

## LƯU TRỮ KHÍ METAN TỪ BÃ CÀ PHÊ

Trong nhiều nguồn năng lượng hóa thạch khác nhau, metan từ lâu đã được công nhận là nguồn nhiên liệu sạch, nếu được sử dụng rộng rãi có thể giúp giảm thiểu các hiện tượng biến đổi khí hậu trên toàn cầu. Tuy nhiên hiện tại để sử dụng, khí metan thường được nén trong các bình khí lớn, công kênh và nguy hiểm. Trong nỗ lực tìm kiếm một vật liệu lưu trữ metan an toàn và kinh tế hơn, nhóm nghiên cứu của giáo sư Kwang-Sun Kim thuộc Học viện Khoa học và Công nghệ Quốc gia Ulsan (Hàn Quốc) đã đề nghị sử dụng bã cà phê để tổng hợp thành than hoạt tính ở nhiều nhiệt độ hoạt hóa khác nhau. Kết quả nghiên cứu không chỉ đem lại một giải pháp giàu tính sinh thái khi tận dụng bã thải cà phê, mà còn tạo ra một vật liệu hấp phụ dựa trên carbon có diện tích bề mặt riêng lớn, thể tích lỗ xốp lớn và khả năng lưu trữ metan hiệu quả.

### Metan - năng lượng hóa thạch của tương lai gần

Gia tăng khí thải từ các hoạt động của con người được xem là nguyên nhân chính gây ra biến đổi khí hậu với những hậu quả khó lường. Theo thống kê của NASA, trong suốt 650.000 năm, hàm lượng CO<sub>2</sub> trong khí quyển chưa bao giờ vượt quá 300 ppm, tuy nhiên chỉ từ năm 1950 trở lại đây, hàm lượng CO<sub>2</sub> đã tăng nhanh báo động và đạt đến mức 400 ppm. Lượng CO<sub>2</sub> này chủ yếu đến từ quá trình đốt cháy nhiên liệu hóa thạch (than đá, xăng dầu) nhằm phục vụ cho những nhu cầu về năng lượng và di chuyển của con người. Sự gia tăng nhanh chóng CO<sub>2</sub> đã khiến trái đất ấm dần lên, hệ quả là mực nước biển trên toàn cầu đã tăng hơn 17 cm [1], vùng Greenland mất từ 150 đến 250 km<sup>3</sup> băng mỗi năm và tính acid của các đại dương đã tăng 30% [2, 3]. Chính vì vậy, nhiều nghiên cứu đã và đang hướng đến việc phát triển các nguồn nhiên liệu xanh, sạch không chỉ nhằm tiết kiệm năng lượng mà còn góp phần giảm thiểu những ảnh hưởng xấu của quá trình đốt nhiên liệu đối với môi trường sinh thái. Theo đó, nguồn khí thiên nhiên, với thành phần chính là metan, khi được nén lại có thể trở thành một nguồn nhiên liệu hóa thạch sạch hơn so với các nguồn nhiên liệu truyền thống [4, 5].

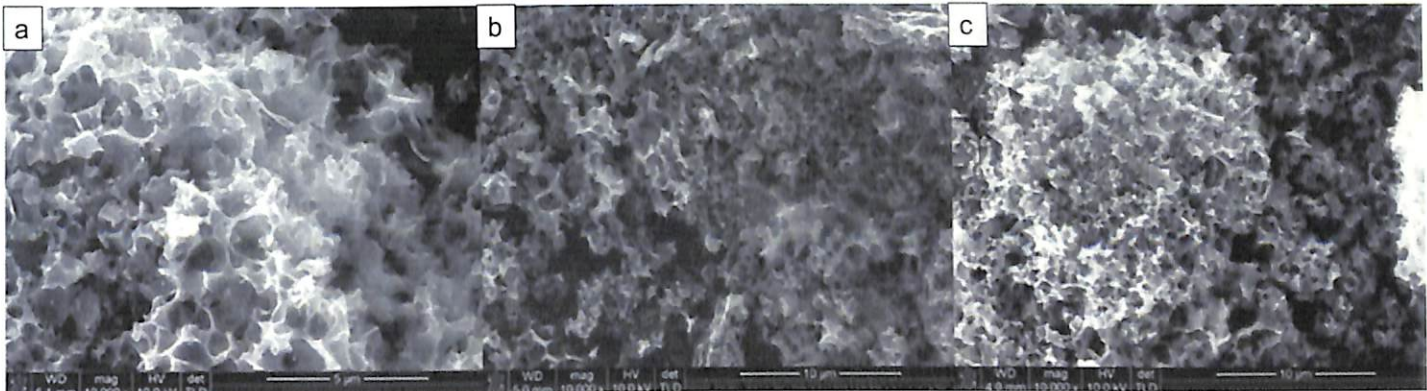
Metan là một phân tử khí được tạo bởi 4 nguyên tử hydro và 1 nguyên tử carbon, khi đốt cháy, đây là hydrocarbon thải ra lượng carbon ít nhất, nhờ đó trở nên thân thiện với môi trường [6]. Thống kê cho thấy, lượng CO<sub>2</sub> thoát ra từ quá trình đốt cháy metan thấp hơn 25% so với xăng, 16% so với khí propan lỏng, 30% so với dầu diesel và 75% so với than đá. Khả năng hình thành ozon của metan cũng thấp hơn 80% so với xăng

và 50% so với dầu diesel cùng khí propan lỏng. Hơn nữa, ngược lại với xăng và dầu diesel, khí thải ra từ quá trình đốt metan không chứa dư lượng carbon, benzene và không sinh ra các hạt bụi vi thể (PM10). Những tính chất này khiến nhiều nhà khoa học trên thế giới xem metan như một nguồn năng lượng thay thế trong tương lai gần, vừa sử dụng làm nhiên liệu cho các động cơ, vừa dùng để chế tạo pin nhiên liệu [7].

### Vật liệu lưu trữ metan

Ngày nay, metan thường được trữ trong các bình xylanh khí nén, vốn rất nặng nề và nguy hiểm. Vì vậy, tổng hợp những vật liệu khối lượng thấp có khả năng hấp phụ và lưu trữ metan ở áp suất thấp như polymer, vật liệu khung hữu cơ hóa trị (COF), vật liệu khung cơ kim (MOF) và vật liệu dựa trên carbon đang là một hướng nghiên cứu thu hút nhiều sự chú ý [8, 9]. Trong những vật liệu này, vật liệu dựa trên carbon tỏ ra là ứng viên lý tưởng cho mục đích lưu trữ metan cũng như các khí khác nhờ vào khối lượng nhẹ, bền vững và giá thành tương đối thấp [10, 11]. Hơn nữa, chi phí sản xuất vật liệu hấp phụ metan dựa trên carbon có thể được giảm thiểu đáng kể nếu nguyên liệu carbon được lấy từ nguồn có sẵn và ít tốn kém, chẳng hạn như từ những chất thải. Hướng nghiên cứu này đã được nhiều nhóm triển khai, trên nhiều nguồn carbon khác nhau, có thể kể đến như lớp xe phế thải [12], lignin [13], vỏ ca cao [14], hạt siriguella và hạt nho [15] nhằm tổng hợp than hoạt tính cho mục đích hấp phụ SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, metan,  $\alpha$ -lactalbumin, huyết thanh bò và các phẩm nhuộm hữu cơ.

Trong một nghiên cứu gần đây, giáo sư Kwang-Sun



Hình 1: ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu (a) AMC-700, (b) AMC-800, (c) AMC-900

Kim cùng nhóm nghiên cứu thuộc Khoa Hóa học, Học viện Khoa học và Công nghệ Quốc gia Ulsan (Hàn Quốc) đã tổng hợp thành công than hoạt tính từ bã cà phê, một sản phẩm thải từ quá trình sử dụng cà phê, nhằm tạo ra một hệ vật liệu mới dùng cho lưu trữ metan [16]. Cà phê là một trong những sản phẩm nông nghiệp có sản lượng lớn nhất thế giới, vốn được sử dụng chủ yếu trong thức uống. Theo hiệp hội cà phê quốc tế, mỗi năm có hơn 120 triệu bao cà phê (loại 60 kg) được sản xuất. Lượng cà phê này, sau khi được chế biến, tạo ra một khối lượng lớn bã cà phê, thường bị thải trực tiếp ra môi trường. Vì vậy, việc tận dụng bã cà phê có thể đem lại lợi ích kinh tế và môi trường rất lớn. Ngoài ra, giáo sư Kwang-Sun Kim đã sử dụng phương pháp KOH xâm nhập, một phương pháp tổng hợp một giai đoạn không cần quá trình lọc KOH dư, nhờ vậy tiết kiệm thêm thời gian và chi phí.

### Tổng hợp than hoạt tính từ bã cà phê

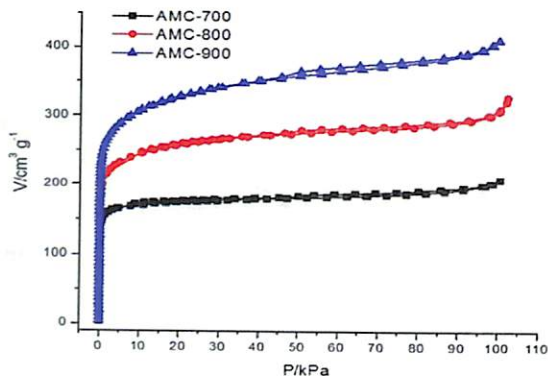
Trong nghiên cứu của nhóm, bã thải cà phê được thu từ những hạt cà phê Colombia 100%. Quá trình tổng hợp than hoạt tính từ bã cà phê này được thực hiện qua nhiều giai đoạn. Đầu tiên, khoảng 100 g bã cà phê được hòa vào 100 ml dung dịch KOH 7M, khuấy trộn ở 65°C trong 24 giờ. Hệ huyền phù sau đó được đổ vào đĩa kết tinh, sấy ở 100°C để làm bay hơi nước, thu lấy chất rắn là hỗn hợp giữa bã cà phê và KOH.

Toàn bộ chất rắn sẽ được hoạt hóa bằng cách nung trong môi trường khí Ar, trong chén nung bằng thạch anh, suốt 1 giờ ở các nhiệt độ khác nhau: 700, 800 và 900°C (lần lượt được ký hiệu là AMC-700, AMC-800 và AMC-900). Tốc độ nâng nhiệt được cố định 7°C/phút. Nhiệt độ nung không vượt quá 900°C để tránh chén nung thạch anh bị phá hủy dưới tác dụng của KOH [17]. Sau khi hoạt hóa, mẫu được rửa trong nước cất hai lần để loại bỏ toàn bộ KOH dư và lọc lấy kết tủa. Cuối cùng mẫu được sấy qua đêm ở 80°C để thu được sản phẩm than hoạt tính mong muốn.

### Đặc tính bề mặt và khả năng hấp phụ metan

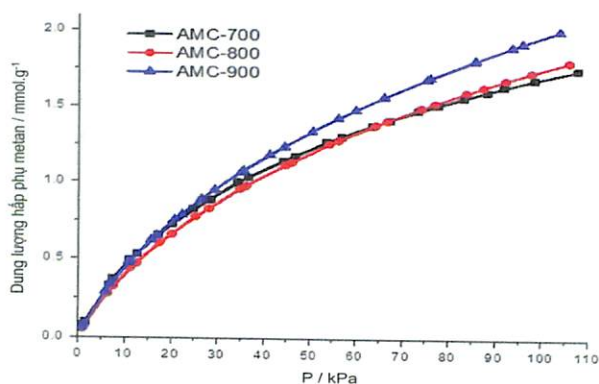
Các mẫu AMC sau khi điều chế lần lượt được khảo sát hình thái bề mặt, diện tích bề mặt riêng và khả năng hấp phụ khí metan. Hình 1 trình bày ảnh hiển vi điện tử quét của 3 mẫu AMC-700, AMC-800 và AMC-900. Cả ba mẫu vật liệu trong nghiên cứu của giáo sư Kwang-Sun Kim đều cho thấy hình thái đặc trưng của than hoạt tính, với bề mặt gồ ghề, số lượng lỗ xốp lớn. Những lỗ xốp này có hình dáng khá tương đồng với lỗ xốp của các vật liệu sử dụng trong tụ điện hoặc pin Lithium. Khi nhiệt độ nung tăng, hình thái của các mẫu thay đổi không đáng kể.

Để tìm hiểu rõ hơn ảnh hưởng của nhiệt độ hoạt hóa lên tính chất của các mẫu, nhóm nghiên cứu đã tiến hành khảo sát diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ xốp thông qua quá trình hấp phụ đẳng nhiệt khí N<sub>2</sub> ở 77K (hình 2). Diện tích bề mặt riêng được tính theo mô hình BET trong khi thể tích lỗ xốp được tính theo mô hình NLDFT. Khi nung ở 700°C, sản phẩm than hoạt tính chỉ có diện tích bề mặt riêng đạt 536,5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> cùng với thể tích lỗ xốp khoảng 0,32 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Tuy nhiên, khi nhiệt độ nung tăng đến 900°C, kết quả hấp phụ đẳng nhiệt N<sub>2</sub> cho thấy diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp đã tăng gấp đôi, lần lượt đạt các giá trị 1.040,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> và 0,635 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Điều này chứng tỏ nhiệt độ nung trong phương pháp KOH xâm nhập có ảnh hưởng mạnh đến tính chất bề mặt của vật liệu. Một cách tổng quát, nhiệt độ hoạt hóa vật liệu càng cao sẽ dẫn đến sự gia tăng độ xốp micro và độ xốp meso. Với diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ xốp lớn nhất, mẫu AMC-900 tỏ ra là vật liệu hấp phụ tiềm năng nhất trong các mẫu. Hơn nữa, kết quả tính toán theo mô hình NLDFT cũng cho thấy hầu hết các lỗ xốp có kích thước khoảng 0,6 nm, vốn là kích thước phù hợp để hấp phụ hiệu quả các phân tử khí nhỏ như CH<sub>4</sub> và CO<sub>2</sub> [18,19].



Hình 2: đường đẳng nhiệt hấp phụ  $N_2$  trên các mẫu than hoạt tính điều chế từ bã cà phê

Quá trình khảo sát hấp phụ  $CH_4$  được thực hiện trên hệ thống Belsorp mini II (Nhật Bản). Các mẫu được xử lý ở  $200^\circ C$  trong chân không trong vòng 12 giờ rồi cho tiến hành hấp phụ metan ở  $273K$  và áp suất thấp 100 kPa. Hình 3 trình bày đường cong hấp phụ metan đẳng nhiệt của các mẫu. Từ các kết quả nghiên cứu về hình thái và độ xốp của vật liệu, mẫu AMC-900 được cho là mẫu có khả năng hấp phụ tốt nhất. Thực tế chứng minh mẫu AMC-900 có khả năng hấp phụ một lượng lớn metan, với dung lượng hấp phụ cực đại đạt  $1,96 \text{ mmol.g}^{-1}$ , trong khi hai mẫu AMC-700 và AMC-800 chỉ hấp phụ metan với dung lượng  $1,7 \text{ mmol.g}^{-1}$ .



Hình 3: dữ liệu hấp phụ metan dưới áp suất thấp trên các mẫu than hoạt tính ở  $273K$

Như vậy, chỉ từ bã cà phê và một phương pháp hoạt hóa đơn giản, nhóm nghiên cứu của giáo sư Kwang-Sun Kim đã tổng hợp thành công vật liệu than hoạt tính có khả năng hấp phụ và lưu trữ metan hiệu quả. Thành công của nghiên cứu này không chỉ cho phép tạo ra một vật liệu lưu trữ metan giá thành rẻ mà còn tiếp tục củng cố cho xu hướng nghiên cứu tái chế những nguyên liệu thải trong cuộc sống trở thành những vật liệu có ích, vừa giúp cải thiện môi trường, vừa góp phần giải quyết những nhu cầu của xã hội loài người.

LTK (tổng hợp)

## Tài liệu tham khảo

- [1] J.A Church, N.J White (2006), "A 20th century acceleration in global sea level rise", *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L01602-L01603.
- [2] <http://www.pmel.noaa.gov/co2/story/Wat+is+Ocean+Acidification%3F>
- [3] <http://www.pmel.noaa.gov/co2/story/Ocean+Acidification>
- [4] H.L MacLean, L.B Lave (2000), "Environmental Implications of Alternative-Fueled Automobiles: Air Quality and Greenhouse Gas Tradeoffs", *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 225-238.
- [5] Z Wadud, T Khan (2013), "Air quality and climate impacts due to CNG conversion of motor vehicles in Dhaka, Bangladesh", *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 13907-13916.
- [6] Y Mashayekh, P Jaramillo, C Samaras, C.T Hendrickson, M Blackhurst, H.L MacLean, H.S Matthews (2012), "Potentials for sustainable transportation in cities to alleviate climate change impacts", *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 2529-2537.
- [7] S McIntosh, R.J Gorte (2004), "Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells", *Chem. Rev.*, **104**, 4845-4866.
- [8] T.A Makal, J.R Li, W Lu, H.C Zhou (2012), "Methane storage in advanced porous materials", *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 7761-7791.
- [9] G Srinivas, J Burrell, T Yildirim (2012), "Graphene oxide derived carbons (GODCs): synthesis and gas adsorption properties", *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6453-6459.
- [10] K.C Kemp, V Chandra, M Saleh, K.S Kim (2013), "Reversible  $CO_2$  adsorption by an activated nitrogen doped graphene/polyaniline material", *Nanotechnol.*, **24**, 235703-235710.
- [11] H Seema, K.C Kemp, N.H Le, S.W Park, V Chandra, J.W Lee, K.S Kim (2013), "Highly selective  $CO_2$  capture by S-doped microporous carbon materials", *Carbon*, **66**, 320-326.
- [12] T.A Brady, M Rostam-Abadi, M.J Rood (1996), "Applications for activated carbons from waste tires: natural gas storage and air pollution control", *Gas Sep Purif.*, **10**, 97-102.
- [13] J.I Hayashi, A Kazehaya, K Muroyama, A.P Watkinson (2000), "Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation", *Carbon*, **38**, 1873-1878.
- [14] R.G Pereira, C.M Veloso, N.M de Silva, L.F de Sousa, R.C.F Bonomo, A.O de Souza, M.O Souza, R.D.C.I Fontan (2014), "Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using  $H_3PO_4$  and  $ZnCl_2$  as activating agents for BSA and  $\alpha$ -lactalbumin adsorption", *Fuel Process. Technol.*, **126**, 476-486.
- [15] W.G Worley, J.W Tester, C.O Grigsby (1996), "Quartz dissolution kinetics from  $100^\circ C$ - $200^\circ C$  as a function of pH and ionic strength", *AIChE J.*, **42**, 3442-3457.
- [16] K.C Kemp, S.B Baek, W.G Lee, M Meyyappan, K.S Kim (2015), "Activated carbon derived from waste coffee grounds for stable methane storage", *Nanotechnol.*, **26**, 385602.
- [17] A.G Okunev, S.A Shaurman, A.F Danilyuk, Y.I Aristov, G Bergeret, A Renouprez (1999), "Kinetics of the  $SiO_2$  aerogel dissolution in aqueous NaOH solutions: experiment and model", *Cryst Solids*, **260**, 21-32.
- [18] M Sevilla, A.B Fuertes (2011), "Sustainable porous carbons with a superior performance for  $CO_2$  capture", *Energy Environ.*, **4**, 1765-1771.
- [19] V Presser, J McDonough, S.H Yeon, Y Gogotsi (2011), "Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon", *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3059-3066.