfate-modified  $\gamma$ -alumina as methanol dehydration components*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2006; 250(1 - 2): p. 138 - 144.
9. J.Ereña, I.Sierra, A.T.Aguayo, A.Ateka, M.Olazar, J.Bilbao. *Kinetic modelling of dimethyl ether synthesis from (H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>) by considering catalyst deactivation*. Chemical Engineering Journal. 2011; 174(2 - 3): p. 660 - 667.
10. J.Ereña, R.Garoña, J.M.Arandes, A.T.Aguayo, J.Bilbao. *Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaHZSM-5 bifunctional catalyst*. Catalysis today. 2005; 107 - 108: p. 467 - 473.
11. G.Moradi, F.Yaripour, P.Vale-Sheyda. *Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over mordenite catalysts*. Fuel Processing Technology. 2010; 91(5): p. 461 - 468.
12. W-H.Chen, B-J.Lin, H-M.Lee, M-H.Huang. *One-step synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing CO<sub>2</sub> with high space velocity*. Applied Energy. 2012; 98: p. 92 - 101.
13. L.Wang, D.Fang, X.Huang, S.Zhang, Y.Qi, Z.Liu. *Influence of reaction conditions on methanol synthesis and WGS reaction in the syngas-to-DME process*. Journal of Natural Gas Chemistry. 2006; 15(1): p. 38 - 44.
14. Q.Ge, Y.Huang, F.Qiu, S.Li. *Bifunctional catalysts for conversion of synthesis gas to dimethyl ether*. Applied Catalysis A: General. 1998; 167(1): p. 23 - 30.

15. G.Bozga, I.T.Apan, R.E.Bozga. *Dimethyl ether synthesis catalysts, processes and reactors*. Recent Patents on Catalysis. 2013; 2(1): p. 68 - 81.
16. G.Moradi, S.Nosrati, F.Yaripor. *Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas*. Catalysis Communications. 2007; 8(3): p. 598 - 606.
17. A.Venugopal, J.Palgunadi, J-K.Deog, O-S.Joo, C-H. Shin. *Hydrotalcite derived Cu-Zn-Cr catalysts admixed with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for single step dimethyl ether synthesis from syngas: Influence of hydrothermal treatment*. Catalysis Today. 2009; 147(2): p. 94 - 99.
18. Z.Azizi, M.Rezaeimanesh, T.Tohidian, M.R.Rahimpour. *Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2014; 82: p. 150 - 172.
19. S.P.Naik, V.Bui, T.Ryu, J.D.Miller, W.Zmierczak. *Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst*. Applied Catalysis A: General. 2010; 381(1 - 2): p. 183 - 190.
20. H.-J.Chen, C.-W.Fan and C.-S.Yu. *Analysis, synthesis, and design of a one-step dimethyl ether production via a thermodynamic approach*. Applied Energy. 2013; 101: p. 449 - 456.
21. F.Ramos, A.D.de Farias, L.E.P.Borges, J.Monteiro, M.A.Fraga, E.F.Sousa-Aguiar, L.G.Appel. *Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures*. Catalysis Today. 2005; 101(1): p. 39 - 44.

## One-step synthesis of dimethyl ether from syngas mixture at low pressure

Ngo Xuan Hung, Le The Duy, Nguyen Huynh Dong  
Petrovietnam Manpower Training College  
Email: ngoxuanhung@pvmtc.com.vn

### Summary

**The authors studies the catalyst for direct synthesis of dimethyl ether (DME) from syngas (CO and H<sub>2</sub>), using a mixture of metallic oxides (CuZnO) and solid acidic components including ZSM-5,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and MCM-41, at low pressure condition. In order to find out the most suitable sample, about 40 catalysts samples were synthesised by coprecipitation method. Catalysts activity measurements were carried out using a catalytic fixed bed reactor. The operating temperature range was 250 - 300°C and the pressure was fixed at 6,89 bar. Among the 4 studied catalyst systems, the results suggest that the catalyst with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as support showed superior results, and the best catalyst sample is the 20% weight percent of CuZn-O support on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with the molar ratio Cu/Zn = 70/30, which gave the maximum CO conversion to DME. At the reaction temperature of 275°C and a fixed pressure of 6,89 bar, this is also the sample having the highest selectivity and DME formation rate. .**

**Key words:** Dimethyl ether, bifunctional catalysts, synthesis gas, direct synthesis, reaction temperature.