



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
2-0001804

(51)⁷ **B01J 23/00**, C07C 7/163, C01F 7/02,
C10G 45/48

(13) Y

(21) 2-2017-00333 (22) 22.09.2015
(67) 1-2015-03490
(45) 25.09.2018 366 (43) 25.12.2015 333
(73) TRUNG TÂM NGHIÊN CỨU VÀ PHÁT TRIỂN CHẾ BIẾN DẦU KHÍ (PVPRO)
(VN)
Số 4 Nguyễn Thông, phường 7, quận 3, thành phố Hồ Chí Minh
(72) Nguyễn Mạnh Huấn (VN), Bùi Đức Tài (VN), Ngô Thúy Phượng (VN)

(54) **QUY TRÌNH SẢN XUẤT VIÊN CHẤT XÚC TÁC DỪNG CHO QUÁ TRÌNH
KHỬ LƯU HUỖNH BẰNG HYĐRO**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập quy trình sản xuất viên chất xúc tác dùng cho quá trình khử lưu huỳnh bằng hydro (Hydrodesulfurization, HDS) bao gồm các bước:

(i) Tạo ra chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có dạng viên cầu bằng cách trộn bột $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và/hoặc $\text{Al}(\text{OH})_3$ với thủy tinh lỏng, sau đó vê viên, sấy khô và nung viên này ở nhiệt độ từ 520 đến 570°C để tạo ra viên chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;

(ii) Tẩm đều dung dịch muối của molybden nhiệt phân được lên viên chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thu được ở bước (i), sau đó sấy khô và nung ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 3 giờ; và

(iii) Tiếp tục tẩm hỗn hợp dung dịch muối niken và coban nhiệt phân được lên viên chất mang thu được ở bước (ii), sau đó sấy khô và nung ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 3 giờ để tạo ra viên chất xúc tác, trong đó tỷ lệ mol của Ni/Co trong hỗn hợp dung dịch muối nằm trong khoảng từ 0,1/1 đến 1/1.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích liên quan đến việc khử các hợp chất lưu huỳnh trong khí thiên nhiên hoặc tương tự. Cụ thể, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất viên chất xúc tác dùng cho quá trình khử lưu huỳnh bằng hydro (HDS: Hydrodesulfurization) và chất xúc tác thu được từ quy trình này. Viên chất xúc tác này có hoạt tính và độ bền cao.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Hiện nay, trong công nghiệp có nhiều phương pháp để xử lý các hợp chất lưu huỳnh trong khí thiên nhiên, tuy nhiên các phương pháp truyền thống khó có khả năng xử lý sâu. Quá trình HDS kết hợp hấp thụ ZnO là một trong những phương pháp rất phổ biến để xử lý các hợp chất lưu huỳnh trong các quá trình lọc, hóa dầu, đặc biệt là trong việc xử lý sâu các hợp chất lưu huỳnh xuống hàm lượng rất thấp (dưới 1ppmv) cho một số mục đích khác nhau [Lampert, J., *Selective catalytic oxidation: a new catalytic approach to the desulfurization of natural gas and liquid petroleum gas for fuel cell reformer applications*. Journal of Power Sources, 2004. 131(1-2): p. 27-34].

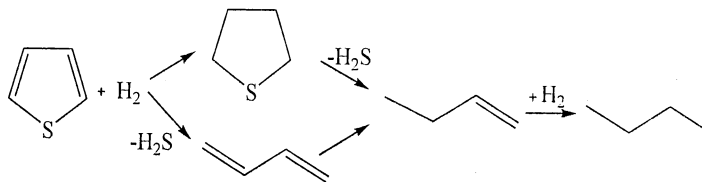
Theo đó, khí H_2 được bổ sung để phản ứng với các hợp chất lưu huỳnh để tạo ra H_2S . Quá trình này dùng chất xúc tác điển hình là Ni-Mo/ Al_2O_3 hoặc Co-Mo/ Al_2O_3 , theo sau đó là quá trình hấp thụ H_2S bằng kẽm oxit ở 300 đến 400°C.

Về mặt nhiệt động học, các phản ứng HDS là các phản ứng tỏa nhiệt và xảy ra hoàn toàn [Hensen, E.J.M., et al., *Kinetics and Mechanism of Thiophene Hydrodesulfurization over Carbon-Supported Transition Metal Sulfides*. Journal of catalysis, 1996. 163: p. 429–435], [E. Hensen *Hydrodesulfurization catalysis and mechanism of supported transition metal*

sulfides. 2000, Eindhoven University of Technology]. Phản ứng HDS các hợp chất chứa lưu huỳnh có thể xảy ra theo hai hướng. Hướng thứ nhất: nguyên tử lưu huỳnh bị loại trực tiếp khỏi phân tử dựa trên cơ chế hydro hóa trực tiếp (direct desulfurization – DDS), hướng phản ứng thứ hai: no hóa bằng hydro và sau đó loại lưu huỳnh (cơ chế hydro hóa – HYD) [E. Hensen *Hydrodesulfurization catalysis and mechanism of supported transition metal sulfides*. 2000, Eindhoven University of Technology]. Cả hai hướng phản ứng xảy ra song song với nhau do các tâm hoạt tính khác nhau trên bề mặt chất xúc tác. Hướng phản ứng nào chiếm ưu thế phụ thuộc vào bản chất của hợp chất chứa lưu huỳnh, điều kiện phản ứng và chất xúc tác được sử dụng. Ở cùng điều kiện phản ứng, quá trình HDS dibenzothiophen có xu hướng khử lưu huỳnh trực tiếp, trong khi đó các dẫn xuất alkyl ở các vị trí 4,6 của dibenzothiophen (ví dụ 4,6-dimetyldibenzothiophen) phản ứng theo cả hai hướng hydro hóa và khử lưu huỳnh trực tiếp [P.T., V. and F. J.L.G., *Catal. Rew. Sci. Eng* 1996. 38 (161)]. Một số cơ chế của phản ứng HDS các hợp chất lưu huỳnh như sau:

- Mercaptan R-S-H: $\text{R-S-H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{R-H} + \text{H}_2\text{S}$;
- Sulfua R1-S-R2: $\text{R1-S-R2} + \text{H}_2 \rightarrow \text{R1-H} + \text{R2-H} + \text{H}_2\text{S}$;
- Disulfua R1-S-S-R2: $\text{R1-S-S-R2} + \text{H}_2 \rightarrow \text{R1-H} + \text{R2-H} + \text{H}_2\text{S}$;

- Thiophen:



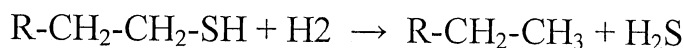
Hoạt tính với phản ứng HDS của các hợp chất chứa lưu huỳnh trong quá trình HDS được sắp xếp theo thứ tự sau: thiophen > alkylthiophen > benzothiophen > alkylbenzothiophen > dibenzothiophen và alkylidibenzothiophen không thể ở vị trí 4,6 > alkylidibenzothiophen với gốc alkyl thế ở vị trí 4,6 [E. Hensen *Hydrodesulfurization catalysis and*

mechanism of supported transition metal sulfides. 2000, Eindhoven University of Technology].

Các hợp chất chứa lưu huỳnh trong khí thiên nhiên thường là các mercaptan mạch thẳng, có hoạt tính cao. Quá trình khử lưu huỳnh có thể theo hướng tách H_2S sau đó hydro hóa:



Hoặc theo hướng hydro hóa trực tiếp:



Phản ứng tách H_2S dựa trên chất xúc tác axit-bazơ trên bề mặt kim loại được sulfit hóa. Quá trình này là một ví dụ của phản ứng tách β -H Hofmann. Phản ứng hydro hóa nối đôi và hydro hóa trực tiếp các hợp chất lưu huỳnh xảy ra trên bề mặt sulfit kim loại, tương tự như phản ứng hydro hóa trên bề mặt kim loại, ở đây các liên kết C-S và H-H bị bẻ gãy và hình thành các liên kết C-H và S-H. Các hợp chất lưu huỳnh không có β -H sẽ dễ bị tách hơn là thực hiện hydro hóa. Hợp chất lưu huỳnh không có β -H như metan mercaptan chỉ thực hiện quá trình HDS thông qua hướng hydro hóa trực tiếp.

Chất xúc tác cho quá trình HDS

Quá trình xử lý hydro có một vai trò đặc biệt trong công nghiệp lọc hóa dầu vì các sản phẩm từ dầu phải được làm sạch các hợp chất lưu huỳnh, nito, v.v., vì đây là những chất có hại cho môi trường và có khả năng làm ngộ độc chất xúc tác cao (hầu hết các chất xúc tác dễ bị mất hoạt tính do bị làm ngộ độc bởi lưu huỳnh). Chất xúc tác cho các quá trình xử lý bằng hydro được nghiên cứu từ những năm 1920 khi các nhà nghiên cứu của Đức phát triển hệ xúc tác chưa sulfit hóa để hóa lỏng than đá. Ban đầu người ta sử dụng riêng lẻ từng loại oxit như WO_3 , MgO , MoO_3 , hoặc tương tự và $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ để làm chất xúc tác cho quá trình xử lý bằng hydro (hydrotreating) [Donath, E.E.,

History of Catalysis in Coal Liquefaction. Catalysis, Science and Technology, 1982. 3]. Sau đó, người ta chế tạo chất xúc tác dạng hỗn hợp các oxit, ví dụ như hỗn hợp MoO_3 (56,5% khối lượng), ZnO (30%), MgO (16,5%) là một chất xúc tác điển hình cho các quá trình xử lý với hydro trong giai đoạn này [Donath, E.E., *History of Catalysis in Coal Liquefaction*. Catalysis, Science and Technology, 1982. 3], [Donath, E.E., *Advances in Catalysis* Academic Press, 1956. VIII: p. 239].

Hệ xúc tác kim loại/chất mang cho các quá trình xử lý bằng hydro được nghiên cứu trong và sau chiến tranh thế giới thứ hai. Năm 1943, chất mang đầu tiên được sử dụng nghiên cứu là bentonit với xúc tác Mo/bentonit [Donath, E.E., *History of Catalysis in Coal Liquefaction*. Catalysis, Science and Technology, 1982. 3]. Sau đó, các nghiên cứu về xúc tác cho các quá trình xử lý bằng hydro nói chung và quá trình HDS nói riêng được tập trung nhiều hơn và các hệ xúc tác liên tục được cải tiến.

Ngày nay, chất xúc tác cho quá trình HDS là dạng kim loại chuyển tiếp trên chất mang. Các kim loại chuyển tiếp thuộc nhóm 3d, 4d, 5d đã được nghiên cứu chủ yếu để làm chất xúc tác khử lưu huỳnh. Hoạt tính của các kim loại chuyển tiếp này đối với phản ứng HDS được mô tả như sau: Ru, Os, Pt, Pd, Rh, Re, Ir có hoạt tính cao hơn so với các kim loại Mo, W, Cr, Co, Ni, Fe... [E. Hensen *Hydrodesulfurization catalysis and mechanism of supported transition metal sulfides*. 2000, Eindhoven University of Technology]. Tuy nhiên, các hợp chất lưu huỳnh gây ngộ độc xúc tác rất mạnh, các tâm kim loại rất nhanh mất hoạt tính. Qua nhiều nghiên cứu ([Hensen, E.J.M., et al., *Kinetics and Mechanism of Thiophene Hydrodesulfurization over Carbon-Supported Transition Metal Sulfides*. Journal of catalysis, 1996. 163: p. 429–435]; [E. Hensen *Hydrodesulfurization catalysis and mechanism of supported transition metal sulfides*. 2000, Eindhoven University of Technology]; [Topsoe H., C.B.S., Massoth F.E. , , *Catalysis: science and technology*.

1996. 11: p. 310 – 316]; [Vũ Thị Thu Hà, N.T.S., *Nghiên cứu quá trình hydro khử lưu huỳnh sâu phân đoạn diezen*. Tạp chí hóa học, 2005. T43(5A): p. 94 – 100]), các nhà khoa học cho rằng xúc tác CoMo/chất mang và NiMo/chất mang sau khi được biến tính (sulfít hóa) có khả năng chống ngộ độc tốt nhất trong khi vẫn có hoạt tính HDS cao. Do vậy, hiện nay các hướng nghiên cứu đang tập trung vào các xúc tác CoMo/chất mang, NiMo/chất mang (chủ yếu là γ -Al₂O₃ do có diện tích bề mặt cao) và có thể phân tán thêm một hoặc một số kim loại khác như: W, Cr, Ga, K, v.v., để tăng hoạt tính cũng như độ chọn lọc cho chất xúc tác.

Nếu xét trên phương diện đưa từng kim loại lên chất mang thì Mo/ γ -Al₂O₃ đã sulfít hóa có hoạt tính cao hơn so với Co hay Ni/ γ -Al₂O₃ đã sulfít trong việc khử các hợp chất chứa S, O và N. Do đó, Mo đã sulfít hóa được xem như chất xúc tác truyền thống. Hỗn hợp CoMo/ γ -Al₂O₃ và NiMo/ γ -Al₂O₃ sau khi sulfít hóa lại có hoạt tính cao hơn Mo/ γ -Al₂O₃. Do đó, Ni và Co thường được sử dụng như chất xúc tiến cho xúc tác Mo/ γ -Al₂O₃ [Ertl, G., et al., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Vol. 1. 2008: WILEY-VCH].

Ngoài pha hoạt tính thì chất mang cũng ảnh hưởng rất lớn đến hiệu quả của chất xúc tác. Chất mang được sử dụng cho xúc tác HDS phải có yêu cầu: bề mặt riêng lớn, mao quản trung bình, có độ axit trung bình, bền nhiệt và thủy nhiệt. Do vậy người ta thường sử dụng oxit nhôm dạng vô định hình và dạng gamma để làm chất mang cho xúc tác HDS. γ -Al₂O₃ có diện tích bề mặt riêng khoảng 170 – 240 m²/g, thể tích mao quản trong khoảng 0,5 – 0,8 ml/g và có đường kính mao quản trong khoảng 30 – 100 Å rất thích hợp để làm chất mang cho xúc tác HDS [Mey, D., et al., *HDS of a model FCC gasoline over a sulfited CoMo/Al₂O₃ catalyst: Effect of the addition of potassium*. Journal of catalysis, 2004. 227(2): p. 436-447].

Trong các loại chất xúc tác cho phản ứng HDS thì chất xúc tác CoMo/Al₂O₃ được sử dụng nhiều nhất hiện nay vì vừa có thể hoạt động tốt

với nguyên liệu nhiều lưu huỳnh, vừa có hoạt tính cao với phản ứng HDS, do đó đây cũng là loại xúc tác được tập trung nghiên cứu nhiều nhất. Có rất nhiều lý thuyết khác nhau chỉ ra các dạng tồn tại của coban, molybden trên chất mang. Nói về các dạng tồn tại của coban và molybden phân tán trên Al_2O_3 , các nghiên cứu chỉ ra rằng sau khi sunfua hóa tạo xúc tác, thì $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tồn tại ở các dạng coban aluminat, CoMoS , Co_9S_8 , MoS_2 . Trong đó chỉ có hai dạng CoMoS và MoS_2 là có hoạt tính với phản ứng hydrodesunfua hóa, còn hai dạng còn lại là sản phẩm không mong muốn của quá trình phân tán kim loại và sunfua hóa chất xúc tác [E. Hensen *Hydrodesulfurization catalysis and mechanism of supported transition metal sulfites*. 2000, Eindhoven University of Technology]. Theo xu hướng phát triển của ngành công nghiệp hóa dầu, luôn có nhu cầu cao về chất xúc tác HDS có hoạt tính, độ bền cơ học và hóa học ngày càng cao, đồng thời, có giá rẻ, tuổi thọ chất xúc tác cao.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất quy trình sản xuất viên chất xúc tác phù hợp cho quá trình HDS các hợp chất khí trong khí thiên nhiên với độ chọn lọc và hiệu suất chuyển hóa cao, và đề xuất viên chất xúc tác thu được từ quy trình này.

Trải qua quá trình nghiên cứu sâu rộng, các tác giả giải pháp hữu ích đã phát hiện ra rằng để đạt được mục đích nêu trên thì việc lựa chọn tốt loại, cấu trúc của chất mang, loại pha hoạt tính và các hợp chất pha tạp thích hợp để cải thiện đặc trưng của chất xúc tác và trình tự tạo ra các pha hoạt tính, pha biến tính trên chất mang là các yếu tố quyết định giúp hoàn thành giải pháp hữu ích này.

Do đó, giải pháp hữu ích đề xuất:

[1] Quy trình sản xuất viên chất xúc tác dùng cho quá trình khử lưu huỳnh bằng hydro (Hydrodesulfurization, HDS) bao gồm các bước:

(i) Tạo ra chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có dạng viên cầu bằng cách trộn bột $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và/hoặc $\text{Al}(\text{OH})_3$ với thủy tinh lỏng, sau đó vê viên, sấy khô và nung viên này ở nhiệt độ từ 520 đến 570°C để tạo ra viên chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;

(ii) Tẩm đều dung dịch muối của molypden nhiệt phân được lên viên chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thu được ở bước (i), sau đó sấy khô và nung ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 3 giờ; và

(iii) Tiếp tục tẩm hỗn hợp dung dịch muối niken và coban nhiệt phân được lên viên chất mang thu được ở bước (ii), sau đó sấy khô và nung ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 3 giờ để tạo ra viên chất xúc tác, trong đó tỷ lệ mol của Ni/Co trong hỗn hợp dung dịch muối nằm trong khoảng từ 0,1/1 đến 1/1.

[2] Quy trình theo mục [1], trong đó trong bước (i), lượng dùng của thủy tinh lỏng từ 10 đến 20% khối lượng, lượng dùng của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ từ 80 đến 90% khối lượng.

[3] Quy trình theo mục [1] hoặc [2], trong đó lượng của các muối thủy phân được sử dụng sao cho viên chất xúc tác thu được, không tính thành phần thủy tinh lỏng, chứa 10 đến 20% khối lượng MoO_3 , 2 đến 4% khối lượng CoO , 0,2 đến 4% khối lượng NiO và 72 đến 87,7% khối lượng $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

[4] Quy trình theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [3], trong đó tổng số mol của Ni và Co trên tổng số mol Ni, Co và Mo trong các dung dịch muối là 0,3.

Theo một phương án khác, giải pháp hữu ích còn đề cập đến viên chất xúc tác thu được từ quy trình nêu trên.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 là hình ảnh thực tế viên chất xúc tác HDS thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Dưới đây, giải pháp hữu ích được mô tả một cách chi tiết hơn theo từng bước thực hiện của quy trình và từng thành phần của viên chất xúc tác.

Quy trình sản xuất viên chất xúc tác được thực hiện qua các bước cụ thể như sau:

(i) Tạo ra chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có dạng viên cầu bằng cách trộn bột $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và/hoặc $\text{Al}(\text{OH})_3$ với thủy tinh lỏng, sau đó vê viên, sấy khô và nung viên này ở nhiệt độ từ 520 đến 570°C để tạo ra viên chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;

(ii) Tẩm đều dung dịch muối của molybden nhiệt phân được lên viên chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thu được ở bước (i), sau đó sấy khô và nung ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 3 giờ; và

(iii) Tiếp tục tẩm hỗn hợp dung dịch muối niken và coban nhiệt phân được lên viên chất mang thu được ở bước (ii), sau đó sấy khô và nung ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 3 giờ để tạo ra viên chất xúc tác, trong đó tỷ lệ mol của Ni/Co trong hỗn hợp dung dịch muối nằm trong khoảng từ 0,1/1 đến 1/1.

Thành phần chất xúc tác

Pha hoạt tính MoO_3

MoO_3 được tạo ra trên viên chất mang trong quá trình chế tạo chất xúc tác với hàm lượng MoO_3 thay đổi trong khoảng từ 10 đến 20% khối lượng. Tốt hơn là MoO_3 được tạo ra từ quá trình nhiệt phân dung dịch muối nhiệt phân được của Mo. Tốt nhất muối này là muối $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Khi tăng hàm lượng pha hoạt tính tương ứng với hàm lượng MoO_3 từ 10 lên 20%, diện tích bề mặt giảm khoảng 30% từ 155 m²/g xuống còn 123 m²/g. Điều này được giải thích là do khi tăng hàm lượng pha hoạt tính, pha hoạt tính phân bố không những lên bề mặt chất mang mà còn trong lỗ xốp của chất mang. Điều này làm giảm kích thước lỗ xốp, cũng như giảm thể tích lỗ

xốp, qua đó làm giảm bề mặt riêng của chất xúc tác. Do đó, lượng của pha hoạt tính MoO_3 không nên lớn hơn 20% khối lượng do sẽ làm giảm hoạt tính của chất xúc tác, lượng nhỏ hơn 10% khối lượng cũng không được ưu tiên do hoạt tính xúc tác tính trên đơn vị khối lượng xúc tác là yếu.

Pha hoạt tính này được tạo ra bằng cách tẩm đều dung dịch muối nhiệt phân được của molypden lên trên viên chất mang hình cầu đã được chế tạo sẵn. Lượng nhất định muối theo tính toán sẽ được hòa tan trong nước và tẩm lên viên chất mang. Tất cả các biện pháp tẩm đều có thể được sử dụng, tuy nhiên, tốt nhất là sử dụng một trong hai phương pháp sau. Phương pháp thứ nhất, một lượng nước bằng khoảng hai lần khối lượng viên chất mang được dùng để hòa tan muối molypden, sau đó, tất cả viên chất mang được ngâm vào trong dung dịch này, cô cạn dung dịch để muối bám đều vào cấu trúc của chất mang. Phương pháp thứ hai, dung dịch muối molypden có nồng độ cao được phun đều trên bề mặt viên chất mang, trong khi viên chất mang được đảo trộn. Cuối cùng, viên chất mang được sấy khô, và đem đi nung ở nhiệt độ 500°C để khử muối molypden về dạng MoO_3 .

Pha hoạt tính CoO - biến tính NiO

CoO giúp cho sự phân tán của hạt MoO_3 trên chất xúc tác được thuận lợi hơn. Khi tiến hành tẩm tuần tự, mẫu xúc tác tẩm theo thứ tự Co trước, sau đó tẩm Mo lên sau có diện tích bề mặt riêng thấp hơn. Điều này có thể được giải thích là do Co có khả năng liên kết mạnh với chất mang, do đó dễ dàng phân bố đều trên bề mặt và lỗ xốp của chất mang làm giảm diện tích bề mặt. Tuy nhiên, kết quả cho thấy phương pháp tẩm tuần tự Mo trước – Co sau cho độ chuyển hóa tốt nhất vì theo cách này giảm được lực liên kết của Co với chất mang làm cho Co dễ được hoạt hóa hơn. Ngoài ra, liên kết của Mo và chất mang cũng không mạnh do đó pha hoạt tính dễ dàng được hoạt hóa.

Tốt hơn là CoO được tạo ra từ quá trình nhiệt phân muối nhiệt phân được của coban, tốt hơn là muối nitrat, chẳng hạn như $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

NiO có khả năng làm tăng hoạt tính của xúc tác trong quá trình HDS. Tương tự như CoO, tốt nhất là NiO được tạo ra từ xuất phát từ muối nitrat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tuy nhiên, khi pha hoạt tính được biến tính với Ni thông qua việc thay toàn bộ Co trong thành phần pha hoạt tính thì diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác thay đổi không đáng kể. Điều đó chứng tỏ chất biến tính được sử dụng không ảnh hưởng đến hình thái của chất xúc tác.

Ngoài ra, đối với mẫu được biến tính bằng NiO, quá trình khử Mo^{6+} ở nhiệt độ thấp khá thấp và mức độ khử cao hơn một ít so với chất xúc tác không biến tính. Điều này được giải thích là do các tâm Ni khi đã được khử có khả năng lưu giữ và phân tán H_2 đến bề mặt Mo làm thuận lợi cho quá trình khử các tâm Mo này.

Đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng Ni, kết quả cho thấy khi thay thế 50% mol Co bằng Ni thì hoạt tính của chất xúc tác là lớn nhất (không khác biệt nhiều so với biến tính 25% Ni), trong khi đó nếu biến tính hoàn toàn bằng Ni thì hoạt tính lại thấp hơn. Điều này có thể được giải thích là do chất xúc tác CoMo ưu tiên hoạt hoá phản ứng hydro phân (dùng hydro trực tiếp tách dị nguyên tố ra khỏi hợp chất hữu cơ) hơn là phản ứng hydro hoá làm no hoá vòng thơm và nối đôi [Prins, R., *Hydrotreating*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA]. Chính vì lý do này, trong công nghiệp, chất xúc tác CoMo được định hướng nhiều hơn cho phản ứng HDS trong khi xúc tác NiMo được định hướng sử dụng cho quá trình loại nitơ (HDN) [Prins, R., *Hydrotreating*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA].

Để tạo ra CoO và NiO trên viên chất mang đã có MoO_3 , hỗn hợp dung dịch muối nhiệt phân được của coban và niken được chuẩn bị tương tự như đối với việc tẩm muối molypden, chỉ khác là viên chất mang lúc này là viên chất mang đã có tâm hoạt động MoO_3 . Việc sấy khô, nung được thực hiện tương tự như với MoO_3 .

Lượng của CoO nằm trong khoảng từ 2 đến 4% khối lượng, lượng của NiO nằm trong khoảng từ 0,2 đến 4% khối lượng.

Theo một phương án ưu tiên, tổng số mol của Ni và Co trên tổng số mol Ni, Co và Mo trong các dung dịch muối là 0,3. Đây là tỷ lệ tối ưu nhất để chất xúc tác tạo ra có hoạt tính và độ bền cao nhất.

Viên chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt lớn và có khả năng phân tán tốt pha hoạt tính và làm tăng số lượng tâm hoạt tính trên bề mặt hệ xúc tác, nhờ thế tăng khả năng chuyển hóa của chất xúc tác. Mặt khác, chất mang này cũng giúp tăng độ bền của chất xúc tác.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có thể được mua trên thị trường hoặc được điều chế từ nhôm hydroxyt. Tốt nhất nếu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được điều chế từ nhôm hydroxyt Tân Bình.

Có nhiều phương pháp có thể được dùng để tạo ra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ như phương pháp hòa tan - kết tủa, phương pháp tổng hợp từ tiền chất nhôm nitrat, và phương pháp sol-gel. Tốt nhất $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được tổng hợp theo phương pháp bao gồm các bước sau:

- Hòa tan hoàn toàn $\text{Al}(\text{OH})_3$ bằng dung dịch NaOH 30% trong thời gian 30 phút, sau khi để lắng trong thời gian 15 giờ, lọc lấy phần dung dịch;
- Bổ sung dung dịch H_2O_2 30% để oxy hóa và lọc nhằm loại bỏ hoàn toàn tạp chất;
- Bổ sung dung dịch H_2SO_4 30% bằng cách nhỏ giọt từ từ cho đến khi độ pH của dung dịch đạt 9 thì dừng lại, già hóa hỗn hợp ở nhiệt độ từ 80 đến 90°C trong thời gian 3 giờ, lọc và rửa bằng nước nóng;
- Lọc rửa để thu hồi kết tủa, sấy khô ở 100°C trong thời gian 5 giờ và nung ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 5 giờ để tạo ra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thích hợp dùng trong giải pháp hữu ích, kích thước lỗ xốp trung bình của chất mang này là 5nm.

Viên chất mang được tạo ra bằng cách trộn đều 80 đến 90% khối lượng bột $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hoặc bột nhôm hydroxyt với 10 đến 20% khối lượng thủy tinh lỏng, sau đó vê viên trên máy vê viên dạng trống quay, sấy khô và nung viên này ở nhiệt độ từ 520 đến 570°C trong thời gian 2 giờ để tạo ra viên chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Việc sử dụng trực tiếp nhôm hydroxyt chưa qua xử lý tạo thuận lợi cho quá trình sản xuất công nghiệp, tuy nhiên, chất lượng của viên chất mang sẽ không tốt bằng việc đi từ bột $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Thủy tinh lỏng là loại bất kỳ có bán sẵn trên thị trường. Kích thước của viên chất mang tùy thuộc vào yêu cầu của thiết bị công nghiệp, thông thường nó nằm trong khoảng từ 3 đến 6mm. Viên chất mang có dạng hình cầu sẽ tăng được độ bền cơ học so với viên chất xúc tác dạng hình trụ thương phẩm.

Lượng của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, không kể thành phần thủy tinh lỏng do chúng đơn thuần chỉ là chất kết dính để tạo ra viên chất mang, trong chất xúc tác nằm trong khoảng từ 72 đến 87,7 % khối lượng.

Quy trình thực hiện phản ứng HDS bằng cách sử dụng chất xúc tác theo giải pháp hữu ích

Chuẩn bị xúc tác: cân 3g xúc tác đưa vào ống phản ứng.

Gia nhiệt ống phản ứng, gia nhiệt lên 350°C và dùng dòng khí N_2 để đuổi ẩm liên kết trong mẫu xúc tác trong 1 giờ.

Hoạt hóa xúc tác bằng khí $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ ở điều kiện 330°C, 1 bar (0,1Mpa) trong 8 giờ, sau đó làm nguội và đuổi khí trong ống phản ứng bằng dòng N_2 , cô lập ống phản ứng để tránh oxy đi vào làm hỏng chất xúc tác.

Quy trình thực hiện phản ứng HDS với nguyên liệu chứa metyl mercaptan: mở khí CH_4 và khí $\text{CH}_3\text{SH}/\text{H}_2\text{S}$, điều chỉnh lưu lượng từng dòng bởi bộ điều khiển lưu lượng khối (MFC: mass flow controler), áp suất được duy trì ở áp suất khí quyển; ổn định dòng trong 30 phút; bật bộ công tắc gia nhiệt, cài đặt nhiệt độ thích hợp.

Thu và phân tích sản phẩm. Sản phẩm được phân tích định danh và định lượng trên thiết bị sắc ký khí (GC: Gas Chromatography) (Agilent Technologies 7890A) với cột kích thước 60m x 0,53mm x 5 μ m. Chương trình nhiệt độ: Bắt đầu ở 40°C giữ trong 1,5 phút, tăng nhiệt độ với tốc độ 15°C/phút, nhiệt độ cuối 200°C. Thu thập các dữ liệu để đánh giá.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1: Sản xuất viên chất mang γ -Al₂O₃

Trước tiên, một lượng Al(OH)₃ Tân Bình được hòa tan bằng dung dịch NaOH 30%, ở 60°C trong 30 phút. Sau đó hỗn hợp này được để yên trong khoảng 15 giờ để những tạp chất không tan lắng hết. Lọc lấy phần dung dịch và dùng dung dịch H₂O₂ 30% để oxy hóa và lọc nhằm loại bỏ hoàn toàn những tạp chất. Quá trình tái kết tủa được thực hiện trên dung dịch sau lọc bằng cách nhỏ giọt từ từ dung dịch H₂SO₄ 30%, nhiệt độ 90°C đến khi độ pH của dung dịch bằng 9 thì dừng lại. Hỗn hợp kết tủa sau khi được già hóa 3 giờ ở nhiệt độ 90°C thì được lọc và rửa bằng nước nóng. Sau đó, kết tủa được sấy ở 100°C trong 5 giờ và nung ở 500°C trong 5 giờ để thu được γ -Al₂O₃.

γ -Al₂O₃ được trộn với 20% thủy tinh lỏng để yên trong 15 phút để tạo mầm, sau đó đem tạo viên bằng chảo quay với tốc độ quay 20 vòng/phút, hạt đạt kích cỡ mong muốn khoảng 6mm sau 30 phút. Sau đó, đem sấy ở 70°C trong 5 giờ và nung hạt tại 550°C trong 2 giờ với tốc độ tăng nhiệt là 1°C/phút.

Ví dụ 2: Sản xuất chất xúc tác HDS không có chất biến tính NiO

Để chế tạo 100g xúc tác HDS không biến tính NiO theo phương pháp tẩm lần lượt: i) cân 128g muối (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, hòa tan lượng muối trên với 300 mL nước và tẩm lên 82g viên chất mang thu được ở Ví dụ 1, sấy khô viên chất mang đã được tẩm muối molyden tại 100°C trong 5 giờ, nung ở 500°C trong 3 giờ để tạo ra viên chất mang đã có tẩm hoạt động MoO₃. ii)

Cân 9,4g muối $\text{Co}(\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hòa tan hai muối trong 30 mL nước và tẩm lên viên chất mang sau khi nung ở trên. Sau đó, sấy khô ở 100°C trong 5 giờ, nung 500°C trong 3 giờ với tốc độ tăng nhiệt là $1^\circ\text{C}/\text{phút}$ sẽ tạo thành sản phẩm chất xúc tác HDS không có NiO (gọi tắt là XT1).

Ví dụ 3: Sản xuất chất xúc tác HDS có NiO theo giải pháp hữu ích

Cân 128g muối $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, hòa tan lượng muối trên với 300 mL nước và tẩm lên 82g viên chất mang thu được ở Ví dụ 1, sấy khô viên chất mang đã được tẩm muối molyden tại 100°C trong 5 giờ, nung ở 500°C trong 3 giờ để tạo ra viên chất mang đã có tâm hoạt động MoO_3 .

Cân 4,7g muối $\text{Co}(\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 4,7g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hòa tan hai muối trong 30 mL nước và tẩm lên viên chất mang sau khi nung ở trên. Sau đó, sấy khô ở 100°C trong 5 giờ, nung 500°C trong 3 giờ với tốc độ tăng nhiệt là $1^\circ\text{C}/\text{phút}$ sẽ thu được 100g chất xúc tác HDS có NiO (gọi tắt là XT2).

Ví dụ 4: Sản xuất chất xúc tác HDS có NiO bằng phương pháp tẩm đồng thời

Cân 128g muối $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 4,7g muối $\text{Co}(\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 4,7g muối $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hòa tan lượng muối trên với 300 mL nước và tẩm lên 82g viên chất mang thu được ở Ví dụ 1, sấy khô viên chất mang tại 100°C trong 5 giờ, nung ở 500°C trong 3 giờ để tạo ra 100g chất xúc tác HDS (gọi tắt là XT3).

Ví dụ 5: Đánh giá hoạt tính xúc tác

Các chất xúc tác thu được ở các Ví dụ 2-4 và chất xúc tác thương phẩm TK 250 của Haldor Topsoe được đem đi thực hiện phản ứng HDS ở cùng điều kiện như mô tả ở trên. Các kết quả được thu thập và đánh giá theo độ chuyển hóa.

Quy trình HDS

Chuẩn bị xúc tác: cân 3g xúc tác đưa vào ống phản ứng.

Gia nhiệt ống phản ứng, gia nhiệt lên 350°C và dùng dòng khí N₂ để đuổi ẩm liên kết trong mẫu xúc tác trong 1 giờ.

Hoạt hóa xúc tác bằng cách lưu hóa với khí H₂S/H₂ ở điều kiện 330°C, 1 bar (0,1Mpa) trong 8 giờ, sau đó làm nguội và đuổi khí trong ống phản ứng bằng dòng N₂, cô lập ống phản ứng để tránh oxy đi vào làm hỏng xúc tác.

Quy trình thực hiện phản ứng HDS với nguyên liệu chứa metyl mercaptan: Mở khí CH₄ và khí CH₃SH/H₂S, điều chỉnh lưu lượng từng dòng bởi MFC, áp suất được duy trì ở áp suất khí quyển. Ổn định dòng trong 30 phút. Bật bộ công tắc gia nhiệt, cài đặt nhiệt độ thích hợp. Lưu lượng thể tích = 7,2 lít/gam.giờ.

Thu và phân tích sản phẩm. Sản phẩm được phân tích định danh và định lượng trên thiết bị GC (Agilent Technologies 7890A) với cột kích thước 60m x 0,53mm x 5µm. Chương trình nhiệt độ: Bắt đầu ở 40°C giữ trong 1,5 phút, tăng nhiệt độ với tốc độ 15°C/phút, nhiệt độ cuối 200°C.

Nhận thấy rằng độ chuyển hóa đạt trên 95% (hàm lượng mercaptan đầu ra tới 1 ppmv) khi nhiệt độ khoảng 200°C, áp suất = 1bar (0,1MPa). Kết quả còn được so sánh cụ thể được thể hiện trong Bảng sau.

STT	Chất xúc tác	Độ chuyển hóa, %
1	XT1	83
2	XT2	95
3	XT3	87
4	TK 250	94

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Về mặt kinh tế: chất mang γ -Al₂O₃ được tổng hợp từ nguồn nguyên liệu nhôm hydroxit Tân Bình có quy trình đơn giản, rẻ tiền hơn γ -Al₂O₃ thương mại của Merck.

Về mặt kỹ thuật: Chất xúc tác theo giải pháp hữu ích có hoạt tính cao hơn chất xúc tác thương phẩm. Ngoài ra, việc có dạng viên cầu sẽ giúp dễ dàng tính toán điều khiển quy trình HDS trong công nghiệp, độ bền cơ học của viên chất xúc tác cũng cao hơn so với viên chất xúc tác dạng hình trụ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất viên chất xúc tác dùng cho quá trình khử lưu huỳnh bằng hydro (Hydrosulfurization, HDS) bao gồm các bước:

(i) Tạo ra chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có dạng viên cầu bằng cách trộn bột $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và/hoặc $\text{Al}(\text{OH})_3$ với thủy tinh lỏng, sau đó vê viên, sấy khô và nung viên này ở nhiệt độ từ 520 đến 570°C để tạo ra viên chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;

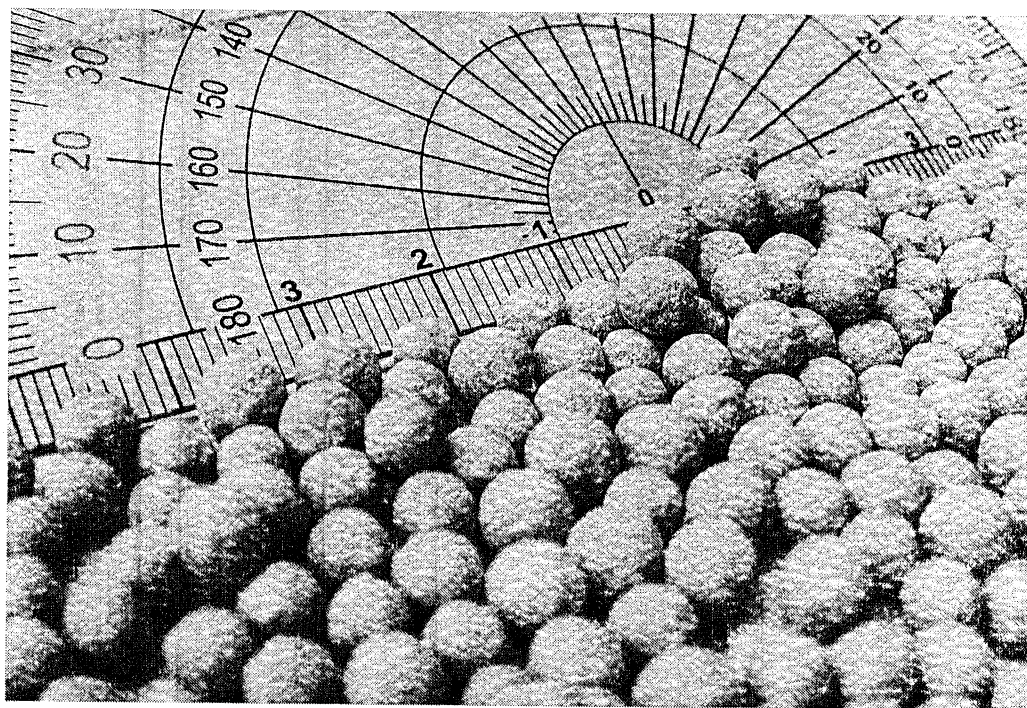
(ii) Tẩm đều dung dịch muối của molypden nhiệt phân được lên viên chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thu được ở bước (i), sau đó sấy khô và nung ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 3 giờ; và

(iii) Tiếp tục tẩm hỗn hợp dung dịch muối niken và coban nhiệt phân được lên viên chất mang thu được ở bước (ii), sau đó sấy khô và nung ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 3 giờ để tạo ra viên chất xúc tác, trong đó tỷ lệ mol của Ni/Co trong hỗn hợp dung dịch muối nằm trong khoảng từ 0,1/1 đến 1/1.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó trong bước (i), lượng dùng của thủy tinh lỏng từ 10 đến 20% khối lượng, lượng dùng của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ từ 80 đến 90% khối lượng.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó lượng của các dung dịch muối molypden, niken và coban nhiệt phân được được sử dụng sao cho viên chất xúc tác thu được, không tính thành phần thủy tinh lỏng, chứa 10 đến 20% khối lượng MoO_3 , 2 đến 4% khối lượng CoO , 0,2 đến 4% khối lượng NiO và 72 đến 87,7% khối lượng $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó tổng số mol của Ni và Co trên tổng số mol Ni, Co và Mo trong các dung dịch muối là 0,3.



Hình 1