

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO XÚC TÁC XỬ LÝ MERCAPTAN TRONG KHÍ THIÊN NHIÊN BẰNG HYDRO

TS. Nguyễn Mạnh Huấn, ThS. Bùi Đức Tài
ThS. Ngô Thúy Phượng
Viện Dầu khí Việt Nam
Email: huannm@pvpro.com.vn

Tóm tắt

Bài báo trình bày quá trình nghiên cứu chế tạo xúc tác để xử lý lưu huỳnh trong khí thiên nhiên theo phương pháp xử lý loại lưu huỳnh bằng hydro (HDS). Xúc tác được chế tạo theo các phương pháp tẩm lần lượt, tẩm đồng thời trên chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Biến tính pha hoạt động bằng Ni và biến tính chất mang bằng zeolite Y. Xúc tác được đánh giá tính chất hóa lý bằng các phương pháp BET, XRD, TPR, TPD, đánh giá hoạt tính trong hệ phản ứng dòng liên tục, phân tích sản phẩm và nguyên liệu bằng sắc ký khí đầu dò UCS theo tiêu chuẩn ASTM D5504. Kết quả cho thấy xúc tác chế tạo theo phương pháp tẩm lần lượt trên chất mang, tăng cường thêm Ni cho độ chuyển hóa cao nhất ở điều kiện nhiệt độ và áp suất phản ứng thấp.

Từ khóa: Xử lý lưu huỳnh bằng hydro, khí thiên nhiên, xúc tác, mercaptan.

1. Giới thiệu

Khí thiên nhiên có thành phần chính là hydrocarbon (chủ yếu là methane và một lượng nhỏ các alkane từ C_2 - C_4), và các hợp chất khác gồm: khí chua như CO_2 , H_2S , RSH (mercaptan), các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh như thiophene, CS_2 , và một số tạp chất khác như N_2 , hơi nước, thủy ngân... [1]. Khí thiên nhiên sau khi khai thác sẽ được xử lý sơ bộ tại giàn và tinh chế tại các nhà máy chế biến khí trước khi được vận chuyển tới nơi tiêu thụ.

Tại khu vực Đông Nam Bộ, Nhà máy xử lý khí Dinh Cố thuộc Tổng công ty Khí Việt Nam (PV GAS) thực hiện các chức năng tiếp nhận và xử lý nguồn khí từ mỏ Bạch Hổ, Rồng Đông và các mỏ khác trong bể Cửu Long; phân phối sản phẩm khí khô đến các nhà máy điện, đạm và các đơn vị tiêu thụ công nghiệp. Nhu cầu sử dụng khí thấp áp của các đơn vị tiêu thụ công nghiệp năm 2011 ước tính khoảng 120 triệu m^3 (điều kiện tiêu chuẩn), trong đó có nhiều đơn vị sử dụng khí thiên nhiên làm nhiên liệu đốt tiếp xúc trực tiếp với sản phẩm với công suất tiêu thụ trung bình của các đơn vị sản xuất gạch men khoảng 4 triệu m^3 /năm (điều kiện tiêu chuẩn). Đối với các đơn vị tiêu thụ công nghiệp quy mô nhỏ hơn, lượng khí tiêu thụ trung bình khoảng 8.000 - 10.000kg/ngày (điều kiện tiêu chuẩn) [2].

Các hợp chất chứa lưu huỳnh trong khí thiên nhiên là một trong những loại tạp chất có ảnh hưởng nghiêm trọng nhất đến chất lượng của khí. Tiêu chuẩn chất lượng về hàm lượng lưu huỳnh trong khí thiên nhiên ở mỗi nước khác nhau. Ở Liên bang Nga, hàm lượng H_2S trong khí phải thấp hơn $22\text{mg}/\text{m}^3$; mercaptan (RSH) thấp hơn $36\text{mg}/\text{m}^3$.

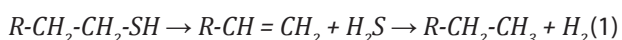
Mỹ yêu cầu hàm lượng H_2S thấp hơn $5,7\text{mg}/\text{m}^3$; mercaptan thấp hơn $5\text{mg}/\text{m}^3$; hàm lượng lưu huỳnh tổng trong khoảng 22 - $228\text{mg}/\text{m}^3$. Ở Việt Nam, tiêu chuẩn chung cho khí thương mại là hàm lượng lưu huỳnh tổng dưới 30ppm (theo đề xuất của PV GAS [3]).

Đối với một số ngành công nghiệp đặc biệt (như sản xuất và gia công vật liệu gốm tráng men, thủy tinh và chi tiết đặc biệt trong xe ô tô...), hàm lượng các hợp chất lưu huỳnh trong nhiên liệu khí cần dưới 1ppm, do hàm lượng lưu huỳnh cao sẽ tương tác với các hợp chất vô cơ gây ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm, làm giảm điểm nóng chảy của thủy tinh, tạo các điểm màu lỗi trong vật liệu gốm [4]. Để có thể sử dụng khí thiên nhiên có hàm lượng lưu huỳnh tổng dưới 1ppm, dòng khí đầu ra (hàm lượng lưu huỳnh tổng khoảng 17 - 18ppm) tại Nhà máy xử lý khí Dinh Cố cần được xử lý để đáp ứng nhu cầu. Do đó, cần nghiên cứu kỹ về quá trình HDS trong khí thiên nhiên để làm cơ sở thiết kế chế tạo các cụm xử lý lưu huỳnh tổng đáp ứng các nhu cầu cho từng đơn vị sử dụng khí khác nhau của Nhà máy xử lý khí Dinh Cố hoặc sử dụng CNG nhập khẩu có hàm lượng lưu huỳnh tổng theo tiêu chuẩn thương mại > 1ppm.

Các quá trình truyền thống để xử lý khí acid trong khí thiên nhiên như các quá trình hấp thụ (vật lý, hóa học hay kết hợp) trên dung môi lỏng, hay quá trình hấp phụ trên chất rắn đều có một đặc điểm chung là khó xử lý sâu được các hợp chất lưu huỳnh trong khí xuống đến 1ppm nhằm đáp ứng yêu cầu của một số ngành công nghiệp. Ngoài ra, một số phương pháp truyền thống còn có các nhược điểm như làm mất hydrocarbon (như phương pháp màng và hấp thụ vật lý), vận hành phức tạp (các phương pháp

sử dụng dung môi) đồng nghĩa với chi phí đầu tư và vận hành cao. Để xử lý các hợp chất lưu huỳnh trong khí thiên nhiên xuống hàm lượng rất thấp (< 1ppm), cần sử dụng các phương pháp xử lý sâu khí. Trong đó phương pháp xúc tác - hấp phụ được sử dụng phổ biến nhất hiện nay là HDS [5]. Khí H₂ được thêm vào nhiên liệu phản ứng với các hợp chất lưu huỳnh hình thành H₂S. Quá trình này dùng xúc tác điển hình là Ni-Mo/Al₂O₃ hoặc Co-Mo/Al₂O₃, theo sau đó là quá trình hấp thụ H₂S bằng ZnO ở 300 - 400°C.

Quá trình khử lưu huỳnh có thể theo hướng tách H₂S sau đó hydro hóa [6, 7]:



Và theo hướng hydro hóa trực tiếp:



Phản ứng tách H₂S dựa trên xúc tác acid-base trên bề mặt kim loại được sulfide 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 sulfide 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 no có β-H sẽ dễ bị tách hơn là hydro hóa. Hợp chất lưu huỳnh không có β-H như methyl mercaptan chỉ thực hiện quá trình HDS thông qua hướng hydro hóa trực tiếp.

Phản ứng HDS là phản ứng tỏa nhiệt, do đó trên phương diện nhiệt động học thì phản ứng thích hợp ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên ở nhiệt độ thấp phản ứng bị khống chế về động học, khó đạt cân bằng. Do đó, cần cân bằng giữa giới hạn động học và nhiệt động học để có điều kiện làm việc tốt nhất. Nhiệt độ làm việc của các phản ứng HDS đối với nguyên liệu lỏng (naphtha, dầu, cặn...) thường dao động từ 300 - 450°C, tùy thuộc vào thành phần nguyên liệu, thành phần hợp chất chứa lưu huỳnh và xúc tác sử dụng cho từng quá trình. Xúc tác có hoạt tính càng cao thì có thể hạ thấp nhiệt độ của phản ứng và ngược lại.

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 để làm xúc tác khử lưu huỳnh chủ yếu. Hoạt tính của các kim loại chuyển tiếp đối với phản ứng hydrodesulfur hóa đã được trình bày [8]. MoS₂ được xem là pha hoạt tính chính của xúc tác. Các xúc tác có chứa 2 kim loại như CoMo/Al₂O₃ hoặc NiMo/Al₂O₃ có hoạt tính cao hơn xúc tác Mo/Al₂O₃. Vì vậy, Co và Ni được xem là chất biến tính tăng hoạt cho xúc tác. 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) [9], do xúc tác CoMo ưu tiên hoạt hóa phản ứng hydro phân hơn là phản ứng hydro hóa làm no hóa vòng thơm và nối đôi [10]. Xúc tác NiMo có hoạt tính hydro hóa mạnh hơn CoMo và được lựa chọn cho các quá trình HDS có yêu cầu bão hòa các hợp chất đầu ra như diesel. Xúc tác CoMo và NiMo được thương mại hóa cho cả quá trình HDS nguyên liệu naphtha, diesel và cho sản phẩm có hàm lượng lưu huỳnh xuống tới vài ppm [10].

Nghiên cứu này sử dụng xúc tác CoMo để thực hiện quá trình HDS pha khí có chứa pha hoạt tính. Xúc tác này có thể hoạt hóa phản ứng HDS ở điều kiện áp suất thấp và nhiệt độ cao, đồng thời cũng lựa chọn phản ứng hydro phân để loại lưu huỳnh vừa phù hợp với đặc tính nguyên liệu không chứa olefin và phần lớn các hợp chất cơ lưu huỳnh là methyl mercaptan, tức là không có β-H để tiến hành phản ứng theo cơ chế loại H₂S rồi hydro hóa nối đôi, vừa giảm được lượng H₂ tiêu tốn cho phản ứng. Một ưu điểm khác của xúc tác CoMo so với xúc tác NiMo là khả năng bền với H₂S. Theo nghiên cứu [10], mặc dù xúc tác NiMo có khả năng hoạt hóa phản ứng hydro hóa tốt hơn, tuy nhiên trong điều kiện áp suất riêng phần của H₂S trong hỗn hợp cao, hoạt tính của xúc tác này giảm xuống và thấp hơn rõ rệt so với xúc tác CoMo. Dựa trên tính chất nguồn khí tại Việt Nam, xúc tác CoMo được đánh giá phù hợp cho quá trình HDS các hợp chất lưu huỳnh trong khí thiên nhiên, Ni sẽ được xem xét bổ sung với vai trò như chất biến tính pha hoạt tính.

Xét về cấu trúc xúc tác, pha hoạt tính trong xúc tác được biến tính có dạng cấu trúc Co-Mo-S hoặc Ni-Mo-S, được tạo ra khi bổ sung một lượng Co (hoặc Ni) vừa đủ để bao phủ các cạnh rìa của tâm MoS₂ [9], do đó việc biến tính xúc tác sẽ được nghiên cứu để gia tăng khả năng chuyển hóa lưu huỳnh của xúc tác CoMo.

Trong công nghiệp, xúc tác CoMo/Al₂O₃ được điều chế bằng phương pháp tẩm dung dịch muối (NH₃)₆Mo₇O₂₄ và Co(NO₃)₂ hoặc Ni(NO₃)₂ lên chất mang γ-Al₂O₃. Trên chất mang γ-Al₂O₃, xúc tác sẽ được khảo sát quá trình tổng hợp bằng 2 phương pháp: thẩm ướt đồng thời các tiền chất phù hợp lên chất mang hỗn hợp như trong nghiên cứu [11] hoặc thẩm ướt từng giai đoạn như trong nghiên cứu [12].

Việc cải tiến xúc tác để nâng cao hoạt tính của xúc tác được tiến hành ở tất cả các bước: bước chuẩn bị xúc tác, lựa chọn tiền chất của pha hoạt tính, lựa chọn chất mang, quy trình tổng hợp và xử lý sau của xúc tác tổng hợp. Các hướng nghiên cứu nâng cao hiệu suất của xúc tác HDS

gồm việc tác động lên các yếu tố [9]: thay đổi bản chất pha hoạt động, lựa chọn các thể hệ chất mang mới, biến tính chất mang truyền thống, lựa chọn quy trình tổng hợp mới bằng việc sử dụng các tiền chất mới.

Trong nghiên cứu này, việc biến tính xúc tác sẽ được nghiên cứu theo 2 hướng: biến tính pha hoạt động và biến tính chất mang. Trong đó, pha hoạt động sẽ được biến tính bằng cách thay 1 phần và toàn bộ Co bằng Ni để đánh giá khả năng tương hỗ của 2 loại chất biến tính này như trong nghiên cứu [12]. Chất mang cũng sẽ được biến tính bằng cách thêm zeolite Y vào $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ để đánh giá được khả năng tăng độ phân tán pha hoạt tính và khả năng làm tăng hoạt tính HDS của xúc tác.

Mục đích của bài báo này là nghiên cứu chế tạo xúc tác cho quá trình HDS khí thiên nhiên với khí thử nghiệm là methyl mercaptan, đánh giá ảnh hưởng của thành phần xúc tác, phương pháp đưa pha hoạt tính lên chất mang đến hoạt tính của xúc tác cho phản ứng HDS; tìm được thành phần tối ưu của xúc tác để thu được độ chuyển hóa mercaptan cao nhất cũng như đánh giá được ảnh hưởng của một số thông số điều kiện phản ứng từ nhiệt độ, áp suất, lưu lượng đến độ chuyển hóa. Ngoài ra, việc nghiên cứu công nghệ HDS và xúc tác để xử lý các hợp chất mercaptan trong khí thiên nhiên cũng là cơ sở để áp dụng cho việc xử lý các hợp chất mercaptan trong bio-gas, nguồn khí khá phổ biến ở Việt Nam.

2. Thục nghiệm

2.1. Hóa chất

$\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Bình, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Guangdong Guang hua Sci-Tech Co). Methane 99,99%; hỗn hợp 100ppm H_2S trong H_2 ; hỗn hợp 100ppm CH_3SH trong H_2 ; khí H_2 99,999%; khí N_2 99,999%.

2.2. Tổng hợp xúc tác

Xúc tác được tổng hợp bằng phương pháp tẩm lần lượt hoặc đồng thời các tiền chất phù hợp lên chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ với hàm lượng Mo thay đổi trong khoảng 10 - 20% khối lượng, tỷ lệ mol $n\text{Co}/(n\text{Co} + n\text{Mo})$ được giữ cố định ở 0,3.

Chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được tổng hợp từ $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Bình theo phương pháp kết tủa như trong nghiên cứu [13]. Pha hoạt tính được biến tính bởi Ni được sử dụng để khảo sát khả năng làm tăng hoạt tính xúc tác. Thử nghiệm biến tính chất mang với zeolite Y để đánh giá khả năng làm tăng hoạt tính cũng như độ bền hoạt tính xúc tác. Xúc tác được tổng hợp theo các phương pháp khác nhau gồm: mẫu tẩm đồng thời; mẫu tẩm tuần tự theo thứ tự Co, Mo; mẫu tẩm tuần tự theo thứ tự Mo, Co lên chất mang để so sánh ảnh hưởng của cách đưa pha hoạt động trên chất mang đối với xúc tác HDS. Các mẫu xúc tác tổng hợp và ký hiệu được trình bày trong Bảng 1.

Quá trình tổng hợp xúc tác được tiến hành theo 2 phương pháp: phương pháp tẩm ướt đồng thời pha hoạt tính chứa muối Co và Mo lên chất mang và phương pháp tẩm ướt tuần tự muối Co, Mo lên chất mang. Quy trình tẩm ướt đồng thời được thực hiện như sau: các muối của Mo và Co được cân với khối lượng và tỷ lệ thích hợp tính trước, sau đó các muối được hòa tan hoàn toàn trong nước (lượng nước gấp 2,5 - 3 lần so với lượng xúc tác hình thành) rồi cho vào cốc đựng Al_2O_3 khuấy đều và cô cạn ở 60°C . Sau khi cô cạn, mẫu được lấy ra và sấy khô qua đêm ở 110°C sau đó tiến hành nung trong lò có tiếp xúc với không khí ở 500°C trong 3 giờ, tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Sau khi nung, mẫu được làm nguội tự nhiên và được đem đi lưu trữ, tránh hấp phụ ẩm.

Trong quy trình tổng hợp xúc tác theo phương pháp tẩm ướt đồng thời, muối Mo (hay Co) sẽ được hòa tan

Bảng 1. Thành phần các mẫu xúc tác

TT	Thành phần xúc tác (% khối lượng)					Ký hiệu	Ghi chú
	NiO	CoO	MoO ₃	Al ₂ O ₃	Zeolite		
1	-	2	10	88	-	2Co10MoAl	Tẩm đồng thời
2	-	3	15	82	-	3Co15MoAl	Tẩm đồng thời
3	-	4	20	76	-	4Co20MoAl	Tẩm đồng thời
4	-	3	15	82	-	CoMoAl	Tẩm tuần tự Co, Mo
5	-	3	15	82	-	MoCoAl	Tẩm tuần tự Mo, Co
6	3	0	15	82	-	NiMoAl	Thay Co bằng Ni
7	1,5	1,5	15	82	-	50Ni-MoCoAl	Biến tính pha
8	0,75	2,25	15	82	-	25Ni-MoCoAl	Biến tính pha
9	1,5	1,5	15	0	82	CoMoY	Biến tính chất mang
10	1,5	1,5	15	41	41	CoMoAlY	Biến tính chất mang

hoàn toàn trong một lượng nước thích hợp (khoảng 2,5 lần lượng xúc tác hình thành), sau đó tắm dung dịch muối Mo (hay Co) lên chất mang bằng cách trộn đều ở nhiệt độ 60°C đến khi cạn hoàn toàn. Sau khi cô cạn, hỗn hợp xúc tác được lấy ra và đem đi sấy khô qua đêm ở 110°C rồi nung trong lò có tiếp xúc với không khí ở nhiệt độ 500°C trong 3 giờ, tốc độ gia nhiệt 5°C/phút. Sản phẩm thu được là xúc tác chứa một oxide kim loại (MoO₃ hay CoO) lên chất mang. Thực hiện lại quy trình trên đối với việc tắm kim loại còn lại lên chất mang để thu được xúc tác hoàn chỉnh.

2.3. Phân tích các đặc trưng hóa lý của xúc tác

Diện tích bề mặt của xúc tác được xác định bằng phương pháp hấp phụ nitơ lỏng ở nhiệt độ thấp theo tiêu chuẩn ASTM D3663 [14] và xác định bằng thiết bị Tristar II cùng bộ xử lý mẫu SmartPrep (Micromeritics). Sử dụng thiết bị D8 Advance (Bruker) theo phương pháp ASTM D3906 [15] để xác định cấu trúc của các loại tinh thể trong xúc tác đồng thời sử dụng để định tính pha tinh thể với độ tin cậy cao. Tính acid (TPD) và tính khử (TPR) của xúc tác được thực hiện trên thiết bị AMI 902 (Altamira).

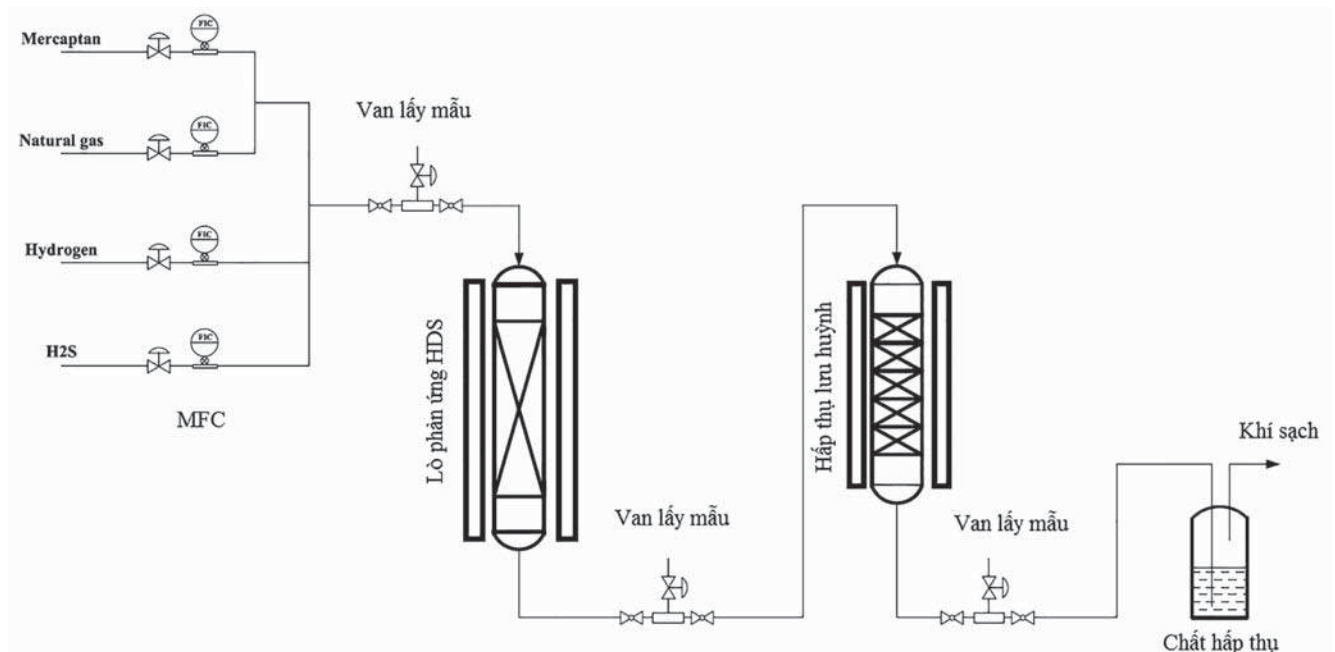
2.4. Phương pháp khảo sát hoạt độ của xúc tác

Khảo sát hoạt tính HDS của xúc tác tổng hợp được tiến hành trong thiết bị phản ứng dạng liên tục như Hình 1, khí ban đầu được phối trộn theo tỷ lệ cần nghiên cứu thông qua các van lưu lượng (MFC), sau đó phản ứng tại lò phản ứng HDS. Tại đây, quá trình chuyển hóa mercaptan bằng hydro thành H₂S dưới tác dụng xúc tác diễn ra theo phản ứng $CH_3SH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2S$, H₂S sau đó được hấp

thụ bằng ZnO tại tháp hấp thụ, khí sau tháp hấp thụ được sục qua bình hấp thụ để loại bỏ hết các tạp chất dạng lưu huỳnh còn lại trước khi đi ra ngoài không khí. Lò phản ứng và tháp hấp thụ được điều khiển nhiệt độ thông qua các lò gia nhiệt phản ứng. Trong bài báo này, nhóm tác giả chỉ trình bày kết quả nghiên cứu của phản ứng HDS.

Theo Kiperman [16], tỷ lệ chiều dày lớp xúc tác/đường kính hạt xúc tác (d_{cat}) từ 16 - 31 và tỷ lệ đường kính lò phản ứng/đường kính hạt xúc tác không nhỏ hơn 11 - 12 sẽ đảm bảo cho chế độ dòng lý tưởng, giảm bớt ảnh hưởng của khuếch tán nội và gradient nồng độ, nhiệt độ. Trong thí nghiệm này, 0,5g xúc tác dạng bột có đường kính trung bình 0,1mm được cố định trong lò phản ứng HDS có đường kính 12mm, bề dày lớp xúc tác $h = 3mm$. Do đó, tỷ lệ đường kính lò phản ứng/đường kính hạt xúc tác $= 12/0,1 = 120$, tỷ lệ chiều dày lớp xúc tác/đường kính hạt xúc tác $= 3/0,1 = 30$ nên phản ứng sẽ diễn ra ở chế độ dòng lý tưởng, hạn chế tối đa ảnh hưởng của khuếch tán.

Trước phản ứng, xúc tác được hoạt hóa (sulfide hóa) bằng hỗn hợp H₂S 5% trong H₂ ở nhiệt độ 330°C, 1atm trong thời gian 8 giờ với tốc độ 4l/giờ và làm nguội đến nhiệt độ phòng trong 3 giờ. Sau khi làm nguội, hệ thống được đuổi bằng khí N₂ trong 1 giờ rồi cô lập thiết bị phản ứng. Nguyên liệu và sản phẩm được lấy ra khỏi hệ tại các van lấy mẫu và phân tích trên thiết bị GC (Agilent Technologies 7890A) đầu dò UCS theo tiêu chuẩn ASTM D5504, cột DB1, 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.



Hình 1. Sơ đồ hệ thống phản ứng xử lý lưu huỳnh bằng hydro

Độ chuyển hóa mercaptan được tính theo công thức:

$$X_{mer} (\%) = \frac{C_{mer}^{in} - C_{mer}^{out}}{C_{mer}^{in}}$$

Trong đó:

C_{mer}^{in} : Hàm lượng methyl mercaptan trước khi vào thiết bị phản ứng;

C_{mer}^{out} : Hàm lượng methyl mercaptan sau khi ra khỏi thiết bị phản ứng.

Năng lượng hoạt hóa của phản ứng HDS có hay không có xúc tác được tính toán dựa vào vận tốc phản ứng tại các nhiệt độ khác nhau của phản ứng theo phương trình sau:

$$\text{Vận tốc phản ứng} = F.X.C_o/m_{xt} \text{ (ppm RSH.g}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)},$$

Trong đó:

F: Lưu lượng tổng (l/giờ);

X: Độ chuyển hóa phản ứng;

C_o : Hàm lượng mercaptan ban đầu (ppm RSH/L);

m_{xt} : Khối lượng xúc tác (g).

Từ vận tốc phản ứng tại các nhiệt độ khác nhau, sử dụng phương trình Arrhenius $k_r = k_o.e^{-E/RT}$ để tính toán giá trị năng lượng hoạt hóa của phản ứng thông qua đồ thị $\ln k-1/T$.

3. Kết quả và thảo luận

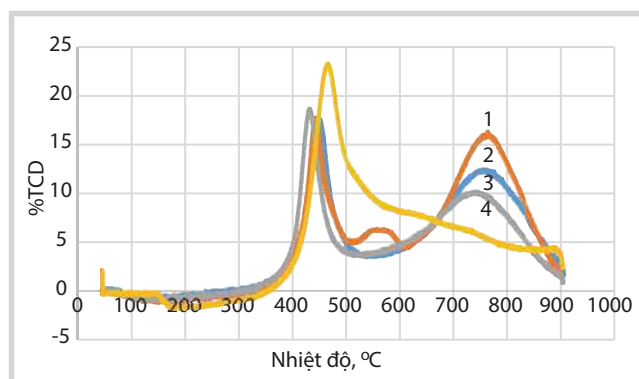
3.1. Tính chất hóa học, vật lý của xúc tác

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng của các mẫu xúc tác (Bảng 2) cho thấy khi tăng hàm lượng pha hoạt tính, diện tích bề mặt riêng giảm dần so với chất mang ban đầu. Khi tăng hàm lượng pha hoạt tính tương ứng với hàm lượng Mo từ 10% lên 20%, diện tích bề mặt giảm từ 155m²/g xuống còn 123m²/g 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. Nghĩa là làm giảm kích thước lỗ xốp, cũng như giảm thể tích lỗ xốp qua đó làm giảm bề mặt riêng của xúc tác.

Điều chế xúc tác bằng 2 phương pháp tẩm lần lượt và đồng thời, phương pháp tẩm lần lượt cho diện tích bề mặt riêng cao hơn phương pháp tẩm đồng thời. Trong 2 mẫu xúc tác tẩm lần lượt, 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.

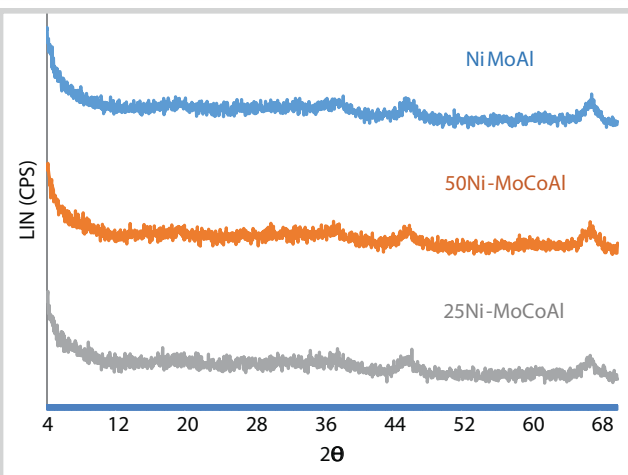
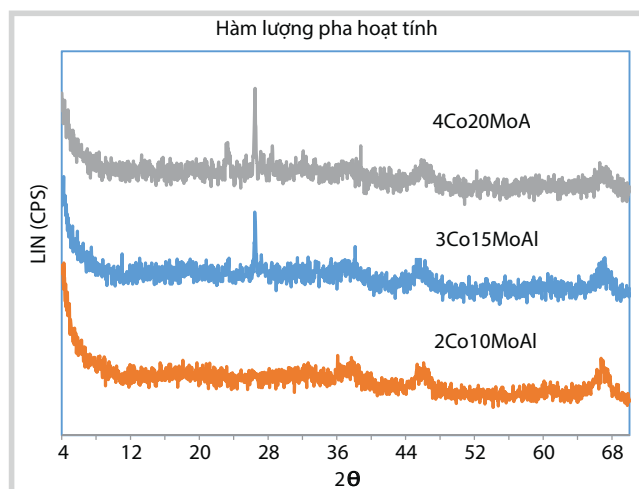
Bảng 2. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu xúc tác

TT	Tên mẫu	Diện tích bề mặt (m ² /g)
1	γ-Al ₂ O ₃	228
2	2Co10MoAl	155
3	3Co15MoAl	136
4	4Co20MoAl	123
5	CoMoAl	149
6	MoCoAl	159
7	NiMoAl	163



Ghi chú 1: Xúc tác MoCoAl; 2: Xúc tác 3Co15MoAl; 3: Xúc tác 50Ni-MoCoAl; 4: Xúc tác CoMoY

Hình 2. Giản đồ khử theo nhiệt độ của các mẫu xúc tác



Hình 3. Giản đồ XRD của các mẫu xúc tác khi thay đổi hàm lượng pha hoạt tính và biến tính bằng Ni

Khi thay toàn bộ Co bằng Ni trong thành phần pha hoạt tính thì diện tích bề mặt riêng của xúc tác thay đổi nhẹ do sự ảnh hưởng của bề mặt Ni và Co. Điều đó chứng tỏ chất biến tính được sử dụng không ảnh hưởng đến hình thái xúc tác.

Kết quả đo đặc tính khử (TPR) của xúc tác (Hình 2) cho thấy, các mẫu phân tích đều có 2 đỉnh (peak) khử chính được thể hiện liên quan đến việc khử Mo ở cấu trúc bát diện (vùng trên 400°C) và Mo tứ diện liên kết chặt với chất mang (peak ở vùng 770°C). Việc xuất hiện peak ở vùng 550 - 600°C là do quá trình khử Mo bát diện với mức độ polymer hóa khác nhau [17].

Với 2 phương pháp tẩm pha hoạt tính lên chất mang, nhiệt độ khử cực đại đỉnh khử đầu của mẫu xúc tác MoCoAl thấp hơn mẫu xúc tác 3Co15MoAl (440°C so với 450°C) nghĩa là quá trình khử MoO₃ xuống MoO₂ của phương pháp tẩm tuần tự sẽ diễn ra dễ hơn so với phương pháp tẩm đồng thời. Hay nói cách khác, quá trình tẩm pha hoạt tính lên chất mang đã làm thay đổi liên kết giữa Mo-chất mang mặc dù lượng hydro tiêu thụ là khá tương đồng. Mức độ khử ở đỉnh khử thứ 2 (MoO₂ thành Mo) ở phương pháp tẩm tuần tự cao hơn nhiều so với phương pháp tẩm từng phần do phương pháp tẩm đồng thời tạo pha Mo hóa trị 4 có cấu trúc tứ diện liên kết chặt chẽ với chất mang làm cho quá trình khử khó khăn hơn. Quá trình khử Mo⁶⁺ của mẫu được biến tính bằng Ni (thay thế một phần Co bằng Ni) ở nhiệt độ thấp hơn, do các tâm Ni khi đã được khử có khả năng lưu giữ và phân tán H₂ đến bề mặt Mo làm thuận lợi cho quá trình khử các tâm Mo này. Đối với mẫu thay chất mang γ-Al₂O₃ bằng zeolite Y có đỉnh khử đầu của Mo ở nhiệt độ cao hơn, nghĩa là liên kết giữa Mo và zeolite Y bền hơn Mo-Al.

Bảng 3. Hoạt tính của xúc tác khác nhau trong phản ứng HDS RSH, điều kiện phản ứng: khối lượng xúc tác = 0,5g; P = 1atm; lưu lượng dòng tổng = 12l/giờ; nhiệt độ phản ứng = 150°C; tỷ lệ H₂/CH₄ = 0,3, hàm lượng CH₃S ban đầu = 30ppm

TT	Xúc tác	Độ chuyển hóa (%)
1	2Co10MoAl	70
2	3Co15MoAl	45
3	4Co20MoAl	20
4	CoMoAl	53
5	MoCoAl	76
6	NiMoAl	83
7	50Ni-MoCoAl	91
8	25Ni-MoCoAl	87
9	CoMoY	64
10	CoMoAlY	80

Giản đồ XRD của các mẫu xúc tác ở hàm lượng pha hoạt tính khác nhau (Hình 3) cho thấy trong mẫu ở hàm lượng pha hoạt tính thấp (10% Mo, 15% Mo), các đỉnh dao động đặc trưng cho pha tinh thể của xúc tác không rõ ràng nên xúc tác với hàm lượng pha hoạt tính ở mức này chủ yếu chứa pha vô định hình. Khi tăng hàm lượng pha hoạt tính, cường độ các peak dao động càng mạnh và chủ yếu đặc trưng cho pha tinh thể MoO₃ (2θ = 24°, 26°, 27°, 34°, 39°). Khi tăng hàm lượng pha hoạt tính, kích thước tinh thể tăng. Hiện tượng này do khi tăng hàm lượng pha hoạt tính đồng nghĩa với hàm lượng chất mang đóng vai trò là pha phân tán bị giảm xuống, kéo theo diện tích bề mặt xúc tác giảm, làm giảm khả năng phân tán pha hoạt tính. Khi sự phân tán pha hoạt tính giảm có thể làm cho hoạt tính của xúc tác bị giảm do kích thước tinh thể tăng và làm giảm khả năng tiếp xúc của các tâm hoạt tính với tác chất phản ứng. Ảnh hưởng của Ni đến phổ XRD của các mẫu xúc tác là không đáng kể do hàm lượng của Ni thấp do đó pha tinh thể thể hiện không rõ ràng.

3.3. Hoạt tính của xúc tác

Ảnh hưởng của hàm lượng pha hoạt tính được nghiên cứu bằng cách tăng dần hàm lượng Mo từ 10%, 15% và 20% theo khối lượng. Giữ cố định tỷ lệ mol của Co/(Co + Mo) = 0,3 do đây là tỷ lệ có sự hỗ trợ về điện tử tốt nhất giữa Co và Mo để hình thành pha Co-Mo-S có hoạt tính [18]. Hoạt tính của các xúc tác tại 300 phút được thể hiện ở Bảng 3, các kết quả được so sánh tại 300 phút là thời điểm phản ứng ổn định (độ chuyển hóa hầu như ít thay đổi sau đó).

Bảng 3 cho thấy hàm lượng pha hoạt tính có ảnh hưởng lớn đến độ chuyển hóa của phản ứng. Khi tăng lượng Mo từ 10% lên 15%, độ chuyển hóa tăng từ 45% lên 70% và sau đó giảm nhanh về 20% khi tiếp tục tăng lượng Mo lên 20%. Điều này có thể được giải thích là do:

- Khi tăng hàm lượng pha hoạt tính, diện tích bề mặt xúc tác bị giảm, dẫn tới số tâm hoạt tính trên bề mặt cũng giảm đi, do đó làm giảm hoạt tính xúc tác;
- Co đóng vai trò là chất xúc tiến, sau quá trình sulfide hóa, Co tồn tại ở 3 dạng: Co₉S₈ trên chất mang, ion hấp phụ trên cạnh của tinh thể MoS₂ (còn được gọi là pha Co-Mo-S), và các ion trong cấu trúc tứ diện trong mạng tinh thể γ-Al₂O₃. Phụ thuộc vào hàm lượng Co và Mo, xúc tác sau khi sulfide hóa có thể tồn tại nhiều ở dạng Co₉S₈ hay pha Co-Mo-S [19]. Khi hàm lượng Co lớn, Co chủ yếu ở dạng Co₃O₄ và chuyển hóa thành Co₉S₈ sau sulfide hóa còn Co trong cấu trúc tứ diện của chất mang vẫn không thay đổi vị trí. Khi hàm lượng Co thấp, Co sẽ chủ yếu ở vị

trí bát diện trong cấu trúc với chất mang, sau khi bị sulfide hóa sẽ hình thành pha Co-Mo-S [20] có tác dụng xúc tác cho phản ứng HDS. Do đó, khi bổ sung một lượng nhỏ Co, vai trò chất xúc tiến của Co sẽ được thể hiện làm tăng hoạt tính của xúc tác dưới dạng Co-Mo-S. Trong khi đó ở hàm lượng Co cao, pha Co₉S₈ là chủ yếu do đó hoạt tính xúc tác bị giảm.

Phương pháp đưa pha hoạt động lên chất mang có ảnh hưởng rất lớn đến hoạt tính của xúc tác, kết quả 3 mẫu xúc tác điều chế theo phương pháp tẩm đồng thời, tẩm lần lượt Co trước - Mo sau, và tẩm lần lượt Mo trước - Co sau (Bảng 3) cho thấy phương pháp tẩm lần lượt Mo trước - Co sau cho độ chuyển hóa tốt nhất, sau đó là phương pháp tẩm đồng thời và cuối cùng là phương pháp tẩm lần lượt Co trước - Mo sau. Do bản chất liên kết của pha hoạt tính với chất mang, nếu tẩm Co trước thì Co sẽ liên kết mạnh với chất mang làm cho khả năng được hoạt hóa với H₂S/H₂ bị giảm, do đó giảm tác dụng chất xúc tiến của Co [19]. Ngược lại, khi tẩm muối Mo trước sau đó tẩm Co sẽ giảm được lực liên kết của Co với chất mang làm cho Co dễ hoạt hóa hơn, qua đó thể hiện được bản chất chất xúc tiến, ngoài ra liên kết của Mo và chất mang không mạnh do đó pha hoạt tính dễ được hoạt hóa. Từ đó, dễ dàng giải thích hoạt tính xúc tác được điều chế theo phương pháp đồng tẩm cho kết quả độ chuyển hóa lớn hơn phương pháp tẩm Co trước Mo sau và nhỏ hơn độ chuyển hóa xúc tác tẩm Mo trước, Co sau.

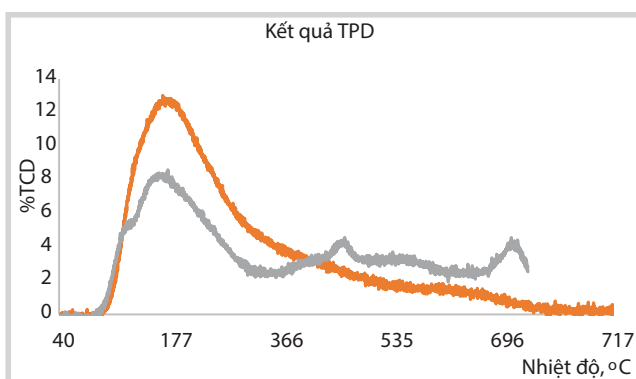
Xúc tác được biến tính bởi Ni cho độ chuyển hóa cao hơn so với xúc tác không biến tính do Ni có hoạt tính mạnh hơn so với Co trong vai trò chất xúc tiến phản ứng HDS, lượng ion Mo⁶⁺ trong cấu trúc tứ diện của xúc tác chứa Co nhiều hơn trong xúc tác chứa Ni, các ion kim loại trong cấu trúc tứ diện thường bền nên khó bị khử và sulfide hóa do đó không làm tăng hoạt tính HDS [21]. Một nguyên nhân khác là xúc tác NiMo có hoạt tính hydro hóa mạnh hơn CoMo, kết quả này trùng với kết quả của nghiên cứu [10]. Sở dĩ xúc tác này có khả năng này vì Ni có khả năng hoạt hóa H₂ mạnh có khả năng hoạt hóa cho phản ứng hydro hóa, đồng thời có thể tạo hiệu ứng đẩy tràn hydro (spill-over) cho các tâm Mo để các tâm này luôn ở trạng thái được khử và có lỗ trống, vốn là trạng thái hoạt hóa mạnh cho phản ứng HDS.

Khi thay thế 50% Co (mẫu xúc tác 50Ni-MoCoAl) bằng Ni thì hoạt tính của 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 là do xúc tác CoMo ưu tiên hoạt hóa phản ứng hydro phân (dùng hydro trực tiếp tách dị nguyên tố ra khỏi hợp chất

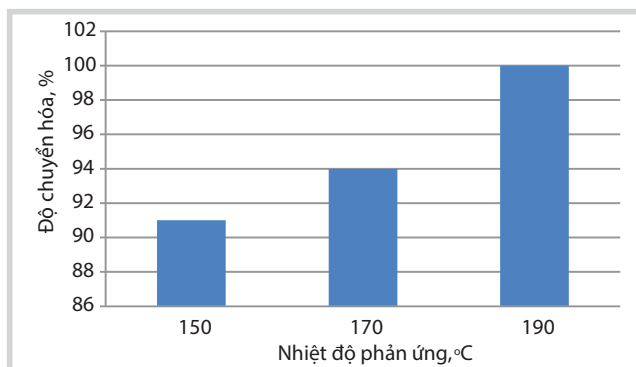
hữu cơ) hơn là phản ứng hydro hóa làm no hóa vòng thơm và nối đôi. Do đó, trong công nghiệp, xúc tác CoMo được định hướng nhiều hơn cho phản ứng HDS trong khi xúc tác NiMo được định hướng sử dụng cho quá trình loại nitơ (HDN) [17].

Bảng 4. Tính chất mẫu zeolite Y

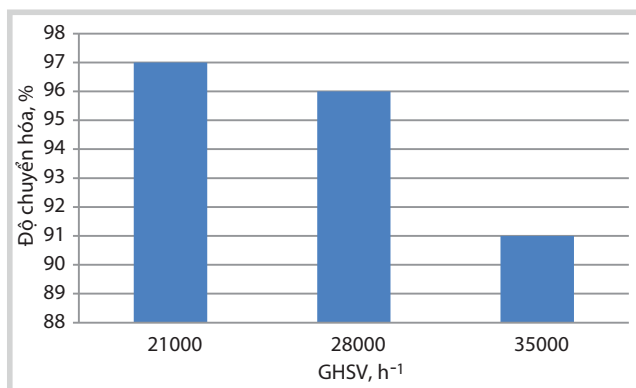
TT	Tính chất	Giá trị
1	Tỷ lệ SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,2
2	Thành phần Na ₂ O (% khối lượng)	0,2
3	Kích thước lỗ xốp, Å	24,35
4	Diện tích bề mặt riêng, m ² /g	660



Hình 4. Giản đồ TPD của xúc tác 15MoCo/Al₂O₃ (màu xám) và xúc tác 15MoCo/Zeolite Y (màu đỏ)



Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa phản ứng HDS, điều kiện phản ứng: Khối lượng xúc tác = 0,5g; P = 1atm; lưu lượng dòng tổng = 12l/giờ; tỷ lệ H₂/CH₄ = 0,3; hàm lượng CH₃SH ban đầu = 30ppm



Hình 6. Ảnh hưởng của GHSV đến độ chuyển hóa phản ứng HDS, điều kiện phản ứng: Khối lượng xúc tác = 0,5g; P = 1atm; nhiệt độ phản ứng = 150°C; tỷ lệ H₂/CH₄ = 0,3; hàm lượng CH₃SH ban đầu = 30ppm

Chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được biến tính bằng cách trộn cơ học với zeolite Y sau đó tẩm pha hoạt tính lên theo phương pháp tẩm tuần tự để khảo sát ảnh hưởng của loại chất mang này đến hoạt tính của xúc tác. Tính chất của zeolite Y được thể hiện trong Bảng 4.

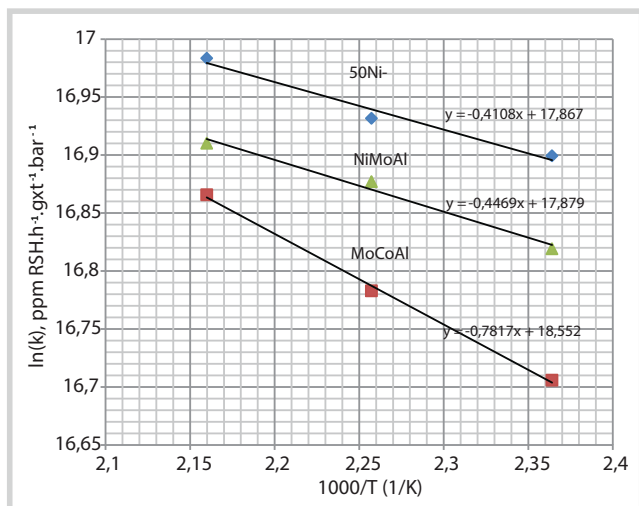
Khi sử dụng zeolite Y thay cho $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ trong vai trò là chất mang thì độ chuyển hóa của phản ứng giảm rõ rệt. Cụ thể, khi biến tính bằng cách thay 50% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bằng zeolite Y thì độ chuyển hóa giảm từ 90% xuống 80%. Nếu thay hoàn toàn $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bằng zeolite Y thì độ chuyển hóa giảm mạnh xuống còn 64%. Như vậy, có thể kết luận mẫu zeolite Y thử nghiệm không giúp làm tăng độ chuyển hóa phản ứng HDS do các nguyên nhân sau:

- Độ acid của xúc tác: Xúc tác có độ acid mạnh càng cao hoặc có nhiều tâm acid Bronsted cho độ chuyển hóa cao hơn xúc tác không có tâm acid này [6] vì làm tăng khả năng hấp phụ các hợp chất lưu huỳnh lên các vị trí bên cạnh các tâm kim loại hoạt động. Kết quả TPD (Hình 4) cho thấy xúc tác khi biến tính bằng zeolite Y chỉ có tâm acid yếu và trung bình, không có tâm acid mạnh ($T > 300^\circ\text{C}$) do đó làm giảm hoạt tính của xúc tác.

- Phương pháp tẩm pha hoạt tính lên chất mang zeolite Y làm cho pha hoạt tính sau khi sunfide phân bố chủ yếu ở bề mặt ngoài các phần tử zeolite, một phần nhỏ

Bảng 5. Ảnh hưởng của áp suất phản ứng đến độ chuyển hóa phản ứng, điều kiện phản ứng khối lượng xúc tác = 0,5g; lưu lượng dòng tổng = 12l/giờ; nhiệt độ phản ứng = 150°C; tỷ lệ $\text{H}_2/\text{CH}_4 = 0,3$; hàm lượng CH_3SH ban đầu = 30ppm

Áp suất (atm)	Độ chuyển hóa (%)	Vận tốc phản ứng (ppm $\text{CH}_3\text{SH} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{gxt}^{-1}$)
1	91,0	655
4	94,0	2707
6	89,0	3845



Hình 7. Đồ thị Arrhenius $\ln k - 100/T$ của xúc tác 50Ni-MoCoAl, NiMoAl và MoCoAl trong phản ứng HDS methyl mercaptan

được phân bố trong các lỗ xốp trong khi phản ứng HDS chủ yếu diễn ra ở đây.

- Ngoài việc thay đổi tâm acid, liên kết giữa Mo - chất mang cũng thay đổi, Mo-zeolite Y bền hơn dẫn đến độ chuyển hóa phản ứng giảm. Độ chuyển hóa CH_3SH của các xúc tác giảm dần: 50Ni-MoCoAl > MoCoAl > 3Co15MoAl cũng khá tương thích với khả năng khử của Mo trong các xúc tác ở Hình 2, từ đó có thể kết luận về mối liên hệ giữa khả năng liên kết của Mo - chất mang với hoạt tính của các xúc tác là liên kết Mo - chất mang trong xúc tác HDS khí thiên nhiên không quá chặt chẽ. Đồng thời, trong chất mang cần có các tâm acid mạnh để quá trình HDS được diễn ra dễ dàng hơn.

Xúc tác 50Ni-MoCoAl được sử dụng trong các thử nghiệm đánh giá ảnh hưởng của các thông số công nghệ như nhiệt độ, áp suất, lưu lượng dòng (GHSV) đến độ chuyển hóa của sản phẩm nhằm chọn được điều kiện tối ưu cho quá trình HDS methyl mercaptan trong khí thiên nhiên, kết quả được thể hiện ở Hình 5, 6 và Bảng 5.

Khi giảm lưu lượng khí từ 0,2l/phút xuống 0,12l/phút, độ chuyển hóa phản ứng tăng khá cao từ 91,2% lên 97,0%, hàm lượng CH_3SH đầu ra giảm xuống tới gần 1ppm. Nguyên nhân làm cho độ chuyển hóa tăng khi lưu lượng giảm là do số lượng phân tử mercaptan giảm khi giảm lưu lượng dòng khí, trong khi đó lượng xúc tác không đổi (tâm hoạt tính không đổi) làm tăng khả năng tiếp xúc của các phân tử mercaptan với các tâm hoạt tính.

Áp suất phản ứng ảnh hưởng lớn đến phản ứng HDS pha khí (Bảng 5). Khi so sánh độ chuyển hóa theo áp suất, độ chuyển hóa của phản ứng thay đổi theo xu hướng giảm khi áp suất tăng. Vận tốc phản ứng tăng khi áp suất phản ứng tăng. Phù hợp với các nghiên cứu HDS trong các phân đoạn khác nhau của các nghiên cứu [22, 23]. Như vậy, để đáp ứng điều kiện đầu ra cho nguyên liệu (nồng độ methyl mercaptan < 1ppm), nhiệt độ phản ứng trong trường hợp này có thể được điều chỉnh tăng lên 190°C, GHSV < 21.000h⁻¹, áp suất 1atm.

Trong điều kiện không sử dụng xúc tác, phản ứng HDS methyl mercaptan có năng lượng hoạt hóa khoảng 81kJ/mol, phản ứng gần như không xảy ra khi nhiệt độ phản ứng thấp hơn 250°C. Hình 7 cho thấy, khi sử dụng các xúc tác 50Ni-MoCoAl, NiMoAl, MoCoAl, phản ứng HDS methyl mercaptan có năng lượng hoạt hóa lần lượt là 3,4kJ/mol, 3,7kJ/mol và 6,5kJ/mol cho thấy xúc tác 50Ni-MoCoAl đã làm giảm năng lượng hoạt hóa so với không có xúc tác (giảm khoảng 24 lần).

Bảng 6. Ảnh hưởng của hàm lượng mercaptan và H₂S đến độ chuyển hóa phản ứng

Cấu tử	Hàm lượng (ppm)	Độ chuyển hóa (%)	Điều kiện phản ứng
CH ₃ SH	23	93,9	Khối lượng xúc tác = 0,5g; P = 1atm; lưu lượng dòng tổng = 12l/giờ; tỷ lệ H ₂ /CH ₄ = 0,3, nhiệt độ phản ứng 150°C
	65	91,2	
	81	84,8	
H ₂ S	0	91,2	Khối lượng xúc tác = 0,5g; P = 1atm; lưu lượng dòng tổng = 12l/giờ; tỷ lệ H ₂ /CH ₄ = 0,3, hàm lượng CH ₃ SH ban đầu = 65ppm, nhiệt độ phản ứng 150°C
	9	90,0	
	38	76,2	

Khi thêm Ni vào xúc tác MoCoAl, năng lượng hoạt hóa phản ứng HDS giảm cho thấy xúc tác 3 kim loại NiCoMo (3,4kJ/mol) cho hiệu quả hơn xúc tác hai kim loại MoCo (6,5kJ/mol) hoặc NiMo (3,7kJ/mol). Khi thay Co bằng Ni, xúc tác NiMoAl đã làm năng lượng hoạt hóa phản ứng HDS giảm mạnh (từ 6,5kJ/mol xuống 3,7kJ/mol). Kết quả này khá tương đồng với kết quả nghiên cứu trước đó [22, 24] khi năng lượng hoạt hóa của phản ứng HDS thiophene dùng xúc tác NiMo/Al₂O₃ là 12kJ/mol so với CoMo/Al₂O₃ là 84kJ/mol. Do đó, với phản ứng HDS methyl mercaptan trong khí thiên nhiên, xúc tác bao gồm 3 kim loại (Ni, Co, Mo) trên chất mang γ -Al₂O₃ đã cho hiệu quả tốt hơn so với hệ hai kim loại (Co, Mo hoặc Ni, Mo) trên chất mang, điều này phù hợp với các định hướng ban đầu của nhóm tác giả.

Bảng 6 trình bày kết quả ảnh hưởng của hàm lượng mercaptan và H₂S đến hoạt tính xúc tác 50Ni-MoCoAl, hàm lượng mercaptan trong khí tăng từ 23 - 81ppm, độ chuyển hóa có xu hướng giảm từ 93,9% - 84,8%. Ban đầu, tăng hàm lượng của mercaptan từ 23ppm lên 65ppm (2,8 lần), độ chuyển hóa giảm nhẹ (93,9% xuống 91,2%), tăng tiếp hàm lượng CH₃SH từ 62ppm lên 81ppm (1,3 lần) thì độ chuyển hóa giảm mạnh (91,2% xuống 84,8%). Hiện tượng này có thể được giải thích do phản ứng HDS methyl mercaptan chịu ảnh hưởng bởi các hiện tượng: i) hiệu ứng La Chatelier, ii) H₂S sinh ra có tác dụng kìm hãm phản ứng. Ở giai đoạn đầu, phản ứng chịu ảnh hưởng của nguyên lý La Chatelier nhưng H₂S sinh ra sau phản ứng đã gây ức chế phản ứng nên độ chuyển hóa giảm nhẹ. Trong giai đoạn sau, do ảnh hưởng của H₂S sinh ra mạnh hơn (do hàm lượng ban đầu của methyl mercaptan cao), lấn át hiệu ứng La Chatelier làm cho độ chuyển hóa phản ứng giảm nhanh. Hiện tượng này tương tự như nghiên cứu trước đó [23] về ảnh hưởng của áp suất riêng phần hydro đến phản ứng HDS dầu nặng.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng H₂S trong dòng nguyên liệu từ 0ppm lên 38ppm, độ chuyển hóa của phản ứng giảm đáng kể từ 91,2% xuống còn 76,2%. Kết quả này phù hợp với lý thuyết và các nghiên cứu trước đó [19, 25, 26] vì H₂S là tác nhân ức chế phản

ứng HDS. Trên phương diện động học phản ứng, khi tăng hàm lượng H₂S trong nguyên liệu, các phân tử H₂S sẽ hấp phụ cạnh tranh lên các tâm hoạt động của xúc tác, ngăn cản sự tiếp xúc của các phân tử mercaptan với các tâm hoạt động này làm giảm độ chuyển hóa của phản ứng. Trên phương diện nhiệt động học phản ứng, H₂S là hợp chất có mặt trong thành phần của sản phẩm, theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier, khi tăng hàm lượng methyl mercaptan và H₂S, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều chống lại sự gia tăng đó, tức ngược chiều phản ứng HDS. Do đó, độ chuyển hóa của phản ứng chuyển hóa mercaptan thành H₂S sẽ giảm.

Mẫu xúc tác 50Ni-MoCo/ γ -Al₂O₃ sau 1 tuần thử nghiệm về độ bền, độ chuyển hóa của xúc tác vẫn được duy trì gần như không đổi. Trên thực tế, các mẫu xúc tác HDS cho công nghiệp cũng đạt độ bền hoạt tính rất tốt, thường chỉ phải thay các mẫu xúc tác sau một vài năm [27].

4. Kết luận

Dựa trên các kết quả thực nghiệm để đánh giá quá trình HDS hợp chất mercaptan trong khí thiên nhiên trên các mẫu xúc tác có pha hoạt tính là Mo và Co, được biến tính với Ni ở các hàm lượng pha hoạt tính cũng như hàm lượng chất biến tính khác nhau, nhóm tác giả rút ra một số kết luận chính như sau:

Xúc tác có pha hoạt tính được tẩm theo phương pháp tẩm lần lượt cho hoạt tính cao hơn so với xúc tác có pha hoạt tính được tẩm đồng thời; liên kết giữa Mo - chất mang không nên quá mạnh, xúc tác nên có các tâm acide trung bình và mạnh; xúc tác có thành phần Mo = 15% khối lượng nCo/(nMo + nCo) = 0,3 cho độ chuyển hóa phản ứng HDS cao nhất trong điều kiện nghiên cứu; xúc tác được biến tính bằng cách thay thế một phần Co bằng Ni có hiệu quả chuyển hóa mercaptan cao hơn; điều kiện phản ứng HDS các hợp chất này không quá khắc nghiệt. Cụ thể, khi sử dụng xúc tác 50Ni-MoCoAl, độ chuyển hóa phản ứng đạt trên 99% (hàm lượng mercaptan đầu ra dưới 1ppm) tại nhiệt độ phản ứng 190°C, P = 1atm, lưu lượng thể tích = 7,2l/giờ; xúc tác có độ chuyển hóa không thay đổi sau hơn 1 tuần thử nghiệm.

Tài liệu tham khảo

1. Saeid Mokhatab, William A.Poe, John G.Speight. *Handbook of natural gas transmission and processing*. Elsevier Inc. 2006.
2. PV GAS. *Báo cáo thường niên*. 4/2013.
3. Nguyễn Trọng Hải và nnk. *Phân tích, đánh giá tính chất mỏ Tê Giác Trắng, Chim Sáo nhằm bổ sung cho hệ thống số liệu cơ sở tính chất khí Việt Nam*. Viện Dầu khí Việt Nam. 2012.
4. Miroslava Arkosiová, Jaroslav Kloužek, Lubomír Nimec. *The role of sulfur in glass melting processes*. 21st International Congress on Glass, Strasbourg, France. 1 - 6 July, 2007.
5. J.Lampert. *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.
6. E.J.M.Hensen, M.J.Vissenberg, V.H.J.De Beer, J.A.R.Van Veen, R.A.Van Santen. *Kinetics and mechanism of thiophene hydrodesulfurization over carbon-supported transition metal sulfides*. Journal of Catalysis. 1996; 163(2): p. 429 - 435.
7. E.Furimsky, Franklin E.Massoth. *Deactivation of hydroprocessing catalysts*. Catalysis Today. 1999; 52: p. 381 - 495.
8. E.Hensen. *Hydrodesulfurization catalysis and mechanism of supported transition metal sulfides*. Eindhoven University of Technology. 2000.
9. Roel Prins. *Hydrotreating. Handbook of heterogeneous catalysis*. 2008. Wiley-VCH. 2008.
10. Marina Egorova, Roel Prins. *The role of Ni and Co promoters in the simultaneous HDS of dibenzothiophene and HDN of amines over Mo/ γ - Al_2O_3 catalysts*. Journal of Catalysis. 2006; 241(1): p. 162 - 172.
11. T.Homma, M.Echard, J.Leglise. *Investigation of CoNiMo/ Al_2O_3 catalysts: Relationship between H_2S adsorption and HDS activity*. Catalysis Today. 2005; 106(1 - 4): p. 238 - 242.
12. Roel Prins, M.Egorova, A.Röthlisberger, Y.Zhao, N.Sivasankar, P.Kukula. *Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation*. Catalysis Today. 2006; 111(1): p. 84 - 93.
13. Bùi Vĩnh Tường, Hà Lưu Mạnh Quân, Lê Phúc Nguyên, Đặng Thanh Tùng. *Nghiên cứu tổng hợp và phát triển γ - Al_2O_3 từ nguồn hydroxide nhôm Tân Bình để làm chất mang cho các hệ xúc tác sử dụng trong tổng hợp hóa dầu*. Tạp chí Dầu khí. 2013; 4: p. 28 - 35.
14. ASTM International. *Standard test method for surface area of catalysts and catalyst carriers*. ASTM D3663. 1995.
15. ASTM International. *Determination of relative X-Ray diffraction intensities of faujasite-type-zeolite-containing material*. ASTM D3906-03. 2013.
16. Киперман С.Л. *Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций*. Москва. 1964.
17. T.Klimova, David Octavio Solis, J.Ramirez, A.Lopez-Agudo. *NiMo/HNaY(x)- Al_2O_3 catalysts for hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: Effect of the preparation method*. Studies in Surface Science and Catalysis. 2000; 143: p. 267 - 275.
18. John R.Anderson, Michel Boudart. *Catalysis - Science and technology*. 1996; 11.
19. V.Rabarihoela-Rakotovo, Sylvette Brunet, Guy Perot, Fabrice Diehl. *Effect of H_2S partial pressure on the HDS of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMoP/ Al_2O_3 and CoMoP/ Al_2O_3 catalysts*. Applied Catalysis A: General. 2006; 306: p. 34 - 44.
20. G.Ertl, Helmut Knözinger, Ferdi Schüth, Jens Weitkamp. *Handbook of heterogeneous catalysis*. Wiley-VCH. 2008.
21. R.Huirache-Acuña, B.Pawelec, E.M.Rivera-Muñoz, R.Nava, B.Torres, G.Alonso-Núñez, J.A.Cortés, J.L.G.Fierro. *Synthesis and characterization of trimetallic Ni(Co)-Mo-W HDS catalyst supported on Al-HMS substrates*. AIChE Spring Meeting and Global Congress on Process Safety. 14 March, 2011.
22. S.Morooka, Charles E. Hamrin Jr. *Desulfurization of model coal sulfur compounds by coal mineral matter and a cobalt molybdate catalyst - I: Thiophene*. Chemical Engineering Science. 1977; 32(2): p. 125 - 133.
23. Majak Mapiour. *Kinetics and effects of H_2 partial pressure on hydrotreating of heavy gas oil*. University of Saskatchewan, Canada. 2009.
24. P.Chakraborty, A.K.Kar. *Kinetics of hydrogenolysis of thiophene in naphtha*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. 1978; 17(3): p. 252 - 255.
25. Toshiaki Kabe, Yasuo Aoyama, Danhong Wang, Atsushi Ishihara, Weihua Qian, Masataka Hosoya,

- Qin Zhang. *Effects of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts*. Applied Catalysis A: General. 2001; 209(1 - 2): p. 237 - 247.
26. Teh C.Ho. *Deep HDS of diesel fuel: Chemistry and catalysis*. Catalysis Today. 2004; 98(1 - 2): p. 3 - 18.
27. Haldor Topsøe. *Refining industries*. www.topsoefuelcell.com.
28. Henrik Topsøe, Bjerne S.Clausen, Franklin Massoth. *Hydrotreating catalysis*. Catalysis. 1996.
29. G.Murali Dhar, B.N.Srinivas, M.S.Rana, Manoj Kumar, S.K.Maity. *Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts-a review*. Catalysis Today. 2003; 86(1 - 4): p. 45 - 60.
30. D.Gulková, Z.Vít. *Silica-ceria as support for the preparation of NiMo(P) hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation catalysts*. Applied Catalysis A: General. 1995; 125(1): p. 61 - 70.
31. Minhong Jiang, Baowei Wang, Jing Lv, Haiyang Wang, Zhenhua Li, Xinbin Ma, Shaodong Qin, Qi Sun. *Effect of sulfidation temperature on the catalytic activity of MoO₃/CeO₂-Al₂O₃ toward sulfur-resistant methanation*. Applied Catalysis A: General. 2013; 466: p. 224 - 232.
32. Van Ngoc Bui, Dorothée Laurenti, Pierre Delichère, Christophe Geantet. *Hydrodeoxygenation of guaiacol: Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity*. Applied Catalysis B: Environmental. 2011; 101(3 - 4): p. 246 - 255.
33. ASTM International. *Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence*. ASTM D5504-12.

A study on preparation of catalyst for treatment of mercaptan in natural gas by hydrodesulfurisation process

Nguyen Manh Huan, Bui Duc Tai
Ngo Thuy Phuong
Vietnam Petroleum Institute
Email: huannm@pvpro.com.vn

Summary

This paper presents the process of making catalyst for treatment of sulfur compounds in natural gas by hydrodesulfurisation process (HDS). Catalysts were prepared by co-impregnation and step-by-step impregnation methods on the γ -Al₂O₃ support. Active phase and support were modified by nickel and zeolite Y. The physicochemical properties of the catalysts were determined by BET, XRD, TPR, and TPD whilst the catalytic activity was tested by continuous flow reactor. Feeds and products were analysed by GC-UCS using ASTM D5504 method. The results showed that the catalysts prepared by step-by-step impregnation method with Ni addition have good conversion at low temperature and low pressure.

Key words: Hydrodesulfurisation, natural gas, catalyst, mercaptan.