



Nghiên cứu hệ xúc tác tiềm năng dạng Ni⁽⁰⁾/La₂O₃ perovskite trên khung monolith trong sản xuất khí tổng hợp bằng phản ứng reforming khô CO₂ kết hợp steam reforming CH₄

Study of Ni⁽⁰⁾/La₂O₃ perovskite coated on monolith substrates as a promising catalyst for CO₂ dry reforming with steam reforming of methane in syn-gas production

Trần Văn Trí*, Ngô Thúy Phượng¹, Hà Lưu Mạnh Quân¹, Lương Ngọc Thủy¹, Phan Trung Tuấn¹, Lê Phúc Nguyên¹

¹Viện Dầu Khí Việt Nam, Lô E2b-5, Khu Công Nghệ Cao, Quận 9, Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: tritv.pvpro@vpi.pvn.vn

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

ARTICLE INFO

Received: 18/8/2020
 Accepted: 20/12/2020

Keywords:

Perovskite/Monolith,
 CO₂ Reforming with,
 Steam Reforming of
 Methane, Syngas
 production

ABSTRACT

Coated monolith/foam catalysts are promising materials for chemistry applications due to structured reactor configurations providing low expansion coefficient, good thermal stability and low pressure loss. In this study, powdered Ni⁽⁰⁾/La₂O₃ catalysts in perovskite structures, were deposited on cordierite monolith substrates (2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂) by dip-coating method. The catalysts were characterized by N₂ adsorption, XRD, TPR-H₂ analysis. The activity of structured catalysts with various powder loadings (4, 8, 12, 20 and 30 wt %) were evaluated in combined Steam-CO₂ reforming reaction (CH₄/CO₂/H₂O = 2/1/2 vol%) at GHSV = 60.000 h⁻¹. XRD and TPR results showed that the active phase LaNiO₃ were mainly Ni and La₂O₃ distributed on the surface of cordierite channels after air calcination of 850°C, 3 hours and hydrogen reduction of 600°C, 2 hours. The conversion of methane and CO₂ on monolith catalysts, with proper active sites loadings of 12 – 20 wt%, were close to 80 vol% at 800°C. At the same reaction amount of active sites, the feedstock conversion on LaNiO₃/monolith (12 %wt LaNiO₃/monolith) was significantly higher than on corresponding powdered type, respectively 1.6 times of CH₄, 1.8 times of CO₂ conversion.

Giới thiệu chung

Tiềm năng về khí thiên nhiên nói chung và khí đồng hành nói riêng ở nước ta khá dồi dào (khoảng 2.700 tỷ m³, nguồn PVGas thống kê 2012). Nguồn tài nguyên này phân bố từ phía bắc xuống phía nam thềm lục địa, với các cụm bể trầm tích lớn như Sông Hồng, Phú Khánh, Malay - Thổ Chu. Trong đó, khí thiên nhiên chứa hàm lượng CO₂, N₂ cũng chiếm tỷ trọng tương đối cao, tiêu biểu mỏ khí Cá Voi Xanh (150 tỷ m³, hàm lượng CO₂ chiếm từ 30 – 40 %kl) [1]. Ngoài ra, các mỏ khí trữ lượng nhỏ, cận biên và xa bờ (mỏ cận biên) là các mỏ có tiềm năng dầu khí nhưng chưa được thu

gom vì gặp phải những khó khăn khi khai thác, thí dụ như việc áp dụng công nghệ thu gom bằng đường ống truyền thống gặp nhiều khó khăn khi thi công và thường không đạt hiệu quả kinh tế.

Đa số các mỏ khí cận biên thường là mỏ nhỏ có trữ lượng < 0,3 nghìn tỷ feet khối (TCF) nằm trong phạm vi dưới 500 km từ bờ biển (liệt kê một số mỏ nhỏ trong cụm bể Malay-Thổ Chu, Bảng 1). Đây được đánh giá là nguồn cung khí bổ sung quan trọng khi nhu cầu sử dụng khí thiên nhiên trong nước tăng cao. Nhiệm vụ khai thác và sử dụng hiệu quả tài nguyên khí để phục vụ sự nghiệp phát triển kinh tế của đất nước vừa thách

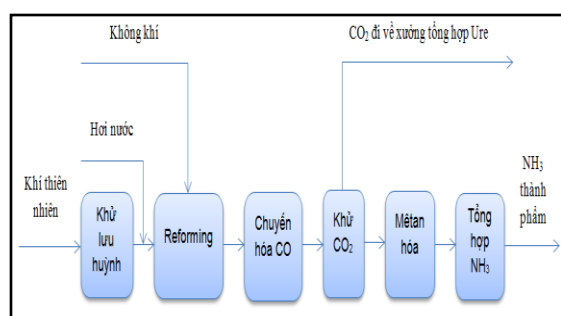
thức nhưng rất tiềm năng cho ngành Dầu khí Việt Nam trong bối cảnh nguồn dầu thô đang dần cạn kiệt.

Bảng 1: Một số nguồn khí tiềm năng tại bể Malay – Thổ Chu

Lô	Tên mỏ	Trữ lượng thu hồi (tcf)	Ghi chú
46/13	Khánh Mỹ -Phú Tân -Rạch Tàu	0,297	Các nhóm mỏ thuộc lô 46 nằm cách đường ống PM3 khoảng 40 - 100 km về hướng Tây. Các mỏ này có hàm lượng CO ₂ khá cao, khoảng 10-50%.
46/07	Nam Du	0,106	
46 CN	Hoa Mai	0,065	
46 CN	Cái Nước	0,078	
46 CN	Sông Đốc	0,026	
51	U Minh	0,077	
51	Minh Hải	0,057	

Nguồn: Ban TKTD, Ban KTDK và Mitra Energy, 2013-2014.

Theo báo cáo của PetroVietnam (2016), khí thiên nhiên Việt Nam đang được khai thác và sử dụng cho sản xuất điện (85%), sản xuất phân bón (15%) và các ngành công nghiệp khác (5%). Chuyển hóa khí thiên nhiên thành sản phẩm phân bón thông qua con đường sản xuất khí tổng hợp bằng phản ứng reforming hơi nước (steam reforming) là công nghệ đang được sử dụng tại hai nhà máy sản xuất phân đạm Việt Nam (Phú Mỹ và Cà Mau) với bản quyền công nghệ của hãng Haldor Topsoe - Đan Mạch. Reforming hơi nước là một trong các giai đoạn công nghệ quan trọng trong dây chuyền sản xuất phân đạm từ nguồn khí tự nhiên (Hình 1).



Hình 1: Sơ đồ quy trình sản xuất Amoniac (Nhà máy Đạm Phú Mỹ)

Chế biến sâu khí thiên nhiên giàu CO₂ thành nguyên liệu trung gian -khí tổng hợp (H₂/CO)- làm nguồn nguyên liệu cho công nghiệp hóa chất là một trong các định hướng chiến lược của ngành dầu khí Việt Nam. Với đặc trưng khí giàu CO₂, chế biến khí này thông qua phản ứng reforming khô (Dry Reforming-DR) đang có sức hấp dẫn lớn các nhà khoa học và công nghệ trong nước và quốc tế bởi quá trình này không những mang lại lợi ích to lớn về kinh tế mà còn

có những lợi ích về môi trường như giảm lượng khí nhà kính (CO₂, CH₄) [2]. Tính đến hiện tại, quá trình chế biến loại nguyên liệu này vẫn chưa được ứng dụng trong điều kiện công nghiệp do vấn đề liên quan đến chất xúc tác và chi phí năng lượng. Chất xúc tác bị giảm hoạt tính một cách nhanh chóng do lượng cốc tạo thành trên bề mặt xúc tác [3]. Một trong số các giải pháp khả quan đang được hướng đến để chế biến hiệu quả là thực hiện phản ứng kết hợp trong đó, phản ứng reforming khô kết hợp với reforming hơi nước hoặc oxi hóa một phần đang được tập trung nghiên cứu.

Reforming hơi nước (SR): $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$;

Reforming khô (DR): $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$;

Oxi hóa một phần (POM): $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$;

Xúc tác trên cơ sở niken khá tiềm năng, đã và đang thay thế hiệu quả các loại xúc tác kim loại quý (Pt, Pd). Xúc tác thường được chế tạo bằng phương pháp ép đùn hoặc vo viên, hoạt động ở thiết bị phản ứng dạng tầng xúc tác cố định. Tuy nhiên, nhược điểm của loại xúc tác là cốc nhanh hình thành, trở lực cao và trọng lượng lớp xúc tác trong thiết bị làm giảm độ bền cơ học xúc tác và hiệu quả xúc tác khi hoạt động ở nhiệt độ cao (750 - 900°C) [4, 5].

Ở quy mô phòng thí nghiệm, nhiều nhóm tác giả đã công bố phát triển thành công các hệ xúc tác dạng khung cấu trúc ứng dụng cho quá trình reforming khí tự nhiên. Hệ xúc tác có cấu trúc dạng monolith/foam cho độ chuyển hóa CH₄ tương đương với hệ xúc tác dạng bột nhưng ở hàm lượng pha hoạt tính thấp hơn rất nhiều [6-8]. Gần đây, nghiên cứu của GS.Moon cho quá trình reforming kết hợp giữa CO₂ và hơi nước thấy rằng, xúc tác niken trên khung foam nhôm có độ chuyển hóa khí tự nhiên giàu CO₂ thành khí tổng hợp cao hơn so với xúc tác niken trên oxit nhôm dạng viên ở cùng điều kiện phản ứng. Điều này là do xúc tác dạng khung foam có tính chất truyền nhiệt tốt và nhiệt phân bố ở lớp xúc tác đồng đều hơn so với xúc tác dạng viên [9-11].

Perovskite, vật liệu với ưu điểm quá trình tổng hợp khá đơn giản và đặc tính cấu trúc đặc biệt. Kích thước pha hoạt tính (Ni) thu được khi đi từ cấu trúc perovskite (LaNiO₃) thường nhỏ hơn các dạng cấu trúc khác, giúp giảm khả năng bị thiêu kết do quá trình khử ở nhiệt độ cao và hạn chế sự hình thành cốc trên các tâm kim loại, do đó, hoạt tính của xúc tác cũng trở nên tốt hơn [12-15].

Với ưu điểm vật liệu và các kết quả khả quan thu được từ việc đánh giá các công trình nghiên cứu công bố,

định hướng sử dụng xúc tác monolith/foam trên cơ sở niken dạng cấu trúc LaNiO_3 cho mục đích sản xuất khí tổng hợp ($\text{H}_2 + \text{CO}$) từ nguồn nguyên liệu khí thiên nhiên giàu CO_2 của Việt Nam là một trong các giải pháp tiềm năng cần được nghiên cứu.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp xúc tác

Xúc tác LaNiO_3 dạng bột được tổng hợp bằng phương pháp Pechini cải tiến [15]. Các hệ xúc tác LaNiO_3 mang trên khung monolith ($\text{LaNiO}_3/\text{monolith}$) được tổng hợp theo phương pháp nhúng ướt [16-19]. Pha hoạt tính LaNiO_3 dạng bột (kích thước 1-2 μm) được phân tán đều trong dung dịch $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ có tỷ lệ thể tích 1:1, phân tán trong bể siêu âm (công suất 900W). Vật liệu nền cordierite monolith thương mại ($5 \times 5 \times 25\text{mm}$, Jiangxi, Trung Quốc) có số lượng kênh dẫn trên đơn vị diện tích inch vuông (cps) khoảng 400, đường kính kênh dẫn 1mm, độ xốp 0,33 g/ml; diện tích bề mặt 0,642 m^2/g . Monolith được tiền xử lý ở 400°C trong 3 giờ trước khi phủ pha hoạt tính lên bề mặt.

Dung dịch pha hoạt tính LaNiO_3 , tỷ lệ rắn lỏng (R/L = 1/50) được phân tán liên tục trong 5 giờ trước khi thực hiện thao tác nhúng ướt với monolith. Các thanh monolith tuần tự được nhúng 30 giây mỗi lượt vào dung dịch, thổi khô bề mặt monolith bằng khí nén trước khi loại ẩm tại 110°C trong 30 phút. Xác định độ tăng khối lượng sau mỗi bước nhúng ướt do pha LaNiO_3 phủ trên bề mặt khung bằng phương pháp cân khối lượng sau sấy loại ẩm. Quá trình nhúng ướt được lặp lại cho đến khi nồng độ niken đạt được mong muốn trước khi nung khối monolith trong không khí tại 850°C trong 3 giờ. Pha hoạt tính LaNiO_3 trên monolith ứng với các nồng độ 4; 8; 12; 20 và 30 %kl LaNiO_3 lần lượt được tổng hợp. Các mẫu chứa x% (khối lượng) Ni trên chất nền monolith được ký hiệu là $x\text{LaNiO}_3/\text{Monolith}$ với $x = 4\%, 8\%, 12\%, 20\%$ và 30%.

Đồng thời, hệ xúc tác LaNiO_3 dạng bột được chuẩn bị với các bước: ép viên trên thiết bị nén thủy lực Hydrotech (Đức) với lực nén ép 6000 psi, phân loại hạt xúc tác trên thiết bị rây cỡ hạt Retsch (Đức) có kích thước 100 – 300 μm , nung nhiệt tại 850°C trong 3 giờ và reforming tại cùng điều kiện phản ứng nhằm so sánh hiệu năng xúc tác với xúc tác monolith tại cùng nồng độ pha hoạt tính.

Phương pháp đặc trưng xúc tác

Phương pháp đo cấu trúc tinh thể, thành phần pha và hàm lượng pha

Cấu trúc tinh thể và thành phần pha trong các mẫu xúc tác được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Mẫu được đo trên thiết bị Bruker AXS D8, dùng điện cực Cu (40kV, 40 mA), góc quét từ 20° đến 70°, bước quét là 0,04°. Nồng độ kim loại pha hoạt tính Ni trên monolith được xác định thông qua phân tích hàm lượng các nguyên tố Ni, La theo phương pháp ICP (Inductivity Coupled Plasma).

Phương pháp đo diện tích bề mặt (BET).

Diện tích bề mặt của xúc tác được xác định bằng hấp phụ đơn lớp N_2 lỏng trên các thiết bị Tristar II (Micromeritics), theo tiêu chuẩn ASTM D4365.

Phương pháp khử theo chương trình nhiệt độ (H_2 -TPR)

Trạng thái tồn tại của hợp chất niken trên xúc tác được xác định bằng H_2 -TPR. Thí nghiệm được thực hiện trên thiết bị AML – 902 của hãng Altamira (Mỹ). Mẫu được tiền xử lý trong dòng N_2 ở 300°C trong 30 phút, sau đó được làm nguội đến 50°C. Quá trình khử theo chương trình nhiệt độ (50 - 850°C) được thực hiện trong dòng khí 10 %tt H_2/Ar với lưu lượng 25ml/phút. Tốc độ gia nhiệt 10°C/phút.

Phương pháp đánh giá độ bền cơ học của pha hoạt tính

Thí nghiệm được thực hiện trên thiết bị phản ứng tăng cố định, hoạt động ở nhiệt độ cao, áp suất khí quyển. Điều kiện đo như sau: tiền xử lý trong dòng khí trơ ở 300°C trong 30 phút, sau đó gia nhiệt đến nhiệt độ 850°C, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong dòng khí N_2 với lưu lượng 500ml/phút trong 5 giờ. Độ chênh lệch khối lượng trước và sau xử lý thể hiện độ bền cơ học giữa pha hoạt tính và vật liệu nền.

Phương pháp đo hoạt tính xúc tác và cấu tạo hệ phản ứng reforming

Phản ứng được thực hiện trong hệ phản ứng mở pha khí liên tục, xúc tác tăng cố định trong khoảng nhiệt độ từ 25 - 850°C ở áp suất khí quyển. Ống phản ứng hình trụ thẳng, được gia nhiệt trong lò dạng trụ, với nhiệt độ và áp suất trong hệ thống được kiểm soát bởi cặp nhiệt điện loại K và áp kế. Tác chất được tiền gia nhiệt trong các đường ống dẫn đến lò phản ứng và đi ra khỏi lò phản ứng ở nhiệt độ khoảng 100°C. Sản phẩm sau phản ứng được tách nước trước khi thu

mẫu. Mẫu khí sản phẩm được đưa đi phân tích bằng máy sắc kí khí GC Agilent 7890A đầu dò TCD và FID.

Điều kiện tiêu chuẩn áp dụng khảo sát quá trình reforming kết hợp như sau: xúc tác sử dụng tương đương 0,2 g pha hoạt tính, lưu lượng dòng khí tổng là 100ml/phút, WHSV = 60.000h⁻¹, nhiệt độ khảo sát từ 25 - 850°C. Sản phẩm được lấy theo nhiệt độ/thời gian khảo sát và được tính toán:

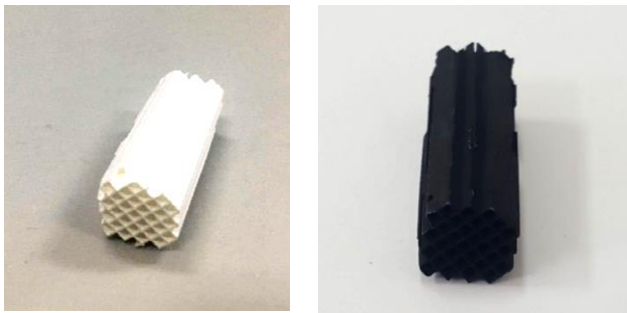
$$\text{Độ chuyển hóa (\%)} = X_i = \frac{n - n(t)}{n}$$

Với n: thành phần các khí tác chất và sản phẩm tại các thời điểm khảo sát
 Kết quả đặc trưng hóa lý và hoạt tính xúc tác được phân tích trên các thiết bị chuyên dụng tại Viện Dầu Khí Việt Nam, cơ sở thành phố Hồ Chí Minh.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng hóa lý của xúc tác sau tổng hợp

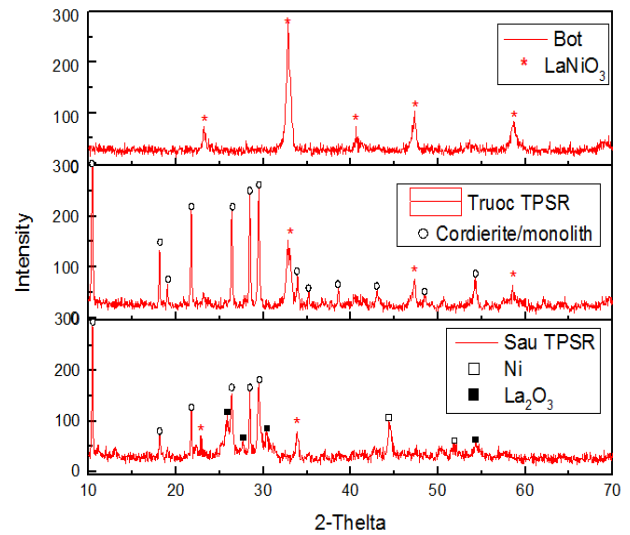
Mẫu xúc tác LaNiO₃/monolith thu được sau khi được tổng hợp cho kết quả ngoại quan với màu sắc khá đồng nhất trên khắp bề mặt ngoài và trong các kênh mao dẫn monolith, thông thoáng các trong toàn bộ kênh dẫn (Hình 2). Có thể nhận thấy rằng, thành phần hoạt tính phân bố khá tốt trên bề mặt khung monolith.



(A): Monolith (mẫu trắng) (B) Xúc tác LaNiO₃/Monolith

Hình 2: Hình ảnh ngoại quan khung monolith trắng (A) và mẫu xúc tác sau khi đưa 12% LaNiO₃ lên khung monolith (B)

Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu xúc tác LaNiO₃ dạng bột và LaNiO₃/monolith trước và sau phản ứng reforming tại 12 %kl pha hoạt tính (với BET bột LaNiO₃ 4,23 m²/g, khung monolith trắng 0,64 m²/g, LaNiO₃/monolith 1,61 m²/g) được trình bày trong Hình 3.



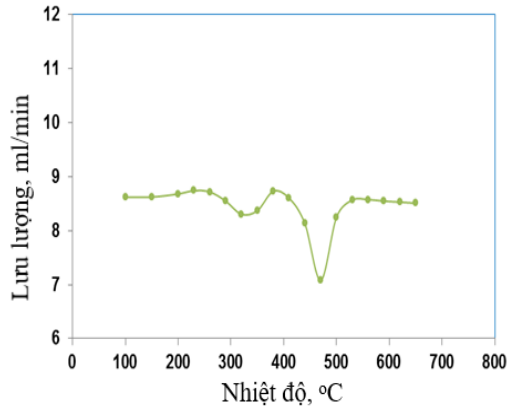
Hình 3: Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu xúc tác: (A): LaNiO₃ dạng bột (fresh), (B): LaNiO₃/Monolith sau tổng hợp, (C): LaNiO₃/monolith sau reforming

Trước tiên, tại các vị trí góc 2θ quét từ 10° - 70°, thành phần pha trong mẫu xúc tác 12%kl LaNiO₃/monolith sau tổng hợp (fresh) xuất hiện pic đặc trưng pha nền cordierite và pic đặc trưng LaNiO₃. Vị trí các pic LaNiO₃ có góc 2θ trùng với vị trí pic pha mẫu perovskite dạng bột. Đối với phổ XRD mẫu LaNiO₃/monolith sau quá trình phản ứng, ngoài các pic liên quan đến pha cordierite còn xuất hiện thêm hai pic mới đặc trưng cho các pha Ni⁽⁰⁾ và La₂O₃, đây là các tâm hoạt tính thực hiện quá trình reforming chuyển hoá nguyên liệu thành khí tổng hợp [20]. Theo XRD, các tâm xúc tác cho quá trình reforming đã được đưa lên bề mặt monolith và có liên kết pha nền.

Kết quả phân tích TPR-H₂ 12%LaNiO₃/Monolith (Hình 4): hai pic đặc trưng của quá trình khử bằng tác nhân H₂ với các giai đoạn khử niken như sau:

- Pic thứ nhất ứng với $2\text{LaNiO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ ở nhiệt độ 350-400°C;
- Pic thứ hai đặc trưng cho khử niken về dạng niken tự do $\text{Ni}^{(0)}$ $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Ni} + \text{La}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$ ở khoảng nhiệt độ 400-550°C.

Phổ TPR xúc tác này tương tự với kết quả nghiên cứu TPR- H₂ trên hệ perovskite của nhóm tác giả T.Maneerung [21]. Như vậy, quá trình khử đưa các tâm hoạt tính từ trạng thái Ni⁽³⁺⁾ sang Ni⁽⁰⁾ hoạt động được tiến hành ở nhiệt độ khử 600°C trong 2 giờ với tác nhân khử H₂.

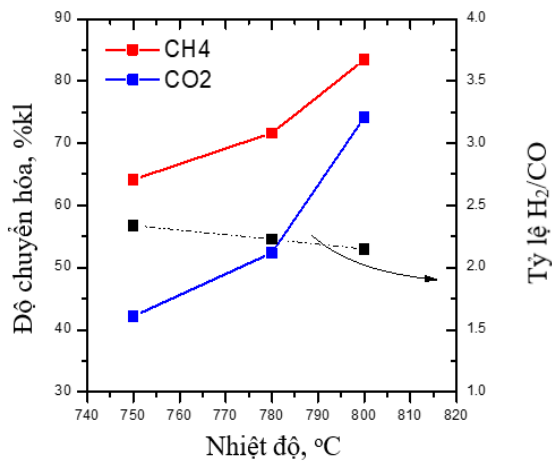


Hình 4: Phổ TPR-H₂ mẫu 12%LaNiO₃/monolith

Thêm vào đó, thí nghiệm đánh giá khả năng pha hoạt tính bị bóc tách khỏi bề mặt khung của xúc tác 12%LaNiO₃/monolith (ứng khối lượng 11,63 %kl LaNiO₃ bằng phân tích thành phần nguyên tố trên thiết bị ICP) được thực hiện ở điều kiện ở dòng khí tốc độ cao (500 ml/phút). Sau 05 giờ thử nghiệm, độ giảm khối lượng trước và sau khảo sát là không đáng kể ($\Delta m \approx 0,01\%kl$).

Nhận thấy rằng, pha hoạt tính LaNiO₃ đã được phân tán và bám dính tốt trên bề mặt vật liệu monolith. Do đó, xúc tác này được khử với tác nhân H₂ tại điều kiện 600°C, 2 giờ và sử dụng làm chất xúc tác cho phản ứng reforming dry-steam kết hợp.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả phản ứng reforming trên xúc tác monolith



Hình 5: Độ chuyển hoá nguyên liệu theo CH₄ và CO₂ trên LaNiO₃/monolith theo nhiệt độ

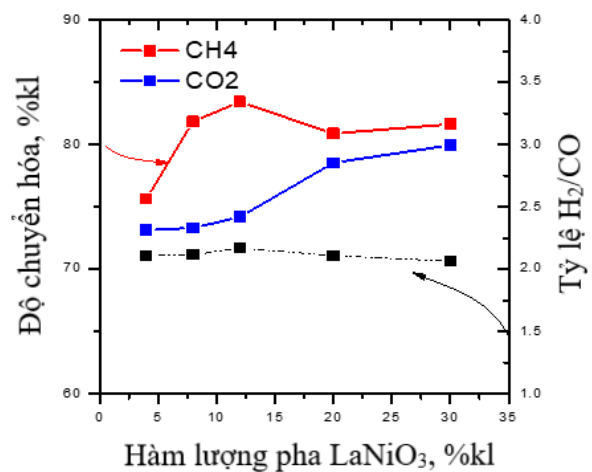
Nhiệt độ phản ứng reforming kết hợp từ 750 - 800°C được thực hiện nhằm xác định điều kiện nhiệt độ phù hợp cho các nghiên cứu tiếp theo (Hình 5). Các thông số phản ứng khác được cố định gồm:

- Nguyên liệu: thành phần mô phỏng tương tự thành phần khí mỏ Cá Voi Xanh (CH₄/CO₂ = 2/1), tỷ lệ nguyên liệu/hơi nước = 3/2;
- Tốc độ không gian thể tích (GHSV) = 60.000 h⁻¹ (ứng với Q = 200ml/phút, V_{xúc tác} = 0,2 ml);

Kết quả Hình 5 cho thấy, độ chuyển hóa CH₄ và CO₂ đều tăng khi tăng nhiệt độ phản ứng. Tại 750°C, độ chuyển hóa CH₄ đạt 64,2% và tăng lên 83,4% khi nhiệt độ tăng đến 800°C ($\Delta X = 19,2\%$). Độ chuyển hóa CO₂ khá thấp 42,2% tại 750°C, tăng nhanh đạt 74,2% ở nhiệt độ 800°C (độ chênh lệch $\Delta X = 30\%$).

Kết quả này được giải thích do phản ứng reforming là các phản ứng thu nhiệt mạnh. Nhiệt độ càng cao thì enthalpy nhiệt (ΔH) càng tăng, thúc đẩy quá trình chuyển hóa CH₄ và CO₂, đặc biệt, phản ứng reforming khô rất thuận lợi ở điều kiện nhiệt độ cao. Tại vùng nhiệt độ 800°C, phản ứng reforming khô càng chiếm ưu thế hơn hẳn so với reforming hơi nước, điều này được thể hiện qua tốc độ tăng độ chuyển hóa của CH₄ và CO₂, cụ thể là độ chuyển hóa CH₄ tăng 19,2%, trong khi độ chuyển hóa CO₂ tăng đến gần 30% trong khoảng nhiệt độ từ 750 – 800°C, cùng với sản phẩm khí tổng hợp có tỷ lệ H₂/CO giảm nhẹ từ 2,3 xuống 2,1. Nhóm nghiên cứu của Olah cũng thu được kết quả tương tự khi khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đối với quá trình reforming khí metan [22]. Từ kết quả này nhận thấy, LaNiO₃/monolith xúc tác khá hiệu quả cho phản ứng reforming kết hợp tại nhiệt độ cao 800°C. Điều kiện phản ứng này được áp dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh hưởng của nồng độ pha hoạt tính LaNiO3 đến hiệu quả phản ứng reforming trên xúc tác monolith



Hình 6: Độ chuyển hoá nguyên liệu theo CH₄ và CO₂ trên LaNiO₃/monolith theo nồng độ LaNiO₃

Tăng nồng độ LaNiO_3 trên monolith từ 4 - 12 %kl, chuyển hóa CH_4 tăng khá mạnh từ 75 – 83%, trong khi độ chuyển hóa của CO_2 tăng không đáng kể ($\Delta X = 2\%$). Hoạt tính xúc tác có sự thay đổi tiếp tục tăng hàm lượng LaNiO_3 từ 12 đến 20% kl với X_{CH_4} xu hướng giảm nhẹ 1,5 đơn vị, X_{CO_2} tăng tiếp 4 đơn vị (74 lên 78%). Tại hàm lượng LaNiO_3 30%kl, độ chuyển hóa CH_4 và CO_2 không cải thiện thêm, chỉ tương đương $X_{\text{nguyên liệu}}$ tại hàm lượng LaNiO_3 20%kl. Hiệu quả xúc tác cho phản ứng không tiếp tục tăng cao như kỳ vọng ở hàm lượng pha hoạt tính cao (Hình 6).

Độ chuyển hoá nguyên liệu theo thành phần pha hoạt tính monolith thu được (Hình 6) khá thú vị, có thể đến từ một số nguyên nhân sau:

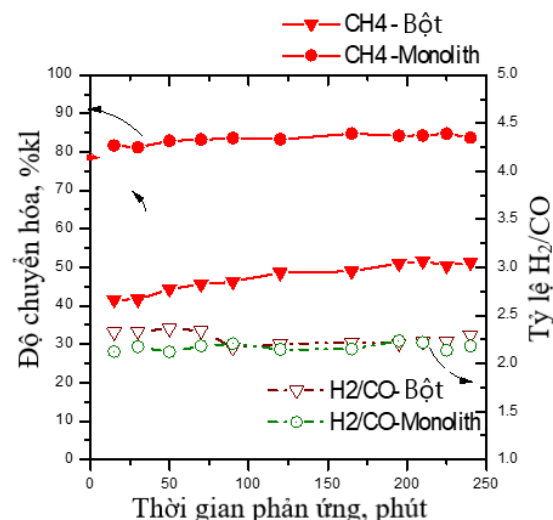
- Tăng nồng độ, tăng số lượng tâm hoạt tính, tăng xác suất tiếp xúc với nguyên liệu, tăng chuyển hóa;
- Khi tăng lượng pha LaNiO_3 cao hơn 20%kl (20 - 30 %kl) xảy ra các lớp hoạt tính chồng lên nhau, che lấp tâm hoạt tính thì độ chuyển hoá không tăng không đáng kể (diện tích bề mặt của nền monolith thấp 0,64 m^2/g)
- Phản ứng reforming pha khí xảy ra trên bề mặt tiếp xúc pha theo phương song song trên các kênh mao quản, lúc này chỉ có phân tử Ni lớp ngoài cùng tiếp xúc với tác chất và phản ứng xảy ra;
- Ngoài ra, thời gian lưu phân tử nguyên liệu trong khối xúc tác, cơ chế cạnh tranh tâm hoạt tính cũng là một trong các yếu tố ảnh hưởng đến giới hạn chuyển hóa.

Có thể nhận thấy, hàm lượng pha LaNiO_3 (12 đến 20%kl) trên monolith mang hiệu quả chuyển hóa tốt ($X \sim 80\%$) tại điều kiện phản ứng này.

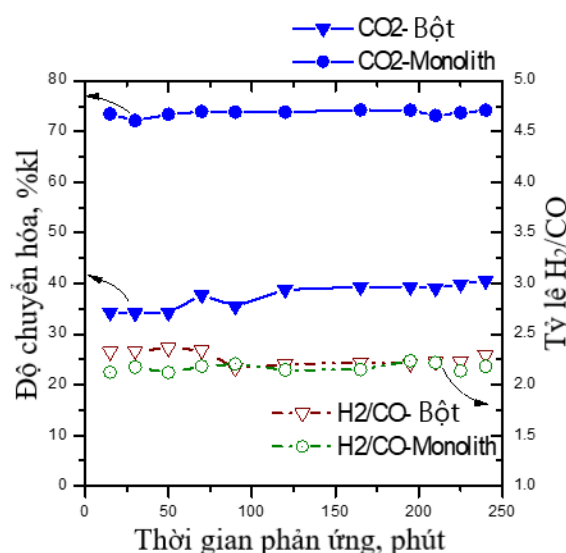
Đánh giá hiệu quả xúc tác của dạng monolith và dạng bột truyền thống

Hiệu quả chuyển hóa của xúc tác dạng Ni/monolith và xúc tác dạng bột (LaNiO_3), hoạt tính của chúng được đánh giá thông qua phản ứng reforming kết hợp tại cùng lượng xúc tác tại GHSV (60.000h^{-1}). Độ chuyển hóa CH_4 , CO_2 và tỷ lệ H_2/CO của hai xúc tác được biểu diễn tại Hình 7 và Hình 8.

So với dạng bột (100-300 μm), xúc tác dạng monolith cho độ chuyển hóa cao gấp 1,6 lần đối với CH_4 ($X_{\text{bột}} = 50\%$, $X_{\text{monolith}} = 83\%$), cao gấp 1,8 lần với CO_2 ($X_{\text{bột}} = 40\%$, $X_{\text{monolith}} = 74\%$). Cơ cấu sản phẩm gồm khí H_2 , CO tỷ lệ $\text{H}_2/\text{CO} \sim 2,3$, lượng nhỏ tác chất chưa phản ứng (CH_4 , CO_2).



Hình 7: Hiệu quả chuyển hóa CH_4 và tỷ lệ H_2/CO mẫu 12% $\text{LaNiO}_3/\text{Monolith}$ và LaNiO_3 dạng bột. Nguyên liệu $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 2/1/2$, GHSV = 60.000h^{-1} , $T = 800^\circ\text{C}$



Hình 8: Hiệu quả chuyển hóa CO_2 và tỷ lệ H_2/CO mẫu 12% $\text{LaNiO}_3/\text{Monolith}$ và LaNiO_3 dạng bột. Nguyên liệu $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 2/1/2$, GHSV = 60.000h^{-1} , $T = 800^\circ\text{C}$

Như vậy, mẫu $\text{LaNiO}_3/\text{monolith}$ cho hiệu quả xúc tác tốt so với xúc tác dạng bột khi xét tại cùng hàm lượng pha hoạt tính. Kết quả thu được này cũng tương tự như kết quả nghiên cứu về phản ứng metan hóa trên xúc tác Ni/monolith và Ni dạng viên cầu của nhóm tác giả G.S Moon và G.A. Jarvi [10, 23]. Độ chuyển hóa trên xúc tác monolith cao hơn so với xúc tác dạng bột có thể do hiệu ứng khuếch tán mao quản của tác chất trên dạng monolith thấp hơn so với dạng bột. Thêm vào đó, với các tính chất ưu việt của vật liệu monolith như hệ số truyền nhiệt, truyền khối cao và các tâm hoạt tính tập trung phân bố trên bề mặt kênh thành

lớp mỏng (bề dày 1-3 μm [24]), tâm hoạt tính không di chuyển vào bên trong vi mao quản hay trở lực di chuyển nguyên liệu qua khối xúc tác bột/viên vi cầu trong ống phản ứng.

Kết luận

Đã tổng hợp thành công hệ xúc tác niken dạng LaNiO_3 (12 - 20%kl) trên vật liệu khung monolith, có hoạt tính tốt khi ứng dụng cho phản ứng reforming kết hợp với độ chuyển hóa nguyên liệu cao, đạt 80% tại nhiệt độ 800°C. Xúc tác có độ bền cơ lý, có hoạt tính ổn định trong 5 giờ phản ứng và đạt hiệu quả chuyển hóa cao hơn so với các loại xúc tác ở dạng bột truyền thống.

Đã bước đầu thu được kết quả khả quan khi ứng dụng xúc tác cơ sở niken/monolith cho mục đích sản xuất khí tổng hợp từ nguồn nguyên liệu khí thiên nhiên giàu CO_2 , có thành phần mô phỏng tương tự các mỏ khí của Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

1. Trương Minh Huệ, Sản xuất các sản phẩm hóa dầu từ khí thiên nhiên mỏ Cá Voi Xanh, Tạp chí Petrovietnam 2017.
2. Song C., Chem. Inno. 31(2001) 21 - 26. EDB-01:025501
3. Choudhary, Appl. Ener. 83(2006) 1024 - 1032. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2005.09.008>
4. Peymani M., Alavi S.M, and Rezaei, Appl. Catal. A: General 529(5)(2017) 1 - 9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.012>
19. Neda Mazinarian, Regulatory Toxicol. Pharma. 65(2013) 135-146. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2012.10.014>
20. Maneerung T., Catal. Today 171(2011) 26-27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.080>
5. Peymani M., J. Hydro. Ener. 41(42)(2016) 19057-19069. <https://doi.org/10.1016/j.jhydene.2016.07.072>
6. Hamidreza F.H., Chem. Eng. Sci. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.04.030>
7. Sharma P.O., Chem. Res. 46(2007) 9053-9060. <https://doi.org/10.1021/ie070373+>
Srisurat T., Adv. Mater. Res. 5(2013) 1257-1264. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.805-806.1257>
8. Yang E.H, Inter. J. Hydro Ener. 40(2015) 11831-11839. <https://doi.org/10.1016/j.jhydene.2015.06.021>
9. Moon D.J, Fuel Process. Technol. 124(2014) 97-103. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.021>
10. Moon D.J, Catal. Today, 299(2018) 242-250. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.050>
11. Zhang and Varykios, Appl. Catal. A: General 138(1)(1996) 109-133. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00238-3](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00238-3)
12. Gallego G.S., Ind. Eng. Chem. Res. 47(2008) 9272-9278. <https://doi.org/10.1021/ie800281t>
13. Trần Văn Trí, Tạp chí xúc tác hấp phụ 6(2)(2017) 135-141.
14. Trần Văn Trí, Tạp chí xúc tác và hấp phụ 8(2019) 55-62.
15. Raj, Harold and Balakotaiah, Chem. Eng. J. 254(2014) 452-462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.105>
16. Tomasic V., Catal. Today 119(2007) 106-113. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.08.047>
17. Villegas L., Appl. Catal. A: General 320(2007) 43-55. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.12.011>
18. Ouzzine M., Appl. Catal. A: General 342(2008) 150-158. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.03.014>
21. Olah G.A., J. Ame. Chem. Soc. 135(2)(2012) 648-650. <https://doi.org/10.1021/ja311796n>
22. Jarvi G.A., Chem. Eng. Commu. 4(1980) 325-341.
23. Arendt E., Appl. Catal. A: General 339(2008) 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.01.016>