



Tính chất và hoạt tính của xúc tác Ni/CeO₂ biến tính Cr₂O₃ trong reforming CH₄ bằng CO₂ và hơi nước

Characteristics and activity of Ni/CeO₂ catalyst modified by Cr₂O₃ in combined steam and CO₂ reforming of CH₄

Phan Hồng Phương^{1,2}, Nguyễn Phụng Anh³, Trần Anh Huy^{1,2}, Nguyễn Trí^{3,4}, Lưu Cẩm Lộc^{1,2,3,4*}

¹Trường Đại học Bách Khoa (VNU-HCM), 268 Lý Thường Kiệt, Quận 10, TP.HCM

²Đại học Quốc gia TP.HCM, Phường Linh Trung, Quận Thủ Đức, TP.HCM

³Viện Công nghệ Hóa học (VAST), 01 Mạc Đĩnh Chi, Quận 1, TP.HCM

⁴Học viện Khoa học và Công nghệ (VAST), 18 Hoàng Quốc Việt, Quận Cầu Giấy, Hà Nội

* Email: lcloc@ict.vast.vn

Hội thảo khoa học "Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong xúc tác Hấp phụ và năng lượng" – Huế 2020

ARTICLE INFO

Received: 27/8/2020

Accepted: 20/12/2020

Keywords:

CeO₂ nanorods, Nickel catalyst, Cr₂O₃ additive, combined steam and CO₂ reforming of CH₄

ABSTRACT

A series of 10%wtNiO/CeO₂-nanorod catalyst without and with Cr₂O₃ additive was prepared by simultaneous impregnation method. Several techniques, including N₂ physisorption measurements, X-ray powder diffraction (XRD), temperature-programmed reduction using H₂ (H₂-TPR), CO₂ temperature-programmed desorption (CO₂-TPD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were used to investigate catalysts' physico-chemical properties. The activity of the catalysts in combined steam and CO₂ reforming of CH₄ (BRM) was investigated at temperature range of 550–800 °C. The results showed that 10%NiO.0.1%Cr₂O₃/CeO₂ catalyst had the best catalytic performance due to a better reducibility and basicity. At 700 °C and CH₄:CO₂:H₂O molar ratio in feed stream of 3:1.2:2.4, both conversion of CH₄ and CO₂ on this catalyst reached 98.5%.

Giới thiệu chung

Xúc tác đóng vai trò quan trọng trong phản ứng reforming CH₄ bằng CO₂ và hơi nước. Bên cạnh việc giúp nâng cao độ chuyển hóa CH₄, CO₂, hạn chế phản ứng phụ, việc phát triển hệ xúc tác phù hợp được kỳ vọng có thể giảm được nhiệt độ phản ứng. Kim loại Ni đã cho thấy hoạt tính tốt khi được dùng làm pha hoạt động cho phản ứng reforming CH₄. Tuy nhiên, quá trình tạo cốc và thiêu kết ở nhiệt độ phản ứng cao diễn ra nghiêm trọng, dẫn đến giảm hoạt tính xúc tác. Nhiều biện pháp đã được sử dụng nhằm hạn chế nhược điểm này. Trong đó,

việc sử dụng các phụ gia để tạo các hệ xúc tác lưỡng tâm kim loại được quan tâm nghiên cứu với kỳ vọng khắc phục những khuyết điểm của từng kim loại thành phần.

Nhiều phụ gia đã được sử dụng cho hệ xúc tác Ni/chất mang. Hệ xúc tác Co-Ni/TiO₂ đã được nghiên cứu cho phản ứng reforming khô CH₄ với mục đích xác định tỉ lệ Co/Ni thích hợp để xúc tác có hoạt tính và độ ổn định tốt nhất [1]. So với xúc tác Ni/TiO₂ và Co/TiO₂, Co-Ni/TiO₂ dễ khử hơn với nhiệt độ khử thấp hơn. Xúc tác 10%CoO_x/TiO₂ cho thấy hoạt tính thấp và giảm hoạt tính nhanh trong phản ứng, thêm 10% NiO vào xúc tác này đã

khắc phục được các nhược điểm trên, do ngăn chặn được sự oxy hóa Co thành oxit kim loại.

Việc bổ sung Pt vào xúc tác Ni/Al₂O₃ đã hạn chế được những khuyết điểm của xúc tác này trong phản ứng bireforming (BRM). Phụ gia Pt làm giảm mạnh kích thước hạt Ni. Nhờ đó, tăng phân tán Ni và giảm tạo cốc trong phản ứng reforming CH₄. Bên cạnh đó, Pt giúp xúc tác Ni/Al₂O₃ dễ khử hơn, thể hiện qua nhiệt độ khử cực đại của các đỉnh khử giảm và diện tích của vùng khử ở nhiệt độ thấp cao hơn [2].

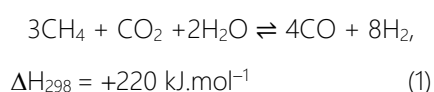
F. Menegazzo [3] cho thấy xúc tác Ni-Pd/ZrO₂ vượt trội hơn so với xúc tác Ni/ZrO₂. Xúc tác lưỡng kim này có khả năng khử cao hơn so với xúc tác đơn kim loại Ni. Ngoài ra, xúc tác Ni-Pd/ZrO₂ có khả năng hạn chế hình thành cốc đáng kể so với xúc tác Ni/ZrO₂.

Trong nghiên cứu trước đây của chúng tôi, xúc tác 10%NiO mang trên CeO₂ dạng thanh (Ni/Ce) có hoạt tính cao và độ bền tốt trong phản ứng reforming CH₄ bằng CO₂ và hơi nước (BRM). Việc biến tính xúc tác này bằng kim loại thứ hai được kỳ vọng nâng cao hơn nữa hiệu quả trong phản ứng. Là oxit kim loại có hoạt tính oxy hóa và có giá thành rẻ trong nghiên cứu này Cr₂O₃ được chọn làm phụ gia tăng hoạt tính oxy hóa CH₄ cho xúc tác Ni/Ce. Thông qua việc đánh giá tính chất lý hóa và khảo sát hoạt tính các hệ xúc tác biến tính, hàm lượng Cr₂O₃ phù hợp cho xúc tác 10%NiO/CeO₂ sẽ được đề xuất.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Chất mang CeO₂ có kích thước nano được điều chế theo phương pháp thủy nhiệt [4]. Xúc tác 10%NiO mang trên CeO₂ được điều chế bằng phương pháp tẩm ướt dung dịch muối Ni(NO₃)₂ lên chất mang CeO₂, theo quy trình trong công bố trước đây của nhóm nghiên cứu [4]. Xúc tác biến tính được điều chế theo phương pháp tẩm đồng thời dung dịch muối Ni(NO₃)₂ và Cr(NO₃)₃ lên chất mang CeO₂. Các xúc tác được kí hiệu như sau. Xúc tác 10 %NiO mang trên CeO₂ thanh nano không biến tính được ký hiệu Ni/Ce; xúc tác Ni/Ce biến tính bởi 0,1; 0,3 và 0,5 %Cr₂O₃ lần lượt được ký hiệu như sau: Ni_{0,1}Cr/Ce; Ni_{0,3}Cr/Ce; Ni_{0,5}Cr/Ce.

Hoạt tính các xúc tác trong phản ứng bi-reforming CH₄:

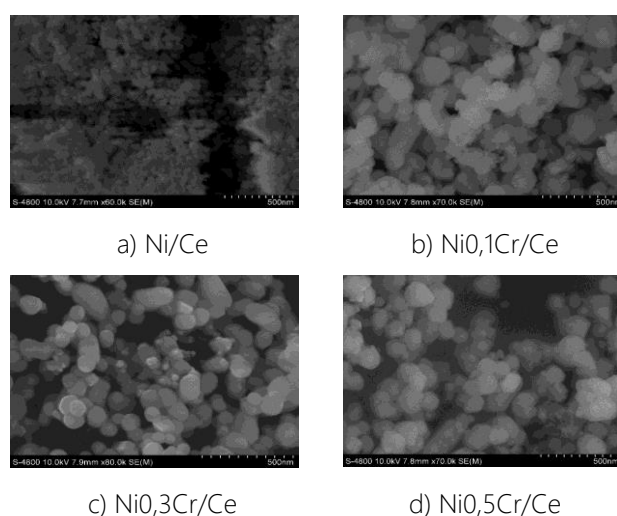


được khảo sát ở vùng nhiệt độ 550–800 °C trên sơ đồ dòng vi lượng, lượng xúc tác sử dụng là 0,2 g, lưu

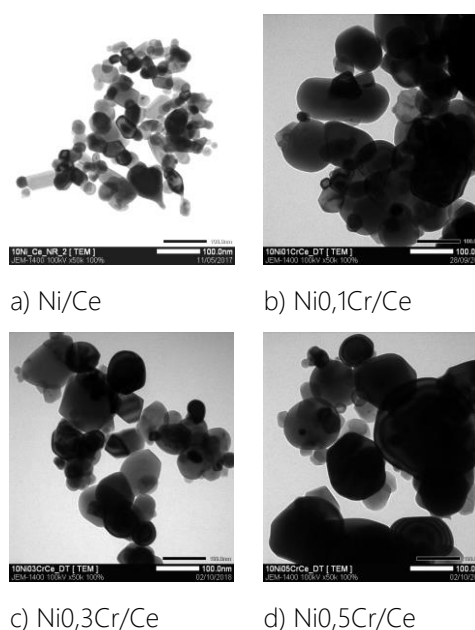
lượng dòng tổng 6 L/h, tỷ lệ mol CH₄:CO₂:H₂O trong dòng nhập liệu là 3:1,2:2,4.

Các xúc tác sau khi điều chế được khảo sát các tính chất lý-hóa như: thành phần pha (XRD), hình thái bề mặt (SEM và TEM), diện tích bề mặt riêng và đường kính lỗ xốp (BET) bằng phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt N₂ ở 77 K, khử theo chương trình nhiệt độ (H₂-TPR) bằng dòng 10% H₂/N₂ từ nhiệt độ phòng đến 900 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút và hấp phụ - giải hấp CO₂ theo chương trình nhiệt độ (CO₂-TPD).

Kết quả và thảo luận



Hình 1: Ảnh SEM của các mẫu xúc tác Ni/Ce biến tính với hàm lượng Cr₂O₃ khác nhau



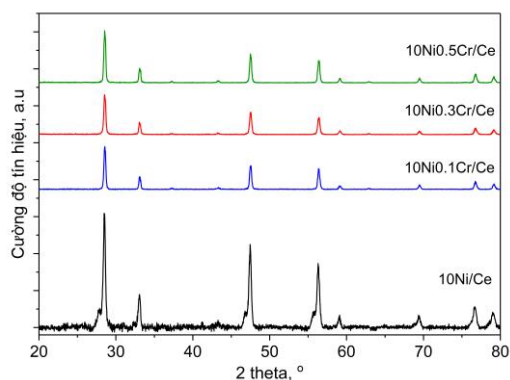
Hình 2: Ảnh TEM của các mẫu xúc tác Ni/Ce biến tính Cr₂O₃ với hàm lượng khác nhau

Ảnh SEM (Hình 1) và ảnh TEM (hình 2) cho thấy các xúc tác tồn tại chủ yếu ở dạng thanh và một phần nhỏ ở dạng hạt hình cầu. Các xúc tác biến tính Cr (hình 1.b, c, d) vẫn giữ được dạng hình thanh của thanh CeO_2 , nhưng có kích thước thanh xúc tác lớn hơn so với xúc tác không biến tính Ni/Ce (hình 1a). Xúc tác Ni/Ce có đường kính khoảng 20–40 nm, trong khi xúc tác biến tính Cr các thanh có đường kính 70–100 nm với chiều dài khoảng 150–200 nm và các hạt hình cầu đường kính 20–100 nm. Khi tăng hàm lượng phụ gia Cr, các hạt xúc tác có xu hướng phân tán rời rạc hơn đồng thời mật độ hạt hình cầu cao hơn. Kết quả TEM (hình 2) cho thấy ở tất cả các mẫu, các hạt NiO với kích thước 10–20 nm, tương đối đồng đều giữa các mẫu có biến tính Cr_2O_3 và không có biến tính [5]. Ảnh TEM cũng cho thấy các hạt NiO phân tán rời rạc trên bề mặt và trong lỗ xốp của chất mang CeO_2 [6].

Khi thêm Cr_2O_3 vào xúc tác Ni/Ce, đường kính lỗ xốp của xúc tác có xu hướng tăng, dẫn tới diện tích bề mặt riêng giảm mạnh từ 24,7 m^2/g xuống 2,9–7,7 m^2/g và thể tích lỗ xốp từ 0,018 cm^3/g xuống 0,002 – 0,005 cm^3/g (Bảng 1). Kết quả này phù hợp với ảnh SEM của các xúc tác. Mẫu Ni0,3Cr/Ce có đường kính lỗ xốp lớn nhất, nên có diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp thấp nhất. Đường kính lỗ xốp của các xúc tác phù hợp cho sự khuếch tán của CH_4 và CO_2 do đường kính phân tử của CH_4 và CO_2 tương ứng là 3,8 và 3,3 Å [7].

Bảng 1: Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), đường kính (d_{pore}) và thể tích (V_{pore}) lỗ xốp của các xúc tác Ni/Ce biến tính Cr_2O_3 với hàm lượng khác nhau

Xúc tác	S_{BET} (m^2/g)	d_{pore} (Å)	V_{pore} (cm^3/g)
Ni/Ce	24,7	21,4	0,018
Ni0,1Cr/Ce	4,9	21,6	0,004
Ni0,3Cr/Ce	2,9	27,4	0,002
Ni0,5Cr/Ce	7,7	23,0	0,005

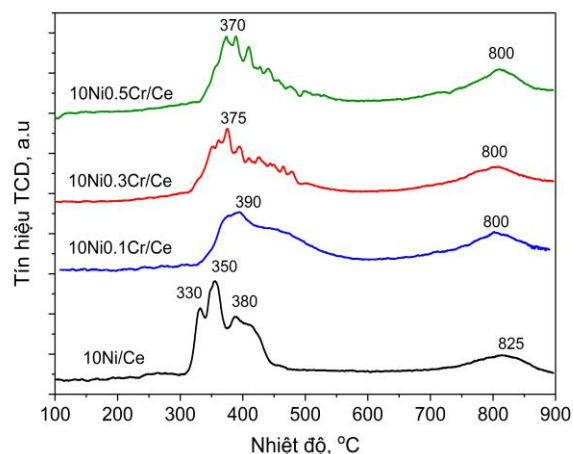


Hình 3: Phổ XRD của các mẫu xúc tác Ni/Ce biến tính Cr_2O_3 với hàm lượng khác nhau

Trên giản đồ XRD (Hình 3) của các xúc tác đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho CeO_2 tại các vị trí $2\theta = 28,5; 33,1; 47,5; 56,3; 95,1; 69,4; 76,7; 79,1$ [8]. Bên cạnh đó, các đỉnh đặc trưng của NiO với cường độ yếu đều xuất hiện trong các mẫu xúc tác ở các vị trí $2\theta = 37; 43,5; 62,5$; chứng tỏ NiO phân tán khá cao trên chất mang [9]. Sự phân tán cao của NiO trên CeO_2 được giải thích do sự tương tác mạnh của Ni^{2+} với chất mang CeO_2 tạo thành các ion Ce^{3+} and oxygen vacancies làm phân tán các hạt NiO tốt hơn trên bề mặt xúc tác [10].

Hơn nữa không quan sát thấy các tín hiệu đặc trưng của Cr_2O_3 trong các xúc tác biến tính. Điều này có thể do hàm lượng Cr_2O_3 trong xúc tác thấp và/hoặc Cr_2O_3 phân tán cao trên chất mang. Khi thay đổi hàm lượng Cr_2O_3 , vị trí và cường độ các đỉnh không thay đổi rõ rệt, chứng tỏ Cr_2O_3 không làm thay đổi thành phần pha của xúc tác.

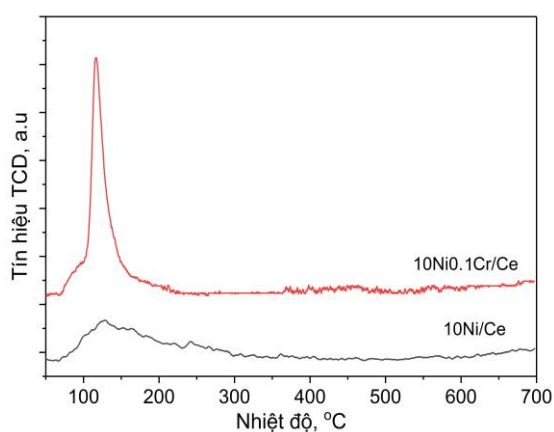
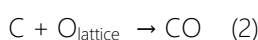
Dựa vào công thức Scherrer xác định được kích thước tinh thể trung bình của CeO_2 tại vị trí có cường độ tín hiệu cao nhất ($2\theta = 28,5^\circ$) lần lượt là 29,27; 26,44 và 27,32 Å, tương ứng với các mẫu Ni0,1Cr/Ce; Ni0,3Cr/Ce và Ni0,5Cr/Ce. Kích thước tinh thể CeO_2 không chênh lệch nhiều giữa các mẫu xúc tác biến tính NiCr/Ce nhưng lớn hơn so với kích thước của mẫu không biến tính Ni/Ce (19,5 Å). Do đó kích thước hạt CeO_2 tăng khi thêm phụ gia Cr như đã thấy trong ảnh SEM và TEM.



Hình 4: Giản đồ H_2 -TPR của các mẫu xúc tác Ni/Ce biến tính Cr_2O_3 với hàm lượng khác nhau

Theo Xianjun Du [11] đối với xúc tác NiO/ CeO_2 có hai vùng khử của NiO, vùng thứ nhất nằm trong khoảng nhiệt độ từ 265 đến 285 $^\circ\text{C}$, đặc trưng cho sự khử của NiO tương tác yếu với CeO_2 , vùng thứ hai nằm trong khoảng từ 360 đến 380 $^\circ\text{C}$ tương ứng với sự khử của NiO tương tác mạnh với CeO_2 . Do vậy, đỉnh khử xuất hiện vùng khử ở 320–550 $^\circ\text{C}$ của các xúc tác Ni/Ce và

NiCe/Ce trên giàn đỡ H₂-TPR (hình 4) đặc trưng cho quá trình khử NiO tương tác mạnh với chất mang. So với mẫu không biến tính Ni/Ce, trên mẫu biến tính Cr₂O₃ các đỉnh khử này dịch chuyển sang vùng nhiệt độ cao hơn, chứng tỏ NiO tương tác mạnh hơn với chất mang khi có mặt Cr₂O₃. Điều này giúp hạn chế hiện tượng thiêu kết các tâm Ni khi phản ứng ở nhiệt độ cao. Bên cạnh đó, giàn đỡ H₂-TPR của xúc tác Ni/Ce xuất hiện đỉnh khử ở 730–900 °C, đặc trưng cho sự khử CeO₂ [12]. Ở các mẫu biến tính Cr₂O₃ đỉnh khử CeO₂ dịch chuyển về vùng nhiệt độ thấp hơn, cho thấy Cr₂O₃ giúp CeO₂ dễ khử hơn. Điều này góp phần tăng cường sự khử CeO₂ ở bề mặt từ Ce⁴⁺ thành Ce³⁺ và giải phóng oxy, tăng khí hóa cốc hình thành trên bề mặt xúc tác theo phản ứng sau:

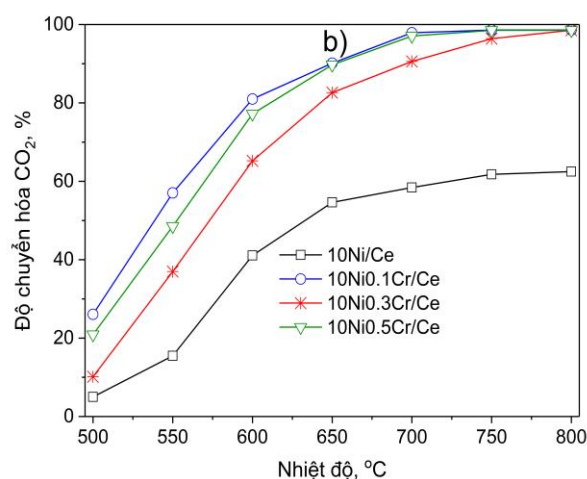
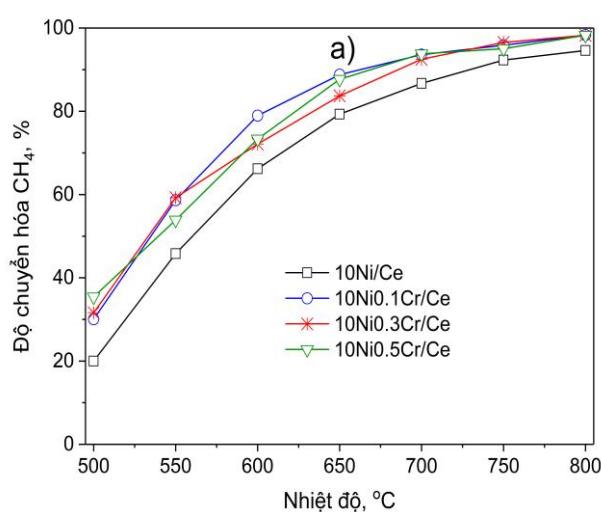


Hình 5: Giản đồ CO₂-TPD của các mẫu xúc tác Ni/Ce và Ni_{0,1}Cr/Ce

Trên giàn đỡ CO₂-TPD của các xúc tác không biến tính và biến tính bởi Cr₂O₃ (hình 5) đều xuất hiện đỉnh giải hấp phụ CO₂ ở vùng nhiệt độ từ 70 đến 170 °C, tương ứng sự hấp phụ CO₂ trên các tâm bazơ yếu. Tuy nhiên, khi có mặt 0,1% Cr₂O₃ trong xúc tác, mật độ của tâm bazơ trong xúc tác tăng đáng kể thể hiện qua diện tích đỉnh giải hấp lớn. Các kết quả nghiên cứu trước đây cho thấy việc biến tính xúc tác bằng kim loại chuyển tiếp làm tăng khả năng hấp phụ CO₂ mặc dù làm giảm diện tích bề mặt của xúc tác [13].

Hình 6 cho thấy khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 500 °C lên 700 °C độ chuyển hóa của cả CH₄ và CO₂ tăng nhanh do BRM (1) là phản ứng thu nhiệt mạnh, sau đó tăng chậm khi tiếp tục tăng nhiệt độ lên đến 800 °C. Ở mọi nhiệt độ các xúc tác biến tính Cr đều thể hiện hoạt độ cao hơn xúc tác không biến tính. Điều này được giải thích là do Cr₂O₃ làm tăng tính khử của NiO và CeO₂ và tăng hấp phụ CO₂ như đã phân tích ở trên. Đặc biệt, xúc tác biến tính có độ chuyển hóa CO₂ vượt trội so với xúc tác không biến tính Ni/Ce do có khả

năng hấp phụ CO₂ cao như quan sát thấy trên giàn đỡ CO₂-TPD (hình 5). Trong các mẫu biến tính, Ni_{0,1}Cr/Ce là xúc tác có hoạt tính cao nhất với độ chuyển hóa của cả CH₄ và CO₂ đạt 98,5 % ở 700 °C và không tăng khi tăng tiếp nhiệt độ phản ứng. Trong khi đó mẫu Ni_{0,3}Cr/Ce có hoạt tính thấp nhất do bề mặt riêng và diện tích các peak khử nhỏ nhất. Mẫu Ni_{0,5}Cr/Ce có độ chuyển hóa CH₄ xấp xỉ mẫu Ni_{0,3}Cr/Ce, nhưng độ chuyển hóa CO₂ cao hơn, như quan sát thấy trên hình 6. Kết quả cho thấy, biến tính xúc tác Ni/Ce bằng Cr₂O₃ với một lượng thích hợp tuy làm giảm diện tích bề mặt nhưng lại làm tăng hoạt tính của xúc tác. Kết quả tương tự cũng nhận được khi xúc tác nickel được biến tính bằng kim loại chuyển tiếp khác [14].

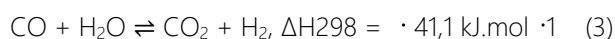


Hình 6: Độ chuyển hóa của CH₄ (a) và CO₂ (b) theo nhiệt độ của các xúc tác Ni/CeO₂ biến tính Cr₂O₃ với hàm lượng khác nhau

So sánh độ chuyển hóa của CH₄ và CO₂ cho thấy, trong vùng nhiệt độ thấp (dưới 600 °C) độ chuyển hóa CH₄ cao hơn độ chuyển hóa CO₂. Tuy nhiên, tăng nhiệt độ phản ứng độ chuyển hóa CO₂ tăng nhanh hơn và ở 800 °C độ chuyển hóa của CO₂

cao hơn so với CH₄ đôi chút. Điều này có thể là do ở nhiệt độ thấp các phản ứng tỏa nhiệt như phản ứng Water Gas Shift (WGS) (3) sinh thêm CO₂ chiếm ưu thế [15].

Ở nhiệt độ cao (800 °C), ngược lại, phản ứng chuyển hóa khí – nước ngược (RWGS) xảy ra thuận lợi làm tăng chuyển hóa CO₂.



Kết luận

Thêm phụ gia Cr₂O₃ dẫn đến giảm diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp của xúc tác NiO/CeO₂ nhưng làm tăng mức độ khử của NiO, dẫn tới tăng độ chuyển hóa CH₄ trong phản ứng reforming. Bên cạnh đó, thêm phụ gia Cr₂O₃ lượng tâm bazơ yếu tăng mạnh và hấp phụ CO₂ trên xúc tác NiCr/Ce tăng. Kết quả là, độ chuyển hóa CO₂ trên các xúc tác biến tính Cr₂O₃ cao hơn xúc tác không biến tính. Trong các xúc tác biến tính, NiO,1Cr/Ce thể hiện độ chuyển hóa CH₄ và CO₂ tốt nhất do có diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp, mức độ khử NiO tốt hơn và mật độ tâm bazơ cao.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh (VNU-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số C2019-20-21.

Tài liệu tham khảo

1. K. Takanebe, K. Nagaoka, K. Nariai, and K. Aika, *J. Catal.*, **232**(2005) 268-275. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.011>
2. M. García-Diéguez, I. S. Pieta, M. C. Herrera, M. A. Larrubia, and L. J. Alemany, *Appl. Catal. A: General* **377**(2010) 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.038>
3. F. Menegazzo, M. Signoretto, F. Pinna, P. Canton, and N. Pernicone, *Appl. Catal. A: General* **439-440**(2012) 80-87. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.041>
4. L. C. Loc, P. H. Phuong, D. Putthea, N. Tri, N. T. T. Van, and H. T. Cuong, *Inter. J. Nanotechnol.*, **15**(2018) 968-982. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2018.099935>
5. A. Vita, C. Italiano, M. A. Ashraf, L. Pino, and S. Specchia, *Inter. J. Hydro. Ener.* **43**(2018) 11731-11744. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.140>
6. W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen, and C. Li, *Appl. Catal. A: General* **246**(2003) 1-9. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00659-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00659-2)
7. S. Li, J. L. Falconer, and R. D. Noble, *Chem. Eng. J.* **118** (2006), 2601-2603. <https://doi.org/10.1002/adma.200601147>
8. P. X. Huang, F. Wu, B. L. Zhu, X. P. Gao, H. Y. Zhu, T. Y. Yan, W. P. Huang, S. H. Wu, and D. Y. Song, *J. Phys. Chem. B*, **109**(2005) 19169-19174. <https://doi.org/10.1021/jp052978u>
9. N. Wang, W. Qian, W. Chu, and F. Wei, *Catal. Sci. Technol.* **6**(2016) 3594-3605. <https://doi.org/10.1039/C5CY01790D>
10. B. Xu, Q. Zhang, S. Yuan, M. Zhang, and T. Ohno, *Chem. Eng. J.* **260**(2015) 126-132. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.001>
11. X. Du, D. Zhang, L. Shi, R. Gao, and J. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **116**(2012) 10009-10016. <https://doi.org/10.1021/jp300543r>
12. R. Peng, X. Sun, S. Li, L. Chen, M. Fu, J. Wu, and D. Ye, *Chem. Eng. J.* **306**(2016) 1234-1246. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.056>
13. S. H. Seok, S. H. Choi, E. D. Park, S. H. Han, and J. S. Lee, *J. Catal.* **209**(2002) 6-15. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3627>
14. W. J. Jang, D. W. Jeong, J. O. Shim, H. M. Kim, W. B. Han, J. W. Bae, and H. S. Roh, *Renew. Ener.* **79**(2015) 91-95. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.08.032>
15. M. Yang and H. Papp, *Catal. Today* **115**(2006) 199-204. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.047>