

MỘT SỐ VẤN ĐỀ CỦA KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ XÚC TÁC ĐẦU THẾ KỈ 21

HỒ SĨ THOÀNG

Với sự can dự trong hơn 80% các quá trình chuyển hoá hoá học mà loài người đang thực hiện trong các ngành kinh tế, dịch vụ và đời sống, xúc tác ngày càng có vai trò quan trọng như là một lĩnh vực khoa học - công nghệ tiên phong. Sự hiểu biết về xúc tác không những có tầm quan trọng hàng đầu đối với việc bảo đảm hiệu quả kinh tế cho những quá trình đó mà còn quan trọng đối với sự phát triển các quá trình chuyển hoá nhằm mục đích bảo vệ môi trường và tạo ra năng lượng cho thế giới trong những năm sắp tới. Vì vậy, ở nhiều nước, xúc tác được coi là nhân tố hàng đầu (key factor) đối với nền công nghiệp hóa chất và có tầm quan trọng chiến lược quốc gia.

Trong gần hai thế kỉ qua, kể từ khi bộ môn khoa học về xúc tác ra đời, đặc biệt là trong khoảng một trăm năm của thế kỉ 20 và đầu thế kỉ 21, sứ mệnh của khoa học xúc tác ngày càng to lớn, cùng với những bộ môn khác góp phần đưa xã hội loài người đi những bước thiên lí trên con đường xây dựng một thế giới văn minh và liên tục phát triển. Không biết loài người tìm đâu ra đủ lương thực để tự nuôi mình nếu không có nền công nghiệp sản xuất phân đạm với phản ứng tổng hợp amoniac xảy ra trên chất xúc tác sắt do F.Haber phát hiện cách đây gần một thế kỉ. Chúng ta biết phân tử hydro H_2 chỉ bị phân li trên $1000^\circ C$, còn để phân li phân tử nitơ N_2 nhiệt độ cần cao hơn nữa, trên $3000^\circ C$, nghĩa là, về lí thuyết, phản ứng hình thành amoniac từ nitơ và hydro chỉ có thể xảy ra ở nhiệt độ trên $3000^\circ C$. Nhưng giả dụ có thực hiện được phản ứng đó ở nhiệt độ cao như vậy thì hiệu suất tạo amoniac cũng bị hạn chế bởi cân bằng nhiệt động (nhiệt độ cao đẩy cân bằng phản ứng về phía tác chất). Chất xúc tác làm cho tốc độ phản ứng tăng lên xấp xỉ 10^{49} lần so với phản ứng không có xúc tác. Tại $500^\circ C$ và với áp suất hỗn hợp hydro và nitơ 200 atm., một bình phản ứng kích thước 100 m³ có chứa chất xúc tác sản xuất được 1500 tấn sản phẩm/ngày, nhưng cũng trong điều kiện như vậy mà không có chất xúc tác thì một bình phản ứng (giả thiết là hình cầu) với bán kính bằng khoảng cách trung bình từ hành tinh Pluto đến mặt trời chỉ sản xuất được 0,1 g amoniac/ngày.

Bước vào thế kỉ 21 thách thức đối với bộ môn xúc tác không những không giảm mà còn tiếp tục tăng. Tại hội thảo “Những cơ hội và thách thức cho khoa học xúc tác trong thế kỉ 21” được tổ chức tại Hoa Kỳ tháng 5/2002 các nhà khoa học đã thống nhất ý kiến rằng, thách thức lớn nhất đối với khoa học xúc tác trong thế kỉ 21 là phải hiểu được thiết kế cấu trúc chất xúc tác để có thể kiểm soát hoạt độ và độ chọn lọc của nó. Đương nhiên, độ bền của chất xúc tác cũng phải được coi là một trong những thách thức hàng đầu của khoa học và công nghệ xúc tác dị thể.

Ở tất cả các nước, xúc tác tiếp tục đóng vai trò quan trọng trong các ngành sản xuất và bảo đảm an ninh quốc gia, đặc biệt là trong lĩnh vực sản xuất và tiêu thụ năng lượng và bảo vệ môi trường. Lấy ví dụ, đến năm 2050 loài người sẽ phải cần đến công suất tổng năng lượng bằng 28 terawatts, nghĩa là xấp xỉ gấp đôi hiện nay. Để đạt được mục tiêu đó, trong lĩnh vực năng lượng mặt trời chẳng hạn, hiệu suất thu hồi phải đạt 20% với giá thành sản xuất rẻ hơn hiện nay 100 lần. Để cạnh tranh với các dạng năng lượng hoá thạch hiện đang chiếm tỉ phần 87% tổng nhu cầu năng lượng toàn cầu, giá thành sản xuất pin nhiên liệu (fuel cell) hydro phải giảm xuống 10 lần, còn giá thành sản xuất hydro phải giảm 4 lần. Khoa học và công nghệ, mà xúc tác là một bộ phận cấu thành rất quan trọng, rõ ràng đang đứng trước những thử thách đòi hỏi các giải pháp có tính cách mạng. Có ba cụm các lĩnh vực sản xuất và dịch vụ xã hội đòi hỏi sự tham gia của khoa

học và công nghệ xúc tác là: (i) Chế biến dầu, năng lượng và vận tải; (ii) Các hoá phẩm, vật liệu cao phân tử và chất tẩy rửa; (iii) Hoá chất tinh khiết, dược phẩm và lương thực, thực phẩm. Do khuôn khổ có hạn, bài tổng quan này chủ yếu đề cập đến cụm các lĩnh vực xúc tác liên quan đến năng lượng và chế biến dầu khí, trong đó tập trung phân tích sâu các nội dung khoa học và công nghệ của việc sản xuất nhiên liệu sạch hơn, giảm các phát thải độc hại và gây hiệu ứng nhà kính.

Khí hydro

Như mọi người đều thấy, việc sử dụng các nhiên liệu sinh học thay thế các nhiên liệu hoá thạch (dầu mỏ, khí thiên nhiên, than đá) có triển vọng rất lớn. Nhiên liệu sinh học là nguồn năng lượng có thể tái tạo được và ít gây ô nhiễm hơn các nhiên liệu hoá thạch truyền thống. Trong một tương lai không xa lắm, khi nguồn năng lượng hoá thạch bị cạn kiệt (dự kiến là vào nửa sau của thế kỉ này), nhiên liệu sinh học có khả năng trở thành một trong những nguồn năng lượng chủ lực của loài người. Tuy nhiên, nhiên liệu sạch lí tưởng cho tương lai không phải là nhiên liệu sinh học, mà là hydro. Ai cũng biết, hydro là nhiên liệu sạch lí tưởng, bởi vì khi bị đốt cháy, sản phẩm duy nhất được tạo thành là nước. Và, với sự tham gia của một nguồn năng lượng tái tạo được (renewable energy) nào đó để sản xuất ra hydro, chu trình chuyển hoá giữa nước và hydro (và oxi) không bao giờ kết thúc. Vấn đề là làm sao có được hydro với giá thành sản xuất thấp hơn giá trị mà nó tạo ra khi được sử dụng. Chênh lệch đó càng nhiều thì hiệu quả kinh tế càng lớn. Vì vậy, ước mơ của các nhà hoá học là nhận được hydro từ nước (H_2O) với hiệu suất và giá thành chấp nhận được. Hiện nay, tuy chưa tạo được hydro với giá thành thấp, các công trình nghiên cứu chế tạo pin nhiên liệu trên cơ sở tái hợp hydro và oxi đang được thực hiện tại rất nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới và những kết quả đã đạt được rất đáng khích lệ. Nguồn hydro đang được tập trung nghiên cứu là phản ứng quang xúc tác phân huỷ nước. Chất xúc tác là hợp chất của các kim loại chuyển tiếp, hoặc ở dạng đồng thể, hoặc được mang lên màng bán dẫn đóng vai trò vừa là chất mang vừa là màng tách hydro và oxi. Đây là con đường chuyển năng lượng mặt trời thành điện năng với hiệu quả không bị giới hạn về mặt lí thuyết như là chuyển hoá quang-điện trong các pin mặt trời silic. Các nhà công nghệ xúc tác cũng có tham vọng gộp cả hai quá trình điều chế hydro và sản xuất điện trong một thiết bị. Mặc dầu các kết quả đạt được là rất hấp dẫn, các nhà nghiên cứu xúc tác cho rằng, mục tiêu của dự án sản xuất năng lượng có nguồn gốc hydro còn rất xa ở phía trước, do đó, rất cần sự hỗ trợ và tiếp tục đầu tư từ phía nhà nước cũng như khu vực tư nhân.

Trong giai đoạn trước mắt, hydro cần được sản xuất từ những nguồn nguyên liệu và nhiên liệu truyền thống với giá thành chấp nhận được. Nhưng việc sản xuất hydro trong các quá trình không gây ô nhiễm phải được đẩy mạnh. Và mặc dầu “nền kinh tế hydro” (hydrogen economy) chưa thể chiếm ưu thế trong một vài thập kỉ sắp tới (hiện nay hydro chỉ chiếm khoảng 3% tổng tiêu thụ năng lượng), các dự báo cho thấy, năm 2010 công suất sản xuất hydro phải tăng gấp đôi so với năm 2000 để bảo đảm các tiêu chí giảm thải ở hầu hết các quốc gia. Nhưng do phải giảm thiểu hàm lượng benzen và các hidrocarbon thơm trong xăng, công suất quá trình reforming xúc tác sẽ giảm dần, nghĩa là công suất sản xuất hydro từ các nhà máy lọc dầu sẽ giảm. Thay vào đó, người ta phải tăng công suất reforming khí metan là nguyên liệu giàu hydro. Việc thực hiện reforming khí metan cũng có thuận lợi là công nghệ của quá trình gần với công nghệ truyền thống. Cũng không thể không tính đến việc sản xuất hydro từ than đá; công nghệ này đã được coi là đi vào quá khứ khi khí thiên nhiên chiếm ưu thế trong các nhà máy sản xuất phân đạm. Ở Việt Nam hiện nay nhà máy phân đạm Bắc Giang đang sản xuất hydro từ than, mặc dầu Nhà máy đạm Phú Mỹ và các nhà máy đạm sắp được xây dựng chỉ sử dụng công nghệ sản xuất hydro từ khí thiên nhiên (metan). Năng lượng tiêu tốn cho sản xuất hydro từ các nhiên liệu hoá thạch nói chung là chiếm tỉ lệ khá cao trong giá thành, cộng thêm tăng trừ và thu hồi hydro cũng đòi hỏi

tiêu tốn nhiều năng lượng, tuy nhiên, các tính toán kinh tế vẫn cho thấy, trong một tương lai gần, phương án này vẫn chấp nhận được. Phương án tiếp theo cho tương lai xa hơn, như đã đề cập ở trên, sẽ là sản xuất hydro từ nước với sự tham gia của một nguồn năng lượng tái tạo được nào đó. Thách thức trong phương án này là hiệu suất sản xuất hydro từ nước và các nguồn năng lượng tái tạo được đều còn rất thấp, do đó, giá thành cao. Việc sản xuất và sử dụng hydro trong các pin nhiên liệu để đưa ra thị trường cũng đang gặp thách thức trong việc tìm kiếm vật liệu chế tạo pin nhiên liệu màng trao đổi proton (proton-exchange-membrane). Đây chủ yếu là công việc của các nhà hoá học cao phân tử. Vấn đề an toàn trong sử dụng hydro cũng luôn luôn là vấn đề được đề cập nhiều trong các phương án kinh tế - kĩ thuật.

Với phương án “cổ truyền” trong sản xuất hydro từ các nguyên liệu hoá thạch, vấn đề cốt lõi cần phải tính đến và hạn chế ảnh hưởng của nó đến mức tối đa là các khí CO và CO₂ sinh ra trong quá trình reforming. Cho nên nhiệm vụ không thể thoái thác của khoa học và công nghệ xúc tác là phải tìm ra các con đường sản xuất hydro không kèm theo sản phẩm phụ là khí CO₂. Như vậy, phương án bền vững để sản xuất hydro từ các nguyên liệu hoá thạch phải đi kèm với biện pháp thu giữ CO₂ (CO₂ sequestration) trong sản phẩm phản ứng. Một trong những phương án sản xuất hydro có hiệu quả kinh tế tương đối cao (so với các phương án reforming) là oxi hoá chọn lọc khí thiên nhiên và các hidrocarbon nhẹ nối tiếp với quá trình chuyển dịch khí-hơi nước (water-gas shift) và tách hydro khỏi CO₂ và N₂. Các phương án này đều đã được thương mại hoá hoặc sắp thương mại hoá (phương án oxi hoá chọn lọc), tuy nhiên đều cần được hoàn thiện. Khó khăn lớn nhất trong các phương án sản xuất hydro kể trên là vấn đề thu giữ CO₂.

Hiện nay một số phương án sản xuất hydro khác cũng đang được nghiên cứu và triển khai để có thể tiến tới thương mại hoá, đó là: crackinh hidrocarbon thành cacbon và hydro; chuyển hoá khí thành lỏng cộng với hydro (gas-to-liquid + hydrogen); sản xuất hydro từ các nguồn sinh khối tái tạo được. Các dự án dài hạn hơn để sản xuất hydro sẽ là: sản xuất hydro từ phân li nước; điện phân nước nhờ những nguồn năng lượng tái tạo được như gió, năng lượng mặt trời; phân li nhiệt; phân li sinh học nhờ các vi khuẩn hoặc ánh sáng. Các phương án này đòi hỏi nhiều nỗ lực của các nhà khoa học và công nghệ trong lĩnh vực xúc tác cũng như các lĩnh vực liên quan.

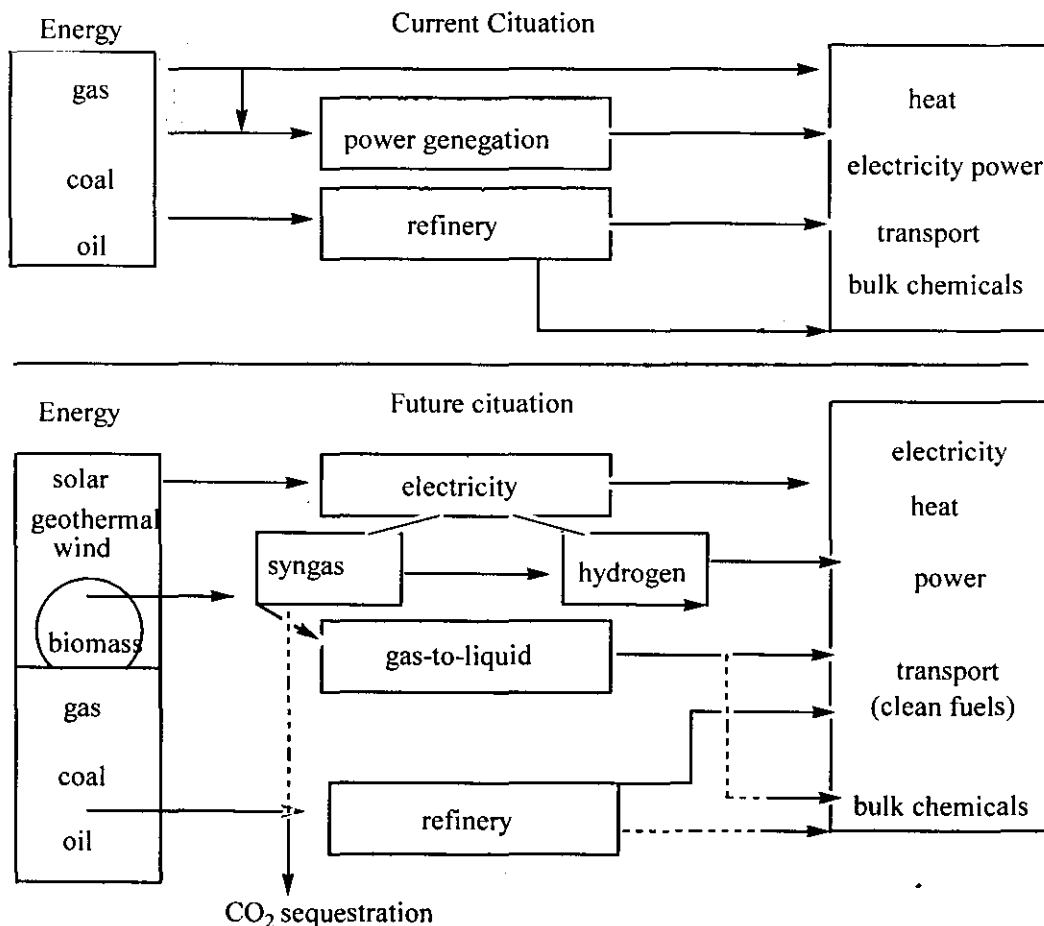
Năng lượng có nguồn gốc hydro chỉ là một trong những thách thức, nhưng có thể là thách thức lớn nhất, đối với khoa học và công nghệ xúc tác. Thế giới đã gần như bị đặt trước những giới hạn cuối cùng của ô nhiễm môi trường và sự nóng lên của khí quyển gần mặt đất. Cho nên, với tốc độ gia tăng nhu cầu năng lượng như đang cần phải có để đạt được sự phát triển kinh tế-xã hội cần thiết cho nhân loại, khoa học và công nghệ, một mặt, phải có những biện pháp hữu hiệu làm giảm đáng kể các chất gây ô nhiễm môi trường và môi sinh trong khí thải từ các quá trình đốt cháy các nhiên liệu hoá thạch của các phương tiện vận tải và từ công nghiệp, mặt khác, phát triển và tìm những dạng năng lượng không hoặc ít gây ô nhiễm hơn. Hydro, với tư cách là nhiên liệu, không những không gây ô nhiễm mà còn không tạo ra hiệu ứng nhà kính là nguy cơ hết sức lớn đang đe dọa cuộc sống trên hành tinh chúng ta.

Song song với việc tìm những phương cách sản xuất hydro với chi phí năng lượng thấp nhất có thể được, việc tìm những biện pháp tàng trữ và đưa hydro vào sử dụng cũng có tầm quan trọng không kém. Việc tàng trữ và đưa vào vận hành có ý nghĩa không nhỏ trong việc nâng cao khả năng cạnh tranh của hydro với các nguồn năng lượng hoá thạch truyền thống. Nhóm xây dựng lộ trình công nghệ xúc tác (Technology Road Map-Catalysis) của Hà Lan (2002) đã đưa ra những mục tiêu của các biện pháp tàng trữ hydro như sau: (i) Áp suất cao/nhiệt độ thấp; (ii) Hấp phụ trên cacbon; (iii) Sử dụng các hidrua kim loại (ví dụ, magie hidrua, natri boro-hidrua); (iv) Các cặp oxi hoá-khử (redox couples, ví dụ, emunxi của Na). Điều quan trọng là phải tìm được những vật liệu có khả năng tàng trữ hydro cao, giải phóng hydro nhanh, cho nên những vấn đề

mẫu chốt của các nghiên cứu sắp tới sẽ phải liên quan đến hoá học vật liệu và công nghệ biến tính, cấu trúc và kiến trúc vật liệu, các đặc trưng điện hoá của vật liệu... Việc đưa hiđro vào sử dụng đại trà đòi hỏi phải có những biện pháp bảo đảm an toàn và hệ số sử dụng cao, không được thấp hơn 90%. Những nghiên cứu phát triển nhằm đạt được mục tiêu này sẽ bao gồm các nội dung: nghiên cứu các hiđrua, nghiên cứu cấu trúc xốp, ống cacbon nano, động học hấp phụ/giải hấp, nhiệt động học, khả năng chống ăn mòn bởi nước...

Các nguồn năng lượng và nhiên liệu sạch

Hiện nay các nguồn năng lượng (cung cấp điện, nhiệt hoặc tổ hợp cả hai dạng) chủ yếu dựa vào các dạng nhiên liệu hoá thạch, chỉ một phần nhỏ là dựa vào các dạng năng lượng tái sinh được (mặt trời, gió, sinh khối, địa nhiệt, thủy điện, v.v.) kể cả hiđro. Trong hầu hết các quá trình sản xuất năng lượng xúc tác đóng vai trò không nhỏ. Trong tiến trình phát triển bền vững các nguồn năng lượng, xúc tác tiếp tục đóng vai trò ngày càng quan trọng. Có thể mô tả sự thay đổi cấu trúc trong cung cấp năng lượng cho tương lai không xa như sau (xem hình 1). Trong sơ đồ này, dự kiến sẽ tăng các nguồn năng lượng tái tạo được lên đến 50% tổng tiêu thụ năng lượng toàn cầu. Cơ sở của mục tiêu đầy tham vọng như vậy là các dự báo khẳng định rằng, tổng tiêu thụ năng lượng thế giới năm 2050 sẽ tăng gấp đôi hiện nay kết hợp với mong muốn giảm mức phát thải gây hiệu ứng nhà kính xuống bằng mức của năm 1990.



Hình 1. Sơ đồ thể hiện những thay đổi cấu trúc cung cấp năng lượng

Cần lưu ý rằng, từ nay đến năm 2050 nhu cầu năng lượng trên cơ sở các dạng nhiên liệu hoá thạch vẫn tiếp tục tăng, tuy nhiên, khuynh hướng tăng cường sử dụng khí thiên nhiên thay cho than đá và dầu FO (fuel oil) trong các nhà máy phát điện cũng góp phần giảm sự phát thải CO₂. Việc sử dụng khí thiên nhiên với tư cách là nhiên liệu không đòi hỏi nhiều những phát kiến mới trong lĩnh vực xúc tác, tuy nhiên, đối với quá trình chuyển hoá khí này thành các hidrocarbon và các hợp chất chứa oxy thì xúc tác sẽ phải đóng vai trò rất quan trọng.

Trong công nghiệp hoá dầu nguyên liệu cho các quá trình cơ bản như etilen hay metanol thường được sản xuất từ etan và napta (cho etilen) và metan (cho metanol). Các chất xúc tác điển hình cho những quá trình đó, cũng như một số những quá trình khác, ví dụ, sản xuất các hidrocarbon thơm, luôn luôn được hoàn thiện. Tuy nhiên, điều lí thú là việc tìm kiếm những chất xúc tác mới cho những quá trình đang được vận hành trong công nghiệp như sản xuất amoniac hay sản xuất metanol vẫn là điều cần thiết. Nguyên nhân của điều đó là xu thế chuyển đổi nguồn nguyên liệu từ dầu và khí sang than và những nguyên liệu nghèo hidro khác. Hiện nay đang có một làn sóng tìm kiếm những sản phẩm trên cơ sở hoá dầu, ví dụ, dimetyl ete (DME) đang được coi là một hoá phẩm thay thế nhiên liệu tại một số nước như Trung Quốc hay Hàn Quốc, cho nên nhu cầu tìm kiếm những nguồn nguyên liệu mới cũng đang được quan tâm để làm tăng chuỗi giá trị của công nghiệp hoá dầu. Trong nhiều trường hợp, nguồn nguyên liệu thay thế các sản phẩm từ dầu và khí lại chính là than đá được khí hoá.

Có thể coi việc sử dụng than trong các ngành công nghiệp hoá chất như là những vòng xoáy tròn ốc, mỗi lần quay lại điểm cũ thì được nâng lên một bậc thang phát triển; và bây giờ là vòng thứ ba sau vòng đầu tiên sơ khởi (ở Đức trước và trong thế chiến thứ hai, ở Nam Phi trong thời kỳ cấm vận) và vòng thứ hai, khi giá dầu bùng phát tăng lên trên 75 USD/thùng năm 1973. Than đá đang được sử dụng như là nguồn nguyên liệu cơ bản để sản xuất các hoá phẩm quan trọng của ngành công nghiệp hoá dầu, như DME, các sản phẩm lỏng của quá trình Fischer-Tropsch (để sản xuất DO không chứa lưu huỳnh), propilen và các sản phẩm khác. Các chất xúc tác phục vụ cho những quá trình đó đang được nghiên cứu hoàn thiện và tìm kiếm để gia tăng chuỗi giá trị lên nữa. Hiện nay số lượng các công nghệ thật hấp dẫn trong các lĩnh vực này không nhiều. Vì vậy, có thể dự báo, với việc giá dầu đã tăng lên đến xấp xỉ 100 USD/thùng (đầu tháng 1/2008), động lực cho sự tìm kiếm những phương án sử dụng than đá như là nguồn nguyên liệu cho công nghiệp hoá dầu sẽ tăng lên, thu hút sự tham gia của nhiều phòng thí nghiệm nghiên cứu xúc tác trên thế giới.

Trong những năm gần đây, đặc biệt là từ đầu thế kỉ này, khi mà giá dầu mỏ tăng liên tục, vấn đề sản xuất năng lượng từ các nguồn nguyên liệu (sinh học) tái tạo được đã trở nên hấp dẫn các nhà quản lí kinh tế cũng như các nhà nghiên cứu. Tính toán của nhiều nhà kinh tế đã đưa ra là, nếu giá dầu mỏ không thấp hơn khoảng 50 USD/thùng thì các nhiên liệu sinh học, chủ yếu là gasohol (etanol) và biodiezen (các este dầu thực vật và mỡ động vật) có thể cạnh tranh được với xăng và dầu diezen (DO) có nguồn gốc dầu mỏ. Hiện nay cơ hội đó đã đến, thậm chí giá dầu mỏ đã bỏ xa mức “tới hạn”, chắc chắn các dự án nhiên liệu sinh học sẽ được đẩy nhanh tiến độ và mở rộng quy mô. Theo con số thống kê của nhóm công tác Hà Lan đã nhắc đến ở trên thì lượng sinh khối được sản xuất hàng năm là rất lớn, khoảng 5 tỉ tấn, có khả năng cung cấp nguồn năng lượng tái tạo ít nhất là bằng 50% tổng năng lượng do dầu mỏ khai thác được hàng năm cung cấp. Vấn đề là tùy thuộc vào chính sách của từng quốc gia và tình hình chính trị-an ninh trên thế giới. Châu Âu và Hoa Kỳ đang có những chính sách đầy tham vọng về sản xuất và tiêu thụ nhiên liệu sinh học cho giao thông vận tải cũng như các mục tiêu khác. Tổng thống Bush đã đặt mục tiêu hết sức tham vọng trong việc thay thế nhiên liệu nhập khẩu bằng việc sản xuất nhiên liệu trong nước mà chủ yếu là nhiên liệu sinh học: năm 2050 Hoa Kỳ phải tự cung cấp 75% nhiên liệu cho giao thông vận tải. Tháng 4/2007, tại hội thảo do Quỹ GMF (German Marshall Fund of the

United States) tổ chức tại Washington DC các nhà khoa học đã thảo luận vấn đề này rất sôi nổi. Đã có những cảnh báo về việc phát triển nhiên liệu sinh học sẽ ảnh hưởng đến sản xuất lương thực cho thế giới với dân số sẽ tăng lên 9 tỉ người vào năm 2030. Tuy vậy, các chương trình nhiên liệu sinh học vẫn được tiến triển mạnh mẽ với những mục tiêu rất cụ thể, ví dụ, đến năm 2010, EU sẽ sử dụng 5,7% nhiên liệu sinh học, còn Đức thì sử dụng 5% nhiên liệu sinh học cho giao thông vận tải, tập đoàn DaimlerChrysler đã đầu tư 1,4 tỉ € cho nghiên cứu và phát triển nhiên liệu sinh học phục vụ giao thông vận tải. Để không ảnh hưởng đến việc sản xuất lương thực, nguyên liệu sinh khối cho sản xuất nhiên liệu sinh học sẽ chuyển dịch mạnh từ các nguyên liệu lương thực sang các nguyên liệu không ăn được hoặc phế thải.

Nói chung, năng lượng tái tạo được sẽ bao gồm nhiều dạng, kể cả những dạng có nguồn gốc từ phế thải, ví dụ, các vật liệu polyme. Vì vậy, vai trò của xúc tác trong các chuyển hoá hoá học, kể cả chuyển hoá sinh học, là không nhỏ. Đó là xúc tác cho các quá trình khí hoá và các công đoạn tiếp theo, các quá trình lên men, sản xuất etanol, chuyển hoá sinh khối thành sản phẩm lỏng, chuyển hoá khí tổng hợp thành hidrocarbon và các hợp chất chứa oxi, hidro hoá chọn lọc, oxi hoá và depolyme hoá chọn lọc, chuyển hoá dầu mỡ động thực vật thành nhiên liệu giao thông vận tải, v.v. Một số trong những quá trình kể trên không phải là các quá trình xúc tác, tuy vậy, xúc tác sẽ đóng vai trò hỗ trợ quan trọng trong các quá trình bổ sung loại bỏ tạp chất để nhận được các sản phẩm trung gian hoặc các hoá phẩm sạch.

Thay thế dần các nhiên liệu hoá thạch bằng các nhiên liệu sinh học đang là xu thế được hoan nghênh và ưa chuộng, bởi vì, ngoài tác dụng thay thế các nhiên liệu hoá thạch đang cạn kiệt dần, khí thải từ nhiên liệu sinh học cũng chứa ít các hợp chất độc hại như hidrocarbon chưa cháy hết, các hợp chất chứa lưu huỳnh và nitơ, kim loại. Hàm lượng cacbon đioxit và cacbon oxit cũng như hàm lượng ozon trong khí thải của động cơ sử dụng nhiên liệu sinh học, theo nhiều báo cáo đánh giá, cũng ít hơn trong khí thải động cơ sử dụng nhiên liệu hoá thạch. Riêng hàm lượng andehit thì cao hơn, tuy nhiên, andehit dễ dàng bị đốt cháy trong pô xúc tác đặt trên đường thoát của khí thải.

Nói chung, việc giảm thiểu các chất gây độc hại trong các chất thải, đặc biệt là trong khí thải là một trong những mục tiêu của việc sử dụng các dạng năng lượng tái tạo được mà trong giai đoạn trước mắt chủ yếu là nhiên liệu sinh học. Tuy nhiên, song song với việc tìm và sử dụng các nhiên liệu ít gây ô nhiễm môi trường hơn các nhiên liệu hoá thạch thì vấn đề giảm thiểu các phát thải độc hại như các hợp chất chứa lưu huỳnh, nitơ và hidrocarbon vẫn là một mục tiêu quan trọng của các nghiên cứu xúc tác dị thể. Về các chất xúc tác, do kim loại quý ngày càng hiếm trong khi nhu cầu ngày càng tăng, mục tiêu trước mắt của các nghiên cứu này là thay thế các xúc tác kim loại quý bằng các oxit kim loại chuyển tiếp, tuy nhiên về lâu dài, phải tính đến sử dụng các chất xúc tác trên cơ sở các hidrua, các cacbua và các kim loại đất hiếm nhóm lantan. Khả năng kháng độc của các chất xúc tác cũng là một trong những vấn đề có tính cấp bách. Đối với các phát thải, mục tiêu của các nghiên cứu là tìm những biện pháp giảm thiểu, tránh chuyển hoá SO_2 thành SO_3 , chuyển hoá NO_x thành N_2 , oxi hoá VOC ở nhiệt độ và áp suất thường, v.v.

Vai trò của xúc tác trong lĩnh vực sử dụng năng lượng mặt trời bao gồm chuyển hoá năng lượng mặt trời thành điện, sản xuất hidro và quang xúc tác, cũng rất quan trọng. Đó là những vấn đề liên quan đến sản xuất vật liệu bền với ánh sáng, các vật liệu hữu cơ, đặc biệt là sản xuất hidro từ nước, chuyển hoá nước và cacbon đioxit thành metanol, chuyển hoá cacbon đioxit thành đường bằng con đường quang xúc tác, bắt chước thiên nhiên trong các hệ quang hợp. Nhật là quốc gia đã có nhiều phát triển và ứng dụng rất hấp dẫn trong việc tăng cường hiệu suất chuyển hoá bằng con đường biến tính titan đioxit để mở rộng vùng bước sóng của ánh sáng mặt trời có thể hấp thụ được cho các phản ứng quang xúc tác.

Có thể khẳng định rằng, hiện nay và trong một tương lai không xa, các nguồn năng lượng chủ yếu vẫn nằm trong các liên kết hoá học. Năng lượng nguyên tử, do còn những vấn đề an toàn chưa được giải quyết rốt ráo, vẫn đang ở ngã ba đường, trong khi đó khả năng sử dụng năng lượng (tổng hợp) nhiệt hạch lại đang ở quá xa phía trước. Cho nên, với sứ mệnh kích hoạt các quá trình hình thành và phá vỡ các liên kết hoá học, xúc tác vẫn tiếp tục đóng vai trò quan trọng của mình. Đương nhiên, vai trò của khoa học và công nghệ xúc tác cũng không kém quan trọng trong việc giúp loài người tìm các phương cách tạo ra những sản phẩm cần thiết cho cuộc sống bằng những con đường tiết kiệm vật chất và năng lượng nhất.

Chế biến dầu khí

Sự hoàn thiện các chất xúc tác và công nghệ các quá trình xúc tác là những vấn đề có tính quyết định để có thể thu được hiệu quả kinh tế cao trong các lĩnh vực công nghiệp chế biến dầu và hóa dầu. Những hoàn thiện đó là cơ sở vững vàng đảm bảo cho các quá trình chuyển hoá hoá học có thể được tiến hành ở những điều kiện khắc khe hơn, hiệu suất cao hơn và thời gian vận hành liên tục dài hơn. Thực tế thì sự gia tăng giá trị trong hệ các sản phẩm tự trung là xoay quanh bình phản ứng và chất xúc tác. Và mặc dầu nói chung là khó kiểm soát được những biến động trong thành phần nguyên liệu đi vào bình phản ứng, phần lớn những công trình nghiên cứu hoàn thiện chất xúc tác vẫn phải bị chi phối để đáp ứng những biến động ấy.

Về phía mình, nhu cầu ngày càng tăng đối với các sản phẩm lọc-hóa dầu, tiêu chí ngày càng gay gắt của thể hệ nhiên liệu mới (ví dụ, gần như không chứa lưu huỳnh) và yêu cầu đa dạng hóa các nguyên liệu chế biến lại đặt ra những yêu cầu cao hơn nữa đối với các chất xúc tác. Để đáp ứng điều đó, ngành sản xuất xúc tác, bên cạnh việc phải mở rộng quy mô sản xuất hiện có, phải chấp nhận chi phí cao hơn dành cho R&D để đa dạng hóa các chất xúc tác, đầu tư nhiều hơn cho đào tạo nhân lực, trang thiết bị nghiên cứu và phân tích. Cũng cần thấy rằng sự tăng trưởng của thị trường các chất xúc tác là một trong những hệ quả của những quy định ngày càng ngặt nghèo để hạn chế các phát thải từ các nhà máy và động cơ đốt nhiên liệu hoá thạch được sản xuất từ các quy trình như crackinh xúc tác tầng sôi (FCC), hidrocracking (HDC), nhất là để giảm hàm lượng SO_x , NO_x cũng như quy trình thu hồi lưu huỳnh.

Đáp ứng nhu cầu của thị trường

Mình họa rõ nét đầu tiên của những xu thế phát triển trong công nghiệp sản xuất chất xúc tác là lĩnh vực chuyển hoá có sự tham gia của hidro (hydroprocessing). Hiện nay quy mô sản xuất các chất xúc tác xử lý bằng hidro (hydrotreating) và HDC (hydrocracking) đang ở giai đoạn tăng trưởng. Điều dễ hiểu là nhu cầu ngày càng tăng các phân đoạn trung bình trên hầu khắp thế giới đương nhiên phải dẫn đến nhu cầu phải tăng cường sự đa dạng hóa các chất xúc tác xử lý bằng hidro. Đến năm 2012 các nhà máy chế biến dầu của Nga dự định sản xuất dầu DO hàm lượng lưu huỳnh 10 ppm để xuất sang thị trường Châu Âu. Các nhà máy trong các nước EU đang sản xuất hai loại DO với chất lượng khác nhau (50 ppm và 10 ppm lưu huỳnh) làm cho cơ hội đáp ứng thị trường chất xúc tác của các nhà sản xuất càng thêm phong phú. Trước đây quá trình xử lý bằng hidro chưa được quan tâm nhiều thì nay không thể coi nhẹ, ví dụ, để xử lý xăng nhiệt phân (pygas) từ nguyên liệu naptá, nhưng thách thức lớn nhất sẽ là xử lý, ngày càng với tỉ phần lớn hơn, các sản phẩm từ các quá trình chế biến nguyên liệu không thật truyền thống (less-than-conventional feedstocks) như chuyển hoá sản phẩm của quá trình cốc hoá thành ULSD (Ultra Low Sulphur Diesel).

Biến động lớn nhất trên thị trường các sản phẩm dầu mỏ là sự đổi ngôi vai trò dẫn đầu giữa xăng và DO trong cân bằng nhiên liệu cho các phương tiện vận tải. Lấy Châu Âu làm ví dụ. Nói chung, nhu cầu nhiên liệu cho vận tải ngày càng tăng, tuy nhiên nhu cầu DO chất lượng cao đã

vượt qua xăng làm cho tỉ số nhu cầu xăng/DO (G/D) giảm nhanh. Trong vòng 10 năm cho đến 2006 nhu cầu xăng đã giảm 500.000 thùng/ngày trong khi nhu cầu DO tăng 1.000.000 thùng/ngày, như vậy, tỉ số G/D giảm từ 1,3 xuống còn 0,7. Cũng trong khoảng thời gian đó, nhu cầu dầu đốt lò (FO) giảm khoảng 500.000 thùng/ngày mặc dù công suất chế biến dầu vẫn tăng thêm 900.000 thùng/ngày. Những biến động đó đã đặt ra cho công nghiệp chế biến dầu của Châu Âu những nhiệm vụ khó khăn. Những nhà nghiên cứu kinh tế dầu khí đều cho rằng, trong thập kỉ tới, xu thế trên đây vẫn tiếp tục. Ví dụ, tính toán cho rằng, giai đoạn 2005 – 2015 sản lượng xăng sẽ giảm 750.000 thùng/ngày; nhiên liệu nặng (gasoil) giảm 400.000 thùng/ngày; nhiên liệu cặn (resid fuel) giảm 50.000 thùng/ngày; trong khi DO tăng 1.400.000 thùng/ngày; napta tăng 150.000 thùng/ngày; nhiên liệu phản lực (jet fuel) tăng 280.000 thùng/ngày. Đến năm 2015 tỉ số G/D sẽ chỉ còn 0,5.

Như vậy, xu thế chung là các nhà máy lọc dầu phải thích nghi với đòi hỏi của thị trường bằng cách tìm những phương án chế biến từ một thùng dầu thô ra những sản phẩm, trong đó tỉ lệ các phân đoạn trung bình chất lượng cao nhiều hơn, ít xăng hơn, đồng thời ít dầu FO hơn. Thực chất là phải tìm cách chuyển các phân đoạn nặng thành các phân đoạn trung bình chất lượng cao phục vụ cho nhiên liệu của các phương tiện giao thông.

Phần lớn các nhà máy lọc dầu ở Châu Âu cũng như ở nhiều nơi khác trên thế giới được xây dựng ô ạt vào những thập kỉ 70 và 80 của thế kỉ trước khi mà nhu cầu xăng tăng lên rất nhanh. Chính vì vậy, công nghệ FCC đã đóng vai trò trung tâm trong các nhà máy đó để sản xuất ra, ví dụ ở Châu Âu hiện nay, khoảng 70 – 80% (tùy thuộc vào loại nhiên liệu) nhiên liệu cho giao thông.

Các quy trình FCC chiếm 40% tổng công suất lọc dầu, cộng thêm 11% quy trình hydroskimming, là thích hợp cho phương án tối ưu hoá việc sản xuất xăng hơn là tối đa hoá DO bằng cách chuyển hoá chọn lọc các phân đoạn nặng (FO). Ngoài ra, LCO (light cycle oil) chất lượng thấp (ví dụ, chứa nhiều lưu huỳnh) được sản xuất từ các quy trình FCC cũng rất khó cho việc pha trộn để sản xuất ULSD. Cho nên, lợi nhuận của các nhà máy lọc dầu này bị giảm dần cùng với việc tăng nhu cầu DO và giảm nhu cầu xăng. Và đó chính là cơ hội đồng thời là thách thức đối với công nghiệp lọc - hoá dầu ở Châu Âu cũng như ở tất cả các quốc gia có nền công nghiệp này.

Giải pháp hidrocracking (HDC)

Hiện nay HDC được coi là giải pháp tốt nhất để tăng tỉ phần các phân đoạn có chất lượng cao trong nhà máy lọc dầu. Trong HDC môi trường hidro bảo đảm cho sự chuyển hoá các phân đoạn nặng thành các phân đoạn nhẹ hơn chất lượng cao. Tuy nhiên, đưa thêm quy trình HDC vào sơ đồ của nhà máy lọc dầu là một dự án lớn, do đó, cần phải tính đến tất cả những yêu cầu của dự án để có thể có được lợi nhuận cao nhất. Các chất xúc tác phải được thiết kế theo hướng tối ưu hoá việc sử dụng hidro trong khi vẫn phải bảo đảm có độ chọn lọc cao nhất cho quá trình. Những thiết kế cho thành phần các chất xúc tác mới phải được định hướng bởi nhu cầu của các lĩnh vực liên quan đến những biến động của thị trường, ví dụ, phải chế biến dầu nặng hơn, nguyên liệu phải đa dạng hơn, hiệu suất sản phẩm phải cao hơn, tiêu thụ hidro ít hơn, chất lượng sản phẩm phải cao hơn hoặc chủng loại sản phẩm phải đa dạng hơn. Nhà nghiên cứu phải biến nhu cầu của thị trường thành đặc trưng sản phẩm và đối tượng nghiên cứu của mình. Ví dụ, nhà máy lọc dầu có thể muốn tăng hiệu suất phản ứng, tăng hoạt độ, độ bền hoặc hoạt độ hidro hoá. Như vậy là nhà nghiên cứu cần phải hiểu những yêu cầu đó quan hệ như thế nào với quá trình đóng vai trò trung tâm hoặc với các thông số của chất xúc tác, ví dụ, độ axit hoặc cấu trúc hình học của các lỗ xốp. Có thể nói, việc mô hình hoá được mối quan hệ có tính nền tảng giữa các tính chất (thông số) của một chất xúc tác hoặc quá trình và kết quả dự kiến sẽ đạt được là chia

khoá dẫn đến thành công. Hãng UOP đã xây dựng được một mô hình như vậy gọi là Catalyst Design Engine. Ngoài ra, để tiến hành xây dựng các mối quan hệ cơ bản nói trên, hãng này cũng đã lập được một cơ sở dữ liệu về các thông số của các chất xúc tác; những dữ liệu này vừa giúp xây dựng các mối quan hệ đang tìm, đồng thời cũng là để kiểm tra sự đúng đắn của những quan hệ đã được thiết lập. Theo UOP, cần phải có một sự dịch chuyển trong tư duy về cách lí giải khả năng của chất xúc tác. Cho đến nay, theo truyền thống, các chất xúc tác được xem xét trên bình diện hai chiều (two-dimensional plot) của hai thông số là hoạt độ (activity) và độ chọn lọc (selectivity). Tuy nhiên, bây giờ các tính chất của các chất xúc tác đã trở nên được nhận dạng tinh tế hơn, cho nên, trong nhận thức của các nhà khoa học, bản chất của chất xúc tác trở nên phức tạp hơn và phải được lí giải trên bình diện đa chiều hơn. Ví dụ, nếu chiều thứ ba là chức năng hidro hoá (hydrogenation) được thêm vào trong giai đoạn hình thành chất xúc tác, thì chất xúc tác sẽ được chế tạo để đáp ứng những yêu cầu mà nhà chế biến phải thoả mãn về khả năng điều chỉnh hidro ở mức cần thiết tối thiểu. Việc mô hình hoá được khả năng hidro hoá trong giai đoạn hình thành chất xúc tác là rất quan trọng. Hãng UOP đã chế tạo hàng loạt chất xúc tác vận hành trong sơ đồ Unicracking đáp ứng được các yêu cầu khắt khe quá trình HDC. Theo họ, trên thị trường Châu Âu và thế giới hiện nay, việc tối đa hoá sản xuất DO chất lượng cao là rất hấp dẫn, cho nên họ chủ trương kết hợp các nguồn nguyên liệu cho quá trình HDC bao gồm các phần cặn của các quy trình chế biến cùng với gas oil chân không (VGO) và gas oil khí quyển nặng (HAGO). Để làm được như vậy cần phải đưa quá trình deasphan bằng dung môi (solvent deasphalting) hoặc quá trình cốc hoá chậm (delayed coking) vào tổ hợp Unicracking. Vì hidro sạch ngày càng đắt cho nên việc tối ưu hoá tỉ lệ hidro trong hỗn hợp phản ứng là hết sức cần thiết. Một mặt phải đạt được các tiêu chí của sản phẩm, mặt khác phải tiêu tốn hidro ở mức độ ít nhất có thể, cho nên các quá trình Unicracking hiện nay được đặc trưng bởi những yêu cầu rất gay gắt.

Theo các nhà chuyên môn, các dây chuyền HDC được xây dựng trước đây đã đáp ứng các tiêu chuẩn lưu huỳnh một cách dễ dàng trong những năm vừa qua thì hiện nay không còn khả năng bảo đảm các tiêu chuẩn của ULSD, trong khi nếu phải xử lí bổ sung các sản phẩm trung bình để đạt tiêu chuẩn mới thì lại là một giải pháp không kinh tế. Chính vì vậy, như đã thấy trên đây, các hãng chế tạo xúc tác đã đi theo con đường hoàn thiện các chất xúc tác để những sản phẩm được xử lí đương nhiên đáp ứng các tiêu chuẩn của ULSD. Hãng Criterion Catalysts & Technologies có các chất xúc tác Z-3723 và Z-3733, hãng Topsoe có các chất xúc tác TK-931, TK-941 và TK-951 v.v...

Tiến tới sản xuất nhiên liệu không chứa lưu huỳnh (sulphur-free fuel)

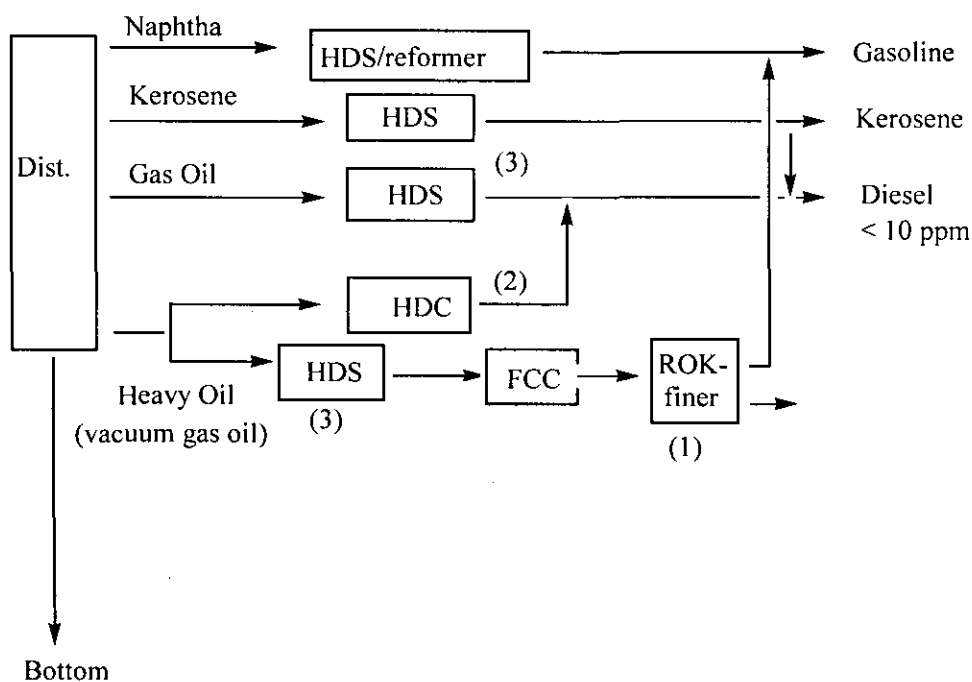
Hầu hết các nước trên thế giới đều đã đưa ra những tiêu chuẩn hết sức ngặt nghèo về hàm lượng lưu huỳnh trong xăng và DO. Có thể nói, đến nay tiêu chuẩn của EU, Hoa Kỳ, Nhật Bản đều đã hạ hàm lượng lưu huỳnh trong hai loại nhiên liệu chủ yếu là xăng và dầu DO xuống ở mức 50/10 ppm, chủ yếu là 10 ppm, được coi như không còn lưu huỳnh. Từ 1/2005 các nhà máy lọc dầu của tập đoàn Nippon đã bắt đầu sản xuất nhiên liệu không chứa lưu huỳnh (10 ppm). Sơ đồ của Nippon là sự kết hợp một số công đoạn hidrodesunfua hoá (HDS) với công đoạn HDC như được trình bày trên hình 2. Đặc điểm của sơ đồ này là quá trình (độc quyền) ROK-finer để HDS chọn lọc xăng từ FCC (catalytic cracking gasoline – CCG). CCG được sản xuất từ VGO và/hoặc cặn chưng cất khí quyển (atmospheric residue) bằng quá trình FCC, còn chứa hàm lượng lưu huỳnh khá cao, cho nên phải làm sạch bằng cách thực hiện HDS. CCG chứa từ 20 đến 40% các olefin, cho nên một quy trình HDS thông thường sẽ làm giảm mạnh trị số octan (RON) do sẽ xảy ra quá trình hidro hoá (HYD) các olefin đó. Quy trình ROK-finer hầu như không làm giảm trị số octan của sản phẩm xăng. Tương tự như vậy, quy trình công nghệ SCANfining do

ExxonMobil đề xuất cũng có khả năng giảm thiểu mức độ olefin hoá đáng kể (dưới 20%), làm giảm trị số octan (MON) chỉ khoảng 0,5 đơn vị mà có thể đạt mức độ desulfua hoá xấp xỉ 90%.

Để có được độ chọn lọc cao cho quá trình loại bỏ lưu huỳnh của CCG cần phải xác định sự khác nhau giữa các hoạt tâm HDS và các hoạt tâm HYD. Công trình này được tiến hành bằng cách khảo sát ảnh hưởng của việc bổ sung coban và của H_2S . Các tác giả công trình đã đưa ra những biện giải về các loại hoạt tâm như sau:

- *Hoạt tâm HDS*: bị cản trở bởi H_2S và được xúc tiến bởi coban;
- *Hoạt tâm HYD n-olefin*: Có những nét giống với hoạt tâm HDS, bị cản trở bởi H_2S và được xúc tiến bởi coban;
- *Hoạt tâm HYD isoolefin*: Được xúc tiến bởi H_2S và bị cản trở một ít bởi coban. Các tâm này tương tác mạnh với isoolefin tạo ra các oligome. Loại hoạt tâm này khác với hai loại hoạt tâm trên.

Để làm cho hiệu ứng giảm RON bị ảnh hưởng tối thiểu, điều quan trọng là biết được sự phân bố của lưu huỳnh, các olefin và các hợp chất thơm trong CCG, bởi vì khả năng phản ứng của các hợp chất đó trong những điều kiện của quá trình HDS là một trong những yếu tố quan trọng nhất để đạt được hiệu quả cao nhất cho quá trình HDS. Các hợp chất chứa lưu huỳnh tập trung chủ yếu trong phần nặng, trong khi phần sôi dưới $90^\circ C$ chứa ít hơn nhiều. Các olefin tập trung ở phần nhẹ còn các hợp chất thơm tập trung ở phần nặng hơn. Trong khi trị số octan của cả hai phần không khác nhau mấy thì có thể cho rằng, trị số octan ở phần nhẹ được quy định bởi các olefin, còn trị số octan ở phần nặng - bởi các hợp chất thơm. Như vậy, để thực hiện quá trình HDS đến mức tối đa trong khi cũng hạn chế đến mức tối đa sự suy giảm RON thì chỉ có cách là tập trung HDS phần nặng để không gây ra HYD các olefin.



Scheme of Sulphur-free Fuel Production

Hình 2. Sơ đồ sản xuất nhiên liệu không chứa lưu huỳnh

Vai trò của các quy trình HDC ngày càng trở nên quan trọng, bởi vì các quy trình này cho phép sản xuất các phân đoạn trung bình với hàm lượng lưu huỳnh cực thấp (< 10 ppm) để có thể sử dụng trực tiếp cho pha trộn thành DO không chứa lưu huỳnh mà không cần HDS bổ sung. Để sản xuất nhiều hơn nữa các phân đoạn trung bình trong các quy trình HDS, điều quan trọng là phải phát triển được các chất xúc tác vừa có hoạt độ crackinh cao vừa có độ chọn lọc cao theo các sản phẩm trung bình. Về nguyên tắc, hoạt độ crackinh của các chất xúc tác zeolit rất cao, nhưng độ chọn lọc của chúng theo các phân đoạn trung bình lại thấp vì độ axit quá cao. Thực nghiệm đã chứng minh rằng, độ axit cao của zeolit được quy cho nhôm ở trạng thái bát diện (octahedral aluminium) là nguyên nhân gây ra crackinh mạnh các phân đoạn trung bình vừa được sinh ra. Vì vậy, phải kiểm soát được hàm lượng của nhôm bát diện trong zeolit. Các nhà nghiên cứu của Nippon đã chế tạo các mẫu xúc tác cùng chứa những hàm lượng zeolit và chất nền như nhau, nhưng trong đó tỉ lệ nhôm bát diện/nhôm tứ diện (tetrahedral aluminium) khác nhau. Tỉ lệ này được xác định bằng phương pháp phổ ^{27}Al MAS-NMR. Thực nghiệm cho thấy, hàm lượng nhôm bát diện càng thấp thì độ chọn lọc theo các phân đoạn trung bình càng tăng. Hàm lượng nhôm bát diện cao hơn tạo ra các tâm axit mạnh hơn cho nên trong sản phẩm phản ứng có nhiều napta hơn do quá trình crackinh thứ cấp. Nippon đã thiết kế được chất xúc tác (độc quyền) NCH97-13 trên cơ sở zeolit được biến tính có hoạt độ HDC cao hơn các xúc tác thuộc loại vô định hình.

Việc sử dụng các chất xúc tác HDS có hoạt độ cao để giảm hàm lượng lưu huỳnh trong các phân đoạn là phương án ưu việt hơn cả, bởi vì đòi hỏi đầu tư thấp. Các chất xúc tác trên cơ sở Co-Mo và Ni-Mo được hoàn thiện bằng cách gia tăng bề mặt chất mang và độ phân tán của kim loại. Tùy thuộc vào tình huống cụ thể mà một hệ Co-Mo hoặc Ni-Mo nhất định được lựa chọn cho quy trình, đồng thời khả năng tái sử dụng xúc tác cũng được xem xét. Ảnh TEM (hiển vi điện tử truyền qua) cho thấy, cấu trúc của các hoạt tâm HDS (MoS_2) trên xúc tác truyền thống sau phản ứng bị đóng vón và che phủ lẫn nhau, trong lúc đó, trên bề mặt các chất xúc tác được hoàn thiện các hoạt tâm có cấu tạo đơn lớp và độ phân tán cao. Chính nhờ vậy, các chất xúc tác này có hoạt độ và độ bền cao trong quá trình vận hành dài ngày. Theo kết quả khảo sát của nhà nghiên cứu Hà Lan B. Vogelaar (ScienceDaily 24/3/2005), một trong những yếu tố quyết định độ bền của các chất xúc tác là hàm lượng lưu huỳnh trong pha xúc tác được cấu thành bởi molipden, lưu huỳnh và coban hoặc niken. Hàm lượng này giảm dần trong quá trình vận hành phản ứng và là nguyên nhân của việc giảm hoạt độ của chất xúc tác. Các chất xúc tác Co-Mo và Ni-Mo cải tiến của Nippon với tên gọi chung NHS đã được sử dụng để HDS các phân đoạn/nguyên liệu khác nhau như: NHS-304 cho gas oil và kerosene; NHS-231 (độc quyền) cho gas oil; NHS-264 cho VGO trước khi đi vào FCC. Quy trình công nghệ sử dụng xúc tác NEBULA (trên cơ sở zeolit và oxit kim loại) do ExxonMobil hợp tác với Akzo Nobel và Nippon Ketjen đưa ra để xử lý nguyên liệu cho quá trình FCC và hidrocrackinh VGO cho phép nhận được DO có lưu huỳnh siêu thấp (10 ppm). Quy trình này cũng nâng cao khả năng làm sạch các hợp chất chứa nitơ của xúc tác Ni-Mo.

LGO là phân đoạn chất lượng thấp điển hình của nhà máy lọc dầu để có thể sử dụng cho pha trộn thành DO vì hàm lượng lưu huỳnh và hidrocarbon thơm cao và trị số xetan thấp. Hãng BASF đã phát triển quy trình và chất xúc tác REDAR (reduction of aromatics) trên cơ sở hoá học của phản ứng hidro hoá các hợp chất thơm trong sự có mặt của các hợp chất chứa lưu huỳnh và nitơ đồng thời kết hợp với nguyên lý của công nghệ hoá học, như khả năng tiếp cận đối với các hoạt tâm và độ bền cơ học của chất xúc tác. Cấu trúc hoạt động vẫn là các kim loại quý trên cơ sở kết hợp hoạt tính hidro hoá của Pd và Pt. REDAR có khả năng xử lý phân đoạn LCO của FCC để hạ nồng độ lưu huỳnh từ 15.000 ppm xuống 5 ppm mà hiệu suất sản phẩm không giảm. Trị số xetan cũng cao hơn so với trường hợp HDS thông thường. Sản phẩm của quá trình rõ ràng là vượt quá mức cần thiết của tiêu chuẩn về hàm lượng lưu huỳnh, trong khi sự tăng trị số xetan

cho phép pha trộn để nhận được ULSD tốt hơn là pha trộn bằng các sản phẩm HDS của các công nghệ khác.

Sự phối hợp giữa Criterion và Preemraff đã tạo ra quy trình SynSat tại Thụy Điển để sản xuất hai loại DO, MK-1 và MK-3 từ gas oil, đáp ứng hai tiêu chuẩn của Châu Âu là 10 ppm và 50/10 ppm tương ứng. Quy trình SynSat có độ linh động cao để chỉ trên một hệ thiết bị có thể vừa sản xuất MK-1 để dùng trong nước vừa sản xuất MK-3 để xuất khẩu. Trong bình phản ứng HDS quá trình làm sạch xảy ra đối với cả các hợp chất chứa lưu huỳnh lẫn các hợp chất chứa nitơ, còn trong bình phản ứng HDA (hidro hoá các hợp chất thơm) các hợp chất thơm bị no hoá. Khi sản xuất MK-1 cả hai bình phản ứng đều được vận hành với nguyên liệu là phần nhẹ của gas oil, khi sản xuất MK-3 thì bình phản ứng HDA không được kết nối và nguyên liệu là toàn bộ gas oil.

Sự đa dạng của nguyên liệu

Những yếu tố ảnh hưởng đến chủng loại nguyên liệu của các quá trình chế biến hidrocarbon bao gồm: sự cung cấp dầu thô, lợi nhuận của quá trình chế biến, các tiêu chuẩn bảo vệ môi trường, những hạn chế cũng như độ linh động của thiết bị vận hành, các tiêu chuẩn áp đặt cho sản phẩm và sơ đồ chế biến nói chung. Ví dụ, hiện nay khoảng 40% nguyên liệu cho quá trình FCC là từ các nguồn cặn, cho nên nồng độ các chất độc như Fe, Ni, V trong nguyên liệu ngày càng tăng. Tuy vậy, cho đến nay cũng mới chỉ có chưa đầy 20% nguyên liệu cho FCC được xử lý trước phản ứng, nghĩa là phần lớn nguyên liệu cho quá trình FCC đang đứng trước yêu cầu phải xử lý. Theo quan điểm của hãng Grace Davison, tùy thuộc vào việc nhà máy lọc dầu chế biến loại nào trong số các nguyên liệu (cặn, VGO hoặc nguyên liệu đã qua xử lý lưu huỳnh) mà chất xúc tác được chọn phải đáp ứng các tính năng nhất định. Grace Davison cũng nhấn mạnh tầm quan trọng của kích thước lỗ xốp của các chất xúc tác trên cơ sở sol nhôm (Al-sol-based catalyst) và cho rằng, kích thước lỗ xốp phải đạt từ 100 đến 600 Å để cho các phân tử lớn với kích thước từ 10 đến 30 Å có thể khuếch tán tự do. Hoạt độ của pha nền (sự kết hợp giữa độ xốp và số lượng các tâm axit) trong crackinh các nguyên liệu nặng hoặc cặn cũng không kém phần quan trọng. Nhu cầu các chất xúc tác trên cơ sở sol nhôm đang ngày càng tăng. Việc sử dụng các phụ gia để giảm thiểu ảnh hưởng xấu của tạp chất chứa kim loại (ví dụ, Ni) có tác dụng làm cho chất xúc tác giữ được hoạt độ lâu hơn. Kỹ thuật thụ động hoá làm giảm lượng Ni dễ bị khử, còn các bẫy V thì bảo vệ cấu trúc zeolit của chất xúc tác. Nói chung, việc sử dụng các chất phụ gia đang ngày càng được mở rộng.

Để đáp ứng những yêu cầu ngày càng khắt khe của quá trình FCC các phân đoạn cặn, cấu trúc của các chất xúc tác đa thành phần là điều hiển nhiên; tối thiểu gồm hai loại cấu tử. Loại thứ nhất là những hợp phần xúc tác có chức năng bẫy kim loại, thụ động hoá kim loại và phân cắt một cách chọn lọc các cấu tử cặn. Loại thứ hai là những cấu tử chính của chất xúc tác, bao gồm phần nền có một hoạt độ bổ sung nhất định và zeolit Y có chức năng crackinh các sản phẩm trung gian vừa được hình thành do tác dụng của hợp phần thứ nhất thành các sản phẩm cuối cùng được mong đợi.

Theo hãng Intercat, hợp phần crackinh cặn nên là vật liệu vô định hình có lỗ xốp rộng, không zeolit, có khả năng không những crackinh được các phân tử lớn của cặn mà còn giữ được hoạt độ của chất xúc tác trong môi trường phản ứng với nồng độ kim loại cao. Một loại hợp phần xúc tác như vậy của họ có tên là BCA-105 đã được sử dụng rộng rãi trong nhiều nhà máy lọc dầu có thể chịu được nồng độ niken và vanadi (Ni + V) từ dưới 1.000 ppm cho đến 13.000 ppm. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng, sự phân bố tối ưu (thích hợp với kích thước của các phân tử trong phân cặn) các lỗ xốp theo kích thước cũng như độ axit của hợp phần nền cũng có vai trò rất quan trọng bảo đảm hiệu suất (cường độ và độ chọn lọc) crackinh cao nhất. Điều lí thú là hợp phần xúc tác này (BCA-105) được sử dụng riêng rẽ chứ không nằm trong thành phần của chất xúc tác

chính và, như vậy, làm cho việc sử dụng hệ (các) chất xúc tác cơ động hơn hẳn so với trường hợp trộn vào chất xúc tác, có khi mất hàng tháng trời mới cơ cấu xong một hệ xúc tác với thành phần cần có.

Hợp phần chứa zeolit nồng độ cao chủ yếu là zeolit Y đã được biến tính và một tỉ lệ nhỏ zeolit ZSM để có độ bền vật lí cao, có kích thước lỗ xốp tối ưu để các phân tử lớn có thể khuếch tán vào và crackinh, đồng thời bảo đảm cho sản phẩm khí giàu olefin nhờ quá trình crackinh bổ sung các n-parafin trong các lỗ xốp nhỏ của ZSM. Các phân tử nguyên liệu có kích thước rất lớn, đầu tiên crackinh trên các tâm axit nằm ở bề mặt bên ngoài của zeolit, sau đó, các sản phẩm được hình thành đó với kích thước nhỏ hơn tiếp tục khuếch tán sâu vào bề mặt bên trong các lỗ xốp là nơi tập trung các tâm axit của zeolit để crackinh thành các sản phẩm của xăng và LPG. Loại hợp phần này đảm bảo cho quá trình FCC đạt được hoạt độ cao, độ chọn lọc theo xăng cao và hiệu suất tạo cốc thấp. Cũng nhờ nồng độ zeolit cao và khả năng tiếp cận (các phân tử) thoải mái cho nên hợp phần này cũng có độ bền với tạp chất kim loại tốt. Nếu một phần zeolit bị V và Na phá huỷ cấu trúc thì vẫn còn có khả năng huỷ động phần “dự trữ” của nó.

Các hợp phần bẫy kim loại chủ yếu được sử dụng trong trường hợp crackinh các sản phẩm cận chứa nhiều tạp chất kim loại. Hợp phần CAT-Aid của hãng Intercat có vai trò rất quan trọng trong việc nâng cao hiệu suất crackinh và độ chọn lọc trong các dây chuyền FCC xử lí các sản phẩm cận có hàm lượng kim loại cao.

Như vậy, các nguyên liệu cần trong các dây chuyền FCC có thể có ảnh hưởng tiêu cực đáng kể đến hoạt độ và độ chọn lọc của quá trình, tuy nhiên, nhiều trong số những hạn chế đó có thể được vượt qua nhờ sử dụng các hệ xúc tác đa cấu tử. Việc tách các chức năng của hệ chất xúc tác cho từng hợp phần và tối ưu hoá thành phần của từng hệ để đáp ứng sự tối ưu hoá thành phần chung của cả hệ xúc tác cũng như hiệu suất của hệ cũng là một hướng đi đúng.

Thách thức, cơ hội và triển vọng

Khoa học và công nghệ xúc tác đứng trước những thách thức lớn lao, đồng thời cũng đang có những cơ hội quý giá. Chưa bao giờ các nhà nghiên cứu hoá học bề mặt, bao gồm cả xúc tác, có được những phương tiện do khoa học vật lí, điện tử học và khoa học tính toán tạo ra như hiện nay để khảo sát vật chất ở kích thước nguyên tử và trong thời khắc tính bằng femto-giây (femtosecond). Thực tế, chúng ta có thể nhìn thấy cấu trúc các vật liệu và những biến đổi của chúng ở mức độ nguyên tử. Nghĩa là chúng ta đã có khả năng thiết kế và tạo ra những vật liệu xúc tác có kích thước nguyên tử, phân tử, kích thước nanomet. Có lẽ người có đóng góp lớn nhất cho lĩnh vực sử dụng các phương pháp vật lí để khảo sát bề mặt vật rắn là GS G. Somorjai ở Đại học California, Berkeley, người được mệnh danh là “vua của khoa học bề mặt” (“Father of Surface Science”).

Tháng 2/2002 có một thông báo hết sức hấp dẫn của GS B. Gates và cộng sự ở Đại học California, Davis, đăng trên tạp chí “Nature”. Thông thường, xúc tác kim loại trên chất mang, ví dụ, platin trên nhôm oxit, được chế tạo bằng các phương pháp mang khác nhau, trong đó phương pháp có khả năng tạo được chất xúc tác có độ phân tán tốt nhất là tẩm các phức chất của Pt. Tuy nhiên, các nhà khoa học chưa bao giờ tạo được sự phân bố hoàn toàn đồng nhất các nguyên tử kim loại trên bề mặt chất mang, nghĩa là mặc dầu có thể đạt được độ phân tán hoàn toàn của kim loại (ví dụ, đo hấp phụ hoá học hiđro đạt được giá trị $H/Me = 1$), nhưng các tập hợp kim loại (còn được gọi là các cluster) trên bề mặt luôn luôn có số nguyên tử không giống nhau. Nhóm nghiên cứu của GS Gates đã chế tạo thành công xúc tác Ir mang trên nhôm oxit và magie oxit với các tập hợp nguyên tử Ir chỉ gồm bốn nguyên tử và có cấu hình piramit. Xúc tác trên cả hai chất mang đều hoạt động trong phản ứng hiđro hoá propilen, tuy nhiên, khi thay MgO bằng

Al_2O_3 hoạt độ tăng lên 10 lần. Một hiện tượng rất lí thú quan sát được bằng phương pháp EXAFS kết hợp với phương pháp phổ hồng ngoại là nếu chất xúc tác chỉ tiếp xúc với một mình propilen hay hidro thì không có gì xảy ra với những khoảng cách giữa các nguyên tử $\text{R}_{\text{Ir-Ir}}$ ($2,62\text{\AA}$) và $\text{R}_{\text{Ir-O}}$ ($2,56\text{\AA}$), tuy nhiên, trong thời gian phản ứng xảy ra thì các khoảng cách đó tăng lên đến $2,68\text{\AA}$ và $2,73\text{\AA}$ tương ứng. Khi phản ứng kết thúc giá trị các khoảng cách đó lại trở về như ban đầu. Các tác giả cho rằng, sự tăng khoảng cách đó là do các hợp chất trung gian của phản ứng liên kết với Ir gây ra. Cả hai chất mang đều có ảnh hưởng đến tính chất điện tử của các cluster, rồi các cluster đó lại ảnh hưởng đến tương tác của mình với các ligand được hình thành từ các tác chất. Như vậy, chất mang có ảnh hưởng đến khả năng phản ứng của các ligand được hình thành từ tác chất, như đã thể hiện trong quá trình xúc tác và, do đó, ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng xúc tác. Theo GS Gates, phát kiến này mở ra khả năng chế tạo xúc tác nano theo ý muốn.

Một phát kiến khác về xúc tác nano của các nhà khoa học Hoa Kỳ và Đức cũng hết sức lí thú đồng thời những kết quả nhận được có những nét khá tương đồng với những biện giải của GS Gates về quan hệ giữa pha hoạt động và chất mang xúc tác. Nhóm của GS U. Landman tại Viện Công nghệ Georgia và nhóm của GS U. Heiz tại Đại học Lausanne (nay đã chuyển về Đại học Kỹ thuật Munich) đã phát hiện một số tính chất quan trọng của xúc tác vàng dạng nano. Từ năm 1999 các nhóm khoa học này đã nhận thấy rằng, vàng ở dạng khối (bulk form) thì không hoạt động xúc tác, nhưng ở dạng cluster gồm 8 nguyên tử cho đến 20 nguyên tử có khả năng xúc tác tốt cho các phản ứng hoá học. Đối với phản ứng oxi hoá CO bằng oxi phân tử, Landman, bằng tính toán lí thuyết, đã đưa ra kết luận rằng, trên xúc tác vàng nano ở dạng cluster gồm 8 nguyên tử mang trên MgO phản ứng chỉ xảy ra nếu chất mang có khuyết tật dạng thiếu oxi, nhưng không xảy ra khi magie oxit không có khuyết tật. Bằng thực nghiệm, nhóm của GS Heiz đã khẳng định kết luận đó và cho rằng, vàng phải tự gắn vào khuyết tật và, tại đây, lấy đi một điện tử để trở thành tích điện âm. Tính toán lí thuyết chứng tỏ rằng, cấu trúc điện tử của cluster vàng tiếp cận với oxi và cacbon oxit, chuyển điện tử cho các phân tử tác chất, do đó, làm yếu liên kết hoá học trong các phân tử đó. Khi liên kết bị làm yếu đi đến một mức nhất định phân tử sẽ tham gia phản ứng. Tháng 1/2005 nhóm các tác giả trên đã công bố một công trình trên tạp chí "Science", trong đó, bằng cách khảo sát tần số dao động của liên kết C – O, họ khẳng định rằng, khi chất mang magie oxit có khuyết tật, oxi sự dịch chuyển tần số dao động của liên kết đó (về phía tần số thấp) mạnh hơn nhiều so với trường hợp hấp phụ CO trên MgO không có khuyết tật. Các tác giả cho rằng, sự trùng nhau giữa các giá trị tính được và các giá trị đo được của sự dịch chuyển tần số là minh chứng rõ ràng cho cơ chế tích điện và liên kết. Và điều quan trọng là tất cả những hiện tượng này xảy ra ở nhiệt độ thấp. Nhưng vấn đề cũng chưa dừng lại ở đó. Tháng 7/2006 GS Landman và cộng sự đã công bố một công trình trên tạp chí "Physical Review Letters", trong đó họ đã chứng minh rằng, có thể kiểm soát và làm thay đổi hoạt tính xúc tác của các nanocluster vàng mang trên màng magie oxit. Bằng cách thay đổi độ dày của màng MgO được mang trên nền molipden có thể thay đổi cấu trúc và kích thước của nanocluster vàng. Nếu màng MgO có độ dày trên 5 lớp hoặc trên 1 nm, cluster vàng có cấu trúc ba chiều, nhưng nếu độ dày của MgO nằm dưới giới hạn trên thì cluster vàng sẽ thay đổi cấu trúc từ ba chiều thành phẳng gắn vào màng magie oxit. Sở dĩ cluster vàng có cấu trúc phẳng là vì điện tích âm từ nền molipden đi xuyên qua lớp mỏng magie oxit và tích tụ tại đó rồi lại bị hút về phía nền molipden cho nên làm cho cấu trúc ba chiều của cluster vàng bị sụp đổ. Theo các tác giả, điện tích đó cũng đồng thời giữ cho cluster vàng gắn vào màng MgO và làm cho cluster vàng trở nên hoạt động xúc tác. Như vậy, khuyết tật oxi của màng MgO bây giờ trở nên không cần thiết nữa mà nanocluster vàng vẫn thể hiện hoạt độ xúc tác trong phản ứng được khảo sát là oxi hoá CO bằng oxi phân tử. Đây là kết quả hết sức quan trọng, chứng tỏ khả năng to lớn trong việc kiểm soát và điều chỉnh hoạt tính của các chất xúc tác nano không những bằng thay đổi các thông số (kích

thước, cấu trúc) của pha hoạt động mà còn bằng cách tác động vào tương tác giữa pha hoạt động và chất mang (thay đổi chiều dày màng chất mang, thay đổi chất mang). Điều rất đáng quan tâm là, trong công trình của nhóm GS Gates cũng như công trình của nhóm GS Landman và GS Heiz đều cho thấy, cả hai phương cách đó lại có quan hệ mật thiết với nhau. Rõ ràng là, vai trò của chất mang đã trở nên phức tạp hơn và quan trọng hơn nhiều so với những quan niệm từ trước đến nay, cho dù quan niệm về tương tác mạnh giữa chất mang và kim loại (SMSI) đã từng được Tauster phát hiện và tạo sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu xúc tác kim loại trên chất mang.

Tại Hội nghị lần thứ 229 của Hội Hoá học Hoa Kỳ, tháng 3/2005 ở San Diego, GS Jose Rodriguez, Phòng thí nghiệm quốc gia Brookhaven của Bộ năng lượng, đã đưa ra một thông báo rất lí thú về hoạt tính xúc tác của xeri oxit ở dạng nano. Trong pô xúc tác, tùy theo điều kiện của động cơ, xeri oxit đóng vai trò như là một vật liệu đệm, hấp thụ hoặc giải phóng oxi để bảo đảm cho chất xúc tác vận hành có hiệu quả nhất trong chuyển hoá cacbon oxit thành cacbon đioxit. Tuy nhiên, nếu thêm ziriconi, khả năng hấp thụ và giải phóng oxi của xeri oxit được tăng lên. Nhóm nghiên cứu của GS Rodriguez cho rằng, ziriconi đã làm thay đổi cấu trúc của xeri oxit dẫn đến tăng số lượng các khiếm khuyết (vacancies) oxi. Các tác giả cũng phát hiện thấy xeri oxit dạng nano có khả năng phản ứng cao hơn oxit ở dạng khối hiện đang được sử dụng trong các pô xúc tác. Điều này mở ra triển vọng cải thiện hơn nữa hiệu suất làm việc của các pô xúc tác. Trong thông báo tiếp theo tại Hội nghị toàn quốc Hội Hoá học Hoa Kỳ lần thứ 233 tại Chicago, tháng 3/2007, nhóm tác giả trên đã trình bày các kết quả khảo sát phản ứng chuyển hoá nước và cacbon oxit thành hiđro và cacbon đioxit (water-gas-shift) trên hệ xúc tác vàng và đồng mang trên xeri oxit dạng nano. Các tác giả đã nhận thấy, các kim loại vàng hoặc đồng ở dạng nano kích thước bé hơn 4 nm mang trên xeri oxit có hoạt tính rất cao trong chuyển hoá gần như hoàn toàn CO (với nước) thành CO₂, mặc dầu cũng các kim loại đó ở dạng nano nhưng không mang trên xeri oxit thì không thể hiện hoạt tính xúc tác. Bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, quang phổ và hấp phụ các tác giả đã chứng minh rằng, có thể thay thế vàng trong xúc tác bằng đồng là nguyên tố rẻ hơn nhiều.

Vàng ở dạng nano đang nổi lên như một đối tượng hết sức hấp dẫn đối với các nhà nghiên cứu xúc tác. Số tháng 10/2005 tạp chí "Nature" đã đăng một công trình của nhóm các nhà xúc tác Vương quốc Anh và Hoa Kỳ do GS G.Huntchings, Đại học Cardiff, Wales, đứng đầu cho thấy, vàng ở dạng nano có thể xúc tác tốt cho phản ứng oxi hoá chọn lọc các hidrocarbon dãy olefin thành các hợp chất chứa oxi (ví dụ, các hợp chất epoxi, các xeton...) trong những điều kiện nhẹ nhàng thay vì hiện nay phải sử dụng clo hoặc các peoxit hữu cơ. Thành tựu này được coi là hết sức có ý nghĩa, bởi vì nó làm cho quá trình oxi hoá rẻ hơn so với trường hợp sử dụng peoxit hữu cơ và thân thiện với môi trường hơn so với trường hợp sử dụng clo làm chất oxi hoá. Chất xúc tác còn hoạt động hơn nữa nếu được biến tính bởi một số nguyên tử Bi. Các nhà nghiên cứu đang tiếp tục khảo sát các hệ xúc tác vàng nano bằng các phương pháp vật lí hiện đại, tuy nhiên, một điều có thể khẳng định là, dù vàng nano đã được nhận biết là một loại xúc tác tốt cho nhiều phản ứng hoá học, không ít những điều bí ẩn vẫn còn ở phía trước.

Rõ ràng là, khoa học xúc tác, được hình thành từ sự chia tách các ngành khoa học hoá học, hiện nay đang trở thành một lĩnh vực khoa học có tính liên ngành rất cao; nhiều bộ môn thực nghiệm và lí thuyết thuộc các ngành khoa học và công nghệ khác nhau (hoá học, khoa học vật liệu, vật lí, điện tử học, toán học, tin học...) đang có vai trò ngày càng quan trọng trong nghiên cứu hiện tượng xúc tác. Lịch sử phát triển khoa học đã chứng kiến không ít những cuộc thâm nhập đầy ngoạn mục của các ngành khoa học khác vào khoa học xúc tác để rồi tạo ra những thành công có tính bước ngoặt. Đó là sự thâm nhập của tinh thể học và khoa học phức chất đưa đến lí thuyết trường tinh thể và trường phối tử, sự thâm nhập của vật lí chất rắn đưa đến thuyết xúc tác trên các chất bán dẫn... Việc tạo ra các zeolit tổng hợp có và không có đồng dạng trong

thiên nhiên, vật liệu xúc tác thần kỳ cho các quá trình hoá học xảy ra theo cơ chế axit-bazơ, đã tạo ra một cuộc cách mạng trong crackinh xúc tác, cũng là kết quả của những công trình nghiên cứu liên ngành của các giới hoá học, tinh thể học và khoa học vật liệu.

Xúc tác bằng các vật liệu có kích thước nano thực ra không phải là hiện tượng hoàn toàn mới. Các chất xúc tác trên cơ sở kim loại quý, phổ biến nhất là platin mang trên các vật liệu có bề mặt phát triển khác nhau (điển hình là $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) đều là những chất xúc tác có kích thước nano, bởi vì các nguyên tử kim loại được phân bố trên bề mặt dưới dạng các tập hợp có kích thước trong giới hạn vài chục Å. Mặc dù vậy, ai cũng phải thừa nhận rằng, hiện nay chúng ta đang ở trong giai đoạn bước ngoặt của một cuộc cách mạng nữa trong lĩnh vực xúc tác. Vấn đề là ở chỗ, từ lâu các nhà nghiên cứu xúc tác đều biết rằng, hoạt tính xúc tác của một vật liệu nào cũng đều là biểu hiện vĩ mô của những thuộc tính của các cấu trúc tạo thành vật liệu đó ở cấp độ vi mô. Hoạt tính đó được gọi là tính chất “tập thể” của chất xúc tác. Tính chất “tập thể” là biểu hiện của tính chất các cá thể cấu thành tập thể đó, nhưng không giống tính chất của cá thể nào trong tập thể đó. Mong muốn khát khao của của bao nhiêu thế hệ các nhà nghiên cứu xúc tác là cô lập được tính chất của từng cá thể. Những ý tưởng của Sabatier, Balandin, Kobozev, Boudart, Somorjai, Ertl... và của nhiều nhà xúc tác hàng đầu khác là những cách tiếp cận khác nhau trong cố gắng cô lập hoạt tính xúc tác của các cá thể đến cấp độ nguyên tử. Cluster đơn và lưỡng kim loại của Sinfelt là một cột mốc đáng kể trên con đường nhận thức sự khác nhau về vai trò của các tập hợp gồm một số nguyên tử kim loại trong các phản ứng “nhảy cảm cấu trúc” và các phản ứng “không nhảy cảm cấu trúc”. Với việc “pha loãng” kim loại hoạt động xúc tác bằng các kim loại không hoạt động, khái niệm cluster lưỡng kim loại đã hướng các nhà nghiên cứu đến một tư duy rằng, các tập hợp với số nguyên tử kim loại khác nhau phải thể hiện hoạt tính xúc tác khác nhau trong các chuyển hoá hoá học. Như vậy, so với xúc tác đơn kim loại, chúng ta đã tiến xa hơn một bước, mà là bước quan trọng, rằng các nhóm nguyên tử có cấu trúc nano với số lượng khác nhau, mặc dù chúng đều ở trạng thái phân bố tốt nhất, không nhất thiết có hoạt tính như nhau đối với một tác chất nhất định. Cụ thể là các hidrocarbon dễ dàng bị chuyển hoá theo hướng crackinh hoặc hidro phân trên các tập hợp nguyên tử kim loại (Pt) có kích thước lớn (gồm nhiều nguyên tử kim loại), còn trên các tập hợp có kích thước nhỏ (ít nguyên tử hơn) phản ứng chủ yếu xảy ra theo hướng dehidro hoá. Tuy vậy, hầu như chưa thể có câu trả lời thuyết phục, đâu là ranh giới giữa hai loại tập hợp đó. Vấn đề là chúng ta chưa thể lập trình được việc tạo ra những tập hợp nguyên tử kim loại với số lượng nguyên tử xác định. Và nay thì công nghệ nano đã bắt đầu làm được việc đó. Sau gần một thập kỉ gây chấn động trong giới khoa học và công nghệ xúc tác, xúc tác nano (nanocatalysis) đã cho thế giới thấy rằng, ngày mà các nhà khoa học có được trong tay những công cụ thích hợp để kiểm soát việc chế tạo các chất xúc tác với cấu trúc và kích thước xác định trước, cũng có nghĩa là thiết kế được hoạt tính xúc tác của các vật liệu, đã đến rồi. Tại Hội nghị lần thứ 231 của Hội Hoá học Hoa Kỳ, tháng 3/2006, ở Atlanta, TS G.A.Hrbek đã thông báo về phương pháp chế tạo xúc tác nano có định hướng gọi là phương pháp Reactive Layer Assisted Deposition (RLAD). Phương pháp này cho phép chế tạo chất xúc tác phân tán tốt với các tập hợp nguyên tử kim loại có kích thước nano tương đối đồng nhất trên những chất mang xác định. Những đặc trưng cấu trúc này được xác định ở mức độ nanomet và khả năng phản ứng của chúng được đánh giá nhờ những phương pháp bề mặt hiện đại có độ nhạy cao. Phương pháp này đang được một số phòng thí nghiệm sử dụng. Những thành công của Gates, Landman, Heiz, Hutchings và các cộng sự chính là những bước đi đầu tiên mở ra con đường chế tạo các chất xúc tác nano với các đặc trưng cấu trúc được định hướng trước. Các công trình nêu trên cũng cho thấy một điều rất quan trọng là bài toán hoá học xúc tác có thể được giải bằng sự kết hợp giữa lý thuyết (hoá lượng tử và hoá học tính toán) và thực nghiệm. Để minh chứng cho điều đó xin dẫn ra công trình dưới đây cũng của nhóm GS Landman công bố trên tạp chí “Physical Review Letters” số tháng 9/2005 về vai trò của nước trong phản ứng oxi hoá CO

trên xúc tác vàng nano. Trên cơ sở những kết quả nhận được bằng phương pháp tính toán, các nhà khoa học đã lý giải vai trò xúc tiến của phân tử H_2O trong phản ứng này như sau: Chúng ta biết phân tử nước có cấu trúc phân cực nhẹ, trong đó đầu âm thuộc nguyên tử oxy, còn hai nguyên tử hydro thì tích điện dương. Trong mô phỏng lượng tử, trên bề mặt, phía nguyên tử oxy tích điện âm của phân tử nước liên kết với nguyên tử vàng trong khi hai nguyên tử hydro tích điện dương thì ở trạng thái “chờ đợi” tham gia liên kết. Tiếp theo, phân tử oxy hấp phụ trên nguyên tử vàng bên cạnh và tạo ra một điện tích âm nhất định. Kết quả là bên cạnh phân tử oxy tích điện âm (trên một nguyên tử Au) là nguyên tử hydro tích điện dương (trên nguyên tử Au bên cạnh). Vì tích điện trái dấu, các nguyên tử oxy và hydro lân cận hút nhau và tạo thành nhóm hidroperoxyl (OOH) và nhóm hidroxy (OH). Tuy nhiên tình thế này không tồn tại lâu, vì nhóm OOH làm yếu liên kết trong phân tử oxy và khi phân tử CO từ pha khí tiếp cận đến và liên kết với một trong hai nguyên tử oxy thì liên kết O – O bị đứt để tạo thành phân tử CO_2 . Kết quả này dẫn đến việc nguyên tử hydro được trả về nhóm hidroxy để tái tạo phân tử nước, phân tử cacbon dioxit được giải hấp nhanh chóng còn nguyên tử oxy còn lại thì vẫn liên kết với nguyên tử vàng. Tuy nhiên, nguyên tử oxy này rất hoạt động nên dễ dàng tương tác với phân tử CO tiếp cận với nó để hình thành phân tử CO_2 tiếp theo. Theo các tác giả, kết quả này dẫn đến một ý tưởng hoàn toàn mới rằng, những phân tử hữu cực như nước hoặc các phân tử có khả năng cho proton là những đối tượng hấp dẫn cho các nghiên cứu hiện tượng xúc tiến tương tự.

Cơ hội cho các nghiên cứu trong lĩnh vực xúc tác nano rất phong phú; tùy thuộc vào nhu cầu cụ thể của từng quốc gia mà các nhà nghiên cứu phải có những lựa chọn thích hợp.

Bảo vệ môi trường đang nổi lên như một lĩnh vực đòi hỏi khá nhiều đầu tư cho nghiên cứu xúc tác ở hầu hết các quốc gia. Thực ra, hầu hết các quá trình gây ô nhiễm môi trường sống đều xuất phát từ các hoạt động kinh tế - xã hội phục vụ con người. Khí thải công nghiệp và giao thông vận tải là những đối tượng hết sức lớn và bao quát đối với các nghiên cứu về xúc tác. Hạ thấp nồng độ các khí độc hại chứa các nguyên tố lưu huỳnh, nitơ, oxy đang là yêu cầu cấp bách ở tất cả các nước. Để hạ thấp hàm lượng lưu huỳnh trong sản phẩm, nhiều chất phụ gia được bổ sung vào thành phần xúc tác; đó là các kim loại hoặc oxit kim loại chuyển tiếp. Chúng có sứ mệnh thực hiện hai chức năng: phân hủy các hợp chất chứa lưu huỳnh và tăng cường tốc độ oxy hoá đốt cháy cốc trong quá trình hoàn nguyên xúc tác.

Việc xử lý các hợp chất chứa nitơ ($deNO_x$) trong khí thải của các phương tiện vận tải phức tạp ở chỗ, phản ứng khử NO_x (bằng chính hidrocarbon còn thừa trong khí thải hoặc bằng amoniac do phân hủy ure thêm vào) buộc phải xảy ra trong môi trường oxy hoá mạnh của quá trình “lean burn”. Hiện nay, zeolit được trao đổi với các cation kim loại chuyển tiếp trên chất mang oxit là những xúc tác tốt cho quá trình này, tuy nhiên, cơ chế của sự khử chọn lọc vẫn chưa được làm sáng tỏ. Môi trường nhiệt độ cao, có mặt các hợp chất chứa lưu huỳnh, hơi nước cũng là những thách thức đối với các chất xúc tác $deNO_x$ với yêu cầu phải có hoạt độ cao và độ bền làm việc tốt trong các động cơ “lean burn”.

Trong những năm gần đây các vật liệu có lỗ xốp trung bình (mesopore) bắt đầu thu hút các nhà nghiên cứu khoa học xúc tác nhờ phát huy tốt hiệu ứng hình học để làm tăng độ chọn lọc trong các chuyển hoá mà nguyên liệu là những tổ hợp các hidrocarbon có cấu trúc và kích thước đa dạng. Ví dụ, kết hợp zeolit với các vật liệu có lỗ xốp trung bình người ta đã tạo ra được các hệ xúc tác với các tính năng đặc biệt; vừa thể hiện hoạt tính hoá học vừa thể hiện hiệu ứng hình học. Sự kết hợp hai hiệu ứng, hoá học và hình học đã mở rộng khả năng biến tính các chất xúc tác đa cấu tử cho phù hợp với yêu cầu của những quá trình chuyển hoá các nguyên liệu khác nhau.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Basic Energy Sciences. Workshop Reports, US Department of Energy, <http://www.sc.doe.gov/bes>.
2. G.A. Somorjai, Frontiers of Catalysis in the 21st Century. The Science of Selectivity and the Merging of Heterogeneous, Homogeneous and Enzyme Catalysis, <http://membership.acs.org/c/coll/SanFrancisco 2006.pdf>.
3. Technology Roadmap Catalysis, CATTEC Springer Netherlands 1384-6566 (print) 1572-8811 (online), Volume 6, N.3, Jun.2002, <http://www.viran.nl/Technology%20Roadmap%20Catalysis%20Report.pdf>.
4. A. Sapre, M.Acharya, ExxonMobil Advanced Catalyst Technology: A Key to Future Clean Fuels and Premium Lubricants, WRAME 2004 Conference, Dubai, Jan 2004.
5. R. Gonzalez, Catalyst Industry Trends, Petroleum Technology Quarter, Catalysis Review, vol.12, N.2, 7, 2007.
6. Ch. Egby, R. Larsson, Meeting ULSD challenges, *ibid.*, vol 12, N.2, 25, 2007.
7. B. A. Christolini, Ch. J. Anderle, N. K. Abou Chedid, S. G. Simpson, Maximising High-Quality Diesel, *ibid.*, vol.12, N.2, 33, 2007.
8. Hideshi Iki, Towards Sulphur-Free Fuel Production, *ibid.* vol.12, N.2, 41, 2007.
9. Petroleum Technology Quarter Roundtable, Houston, Texas, Spring 2007.
10. V.P. Thakkar, V. Gembicki, D. Kocher-Cowan, S.G. Simpson, LCO Unicracking Technology: A Novel Approach for Greater Added Value and Improved Returns, ERTC Annual Meeting, Prague, 2004.
11. T.N. Kalnes, V.P. Thakkar, T.L. Marker, K.A. Holder, S.G. Simpson, Advanced Partial Conversion Unicracking Technology: A Profitable Clean Fuel Solution, ERTC Annual Meeting, Paris, 2002.
12. G. Bright, Processing Trends: Future Processing Challenges, Petroleum Technology Quarter: Refining, Gas Processing, Petrochemicals, vol.12, N.3, 5, 2007.

SUMMARY

SEVERAL ASPECTS OF CATALYSIS IN THE BEGINNING OF 21th CENTURY

In this survey paper challenges and opportunities of catalysis in the coming years to meet urgent requirements of the world in the drastically growing supply of energy and in the stringent demand of environment protection have been reviewed. The review concerns recent developments of catalysis science and technology as well as their perspectives in the coming years. A special attention on hydrogen as the ideal energy carrier for the future has been emphasised. The production of hydrogen from conventional fossil fuels must be accompanied by CO₂ sequestration and alternative technologies for hydrogen production could start from water using a renewable energy source. Also the problems of hydrogen storage and handling should be considered as important issues.

The utilisation of renewable sources of energy, including hydrogen, to replace fossil fuels is an important factor in providing energy supply, but the necessity for reducing toxic compounds in energy production and combustion remained urgent.