

## DẦU KHÍ (trang 1-21)

# NGHIÊN CỨU TÁI CHẾ CHẤT XÚC TÁC THẢI BỎ TỪ PHÂN XỬ LÝ REFORMING CỦA NHÀ MÁY LỌC DẦU DUNG QUẤT VÀ ĐỊNH HƯỚNG CHO QUÁ TRÌNH XỬ LÝ KHÍ THẢI CACBON MONOOXIT (CO)

ĐOÀN VĂN HUẤN, PHẠM XUÂN NÚI, LƯƠNG VĂN SƠN  
Trường Đại học Mỏ - Địa chất

**Tóm tắt:** Xúc tác sau một thời gian sử dụng sẽ mất hoạt tính và được coi như là một loại phế thải cần được loại bỏ. Điều này gây lãng phí về kinh tế, ảnh hưởng tới môi trường và đi ngược lại với xu hướng phát triển bền vững của ngành công nghiệp hóa chất hiện nay. Trong nghiên cứu này, xúc tác của quá trình Reforming từ nhà máy lọc dầu Dung Quất được nghiên cứu để tái sử dụng lại. Xúc tác thải sau khi đốt cốc được hòa tan với nước cường toan để tách Platin và thu hồi lại chất mang  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Xúc tác 2 chức năng mới (Pt-CuO/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) được tổng hợp dựa trên cơ sở của xúc tác thải bằng phương pháp đồng kết tủa sẽ được thử hoạt tính cho phản ứng xử lý khí CO. Các phương pháp được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) để xác định cấu trúc của xúc tác, phương pháp phổ tán sắc năng lượng EDX để xác định hàm lượng các kim loại trong mẫu rắn, phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) để xác định hàm lượng kim loại trong dung dịch, phương pháp BET để xác định diện tích bề mặt của xúc tác sau khi tổng hợp được. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng lượng Platin thu được nhiều nhất ở điều kiện tiến hành phản ứng tại 75 °C trong 5 giờ; dung môi được sử dụng là Aliquat 336; xúc tác với hàm lượng 20% CuO, 2% Platin trên chất mang  $\gamma$ - $Al_2O_3$  có hoạt tính tốt khi xử lý CO trong khí thải.

### 1. Mở đầu

Trong các xúc tác được sử dụng phổ biến hiện nay, phải kể đến xúc tác cho quá trình reforming, đây là một quá trình nhằm chuyển hóa phân đoạn naphtha nặng được chưng cất trực tiếp từ dầu thô hoặc từ một số quá trình chế biến thứ cấp khác như FCC, hydrocracking, visbreaking, có chỉ số octan thấp (RON = 30 - 50) thành hợp phần cơ sở của xăng thương phẩm có chỉ số octan cao (RON = 95 - 104). Xăng reforming thường chiếm khoảng 30% thể tích trong xăng thương phẩm [1]. Chính vì vậy, xúc tác cho quá trình này luôn được ưu tiên nghiên cứu nhằm tăng hiệu suất và cải thiện chất lượng sản phẩm. Tuy nhiên, bên cạnh việc nghiên cứu phát triển tính chất của xúc tác này, cần chú ý đến việc phát triển vòng đời sử dụng xúc tác, điều này ảnh hưởng không nhỏ đến sự phát triển bền vững của công nghệ hóa học -

một trong những vấn đề được quan tâm nhiều hiện nay.

Xúc tác cho quá trình Reforming được sử dụng hiện nay trong nhà máy lọc dầu Dung Quất mang tên R234 (Pt/ $Al_2O_3$ ) với thành phần Pt chiếm khoảng 1% khối lượng [2]. Sau quá trình sử dụng, xúc tác có thể bị thay đổi tính chất vĩnh viễn, đó là những thay đổi không có khả năng tái sinh được nữa như sự thiêu kết ở nhiệt độ cao mà bề mặt riêng xúc tác và cấu trúc của  $Al_2O_3$ , độ phân tán của Pt giảm đi [3]. Những thay đổi trên sẽ làm lão hóa và giảm tuổi thọ của xúc tác. Đến một thời gian nào đó cần phải thay thế một phần xúc tác này bằng một lượng xúc tác mới có hoạt tính cao hơn nhằm ổn định hoạt tính xúc tác. Phần xúc tác bị thay thế thường được thải trực tiếp gây ảnh hưởng không nhỏ đến môi trường. Chính vì vậy, nghiên cứu này tập trung vào việc tái chế chất

xúc tác thải, tổng hợp xúc tác mới và thu hồi lượng kim loại quý có trong xúc tác.

## 2. Thực nghiệm

Quá trình thu hồi Pt tinh khiết gồm 03 giai đoạn: (1) Tách Platin, (2) Chiết tách Pt, (3) Tái chế lại kim loại Pt. Trong nghiên cứu này, với quy mô phòng thí nghiệm, chúng tôi tập trung vào 02 quá trình đầu tiên, Pt sau khi tách ra sẽ được làm sạch để thu hồi khi tiến hành với lượng xúc tác lớn hơn.

### 2.1. Quá trình loại cốc trong xúc tác thải

Cốc lắng đọng trên bề mặt chất xúc tác được loại bỏ bằng cách đốt cháy trong dòng không khí ở nhiệt độ 500 - 700 °C trong 4h, tốc độ gia nhiệt 1 °C/phút. Trong quá trình nung, cần chú ý để tránh hiện tượng quá nhiệt cục bộ làm giảm diện tích bề mặt, giảm độ bền cơ học của chất mang hoặc làm tăng quá trình thiêu kết dẫn đến giảm độ phân tán kim loại.

### 2.2. Quá trình tách Platin và tái sinh chất mang $Al_2O_3$ trong xúc tác thải

Lấy 1 lượng xúc tác hòa tan (không nghiền) cho vào bình chứa dung dịch nước cường toan (tỉ lệ  $HCl/HNO_3=3$ ). Tỉ lệ khối lượng lỏng/rắn = 4 vừa đủ để ngâm ngập xúc tác rắn, đủ để hòa tan Pt và không hòa tan  $Al_2O_3$ . Khuấy nhẹ (để tránh làm vỡ xúc tác) trong 20 phút đến 5 giờ tại nhiệt độ 25 - 100 °C. Lọc kết tủa, rửa với 50ml nước cất thu được dung dịch A. Kết tủa đem sấy ở 150°C trong 2h.

Phản ứng:  $8H^+ + 8Cl^- + 2NO_3^- + Pt \rightarrow PtCl_6^{2-} + 4H_2O + 2NOCl$

Kết tủa được đem đi đo bằng phương pháp XRD và EDX để xác định cấu trúc và hàm lượng kim loại có trong mẫu rắn. Mẫu dung dịch được đem cô đặc và xác định hàm lượng Platin cho quá trình thu hồi Platin tinh khiết cũng như quá trình tổng hợp xúc tác mới.

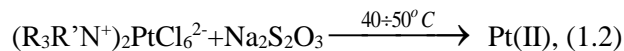
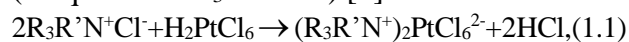
### 2.3. Quá trình thu hồi Platin tinh khiết

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành thu hồi Pt trong xúc tác thải bằng dung dịch Aliquat 336 ( $CH_3(CH_2)_7N^+Cl^-$ ) và  $NH_4Cl$ , xúc tác được giữ nguyên ở hình dạng ban đầu (hình cầu  $d=1.5mm$ ).

Hòa tan hỗn hợp 15% thể tích Aliquat 336 trong dầu hỏa được dung dịch B [4]. Chiết tách Pt trong dung dịch A bằng dung dịch B, quá trình được thực hiện ở 25 °C và tỉ lệ thể tích

dung dịch B/dung dịch A là 1:1. Sau khi cho dung dịch B vào dung dịch A thu được hỗn hợp phân lớp, platin tập trung trong pha hữu cơ nổi bên trên hỗn hợp và có màu đỏ vàng được dung dịch C, dung dịch bên dưới có màu trắng đục tập trung  $Al^{3+}$  (khi cho dung dịch  $NaOH$  pH = 8 ÷ 9 thu được kết tủa trắng). Dung dịch  $Na_2S_2O_3$  nồng độ  $\geq 0,75$  mol/l được thêm vào dung dịch C theo tỉ lệ thể tích 1:1, trước khi tiến hành phản ứng cần thêm dung dịch  $NaOH$  12,5 mol/l vào dung dịch C để pH=9 tránh sự phân hủy của anion tạo ra các khí độc  $SO_2$  và do trong phản ứng của  $H_2PtCl_6$  với Aliquat 336 tạo ra  $H^+$  làm giảm pH của hỗn hợp. Sau phản ứng hỗn hợp tách lớp tạo ra Pt (II) tập trung ở pha bên trên có màu xanh đen, phần này sẽ chiết ra được dung dịch D. Dung dịch D được phản ứng với bột Magie (Mg) ở nhiệt độ 40 ÷ 50 °C trong 15 ÷ 20 phút thu được kết tủa  $Pt^0$  màu đen, trong quá trình tiến hành phản ứng, do có khí thoát ra nên cần thực hiện phản ứng trong tủ hút để đảm bảo an toàn.

Các phản ứng có thể xảy ra trong quá trình: (Aliquat 336:  $R_3R'N^+Cl^-$ ) [4]



### 2.4. Quá trình tổng hợp xúc tác mới

Chất mang  $\gamma-Al_2O_3$  (màu trắng) thu được trong xúc tác thải sau khi tách Pt được hòa tan với dung dịch  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ( $M=đvC$ ) với lượng tính toán trước để đạt thành phần Cu chiếm 20% trong xúc tác. Quá trình tắm được tiến hành ở nhiệt độ phòng và khuấy liên tục trong 30 phút rồi để ổn định trong 5 giờ cùng ở nhiệt độ phòng. Dung dịch thu được tiếp tục được ổn định và sấy khô ở nhiệt độ 120°C trong 24 giờ. Các mẫu xúc tác sau khi sấy khô được nung trong lò nung Lenton nhiệt độ tăng 10°C/1 phút cho tới khi đạt 300°C, khi đạt 300°C thì mẫu được duy trì trong 1 giờ. Sau đó thì tăng nhiệt độ 10°C/phút để đạt tới 500 °C và duy trì ở nhiệt độ này trong 6 giờ. Trong bước này, hầu hết các nitrat bị phân hủy để tạo thành nitơ oxit.

Mẫu xúc tác sau nung tiếp tục được tắm platin, xúc tác sau nung (có màu đen của  $CuO$ ) được tắm dung dịch  $H_2PtCl_6$  với lượng thể tích

được tính toán trước đảm bảo lượng platin cần thiết trong mẫu xúc tác. Các bước tiến hành cũng tương tự như tẩm dung dịch muối  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , xúc tác sau tẩm được khuấy liên tục trong 30 phút ở nhiệt độ phòng  $25^\circ\text{C}$  để đảm bảo tất cả các platin được hấp phụ trên  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  và ổn định trong 5 giờ sau đó được ổn định và sấy khô ở  $120^\circ\text{C}$  trong 24 giờ. Các mẫu xúc tác sau khi tẩm platin được nung trong lò nung Lenton nhiệt độ tăng  $10^\circ\text{C}/1$  phút cho tới khi đạt  $300^\circ\text{C}$ , khi đạt  $300^\circ\text{C}$  thì mẫu được duy trì trong 1 giờ. Sau đó thì tăng nhiệt độ  $10^\circ\text{C}/\text{phút}$  để đạt tới  $500^\circ\text{C}$  và duy trì ở nhiệt độ này trong 6 giờ. Mẫu xúc tác thu được ký hiệu lần lượt là B1, B2, B3, B4.

### 2.5. Quá trình xử lý CO trong khí thải

Hoạt tính xúc tác của hệ xúc tác Pt-CuO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  được tổng hợp trên cơ sở xúc tác thải được đánh giá qua phản ứng oxy hóa CO. Phản ứng được thực hiện ở khoảng nhiệt độ  $250^\circ\text{C}$  và  $300^\circ\text{C}$  trong điều kiện áp suất khí quyển. Phản ứng được thực hiện trong 10 phút. Sản phẩm phản ứng được phân tích trên máy sắc ký khí, detector dẫn nhiệt (GC/TCD). Nguyên liệu ( $\text{N}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), tỉ lệ  $\text{O}_2/\text{CO} = 1/4$ , lượng xúc tác 0,1 gam (kích thước hạt 200 - 250  $\mu\text{m}$ ).

Bảng 1. Thời gian lưu và thành phần các khí trong dòng nguyên liệu

Peak	$\text{O}_2$ và $\text{N}_2$	CO	$\text{CO}_2$
Thời gian lưu (min)	6,08	7,75	15,23
%V	66,45	17,69	15,86

## 3. Kết quả và luận giải

### 3.1. Kết quả đặc trưng xúc tác thải sau khi nung

Kết quả đo EDX (bảng 2) của xúc tác thải R234 từ phân xưởng Reforming cho thấy Pt trong xúc tác chiếm 1.27% khối lượng. Các kim loại được xác định bằng phương pháp này bao gồm: Al, Sn, Re, Pt. Các mẫu rắn thu được đều sử dụng phương pháp này để kết luận về hàm lượng Pt tách ra được.

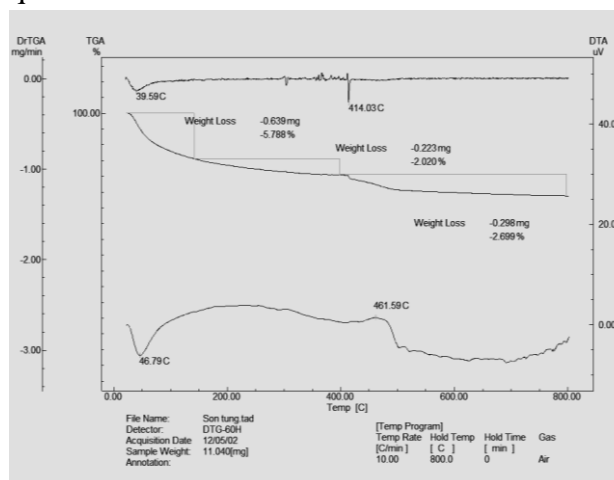
Bảng 2. Kết quả đo EDX của xúc tác thải R234

O	Al	Cl	Sn	Re	Pt	Tổng % khối lượng
42,97	45,09	6,79	0,02	3,86	1,27	100

### 3.2. Kết quả khảo sát nhiệt độ nung

#### 3.2.1. Khảo sát nhiệt vi sai xúc tác thải R-234

Để tìm được khoảng nhiệt độ đốt cốc thích hợp chúng tôi tiến hành đo nhiệt vi sai của mẫu xúc tác thải R-234. Kết quả đo được thể hiện qua hình sau:



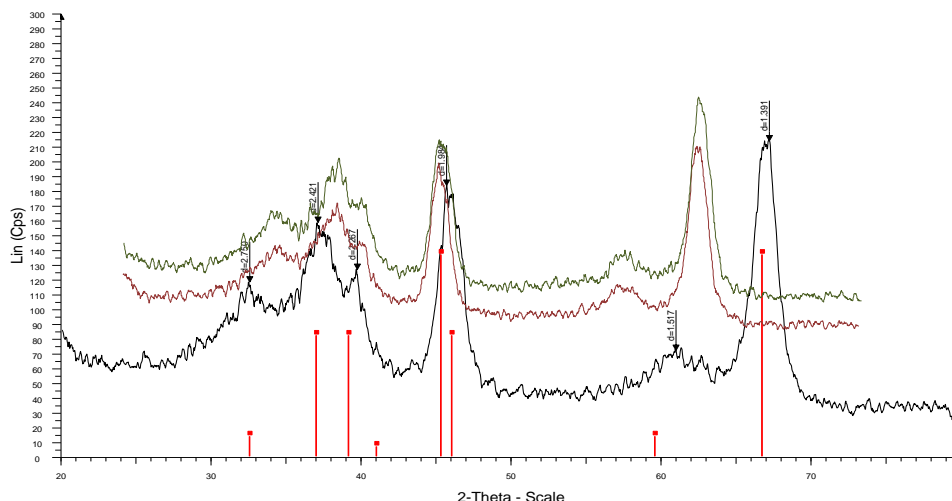
Hình 1. Kết quả đo nhiệt vi sai mẫu xúc tác thải chưa đốt cốc

Kết quả phân tích nhiệt vi sai cho thấy từ  $0^\circ\text{C}$  đến  $800^\circ\text{C}$  có 2 nhiệt độ mất khối lượng. Ở  $46.79^\circ\text{C}$  có sự mất khối lượng ở đây chúng tôi cho rằng đây là sự bay hơi của dung môi. Từ  $46.79^\circ\text{C}$  đến  $460^\circ\text{C}$  không có sự tổn thất khối lượng. Đến  $461,59^\circ\text{C}$  có sự mất khối lượng ở đây chúng tôi cho rằng đây chính là sự khử cốc. Sự mất khối lượng chỉ dừng lại khi nhiệt độ lên hơn  $750^\circ\text{C}$ .

Do vậy chúng tôi xác định vùng khử cốc là nằm ở khoảng nhiệt từ  $461,59 - 750^\circ\text{C}$  điều này hoàn toàn hợp lý vì nhiệt độ đốt cốc thực tế của phân xưởng CCR nhà máy lọc dầu Dung Quất là  $479^\circ\text{C}$  nằm trong vùng đốt cốc chúng tôi giả định.

#### 3.2.2. Khảo sát nhiệt độ đốt cốc

Chúng tôi tiến hành đo XRD để khảo sát nhiệt độ đốt cốc ở 3 nhiệt độ  $500^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ . Kết quả được thể hiện qua các hình sau:



Hình 2. Kết quả XRD của mẫu xúc tác sau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau

— Nung ở 500 °C      — Nung ở 650 °C      — Nung ở 700 °C

Kết quả nhiễu xạ tia X của mẫu xúc tác thải sau khi thực hiện nung ở các nhiệt độ khác nhau từ 500 - 700 °C. Trên phổ X-Ray góc lớn nhận thấy có xuất hiện các pic lớn  $2\theta = 38^\circ, 46^\circ, 67^\circ$ . Đây là các pic đặc trưng cho vật liệu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Cũng từ kết quả XRD cho thấy hàm lượng  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  giữ lại được nhiều nhất (71,27%) ở 650 °C. Điều này có thể được giải thích là tại nhiệt độ cao (hơn 650 °C) cấu trúc của  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bắt đầu bị phá hủy và chuyển thành  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  mặc dù lượng cốc được loại ra nhiều hơn.

Bảng 3. Kết quả khảo sát hàm lượng  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ở các nhiệt độ nung khác nhau

Nhiệt độ nung	Hàm lượng $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (%)
Chưa nung	72,16
500 °C	63,96
<b>650 °C</b>	<b>71,27</b>
700 °C	71,26

### 3.2. Kết quả khảo sát khả năng tách Pt và tái sinh chất mang $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 3.2.1. Khảo sát nhiệt độ tách

Bảng 4. Kết quả sau khi tiến hành phản ứng trong 20 phút ở các nhiệt độ khác nhau

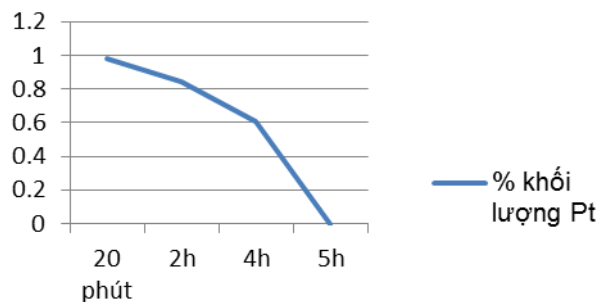
Nhiệt độ phản ứng (°C)	% KL Pt trong chất rắn	KL Al trong chất lỏng (mg/l)
Chưa phản ứng	1,27	-
20	1,148	<1000
50	1,32	2078,5
75	0,98	2934,0
90	1,41	4647,2

Mẫu xúc tác sau khi loại bỏ cốc được hòa tan bằng nước cường toan trong 20 phút tại các nhiệt độ từ 20 – 90°C với cùng một lượng xúc tác (độ sai lệch dưới 0.01). Kết quả cho thấy tại nhiệt độ là 75°C, lượng chất rắn bị giảm nhiều nhất, lượng Pt trong mẫu rắn cũng bị giảm nhiều nhất (0,98% so với 1,27% lúc chưa phản ứng). Điều đó có thể khẳng định, tại nhiệt độ 75°C, lượng Pt bị hòa tan nhiều nhất với dung dịch nước cường toan. Lượng Al trong dung dịch chiếm 2934 mg/l, điều này cho thấy tại nhiệt độ trên,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chưa phản ứng nhiều với dung dịch nước cường toan.

#### 3.2.2. Khảo sát thời gian tách

Xúc tác được phản ứng với nước cường toan tại nhiệt độ 75°C từ 20 phút tới khoảng thời gian 5h. Kết quả cho thấy trong thời gian phản ứng là 5h, Pt bị phản ứng hết với nước cường toan. Điều đó cho thấy, phương pháp hòa tan này phù hợp với việc tách Pt và thu hồi  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  trong xúc tác thải.

Khảo sát thời gian phản ứng



Hình 3. Kết quả sau khi tiến hành phản ứng ở 75 °C trong các thời gian khác nhau

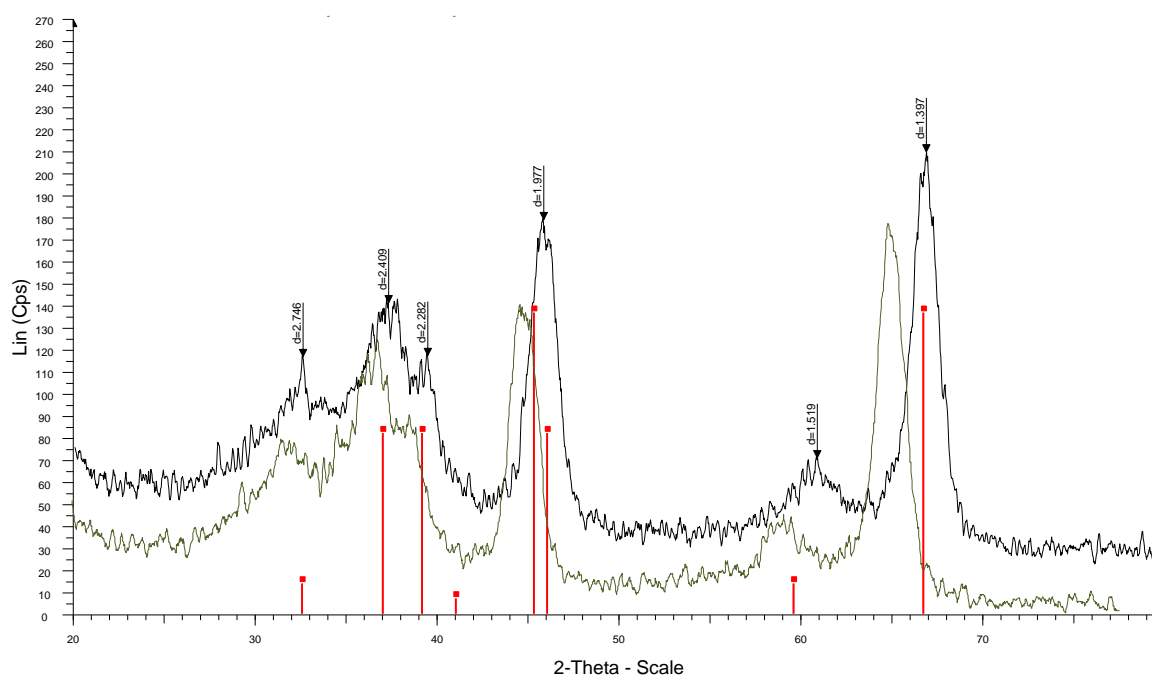
Kết quả đo BET của xúc tác sau khi tách Pt được đưa ra ở bảng 5. Kết quả cho thấy sau khi tách Pt, diện tích bề mặt của xúc tác đã tăng lên so với xúc tác thải. Điều này được giải thích Pt phân tán trên bề mặt xúc tác gây nên sự co cụm giữa các lớp xúc tác làm tổng diện tích bề mặt của xúc tác giảm đi.

Bảng 5. Kết quả BET của xúc tác trước và sau khi tách Pt

Thông số	Xúc tác mới	Xúc tác thải	Xúc tác sau khi tách Pt
Thể tích lỗ xốp (ml/g)	0,34	0,27	0,5
Diện tích bề mặt (m <sup>2</sup> /g)	130	120	130,81

### 3.3. Khảo sát phương pháp thu hồi Platin

Hình 2 thể hiện kết quả XRD của mẫu xúc tác sau khi nung và mẫu xúc tác sau khi tách Pt. Kết quả cho thấy cấu trúc tinh thể của  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vẫn được giữ nguyên sau khi tách Pt.



Hình 4. Kết quả XRD của mẫu xúc tác sau khi nung và mẫu xúc tác sau khi tách Pt

Bảng 6. Kết quả đo EDX mẫu Platin sau khi thu hồi bằng Aliquat 336

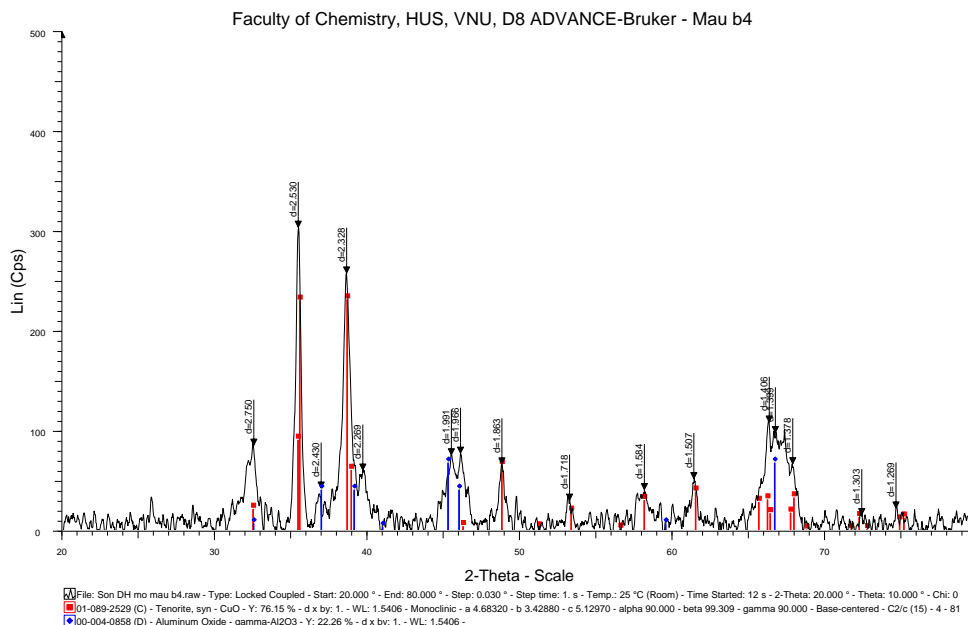
Lần đo	Na	Mg	Al	Pt	Tổng (%KL)
1	0,21	0,2	0,23	99,36	100
2	0,9	0,99	0,32	97,79	100
3	0,74	1,41	0,27	97,58	100
4	0,7	2,1	0,21	96,99	100
5	0,73	15,46	0,38	83,43	100
TB	0,656	4,032	0,282	95,03	100

Kết quả EDX cho thấy rằng Platin thu hồi bằng Aliquat 336 có độ tinh khiết cao (95.03%), hiệu suất của cả quá trình thu hồi đạt gần 80%.

### 3.4. Đặc trưng xúc tác mới

#### 3.4.1. Kết quả XRD

Từ lượng chất mang  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tái sinh từ chất xúc tác thải bỏ, chúng tôi tiến hành tẩm 2% Pt và 20% CuO. Kết quả nhiễu xạ XRD của mẫu xúc tác được thể hiện qua hình 5.



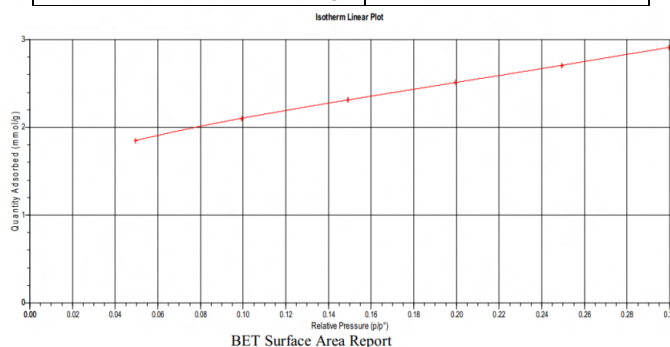
Hình 5. Kết quả XRD của mẫu xúc tác 2%Pt-20%CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Từ kết quả XRD, có thể thấy các đỉnh pic của Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> không có sự thay đổi, chứng tỏ rằng khi tẩm CuO lên Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thì không làm thay đổi cấu trúc vật liệu. Đồng thời trên bảng kết quả phân tích phổ X-Ray ta nhận thấy khi tẩm CuO lên Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thì thấy rất rõ pha của teronit của CuO. Ngoài ra, có thể thấy rằng chân của các pic nhỏ hơn, điều này chứng tỏ hạt xúc tác có kích thước đồng đều hơn.

#### 3.4.2. Kết quả BET

Bảng 7. Kết quả BET của mẫu xúc tác 2%Pt-20%CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Mẫu xúc tác	Diện tích bề mặt (m <sup>2</sup> /g)
2%Pt-20%CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	204.083

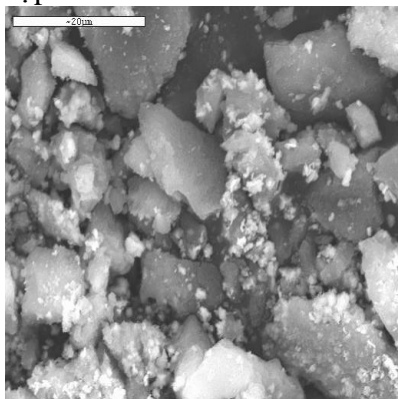


Hình 6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ N<sub>2</sub> của mẫu xúc tác 2%Pt-20%CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

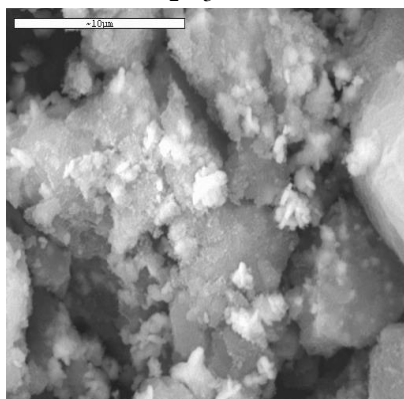
Mẫu xúc tác tổng hợp được có bề mặt riêng 204.083 m<sup>2</sup>/g. Như vậy, với việc phân tán pha hoạt tính Pt-CuO trên diện tích bề mặt riêng lớn sẽ làm tăng hoạt tính cũng như độ bền xúc tác vì như chúng ta đã biết quá trình xúc tác là một hiện tượng bề mặt, hoạt tính và độ bền xúc tác phụ thuộc rất nhiều vào diện tích bề mặt riêng của nó, bề mặt riêng càng lớn thì hoạt tính và độ bền xúc tác càng cao.

### 3.4.3. Kết quả SEM

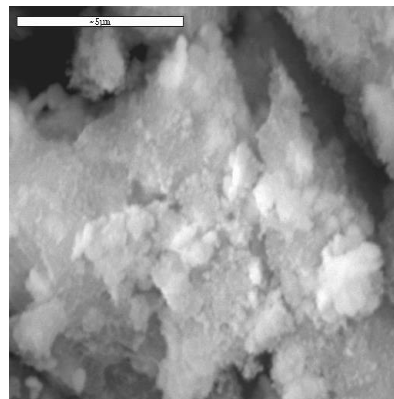
Để thấy được mức độ hạt phân tán, đặc biệt là độ tinh thể của pha hoạt tính chúng tôi tiến hành chụp SEM của mẫu xúc tác 2%Pt-20%CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Kết quả SEM của mẫu xúc tác 2%Pt-20%CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với độ phóng đại trung bình



Kết quả SEM của mẫu xúc tác 2%Pt-20%CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với độ phóng đại lớn



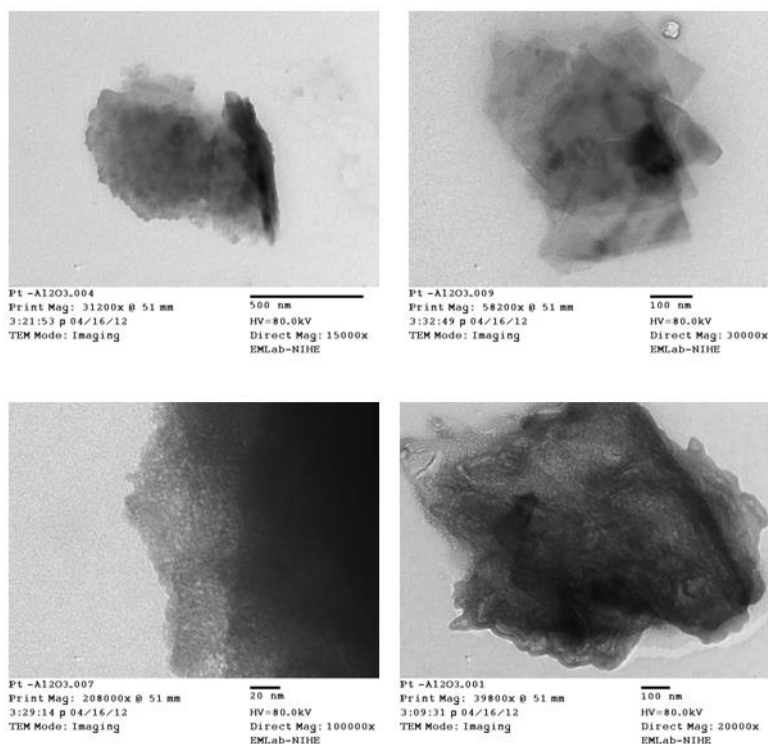
Kết quả SEM của mẫu xúc tác 2%Pt-20%CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với độ phóng đại cực lớn

Hình 7. Kết quả SEM của mẫu xúc tác 2%Pt-20%CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Qua ảnh SEM nhận thấy mẫu xúc tác tổng hợp được có bề mặt tương đối bằng phẳng, ở trạng thái hạt vô định hình và bán tinh thể. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả chụp XRD. Kết quả SEM cũng cho thấy các hạt Pt-CuO đã được phân tán tương đối đồng đều trên chất mang. Với góc chụp ở 5 µm (hình 7c), có thể thấy kích thước trung bình của các hạt Pt-CuO vào khoảng 1 µm.

### 3.4.4. Khảo sát độ phân tán Pt lên nền $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Để khảo sát độ phân tán Pt-CuO trên nền  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cũng như kích thước hạt phân tán, chúng tôi tiến hành chụp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu xúc tác Pt-CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tổng hợp được từ nguồn xúc tác tái sinh. Kết quả được chỉ ra ở hình 8.



Hình 8. Kết quả chụp TEM của mẫu xúc tác tổng hợp Pt-CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Từ hình 8, có thể nhận thấy sự phân tán của kim loại Pt-Cu trên chất mang  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tương đối đồng đều với kích thước hạt cỡ nano mét.

### 3.5. Thử hoạt tính xúc tác mới

Phản ứng oxy hóa CO với xúc tác mới được kiểm tra tại 02 nhiệt độ khác nhau: 250°C và 300°C. Kết quả phản ứng oxy hóa CO được cho ở bảng 8.

Bảng 8. Kết quả thử hoạt tính với xúc tác 2%Pt-20%CuO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Nhiệt độ phản ứng (°C)	Thành phần các khí sản phẩm (%V)			Độ chuyển hóa (%)
	O <sub>2</sub> và N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	
250	65,82	8,79	25,39	50,34
300	59,74	8,07	32,33	53,50

#### Nhận xét:

- Qua nghiên cứu có thể thấy rằng, hệ xúc tác Pt-CuO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  có hoạt tính tốt cho phản ứng oxy hóa chuyển hóa CO. Điều này chứng tỏ diện tích bề mặt  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  rất quan trọng đến khả năng phân tán của kim loại lên chất mang. Cần chú ý rằng, phản ứng oxy hóa CO ở đây diễn ra trong điều kiện thiếu O<sub>2</sub> (tỉ lệ O<sub>2</sub>/CO = 1/4).

- Pt phân tán tốt trên chất mang  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  với hàm lượng giới hạn 2% Pt. Chính vì vậy, đây cũng là tính ưu việt trong việc sử dụng kim loại quý với hàm lượng thấp để phân tán trên chất mang.

- Xúc tác hiện đang sử dụng cho quá trình này là CuO-ZnO/TiO<sub>2</sub> ở cùng điều kiện cho độ chuyển hóa là 49.5% [5]. Điều này cho thấy xúc tác mới sau khi tái sinh được hoàn toàn có thể thay thế cho xúc tác hiện thời.

### 4. Kết luận

Sau khi tiến hành thực nghiệm, nghiên cứu đã thu được các kết quả sau:

- Đã đặc trưng được xúc tác thải CCR theo công nghệ của UOP có kí hiệu R234 được thải ra từ tháng 09 năm 2011 của nhà máy lọc dầu Dung Quất. Kết quả cho thấy xúc tác đã phân nào mất hoạt tính.

- Đã khảo sát được nhiệt độ tối ưu cho quá trình oxy hóa nhằm loại bỏ cốc của xúc tác và

thu được tối đa lượng  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mà không làm hỏng cấu trúc của xúc tác. Theo đó, nhiệt độ nung tối ưu với dòng không khí là 600°C.

- Đã nghiên cứu quá trình tách Platin ra khỏi xúc tác và thu hồi chất mang  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Kết quả cho thấy Platin được tách ra tối đa khi hòa tan với nước cường toan ở 75°C trong 5h. Chất mang  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vẫn giữ nguyên được cấu trúc gamma thể hiện qua kết quả chụp XRD.

- Đã tổng hợp được thành công xúc tác Pt-CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CuO chiếm 20%; Pt chiếm 2% khối lượng) từ H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (hàm lượng Pt: 1g/500ml) và  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  từ xúc tác thải. Kết quả cho thấy, kích thước cũng như độ tinh thể của pha hoạt tính phân tán tương đối ổn định trên chất mang.

- Đã kiểm tra hoạt tính của các mẫu xúc tác tổng hợp được trên phản ứng oxy hóa chọn lọc CO trong khí thải. Kết quả cho thấy xúc tác có hoạt tính cao ngay cả trong điều kiện thiếu oxy tại nhiệt độ phản ứng là 300 °C, điều này một lần nữa cho thấy xúc tác mới đã được tổng hợp thành công từ vật liệu xúc tác thải.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. George H. ANTOS, Abdullah M. AITANI, Catalytic Naphtha Reforming, Second Edition, Marcel Dekker Inc., Nes York.
- [2]. Tài liệu hướng dẫn vận hành Nhà máy Lọc Dầu Dung Quất.
- [3]. M.A. Barakat, M.H.H. Mahmoud, 2004. Recovery of Platin from spent catalyst, Hydrometallurgy 72, tr. 179 – 184.
- [4]. Morteza Baghalha, Homa Khosravian Gh, Hamid Reza Mortaheb, 2009. Kinetics of Platin extraction from spent reforming catalysts in aqua-regia solutions, Hydrometallurgy 95, tr. 247– 253.
- [5]. Elisa Moretti, Loretta Storaro, Aldo Talon, Pasquale Patrono, Fulvia Pinzari, Tania Montanari, Gianguido Ramis, Maurizio Lenarda, 2008. Preferential CO oxidation (CO-PROX) over CuO-ZnO/TiO<sub>2</sub> catalysts, Applied Catalysis A: General 344, 165–174.

(xem tiếp trang 21)



## SUMMARY

### **Regeneration of spent reforming catalysts from Dung Quat Refinery and using the new synthesized catalyst in selective oxidation of Carbon monoxide (CO)**

Doan Van Huan, Pham Xuan Nui, Luong Van Son

*Hanoi University of Mining and Geology*

In this study, the spent catalyst of the Reforming unit from Dung Quat Refinery is regenerated.

After coke burning, the catalyst is dissolved with an aqua regia to leach Platin and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The new bifunctional catalyst (PtCuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) based on the spent catalyst is prepared by deposition method and its performance is evaluated for the selective oxidation of carbon monoxide. The characterization techniques are subjected are X-ray diffraction (XRD) analysis, Energy Dispersive X-ray (EDX) spectroscopy, Atomic Absorption Spectrometry (AAS), BET surface area. The result shows that the optimal condition of reaction is in temperature of 75 degree Celcius during 5 hours with solvent Aliquat 336. The new catalyst with 20% wt CuO and 2% wt Platin is a good catalyst in the reaction of transferization carbon monoxide in waste gas.