

# Ảnh hưởng Mg đến tính chất và hoạt tính xúc tác Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong phản ứng reforming CH<sub>4</sub> bằng CO<sub>2</sub>

- Lưu Cẩm Lộc
- Nguyễn Trí
- Hoàng Tiến Cường

Viện Công nghệ Hóa học – Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

- Nguyễn Trọng Tiến
- Phan Hoàng Minh
- Nguyễn Việt Tiến
- Hà Cẩm Anh
- Phan Hồng Phương

Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 16 tháng 12 năm 2016, nhận đăng ngày 28 tháng 11 năm 2017)

## TÓM TẮT

Sử dụng hiệu quả khí thiên nhiên chứa CO<sub>2</sub> ở Việt Nam là nhu cầu cấp thiết. Do đó trong những năm gần đây, nghiên cứu sản xuất hydrogen và khí tổng hợp bằng quá trình reforming khô methane-DRM ( $CH_4 + CO_2 = 2H_2 + 2CO$ ) được quan tâm. Trong bài báo này, các hệ xúc tác Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và Ni-Mg/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được điều chế bằng phương pháp tẩm. Tính chất lý - hóa của xúc tác được nghiên cứu bằng các phương pháp hấp phụ BET, nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và khử theo chương trình nhiệt độ (TPR). Hoạt tính các xúc tác trong phản ứng reforming CH<sub>4</sub> bằng CO<sub>2</sub> được nghiên cứu trên sơ đồ dòng vi lượng ở vùng nhiệt độ phản ứng 550–800 °C với nồng độ CH<sub>4</sub> và CO<sub>2</sub> là 3 % mol. Kết quả nghiên cứu cho thấy, ở vùng nhiệt độ 550–700 °C, độ chuyển

hóa CH<sub>4</sub> và CO<sub>2</sub> tăng khi nhiệt độ phản ứng tăng, còn ở vùng nhiệt độ >700 °C, độ chuyển hóa CH<sub>4</sub> và CO<sub>2</sub> tăng không đáng kể, độ chọn lọc sản phẩm CO và H<sub>2</sub> luôn đạt trên 91 %. Việc biến tính xúc tác Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bằng Mg đã làm tăng phân tán NiO, tạo hỗn hợp rắn NiO-Mg, làm tăng tính khử của xúc tác, dẫn đến làm tăng hoạt tính, độ chọn lọc và độ bền của xúc tác. Ở nhiệt độ phản ứng 700 °C, độ chuyển hóa CH<sub>4</sub> và CO<sub>2</sub> trên xúc tác biến tính (Ni-Mg/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) đạt lần lượt là 88,5 % và 72,3 %. Hoạt tính các xúc tác giữ ổn định trong suốt 30 giờ khảo sát. Mặt khác, vai trò của Mg trong việc hạn chế hình thành cốc trên bề mặt xúc tác được làm sáng tỏ thông qua kết quả oxy hóa theo chương trình nhiệt độ (TPO) của các xúc tác sau khi khảo sát độ bền trong 30 giờ.

**Từ khóa:** reforming khô, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, biến tính Mg

## MỞ ĐẦU

Cùng với quá trình công nghiệp hóa trên thế giới, nhu cầu tiêu thụ năng lượng cũng tăng một cách nhanh chóng, ước tính tăng khoảng 48 % trong giai đoạn 2012–2040 [1]. Việc đốt các nguồn nhiên liệu như: than, dầu mỏ, khí thiên nhiên,... để tạo năng lượng đã làm cho nồng độ khí CO<sub>2</sub>, một trong những

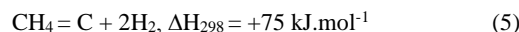
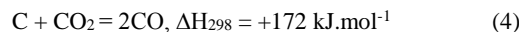
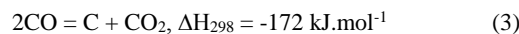
khí gây biến đổi khí hậu, trong không khí tăng lên nhanh chóng. Theo ước tính [2, 3], nồng độ CO<sub>2</sub> trong không khí đã tăng khoảng 1,5 ppm mỗi năm. Ngoài ra, khí methane là thành phần chính của khí tự nhiên và được phân loại là khí nhà kính nguy hiểm [4]. Tuy trữ lượng khí methane là rất lớn, nhưng do

hạn chế công nghệ hóa lỏng hoặc chuyển hóa thành các sản phẩm hữu dụng khác nên một lượng đáng kể khí methane đã được thải vào môi trường [5, 6]. Mặt khác, khí methane còn được sinh ra từ ao hồ, đầm lầy, cháy rừng, bãi rác, nhà máy xử lý nước thải, khai thác than, chăn nuôi gia súc và các hoạt động nông nghiệp,... [7]. Tuy lượng CH<sub>4</sub> thải ra ít hơn CO<sub>2</sub> (chỉ chiếm 14 % lượng khí nhà kính), nhưng khả năng gây biến đổi khí hậu gấp 25 lần so với khí CO<sub>2</sub> [5–8]. Hai hậu quả lớn mà con người đang đối mặt là: lãng phí nguồn hydrocarbon rất có giá trị khi nguồn nguyên liệu hóa thạch đang cạn kiệt và tình trạng biến đổi khí hậu ngày càng nghiêm trọng [9]. Gần đây, nhiều phương pháp giảm sự phát thải CO<sub>2</sub> và CH<sub>4</sub> vào không khí đã được nghiên cứu. Quá trình chuyển hóa CO<sub>2</sub> và CH<sub>4</sub> thành khí tổng hợp (H<sub>2</sub>+CO)– sản phẩm trung gian cho hóa dầu có giá trị sử dụng cao hơn bằng phản ứng reforming khô (dry reforming–DRM) đã nhận được quan tâm.

Theo thống kê ở Việt Nam, tại các bể trầm tích Sông Hồng, Phú Khánh, Nam Côn Sơn, Cửu Long, Ma Lay –Thổ Chu, Vùng Tư Chính–Vũng Mây,... trữ lượng tiềm năng khí đã được xác định là từ 2.100 đến

2.800 tỷ m<sup>3</sup> khí. Tuy nhiên, bên cạnh thành phần chính CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> cũng chiếm hàm lượng lớn, như ở bể Sông Hồng hàm lượng CO<sub>2</sub> từ 27–90 %, có nơi đạt tới 98 %; ở bể Ma lay–Thổ Chu, hàm lượng khí CO<sub>2</sub> từ vài % đến 80 % [10, 11]. Do vậy, phản ứng reforming CH<sub>4</sub> bằng CO<sub>2</sub> càng có ý nghĩa lớn trong việc sử dụng hiệu quả các mỏ khí thiên nhiên có chứa CO<sub>2</sub> của Việt Nam.

Phản ứng reforming khô (1) xảy ra ở nhiệt độ cao và áp suất thấp. Về mặt nhiệt động học, phản ứng xảy ra ở nhiệt độ trên 640 °C nhưng về kỹ thuật, với dòng nhập liệu có tỷ lệ CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> là 1:1 nhiệt độ cần thiết để xảy ra phản ứng đạt độ chuyển hóa chấp nhận được là trên 800 °C [12, 13]. Sự chọn lọc sản phẩm CO và H<sub>2</sub> được quyết định bởi sự xảy ra các phản ứng phụ, điều này phụ thuộc vào nhiệt độ phản ứng và xúc tác sử dụng. Các phản ứng phụ xảy ra như phản ứng “water gas shift – WGS” ngược (2), phản ứng Boudouard (3) hình thành cặn carbon và phản ứng nghịch là khí hóa carbon tạo CO (4) và phản ứng phân hủy CH<sub>4</sub> (5) tạo cặn carbon ở nhiệt độ cao [12, 14, 15].



Do vậy, xúc tác sử dụng cho quá trình reforming CH<sub>4</sub> bằng CO<sub>2</sub> cần phải có hoạt tính và độ chọn lọc sản phẩm cao, bền thiêu kết, chống lắng đọng cặn carbon cũng như quá trình oxy hóa kim loại và hình thành các chất không hoạt động [16-19]. Bradford [20] cho rằng các kim loại chuyển tiếp nhóm VIII đặc biệt là Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt đều có hoạt tính xúc tác cho phản ứng dry reforming. Trong đó, kim loại quý Ru và Rh thể hiện hoạt tính và khả năng chịu sự lắng đọng carbon cao nhất. Xúc tác Ni thường được nghiên cứu vì chi phí thấp nhưng nhược điểm lớn nhất của Ni là khả năng hình thành cặn carbon trên bề mặt xúc tác làm mất hoạt tính xúc tác. Việc thêm kim loại thứ hai vào hệ nhằm cải thiện khả năng của xúc tác đang được các nhà khoa học quan tâm. Kim loại

thứ hai phù hợp phải có khả năng chịu nhiệt độ cao và duy trì sự phân tán kim loại hoạt động trong quá trình phản ứng. Phân tích tài liệu cho thấy cả độ ổn định lẫn độ chọn lọc của các sản phẩm H<sub>2</sub> và CO tăng, sự lắng đọng cốc giảm khi xúc tác Ni được biến tính bằng Pt [21], La [22], Mg [23-25], Ca, Ba [24], Ce [26], Mg+Ce [27], Rh+Ce [28],... Theo Alipour [24], Mg là chất biến tính tốt nhất giúp tăng hoạt tính xúc tác cũng như hạn chế hình thành cốc trên bề mặt xúc tác. Trong công trình này, hệ xúc tác Ni/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biến tính bằng Mg được điều chế và nghiên cứu các tính chất lý hóa, khảo sát hoạt tính cùng độ bền xúc tác trong phản ứng reforming CH<sub>4</sub> bằng CO<sub>2</sub>, từ đó làm sáng tỏ ảnh hưởng của Mg đến tính chất và hoạt tính

hệ xúc tác Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và quá trình hình thành cặn carbon trên bề mặt xúc tác.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Hoá chất sử dụng

Xúc tác Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biến tính bằng Mg (tỉ lệ khối lượng NiO/MgO = 1/2) với hàm lượng NiO là 6,7 %kl (ký hiệu Ni/Al và Ni-Mg/Al) được điều chế bằng phương pháp tẩm ướt từ các tiền chất Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Merck, độ tinh khiết > 99,9 %), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Xilong, độ tinh khiết  $\geq$  99 %),  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (điều chế từ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Merck, độ tinh khiết > 99,9 %, nung ở nhiệt độ 1200 °C trong 3 giờ).

### Phương pháp tổng hợp xúc tác

Hòa tan lượng chất cần thiết Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O và Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O trong 25 mL nước để thu được dung dịch hỗn hợp muối. Dung dịch được khuấy và đánh siêu âm để đảm bảo hòa tan và đồng nhất, sau đó thêm lượng  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đã được xác định để tạo huyền phù. Tiếp theo, huyền phù được đánh siêu âm trong 10 phút và khuấy ở nhiệt độ 80 °C trong 1 giờ tạo dạng sệt và để ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Sau đó hỗn hợp được sấy ở 80 °C, 100 °C và 120 °C với thời gian 2 giờ cho mỗi nhiệt độ, cuối cùng, được nung trong dòng không khí ở nhiệt độ 900 °C trong 3 giờ, tắt lò nung để nguội đến nhiệt độ phòng. Xúc tác được ép viên với áp suất > 5000 psi và rây lấy phân đoạn kích thước từ 0,25–0,50 mm và sử dụng trong nghiên cứu.

### Nghiên cứu tính chất lý hoá

Các tính chất lý hóa của xúc tác được xác định gồm: diện tích bề mặt riêng bằng phương pháp hấp phụ N<sub>2</sub> đẳng nhiệt ở 77 K, thành phần pha bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hình ảnh bề mặt xúc tác (SEM và TEM), và khử theo chương trình nhiệt độ (TPR) bằng dòng 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> từ nhiệt độ phòng đến 900 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút. Xúc tác sau khi khảo sát độ bền được khảo sát oxy hóa theo chương trình nhiệt độ (TPO) bằng dòng không khí từ nhiệt độ phòng đến 900 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút.

### Khảo sát hoạt tính xúc tác

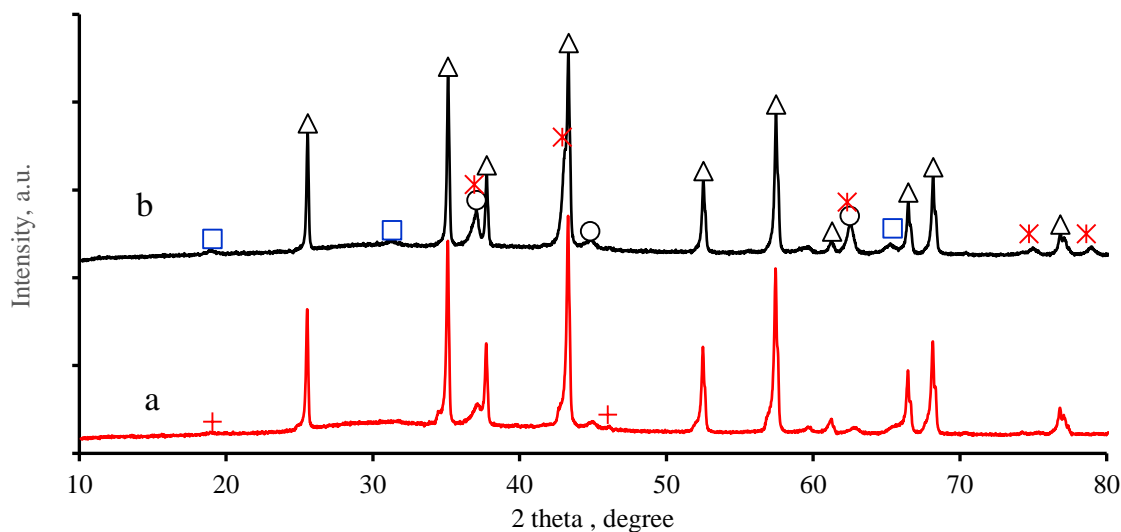
Trước khi thực hiện phản ứng, xúc tác được hoạt hóa trong dòng khí 40 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> với lưu lượng 3 lít/giờ ở 900 °C trong 2 giờ. Phản ứng reforming CH<sub>4</sub> bằng CO<sub>2</sub> được tiến hành trên sơ đồ phản ứng dòng vi lượng trong vùng nhiệt độ 550–800 °C, tốc độ dòng khí tổng là 6 lít/giờ (khí mang là N<sub>2</sub>), lượng xúc tác sử dụng là 0,2 g. Nồng độ CH<sub>4</sub> và CO<sub>2</sub> trong hỗn hợp phản ứng bằng nhau, là 3% mol (phản ứng trong điều kiện dư methane). Độ bền các xúc tác được khảo sát trong 30 giờ phản ứng.

Hỗn hợp phản ứng được phân tích trên máy phân tích sắc ký khí Agilent Technologies 6890 Plus. Để phân tích CH<sub>4</sub> sử dụng detector ion hóa ngọn lửa FID và cột mao quản DB-624 (chiều dài 30 m, đường kính trong của cột 250  $\mu$ m, độ dày lớp phim 0,32  $\mu$ m). Để phân tích CO và H<sub>2</sub> sử dụng detector dẫn nhiệt TCD, cột mao quản HP-Plot Molesieve 5 Å (chiều dài 30m, đường kính trong 12  $\mu$ m, độ dày lớp phim 0,32 $\mu$ m). Phân tích CO<sub>2</sub> bằng cảm biến kết nối với máy vi tính cài đặt phần mềm hiển thị kết quả.

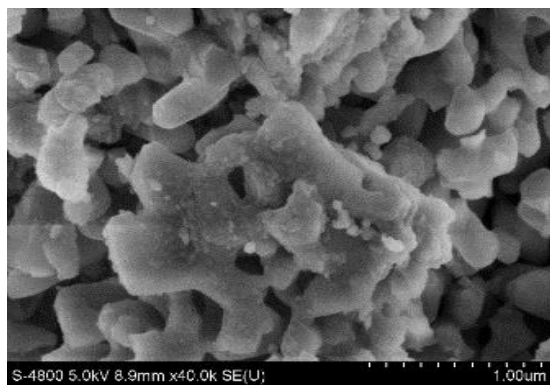
## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Tính chất lý – hóa của các xúc tác

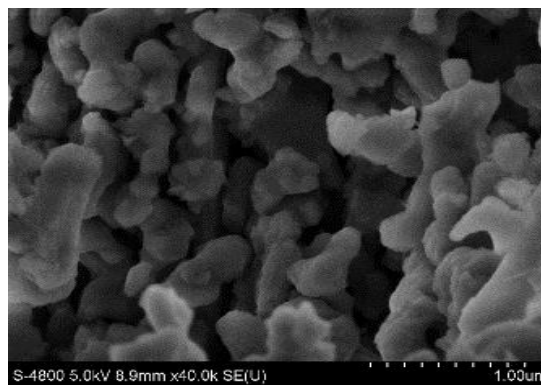
Giản đồ XRD của cả 2 xúc tác (Hình 1) đều có các đỉnh đặc trưng cho chất mang  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với cường độ mạnh ở 2 $\theta$ =25,5°; 35,1°; 37,8°; 43,32°; 52,5°; 57,5°; 61,3°; 66,5°; 68,2°; 76,8° [29] và các đỉnh đặc trưng NiO với cường độ trung bình ở 2 $\theta$ =37,0°; 45,0 ° và 62,5° [26, 27]. Điều này chứng tỏ NiO và  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong cả 2 xúc tác tồn tại ở trạng thái tinh thể. Giản đồ XRD của xúc tác Ni/Al vẫn có xuất hiện các peak đặc trưng cho NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ở 2 $\theta$ =19° và 46° với cường độ rất yếu, cho thấy điều chế xúc tác bằng phương pháp tẩm lên chất mang  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có cấu trúc lục diện khép kín, bền, đã hạn chế tương tác NiO với chất mang như xúc tác Ni/Al điều chế bằng đồng kết tủa [25]. So với xúc tác NiAl, trên giản đồ XRD của xúc tác biến tính Mg (Ni–Mg/Al) xuất hiện thêm các đỉnh đặc trưng cho MgO (2 $\theta$ =36,9°; 42,9°; 62,3°; 74,7°; 78,6° [30]); MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2 $\theta$ =19,1°; 31,5° và 65,4° [31]), trong khi NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2 $\theta$ =46°) không còn xuất hiện, chứng tỏ MgO tồn tại ở dạng tự do và tương tác mạnh với chất mang  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Hình 1.** Giản đồ XRD của xúc tác Ni/Al (A) và Ni-Mg/Al (B)  
 ( $\Delta$ :  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , O: NiO, \*: MgO, +:  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  và  $\square$ :  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )



A) Ni/Al

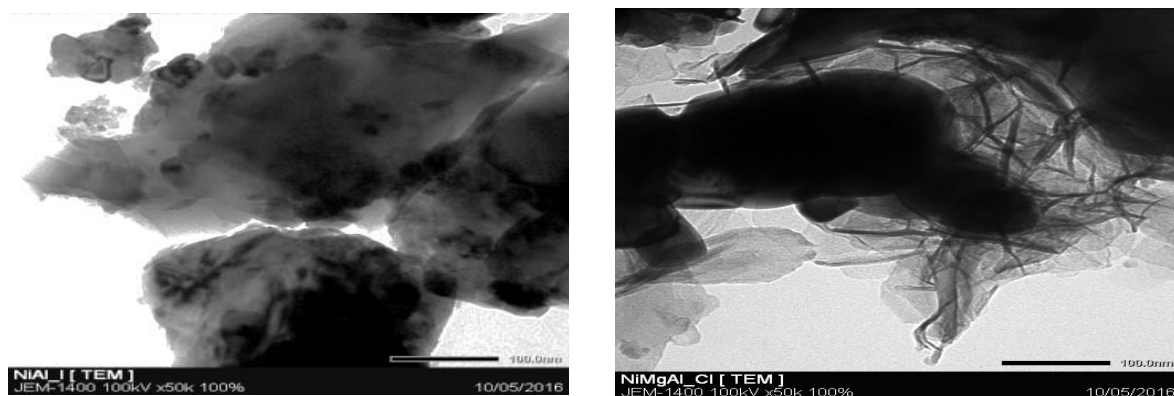


B) Ni-Mg/Al

**Hình 2.** Ảnh SEM của các xúc tác

Ảnh SEM (Hình 2) cho thấy bề mặt của hai xúc tác không xốp, xúc tác Ni/Al tồn tại ở dạng ống hoặc khối lớn và khi được biến tính bằng Mg các hạt xúc tác trở nên nhỏ hơn, chứng tỏ Mg có tác dụng phân tán chất mang  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  thành hạt nhỏ hơn. Với cấu trúc không xốp như vậy nên  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  có diện tích bề

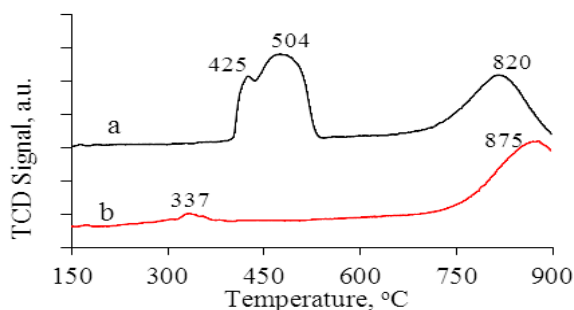
mặt riêng thấp (13,4  $\text{m}^2/\text{g}$  [32]). Diện tích bề mặt riêng của các xúc tác thấp hơn diện tích bề mặt riêng của chất mang  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7,7 và 7,1  $\text{m}^2/\text{g}$  so với 13,4  $\text{m}^2/\text{g}$ ), do NiO và MgO có diện tích bề mặt riêng thấp và có sự tạo thành hỗn hợp rắn NiO-MgO [25, 27].



**Hình 3.** Ảnh TEM của các xúc tác

Ảnh TEM (Hình 3) cho thấy trên xúc tác Ni/Al có các hạt NiO kích thước khoảng 10–20 nm tồn tại rời rạc hoặc kết khối thành những đám lớn, trong khi trên xúc tác biến tính Ni–Mg/Al pha hoạt động tồn tại

dạng hạt nhỏ hơn với kích thước khoảng 10 nm (có thể là NiO) và màng mỏng trên chất mang  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, có thể là hỗn hợp rắn NiO–MgO.



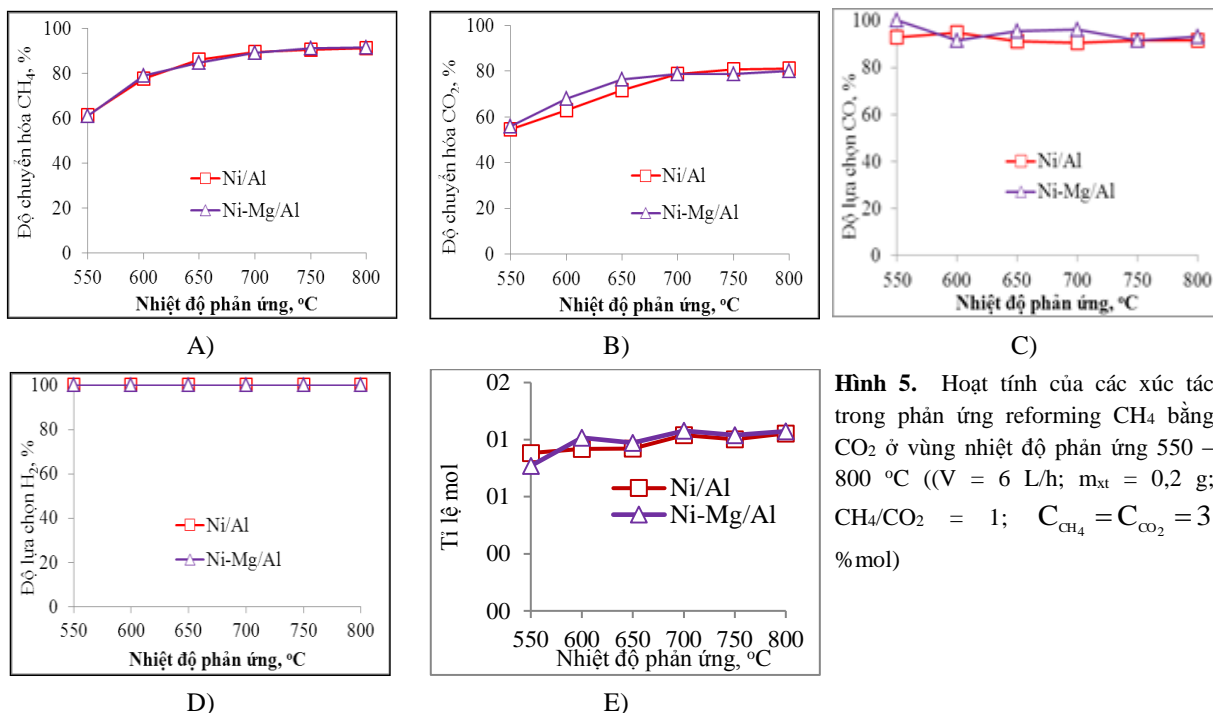
**Hình 4.** Giản đồ TPR-H<sub>2</sub> của xúc tác Ni/Al (a) và Ni-Mg/Al (b)

Giản đồ TPR-H<sub>2</sub> của xúc tác Ni/Al có một vai khử ở  $T_{\max,1} = 425$  °C và hai đỉnh khử ở  $T_{\max,2} = 504$  °C và  $T_{\max,3} = 820$  °C (Hình 4, đường a). Các đỉnh khử thứ nhất và thứ hai tương ứng đặc trưng cho sự khử của NiO kích thước nhỏ và khối lớn [26, 28] và đỉnh khử nhiệt độ cao  $T_{\max,3} = 820$  °C đặc trưng cho sự khử của NiO tương tác mạnh với chất mang hoặc spinel NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [25]. So sánh cường độ các peak khử cho thấy, trong xúc tác Ni/Al, NiO tồn tại chủ yếu ở dạng khối lớn. Giản đồ TPR-H<sub>2</sub> của xúc tác biến tính Ni-Mg/Al (Hình 4, đường b) có 2 đỉnh khử ở 337 °C và 875 °C. Đỉnh khử của NiO phân tán ( $T_{\max,1} = 337$  °C) có nhiệt độ thấp hơn so với xúc tác không biến tính, do Mg đã làm tăng phân tán NiO như trong ảnh TEM đã cho thấy, giúp xúc tác dễ khử hơn. Không xuất hiện đỉnh khử thứ hai, cho thấy trên xúc tác này NiO chỉ tồn tại ở dạng phân tán mịn, không có dạng kết khối lớn. Theo tác giả [25], đỉnh

khử ở nhiệt độ 875 °C đặc trưng cho sự khử của NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hoặc NiO tương tác mạnh với MgO (hỗn hợp rắn NiO–MgO). Tuy nhiên theo kết quả XRD ở trên, MgO đã hạn chế hình thành NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mà thay vào đó MgO tương tác mạnh với NiO tạo hỗn hợp rắn NiO–MgO, vậy đỉnh khử ở 875 °C được cho là đặc trưng cho sự khử NiO trong hỗn hợp rắn NiO–MgO. Cường độ đỉnh khử của hỗn hợp rắn NiO–MgO cao hơn nhiều so với đỉnh khử của NiO, phù hợp với kết quả phân tích ảnh TEM. Với đặc điểm của giản đồ TPR này, nên các xúc tác sử dụng cho phản ứng reforming CH<sub>4</sub> bằng CO<sub>2</sub> trên cơ sở Ni/Al thường được khử ở nhiệt độ cao 900 °C trước khi tiến hành phản ứng.

#### Hoạt tính các xúc tác

Hoạt tính xúc tác Ni/Al và Ni–Mg/Al trong phản ứng DRM được trình bày ở Hình 5.

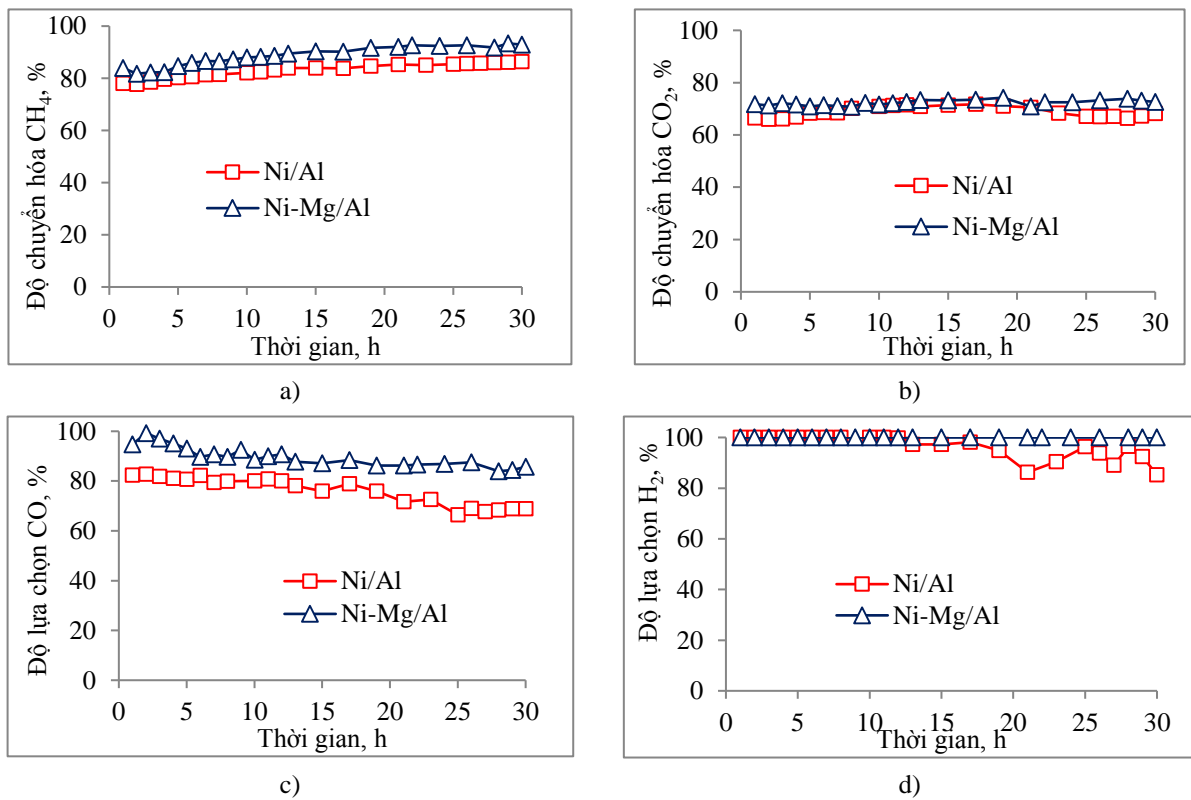


**Hình 5.** Hoạt tính của các xúc tác trong phản ứng reforming CH<sub>4</sub> bằng CO<sub>2</sub> ở vùng nhiệt độ phản ứng 550 – 800 °C ((V = 6 L/h; m<sub>xt</sub> = 0,2 g; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1; C<sub>CH<sub>4</sub></sub> = C<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 3 % mol)

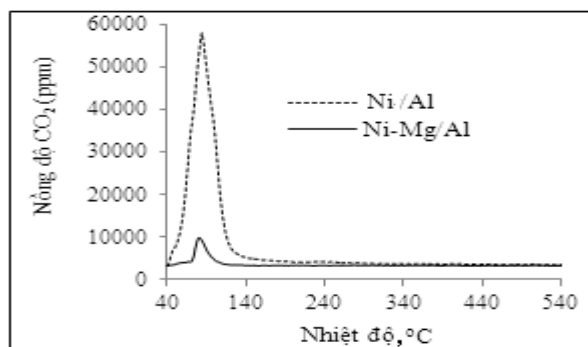
Hình 5 A và B cho thấy khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 550 đến 700 °C, độ chuyển hóa của cả CH<sub>4</sub> và CO<sub>2</sub> tăng đều và đạt ~90 % ở 700 °C. Còn trong vùng nhiệt độ >700 °C, độ chuyển hóa tăng không đáng kể. Hai xúc tác đều thể hiện hoạt tính cao, đạt độ chuyển hóa cao ở 600–700 °C thay vì 800 °C như trong các nghiên cứu [12, 13]. Ở nhiệt độ 600 °C và 650 °C xúc tác Ni-Mg/Al có độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> cao hơn so với xúc tác Ni/Al, nhờ vào việc MgO cải thiện sự phân tán NiO, sự hình thành pha MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [33] và Mg làm tăng nồng độ tâm base Lewis trên bề mặt xúc tác, dẫn đến tăng khả năng hấp phụ hóa học CO<sub>2</sub> trên bề mặt xúc tác giúp CO<sub>2</sub> chuyển hóa tốt hơn [34].

Bên cạnh đó, độ chọn lọc tạo CO và H<sub>2</sub> trong phản ứng trên hai xúc tác đều cao, trên 91 %, trong phản ứng sản phẩm phụ (C, H<sub>2</sub>O) tạo thành < 10 %. Tuy nhiên xúc tác Ni-Mg/Al có độ lựa chọn CO cao hơn xúc tác Ni/Al ở vùng nhiệt độ phản ứng 650 – 700 °C. Như vậy, việc biến tính xúc tác bằng Mg làm tăng khả năng chuyển hóa CO<sub>2</sub> thành CO. Phản ứng (1) diễn ra trong điều kiện dư methane nên độ chuyển hóa CH<sub>4</sub> cao hơn CO<sub>2</sub> (Hình 5) và tỷ lệ sản phẩm H<sub>2</sub>/CO khoảng 1,0–1,2 (Hình 5E).

Khảo sát độ bền của các xúc tác trong phản ứng DRM ở nhiệt độ 700 °C trong 30 giờ (Hình 6) cho thấy, độ chuyển hóa của CH<sub>4</sub> và CO<sub>2</sub> trên hai xúc tác xấp xỉ nhau và ổn định trong suốt 30 giờ, tuy nhiên độ chọn lọc CO của xúc tác Ni–Mg/Al (> 84 %) cao hơn và ổn định hơn so với xúc tác Ni/Al (66–83 %) (Hình 6C). Điều này chứng tỏ trên xúc tác không biến tính phản ứng phụ (3) diễn ra mạnh hơn, một mặt làm giảm lượng CO tạo thành, mặt khác làm tăng lượng C tạo thành lắng đọng trên xúc tác. Hình 6D cho thấy độ chọn lọc H<sub>2</sub> của xúc tác Ni–Mg/Al luôn đạt ổn định ở 100 %, trong khi đó của xúc tác Ni/Al có sự biến động sau 20 giờ phản ứng. Điều này là do trên xúc tác Ni/Al phản ứng phụ (2) diễn ra mạnh hơn xúc tác biến tính. Giản đồ TPO của 2 xúc tác đã sử dụng sau 30 giờ phản ứng (Hình 7) cho thấy, lượng CO<sub>2</sub> thu được trên xúc tác Ni/Al cao hơn rất nhiều so với xúc tác Ni–Mg/Al, có nghĩa là carbon hình thành trên bề mặt xúc tác chưa biến tính nhiều hơn so với xúc tác biến tính. Kết quả này chứng minh MgO đã có vai trò trong việc ngăn ngừa các phản ứng cracking CH<sub>4</sub> (5) và phản ứng Boudouard (3) để giảm cặn carbon hình thành trên bề mặt xúc tác.



**Hình 6.** Hoạt tính các xúc tác trong suốt 30 giờ phản ứng ( $V = 6 \text{ L/h}$ ;  $m_{\text{xt}} = 0,2 \text{ g}$ ;  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ ;  $C_{\text{CH}_4} = C_{\text{CO}_2} = 3 \text{ \% mol}$ ;  $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ )



**Hình 7.** Giản đồ TPO của các xúc tác sau 30 giờ phản ứng

## KẾT LUẬN

Bằng phương pháp tẩm đã chế tạo thành công xúc tác sử dụng cho phản ứng DRM trên cơ sở NiO mang trên  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Việc bổ sung MgO đã giúp tăng khả năng phân tán của tâm kim loại hoạt động, hình pha mới NiO-MgO và  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , tăng hấp phụ CO<sub>2</sub>,

nên trong điều kiện dư CH<sub>4</sub> độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> tăng. Bên cạnh đó thêm phụ gia Mg là giảm các phản ứng phụ, tăng độ chọn lọc và độ bền của xúc tác. Trên xúc tác biến tính Ni-Mg/Al, độ chuyển hóa CH<sub>4</sub> và CO<sub>2</sub> đạt lần lượt là 88,5 % và 72,3 %.

# Effects of the Mg addition on characteristics and catalytic activity of Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in dry reforming of methane

- Luu Cam Loc
- Nguyen Tri
- Hoang Tien Cuong

Institute of Chemical Technology, VAST

- Nguyen Trong Tien
- Phan Hoang Minh
- Nguyen Viet Tien
- Ha Cam Anh
- Phan Hong Phuong

University of Technology, VNU-HCM

## ABSTRACT

Effectively using CO<sub>2</sub>-containing natural gas is an urgent requirement in Vietnam. Therefore, producing hydrogen and syngas by dry reforming of methane ( $CH_4 + CO_2 = 2H_2 + 2CO$ ) has gained renewed interest in recent years. In this paper, Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Mg/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared by impregnation. Physico-chemical characteristics of catalysts were investigated via nitrogen physisorption (BET), X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), and Temperature Programmed Reduction (TPR) methods. The activities of catalysts in CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> were studied in a micro-flow reactor in the temperature range 550–800 °C, and content of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> of 3 % mol. It was found that the conversion of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> remarkably increased with the increase of reaction temperature from 550 to 700 °C,

but increased inconsiderably when the temperature reached more than 700 °C. The selectivities of CO and H<sub>2</sub> reached over 91 %. The modification of Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with Mg led to reduce the NiO particle size form the new ZnO-MgO solid solution and increase the reductivity of catalyst. These improve the activity, selectivity and stability of catalyst. At the reaction temperature of 700 °C, the conversions of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on Ni-Mg/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reached 88.5 % and 72.3 %, respectively. The activities of catalysts were stable for 30 hours of reaction. Moreover, the role of Mg in the resistance to the coke formation on the catalyst surface was clarified via the results of temperature programmed oxidation (TPO) of spent catalysts after running the reaction for 30 hours at 700 °C.

**Keywords:** dry reforming, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg addition

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. The U.S. Energy Information Administration (EIA), The International Energy Outlook 2016 (IEO2016), [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2016).pdf) (2016)
- [2]. A. Baiker, Utilization of carbon dioxide in heterogeneous catalytic synthesis, *Applied Organometallic Chemistry*, 14, 751–762 (2000).
- [3]. I. Omae, Aspects of carbon dioxide utilization, *Catalysis Today*, 115, 33–52 (2006).



- [4]. L. Milich, The role of methane in global warming: where might mitigation strategies be focused? ", *Global Environmental Change*, 9, 179–201 (1999).
- [5]. O. Boucher, P. Friedlingstein, B. Collins, K.P. Shine, The indirect global warming potential and global temperature change potential due to methane oxidation, *Environmental Research Letters* 4 (2009).
- [6]. W.D. Nordhaus, J. Boyer, *Warming the World: Economic Models of Global Warming*. (2000)
- [7]. O. Rafiu O. Yusuf, Zainura Z. Noor, A.H. Abba, M.A.A. Hassan, M.F.M. Din, Methane emission by sectors: A comprehensive review of emission sources and mitigation methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 5059–5070 (2012).
- [8]. D.J. Wuebbles, K. Hayhoe, Atmospheric methane and global change , *Earth-Science Reviews*, 57, 177–210 (2002).
- [9]. C.D. Elvidge, D. Ziskin, K.E. Baugh, B.T. Tuttle, T. Ghosh, D.W. Pack, E.H. Erwin, M. Zhizhin, A Fifteen Year Record of Global Natural Gas Flaring Derived from Satellite Data, *Energies*, 2, 595–622 (2009).
- [10]. [Http://www.mofahcm.gov.vn/Mofa/Tt\\_Baochi/Nr\\_041126171753/Ns060824151244](http://www.mofahcm.gov.vn/Mofa/Tt_Baochi/Nr_041126171753/Ns060824151244).
- [11]. [Http://Petrotimes.Vn/Bien-Khi-Cacbonic-Co-Hai-Thanh-Co-Loi-58183.Html](http://Petrotimes.Vn/Bien-Khi-Cacbonic-Co-Hai-Thanh-Co-Loi-58183.Html).
- [12]. S. Wang, G.J. Millar, G.Q. Lu, Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: *State of the Art, Energy & Fuels*, 10, 896–904 (1996).
- [13]. M. Haghghi, Z. Sun, J.h. Wu, J. Bromly, H.L. Wee, E. Ng, Y.Wang, D.K. Zhang, On the reaction mechanism of CO<sub>2</sub> reforming of methane over a bed of coal char, *Proceedings of the Combustion Institute*, 31, 1983–1990 (2007).
- [14]. J.R.H. Ross, Natural gas reforming and CO<sub>2</sub> mitigation, *Catalysis Today*, 100, 151–158 (2005).
- [15]. Y.H. Hu, E. Ruckenstein, Catalytic Conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO<sub>2</sub> Reforming, *Advances in Catalysis* 48, 297–345 (2004).
- [16]. K.Takanabe, K. Nagaoka, K. Nariai, K. Aika, Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Journal of Catalysis*, 232, 268–275 (2005).
- [17]. E. Ruckenstein, H.Y. Wang, Carbon Deposition and catalytic deactivation during CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *Journal of Catalysis*, 205, 289–293 (2002).
- [18]. K. Nagaoka, K. Takanabe, K.I. Aika, Modification of Co/TiO<sub>2</sub> for dry reforming of methane at 2 MPa by Pt, Ru or Ni, *Applied Catalysis A: General*, 268, 151–158 (2004).
- [19]. J. Zhang, H. Wang, A.K. Dalai, Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>, *Applied Catalysis A: General*, 339, 121–129 (2008).
- [20]. M.C. J. Bradford, M.A. Vannice, CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub>, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 41, 1–42 (1999).
- [21]. I.S. Pieta M. García-Diéguez, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, Improved Pt-Ni Nanocatalysts for dry reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, 191–199 (2010).
- [22]. T. Maneerung K. Sutthiumporn, Y. Kathiraser, S. Kawi, CO<sub>2</sub> Dry-Reforming of Methane over La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> Perovskite (M=Bi, Co, Cr, Cu, Fe): Roles of lattice oxygen on c-h activation and carbon suppression, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 11195–11207 (2012).
- [23]. H.W. Kim, K.M. Kang, I.W. Shim, H.Y. Kwak, Catalytic test of supported ni catalysts with core/shell structure for dry reforming of methane, *Fuel Processing Technology*, 92, 1236–1243 (2011).
- [24]. Z. Alipour, M. Rezaei, F. Meshkani, Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in dry reforming of methane, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2858–2863 (2014).
- [25]. A. Djaidja, S. Libs, A. Kiennemann, A. Barama, Characterization and activity in dry reforming of

- methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts, *Catalysis Today*, 113, 194–200 (2006).
- [26]. C.E. Daza, A. Kiennemann, S. Moreno, R. Molina, Dry reforming of methane using Ni–Ce catalysts supported on a modified mineral clay, *Applied Catalysis A: General*, 364, 65-74 (7/31/2009).
- [27]. J.G.C.E. Daza, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina, High stability of ce-promoted ni/mg–al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane, *Fuel*, 592–603 (2010).
- [28]. M. Ocsachoque, F. Pompeo, G. Gonzalez, Rh–Ni/CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane dry reforming, *Catalysis Today*, 226–231 (2011).
- [29]. A. Golubovic', S. Nikolic', S. Djuric', A. Valc'ic', The growth of sapphire single crystals, *J. Sehem. Soc.*, 66, 6, 411–418 (2001).
- [30]. CH. Ashok, K.V. Rao, CH. Shilpa Chakra, K.G. Rao, MgO nanoparticles prepared by microwave-irradiation technique and its seed germination application, *Nano Trends: A Journal of Nanotechnology and Its Applications*, 18, 1, 10–18 (2016).
- [31]. C. Pacurariu, I. Lazau, Z. Ecsedi, R. Lazau, P. Barvinschi, G. Marginean, New synthesis methods of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 707–710 (2007).
- [32]. L.C. Lộc, H.T. Cường, N. Trí, Tối ưu thành phần xúc tác CuO và CuO + CeO<sub>2</sub> mang trên  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cho phản ứng oxi hóa sâu *p*-xylen, *Tạp chí Hóa học, số đặc biệt kỷ niệm 45 năm TCHH*, 25–31 (2007).
- [33]. H.S.A. de Sousa, A.N. da Silva, A.J.R. Castro, A. Campos, J. M. Filho, A.C. Oliveira, Mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Correlation between structure and deactivation behaviour of Ni-containing catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 12281–12291 (2012).
- [34]. L.Xu, H. Song, L. Chou, Carbon dioxide reforming of methane over ordered mesoporous NiO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 108–109, 177–190 (2011).