

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Nguyên Phương

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HỆ XÚC TÁC Ni/SiC BIẾN
TÍNH ỨNG DỤNG CHUYỂN HÓA CARBON DIOXIDE
THÀNH KHÍ NHIÊN LIỆU**

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

TP. Hồ Chí Minh - 2023

NGUYỄN NGUYỄN PHƯƠNG

HÓA VÀ CƠ

2023

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Nguyên Phương

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HỆ XÚC TÁC Ni/SiC BIẾN TÍNH
ỨNG DỤNG CHUYỂN HÓA CARBON DIOXIDE THÀNH KHÍ
NHIÊN LIỆU**

Chuyên ngành: Hóa Vô cơ
Mã số: 8440113

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:
1. TS. Phạm Thị Thùy Phương
2. TS. Võ Nguyễn Đại Việt

TP. Hồ Chí Minh - 2023

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực, nếu sai tôi hoàn toàn chịu trách nhiệm.

TP. Hồ Chí Minh, ngày 17 tháng 04 năm 2023

Học viên cao học

Nguyễn Nguyên Phương

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin chân thành cảm ơn quý thầy cô giảng dạy tại Học viện Khoa học và Công nghệ đã tạo điều kiện, tận tình giảng dạy, truyền đạt kiến thức quý báu trong suốt thời gian vừa qua.

Quan trọng hơn hết, em xin cảm ơn TS. Phạm Thị Thùy Phương và TS. Võ Nguyễn Đại Việt đã trực tiếp giảng dạy, hướng dẫn tận tâm và tạo điều kiện thuận lợi cho em thực hiện nghiên cứu này. Nhờ những sự chỉ bảo, hướng dẫn quý giá đó mà đề tài được định hướng thực hiện theo con đường đúng đắn nhất.

Em cũng xin cảm ơn Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.05-2019.344 đã tài trợ toàn bộ trợ kinh phí học tập và thực hiện nghiên cứu này.

Bên cạnh đó, em xin gửi lời cảm ơn đến tập thể nhóm nghiên cứu thuộc Viện Công nghệ Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện về mặt trang thiết bị, cơ sở vật chất để thực hiện các nghiên cứu. Đặc biệt, em xin cảm ơn anh Nguyễn Phúc Hoàng Duy đã tận tâm hướng dẫn em về mặt kỹ thuật và chịu trách nhiệm về các thiết bị để em có thể hoàn thành luận văn này. Đồng thời, em xin cảm ơn đến các bạn đồng nghiệp Hồ Gia Thiên Thanh, Đỗ Bá Long, Lê Thị Bảo Ngọc và Trần Thị Kim Thoa đã luôn đồng hành, lắng nghe, chia sẻ và trao đổi cùng em suốt chặng đường vừa qua.

Tại đây, em cũng xin gửi lời tri ân đến gia đình thân yêu, đặc biệt là mẹ đã thấu hiểu và động viên em vững bước trên con đường mình đã lựa chọn. Cuối cùng, em xin cảm ơn gia đình người bạn thân thiết Ngô Ngọc Linh đã quan tâm, giúp đỡ và hỗ trợ về mặt vật chất cũng như tinh thần cho em trong suốt chặng đường học tập và làm việc vừa qua.

Xin cảm ơn mọi người.

Trân trọng.

TP. Hồ Chí Minh, ngày 17 tháng 04 năm 2023

Học viên cao học

Nguyễn Nguyễn Phương

MỤC LỤC

| | |
|---|------|
| LỜI CAM ĐOAN | i |
| LỜI CẢM ƠN | ii |
| MỤC LỤC..... | iii |
| DANH MỤC KÝ HIỆU VIẾT TẮT..... | vii |
| DANH MỤC HÌNH ẢNH | viii |
| DANH MỤC BẢNG BIỂU | x |
| MỞ ĐẦU..... | 1 |
| CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN..... | 4 |
| 1.1. QUÁ TRÌNH CHUYỂN HÓA KHÍ CARBON DIOXIDE THÀNH KHÍ NHIÊN LIỆU | 4 |
| 1.1.1. Quá trình methane hóa | 4 |
| 1.1.2. Quá trình reforming | 4 |
| 1.1.2.1. Quá trình reforming methane..... | 4 |
| 1.1.2.2. Quá trình reforming methanol..... | 6 |
| 1.1.2.3. Quá trình reforming ethanol..... | 7 |
| 1.2. XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG REFORMING ETHANOL VÀ METHANE HÓA CARBON DIOXIDE..... | 8 |
| 1.2.1. Lịch sử phát triển | 8 |
| 1.2.2. Pha hoạt động xúc tác | 9 |
| 1.2.2.1. Pha hoạt động dựa trên kim loại quý | 9 |
| 1.2.2.2. Pha hoạt động dựa trên kim loại thường..... | 11 |
| 1.2.3. Chất mang | 13 |
| 1.2.3.2. Ảnh hưởng của diện tích bề mặt riêng của chất mang..... | 13 |
| 1.2.3.3. Ảnh hưởng của liên kết chất mang – pha hoạt động..... | 13 |
| 1.2.3.4. Ảnh hưởng hệ số dẫn nhiệt của chất mang | 14 |
| 1.2.4. Chất biến tính | 15 |
| 1.2.4.2. Chất biến tính kim loại quý..... | 15 |
| 1.2.4.3. Chất biến tính oxide kim loại..... | 16 |

| | |
|--|----|
| CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM | 18 |
| 2.1. TỔNG HỢP XÚC TÁC..... | 18 |
| 2.1.1. Các hệ xúc tác nghiên cứu | 18 |
| 2.1.2. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất..... | 18 |
| 2.1.2.1. Thiết bị và dụng cụ..... | 18 |
| 2.1.2.2. Hóa chất | 19 |
| 2.1.3. Quy trình điều chế xúc tác | 19 |
| 2.1.3.1. Điều chế xúc tác trên cơ sở Ni mang trên SiC..... | 19 |
| 2.1.3.2. Điều chế xúc tác trên chất mang SiO ₂ | 20 |
| 2.1.3.3. Điều chế xúc tác trên chất mang hỗn hợp SiC-SiO ₂ | 21 |
| 2.1.3.4. Điều chế xúc tác biến tính với Dy..... | 22 |
| 2.2. KHẢO SÁT TÍNH CHẤT LÝ-HÓA CỦA XÚC TÁC | 23 |
| 2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)..... | 23 |
| 2.2.2. Phương pháp hấp phụ BET xác định diện tích bề mặt riêng | 23 |
| 2.2.3. Phương pháp khử bằng hydro theo chương trình nhiệt độ (H ₂ -TPR)..... | 24 |
| 2.2.4. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)..... | 25 |
| 2.2.5. Phương pháp giải hấp CO ₂ theo chương trình nhiệt độ (CO ₂ -TPD)..... | 26 |
| 2.2.6. Phương pháp oxy hóa theo chương trình nhiệt độ (TPO)..... | 26 |
| 2.3. KHẢO SÁT HOẠT TÍNH XÚC TÁC..... | 26 |
| 2.3.1. Thiết bị, dụng cụ | 26 |
| 2.3.2. Hệ thống thí nghiệm..... | 26 |
| 2.3.2.1. Hệ thống thí nghiệm cho quá trình methane hóa CO ₂ | 26 |
| 2.3.2.2. Hệ thống thí nghiệm cho phản ứng reforming ethanol | 28 |
| 2.3.3. Quy trình khảo sát hoạt tính cho phản ứng methane hóa CO ₂ | 29 |
| 2.3.3.1. Điều kiện phản ứng | 29 |
| 2.3.3.2. Chuẩn bị và hoạt hóa xúc tác | 29 |
| 2.3.3.3. Tiến hành phản ứng..... | 29 |
| 2.3.3.4. Phân tích xử lý số liệu..... | 30 |
| 2.3.4. Quy trình khảo sát hoạt tính cho phản ứng reforming ethanol | 30 |

| | |
|---|----|
| 2.3.4.1. Điều kiện phản ứng | 30 |
| 2.3.4.2. Chuẩn bị và hoạt hóa xúc tác | 30 |
| 2.3.4.3. Tiến hành phản ứng..... | 30 |
| 2.3.4.4. Phân tích xử lý số liệu..... | 31 |
| CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN..... | 32 |
| 3.1. ĐẶC TRUNG LÝ-HÓA CỦA XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ Ni | 32 |
| 3.1.1. Ảnh hưởng của hàm lượng chất hoạt động đến tính chất lý-hóa của xúc tác | 32 |
| 3.1.1.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)..... | 32 |
| 3.1.1.2. Diện tích bề mặt riêng BET | 33 |
| 3.1.1.3. Khử H ₂ theo chương trình nhiệt độ (H ₂ -TPR) | 33 |
| 3.1.1.4. Hình thái bề mặt xúc tác (TEM) | 35 |
| 3.1.2. Ảnh hưởng nhiệt độ nung đến tính chất lý-hóa của xúc tác Ni/SiC | 36 |
| 3.1.2.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)..... | 36 |
| 3.1.2.2. Diện tích bề mặt riêng BET | 37 |
| 3.1.2.3. Khử H ₂ theo chương trình nhiệt độ (H ₂ -TPR) | 37 |
| 3.1.3. Ảnh hưởng của chất mang đến tính chất lý-hóa của xúc tác | 38 |
| 3.1.3.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)..... | 38 |
| 3.1.3.2. Diện tích bề mặt riêng BET | 40 |
| 3.1.3.3. Khử H ₂ theo chương trình nhiệt độ (H ₂ -TPR)..... | 40 |
| 3.1.3.4. Giải hấp CO ₂ theo chương trình nhiệt độ (CO ₂ -TPD) | 41 |
| 3.1.4. Ảnh hưởng của chất xúc tiến Dy đến tính chất lý-hóa của xúc tác trên cơ sở Ni..... | 43 |
| 3.1.4.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)..... | 43 |
| 3.1.4.2. Diện tích bề mặt riêng BET | 46 |
| 3.1.4.3. Khử H ₂ theo chương trình nhiệt độ (H ₂ -TPR)..... | 46 |
| 3.1.4.4. Giải hấp CO ₂ theo chương trình nhiệt độ (CO ₂ -TPD) | 50 |
| 3.2. HOẠT TÍNH XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ Ni CHO PHẢN ỨNG METHANE HÓA CO ₂ | 52 |

| | |
|--|----|
| 3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng pha hoạt động đến hoạt tính của xúc tác Ni/SiC..... | 52 |
| 3.2.1.1. Hoạt tính xúc tác | 52 |
| 3.2.1.2. Đặc trưng của xúc tác sau phản ứng | 53 |
| 3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hoạt tính xúc tác | 54 |
| 3.2.3. Ảnh hưởng của chất mang đến hoạt tính xúc tác | 55 |
| 3.2.4. Ảnh hưởng của chất xúc tiến Dy đến hoạt tính xúc tác | 56 |
| 3.2.5. Độ bền xúc tác trong phản ứng methane hóa CO ₂ | 60 |
| 3.2.5.1. Hoạt tính xúc tác trong phản ứng methane hóa CO ₂ ở 350 °C trong 30 giờ | 60 |
| 3.2.5.2. Xác định hàm lượng carbon lắng đọng trên xúc tác sau khảo sát độ bền xúc tác trong phản ứng methane hóa CO ₂ | 61 |
| 3.3. THỬ NGHIỆM XÚC TÁC Ni/SiC-SiO ₂ BIẾN TÍNH Dy TRONG PHẢN ỨNG DRY REFORMING ETHANOL | 62 |
| 3.3.1. Hoạt tính xúc tác trong phản ứng DRE..... | 62 |
| 3.3.2. Xác định hàm lượng carbon lắng đọng trên xúc tác sau phản ứng DRE | 65 |
| KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ | 67 |
| KẾT LUẬN | 67 |
| KIẾN NGHỊ..... | 67 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO..... | 69 |

DANH MỤC KÝ HIỆU VIẾT TẮT

| Từ viết tắt | Diễn giải đầy đủ | |
|-------------|-----------------------------------|--|
| | Tiếng Anh | Tiếng Việt |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller | Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ nitơ |
| DRE | Dry reforming ethanol | |
| DRM | Dry reforming methane | |
| DRMe | Dry reforming methanol | |
| GC | Gas chromatography | Máy sắc ký khí |
| MSI | Metal-support interaction | Liên kết kim loại-chất mang |
| MW | Microwave | Vi sóng |
| SRE | Steam reforming ethanol | Reforming hơi nước ethanol |
| TEOS | Tetraethyl orthosilicate | |
| TEM | Transmission Electron Microscopy | Kính hiển vi điện tử truyền qua |
| TPD | Temperature programmed desorption | Phương pháp giải hấp theo chương trình nhiệt độ |
| TPO | Temperature programmed oxidation | Phương pháp oxy hóa theo chương trình nhiệt độ |
| TPR | Temperature programmed reduction | Phương pháp khử theo chương trình nhiệt độ |
| XRD | X-Ray Diffraction | Nhiễu xạ tia X |

DANH MỤC HÌNH ẢNH

| | |
|---|----|
| <i>Hình 1.1: Môi trường xử lý tạo ra các MSI khác nhau giữa các chất xúc tác Ni/TiO₂ cho phản ứng methane hóa CO₂ [97]</i> | 14 |
| <i>Hình 2.1: Quy trình điều chế xúc tác Ni/SiC</i> | 20 |
| <i>Hình 2.2: Hệ thống nhỏ giọt TEOS bằng bơm syringe</i> | 21 |
| <i>Hình 2.3: Quy trình điều chế chất mang SiC-SiO₂</i> | 22 |
| <i>Hình 2.4: Sơ đồ hệ thống thí nghiệm quá trình methane hóa CO₂</i> | 27 |
| <i>Hình 2.5: Hệ thống thí nghiệm cho phản ứng dry reforming ethanol</i> | 28 |
| <i>Hình 3.1: Phổ XRD của chất mang SiC (a) và các xúc tác 1%Ni/SiC-500 (b); 5%Ni/SiC-500 (c); 10%Ni/SiC-500 (d) và 15%Ni/SiC-500 (e)</i> | 32 |
| <i>Hình 3.2: Giảm đồ H₂-TPR của chất mang SiC (a) và các xúc tác 1%Ni/SiC-500 (b); 5%Ni/SiC-500 (c); 10%Ni/SiC-500 (d); và 15%Ni/SiC-500 (e)</i> | 34 |
| <i>Hình 3.3: Ảnh TEM của xúc tác 10%Ni/SiC-500</i> | 35 |
| <i>Hình 3.4: Biểu đồ phân bố kích thước của hạt NiO trong xúc tác 10%Ni/SiC-500</i> | 35 |
| <i>Hình 3.5: Phổ XRD của chất mang SiC (a) và các xúc tác 10%Ni/SiC-500 (b); 10%Ni/SiC-600 (c) và 10%Ni/SiC-700 (d)</i> | 36 |
| <i>Hình 3.6: Giảm đồ H₂-TPR của các xúc tác 10%Ni/SiC-500 (a); 10%Ni/SiC-600 (b) và 10%Ni/SiC-700 (c)</i> | 38 |
| <i>Hình 3.7: Phổ XRD của các xúc tác 10%Ni/SiC-500 (a); 10%Ni/SiO₂-500 (b) và 10%Ni/SiC-SiO₂-500 (c)</i> | 39 |
| <i>Hình 3.8: Giảm đồ H₂-TPR của các xúc tác 10%Ni/SiC-500 (a); 10%Ni/SiO₂ (b) và 10%Ni/SiC-SiO₂ (c)</i> | 41 |
| <i>Hình 3.9: Giảm đồ CO₂-TPD của các xúc tác 10%Ni/SiC-500 (a); 10%Ni/SiO₂ (b) và 10%Ni/SiC-SiO₂ (c)</i> | 42 |
| <i>Hình 3.10: Phổ XRD của các xúc tác 10%Ni/SiC-500 (a); 0,5%Dy-10%Ni/SiC (b) và 1%Dy-10%Ni/SiC (c)</i> | 44 |
| <i>Hình 3.11: Phổ XRD của xúc tác 10%Ni/SiO₂-500 (a); 0,5%Dy-10%Ni/SiO₂ (b) và 1%Dy-10%Ni/SiO₂ (c)</i> | 45 |
| <i>Hình 3.12: Phổ XRD của các xúc tác 10%Ni/SiC-SiO₂-500 (a); 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ (b) và 1%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ (c)</i> | 46 |
| <i>Hình 3.13: Giảm đồ H₂-TPR của các xúc tác 10%Ni/SiC-500 (a); 0,5%Dy-10%Ni/SiC (b) và 1%Dy-10%Ni/SiC (c)</i> | 47 |
| <i>Hình 3.14: Giảm đồ H₂-TPR của các xúc tác 10%Ni/SiO₂-500 (a); 0,5%Dy-10%Ni/SiO₂ (b) và 1%Dy-10%Ni/SiO₂ (c)</i> | 48 |

| | |
|--|----|
| Hình 3.15: Giản đồ H_2 -TPR của các xúc tác 10%Ni/SiC-SiO ₂ (a); 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO ₂ (b) và 1%Dy-10%Ni/SiC-SiO ₂ (c) | 50 |
| Hình 3.16: Giản đồ CO ₂ -TPD của các xúc tác 10%Ni/SiC-500 (a) và 0,5%Dy-10%Ni/SiC (b) | 51 |
| Hình 3.17 Kết quả CO ₂ -TPD của các xúc tác 10%Ni/SiO ₂ (a) và 0,5%Dy-10%Ni/SiO ₂ (b)..... | 51 |
| Hình 3.18: Kết quả CO ₂ -TPD của các xúc tác 10%Ni/SiC-SiO ₂ (a) và 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO ₂ (b)..... | 52 |
| Hình 3.19: Độ chuyển hóa CO ₂ (A) và độ chọn lọc CH ₄ (B) của các xúc tác có hàm lượng Ni khác nhau trong phản ứng methane hóa CO ₂ | 53 |
| Hình 3.20: Phổ XRD của xúc tác 10%Ni/SiC-500 sau phản ứng methane hóa CO ₂ | 53 |
| Hình 3.21: Độ chuyển hóa CO ₂ (A) và độ chọn lọc CH ₄ (B) của các xúc tác ở nhiệt độ nung khác nhau trong phản ứng methane hóa..... | 54 |
| Hình 3.22: Độ chuyển hóa CO ₂ (A) và độ chọn lọc CH ₄ (B) của các xúc tác Ni trên các chất mang khác nhau trong phản ứng methane hóa..... | 56 |
| Hình 3.23: Độ chuyển hóa CO ₂ (A) và độ chọn lọc CH ₄ (B) của các xúc tác Ni/SiC biến tính với Dy trong phản ứng methane hóa..... | 58 |
| Hình 3.24: Độ chuyển hóa CO ₂ (A) và độ chọn lọc CH ₄ (B) của các xúc tác Ni/SiO ₂ biến tính với Dy trong phản ứng methane hóa..... | 59 |
| Hình 3.25: Độ chuyển hóa CO ₂ (A) và độ chọn lọc CH ₄ (B) của các xúc tác Ni/SiC-SiO ₂ biến tính với Dy trong phản ứng methane hóa | 60 |
| Hình 3.26: Độ bền của xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO ₂ trong phản ứng methane hóa CO ₂ ở 350 °C trong 30 giờ..... | 61 |
| Hình 3.27: Kết quả TPO của xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO ₂ sau phản ứng methane hóa CO ₂ ở 350 °C trong 30 giờ..... | 62 |
| Hình 3.28: Độ chuyển hóa ethanol (A) và CO ₂ (B); lượng sản phẩm H ₂ (C); CO (D); CH ₄ (E); ethylene (F); acetaldehyde (G) và tỉ lệ H ₂ /CO (H) trong phản ứng DRE ở các nhiệt độ khác nhau..... | 65 |
| Hình 3.29: Kết quả TPO của xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO ₂ sau phản ứng DRE ở 600 °C (a); 650 °C (b); 700 °C (c); 750 °C (d). | 66 |

DANH MỤC BẢNG BIỂU

| | |
|---|-----------|
| <i>Bảng 2.1: Các xúc tác được nghiên cứu</i> | <i>18</i> |
| <i>Bảng 2.2: Hóa chất sử dụng</i> | <i>19</i> |
| <i>Bảng 2.3: Điều kiện khảo sát cho phản ứng methane hóa CO₂.....</i> | <i>29</i> |
| <i>Bảng 2.4: Điều kiện khảo sát cho phản ứng reforming ethanol.....</i> | <i>30</i> |
| <i>Bảng 3.1: Một số đặc trưng lý-hóa của các xúc tác Ni/SiC được chế tạo theo hàm lượng Ni khác nhau</i> | <i>33</i> |
| <i>Bảng 3.2: Một số đặc trưng lý-hóa của các xúc tác Ni/SiC được chế tạo theo nhiệt độ nung khác nhau.....</i> | <i>37</i> |
| <i>Bảng 3.3: Kích thước tinh thể và diện tích bề mặt riêng của xúc tác biến tính với Dy trên các chất mang khác nhau.....</i> | <i>40</i> |
| <i>Bảng 3.4: Lượng CO₂ giải hấp phụ của các xúc tác biến tính với Dy trên các chất mang khác nhau.....</i> | <i>43</i> |
| <i>Bảng 3.5: Tốc độ hình thành carbon trong phản ứng DRE.....</i> | <i>66</i> |

MỞ ĐẦU

➤ Lý do chọn đề tài

Môi trường của chúng ta ngày nay đang ngày càng bị đe dọa bởi biến đổi khí hậu. Biến đổi khí hậu ảnh hưởng trực tiếp đến hệ sinh thái, tài nguyên môi trường và cuộc sống của con người. Thủ phạm chính gây ra biến đổi khí hậu cho Trái Đất là CO₂ với lượng phát thải chủ yếu đến từ quá trình đốt cháy năng lượng và công nghiệp. Theo cơ quan năng lượng quốc tế IEA, lượng phát thải CO₂ trong năng lượng và công nghiệp tăng hơn 48 % từ năm 2001 đến năm 2021, từ 24,7 tỉ tấn vào năm 2001 lên 36,6 tỉ tấn vào năm 2021, đạt mức cao nhất hàng năm từ trước đến nay [1]. Nồng độ CO₂ trung bình trong khí quyển vượt qua mốc 400 ppm ở 2015, đạt mức kỷ lục 407,8 ppm vào năm 2018 và tiếp tục tăng lên 410,5 ppm vào năm 2019. Mức tăng CO₂ từ năm 2018 đến năm 2019 lớn hơn mức tăng từ năm 2017 đến 2018 và cũng lớn hơn mức trung bình trong thập kỷ qua [2]. Lượng CO₂ tăng đồng nghĩa với việc các hậu quả do phát thải CO₂ ngày càng tăng.

Trong báo cáo lần 5 của IPCC - Ủy ban Liên chính phủ về Biến đổi khí hậu, sự nóng lên của Trái Đất được so với giai đoạn 1850-1900, được xem là thời kỳ tiền công nghiệp. Theo đó, sự nóng lên từ giai đoạn tiền công nghiệp đến thập kỷ 2006-2015 là khoảng 0,87 °C và đạt khoảng 1 °C vào năm 2017, ứng với mỗi thập kỷ tăng 0,2 °C [3].

Không những ảnh hưởng đến môi trường và khí hậu, mà sự gia tăng nồng độ CO₂ còn ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người. Hàm lượng CO₂ trong không khí khoảng 0,04 % - gần như không gây hại đến con người. Tuy nhiên, khi nồng độ CO₂ cao hơn 5 %, CO₂ có khả năng gây ức chế hô hấp; trên 10 % CO₂ có thể gây co giật, hôn mê và tử vong, còn trên 30 % CO₂ có thể tác động nhanh chóng đến hệ thần kinh dẫn đến mất ý thức trong vài giây [4]. Theo Liên minh toàn cầu về sức khỏe và ô nhiễm (GAHP), ô nhiễm không khí là nguyên nhân gây ra 40 % tổng số ca tử vong liên quan đến ô nhiễm, ước tính khoảng 3,4 triệu ca mỗi năm trên thế giới, nhiều hơn các tác nhân khác như: rượu, ma túy, HIV hay thậm chí thuốc lá. Trong đó, một nửa số ca tử vong liên quan đến ô nhiễm không khí xảy ra ở các thành phố của Trung Quốc và Ấn Độ mà nguyên nhân chủ yếu do khí thải từ các khu công nghiệp lớn [5]. Vì những lý do trên mà việc xử lý khí thải CO₂ đang được cả thế giới quan tâm.

Để giảm hàm lượng CO₂ trong khí quyển, hiện nay, các nhà khoa học trên thế giới đang tập trung vào các hướng nghiên cứu chính sau: kiểm soát đầu ra lượng phát thải CO₂; xử lý và lưu trữ CO₂; chuyển hóa CO₂ thành các sản phẩm hữu cơ có ích. Mặc dù còn nhiều thách thức, việc sử dụng CO₂ có nguồn gốc từ các quá trình

đốt cháy năng lượng và công nghiệp để chuyển hóa thành khí nhiên liệu dựa trên phản ứng xúc tác kim loại là hướng nghiên cứu đang được quan tâm do tính bền vững của nó. Hiện nay, nhiều phương pháp chuyển hóa CO₂ thành các hóa chất và sản phẩm năng lượng đã được nghiên cứu. Tuy nhiên, đa số công nghệ này cần vốn đầu tư cao và chi phí vận hành đắt đỏ [6]. Trong số đó, phản ứng methane hóa CO₂ và phản ứng CO₂ (dry) reforming các hợp chất hydrocarbon và alcohol đang được cả thế giới quan tâm nghiên cứu vì không những góp phần xử lý CO₂ phát thải mà còn sản xuất được năng lượng sạch phục vụ cho nhu cầu năng lượng hiện nay [7].

Phản ứng dry reforming thu hút được nhiều sự chú ý của các nhà nghiên cứu vì tận dụng được CO₂ để sản xuất khí tổng hợp (H₂ và CO) ứng dụng vào sản xuất năng lượng thông qua quá trình Fischer-Tropsch [8]. Tương tự, phản ứng methane hóa CO₂ cũng là một trong những phản ứng quan trọng chuyển hóa CO₂ thành khí tự nhiên tổng hợp (CH₄ và CO) để lưu trữ năng lượng tái tạo [9]. Tuy nhiên, cả hai phản ứng này đều có những hạn chế về mặt động học [10]. Kim loại nhóm VIII B (Ru, Rh, Pd, Ni...) được phân tán trên chất mang là các vật liệu xốp khác nhau (Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, CeO₂, TiO₂...) thường được sử dụng làm chất xúc tác để vượt qua rào cản động học trong phản ứng methane hóa CO₂ [11, 12] và dry reforming [13, 14]. Trong số các kim loại được sử dụng, Ni được nghiên cứu thường xuyên nhất do chi phí thấp và hoạt tính cao trong các phản ứng chuyển hóa CO₂ thành nhiên liệu.

Chất mang là một trong những thành phần quan trọng nhất của chất xúc tác bên cạnh chất hoạt tính và chất xúc tiến. Chất mang có vai trò chính là phân tán thành phần hoạt động, tuy nhiên cũng cần xem xét thêm các yếu tố quan trọng khác như: độ bền nhiệt, bền cơ học và khả năng dẫn nhiệt của chất mang để lựa chọn cho phù hợp với các phản ứng thu nhiệt hoặc tỏa nhiệt mạnh để tránh tình trạng quá nhiệt cục bộ. Mặc dù trong những năm qua đã có rất nhiều nghiên cứu về ảnh hưởng của chất mang đối với xúc tác trên cơ sở Ni như: Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, SiO₂, SBA...[15, 16], nhưng các vật liệu này lại không thuận lợi để ứng dụng trong các phản ứng sinh nhiệt hoặc tỏa nhiệt mạnh mẽ. Trong bối cảnh đó, các vật liệu có khả năng dẫn nhiệt cao như carbon, kim loại nguyên khối và đặc biệt là silicon carbide (SiC) đang dần được quan tâm do tính dẫn nhiệt cao và độ ổn định nhiệt vượt trội, thích hợp cho các phản ứng tỏa nhiệt cao [17, 18]. Tuy nhiên, hạn chế lớn nhất của chất mang SiC là diện tích bề mặt riêng thấp. Do đó, xúc tác Ni trên chất mang SiC cần được nghiên cứu kết hợp với các chất mang, xúc tiến khác để nâng cao hoạt tính xúc tác. Trong khi đó, vật liệu SiO₂ với diện tích bề mặt riêng lớn hơn SiC xấp xỉ 10 lần giúp khả năng phân tán Ni cao và đồng nhất, hạn chế việc quá tải Ni trên bề mặt

riêng chất mang dẫn đến hình thành các hạt Ni lớn hơn. Vì vậy, việc kết hợp chất mang SiC với SiO₂ với mong muốn đạt được độ chuyển hóa CO₂ cao hơn cũng được nghiên cứu trong đề tài này. Ngoài ra, chất xúc tiến dysprosium (Dy) cũng được kết hợp với hệ xúc tác Ni/SiC để tăng cường độ chọn lọc CH₄.

Mục tiêu nghiên cứu:

- Điều chế thành công hệ xúc tác có hoạt tính và độ bền cao cho phản ứng methane hóa CO₂ dựa trên Ni, chất mang SiC, SiO₂ và chất biến tính Dy với điều kiện chế tạo và hàm lượng thích hợp;
- Thử nghiệm hệ xúc tác tối ưu trong phản ứng CO₂ reforming ethanol.

➤ Nội dung nghiên cứu

- Khảo sát điều kiện chế tạo xúc tác Ni/SiC bằng phương pháp tẩm ướt.
- Cải tiến hệ xúc tác Ni/SiO₂ bằng 2 phương pháp: cải tiến chất mang và biến tính xúc tác.
- Nghiên cứu các tính chất lý-hóa đặc trưng của xúc tác qua các phương pháp phân tích hiện đại.
- Nghiên cứu hoạt tính các xúc tác trên phản ứng methane hóa CO₂.
- Khảo sát độ bền hoạt tính của xúc tác tốt nhất ở tối thiểu 30 h phản ứng liên tục và đánh giá đặc trưng lý-hóa của xúc tác sau phản ứng.
- Khảo sát hoạt tính và độ bền hệ xúc tác tốt nhất cho phản ứng dry reforming ethanol và đánh giá định lượng và định tính lượng cốc sinh ra.

➤ Đối tượng nghiên cứu

- Đối tượng nghiên cứu: Hệ xúc tác Ni trên chất mang SiC, SiO₂ và chất biến tính Dy ứng dụng vào phản ứng methane hóa CO₂ và dry reforming ethanol.
- Phạm vi nghiên cứu: Quy mô phòng thí nghiệm.

➤ Ý nghĩa khoa học và tính thực tiễn

Đề tài nghiên cứu đã tìm ra phương pháp chế tạo, đánh giá đặc trưng, hoạt tính của các xúc tác trên cơ sở Ni với chất mang SiC sử dụng chuyển hóa CO₂ phát thải thành khí nhiên liệu. Đồng thời, xúc tác được biến tính với chất mang và chất xúc tiến giúp cho phản ứng đạt độ chuyển hóa CO₂ và độ chọn lọc sản phẩm chính cao hơn.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. QUÁ TRÌNH CHUYỂN HÓA KHÍ CARBON DIOXIDE THÀNH KHÍ NHIÊN LIỆU

1.1.1. Quá trình methane hóa

Trong số các phản ứng xúc tác liên quan đến chuyển hóa CO₂, methane hóa CO₂ là kỹ thuật phù hợp để chuyển hóa CO₂ quy mô lớn. Kỹ thuật này có thể được sử dụng để chuyển đổi CO₂ phát thải thành khí tự nhiên tổng hợp (SNG-Substitute Natural Gas) là chất trung gian trong sản xuất nhiên liệu góp phần giảm lượng khí thải CO₂.

Phản ứng methane hóa CO₂ (1) là phản ứng tỏa nhiệt, có thể xảy ra thuận lợi ở nhiệt độ thấp. Do đó, quá trình methane hóa CO₂ chủ yếu được vận hành trong khoảng nhiệt độ 200 °C – 400 °C. Ở điều kiện này, ngoài phản ứng methane hóa CO₂, còn tồn tại các phản ứng phụ khác như phản ứng RWGS (3) và phản ứng tạo thành carbon (4).

- Phản ứng methane hóa CO₂ và CO



- Phản ứng “reverse water gas shift” (RWGS)



- Phản ứng tạo thành carbon



Kết quả nghiên cứu năng lượng tự do Gibbs cho phản ứng methane hóa CO₂ của Gao và cộng sự [19] nhận thấy rằng, ở nhiệt độ phản ứng dưới 300 °C, CO₂ và H₂ có thể đạt được chuyển hóa 100%. Khi nhiệt độ tăng lên trên 500 °C sẽ là điều kiện thuận lợi cho phản ứng RWGS sinh ra CO là sản phẩm phụ không mong muốn. Do đó, các nghiên cứu về quá trình methane hóa CO₂ hầu hết không được thực hiện ở mức nhiệt độ lớn hơn 500 °C. Tuy nhiên, nhiệt độ phản ứng thấp gây bất lợi về mặt động học do CO₂ trở về mặt hóa học, khó bị khử ở nhiệt độ thấp [20]. Vì vậy, phản ứng methane hóa cần xúc tác hoạt động mạnh để hydro hóa CO₂ thành CH₄. Ngoài ra, tỉ lệ tác chất H₂/CO₂ cũng cần được quan tâm, sự lắng đọng carbon sẽ được loại bỏ nếu tỉ lệ H₂/CO₂ bằng hoặc cao hơn tỉ lệ cân bằng hóa học (4/1) [21].

1.1.2. Quá trình reforming

1.1.2.1. Quá trình reforming methane

Dry reforming methane (DRM) là quá trình phản ứng giữa CH₄ và CO₂ tạo ra khí tổng hợp gồm CO và H₂ lần đầu tiên được nghiên cứu bởi Fisher và Tropsch

vào năm 1928. Từ đó đến nay, sự quan tâm đối với quá trình này ngày càng tăng vì các lo ngại về môi trường và giá trị kinh tế của khí tổng hợp. DRM được coi là chiến lược đầy hứa hẹn vì quá trình biến đổi khí nhà kính (CH_4 và CO_2) thành khí tổng hợp có giá trị, có thể làm giảm đáng kể lượng khí thải.

Các phản ứng chính và phụ xảy ra trong quá trình dry reforming methane bao gồm:

- Phản ứng DRM



- Phản ứng phân hủy methane



- Phản ứng Boudouard



Độ chọn lọc sản phẩm H_2 và CO trong quá trình dry reforming methane được quyết định bởi các phản ứng phụ. Trong đó, phản ứng RWGS (3) tạo ra khí tổng hợp có độ chọn lọc CO cao hơn và tỉ lệ H_2/CO thấp hơn 1, phù hợp cho quá trình Fischer-Tropsch để tổng hợp các nhiên liệu và hóa chất như methanol, aldehyde và oxymethylene ether [22, 23]. Mặt khác, quá trình phân hủy methane (6) và phản ứng Boudouard (7) tạo ra carbon lắng đọng trên bề mặt xúc tác và che phủ tâm hoạt động của xúc tác chính là nguyên nhân chính làm mất hoạt tính xúc tác [24, 25].

Nhiều nghiên cứu cho thấy sự có mặt của kim loại có tính base (base metal) trong chất xúc tác có thể ngăn chặn sự hình thành carbon do phản ứng phân hủy CH_4 (6) và Boudouard (7) [26]. Các thành phần có tính base góp phần cải thiện hoạt tính của xúc tác bằng cách tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ hóa học, kích hoạt và phân hủy CO_2 , vốn là khí có tính acid. Điều này làm tăng độ bao phủ bề mặt của CO_2 trên chất xúc tác và giảm sự lắng đọng carbon từ phản ứng Boudouard. Các nghiên cứu về DRM chủ yếu tập trung vào phát triển các xúc tác có độ chọn lọc và hiệu suất chuyển hóa cao đồng thời ngăn chặn các phản ứng phụ tạo cốc trên bề mặt xúc tác [27, 28].

Ngoài ra, CH_4 và CO_2 tương đối trơ về mặt hóa học do các liên kết bền của $\text{C}=\text{O}$ và $\text{C}-\text{H}$ trong phân tử và đặc tính thu nhiệt của phản ứng reforming methane nên cần nhiệt độ phản ứng cao để thực hiện phản ứng DRM [29, 30]. Các nghiên cứu về năng lượng tự do Gibbs trong phản ứng DRM xác định rằng phản ứng chỉ xảy ra khi ở nhiệt độ trên $643 \text{ }^\circ\text{C}$ [31, 32]. Nhưng trong thực tế, quá trình chuyển đổi CH_4 và CO_2 thành khí tổng hợp chỉ có hiệu quả khi nhiệt độ phản ứng cao ($> 827 \text{ }^\circ\text{C}$) và áp suất thấp ($\sim 1 \text{ atm}$) [32, 33]. Điều này chính là lý do khiến quá trình DRM chưa được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp vì phản ứng ở nhiệt độ cao thúc đẩy

sự hình thành carbon và thiêu kết kim loại hoạt động, dẫn đến tình trạng mất dần hoạt tính xúc tác [34]. Bên cạnh đó, nhu cầu tiêu tốn năng lượng lớn để đáp ứng điều kiện vận hành dẫn đến giảm hiệu quả kinh tế của quá trình DRM.

1.1.2.2. Quá trình reforming methanol

Việc sử dụng khí methane để sản xuất hydro gặp nhiều hạn chế về mặt năng lượng và hình thành carbon gây mất hoạt tính xúc tác, đồng thời nguồn nguyên liệu CH₄ từ khí thiên nhiên là tài nguyên không thể tái tạo [35]. Do đó, quá trình dry reforming với các hợp chất alcohol được xem là một giải pháp thay thế tiềm năng. Trong số alcohol được nghiên cứu, methanol có ưu điểm như dễ dàng vận chuyển và lưu trữ, có hàm lượng lưu huỳnh gần như bằng không và có hàm lượng hydro tương đối cao [36]. Đồng thời, phản ứng chuyển hóa methanol diễn ra ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với các nguyên liệu khác bao gồm ethanol và methane [37]. Vì những lý do trên, quá trình dry reforming methanol (DRMe) ngày càng nhận được nhiều sự quan tâm. Phản ứng chính trong quá trình DRMe:

- Phản ứng dry reforming methanol



Tương tự quá trình DRM, quá trình DRMe cũng có các phản ứng phụ như RWGS (3), phản ứng phân hủy methane (6) và Boudouard (7) sinh ra carbon. Ngoài ra còn có một số phản ứng phụ khác như sau:

- Phản ứng methanol dehydrogenation



- Phản ứng phân hủy methanol



- Phản ứng methane hóa CO và CO₂



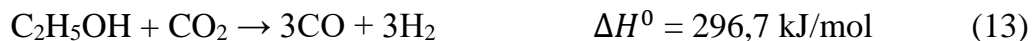
Cho đến nay, các nghiên cứu về quá trình DRMe vẫn còn hạn chế so với các nghiên cứu về steam reforming methanol do quá trình steam reforming cho phép sản xuất được dòng khí sản phẩm có hàm lượng H₂ cao hơn [37, 38]. Một số nghiên cứu về DRMe chỉ ra, nhiệt độ cao phù hợp để tăng hiệu suất chuyển hóa methanol và CO₂. Việc tăng tỉ lệ phần trăm CO₂ của nguồn cấp đầu vào dẫn đến tăng sản lượng sản phẩm phụ CO, tăng chuyển hóa methanol và CO₂, trong khi sản lượng H₂ giảm [36, 39]. Ngoài ra, sự thiêu kết ở nhiệt độ cao, hoạt tính thấp và tính chọn lọc của chất xúc tác là những vấn đề cần nghiên cứu nhiều hơn để cải thiện hiệu suất phản ứng DRMe.

1.1.2.3. Quá trình reforming ethanol

Ethanol là một nguồn nguyên liệu tái tạo có tính chất dễ bảo quản, xử lý và vận chuyển một cách an toàn (do độc tính và tính bay hơi của nó thấp hơn các alcohol khác). Chính vì vậy, việc sử dụng ethanol làm nguyên liệu cho quá trình dry reforming để sản xuất khí H₂ đang thu hút được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu.

Theo nhiệt động lực học, cơ chế của quá trình DRE gồm hai bước. Đầu tiên, ethanol được phân hủy trực tiếp thành các chất trung gian methane và acetaldehyde, sau đó, các hợp chất này được chuyển hóa thành khí tổng hợp [40, 41]. Do đó, quá trình DRE có nhiều phản ứng phụ dẫn đến sự hình thành các sản phẩm không mong muốn ngoài sản phẩm chính là H₂ và CO. Quá trình DRE là một chuỗi các phản ứng phức tạp sau:

- Phản ứng DRE



- Phản ứng dehydro hóa ethanol



- Phản ứng phân hủy ethanol



- Phản ứng phân hủy acetaldehyde



- Dry reforming acetaldehyde



- Phản ứng “water gas shift” (WGS)



- Phản ứng khử CO



- Phản ứng khí hóa carbon



Ngoài các phản ứng được nêu trên, quá trình DRE còn có các phản ứng phụ khác như phản ứng DRM (5), methane hóa CO₂ và CO (1, 2), phân hủy methane (6) và phản ứng Boudouard (7).

Phân tích nhiệt động cho thấy các điều kiện tối ưu cho quá trình DRE là: nhiệt độ phản ứng trong khoảng 1200 – 1300 K, tỉ lệ CO₂/ethanol là 1,2 – 1,3. Ở những điều kiện này, ethanol được chuyển hóa hoàn toàn mà không tạo thành cặn carbon

đáng kể [42]. Để tránh sự hình thành carbon và các thành phần khí không mong muốn, xúc tác cho quá trình DRE cần được nghiên cứu nhằm cải thiện độ ổn định và hạ nhiệt độ phản ứng, góp phần tiết kiệm năng lượng.

Quá trình methane hóa CO₂ có thể xảy ra ở áp suất khí quyển và nhiệt độ thấp giúp tiết kiệm chi phí năng lượng và thiết bị. Trong khi đó, DRE sử dụng nguồn nguyên liệu ethanol không độc hại và dễ dàng tái tạo. Chính vì vậy, cả hai phản ứng đều đáng được quan tâm vì có thể chuyển hóa CO₂ phát thải thành nguồn nhiên liệu sạch, giúp giảm khí thải nhà kính góp phần cải tạo môi trường. Trong phạm vi của nghiên cứu này, xúc tác cho cả hai quá trình trên được nghiên cứu chế tạo và cải tiến nhằm nâng cao hiệu suất phản ứng và độ chọn lọc sản phẩm có giá trị.

1.2. XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG REFORMING ETHANOL VÀ METHANE HÓA CARBON DIOXIDE

Phản ứng methane hóa CO₂ và DRE đều có ý nghĩa quan trọng trong việc sử dụng hiệu quả các nguồn khí giàu CO₂ tạo ra nhiên liệu xanh, nên tùy vào điều kiện sản xuất sẽ có hướng lựa chọn phản ứng phù hợp. Tuy nhiên, cả hai vẫn có những rào cản những hạn chế về mặt động học của phản ứng nên cần có sự hỗ trợ của xúc tác để thu được những sản phẩm mong muốn [10]. Vì DRE là phản ứng thu nhiệt, cần phản ứng ở nhiệt độ cao, nên các chất xúc tác dễ bị mất hoạt tính do quá trình thiêu kết [43, 44]. Đối với phản ứng methane hóa CO₂ (phản ứng tỏa nhiệt), sự hình thành của các điểm quá nhiệt cục bộ có thể khiến cho xúc tác bị thiêu kết nhiệt làm mất hoạt tính xúc tác [45, 46]. Ngoài ra, sự lắng đọng carbon trên bề mặt xúc tác cũng là nguyên nhân gây mất hoạt tính xúc tác trong các phản ứng này. Carbon được sinh ra bởi các phản ứng phụ trong cả quá trình DRE và methane hóa CO₂ như phản ứng phân hủy CH₄ (6), phản ứng Boudouard (7), phản ứng khử CO (21). Vì vậy, cả hai quá trình này đều cần xúc tác cho phép kích hoạt và chuyển hóa hiệu quả CO₂.

1.2.1. Lịch sử phát triển

Trong nghiên cứu ban đầu của Sabatier and Senderens vào năm 1897, xúc tác Ni được dùng cho phản ứng methane hóa CO [47]. Từ đó, các xúc tác trên cơ sở kim loại thuộc nhóm VIIIB (Rh, Ru, Pt, Fe, Co,...) đã được nghiên cứu cho phản ứng methane hóa. Năm 1925, Fischer và cộng sự [48] đã nghiên cứu các kim loại dưới dạng xúc tác không có chất mang cho phản ứng methane hóa và thấy rằng hoạt tính của chúng thay đổi như sau:



Tuy nhiên, nghiên cứu của họ chưa thể đưa ra các kết quả phân tích diện tích bề mặt kim loại. Đến năm 1976, Vannice và cộng sự [49] đã công bố một thứ tự khác về hoạt tính và độ chọn lọc của các xúc tác kim loại tương ứng như sau:

- Hoạt tính: Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir
- Độ chọn lọc: Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru

Mills và Steffgen [16] đã rút gọn dãy kim loại trên thành các kim loại quan trọng trong phản ứng methane hóa và sắp xếp theo thứ tự về hoạt tính và độ chọn lọc như sau:

- Hoạt tính: Ru > Fe > Ni > Co > Mo
- Độ chọn lọc: Ni > Co > Fe > Ru

Tuy nhiên, hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác không chỉ chịu ảnh hưởng bởi kim loại hoạt động mà còn phụ thuộc vào chất mang, chất biến tính và điều kiện chế tạo xúc tác [50]. Chất mang phổ biến cho các xúc tác methane hóa là các oxide kim loại có diện tích bề mặt lớn (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 ,...) nhằm tăng cường độ phân tán cho pha hoạt động. Trong những năm gần đây, khá nhiều kết quả thu được về các vật liệu mới ứng dụng làm chất mang xúc tác đã được công bố như zeolites [51, 52], foams [53] hoặc biochar [54].

Các chất biến tính được bổ sung vào xúc tác để cải thiện hoạt tính bằng cách tăng khả năng phân tán kim loại hoạt động, ổn định nhiệt và hạn chế sự lắng đọng carbon [50]. Những chất biến tính thường được sử dụng bao gồm các kim loại quý (Ru, Pd, Pt, Rh,...) và các oxide kim loại (La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 ,...) [55].

Vì quá trình DRE chỉ mới bắt đầu được quan tâm gần đây, nên các xúc tác được nghiên cứu cho quá trình này có thể được ứng dụng lại hoặc hiệu chỉnh, phát triển từ kết quả của các nghiên cứu về DRM, SRE và các phản ứng reforming khác [56-58].

1.2.2. Pha hoạt động xúc tác

1.2.2.1. Pha hoạt động dựa trên kim loại quý

❖ Ruthenium (Ru)

Xúc tác trên cơ sở Ru là một trong những xúc tác có hoạt tính và độ chọn lọc cao cho quá trình methane hóa CO_2 với hàm lượng pha hoạt động và nhiệt độ phản ứng thấp [21]. Ru có thể phân ly H_2 hiệu quả để tạo ra các nguyên tử hydro tự do phản ứng với CO_2 hoặc CO hấp phụ trên bề mặt xúc tác, từ đó tạo thành sản phẩm CH_4 và H_2O trong phản ứng methane hóa. Sự chuyển hóa CO_2 và hiệu suất sản xuất CH_4 với các xúc tác dựa trên kim loại Ru phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng kim loại, kích thước, sự phân tán các hạt kim loại, tính chất của vật liệu chất mang và tương tác kim loại-chất mang (metal-support interaction - MSI) [59]. Kết quả

ngiên cứu của Quindimil và cộng sự [60] cho thấy xúc tác Ru/Al₂O₃ với hàm lượng Ru cao hơn có thể làm tăng tính base bề mặt và hình thành các vị trí hấp phụ CO₂ mới, nhờ đó làm tăng khả năng chuyển hóa CO₂. Nghiên cứu gần đây của Cargnello và cộng sự [61] phát hiện ra các hạt nano Ru (khoảng 2,6 nm) trên CeO₂ có thể giúp độ chọn lọc CH₄ trong quá trình methane hóa đạt trên 90 %. Sự ảnh hưởng của kích thước của hạt nano Ru đến phản ứng methane hóa cũng được thể hiện trong nghiên cứu [62], kích thước hạt Ru từ 2,5 nm đến 6 nm cho hoạt tính methane hóa tốt hơn so với các xúc tác có kích thước Ru khác. Tuy nhiên, kích thước hạt lớn hơn mức này thì hoạt tính hầu như không thay đổi.

Trong nghiên cứu của Whang và cộng sự, xúc tác Ru/ZrO₂-SiO₂ với kích thước hạt nhỏ có tương tác giữa chất mang và kim loại mạnh hơn dẫn đến hoạt tính cao hơn và sự hình thành cốc giảm đáng kể trong phản ứng DRM [63]. Nghiên cứu so sánh các xúc tác Ni, Pt và Ru được mang trên ZnLaAlO₄ cho phản ứng DRM cho kết quả xúc tác Ru/ZnLaAlO₄ cho hiệu suất phản ứng DRM cao nhất [64]. Bên cạnh đó, nó cũng cho thấy nhiệt độ khử thấp nhất và khả năng chống lại sự lắng đọng carbon cao.

❖ Rhodium (Rh)

Ngoài Ru, Rh cũng là một xúc tác hoạt động tốt cho phản ứng methane hóa CO₂. Ưu điểm chính của các xúc tác dựa trên Rh là nhiệt độ khử thấp hơn (dưới 400 °C) so với chất xúc tác dựa trên Ni thường được sử dụng (hơn 500 °C) [65]. Theo nghiên cứu của Panagiotopoulou [66], xúc tác Rh/TiO₂ cho thấy khả năng chuyển hóa CO₂ và chọn lọc CH₄ vượt trội hơn so với chất xúc tác Pt/TiO₂ và Pd/TiO₂ trong cùng điều kiện phản ứng methane hóa CO₂. Đồng thời, độ chuyển hóa CO₂ và độ chọn lọc CH₄ của chất xúc tác Rh/TiO₂ được tăng lên cùng với sự gia tăng hàm lượng Rh (0,1 – 5 %). Các chất xúc tác Pt và Pd có độ chọn lọc CH₄ thấp hơn do tạo ra CO trong quá trình phản ứng. Điều này cũng được báo cáo trong một số nghiên cứu trước đây [67-69]. Sự phụ thuộc hoạt tính của xúc tác trên cơ sở Rh vào kích thước hạt cũng được chỉ ra trong các nghiên cứu khác [70, 71], việc tăng kích thước hạt Rh từ 2 nm lên đến 7 nm đã nâng cao hiệu suất sản xuất CH₄ trong phản ứng methane hóa CO₂. Tuy nhiên, không có sự thay đổi đáng kể nào được nhận thấy khi kích thước hạt vượt ngoài kích thước này.

Ngoài ra, Hassan và cộng sự [72] đã báo cáo rằng xúc tác trên cơ sở kim loại Rh ức chế đáng kể sự hình thành carbon gây mất hoạt tính trong quá trình dry reforming. Như kết luận trong các nghiên cứu [40, 73], Rh được coi là kim loại có hoạt tính cao và ổn định trong quá trình DRM. Do đó, xúc tác trên cơ sở kim loại Rh có thể là một chất xúc tác đầy hứa hẹn cho quá trình DRE.

❖ Palladium (Pd)

Xúc tác trên cơ sở kim loại Pd có khả năng phân ly H₂ cung cấp các nguyên tử H nên đã đem lại hiệu suất tốt cho phản ứng methane hóa. Wang và cộng sự [74] đã nghiên cứu xúc tác Pd/ γ -Al₂O₃ với hai hàm lượng Pd khác nhau (5 % và 0,5 %) trong phản ứng methane hóa CO₂ và nhận thấy lượng kim loại cao hơn có thể tăng nồng độ các nguyên tử H được tạo ra, giúp nâng cao hiệu suất tạo thành CH₄. Jiang và cộng sự [75] báo cáo xúc tác kim loại Pd kết hợp với chất mang UiO-66 thể hiện hoạt tính cao trong quá trình methane hóa CO₂. Tính base của UiO-66 cho khả năng hấp phụ và hoạt hóa CO₂ tốt vì CO₂ có tính acid nhẹ. Hàm lượng tối ưu của Pd trong xúc tác cho quá trình methane hóa CO₂ được nghiên cứu là 6 % khối lượng. Hàm lượng Pd lớn hơn sẽ làm tăng kích thước hạt nano và sự kết tụ khiến các tâm hoạt động phân tán không đồng đều, dẫn đến giảm hoạt tính xúc tác. Tuy nhiên, chi phí cao và hoạt tính của Pd thấp hơn khi so sánh với các kim loại quý khác khiến kim loại này không thích hợp để ứng dụng cho phản ứng hydro hóa.

1.2.2.2. Pha hoạt động dựa trên kim loại thường

Các nghiên cứu cho thấy xúc tác kim loại quý có hoạt tính rất tốt, độ chuyển hóa và độ chọn lọc sản phẩm cao nhưng không thích hợp với quy mô sản xuất công nghiệp do giá thành cao. Do đó, các nghiên cứu tập trung vào các đối tượng xúc tác trên cơ sở kim loại chuyển tiếp (Co, Fe, Ni,...).

❖ Cobalt (Co)

Co cũng là một trong những kim loại được quan tâm để phát triển chất xúc tác cho các quá trình chuyển hóa CO₂ thành nhiên liệu có ích. Hình thái học và định hướng bề mặt, chất mang và kích thước hạt được coi là các yếu tố chính quyết định hoạt tính xúc tác Co trong quá trình methane hóa CO₂. Nghiên cứu của Lauterbach và cộng sự [76] cho thấy tầm quan trọng của hình thái và định hướng bề mặt của chất xúc tác Co trong quá trình hydro hóa CO₂. Các thanh nano Co₃O₄ có các mặt tiếp xúc (110) thể hiện hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc CH₄ cao hơn đáng kể so với các hạt nano Co₃O₄ có các mặt tiếp xúc (111) và (001). Li và các cộng sự [77] đã tiến hành khảo sát hoạt tính xúc tác Co trên các chất mang khác nhau bao gồm ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂, SiC, TiO₂. Kết quả cho thấy xúc tác Co/ZrO₂ thể hiện hiệu suất tổng hợp CH₄ cao nhất và độ ổn định cao mà không bị mất hoạt tính sau 300 giờ trong quá trình methane hóa CO₂. Trong một nghiên cứu khác của cùng nhóm tác giả [78], việc giảm kích thước hạt giúp tăng khả năng phân tán Co và tăng cường tương tác Co-ZrO₂. Tương tác Co-ZrO₂ phù hợp có thể tạo ra nhiều vị trí khử xúc tác và nhiều vị trí khuyết oxy, do đó cải thiện khả năng hấp phụ CO₂, từ đó nâng cao hoạt tính của xúc tác trong quá trình hydro hóa CO₂.

Đối với quá trình reforming ethanol, xúc tác trên cơ sở kim loại Co được nghiên cứu vì có thể phá vỡ liên kết C–C ở nhiệt độ thấp tới 350 °C – 400 °C [79, 80]. Co kim loại thu được từ quá trình khử Co_3O_4 trong phản ứng được coi là vị trí hoạt động của xúc tác trong quá trình SRE [81]. Tuy nhiên, nhược điểm của các chất xúc tác dựa trên Co là sự mất hoạt tính dễ dàng bởi quá trình thiêu kết các hạt Co và quá trình oxy hóa bề mặt của các hạt Co kim loại trong điều kiện phản ứng.

❖ Nickel (Ni)

Các chất xúc tác trên cơ sở kim loại Ni được nghiên cứu nhiều nhất cho quá trình methane hóa CO_2 do hiệu quả cao trong sản xuất CH_4 và chi phí thấp [82, 83]. Tuy nhiên, xúc tác Ni hoạt động ở nhiệt độ cao hơn so với các xúc tác trên cơ sở kim loại quý (Ru, Rh, Pd). Nhiệt độ phản ứng tăng cao cùng với bản chất tỏa nhiệt của phản ứng methane hóa làm cho các hạt Ni cũng dễ bị thiêu kết, dẫn đến mất hoạt tính của xúc tác [21]. Các tính chất này của xúc tác trên cơ sở Ni có thể được cải thiện bằng cách lựa chọn chất mang, phương pháp tổng hợp xúc tác và tiền xử lý chất xúc tác phù hợp [65].

Le và cộng sự [84] đã nghiên cứu phản ứng methane hóa với chất xúc tác Ni trên các chất mang khác nhau (CeO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và TiO_2). Kết quả cho thấy Ni/ CeO_2 thể hiện hoạt tính vượt trội so với xúc tác trên các chất mang còn lại (tác chất đạt chuyển hóa 100 % ở 230 °C) trong khi các chất xúc tác khác đạt được chuyển đổi 100 % ở nhiệt độ cao hơn. Tuy nhiên, quá trình khảo sát hoạt tính của xúc tác được thực hiện với tỉ lệ H_2/CO_2 là 50/1, trong khi tỉ lệ H_2/CO_2 thường được sử dụng trong các nghiên cứu là 4/1 [74, 85] hoặc 1/5 [15, 60]. Do đó, nồng độ CO_2 xử lý được trong nghiên cứu này khá thấp, chưa giải quyết được vấn đề đặt ra là xử lý CO_2 phát thải trong môi trường hiện nay. Nghiên cứu của Jaffar và cộng sự [86] với xúc tác Ni/ Al_2O_3 về các tham số cho phản ứng methane hóa CO_2 cho thấy xúc tác 10 % khối lượng Ni trên chất mang Al_2O_3 cho hiệu suất phản ứng tốt nhất ở 360 °C với tỉ lệ khí tham gia phản ứng H_2/CO_2 là 4/1. Ngoài ra, Ni tồn tại trên chất mang TiO_2 ở hai dạng: phân tán NiO lên bề mặt TiO_2 và sự kết hợp của các ion Ni vào mạng TiO_2 . Khi các ion Ni^{2+} thay thế các ion Ti^{4+} trong mạng tinh thể sẽ tạo ra các lỗ trống oxy như một vị trí hoạt động cho sự hấp phụ CO_2 .

Xúc tác Ni cũng là đối tượng được nghiên cứu phổ biến cho quá trình reforming ethanol. Tuy nhiên, thách thức lớn nhất đối với các chất xúc tác dựa trên Ni là sự mất hoạt tính nhanh chóng do sự hình thành carbon cũng như quá trình thiêu kết các hạt Ni khi phản ứng ở nhiệt độ cao. Ni trên chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được xem là xúc tác tiên tiến nhất cho quá trình dry reforming với ưu điểm diện tích bề mặt riêng lớn, độ ổn định nhiệt cao, chi phí thấp và có khả năng phân tán nickel tốt.

Tuy nhiên, alumina dễ tạo thành spinel NiAl_2O_4 với nickel ở nhiệt độ cao có thể ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng của chất xúc tác [87]. Ngoài ra, tính chất acid-base của alumina không thuận lợi cho việc hấp phụ CO_2 . Bahari và các cộng sự [41] đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của chất xúc tiến La đến xúc tác $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ cho quá trình DRE. Nghiên cứu chỉ ra rằng, bổ sung chất xúc tiến La có khả năng hạn chế các hạt NiO kết tụ trên bề mặt xúc tác, do đó xúc tác có diện tích bề mặt riêng cao là $86 \text{ m}^2/\text{g}$.

1.2.3. Chất mang

1.2.3.2. Ảnh hưởng của diện tích bề mặt riêng của chất mang

Trước khi thực hiện phản ứng chuyển hóa CO_2 , các xúc tác Ni cần được hoạt hóa trong môi trường khử để chuyển Ni^{2+} thành kim loại hoạt động. Các chất mang có diện tích bề mặt cao được cho là thuận lợi để phân tán các hạt nano Ni này [88, 89]. Diện tích bề mặt lớn hơn cũng dẫn đến sự phân tán tốt của pha hoạt động ở hàm lượng cao. Đối với các phản ứng xảy ra trên bề mặt của chất xúc tác, việc cải thiện diện tích bề mặt sẽ giúp nâng cao hoạt tính và độ chọn lọc của phản ứng [6].

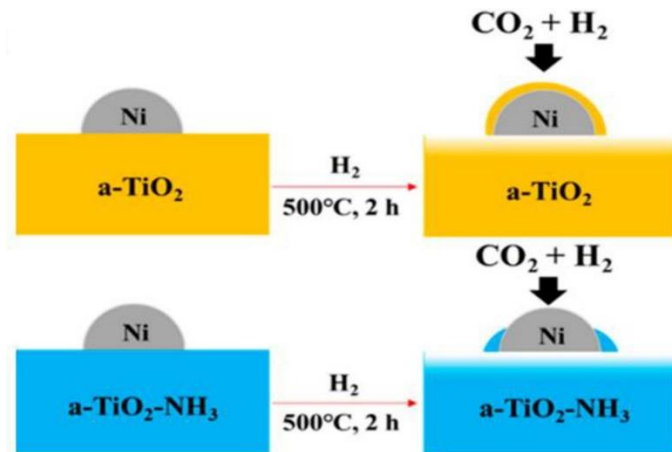
Theo kết quả nghiên cứu [84], hoạt tính của xúc tác Ni/CeO_2 được cải thiện đáng kể nhờ sự gia tăng diện tích bề mặt của chất mang CeO_2 (quan sát thấy độ chuyển hóa CO_2 đạt ~95 % với diện tích bề mặt riêng tương ứng là $117 \text{ m}^2/\text{g}$ so với xúc tác có diện tích bề mặt riêng chỉ $15 \text{ m}^2/\text{g}$ chỉ đạt độ chuyển hóa ~20 %). Lu và các cộng sự [90] đã sử dụng vật liệu khung cơ kim MOF-5 với diện tích bề mặt là $2961 \text{ m}^2/\text{g}$ để phân tán các hạt nano Ni cho xúc tác trong quá trình methane hóa CO_2 . Kết quả, độ phân tán của Ni rất cao (41,8 %), dẫn đến hoạt tính được tăng cường đáng kể, với độ chuyển hóa CO_2 đạt 47,2 % ở $280 \text{ }^\circ\text{C}$ và độ chọn lọc methane là 100 % ($200 \text{ }^\circ\text{C} - 320 \text{ }^\circ\text{C}$). Theo nghiên cứu của Tsubaki và cộng sự [91], xúc tác Ni/SiO_2 được biến tính với các hạt nano SiO_2 , Al_2O_3 và ZrO_2 cho kết quả độ chuyển hóa CO_2 tăng theo thứ tự: Ni/SiO_2 (chưa biến tính) < $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Si}$ < $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}$ < $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Zr}$, tương ứng với thứ tự tăng dần về diện tích bề mặt của các xúc tác.

Trong các phản ứng reforming ethanol, việc tăng diện tích bề mặt xúc tác giúp các hạt Ni phân tán tốt hơn dẫn đến sản lượng H_2 cao hơn cũng được báo cáo trong nhiều nghiên cứu khác nhau [92-94].

1.2.3.3. Ảnh hưởng của liên kết chất mang – pha hoạt động

Tương tác chất mang - pha hoạt động (metal-support interaction - MSI) tại bề mặt phân cách ảnh hưởng đáng kể đến tính chất của xúc tác [95]. MSI phụ thuộc vào sự kết hợp của kim loại và chất mang cũng như quá trình điều chế và điều kiện làm việc của chất xúc tác [96]. Bao và cộng sự [97] đã chuẩn bị các chất xúc tác

Ni/TiO₂ có MSI khác nhau cho quá trình methane hóa CO₂ thông qua việc kiểm soát môi trường nung. Kết quả cho thấy, xúc tác được nung bằng H₂, có MSI mạnh khiến cho Ni bị bao bọc hoàn toàn, chỉ có thể tạo ra sản phẩm CO trong quá trình phản ứng, trong khi chất xúc tác được nung trong NH₃ sinh ra nhiều CH₄ hơn do MSI vừa phải dẫn đến Ni được bao bọc một phần (Hình 1.1).



Hình 1.1: Môi trường xử lý tạo ra các MSI khác nhau giữa các chất xúc tác Ni/TiO₂ cho phản ứng methane hóa CO₂ [97]

Kích thước của kim loại hoạt động và độ ổn định của chất xúc tác đều có mối quan hệ với MSI. Xúc tác Ni/SiO₂ được tổng hợp bằng hai phương pháp khác nhau trong nghiên cứu của Ye và cộng sự [98] thể hiện hiệu suất methane hóa CO₂ khác nhau do ảnh hưởng của MSI. Chất xúc tác Ni/SiO₂ trong phản ứng methane hóa CO₂ được điều chế bằng phương pháp bay hơi ammoniac có MSI mạnh hơn nên kích thước hạt Ni nhỏ hơn và độ phân tán cao hơn, do đó có hoạt tính vượt trội hơn so với chất xúc tác được điều chế bằng phương pháp tẩm ướt. Nghiên cứu của Chu và cộng sự [99] chỉ ra MSI yếu hơn xảy ra trên xúc tác Ni-CNT sau khi nung ở nhiệt độ cao (400 °C). Nghiên cứu sâu hơn cho thấy MSI có mối quan hệ chặt chẽ với các nhóm oxy bề mặt của chất mang CNT. Các nhóm oxy sẽ bị phân hủy ở nhiệt độ cao có thể ảnh hưởng lớn đến kích thước hạt, sự phân tán và trạng thái điện tử.

MSI có tầm quan trọng trong việc tăng cường hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc. Tuy nhiên, để điều chế xúc tác có MSI thích hợp từ quá trình chế tạo hoặc kích hoạt chất xúc tác vẫn còn nhiều thách thức [100].

1.2.3.4. Ảnh hưởng hệ số dẫn nhiệt của chất mang

Sự tỏa nhiệt của phản ứng methane hóa CO₂ dẫn đến sự gia tăng nhiệt độ của lớp xúc tác, gây ra các hiệu ứng không mong muốn như hiện tượng tạo điểm nóng cục bộ, làm giảm tuổi thọ của xúc tác và giảm độ chọn lọc CH₄. Khi sử dụng xúc

tác có hệ số dẫn nhiệt cao hơn, quá trình trao đổi nhiệt từ khu vực trung tâm xúc tác đến các khu vực xung quanh diễn ra tốt hơn làm tăng động học phản ứng. Do đó, chất mang có hệ số dẫn nhiệt cao hơn có thể cho phép hiệu suất phản ứng tốt hơn, cũng như tăng tuổi thọ của chất xúc tác [101]. Nghiên cứu của Wang và cộng sự [17] đã kết hợp xúc tác Ni/MgAl với chất nền SiC có tính dẫn nhiệt cao và độ ổn định nhiệt vượt trội. Các chất xúc tác Ni/MgAl-SiC thể hiện hiệu suất tốt hơn so với các chất xúc tác Ni/MgAl, đặc biệt là ở 275 °C– 300 °C.

Italiano và cộng sự [102] đã tiến hành so sánh ảnh hưởng của chất mang SiC và Al₂O₃ đến xúc tác Ni/CeO₂-ZrO₂ trong quá trình methane hóa CO₂. Kết quả cho thấy, với chất xúc tác trên chất mang Al₂O₃, việc loại bỏ nhiệt dư thừa như bị hạn chế hoặc kém hiệu quả hơn so với trường hợp của SiC, nguyên nhân có thể là do độ dẫn nhiệt thấp của chất mang Al₂O₃. Mặt khác, độ dẫn nhiệt cao hơn của chất xúc tác có thành phần chất mang SiC cho phép ổn định nhiệt tốt hơn dẫn đến hiệu suất phản ứng cao hơn (chuyển hóa CO₂ và độ chọn lọc CH₄ lần lượt là 71,1 % và 94,2 %)

Theo một số nghiên cứu đánh giá khác [103, 104], SiC thể hiện một số ưu điểm như tính dẫn nhiệt và độ bền cơ học cao, khiến nó trở thành một chất mang lý tưởng cho các xúc tác trong nhiều quá trình phản ứng.

1.2.4. Chất biến tính

Xúc tác dựa trên Ni thông thường bị giảm hoạt tính trong phản ứng ở nhiệt độ cao vì các hạt Ni dễ bị thiêu kết. Để khắc phục vấn đề này, người ta đã thử thêm các chất biến tính như kim loại quý (Ru, Pd, Pt, La,...) hoặc oxide kim loại, nhằm mục đích tăng cường tính ổn định và hiệu suất xúc tác của các chất xúc tác dựa trên Ni [55]. Việc thêm chất biến tính vào hệ xúc tác dự kiến sẽ cải thiện độ chuyển hóa CO₂ và độ chọn lọc CH₄ trong quá trình methane hóa CO₂ [105, 106] cũng như hiệu suất sản phẩm H₂ trong quá trình reforming ethanol [107, 108]. Sự hiện diện của các chất xúc tiến có thể tăng cường MSI, dẫn đến phân tán kim loại tốt và cải thiện hoạt tính xúc tác [50].

Chất biến tính cho xúc tác chủ yếu được chia thành 2 loại chính:

- Biến tính bằng kim loại quý: Ru, Pd, Pt, Rh,...
- Biến tính bằng oxide kim loại: La₂O₃, ZrO₂,...

1.2.4.2. Chất biến tính kim loại quý

Một số kim loại quý như Ru, Pt, Pd,... đã được bổ sung vào chất xúc tác trên cơ sở Ni để ngăn sự mất hoạt tính và thiêu kết kim loại khi phản ứng ở nhiệt độ cao.

Nghiên cứu của Rend và cộng sự [109] với xúc tác 10%Ni/CeO₂ được biến tính với 0,5% Pt và Ru cho thấy, mặc dù hàm lượng kim loại quý thấp nhưng hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ thấp được cải thiện đáng kể nhờ sự có mặt của các vị trí hoạt

động mới trên bề mặt xúc tác. Trong một nghiên cứu khác, Saché và cộng sự [110] đã báo cáo rằng, việc thêm Ru vào chất xúc tác Ni/CeO₂-ZrO₂ có thể cải thiện sự phân tán của Ni và khả năng khử CO₂. Xúc tác sau khi biến tính với Ru thể hiện khả năng chuyển hóa CO₂ và chọn lọc sản phẩm CH₄ ở nhiệt độ thấp tốt hơn so với xúc tác đơn kim loại Ni.

Rh là một trong những kim loại quý đắt tiền nhất và được biết là có hoạt tính cao đối với quá trình methane hóa CO₂ ở nhiệt độ thấp, ngay cả khi được sử dụng với hàm lượng rất thấp [111]. Việc bổ sung chỉ 0,5 % Rh trong xúc tác 5%Ni/CeO₂-ZrO₂ đã làm tăng đáng kể hoạt tính xúc tác trong nghiên cứu của Ocampo [112].

Kim loại quý cũng được thêm vào chất xúc tác cho quá trình SRE. Cả Pt và Pd đều được chứng minh là chất xúc tác tốt để cải thiện quá trình chuyển hóa ethanol và hiệu suất hydro cho các chất xúc tác Ni/La₂O₃-Al₂O₃ [113]. Việc bổ sung Pt và Pd làm giảm nhiệt độ khử của NiO, dẫn đến gia tăng các thành phần Ni có khả năng khử trong xúc tác. Ngoài ra, việc bổ sung Pt và Pd đã tăng cường sự phân tán của Ni kim loại trên bề mặt chất mang, mang lại hiệu quả chuyển hóa ethanol và sản lượng hydro cao trong SRE.

1.2.4.3. Chất biến tính oxide kim loại

Ngoài các kim loại quý, các oxide kim loại cũng được sử dụng làm chất biến tính cho các xúc tác. Các oxide thường được sử dụng bao gồm ZrO₂, La₂O₃, CeO₂, MgO,...

ZrO₂ không chỉ được sử dụng làm chất mang mà còn được sử dụng rộng rãi như chất biến tính cho các chất xúc tác. Cai và các cộng sự [114] đã phát hiện việc bổ sung 3 % ZrO₂ vào xúc tác Ni/Al₂O₃ đã cải thiện đáng kể hoạt tính và độ ổn định của xúc tác. So với Ni/Al₂O₃, chất xúc tác sau biến tính cho hiệu suất methane cao hơn sáu lần. Lu và cộng sự [115] đã báo cáo bổ sung vanadium oxide tăng cường hoạt tính của chất xúc tác Ni được mang trên bentonite cho quá trình metan hóa CO và CO₂ với khả năng chống sự hình thành cốc và chống thiêu kết vượt trội. Tác giả cho rằng hoạt tính xúc tác được cải thiện là do các hạt Ni được phân tán tốt và tăng tương tác giữa Ni và bentonite khi được biến tính với VO_x.

La₂O₃ là chất biến tính có thể cải thiện đáng kể hoạt tính khi được thêm vào chất xúc tác. Một nghiên cứu khác [116] đã chứng minh chất xúc tác Ni/Mg-Al₂O₃ được cải tiến với La₂O₃ đã chuyển hóa 61 % CO₂ ở 250 °C với độ chọn lọc CH₄ đạt gần như 100 %. Điều này là do La đã tăng cường hiệu quả sự phân tán của Ni và giảm kích thước hạt Ni trung bình.

Mặc dù chưa nhận được nhiều sự quan tâm, nhưng Dy₂O₃ cũng là chất biến tính có thể tăng cường hoạt tính và khả năng kháng cốc đối với quá trình DRM do

khả năng bổ sung oxy linh động và chu trình oxy hóa khử của Dy_2O_3 có thể oxy hóa hiệu quả các loại carbon bề mặt thành CO và H_2 [117]. Như đã báo cáo trong nghiên cứu trước đây [118], xúc tác Ni/SiO₂ được biến tính với Dy giúp cải thiện đáng kể hoạt tính, độ ổn định cũng như độ chọn lọc sản phẩm trong phản ứng DRM nhờ vào việc giảm kích thước tinh thể Ni cũng như tăng diện tích bề mặt riêng và mức độ khử của chất xúc tác. Hơn nữa, xúc tác biến tính với Dy làm tăng nồng độ lỗ trống oxy, nhờ đó cải thiện hoạt tính và độ ổn định của chất xúc tác. Vì những lý do trên, Dy là chất biến tính đầy triển vọng cho việc cải tiến xúc tác trên cơ sở Ni cho phản ứng DRE và methane hóa CO₂.

Gần đây, với mục tiêu tiết kiệm năng lượng, việc gia nhiệt có sự hỗ trợ của microwave (MW) được quan tâm và nghiên cứu ứng dụng rộng rãi cho các phản ứng hóa học và tổng hợp vật liệu [119-121]. Yếu tố quan trọng cần có cho xúc tác phản ứng pha khí được hỗ trợ gia nhiệt bởi MW là khả năng hấp thụ sóng MW. Do đó, chất xúc tác trong quá trình methane hóa CO₂ được hỗ trợ MW phải có ít nhất một thành phần có thể hấp thụ năng lượng MW. Yêu cầu như vậy dẫn đến sự đánh đổi giữa hoạt tính và độ chọn lọc của chất xúc tác, do đó cần thiết phải đưa ra sự kết hợp cụ thể của chất xúc tác kim loại hoạt động, chất xúc tiến và các thành phần hỗ trợ [120]. Mặc dù xúc tác Ni trên chất mang SiC có hoạt tính xúc tác thấp hơn so với các chất mang khác như SiO₂ [84], CeO₂ [85], ZrO₂ [60]... nhưng do khả năng hấp thụ mạnh năng lượng vi sóng nên SiC có ưu điểm gia nhiệt nhanh chóng và đồng nhất, giảm sự hình thành điểm quá nhiệt [122]. Từ đó cho thấy xúc tác với chất mang SiC phù hợp cho phản ứng pha khí gia nhiệt bằng MW.

Xúc tác Ni/SiC được nghiên cứu kết hợp với chất mang và chất xúc tiến khác nhằm hướng đến hoạt tính xúc tác cao hơn và ổn định hơn. Trong đó, chất mang SiO₂ có khả năng phân tán Ni cao và đồng nhất, hạn chế việc quá tải Ni trên bề mặt chất mang dẫn đến hình thành các hạt Ni lớn hơn. Vì vậy, việc kết hợp chất mang SiC với SiO₂ với mong muốn đạt được độ chuyển hóa CO₂ cao hơn được thực hiện trong nghiên cứu này. Mặc dù chưa có nhiều nghiên cứu về chất biến tính Dy, nhưng do những đặc tính tốt thể hiện ở những báo cáo nêu trên nên Dy cũng được kết hợp với các hệ xúc tác trong nghiên cứu này để đạt được hoạt tính và độ chọn lọc sản phẩm cao hơn cho các quá trình phản ứng.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

2.1. TỔNG HỢP XÚC TÁC

2.1.1. Các hệ xúc tác nghiên cứu

Bảng 2.1: Các xúc tác được nghiên cứu

| Nội dung nghiên cứu | Xúc tác được nghiên cứu |
|--|--|
| 1. Xác định ảnh hưởng hàm lượng pha hoạt động đến xúc tác Ni/SiC | 1%Ni/SiC-500 |
| | 5%Ni/SiC-500 |
| | 10%Ni/SiC-500 |
| | 15%Ni/SiC-500 |
| 2. Xác định ảnh hưởng nhiệt độ nung đến xúc tác Ni/SiC | x_{ob} %Ni/SiC-600 |
| | x_{ob} %Ni/SiC-700 |
| 3. Xác định ảnh hưởng chất mang đến xúc tác trên cơ sở Ni | x_{ob} %Ni/SiC- T_{ob} |
| | x_{ob} %Ni/SiO ₂ (nung ở T_{ob}) |
| | x_{ob} %Ni/SiC-SiO ₂ (nung ở T_{ob}) |
| 4. Xác định ảnh hưởng chất biến tính đến xúc tác Ni trên các chất mang khác nhau | 0,5%Dy- x_{ob} %Ni/SiC |
| | 1%Dy- x_{ob} %Ni/SiC |
| | 0,5%Dy- x_{ob} %Ni/SiO ₂ |
| | 1%Dy- x_{ob} %Ni/SiO ₂ |
| | 0,5%Dy- x_{ob} %Ni/SiC-SiO ₂ |
| | 1%Dy- x_{ob} %Ni/SiC-SiO ₂ |

Chú thích: x_{ob} và T_{ob} là hàm lượng và nhiệt độ nung tốt nhất của các xúc tác xác định từ nội dung 1 và 2.

2.1.2. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất

2.1.2.1. Thiết bị và dụng cụ

- Dụng cụ: becher, pipette, erlen, ống ly tâm, chén nung, bộ dụng cụ nghiền, đĩa thủy tinh, chén sứ, bộ rây có kích thước lỗ 0,25 mm – 0,5 mm, giấy quỳ tím.
- Thiết bị: cân bốn số, máy khuấy từ, bơm syringe, máy ly tâm, lò nung, tủ sấy, bể siêu âm.

2.1.2.2. Hóa chất

Bảng 2.2: Hóa chất sử dụng

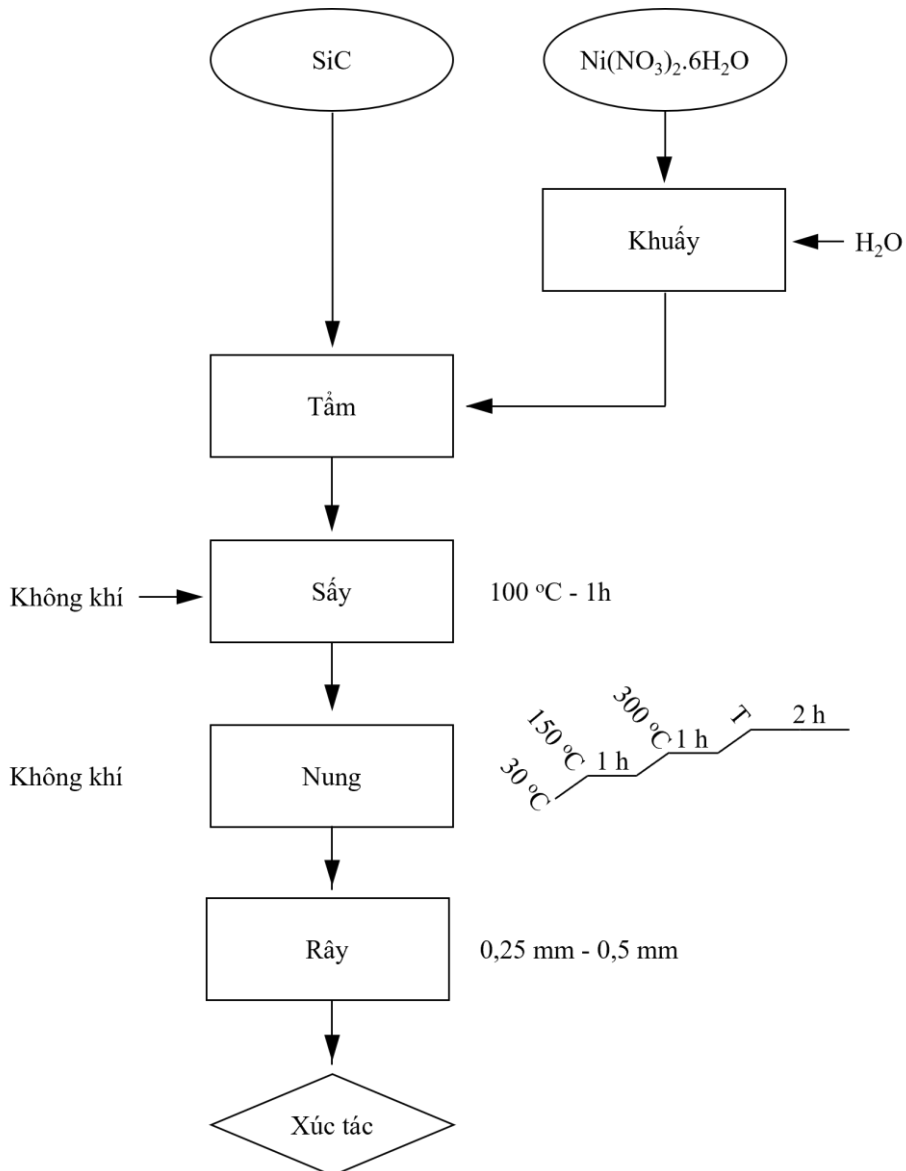
| STT | Hóa Chất | Công thức hóa học | Thông số kỹ thuật | Nơi sản xuất |
|-----|--------------------------------------|--|--|---------------------------|
| 1 | Silic carbide | SiC | Độ tinh khiết: 97,5 % Trạng thái: dạng bột | ChemSaver (Hoa Kỳ) |
| 2 | Nickel(II) nitrate hexahydrate | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | Độ tinh khiết: 99,0 % Trạng thái: tinh thể | Merck (Đức) |
| 3 | Dysprosium(III) chloride hexahydrate | DyCl ₃ ·6H ₂ O | Độ tinh khiết: 99,0 % Trạng thái: tinh thể | Sigma-Aldrich (Hoa Kỳ) |
| 4 | Tetraethyl orthosilicate (TEOS) | Si(OC ₂ H ₅) ₄ | Độ tinh khiết: ≥98,0 % Trạng thái: lỏng: | Merck (Đức) |
| 5 | Ammonia Solution | NH ₃ | Độ tinh khiết: 25,0 – 28,0 % Trạng thái: lỏng | Merck (Đức) |
| 6 | Ethanol | C ₂ H ₅ OH | Độ tinh khiết: ≥99,8 % Trạng thái: lỏng | Merck (Đức) |
| 7 | Cồn thực phẩm (Ethanol 96°) | C ₂ H ₅ OH | Độ tinh khiết: 96,0 % | Việt Nam |
| 8 | Nước cất | H ₂ O | Cất 2 lần | Việt Nam |
| 9 | Thạch anh | SiO ₂ | Kích thước: 0,25 mm – 0,5 mm | Việt Nam |

2.1.3. Quy trình điều chế xúc tác

2.1.3.1. Điều chế xúc tác trên cơ sở Ni mang trên SiC

Xúc tác Ni trên chất mang SiC được điều chế bằng phương pháp tẩm ướt theo quy trình ở Hình 2.1. Đầu tiên, hòa tan một lượng Ni(NO₃)₂·6H₂O đã được tính toán tương ứng với hàm lượng Ni cần khảo sát vào 10 mL nước cất trong cốc thủy tinh 50 mL. Dung dịch trên được chia thành 3 phần bằng nhau và tẩm lần lượt từng phần vào 4,00 g chất mang SiC. Sau mỗi lượt tẩm, hỗn hợp được sấy ở 100 °C trong 1 giờ. Hỗn hợp sau quá trình tẩm – sấy được cho vào lò nung có tốc độ gia nhiệt là 10 °C/phút. Quá trình nung xúc tác được thực hiện lần lượt ở 150 °C, 300 °C và cuối cùng nâng lên nhiệt độ T (T = 500 °C, 600 °C hoặc 700 °C) tương ứng trong thời gian 1 giờ, 1 giờ và 2 giờ. Xúc tác thu được để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng trước khi được nghiền và rây qua lưới lọc để thu được các hạt xúc tác có kích

thước 0,25 mm – 0,5 mm. Các xúc tác được ký hiệu là x%Ni/SiC-T với x là phần trăm khối lượng Ni tính trên chất mang (x = 1, 3, 5, 10 và 15).

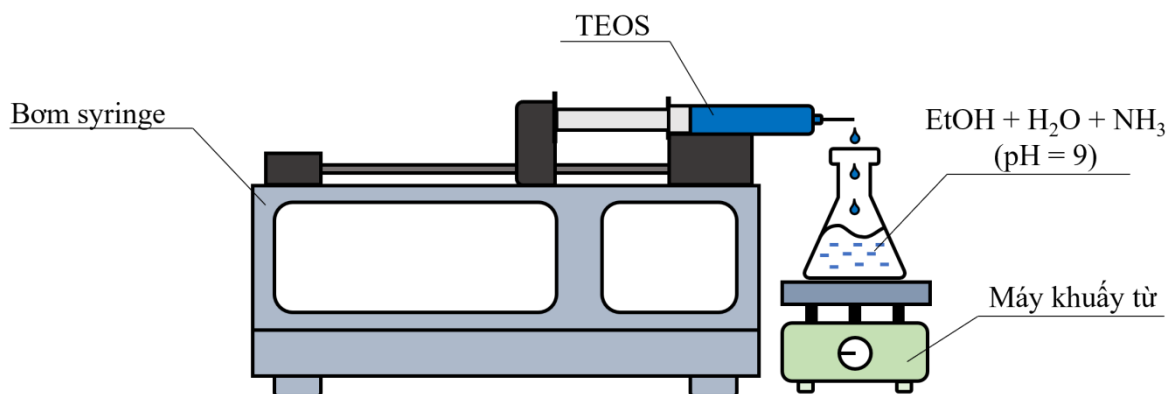


Hình 2.1: Quy trình điều chế xúc tác Ni/SiC

2.1.3.2. Điều chế xúc tác trên chất mang SiO₂

❖ Điều chế chất mang SiO₂

Chất mang SiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp thủy phân TEOS. Đầu tiên, 100 mL ethanol được pha loãng với 40 mL nước cất, sau đó thêm vào một lượng NH₃ đến khi dung dịch có pH = 9. Tiếp theo, hỗn hợp dung dịch được khuấy và thêm từ từ 32,3 mL dung dịch TEOS bằng bơm syringe trong 1 giờ (Hình 2.2). Kết thúc quá trình bổ sung TEOS, dung dịch tiếp tục được khuấy liên tục trong 3 giờ. Hỗn hợp tua được lọc ly tâm ở tốc độ 1500 vòng/phút, rửa với nước và còn thực phẩm rồi sấy ở 100 °C trong 2 giờ. Tiếp tục sấy hỗn hợp ở 150 °C trong 2 giờ tiếp theo, sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng thu được chất mang SiO₂.



Hình 2.2: Hệ thống nhỏ giọt TEOS bằng bơm syringe

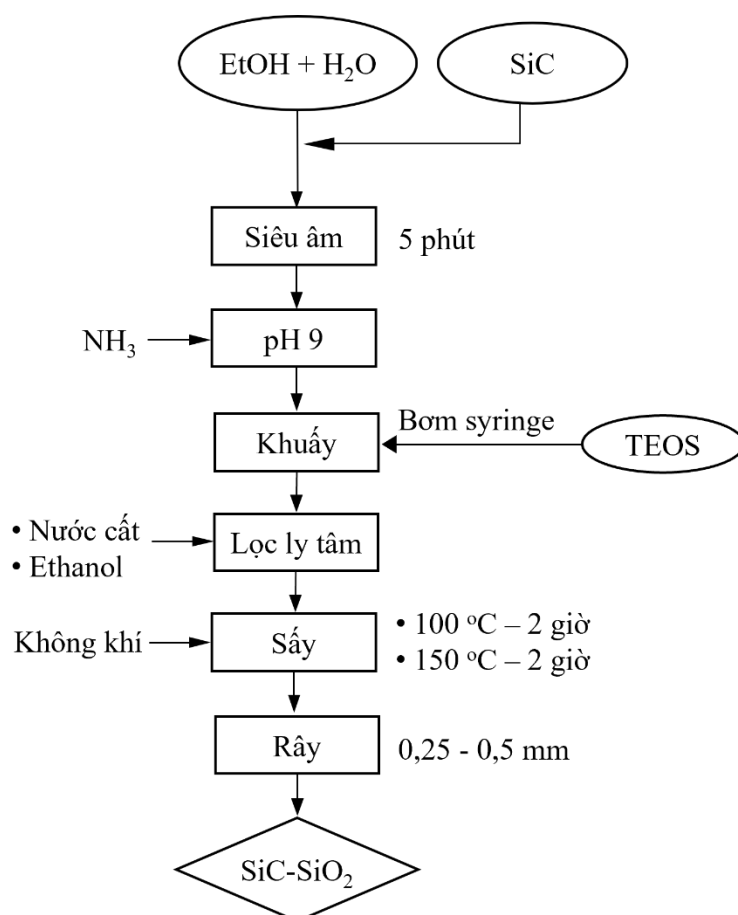
❖ Điều chế xúc tác Ni trên chất mang SiO₂

Dựa vào các kết quả khảo sát ảnh hưởng điều kiện chế tạo đến xúc tác Ni/SiC, hàm lượng Ni và nhiệt độ nung cho xúc tác đạt kết quả tốt nhất được xác định, tương ứng là x_{ob} và T_{ob} . Quy trình ngâm tẩm như trên cũng được sử dụng cho việc điều chế xúc tác $x_{ob}\%Ni/SiO_2$ với nhiệt độ nung là T_{ob} , trong đó, chỉ thay thế chất mang SiC bằng chất mang SiO₂ được chế tạo theo quy trình trên đây.

2.1.3.3. Điều chế xúc tác trên chất mang hỗn hợp SiC-SiO₂

❖ Điều chế chất mang hỗn hợp SiC-SiO₂

Chất mang hỗn hợp SiC-SiO₂ được điều chế bằng cách thủy phân TEOS trên bề mặt SiC theo các bước trong Hình 2.3. Thành phần khối lượng các chất được tính toán cho chất mang điều chế được có tỉ lệ khối lượng SiC/SiO₂ là 1/1. Theo đó, SiC được cân vừa đủ 8,00 g cho vào hỗn hợp dung dịch chứa 100 mL ethanol và 40 mL nước cất. Hỗn hợp được đánh siêu âm trong 5 phút để SiC phân tán đều trong dung dịch. Sau đó, một lượng dung dịch NH₃ được cho thêm vào hỗn hợp để điều chỉnh pH = 9. Tiếp theo, dung dịch được khuấy và thêm từ từ 32,3 mL TEOS bằng bơm syringe trong 1 giờ. Sau đó, hỗn hợp được khuấy thêm trong 3 giờ. Hỗn hợp tủa thu được sau khi ly tâm ở tốc độ 1500 vòng/phút, rửa với nước và cặn thực phẩm được sấy ở 100 °C và 150 °C trong 2 giờ với mỗi nhiệt độ để thu được chất mang SiC-SiO₂.



Hình 2.3: Quy trình điều chế chất mang SiC-SiO₂

❖ Điều chế xúc tác Ni trên chất mang SiC-SiO₂

Dựa vào các kết quả khảo sát ảnh hưởng điều kiện chế tạo đến xúc tác Ni/SiC, hàm lượng Ni và nhiệt độ nung cho xúc tác đạt kết quả tốt nhất được xác định, tương ứng là x_{ob} và T_{ob} . Quy trình ngâm tẩm như trên cũng được sử dụng cho việc điều chế xúc tác $x_{ob}\%Ni/SiC-SiO_2$ với nhiệt độ nung là T_{ob} , trong đó, chỉ thay thế chất mang SiC bằng chất mang SiC-SiO₂ được chế tạo theo quy trình trên đây.

2.1.3.4. Điều chế xúc tác biến tính với Dy

Xúc tác Ni trên các chất mang (SiC, SiO₂, SiC-SiO₂) biến tính với Dy được điều chế bằng phương pháp tẩm ướt. Hòa tan một lượng Ni(NO₃)₂·6H₂O và DyCl₃·6H₂O đã được tính toán phù hợp với hàm lượng cần khảo sát vào 10 mL nước cất. Mỗi lượt lấy 1/3 dung dịch tẩm vào chất mang, sau đó sấy ở 100 °C trong 1 giờ, thực hiện 3 lần liên tục như vậy. Mẫu xúc tác sau quá trình tẩm – sấy tiếp tục được nung ở 150 °C, 300 °C và T_{ob} , lần lượt trong khoảng thời gian 1 giờ, 1 giờ và 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút. Sản phẩm được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng sau đó nghiền và rây lấy hạt có kích thước 0,25 mm – 0,50 mm để thu được các xúc tác được ký hiệu là $y\%Dy-x_{ob}\%Ni/SiC$, $y\%Dy-x_{ob}\%Ni/SiO_2$ và $y\%Dy-x_{ob}\%Ni/SiC-SiO_2$, trong đó y là phần trăm khối lượng Dy tính trên khối lượng chất mang ($y = 0,5$ và 1).

2.2. KHẢO SÁT TÍNH CHẤT LÝ-HÓA CỦA XÚC TÁC

2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) là một trong những kỹ thuật quan trọng và phổ biến nhất trong nghiên cứu cấu trúc tinh thể của chất rắn. Khi chiếu một chùm tia X vào mẫu sẽ xuất hiện các tia nhiễu xạ với cường độ và hướng khác nhau. Các hướng này bị khống chế bởi bước sóng của bức xạ tới và bởi bản chất của mẫu tinh thể.

Xét một chùm tia X có bước sóng λ chiếu tới tinh thể chất rắn dưới góc tới θ . Do mạng tinh thể cấu tạo từ những nguyên tử hay ion phân bố một cách đều đặn trong không gian theo một quy luật xác định, các mặt tinh thể sẽ cách nhau những khoảng d đều đặn, đóng vai trò giống như các cách tử nhiễu xạ và tạo ra hiện tượng nhiễu xạ của các tia X. Mọi quan hệ giữa bước sóng tia X và khoảng cách các mặt phẳng nguyên tử phải tuân theo định luật Wulf – Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

Trong đó:

n : Bậc nhiễu xạ

λ : Bước sóng tia X

d : Khoảng cách giữa 2 mặt phẳng tinh thể

θ : Góc giữa tia tới và mặt phẳng phản xạ

Ngoài ra, phương pháp nhiễu xạ tia X còn cho phép xác định kích thước tinh thể dựa theo phương trình Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2.2)$$

Trong đó:

D : kích thước tinh thể

K : hệ số tỉ lệ

β : độ rộng bán phổ (tính theo rad)

Phổ nhiễu xạ XRD được thực hiện bằng thiết bị Bruker XRD D8 Advance (Đức) với tia nhiễu xạ Cu K_{α} ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) tại Viện Công nghệ Hóa học.

2.2.2. Phương pháp hấp phụ BET xác định diện tích bề mặt riêng

Diện tích bề mặt riêng là một trong những tính chất lý – hóa quan trọng và có nhiều ý nghĩa đối với các loại vật liệu. Diện tích bề mặt đối với một gam chất hấp phụ là bề mặt riêng của nó có nghĩa là trên bề mặt chất hấp phụ có một số vị trí hấp phụ, một phần bị chiếm bởi các phân tử bị hấp phụ, phần diện tích còn trống (tự do) gọi là diện tích bề mặt riêng. Dựa vào đó bề mặt riêng của chất hấp phụ hay xúc tác

được xác định bằng cách hấp phụ khí N₂ và phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và BET để xử lý kết quả.

Phương trình BET được đưa ra bởi Brunauer, Emmett và Teller để xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu có dạng:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (2.3)$$

Trong đó:

P₀: Áp suất hơi bão hòa của chất hấp phụ ở nhiệt độ thực nghiệm

P: Áp suất cân bằng của khí bị hấp phụ

V: thể tích chất hấp phụ ở áp suất P

V_m: Thể tích của lớp hấp phụ đơn phân tử tính cho 1g chất rắn trong điều kiện tiêu chuẩn

C: Hằng số BET Khảo sát hoạt tính xúc tác

Từ số liệu thực nghiệm, xây dựng đồ thị $\frac{P}{V(P_0 - P)} = f \times \left(\frac{P}{P_0}\right)$ sẽ nhận phương trình

BET tuyến tính trong khoảng áp suất $0,05 < P/P_0 < 0,3$ có hệ số góc α và tung độ góc b cho phép xác định thể tích của lớp phủ đơn lớp (lớp đơn phân tử) V_m và hằng số C theo công thức:

$$\operatorname{tg}(\alpha) = \frac{C - 1}{V_m C} \quad (2.4)$$

$$b = \frac{1}{V_m C} \quad (2.5)$$

Diện tích bề mặt riêng S_{BET} có thể được tính theo phương trình:

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N \times A_m \times 10^{-18}}{M} \quad (2.6)$$

Trong đó:

N: số Avogadro (6,022 x 10²³)

A_m: diện tích mặt cắt ngang của phân tử N₂

M: khối lượng phân tử của N₂

Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp BET trên thiết bị Tristar II Plus, Micrometrics (Mỹ) tại Viện Công Nghệ Hóa học.

2.2.3. Phương pháp khử bằng hydro theo chương trình nhiệt độ (H₂-TPR)

Quá trình khử của các oxide kim loại trong xúc tác về các dạng kim loại hoạt động và nhiệt độ khử tương ứng được xác định bằng phương pháp khử H₂ theo chương trình nhiệt độ H₂-TPR. Kim loại ở trạng thái oxy hóa cao có thể được khử để chuyển sang trạng thái oxy hóa thấp. Trên giản đồ H₂-TPR, mỗi trạng thái oxide

sẽ xuất hiện quá trình khử tại các mức năng lượng nhiệt khác nhau cho ra các đỉnh khử tại nhiệt độ khác nhau. Khả năng khử của kim loại có thể được phản ánh thông qua nhiệt độ cần thiết để khử trạng thái oxy hóa của nó. Quá trình khử oxide kim loại diễn ra theo phản ứng tổng quát sau:



Oxide kim loại thường tương tác với chất mang tạo ra những liên kết mới có tính chất khử khác nhau. Nhiệt độ khử lúc này có thể tăng hoặc giảm tùy thuộc vào bản chất của tương tác giữa oxide và chất mang.

Trong nghiên cứu này, quá trình H₂-TPR được thực hiện bằng thiết bị tự chế tạo bao gồm sắc ký khí gắn với đầu dò TCD (GC-TCD, Gow-Mac). Khoảng 50 mg chất xúc tác được cho vào ống phản ứng ống thạch anh hình chữ U và bắt đầu gia nhiệt từ 50 °C đến 100 °C với tốc độ 10 °C/phút trong dòng hỗn hợp khí khử 10 % H₂/Ar ở tốc độ dòng 30 mL/phút. Tín hiệu TCD biểu thị mức tiêu thụ H₂ và nhiệt độ khử được ghi nhận đồng thời ở khoảng thời gian chính xác là 1 giây.

2.2.4. Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Các thông tin về hình ảnh cụ thể của vật liệu có thể được quan sát qua ảnh TEM ở mức độ phân giải nguyên tử.

Nguyên tắc: Các điện tử từ catot làm bằng dây tungsten đốt nóng đi tới anot và được hội tụ bằng thấu kính từ lên mẫu đặt trong buồng chân không. Tác dụng của tia điện tử tới với mẫu có thể tạo ra chùm điện tử thứ cấp, điện tử phản xạ, điện tử Auger, tia X thứ cấp, phát quang catot và tán xạ không đàn hồi với các đám mây điện tử trong mẫu cùng tán xạ đàn hồi với hạt nhân nguyên tử. Các điện tử truyền qua mẫu được khuếch đại và ghi lại dưới dạng ảnh huỳnh quang hoặc ảnh kỹ thuật số. Ưu điểm của TEM là có thể dễ dàng điều chỉnh để thấy được cả ảnh hiển vi và ảnh nhiễu xạ của mẫu, nhờ đó mà phối hợp biết được nhiều thông tin về cấu trúc, cách sắp xếp các nguyên tử của mẫu. Điểm hạn chế của phương pháp hiển vi điện tử truyền qua là mẫu nghiên cứu phải là lát cực mỏng (dưới 0,1 micromet) nhưng lại phải đủ dày để tồn tại được ở dạng rắn, ít nhất cũng phải là vài chục, vài trăm lớp nguyên tử. Như vậy ứng với những điểm trên ảnh hiển vi điện tử truyền qua là những cột nguyên tử trên mẫu (chiều cao của cột nguyên tử là chiều dày của mẫu). Nhờ khả năng phóng đại, sự tạo hình ảnh rõ nét và chi tiết cho phép kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) sử dụng để nghiên cứu bề mặt, kích thước và hình dáng của vật liệu xúc tác.

Các mẫu xúc tác được chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy JEOL JEM 1400 (Peabody, MA, USA) tại phòng thí nghiệm Công nghệ nano - Trung tâm Nghiên cứu Triển khai - Khu Công nghệ cao.

2.2.5. Phương pháp giải hấp CO₂ theo chương trình nhiệt độ (CO₂-TPD)

Phương pháp giải hấp CO₂ theo chương trình nhiệt độ (CO₂-TPD) được sử dụng để xác định độ base của xúc tác. Phương pháp này sử dụng CO₂ làm tác nhân hấp phụ để xác định lực base và mật độ tâm base của xúc tác. Thí nghiệm giải hấp CO₂ theo chương trình nhiệt độ được thực hiện trong cùng một hệ thống với phương pháp H₂-TPR. Cụ thể, 100 mg mẫu được chứa trong lò phản ứng thạch anh hình U và khử trong dòng khí 10% H₂/Ar ở 500 °C trong 1 giờ. Sau khi được làm nguội đến 50 °C, mẫu được tiến hành hấp phụ CO₂ trong dòng khí CO₂ 99,99 % có lưu lượng 20 mL/phút trong 60 phút. Sau đó, quá trình giải hấp CO₂ được tiến hành trong dòng khí He có lưu lượng 30 mL/phút theo chương trình nhiệt độ 50 °C – 800 °C, tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút. Tín hiệu giải hấp CO₂ được ghi nhận trực tuyến bằng cảm biến CO₂.

2.2.6. Phương pháp oxy hóa theo chương trình nhiệt độ (TPO)

Sau khi khảo sát hoạt tính xúc tác, quá trình oxy hóa theo nhiệt độ (TPO) được tiến hành ngay sau đó trên cùng một lò phản ứng để định lượng và định tính loại carbon được hình thành trong quá trình phản ứng. Lò phản ứng sau quá trình khảo sát hoạt tính được làm nguội đến 50 °C trong dòng khí Ar với lưu lượng 45 mL/phút sau đó gia nhiệt lên đến 800 °C với tốc độ 10 °C/phút trong dòng không khí khô có lưu lượng 100 mL/phút. Cảm biến khí CO₂ (0 – 20%, Alphasense, UK) được sử dụng để ghi nhận trực tuyến lượng CO₂ được tạo ra trong quá trình TPO. Lượng carbon tạo thành trong xúc tác được tính toán dựa trên các đường cong hiệu chuẩn tuyến tính được xác định trước đó bằng các thể tích khác nhau đã biết trước của CO₂ tinh khiết.

2.3. KHẢO SÁT HOẠT TÍNH XÚC TÁC

2.3.1. Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị:

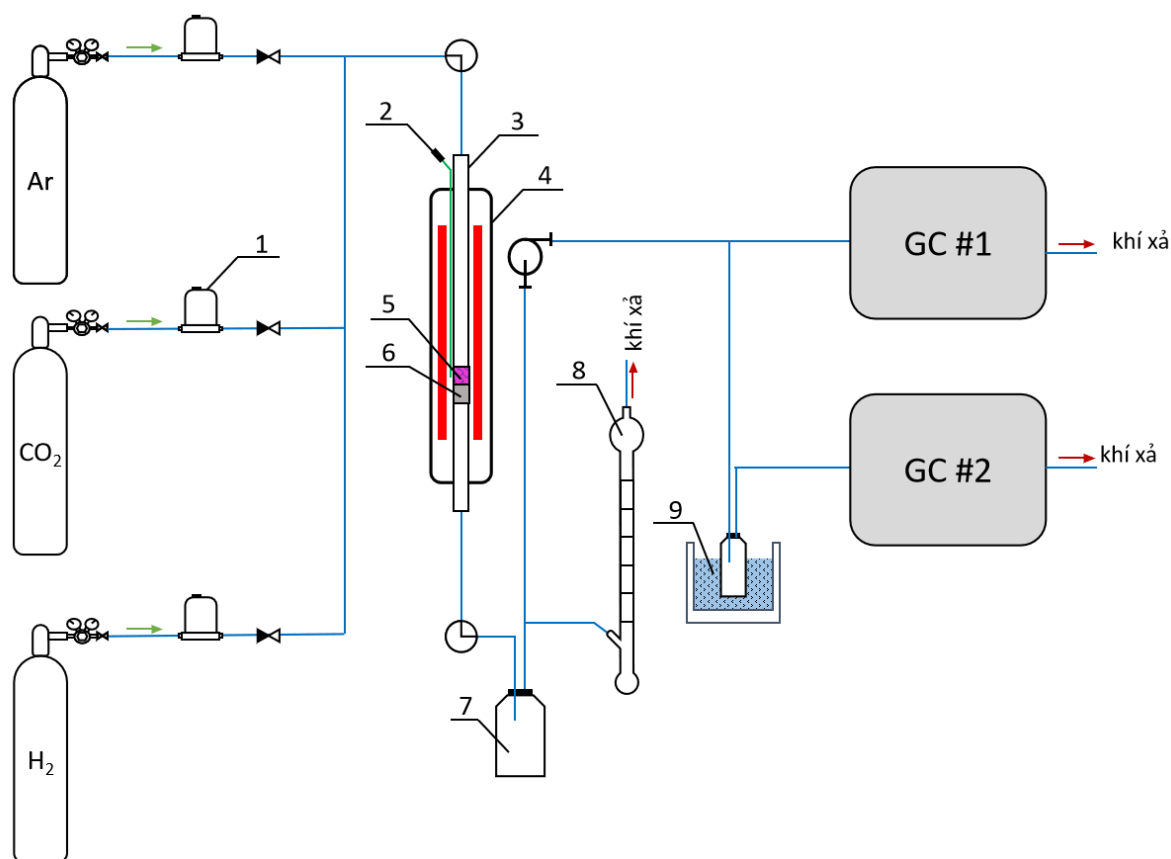
- Máy sắc ký khí (Gas Chromatograph – GC)
- Bộ điều khiển lưu lượng (Mass flow controller – MFC)
- Lò gia nhiệt

Dụng cụ: cân phân tích 4 số, bơm lưu động, lưu lượng kế, đồng hồ bấm giây, nhiệt kế, bể làm mát.

2.3.2. Hệ thống thí nghiệm

2.3.2.1. Hệ thống thí nghiệm cho quá trình methane hóa CO₂

Quy trình đánh giá hoạt tính các xúc tác được thực hiện trong một hệ thống phản ứng dòng liên tục được minh họa ở Hình 2.4. Xúc tác được cố định trong ống thạch anh có đường kính trong 8 mm và chiều dài 60 mm. Đầu vào của lò phản ứng liên kết với hệ thống trộn khí (H_2 , CO_2 và Ar) được trang bị bộ điều khiển lưu lượng (MFC) riêng cho mỗi dòng khí. Đầu ra của lò phản ứng đi qua hệ thống tách lỏng và đến hai máy sắc ký khí (GC) phân tích trực tuyến (HP 5890 Series II, Agilent) sử dụng đầu dò dẫn nhiệt (TCD) để phân tích thành phần khí. Trong đó, một máy sắc ký khí (GC#1 -Hình 2.4) dùng cột mao quản HP-PLOT U để phân tích CO_2 , H_2O , HCHO, hydrocarbon, methanol và ethanol. Máy sắc ký khí còn lại (GC#2 -Hình 2.4) sử dụng cột mao quản RT-MSieve 13X (Thames Restek) cho việc phân tích các khí H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , và CO. Mỗi máy sắc ký khí được kết nối với hệ thống máy tính riêng kết hợp phần mềm ChemStation cho việc ghi nhận, hiển thị và tính toán tín hiệu thu được.

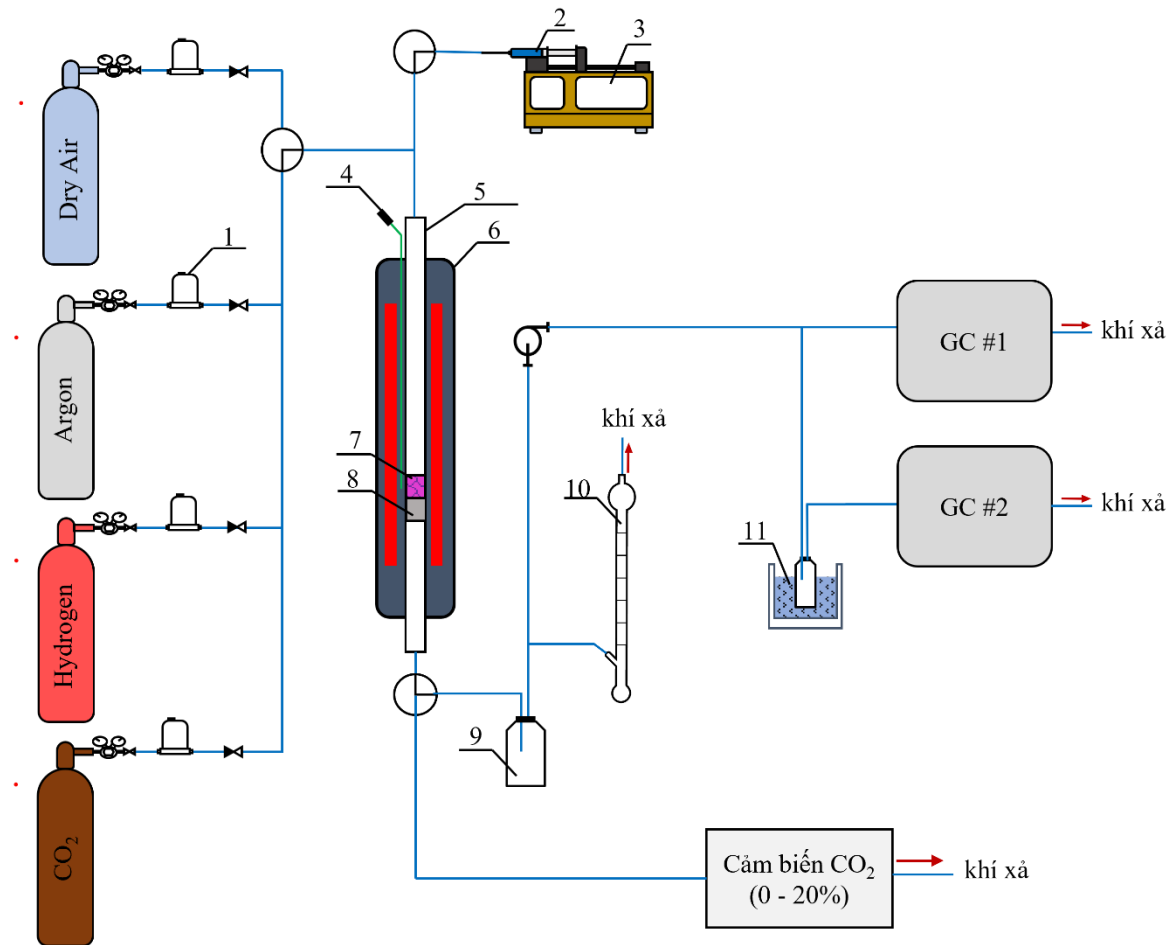


Hình 2.4: Sơ đồ hệ thống thí nghiệm quá trình methane hóa CO_2

- | | |
|------------------------------|-------------------|
| 1-Bộ điều khiển lưu lượng; | 6-Bông gôm; |
| 2-Cặp nhiệt điện; | 7-Bình tách lỏng; |
| 3-Lò phản ứng ống thạch anh; | 8-Lưu lượng kế; |
| 4-Lò nung; | 9-Bể làm lạnh; |
| 5-Xúc tác; | |

2.3.2.2. Hệ thống thí nghiệm cho phản ứng reforming ethanol

Hệ thí nghiệm cho phản ứng dry reforming ethanol cũng có các cụm thiết bị tương tự như hệ thí nghiệm cho phản ứng methane hóa CO₂ (Hình 2.6), khác biệt ở chỗ có thêm cụm cung cấp ethanol cho hệ phản ứng bằng bơm syringe. Tại đây, ethanol hóa hơi ngay lập tức và trộn với dòng khí CO₂/Ar trước khi xảy ra phản ứng tại vị trí xúc tác. Ngoài ra, đầu ra của hệ thống phản ứng còn được kết nối với cảm biến khí CO₂ để thực hiện quá trình oxy hóa theo nhiệt độ (TPO).



Hình 2.5: Hệ thống thí nghiệm cho phản ứng dry reforming ethanol

1-Bộ điều khiển lưu lượng;

2-Kim tiêm;

3-Bơm syringe;

4-Cặp nhiệt điện;

5- Lò phản ứng ống thạch anh;

6- Lò nung;

7-Xúc tác;

8-Bông gốm;

9-Bình tách lỏng;

10-Lưu lượng kế;

11-Bể làm lạnh;

2.3.3. Quy trình khảo sát hoạt tính cho phản ứng methane hóa CO₂

2.3.3.1. Điều kiện phản ứng

Phản ứng methane hóa CO₂ được thực hiện trong điều kiện như tóm tắt ở Bảng 2.3.

Bảng 2.3: Điều kiện khảo sát cho phản ứng methane hóa CO₂

| Điều kiện | Giá trị |
|---------------------------------|-----------------|
| Nhiệt độ phản ứng | 300 °C – 500 °C |
| Lượng xúc tác sử dụng | 0,15 g |
| Lượng thạch anh (0,25 – 0,5 mm) | 0,7 g |
| Lưu lượng dòng tổng | 65 mL/phút |
| Dòng CO ₂ (99,9 %) | 5 mL/phút |
| Dòng H ₂ (99,9 %) | 20 mL/phút |
| Dòng Ar (99,9 %) | 40 mL/phút |

2.3.3.2. Chuẩn bị và hoạt hóa xúc tác

Xúc tác sử dụng cho mỗi lần khảo sát với khối lượng 0,15 g được trộn cùng 0,7 g thạch anh ở cùng kích thước hạt là 0,25 mm – 0,5 mm. Hỗn hợp xúc tác được cho vào reactor đã được chèn sẵn một lớp bông gốm, tạo chiều cao phù hợp cho lớp xúc tác phản ứng hiệu quả.

Trước mỗi phản ứng, xúc tác được hoạt hóa bằng cách khử xúc tác trong lò phản ứng ống thạch anh với dòng khí hỗn hợp 5%H₂/Ar có lưu lượng dòng 45 mL/phút trong 1 giờ. Nhiệt độ khử phù hợp được xác định từ kết quả đo H₂-TPR cho từng xúc tác cụ thể.

2.3.3.3. Tiến hành phản ứng

Sau quá trình hoạt hóa xúc tác ở nhiệt độ phù hợp, lò phản ứng được hạ nhiệt độ đến 300 °C trong dòng khí Ar. Khi nhiệt độ lò phản ứng đã đạt 300 °C, dòng khí nhập liệu bao gồm H₂, CO₂ và Ar được điều chỉnh bằng MFC sao cho chính xác với các điều kiện như trong Bảng 2.2. Thành phần và lưu lượng khí sau phản ứng được đo liên tục bằng máy sắc ký khí và cột lưu lượng kế xà phòng. Trong trường hợp khảo sát ảnh hưởng của điều kiện chế tạo đến hoạt tính xúc tác trên chất mang SiC, lò phản ứng được điều chỉnh nhiệt độ khảo sát ở các mức 350 °C, 400°C, 450 °C, và 500 °C. Đối với quá trình khảo sát hoạt tính các hệ xúc tác còn lại, lò phản ứng được điều chỉnh nhiệt độ khảo sát ở các mức 300 °C, 325 °C, 350 °C, 375 °C, 400°C, 450 °C và cuối cùng là 500 °C.

2.3.3.4. Phân tích xử lý số liệu

Sự chuyển hóa CO₂ được tính theo công thức:

$$X_{CO_2} = \frac{(F_{CO_2}^{in} - F_{CO_2}^{out})}{F_{CO_2}^{in}} \times 100 \% \quad (2.7)$$

Nghiên cứu sơ bộ cho thấy, ở điều kiện khảo sát, phản ứng methane hóa CO₂ hầu như không có sản phẩm phụ nào khác ngoài CH₄ và CO nên độ chọn lọc CH₄ được tính đơn giản theo công thức:

$$S_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}}{F_{CH_4} + F_{CO}} \times 100 \% \quad (2.8)$$

Trong đó:

$F_{CO_2}^{in}$ – là lưu lượng mol CO₂ đi vào hệ thống trước phản ứng (μmol/phút)

$F_{CO_2}^{out}$ – là lưu lượng mol CO₂ còn lại sau phản ứng (μmol/phút)

F_{CH_4} – là lưu lượng mol sản phẩm CH₄ thu được sau phản ứng (μmol/phút)

F_{CO} – là lưu lượng mol sản phẩm CO thu được sau phản ứng (μmol/phút)

2.3.4. Quy trình khảo sát hoạt tính cho phản ứng reforming ethanol

2.3.4.1. Điều kiện phản ứng

Bảng 2.4: Điều kiện khảo sát cho phản ứng reforming ethanol

| Điều kiện | Giá trị |
|-------------------------------------|------------------------|
| Nhiệt độ phản ứng | 500 °C, 600 °C, 700 °C |
| Khối lượng xúc tác (0,25 – 0,5 mm) | 0,05 g |
| Khối lượng thạch anh(0,25 – 0,5 mm) | 0,7 g |
| Tỉ lệ CO ₂ /Ethanol | 1/1 |
| Lưu lượng ethanol (99,7 %) | 0,8 mL/giờ |
| Lưu lượng dòng tổng | 65 mL/phút |
| Dòng CO ₂ (99,9 %) | 5,6 mL/ phút |
| Dòng Ar (99,9 %) | 59,4 mL/phút |

2.3.4.2. Chuẩn bị và hoạt hóa xúc tác

Trước khi thực hiện phản ứng, xúc tác với khối lượng 0,05 g được trộn với 0,7 g thạch anh có cùng kích thước hạt 0,25 mm – 0,5 mm. Hỗn hợp xúc tác được cho vào reactor như ở quá trình chuẩn bị cho phản ứng methane hóa CO₂. Hỗn hợp xúc tác được khử ở nhiệt độ thích hợp trong 1 giờ với dòng khí hỗn hợp 5% H₂/Ar có tổng lưu lượng là 45 mL/phút.

2.3.4.3. Tiến hành phản ứng

Sau quá trình hoạt hóa xúc tác, lò phản ứng được làm nguội đến nhiệt độ phản ứng cần khảo sát trong dòng khí Ar. Khi nhiệt độ lò phản ứng ổn định, điều chỉnh

lưu lượng của dòng khí phản ứng gồm CO₂ và Ar chính xác với điều kiện ở Bảng 2.4; đồng thời, ethanol được bơm vào đỉnh thiết bị phản ứng bằng máy bơm syringe với tốc độ 0,8 mL/giờ. Tại đây, ethanol hóa hơi ngay lập tức và trộn với dòng khí CO₂/Ar tạo tỉ lệ mol CO₂/ethanol là 1/1. Khi dòng khí qua hệ phản ứng đã ổn định, thành phần và lưu lượng khí sau phản ứng được đo liên tục bằng máy sắc ký khí và cột lưu lượng kế xà phòng. Các xúc tác được khảo sát độ ổn định ngắn hạn trong phản ứng reforming ethanol ít nhất 240 phút cho một thí nghiệm.

2.3.4.4. Phân tích xử lý số liệu

Độ chuyển hóa ethanol:

$$X_{EtOH} = \frac{(F_{EtOH}^{in} - F_{EtOH}^{out})}{F_{EtOH}^{in}} \times 100 \% \quad (2.9)$$

Độ chuyển hóa CO₂ được tính theo công thức:

$$X_{CO_2} = \frac{(F_{CO_2}^{in} - F_{CO_2}^{out})}{F_{CO_2}^{in}} \times 100 \% \quad (2.10)$$

Trong đó:

F_{EtOH}^{in} – là lưu lượng mol ethanol đầu vào (μmol/phút)

F_{EtOH}^{out} – là lưu lượng mol ethanol đầu ra sau phản ứng (μmol/phút)

$F_{CO_2}^{in}$ – là lưu lượng mol CO₂ đi vào hệ thống trước phản ứng (μmol/phút)

$F_{CO_2}^{out}$ – là lưu lượng mol CO₂ còn lại sau phản ứng (μmol/phút)

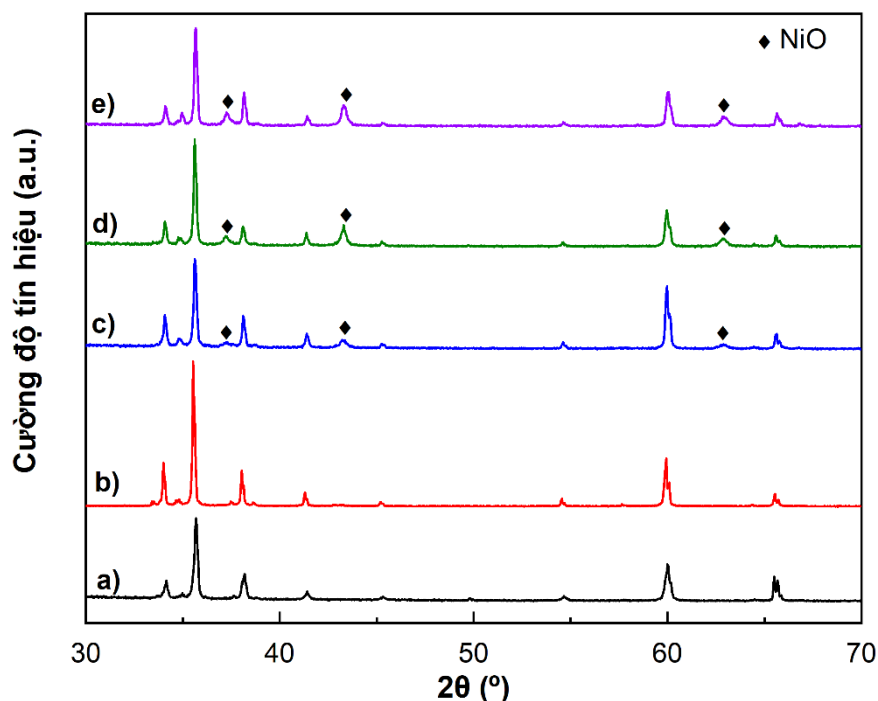
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. ĐẶC TRƯNG LÝ-HÓA CỦA XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ Ni

3.1.1. Ảnh hưởng của hàm lượng chất hoạt động đến tính chất lý-hóa của xúc tác

3.1.1.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Phổ XRD của chất mang SiC (phổ a) và các xúc tác có hàm lượng Ni thay đổi từ 1 % đến 15 % trên chất mang SiC được nung ở cùng nhiệt độ 500 °C (phổ b-e) được trình bày trong Hình 3.1. Kết quả cho thấy chất mang SiC có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của α -SiC (JCPDS, 29-1131) [123] và một số đỉnh chưa định danh khác. Sau quá trình tải và nung, các xúc tác có hàm lượng Ni từ 5 % trở lên (phổ c-e) đều xuất hiện thêm ba đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta = 37,2^\circ$; $43,2^\circ$ và $62,8^\circ$ đặc trưng cho tinh thể NiO (JCPDS 01-075-0269) [124]. Cường độ các đỉnh này tăng đều theo hàm lượng Ni được tải lên SiC. Trong khi đó, mẫu 1%Ni/SiC-500 (phổ b) không có đỉnh nhiễu xạ nào đặc trưng cho NiO, có thể do hàm lượng pha hoạt động thấp hoặc NiO có độ phân tán cao trên chất mang [60]. Kết quả ở Bảng 3.1 cũng cho thấy kích thước tinh thể NiO tăng đều từ 26,3 nm lên 31,1 nm theo hàm lượng Ni tăng từ 5 % đến 15 % . Kết quả chứng tỏ các hạt nano NiO lớn hơn được hình thành và giảm độ phân tán trên chất mang. Điều này tương tự với các nghiên cứu trước đây [60, 125].



Hình 3.1: Phổ XRD của chất mang SiC (a) và các xúc tác 1%Ni/SiC-500 (b); 5%Ni/SiC-500 (c); 10%Ni/SiC-500 (d) và 15%Ni/SiC-500 (e)

Bảng 3.1: Một số đặc trưng lý-hóa của các xúc tác Ni/SiC được chế tạo theo hàm lượng Ni khác nhau

| Mẫu xúc tác | Kích thước tinh thể NiO (nm) | Diện tích bề mặt riêng (m^2/g) | Kích thước lỗ xốp (nm) | Lượng H_2 tiêu tốn (mmol/g) |
|---------------|------------------------------|--|------------------------|--------------------------------------|
| 0%Ni/SiC | - | 2,4 | 19,4 | 0 |
| 1%Ni/SiC-500 | - | 2,8 | 16,9 | 0,11 |
| 5%Ni/SiC-500 | 26,3 | 4,7 | 12,2 | 0,52 |
| 10%Ni/SiC-500 | 29,3 | 7,5 | 10,7 | 1,09 |

3.1.1.2. Diện tích bề mặt riêng BET

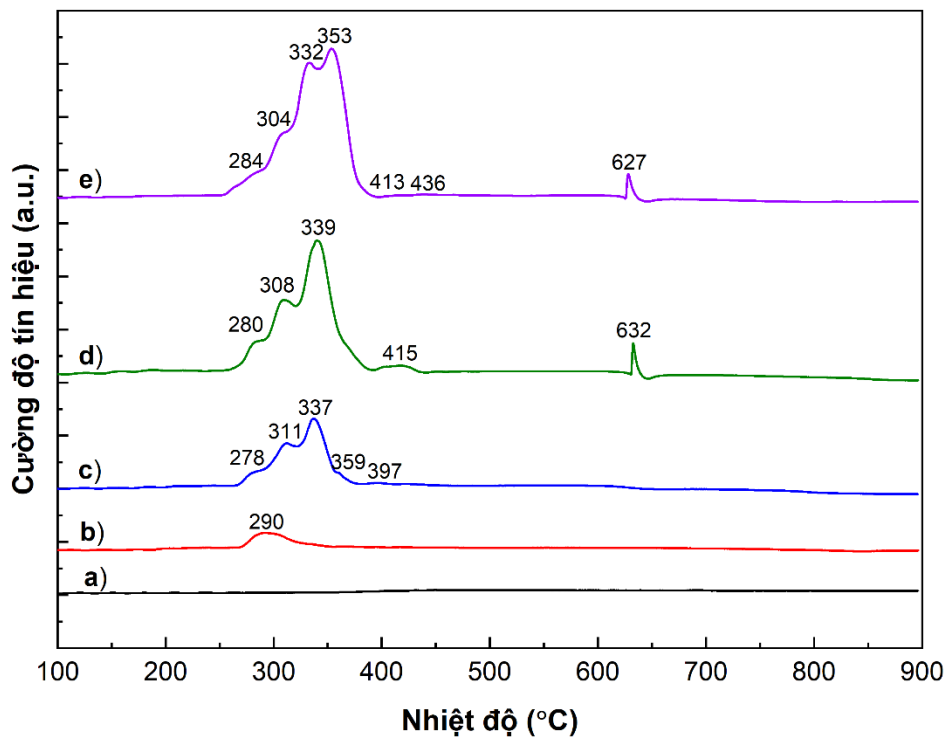
Bảng 3.1 cũng thể hiện giá trị diện tích bề mặt riêng BET, kích thước lỗ xốp và thể tích lỗ xốp của xúc tác Ni/SiC được chế tạo với hàm lượng Ni khác nhau. Như đã trình bày ở trên, chất mang SiC được cung cấp từ hãng ChemSaver có thành phần chính chủ yếu là pha α -SiC nên có diện tích bề mặt riêng khá thấp, chỉ vào khoảng $2,4 \text{ m}^2/\text{g}$ [126, 127]. Nhìn chung, diện tích bề mặt riêng của các xúc tác tăng và kích thước lỗ xốp giảm khi hàm lượng Ni tăng từ 1 % đến 10 %. Đặc biệt, mẫu xúc tác 10%Ni/SiC-500 có diện tích bề mặt riêng $S_{\text{BET}} = 7,5 \text{ m}^2/\text{g}$ lớn nhất, gấp 3 lần so với chất mang SiC. Điều này có thể là do Ni được phân tán tốt trên bề mặt chất mang giúp tăng thêm diện tích bề mặt riêng đồng thời che bớt những khoảng trống hình thành giữa các hạt SiC làm giảm kích thước lỗ xốp [128]. Tuy nhiên, khi hàm lượng Ni tăng đến 15 % thì diện tích bề mặt riêng giảm đi và kích thước lỗ xốp có xu hướng tăng lên. Điều này có thể là do hàm lượng Ni tăng lên đã dẫn đến sự kết tụ NiO trên bề mặt xúc tác [129, 130].

3.1.1.3. Khử H_2 theo chương trình nhiệt độ (H_2 -TPR)

Giản đồ TPR của chất mang SiC và các xúc tác với hàm lượng Ni khác nhau được thể hiện trong Hình 3.2. Có thể thấy giản đồ TPR của chất mang SiC (giản đồ a) không xuất hiện đỉnh khử nào trong vùng nhiệt độ khảo sát. Trong khi đó, các xúc tác có hàm lượng Ni khác nhau (giản đồ b-e) có vùng khử khác biệt rõ so với chất mang SiC. Ở hàm lượng Ni thấp, mẫu xúc tác 1%Ni/SiC-500 (giản đồ b) chỉ có một đỉnh khử tại $290 \text{ }^\circ\text{C}$ thể hiện cho sự khử NiO có tương tác yếu với SiC [131]. Khi hàm lượng Ni tăng từ 5 % đến 15 %, diện tích vùng khử tăng lên đồng nghĩa với lượng H_2 tiêu tốn cũng tăng lên tương ứng. Sự xuất hiện các đỉnh khử khác cũng được thấy rõ hơn, chứng tỏ các hạt NiO phân tán trên bề mặt chất mang có kích thước khác nhau [132]. Bên cạnh đó, sự tăng nhiệt độ tại đỉnh khử cực đại chứng tỏ liên kết giữa NiO và chất mang SiC trở nên mạnh hơn, khiến NiO khó khử hơn khi tải lượng Ni trên chất mang tăng lên [133]. Cụ thể là đỉnh khử cực đại của mẫu

5%Ni/SiC-500 và 10%Ni/SiC-500 lần lượt là 337 °C và 339 °C trong khi đỉnh khử cực đại của mẫu 15%Ni/SiC-500 tăng lên 353 °C. Đáng chú ý là khi hàm lượng Ni đủ lớn như trong mẫu xúc tác 10%Ni/SiC-500 và 15%Ni/SiC-500, giản đồ d và e có thêm một đỉnh khử nhỏ lần lượt tại 632 °C và 627 °C, có thể được quy cho sự khử của các hạt tinh thể β -NiO [134] hoặc Ni_2SiO_4 tương tác mạnh với bề mặt SiC [131].

Kết quả tính lượng H_2 tiêu tốn cho quá trình khử các mẫu xúc tác mang trên SiC với hàm lượng Ni khác nhau cho thấy mức độ khử là tương đương giữa các mẫu có hàm lượng Ni trong khoảng từ 1 % đến 10 % (Bảng 3.1). Tuy nhiên, khi hàm lượng Ni trong mẫu xúc tác tăng lên 15 % thì lượng H_2 tiêu tốn không còn tăng tuyến tính, chứng tỏ mức độ khử bị giảm ở mẫu 15%Ni/SiC-500. Như đã trình bày ở trên, tình trạng kết tụ Ni có thể đã xảy ra khi tải lượng Ni tăng đến 15 % . Đây cũng là lý do khiến NiO khó khử hơn khi tải lượng Ni trên chất mang tăng lên [135].

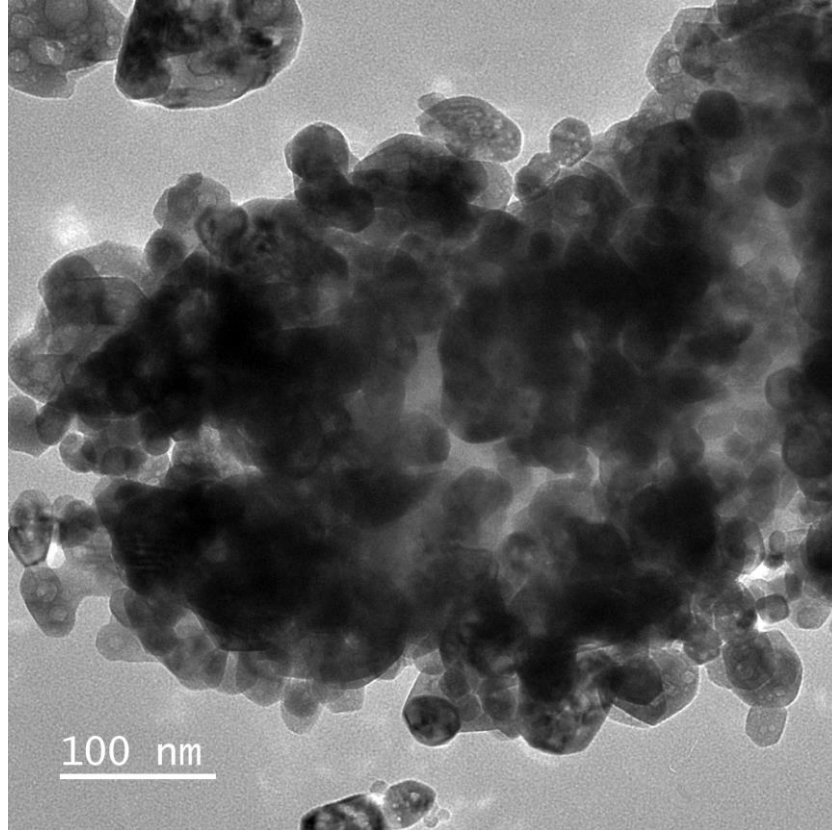


Hình 3.2: Giản đồ H_2 -TPR của chất mang SiC (a) và các xúc tác 1%Ni/SiC-500 (b); 5%Ni/SiC-500 (c); 10%Ni/SiC-500 (d); và 15%Ni/SiC-500 (e)

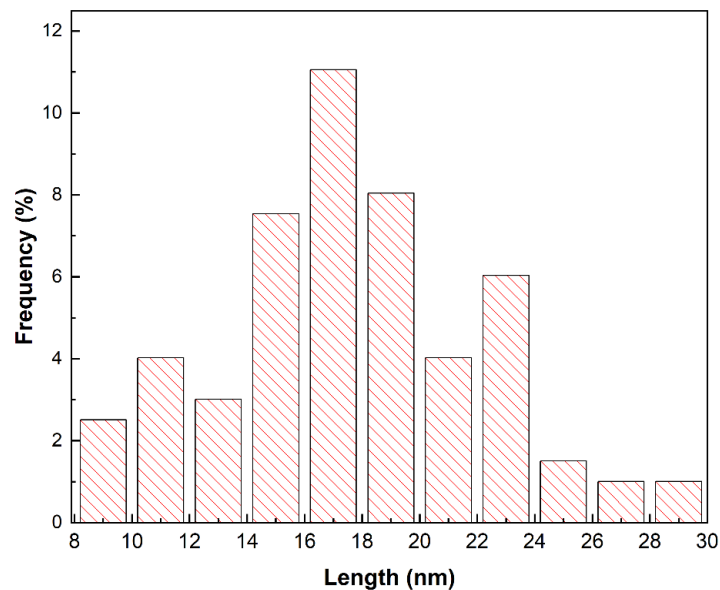
Tóm lại, xét về thành phần pha, diện tích bề mặt riêng, kích thước lỗ xốp, khả năng khử và mức độ khử cũng như cân nhắc đến mục tiêu tăng tối đa hàm lượng chất hoạt động để tăng hoạt tính xúc tác, hàm lượng Ni 10 % đã được lựa chọn cho những khảo sát tiếp theo.

3.1.1.4. Hình thái bề mặt xúc tác (TEM)

Do kích thước tinh thể của Ni trong xúc tác không thể xác định được bằng XRD, nên phương pháp TEM đã được thực hiện để khảo sát kích thước hạt của NiO trong xúc tác. Ảnh TEM của mẫu xúc tác 10%Ni/SiC-500 được thể hiện trong Hình 3.3. Kết quả phân tích thể hiện các hạt NiO được phân tán tốt trên chất mang với kích thước hạt được phân bố trong khoảng 8 – 30 nm (Hình 3.4).



Hình 3.3: Ảnh TEM của xúc tác 10%Ni/SiC-500

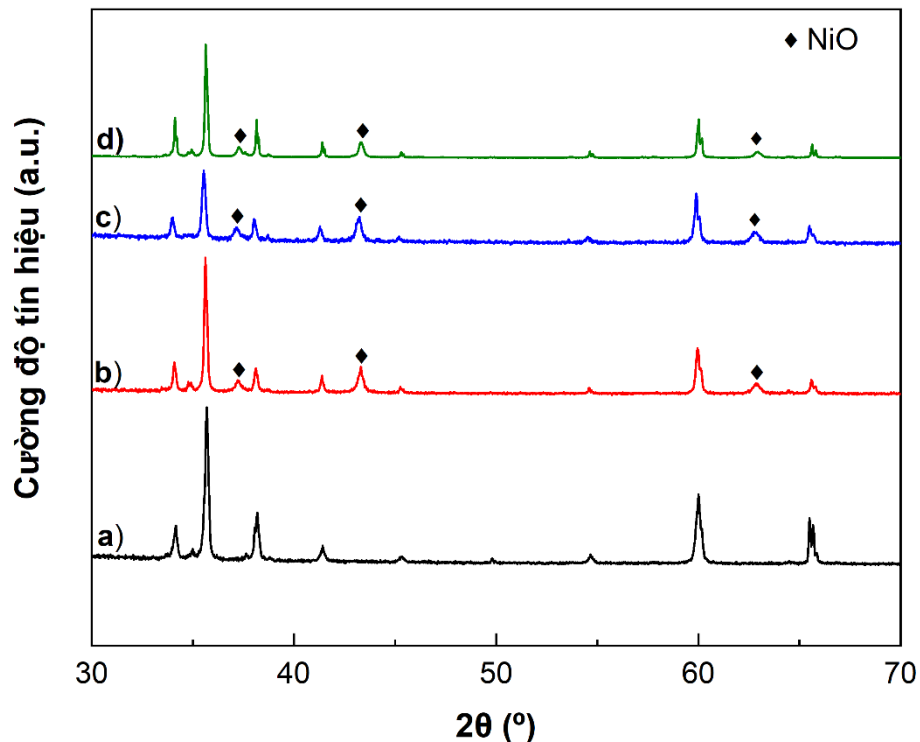


Hình 3.4: Biểu đồ phân bố kích thước của hạt NiO trong xúc tác 10%Ni/SiC-500

3.1.2. Ảnh hưởng nhiệt độ nung đến tính chất lý-hóa của xúc tác Ni/SiC

3.1.2.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Phổ XRD của các mẫu xúc tác ở cùng hàm lượng 10%Ni/SiC nung ở nhiệt độ 500 °C; 600 °C và 700 °C được thể hiện trong Hình 3.5. Kết quả cho thấy, ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho chất mang SiC tương tự phổ a [136], cả 3 mẫu xúc tác (phổ b-d) đều thể hiện rõ 3 đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho tinh thể NiO ở vị trí $2\theta = 37,2^\circ$; $43,2^\circ$ và $62,8^\circ$ [124], chứng tỏ thành phần pha của xúc tác không bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ nung trong vùng được khảo sát. Bảng 3.2 cho thấy, xúc tác nung ở 500 °C có kích thước tinh thể NiO là 29,3 nm trong khi xúc tác nung ở 600 °C và 700 °C có sự tăng nhẹ kích thước tinh thể lên 31,5 nm. Nhiều nghiên cứu đã cho thấy, khi nhiệt độ nung tăng đến một mức nào đó, kích thước tinh thể NiO sẽ tăng lên tương ứng [135, 137, 138]. Điều này là do quá trình kết tinh xảy ra thuận lợi hơn ở nhiệt độ cao [139].



Hình 3.5: Phổ XRD của chất mang SiC (a) và các xúc tác 10%Ni/SiC-500 (b); 10%Ni/SiC-600 (c) và 10%Ni/SiC-700 (d)

Bảng 3.2: Một số đặc trưng lý-hóa của các xúc tác Ni/SiC được chế tạo theo nhiệt độ nung khác nhau

| Mẫu xúc tác | Kích thước tinh thể NiO (nm) | Diện tích bề mặt riêng (m ² /g) | Kích thước lỗ xốp (nm) | Lượng H ₂ tiêu tốn (mmol/g) |
|---------------|------------------------------|--|------------------------|--|
| 10%Ni/SiC-500 | 29,3 | 7,5 | 10,7 | 1,09 |
| 10%Ni/SiC-600 | 31,5 | 7,4 | 21,6 | 1,10 |
| 10%Ni/SiC-700 | 31,5 | 3,8 | 14,1 | 1,02 |

3.1.2.2. Diện tích bề mặt riêng BET

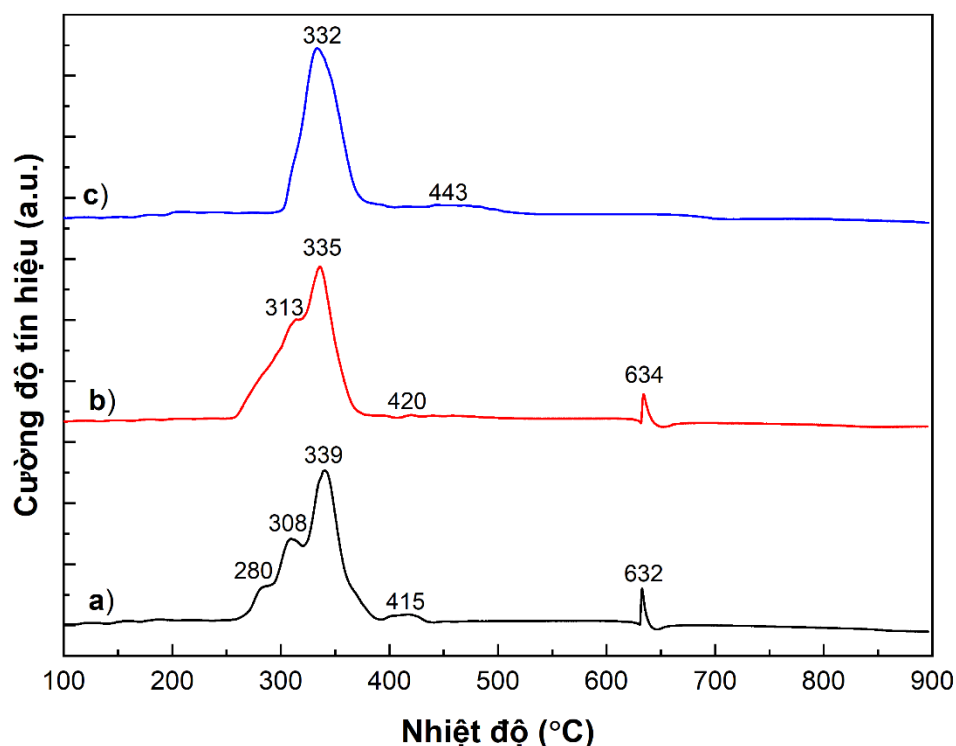
Kết quả đo diện tích bề mặt riêng (BET) được tổng hợp ở Bảng 3.2 cho thấy diện tích bề mặt riêng của mẫu sau khi tải Ni đều tăng so với chất mang SiC, bất kể ở nhiệt độ nung nào. Tuy nhiên, mẫu được nung ở nhiệt độ cao hơn có xu hướng giảm diện tích bề mặt riêng và tăng kích thước lỗ xốp. Khi được nung ở 700 °C, mẫu 10%Ni/SiC-700 cho thấy diện tích bề mặt riêng giảm mạnh, chứng tỏ nhiệt độ nung không chỉ làm tăng kích thước tinh thể NiO mà còn có khả năng tăng sự kết tụ giữa các hạt NiO làm giảm diện tích bề mặt riêng và tăng kích thước lỗ xốp [140].

3.1.2.3. Khử H₂ theo chương trình nhiệt độ (H₂-TPR)

Giản đồ H₂-TPR của các mẫu xúc tác 10%Ni/SiC nung ở 500 °C; 600 °C và 700 °C được trình bày trong Hình 3.6. Kết quả cho thấy xúc tác nung ở 500 °C và 600 °C có các đỉnh khử trải rộng trong khoảng nhiệt độ từ 250 °C đến 450 °C thể hiện cho sự khử NiO phân tán trên chất mang SiC với các kích thước hạt khác nhau [131]. Ngoài ra, còn có một đỉnh khử nhỏ ở 632 °C và 634 °C lần lượt ứng với mẫu xúc tác nung ở 500 °C và 600 °C được cho là sự khử của β-NiO [134] hoặc Ni₂SiO₄ có tương tác mạnh với bề mặt SiC [131] như đã trình bày ở trên. Tuy nhiên, đỉnh khử này không được thấy ở mẫu xúc tác được nung ở 700 °C, chứng tỏ rằng, nhiệt độ nung này không thúc đẩy sự hình thành β-NiO hoặc Ni₂SiO₄ trên bề mặt xúc tác. Ngoài ra, giản đồ H₂-TPR của mẫu 10%Ni/SiC-700 chỉ cho thấy một vùng khử lớn có một đỉnh khử duy nhất tại 332 °C, chứng tỏ kích thước hạt NiO đồng đều hơn ở nhiệt độ nung cao. Nhìn chung, vị trí đỉnh khử cực đại của các mẫu xúc tác giảm khi tăng nhiệt độ nung, chứng tỏ nhiệt độ nung tăng làm giảm sự giảm tương tác giữa NiO và chất mang SiC. Kết quả ở Bảng 3.2 cũng cho thấy có sự khác biệt rõ giữa lượng H₂ tiêu tốn cho quá trình khử mẫu 10%Ni/SiC-700 so với mẫu xúc tác nung ở nhiệt độ 500 °C và 600 °C, chứng tỏ khả năng khử NiO ở mẫu 10%Ni/SiC-700 thấp hơn. Như đã trình bày ở trên, kích thước tinh thể NiO tăng khi nhiệt độ nung tăng khiến cho việc khử khó khăn hơn, từ đó làm giảm mức độ khử.

Vì đỉnh khử ở nhiệt độ trên 600 °C có diện tích rất nhỏ so với diện tích vùng khử cực đại (dưới 2%) nên nhiệt độ hoạt hóa xúc tác ở 500 °C đã được lựa chọn cho phân khảo sát hoạt tính xúc tác tiếp theo.

Tóm lại, xét về thành phần pha, diện tích bề mặt riêng, kích thước lỗ xốp, khả năng khử và mức độ khử cũng như cân nhắc đến mục tiêu giảm tối thiểu năng lượng tiêu hao cho quá trình hoạt hóa, nhiệt độ nung 500 °C đã được lựa chọn cho những khảo sát tiếp theo.



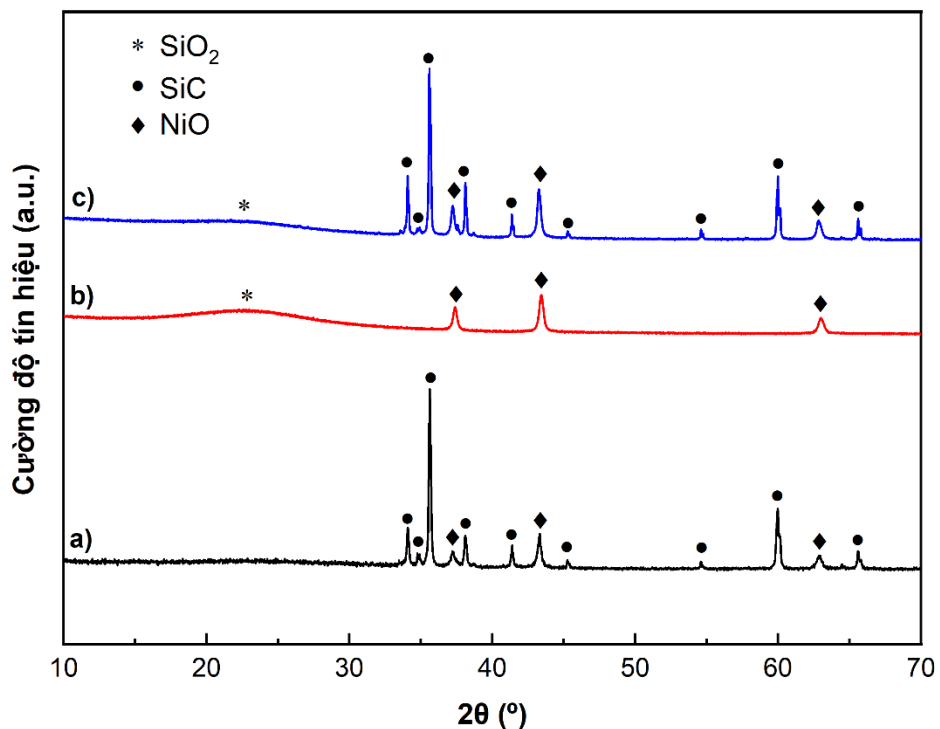
Hình 3.6: Giảm đồ H₂-TPR của các xúc tác 10%Ni/SiC-500 (a); 10%Ni/SiC-600 (b) và 10%Ni/SiC-700 (c)

3.1.3. Ảnh hưởng của chất mang đến tính chất lý-hóa của xúc tác

3.1.3.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Phổ XRD của các xúc tác có cùng hàm lượng 10 % Ni trên các chất mang SiC được thể hiện lại cùng với mẫu trên chất mang SiO₂ và SiC-SiO₂ trong Hình 3.7. Khi có sự hiện diện của SiO₂, như trong mẫu 10%Ni/SiO₂-500 (phổ b) và 10%Ni/SiC-SiO₂-500 (phổ c), phổ XRD xuất hiện đỉnh nhiễu xạ tại 2θ ~ 22° đặc trưng cho cấu trúc vô định hình của SiO₂ và cường độ đỉnh nhiễu xạ tỉ lệ với hàm lượng SiO₂ trong mẫu [131]. Ngoài ra, phổ XRD của xúc tác 10%Ni/SiC-SiO₂-500 còn có thêm các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của chất mang SiC [131, 136]. Kết quả XRD cũng khẳng định sự hiện diện của NiO trong cả ba mẫu xúc tác; tuy nhiên, có sự dịch chuyển nhỏ ở vị trí 2θ của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho NiO ở các chất mang khác nhau. Cụ thể là đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho NiO trong mẫu 10%Ni/SiC-

500 là $37,22^\circ$; $43,30^\circ$ và $62,90^\circ$; trong mẫu 10%Ni/SiC-SiO₂-500 là $37,22^\circ$; $43,26^\circ$ và $62,83^\circ$; và trong mẫu 10%Ni/SiO₂-500 là $37,42^\circ$; $43,42^\circ$ và $62,99^\circ$. So với phổ chuẩn của NiO có các đỉnh đặc trưng tại $37,33^\circ$; $43,38^\circ$; và $63,02^\circ$, tương tác giữa NiO với chất mang SiC có thể gây ra dịch chuyển đỉnh nhiều xạ về phía trái trong khi với chất mang SiO₂ lại gây ra dịch chuyển đỉnh nhiều xạ về phía phải. Điều này là do sự kết hợp xen kẽ hoặc thay thế của pha hoạt động vào cấu trúc mạng của chất mang SiC hoặc SiO₂ dẫn đến sự dịch chuyển vị trí 2θ sang vị trí thấp hơn hoặc cao hơn tương ứng [141, 142]. Kết quả tính kích thước tinh thể NiO được thể hiện ở Bảng 3.3 cũng cho thấy ảnh hưởng của chất mang đến sự phân tán và kết tinh NiO. Xúc tác trên chất mang SiO₂ giúp phân tán tốt pha hoạt động khiến cho kích thước tinh thể NiO trên chất mang SiO₂ (25,2 nm) giảm đi so với SiC (29,3 nm). Kết quả này cũng tương tự với các nghiên cứu trước đây [131, 143]. Tuy nhiên, kích thước tinh thể NiO trên chất mang hỗn hợp SiC-SiO₂ (30,2 nm) có sự tăng nhẹ so với SiC (29,3 nm) cho thấy việc kết hợp thêm SiO₂ không giúp tăng độ phân tán pha hoạt động như kỳ vọng ban đầu.



Hình 3.7: Phổ XRD của các xúc tác 10%Ni/SiC-500 (a); 10%Ni/SiO₂-500 (b) và 10%Ni/SiC-SiO₂-500 (c)

Bảng 3.3: Kích thước tinh thể và diện tích bề mặt riêng của xúc tác biến tính với Dy trên các chất mang khác nhau

| Mẫu xúc tác | Kích thước tinh thể NiO (nm) | Diện tích bề mặt riêng (m ² /g) | Lượng H ₂ tiêu tốn (mmol/g) |
|-----------------------------------|------------------------------|--|--|
| 10%Ni/SiC-500 | 29,3 | 7,5 | 1,09 |
| 0,5%Dy-10%Ni/SiC | 25,1 | 3,1 | 1,04 |
| 1%Dy-10%Ni/SiC | 19,3 | 4,1 | 0,96 |
| 10%Ni/SiO ₂ -500 | 25,2 | 10,6 | 0,94 |
| 0,5%Dy-10%Ni/SiO ₂ | 20,8 | 8,0 | 0,97 |
| 1%Dy-10%Ni/SiO ₂ | 16,3 | 11,1 | 0,96 |
| 10%Ni/SiC-SiO ₂ -500 | 30,2 | 6,6 | 0,84 |
| 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO ₂ | 19,5 | 4,3 | 0,99 |
| 1%Dy-10%Ni/SiC-SiO ₂ | 12,7 | 6,4 | 0,92 |

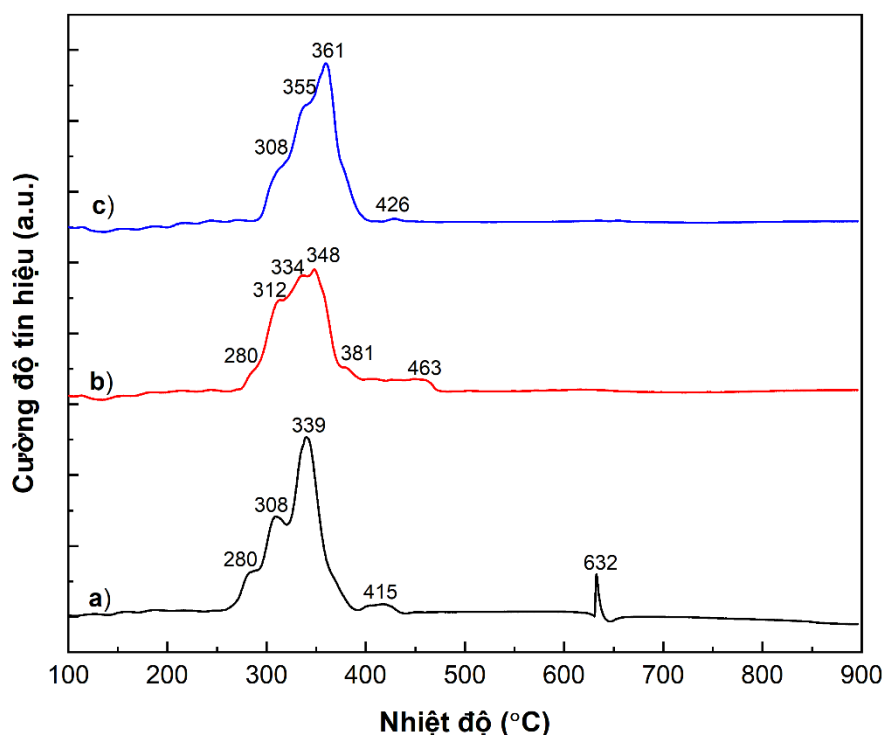
3.1.3.2. Diện tích bề mặt riêng BET

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng (BET) được tổng hợp ở Bảng 3.3 cho thấy chất mang có ảnh hưởng lớn đến diện tích bề mặt riêng của mẫu xúc tác. Cùng 1 hàm lượng Ni và cùng điều kiện tâm, mẫu xúc tác mang trên SiO₂ có diện tích bề mặt riêng lớn hơn mẫu xúc tác mang trên SiC. Tuy nhiên, diện tích bề mặt riêng của mẫu xúc tác trên chất mang hỗn hợp SiC-SiO₂ không khác biệt nhiều so với mẫu xúc tác mang trên SiC. Điều này cho thấy việc kết hợp thêm SiO₂ không giúp tăng diện tích bề mặt riêng như kỳ vọng ban đầu.

3.1.3.3. Khử H₂ theo chương trình nhiệt độ (H₂-TPR)

Giản đồ H₂-TPR có cùng hàm lượng 10 % Ni trên các chất mang SiC được thể hiện lại cùng với mẫu trên chất mang SiO₂ và SiC-SiO₂ trong Hình 3.8. Kết quả cho thấy xúc tác mang trên SiO₂ các đỉnh khử trải rộng trong khoảng nhiệt độ từ 250 °C đến 475 °C thể hiện cho sự khử NiO phân tán trên chất mang SiO₂ với các kích thước hạt khác nhau [102]. So với xúc tác trên chất mang SiC, xúc tác trên chất mang SiO₂ có cường độ đỉnh khử thấp, số lượng đỉnh khử nhiều và vùng khử trải dài hơn, chứng tỏ SiO₂ có liên kết với pha hoạt động mạnh hơn so với SiC. Trong khi đó, xúc tác trên chất mang hỗn hợp SiC-SiO₂ bắt đầu khử ở nhiệt độ 300 °C, cao hơn một chút so với xúc tác trên chất mang SiC và xúc tác trên chất mang SiO₂. Số lượng đỉnh khử của xúc tác trên chất mang hỗn hợp tuy tương tự như xúc tác trên chất mang SiC nhưng cường độ đỉnh khử thấp hơn và nhiệt độ đỉnh khử cũng cao

hơn, chứng tỏ liên kết giữa pha hoạt động và chất mang hỗn hợp cũng mạnh hơn so với chất mang SiC. Ngoài ra, giản đồ H₂-TPR của mẫu 10%Ni/SiC-SiO₂-500 cũng thiếu vắng đỉnh khử nhỏ ở 632 °C, chứng tỏ pha hoạt động chỉ tồn tại ở dạng NiO. Kết quả tính toán lượng H₂ tiêu tốn cho thấy mức độ khử pha hoạt động trên các chất mang được nghiên cứu ở đây có thể sắp theo thứ tự SiC > SiO₂ > SiC-SiO₂.



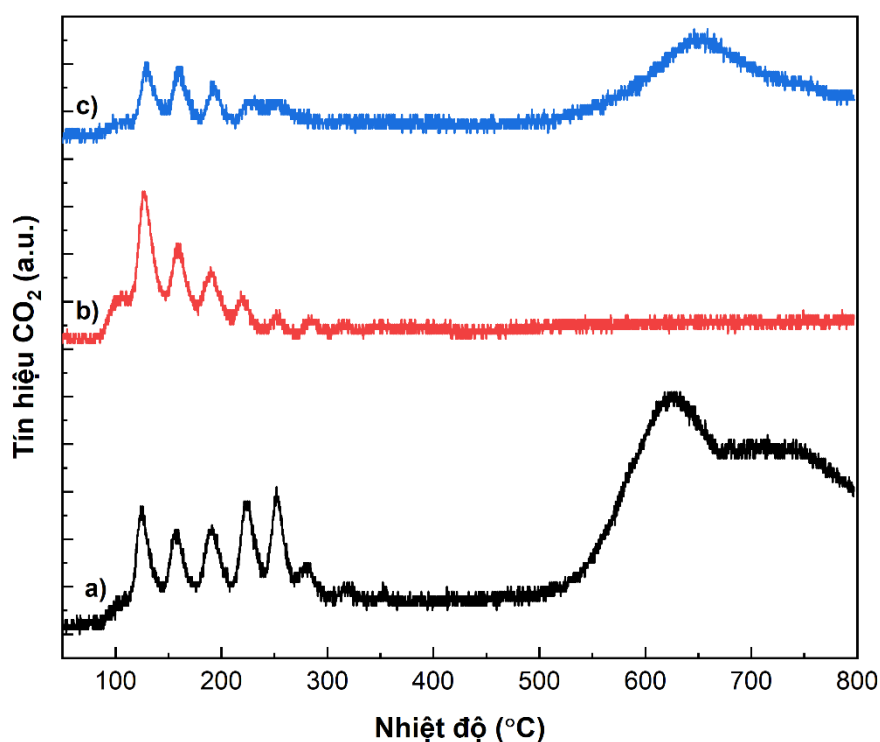
Hình 3.8: Giản đồ H₂-TPR của các xúc tác 10%Ni/SiC-500 (a); 10%Ni/SiO₂ (b) và 10%Ni/SiC-SiO₂ (c)

3.1.3.4. Giải hấp CO₂ theo chương trình nhiệt độ (CO₂-TPD)

Về cơ bản, số lượng tâm base trên bề mặt xúc tác lớn hơn sẽ thuận lợi hơn cho việc hấp phụ CO₂, nhờ đó cung cấp nhiều CO₂ hơn cho hoạt động chuyển hóa của xúc tác trong phản ứng methane hóa CO₂ [144-146]. Chính vì vậy, phương pháp đo CO₂-TPD từ lâu đã được sử dụng để đánh giá số lượng và độ mạnh yếu của các tâm base trên bề mặt xúc tác. Hiện nay, phép đo CO₂-TPD được thực hiện chủ yếu thông qua tín hiệu TCD, vốn bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố gây nhiễu như hơi nước, các chất hấp phụ khác trên bề mặt xúc tác và oxy linh động có trong vật liệu xúc tác. Một số ít nghiên cứu sử dụng hệ đo CO₂-TPD kết nối với MS (sắc ký khối phổ - Mass Spectrometer) để định lượng chính xác hàm lượng CO₂ giải hấp. Tuy nhiên, hệ đo này khá tốn kém, không dễ dàng để thực hiện ở điều kiện Việt Nam. Để khắc phục các hạn chế trên, trong nghiên cứu này, hệ đo CO₂-TPD được kết nối với cảm biến CO₂ để định lượng chính xác và trực tuyến lượng CO₂ giải hấp. Quá trình giải hấp CO₂ được theo dõi trong khoảng nhiệt độ từ 50 đến 800 °C (Hình 3.9) để đánh giá số lượng và độ mạnh yếu của các tâm base trên bề mặt xúc tác chứa 10

% Ni trên các chất mang SiC (giản đồ a), SiO₂ (giản đồ b) và SiC-SiO₂ (giản đồ c), vốn được biết là có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ CO₂ và hoạt tính của xúc tác.

Kết quả cho thấy cả ba mẫu xúc tác đều có vùng hấp phụ CO₂ gồm nhiều đỉnh giải hấp trải rộng từ 100 °C đến 300 °C. Mặc dù việc phân loại tâm base không thống nhất giữa các nghiên cứu nhưng nhìn chung có thể dựa vào nhiệt độ giải hấp CO₂ để chia tâm base ra làm ba loại: yếu (50 °C đến 200 °C), trung bình (200 °C đến 500 °C), và mạnh (500 °C đến 900 °C) [147]. Theo phân loại này, có thể thấy xúc tác trên chất mang SiC không chỉ vượt trội về số lượng tâm base mà còn có cả tâm base yếu, trung bình và mạnh. Trong khi đó, xúc tác trên chất mang SiO₂ có tâm base yếu chiếm đa số cùng với một ít tâm base trung bình. Số lượng tâm base của xúc tác trên chất mang hỗn hợp là thấp nhất, chủ yếu là tâm base yếu và một vùng giải hấp rộng tương ứng với nhiệt độ giải hấp của tâm base mạnh. Nghiên cứu của Le và các cộng sự [131] cho thấy tâm base của xúc tác Ni trên chất mang SiC và SiO₂ là tâm base yếu; tuy nhiên, trong nghiên cứu đó, nhiệt độ khảo sát quá trình CO₂-TPD chỉ đến 400 °C. Trong khi đó, nghiên cứu của García-Vargas và các cộng sự [148] lại cho thấy xúc tác Ni trên chất mang SiC chủ yếu là tâm base mạnh và một ít tâm base trung bình. Điều này chứng tỏ số lượng và bản chất tâm base của xúc tác Ni, dù được chế tạo từ phương pháp tẩm với tiền chất nickel nitrate, phụ thuộc rất nhiều vào bản chất của chất mang SiC và điều kiện chế tạo.



Hình 3.9: Giản đồ CO₂-TPD của các xúc tác 10%Ni/SiC-500 (a); 10%Ni/SiO₂ (b) và 10%Ni/SiC-SiO₂ (c)

Bảng 3.4: Lượng CO₂ giải hấp phụ của các xúc tác biến tính với Dy trên các chất mang khác nhau

| Mẫu xúc tác | Lượng CO ₂ hấp phụ (μmol/g) | | | |
|-----------------------------------|--|---------------------|------------|------------|
| | T < 200 °C | 200 °C < T < 500 °C | T < 500 °C | 500 °C < T |
| 10%Ni/SiC-500 | 13,41 | 26,17 | 39,59 | 90,48 |
| 0,5%Dy-10%Ni/SiC | 14,86 | 20,28 | 35,15 | 64,64 |
| 10%Ni/SiO ₂ | 13,26 | 7,23 | 20,48 | 9,16 |
| 0,5%Dy-10%Ni/SiO ₂ | 12,98 | 3,59 | 16,56 | 2,65 |
| 10%Ni/SiC-SiO ₂ | 7,40 | 10,17 | 17,57 | 32,76 |
| 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO ₂ | 13,38 | 15,25 | 28,63 | 28,80 |

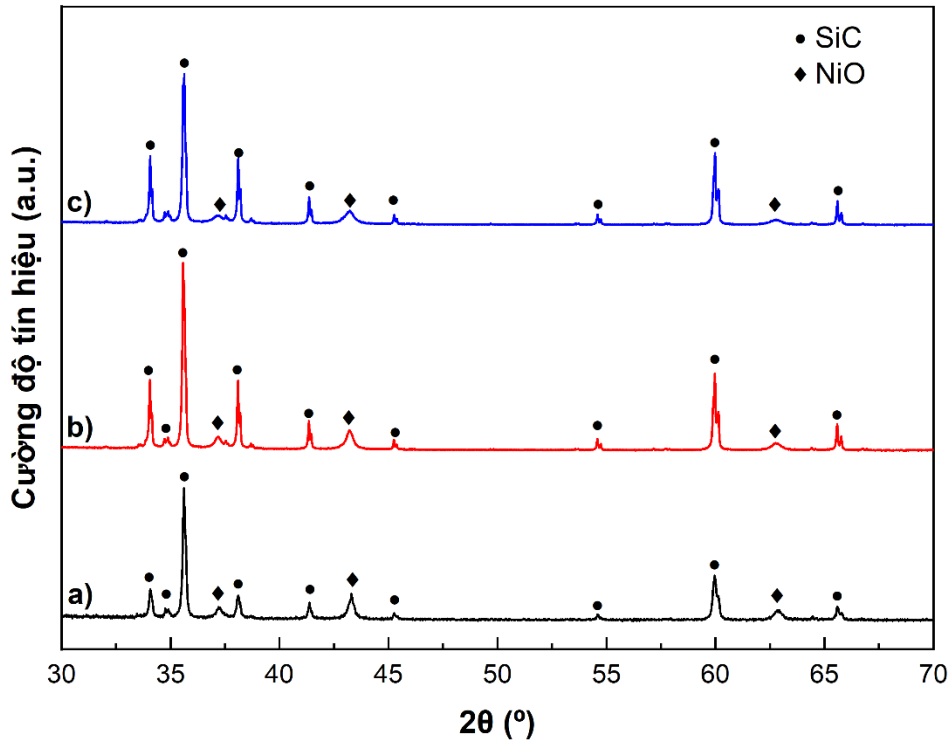
3.1.4. Ảnh hưởng của chất xúc tiến Dy đến tính chất lý-hóa của xúc tác trên cơ sở Ni

Do chất xúc tiến cũng chịu ảnh hưởng bởi liên kết kim loại - chất mang nên trong nội dung này, hàm lượng chất xúc tiến được khảo sát ở mức 0,5 % và 1 % cho cả ba xúc tác trên chất mang SiC, SiO₂, và chất mang hỗn hợp SiC-SiO₂.

3.1.4.1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Phổ XRD của các xúc tác có cùng hàm lượng 10 %Ni trên các chất mang SiC được thể hiện lại cùng với mẫu có thêm chất xúc tiến ở mức 0,5 % và 1 % trong Hình 3.10. Có thể thấy, số lượng đỉnh nhiễu xạ trong phổ XRD của mẫu xúc tác có (phổ b, c) và không có (phổ a) chất xúc tiến Dy gần như không khác biệt, bao gồm các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho chất mang SiC và các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho NiO [123]. Ngoài ra, không có sự hiện diện của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Dy₂O₃ chẳng hạn như 29,0°, 33,6°, 48,2° và 57,2° (JCPDS, 86-1327) [149] ở tất cả các mẫu có chất xúc tiến Dy. Việc thiếu vắng các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng này là do mức độ phân tán tốt của Dy₂O₃ tương tự như quan sát được ở các nghiên cứu khác [150, 151]. Tuy nhiên, việc có thêm chất xúc tiến Dy góp phần tạo nên sự dịch chuyển các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của NiO về phía trái. Kết quả XRD cho thấy ba đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của NiO trong mẫu 10%Ni/SiC-500 là 37,22°; 43,3° và 62,90°. Trong khi đó, ba đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của NiO trong mẫu xúc tác có sự hiện diện của chất xúc tiến Dy ở mức 0,5 % và 1 % lần lượt là 37,18°; 43,22°; 62,75°; và 37,17°; 43,23°; 62,76°. Việc dịch chuyển đỉnh nhiễu xạ sang trái (left peak shift) vốn được biết rộng rãi là do sự pha tạp kéo giãn mạng tinh thể [142, 152]. Nghiên cứu của Singh và Sharma cũng cho thấy, Dy có thể xâm nhập vào mạng tinh thể NiO gây ra hiện tượng dịch chuyển đỉnh nhiễu xạ [153]. Mặt khác, Dy có thể tồn tại ở dạng Dy₂O₃ phân tán giữa NiO làm cản trở quá trình kết tinh NiO trong

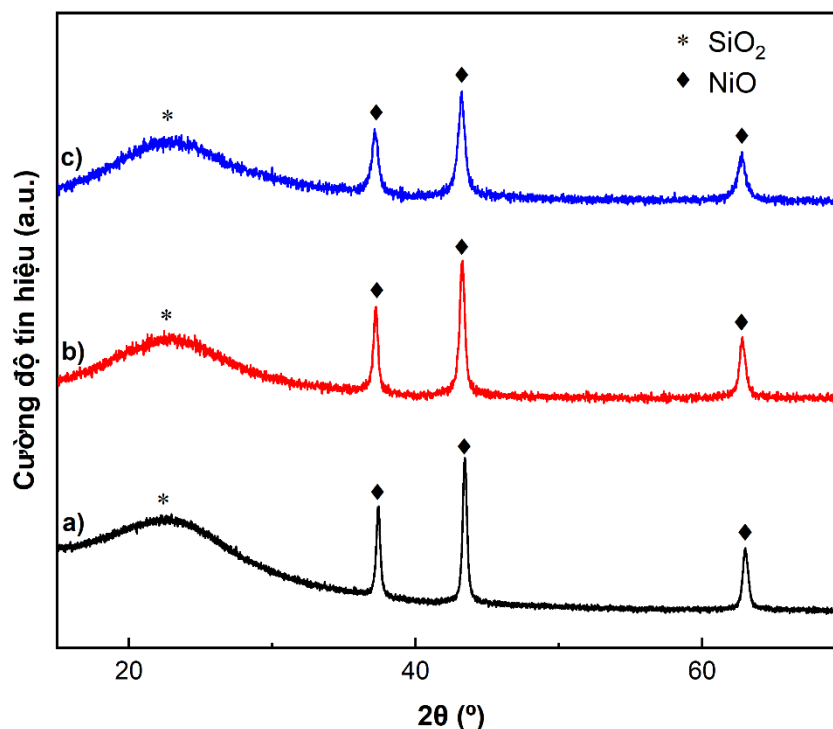
quá trình nung khiến cho kích thước tinh thể NiO giảm rõ từ 29,3 nm ở mẫu 10%Ni/SiC-500 còn 25,1 nm ở mẫu 0,5%Dy-10%Ni/SiC và 19,3 nm ở mẫu 1%Dy-10%Ni/SiC [150].



Hình 3.10: Phổ XRD của các xúc tác 10%Ni/SiC-500 (a); 0,5%Dy-10%Ni/SiC (b) và 1%Dy-10%Ni/SiC (c)

Phổ XRD của các xúc tác có cùng hàm lượng 10%Ni trên các chất mang SiO₂ được thể hiện lại cùng với mẫu có thêm chất xúc tiến ở mức 0,5 % và 1 % trong Hình 3.11. Có thể thấy, số lượng đỉnh nhiễu xạ trong phổ XRD của mẫu xúc tác có (phổ b, c) và không có (phổ a) chất xúc tiến Dy gần như không khác biệt, bao gồm đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho chất mang SiO₂ ở vị trí 2θ ~ 22° và các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho NiO [151]. Ngoài ra, tương tự như trong trường hợp chất mang SiC, không có sự hiện diện của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Dy₂O₃ ở tất cả các mẫu có chất xúc tiến Dy. Việc thiếu vắng các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng này là do mức độ phân tán tốt của Dy₂O₃ tương tự như quan sát được ở các nghiên cứu khác [150, 151]. Tuy nhiên, việc có thêm chất xúc tiến Dy góp phần tạo nên sự dịch chuyển các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của NiO về phía trái, là dấu hiệu cho thấy Dy có thể xâm nhập vào mạng tinh thể NiO như đã nói ở trên. Kết quả XRD cho thấy ba đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của NiO trong mẫu 10%Ni/SiO₂-500 là 37,42°; 43,44° và 62,99°. Trong khi đó, ba đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của NiO trong mẫu xúc tác có sự hiện diện của chất xúc tiến Dy ở mức 0,5 % và 1 % lần lượt là 37,18°; 43,24°; 62,78°; và 37,12°; 43,21°; 62,76°. Mặt khác, Dy có thể tồn tại ở dạng Dy₂O₃ phân tán giữa NiO làm cản trở quá trình kết tinh NiO trong quá trình nung khiến cho kích thước tinh

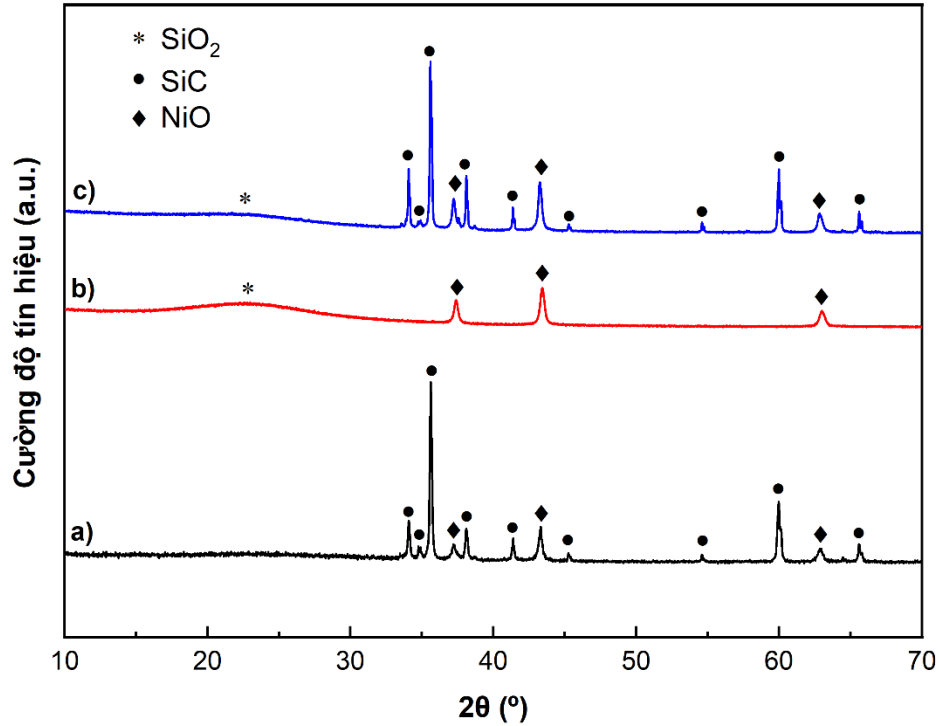
thể NiO giảm rõ từ 25,2 nm ở mẫu 10%Ni/SiO₂-500 còn 20,8 nm ở mẫu 0.5%Dy-10%Ni/SiO₂ và 16,3 nm ở mẫu 1%Dy-10%Ni/SiO₂ [150].



Hình 3.11: Phổ XRD của xúc tác 10%Ni/SiO₂-500 (a); 0,5%Dy-10%Ni/SiO₂ (b) và 1%Dy-10%Ni/SiO₂ (c)

Phổ XRD của các xúc tác có cùng hàm lượng 10%Ni trên các chất mang hỗn hợp SiC-SiO₂ được thể hiện lại cùng với mẫu có thêm chất xúc tiến ở mức 0,5 % và 1 % trong Hình 3.12. Có thể thấy, số lượng đỉnh nhiễu xạ trong phổ XRD của mẫu xúc tác có (phổ b, c) và không có (phổ a) chất xúc tiến Dy gần như không khác biệt, bao gồm đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho chất mang SiO₂ ở vị trí $2\theta \sim 22^\circ$ [151], các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho chất mang SiC [136] và các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho NiO [124]. Ngoài ra, tương tự như trong trường hợp chất mang SiC và SiO₂, không có sự hiện diện của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Dy₂O₃ ở tất cả các mẫu có chất xúc tiến Dy do mức độ phân tán tốt của Dy₂O₃. Tuy nhiên, việc có thêm chất xúc tiến Dy góp phần tạo nên sự dịch chuyển các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của NiO về phía trái, là dấu hiệu cho thấy Dy có thể xâm nhập vào mạng tinh thể NiO như đã nói ở trên. Kết quả XRD cho thấy ba đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của NiO trong mẫu 10%Ni/SiO₂-500 là $37,22^\circ$; $43,26^\circ$ và $62,83^\circ$. Trong khi đó, ba đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của NiO trong mẫu xúc tác có sự hiện diện của chất xúc tiến Dy ở mức 0,5 % và 1 % lần lượt là $37,19^\circ$; $43,19^\circ$; $62,73^\circ$; và $37,12^\circ$; $43,21^\circ$; $62,76^\circ$. Thêm vào đó, Dy có thể tồn tại ở dạng Dy₂O₃ phân tán giữa NiO làm cản trở quá trình kết tinh NiO trong quá trình nung khiến cho kích thước tinh thể NiO giảm rõ từ 30,2 nm ở

mẫu 10%Ni/SiC-SiO₂-500 còn 19,5 nm ở mẫu 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ và 12,7 nm ở mẫu 1%Dy-10%Ni/ SiC-SiO₂ [150].



Hình 3.12: Phổ XRD của các xúc tác 10%Ni/SiC-SiO₂-500 (a); 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ (b) và 1%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ (c)

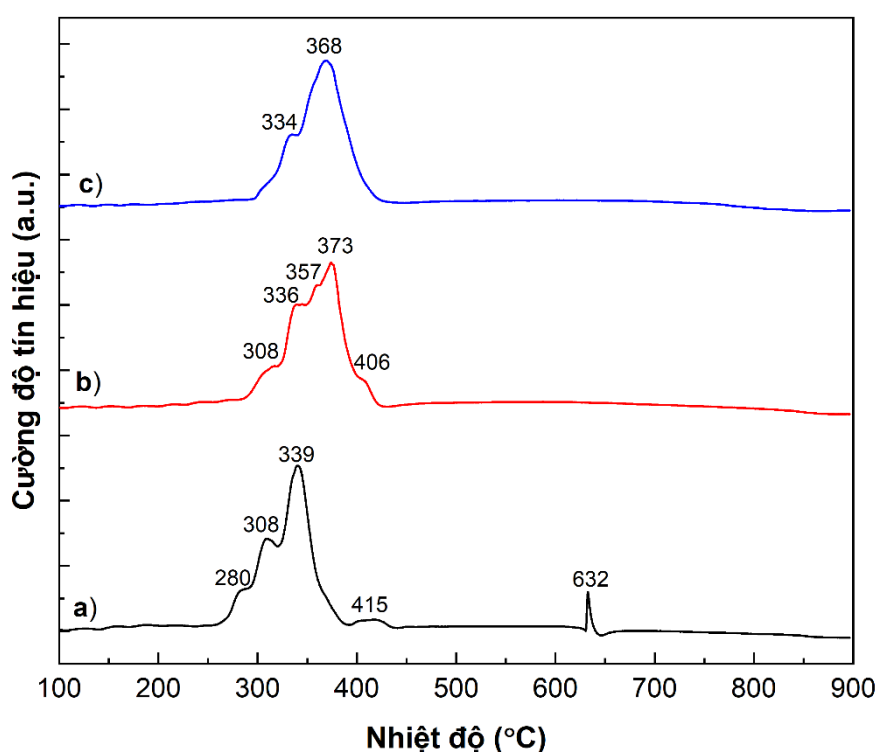
3.1.4.2. Diện tích bề mặt riêng BET

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng (BET) được tổng hợp ở Bảng 3.3 cho thấy việc thêm chất xúc tiến, nhìn chung, khiến cho diện tích bề mặt riêng của xúc tác bị giảm. Điều này có thể là do oxide kim loại và Dy sau khi tẩm lên chất mang đã chiếm các lỗ xốp của chất mang làm cho diện tích bề mặt riêng của xúc tác giảm đi [117]. Kết quả này cũng cho thấy chất xúc tiến Dy đã được phân tán vào chất mang. Mặt khác, khi tăng hàm lượng chất xúc tiến Dy từ 0,5 % lên 1 % thì diện tích bề mặt riêng cũng có sự tăng lên, có thể do sự tham gia của chất xúc tiến Dy vào mạng tinh thể NiO [118].

3.1.4.3. Khử H₂ theo chương trình nhiệt độ (H₂-TPR)

Giản đồ H₂-TPR của các mẫu xúc tác 10%Ni/SiC-500 có (giản đồ b, c) và không (giản đồ a) pha tạp Dy ở các hàm lượng khác nhau được trình bày trong Hình 3.13. Kết quả cho thấy xúc tác có thêm chất xúc tiến Dy có vùng khử được thu hẹp lại và vị trí các đỉnh khử cũng thay đổi đáng kể so với mẫu xúc tác 10%Ni/SiC-500. Mẫu xúc tác pha tạp Dy với hàm lượng 0,5 % có nhiều đỉnh khử trải rộng trong khoảng nhiệt độ từ 300 °C đến 410 °C thể hiện cho sự khử NiO phân tán trên chất mang SiC với các kích thước hạt khác nhau [131]. Về cơ bản, kích thước hạt càng nhỏ càng dễ khử. Tuy nhiên, nhiều nghiên cứu cho thấy, kích thước hạt càng nhỏ,

Ni phân tán trên chất mang càng tốt, từ đó giúp liên kết giữa chất mang với Ni càng mạnh [154]. Kết quả là các hạt NiO kích thước nhỏ càng khó khử hơn, dẫn đến nhiệt độ khử cao hơn. Kết quả XRD cho thấy, NiO có kích thước tinh thể nhỏ hơn ở mẫu xúc tác pha tạp với Dy và hàm lượng Dy càng cao, kích thước tinh thể NiO càng nhỏ. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả khử H₂-TPR, khi mẫu xúc tác pha tạp Dy với hàm lượng 0,5 % có các đỉnh khử ở vùng nhiệt độ cao hơn so với mẫu không pha tạp. Tuy nhiên, đỉnh khử nhỏ trong vùng nhiệt độ trên 600 °C không được quan sát thấy trong giản đồ H₂-TPR của mẫu 0,5%Dy10%Ni/SiC. Điều này có thể là do NiO được phân tán tốt trên bề mặt chất mang dưới sự có mặt của chất xúc tiến Dy giúp ngăn cản việc hình thành β -NiO hoặc Ni₂SiO₄.

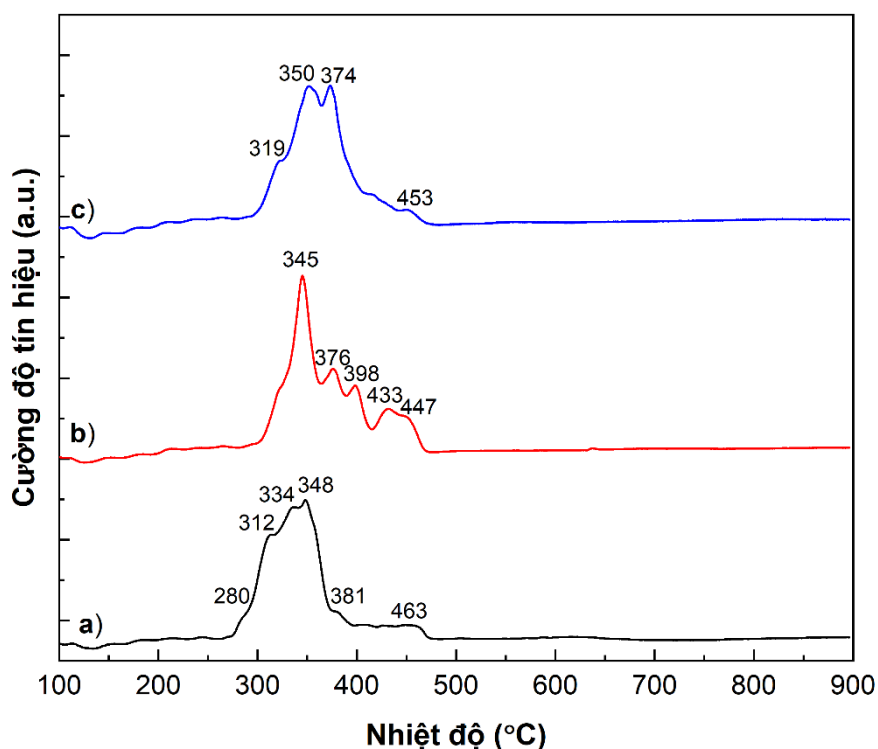


Hình 3.13: Giản đồ H₂-TPR của các xúc tác 10%Ni/SiC-500 (a); 0,5%Dy-10%Ni/SiC (b) và 1%Dy-10%Ni/SiC (c)

Khi hàm lượng chất xúc tiến Dy tăng lên 1%, giản đồ H₂-TPR chỉ cho thấy một vùng khử lớn có một đỉnh khử duy nhất tại 368 °C và một vai nhỏ tại 334 °C, chứng tỏ kích thước hạt NiO đồng đều hơn khi hàm lượng Dy tăng lên. Điều này là do Dy phân tán giữa các hạt NiO giúp cho chúng không bị kết tụ lại trong quá trình nung. Vị trí vùng khử, nhìn chung, không khác biệt lắm so với mẫu xúc tác chứa 0,5 % chất xúc tiến Dy. Tuy nhiên, nhiệt độ khử có giảm nhẹ tương ứng với mức giảm kích thước tinh thể NiO theo kết quả XRD, chứng tỏ việc tăng hàm lượng Dy đến 1 % không làm tăng tương tác chất mang – pha hoạt động mà chỉ giúp giảm nhẹ kích thước tinh thể NiO, nhờ đó giảm nhiệt độ khử. Kết quả ở Bảng 3.3 cho thấy, việc thêm chất xúc tiến Dy làm giảm lượng H₂ tiêu tốn hay nói cách khác là giảm mức

độ khử. Điều này có thể là do Dy che bớt một phần pha hoạt động khiến việc khử NiO diễn ra không triệt để [155, 156].

Giản đồ H₂-TPR của các mẫu xúc tác 10%Ni/SiO₂-500 có (giản đồ b, c) và không (giản đồ a) pha tạp Dy ở các hàm lượng khác nhau được trình bày trong Hình 3.14. Kết quả cho thấy, tương tự như trường hợp xúc tác trên chất mang SiC, xúc tác có thêm chất xúc tiến Dy có vùng khử được thu hẹp lại và vị trí các đỉnh khử cũng thay đổi đáng kể so với mẫu xúc tác không có chất xúc tiến. Mẫu xúc tác pha tạp Dy với hàm lượng 0,5 % có nhiều đỉnh khử trải rộng trong khoảng nhiệt độ cũng từ 300 °C đến 470 °C, rộng hơn nhiều so với trường hợp xúc tác biến tính Dy trên chất mang SiC, thể hiện cho sự khử NiO phân tán trên chất mang SiO₂ với các kích thước hạt khác nhau [131]. Kết quả XRD cho thấy, NiO có kích thước tinh thể nhỏ hơn ở mẫu xúc tác pha tạp với Dy và hàm lượng Dy càng cao, kích thước tinh thể NiO càng nhỏ. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả khử H₂-TPR, khi mẫu xúc tác pha tạp Dy với hàm lượng 0,5 % có nhiều đỉnh khử ở vùng nhiệt độ cao hơn so với mẫu không pha tạp.



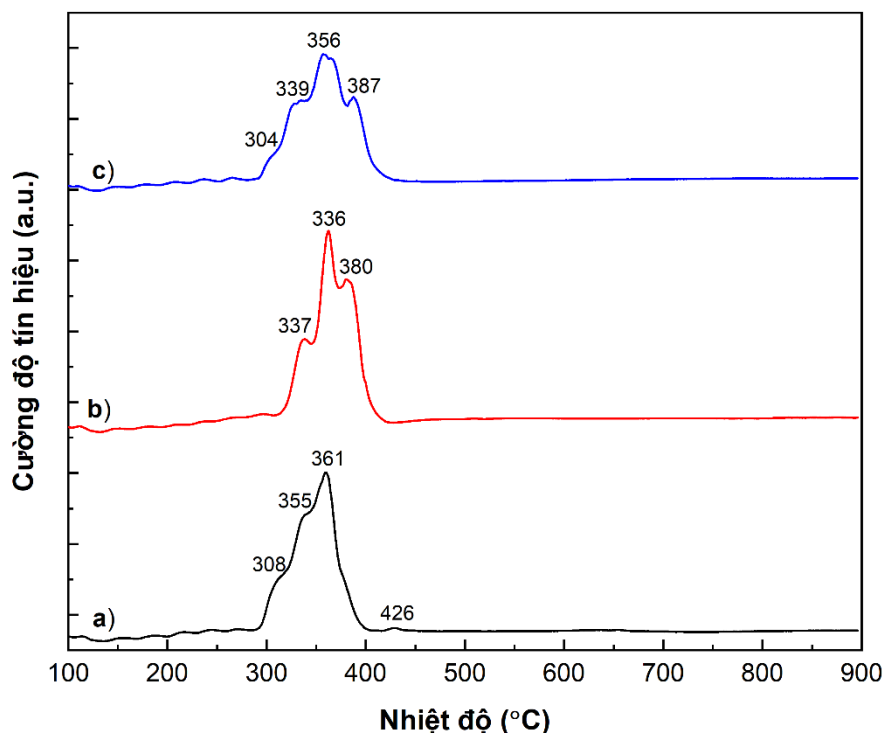
Hình 3.14: Giản đồ H₂-TPR của các xúc tác 10%Ni/SiO₂-500 (a); 0,5%Dy-10%Ni/SiO₂ (b) và 1%Dy-10%Ni/SiO₂ (c)

Khi hàm lượng chất xúc tiến Dy tăng lên 1 %, giản đồ H₂-TPR cho thấy số lượng đỉnh khử giảm hẳn, chứng tỏ kích thước hạt NiO đồng đều hơn khi hàm lượng Dy tăng lên. Điều này là do Dy phân tán giữa các hạt NiO giúp cho chúng không bị kết tụ lại trong quá trình nung. Vị trí vùng khử, nhìn chung, không khác biệt lắm so với mẫu xúc tác chứa 0,5 % chất xúc tiến Dy. Tuy nhiên, nhiệt độ khử

có giảm nhẹ tương ứng với mức giảm kích thước tinh thể NiO theo kết quả XRD, chứng tỏ việc tăng hàm lượng Dy đến 1 % không làm tăng tương tác chất mang – pha hoạt động mà chỉ giúp giảm nhẹ kích thước tinh thể NiO, nhờ đó giảm nhiệt độ khử. Kết quả ở Bảng 3.3 cho thấy, việc thêm chất xúc tiến Dy làm tăng lượng H₂ tiêu tốn hay nói cách khác là tăng mức độ khử. Điều này là do Dy giúp phân tán tốt và giảm kích thước NiO, nhờ đó, giúp việc khử NiO diễn ra triệt để hơn [150, 157].

Giản đồ H₂-TPR của các mẫu xúc tác 10%Ni/SiC-SiO₂ có (giản đồ b, c) và không (giản đồ a) pha tạp Dy ở các hàm lượng khác nhau được trình bày trong Hình 3.15. Kết quả cho thấy, không như trường hợp xúc tác trên chất mang SiC và SiO₂, xúc tác trên chất mang hỗn hợp được pha tạp thêm Dy có vùng khử và số lượng đỉnh khử hầu như không thay đổi mặc dù vị trí các đỉnh khử có thay đổi nhẹ so với mẫu xúc tác không có chất xúc tiến. Vùng khử của các mẫu xúc tác biến tính Dy trên chất mang SiC-SiO₂ chỉ trong khoảng từ 300 °C đến 400 °C, tương tự như xúc tác biến tính Dy trên chất mang SiC và hẹp hơn nhiều so với xúc tác biến tính Dy trên chất mang SiO₂. Điều này chứng tỏ chất mang hỗn hợp có liên kết yếu nhất với pha hoạt động. Mẫu xúc tác pha tạp Dy với hàm lượng 0,5 % chỉ có ba đỉnh khử khá sắc nét tại 337 °C, 362 °C và 380 °C thể hiện cho sự khử NiO phân tán trên chất mang SiO₂ với các kích thước hạt khác nhau [131]. Điều này cũng cho thấy kích thước hạt NiO khi có thêm 0,5 % Dy khá đồng đều nhờ Dy ngăn cản sự kết tụ NiO ở nhiệt độ nung cao. Kết quả XRD cho thấy, NiO có kích thước tinh thể nhỏ hơn ở mẫu xúc tác pha tạp với Dy và hàm lượng Dy càng cao, kích thước tinh thể NiO càng nhỏ. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả khử H₂-TPR, khi các đỉnh khử của mẫu xúc tác pha tạp Dy với hàm lượng 0,5 % xuất hiện ở vùng nhiệt độ cao hơn so với mẫu không pha tạp.

Khi hàm lượng chất xúc tiến Dy tăng lên 1 %, giản đồ H₂-TPR cho thấy số lượng đỉnh khử tăng thêm và hình dáng đỉnh khử không còn sắc nét, chứng tỏ kích thước hạt NiO không còn đồng đều khi hàm lượng Dy tăng lên. Điều này ngược hẳn so với trường hợp chất mang SiC và SiO₂ đơn lẻ. Vị trí đỉnh khử có sự tăng nhẹ so với mẫu xúc tác chứa 0,5 % chất xúc tiến Dy, chứng tỏ việc tăng hàm lượng Dy đến giúp tăng tương tác chất mang – pha hoạt động. Kết quả ở Bảng 3.3 cho thấy, việc thêm chất xúc tiến Dy làm tăng lượng H₂ tiêu tốn hay nói cách khác là tăng mức độ khử. Điều này là do Dy giúp phân tán tốt và giảm kích thước NiO, nhờ đó, giúp việc khử NiO diễn ra triệt để hơn [150, 157]. Tuy nhiên, ở hàm lượng 1 %, chất xúc tiến Dy có thể đã che phủ phần nào pha hoạt động khiến cho quá trình khử kém hiệu quả hơn so với ở hàm lượng 0,5 %.

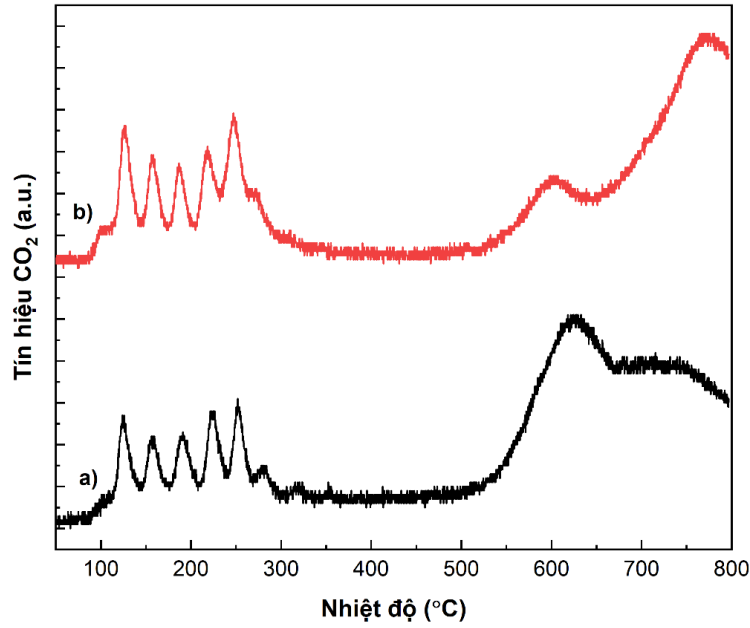


Hình 3.15: Giảm đồ H₂-TPR của các xúc tác 10%Ni/SiC-SiO₂ (a); 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ (b) và 1%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ (c)

3.1.4.4. Giải hấp CO₂ theo chương trình nhiệt độ (CO₂-TPD)

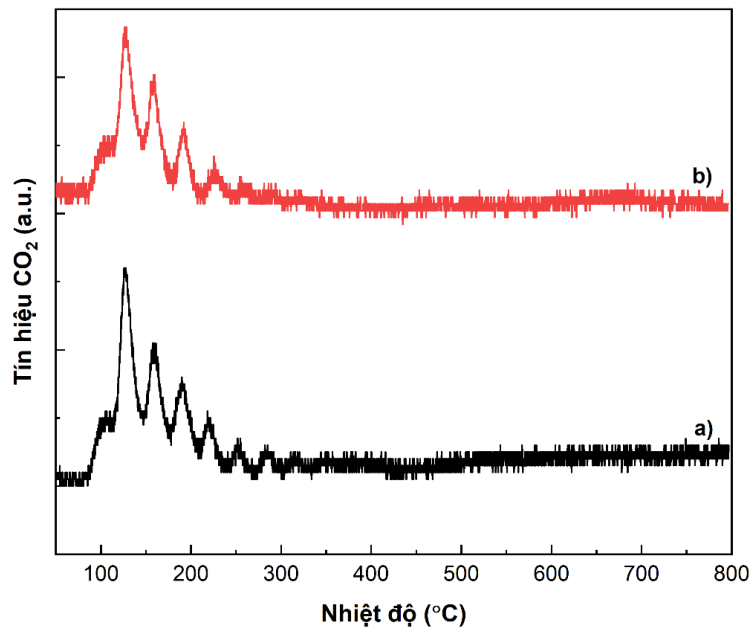
Để hiểu rõ thêm về vai trò của chất xúc tiến Dy đến hoạt tính xúc tác trong phản ứng methane hóa CO₂, phép đo CO₂-TPD được thực hiện với mẫu xúc tác 10% Ni trên chất mang SiC, SiO₂ và chất mang hỗn hợp SiC-SiO₂ được biến tính bằng Dy ở hàm lượng 0,5%. Kết quả so sánh giữa các mẫu xúc tác có và không có chất xúc tiến Dy được thể hiện lần lượt ở Hình 3.16, Hình 3.17 và Hình 3.18.

Hình 3.16 cho thấy có sự tăng cường đáng kể trên tín hiệu CO₂ được giải hấp cả trong vùng tâm base yếu – trung bình và tâm base mạnh của mẫu xúc tác biến tính Dy (giảm đồ b) so với mẫu xúc tác 10%Ni/SiC-500 (giảm đồ a). Điều này chứng minh khả năng hấp phụ CO₂ vượt trội của mẫu xúc tác có thêm chất xúc tiến Dy. Kết quả này cũng tương đồng với nghiên cứu của Cao và các cộng sự [150], cho thấy vai trò của Dy trong việc tăng tính base của xúc tác, từ đó cải thiện khả năng hấp phụ CO₂, vốn được xem là chìa khóa trong việc tăng hoạt tính xúc tác trong các phản ứng chuyển hóa CO₂ thành khí nhiên liệu.



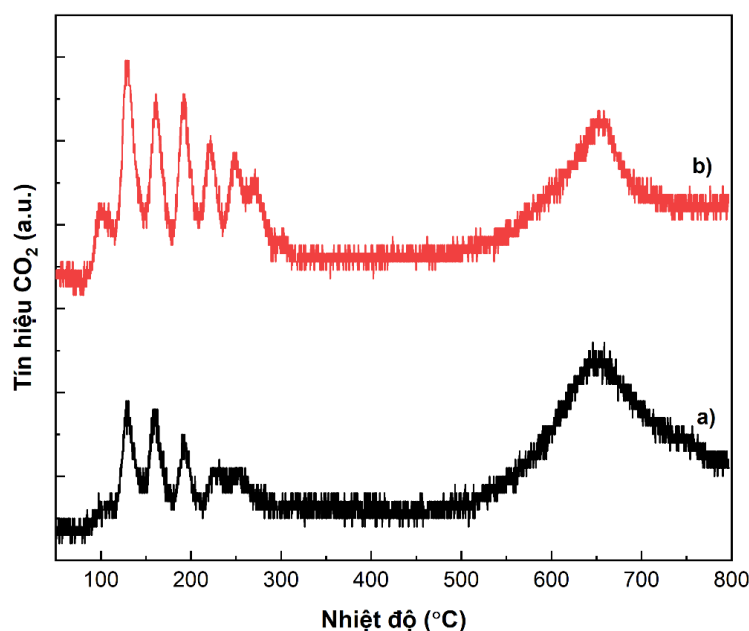
Hình 3.16: Giảm đồ CO₂-TPD của các xúc tác 10%Ni/SiC-500 (a) và 0,5%Dy-10%Ni/SiC (b)

Tuy nhiên, xu hướng trái ngược lại được quan sát thấy ở Hình 3.17. Số lượng đỉnh giải hấp giảm rõ ở giảm đồ CO₂-TPD của xúc tác 10%Ni/SiO₂ biến tính với Dy (giảm đồ b) so với xúc tác không biến tính (giảm đồ a). Không chỉ sụt giảm về số đỉnh giải hấp, cường độ vùng giải hấp cũng giảm nhẹ, đặc biệt trong vùng tâm base trung bình, chứng tỏ sự sụt giảm lượng tâm base của xúc tác trên chất mang SiO₂ biến tính với Dy. Điều này đồng nghĩa với khả năng hấp phụ CO₂ trong mẫu xúc tác trên chất mang SiO₂ bị sụt giảm sau khi biến tính với Dy.



Hình 3.17 Kết quả CO₂-TPD của các xúc tác 10%Ni/SiO₂ (a) và 0,5%Dy-10%Ni/SiO₂ (b)

Đối với xúc tác trên chất mang hỗn hợp SiC-SiO₂, ảnh hưởng của Dy đến khả năng hấp phụ CO₂ gần giống như đối với xúc tác trên chất mang SiC. Hình 3.18 cho thấy có sự tăng cường đáng kể về số đỉnh giải hấp CO₂ cũng như cường độ tín hiệu CO₂ được giải hấp trong vùng tâm base yếu và trung bình của mẫu xúc tác biến tính Dy (giản đồ b) so với mẫu xúc tác 10%Ni/SiC-SiO₂ (giản đồ a). Tuy nhiên, cường độ vùng giải hấp ở nhiệt độ trên 500 °C của xúc tác có biến tính Dy lại giảm nhẹ so với xúc tác không biến tính.



Hình 3.18: Kết quả CO₂-TPD của các xúc tác 10%Ni/SiC-SiO₂ (a) và 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ (b)

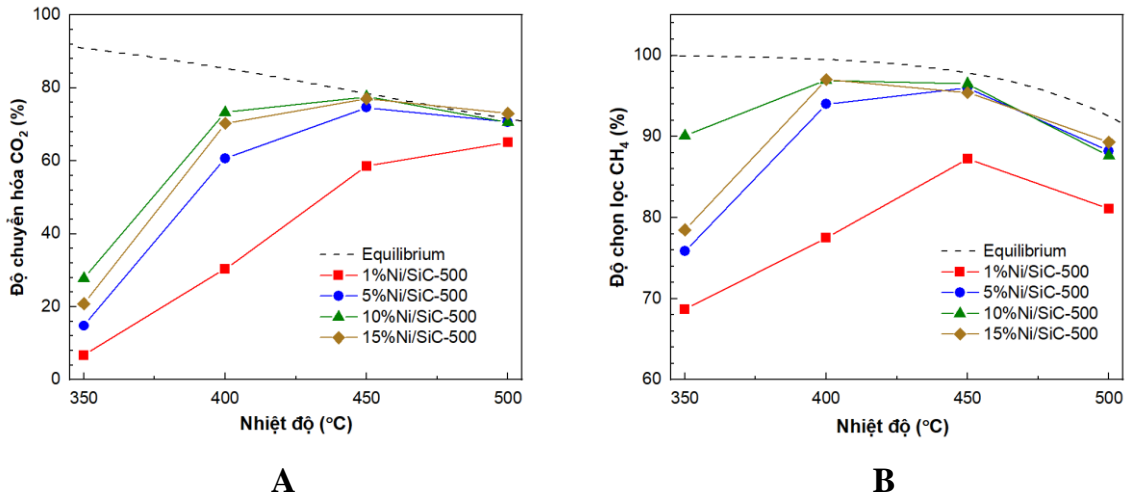
3.2. HOẠT TÍNH XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ Ni CHO PHẢN ỨNG METHANE HÓA CO₂

3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng pha hoạt động đến hoạt tính của xúc tác Ni/SiC

3.2.1.1. Hoạt tính xúc tác

Ảnh hưởng của hàm lượng Ni tải lên chất mang SiC được khảo sát ở khoảng nhiệt độ 350 °C đến 500 °C với tỉ lệ mol H₂/CO₂ bằng 4. Kết quả cho thấy cả độ chuyển hóa CO₂ (Hình 3.19A) và độ chọn lọc CH₄ (Hình 3.19B) đều tăng khi tăng hàm lượng Ni danh định lên đến 10 %. Tuy nhiên, hoạt tính xúc tác giảm nhẹ khi hàm lượng Ni danh định tăng lên 15 % . Về cơ bản, việc tăng hàm lượng Ni danh định sẽ giúp tăng số lượng tâm hoạt động, từ đó thúc đẩy cả độ chuyển hóa CO₂ và độ chọn lọc CH₄ [60]. Mặc dù vậy, kết quả phân tích các đặc trưng lý-hóa của mẫu xúc tác trên chất mang SiC với hàm lượng Ni danh định khác nhau cho thấy, việc tăng Ni đến 15 % thúc đẩy sự hình thành các hạt NiO kết tụ làm giảm mức độ phân

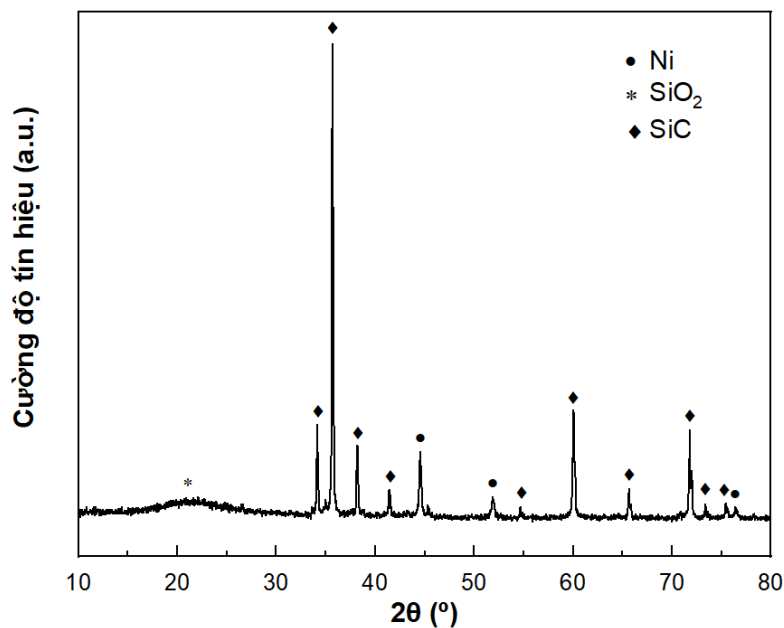
tán của pha hoạt động, giảm mức độ khử và giảm diện tích bề mặt riêng BET. Điều này khiến cho hoạt tính xúc tác trong phản ứng methane hóa CO₂ bị giảm nhẹ ở mẫu xúc tác 15%Ni/SiC-500 so với 10%Ni/SiC-500.



Hình 3.19: Độ chuyển hóa CO₂ (A) và độ chọn lọc CH₄ (B) của các xúc tác có hàm lượng Ni khác nhau trong phản ứng methane hóa CO₂

3.2.1.2. Đặc trưng của xúc tác sau phản ứng

Hình 3.20 trình bày phổ XRD của xúc tác 10%Ni/SiC-500 sau phản ứng. Một đỉnh rộng được quan sát ở góc 2 θ xấp xỉ bằng 22° có thể được quy cho pha SiO₂ dưới dạng tạp chất của chất mang SiC [158, 159]. Các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí 2 θ = 44,43°; 51,87° thể hiện cho sự có mặt của kim loại Ni (JCPDS, 04-0850). Điều này có nghĩa NiO đã được khử hoàn toàn thành Ni kim loại trong quá trình hoạt hóa xúc tác. Ngoài ra, kết quả này thể hiện không xảy ra sự oxy hóa cũng như lắng đọng carbon trong quá trình phản ứng trên xúc tác 10%Ni/SiC-500.



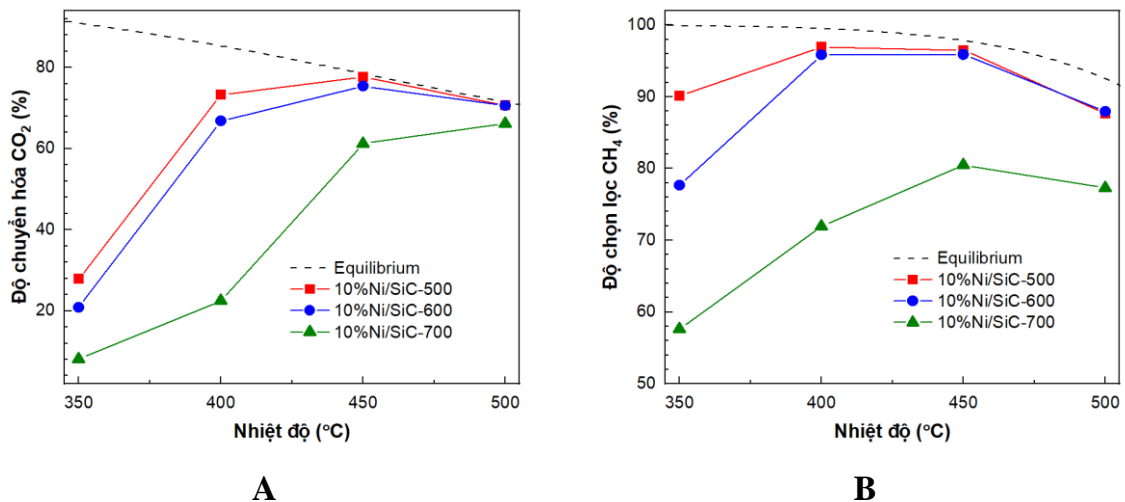
Hình 3.20: Phổ XRD của xúc tác 10%Ni/SiC-500 sau phản ứng methane hóa CO₂

3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hoạt tính xúc tác

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung (trong khoảng từ 500 °C đến 700 °C) đến hoạt tính xúc tác Ni trên chất mang SiC được khảo sát ở khoảng nhiệt độ 350 °C đến 500 °C với tỉ lệ mol H₂/CO₂ bằng 4 với cùng hàm lượng Ni danh định là 10%.

Như có thể thấy ở Hình 3.21, với cùng hàm lượng Ni 10% , xúc tác nung ở nhiệt độ càng cao sẽ cho hoạt tính càng thấp trong phản ứng methane hóa CO₂. Kết quả cho thấy độ chuyển hóa CO₂ (Hình 3.21A) và độ chọn lọc CH₄ (Hình 3.21B) của xúc tác 10%Ni/SiC-600 thấp hơn một ít so với xúc tác 10%Ni/SiC-500 do diện tích bề mặt riêng của xúc tác nung ở 600 °C thấp hơn so với xúc tác nung ở 500 °C. Trong khi đó, tăng nhiệt độ nung lên 700 °C dẫn đến việc sụt giảm đáng kể hoạt tính của xúc tác 10%Ni/SiC-700 trong phản ứng methane hóa CO₂. Điều này là do ở nhiệt độ nung cao như thế, mẫu xúc tác không chỉ có diện tích bề mặt riêng thấp mà pha hoạt động còn có kích thước lớn và khả năng khử thấp hơn các xúc tác nung ở nhiệt độ thấp hơn như có thể thấy ở Bảng 3.1.

Trong khoảng nhiệt độ khảo sát, xúc tác 10%Ni/SiC-500 cho hoạt tính xúc tác cao nhất trong phản ứng methane hóa CO₂ cả về độ chuyển hóa CO₂ và độ chọn lọc CH₄. Đặc biệt là độ chọn lọc CH₄ luôn cao hơn 90 % và CO là sản phẩm phụ duy nhất sinh ra từ phản ứng RWGS [147]. Kết quả cho thấy cả độ chọn lọc CH₄ và độ chuyển hóa CO₂ đều tăng khi tăng nhiệt độ tới 400 °C. Tuy nhiên, khi nhiệt độ phản ứng vượt quá nhiệt độ này, sản phẩm phản ứng sẽ bị ảnh hưởng bởi nhiệt động học, dẫn đến kết quả là độ chuyển hóa CO₂ và độ chọn lọc CH₄ bị giới hạn bởi đường cân bằng (equilibrium) [145].



Hình 3.21: Độ chuyển hóa CO₂ (A) và độ chọn lọc CH₄ (B) của các xúc tác ở nhiệt độ nung khác nhau trong phản ứng methane hóa

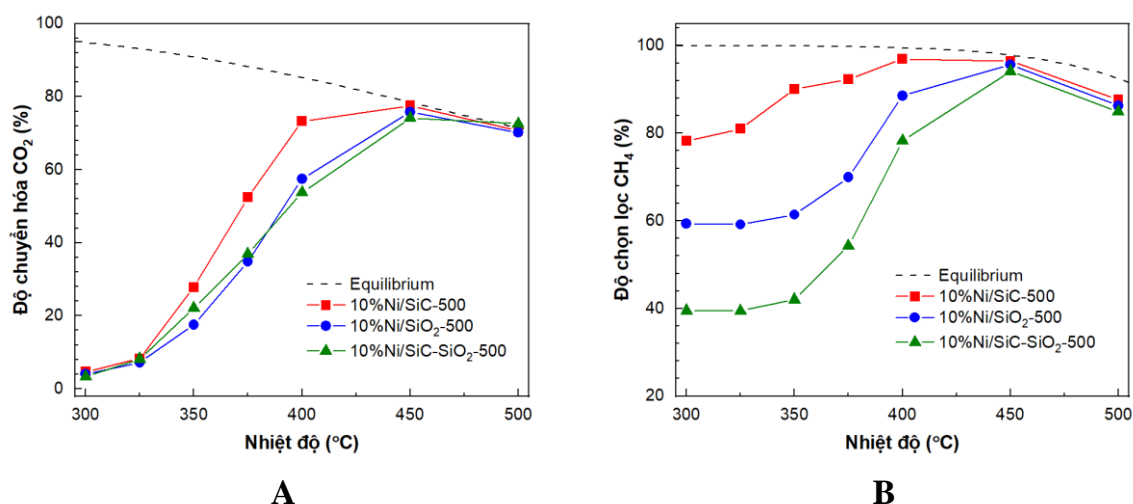
3.2.3. Ảnh hưởng của chất mang đến hoạt tính xúc tác

Ảnh hưởng của chất mang (SiC, SiO₂ và SiC-SiO₂) đến hoạt tính xúc tác Ni được khảo sát ở khoảng nhiệt độ 300 °C đến 500 °C với tỉ lệ mol H₂/CO₂ bằng 4 với cùng hàm lượng Ni danh định là 10 % .

Kết quả khảo sát hoạt tính cho thấy, với cùng hàm lượng pha hoạt động, độ chuyển hóa CO₂ (Hình 3.22A) và độ chọn lọc CH₄ (Hình 3.22B) của xúc tác trên chất mang SiC cao hơn so với xúc tác trên chất mang SiO₂ và chất mang hỗn hợp SiC-SiO₂. Tuy nhiên, mức độ khác biệt lại phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ phản ứng. Cụ thể là trong khoảng nhiệt độ từ 325 °C trở xuống và từ 450 °C trở lên, không có sự khác biệt giữa độ chuyển hóa CO₂ của cả ba mẫu xúc tác. Tuy nhiên trong vùng nhiệt độ > 325 °C và < 450 °C, độ chuyển hóa CO₂ của xúc tác 10%Ni/SiC-500 > 10%Ni/SiO₂ ≈ 10%Ni/SiC-SiO₂ và xúc tác 10%Ni/SiC-500 đạt độ chuyển hóa cao nhất trong khoảng 400 °C - 450 °C với 73,2 % ở 400 °C và 77,5 % ở 450 °C. Trong khi đó, ở vùng nhiệt độ dưới 450 °C, độ chọn lọc CH₄ của ba mẫu xúc tác giảm rõ theo thứ tự 10%Ni/SiC-500 > 10%Ni/SiO₂ > 10%Ni/SiC-SiO₂. Cụ thể là ở 300 °C, độ chọn lọc CH₄ của ba mẫu xúc tác lần lượt là 78,2 %, 59,3 % và 39,5 %. Khi nhiệt độ tăng lên 400 °C, độ chọn lọc CH₄ của xúc tác 10%Ni/SiC-500 đạt cực đại ở mức 96,9 % và giữ không đổi ở 450 °C. Ngược lại, ở nhiệt độ 400 °C, độ chọn lọc CH₄ của mẫu xúc tác 10%Ni/SiO₂ và 10%Ni/SiC-SiO₂ chỉ lần lượt là 88,5 % và 78,3 %. Độ chọn lọc CH₄ của hai mẫu xúc tác này tiếp tục tăng khi tăng nhiệt độ lên 450 °C, đạt mức lần lượt là 95,6 % và 94,1 %, tương đương với xúc tác 10%Ni/SiC-500. Khi tăng nhiệt độ lên đến 500 °C, độ chọn lọc của cả ba mẫu xúc tác đều giảm xuống xấp xỉ 86 % do bị giới hạn bởi đường cân bằng nhiệt động học.

Để giải thích sự khác biệt trên cần xác định được mối liên hệ giữa tính chất lý-hóa và hoạt tính xúc tác, từ đó tìm ra yếu tố ảnh hưởng then chốt đến hoạt tính xúc tác trên các chất mang khác nhau. Yếu tố đầu tiên cần quan tâm là diện tích bề mặt riêng. Kết quả ở Bảng 3.3 cho thấy diện tích bề mặt riêng của xúc tác 10%Ni/SiC-500 thấp hơn 10%Ni/SiO₂ và tương đương với 10%Ni/SiC-SiO₂. Điều này chứng tỏ, trong nghiên cứu này, diện tích bề mặt riêng không phải là yếu tố quyết định đến hoạt tính của xúc tác trên chất mang khác nhau cho phản ứng methane hóa CO₂. Xét về kích thước pha hoạt động thì kích thước tinh thể NiO sẽ tăng dần theo thứ tự 10%Ni/SiO₂ < 10%Ni/SiC-SiO₂ < 10%Ni/SiC-500 trong khi nếu xét về mức độ khử thì lượng H₂ tiêu tốn sẽ giảm dần theo thứ tự 10%Ni/SiC-500 > 10%Ni/SiO₂ > 10%Ni/SiC-SiO₂. Tuy nhiên, sự khác biệt này không đủ để giải thích cho sự khác biệt giữa hoạt tính xúc tác trên chất mang SiC so với chất mang SiO₂ và chất mang hỗn hợp SiC-SiO₂.

Chính vì vậy, khả năng hấp phụ CO_2 có thể là yếu tố then chốt quyết định hoạt tính của xúc tác Ni trên các chất mang khác nhau. Bảng 3.4 cho thấy số lượng tâm base của xúc tác 10%Ni/SiC-500 ở cả 2 vùng yếu-trung bình và mạnh đều cao hơn hẳn so với xúc tác 10%Ni/SiO₂ và 10%Ni/SiC-SiO₂. Cụ thể là ở vùng tâm base yếu-trung bình, lượng CO_2 giải hấp từ xúc tác 10%Ni/SiC-500 là 39,59 $\mu\text{mol/g}$ trong khi lượng CO_2 giải hấp từ xúc tác 10%Ni/SiO₂ và 10%Ni/SiC-SiO₂ lần lượt là 20,48 $\mu\text{mol/g}$ và 17,57 $\mu\text{mol/g}$. Lượng CO_2 giải hấp từ xúc tác 10%Ni/SiC-500 ở vùng nhiệt độ đặc trưng cho tâm base mạnh còn khác biệt rõ hơn nữa với 90,48 $\mu\text{mol/g}$ so với 9,16 $\mu\text{mol/g}$ và 32,76 $\mu\text{mol/g}$ của xúc tác 10%Ni/SiO₂ và 10%Ni/SiC-SiO₂. Tóm lại, khả năng hấp phụ CO_2 giảm dần theo thứ tự 10%Ni/SiC-500 >> 10%Ni/SiO₂ > 10%Ni/SiC-SiO₂. Điều này hoàn toàn lý giải được cho sự khác biệt giữa độ chuyển hóa CO_2 và độ chọn lọc CH_4 của xúc tác Ni trên các chất mang khác nhau.



Hình 3.22: Độ chuyển hóa CO_2 (A) và độ chọn lọc CH_4 (B) của các xúc tác Ni trên các chất mang khác nhau trong phản ứng methane hóa

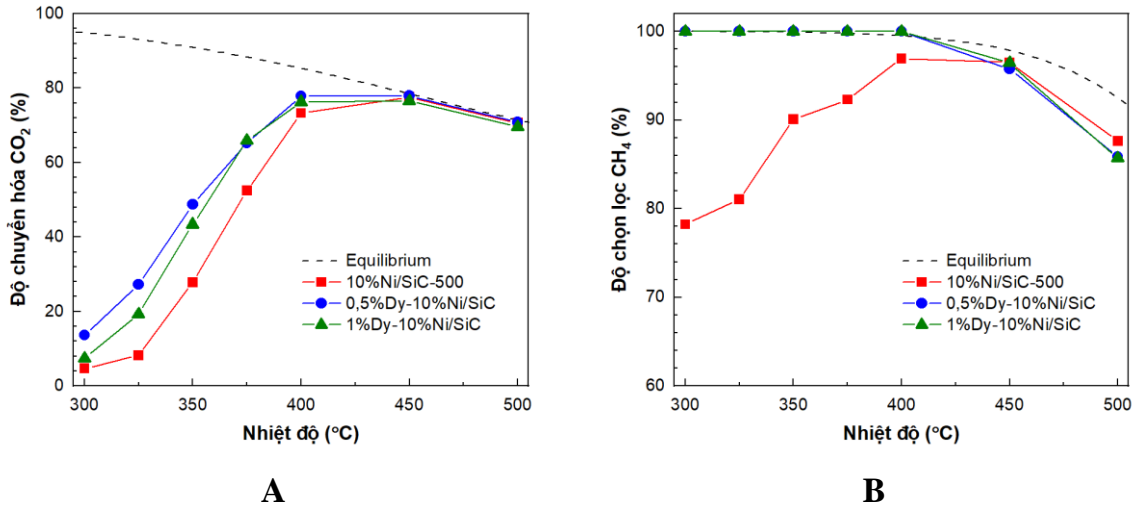
3.2.4. Ảnh hưởng của chất xúc tiến Dy đến hoạt tính xúc tác

Để xác định ảnh hưởng của chất xúc tiến đến hoạt tính xúc tác Ni trên các chất mang khác nhau (SiC, SiO₂ và SiC-SiO₂), phản ứng methane hóa CO_2 được tiến hành ở khoảng nhiệt độ 300 °C đến 500 °C với tỉ lệ mol H_2/CO_2 bằng 4 với cùng hàm lượng Ni danh định là 10 % .

Kết quả khảo sát hoạt tính cho thấy, với cùng hàm lượng pha hoạt động, độ chuyển hóa CO_2 (Hình 3.23A) và độ chọn lọc CH_4 (Hình 3.23B) của xúc tác trên chất mang SiC có biến tính Dy cao hơn so với xúc tác không biến tính và không có sự khác biệt đáng kể giữa hoạt tính xúc tác biến tính với hàm lượng Dy khác nhau. Tuy nhiên, mức độ khác biệt lại phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ phản ứng. Cụ thể là ở nhiệt độ 300 °C và từ 450 °C trở lên, không có sự khác biệt đáng kể giữa độ chuyển

hóa CO₂ của cả ba mẫu xúc tác. Tuy nhiên trong vùng nhiệt độ > 300 °C và < 450 °C, độ chuyển hóa CO₂ của xúc tác có biến tính Dy cao hơn so với xúc tác không biến tính. Xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC đạt độ chuyển hóa cao nhất là 77,8 % tại 400 °C và nhiệt độ càng thấp, mức độ tăng cường độ chuyển hóa CO₂ trên xúc tác biến tính Dy càng cao. Khả năng tăng cường hoạt tính xúc tác trong phản ứng methane hóa CO₂ của chất xúc tiến Dy càng rõ nét khi xét về độ chọn lọc CH₄. Ở vùng nhiệt độ thấp dưới 400 °C, xúc tác biến tính với Dy, bất kể hàm lượng biến tính, đều cho độ chuyển hóa CH₄ đạt mức 100 % , cao hơn rất nhiều so với xúc tác không biến tính. Nhiệt độ phản ứng càng thấp, độ khác biệt giữa xúc tác có biến tính và không biến tính càng rõ nét, chứng tỏ biến tính với Dy dù ở mức rất thấp cũng có thể đem hiệu quả vượt trội vì xét về mặt ứng dụng, chất xúc tác có hoạt tính xúc tác cao ở nhiệt độ thấp sẽ thu hút và khả thi hơn về mặt kinh tế lẫn kỹ thuật. Khi tăng nhiệt độ phản ứng lên trên 400 °C, do ảnh hưởng của cân bằng nhiệt động học, độ chuyển hóa CH₄ của cả hai xúc tác biến tính đều giảm.

Kết quả khảo sát tính chất lý-hóa cho thấy tuy diện tích bề mặt riêng của xúc tác biến tính giảm theo hàm lượng chất xúc tiến Dy, mức độ phân tán của pha hoạt động trên chất mang lại được cải thiện rõ khi có thêm chất xúc tiến, thể hiện qua việc kích thước pha hoạt động giảm khi có thêm chất xúc tiến. Kết quả đo H₂-TPR cũng cho thấy mức độ khử giữa các xúc tác có và không biến tính không quá khác biệt nhưng việc thêm chất biến tính giúp giảm mức độ kết tụ từ đó giúp tăng mức độ phân tán pha hoạt động trên chất mang SiC. Như đã nói trên, khả năng hấp phụ CO₂ có thể là yếu tố then chốt quyết định hoạt tính của xúc tác Ni. Mặc dù Bảng 3.4 cho thấy số lượng tâm base của xúc tác 10%Ni/SiC-500 ở cả 2 vùng yếu-trung bình và mạnh đều cao hơn so với xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC, Hình 3.16 cho thấy CO₂ vẫn tiếp tục được giải hấp ở vùng nhiệt độ trên 800 °C trong khi tốc độ giải hấp CO₂ lại đang trên đà giảm. Điều này cho thấy có khả năng tâm base mạnh của xúc tác biến tính Dy cao hơn xúc tác không biến tính nếu nhiệt độ giải hấp tiếp tục được nâng lên. Tóm lại, do khả năng hấp phụ CO₂ chưa được đánh giá đầy đủ trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của nó đến hoạt tính của xúc tác có và không biến tính chưa thể được khẳng định. Tuy nhiên, dựa vào mức độ phân tán và kích thước của pha hoạt động cũng có thể giải thích cho hoạt tính vượt trội của xúc tác có biến tính Dy so với xúc tác không biến tính trên chất mang SiC.



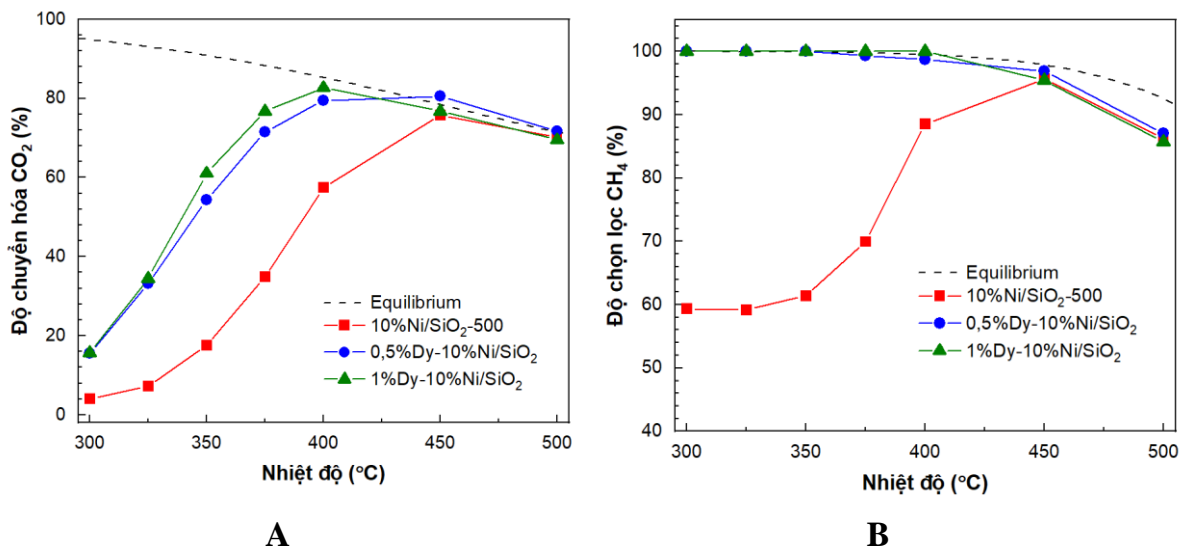
Hình 3.23: Độ chuyển hóa CO₂ (A) và độ chọn lọc CH₄ (B) của các xúc tác Ni/SiC biến tính với Dy trong phản ứng methane hóa

Trong trường hợp xúc tác trên chất mang SiO₂, kết quả khảo sát hoạt tính cũng cho thấy, với cùng hàm lượng pha hoạt động, độ chuyển hóa CO₂ (Hình 3.24A) và độ chọn lọc CH₄ (Hình 3.24B) của xúc tác có biến tính Dy cao hơn so với xúc tác không biến tính và không có sự khác biệt đáng kể giữa hoạt tính xúc tác biến tính với hàm lượng Dy khác nhau. Tuy nhiên, mức độ khác biệt lại phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ phản ứng. Cụ thể là ở nhiệt độ từ 450 °C trở lên, không có sự khác biệt đáng kể giữa độ chuyển hóa CO₂ của cả ba mẫu xúc tác. Tuy nhiên trong vùng nhiệt độ chưa bị ảnh hưởng bởi đường cân bằng nhiệt động học, độ chuyển hóa CO₂ của xúc tác có biến tính Dy cao hơn hẳn so với xúc tác không biến tính. Xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiO₂ đạt độ chuyển hóa cao nhất tại nhiệt độ phản ứng trong khoảng 400 °C và 450 °C với độ chuyển hóa lần lượt là 79,5 % và 80,5 %. Cũng như xúc tác trên chất mang SiC, khả năng tăng cường hoạt tính xúc tác trong phản ứng methane hóa CO₂ của chất xúc tiến Dy càng rõ nét khi xét về độ chọn lọc CH₄. Ở vùng nhiệt độ thấp dưới 400 °C, xúc tác biến tính với Dy, bất kể hàm lượng biến tính, đều cho độ chuyển hóa CH₄ đạt mức 100 % , cao hơn rất nhiều so với xúc tác không biến tính. Nhiệt độ phản ứng càng thấp, độ khác biệt giữa xúc tác có biến tính và không biến tính càng rõ nét, chứng tỏ biến tính với Dy dù ở mức rất thấp cũng có thể đem hiệu quả vượt trội vì xét về mặt ứng dụng, chất xúc tác có hoạt tính xúc tác cao ở nhiệt độ thấp sẽ thu hút và khả thi hơn về mặt kinh tế lẫn kỹ thuật. Khi tăng nhiệt độ phản ứng lên trên 400 °C, do ảnh hưởng của cân bằng nhiệt động học, độ chuyển hóa CH₄ của cả hai xúc tác biến tính đều giảm.

Kết quả khảo sát tính chất lý-hóa cho thấy tuy diện tích bề mặt riêng của xúc tác biến tính giảm theo hàm lượng chất xúc tiến Dy, mức độ phân tán của pha hoạt động trên chất mang lại được cải thiện rõ khi có thêm chất xúc tiến, thể hiện qua việc kích thước pha hoạt động giảm khi có thêm chất xúc tiến. Kết quả đo H₂-TPR

cũng cho thấy mức độ khử giữa các xúc tác có và không biến tính không quá khác biệt nhưng việc thêm chất biến tính giúp giảm mức độ kết tụ từ đó giúp tăng mức độ phân tán pha hoạt động trên chất mang SiO₂. Bảng 3.4 cho thấy số lượng tâm base của xúc tác 10%Ni/SiO₂ ở cả 2 vùng yếu-trung bình và mạnh đều không quá khác biệt so với xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiO₂. Chính vì vậy, hoạt tính vượt trội của xúc tác có biến tính Dy so với xúc tác không biến tính trên chất mang SiO₂ chỉ có thể được giải thích dựa vào việc mức độ phân tán và kích thước của pha hoạt động được tăng cường nhờ sự hiện diện của chất xúc tiến Dy.

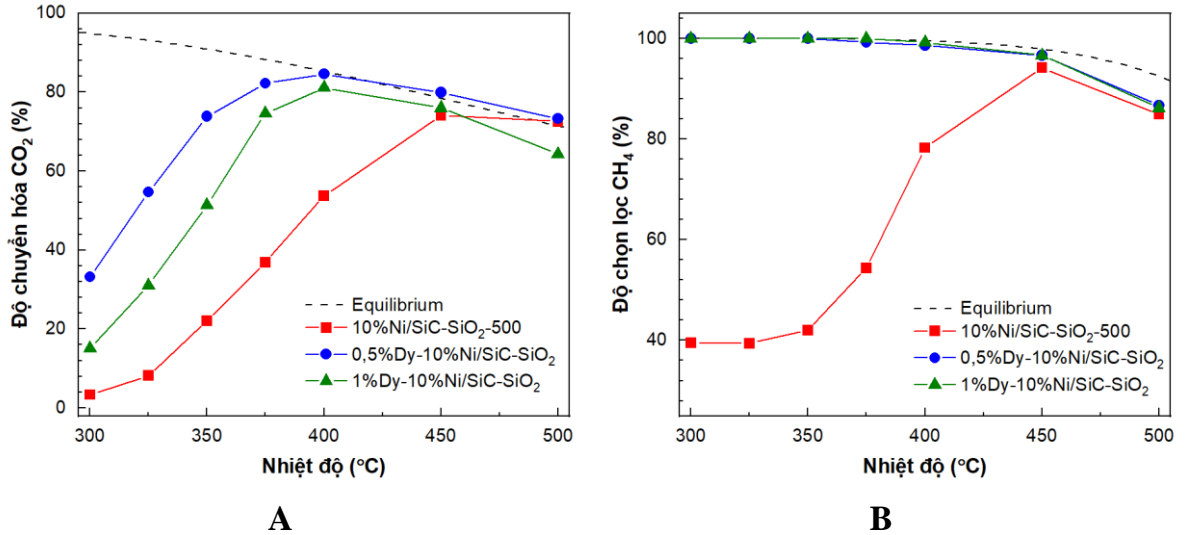
Một giả thiết nữa có thể được sử dụng để giải thích cho khả năng tăng cường hoạt tính của xúc tác biến tính Dy trên nền chất mang SiO₂ là tương tác mạnh mẽ giữa Ni và Dy₂O₃ dẫn đến việc hình thành hợp chất có khả năng hấp phụ mạnh H₂. CO₂ hấp phụ trên xúc tác ở dạng carbonate sẽ phản ứng với H nguyên tử tại tâm hoạt động để hình thành formate và giải phóng thành CH₄ [160]. Đây cũng chính là lý do khiến độ chọn lọc CH₄ được cải thiện đáng kể khi có mặt chất xúc tiến Dy trên nền chất mang SiO₂.



Hình 3.24: Độ chuyển hóa CO₂ (A) và độ chọn lọc CH₄ (B) của các xúc tác Ni/SiO₂ biến tính với Dy trong phản ứng methane hóa

Trong trường hợp xúc tác trên chất mang hỗn hợp SiC-SiO₂, kết quả khảo sát hoạt tính cũng cho thấy, với cùng hàm lượng pha hoạt động, độ chuyển hóa CO₂ (Hình 3.25A) và độ chọn lọc CH₄ (Hình 3.25B) của xúc tác có biến tính Dy cao hơn nhiều so với xúc tác không biến tính và hoạt tính xúc tác biến tính giảm nhẹ khi hàm lượng Dy tăng từ 0,5 lên 1 %. Hoạt tính xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ cao nhất ở nhiệt độ phản ứng 400 °C với độ chuyển hóa CO₂ là 84,6 % và độ chọn lọc CH₄ là trên 99 %. Đây cũng là hoạt tính cao nhất trong các hệ xúc tác được chế tạo trong nghiên cứu này. Điều này là do xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ có đầy đủ các đặc tính lý-hóa thuận lợi cho phản ứng methane hóa CO₂ như độ phân tán pha

hoạt động tốt, kích thước pha hoạt động nhỏ, mức độ khử cao và quan trọng là xúc tác trên chất mang hỗn hợp có cả hai đặc tính của chất mang SiC và SiO₂. Cụ thể là có khả năng hấp phụ cả CO₂ và H₂ tốt nhờ vào số lượng tâm base yếu-trung bình và mạnh khá lớn của chất mang SiC và sự hình thành hợp chất có khả năng hấp phụ H₂ nhờ tương tác giữa Ni, Dy₂O₃ và chất mang SiO₂ như đã trình bày trên đây.

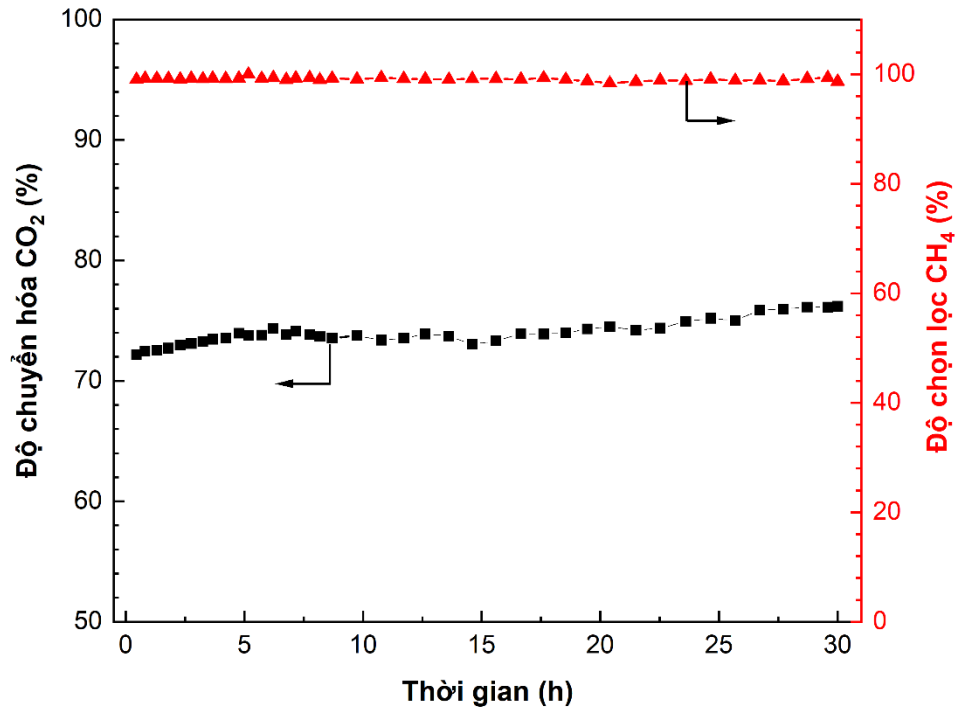


Hình 3.25: Độ chuyển hóa CO₂ (A) và độ chọn lọc CH₄ (B) của các xúc tác Ni/SiC-SiO₂ biến tính với Dy trong phản ứng methane hóa

3.2.5. Độ bền xúc tác trong phản ứng methane hóa CO₂

3.2.5.1. Hoạt tính xúc tác trong phản ứng methane hóa CO₂ ở 350 °C trong 30 giờ

Xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ có hoạt tính cao nhất trong các hệ xúc tác được chế tạo trong nghiên cứu này tiếp tục được khảo sát độ bền trong thời gian phản ứng kéo dài 30 giờ ở 350 °C. Kết quả khảo sát độ bền của xúc tác được thể hiện ở Hình 3.26 cho thấy độ chuyển hóa CO₂ ổn định ở mức 73 % trong 25 giờ đầu, sau đó tăng nhẹ đến 76 %. Trong khi đó, độ chọn lọc CH₄ ở mức xấp xỉ 100 % và không thay đổi trong suốt 30 giờ phản ứng. Điều này cho thấy xúc tác có độ ổn định vượt trội trong thời gian dài. Kết quả này phù hợp với nhận định xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ có đầy đủ các đặc tính lý-hóa thuận lợi cho phản ứng methane hóa CO₂ được trình bày ở nội dung trước. Có thể nói rằng, tính chất đặc trưng vượt trội cùng sự ổn định hoạt tính trong gian dài giúp xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ có khả năng ứng dụng cao vào phản ứng methane hóa CO₂ trong tương lai.

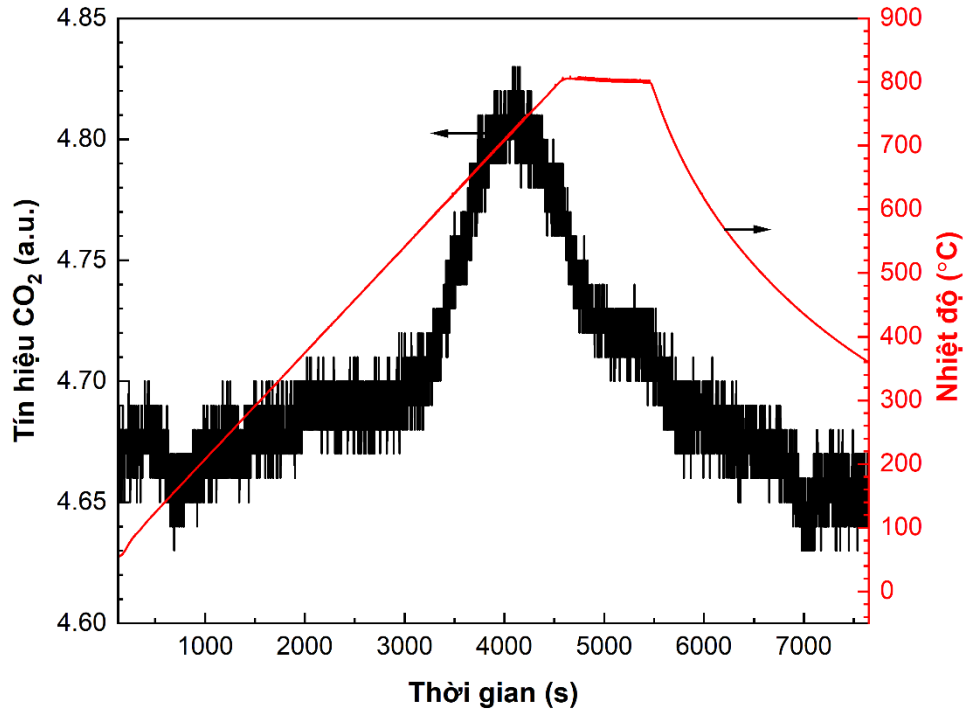


Hình 3.26: Độ bền của xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ trong phản ứng methane hóa CO₂ ở 350 °C trong 30 giờ

3.2.5.2. Xác định hàm lượng carbon lắng đọng trên xúc tác sau khảo sát độ bền xúc tác trong phản ứng methane hóa CO₂

Quá trình lắng đọng carbon là một trong những nguyên nhân chính dẫn đến mất hoạt tính của xúc tác trên nền pha hoạt động Ni trong phản ứng methane hóa CO₂ [161, 162]. Do đó, xúc tác sau quá trình khảo sát độ bền được phân tích bằng phương pháp TPO để định tính và định lượng carbon sinh ra trong quá trình phản ứng. Kết quả TPO của xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ sau phản ứng được thể hiện ở Hình 3.27 cho thấy có sự lắng đọng carbon xảy ra trên xúc tác sau phản ứng. Đỉnh CO₂ xuất hiện ở khoảng 730 °C tương ứng với loại carbon graphite (C_γ) chỉ có thể bị xử lý ở nhiệt độ cao [163, 164]. Tuy nhiên, nhiệt độ cháy cao chứng tỏ loại carbon này không được tiếp xúc với tâm hoạt động nên không ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác [165]. Nhiều nghiên cứu cho thấy carbon dạng sợi (filamentous) hoặc ống (carbon nanotube) hình thành gần hoặc ngay trên bề mặt của kim loại hoạt động mới đóng vai trò quyết định trong việc làm mất hoạt tính xúc tác trong khi carbon graphite chỉ ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác khi được hình thành nhiều đến mức bắt đầu gây nghẽn thiết bị phản ứng [163, 166]. Trong nghiên cứu này, lượng carbon sinh ra trong quá trình phản ứng được tính toán là 0,027 mg_{carbon}/g_{xúc tác}/h. Với tốc độ này, theo tính toán, xúc tác có thể hoạt động ổn định đến hơn 10.000 giờ khi lượng carbon sinh ra nhỏ hơn 1/3 so với khối lượng xúc tác để đảm bảo không gây

tắc nghẽn thiết bị phản ứng. Chính vì vậy, khi khảo sát ở 30 giờ hoạt động liên tục, hoạt tính xúc tác không có dấu hiệu giảm.



Hình 3.27: Kết quả TPO của xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ sau phản ứng methane hóa CO₂ ở 350 °C trong 30 giờ

3.3. THỬ NGHIỆM XÚC TÁC Ni/SiC-SiO₂ BIẾN TÍNH Dy TRONG PHẢN ỨNG DRY REFORMING ETHANOL

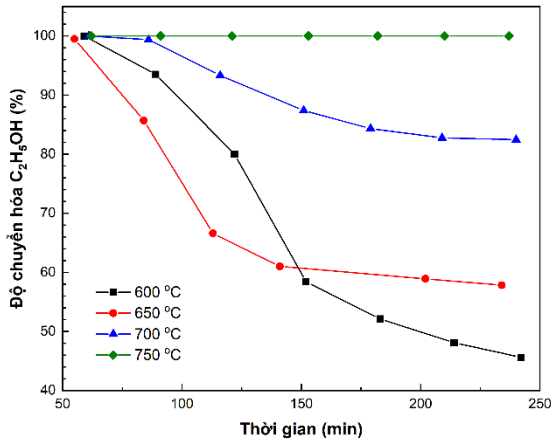
3.3.1. Hoạt tính xúc tác trong phản ứng DRE

Như đã trình bày ở phần tổng quan, quá trình DRE là một tập hợp các phản ứng phụ phức tạp diễn ra bên cạnh phản ứng chính (10). Kết quả khảo sát hoạt tính của xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ tại các nhiệt độ khác nhau theo thời gian được thể hiện trên Hình 3.25. Trong thời gian đầu của quá trình phản ứng (sau 50 phút), độ chuyển hóa C₂H₅OH (Hình 3.28A) tại tất cả các nhiệt độ khảo sát đều đạt ~100 % và độ chuyển hóa CO₂ (Hình 3.28B) thu được tại 750 °C đều cao hơn so với các tại các nhiệt độ còn lại, phù hợp với bản chất thu nhiệt của phản ứng DRE. Tuy nhiên, khi tăng thời gian phản ứng, hoạt tính xúc tác ở mọi nhiệt độ đều giảm. Cụ thể là ở 600 °C và sau 50 phút phản ứng, độ chuyển hóa C₂H₅OH và CO₂ được ghi nhận lần lượt là 100 % và 24,2 %. Sản phẩm chính trong giai đoạn này chủ yếu là CO và H₂ với một lượng nhỏ CH₄ (Hình 3.25E) và gần như không có mặt các sản phẩm phụ như C₂H₄ (Hình 3.28F) và CH₃CHO (Hình 3.28G). Tỷ lệ sản phẩm H₂/CO (Hình 3.28H) thu được cũng cao hơn một chút so với lý thuyết (~1,6). Tất cả điều này cho thấy, ở 600 °C, bên cạnh phản ứng DRE, một số phản ứng có bản chất

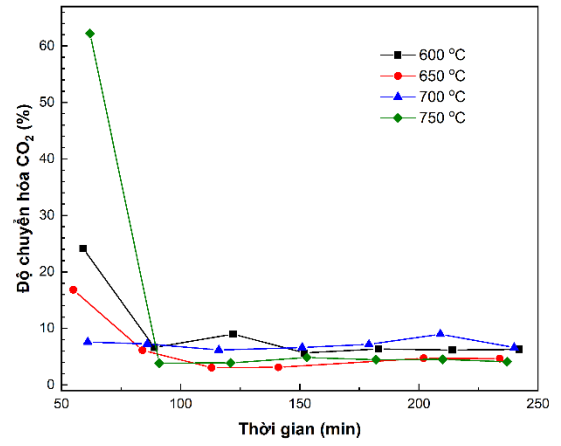
thu nhiệt cũng có thể xảy ra như phản ứng phân hủy C_2H_5OH tạo thành CH_4 (13), phản ứng methane hóa CO (8) và phản ứng WGS (17). Sau khoảng 100 – 150 phút phản ứng, có sự tăng lên đáng kể của sản phẩm C_2H_4 tương ứng với độ chuyển hóa CO_2 giảm còn ~6 % . Nhiều nghiên cứu cho thấy sự tích tụ carbon theo thời gian phản ứng có thể che phủ các tâm hoạt động và thúc đẩy phản ứng tách nước từ ethanol (14), phân hủy ethanol ((12), (13)) và dehydro hóa ethanol (11) [167]. Điều này dẫn đến sự sụt giảm lượng H_2 và CO cùng với sự gia tăng C_2H_4 và CH_3CHO trong thành phần khí thu được.

Xu hướng tương tự cũng được quan sát ở nhiệt độ 650 °C và 700 °C, khác biệt chính là độ chuyển hóa C_2H_5OH ở hai nhiệt độ phản ứng này cao hơn so với ở 600 °C trong khi độ chuyển hóa CO_2 ban đầu chỉ khoảng 16,8 % và 7,5 % tương ứng với 650 °C và 700 °C. Khi tăng thời gian phản ứng, CO_2 gần như không chuyển hóa, chứng tỏ phản ứng tách nước từ ethanol (14), phân hủy ethanol ((12), (13)) và dehydro hóa ethanol (11) chiếm ưu thế so với phản ứng DRE khi hàm lượng carbon tăng lên và có tác động xấu đến hoạt tính xúc tác. Kết quả là thành phần sản phẩm thu được chủ yếu là CH_3CHO , C_2H_4 , cùng với một lượng nhỏ CH_4 , H_2 và CO.

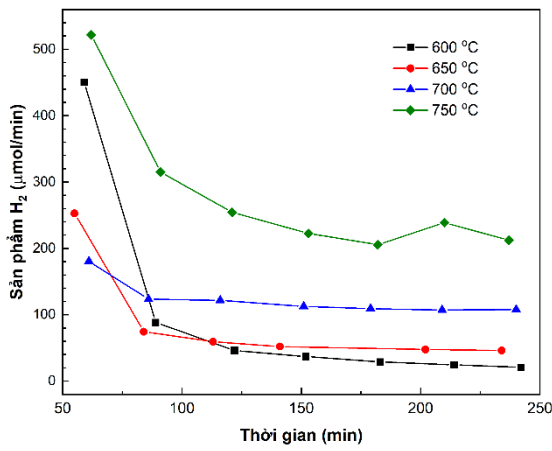
Khi tăng nhiệt độ phản ứng đến 750 °C, độ chuyển hóa ban đầu C_2H_5OH và CO_2 đạt lần lượt là 100 % và 62,2 % với tỉ lệ sản phẩm H_2/CO đạt 0,78, gần với lý thuyết của phản ứng DRE. Điều này chứng tỏ, với bản chất thu nhiệt, phản ứng DRE diễn ra thuận lợi hơn ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên, độ chuyển hóa CO_2 giảm mạnh kèm với sự sụt giảm đáng kể lượng H_2 và CO sinh ra khi tăng thời gian phản ứng. Điều này là do carbon tạo thành từ các phản ứng phụ như phản ứng phân hủy C_2H_5OH thành H_2 , CO và C (12), phản ứng phân hủy CH_4 , phản ứng Boudouard (7) hay phản ứng khử CO (18) tăng dần theo thời gian. Xu hướng này tương tự như xu hướng đã quan sát được ở nhiệt độ phản ứng thấp hơn. Tuy nhiên, khác biệt chính là độ chuyển hóa ethanol vẫn giữ không đổi ở mức 100 % và độ chọn lọc các sản phẩm giữ ở mức cân bằng. Điều này có thể là do phản ứng tách nước từ C_2H_5OH (14) tạo thành C_2H_4 và H_2O , từ đó cung cấp H_2O cho quá trình khí hóa carbon theo phản ứng (19) diễn ra thuận lợi ở nhiệt độ cao (trên 700 °C) [168]. Do đó, lượng carbon không tích tụ và tăng theo thời gian phản ứng như ở những nhiệt độ thấp hơn.



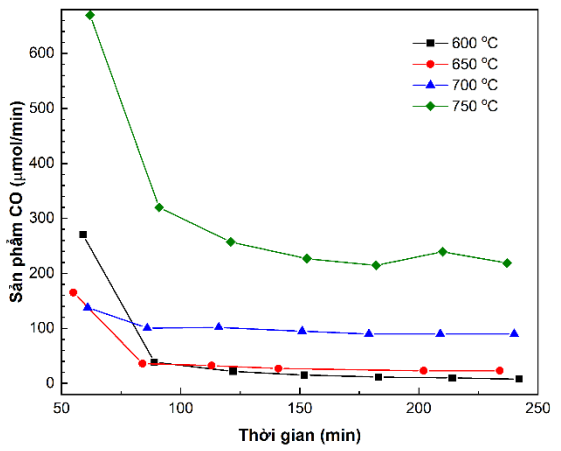
A



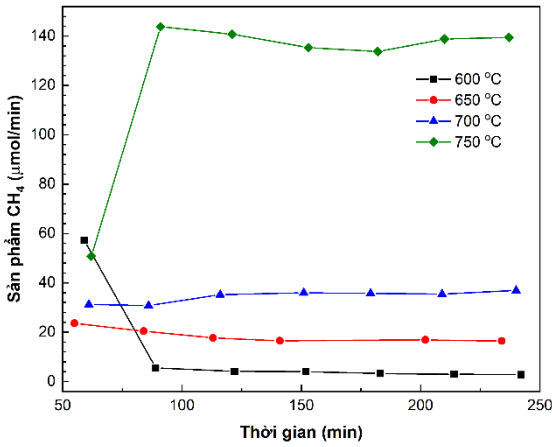
B



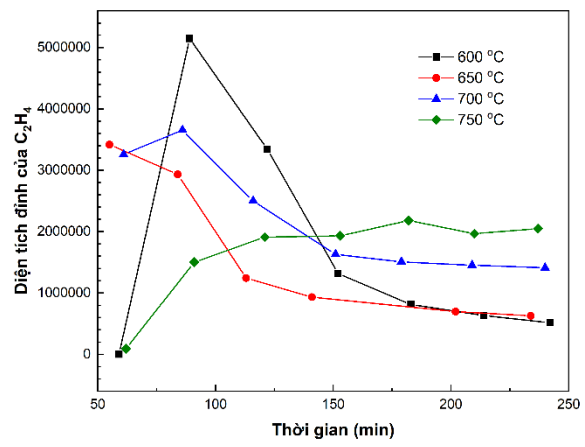
C



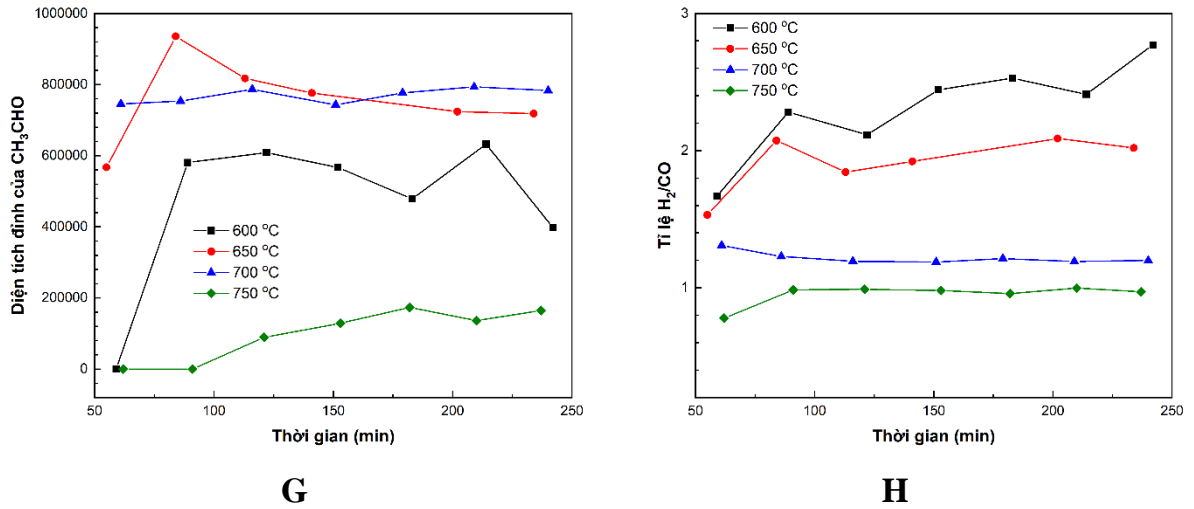
D



E



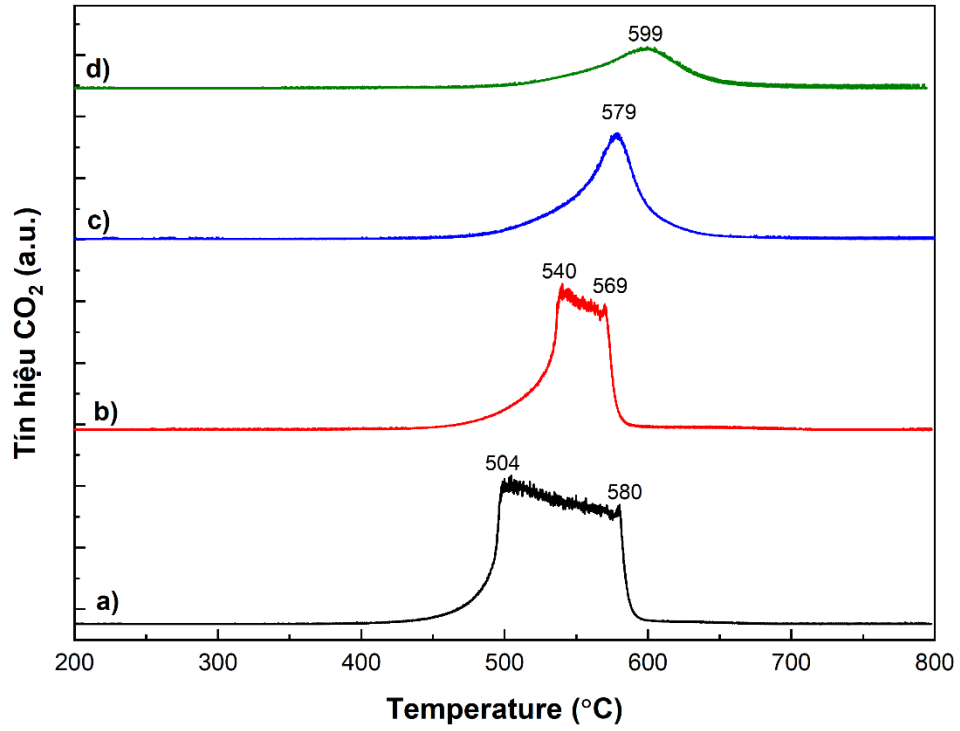
F



Hình 3.28: Độ chuyển hóa ethanol (A) và CO₂ (B); lượng sản phẩm H₂ (C); CO (D);, CH₄ (E); ethylene (F); acetaldehyde (G) và tỉ lệ H₂/CO (H) trong phản ứng DRE ở các nhiệt độ khác nhau

3.3.2. Xác định hàm lượng carbon lắng đọng trên xúc tác sau phản ứng DRE

Kết quả đo TPO của xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ sau phản ứng DRE (240 phút) ở các nhiệt độ khác nhau được thể hiện trong Hình 3.29. Có thể thấy, các đỉnh CO₂ thu được đều nằm trong khoảng 500 °C – 600 °C được quy cho sự hình thành carbon không tiếp xúc hoặc che phủ lên tâm hoạt động [124]. Cùng với việc tăng nhiệt độ phản ứng, các đỉnh CO₂ có xu hướng xuất hiện ở nhiệt độ cao hơn tương ứng với carbon có cấu trúc tinh thể tốt hơn. Điều này có thể do nhiệt độ phản ứng tăng cao giúp thuận lợi cho quá trình kết tinh carbon, hình thành carbon graphite khó oxy hóa hơn. Cường độ và diện tích đỉnh CO₂ tương ứng với lượng carbon sinh ra giảm đi khi tăng nhiệt độ phản ứng. Điều này là do phản ứng hình thành carbon từ phản ứng Boudouard (7) là phản ứng tỏa nhiệt nên không thuận lợi về mặt nhiệt động ở nhiệt độ phản ứng cao. Ngoài ra, ở nhiệt độ cao, phản ứng khí hóa (19) diễn ra thuận lợi hơn giúp cân bằng lượng carbon sinh ra và bị khí hóa. Điều này cũng giải thích cho việc giảm tốc độ hình thành carbon khi tăng nhiệt độ phản ứng được thể hiện trong Bảng 3.5. Tại 600 °C tốc độ hình thành carbon là 22,1 mg_{carbon}/g_{xúc tác}/h, khi nhiệt độ phản ứng tăng lên 650 °C có sự giảm mạnh khi chỉ còn 12,4 mg_{carbon}/g_{xúc tác}/h. Sự hình thành carbon tiếp tục giảm tốc độ còn 7,9 mg_{carbon}/g_{xúc tác}/h và 4,8 mg_{carbon}/g_{xúc tác}/h tương ứng với nhiệt độ phản ứng tăng đến 700 °C và 750 °C, những nghiên cứu trước đây cũng chỉ ra kết quả tương tự [167, 169, 170].



Hình 3.29: Kết quả TPO của xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ sau phản ứng DRE ở 600 °C (a); 650 °C (b); 700 °C (c); 750 °C (d).

Bảng 3.5: Tốc độ hình thành carbon trong phản ứng DRE

| Nhiệt độ phản ứng (°C) | Tốc độ hình thành carbon (mg _{carbon} /g _{xúc tác} /h) |
|------------------------|--|
| 600 | 22,1 |
| 650 | 12,4 |
| 700 | 9,7 |
| 750 | 4,8 |

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Việc nghiên cứu và phát triển hệ xúc tác trên cơ sở Ni nhằm nâng cao hiệu suất và độ chọn lọc cho phản ứng methane hóa CO₂ và CO₂ reforming ethanol đã đạt được những kết quả sau:

- Đã điều chế thành công các hệ xúc tác Ni/SiC, Ni/SiO₂ và Ni/SiC-SiO₂ điều kiện nhiệt độ nung và hàm lượng pha hoạt động khác nhau bằng phương pháp tẩm ướt, đồng thời biến tính các xúc tác trên với chất biến tính Dy.
- Đã tiến hành khảo sát các tính chất lý-hóa đặc trưng của xúc tác như cấu trúc tinh thể, diện tích bề mặt riêng, khả năng khử, độ base... bằng các phương pháp: XRD, BET, H₂-TPR, CO₂-TPD và TPO.
- Xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ cho hoạt tính cao nhất trong các hệ xúc tác được chế tạo và khảo sát với độ chuyển hóa CO₂ là 84,6 % và độ chọn lọc CH₄ xấp xỉ 100 % ở nhiệt độ phản ứng 400 °C và GHSV là 26000 mL/g_{xúc tác}/h.
- Đã tiến hành đánh giá độ bền của xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ ở 350 °C trong 30 giờ phản ứng liên tục. Kết quả cho thấy xúc tác có độ ổn định vượt trội khi độ chuyển hóa CO₂ và độ chọn lọc CH₄ không bị giảm trong thời gian phản ứng. Lượng carbon lắng đọng trong quá trình phản ứng là không đáng kể với giá trị tính toán dựa trên kết quả TPO là 0,027 mg_{carbon}/g_{xúc tác}/h.
- Đã khảo sát sơ bộ hoạt tính xúc tác 0,5%Dy-10%Ni/SiC-SiO₂ cho phản ứng DRE. Kết quả cho thấy xúc tác bền hơn ở nhiệt độ phản ứng cao hơn do lượng carbon tạo thành thấp hơn, cụ thể là nhiệt độ phản ứng ở 750 °C có lượng carbon tạo thành thấp nhất là 4,8 mg_{carbon}/g_{xúc tác}/h.

KIẾN NGHỊ

Dựa vào những kết quả thu được, một số kiến nghị sau được đề xuất cho các nghiên cứu sâu hơn:

- Ứng dụng hệ xúc tác Ni/SiC-SiO₂ vào hệ thống phản ứng methane hóa CO₂ gia nhiệt bằng MW nhằm nâng cao công nghệ và tiết kiệm năng lượng.
- Xem xét ảnh hưởng của tỉ lệ SiC/SiO₂ trong chất mang hỗn hợp SiC-SiO₂ nhằm nâng cao diện tích bề mặt xúc tác.

- Nghiên cứu biến tính xúc tác với một số kim loại khác để tăng cường độ chuyển hóa CO₂ ở nhiệt độ thấp góp phần tiết kiệm năng lượng.
- Thử nghiệm các hệ xúc tác còn lại cho phản ứng DRE.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. IEA. *CO₂ Emissions in 2021*. Global Energy Review 2022 2021 2021; Available from: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2>.
2. WMO. *WMO Provisional Statement on the State of the Global Climate in 2019*. 2019; Available from: https://library.wmo.int/index.php?lvl=notice_display&id=21626#.YnK-Q3ZBzIU.
3. Masson-Delmotte, V., et al., 2018, *Global warming of 1.5 C*. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of. **1**(5): p. 43-50.
4. Permentier, K., et al., 2017, *Carbon dioxide poisoning: a literature review of an often forgotten cause of intoxication in the emergency department*. International journal of emergency medicine. **10**(1): p. 14.
5. Fuller, R., et al., 2022, *Pollution and health: a progress update*. The Lancet Planetary Health.
6. Lee, W.J., et al., 2021, *Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review*. Catalysis Today. **368**: p. 2-19.
7. Sreedhar, I., et al., 2019, *Developmental trends in CO₂ methanation using various catalysts*. Catalysis Science & Technology. **9**(17): p. 4478-4504.
8. De, S., et al., 2016, *Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications*. Energy & environmental science. **9**(11): p. 3314-3347.
9. Mutz, B., et al., 2017, *Potential of an alumina-supported Ni₃Fe catalyst in the methanation of CO₂: Impact of alloy formation on activity and stability*. ACS Catalysis. **7**(10): p. 6802-6814.
10. Merkouri, L.-P., et al., 2022, *Versatile Ni-Ru catalysts for gas phase CO₂ conversion: Bringing closer dry reforming, reverse water gas shift and methanation to enable end-products flexibility*. Fuel. **315**: p. 123097.
11. Ghaib, K., K. Nitz, and F.Z. Ben-Fares, 2016, *Chemical methanation of CO₂: a review*. ChemBioEng Reviews. **3**(6): p. 266-275.
12. Kwak, J.H., L. Kovarik, and J.n. Szanyi, 2013, *Heterogeneous catalysis on atomically dispersed supported metals: CO₂ reduction on multifunctional Pd catalysts*. Acs Catalysis. **3**(9): p. 2094-2100.
13. Solymosi, F., G. Kutsan, and A. Erdöhelyi, 1991, *Catalytic reaction of CH₄ with CO₂ over alumina-supported Pt metals*. Catalysis Letters. **11**(2): p. 149-156.
14. Pakhare, D. and J. Spivey, 2014, *A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts*. Chemical Society Reviews. **43**(22): p. 7813-7837.
15. Tada, S., et al., 2012, *Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures*. International Journal of Hydrogen Energy. **37**(7): p. 5527-5531.
16. Gac, W., et al., 2020, *Effects of support composition on the performance of nickel catalysts in CO₂ methanation reaction*. Catalysis Today. **357**: p. 468-482.

17. Wang, Y., et al., 2019, *Enhanced low-temperature activity for CO₂ methanation over NiMgAl/SiC composite catalysts*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. **94**(12): p. 3780-3786.
18. Zhang, X.-F., et al., 2018, *Low-temperature transformation of C/SiO₂ nanocomposites to β -SiC with high surface area*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. **6**(1): p. 1068-1073.
19. Gao, J., et al., 2012, *A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas*. RSC advances. **2**(6): p. 2358-2368.
20. Miguel, C.V., et al., 2015, *Direct CO₂ hydrogenation to methane or methanol from post-combustion exhaust streams—A thermodynamic study*. Journal of Natural Gas Science and Engineering. **22**: p. 1-8.
21. Ashok, J., et al., 2020, *A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes*. Catalysis Today. **356**: p. 471-489.
22. Abdurashed, A., et al., 2019, *A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. **108**: p. 175-193.
23. Li, Z., et al., 2020, *Recent advances in process and catalyst for CO₂ reforming of methane*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. **134**: p. 110312.
24. Jiang, S., et al., 2017, *Insight into the reaction mechanism of CO₂ activation for CH₄ reforming over NiO-MgO: A combination of DRIFTS and DFT study*. Applied Surface Science. **416**: p. 59-68.
25. Zhang, T., et al., 2020, *Dry reforming of methane on Ni-Fe-MgO catalysts: Influence of Fe on carbon-resistant property and kinetics*. Applied Catalysis B: Environmental. **264**: p. 118497.
26. Pawar, V., et al., 2017, *Study of the combined deactivation due to sulfur poisoning and carbon deposition during biogas dry reforming on supported Ni catalyst*. Industrial & Engineering Chemistry Research. **56**(30): p. 8448-8455.
27. Rusdan, N.A., et al., 2022, *Recent Application of Core-Shell Nanostructured Catalysts for CO₂ Thermocatalytic Conversion Processes*. Nanomaterials. **12**(21): p. 3877.
28. Li, Z., et al., 2018, *Silica-based micro-and mesoporous catalysts for dry reforming of methane*. Catalysis Science & Technology. **8**(11): p. 2763-2778.
29. Song, K., et al., 2018, *Effect of alloy composition on catalytic performance and coke-resistance property of Ni-Cu/Mg (Al) O catalysts for dry reforming of methane*. Applied Catalysis B: Environmental. **239**: p. 324-333.
30. Zain, M.M. and A.R. Mohamed, 2018, *An overview on conversion technologies to produce value added products from CH₄ and CO₂ as major biogas constituents*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. **98**: p. 56-63.
31. Mondal, K., et al., 2016, *Dry reforming of methane to syngas: a potential alternative process for value added chemicals—a techno-economic perspective*. Environmental Science and Pollution Research. **23**(22): p. 22267-22273.

32. Cao, P., et al., 2018, *Tuning dry reforming of methane for FT syntheses: A thermodynamic approach*. Applied Energy. **227**: p. 190-197.
33. Ren, Y., et al., 2023, *Research Progress of Carbon Deposition on Ni-Based Catalyst for CO₂-CH₄ Reforming*. Catalysts. **13**(4): p. 647.
34. Loc, L.C., 2019, *Tiến bộ trong xúc tác của quá trình reforming methane-giải pháp tiềm năng để sử dụng hiệu quả các nguồn khí thiên nhiên có hàm lượng CO₂ cao*. Petrovietnam Journal. **4**: p. 51-61.
35. Aziz, M., et al., 2019, *A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. **101**: p. 139-158.
36. Zhang, H., et al., 2017, *Plasma assisted dry reforming of methanol for clean syngas production and high-efficiency CO₂ conversion*. Chemical engineering journal. **310**: p. 114-119.
37. Aouad, S., et al., 2018, *A review on the dry reforming processes for hydrogen production: catalytic materials and technologies*. Catal. Mater. Hydrog. Prod. Electro Oxid. React. Front. Ceram. Sci. **2**: p. 60-128.
38. Iulianelli, A., et al., 2014, *Methanol steam reforming for hydrogen generation via conventional and membrane reactors: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. **29**: p. 355-368.
39. Mosayebi, A., 2021, *Kinetic modeling and experimental investigations of dry reforming of methanol over a Cr-Mo-Mn/SiO₂ catalyst*. Research on Chemical Intermediates. **47**(7): p. 2951-2972.
40. Bahari, M.B., et al., 2016, *Ethanol dry reforming for syngas production over Ce-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst*. Journal of Environmental Chemical Engineering. **4**(4): p. 4830-4838.
41. Bahari, M.B., et al., 2016, *Hydrogen-rich syngas production from ethanol dry reforming on La-doped Ni/Al₂O₃ catalysts: effect of promoter loading*. Procedia engineering. **148**: p. 654-661.
42. Wang, W. and Y. Wang, 2009, *Dry reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic investigation*. International Journal of Hydrogen Energy. **34**(13): p. 5382-5389.
43. Wolfbeisser, A., et al., 2016, *Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts*. Catalysis Today. **277**: p. 234-245.
44. Le Saché, E., et al., 2018, *Ni stabilised on inorganic complex structures: superior catalysts for chemical CO₂ recycling via dry reforming of methane*. Applied Catalysis B: Environmental. **236**: p. 458-465.
45. Duyar, M.S., et al., 2015, *Kinetics of CO₂ methanation over Ru/ γ -Al₂O₃ and implications for renewable energy storage applications*. Journal of CO₂ Utilization. **12**: p. 27-33.
46. Brooks, K.P., et al., 2007, *Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors*. Chemical Engineering Science. **62**(4): p. 1161-1170.
47. Sabatier, P. and J. Senderens, 1902, *Comptes Rendus Des Séances De L'Académie Des Sciences, Section VI-Chimie*. Paris: Imprimerie Gauthier-Villars.
48. Fischer, F., H. Tropsch, and P. Diltthey, 1925, *Reduction of carbon monoxide to methane in the presence of various metals*. Brennst. Chem. **6**: p. 265-271.

49. Vannice, M., 1976, *The catalytic synthesis of hydrocarbons from carbon monoxide and hydrogen*. Catalysis Reviews—Science and Engineering. **14**(1): p. 153-191.
50. Phung, T.K., et al., 2020, *Effect of supports and promoters on the performance of Ni-based catalysts in ethanol steam reforming*. Chemical Engineering & Technology. **43**(4): p. 672-688.
51. Teh, L., et al., 2015, *Mesoporous ZSM5 having both intrinsic acidic and basic sites for cracking and methanation*. Chemical Engineering Journal. **270**: p. 196-204.
52. Westermann, A., et al., 2015, *Insight into CO₂ methanation mechanism over NiUSY zeolites: An operando IR study*. Applied Catalysis B: Environmental. **174**: p. 120-125.
53. Frey, M., D. Edouard, and A.-C. Roger, 2015, *Optimization of structured cellular foam-based catalysts for low-temperature carbon dioxide methanation in a platelet milli-reactor*. Comptes Rendus Chimie. **18**(3): p. 283-292.
54. Zhu, L., et al., 2015, *Biochar: a new promising catalyst support using methanation as a probe reaction*. Energy Science & Engineering. **3**(2): p. 126-134.
55. Su, X., et al., 2016, *Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies*. Journal of energy chemistry. **25**(4): p. 553-565.
56. Palma, V., et al., 2020, *Bioalcohol reforming: an overview of the recent advances for the enhancement of catalyst stability*. Catalysts. **10**(6): p. 665.
57. Aziz, M. and H. Setiabudi, 2019, *The LP, Annuar NHR, Jalil AA. J. Taiwan Inst. Chem. E.* **101**: p. 139-158.
58. Ogo, S. and Y. Sekine, 2020, *Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review*. Fuel processing technology. **199**: p. 106238.
59. Chai, S., et al., 2019, *Boosting CO₂ methanation activity on Ru/TiO₂ catalysts by exposing (001) facets of anatase TiO₂*. Journal of CO₂ Utilization. **33**: p. 242-252.
60. Quindimil, A., et al., 2020, *Effect of metal loading on the CO₂ methanation: A comparison between alumina supported Ni and Ru catalysts*. Catalysis Today. **356**: p. 419-432.
61. Aitbekova, A., et al., 2018, *Low-temperature restructuring of CeO₂-supported Ru nanoparticles determines selectivity in CO₂ catalytic reduction*. Journal of the American Chemical Society. **140**(42): p. 13736-13745.
62. Abe, T., et al., 2009, *CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by a polygonal barrel-sputtering method*. Energy & Environmental Science. **2**(3): p. 315-321.
63. Whang, H.S., et al., 2017, *Enhanced activity and durability of Ru catalyst dispersed on zirconia for dry reforming of methane*. Catalysis Today. **293**: p. 122-128.
64. Khani, Y., Z. Shariatnia, and F. Bahadoran, 2016, *High catalytic activity and stability of ZnLaAlO₄ supported Ni, Pt and Ru nanocatalysts applied in the dry, steam and combined dry-steam reforming of methane*. Chemical Engineering Journal. **299**: p. 353-366.

65. Dębek, R., et al., 2019, *A review on plasma-catalytic methanation of carbon dioxide—Looking for an efficient catalyst*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. **116**: p. 109427.
66. Panagiotopoulou, P., 2017, *Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts*. Applied Catalysis A: General. **542**: p. 63-70.
67. Jacquemin, M., A. Beuls, and P. Ruiz, 2010, *Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism*. Catalysis Today. **157**(1-4): p. 462-466.
68. de Leitenburg, C., A. Trovarelli, and J. Kašpar, 1997, *A temperature-programmed and transient kinetic study of CO₂ activation and methanation over CeO₂ supported noble metals*. Journal of Catalysis. **166**(1): p. 98-107.
69. Pan, Q., et al., 2014, *Insight into the reaction route of CO₂ methanation: Promotion effect of medium basic sites*. Catalysis Communications. **45**: p. 74-78.
70. Karelovic, A. and P. Ruiz, 2013, *Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts*. Journal of Catalysis. **301**: p. 141-153.
71. Karelovic, A. and P. Ruiz, 2012, *CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/γ-Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism*. Applied Catalysis B: Environmental. **113**: p. 237-249.
72. El Hassan, N., et al., 2016, *Low temperature dry reforming of methane on rhodium and cobalt based catalysts: Active phase stabilization by confinement in mesoporous SBA-15*. Applied Catalysis A: General. **520**: p. 114-121.
73. Richardson, J., M. Garrait, and J.-K. Hung, 2003, *Carbon dioxide reforming with Rh and Pt–Re catalysts dispersed on ceramic foam supports*. Applied Catalysis A: General. **255**(1): p. 69-82.
74. Wang, X., et al., 2015, *Mechanism of CO₂ hydrogenation on Pd/Al₂O₃ catalysts: kinetics and transient DRIFTS-MS studies*. ACS Catalysis. **5**(11): p. 6337-6349.
75. Jiang, H., et al., 2019, *The synergistic effect of Pd NPs and UiO-66 for enhanced activity of carbon dioxide methanation*. Journal of CO₂ Utilization. **31**: p. 167-172.
76. Jimenez, J.D., C. Wen, and J. Lauterbach, 2019, *Design of highly active cobalt catalysts for CO₂ hydrogenation via the tailoring of surface orientation of nanostructures*. Catalysis Science & Technology. **9**(8): p. 1970-1978.
77. Li, W., et al., 2018, *ZrO₂ support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO₂ methanation*. Applied Catalysis B: Environmental. **220**: p. 397-408.
78. Li, W., et al., 2019, *Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO₂ catalysts with superior activity for CO₂ methanation*. Applied Catalysis B: Environmental. **254**: p. 531-540.
79. Sekine, Y., et al., 2014, *Effect of small amount of Fe addition on ethanol steam reforming over Co/Al₂O₃ catalyst*. Applied Catalysis A: General. **472**: p. 113-122.

80. del Río, L., I. López, and G. Marbán, 2014, *Stainless steel wire mesh-supported Co_3O_4 catalysts in the steam reforming of ethanol*. Applied Catalysis B: Environmental. **150**: p. 370-379.
81. Llorca, J., et al., 2004, *Transformation of Co_3O_4 during ethanol steam-reforming. Activation process for hydrogen production*. Chemistry of materials. **16**(18): p. 3573-3578.
82. Muroyama, H., et al., 2016, *Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides*. Journal of Catalysis. **343**: p. 178-184.
83. Takano, H., et al., 2016, *Highly active Ni/Y-doped ZrO_2 catalysts for CO_2 methanation*. Applied Surface Science. **388**: p. 653-663.
84. Le, T.A., et al., 2017, *CO and CO_2 methanation over supported Ni catalysts*. Catalysis today. **293**: p. 89-96.
85. Rui, N., et al., 2021, *Highly active Ni/ CeO_2 catalyst for CO_2 methanation: Preparation and characterization*. Applied Catalysis B: Environmental. **282**: p. 119581.
86. Jaffar, M.M., M.A. Nahil, and P.T. Williams, 2019, *Parametric study of CO_2 methanation for synthetic natural gas production*. Energy technology. **7**(11): p. 1900795.
87. Zhou, L., et al., 2015, *Effect of NiAl_2O_4 formation on Ni/ Al_2O_3 stability during dry reforming of methane*. ChemCatChem. **7**(16): p. 2508-2516.
88. Tao, M., et al., 2017, *Highly dispersed nickel within mesochannels of SBA-15 for CO methanation with enhanced activity and excellent thermostability*. Fuel. **188**: p. 267-276.
89. Aziz, M., et al., 2014, *Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO_2 methanation*. Applied Catalysis B: Environmental. **147**: p. 359-368.
90. Zhen, W., et al., 2015, *Enhancing catalytic activity and stability for CO_2 methanation on Ni@ MOF-5 via control of active species dispersion*. Chemical Communications. **51**(9): p. 1728-1731.
91. Zhu, P., et al., 2014, *Nanoparticle modified Ni-based bimodal pore catalysts for enhanced CO_2 methanation*. RSC advances. **4**(110): p. 64617-64624.
92. Vickers, N.J., 2017, *Animal communication: when i'm calling you, will you answer too?* Current biology. **27**(14): p. R713-R715.
93. Kim, Y.K., et al., 2015, *CdS-loaded flexible carbon nanofiber mats as a platform for solar hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy. **40**(1): p. 136-145.
94. Song, J.H., S.J. Han, and I.K. Song, 2017, *Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol Over Mesoporous Ni- Al_2O_3 - ZrO_2 Catalysts*. Catalysis Surveys from Asia. **21**: p. 114-129.
95. Schauermaun, S., et al., 2013, *Nanoparticles for heterogeneous catalysis: new mechanistic insights*. Accounts of chemical research. **46**(8): p. 1673-1681.
96. Li, S. and J. Gong, 2014, *Strategies for improving the performance and stability of Ni-based catalysts for reforming reactions*. Chemical Society Reviews. **43**(21): p. 7245-7256.

97. Li, J., et al., 2019, *Enhanced CO₂ methanation activity of Ni/anatase catalyst by tuning strong metal–support interactions*. ACS Catalysis. **9**(7): p. 6342-6348.
98. Ye, R.-P., et al., 2019, *Enhanced stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ methanation: Derived from nickel phyllosilicate with strong metal-support interactions*. Energy. **188**: p. 116059.
99. Li, J., et al., 2018, *Regulation of Ni–CNT interaction on Mn-promoted nickel nanocatalysts supported on oxygenated CNTs for CO₂ selective hydrogenation*. ACS applied materials & interfaces. **10**(48): p. 41224-41236.
100. Lin, S., et al., 2021, *Enhancing the CO₂ methanation activity of Ni/CeO₂ via activation treatment-determined metal-support interaction*. Journal of Energy Chemistry. **59**: p. 334-342.
101. Ricca, A., L. Truda, and V. Palma, 2019, *Study of the role of chemical support and structured carrier on the CO₂ methanation reaction*. Chemical Engineering Journal. **377**: p. 120461.
102. Italiano, C., et al., 2022, *Silicon carbide and alumina open-cell foams activated by Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst for CO₂ methanation in a heat-exchanger reactor*. Chemical Engineering Journal. **434**: p. 134685.
103. Han, Y., et al., 2019, *Highly anti-sintering and anti-coking ordered mesoporous silica carbide supported nickel catalyst for high temperature CO methanation*. Fuel. **257**: p. 116006.
104. Li, L., et al., 2017, *Impacts of SiC carrier and nickel precursor of NiLa/support catalysts for CO₂ selective hydrogenation to synthetic natural gas (SNG)*. ChemistrySelect. **2**(13): p. 3750-3757.
105. Yuan, H., et al., 2018, *Rhenium-promoted selective CO₂ methanation on Ni-based catalyst*. Journal of CO₂ Utilization. **26**: p. 8-18.
106. Wang, W., et al., 2016, *Mesoporous nickel catalyst supported on multi-walled carbon nanotubes for carbon dioxide methanation*. international journal of hydrogen energy. **41**(2): p. 967-975.
107. Rodriguez-Gomez, A. and A. Caballero, 2018, *Bimetallic Ni-Co/SBA-15 catalysts for reforming of ethanol: How cobalt modifies the nickel metal phase and product distribution*. Molecular Catalysis. **449**: p. 122-130.
108. Calles, J.A., et al., 2015, *Effect of Ce and Zr addition to Ni/SiO₂ catalysts for hydrogen production through ethanol steam reforming*. Catalysts. **5**(1): p. 58-76.
109. Renda, S., A. Ricca, and V. Palma, 2021, *Study of the effect of noble metal promotion in Ni-based catalyst for the Sabatier reaction*. International Journal of Hydrogen Energy. **46**(22): p. 12117-12127.
110. Le Saché, E., et al., 2020, *Switchable catalysts for chemical CO₂ recycling: A step forward in the methanation and reverse water–Gas shift reactions*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. **8**(11): p. 4614-4622.
111. Botzolaki, G., et al., 2020, *CO₂ Methanation on supported Rh nanoparticles: The combined effect of support oxygen storage capacity and Rh particle size*. Catalysts. **10**(8): p. 944.
112. Ocampo, F., et al., 2011, *Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based CexZr1-xO₂ catalysts for carbon dioxide methanation*. Applied Catalysis A: General. **392**(1-2): p. 36-44.

113. Profeti, L.P., et al., 2009, *Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals*. Journal of Power Sources. **190**(2): p. 525-533.
114. Cai, M., et al., 2011, *Methanation of carbon dioxide on Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts: Effects of ZrO₂ promoter and preparation method of novel ZrO₂-Al₂O₃ carrier*. Journal of Natural Gas Chemistry. **20**(3): p. 318-324.
115. Lu, X., et al., 2015, *VO_x promoted Ni catalysts supported on the modified bentonite for CO and CO₂ methanation*. Fuel Processing Technology. **135**: p. 34-46.
116. Zhang, L., et al., 2018, *La-promoted Ni/Mg-Al catalysts with highly enhanced low-temperature CO₂ methanation performance*. International Journal of Hydrogen Energy. **43**(4): p. 2197-2206.
117. Cao, A.N.T., et al., 2022, *Dysprosium promotion on Co/Al₂O₃ catalysts towards enhanced hydrogen generation from methane dry reforming*. Fuel. **324**: p. 124818.
118. Duy, N.P.H., et al., 2022, *Deactivation and in-situ regeneration of Dy-doped Ni/SiO₂ catalyst in CO₂ reforming of methanol*. International Journal of Hydrogen Energy.
119. Mutyala, S., et al., 2010, *Microwave applications to oil sands and petroleum: A review*. Fuel Processing Technology. **91**(2): p. 127-135.
120. Nguyen, H.M., et al., 2020, *Microwave-assisted catalytic methane reforming: A review*. Applied Catalysis A: General. **599**: p. 117620.
121. Song, F., et al., 2017, *Obtaining well-dispersed Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ methanation with a microwave-assisted method*. International Journal of Hydrogen Energy. **42**(7): p. 4174-4183.
122. Ou, X., et al., 2022, *A novel microwave-assisted methanol-to-hydrocarbons process with a structured ZSM-5/SiC foam catalyst: Proof-of-concept and environmental impacts*. Chemical Engineering Science. **255**: p. 117669.
123. Liao, M., et al., 2019, *Hydrogen production from partial oxidation of propane: Effect of SiC addition on Ni/Al₂O₃ catalyst*. Applied Energy. **252**: p. 113435.
124. Phuong, P.T.T., et al., 2022, *Hydrogen Generation from CO₂ Reforming of Biomass-Derived Methanol on Ni/SiO₂ Catalyst*. Topics in Catalysis: p. 1-12.
125. Shafiee, P., S.M. Alavi, and M. Rezaei, 2021, *Mechanochemical synthesis method for the preparation of mesoporous Ni-Al₂O₃ catalysts for hydrogen purification via CO₂ methanation*. Journal of the Energy Institute. **96**: p. 1-10.
126. Keller, N., et al., 2005, *High surface area submicrometer-sized β-SiC particles grown by shape memory synthesis method*. Diamond and related materials. **14**(8): p. 1353-1360.
127. Zou, J., et al., 2016, *Improved catalytic activity of SiC supported Ni catalysts for CO₂ reforming of methane via surface functionalizations*. Catalysis Communications. **84**: p. 116-119.
128. Jiang, Y., et al., 2018, *Mn modified Ni/bentonite for CO₂ methanation*. Catalysts. **8**(12): p. 646.
129. Khajonvittayakul, C., et al., 2021, *CO₂ hydrogenation to synthetic natural gas over Ni, Fe and Co-based CeO₂-Cr₂O₃*. Catalysts. **11**(10): p. 1159.

130. Gac, W., et al., 2019, *CO₂ methanation in the presence of Ce-promoted alumina supported nickel catalysts: H₂ S deactivation studies*. Topics in Catalysis. **62**: p. 524-534.
131. Le, T.A., J.K. Kang, and E.D. Park, 2018, *CO and CO₂ methanation over Ni/SiC and Ni/SiO₂ catalysts*. Topics in Catalysis. **61**(15): p. 1537-1544.
132. Shang, R., et al., 2011, *Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/Si₃N₄ catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy. **36**(8): p. 4900-4907.
133. Li, J.-W., et al., 2021, *La-enhanced Ni nanoparticles highly dispersed on SiC for low-temperature CO methanation performance*. Rare Metals. **40**(7): p. 1753-1761.
134. Cheng, C., et al., 2017, *Methanation of syngas (H₂/CO) over the different Ni-based catalysts*. Fuel. **189**: p. 419-427.
135. Meng, F., et al., 2017, *Catalytic performance of CO methanation over La-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in a slurry-bed reactor*. Chemical Engineering Journal. **313**: p. 1548-1555.
136. Zhang, G., et al., 2013, *A comparison of Ni/SiC and Ni/Al₂O₃ catalyzed total methanation for production of synthetic natural gas*. Applied Catalysis A: General. **462**: p. 75-81.
137. Meng, F., et al., 2015, *Effect of promoter Ce on the structure and catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for CO methanation in slurry-bed reactor*. Journal of Natural Gas Science and Engineering. **23**: p. 250-258.
138. Yu, Y., et al., 2011, *Synthetic natural gas from CO hydrogenation over silicon carbide supported nickel catalysts*. Fuel processing technology. **92**(12): p. 2293-2298.
139. Tamimi, K., et al., 2021, *Preparation of the Mn-Promoted NiO–Al₂O₃ nanocatalysts for low temperature CO₂ methanation*. Journal of the Energy Institute. **99**: p. 48-58.
140. Jeon, K.-W., et al., 2019, *Effect of calcination temperature on the association between free NiO species and catalytic activity of Ni–CeO₂/ZrO₂ deoxygenation catalysts for biodiesel production*. Renewable Energy. **131**: p. 144-151.
141. Eshraghi, M., H. Salamati, and P. Kameli, 2007, *The effect of NiO doping on the structure, magnetic and magnetotransport properties of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ composite*. Journal of alloys and compounds. **437**(1-2): p. 22-26.
142. Yıldırım, Ö.A., H.E. Unalan, and C. Durucan, 2013, *Highly efficient room temperature synthesis of silver-doped zinc oxide (ZnO: Ag) nanoparticles: structural, optical, and photocatalytic properties*. Journal of the American Ceramic Society. **96**(3): p. 766-773.
143. Petersen, E.M., et al., 2021, *SiO₂/SiC supports with tailored thermal conductivity to reveal the effect of surface temperature on Ru-catalyzed CO₂ methanation*. Applied Catalysis B: Environmental. **286**: p. 119904.
144. Liang, C., et al., 2020, *Methanation of CO₂ over nickel catalysts: Impacts of acidic/basic sites on formation of the reaction intermediates*. Fuel. **262**: p. 116521.

145. Ayub, N.A., H. Bahruji, and A.H. Mahadi, 2021, *Barium promoted Ni/Sm₂O₃ catalysts for enhanced CO₂ methanation*. RSC Advances. **11**(50): p. 31807-31816.
146. Ma, Y., et al., 2020, *Cooperation Between Active Metal and Basic Support in Ni-Based Catalyst for Low-Temperature CO₂ Methanation*. Catalysis Letters. **150**(5): p. 1418-1426.
147. Ren, J., C. Mebrahtu, and R. Palkovits, 2020, *Ni-based catalysts supported on Mg–Al hydrotalcites with different morphologies for CO₂ methanation: exploring the effect of metal–support interaction*. Catalysis Science & Technology. **10**(6): p. 1902-1913.
148. García-Vargas, J.M., et al., 2012, *Precursor influence and catalytic behaviour of Ni/CeO₂ and Ni/SiC catalysts for the tri-reforming process*. Applied Catalysis A: General. **431-432**: p. 49-56.
149. Ayoubi-Feiz, B., D. Soleimani, and M. Sheydaei, 2019, *Taguchi method for optimization of immobilized Dy₂O₃/graphite/TiO₂/Ti nanocomposite preparation and application in visible light photoelectrocatalysis process*. Journal of Electroanalytical Chemistry. **849**: p. 113377.
150. Cao, A.N.T., et al., 2022, *Dysprosium promotion on Co/Al₂O₃ catalysts towards enhanced hydrogen generation from methane dry reforming*. Fuel. **324**: p. 124818.
151. Hoang Duy, N.P., et al., 2022, *Deactivation and in-situ regeneration of Dy-doped Ni/SiO₂ catalyst in CO₂ reforming of methanol*. International Journal of Hydrogen Energy.
152. Sen, S.K., et al., 2020, *X-ray peak profile analysis of pure and Dy-doped α-MoO₃ nanobelts using Debye-Scherrer, Williamson-Hall and Halder-Wagner methods*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. **11**(2): p. 025004.
153. Singh, K. and S. Sharma. *Xylene sensing using Dy-doped NiO nanoparticles*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2022. IOP Publishing.
154. Gao, X., et al., 2015, *Anti-coking Ni/SiO₂ catalyst for dry reforming of methane: Role of oleylamine/oleic acid organic pair*. ChemCatChem. **7**(24): p. 4188-4196.
155. Bacariza, M.C., et al., 2017, *Magnesium as promoter of CO₂ methanation on Ni-based USY zeolites*. Energy & Fuels. **31**(9): p. 9776-9789.
156. Boukha, Z., J.R. González-Velasco, and M.A. Gutiérrez-Ortiz, 2020, *Platinum supported on lanthana-modified hydroxyapatite samples for realistic WGS conditions: On the nature of the active species, kinetic aspects and the resistance to shut-down/start-up cycles*. Applied Catalysis B: Environmental. **270**: p. 118851.
157. AbdelDayem, H.M., et al., 2015, *Rare earth oxides doped NiO/γ-Al₂O₃ catalyst for oxidative dehydrogenation of cyclohexane*. Journal of Rare Earths. **33**(6): p. 611-618.
158. Wu, Z.-W., et al., 2020, *Ammonia decomposition over SiO₂-supported Ni–Co bimetallic catalyst for CO_x-free hydrogen generation*. International Journal of Hydrogen Energy. **45**(30): p. 15263-15269.

159. Wang, P., P.-A. Liu, and S. Ye, 2019, *Preparation and microwave absorption properties of Ni (Co/Zn/Cu) Fe₂O₄/SiC@ SiO₂ composites*. Rare Metals. **38**: p. 59-63.
160. Branco, J.B., P.E. Brito, and A.C. Ferreira, 2020, *Methanation of CO₂ over nickel-lanthanide bimetallic oxides supported on silica*. Chemical Engineering Journal. **380**: p. 122465.
161. Feng, F., et al., 2019, *Carbon deposition on Ni-based catalyst with TiO₂ as additive during the syngas methanation process in a fluidized bed reactor*. Fuel. **235**: p. 85-91.
162. Du, J., et al., 2018, *A strategy to regenerate coked and sintered Ni/Al₂O₃ catalyst for methanation reaction*. International Journal of Hydrogen Energy. **43**(45): p. 20661-20670.
163. Liu, S.-S., et al., 2018, *Highly stable and coking resistant Ce promoted Ni/SiC catalyst towards high temperature CO methanation*. Fuel Processing Technology. **177**: p. 266-274.
164. Ren, J., et al., 2017, *Silica/titania composite-supported Ni catalysts for CO methanation: Effects of Ti species on the activity, anti-sintering, and anti-coking properties*. Applied Catalysis B: Environmental. **201**: p. 561-572.
165. Ochoa, A., et al., 2018, *Temperature Programmed Oxidation Coupled with In Situ Techniques Reveal the Nature and Location of Coke Deposited on a Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ Catalyst in the Steam Reforming of Bio-oil*. ChemCatChem. **10**(10): p. 2311-2321.
166. Aramouni, N.A.K., et al., 2018, *Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. **82**: p. 2570-2585.
167. Zawadzki, A.d., et al., 2014, *Dry reforming of ethanol over supported Ni catalysts prepared by impregnation with methanolic solution*. Fuel processing technology. **128**: p. 432-440.
168. Chen, S., et al., 1993, *A new surface oxygen complex on carbon: toward a unified mechanism for carbon gasification reactions*. Industrial & engineering chemistry research. **32**(11): p. 2835-2840.
169. De Oliveira-Vigier, K., N. Abatzoglou, and F. Gitzhofer, 2005, *Dry-reforming of ethanol in the presence of a 316 stainless steel catalyst*. The Canadian Journal of Chemical Engineering. **83**(6): p. 978-984.
170. Shafiqah, M.-N.N., et al., 2022, *Advanced catalysts and effect of operating parameters in ethanol dry reforming for hydrogen generation. A review*. Environmental Chemistry Letters. **20**(3): p. 1695-1718.