

THU HỒI Ni TRONG XÚC TÁC THẢI ĐỂ TỔNG HỢP XÚC TÁC XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG: NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA ĐIỀU KIỆN TIỀN XỬ LÝ VÀ ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG Ni TRONG XÚC TÁC Ni/ γ -Al₂O₃ ĐẾN KHẢ NĂNG XỬ LÝ CO

TS. Lê Phúc Nguyên, KS. Bùi Vĩnh Tường, TS. Nguyễn Hoài Thu
ThS. Nguyễn Sura, CN. Lương Ngọc Thủy
Viện Dầu khí Việt Nam
Email: nguyennlp@pvpro.com.vn

Tóm tắt

Xúc tác thải từ các nhà máy đạm có chứa nhiều kim loại như Ni, Co, Cr... nên được xếp vào nhóm chất thải nguy hại. Việc nghiên cứu thu hồi Ni để tổng hợp các vật liệu xúc tác xử lý môi trường như xử lý khí thải có ý nghĩa rất lớn về mặt kinh tế và môi trường. Trong bài báo này, nhóm tác giả giới thiệu hoạt tính của hệ xúc tác Ni/ γ -Al₂O₃ ứng dụng trong xử lý CO. Ảnh hưởng của các thông số về điều kiện tổng hợp cũng như hàm lượng Ni trong xúc tác đến tính chất và hoạt tính xúc tác đã được nghiên cứu.

Phản ứng xử lý CO theo phương pháp oxy hóa hoàn toàn được tiến hành ở áp suất thường với lưu lượng thể tích là 110.000 giờ⁻¹ và hàm lượng CO 1%. Các mẫu xúc tác được đánh giá qua phản ứng chuyển hóa CO thành CO₂ sử dụng mô hình khảo sát light-off CO (theo dõi độ chuyển hóa CO theo chương trình nhiệt độ). Kết quả phân tích EDX và hấp phụ N₂ cho thấy phương pháp tổng hợp cho hiệu quả tốt trong việc kết tủa định hướng pha hoạt tính trên chất mang. Việc tiền xử lý nhiệt xúc tác trong môi trường khử giúp xúc tác có hoạt tính cao hơn so với khi được tiền xử lý trong điều kiện oxy hóa hoặc oxy hóa rồi khử. Pha Ni có hoạt tính chuyển hóa CO tốt nhất là Ni⁰. Các xúc tác được tiền xử lý khử đều cho độ bền hoạt tính tốt; không có sự khác biệt về hoạt tính xử lý CO sau 4 lần khảo sát light-off CO liên tiếp. Khi tăng hàm lượng Ni từ 5 - 20% sẽ giúp nâng cao hiệu quả xử lý CO. Tuy nhiên, khi hàm lượng Ni quá cao lại làm giảm mạnh diện tích bề mặt của xúc tác và không có lợi cho phản ứng. Trong điều kiện lưu lượng thể tích rất cao (110.000 giờ⁻¹) thì việc oxy hóa hoàn toàn CO trong hỗn hợp 1%CO/20%O₂/N₂ có thể thực hiện được ở nhiệt độ dưới 270°C trên xúc tác 20%Ni/ γ -Al₂O₃.

Từ khóa: Xử lý CO, xúc tác thải, nhà máy đạm, Ni, light-off CO, tiền xử lý xúc tác.

1. Mở đầu

Quá trình chế biến các loại phân bón có chứa nitơ (phân đạm) trên thế giới chủ yếu được thực hiện bằng cách tổng hợp NH₃ (>77% dựa trên tiền chất là khí thiên nhiên) [1]. Quy trình tổng hợp NH₃ được sử dụng phổ biến nhất hiện nay là công nghệ Haldor Topsoe (Đan Mạch), đang được sử dụng ở phần lớn các nhà máy đạm Việt Nam (Nhà máy Đạm Phú Mỹ, Nhà máy Đạm Cà Mau và Nhà máy Đạm Ninh Bình). Trong các phản ứng xảy ra trong quá trình tổng hợp NH₃ từ khí thiên nhiên thì quá trình steam-reforming cần phải sử dụng xúc tác trên cơ sở Ni

mang trên chất mang thường là Al₂O₃. Đối với các hệ xúc tác sử dụng cho quá trình sản xuất đạm thì hàm lượng Ni chứa trong xúc tác dao động trong khoảng 18 - 30% khối lượng, tùy theo các giai đoạn. Bảng 1 thể hiện các hệ xúc tác được tổng hợp và thương mại hóa bởi công ty sản xuất xúc tác PDIL (Ấn Độ) và hàm lượng Ni tương ứng.

Khi hoạt động ở nhiệt độ cao và dưới nhiều tác nhân gây ngộ độc xúc tác (như cốc và các tạp chất) không thể tránh khỏi việc xúc tác bị đầu độc và mất dần hoạt tính do các tâm hoạt tính bị che lấp hoặc quá trình kết khối của pha hoạt tính. Xúc tác mất hoạt tính sẽ được

Bảng 1. Các hệ xúc tác sử dụng cho nhà máy đạm được PDIL tổng hợp và thương mại hóa

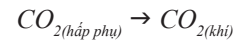
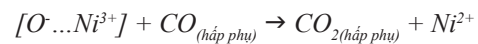
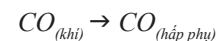
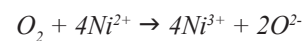
Xúc tác	Diện tích bề mặt riêng (BET) (m ² /g)	Thể tích lỗ xốp (ml/g)	Thành phần hóa học (% khối lượng)
Xúc tác reforming sơ cấp (CDR-66A)	30 - 35	0,20 - 0,22	NiO: 18 - 20; CaO: 1 - 2; còn lại là Al ₂ O ₃
Xúc tác reforming thứ cấp (CDR-66B)	50 - 60	0,20 - 0,28	NiO: 10 - 12; CaO: 1 - 2; còn lại là Al ₂ O ₃
Xúc tác methane hóa (CDM-15)	80 - 90	0,23 - 0,27	NiO: 18 - 20; còn lại là Al ₂ O ₃
Xúc tác methane hóa đặc biệt (CD-SM-15C)	80 - 90	0,23 - 0,27	NiO: 30 - 32; còn lại là Al ₂ O ₃

tái hoạt hóa để sử dụng lại, song không giúp xúc tác có được hoạt tính như ban đầu (do các quá trình mất hoạt tính thường bất thuận nghịch, ví dụ quá trình kết khối) [2, 3]. Do đó, sau một thời gian xúc tác mất hoạt tính phải được thay thế bằng xúc tác mới. Xúc tác mất hoạt tính sẽ trở thành xúc tác thải và được xếp vào nhóm chất thải rắn công nghiệp. Các quá trình reforming, hydrodesulfurization và hydroprocessing đều tạo ra xúc tác thải. Ước tính hàng năm có trên 3.000 tấn xúc tác mất hoạt tính được thải ra bởi Trung Quốc, Ấn Độ và các nước đang phát triển [1, 4].

Do xúc tác thải chứa nhiều thành phần độc hại (nhất là Ni) nên việc chôn lấp rất phức tạp, ảnh hưởng đến môi trường đất, nước ngầm [4]. Vì vậy, cần thu hồi kim loại Ni trong xúc tác thải để tái sử dụng là một hướng đi nhiều hứa hẹn [2, 6 - 9].

Hiện nay, việc xử lý CO theo cách oxy hóa hoàn toàn thành CO₂ có sử dụng xúc tác đang được quan tâm do các tiêu chuẩn về khí thải ngày càng nghiêm ngặt [10]. Việc sử dụng các kim loại/oxide kim loại chuyển tiếp để thay thế các hệ xúc tác kim loại quý có giá thành rất cao là hướng nghiên cứu chủ đạo trong thời gian gần đây [10 - 12]. Trong các kim loại chuyển tiếp, Ni là nguyên tố được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực xúc tác [9], có các electron hóa trị nằm trong phân lớp d nên có khả năng xúc tác cho các quá trình oxy hóa khử. Vì vậy, trong lĩnh vực xử lý khí thải theo hướng chuyển hóa xúc tác các tác nhân độc hại thành các tác nhân không độc (thực hiện các phản ứng oxy hóa CO, các hydrocarbon (HC) thành CO₂, H₂O, khử NO_x thành N₂ và các quá trình loại halogen) thì Ni là một thành phần quan trọng của các hệ xúc tác đã và đang được nghiên cứu sử dụng [13 - 18]. Nickel cũng là một thành phần trong hệ xúc tác 3 chiều (3-ways catalyst) sử dụng trong việc xử lý đồng thời các khí thải từ động cơ ô tô CO, HC và NO_x [19 - 23].

Trong các hệ xúc tác oxy hóa CO thì NiO là một trong những hệ xúc tác đơn oxide kim loại có hoạt tính tốt nhất [15, 24, 25]. Theo nghiên cứu [18], các xúc tác oxide kim loại dạng bán dẫn loại p như các oxide của Ni có khả năng xúc tác cho các phản ứng oxy hóa CO rất tốt do có khả năng lưu trữ oxy trong cấu trúc mạng của chúng thông qua việc hình thành các lỗ trống cation. Trong một báo cáo năm 1974 [26], Bond đã đề nghị cơ chế của quá trình oxy hóa CO thành CO₂ trên oxide bán dẫn loại p NiO. Theo cơ chế này, NiO tham gia vào quá trình hấp phụ phân ly O₂ và hấp phụ CO, phản ứng xảy ra giữa O hấp phụ và CO hấp phụ như sau:



O hấp phụ trên các bán dẫn loại p rất hoạt động và có thể thực hiện các quá trình oxy hóa sâu [25]. Tuy nhiên, việc sử dụng hệ đơn xúc tác dạng khối sẽ có nhiều nhược điểm như lượng pha hoạt tính cần dùng rất nhiều, độ bền xúc tác thấp. Vì vậy, việc mang pha hoạt tính trên một chất mang có độ bền cao, diện tích bề mặt riêng lớn và có thể phân tán tốt pha hoạt tính là rất cần thiết. γ -Al₂O₃ là một trong các chất mang thường được sử dụng rộng rãi nhất.

Nhóm tác giả đã tiến hành tổng hợp hệ xúc tác Ni/ γ -Al₂O₃, làm rõ ảnh hưởng của môi trường xử lý nhiệt các mẫu, nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Ni trên mẫu xúc tác đến hiệu quả oxy hóa hoàn toàn CO. Đây là nghiên cứu có tính nền tảng cho việc tổng hợp xúc tác sử dụng Ni thu hồi sau này. Với mục đích đánh giá, lựa chọn điều kiện tổng hợp cũng như hàm lượng Ni phù hợp, nhóm tác giả chủ động sử dụng tiền chất Ni tinh khiết, sau đó dựa trên kết quả nghiên cứu này sẽ tiến hành tổng hợp xúc tác trên cơ sở Ni thu hồi.

2. Thực nghiệm

2.1. Phương pháp tổng hợp và tiền xử lý xúc tác

Các hệ xúc tác trên cơ sở kim loại/oxide kim loại Ni mang trên γ -Al₂O₃ được tổng hợp theo phương pháp kết tủa lắng đọng như trong các nghiên cứu trước của nhóm tác giả [27, 28]. Trước tiên, cân khối lượng γ -Al₂O₃ (hóa chất tinh khiết Merck, Cas No: 1344-28-1), thêm một ít nước cất rồi khuấy bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ 60°C, pH = 10 (dùng NH₃ để điều chỉnh pH). Sau đó, muối Ni(NO₃)₂·6H₂O (hóa chất tinh khiết Merck) được hòa tan với lượng nước vừa đủ. Khối lượng muối được tính toán sao cho thành phần pha hoạt tính tương ứng trong mẫu xúc tác dao động từ 5 - 30% khối lượng. Sau đó, từng dung dịch muối nitrate sẽ được cho vào becher chứa γ -Al₂O₃ ở nhiệt độ 60°C và pH được giữ ổn định ở pH = 10 trong 30 phút trước khi quá trình cô cạn dung dịch được thực hiện ở nhiệt độ 90°C. Các chất rắn sau khi cô cạn được cho vào tủ sấy ở nhiệt độ 110°C trong khoảng 12 giờ. Mẫu chứa 20% khối lượng Ni trên Al₂O₃ được chọn làm mẫu đại diện để nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện tiền xử lý. Mẫu này được xử lý ở các điều kiện khác nhau bao gồm oxy hóa, khử và oxy hóa rồi khử (Bảng 2).

Bảng 2. Ký hiệu các mẫu xúc tác

Mẫu xúc tác	Điều kiện nung	Ký hiệu
20% Ni/Al ₂ O ₃	20% O ₂ /N ₂ ở 550°C, 4 giờ	20Ni(O)/Al
20% Ni/Al ₂ O ₃	20% H ₂ /N ₂ ở 550°C, 4 giờ	20Ni/Al
20% Ni/Al ₂ O ₃	20% O ₂ /N ₂ ở 550°C, 4 giờ	20Ni(O-K)/Al
	20% H ₂ /N ₂ ở 550°C, 4 giờ	
5% Ni/Al ₂ O ₃	20% H ₂ /N ₂ ở 550°C, 4 giờ	5Ni/Al
10% Ni/Al ₂ O ₃	20% H ₂ /N ₂ ở 550°C, 4 giờ	10Ni/Al
30% Ni/Al ₂ O ₃	20% H ₂ /N ₂ ở 550°C, 4 giờ	30Ni/Al

Việc nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Ni đến hoạt tính xử lý CO được thực hiện trên các mẫu chứa x% (khối lượng) Ni trên chất mang Al₂O₃ được ký hiệu là xNi/Al với x = 5%, 10%, 20% và 30%. Các mẫu này đều được xử lý trong điều kiện khử với hỗn hợp 20%H₂/N₂ ở nhiệt độ 550°C trong 4 giờ sau khi sấy.

2.2. Phương pháp khảo sát hình thái, cấu trúc, thành phần pha và đặc tính khử của xúc tác

Sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) để xác định cấu trúc, thành phần pha trong mẫu xúc tác. Các mẫu được đo trên thiết bị Bruker AXS D8, dùng điện cực Cu (40kV, 40mA), góc quét từ 20 - 80°, bước quét là 0,02°, thời gian mỗi bước quét là 3 giây.

Diện tích bề mặt, thể tích lỗ xốp cùng phân bố kích thước lỗ xốp của các mẫu cũng được xác định thông qua sự hấp phụ N₂ ở nhiệt độ -196°C (N₂ theo tiêu chuẩn ASTM D3663 và ASTM D4365 với máy Micromeritics). Trước khi đo, các thành phần hấp phụ trên bề mặt mẫu được loại bỏ thông qua quá trình xử lý ở 400°C trong N₂ trong 8 giờ bằng bộ xử lý mẫu SmartPrep (hãng Micromeritics).

Bên cạnh đó, hình thái của xúc tác cũng được xác định bằng thiết bị kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị EVO MA10 (hãng Carl Zeiss). Ngoài ra, việc phân tích EDX cũng được tiến hành trên thiết bị này với giá trị điện thế gia tốc của chùm electron bắn vào mẫu là 20keV.

2.3. Phương pháp khảo sát hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác trên phản ứng oxy hóa CO thành CO₂ được khảo sát nhờ một hệ thống xúc tác tầng cố định. Phản ứng được tiến hành với tỷ lệ hỗn hợp khí CO:O₂:N₂ = 1:20:79 với áp suất khí quyển. Tổng lưu lượng hỗn hợp khí là 10 lít/giờ, khối lượng xúc tác sử dụng là 0,1g tương ứng với giá trị lưu lượng thể tích GHSV là 110.000 giờ⁻¹. Trước khi phản ứng, xúc tác được làm sạch bề mặt ở nhiệt độ 400°C trong 2 giờ trong dòng khí N₂. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ phòng, quá trình khảo sát hoạt tính xúc tác được thực hiện qua quá trình light-off CO từ 50 - 500°C với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút. Quá trình light-off CO chính

là khảo sát độ chuyển hóa CO thành CO₂ theo từng nhiệt độ. Nồng độ các khí trong sản phẩm bao gồm CO, CO₂ đều được ghi nhận với tần suất 22s/1 điểm nhờ thiết bị phân tích online Ultramat 6E của Siemens (Đức). Trên cơ sở đó, đường light-off có thể được thiết lập. Các mẫu đều được khảo sát hoạt tính ít nhất 4 lần. Sau mỗi lần khảo sát đường light-off CO từ 50 - 500°C, xúc tác được đưa về nhiệt độ phòng trong môi trường N₂ và tiếp tục tiến hành khảo sát light-off lần tiếp theo.

Ngoài ra, trong nghiên cứu này, năng lượng hoạt hóa biểu kiến của các quá trình xử lý CO trên các hệ xúc tác khác nhau cũng được tính toán. Phương pháp xác định năng lượng hoạt hóa biểu kiến (E) được thực hiện như sau:

$$\begin{aligned}
 -r_{CO} &= k[O_2]^b[CO]^a \\
 k &= k_o \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right] \\
 \Rightarrow r_{CO} &= k_o \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right][O_2]^b[CO]^a \\
 &= k_o [O_2]^b [CO]^a \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right] \\
 -r_{CO} &= k_o [CO]^a \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right]
 \end{aligned}$$

Với k_o' = k_o[O₂]^b là hằng số do nồng độ O₂ ban đầu lớn và rất ít thay đổi trong quá trình phản ứng. Đối với hệ xúc tác tầng cố định thì:

$$\begin{aligned}
 \frac{dF_{CO}}{dW} &= r_{CO} \\
 \frac{dF_{CO}}{dW} &= \frac{d(F_{COo}(1-X))}{dW} = \frac{-F_{COo}dX}{dW} \\
 \Rightarrow \frac{-F_{COo}dX}{dW} &= r_{CO} = -k_o [CO]^a \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right] \\
 \Rightarrow \frac{dX}{dW} &= \frac{k_o'}{F_{COo}} [CO]^a \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right]
 \end{aligned}$$

Trong đó:

W: Khối lượng xúc tác;

F_{CO}: Lưu lượng mol của CO (mol/s);

V: Lưu lượng thể tích (m³/s);

X: Độ chuyển hóa CO.

Ở độ chuyển hóa thấp (<10%), hệ khảo sát có thể xem như thiết bị phản ứng dạng vi phân (differential reactor). Do đó, trong hệ sẽ không có các thay đổi về nhiệt độ, áp suất hay nồng độ các chất nên không có thay đổi đáng kể về tốc độ phản ứng dọc theo chiều dài lò phản ứng. Mặt khác, ở độ chuyển hóa thấp thì sự thay đổi về lưu lượng thể tích tổng của hệ không đáng kể, v_o = v. Như vậy:

$$\frac{dX}{dW} = \frac{k_o'}{F_{CO_0}} [CO]^a \exp\left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

$$\Rightarrow \frac{dX}{dW} = \frac{k_o'}{F_{CO_0}} \left[\frac{F_{CO_0}}{v_o}\right]^a [1-X]^a \exp\left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

$$\Rightarrow \frac{dX}{dW} = k_o'' [1-X]^a \exp\left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

Với $k_o'' = \frac{k_o'}{F_{CO_0}} \left[\frac{F_{CO_0}}{v_o}\right]^a$

$$\Rightarrow \frac{dX}{[1-X]^a} = k_o'' \exp\left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right] dW$$

$$\Rightarrow \int_0^x \frac{dX}{[1-X]^a} = \int_0^w k_o'' \exp\left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right] dW$$

$$\Rightarrow \int_0^x \frac{dX}{[1-X]^a} = k_o'' \exp\left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right] \times \int_0^w dW$$

$$= k_o'' \exp\left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right] \times W$$

$$\Rightarrow \int_0^x \frac{dX}{[1-X]^a} = k_o''' \exp\left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

Với $k_o''' = k_o'' \times W$

$$\Rightarrow \ln\left(\int_0^x \frac{dX}{[1-X]^a}\right) = \ln k_o''' + \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

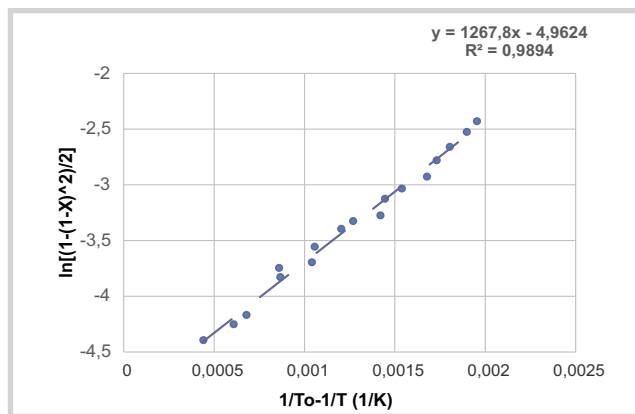
$$\ln\left[\frac{(1-X)^{1-a} - 1}{a-1}\right] = \ln k_o''' + \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (*)$$

Theo kết quả nghiên cứu của Berlowitz [29] ở nhiệt độ thấp, bậc của CO sẽ có giá trị khoảng gần -1 (do CO hấp phụ rất mạnh lên các tâm kim loại và ngăn cản việc hấp phụ của O₂). Khi nhiệt độ đủ cao, CO mới được giải hấp và giải phóng một phần các tâm phục vụ cho việc hấp phụ O₂. Theo Berlowitz, bậc CO có thể thay đổi trong khoảng -0,5 đến -1,2 ở các nhiệt độ và tâm kim loại khác nhau. Trong đó, giá trị bậc -1 của CO chỉ đúng trong khoảng nhiệt độ thấp, cụ thể trong nghiên cứu của nhóm tác giả cũng tiến hành xác định năng lượng hoạt hóa với giá trị bậc phản ứng CO là -1 trong khoảng nhiệt độ 125 - 275°C, tương ứng với độ chuyển hóa < 10%.

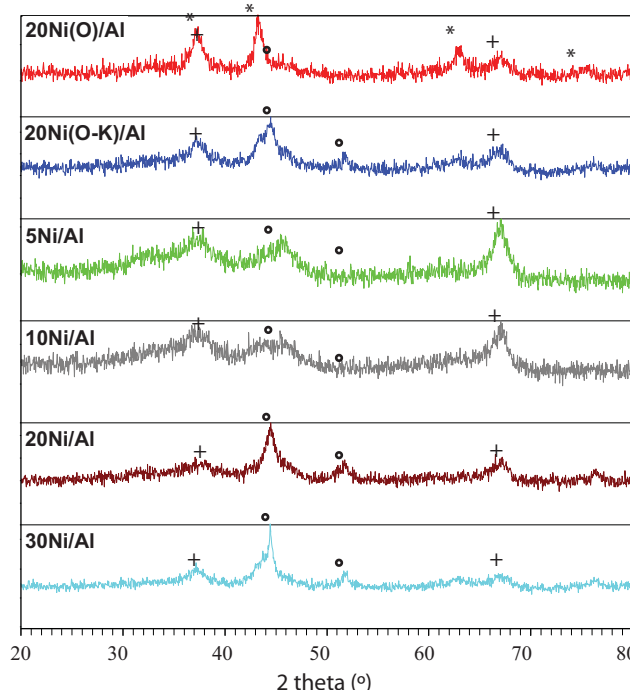
Như vậy phương trình (*) có dạng:

$$\ln\left[\frac{1 - (1-X)^2}{2}\right] = \ln k_o''' + \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

Dựa trên phương trình này, nhóm tác giả có thể xây dựng các đồ thị biểu diễn ln[(1-(1-X)²)/2] theo (1/T_o-1/T). Hệ số góc của đồ thị này chính là giá trị năng lượng hoạt hóa biểu kiến của quá trình chuyển hóa CO thành CO₂ tính ở vùng độ chuyển hóa nhỏ hơn 10%.



Hình 1. Ví dụ về đồ thị biểu diễn ln[(1-(1-X)²)/2] theo (1/To-1/T) để xác định năng lượng hoạt hóa quá trình. Hệ số góc của phương trình hồi quy tương ứng với E/R



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác: (*) NiO, (°) Ni, (+) γ-Al₂O₃

Ví dụ việc xác định năng lượng hoạt hóa biểu kiến của quá trình khảo sát light-off CO được thực hiện như sau:

- Bước 1: Chọn các giá trị nhiệt độ, độ chuyển hóa cho giai đoạn bắt đầu có quá trình oxy hóa CO thành CO₂ đến khi độ chuyển hóa là 10%;
- Bước 2: Tiến hành vẽ đồ thị ln[(1-(1-X)²)/2] theo (1/T_o-1/T) như Hình 1. Giá trị hệ số góc tương ứng với E/R, từ đó tính được năng lượng hoạt hóa (biểu kiến). Hình 1 cũng thể hiện giá trị hệ số xác định bội R².

3. Kết quả và thảo luận

3.1 Phân tích cấu trúc các mẫu xúc tác bằng XRD

Kết quả phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác được trình bày trong Hình 2. Trước tiên, cần lưu ý ở vị trí góc

2θ = 37° có đỉnh (peak) đặc trưng của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ trùng với peak của NiO. Tuy nhiên, NiO có bộ 3 peak đặc trưng nhất ở các vị trí 2θ tương ứng là 37°, 43°, 63° còn $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lại có các peak đặc trưng ở các vị trí tương ứng là 37° và 67°. Vì vậy, ở một số mẫu tuy có peak ở vị trí 37° nhưng lại không có sự hiện diện của peak ở vị trí 63° mà chỉ có ở vị trí 67° thì peak ở vị trí 37° không phải NiO mà chính là $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Kết quả ở Hình 2 cho thấy pha Ni trong các mẫu xúc tác được xử lý nhiệt trong môi trường khử đều ở dạng Ni⁰; mẫu 20Ni(O)/Al được xử lý trong môi trường oxy hóa thì pha Ni chỉ tồn tại ở dạng NiO; mẫu 20Ni(O-K)/Al có sự tồn tại đồng thời của 2 pha Ni⁰ và NiO chứng tỏ mẫu xúc tác sau khi bị oxy hóa ở 550°C rất khó có thể được khử lại Ni⁰. Ngoài ra, khi hàm lượng Ni trong các mẫu được xử lý nhiệt trong môi trường khử tăng dần thì cường độ độ đỉnh Ni⁰ cũng tăng dần cùng với sự giảm cường độ của các đỉnh $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

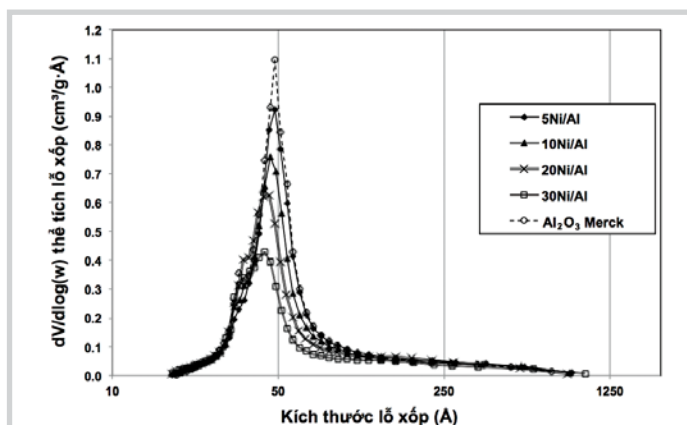
3.2. Kết quả phân tích hình thái xúc tác bằng hấp phụ N₂ và SEM-EDX

Bảng 3 trình bày kết quả diện tích bề mặt (S_{BET}) và thể tích lỗ xốp của các mẫu xúc tác và các kết quả của chất mang Al₂O₃. Trước tiên, điều kiện xử lý nhiệt có ảnh hưởng đến hình thái xúc tác trong đó mẫu được xử lý trong môi trường oxy hóa có diện tích bề mặt nhỏ hơn mẫu được xử lý trong môi trường khử (S_{BET} mẫu 20Ni(O)/Al = 94m²/g so với S_{BET} mẫu 20Ni/Al = 107m²/g). Trong nghiên cứu trước đó [30, 31], việc nung mẫu trong điều kiện oxy hóa sẽ ưu đãi quá trình kết khối và giảm mạnh diện tích bề mặt. Riêng mẫu 20Ni(O-K)/Al có thể do được xử lý nhiệt 2 lần ở 550°C nên diện tích bề mặt nhỏ hơn 2 mẫu trên.

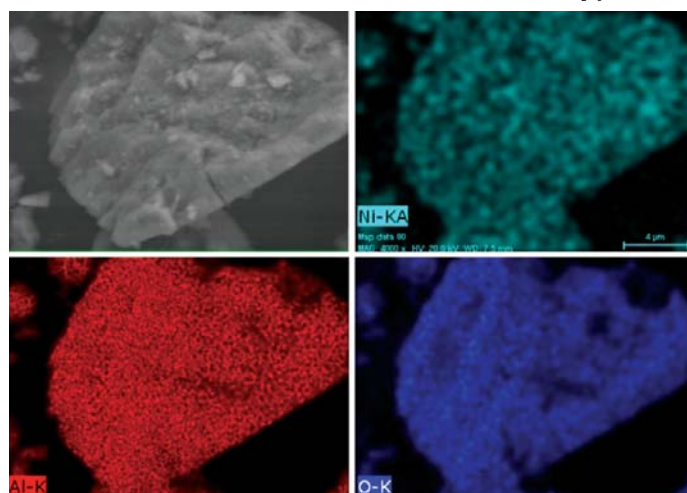
Mặt khác, việc tăng hàm lượng Ni trên mẫu dẫn đến việc giảm diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp. Cụ thể, khi hàm lượng Ni tăng từ 5 - 30% thì diện tích bề mặt giảm từ 122m²/g xuống còn 91m²/g. Kết quả phân tích phân bố kích thước lỗ xốp (Hình 3) cho thấy việc tăng dần hàm lượng Ni đã làm giảm dần thể tích và kích thước lỗ xốp đặc trưng của Al₂O₃. Như vậy, Ni đã được kết tủa trong các lỗ xốp kích thước 5nm đặc trưng của Al₂O₃. Sự hiện diện của Ni trong hệ thống lỗ xốp của Al₂O₃ vừa làm giảm thể tích lỗ xốp (từ 0,25cm³/g xuống còn 0,16cm³/g khi tăng hàm lượng Ni đến 30%), vừa làm giảm kích thước lỗ xốp đặc trưng của các mẫu. Như vậy, có thể các pha Ni hoạt tính đều được kết tủa tốt trên chất mang Al₂O₃.

Bảng 3. Diện tích bề mặt, thể tích lỗ xốp của các mẫu xúc tác

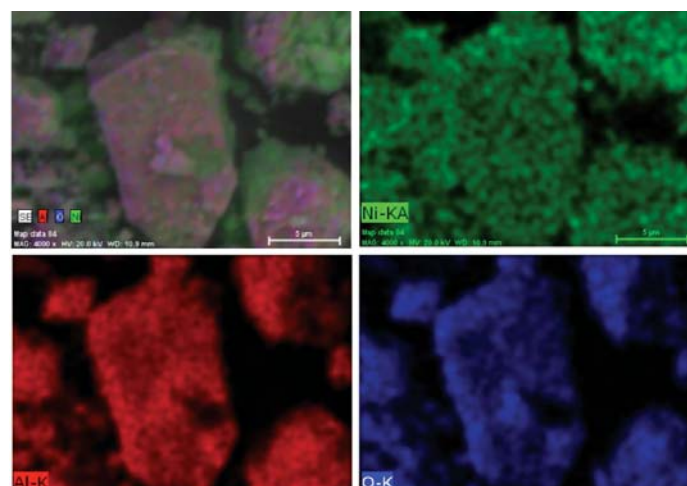
Mẫu xúc tác	S _{BET} (m ² /g)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)
Al ₂ O ₃	130	0,25
20Ni(O)/Al	94	0,17
20Ni(O-K)/Al	90	0,16
5Ni/Al	122	0,24
10Ni/Al	116	0,21
20Ni/Al	107	0,20
30Ni/Al	91	0,16



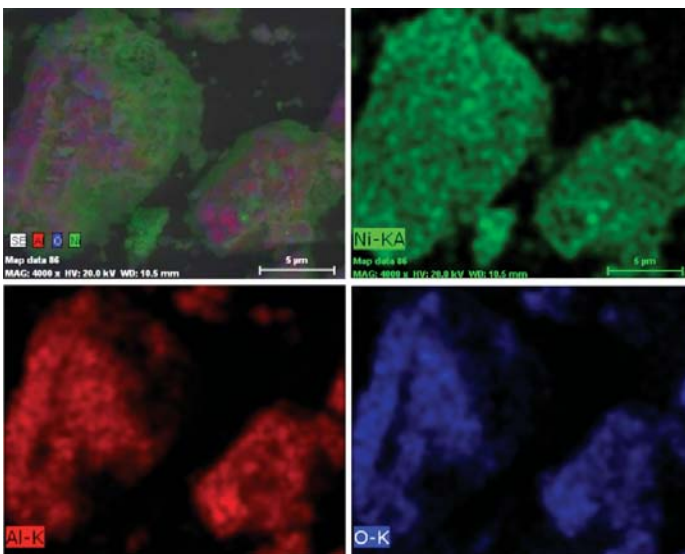
Hình 3. Kết quả phân bố kích thước lỗ xốp của các mẫu xúc tác cùng $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và Ni



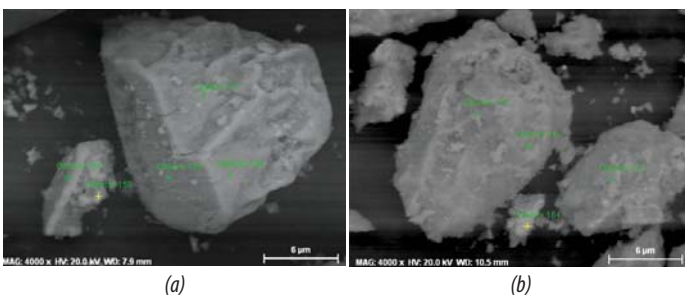
Hình 4. Kết quả phân tích sự phân bố nguyên tố trên xúc tác 5Ni/Al, độ phóng đại 4.000 lần



Hình 5. Kết quả phân tích sự phân bố nguyên tố trên xúc tác 20Ni/Al, độ phóng đại 4.000 lần



Hình 6. Kết quả phân tích sự phân bố nguyên tố trên xúc tác 30Ni/Al, độ phóng đại 4.000 lần

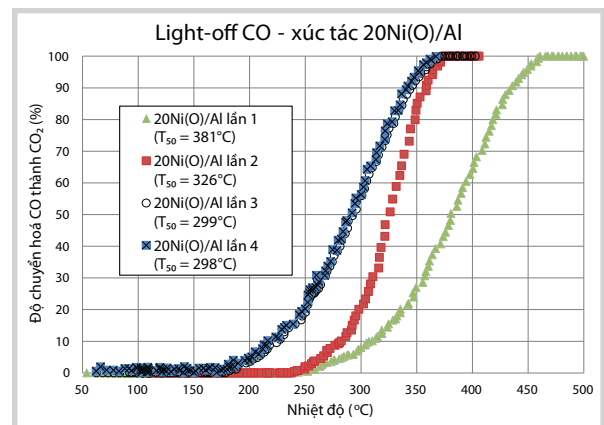


Hình 7. Các vị trí phân tích thành phần nguyên tố trên các mẫu xúc tác: (a) 5Ni/Al và (b) 30Ni/Al

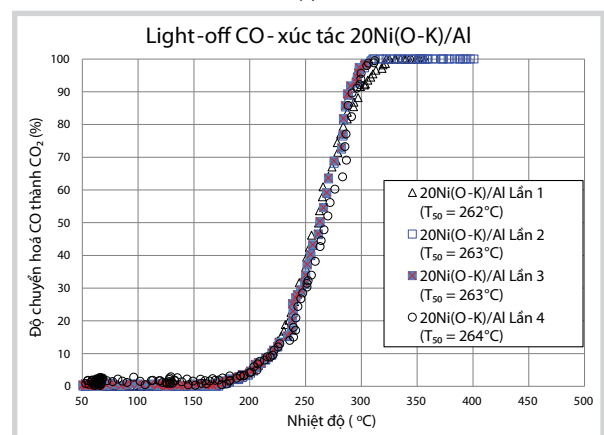
Bên cạnh đó, nhóm tác giả tiến hành phân tích khả năng kết tủa định hướng của pha hoạt tính trên Al_2O_3 thông qua phân tích SEM-EDX ở các Hình 4 - 6 của các mẫu đại diện 5Ni/Al, 20Ni/Al và 30Ni/Al. Qua việc phân tích phổ đồ tia X đặc trưng thoát ra khi bắn phá các mẫu với dòng electron có điện thế gia tốc là 20keV, có thể phát hiện sự hiện diện của các tạp chất (nếu có) trên các mẫu xúc tác. Kết quả thu được cho thấy các mẫu xúc tác có độ tinh khiết cao, không xuất hiện peak của nguyên tố lạ.

Bản đồ phân bố nguyên tố trên các mẫu xúc tác cho thấy các pha Ni đều được phân bố trên chất mang Al_2O_3 . Các vị trí có Al và O đều có các nguyên tố hoạt tính. Trong Hình 3, trên một hạt xúc tác 5Ni/Al, nguyên tố Ni được phân bố ngay tại các vị trí của Al và O. Các mẫu khác cũng cho kết quả tương tự. Như vậy, quy trình tổng hợp xúc tác do nhóm tác giả lựa chọn có ưu điểm trong việc kết tủa định hướng các pha hoạt tính trên chất mang.

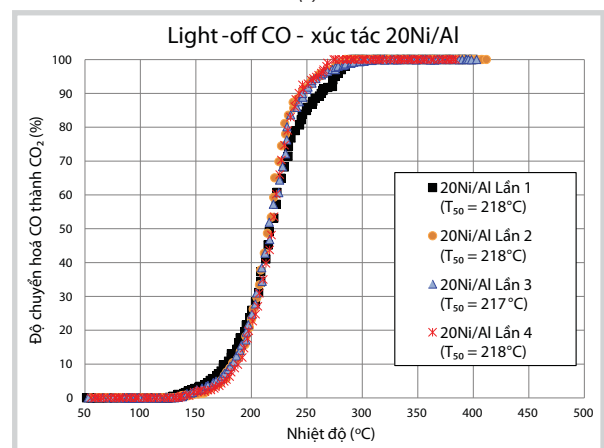
Ngoài ra, nhóm tác giả xác định tỷ lệ thành phần Ni trên 2 mẫu đại diện là 5Ni/Al và 30Ni/Al thông qua việc xác định thành phần nguyên tố Ni tại một số điểm được đánh dấu trên Hình 7a và 7b bằng phương pháp EDX. Kết quả cho thấy tỷ lệ thành phần Ni trung bình tại 5 điểm trên Hình 7a tương ứng với mẫu 5Ni/Al là 5,06%; tỷ lệ thành phần Ni trung bình tại 4



(a)



(b)



(c)

Hình 8. Kết quả khảo sát light-off CO trên các mẫu xúc tác Ni được xử lý nhiệt ở các điều kiện khác nhau: (a) 20Ni(O-K)/Al, (b) 20Ni(O)/Al và (c) 20Ni/Al. T_{50} : Nhiệt độ tương ứng với 50%CO được chuyển hóa thành CO_2 . Hỗn hợp khí là $1\%CO/20\%O_2/79\%N_2$, GHSV = 110.000 giờ⁻¹

điểm trên Hình 7b (mẫu 30Ni/Al) là 31,20%. Kết quả này cho thấy quá trình tổng hợp xúc tác đã được thực hiện rất tốt.

Như vậy, các kết quả khảo sát hình thái xúc tác cho thấy các pha hoạt tính đều được kết tủa định hướng trên chất mang Al_2O_3 và trong các lỗ xốp của Al_2O_3 . Trong các mẫu đều không chứa tạp chất và tỷ lệ thành

phần Ni trên các mẫu đúng với tỷ lệ thành phần tổng hợp ban đầu. Khi tăng hàm lượng Ni sẽ làm giảm diện tích bề mặt và kích thước lỗ xốp.

3.3. Kết quả hoạt tính của các hệ xúc tác trên phản ứng oxy hóa hoàn toàn CO

3.3.1. Ảnh hưởng của điều kiện tiền xử lý xúc tác

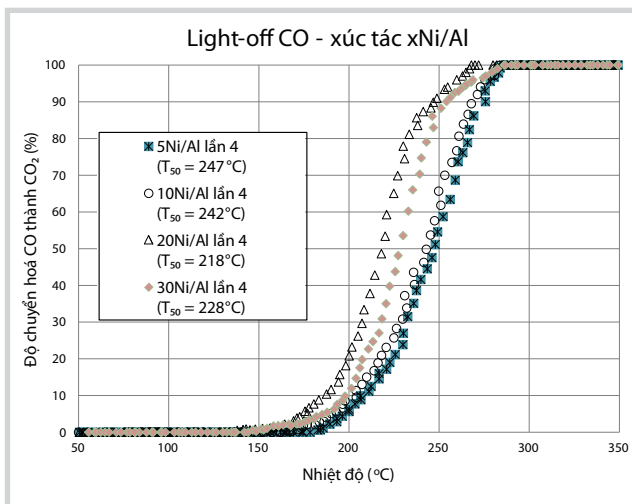
Ảnh hưởng của điều kiện xử lý nhiệt xúc tác đến hoạt tính xử lý CO được trình bày trong Hình 8 và Bảng 4. Mẫu 20Ni/Al và 20Ni(O-K)/Al có sự ổn định về hoạt tính rất tốt. Sự khác biệt trong hoạt tính oxy hóa CO thành CO₂ giữa các lần khảo sát là không đáng kể. Tuy nhiên, mẫu 20Ni(O)/Al lại cho thấy sự tăng dần hoạt tính khi tăng số lần khảo sát. Các giá trị năng lượng hoạt hóa đối với mẫu 20Ni(O)/Al giảm từ 29,2KJ/mol xuống 17,8KJ/mol sau 4 lần khảo sát light-off liên tiếp. Nếu so sánh hoạt tính xúc tác của 3 mẫu này trên cơ sở lựa chọn kết quả ổn định là kết quả lần thứ 4 (Hình 8c) thì hoạt tính giảm theo thứ tự 20Ni/Al (E = 11,5KJ/mol) < 20Ni(O-K)/Al (E = 15,7KJ/mol) < 20Ni(O)/Al (E = 17,8KJ/mol). Kết hợp với kết quả phân tích XRD có thể khẳng định pha Ni⁰ có hoạt tính oxy hóa CO tốt hơn pha NiO. Việc hoạt tính của mẫu NiO/Al chỉ đạt ổn định sau lần khảo sát light-off thứ 3 có thể liên quan đến việc pha NiO trong NiO/Al bị khử dần trong quá trình tiến hành phản ứng đến một trạng thái cân bằng. Thu mẫu NiO/Al sau khi đánh giá hoạt tính và phân tích lại thành phần pha bằng XRD, nhóm tác giả nhận thấy có sự hiện diện của peak Ni nhưng pha hoạt tính vẫn chủ yếu tồn tại ở dạng NiO. Kết quả phân tích XRD cũng cho thấy Ni trong mẫu 20Ni(O-K)/Al tồn tại cả 2 pha NiO và Ni⁰. Hoạt tính mẫu này thấp hơn mẫu đã được xử lý duy nhất trong môi trường khử (20Ni/Al) với sự hiện diện chủ yếu Ni ở pha Ni⁰. Ngoài ra, do đã được xử lý khử trong 4 giờ để đạt trạng thái oxy hóa ổn định nên hoạt tính của mẫu này ổn định ngay lần khảo sát light-off CO đầu tiên. Như vậy, đối với hệ xúc tác trên cơ sở Ni thì pha có hoạt tính tốt nhất là Ni⁰ và việc xử lý mẫu trong môi trường khử cho hiệu quả tốt nhất.

3.3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng Ni đến hoạt tính trong các mẫu xNi/Al

Đối với các mẫu xNi/Al, quá trình xử lý nhiệt được thực hiện trong môi trường khử nên hoạt tính rất ổn định và không có sự khác biệt trong 4 lần khảo sát light-off CO liên tiếp. Vì vậy, nhóm tác giả chỉ biểu diễn kết quả đường light-off CO trong lần khảo sát thứ 4, cùng T₅₀ tương ứng của mỗi xúc tác trong Hình 9 và các giá trị năng lượng hoạt hóa biểu kiến trong Bảng 5.

Bảng 4. Các giá trị năng lượng hoạt hóa biểu kiến của các xúc tác được tiền xử lý ở các điều kiện khác nhau

Xúc tác	Năng lượng hoạt hóa (KJ/mol)
20Ni(O)/Al lần 1	29,2
20Ni(O)/Al lần 2	22,7
20Ni(O)/Al lần 3	17,4
20Ni(O)/Al lần 4	17,8
20Ni/Al lần 4	11,5
20Ni(O-K)/Al lần 4	15,7



Hình 9. Kết quả khảo sát light-off CO lần 4 trên các mẫu 5Ni/Al, 10Ni/Al, 20Ni/Al và 30Ni/Al. T₅₀: Nhiệt độ tương ứng với 50%CO được chuyển hóa thành CO₂. Hỗn hợp khí là 1%CO/20%O₂/79%N₂, GHSV = 110.000 giờ⁻¹

Bảng 5. Các giá trị năng lượng hoạt hóa biểu kiến của các xúc tác có hàm lượng Ni khác nhau

Xúc tác	Năng lượng hoạt hóa (KJ/mol)
5Ni/Al	35,7
10Ni/Al	21,6
20Ni/Al	11,5
30Ni/Al	12,8

Hình 9 và Bảng 5 cho thấy khi hàm lượng Ni tăng từ 5 - 20% thì hoạt tính xúc tác tăng. Cụ thể năng lượng hoạt hóa của mẫu 20Ni/Al (11,5KJ/mol) nhỏ hơn so với mẫu 10Ni/Al (21,6KJ/mol) và 5Ni/Al (35,7KJ/mol). Kết quả này cho thấy Ni⁰ chính là pha hoạt tính của hệ xúc tác xNi/Al trong phản ứng oxy hóa hoàn toàn CO thành CO₂. Việc tăng số lượng pha hoạt tính đã làm tăng hoạt tính chuyển hóa CO. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng Ni từ 20% lên 30% thì hoạt tính lại giảm thể hiện qua việc tăng năng lượng hoạt hóa từ 11,5KJ/mol lên 12,8KJ/mol. Kết quả này có thể do việc tăng quá cao hàm lượng Ni đã làm diện tích bề mặt giảm quá mạnh. Nếu S_{BET} của mẫu 20Ni/Al đạt 107m²/g cùng thể tích lỗ xốp trung bình là 0,2cm³/g thì các giá trị tương ứng ở mẫu 30Ni/Al lần lượt chỉ là 97m²/g và 0,16cm³/g. Như vậy, khi tăng hàm lượng Ni sẽ dẫn đến 2 ảnh hưởng trái ngược đến hoạt tính xúc tác. Việc tăng

hàm lượng Ni sẽ làm tăng số lượng tâm hoạt tính và làm tăng hoạt tính chuyển hóa CO; đồng thời cũng làm giảm diện tích bề mặt, thể tích lỗ xốp và kích thước lỗ xốp trung bình. Tùy vào sự thay đổi hàm lượng sẽ có các khoảng mà yếu tố trội là số lượng tâm hoạt tính hoặc diện tích bề mặt. Với hàm lượng từ 5 - 20% Ni thì yếu tố trội là hàm lượng pha hoạt tính. Nhưng khi tăng hàm lượng Ni cao hơn 20% thì yếu tố giảm diện tích bề mặt lại trội hơn. Hệ xúc tác 20Ni/Al có sự cân bằng giữa 2 yếu tố này và cho hoạt tính oxy hóa hoàn toàn CO thành CO₂ tốt nhất trong nghiên cứu này. Trên hệ xúc tác này, quá trình oxy hóa CO thành CO₂ có thể bắt đầu ở nhiệt độ 145°C và kết thúc ở nhiệt độ khoảng 270°C.

4. Kết luận

Nhóm tác giả đã đánh giá khả năng oxy hóa hoàn toàn CO thành CO₂ bằng cách sử dụng các hệ xúc tác trên cơ sở Ni mang trên alumina. Môi trường tiền xử lý nhiệt xúc tác ảnh hưởng lớn đến đặc trưng và hoạt tính xúc tác. Trong đó, việc xử lý nhiệt xúc tác trong môi trường khử cho diện tích bề mặt và hoạt tính xúc tác tốt nhất và xác định pha có hoạt tính chuyển hóa CO tốt nhất là Ni⁰. Mẫu được tiền xử lý trong môi trường khử có năng lượng hoạt hóa quá trình oxy hóa CO là 11,5KJ/mol thấp hơn rõ rệt so với mẫu được xử lý trong môi trường oxy hóa (E = 17,8KJ/mol) hoặc mẫu được khử lại sau khi đã được oxy hóa ở nhiệt độ 550°C (E = 15,7KJ/mol). Kết quả phân tích EDX và hấp phụ N₂ cho thấy phương pháp tổng hợp cho hiệu quả, việc kết tủa định hướng pha hoạt tính trên chất mang rất tốt.

Trên cơ sở đó, nhóm tác giả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Ni đến hoạt tính xúc tác và thấy Ni⁰ là pha hoạt tính khi tăng hàm lượng Ni từ 5 - 20% giúp tăng hiệu quả xử lý CO. Năng lượng hoạt hóa cũng từ 35,7KJ/mol ở mẫu 5Ni/Al xuống 21,6KJ/mol ở mẫu 10Ni/Al và 11,5KJ/mol ở mẫu 20Ni/Al. Tuy nhiên, khi hàm lượng Ni quá cao lại làm giảm mạnh diện tích bề mặt của xúc tác và không có lợi cho phản ứng. Việc tăng hàm lượng Ni từ 20% lên 30% đã làm năng lượng hoạt hóa tăng lên khoảng 1,3KJ/mol. Liên hệ với cơ chế được đề nghị bởi Bond [26], nhóm tác giả thấy giai đoạn hấp phụ CO (khí) phụ thuộc rất mạnh vào cả sự hiện diện của Ni⁰ và diện tích bề mặt của mẫu. Quá trình tiền xử lý khử tạo ra các tâm Ni⁰, có khả năng hấp phụ rất tốt CO [32] (do CO có khả năng hình thành liên kết pi cho ngược với orbital trống trong Ni⁰). Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Ni cho thấy thì việc đưa quá nhiều Ni lên xúc tác làm giảm diện tích bề mặt của mẫu và giảm hiệu quả của quá trình hấp phụ CO.

Trong điều kiện lưu lượng thể tích rất cao (110.000 giờ⁻¹) việc oxy hóa hoàn toàn CO với hàm lượng lên đến 1% có thể thực hiện được ở nhiệt độ dưới 270°C trên xúc tác 20Ni/Al. Nhóm tác giả sẽ tiếp tục nghiên cứu nâng cao hoạt tính xúc tác này thông qua việc biến tính với một số oxide kim loại khác trước khi sử dụng Ni thu hồi để tổng hợp xúc tác với các thông số, thành phần đã tối ưu trong các nghiên cứu tiếp theo.

Tài liệu tham khảo

1. B.Singh. *Treatment of spent catalyst from the nitrogenous fertilizer industry - A review of the available methods of regeneration, recovery and disposal*. Journal of Hazardous Materials. 2009; 167: p. 24 - 37.
2. N.M.Al-Mansi, N.M.Abdel Monem. *Recovery of nickel oxide from spent catalyst*. Waste Management. 2002; 22: p. 85 - 90.
3. K.Dzulkefly, M.J.Haron, W.H.Lim, C.C.Woon. *Recovery of nickel from spent hydrogenation catalyst using chelating resin*. Journal of Oleo Science. 2002; 51: p. 749 - 751.
4. M.Marafi, A.Stanislaus, M.Absi-Halabi. *Heavy oil hydrotreating catalyst rejuvenation by leaching of foulant metals with ferric nitrate-organic acid mixed reagents*. Applied Catalysis B: Environmental. 1994; 4: p. 19 - 27.
5. H.Hulpke. *Handbook of pollution control processes*. Chemie Ingenieur Technik. 1993; 65(2): p. 189.
6. R.Jose. *Environmental catalysis*. CRC Press. 2005: p. 211 - 232.
7. Q.Z.Yang, G.J.Qi, H.C.Low, B.Song. *Sustainable recovery of nickel from spent hydrogenation catalyst: economics, emissions and wastes assessment*. Journal of Cleaner Production. 2011; 19: p. 365 - 375.
8. J.Y.Lee, S.V.Rao, B.N.Kumar, D.J.Kang, B.R.Reddy. *Nickel recovery from spent raneynickel catalyst through dilute sulfuric acid leaching and soda ash precipitation*. Journal of Hazardous Materials. 2010; 176: p. 1122 - 1125.
9. M.Marafi, A.Stanislaus. *Spent hydroprocessing catalyst management: A review: Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods*. Resources, Conservation and Recycling. 2008; 53: p. 1 - 26.
10. W.Liu, M.Flytzanistephanopoulos. *Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal fluorite oxide composite catalysts: I. Catalyst composition and activity*. Journal of Catalysis. 1995; 153: p. 304 - 316.

11. W.Y.Hernández, M.A.Centeno, S.Ivanova, P. Eloy, E.M.Gaigneaux, J.A.Odriozola, *Cu-modified cryptomelane oxide as active catalyst for CO oxidation reactions*. Applied Catalysis B: Environmental. 2012; 123 - 124: p. 27 - 35.
12. Sébastien Royer, Daniel Duprez. *Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides*. ChemCatChem. 2011; 3(1): p. 24 - 65.
13. S.A.Hosseini, A.Niaei, D.Salari, S.R.Nabavi. *Nanocrystalline AMn_2O_4 ($A = Co, Ni, Cu$) spinels for remediation of volatile organic compounds - synthesis, characterization and catalytic performance*. Ceramics International. 2012; 38: p. 1655 - 1661.
14. P.H.Bolt, F.H.P.M.Habraken, J.W.Geus. *Formation of nickel, cobalt, copper, and iron aluminates from α - and γ -alumina-supported oxides: A comparative study*. Journal of Solid State Chemistry. 1998; 135: p. 59 - 69.
15. N.R.E.Radwan. *Effects of La_2O_3 -doping on physicochemical surface and catalytic properties of nickel and manganese oxides supported on alumina*. Applied Catalysis A: General. 2004; 257: p. 177 - 191.
16. M.A.Keane, D.Y.Murzin. *A kinetic treatment of the gas phase hydrodechlorination of chlorobenzene over nickel/silica: beyond conventional kinetics*. Chemical Engineering Science. 2001; 56: p. 3185 - 3195.
17. A.Jodaei, D.Salari, A.Niaei, M.Khatamian, S.A.Hosseini. *Oxidation of ethyl acetate by a high performance nanostructure (Ni, Mn)-Ag/ZSM-5 bimetallic catalysts and development of an artificial neural networks predictive modeling*. Journal of Environmental Science and Health, Part A. 2010; 46: p. 50 - 62.
18. H.G.El-Shobaky. *Surface and catalytic properties of Co, Ni and Cu binary oxide systems*. Applied Catalysis A: General. 2004; 278: p. 1 - 9.
19. S.J.Schmiege, D.N.Belton. *Effect of hydrothermal aging on oxygen storage/release and activity in a commercial automotive catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental. 1995; 6: p. 127 - 144.
20. G.Li, Q.Wang, B.Zhao, R.Zhou, *Dynamic oxygen mobility and a new insight into the role of Ni doping in Pd/CeO₂ - ZrO₂ three-way catalysts*. Catalysis Today. 2011; 175: p. 40 - 47.
21. A.Martínez-Arias, M.Fernández-García, A.B.Hungría, A.Iglesias-Juez, J.A.Anderson. *DRIFTS-XANES study of Pd-Ni/(Ce,Zr)O_x/Al₂O₃ model automotive catalysts*. Catalysis Today. 2007; 126: p. 90 - 95.
22. A.Iglesias-Juez, A.B.Hungría, A.Martínez-Arias, J.A.Anderson, M.Fernández-García. *Pd-based (Ce, Zr)O_x-supported catalysts: Promoting effect of base metals (Cr, Cu, Ni) in CO and NO elimination*. Catalysis Today. 2009; 143: p. 195 - 202.
23. M.V.Twigg. *Catalytic control of emissions from cars*. Catalysis Today. 2011; 163: p. 33 - 41.
24. C.J.Heyes, J.G.Irwin, H.A.Johnson, R.L.Moss. *The catalytic oxidation of organic air pollutants. 1. Single metal oxide catalysts*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 1982; 32: p. 8.
25. J.J.Spivey. *Complete catalytic oxidation of volatile organics*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 1987; 26: p. 2165 - 2180.
26. G.C.Bond. *Heterogeneous catalysis: Principles and applications*. Clarendon Press. 1974.
27. N.Le Phuc, E.Corbos, X.Courtois, F.Can, S.Royer, P.Marecot, D.Duprez. *Influence of Mn and Fe addition on the NO_x storage-reduction properties and SO₂ poisoning of a Pt/Ba/Al₂O₃ model catalyst*. Topics in Catalysis. 2009; 52: p. 1771 - 1775.
28. N.Le Phuc, X.Courtois, F.Can, S.Royer, P.Marecot, D.Duprez. *NO_x removal efficiency and ammonia selectivity during the NO_x storage-reduction process over Pt/BaO(Fe, Mn, Ce)/Al₂O₃ model catalysts. Part I: Influence of Fe and Mn addition*. Applied Catalysis B: Environmental. 2011; 102: p. 353 - 361.
29. P.J.Berlowitz, C.H.F.Peden, D.W.Goodman. *Kinetics of CO oxidation on Single-Crystal Pd, Pt, and Ir*. The Journal of Physical Chemistry. 1988; 92: p. 5213 - 5221.
30. E.C.Corbos, X.Courtois, F.Can, P.Marécot, D.Duprez. *NO_x storage properties of Pt/Ba/Al model catalysts prepared by different methods: Beneficial effects of a N₂ pre-treatment before hydrothermal aging*. Applied Catalysis B: Environmental. 2008; 84: p. 514 - 523.
31. U.Lassi, R.Polvinen, S.Suhonen, K.Kallinen, A.Savimaki, M.Harkonen, M.Valden, R.L.Keiski. *Effect of ageing atmosphere on the deactivation of Pd/Rh automotive exhaust gas catalysts: catalytic activity and XPS studies*. Applied Catalysis A: General. 2004; 263: p. 241 - 248.
32. P.A.Cox. *Inorganic chemistry (2nd edition)*. Taylor & Franchis. 2004: p. 235 - 242.

Nickel recovery from spent catalyst for environmental catalyst preparation: The influence of pre-treatment conditions and Ni loading on removal of carbon monoxide over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts

Le Phuc Nguyen, Bui Vinh Tuong, Nguyen Hoai Thu
Nguyen Sura, Luong Ngoc Thuy

Vietnam Petroleum Institute

Email: nguyenlp@pvpro.com.vn

Summary

Spent catalysts of fertiliser plants containing metals such as Ni, Co and Cr, etc. are considered toxic waste. Researches in reclaiming Ni to prepare environmental catalyst for removal of exhaust gases have not only economic but also environmental benefits. In this paper, the Ni based catalyst models for CO total oxidation were studied. The influences of preparation conditions as well as Ni loading on catalyst properties and catalyst performances were also discussed.

The catalytic activity was evaluated by the CO light-off tests (the conversion of CO to CO₂ versus temperature) conducted at GHSV = 110,000 h⁻¹ under atmospheric pressure with 1%CO. The results of SEM-EDX and N₂ adsorption demonstrate that the efficient oriented precipitation of active phase on the alumina support can be achieved by our preparation protocol. The Ni⁰ is found to be the most active phase compared to NiO; therefore, all pre-reduced samples show higher catalytic activities. The efficiency of CO removal can be enhanced by increasing the Ni loading from 5% to 20%. However, the excess substitution of Ni (over 20%) can lead to the dramatic decrease of S_{BET} which negatively affects the catalyst performance. At high GHSV (110,000 h⁻¹) and P = 1 bar, the total oxidation of CO in the mixture of 1%CO/20%O₂/N₂ can be obtained at T°C < 270°C over 20%Ni/Al₂O₃ catalyst.

Key words: CO treatment, spent catalysts, fertiliser plant, Ni, light-off CO, catalyst pretreatment.