# XÚC TÁC COBALT CHO PHẢN ỨNG REFORMING CH4 VÀ CO2: ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT XÚC TIẾN KIM LOẠI KIỀM VÀ KIỀM THỐ

BẠCH THỊ MỸ HIỀN, TRẦN NGỌC THẮNG\*

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>\*</sup>Tác giả liên hệ: tranngocthang@iuh.edu.vn

DOIs: https://www.doi.org/10.46242/jstiuh.v75i3.5454

**Tóm tắt.** Nghiên cứu này khảo sát ảnh hưởng của chất xúc tiến oxide kim loại kiềm (K) và oxide kim loại kiềm thổ (Ca) đến tính chất hóa lý và hoạt tính của xúc tác cobalt mang trên  $Al_2O_3$  trong phản ứng reforming CH<sub>4</sub> với CO<sub>2</sub>. Chất mang  $Al_2O_3$  được lựa chọn có cấu trúc hỗn hợp dạng alpha và gamma. Pha hoạt tính cobalt oxide và chất xúc tiến được phân tán trên chất mang bằng phương pháp tẩm mao quản. Ảnh hưởng của chất xúc tiến được chứng minh là làm giảm kích thước hạt xúc tác cobalt oxide và tăng tính bazo của xúc tác. Độ chuyển hóa của tác chất CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> cũng như hiệu suất tạo sản phẩm CO, H<sub>2</sub> tăng khi phản ứng thực hiện trên xúc tác K-Co/MA và Ca-Co/MA so với xúc tác Co/MA. Tỉ lệ H<sub>2</sub>/CO gần bằng 1 là lý tưởng để làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp Fisher Tropsch. Ngoài ra, cặn carbon bao phủ trên bề mặt xúc tác bị oxy hóa nhanh chóng giúp phản ứng diễn ra thuận lợi và hoạt tính được duy trì ổn định.

Từ khóa. Khí tổng hợp, reforming CH<sub>4</sub> và CO<sub>2</sub>, xúc tác cobalt, Potassium oxide, Calcium oxide.

## 1 TỔNG QUAN

Sự biến đổi ngày càng nghiêm trọng của khí hậu, sự tăng lên của khói bụi thải ngoài môi trường trong những năm gần đây đã gây áp lực to lớn đến các ngành công nghiệp sản xuất. Hội nghị lần thứ 26 các bên tham gia Công ước khung của Liên hợp quốc về biến đổi khí hậu (COP26) khẳng định: duy trì mục tiêu hạn chế mức tăng nhiệt độ toàn cầu ở ngưỡng 1,5 °C. Mục tiêu này đòi hỏi phải cắt giảm lớn lượng khí thải  $CO_2$  một cách nhanh chóng và bền vững, bao gồm giảm 45% lượng phát thải  $CO_2$  vào năm 2030 so với mức năm 2010 và về 0 vào khoảng giữa thế kỷ [1]. Quá trình khai thác và chế biến dầu khí giải phóng lượng lớn  $CO_2$  vào khí quyển. Về phương diện giảm phát thải  $CO_2$ , công nghệ sử dụng và lưu trữ thu hồi carbon (CCUS) đang là giải pháp tối ưu mà các tập đoàn lớn trên thế giới đang triển khai áp dụng [2]. Thực tế, nhu cầu sử dụng  $CO_2$  vẫn còn hạn chế so với trữ lượng thu hồi, chủ yếu do hạn chế tính kinh tế và kỹ thuật chuyển hóa  $CO_2$  [3]. Điều này thúc đẩy các nhà nghiên cứu tập trung hướng tới phát triển công nghệ để chế biến khí  $CO_2$  một cách hiệu quả.

Khí tổng hợp (syngas) được biết đến là nguồn nguyên liệu quan trọng trong công nghiệp hóa dầu như: sản xuất năng lượng, hydro và các hóa chất quan trọng khác...[4]. Reforming khí tự nhiên với hơi nước là phương pháp chính để sản xuất khí tổng hợp. Tuy nhiên, CO<sub>2</sub> phát sinh trong quá trình là hạn chế, ngăn cản sự phát triển bền vững của phương pháp này trong tương lai. Do đó, phương pháp reforming CH<sub>4</sub> với CO<sub>2</sub> được xem là giải pháp thay thế tiềm năng để sản xuất khí tổng hợp. Phương trình phản ứng reforming CH<sub>4</sub> với CO<sub>2</sub> được mô tả như phương trình (1).

$$CO_2 + CH_4 \rightarrow 2H_2 + 2CO \tag{1}$$

Xúc tác hiệu quả cho quá trình reforming  $CH_4$  với  $CO_2$  là các kim loại quý như Rh, Ru, Pd ... [5]. Giá thành của các kim loại quý này cao và trữ lượng ít nên khó khăn cho việc áp dụng trong sản xuất công nghiệp [6]. Các xúc tác cobalt, nikel có giá thành rẻ và sẵn có trong tự nhiên nhưng hiệu quả không cao [7]. Việc phát triển hệ xúc tác có hoạt tính cao và ổn định trong môi trường phản ứng là chìa khóa then chốt đưa phương pháp reforming  $CH_4$  với  $CO_2$  từ trong nghiên cứu ra sản xuất thực tế.

Hiện nay, có rất nhiều công trình nghiên cứu sử dụng xúc tác Co trên chất mang Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cho phản ứng reforming. Các kim loại kiềm, kiềm thổ đã chứng minh được khả năng hạn chế sự hình thành cặn carbon trên bề mặt xúc tác trong môi trường CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> và trong môi trường chỉ có CH<sub>4</sub> [8]. Ngoài ra, tính bazo, kích thước tinh thể cobalt cũng là những yếu tố ảnh hưởng lớn đến hoạt tính của xúc tác cho phản ứng reforming CH<sub>4</sub> với CO<sub>2</sub>. Do đó, việc lựa chọn tiền chất và phương pháp tổng hợp phù hợp là yếu tố then chốt để tạo ra xúc tác hiệu quả cho phản ứng reforming CH<sub>4</sub> với CO<sub>2</sub>. Ånh hưởng của chất xúc tiến La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đến Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cho phản ứng reforming đã được chính nhóm tác giả phân tích trong công trình nghiên cứu trước đây [9]. Trong nghiên cứu này, hệ xúc tác cobalt trên chất mang Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với chất xúc tiến có tính kiềm

© 2025 Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

như calcium oxide và potassium oxide được khảo sát hoạt tính cho phản ứng reforming CH<sub>4</sub> với CO<sub>2</sub>. Ảnh hưởng của calcium oxide và potassium oxide đến tính chất hóa lý xúc tác cũng được làm sáng tỏ.

# 2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

#### 2.1 Tổng hợp chất mang và xúc tác

Hóa chất sử dụng để tổng hợp các chất xúc tác bao gồm: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Guanghua Sci-Tech), Co(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Merck), CaCl<sub>2</sub> khan (Granular CA. Merck), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Merck), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (VWR Chemicals), nước cất hai lần. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trước khi sử dụng được nung ở 800°C trong 1 giờ và ký hiệu là MA. Tổng hợp 3 chất xúc tác: cobalt trên Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Co/MA), cobalt trên Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xúc tiến bởi K (K-Co/MA), cobalt trên Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xúc tiến bởi Ca (Ca-Co/MA) với hàm lượng các kim loại Co, K và Ca tương ứng là 10%, 3% và 3%. Xúc tác được tổng hợp bằng phương pháp tẩm mao quản cụ thể: Muối tiền chất của các kim loại được hòa tan hoàn toàn trong nước, sau đó được tẩm lên MA. Hỗn hợp sau khi tẩm được ủ ở nhiệt độ phòng trong 3 giờ và tiếp tục sấy thêm 3 giờ ở 100°C. Quá trình nung xúc tác được thực hiện ở nhiệt độ 750°C trong 6 giờ. Xúc tác được bảo quản trong lọ thủy tinh đậy nắp kín.

## 2.2 Phân tích đặc tính chất xúc tác

Tính chất cấu trúc vật liệu được làm sáng tỏ bởi phương pháp phân tích hấp phụ và giải hấp N<sub>2</sub> trên thiết bị Micromeritics, TriStar II Plus 3030. Trước khi phân tích, mẫu được nung thổi khí N<sub>2</sub> ở 300°C trong 1 giờ nhằm loại bỏ các tạp chất dễ bay hơi.

Phân tích nhiễu xạ tia X được thực hiện trên máy quang phổ Miniflex 600 (Rigaku). Hệ thống vận hành ở 40 kV, 15 mA và nguồn chiếu xạ CuK $\alpha$  với bước sóng 1,54 Å. Góc quét (2 $\theta$ ) từ 10 đến 80°, tốc độ quét 1°/phút với bước quét là 0,02°. Tất cả các peak được xác định dựa trên dữ liệu JCPDS. Kích thước xúc tác Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $d_{Co_3O_4}$ ) được tính toán sử dụng công thức Scherrer như thể hiện ở phương trình (2). Trong đó,  $\beta$  là độ rộng ở nửa chiều cao peak tính toán.

$$d_{Co_3O_4} = \frac{0.94 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \tag{2}$$

Tính bazo của xúc tác được phân tích bằng phương pháp CO<sub>2</sub>-TPD trên thiết bị AutoChem II-2920. Tất cả các mẫu ban đầu được khử ở nhiệt độ 800°C bằng dòng 10%H<sub>2</sub>/Ar với lưu lượng 60 ml/phút trong 1 giờ. Sau quá trình khử, mẫu được hạ nhiệt độ xuống 150°C trong dòng N<sub>2</sub> và thực hiện quá trình hấp phụ CO<sub>2</sub> bằng dòng 10%CO<sub>2</sub>/Ar 60 ml/phút trong 2 giờ. Lượng CO<sub>2</sub> dư được loại bỏ bằng N<sub>2</sub> trong 30 phút trước khi thực hiện quá trình giải hấp phụ. Lượng CO<sub>2</sub> giải hấp được đo liên tục bằng đầu dò TCD trong khi nhiệt độ mẫu được nâng lên dần dàn với tốc độ 10°C/phút cho đến khi đạt 800°C. Hình ảnh SEM được chụp trên thiết bị JEOL JSM-IT200.

#### 2.3 Đánh giá hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác được đánh giá trên thiết bị phản ứng dạng ống, lớp xúc tác được đặt cố định. Kích thước thiết bị phản ứng: chiều dài × đường kính là  $17 \times 3/8$  in. Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ là 700°C. Khối lượng xúc tác sử dụng là 0,1 g. Tỉ lệ CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> trong dòng nhập liệu là 1. Tổng vận tốc dòng khí (GHSV) là 36 L/(g<sub>cat</sub>.giờ). Lưu lượng N<sub>2</sub> là 60 mL/phút. Trước khi đánh giá hoạt tính, xúc tác được khử bởi dòng H<sub>2</sub> ở 800°C trong 1 giờ. Thành phần dòng khí khử H<sub>2</sub> trong N<sub>2</sub> là 50%. Sản phẩm sau phản ứng được phân tích bằng máy sắc ký khí tích hợp đầu dò dẫn nhiệt TCD.

# 3 KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

## 3.1 Phân tích xúc tác

Đường cong hấp phụ-giải hấp và phân bố kích thước lỗ xốp của 3 xúc tác được thể hiện trên Hình 1. Đường hấp phụ đẳng nhiệt của cả 3 vật liệu đều thuộc loại IV và có vòng trễ kiểu H1 (Hình 1a), đặc trưng cho cấu trúc vật liệu xốp. Vị trí vòng trễ xuất hiện ở P/P<sup>0</sup> lớn, chứng tỏ kích thước lỗ xốp lớn. Lượng N<sub>2</sub> hấp phụ trên xúc tác Co/MA lớn hơn so với xúc tác K-Co/MA và Ca-Co/MA. Điều đó chứng tỏ một phần lỗ xốp trên xúc tác bị che kín khi thêm thành phần chất xúc tiến.



Hình 1. (a) Phổ hấp phụ-giải hấp N2 và (b) phân bố kích thước lỗ xốp của Co/MA, K-Co/MA, Ca-Co/MA

Kích thước lỗ xốp được minh họa trên Hình 1b. Kích thước phổ biến của cả 3 vật liệu đều nằm trong khoảng 25 – 55 nm. Trong đó, với chất xúc tác Co/MA, phổ phân bố kích thước tập trung và hẹp hơn so với 2 vật liệu có bổ sung chất xúc tiến K, Ca. Điều này chứng đỏ khi có sự hiện diện của chất xúc tiến, kích thước lỗ xốp bị phân tán, mao quản bị tắc nghẽn một phần.

Phân tích quang phổ nhiễu xạ tia X (XRD) cung cấp thông tin về hình thái và cấu trúc của các loại vật liệu. Kết quả được thể hiện trên Hình 2.



Hình 2. Phổ XRD của Co/MA, K-Co/MA, Ca-Co/MA

Các peak thể hiện hình thái của Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đều xuất hiện trên cả 3 xúc tác. Cụ thể ở góc quét 2θ bằng 25,64°, 35,30°, 43,62°, 52,74°, 57,68°, 61,4°, 68,10° là peak đặc trưng của Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ở dạng alpha. Các peak ở góc quét 36,96°, 44,98°, 66,80°, 76,94° thể hiện cấu hình gamma của Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10], [11]. Trên cả 3 xúc tác, các peak của Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rõ nét và giống nhau, chứng tỏ cấu trúc của chất mang không thay đổi trong quá trình tẩm. Sự hiện diện của Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

được chứng minh bởi các peak 31,36°, 37,90°, 55,92° (JCPDS số 74-2120), trong khi sự tồn tại của cobalt ở dạng liên kết bền chặt với chất mang,  $CoAl_2O_4$ , được mô tả bởi các peak 59,36°, 65,34° (JCPDS số 82-2246). Đối với các mẫu K-Co/MA và Ca-Co/MA, có phát hiện được các peak ở các vị trí góc quét 2 $\theta$  lần lượt là 32,70° và 29,2°, 32,68°. Đây là bằng chứng cho thành phần chất xúc tiến K<sub>2</sub>O và CaO trong xúc tác tương ứng [12]. Điều đáng chú ý là các đỉnh nhiễu xạ điển hình của cả hai pha K<sub>2</sub>O và CaO không được rõ ràng, điều này chứng minh rằng chất xúc tiến phân tán tốt trên bề mặt chất xúc tác và kích thước của các tinh thể K<sub>2</sub>O và CaO là quá nhỏ so với giới hạn phát hiện của thiết bị phân tích XRD [13].

Các thông số về cấu trúc vật liệu được thể hiện chi tiết trong Bảng 1. Diện tích bề mặt riêng của xúc tác có sự tăng khi tẩm K và giảm khi thêm thành phần Ca.

Xúc tác	Diện tích bề mặt riêng (m²/g)	Kích thước tinh thể Co3O4 (nm)		
Co/MA	1,153	45,74		
K-Co/MA	3,111	37,45		
Ca-Co/MA	0,775	27,12		

Bảng 1. Các thông số vật lý của MA, K-Co/MA, Ca-Co/MA

Kích thước tinh thể cobalt oxide giảm 20% và 40% tương ứng trong xúc tác K-Co/MA và Ca-Co/MA. Sự giảm kích thước của pha hoạt tính khi tẩm đồng thời cobalt và chất xúc tiến lên chất mang MA có thể lý giải do hiệu ứng pha loãng tiền chất muối cobalt, muối potassium hoặc muối calcium khi chuẩn bị dung dịch tẩm. Các ion cobalt và chất xúc tiến bị xen lẫn nhau trong dung dịch kéo theo sự hình thành các hạt chất xúc tác và chất xúc tiến với kích thước nhỏ và nằm sâu trong cấu trúc xốp của chất mang. Hiện tượng tương tự cũng được thấy trong các công bố trước đây [9]. Sự giảm kích thước thành phần hoạt tính này là thuận lợi cho quá trình xúc tác phản ứng reforming CH<sub>4</sub> và CO<sub>2</sub>, hạn chế hình thành cặn carbon trên bề mặt xúc tác.

Tính bazo của chất xúc tác giúp cải thiện khả năng hấp phụ phân tử  $CO_2$  và cung cấp oxy trên bề mặt nhằm ngăn chặn cặn carbon hình thành trên bề mặt tâm hoạt động của xúc tác. Đặc tính hấp phụ  $CO_2$  được phân tích để thể hiện tính bazo của 3 xúc tác và được trình bày trên Hình 3.



Hình 3. Phổ CO<sub>2</sub>-TPD của Co/MA, K-Co/MA, Ca-Co/MA

XÚC TÁC COBALT CHO PHẢN ỨNG REFORMING CH<sub>4</sub> VÀ CO<sub>2</sub> ...

Cả 3 chất xúc tác đều xuất hiện các đỉnh giải hấp CO<sub>2</sub> tại các khoảng nhiệt độ khác nhau và có thể chia làm 2 nhóm chính với khoảng nhiệt độ giải hấp quan sát được ở 75 - 175°C (P1) và 175 - 275°C (P2). Tín hiệu ở nhiệt độ thấp P1 thể hiện liên kết hấp phụ của CO<sub>2</sub> có độ bền thấp, chủ yếu liên quan đến sự hình thành hydrogenocarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) trên Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do phản ứng của CO<sub>2</sub> với nhóm hydroxyl. Đối với đỉnh P2, CO<sub>2</sub> liên kết bền chặt với chất xúc tác do sự hình thành carbon bidentate trên cặp axit-bazo lewis (Al<sup>3+</sup> – O<sup>2-</sup>). Diện tích peak thể hiện tính bazo của xúc tác. Có thể rõ ràng nhận thấy, tính bazo của xúc tác tăng lên theo thứ tự Co/MA < Ca-Co/MA < K-Co/MA.

Hình thái bề mặt của 3 xúc tác Co/MA, K-Co/MA, Ca-Co/MA được thể hiện trên Hình 4.



Hình 4. Kết quả SEM của a) Co/MA; b) K-Co/MA; c) Ca-Co/MA

Có thể thấy, cấu trúc bề mặt của chất xúc tác tương đối giống nhau khi có và không có sự hiện diện của K, Ca. Điều này có thể do các phần tử K, Ca phân tán mịn trên bề mặt xúc tác. Kết quả này tương đồng với quan sát trên phổ XRD. Các peak đặc trưng của Ca và K xuất hiện với cường độ rất nhỏ.

#### 3.2 Đánh giá hoạt tính xúc tác

Độ chuyển hóa  $CH_4$  và  $CO_2$  trong phản ứng reforming  $CH_4$  với  $CO_2$  trên 3 loại xúc tác Co/MA, Ca-Co/MA, K-Co/MA theo thời gian được diễn tả trên Hình 5 và Hình 6. Theo kết quả quan sát được, độ chuyển hóa  $CO_2$  và  $CH_4$  trên xúc tác Co/MA thấp nhất trong cả 3 mẫu. Độ chuyển hóa  $CO_2$  và  $CH_4$  ban đầu là 18,4% và 31,5%. Sau 120 phút phản ứng, độ chuyển hóa này giảm giảm còn 14,1% và 23,3% tương ứng. Sau 6 giờ, khả năng chuyển hóa giảm mạnh và chỉ còn 8,1% với  $CH_4$ , gần như không chuyển hóa với  $CO_2$ .

Giải thích cho sự giảm hoạt tính này là do các tác động tiêu cực của cặn carbon hình thành trong quá trình phân hủy CH<sub>4</sub>, làm mất hoạt tính của pha hoạt động Cobalt. Sau 120 phút phản ứng đầu tiên, lượng cặn carbon ngày càng nhiều và che hết các pha hoạt động của cobalt làm mất hoạt tính chất xúc tác nhanh chóng.



Hình 5. Độ chuyển hóa CH4 theo thời gian của phản ứng reforming CH4 với CO2 trên xúc tác Co/MA, Ca-Co/MA, K-Co/MA

Đối với phản ứng trên xúc tác có sử dụng chất xúc tiến, khả năng chuyển hóa tăng lên rõ rệt. Cụ thể, độ chuyển hóa CH<sub>4</sub> tăng lên 14,5% và 15,5% trong khi độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> tăng thêm 5,6% và 11,7% tương ứng với xúc tác có thêm thành phần K và Ca. Việc bổ sung thành phần có tính kiềm trong xúc tác giúp quá trình hấp phụ phân ly liên kết C = O trong CO<sub>2</sub> diễn ra thuận lợi hơn, làm tăng mật độ hiện diện của CO<sub>2</sub> trên bề mặt xúc tác và thúc đẩy quá trình phản ứng diễn ra nhanh hơn [14], [15].

Phản ứng reforming trên xúc tác Ca-Co/MA thuận lợi hơn so với xúc tác K-Co/MA. Đặc biệt, độ chuyển hóa  $CO_2$  trên Ca-Co/MA lớn hơn 6,1% so với trên K-Co/MA. Điều đó chứng tỏ, hoạt tính xúc tác không chỉ phụ thuộc vào tính bazo mà còn phụ thuộc vào kích thước tinh thể xúc tác cobalt. Như thể hiện trong Bảng 1, kích thước  $Co_3O_4$  trong xúc tác giảm theo thứ tự : Co/MA, K-Co/MA, Ca-Co/MA tương ứng 45,74 nm, 37,45 nm, 27,12 nm. Kích thước pha hoạt tính cobalt càng nhỏ, càng thuận lợi cho phản ứng reforming CH<sub>4</sub> với  $CO_2$ .



Hình 6. Độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> theo thời gian của phản ứng reforming CH<sub>4</sub> với CO<sub>2</sub> trên xúc tác Co/MA, Ca-Co/MA, K-Co/MA

Sự tạo thành cặn carbon trên bề mặt tâm hoạt động, ngăn chặn sự tiếp xúc của tác chất và xúc tác là việc không tránh khỏi. Trên cả 3 xúc tác, độ chuyển hóa của tác chất giảm nhanh sau 4 giờ phản ứng. Sự phân hủy CH<sub>4</sub> trên tâm cobalt là nguyên nhân tạo thành cặn  $C_xH_y$  [16]. CO<sub>2</sub> trong nguyên liệu một phần tham gia vào chu trình oxy hóa khủ nhằm loại bỏ  $C_xH_y$ , giúp giải phóng bề mặt hoạt động của xúc tác [9]. Dựa vào độ dốc của đồ thị độ chuyển hóa theo thời gian, Hình 5 và Hình 6, có thể thấy mức độ giảm hoạt tính của xúc tác Ca-Co/MA ít hơn so với xúc tác K-Co/MA. Hơn nữa, độ chuyển hóa CO<sub>2</sub> trên xúc tác Ca-Co/MA cao hơn so với K-Co/MA. Điều đó chứng tỏ chu trình oxy hóa khủ loại bỏ cặn carbon trên bền mặt xúc tác đối với Ca-Co/MA hoạt động hiệu quả hơn.

Điều thú vị là sau 2 giờ phản ứng cuối cùng, chất xúc tác K-Co/MA đã không còn khả năng chuyển hóa  $CO_2$  mà ngược lại còn làm tăng nồng độ  $CO_2$  lên 10,72%. Điều này có thể được giải thích do phản ứng của CO với oxide bazo mạnh (K<sub>2</sub>O), tạo thành ion carbonite  $CO_2^{2^2}$  và sau đó tạo thành carbonate [17]. Hiện tượng tương tự không xảy ra đối với xúc tác Ca-Co/MA, vì tính bazo của xúc tác này thấp hơn rất nhiều so với K-Co/MA, thể hiện như trên phổ phân tích  $CO_2$ -TPD (Hình 3).

Hiệu suất sản phẩm reforming bao gồm CO và H2 theo thời gian được biểu diễn trên Hình 7 và Hình 8.



Hình 7. Hiệu suất H<sub>2</sub> theo thời gian của phản ứng reforming CH<sub>4</sub> với CO<sub>2</sub> trên xúc tác Co/MA, Ca-Co/MA, K-Co/MA



Hình 8. Hiệu suất CO theo thời gian của phản ứng reforming CH4 với CO2 trên xúc tác Co/MA, Ca-Co/MA, K-Co/MA

Trên các xúc tác được xúc tiến bởi Ca, K, hiệu suất sản phẩm khí (CO, H<sub>2</sub>) luôn cao hơn trong phản ứng khi sử dụng xúc tác không có chất xúc tiến. Chất xúc tác Co/MA có hiệu suất CO và H<sub>2</sub> thấp nhất, giảm nhanh theo thời gian phản ứng từ 21,3% xuống 6,6% và từ 18.1% xuống 3,7% tương ứng. Phản ứng trên xúc tác Ca-Co/MA có hiệu suất sản phẩm cao nhất là 42,3% đối với CO và 35,5% đối với H<sub>2</sub>. Sau 6 giờ phản ứng, hiệu suất CO và H<sub>2</sub> giảm nhẹ còn 33,6% và 20,8%. Hiệu suất phản ứng được duy trì ổn định hơn so với xúc tác không có chất xúc tiến khẳng định vai trò của chất xúc tiến kim loại kiềm, kiềm thổ trong quá trình thúc đẩy chu trình oxy hóa khử loại cặn carbon hình thành trên bề mặt hoạt động của xúc tác. Tỉ lệ H<sub>2</sub>/CO trong sản phẩm, thể hiện trên Hình 9, đối với phản ứng thực hiện trên xúc tác K-Co/MA, Ca-Co/MA cao hơn so với xúc tác Co/MA. Sự tăng lên của tỉ lệ H<sub>2</sub>/CO trong sản phẩm là điểm thuận lợi cho việc sử dụng hỗn hợp này làm nguyên liệu cho các quá trình tiếp theo như tổng hợp hydrocarbon mạch dài thông qua chu trình Fischer-Tropsch.



Hình 9. Tỉ lệ H2/CO theo thời gian của phản ứng reforming CH4 với CO2 trên xúc tác Co/MA, Ca-Co/MA, K-Co/MA

Đáng chú ý, quan sát trên Hình 9, tỉ lệ H<sub>2</sub>/CO của sản phẩm phản ứng trên xúc tác K-Co/MA cao hơn so với xúc tác Ca-Co/MA. Điều này một lần nữa khẳng định với xúc tác K-Co/MA, CO trong sản phẩm bị chuyển hóa thành CO<sub>2</sub> khi có sự hiện diện của oxide bazo mạnh.

Hoạt động xúc tác của Ca-Co/MA được so sánh với các công trình nghiên cứu khác và thể hiện trong Bảng 2.

$D^{2}$ $O$ $O$ $(1 + 1)$	<u>^ 1 / 2 _ / 1 / 2 + 1 </u>		^ / \ 1 1 1 <sup>1</sup> ^ / 1 <sup>1</sup> ^	
Bang Z. So sann do chuv	en noa cua xue fac o di	eli kien toi irii voi cac	cong trinn ngnien ciril lien dia	in i
			1	

	Điều kiện phản ứng		Dô chuyển báo	T; 16	
Xúc tác	Т	GHSV	$CH_4(\%)$	Herco	Tài liệu tham khảo
	(°C)	L/(g <sub>cat</sub> . giờ)	C114(70)	112.00	
10%Co/SBA-15	700	1,2	23,9	0,34	[18]
20%Co/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750	15	49,1	-	[19]
20%Co/CeO <sub>2</sub>	750	15	71,5	1,30	[20]

XÚC TÁC COBALT CHO PHẢN ỨNG REFORMING CH<sub>4</sub> VÀ CO<sub>2</sub> ...

10%Co/Y Zeolite	850	24	79,7	0,78	[21]
20%Co/Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750	15	63,5	n.m.	[22]
10%Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	36	47,5	0,63	[23]
Ca-Co/MA	700	36	47,1	0,84	Nghiên cứu này

Có thể thấy rằng, sự kết hợp của xúc tác Co trên chất mang  $Al_2O_3$  thể hiện hoạt tính tốt cho phản ứng reforming  $CH_4$  và  $CO_2$ , thể hiện qua thông số GHSV cao hơn hẳn so với các chất mang khác. Ngoài ra, sự hiện diện của chất xúc tiến Ca cho kết quả tỉ lệ  $H_2$ :CO cao hơn so với xúc tác không có thành phần xúc tiến này. Tỉ lệ  $H_2$ :CO càng gần 1 thì khí tổng hợp càng thích hợp làm nguyên liệu cho quá trình Fischer-Tropsch.

# 4 KẾT LUẬN

Ånh hưởng của chất xúc tiến kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ lên tính chất của xúc tác cobalt đã được khảo sát. Hiệu quả xúc tác cho phản ứng reforming CH<sub>4</sub> và CO<sub>2</sub> khi có mặt chất xúc tiến và khi không có mặt chất xúc tiến cũng đã được đánh giá chi tiết. Quá trình tẩm chất xúc tác và chất xúc tiến lên chất mang MA không làm thay đổi cấu trúc của chất mang. Khi có sự bổ sung chất xúc tiến, tính bazo của chất xúc tác tăng lên đáng kể và được sắp xếp theo thứ tự Co/MA > Ca-Co/MA >K-Co/MA, kích thước tinh thể Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trong xúc tác giảm theo thứ tự Co/MA > K-Co/MA. Kết quả đánh giá hoạt tính cho phản ứng reforming CH<sub>4</sub> và CO<sub>2</sub> cho thấy, hiệu quả xúc tác tăng khi kích thước Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> giảm. Trên xúc tác Ca-Co/MA, hiệu suất H<sub>2</sub> và CO ban đầu

tăng hơn 17,4% và 21,0% so với Co/MA. Đáng chú ý, reforming trên xúc tác K-Co/MA với tính bazo mạnh xuất hiện phản ứng tạo ion carbonite  $CO_2^{2^-}$  và sau đó chuyển thành carbonate khiến hàm lượng  $CO_2$  tăng lên so với ban đầu.

Với sự hiện diện của chất xúc tiến K và Ca, hiệu suất tạo thành sản phẩm CO và  $H_2$  ổn định hơn với thời gian. Ngoài ra, tỉ lệ  $H_2$ /CO tăng lên giúp sản phẩm phản ứng trở nên phù hợp để làm nguyên liệu cho các quá trình tỗng hợp hóa dầu tiếp theo như chu trình Fischer-Tropsch để sản xuất hydrocarbon mạch dài.

# TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. N. K. Arora and I. Mishra, "COP26: more challenges than achievements", Springer, 2021.

[2]. K. Jiang, P. Ashworth, S. Zhang, X. Liang, Y. Sun, and D. Angus, "China's carbon capture, utilization and storage (CCUS) policy: A critical review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 119, pp. 109601, 2020.

[3]. H. Naims, "Economics of carbon dioxide capture and utilization—a supply and demand perspective", *Environmental Science and Pollution Research, vol. 23, no. 22, pp. 22226 - 22241, 2016.* 

[4]. S. Hernández, M. A. Farkhondehfal, F. Sastre, M. Makkee, G. Saracco, and N. Russo, "Syngas production from electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>: current status and prospective implementation", *Green Chemistry, vol. 19, no. 10, pp. 2326 - 2346, 2017.* 

[5]. D. L. T. Nguyen, A. V. Tran, D. V. N. Vo, H. T. Nguyen, N. Rajamohan, T. H. Trinh, T. L. Nguyen, Q. V. Le, T. M. Nguyen, "Methane dry reforming: A catalyst challenge awaits", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 140, pp. 169 – 189, 2024.* 

[6]. D. Liang, Y. Wang, Y. Wang, M. Chen, X. Xie, C. Li, J. Wang, L. Yuan, "Dry reforming of methane for syngas production over noble metals modified M-Ni@ S-1 catalysts (M= Pt, Pd, Ru, Au)", *International Journal of Hydrogen Energy, vol. 51, pp. 1002–1015, 2024.* 

[7]. M. Alhassan, M. Bin Bahari, A. H. K. Owgi, and T. Van Tran, "Non-noble metal catalysts for dry reforming of methane: Challenges, opportunities, and future directions", *in E3S Web of Conferences, EDP Sciences, 2024*.

[8]. T. Osaki, "Role of Alkali or Alkaline Earth Metals as Additives to Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Suppressing Carbon Formation during CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub>", *Kinetics and Catalysis, vol. 60, no. 6, pp. 818–822, 2019.* 

[9]. N.T. Tran, Q.V. Le, N.V. Cuong, T. D. Nguyen, N.H.H. Phuc, P.T.T. Phuong, M.U. Monir, A. A. Aziz, Q.D. Truong, S.Z. Abidin, S. Nanda, D-V. N. Vo, "La-doped cobalt supported on mesoporous alumina catalysts for improved methane dry reforming and coke mitigation", *Journal of the Energy Institute, vol.* 93, no. 4, pp. 1571–1580, 2020.

[10].K. Khivantsev, N. R. Jaegers, J. Kwak, J. Szanyi, and L. Kovarik, "Precise Identification and Characterization of Catalytically Active Sites on the Surface of  $\gamma$ -Alumina", *Angewandte Chemie, vol. 133, no. 32, pp. 17663 - 17671, 2021.* 

[11]. R. Prins, "On the structure of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Academic Press Inc, Dec. 01, 2020.

[12]. I. Istadi, S. A. Prasetyo, and T. S. Nugroho, "Characterization of K<sub>2</sub>O/CaO-ZnO Catalyst for Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel", *Procedia Environmental Sciences, vol. 23, pp. 394–399, 2015.* 

[13]. S. A. Kondrat et al., "Preparation of a highly active ternary Cu-Zn-Al oxide methanol synthesis catalyst by supercritical CO<sub>2</sub> anti-solvent precipitation", *Catalysis Today, vol. 317, pp. 12 - 20, 2018.* 

[14]. B. V. Ayodele, M. R. Khan, S. S. Lam, and C. K. Cheng, "Production of CO-rich hydrogen from methane dry reforming over lanthania-supported cobalt catalyst: Kinetic and mechanistic studies", *International Journal of Hydrogen Energy, vol. 41, no. 8, pp. 4603–4615, 2016.* 

[15]. S. Sato, R. Takahashi, M. Kobune, and H. Gotoh, "Basic properties of rare earth oxides", *Applied Catalysis A: General, vol. 356, no. 1, pp. 57–63, 2009.* 

[16]. T. Cui, Q. Chen, Y. Zhang, B. Nie, and B. Yang, "Understanding the mechanism of carbon deposition of Ni<sub>3</sub>Co catalysts for methane dry reforming", *Applied Surface Science, vol. 599, p. 154002, 2022.* 

[17]. M. Babaeva and A. Tsyganenko, "Infrared spectroscopic evidence for the formation of carbonite co ions in CO interaction with basic oxide surfaces", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters, vol. 34, pp. 9–14,1987.* 

[18]. Z. Taherian, M. Yousefpour, M. Tajally, and B. Khoshandam, "Catalytic performance of Samariapromoted Ni and Co/SBA-15 catalysts for dry reforming of methane", *International Journal of Hydrogen Energy, vol. 42, no. 39, pp. 24811–24822, 2017.* 

[19]. B. V Ayodele, M. R. Khan, S. S. Lam, and C. K. Cheng, "Production of CO-rich hydrogen from methane dry reforming over lanthania-supported cobalt catalyst: Kinetic and mechanistic studies", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 8, pp. 4603–4615, 2016.

[20]. B. V Ayodele, M. R. Khan, and C. K. Cheng, "Catalytic performance of ceria-supported cobalt catalyst for CO-rich hydrogen production from dry reforming of methane", *International Journal of Hydrogen Energy, vol. 41, no. 1, pp. 198–207, 2016.* 

[21]. M. Abdollahifar, M. Haghighi, and M. Sharifi, "Dry reforming of methane over nanostructured Co/Y catalyst for hydrogen production: Effect of ultrasound irradiation and Co-loading on catalyst properties and performance", *Energy Conversion and Management*, vol. 103, pp. 1101–1112, 2015.

[22]. B. V Ayodele, S. S. Hossain, S. S. Lam, O. U. Osazuwa, M. R. Khan, and C. K. Cheng, "Syngas production from CO<sub>2</sub> reforming of methane over neodymium sesquioxide supported cobalt catalyst", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 34, pp. 873–885, 2016.

[23].N. T. Tran *et al.*, "Improvements in hydrogen production from methane dry reforming on filament-shaped mesoporous alumina-supported cobalt nanocatalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 48, pp. 24781–24790, 2021.

# COBALT CATALYSIS FOR CH4 AND CO2 REFORMING REACTION: EFFECTS OF ALKALI AND ALKALINE EARTH METAL PROMOTERS

BACH THI MY HIEN, TRAN NGOC THANG\*

Faculty of Chemical Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City, Ho Chi Minh City \* Corresponding author: tranngocthang@iuh.edu.vn

**Abstract.** This study investigated the effects of alkaline earth metal oxide (Ca) and alkali metal oxide (K) promoter on the physicochemical properties and activity of  $Al_2O_3$ -supported cobalt catalysts in the CH<sub>4</sub> reforming reaction with CO<sub>2</sub>. The selected  $Al_2O_3$  carriers have a mixed alpha and gamma structure. The cobalt oxide active phase and the promoter are dispersed on the support by capillary impregnation. The effect of the promoter has been shown to reduce the size of the cobalt oxide catalyst and increase the basic of the catalyst. The conversions of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> as well as the efficiency of CO and H<sub>2</sub> products increased when the reaction was carried out on K-Co/MA and Ca-Co/MA catalysts compared to Co/MA catalysts. An H<sub>2</sub>/CO ratio close to 1 is ideal as a feedstock for Fisher Tropsch synthesis. In addition, the carbon residue covering the catalytic surface is rapidly oxidized to facilitate the reaction and maintain stable activity. **Keywords.** Syngas, reforming of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, cobalt catalyst, potassium oxide, calcium oxide

Ngày nhận bài: 18/3/2025 Ngày nhận đăng: 24/5/2025