

METAN HOÁ CO₂ VÀ HỖN HỢP CO + CO₂ TRÊN CÁC HỆ XÚC TÁC NIKEN

LƯU CẨM LỘC, NGUYỄN MẠNH HUÂN, HỒ SĨ THOẢNG

I. MỞ ĐẦU

Phản ứng metan hoá CO và CO₂ được ứng dụng trong các nhà máy lọc dầu, nhà máy hoá chất, để loại bỏ hoặc chuyển hoá các oxit cacbon. Tại nhà máy sản xuất phân đạm Phú Mỹ, phản ứng metan hoá được tiến hành theo công nghệ *HALOOR TOPSOE* sử dụng xúc tác PK-7R [1]. Các nghiên cứu trước đây của chúng tôi đã thu được một số kết luận quan trọng về thành phần, tính chất và hiệu quả của hệ xúc tác NiO/chất mang đối với phản ứng metan hoá CO [2, 3]. Tuy nhiên, trong thực tế luôn tồn tại đồng thời cả CO và CO₂ trong các hỗn hợp khí. Do đó metan hoá CO₂ và hỗn hợp CO + CO₂ cần được quan tâm nghiên cứu với mục đích sản xuất hidro, dạng năng lượng mới chất lượng cao và giảm hiệu ứng nhà kính trong quá trình sử dụng nhiên liệu [4 - 8]. Nội dung của bài báo là nghiên cứu phản ứng metan hoá CO₂ và hỗn hợp CO + CO₂ trên các xúc tác có thành phần tối ưu đã được xác định trong các công trình nghiên cứu của chúng tôi trước đây cho phản ứng metan hoá CO [2, 3].

II. THỰC NGHIỆM

Chất mang và các xúc tác được điều chế theo phương pháp đã được mô tả trong [2, 3] và sau khi sấy, được nung ở 600°C trong 4 giờ. Tiền chất cho xúc tác được chọn là muối nitrat (Ni(NO₃)₂.6H₂O), chất mang đi từ Al(NO₃)₃.6H₂O và SiO₂ (Merk, Đức). Trước mỗi thí nghiệm, các mẫu xúc tác đều được khử trong dòng H₂ với lưu lượng 3 l/h ở nhiệt độ 400°C trong 8 giờ. Thành phần tối ưu của các mẫu xúc tác được lựa chọn theo kết quả nghiên cứu trước đây [2, 3] và được liệt kê trong bảng 1.

Diện tích bề mặt riêng, kích thước quần thể kim loại và tính chất oxi hoá-khử của các mẫu xúc tác được nghiên cứu bằng các phương pháp hấp phụ (BET) khí nitơ, chuẩn độ xung, khử theo chương trình nhiệt độ (TPR) trên máy CHEMBET3000. Thành phần pha của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Shimadzu X-Ray Diffractometer XD-5A. Sự phân bố của các quần thể niken được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị S-4800, Hitachi. Hoạt tính xúc tác được khảo sát trong sơ đồ dòng vi lượng; nhiệt độ phản ứng trong khoảng 220 - 300°C; tốc độ dòng (khí) phản ứng 18 l/h, tỉ lệ (mol) H₂:CO₂ (trong metan hoá CO₂) hoặc H₂:CO (trong metan hoá CO) = 100:1 và H₂:CO₂:CO = 100:1:1 (trong metan hoá hỗn hợp). Hỗn hợp phản ứng được phân tích trên máy sắc kí khí, như đã mô tả trong [2, 3].

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Các đặc trưng lí - hoá của xúc tác

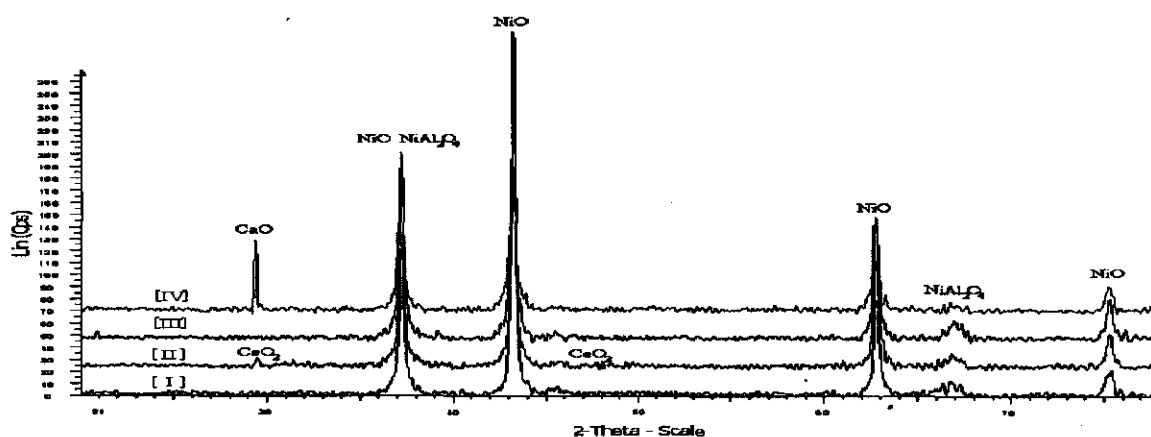
Diện tích bề mặt riêng

Bảng 1. Bề mặt riêng (S_{BET}) của các chất mang và các chất xúc tác có thành phần tối ưu

Chất mang	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$	Chất xúc tác	Kí hiệu	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	215	37,7% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ni/Al	125
		37,7% NiO + 0,1% CeO_2 / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	NiCe/Al	62,3
		37,7% NiO + 0,3% Li_2O / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	NiLi/Al	53,3
		37,7% NiO + 10,2% CaO / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	NiCa/Al	57
TiO_2	47	7,5% NiO/ TiO_2	Ni/Ti	52
SiO_2	168	30% NiO/ SiO_2	Ni/Si	70
		30% NiO + 7% CaO / SiO_2	NiCa/Si	61
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	69	25% NiO/ 30% $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ + 70% SiO_2	Ni/Al+Si	69

Các số liệu bảng 1 cho thấy, các chất mang đều thuộc loại vật liệu có mao quản trung bình. Khi thêm các phụ gia thì diện tích bề mặt riêng của các mẫu xúc tác đều giảm. So với canxi, liti và xeri làm thay đổi S_{BET} của xúc tác mạnh hơn. Với chỉ 0,1% CeO_2 diện tích bề mặt riêng của xúc tác đã giảm ~ 50%, còn với 0,3% Li_2O - giảm 57%, trong khi đó thêm 10,2% CaO diện tích bề mặt riêng của xúc tác giảm 54%. Đối với xúc tác được mang trên SiO_2 , thêm 7% CaO diện tích bề mặt riêng chỉ giảm 13%; từ 70 xuống 61 m^2/g . Sự thay đổi đại lượng bề mặt riêng khi mang các oxit lên chất mang như được mô tả trong bảng 1 có thể được giải thích là do giữa các phụ gia và các thành phần của xúc tác có tương tác khác nhau, làm thay đổi cấu trúc của chúng.

1. Kết quả khảo sát bằng phương pháp XRD

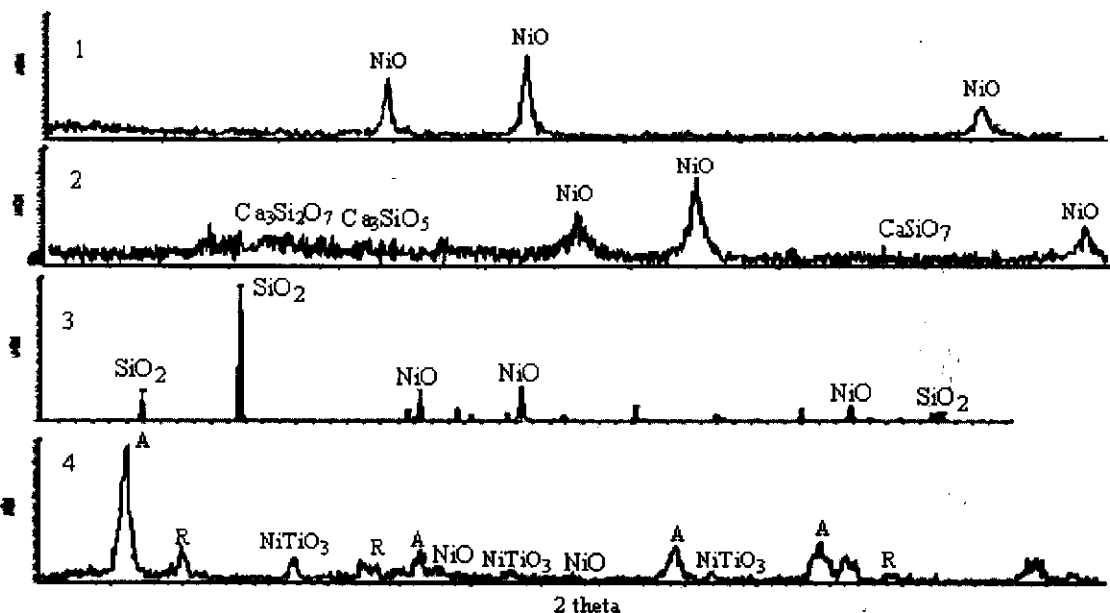


Hình 1. Phổ XRD của các xúc tác Ni/Al: I- Ni/Al; II- NiCe/Al; III-NiLiAl; IV-NiCa/Al

Phổ XRD của các hệ xúc tác Ni/Al được trình bày trên hình 1, còn của các mẫu xúc tác còn lại, trên hình 2.

Hình 1 cho thấy, trong xúc tác Ni/Al có pha tinh thể NiO tự do, spinel NiAl_2O_4 được tạo ra do tương tác giữa niken và chất mang, còn tinh thể Al_2O_3 không xuất hiện. Trong phổ của xúc tác NiCa/Al xuất hiện thêm vạch phổ đặc trưng của CaO dạng tự do. Trong các mẫu xúc tác NiCe/Al và NiLi/Al không thể phát hiện được CeO_2 và Li_2O có thể vì hàm lượng của chúng rất thấp.

Trong các mẫu xúc tác Ni/Si (hình 2), có các pha tinh thể NiO và SiO_2 dạng vô định hình, một phần nhỏ ở dạng α -tridimite và α -cristobalite. Không thấy xuất hiện pha Ni_2SiO_4 chứng tỏ, tương tác giữa Ni với chất mang rất yếu. Có sự tương tác giữa CaO với chất mang tạo ra các spinel Ca_3SiO_5 và $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, nhưng cũng không thấy có sự tương tác nào giữa phụ gia canxi và niken. Trong mẫu xúc tác Ni/Ti, TiO_2 tồn tại chủ yếu ở dạng anatase và một lượng nhỏ rutil, niken tồn tại ở dạng tinh thể NiO và trạng thái SMSI dạng NiTiO_3 . Trong mẫu xúc tác mang trên chất mang hỗn hợp Ni/Al+Si không thấy xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho Al_2O_3 mà chỉ có các đỉnh đặc trưng cho SiO_2 và NiO, đồng thời cũng không xuất hiện các vạch phổ mới.



Hình 2. Phổ XRD của các mẫu xúc tác: 1- Ni/Si; 2- NiCa/Si; 3- Ni/Al+Si và 4- Ni/Ti (A: Anatase, R: Rutile)

2. Kết quả chuẩn độ xung

Kết quả phân tích chuẩn độ xung được trình bày trong bảng 2. Các mẫu xúc tác Ni/Ti, Ni/Al, Ni/Si và Ni/Al + Si có kích thước quần thể Ni nằm trong khoảng tối ưu cho phản ứng metan hoá CO (10 - 20 nm) [9]. Trong mẫu xúc tác 30 Ni/Si niken có kích thước tinh thể hơi cao hơn giá trị tối ưu. Nhìn chung, độ phân tán Ni trong các mẫu xúc tác đều có giá trị khá thấp, phần lớn nằm trong khoảng 8% - 10%. Riêng trong hai mẫu xúc tác mang trên SiO_2 là Ni/Si và NiCa/Si, độ phân tán Ni chỉ đạt tương ứng 6 và 4%. Mặc dù mẫu xúc tác Ni/Al + Si có diện tích bề mặt riêng thấp hơn so với các mẫu mang trên chất mang đơn oxit nhưng chúng lại có độ phân

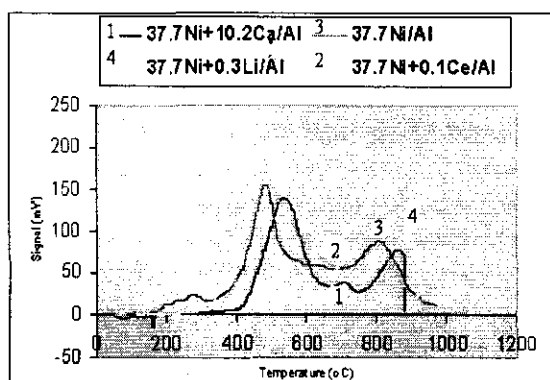
tán của Ni cao hơn nhiều và kích thước tinh thể Ni rất nhỏ. Điều này có thể được giải thích như sau: các kết quả khảo sát bằng các phương pháp XRD, SEM và hấp phụ BET đều cho thấy, trong hệ xúc tác mang trên hỗn hợp oxit, SiO_2 tồn tại ở trạng thái tinh thể phân tán và pha hỗn hợp Ni-Al-Si; điều đó làm hạn chế độ linh động của niken, dẫn tới kết quả là Ni tồn tại trong các quần thể kích thước nhỏ tập trung trên bề mặt.

Bảng 2. Diện tích bề mặt Ni trên 1 g xúc tác (S_{Ni}), diện tích bề mặt của 1 g Ni (S'_{Ni}), kích thước tinh thể niken (d_{Ni}) và độ phân tán niken trên bề mặt xúc tác (γ_{Ni}) của các hệ xúc tác

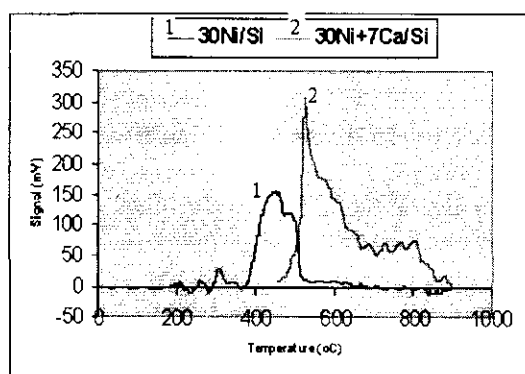
Chất xúc tác	S_{BET} (m^2/g)	S_{Ni} (m^2/g)	S'_{Ni} (m^2/g)	d_{Ni} (nm)	γ_{Ni} (%)
Ni/Ti	52	4	68	15	10
Ni/Al	125	20	54	19	8
NiCa/Al	70	20	53	19	8
Ni/Si	70	40	12	25	6
NiCa/Si	61	2	27	37	4
Ni/Al+Si	69	16	66	10,3	10

Kết quả bảng 2 cũng cho thấy, đối với xúc tác Ni/Al, thêm 10,2% CaO làm cho diện tích bề mặt riêng của mẫu xúc tác giảm 44%, nhưng kích thước tinh thể niken và độ phân tán niken thay đổi không nhiều. Trong khi đó chỉ 7% phụ gia CaO đã làm tăng giá trị d_{Ni} và giảm γ_{Ni} của mẫu xúc tác Ni/Si xuống 1,5 lần, mặc dù diện tích bề mặt riêng của nó chỉ giảm 13%. Nguyên nhân của sự khác nhau trong ảnh hưởng của CaO đối với hai hệ xúc tác này có thể là do trong xúc tác NiCa/Al CaO chỉ tồn tại ở dạng CaO tự do, còn trong xúc tác NiCa/Si dạng spinel Ca_3SiO_5 và $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ được hình thành.

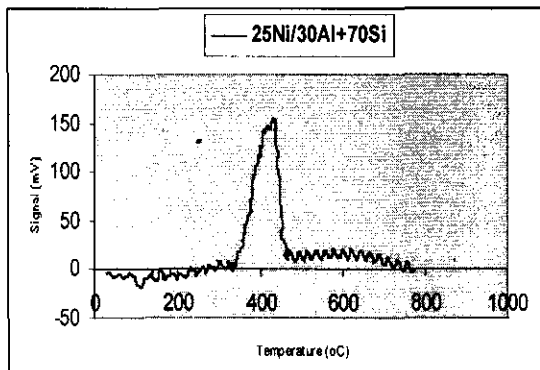
3. Kết quả khảo sát TPR



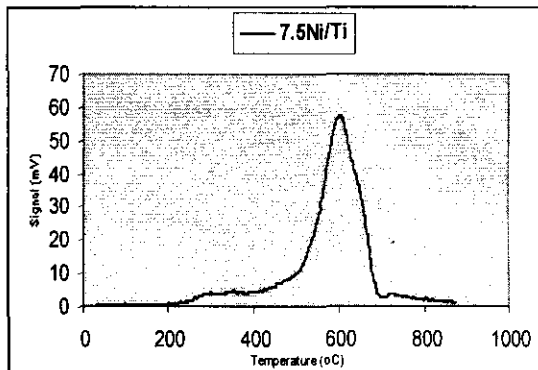
Hình 3.1. Giản đồ TPR của các xúc tác NiO trên chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Hình 3.2. Giản đồ TPR của các xúc tác NiO trên chất mang SiO_2



Hình 3.3. Giảm đồ TPR của xúc tác NiO mang trên 30% - Al_2O_3 + 70% SiO_2 .



Hình 3.4. Giảm đồ TPR của xúc tác Ni/Ti

Giảm đồ TPR của các mẫu xúc tác trên chất mang nhôm oxit và titan oxit (các hình 3.1 và 3.4) đã được dẫn ra và thảo luận trong các công trình trước đây [2, 3]; có thể trình bày tóm tắt như sau: Trong xúc tác Ni/Ti chỉ có một đỉnh khử ở 550°C , đặc trưng cho quá trình khử spinel NiTiO_3 [9]. Trong xúc tác Ni/Al có đỉnh khử Ni^{2+} trong NiO ($T_{\text{max}} = 484^\circ\text{C}$), spinel NiAl_2O_4 ($500 - 600^\circ\text{C}$) và đỉnh thứ ba ở $825 - 850^\circ\text{C}$ đặc trưng cho sự khử của chất mang. Thêm 0,1% CeO_2 không làm thay đổi nhiệt độ khử của chất xúc tác, thêm 0,3% LiO_2 cũng làm tăng nhiệt độ khử không nhiều, nhưng khi thêm 10,2% CaO các nhiệt độ khử tăng xấp xỉ 50°C . Tương tự, đối với xúc tác Ni/Si, khi thêm 7% CaO , nhiệt độ khử của NiO trong xúc tác cũng tăng khoảng 30°C (526°C so với 451°C). Như vậy, có thể cho rằng, thêm CaO vào các mẫu xúc tác Ni/Al và Ni/Si đã làm cho Ni^{2+} khó khử hơn. Giảm đồ TPR của mẫu xúc tác Ni/Al + Si chỉ có đỉnh khử đặc trưng của NiO ($T_{\text{max}} = 480^\circ\text{C}$), không thấy xuất hiện đỉnh đặc trưng của spinel NiAlO_4 . Nhiệt độ khử của NiO trong các mẫu xúc tác tăng theo thứ tự sau:

$$\text{Ni/Si} < \text{Ni/Al+Si} < \text{Ni/Al} \approx \text{NiCe/Al} < \text{NiCeAl} < \text{NiCa/Si} < \text{NiCa/Al} < \text{Ni/Ti}. \quad (1)$$

Tuy nhiên, có thêm phụ gia lượng Ni^{2+} bị khử tăng lên. Trong mẫu xúc tác Ni/Al thêm 10,2% CaO và 0,1% CeO_2 đã làm tăng số Ni^{2+} bị khử lên 5%, còn chỉ với 0,3% LiO_2 đã làm tăng đại lượng này lên 62%. Ảnh hưởng của CaO trong xúc tác NiO mang trên SiO_2 thể hiện rõ rệt hơn. Khi thêm 7% CaO lượng Ni^{2+} bị khử tăng hơn hai lần so với trong mẫu Ni/Si. Về lượng tâm Ni^{2+} bị khử tính trên 1 g mẫu thì các xúc tác mang trên Al_2O_3 có giá trị cao nhất, sau đó đến NiCa/Si, xếp tiếp theo là Ni/Si và Ni/Al + Si; còn mẫu Ni/Ti có lượng tâm Ni^{2+} bị khử thấp nhất do hàm lượng NiO trong đó nhỏ nhất. Tỷ lệ số tâm Ni^{2+} bị khử tính trên 1 g các mẫu xúc tác so với mẫu Ni/Ti được xác định như sau:

$$\begin{aligned} \text{Ni/Ti: Ni/Al+Si: Ni/Si: NiCa/Si: Ni/Al: NiCe/Al: NiCa/Al: NiLi/Al} = \\ 1 : 1,9 : 1,96 : 4,2 : 5,1 : 5,3 : 5,3 : 8,6 \end{aligned} \quad (2)$$

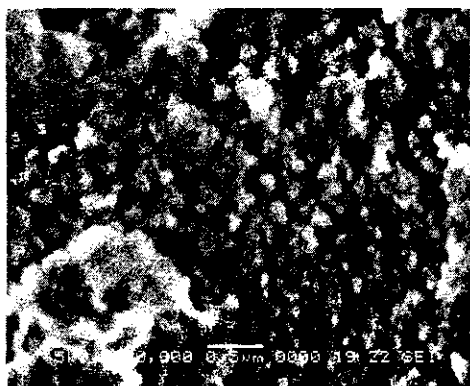
Giá trị các đại lượng n_{Ni} và γ_{Ni} xấp xỉ nhau, cho thấy hầu như toàn bộ số tâm NiO phân tán trên bề mặt đều được khử hết.

Quan sát ảnh chụp SEM (hình 4.1, 4.2) của hai xúc tác có độ chuyển hoá CO và CO_2 cao (Ni/Al và NiCa/Al) cho thấy, bề mặt của hai xúc tác này tương đối đồng đều, chứa các hạt nhỏ, mịn; có sự kết khối nhưng ít. Với cùng một độ phân giải thì bề mặt của xúc tác NiCa/Al gồ ghề hơn do sự có mặt của CaO với hàm lượng lớn. Điều này lý giải vì sao bề mặt riêng của xúc tác NiCa/Al thấp hơn nhiều so với xúc tác Ni/Al.

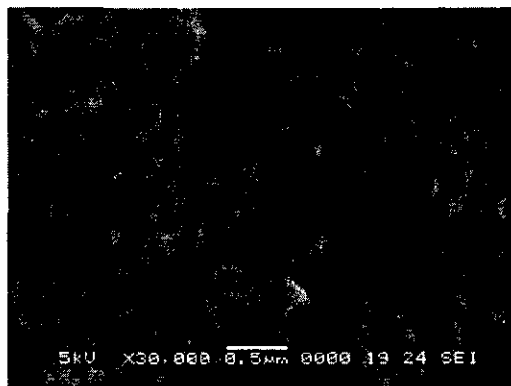
Bảng 3. Nhiệt độ khử cực đại ($T_{\max}$), diện tích đỉnh khử ($S_{\max}$), số mol H_2 tiêu thụ (m_{H_2}), và số lượng tâm Ni^{2+} được khử ($m_{Ni^{2+}}$) tính trên 1 g xúc tác và % Ni^{2+} được khử (n_{Ni}) của các xúc tác (tốc độ gia nhiệt $10^\circ C/phút$)

Xúc tác	$T_{\max}, ^\circ C$	$S_{\max}$	m_{H_2}, mol	$m_{Ni^{2+}}, mol$	$n_{Ni}, \%$
Ni/Ti	598	53025	$23,2 \cdot 10^{-5}$	$11,6 \cdot 10^{-5}$	11,6
Ni/Al	484 và 808	270276	$118,1 \cdot 10^{-5}$	$59,0 \cdot 10^{-5}$	11,8
NiCeAl	488 và 802	282690	$123,4 \cdot 10^{-5}$	$61,7 \cdot 10^{-5}$	12,3
NiCa/Al	535 và 850	283253	$123,8 \cdot 10^{-5}$	$61,9 \cdot 10^{-5}$	12,4
NiLi/Al	491 và 824	422864	$185,1 \cdot 10^{-5}$	$95,5 \cdot 10^{-5}$	19,1
Ni/Si	451	104057	$45,5 \cdot 10^{-5}$	$22,8 \cdot 10^{-5}$	5,7
NiCa/Si	526	222784	$97,1 \cdot 10^{-5}$	$48,5 \cdot 10^{-5}$	12,1
Ni/Al+Si	480	95738	$41,9 \cdot 10^{-5}$	$22,0 \cdot 10^{-5}$	6,7

Ảnh chụp SEM



Hình 4.1 Ảnh SEM của xúc tác Ni/ Al



Hình 4.2. Ảnh SEM của xúc tác NiCa/Al

2. Hoạt tính của xúc tác

Hoạt tính của xúc tác trong phản ứng metan hoá CO_2

Bảng 4. Độ chuyển hoá CO_2 (X_{CO_2}) và CO (X_{CO}) trong phản ứng metan hoá CO_2 hoặc CO trên các xúc tác ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau.

(Điều kiện phản ứng : tỉ lệ mol $H_2:CO_2$ (CO) = 100:1, tốc độ dòng khí $V = 18$ l/giờ, lượng xúc tác 0,5 g)

Xúc tác	$X_{CO_2}, \%$				$X_{CO}, \%$
Nhiệt độ phản ứng, $^\circ C$	220	250	275	300	220
37,7Ni/Al	17	43	67	95	60
37,7Ni+0,1Ce/Al	20	52	90	100	94
37,7Ni+10,2Ca/Al	21	61	92	100	96*)
37,7Ni+0,3Li/Al	77	88	100	100	86

25Ni/30Al + 70Si	11	32	53	78	25
7,5Ni/Ti	8	19	33	46	32
30Ni/Si	7	16	28	43	19
30Ni + 7Ca/Si	9	22	41	66	30

Ghi chú: *) 0,1 g xúc tác.

Khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 220°C lên đến 300°C độ chuyển hoá CO₂ tăng (bảng 4). Theo hoạt độ metan hoá CO₂, các mẫu xúc tác được chia thành ba nhóm: nhóm hoạt độ cao gồm các xúc tác mang trên Al₂O₃; nhóm hoạt độ trung bình chỉ gồm xúc tác trên chất mang hỗn hợp và nhóm xúc tác mang trên SiO₂ và TiO₂ có hoạt độ thấp. Hoạt độ của các mẫu xúc tác trong phản ứng metan hoá CO₂ được xếp theo thứ tự :

$$\text{Ni/Si} < \text{Ni/Ti} < \text{NiCa/Si} < \text{Ni/Al+Si} < \text{Ni/Al} < \text{NiCeAl} < \text{NiCa/Al} < \text{NiLiAl} \quad (3)$$

gần trùng với dãy thứ tự số lượng tâm Ni²⁺ bị khử (2). Điều này cho thấy, hoạt độ metan hoá CO₂ phụ thuộc mạnh vào lượng tâm Ni hoạt động. SiO₂ là chất mang trơ, cho nên, mặc dù có lượng tâm Ni²⁺ bị khử không phải là ít nhất nhưng vẫn có hoạt độ thấp nhất. Còn mẫu xúc tác Ni/Ti có hoạt độ thấp là do nó có hàm lượng NiO và số tâm Ni²⁺ hoạt động ít nhất. Thêm CaO vào xúc tác Ni/Si, mặc dù không làm thay đổi hàm lượng NiO nhưng lại làm cho lượng tâm Ni²⁺ bị khử tăng gấp đôi, vì vậy, mặc dù có kích thước quần thể NiO lớn hơn giá trị tối ưu nhưng mẫu NiCa/Si vẫn có hoạt độ cao gấp rưỡi so với mẫu Ni/ Si.

Mẫu xúc tác trên chất mang hỗn hợp Al₂O₃ + SiO₂ mặc dù có nhiệt độ khử cao hơn và số tâm Ni²⁺ bị khử xấp xỉ với xúc tác Ni/Si nhưng thể hiện hoạt độ cao hơn nhiều so với mẫu Ni/Si. So với mẫu xúc tác Ni/Al, hoạt độ của xúc tác trên chất mang hỗn hợp thấp hơn không nhiều lắm, mặc dù lượng Ni²⁺ bị khử tính trên 1 g NiO thấp hơn 2,7 lần. Điều này cho thấy, có thể hoạt độ riêng (tính cho 1 tâm hoạt động) của xúc tác mang trên chất mang hỗn hợp cao hơn so với xúc tác mang trên oxit riêng lẻ.

Trong số các xúc tác Ni không có phụ gia, mẫu Ni/Al có hoạt độ metan hoá CO₂ cao nhất là do nó có số lượng tâm Ni²⁺ khử nhiều nhất. Thêm các phụ gia CaO, CeO₂ và Li₂O đều làm cho hoạt độ của các xúc tác tăng lên theo thứ tự Ni/Al < NiCe/Al ≤ NiCa/Al < NiLi/Al, trùng với thứ tự của số lượng tâm Ni²⁺ bị khử tính trên 1g NiO trong xúc tác. Hiệu quả của phụ gia càng cao khi nó làm tăng số tâm Ni²⁺ bị khử càng nhiều. Về phương diện này Li₂O là phụ gia tốt nhất ; chỉ với 0,3% nó làm tăng đột ngột hoạt độ của xúc tác Ni/Al, đồng thời hạ nhiệt độ chuyển hoá 100% CO₂ từ 300°C (trên xúc tác Ni/Al) xuống 275°C (trên xúc tác NiLi/Al). Thêm phụ gia CaO vào xúc tác Ni/Al và Ni/Si đều làm tăng hoạt độ lên đáng kể. Số tâm Ni²⁺ trong các xúc tác NiCa/Al và NiCe/Al xấp xỉ nhau nên chúng có hoạt độ tương đương nhau. Những kết quả trình bày trên đây chứng tỏ, một trong những nguyên nhân chính khiến xúc tác biến tính có hoạt độ metan hoá CO₂ cao là do chúng làm tăng lượng Ni²⁺ bị khử.

So sánh hoạt tính của các chất xúc tác trong metan hoá CO₂ và metan hoá CO

Hoạt độ metan hoá CO và CO₂ của các xúc tác được so sánh trong những điều kiện phản ứng như nhau (bảng 4). Từ bảng 4 ta thấy, hoạt độ metan hoá CO của các xúc tác tăng theo thứ tự sau:

$$\text{Ni/Si} < \text{Ni/Al+Si} < \text{NiCa/Si} \approx \text{Ni/Ti} < \text{Ni/Al} < \text{NiLiAl} < \text{NiCe/Al} < \text{NiCa/Al} \quad (4)$$

Ở cùng nhiệt độ, độ chuyển hoá CO cao hơn nhiều so với CO₂. Điều này có thể liên quan đến cấu trúc của CO và CO₂. CO có hai liên kết được tạo thành do sự che phủ giữa các ON 2p

của C và O theo kiểu góp chung và một liên kết theo kiểu cho – nhận giữa 2ON 2p tự do của C và cặp electron tự do của O nên dễ dàng bị bẻ gãy, còn trong phân tử CO₂ hoá trị đã bão hòa nên liên kết C – O khó bẻ gãy hơn.

Đối với các xúc tác không biến tính khả năng metan hoá CO, CO₂ tương tự nhau. Xúc tác có hoạt độ metan hoá CO càng cao thì cũng có khả năng metan hoá CO₂ càng cao. Các xúc tác NiO mang trên Al₂O₃ có hoạt độ cao nhất, còn xúc tác mang trên SiO₂ có hoạt độ thấp nhất. Tuy nhiên giữa hai phản ứng cũng có một số khác biệt. Đối với metan hoá CO thì CaO là phụ gia tốt nhất; thêm 10,2% CaO làm tăng hoạt độ metan hoá CO của xúc tác Ni/Al trên 11 lần [10], nhưng độ chuyển hoá trong metan hoá CO₂ chỉ tăng 20 - 30%. Còn trong phản ứng metan hoá CO₂ thì Li₂O lại là phụ gia tốt nhất. Thêm 0,3% Li₂O làm tăng rất mạnh độ chuyển hoá CO₂ trên xúc tác Ni/Al, nhưng độ chuyển hoá trong metan hoá CO chỉ tăng vừa phải. Xúc tác Ni/Ti có hoạt độ metan hoá CO cao hơn nhiều so với xúc tác mang trên SiO₂ nhưng lại có hoạt độ metan hoá CO₂ thấp hơn Ni/Si.

Độ chọn lọc tạo metan trong tất cả các trường hợp đều trên 99%. Kết quả đo độ chuyển hoá theo thời gian cho thấy, Ni/Al và NiCa/Al rất bền. Sau 72 giờ phản ứng độ chuyển hoá CO₂ trên xúc tác thứ nhất chỉ giảm không quá 20%, còn trên xúc tác thứ hai giảm 15%. Xúc tác chứa CaO bền hơn là do trong xúc tác này tương tác giữa CaO và NiO làm giảm khả năng tạo thành hợp chất cacbua Ni(CO)₂.

Hoạt tính xúc tác trong phản ứng metan hoá hỗn hợp CO + CO₂.

Bảng 5. Độ chuyển hoá CO và CO₂ trong hỗn hợp của chúng (điều kiện phản ứng: tỉ lệ mol H₂:CO₂ (CO) = 100 : 1, tốc độ dòng khí V = 18 l/giờ, lượng xúc tác 0,5 g)

Xúc tác*	Nhiệt độ phản ứng, °C					
	220		250		275	
	CO	CO ₂	CO	CO ₂	CO	CO ₂
Ni/Al	90	15	100	66	100	90
NiCe/Al	92	15	100	65	100	93
NiCa/Al	55	17	76	46	100	67
NiLi/Al	100	46	100	92	100	100
Ni/Al+Si	20	6	41	14	68	37
Ni/Ti	20	4	41	12	68	17
Ni/Si	21	7	28	14	33	21
NiCa/Si	38	9	45	13	58	29
Xúc tác công nghiệp PK-7R	100	57	100	92	100	99

Trong thực tế, khí hidro công nghiệp luôn có chứa các khí CO và CO₂. Để đánh giá khả năng ứng dụng các chất xúc tác trong metan hoá các oxit cacbon (ví dụ, để làm sạch hidro) các thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện gần với thực tế. Kết quả được dẫn ra trong bảng 5. So sánh các bảng 4 và 5 có thể thấy, trên phần lớn các mẫu xúc tác mức độ metan hoá các oxit

carbon trong hỗn hợp thấp hơn so với metan hoá oxit đơn lẻ. Đặc biệt, xúc tác NiCa/Al mặc dù có hoạt độ metan hoá CO rất cao, nhưng trong hỗn hợp hoạt độ của nó lại thấp hơn so với các xúc tác Ni/Al còn lại. Các tác giả [11] cho rằng, sự giảm hoạt độ trong phản ứng của hỗn hợp là do có sự hấp phụ cạnh tranh giữa CO và CO₂ trên số lượng tâm có hạn. Trên hai xúc tác Ni/Al và NiLi/Al mức độ metan hoá trong hỗn hợp lại cao hơn so với trong các quá trình metan hoá riêng rẽ CO và CO₂. Sự tăng hoạt độ metan hoá của các xúc tác Ni/Al và NiLi/Al trong hỗn hợp CO + CO₂ có thể được giải thích là do hai xúc tác này có số tâm Ni²⁺ nhiều và chúng có hoạt độ cao, do đó, trong hỗn hợp các tác chất CO và CO₂ hiệu ứng hiệp đồng đã xuất hiện. Sự có mặt của CO₂ làm tăng số phân tử CO trên bề mặt do kết quả chuyển hoá CO₂ → CO*. Ở 250°C xúc tác NiLi/Al đã chuyển hoá 100% CO và 92% CO₂, còn xúc tác Ni/Al ở 275°C chuyển hoá hầu như hoàn toàn hỗn hợp CO + CO₂. Với hoạt tính tốt như vậy, các xúc tác này có thể được ứng dụng vào thực tế, vì trong công nghiệp quá trình metan hoá thường được tiến hành ở 300°C [1].

Xúc tác NiLi/Al có hoạt độ xấp xỉ với xúc tác thương mại PK-7R hiện đang được sử dụng ở nhà máy đạm Phú Mỹ. Ở 220°C trên hai hệ xúc tác NiLi/Al và PK-7R 100% CO và khoảng 50% CO₂ đã được chuyển hoá thành CH₄. Khi tăng nhiệt độ thì độ chuyển hoá của CO₂ tăng nhanh, đạt 92% ở 250°C và 100% ở 275°C. Như vậy, các mẫu xúc tác này có khả năng chuyển hoá hỗn hợp CO và CO₂ thành metan tương đương với xúc tác thương mại.

IV. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu, có thể đưa ra một số kết luận như sau về phản ứng metan hoá CO₂ và hỗn hợp CO + CO₂ trên các xúc tác niken:

Đối với cả hai phản ứng metan hoá CO₂ và metan hoá hỗn hợp CO + CO₂ yếu tố quyết định hoạt độ xúc tác là lượng tâm Ni²⁺ bị khử. Lượng tâm Ni²⁺ phụ thuộc vào bản chất chất mang và phụ gia. Nhôm oxit γ-Al₂O₃ đã chứng tỏ là chất mang phù hợp nhất.

Xúc tác trên cơ sở NiO/Al₂O₃ có hoạt độ metan hoá cao nhất. Trên hệ xúc tác này CaO là phụ gia có hiệu ứng cao cho metan hoá CO, còn Li₂O là phụ gia hiệu quả nhất cho metan hoá CO₂ và hỗn hợp CO + CO₂.

Phản ứng metan hoá CO₂ xảy ra ở nhiệt độ cao hơn so với phản ứng metan hoá CO. Xúc tác NiLi/Al (37,7% NiO + 0,3%Li₂O/Al₂O₃) thể hiện hoạt độ tương đương với xúc tác thương mại, nó chuyển hoá hoàn toàn hỗn hợp CO và CO₂ ở nhiệt độ không quá 250°C với độ chọn lọc metan xấp xỉ 100% và độ bền cao, có khả năng được ứng dụng trong thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nhà Máy Đạm Phú Mỹ I, Tài liệu các quá trình công nghệ, 2004.
2. Luu Cam Loc, Nguyen Manh Huan, Nguyen Kim Dung, Nguyen Huu Huy Phuc, Ho Si Thoang - A study on methanation of carbon monoxide over catalysts NiO/TiO₂ and NiO/γ-Al₂O₃, J. Adv. In Natural Sciences 7 (1) 2006
3. Nguyễn Mạnh Huân, Lưu Cẩm Lộc, Hồ Sĩ Thoảng - Ảnh hưởng của chất mang đến thành phần và tính chất của xúc tác NiO cho phản ứng metan hoá CO, Tạp chí Hoá học (đang in).
4. G.M. Shashidhara And M. Ravindram - A kinetic study of the methanation of CO₂ over Ni-Al₂O₃ catalyst, React. Kinet. Catal. Lett. 37 (2) (1988) 451-456.
5. Hiroki Habazakia, Michiaki Yamasakia, Bo-Ping Zhanga, Asahi Kawashimaa, Shunpei Kohnob, Takuro Takaic, Koji Hashimotoa - Co-Methanation of Carbon Monoxide and

Carbon Dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys, *Applied Catalysis A: General* **172** (1998) 131-140.

6. J. Barcicki, T. Borowiecki, W. Grzegoreczyk, D. Nazimek, A. Denis and M. Pielach - Effect of hydrogen sulfide on the activity of nickel catalysts for methanation, *React. Kinet. Catal. Lett.* **18** (3 - 4) (1981) 437-442.
7. T. Inui, Funabiki and Takegami - Effect of CO on CO₂ methanation over a supported Ni-LaO₃-Ru catalyst, *React. Kinet. Catal. Lett.* **12** (3) (1979) 287-290.
8. Hitoshi Kusama, Kyoko Kitamura Bando, Kiyomi Okabe, Hironori Arakawa - Effect of metal loading on CO₂ hydrogenation reactivity over Rh/SiO₂ catalysts, *Applied Catalysis A: General* **197** (2000) 255-268.
9. Sui-Wen Ho, Chih-Yang Chu, and Shih-Guan Chen - Effect of thermal treatment on the nickel state and CO hydrogenation activity of titania-supported nickel catalysts, *J. Catal.*, **178** (34) (1998).
10. Nguyễn Mạnh Huân, Lưu Cẩm Lộc, Nguyễn Kim Dung - Ảnh hưởng của canxi đến phản ứng metan hoá CO trên hệ xúc tác NiO/Al₂O₃, *Tạp chí Hoá học* **45** (2) (2007) 169-175.
11. N. M. Gupta, V. S. Kamble, R. M. Iyer - FTIR studies on the CO, CO₂ and H₂ co-adsorption over Ru-RuO_x/TiO₂ catalyst, *Catalysis Letters* **21** (1993) 245-255.

SUMMARY

METHANATION OF CO₂ AND THE MIXTURE OF CO + CO₂ ON NICKEL BASED CATALYSTS

Eight catalysts on the basis of NiO with different supports (TiO₂, γ -Al₂O₃, SiO₂ and γ -Al₂O₃ + SiO₂), promoted by CaO, Li₂O, CeO₂ have been obtained and studied. Their physico-chemical characteristics were determined by methods of BET adsorption, XRD, pulse (hydrogen) titration, TPR and SEM. Activity of the obtained catalyst samples were investigated in the methanation of CO₂, CO and their mixtures at temperatures 220°C - 300°C and mole ratios H₂/CO = 100. It has been found that the activity in CO₂ methanation increased in the following order:

Ni/Si < Ni/Ti < NiCa/Si < Ni/Al+Si < Ni/Al < NiCeAl < NiCa/Al < NiLiAl.

The catalyst 37.7% NiO + 0.1% Li₂O/Al₂O₃ has been indicated to be the most active for methanation of CO₂ and the mixture CO + CO₂, while the sample 37.7% NiO + 10.2% CaO/Al₂O₃ appeared the best activity in CO methanation.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 15 tháng 3 năm 2007

Viện Công nghệ hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.