

NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG METAN HÓA CO₂ TRÊN XÚC TÁC NiO GẮN TRÊN CÁC CHẤT MANG KHÁC NHAU

Huỳnh Văn Tiến¹, Lưu Cẩm Lộc²

¹Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

²Viện Công nghệ hóa học TP.HCM

Ngày gửi bài: 03/6/2015

Ngày chấp nhận đăng: 22/6/2015

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, xúc tác NiO gắn trên các chất mang khác nhau đã được tổng hợp bằng cách tẩm muối Ni(NO₃)₂.6H₂O lên các chất hoặc hỗn hợp chất tương ứng là γ -Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, 30% γ -Al₂O₃+70%SiO₂. Xúc tác sau khi tổng hợp được phân tích bằng các phương pháp BET, TPR, XRD, SEM. Hoạt tính của xúc tác được đo bằng phương pháp dòng vi lượng với phản ứng metan hóa CO₂ khi có mặt khí H₂. Kết quả cho thấy xúc tác NiO với chất mang là γ -Al₂O₃ cho độ chuyển hóa CO₂ vượt trội so với các xúc tác NiO được gắn trên các chất mang còn lại. Đặc biệt khi có mặt phụ gia CaO, Li₂O, CeO₂ thì độ chuyển hóa CO₂ cao hơn rõ rệt.

Xúc tác NiO với chất mang là γ -Al₂O₃ cũng thể hiện tính vượt trội về khả năng cho phản ứng metan hóa khi được khảo sát trên hỗn hợp CO và CO₂. Nghiên cứu cho thấy là xúc tác NiO/ γ -Al₂O₃ rất ổn định, chuyển hóa CO và CO₂ rất tốt và độ chọn lọc CH₄ rất cao. Xúc tác 37,7%NiO+0,3% Li₂O/ γ -Al₂O₃ là tốt nhất cho phản ứng metan hóa CO₂ và hỗn hợp CO+CO₂, có khả năng đưa vào ứng dụng thực tế.

Từ khóa: Xúc tác, NiO/ γ -Al₂O₃, metan hóa, hỗn hợp, độ chuyển hóa.

ABSTRACT

NiO loaded on different carriers catalysts were prepared by loading Ni(NO₃)₂.6H₂O on many response carriers: γ -Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, 30% γ -Al₂O₃+70%SiO₂. The physico-chemical properties of synthesized catalysts were characterized by BET, TPR, XRD and SEM methods. Catalyst activities were tested in methanation of carbon dioxide by hydrogen micro stream method. The results demonstrated that NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts appear more CO₂ conversion than NiO/other carriers. Especially, when catalyst modified by CaO, Li₂O, CeO₂ the activity increased.

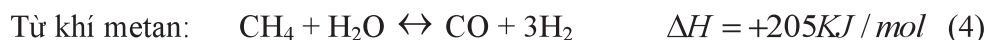
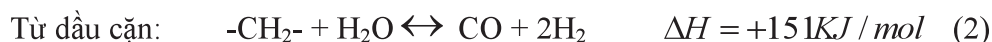
NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts got high activity for methanation of CO and CO₂ mixture. NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts were very stable, high CO, CO₂ conversion rate and excellent CH₄ selectivity. Among the studied catalyst 37.7%NiO+0.3% Li₂O/ γ -Al₂O₃ was the best one for CO₂ methanation and mixture of CO and CO₂ methanation. This catalyst has high potential for application.

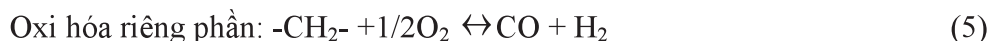
Key works: Catalyst, NiO/ γ -Al₂O₃, methanation, mixture, conversion.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hydro là chất khí rất quan trọng trong nhà máy lọc dầu (NMLD), các quá trình sử dụng hydro như hydrocracking, xử lý xăng nhẹ bằng hydro, cracking xúc tác, reforming xúc tác, isomer hóa... đều sử dụng hydro. Hydro vừa tham gia phản ứng vừa là khí bảo vệ bề mặt xúc tác nên về mặt công nghệ khí hydro cần phải được làm tinh khiết trước khi sử dụng.

Hydro được sản xuất từ các nguồn nguyên liệu chính là khí metan, dầu gốc, than đá. Quá trình sản xuất hydro là quá trình reforming hơi nước và oxy hóa riêng phần. Trong NMLD hydro được sinh ra chính từ quá trình reforming xúc tác [1,2].

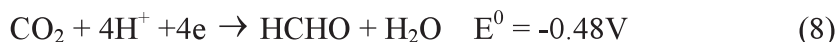




Các quá trình trên cho thấy dòng hydro sản phẩm luôn chứa một lượng CO và CO₂. Đây là chất khí gây bất lợi cho quá trình tiêu thụ khí hydro do chúng chứa nhiệt trị thấp, đầu độc xúc tác và gây ăn mòn thiết bị. Do đó, việc loại bỏ CO và CO₂ trong dòng khí giàu hydro là quá trình rất quan trọng.

Mặt khác, CO₂ là chất khí có độc tính cao, có thể gây chết người với nồng độ 4% và là khí thải hầu hết của các ngành công nghiệp. Với tốc độ phát triển của công nghiệp hiện nay thì nồng độ CO₂ trong khí quyển ngày càng cao. Theo thống kê của Cục thông tin năng lượng Mỹ nồng độ CO₂ trong khí quyển ngày nay là khoảng 370 ppmV và đang có chiều hướng gia tăng [5]. CO₂ là nguyên nhân chủ yếu gây nên hiệu ứng nhà kính làm cho trái đất đang nóng dần lên dẫn đến sự thay đổi khí hậu toàn cầu. Hơn nữa, CO₂ là khí acid nên nó có khả năng ăn mòn rất cao. Loại trừ nguy cơ gây nên sự thay đổi khí hậu toàn cầu và phát triển chiến lược chống lại sự gia tăng nồng độ CO₂ trong khí quyển là nhiệm vụ cực kỳ quan trọng của chúng ta.

Hiện nay, để xử lý CO₂ nhiều phương pháp như thu hồi ngưng kết hóa học được đưa ra nhưng phản ứng metan hóa là phản ứng có nhiều yếu tố thuận lợi về mặt nhiệt động do phản ứng diễn ra nhanh hơn nhiều so với các phản ứng tạo thành rượu và các hydrocarbon khác.



Do đó, mục đích của nghiên cứu này là trên cơ sở của các xúc tác đã nghiên cứu tối ưu cho quá trình metan hóa CO, nhóm đã tiến hành nghiên cứu cho phản ứng metan hóa CO₂ để từ đó đưa ra lựa chọn tốt nhất cho quá trình chuyển hóa dòng khí nguyên liệu có lẫn CO₂ và dòng khí nguyên liệu có lẫn hỗn hợp CO+CO₂.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và dụng cụ

Bảng 1: Các hóa chất sử dụng

Hóa chất	Nơi sản xuất
Nước cất	-
Al(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Merck – Đức
Ce(OH) ₄	Merck – Đức
LiNO ₃	Merck – Đức
Ca(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	Trung Quốc
Dung dòch NH ₃ 25%	Trung Quốc
SiO ₂	Merck – Đức
TiO ₂	Merck – Đức
Ce(OH) ₄	Merck – Đức
Khí H ₂ 99,99%	VISOGAS
Khí CO ₂ 4,762% trong N ₂ (5KN)	VISOGAS

CO ₂ trong 100KN N ₂)	
Khí CO 6% trong N ₂	VISOGAS
Khí N ₂ 99.99%	VISOGAS

Bảng 2: Thiết bị sử dụng

Thiết bị	Cơ quan quản lý
Máy X-Ray Diffractometer	Viện Vật liệu TP Hồ Chí Minh
Máy Chemisorption - ChemBET® 3000 TPR / TPD	Viện CNHH TP Hồ Chí Minh
Máy CHEMBET 3000	Viện CNHH TP Hồ Chí Minh
Máy Electron Microscope- SEM with EDS	Phòng thí nghiệm Nano –Đại học Quốc gia TP Hoà Chí Minh
Máy sắc ký khí Agilent Technologies 6890 Plus	Viện CNHH TP Hồ Chí Minh

2.2. Điều chế xúc tác

2.2.1. Điều chế chất mang

Chất mang γ -Al₂O₃ được điều chế theo qui trình sau: hòa tan 50gam muối Al(NO₃)₃.6H₂O bằng nước cất, cho từ từ dung dịch NH₃ 25% vào, khuấy đều cho đến khi kết tủa hoàn toàn Al(OH)₃, sau 24 giờ lấy ra, để gel ngoài không khí trong 1 tuần, NH₃ bay hết, gel Al(OH)₃ sẽ khô một phần. Sau đó sấy sản phẩm từ từ theo chương trình nhiệt độ (60⁰C trong 6 giờ, 100⁰C trong 4 giờ và 130⁰C trong 2 giờ). Sản phẩm sấy cho vào chén nung, đặt chén vào lò nung, tăng nhiệt độ từ từ đến khi lò đạt nhiệt độ 600⁰C, giữ nhiệt độ lò trong 4 giờ. Sản phẩm nung là γ -Al₂O₃ [3]. Tóm tắt quá trình được trình bày trong sơ đồ sau:



Hình 1: Sơ đồ điều chế chất mang

Chất mang SiO₂: tán nhỏ SiO₂ nguyên liệu, rây lấy hạt mịn kích thước từ 0,32mm đến 0,64mm

Chất mang TiO₂: là TiO₂ thương mại (P25-Degussa), rất mịn, gồm 82% anatase và 18% rutil.

Chất mang 30%Al₂O₃/70%SiO₂: cân 30gam SiO₂, sau đó trộn trong 200ml dung dịch Al(NO₃)₃.6H₂O 40% m/v khuấy đều, nhỏ từng giọt NH₃ 25% vào hỗn hợp trên, gel sẽ hình thành và đông cứng lại, lúc này hạt SiO₂ mịn được bao bọc bên ngoài bởi nhôm nitrate và phân tán đều trong hỗn hợp gel, sau 24 giờ lấy ra, để gel ngoài không khí trong 1 tuần, NH₃ bay hết, gel Al(OH)₃ sẽ khô một phần. Sau đó sấy sản phẩm từ từ theo chương trình nhiệt độ (60⁰C trong 6 giờ, 100⁰C trong 4 giờ và 130⁰C trong 2 giờ). Sản phẩm sấy cho vào chén nung, đặt chén vào lò nung, tăng nhiệt độ từ từ đến khi lò đạt nhiệt độ 600⁰C, giữ nhiệt độ lò trong 4 giờ. Sản phẩm nung là 30%Al₂O₃/70%SiO₂

2.2.2. Tổng hợp xúc tác

Các xúc tác được điều chế bằng cách tẩm chất hoạt động (NiO, CeO₂, Li₂O, CaO...) lên chất mang: dựa vào thành phần xúc tác tính toán, cân chính xác khối lượng các chất mang và hóa chất cần dùng sau đó tiến hành tẩm chất hoạt động và phụ gia lên chất mang theo sơ đồ sau :



Hình 2: Sơ đồ điều chế xúc tác

Xúc tác tổng hợp được là NiO mang trên các chất mang khác nhau, có thành phần như sau:

- 37,7%NiO/γ-Al₂O₃
- 37,7%NiO+10,2%CaO/γ-Al₂O₃
- 37,7%NiO+0,1%CeO₂/γ-Al₂O₃
- 37,7%NiO+0,3% Li₂O/γ-Al₂O₃
- 30%NiO/SiO₂
- 25% NiO/30%γ-Al₂O₃+70%SiO₂
- 30%NiO+7%CaO/SiO₂
- 7,5%NiO/TiO₂

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đo diện tích bề mặt riêng (BET)

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng (S_{BET}, m²/g) của các chất mang:

Bảng 3: Diện tích bề mặt riêng của chất mang

Chất mang	Ký hiệu	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)
γ-Al ₂ O ₃	Al	215
SiO ₂	Si	168
30%γ-Al ₂ O ₃ +70%SiO ₂	30Al+70Si	69
TiO ₂	Ti	45

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của xúc tác

Bảng 4: Diện tích bề mặt riêng của xúc tác

Xúc tác	Ký hiệu	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)
37,7%NiO/ γ -Al ₂ O ₃	37,7Ni/Al	56,44
37,7%NiO+10,2%CaO/ γ -Al ₂ O ₃	37,7Ni+10.2Ca/Al	25,12
37,7%NiO+0.1%CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	37,7Ni+0,1Ce/Al	60,12
37.7%NiO+0.3%Li ₂ O/ γ -Al ₂ O ₃	37,7Ni+0.3Li/Al	53,31
30%NiO/SiO ₂	30Ni/Si	76,53
25%NiO/30% γ -Al ₂ O ₃ +70%SiO ₂	25Ni/30Al+70Si	69,01
30%NiO+7%CaO/SiO ₂	30Ni+7Ca/Si	63.46
7,5%NiO/TiO ₂	7,5Ni/Ti	24,77

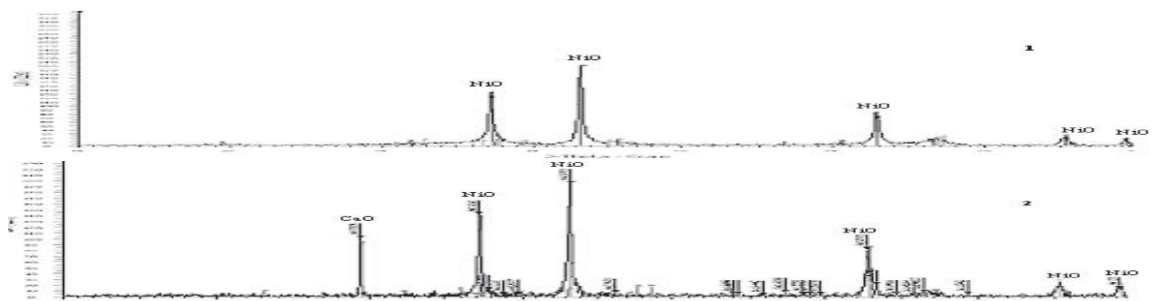
Khi NiO được đưa lên chất mang, diện tích bề mặt riêng của hệ xúc tác thu được giảm và nhỏ hơn chất mang ban đầu do các tinh thể NiO kết khối trên bề mặt chất mang [6-8] và vật liệu NiO có diện tích bề mặt riêng nhỏ. Mặc khác NiO được đưa vào xúc tác với hàm lượng tương đối cao (7,5%, 30%, 37,7%) nên sự giảm diện tích bề mặt xúc tác thể hiện rất rõ ràng.

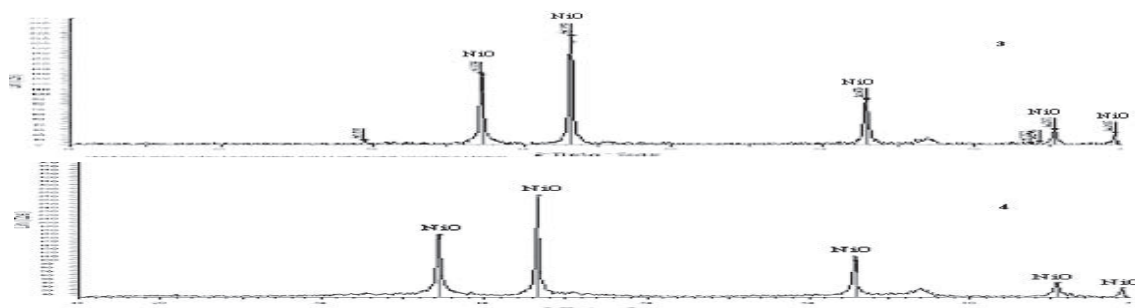
Khi xúc tác được biến tính bằng cách thêm các phụ gia CeO₂, Li₂O với thành phần nhỏ (<1%), sự thay đổi diện tích bề mặt riêng không đáng kể so với xúc tác 37.7%NiO/ γ -Al₂O₃ ban đầu. Khi thêm các phụ gia CeO₂, Li₂O với nồng độ lớn vào xúc tác, các phụ gia này làm tăng khả năng kết khối của xúc tác trong quá trình khử nên làm giảm diện tích bề mặt riêng của xúc tác [7,11,12]. Tuy nhiên với thành phần nhỏ sự tương tác giữa 03 thành phần: chất mang, NiO và phụ gia có thể dẫn đến khả năng phân tán của kim loại hoạt động trên chất mang tăng lên, làm tăng nhẹ diện tích bề mặt riêng của xúc tác.

Đối với hai loại xúc tác được biến tính bằng phụ gia CaO, hàm lượng CaO càng cao thì diện tích bề mặt riêng của xúc tác giảm đi càng nhiều. Điều này là do tinh thể NiO, CaO kết khối trên bề mặt chất mang và diện tích bề mặt riêng của NiO+CaO/Al khá nhỏ.

Đặc biệt khi đưa NiO với hàm lượng 25% lên chất mang 30Al+70Si thì diện tích bề mặt riêng thay đổi rất ít điều này cho thấy chất mang hỗn hợp làm giảm khả năng kết khối của NiO [19].

3.2. Đo nhiễu xạ tia X (XRD)

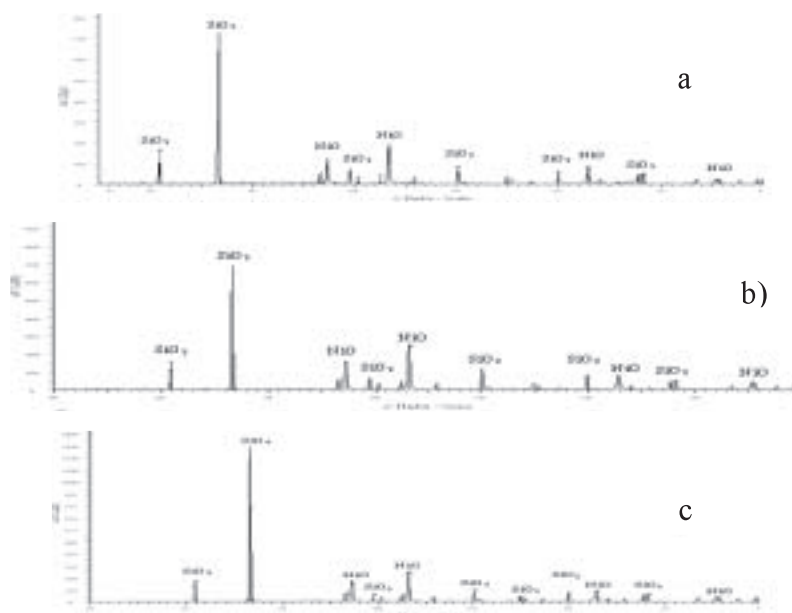




Hình 3: Phổ Rongen của xúc tác NiO/ γ -Al₂O₃

1. 37.7%NiO/ γ -Al₂O₃
2. 37.7%NiO+10.2%CaO/ γ -Al₂O₃
3. 37.7%NiO+0.1%CeO₂/ γ -Al₂O₃
4. 37.7%NiO+0.3%Li₂O/ γ -Al₂O₃

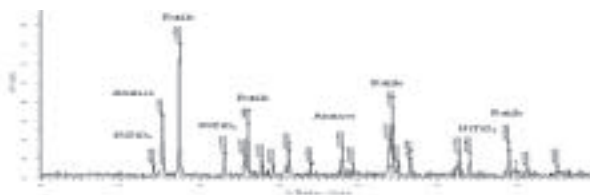
Trên phổ nhiễu xạ Rongen của các hệ xúc tác NiO/ γ -Al₂O₃, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của γ -Al₂O₃ rất thấp. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của NiO tại $2\theta = 36,2^{\circ}$; $62,9^{\circ}$; $75,4^{\circ}$; $79,5^{\circ}$ đều ở cường độ mạnh và đỉnh $2\theta = 43,2^{\circ}$ có cường độ rất mạnh, chứng tỏ NiO kết tinh tốt trên chất mang γ -Al₂O₃. Trong hệ xúc tác 7.7%NiO+0.1%CeO₂/ γ -Al₂O₃ và 37.7%NiO+0.3%Li₂O/ γ -Al₂O₃ không thấy xuất hiện trên phổ các đỉnh nhiễu xạ mới. Chỉ trong phổ của xúc tác 37.7%NiO+10.2%CaO/ γ -Al₂O₃ xuất hiện đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của CaO cho thấy CaO tồn tại ở dạng độc lập. Riêng CeO₂ và Li₂O vì nồng độ nhỏ nên không phát hiện được trên phổ đồ.



Hình 4: Phổ Rongen của xúc tác NiO/SiO₂ và NiO/30% γ -Al₂O₃+70%SiO₂

- a) 25%NiO/30% γ -Al₂O₃+70%SiO₂
- b) 30%NiO/SiO₂
- c) 30%NiO+7%CaO/SiO₂

Quan sát phổ Rongen của ba xúc tác trên ta thấy: không có đỉnh đặc trưng của γ -Al₂O₃, cường độ đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của SiO₂ khá lớn, cho thấy SiO₂ tồn tại ở dạng tinh thể. Các đỉnh đặc trưng của NiO thể hiện rất rõ ràng và cường độ đỉnh nhiễu xạ càng lớn khi thành phần của NiO càng cao. Điều này cho thấy sự phân tán của NiO trên chất mang SiO₂ là rất tốt. Ngoài ra, phổ Rongen của xúc tác 30%NiO+7%CaO/SiO₂ tại $2\theta = 29,5^{\circ}$ không thấy xuất hiện đỉnh đặc trưng của CaO. Theo [15] hiện tượng này diễn ra là do có sự tương tác giữa chất mang SiO₂ và CaO tạo các spinel làm giảm hàm lượng CaO.



Hình 5: Phổ Rơngơn của xúc tác 7.5%NiO/TiO₂

Kết quả XRD cho thấy xúc tác 7.5%NiO/TiO₂ tồn tại tinh thể TiO₂ dạng Anatase và Rutile, lượng ít NiO và spinel NiTiO₃ tại thành do có sự tương tác giữa Ni và TiO₂. Như vậy, khả năng tạo thành spinel trên chất mang TiO₂ là rất lớn. Điều này lý giải vì sao diện tích bề mặt riêng của xúc tác 7.5%NiO/TiO₂ là nhỏ nhất trong các xúc tác trên. Thứ tự khả năng tạo thành spinel của các xúc tác NiO trên các chất mang khác nhau: TiO₂>γ-Al₂O₃>SiO₂ [3, 4].

3.3. Khử theo chương trình nhiệt độ (TPR)

Bảng 5: Kết quả khảo sát TPR của xúc tác NiO trên các chất mang khác nhau

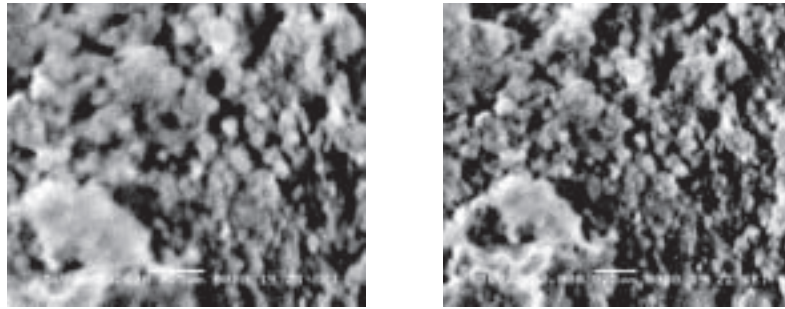
Xúc tác	Tốc độ gia nhiệt (°C/phút)	Diện tích đỉnh trên 1 g xúc tác	Diện tích đỉnh trên 1g NiO	Nhiệt độ khử tối đa (°C)
37,7Ni/Al	10	270276	724600	484 và 808
37,7Ni+10,2Ca/Al	10	283253	751334	535 và 850
37,7Ni+0,1Ce/Al	10	282690	749840	488 và 802
37,7Ni+0,3Li/Al	10	422864	1121655	491 và 824
25Ni/30Al+70Si	10	95738	382952	480
7.5Ni/Ti	10	53025	707000	598
30Ni/Si	10	104057	346856	451
30Ni+7Ca/Si	10	222784	742493	526

So sánh nhiệt độ khử NiO trong các xúc tác có thành phần tối ưu khi chưa thêm phụ gia cho thấy nhiệt độ khử cực đại của Ni²⁺ trong xúc tác mang trên SiO₂ là thấp nhất, kể đến là γ-Al₂O₃, sau cùng là TiO₂ nghĩa là sự tương tác giữa Niken với chất mang sắp xếp theo thứ tự ngược lại và lượng spinel trong xúc tác tăng theo thứ tự SiO₂< γ-Al₂O₃<TiO₂. Tuy có nhiệt độ khử thấp nhất nhưng lượng Ni²⁺ có khả năng khử tính trên 1g NiO chứa trong xúc tác mang trên SiO₂ biến tính bằng CaO lớn hơn hai xúc tác không biến tính còn lại khoảng 2 lần. Giá trị đại lượng này của hai xúc tác 37.7Ni/Al và 7.5Ni/Ti xấp xỉ nhau và lớn hơn khoảng 02 lần so với xúc tác mang trên SiO₂ chưa biến tính. Rõ ràng tương tác giữa Niken với chất mang γ-Al₂O₃ và TiO₂ c là cao hơn so với chất mang SiO₂.

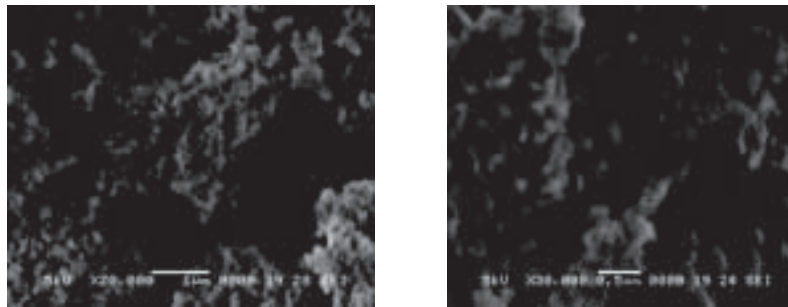
Khi thêm phụ gia tương tác niken với chất mang tăng nên nhiệt độ khử tăng và lượng Ni²⁺ bị khử tăng. Đối với xúc tác 37.7%NiO/γ-Al₂O₃ khi thêm 10.2% CaO hoặc 0.1% CeO₂ lượng Ni²⁺ bị khử tăng xấp xỉ 6%, còn thêm 0.3% Li₂O làm tăng xấp xỉ 57% lượng Ni²⁺ bị khử. Đối với xúc tác 30Ni/Si thêm 7% CaO số lượng Ni²⁺ bị khử tăng 2 lần. Lượng Ni²⁺ bị khử trên xúc tác 25%NiO/30Al+70Si xấp xỉ với xúc tác 30%NiO/SiO₂ và là xúc tác có lượng tâm Ni²⁺ tính trên 1g NiO thấp nhất.

Quan sát kết quả đo TPR trên cho thấy trước khi phản ứng xúc tác nên khử trong vùng nhiệt độ 400-600°C. Tuy nhiên, khi nhiệt độ lớn hơn 500°C thì có sự kết khối NiO do đó nhiệt độ khử được chọn khoảng 400-500°C.

3.4. Đo cấu trúc bề mặt bằng kính hiển vi điện tử (SEM)



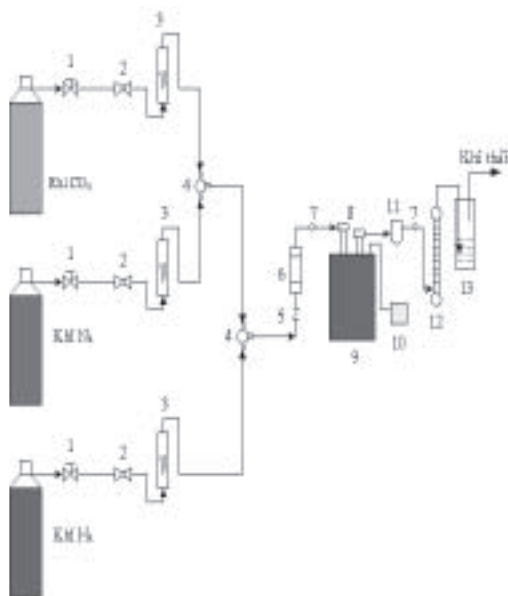
Hình 6 : Ảnh SEM của xúc tác 37.7%NiO/γAl₂O₃



Hình 7 : Ảnh SEM của xúc tác 37.7%NiO + 10.2%CaO/ γAl₂O₃

Xúc tác 37.7%NiO/γ-Al₂O₃ và 37.7%NiO+10.2%CaO/γ-Al₂O₃ là hai xúc tác điển hình có độ chuyển hóa CO₂ cao. Quan sát ảnh chụp SEM của hai xúc tác trên cho thấy bề mặt hai xúc tác này tương đối đồng đều, các hạt nhỏ, mịn, có kết khối nhưng ít. Cùng một độ phân giải thì bề mặt của xúc tác 37.7%NiO+10.2%CaO/γ-Al₂O₃ gồ gề hơn do có sự có mặt của CaO với hàm lượng lớn, làm tăng khả năng kết khối. Theo kết quả nghiên cứu [15] khi thêm CaO kích thước tinh thể của NiO tăng từ 19nm lên 21nm. Điều này lý giải tại sao diện tích bề mặt riêng của xúc tác 37.7%NiO+10.2%CaO/γ-Al₂O₃ giảm đi rất nhiều so với xúc tác 37.7%NiO/γ-Al₂O₃.

3.5. Hoạt tính của xúc tác



- | | |
|---------------------------|----------------------------------|
| 1. Van khóa; | 7.Nơi lấy mẫu; |
| 2. Van tinh chỉnh; | 8.Reactor; |
| 3.Lưu lượng kế; | 9. Lò phản ứng; |
| 4. Van ba ngã; | 10.Thiết bị điều khiển nhiệt độ; |
| 5. Van một chiều; | 11.Bình tách lỏng; |
| 6.Bộ trộn khí; | 12.Bộ phận theo dõi khí; |
| 13. Bình hấp thụ khí thải | |

Hình 8 : Mô hình thực hiện phản ứng.

3.5.1. Hoạt tính của xúc tác cho phản ứng chuyển hóa CO₂

Phản ứng metan hóa CO₂ trong khí H₂ trên xúc tác NiO mang trên các chất mang khác nhau được nghiên cứu trong điều kiện tỷ lệ khí CO₂/H₂=1/100, lượng xúc tác không đổi 0.5g, nhiệt độ phản ứng khác nhau, hỗn hợp sau phản ứng được phân tích bằng máy sắc kí khí.

Bảng 6: Kết quả nghiên cứu độ chuyển hóa (%) của CO₂

Xúc tác	Nhiệt độ phản ứng (°C)			
	220	250	275	300
37,7Ni/Al	17,3	42,8	67,4	95,0
37,7Ni+10,2Ca/Al	20,5	61,3	91,9	100
37,7Ni+0,1Ce/Al	19,9	52,4	90,0	100
37,7Ni+0,3Li/Al	77,1	88,1	100	100
25Ni/30Al+70Si	11,3	32,3	53,4	77,5
7,5Ni/Ti	7,9	19,0	32,9	46,3
30Ni/Si	7,4	15,5	27,5	42,7
30Ni+7Ca/Si	9,1	22,4	41,3	65,6

Hoạt độ của các xúc tác xếp theo thứ tự như sau : 37,7Ni+0,3Li/Al > 37,7Ni+0,1Ce ≈ 37,7Ni+10,2Ca/Al > 37,7Ni/Al > 25Ni/30Al+70Si > 30Ni+7Ca/Si > 7.5Ni/Ti > 30Ni/Si. Trùng với thứ tự sắp xếp theo số tâm Ni²⁺.

Từ kết quả khảo sát có thể đưa ra kết luận chung cho xúc tác trong phản ứng metan hóa CO₂ như sau:

- γ -Al₂O₃ là chất mang phù hợp nhất cho xúc tác NiO trong phản ứng metan hóa CO₂, các xúc tác trên chất mang γ -Al₂O₃ có hoạt độ cao nhất.
- Hoạt độ của xúc tác phụ thuộc vào tâm Ni²⁺ bị khử và đại lượng này phụ thuộc vào sự tương tác giữa Niken với chất mang. γ -Al₂O₃ tương tác mạnh với Niken nên Ni²⁺ khử ở nhiệt độ cao hơn nhưng số cation Ni²⁺ khử nhiều hơn. Ngược lại SiO₂ là chất mang trơ nên Ni²⁺ trong xúc tác mang trên SiO₂ khử ở nhiệt độ thấp hơn nhưng số lượng Ni²⁺ bị khử thấp nhất. Xúc tác mang trên chất mang hỗn hợp chiếm vị trí trung gian.
- Các phụ gia làm tăng tương tác Ni-chất mang nên tăng số ion Ni²⁺ bị khử và nhờ đó tăng hoạt độ xúc tác. Li₂O là phụ gia tốt nhất cho hệ NiO/ γ -Al₂O₃.

3.5.2. Hoạt tính của xúc tác cho phản ứng chuyển hóa hỗn hợp CO + CO₂

Trong thực tế dòng khí nguyên liệu luôn luôn chứa một hỗn hợp CO và CO₂. Để đánh giá đầy đủ khả năng metan hóa của các xúc tác trên cần tiến hành thực hiện quá trình metan hóa với dòng khí nguyên liệu là hỗn hợp khí CO và CO₂.

Phản ứng được tiến hành ở điều kiện như sau : nhiệt độ phản ứng từ 220-275^oC, tỷ lệ H₂:CO:CO₂ là 100:1:1; tốc độ dòng khí 18 lít/giờ; lượng xúc tác sử dụng là 0.5g. Kết quả thể hiện ở bảng sau :

Bảng 7 : Kết quả nghiên cứu độ chuyển hóa (%) của CO và CO₂

Xúc tác	Nhiệt độ phản ứng(°C)					
	220		250		275	
	CO	CO ₂	CO	CO ₂	CO	CO ₂
37,7Ni/Al	90,5	14,7	100	65,8	100	89,8
37,7Ni+10,2Ca/Al	54,9	17,4	76,2	45,7	100	66,8
37,7Ni+0,1Ce/Al	91,6	15,4	100	65,0	100	93,2
37,7Ni+0,3Li/Al	100	46,2	100	92,2	100	100
25Ni/30Al+70Si	19,9	6,4	41,4	14,4	68,2	36,9
7,5Ni/Ti	19,9	4,3	41,0	12,2	67,5	17,4
30Ni/Si	21	6,9	28,2	13,5	33,4	20,6
30Ni+7Ca/Si	38,1	9,1	44,9	13,2	58,4	29,2

Kết quả nghiên cứu phản ứng metan hóa hỗn hợp CO và CO₂ cho thấy độ chuyển hóa CO và CO₂ trong hỗn hợp phần lớn đều thấp hơn so với phản ứng riêng lẻ, trừ 2 xúc tác 37,7Ni/Al và 37,7Ni+0,3Li/Al. Trên hai xúc tác này hoạt độ metan hóa CO và CO₂ đều tăng. Trên xúc tác 30Ni/Si hoạt độ metan hóa trong hai trường hợp metan hóa hỗn hợp và đơn chất xấp xỉ nhau. Sự tăng hoạt độ trong phản ứng metan hóa hỗn hợp CO+CO₂ trên hai xúc tác 37,7Ni/Al và 37,7Ni+0,3Li/Al có thể được giải thích là do đây là hai xúc tác có hoạt độ cao, trong phản ứng với hỗn hợp CO+CO₂ đã có hiệu ứng hiệp đồng. Sự có mặt của CO₂ làm tăng số phân tử CO trên bề mặt do kết quả chuyển hóa CO₂ → CO* hơn nữa xúc tác 37,7Ni+0,3Li/Al có số lượng tâm Ni²⁺ bị khử lớn còn trên xúc tác 37,7Al/Al Niken phân tán thành các quần thể nhỏ, đều đặn tạo điều kiện cho các phản ứng diễn ra dễ dàng.

Trên các xúc tác còn lại hoạt độ trong phản ứng metan hóa hỗn hợp giảm, do theo N.M. Gupta [9] và A. Jhalani [10] có sự hấp phụ cạnh tranh giữa CO và CO₂ trên số tâm hoạt động có hạn làm giảm hoạt độ của chúng. Riêng xúc tác 37,7Ni+10,2Ca/Al khi thực hiện phản ứng metan hóa trong hỗn hợp CO và CO₂ thì hoạt tính của xúc tác này giảm đi rất nhiều và thấp hơn nhiều so với các xúc tác khác. Ngay cả khi thực hiện ở nhiệt độ 275⁰C thì độ chuyển hóa CO₂ chỉ đạt 68% (thấp hơn nhiều so với các xúc tác NiO/γ-Al₂O₃ còn lại). Điều này cho thấy xúc tác 37,7Ni+10,2Ca/Al có hoạt tính rất mạnh cho phản ứng metan hóa CO₂ nhưng trong hỗn hợp CO và CO₂ thì xúc tác này ít phát huy tác dụng.

Đặc biệt xúc tác 37,7Ni+0,3Li/Al có hoạt tính rất mạnh cho cả CO và CO₂. Khi tiến hành nghiên cứu trên hỗn hợp CO+CO₂ xúc tác này cho độ chuyển hóa CO và CO₂ rất cao (cao nhất trong các xúc tác nghiên cứu): CO chuyển hóa hoàn toàn còn CO₂ thì ngay cả khi ở nhiệt độ 250⁰C đã đạt độ chuyển hóa 92,2%. Các xúc tác NiO trên các chất mang còn lại cho độ chuyển hóa CO và CO₂ thấp và khi thực hiện trong hỗn hợp CO+CO₂ thì vẫn không khả quan.

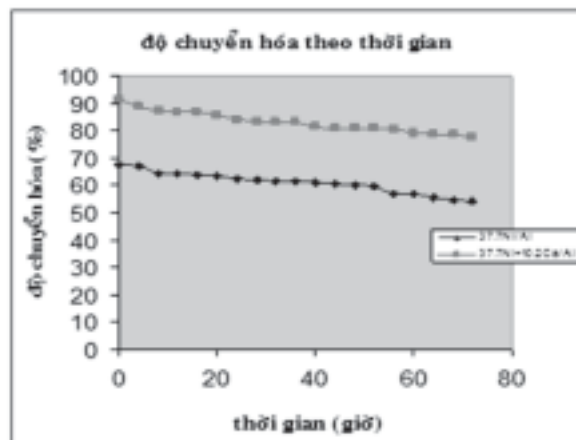
Ở nhiệt độ 275⁰C các xúc tác NiO/γ-Al₂O₃ gần như chuyển hóa CO, CO₂ hoàn toàn. Điều này phù hợp với thực tế: các nhà máy lọc dầu sử dụng công nghệ metan hóa đều vận hành ở nhiệt độ khoảng 300⁰C.

3.6. Độ bền xúc tác

Hai xúc tác được lựa chọn để nghiên cứu độ ổn định là : 37,7Ni/Al và 37,7Ni+10,2Ca/Al. Điều kiện nghiên cứu độ ổn định là : nhiệt độ phản ứng 275⁰C, tỷ lệ H₂/CO₂=100/1, tốc độ dòng khí 18 lít/giờ, lượng xúc tác sử dụng 0.5g, thời gian phản ứng liên tiếp 72 giờ.

Bảng 8 : Kết quả nghiên cứu độ bền xúc tác

Thời gian (giờ)	Độ chuyển hóa (%)	
	37,7Ni/Al	37,7Ni+10,2Ca/Al
0	67,38	91,85
4	67,20	88,80
8	64,51	87,41
12	64,35	87,25
16	63,70	87,21
20	63,60	85,68
24	62,70	84,31
28	62,22	83,55
32	61,80	83,45
36	61,60	83,22
40	61,20	81,28
44	60,64	81,21
48	60,33	80,85
52	59,50	80,83
56	57,10	80,55
60	56,90	79,08
64	55,60	78,88
68	54,80	78,82
72	54,02	77,89



Hình 9: Sự biến thiên độ chuyển hóa CO₂ theo thời gian trên các xúc tác

1) 37.7NiO/Al; 2) 37.7NiO+10.2Ca/Al

Kết quả trên cho thấy xúc tác NiO/ γ -Al₂O₃ rất bền. Phản ứng xảy ra liên tiếp trong 72 giờ mà độ chuyển hóa của CO₂ chỉ giảm 20%. So sánh hai xúc tác thì xúc tác 37,7Ni+10,2Ca/Al bền hơn (chuyển hóa chỉ giảm 15% so với 20%).

Môi trường H₂ là môi trường bảo vệ xúc tác, tránh khả năng tạo cốc, sự giảm hoạt tính là do nhiều nguyên nhân trong đó chủ yếu là do ban đầu xúc tác mới được khử nên số tâm Ni²⁺ nhiều nên đạt chuyển hóa cao nhưng sau thời gian sẽ ổn định (ở các NMLD cũng vậy khi mới sử dụng xúc tác đôi khi người ta cho vào các chất làm giảm bớt hoạt tính đi). Ở đây có sự chênh lệch độ bền giữa hai xúc tác, trong đó xúc tác có tâm CaO bền hơn là do CaO tương tác với NiO làm giảm khả năng tạo Carbide (Ni(CO)₂)₄. Đây là một trong những nguyên nhân làm mất hoạt tính của xúc tác.

3.7. Độ chọn lọc CH₄

Trong thành phần sản phẩm sau phản ứng được phân tích bằng máy sắc ký khí, ngoài sản phẩm chính là CH₄, hơi nước, CO₂ chưa phản ứng còn có các sản phẩm phụ khác nhưng rất nhỏ (<1%) và khi độ chuyển hóa CO₂ đạt 100% thì sản phẩm hoàn toàn là CH₄ và hơi nước. Nói cách khác độ chọn lọc ở đây là >99%. Kết quả này mang ý nghĩa rất quan trọng, đảm bảo nguyên liệu sạch cho công đoạn kế tiếp trong nhà máy sản xuất khí sử dụng xúc tác.

CO, CO₂ là khí gây đầu độc xúc tác (xúc tác quá trình Reforming xúc tác, quá trình Isomer hóa...), sau khi metan hóa tạo ra sản phẩm là hơi nước (dễ loại trừ bằng cách làm khô) và CH₄ không gây đầu độc xúc tác.

4. KẾT LUẬN

Chất mang ảnh hưởng đến hoạt độ metan hóa CO₂ của xúc tác trên cơ sở NiO do sự tương tác giữa NiO với các chất mang khác nhau. Sự tương tác của NiO với các chất mang tăng theo thứ tự như sau : SiO₂ < SiO₂+Al₂O₃ < γ-Al₂O₃ < TiO₂. γ-Al₂O₃ là chất mang phù hợp nhất cho xúc tác NiO trong phản ứng metan hóa CO₂ do tương tác giữa Niken và chất mang này tạo ra nhiều tâm hoạt động Ni₂⁺.

Vai trò của phụ gia: Các phụ gia CaO, CeO₂ và Li₂O làm tăng hoạt độ metan hóa CO₂ là do làm tăng số tâm Ni₂⁺ bị khử, tạo các tâm hoạt động cho phản ứng. Thứ tự hoạt độ của xúc tác đồng thời là thứ tự số lượng tâm Ni₂⁺ bị khử tính trên 1g xúc tác như sau: 37,7Ni+0,3Li/Al > 37,7Ni+0,1Ce ≈ 37,7Ni+10,2Ca/Al > 37,7Ni/Al > 25Ni/30Al+70Si > 30Ni+7Ca/Si > 7.5Ni/Ti > 30Ni/Si.

Đối với phản ứng metan hóa CO₂ và hỗn hợp CO+CO₂ xúc tác tối ưu là xúc tác 37,7Ni+0,3Li/Al. Xúc tác 37,7Ni+10,2Ca/Al có hoạt độ cao cho phản ứng metan hóa CO và CO₂ riêng lẻ nhưng khi thực hiện cho hỗn hợp CO+CO₂ lại cho độ chuyển hóa không cao.

Phản ứng metan hóa CO₂ xảy ra ở nhiệt độ cao hơn so với phản ứng metan hóa CO. Sự có mặt của CO₂ trong hỗn hợp CO+CO₂ làm giảm khả năng chuyển hóa CO và CO₂ riêng lẻ. Tuy nhiên khi ở nhiệt độ xấp xỉ 300oC thì hỗn hợp CO+CO₂ gần như chuyển hóa hoàn toàn.

Xúc tác 37,7%NiO/γ-Al₂O₃ và các xúc tác biến tính của nó có độ bền và độ chọn lọc cao trong phản ứng metan hóa, phù hợp với điều kiện công nghệ hiện tại của các NMLD, tạo khả năng ứng dụng vào thực tế tốt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Công ty lọc hóa dầu Bình Sơn – *Hướng dẫn vận hành phân xưởng Reforming xúc tác U 013* – 2009
- [2]. Công ty lọc hóa dầu Bình Sơn – *Hướng dẫn vận hành phân xưởng Xử lý naphtha U012* – 2009
- [3]. Lưu Cẩm Lộc, Nguyễn Mạnh Huân, Nguyễn Kim Dung, Nguyễn Duy Bình, Đặng Thị Ngọc Yên – Nghiên cứu phản ứng metan hóa CO trong khí hydro trên xúc tác NiO mang trên TiO₂ và γ-Al₂O₃ – Tuyển tập công trình nghiên cứu khoa học và công nghệ Viện CNHH, 2004.
- [4]. Lưu Cẩm Lộc, Nguyễn Mạnh Huân – Nghiên cứu ảnh hưởng của Canxi đến phản ứng metan hóa CO trên xúc tác NiO/γ-Al₂O₃ – Tuyển tập công trình nghiên cứu khoa học và công nghệ Viện CNHH, 2005.
- [5]. Trần Ngọc Chân–Ô nhiễm không khí và xử lý khí thải– NXB Khoa học kỹ thuật, 2000.
- [6]. C.E. Quincoces, S. Dicundo, A.M. Alvares – Effect of addition of CaO on NiO/Al₂O₃ catalysts over CO₂ reforming of metan – Material Letters 50 (2001) 21-27.
- [7]. Erhan Aksoylu, Z. Shsen Onsan - Hydrogenation of carbon oxides using coprecipitated and impregnated Ni/Al₂O₃ catalysts - Applied Catalysis A: General 164 (1997), 1-11.
- [8]. Kester, Keith B, Zagli, Ercument, Falconer, John L - Methanation Of Carbon Monoxide And Carbon Dioxide On Ni/Al₂O₃ Catalysts: Effects Of Nickel Loading - Applied Catalysis Volume 22, Issue 2 (1986), 311-319.
- [9]. N.M. Gupta, V.S. Kamble, R.M. Iyer – FTIR studies on the CO, CO₂ and H₂ co-adsorption over Ru-RuOx/TiO₂ catalyst – Catalysis Letters 21 (1993) 245-255.

- [10]. A. Jhalani and L.D. Schimidt – Preferential CO oxidation in the presence of H₂, H₂O and CO₂ at short contact-time – Catalysis Letters Vol.104. Nos.3-4 (2005) 103-110.
- [11]. A. F. Gusovius and R. Prins – Alloy formation in Li- Promoted Pd/SiO₂ Catalysts for the Synthesis of Methanol - Journal of Catalysis 211 (2002) 273-277.
- [12]. K.O. Xaviera, R.Sreekalaa, K.K.A Rashida, K.K. M. Yusuffb, B. Sena - Doping effects of Ceriumoxide on Ni/ Al₂O₃ catalysts for methanation - Catalysis today 49 (1999) 17-21.
- [13]. G.M. Shashidhara and M. Ravindram – A kinetic study of the methanation of CO₂ over Ni- Al₂O₃ catalyst – React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 37, No.2 (1998) 451-456.
- [14]. D.Klissurski, E. Uzunova and K.Ivanov – Binary spinel cobalties of nickel, copper and zinc as precursors of catalyst for carbon oxides methanation – Catalysis Letter 15 (1992) 385-391.
- [15]. Z. A. Ibraeva, N. V. Nekrasov, B. S. Gudkov, V. I. Yakerson, Z. T. Beisembaeva, E. Z. Golosman, and S. L. Kiperman – Kinetics of methanation of carbon dioxide on a nickel catalyst – Plenum Publishing Corporation, 1991.
- [16]. G.M Shashidhara and M. Ravindram – Methanation of CO₂ over Ru – SiO₂ catalyst - React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 46, No.2 (1992) 365-372.
- [17]. S. Scireø, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Minicoø and S. Galvagno – Influence of the support on CO₂ methanation over Ru catalysts: a FT-IR study – Catalysis Letters 51 (1998) 41-45.
- [18]. Masamichi Tsuji, Hiroyasu Kato, Tatsuya Kodama, Shih Ger Chang, Noriko Heseqawa, Yutaka Tamaura – Methanation of CO₂ on H₂-reduced Ni(II)- or Co(II)-bearing ferrites at 200⁰C – Journal of materials science 29 (1994) 6227-6230.
- [19]. J. Melsheimer, W. Guo, D. Ziegler, M.Wesemann and R. Schlogl – Methanation of carbon dioxide over Ru/Titania at room temperature: explorations for a photoassisted catalytic reaction – Catalysis Letter 11 (1991) 157-168.
- [20]. Takashi yoshida, Kenichi Nishizawa, Masahiro Tabata, Hiroshi Abe, Tatsuya Kodama, Masamichi Tsuji, Yutaka Tamaura – Methanation of CO₂ with H₂-reduced magnetite - Journal of materials science 28 (1993) 1220-1226.
- [21]. H. Kato, T. Sano, Y. Wada, Y. Tamaura, M. Tsuji – Methanation of CO₂ with the oxygen-deficient Ni(II)-ferrite under dynamic conditions - Journal of materials science 39 (1995) 6350-6354.
- [22]. I.S. Akhrem, S.V. Reznichenko, N.M. Chistovalova, V.V.Grushin and M.E. Vol'pin – Osmium ligand deficient clusters as catalysts for liquid phase hydrocarbon transformations – Catalysis Letters 20 (1993) 275-286.
- [23]. W. K. Jozwiak, E. Szubiakiewicz, J. Goualski, A. Klonkowski, and T. Paryjczak –Physico-Chemical and Catalytic Study of the Co/SiO₂ Catalysts – Kinetics and Catalysis, vol.45, No.2 (2004) 247-255.