

**TỔNG CÔNG TY HOÁ CHẤT VIỆT NAM  
VIỆN HOÁ HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM**



**VIIC**

**NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO CHẤT XÚC TÁC  
Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CÓ HOẠT TÍNH VÀ ĐỘ BỀN CƠ HỌC CAO  
CHO QUÁ TRÌNH CHUYỂN HOÁ KHÍ CO VỚI HƠI NƯỚC  
NHẪM THAY THẾ CHẤT XÚC TÁC NHẬP NGOẠI**

**Nhiệm vụ hợp tác quốc tế  
về khoa học và công nghệ theo Nghị định thư  
1/2006 – 12/2007**

**Chủ nhiệm đề tài : TS. Vũ Thị Thu Hà  
Đồng chủ nhiệm: TS. Phương Kỳ Công**

**7498  
26/8/2009**

**HÀ NỘI 5/2008**

## DANH SÁCH NHỮNG NGƯỜI THAM GIA NHIỆM VỤ

<b>TS. Phương Kỳ Công</b>	<b>Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam</b>
<b>TS. Vũ Thị Thu Hà</b>	<b>Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam</b>
<b>PGS. TS. Mai Ngọc Chúc</b>	<b>Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam</b>
<b>GS.TSKH. Mai Tuyên</b>	<b>Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam</b>
<b>PGS. TS. Phạm Thế Trinh</b>	<b>Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam</b>
<b>GS. TSKH. Nguyễn Hữu Phú</b>	<b>Viện Hóa – Viện KHCN Việt Nam</b>
<b>PGS. TS. Nguyễn Huy Phiêu</b>	<b>Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam</b>
<b>ThS. Đặng Thị Thúy Hạnh</b>	<b>Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam</b>
<b>ThS. Nguyễn Thị Thu Trang</b>	<b>Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam</b>
<b>KS. Nguyễn Thị Phương Hòa</b>	<b>Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam</b>
<b>KS. Bùi Ngọc Quỳnh</b>	<b>Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam</b>
<b>KS. Đỗ Mạnh Hùng</b>	<b>Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam</b>
<b>GS. TS. Michel Vrinat</b>	<b>Viện Nghiên cứu quá trình Xúc tác và Môi trường</b>
<b>GS.TS Michel Lacroix</b>	<b>Viện Nghiên cứu quá trình Xúc tác và Môi trường</b>
<b>TS. Jean Pierre Bachelet</b>	<b>Trung tâm Nghiên cứu Khoa Học quốc gia (CNRS)</b>
<b>KS. Robert Bacaud</b>	<b>Viện Nghiên cứu quá trình Xúc tác và Môi trường</b>
<b>TS. Alain Perrard</b>	<b>Viện Nghiên cứu quá trình Xúc tác và Môi trường</b>
<b>TS. Younès Ben Taarit</b>	<b>Viện Nghiên cứu quá trình Xúc tác và Môi trường</b>
<b>KTV. Gilbert Sapaly</b>	<b>Viện Nghiên cứu quá trình Xúc tác và Môi trường</b>

**KS. Giáp Văn Ước**

**Công ty Phân đạm và Hoá chất Hà Bắc**

**KS. Nguyễn Quang Khanh**

**Công ty Phân đạm và Hoá chất Hà Bắc**

**NCS. Phùng Ngọc Bộ**

**Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam**

**NCS. Đỗ Thanh Hải**

**Trường Cao đẳng Việt Hưng**

**SV. Nguyễn Trùng Dương**

**Trường Đại Học Bách khoa Hà Nội**

**SV. Trần Minh Hiền**

**Trường Đại Học Bách khoa Hà Nội**

## **Lời cảm ơn**

*Nhóm cán bộ thực hiện đề tài xin trân trọng cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã cấp kinh phí để thực hiện đề tài.*

*Cám ơn sự hợp tác của Viện Nghiên cứu Quá trình xúc tác và Môi trường (IRCE Lyon), Cộng hoà Pháp trong quá trình thực hiện đề tài. Xin đặc biệt cảm ơn TS. Younès Ben Taarit, chuyên gia về các quá trình phản ứng chuyển hóa khí CO, TS. Alain Tuel, chuyên gia trong lĩnh vực chất rắn mao quản trung bình, TS. Michel Vrinat, chuyên gia trong lĩnh vực xúc tác trên cơ sở Co-Mo, vì sự đóng góp của các ông trong vấn đề đào tạo nhân lực cũng như những thảo luận quý báu của các ông. Cảm ơn KTV. Gilbert Sapaly đã giúp thực hiện một số thử nghiệm trong đề tài.*

*Cám ơn sự hợp tác nhiệt tình của Công ty Phân đạm và Hóa chất Hà Bắc trong việc cung cấp xúc tác đối chứng và giới thiệu qui trình công nghệ chuyển hóa CO với hơi nước tại Nhà máy của Công ty.*

*Cám ơn các Phòng nghiệp vụ Viện Hoá học Công nghiệp Việt Nam đã tạo điều kiện về thủ tục hành chính để đề tài được thực hiện.*

*Xin chân thành cảm ơn các hội đồng nghiệm thu đã tham gia phản biện và đóng góp ý kiến cho đề tài.*

## MỤC LỤC

<b>MỞ ĐẦU</b>	<b>8</b>
<b>CHƯƠNG I: TỔNG QUAN TÀI LIỆU</b>	<b>10</b>
<b>I. GIỚI THIỆU CHUNG</b>	<b>11</b>
<b>II. PHẢN ỨNG CHUYỂN HÓA CO VỚI HƠI NƯỚC (WATER GAS SHIFT REACTION - WGS)</b>	<b>11</b>
<b>III. QUÁ TRÌNH CÔNG NGHỆ CHUYỂN HOÁ CO VỚI HƠI NƯỚC TẠI CÔNG TY PHÂN ĐẠM VÀ HÓA CHẤT HÀ BẮC</b>	<b>12</b>
<b>IV. XÚC TÁC Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CHUYỂN HÓA CO VỚI HƠI NƯỚC</b>	<b>16</b>
<b>V. CHẤT MANG NHÔM OXIT HOẠT TÍNH</b>	<b>17</b>
<b>V.1 Phân loại nhôm oxit</b>	<b>17</b>
<b>V.2 Cấu trúc của nhôm oxit</b>	<b>20</b>
<b>V.3. Tính axit của nhôm oxit</b>	<b>22</b>
<b>V.4. Bề mặt riêng của nhôm oxit</b>	<b>22</b>
<b>V.5. Cấu trúc xốp của nhôm oxit</b>	<b>22</b>
<b>V.6. Một số ứng dụng của nhôm oxit</b>	<b>23</b>
<b>V.7 Quá trình tổng hợp nhôm oxit</b>	<b>24</b>
<i>V.7.1 Tổng hợp nhôm oxit bằng phương pháp kết tủa</i>	<b>25</b>
<i>V.7.2 Tổng hợp nhôm oxit bằng phương pháp sol-gel</i>	<b>27</b>
<b>V.8 Phương pháp tạo hạt nhôm oxit</b>	<b>35</b>
<i>V.8.1 Tạo hạt bằng phương pháp tầng sôi</i>	<b>35</b>
<i>V.8.2 Tạo hạt bằng phương pháp nhỏ giọt trong dầu</i>	<b>35</b>
<i>V.8.3 Tạo hạt bằng phương pháp ép đùn</i>	<b>36</b>
<i>V.8.4 Tạo hạt bằng thiết bị vo viên</i>	<b>37</b>
<b>CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM, KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN</b>	<b>40</b>
<b>I. NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT HOÁ LÝ CỦA XÚC TÁC ĐỐI CHỨNG</b>	<b>43</b>
<b>II. NGHIÊN CỨU QUI TRÌNH CÔNG NGHỆ ĐIỀU CHẾ CHẤT MANG</b>	<b>53</b>
<b>II.1. Điều chế nhôm oxit bằng phương pháp kết tủa</b>	<b>56</b>

II.1.1	<i>Quy trình thực nghiệm</i>	56
II.1.2	<i>Nghiên cứu sự ảnh hưởng của tốc độ khuấy</i>	58
II.1.3	<i>Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng axit hóa</i>	58
II.1.4	<i>Nghiên cứu sự ảnh hưởng của tốc độ nhỏ giọt axit và pH môi trường</i>	59
II.1.5	<i>Nghiên cứu sự ảnh hưởng của thời gian già hóa</i>	60
II.1.6	<i>Tiến hành sản xuất thử ở các điều kiện thực nghiệm thích hợp</i>	61
II.2	<b>Điều chế nhôm oxit hoạt tính theo phương pháp sol-gel</b>	64
II.2.1	<i>Quy trình thực nghiệm</i>	64
II.2.2	<i>Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình</i>	65
II.2.2.1	<i>Ảnh hưởng của tốc độ nhỏ giọt</i>	66
II.2.2.2	<i>Ảnh hưởng của tốc độ khuấy</i>	68
II.2.2.3	<i>Ảnh hưởng của dung môi</i>	69
II.2.2.4	<i>Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng</i>	71
II.2.2.5	<i>Ảnh hưởng của nhiệt độ già hoá gel</i>	72
II.2.2.6	<i>Ảnh hưởng của thời gian già hoá gel</i>	74
II.2.2.7	<i>Khảo sát chế độ nung xerogel</i>	74
II.3	<b>Đặc trưng tính chất hoá lý của nhôm oxit hoạt tính</b>	77
III.	<b>NGHIÊN CỨU QUI TRÌNH CÔNG NGHỆ TẠO VIÊN NHÔM OXIT</b>	82
III.1	<b>Thực nghiệm</b>	82
III.2	<b>Kết quả và thảo luận</b>	83
III.2.1.	<i>Ảnh hưởng của bản chất axit đến độ bền cơ của viên nhôm oxit</i>	83
III.2.2.	<i>Ảnh hưởng của nồng độ axit đến độ bền cơ của viên nhôm oxit</i>	84
III.2.3.	<i>Ảnh hưởng của thời gian peptit hóa đến độ bền cơ của viên nhôm oxit</i>	84
III.2.4.	<i>Ảnh hưởng của độ ẩm của nguyên liệu đến độ bền cơ của viên nhôm oxit</i>	85
IV.	<b>NGHIÊN CỨU QUI TRÌNH CÔNG NGHỆ ĐIỀU CHẾ XÚC TÁC Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	91
IV.1	<b>Thực nghiệm</b>	91
IV.2	<b>Kết quả và thảo luận</b>	91

<b>V. THỬ HOẠT TÍNH XÚC TÁC</b>	<b>95</b>
<b>VI. NGHIÊN CỨU ĐỘ BỀN CƠ HỌC CỦA XÚC TÁC TRONG ĐIỀU KIỆN LÀM VIỆC GẦN THỰC TẾ</b>	<b>101</b>
<b>VII. ĐỀ XUẤT QUI TRÌNH CÔNG NGHỆ ĐIỀU CHẾ XÚC TÁC Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>103</b>
<b>VIII. SƠ BỘ ĐÁNH GIÁ GIÁ THÀNH SẢN PHẨM</b>	<b>107</b>
<b>KẾT LUẬN</b>	<b>108</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b>	<b>110</b>
<b>PHỤ LỤC</b>	<b>115</b>

## MỞ ĐẦU

Vấn đề chế tạo chất xúc tác chuyển hoá khí CO nhằm thay thế sản phẩm nhập ngoại tại Công ty Phân đạm và Hoá chất Hà Bắc đã được nghiên cứu ở Viện Hoá học Công nghiệp từ những năm 70 của thế kỷ trước.

Tuy nhiên, tại thời điểm đó, quá trình được nghiên cứu là quá trình chuyển hoá khí CO ở nhiệt độ từ 400-500°C, sử dụng xúc tác trên cơ sở Fe-Cr. Từ những kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm, các tác giả đã đưa ra được một hệ xúc tác có hoạt tính đạt yêu cầu, có khả năng chịu ngộ độc và có thể thay thế được xúc tác nhập ngoại. Các tác giả đã dự kiến xây dựng một dây chuyền pilot sản xuất xúc tác tại Công ty Phân đạm và Hoá chất Hà Bắc nhưng có lẽ do thiếu kinh phí nên dự án này đã không được triển khai.

Ngày nay, công nghệ chuyển hoá khí CO của Công ty Phân đạm và Hoá chất Hà Bắc đã được cải tiến, với quá trình chuyển hoá CO ở nhiệt độ trong khoảng 250°C – 380°C. Xúc tác hiện đang được sử dụng ở nhà máy là xúc tác trên cơ sở Co-Mo mang trên chất mang  $Al_2O_3$ . Chất xúc tác này đã được đối tác Trung Quốc cung cấp kèm thiết bị và công nghệ, với tổng khối lượng khoảng 50 tấn.

Do xúc tác có độ bền cơ học không cao lại phải làm việc trong điều kiện có hơi nước, nên trong quá trình vận hành, xúc tác bị vỡ vụn nhiều, trở lực trong thiết bị tăng lên dẫn tới việc phải đưa ra phương án thay xúc tác. Việc thay xúc tác rất tốn kém (trên dưới 5 tỷ VNĐ cho một lần thay) đồng thời vừa tốn nhiều thời gian và công sức do phải qua lại nhiều lần để đàm phán với đối tác Trung Quốc vừa phải phụ thuộc hoàn toàn vào phía đối tác. Thực tế, năm 2005, Công ty đã phải thay mới một mẻ xúc tác.

Vì những lý do đó, về lâu dài, Công ty muốn chủ động trong việc cung cấp chất xúc tác, tránh bị phụ thuộc vào đối tác Trung quốc. Để có thể thực hiện được dự định này, Công ty Phân đạm và Hóa chất Hà Bắc đã đề nghị Viện Hoá học Công nghiệp hợp tác nghiên cứu công nghệ chế tạo chất xúc tác cho quá trình chuyển hoá CO với hơi nước nhằm thay thế một phần xúc tác nhập ngoại.

Công nghệ sản xuất các chất xúc tác dị thể nói chung, xúc tác Co-Mo/ $Al_2O_3$  nói riêng khá phổ biến trên thế giới nhưng chưa được nghiên cứu sâu và có hệ thống ở Việt Nam. Việc nghiên cứu trên cơ sở tận dụng kinh nghiệm của nước ngoài là giải pháp tốt nhất để có thể nắm bắt nhanh chóng và có hiệu quả công nghệ này. Viện Nghiên cứu quá trình Xúc tác và Môi trường (IRCELYON - Cộng hoà Pháp) là đối tác hợp lý để hợp tác thực hiện nhiệm vụ này.

Mục tiêu chính của Nhiệm vụ là :

1. Hợp tác nghiên cứu với Viện Nghiên cứu quá trình xúc tác IRC - CNRS, Cộng hoà Pháp nhằm mục đích xây dựng qui trình công nghệ chế tạo



chất xúc tác Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> công nghiệp sử dụng trong quá trình chuyển hoá khí CO với hơi nước, thay thế sản phẩm nhập ngoại

2. Tạo ra chất xúc tác Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có hoạt tính, độ bền cơ học cao, chịu được điều kiện làm việc ở áp suất và nhiệt độ cao, trong môi trường có hơi nước, tương đương các chất xúc tác thương phẩm mà Công ty Phân đạm và Hoá chất Hà Bắc đang sử dụng.

Vì thế, các nội dung chính của nhiệm vụ bao gồm :

- a. Tổng quan về vấn đề chuyển hoá CO với hơi nước trên xúc tác Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, công nghệ sản xuất chất mang xúc tác Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, công nghệ sản xuất xúc tác Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và yêu cầu chất lượng đối với xúc tác Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> của quá trình chuyển hoá CO với hơi nước
- b. Xác định các tính chất hoá lý của xúc tác Trung Quốc đang được sử dụng tại Công ty Phân đạm và Hoá chất Hà Bắc (để đối chứng)
- c. Xây dựng qui trình tổng hợp chất mang oxit nhôm hoạt tính
- d. Nghiên cứu công nghệ chế tạo chất xúc tác Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cho quá trình chuyển hoá CO với hơi nước
- e. Xây dựng qui trình đánh giá hoạt tính xúc tác.
- f. Chế tạo thử xúc tác và thử nghiệm hoạt tính xúc tác ở các điều kiện thực tế
- g. Đào tạo chuyên sâu tại Pháp về công nghệ điều chế chất xúc tác Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> công nghiệp và qui trình đánh giá hoạt tính xúc tác quá trình chuyển hoá CO với hơi nước cho các cán bộ Việt Nam
- h. Tổ chức hội thảo, lớp học chuyên đề về xúc tác dị thể nói chung và xúc tác cho quá trình chuyển hoá CO với hơi nước nói riêng

Các kết quả dự kiến của Nhiệm vụ là :

- Công nghệ điều chế chất xúc tác Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cho quá trình chuyển hóa CO với hơi nước
- Qui trình đánh giá hoạt tính xúc tác Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong quá trình chuyển hóa CO với hơi nước
- 20 kg xúc tác Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 2 báo cáo khoa học chuyên đề công bố trên tạp chí quốc gia
- 1 báo cáo tổng kết Nhiệm vụ
- Đào tạo chuyên sâu cho 2 cán bộ KH & CN của Viện Hóa học công nghiệp về lĩnh vực công nghệ sản xuất chất xúc tác dị thể.

# CHƯƠNG I

## TỔNG QUAN TÀI LIỆU