

VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM

BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI

NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ TÁI SỬ DỤNG XÚC TÁC THẢI FCC
THÀNH XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH CRACKING DẦU NHỜN THẢI ĐỂ SẢN
XUẤT NHIÊN LIỆU

CNĐT : PHẠM THẾ TRINH

8340

HÀ NỘI – 2010

DANH MỤC VIẾT TẮT

FCC (fluid catalytic cracking): cracking chế độ lưu thể
DO (diesel oil): dầu diesel
FO (fuel oil): dầu đốt FO

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1: Một số thông số công nghệ của quá trình cracking xúc tác

Bảng 1.2: Hàm lượng một số kim loại trong xúc tác FCC thải và xúc tác FCC mới

Bảng 1.3: Thành phần chính của xi măng và xúc tác FCC thải

Bảng 1.4: Một số loại chất kết dính được sử dụng để chế tạo vật liệu xây dựng, giao thông từ xúc tác FCC thải

Bảng 1.5: Độ chuyển hóa và độ chọn lọc của phản ứng Fischer – Tropsch trên xúc tác Fe/FCC

Bảng 1.6: So sánh một số thông số kỹ thuật của xúc tác FCC thải và xúc tác FCC mới

Bảng 1.7: Khả năng loại cốc bằng phương pháp oxi hóa thông thường và phương pháp oxi hóa có sử dụng chất trợ oxi hóa $\text{Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$

Bảng 3.1: Diện tích bề mặt riêng của xúc tác FCC thải sau thiết bị tái sinh thứ nhất

Bảng 3.2: Diện tích bề mặt riêng của xúc tác FCC thải sau thiết bị tái sinh thứ hai

Bảng 3.3: Hàm lượng một số kim loại tạp chất có trong xúc tác FCC thải và xúc tác FCC mới

Bảng 3.4: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình đốt cốc

Bảng 3.5: Ảnh hưởng của sự bổ xung oxi hoặc không khí trong quá trình đốt cốc đến khả năng loại cốc

Bảng 3.6: Diện tích bề mặt riêng của xúc tác FCC thải sau tái sinh

Bảng 3.7: Một số đặc trưng tính chất cơ bản của nguyên liệu dầu nhờn thải

Bảng 3.8: Ảnh hưởng của loại vật liệu xử lý sơ bộ

Bảng 3.9: Đặc trưng một số tính chất của nguyên liệu sau khi xử lý sơ bộ

Bảng 3.10: Một số thông số của quá trình cracking dầu nhờn thải trên hai kiểu thiết bị phản ứng nghiên cứu

Bảng 3.11: Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất thu sản phẩm lỏng của phản ứng cracking dầu nhờn thải trên xúc tác FCC thải phục hồi

Bảng 3.12: Thành phần phân đoạn của sản phẩm phản ứng cracking với các tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu khác nhau

Bảng 3.13: Hiệu suất thu hồi sản phẩm lỏng và thành phần phân đoạn xăng + kerosene khi bổ sung các zeolit vào xúc tác

Bảng 3.14: Hiệu suất thu hồi sản phẩm lỏng và thành phần phân đoạn DO + FO khi bổ sung nhôm oxit hoạt tính vào xúc tác

Bảng 3.15: Ảnh hưởng của bản chất chất hấp phụ đến khả năng xử lý màu sản phẩm

Bảng 3.16: Ảnh hưởng của chiều cao cột hấp phụ đến khả năng xử lý màu sản phẩm

Bảng 3.17: Đặc trưng một số chỉ tiêu chính của phân đoạn diesel trong sản phẩm của quá trình cracking dầu nhờn thải

Bảng 3.18: Đặc trưng một số chỉ tiêu chính của phân đoạn FO trong sản phẩm của quá trình cracking dầu nhờn thải

Bảng 3.19: Tổng chi phí cho quá trình sản xuất với 1 tấn nguyên liệu

Bảng 3.20: Tổng doanh thu với quá trình sản xuất với 1 tấn nguyên liệu

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Sơ đồ nguyên tắc của quá trình cracking xúc tác công nghiệp

Hình 2.1: Tủ sấy

Hình 2.2: Lò nung

Hình 2.3: Cột hấp phụ

Hình 3.1. Ảnh SEM của mẫu xúc tác FCC thải

Hình 3.2: Giải đồ TPD-NH₃ của xúc tác FCC thải

Hình 3.3: Giải đồ TPD-NH₃ của xúc tác FCC thương mại

Hình 3.4: Phân bố kích thước mao quản của xúc tác FCC thải

Hình 3.5: Ảnh hưởng của thời gian đốt cốc đến bề mặt riêng của xúc tác

Hình 3.6: Ảnh TEM của xúc tác FCC thải sau quá trình đốt cốc

Hình 3.7: Phân bố mao quản của xúc tác FCC thải sau quá trình đốt cốc

Hình 3.8 : Giải đồ TG/DTA của xúc tác FCC thải sau quá trình đốt cốc

Hình 3.9: Ảnh hưởng của nhiệt độ quá trình xử lý sơ bộ đến khả năng tách loại tạp chất cơ học

Hình 3.10: Ảnh hưởng của tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu đến độ chuyển hóa của phản ứng

Hình 3.11: Quy trình công nghệ sử dụng xúc tác FCC thải phục hồi để cracking dầu nhờn thải thu nhiên liệu lỏng

MỞ ĐẦU

Ngày nay, nhu cầu về nhiên liệu nói riêng và năng lượng nói chung ngày một tăng, do đó quá trình công nghệ FCC được sử dụng ngày càng nhiều nên lượng xúc tác FCC thải ra là rất lớn. Việc xử lý xúc tác FCC thải ngày càng trở nên quan trọng và được quan tâm nhiều hơn. Trước đây, xúc tác FCC thải ra được xử lý bằng phương pháp đơn giản là đóng rắn rồi chôn lấp (như một loại rác thải nguy hại thông thường). Gần đây, có một số công trình nghiên cứu sử dụng xúc tác FCC thải để làm vật liệu cho giao thông và xây dựng. Tuy nhiên, do giá thành trong việc chế tạo cao nên loại vật liệu này vẫn chưa được ứng dụng rộng rãi, việc chế tạo chủ yếu vẫn được trợ giá theo đặt hàng của các nhà máy lọc dầu nhằm xử lý chất thải nguy hại.

Hơn nữa, với sự phát triển ngày càng tăng của các phương tiện giao thông cơ giới và các động cơ, máy móc công nghiệp, nông nghiệp thì lượng dầu bôi trơn được sử dụng ngày một tăng và do đó lượng dầu bôi trơn thải cũng tăng tương ứng. Dầu bôi trơn thải này nếu thải ra môi trường sẽ gây nên ô nhiễm trầm trọng. Mặt khác, dầu bôi trơn thải có thành phần chủ yếu là các hydrocacbon khối lượng phân tử lớn, độ nhớt rất cao và lẫn nhiều tạp chất vì vậy không thể sử dụng trực tiếp làm nhiên liệu.

Do vậy, đề tài đặt ra mục tiêu là “*nghiên cứu công nghệ phục hồi xúc tác FCC thải để làm xúc tác cho quá trình cracking dầu nhờn thải thu nhiên liệu*”. Như vậy, đề tài không những xử lý được vấn đề tận dụng được nguồn xúc tác FCC thải lớn, tận thu được nhiên liệu từ dầu mỏ mà còn giải quyết được bài toán xử lý chất thải nguy hại.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

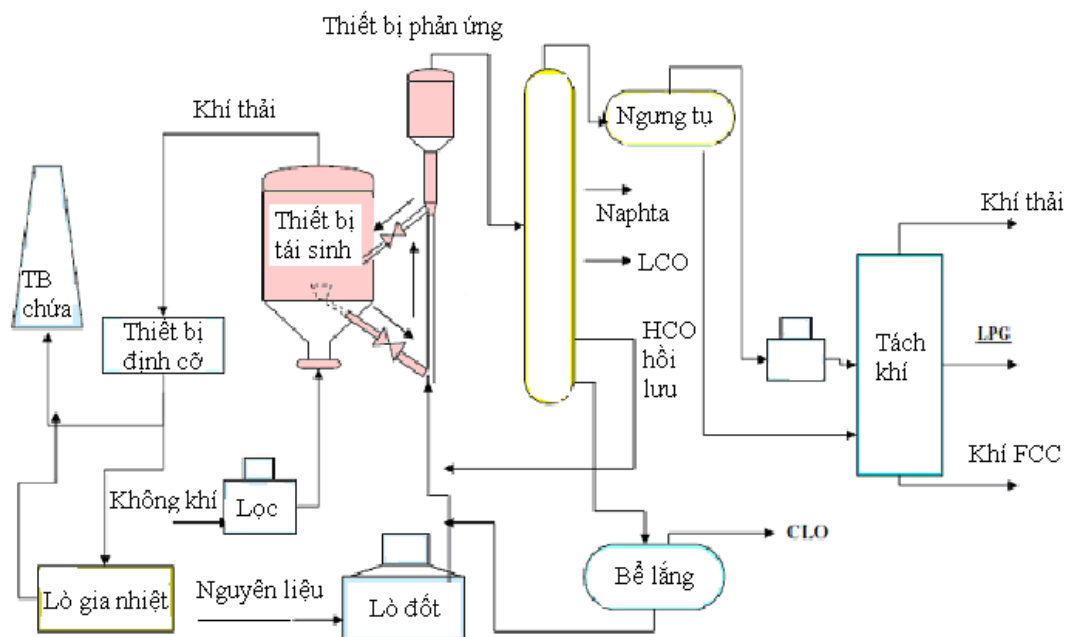
1.1. TỔNG QUAN VỀ CÔNG NGHỆ FCC

Các quá trình cracking, thoát tiên được thực hiện không có mặt xúc tác, nhưng về sau nhiều chất xúc tác cracking liên tục được nghiên cứu và cải tiến. Hầu hết chất xúc tác cracking là xúc tác axit. Sự phát minh ra xúc tác zeolit và liên tục cải tiến chất xúc tác này là thành tựu lớn trong lĩnh vực lọc – hóa dầu.

Các zeolit xúc tác cho phản ứng cracking dầu mỏ nhanh hơn, hiệu quả hơn rất nhiều so với chất xúc tác dạng aluminosilicat vô định hình trước kia. Zeolit là vật liệu aluminosilicat tinh thể, bên trong nó chứa những hệ mao quản đồng đều có kích thước cỡ phân tử [2]. Cấu trúc tinh thể và tính chất bề mặt của zeolit được xác định khá chính xác và rõ ràng, trong khi đó các tham số cấu trúc của các chất xúc tác rắn ở dạng vô định hình lại hay thay đổi và khó xác định.

Ngày nay, với xúc tác zeolit Y siêu bền (USY) người ta thực hiện trong thiết bị phản ứng kiểu reactor ống nhỏ thẳng đứng (reactor – riser). Trong reactor – riser, các hạt xúc tác có kích thước nhỏ (20 – 200 μm) [1] được chuyển qua reactor rất nhanh nhờ dòng hydrocarbon hóa hơi trong trạng thái lưu thể (fluid), chất xúc tác và hydrocarbon tiếp xúc nhau trong một thời gian rất ngắn (5 – 10 giây).

Sơ đồ nguyên tắc của một quá trình cracking xúc tác trong công nghiệp được thể hiện ở hình 1.1. Sơ đồ gồm một reactor chứa lớp xúc tác động cùng một bộ phận tách hạt xúc tác và sản phẩm; một thiết bị hoàn nguyên xúc tác và một thiết bị chưng cất để tách sản phẩm cracking thành các phân đoạn có nhiệt độ sôi khác nhau và một phần dầu nặng được hồi lưu trở lại thiết bị cracking xúc tác. Một số thông số công nghệ của quá trình cracking xúc tác xảy ra trong reactor ống đứng được trình bày trong bảng 1.1.



Hình 1.1: Sơ đồ nguyên tắc của quá trình cracking xúc tác công nghiệp[3]

Bảng 1.1: Một số thông số công nghệ của quá trình cracking xúc tác

Reactor	
Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)	
- Đáy	550
- Đỉnh	510
Áp suất (atm)	3
Tỷ số xúc tác/nguyên liệu	6
Thời gian lưu (s)	5 – 7
Thiết bị tái sinh xúc tác	
Nhiệt độ trong xyclon ($^{\circ}\text{C}$)	650 – 760
Áp suất ở đáy của tầng xúc tác động (atm)	3.5
Tốc độ dòng pha khí (m/s)	60
Thời gian lưu của xúc tác (s)	30

Từ giữa thập kỷ 1960 việc ứng dụng xúc tác zeolit ở quy mô công nghiệp đã tạo ra một bước nhảy vọt trong công nghệ xúc tác cho các quá trình lọc dầu. Các xúc tác zeolit có hoạt tính, độ chọn lọc gasolin và độ ổn định rất cao so với chất xúc tác aluminosilicat vô định hình. Nhờ những ưu điểm nổi bật của chất xúc tác zeolit mà từ đó đến nay nhiều sáng chế và cải tiến quy trình công nghệ cracking xúc tác đã liên tục triển khai. Hãng UOP đã chế tạo ra một hệ thiết bị phản ứng mới với các phản ứng cracking được thực hiện trong một reactor dạng ống đứng (reactor – riser). Hệ thiết bị này đem lại độ chọn lọc gasolin cao hơn, khí và cốc giảm hơn.

Bên cạnh quan tâm cải tiến reactor phản ứng, người ta còn quan tâm cải tiến hệ thống hoàn nguyên xúc tác. Trước đây hệ thống hoàn nguyên xúc tác được thực hiện bằng phương pháp đốt cháy không hoàn toàn nên vẫn còn nhiều cốc bám trên bề mặt xúc tác và khí thải chứa nhiều CO. Từ năm 1973, hãng UOP lắp đặt thiết bị hoàn nguyên xúc tác mới có khả năng chuyển hóa trực tiếp CO thành CO₂. Hệ thiết bị hoàn nguyên xúc tác này còn làm giảm hàm lượng cốc còn lại trên xúc tác do đó làm tăng chất lượng xúc tác.

Từ cuối những năm 1980, do khó khăn về nguồn dầu mỏ, các nhà máy lọc dầu bắt đầu quan tâm đến việc chế biến dầu nặng hơn, đặc biệt là cặn dầu của tháp chưng cất khí quyển. Với nguyên liệu nặng thì hàm lượng chất gây ngộ độc xúc tác cao hơn, đặc biệt là các kim loại như vanadi, nicken, do đó cần phải có một hệ hoàn nguyên xúc tác tốt hơn để đáp ứng được đòi hỏi công nghệ này. Năm 1983, hãng UOP giới thiệu hệ hoàn nguyên xúc tác hai giai đoạn, trong đó giai đoạn một là đốt cháy cốc không hoàn toàn sau đó xúc tác được chuyển sang giai đoạn tái sinh thứ hai, ở đây, cốc được đốt cháy hoàn toàn để thu được xúc tác có chất lượng cao hơn.

1.2. TỔNG QUAN VỀ XÚC TÁC FCC

Các xúc tác FCC công nghiệp thường được chế tạo từ 3 – 25% (khối lượng) zeolit tinh thể trong một chất nền là aluminosilicat vô định hình

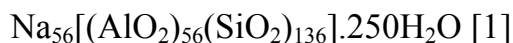
và/hoặc khoáng sét. Để bảo đảm chế độ làm việc ở trạng thái lưu thể trong dòng hơi hydrocacbon, đường kính hạt xúc tác nằm trong khoảng 20 - 60 μ m [1]. Zeolit phải được phân tán vào trong pha nền aluminosilicat để tránh hiệu ứng nhiệt cục bộ, để ổn định hoạt tính xúc tác của zeolit nhờ cấu trúc xốp và độ axit khác nhau giữa zeolit và pha vô định hình.

Nhờ sự khác nhau đó mà xúc tác zeolit có hoạt tính cracking gasoil và độ chọn lọc gasolin cao hơn nhiều so với xúc tác aluminosilicat vô định hình. Ngày nay trong chất xúc tác FCC, ngoài các hợp phần cơ bản là zeolit Y dạng USY và pha nền là aluminosilicat vô định hình, người ta còn thêm vào các zeolit phụ gia (với hàm lượng từ 1 – 10% khối lượng) như HZSM-5, HZSM-11... để tăng chỉ số octan của xăng hoặc gia tăng hàm lượng olefin nhẹ trong thành phần của khí cracking, và thêm một số phụ gia thụ động hóa kim loại [1].

1.2.1. Zeolit Y

a. Đặc điểm cấu trúc của zeolit Y

Zeolit Y là thành phần quan trọng nhất trong xúc tác cracking. Zeolit Y có cấu trúc tinh thể giống như một zeolit có trong tự nhiên là Faujasite. Thành phần hóa học của một đơn vị tinh thể cơ bản của zeolit Y là:



Tinh thể cơ bản của Y có cấu trúc lập phương, thuộc nhóm đối xứng $Fd3m$, khoảng cách ô mạng $a = 24,7 \text{ \AA}$. Mật độ vật liệu của Y là 17,7 $\text{T}/1000\text{\AA}^3$ (số nguyên tử T của tứ diện TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$) trong $1000 \text{ \AA}^3$) rất thấp, chứng tỏ Y là zeolit khá rỗng, bên trong chứa nhiều thể tích trống [1].

b. Các phương pháp điều chế zeolit Y có tỷ số Si/Al cao

Từ công thức thành phần hóa học cơ bản ta có thể dễ dàng nhận thấy tỷ số Si/Al của zeolit Y là:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{AlO}_2} = \frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{136}{56} = 2,43$$

Tuy nhiên thực nghiệm chứng tỏ rằng các zeolit có cấu trúc tinh thể kiểu faujasite có thể dễ dàng tổng hợp trong điều kiện thủy nhiệt, với tỷ số Si/Al biến đổi từ 1 – 2,5 [1]. Trong đó zeolit có tỷ số:

$1 < \text{Si/Al} < 1,5$ gọi là zeolit X

$1,5 < \text{Si/Al} < 2,5$ gọi là zeolit Y

Sự phân loại như vậy chỉ có tính chất quy ước song nó thể hiện một đặc điểm về độ bền nhiệt và độ bền thủy nhiệt của 2 loại zeolit đó. Vì liên kết Si – O bền vững hơn liên kết Al – O do đó khi tăng tỷ số Si/Al thì cấu trúc tinh thể zeolit bền vững hơn ở nhiệt độ cao hơn trong sự có mặt của hơi nước.

Chính vì thế, trong chế tạo xúc tác FCC ngày nay, người ta không sử dụng zeolit X và các zeolit Y có tỷ số Si/Al thấp. Các zeolit Y có tỷ số Si/Al cao ($\geq 2,5$) được quan tâm đặc biệt khi chế tạo xúc tác cracking [1].

Sau khi tổng hợp được zeolit Y có tỷ số Si/Al $\sim 2,5$, người ta thường sử dụng các phương pháp sau để nâng tỷ số Si/Al của zeolit Y:

- Xử lý nhiệt và nhiệt - hơi nước
- Xử lý hóa học
- Kết hợp xử lý thủy nhiệt và xử lý hóa học
- Tổng hợp trực tiếp
- * Xử lý nhiệt và nhiệt hơi nước

Nung zeolit Y đã trao đổi với ion NH_4^+ trong môi trường hơi nước để tách nhôm trong tứ diện AlO_4 ra khỏi mạng cấu trúc của zeolit. Quá trình đó được tiến hành ở nhiệt độ cao nhằm phân hủy các liên kết Si – O – Al, tạo ra các dạng nhôm ngoài mạng và làm tăng tỷ số Si/Al trong mạng, làm giảm kích thước ô mạng cơ sở. Do độ dài liên kết Si – O = $1,619 \text{ \AA}$, của Al – O = $1,729 \text{ \AA}$, do đó khi tỷ số Si/Al tăng thì khoảng cách ô mạng cơ sở giảm [1].

Trong quá trình tách nhôm bằng nhiệt – hơi nước có thể làm phá vỡ một phần cấu trúc tinh thể của zeolit, tạo ra một số dạng oxit nhôm, oxit silic,

aluminosilicat vô định hình. Số lượng và dạng pha vô định hình tạo ra phụ thuộc rất nhiều vào tỷ lệ Si/Al của zeolit ban đầu.

*** Xử lý hóa học**

Zeolit Y có tỷ số Si/Al cao có thể được điều chế bằng cách tách nhôm từ zeolit Y thông thường bằng các tác nhân hóa học khác nhau. Trong trường hợp này, sự tách nhôm kèm theo các phản ứng giữa zeolit và các tác nhân hóa học. Có thể có hai trường hợp xảy ra: vừa tách nhôm vừa thế silic vào mạng, tách nhôm nhưng không thế silic vào mạng. Các tác nhân tách nhôm có thể là: $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, SiCl_4 , tác nhân selat (etylen diaminetetraacetic acid and salt), halogen bay hơi, fluorin.

*** Kết hợp xử lý nhiệt và xử lý hóa học**

Phương pháp này nhằm chuyển zeolit Y dạng amoni ban đầu thành dạng siêu bền bằng cách xử lý nhiệt tiếp đến xử lý hóa học để tách nhôm ngoài mạng. Xử lý hóa học có thể thực hiện bằng dung dịch axit (ví dụ HCl) hoặc dung dịch bazơ (ví dụ NaOH), muối (ví dụ KF) hoặc bằng một số tác nhân selat (ví dụ EDTA). Nhôm ngoài mạng cũng có thể loại bỏ bằng các phản ứng rắn – khí với các halogenua ở nhiệt độ cao.

*** Tổng hợp trực tiếp**

Hầu hết các zeolit Y thương mại đều có tỷ số Si/Al trong khoảng 2,5 – 2,75. Việc tổng hợp trực tiếp zeolit Y có tỷ số Si/Al cao phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nguồn vật liệu, thành phần gel, nhiệt độ và thời gian kết tinh, chất tạo cấu trúc hoặc mầm kết tinh. Ví dụ tăng chỉ số Si/Al trong gel hoặc thời gian kết tinh làm tăng tỷ số Si/Al trong zeolit. Thêm sol silic vào gel aluminosilicat làm tăng tỷ số Si/Al trong zeolit. Tuy nhiên các zeolit Y có tỷ số Si/Al cao hơn 3 – 3,25 chưa thể thực hiện được ở quy mô công nghiệp bằng cách tổng hợp trực tiếp.

c. Các tính chất cơ bản của zeolit Y có tỷ số Si/Al cao

- Tỷ số Si/Al trong mạng tinh thể cao hơn
- Độ bền nhiệt và thủy nhiệt tốt hơn
- Khả năng trao đổi ion giảm
- Kích thước ô mạng cơ sở giảm
- Sự phân bố của nhôm trong hầu hết các zeolit USY là không đồng nhất
- Độ axit tổng giảm
- Lực axit của zeolit tăng
- Mật độ tâm axit giảm

1.2.2. *Chất nền*

Thành phần quan trọng thứ hai của xúc tác FCC là chất nền (pha nền). Nhiều pha nền có thành phần tương tự thành phần của chất xúc tác cracking được sử dụng trước đây khi chưa phát hiện ra zeolit, trong thời kỳ chiến tranh thế giới thứ 2, đất sét xử lý axit hoặc aluminosilicat vô định hình được sử dụng làm xúc tác cracking.

Trong chất xúc tác FCC, zeolit được phân tán trong chất nền. Thành phần của chất nền và điều kiện chế tạo chất xúc tác được lựa chọn sao cho chất xúc tác có hoạt tính và độ bền thích hợp.

a. Chức năng vật lý của chất nền

Chất nền của chất xúc tác đảm bảo một số chức năng vật lý quan trọng sau:

- Tác nhân kết dính: một trong những chức năng chính của chất nền là liên kết các tinh thể zeolit trong hạt xúc tác. Hạt phải có độ bền cơ học thích hợp, chịu được va đập giữa các hạt và giữa các hạt với thành thiết bị phản ứng.

- Hỗ trợ khuếch tán: chất nền đóng vai trò như chất hỗ trợ khuếch tán cho các phân tử nguyên liệu và sản phẩm của quá trình cracking. Chất nền có hệ thống mao quản với kích thước khá lớn nên thuận lợi cho sự vận chuyển các hydrocacbon đến và rời khỏi bề mặt zeolit. Các hệ thống mao quản của chất nền không bị hỏng trong quá trình xử lý nhiệt, nhiệt-hơi nước, hoàn nguyên xúc tác.

- Môi trường pha loãng: chất nền có tác dụng như một môi trường “pha loãng” các tinh thể zeolit trong một thể tích vật liệu lớn hơn nhằm điều chỉnh hợp lý hoạt tính xúc tác của zeolit và nhằm tránh các phản ứng cracking sâu.

- Chất tải nhiệt: chất nền có chức năng như một vật liệu tải nhiệt trong các hạt xúc tác FCC. Nhờ khả năng tải nhiệt tốt của pha nền mà không xảy ra hiện tượng quá nhiệt cục bộ, do đó, cấu trúc tinh thể zeolit không bị phá vỡ trong quá trình cracking và hoàn nguyên xúc tác.

- Chất thu gom natri: natri là một chất gây hại cho hoạt tính xúc tác, độ bền nhiệt và thủy nhiệt của zeolit. Nhờ khả năng trao đổi ion trong pha rắn, các ion natri trong zeolit có thể di chuyển từ zeolit đến pha nền và do đó làm giảm hàm lượng natri trong zeolit.

b. Chức năng xúc tác của chất nền

Ngoài chức năng vật lý, chất nền còn có chức năng xúc tác. Chất nền đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện tính chất xúc tác của chất xúc tác FCC. Do đó các nhà sản xuất xúc tác đã sử dụng các chất nền hoạt động như oxit nhôm hoặc aluminosilicat vô định hình. Có thể chia chất nền thành hai loại:

- Chất nền có hoạt tính thấp: xúc tác FCC nếu chứa cùng một loại zeolit và cùng một lượng zeolit thì xúc tác nào có pha nền hoạt tính thấp sẽ tạo ra ít cốc và khí hơn. Ảnh hưởng của pha nền đến giá trị octan của xăng là không đáng kể. Tuy nhiên vì khả năng tạo cốc và khí thấp nên xúc tác FCC này có

thể hoạt động trong những điều kiện khắc nghiệt hơn và do đó có thể tăng độ chuyển hóa và cải thiện chỉ số octan của xăng nhiều hơn.

- Chất nền có hoạt tính xúc tác cao và trung bình: các chất nền này có hoạt tính xúc tác cracking, nhưng vẫn yếu hơn nhiều so với zeolit. Hoạt tính của chất nền được tạo ra là do bề mặt riêng cao ($> 150 \text{ m}^2/\text{g}$), có tính axit bề mặt và mao quản trong khoảng $50 - 150 \text{ \AA}$. Một chất nền hoạt động có thể thực hiện các chức năng xúc tác sau:

+ cracking phân tử lớn trong phân đoạn đáy thấp (chưng cất), vì các hydrocarbon đó không thể khuếch tán vào bên trong mao quản zeolit.

+ Cải thiện chất lượng LCO do tăng hàm lượng hydrocarbon hydrophatic, vì các aliphatic nặng của phân đoạn đáy được cracking dễ dàng nhờ chất nền.

+ Nâng cao độ bền của xúc tác với kim loại, vì chất nền có thể cracking các phân đoạn nặng chứa kim loại và liên kết với kim loại nhờ đó bảo vệ zeolit trước sự tấn công của kim loại.

+ Cải thiện độ bền của xúc tác đối với các hợp chất nitơ trong nguyên liệu cracking nhờ đó tránh được ngộ độc bởi các hợp chất của nitơ.

+ Giảm thiểu lượng phát thải SO_x

+ Cải thiện trị số octan của xăng do hạn chế tốc độ phản ứng chuyển dịch hydro

Xúc tác FCC có pha nền hoạt tính thường được sử dụng trong các công đoạn mà người ta không thể tiến hành cracking trong những điều kiện khắc nghiệt. Dưới những điều kiện cracking bình thường, chất nền hoạt tính có thể góp phần gia tăng độ chuyển hóa và giá trị octan của xăng. Tuy nhiên, chất nền hoạt tính cũng làm giảm độ chọn lọc, làm tăng cốc, khí khô và các olephin C_3 , C_4 .

1.2.3. Các chất phụ trợ xúc tác [1]

Nhằm nâng cao chất lượng nhiên liệu, sản xuất gasolin nhiều hơn, đồng thời phải tạo ra nhiều sản phẩm khác, ví dụ như anken nhẹ nhằm phục vụ cho công nghiệp hóa dầu, các chất phụ trợ được thêm vào xúc tác FCC như zeolit ZSM-5, zeolit β ,... và một số chất phụ trợ khác.

a. Zeolit ZSM-5

Công thức hóa học: $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{SiO}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot \sim 16\text{H}_2\text{O}$ ($n < 27$)

Zeolit ZSM-5 là một zeolit có hàm lượng SiO_2 cao, tỉ số $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ có thể biến đổi từ 20 đến 8000. Ngoài tính chất axit mạnh của H- ZSM-5, zeolit này còn có một tính chất nổi bật là tính chất chọn lọc hình dạng. Đây là yếu tố then chốt làm gia tăng chỉ số octan của gasolin khi ZSM-5 được sử dụng là chất phụ trợ cho xúc tác cracking FCC. Zeolit ZSM-5 thực sự là một chất phụ trợ hiệu quả cho xúc tác FCC để làm tăng giá trị octan của gasolin và olefin nhẹ, đặc biệt là propen

b. Các vật liệu rây phân tử (RPT) dẫn xuất từ AlPO_4 : SAPO, MeAPO, MeAPSO

Theo một số phát minh, vật liệu rây phân tử dạng aluminophosphat và dẫn xuất được thêm vào xúc tác FCC nhằm làm tăng chỉ số octan của gasolin, tuy nhiên cho đến nay các xúc tác này chưa được thương mại hóa.

- $\text{AlPO}_4\text{-n}$

Thành phần hóa học: $x\text{R} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{-}1,2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (R là chất tạo cấu trúc hữu cơ). Vật liệu $\text{AlPO}_4\text{-n}$ có độ axit bề mặt rất nhỏ nên bị hạn chế trong chế tạo chất xúc tác cracking.

- Các vật liệu SAPO, MeAPO và MeAPSO

Các loại vật liệu SAPO, MeAPO và MeAPSO được điều chế bằng cách thay thế đồng hình một số nguyên tố khác nhau vào mạng AlPO_4 . Chẳng hạn,

thêm silic vào mạng cấu trúc của hệ aluminophosphat có thể tạo ra vật liệu RPT mới là silico aluminophosphat (SAPO). Việc thay thế đồng hình một số ion kim loại vào mạng cấu trúc AlPO_4 có thể tạo ra MeAPO, còn thay thế đồng hình một số ion kim loại vào mạng cấu trúc SAPO thì lại tạo ra vật liệu MeAPSO. Các loại vật liệu này khi được thêm vào xúc tác FCC sẽ làm tăng hiệu quả của việc sử dụng xúc tác thông qua việc làm tăng chỉ số octan của gasolin và nâng cao tính axit của xúc tác FCC.

c. Các loại vật liệu khác

Ngoài các chất phụ trợ trên, người ta còn có thể sử dụng zeolit mordenit, ZSM-11, ZSM-22,... hoặc các loại vật liệu mao quản trung bình làm chất phụ trợ cho xúc tác FCC.

Tuy nhiên, cho đến nay hệ xúc tác ZSM-5/Y/pha nền là nổi trội hơn cả và đang được sử dụng ở quy mô công nghiệp cho các quá trình cracking tạo ra gasolin có chỉ số octan cao và nhiều olefin nhẹ. Ngoài ra, các chất phụ trợ khác như mordenit, VPI-5, zeolit β và một số vật liệu mao quản trung bình khác đang là mục tiêu nghiên cứu để chế tạo ra các chất xúc tác FCC mới nhằm tận dụng tối đa nguồn dầu mỏ và nâng cao chất lượng sản phẩm cracking.

1.2.4. Các tính chất vật lý quan trọng của chất xúc tác FCC [1]

Những tính chất vật lý quan trọng nhất của chất xúc tác FCC là độ bền nhiệt và thủy nhiệt, bề mặt riêng, khối lượng riêng, độ tinh thể. Đây là những tính chất quan trọng ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của vật liệu. Ngoài ra có một số tính chất khác như độ bền mài mòn, phân bố kích thước hạt và khối lượng ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất cơ học của xúc tác.

a. Độ bền nhiệt và thủy nhiệt

Việc duy trì ổn định hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác trong quá trình hoàn nguyên khắc nghiệt đòi hỏi độ bền nhiệt và thủy nhiệt cao của xúc tác FCC.

Độ bền nhiệt và thủy nhiệt của zeolit Y chịu tác động của tỷ số Si/Al, độ tinh thể, dạng ion trao đổi, hàm lượng ion natri còn lại và kích thước tinh thể. Độ bền nhiệt và thủy nhiệt của zeolit Y tăng khi tỷ số Si/Al tăng, độ tinh thể cao và kích thước hạt tinh thể lớn.

Nói chung, các cation đa hóa trị tạo ra độ bền nhiệt và thủy nhiệt cao hơn so với ion hóa trị 1. Zeolit Y trao đổi với cation đất hiếm là zeolit bền nhất.

Chất nền bền vững đảm bảo một độ xốp ổn định cho xúc tác trong quá trình hoàn nguyên, nghĩa là đảm bảo sự khuếch tán tốt cho các phân tử nguyên liệu và các khí hoàn nguyên đến tận các tinh thể zeolit.

b. Độ bền mài mòn

Độ bền mài mòn là một tính chất quan trọng vì:

- Độ bền mài mòn quyết định tỉ lệ bổ sung xúc tác mới vào xúc tác đang hoạt động, do đó, ảnh hưởng đến tính kinh tế của công nghệ.
- Xúc tác có độ bền mài mòn kém có thể bị phá vỡ và thải một lượng bụi đáng kể vào môi trường.
- Ảnh hưởng đến tính linh động của xúc tác trong thiết bị.

Hàm lượng zeolit cũng như kiểu và hàm lượng chất nền tác động trực tiếp đến độ bền mài mòn của chất xúc tác FCC. Nói chung tăng hàm lượng zeolit dẫn đến giảm độ bền mài mòn. Hình thể học của zeolit cũng ảnh hưởng đến độ bền mài mòn. Ví dụ, khi thay thế các tinh thể zeolit Y dạng tám mặt

bằng zeolit dạng đĩa dẹt (kết tinh khi có mặt ion K^+) sẽ làm tăng độ bền mài mòn của xúc tác.

c. Thể tích mao quản và sự phân bố kích thước mao quản

Thể tích mao quản và sự phân bố kích thước mao quản phụ thuộc vào thành phần, phương pháp điều chế và quá trình xử lý nhiệt và thủy nhiệt cho chất xúc tác. Zeolit Y là loại vật liệu vi mao quản với đường kính mao quản $\Phi = 8\text{\AA}$, trong khi đó Zeolit USY có cả hai loại mao quản nên nó đóng vai trò quyết định tạo ra thể tích mao quản và sự phân bố mao quản của chất xúc tác. Các xúc tác được sản xuất bằng phương pháp tổ hợp có thể tích mao quản rộng hơn.

Sự phân bố kích thước mao quản trong pha nền chất xúc tác đóng vai trò quan trọng trong sự định hình tính chất xúc tác. Nếu chất nền chứa nhiều mao quản tương đối hẹp ($\Phi < 100\text{\AA}$) thì có thể xảy ra sự bịt tắc mao quản do sự hình thành cốc và do đó gây cản trở khuếch tán đồng thời độ bền thủy nhiệt của vật liệu không cao. Nếu chất nền chứa nhiều mao quản tương đối rộng ($\Phi > 200\text{\AA}$) thì thường có bề mặt riêng thấp, làm giảm vai trò xúc tác của chất nền, đồng thời làm giảm độ bền mài mòn của hạt xúc tác. Sự phân bố kích thước mao quản tối ưu là sự phân bố cân bằng giữa các mao quản hẹp và mao quản rộng còn tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu và các điều kiện cracking các nguyên liệu nặng (dầu cặn). Sự phân bố kích thước mao quản của chất nền bị thay đổi khi thêm các chất khác vào, chẳng hạn, tăng hàm lượng Al_2O_3 trong gel từ 13 đến 25% có thể làm tăng thể tích và đường kính mao quản trung bình của vật liệu.

Các điều kiện điều chế chất nền cũng ảnh hưởng đến cấu trúc mao quản, nồng độ của hỗn hợp ướt, pH, nhiệt độ phản ứng, nhiệt độ và thời gian làm già, sự hiện diện của các cation khác làm ảnh hưởng đến thể tích mao quản của chất nền.

Thể tích mao quản từ $20 - 600\text{\AA}$ được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ Nitơ (ASTM D-4222 và D-4641) trong khi đó thể tích các

mao quản từ 600-20000A° được xác định bằng phương pháp porosimet thủy ngân (ASTM D-4284). Thể tích mao quản cũng có thể được xác định bằng phương pháp hấp phụ nước.

d. Phân bố kích thước hạt

Khi sấy phun người ta nhận được các hạt xúc tác có kích thước nằm trong phân bố Gauss với cực đại khoảng 60 - 80 μm , các hạt có đường kính nhỏ hơn 40 μm và đặc biệt nhỏ hơn 20 μm (hạt mịn) hầu như rất ít bởi vì chúng sẽ không lưu lại ở trong thiết bị FCC. Các hạt lớn (>140 μm) không tốt cho sự luân chuyển trong trạng thái lưu thể.

Các điều kiện sấy phun quyết định phần lớn sự phân bố kích thước hạt xúc tác. Ví dụ, tăng hàm lượng pha rắn và độ nhớt của nguyên liệu sấy phun làm tăng kích thước hạt, khi tăng áp suất hoặc tăng tốc độ của đĩa phân tán làm giảm kích thước hạt. Bằng cách thay đổi điều kiện sấy phun, với chất xúc tác có thành phần hóa học như nhau nhưng người ta có thể nhận được sự phân bố kích thước hạt khác nhau, đáp ứng yêu cầu cụ thể của từng nhà máy lọc dầu.

Sự phân bố kích thước hạt được đo dựa trên mối quan hệ giữa cường độ ánh sáng laser với kích thước hạt (ASTM D-4464) hoặc bằng kỹ thuật điện tử (ASTM D-4438).

e. Khối lượng riêng

Khối lượng riêng của chất xúc tác là khối lượng của một đơn vị thể tích chất xúc tác có thể được biểu diễn như là mật độ khối trung bình ABD (average bulk density) hoặc mật độ lèn chặt CD (compacted density), chúng được xác định theo phương pháp ASTM D-4164 và D-4512.

Khối lượng riêng của chất xúc tác phụ thuộc vào thành phần và phương pháp điều chế và điều kiện sấy phun. Khối lượng riêng của xúc tác cao thì độ xốp và thể tích mao quản không cao nhưng tuy nhiên thường biểu hiện độ bền tốt của chất xúc tác. Do đó, khối lượng riêng cũng là một đặc trưng vật lý của chất xúc tác FCC.

f. Độ tinh thể

Độ tinh thể thường được xác định theo phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), biểu hiện hàm lượng của zeolit trong xúc tác FCC. Khi hàm lượng zeolit trong xúc tác FCC và mức độ hoàn thiện quá trình kết tinh zeolit tăng thì độ tinh thể XRD cũng tăng. So sánh với độ tinh thể XRD của mẫu xúc tác cân bằng và mẫu xúc tác mới có thể biết được sự phá vỡ cấu trúc và độ bền của chất xúc tác. Xác định độ tinh thể XRD thường được thực hiện bằng phương pháp ASTM D-3906.

Tóm lại: Chất xúc tác FCC cần có những tính chất vật lý cần thiết để đảm bảo độ bền cơ học và thực chất để đảm bảo độ bền hóa học và xúc tác của chất xúc tác. Các tham số vật lý này đóng vai trò phát triển, bảo vệ và tăng tính hiệu quả của tâm xúc tác trong quá trình thực hiện phản ứng cracking và hoàn nguyên chất xúc tác.

1.2.5. Nghiên cứu hoạt tính xúc tác cracking

Cracking xúc tác là một quá trình rất phức tạp. Việc đánh giá hoạt tính của một chất xúc tác thường gặp rất nhiều khó khăn vì ngoài các phản ứng cracking sơ cấp còn có nhiều phản ứng thứ cấp, bề mặt chất xúc tác lại bị che chắn bởi một lớp phủ cốc luôn biến đổi. Hoạt độ xúc tác bị suy giảm liên tục theo thời gian. Do đó nhiều khi số liệu đánh giá chất xúc tác ở quy mô phòng thí nghiệm và thử nghiệm công nghiệp không phù hợp nhau. Có hai loại mô hình đánh giá sự suy giảm hoạt tính chất xúc tác là[1]:

- + Mô hình suy giảm hoạt tính xúc tác do sự hình thành cốc
- + Mô hình suy giảm hoạt tính chất xúc tác theo thời gian phản ứng trong dòng (Decay model based on time on stream)

Sự suy giảm hoạt tính xúc tác có thể được giải thích bằng hai nguyên nhân: nguyên nhân hóa học và nguyên nhân vật lý. Các nguyên nhân vật lý

bao gồm sự tụ hợp các tâm xúc tác, sự bít tắc các mao quản, tổn thất (giảm) bề mặt riêng... Nguyên nhân hóa học thường phức tạp hơn, có thể chia thành:

- Ngộ độc thuận nghịch: do sự hấp phụ cạnh tranh của các tạp chất trong nguyên liệu. Sự suy giảm này có tính thuận nghịch, nghĩa là có thể khôi phục tính chất xúc tác bằng cách khử hấp phụ chất ngộ độc như thổi khí N_2 , xử lý nhiệt,...

- Ngộ độc không thuận nghịch: bởi các tạp chất trong nguyên liệu (kim loại,...). Xúc tác khi bị ngộ độc không thuận nghịch không thể phục hồi bằng cách xử lý vật lý hoặc hóa học.

- Tự ngộ độc: là sự suy giảm hoạt tính xúc tác do các phản ứng mong muốn xảy ra. Đây là nguyên nhân chính của sự suy giảm chất xúc tác cracking.

Như vậy, trong quá trình cracking, hoạt tính chất xúc tác luôn luôn bị suy giảm. Sự suy giảm đó là do sự ngộ độc thuận nghịch và không thuận nghịch của một số tạp chất có trong nguyên liệu cracking, do sự che phủ của cốc, do ngộ độc bởi các tâm xúc tác trong quá trình phản ứng.

1.3. TÁI SỬ DỤNG XÚC TÁC FCC

Xúc tác FCC công nghiệp thường được điều chế từ khoảng 20% (khối lượng) của zeolit tinh thể loại USY trong một chất nền là aluminosilicat vô định hình và/hoặc khoáng sét [2]. Để đảm bảo chế độ làm việc ở trạng thái lưu thể trong dòng hơi hydrocacbon, kích thước hạt xúc tác nằm trong khoảng 40 – 200 μm thường là 50 – 100 μm . Zeolit được phân tán vào trong pha nền để tránh các hiệu ứng nhiệt cục bộ, để ổn định hoạt tính xúc tác của zeolit nhờ cấu trúc xốp và độ axit khác nhau giữa zeolit và pha nền. Ngoài ra, ngày nay người ta còn thêm vào các zeolit phụ gia (với hàm lượng 1 – 10% khối lượng) H-ZSM-5, H-ZSM-11... để gia tăng chỉ số octan của xăng hoặc hàm lượng olefin nhẹ trong thành phần khí cracking và thêm một số phụ gia thụ động hóa

kim loại.

Xúc tác FCC thải ngoài thành phần như xúc tác FCC còn có thêm các chất độc hại như cốc, hydrocacbon chưa cháy hết và một số kim loại nặng [2, 15 - 23].

Bảng 1.2: Hàm lượng một số kim loại trong xúc tác FCC thải và xúc tác FCC mới[15]

Hàm lượng kim loại (% khối lượng)	Xúc tác FCC thải	Xúc tác FCC mới
Si	23,89	23,5
Al	20,68	21
Fe	0,58	0,4
Ni	0,051	0,015
Ti	0,7	< 0,5
Pt	< 0,001	rất nhỏ
V	0,084	0,02

Như vậy, xúc tác FCC thải ở dạng rất mịn (khả năng gây bụi là rất lớn) đồng thời chứa nhiều thành phần có khả năng gây ô nhiễm môi trường. Mặt khác, cùng với nhu cầu về nhiên liệu nói riêng và năng lượng nói chung ngày một tăng thì quá trình công nghệ FCC được sử dụng ngày càng nhiều nên lượng xúc tác FCC thải ra là rất lớn. Vì vậy, vấn đề xử lý xúc tác FCC thải ngày càng trở nên quan trọng và được quan tâm nhiều hơn [24].

Ban đầu, xúc tác FCC thải ra được xử lý bằng phương pháp đơn giản là đóng rắn rồi chôn lấp (như một loại rác thải nguy hại thông thường)[27]. Tuy

nhiên, khi tổng lượng xúc tác thải này ngày càng lớn thì việc chôn lấp mất dần tính thực tế, gây nguy hại cho môi trường. Mặt khác, xúc tác FCC thải vẫn còn có nhiều thành phần và các đặc tính kỹ thuật quý nên việc chôn lấp là một sự lãng phí lớn. Do vậy, trong khoảng 15 năm trở lại đây, trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu ứng dụng để tái sử dụng loại vật liệu xúc tác này.

Với thành phần chính là silic và nhôm - thành phần tương tự như trong vật liệu giao thông (bảng 1.3), đã có nhiều nghiên cứu ứng dụng xúc tác FCC thải để làm vật liệu làm đường [3-8].

Bảng 1.3: Thành phần chính của xi măng và xúc tác FCC thải (% khối lượng)[7]

Vật liệu	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO
Xi măng	25	7	3	60
Xúc tác FCC thải	45	40	0,5	< 0,01

Trong các nghiên cứu này, xúc tác FCC thải được sử dụng là thành phần chính của bê tông trải mặt đường. Ngoài ra, còn sử dụng một số chất kết dính như vôi hydrat hóa (vôi đã tôi), tro bay, xi măng portland hoặc hỗn hợp của hai hay nhiều chất kết dính trên với hàm lượng 2 – 10% (khối lượng) để tạo ra bê tông trải mặt đường.

Nghiên cứu [8] đã tìm ra rằng, khi xúc tác ở dạng mịn hay hạt có kích thước từ 1 – 200 μm thì khi kết hợp với chất kết dính sẽ có khả năng chống lại các tác động của môi trường. Đặc biệt, người ta đã chứng minh rằng khi phối trộn vôi hydrat hóa và xúc tác thải sẽ thích hợp để ứng dụng cho vật liệu chống thấm chịu áp lực như nền đường. Khi xúc tác thải trộn với tro bay (fly ash) và/hoặc xi măng portland kết hợp với một lượng nhỏ vôi hydrat hóa sẽ thích hợp làm vật liệu có khả năng chống thấm, chịu áp lực vừa phải nhưng có khả năng dễ dàng định hình như để xây dựng đập, đê. Một số loại chất kết

dính đã được sử dụng phối trộn với xúc tác FCC thải để chế tạo vật liệu như sau:

Bảng 1.4: Một số loại chất kết dính được sử dụng để chế tạo vật liệu xây dựng, giao thông từ xúc tác FCC thải[5-7]

Loại chất kết dính	Hàm lượng chất kết dính (% khối lượng)	Hàm lượng xúc tác thải (% khối lượng)
Vôi hydrat hóa	4	96
Vôi hydrat hóa	7	93
Vôi hydrat hóa	10	90
Tro bay (fly ash)	10	90
Tro bay (fly ash)	20	80
Xi măng Portland	4	96
Xi măng Portland + tro bay	10 (5 + 5)	90

Quá trình kết khối của vật liệu được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D558, xác định hàm lượng ẩm tối ưu và phương pháp đóng rắn theo ASTM D698. Sau đó các mẫu vật liệu được ngâm trong nước trong 4 giờ và thử độ bền nén theo tiêu chuẩn ASTM D 1633. Kết quả thử nghiệm các mẫu vật liệu như sau:

Mẫu gồm vôi hydrat hóa và xúc tác thải được hóa cứng trong 7 – 8 ngày. Độ chịu nén trung bình của mẫu 4% vôi hydrat hóa và 96% xúc tác thải là 75,3 psi khi hóa cứng trong 7 ngày và 98,2 psi khi hóa cứng trong 8 ngày. Độ chịu nén của mẫu 7% vôi hydrat hóa là 455,9 psi khi hóa cứng trong 7 ngày và 528,7 psi khi hóa cứng trong 8 ngày. Độ chịu nén trung bình của mẫu 10%

vôi hydrat hóa là 558,4 psi khi hóa cứng trong 7 ngày và 717,2 psi khi hóa cứng trong 8 ngày.

Theo tiêu chuẩn Mỹ về vật liệu nền đường là vật liệu phải đạt độ chịu nén tối thiểu 250 psi, như vậy mẫu vật liệu chứa khoảng 5% vôi hydrat hóa được hóa rắn trong 7 – 8 ngày là thích hợp[7].

Tài liệu [8] cho rằng, có một lực liên kết rất mạnh giữa vôi hydrat hóa (tính bazơ mạnh) và các hạt xúc tác (tính axit mạnh) tạo thành hỗn hợp có độ liên kết mạnh và bền vững để tạo nên độ bền nén cao của vật liệu.

Các mẫu vật liệu sử dụng tro bay và xi măng Portland làm chất kết dính có kết quả thử nghiệm như sau: mẫu chứa 10% tro bay có độ chịu nén là 10,5 psi khi hóa rắn trong 7 ngày và 14,3 psi khi hóa rắn trong 8 ngày. Mẫu chứa 20% tro bay có độ chịu nén 13,2 psi khi hóa rắn trong 7 ngày và 20,6 psi khi hóa rắn trong 8 ngày. Mẫu chứa 4% xi măng có độ chịu nén 13,2 psi khi hóa rắn chỉ trong 2 ngày. Mẫu chứa 5% tro bay, 5% xi măng có độ chịu nén 33,6 psi khi hóa rắn trong 7 ngày và 28,3 psi khi hóa rắn trong 8 ngày. Rõ ràng, với độ chịu nén như vậy thì vật liệu này không đủ chất lượng làm nền đường, tuy nhiên loại này có thể được ứng dụng để làm vật liệu cần độ chịu nén nhỏ nhưng giữ được hình dáng như vật liệu xây dựng đê. Ví dụ, vật liệu làm đê phải đảm bảo hình dáng mặt cắt ngang trong khi độ chịu nén chỉ cần 5 – 7 psi.

Tóm lại, về mặt kỹ thuật, xúc tác FCC thải hoàn toàn có thể ứng dụng để chế tạo vật liệu giao thông hay vật liệu xây dựng thông thường khác. Tuy nhiên, do giá thành trong việc chế tạo cao [7, 8] nên loại vật liệu này vẫn chưa được ứng dụng rộng rãi, việc chế tạo chủ yếu vẫn được trợ giá theo đặt hàng của các nhà máy lọc dầu nhằm xử lý chất thải nguy hại.

Xúc tác FCC thải vẫn có thành phần và tính chất giống như xúc tác FCC cân bằng, do vậy có thể sử dụng loại xúc tác này cho một số quá trình hóa học khác. Trong nghiên cứu [9,10], người ta phân tán thêm kim loại hoạt tính Fe và một vài kim loại chuyển tiếp khác trên chất mang là xúc tác FCC thải để

chế tạo xúc tác ứng dụng cho quá trình tổng hợp Fischer – Tropsch. Tiến hành phản ứng trên hệ thiết bị lớp xúc tác cố định với các điều kiện:

- Nhiệt độ: 250⁰C
- Áp suất: 1 MPa
- Tỷ lệ H₂/CO = 1
- Tốc độ nạp liệu: WHSV = 0,77 h⁻¹.

Kết quả thu được như sau:

Bảng 1.5: Độ chuyển hóa và độ chọn lọc của phản ứng Fischer – Tropsch trên xúc tác Fe/FCC[10]

Độ chuyển hóa của CO (% khối lượng)	36,6
Độ chọn lọc sản phẩm C ₁ (% khối lượng)	26,6
Độ chọn lọc sản phẩm C ₂ – C ₄ (% khối lượng)	43,2
Độ chọn lọc sản phẩm C ₅ ⁺ (% khối lượng)	30,2

Đây là một hướng nghiên cứu rất khả quan, có thể tạo ra nhiên liệu với giá thành rẻ hơn. Tuy nhiên hiệu suất thu nhiên liệu lỏng trực tiếp (phân đoạn C₅⁺) mới chỉ đạt khoảng 9%. Vì vậy, hiện nay vẫn có nhiều nghiên cứu tiếp tục theo hướng này để tăng cường khả năng ứng dụng xúc tác FCC thải vào công nghiệp hóa chất, nhiên liệu và năng lượng.

Xúc tác FCC thải với thành phần chính là zeolite USY (chiếm khoảng 20% khối lượng), aluminosilicat và/hoặc nhôm oxit và một số chất gây ngộ độc xúc tác như cốc, kim loại (V, Ni, Fe...) sẽ làm giảm hoạt tính so với xúc tác FCC ban đầu [29 – 32]. Bảng 6 so sánh một số chỉ tiêu kỹ thuật chính của xúc tác FCC thải so với xúc tác FCC mới[35].

Bảng 1.6: So sánh một số thông số kỹ thuật của xúc tác FCC thải và xúc tác FCC mới

Chỉ tiêu kỹ thuật	Xúc tác FCC thải	Xúc tác FCC mới
Cỡ hạt (μm)	40 – 150	40 - 150
Hàm lượng hạt có kích thước < 40 μm (% khối lượng)	Không đáng kể	< 20
Diện tích bề mặt riêng (S_{BET} m^2/g)	50 – 175	> 300
Tổng thể tích lỗ xốp (ml/g)	0,58	0,62

Nguyên nhân làm giảm hoạt tính cracking của xúc tác FCC là do:

- Thứ nhất: các kim loại và cốc bám lên bề mặt của xúc tác và mao quản, làm giảm khá mạnh bề mặt riêng, dẫn đến giảm khả năng tiếp xúc giữa các hydrocacbon và các tâm axit hoạt tính[36-38].

- Thứ hai: các kim loại như Fe, Ni, V... và cốc là các chất tác động mạnh hoặc che phủ các tâm axit hoạt tính, dẫn đến làm giảm mạnh số lượng tâm hoạt tính khả dụng, gây nên hiện tượng ngộ độc xúc tác[36-38,40,41].

Cốc là sản phẩm phụ không mong muốn của quá trình công nghệ FCC. Cốc được hình thành do sự ngưng tụ của các hydrocacbon ở nhiệt độ cao tạo nên các hợp chất đa vòng ngưng tụ rất bền vững. Quá trình tạo cốc còn được xúc tiến bởi các kim loại có mặt trong dầu mỏ bám vào xúc tác như Ni, V... [11-14, 37,39]. Ngày nay, khi xu hướng tận dụng các nguồn nguyên liệu nặng hơn, chất lượng kém hơn ngày càng tăng thì lượng cốc tạo ra nhiều hơn.

Các kim loại nặng như Ni, V...luôn có trong thành phần nguyên liệu, nhất là các nguyên liệu nặng [1,2]. Trong quá trình phản ứng cracking, các

kim loại này tiếp xúc với xúc tác và bám lên bề mặt hoặc trong mao quản của xúc tác.

Vì vậy, để phục hồi hoạt tính cho xúc tác FCC thải, cần thiết phải loại bỏ được cốc và các kim loại gây ngộ độc mạnh, có hàm lượng lớn như Fe, Ni, V,...

Phương pháp phổ biến nhất để loại cốc là oxi hóa hoàn toàn dưới dòng không khí và/hoặc oxi (phương pháp đốt cốc). Một số nghiên cứu[11-14], đã đặc trưng tính chất, thành phần và chế độ oxi hóa để loại bỏ cốc. Các nghiên cứu này đã chỉ ra rằng, cấu tạo thành phần của cốc không chỉ có C, H mà còn có các hợp chất cơ kim loại. Các hợp chất cơ kim này chủ yếu là có các kim loại V, Ni, do vậy, cốc khó có thể được oxi hóa hoàn toàn thành CO₂. Để tăng cường khả năng oxi hóa hoàn toàn của cốc, người ta đã cho thêm một số kim loại có hoạt tính xúc tác oxi hóa cao như Fe. Trong tài liệu [14] người ta đã phân tán thêm hỗn hợp của Ce và Zr lên xúc tác FCC để hỗ trợ quá trình oxi hóa hoàn toàn của cốc. Trong nghiên cứu này, chất trợ oxi hóa hoàn toàn của cốc tối ưu có công thức Ce_{0,68}Zr_{0,32}O₂. Oxit này được tẩm lên trên xúc tác FCC trước quá trình loại cốc. Kết quả thực hiện quá trình oxi hóa hoàn toàn cốc được thể hiện trên bảng 1.7 [14].

Bảng 1.7: Khả năng loại cốc bằng phương pháp oxi hóa thông thường và phương pháp oxi hóa có sử dụng chất trợ oxi hóa



Thành phần khí thải	FCC	Ce _{0,68} Zr _{0,32} O ₂ /FCC
CO (μmol/g xúc tác)	217	85
CO ₂ (μmol/g xúc tác)	550	916

Như vậy, khi thêm chất trợ oxi hóa Ce_{0,68}Zr_{0,32}O₂, không những khả năng cháy hoàn toàn của cốc tăng lên mà còn làm giảm lượng CO trong thành phần

khí thải.

Quá trình sử dụng thêm kim loại hoạt tính để tăng khả năng oxy hóa hoàn toàn của cốc tuy đã tăng khả năng loại cốc nhưng lại tạo ra thêm lượng kim loại không mong muốn trên xúc tác. Các kim loại này làm giảm hoạt tính xúc tác cracking (gây ngộ độc xúc tác) và làm tăng phản ứng dehydro hóa của quá trình cracking. Như vậy, nếu quá trình phục hồi xúc tác mới chỉ dừng lại ở giai đoạn đốt cốc thì lượng kim loại không mong muốn lại tăng cao. Do đó hiệu quả của quá trình phục hồi hoạt tính xúc tác là không rõ rệt.

Để tăng cường khả năng phục hồi hoạt tính của xúc tác FCC, cần thiết phải loại bỏ các kim loại gây ngộ độc xúc tác như V, Ni, Fe... Các nghiên cứu [16-19] đã sử dụng các phương pháp khác nhau để tách các kim loại này ra khỏi xúc tác FCC. Tuy nhiên, vấn đề đặt ra với các phương pháp này là Al trong xúc tác FCC cũng bị tách theo, cấu trúc của zeolite USY bị phá hủy và hoạt tính xúc tác giảm đáng kể.

Như vậy, vấn đề xử lý cốc và tách kim loại trong xúc tác FCC thải có quan hệ mật thiết với nhau. Các phương pháp nghiên cứu hiện nay chưa giải quyết được triệt để cả hai vấn đề trên. Vì vậy cần tìm ra phương pháp hay tổ hợp các phương pháp mới để có thể phục hồi được các đặc tính kỹ thuật cũng như tính chất của xúc tác FCC.

1.4. SỬ DỤNG XÚC TÁC FCC THẢI ĐỂ CRACKING DẦU NHỜN THẢI THU NHIÊN LIỆU

Ngoài những ứng dụng như đã giới thiệu ở trên thì một hướng nghiên cứu khác nhằm tận dụng nguồn dầu thải cũng được tập trung nghiên cứu.

Về cơ bản, thành phần của dầu nhờn thải tương tự như thành phần của dầu nhờn mới chưa sử dụng. Dầu nhờn có nhiệt độ sôi từ 350 – 500⁰C, gồm các hydrocacbon C₂₁ – C₃₅, thậm chí có thể lên tới C₄₀. Ngoài thành phần chính là hydrocacbon thì trong dầu nhờn còn có nhiều các hợp chất dị nguyên

tổ của nitơ, lưu huỳnh, oxi và các kim loại nặng như V, Ni, Pb... Bảng 1.8 thể hiện các hợp phần chính trong một loại dầu nhờn thương phẩm.

Bảng 1.8: Thành phần hydrocacbon trong dầu nhờn thương phẩm[2]

Loại hydrocacbon	% thể tích trong dầu nhờn
n-parafin	13,7
Iso-farafin	8,3
Naphten 1 vòng	18,4
Naphten 2 vòng	9,9
Naphten 3 vòng	16,5
Hydrocacbon thơm 1 vòng + naphten	10,5
Hydrocacbon thơm 2 vòng + naphten	8,1
Hydrocacbon thơm 3 vòng + naphten	6,6
Hydrocacbon thơm đa vòng ngưng tụ và các dị nguyên tố	8,0

Sau quá trình sử dụng ở nhiệt độ cao trong động cơ, một phần hydrocacbon sẽ bị oxi hóa tạo thành dạng axit hữu cơ, thông thường dầu nhờn thải có trị số axit tổng trong khoảng 1 – 2 (mgKOH/100ml).

Ngoài ra, trong quá trình thải ra từ động cơ và trong quá trình thu gom, tồn chứa thì dầu nhờn thải bị lẫn nước và các tạp chất cơ học khác. Vì vậy, dầu nhờn thải rất khó được tái sinh để tái sử dụng lại với mục tiêu làm chất bôi trơn động cơ.

Hơn nữa, ngày nay do dầu thải đang là một vấn đề cấp thiết, gây nhiều khó khăn cho thị trường sản xuất và sử dụng dầu nhờn động cơ. Với mục đích thu hồi và tái sử dụng dầu thải (cả dầu gốc khoáng và dầu mỡ động thực vật), cặn của các bồn bể chứa xăng dầu, các chất thải hữu cơ... , nhiều hướng nghiên cứu quá trình chuyển hóa dầu thải thành nhiên liệu nhờ quá trình

cracking xúc tác. Trong đó, hướng sử dụng xúc tác FCC thải có nhiều ưu điểm vì không những tận dụng được nguồn dầu thải lớn, nguồn xúc tác thải FCC để thu nhiên liệu mà còn giúp giảm ô nhiễm môi trường.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

2.1. Phương pháp nghiên cứu

* Phương pháp nghiên cứu phục hồi xúc tác FCC thải

Quá trình phục hồi hoạt tính xúc tác FCC bao gồm quá trình chủ yếu là loại cốc. Phương pháp loại cốc cho hiệu quả nhất là phương pháp oxi hóa hoàn toàn. Vì vậy, đề tài đã tiến hành nghiên cứu kỹ lưỡng quá trình oxi hóa hoàn toàn, loại cốc ra khỏi bề mặt xúc tác.

* Phương pháp tái sử dụng xúc tác FCC thải cho quá trình cracking dầu nhờn thải thu nhiên liệu

Với dầu nhờn thải thu mua được trên thị trường, thấy rằng nguyên liệu chứa nhiều các tạp chất như nước, cặn cơ học... ảnh hưởng đến phản ứng cracking cũng như sản phẩm thu được, do vậy cần tiến hành quá trình xử lý sơ bộ để loại các tạp chất này.

Quá trình phản ứng cracking dầu nhờn thải thì kiểu thiết bị phản ứng cũng như các thông số của phản ứng như nhiệt độ, tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu... ảnh hưởng rất lớn đến khả năng phản ứng cũng như sản phẩm thu được. Vì vậy đề tài cần tiến hành nghiên cứu chi tiết để tìm ra các thông số thích hợp cho phản ứng.

Sản phẩm thu được là hỗn hợp của nhiều phân đoạn, do vậy cần phải tách các phân đoạn và tinh chế sản phẩm thu được để đáp ứng các chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm.

2.2. Nguyên liệu, hóa chất, dụng cụ

* Nguyên liệu:

- Xúc tác FCC thải từ nhà máy lọc dầu Dung Quất
- Bentonit (Việt Nam)
- Đất sét (Việt Nam)
- Dầu nhờn thải: thu mua trên thị trường

* Dụng cụ:

- Tủ sấy, tủ nung



Hình 2.1: Tủ sấy



Hình 2.2: Lò nung

- Cột hấp phụ



Hình 2.3: Cột hấp phụ

- Cốc thủy tinh các loại
- Máy khuấy từ, máy khuấy cần
- Máy ly tâm
- Phễu lọc, giấy lọc, bơm hút chất không, bình hút chất không
- Thiết bị phản ứng cracking: dung tích 3 lít có lắp cần khuấy điều khiển bằng động cơ. Tốc độ khuấy được điều chỉnh bằng công suất động cơ khuấy, công suất động cơ khuấy được điều chỉnh bằng biến tần. Trên đỉnh thiết bị phản ứng có lắp sinh hàn, dòng nước đi trong ống dạng ruột gà nằm trong sinh hàn.

Bình lấy sản phẩm cracking được lắp kín với ống đầu ra của sản phẩm để tránh tiếp xúc với không khí gây nên hiện tượng oxi hóa.

2.3. Thực nghiệm

** Tải sinh xúc tác:*

Xúc tác sau khi được sấy ở 110⁰C trong 5h được loại cốc bằng quá trình oxi hóa trong tủ nung có ống cấp khí. Ống cấp khí được nối với máy nén khí hoặc bình khí oxi. Quá trình tiến hành như sau:

- Cho 1kg xúc tác FCC thải vào cốc nung bằng sứ chịu nhiệt dung tích 2 lít với bề mặt thoáng có kích thước 20cm x 20cm.
- Dòng khí cấp vào tủ nung có lưu lượng 150 – 200 ml/h được điều khiển bằng đồng hồ đo lưu lượng khí.
- Nhiệt độ tủ nung được đặt theo chế độ với tốc độ tăng nhiệt độ là 5 – 10⁰C/phút.
- Sau khi đạt nhiệt độ thích hợp, giữ tại nhiệt độ này trong khoảng 2 – 5h (nhiệt độ và khoảng thời gian thích hợp được nghiên cứu và trình bày trong phần kết quả và thảo luận)

** Xử lý sơ bộ nguyên liệu:*

Nguyên liệu dầu nhờn thải được xử lý sơ bộ bằng các phương pháp:

- Lọc qua vải lọc và giấy lọc: dầu nhờn thải được đổ vào phễu lọc lắp với bình hút chân không. Dầu nguyên liệu sau xử lý được lấy từ trong bình hút còn các cặn tạp chất nằm lại trên phễu lọc.
- Ly tâm: Nguyên liệu được cho vào túi lọc sau đó được cho vào máy quay ly tâm. Sau quá trình ly tâm, các cặn tạp chất còn lại nằm trong túi lọc.
- Hấp phụ: 500 ml nguyên liệu được trộn với 30 – 50g chất hấp phụ trong cốc thủy tinh 1lít. Hỗn hợp được khuấy và gia nhiệt bằng dung dịch parafin đến nhiệt độ thích hợp trong khoảng thời gian thích hợp (nhiệt độ và thời gian thích hợp được nghiên cứu kỹ trong phần kết quả và thảo luận). Sau quá trình khuấy và gia nhiệt, nguyên liệu

được tách khỏi hỗn hợp bằng phương pháp lắng sau đó được lọc hoặc ly tâm.

** Phản ứng cracking*

- 1 – 1,5 kg nguyên liệu sơ chế được cho cùng với xúc tác FCC thải phục hồi vào thiết bị phản ứng.

- Hỗn hợp được khuấy với tốc độ 150 vòng/phút tạo thành dạng huyền phù (rắn phân tán trong lỏng).

- Nhiệt độ của phản ứng được nâng dần bằng điện trở lắp ở vỏ thiết bị. Nhiệt độ bên ngoài thiết bị và trong hỗn hợp phản ứng được đo bằng các cặp nhiệt điện hiển thị đồng hồ. Nhiệt độ được khống chế bằng rơ le nhiệt tự động đóng – ngắt.

- Các phân tử hydrocacbon sau khi bị cracking, bay hơi lên đỉnh thiết bị, qua sinh hàn, các thành phần nặng hơn được ngưng tụ trong sinh hàn và đi vào bình chứa sản phẩm.

** Tách các phân đoạn sản phẩm*

Hỗn hợp sản phẩm phản ứng được cất phân đoạn trên máy Fischer. Quá trình thực hiện như sau:

- Cho 3 – 5 lít hỗn hợp sản phẩm vào nồi chưng dung tích 10 lít

- Hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ 350 – 370⁰C.

- Phần hơi bay lên được đi vào hệ thống tháp đĩa. Tại hệ thống tháp đĩa này, hỗn hợp sản phẩm được tách thành các phân đoạn khác nhau như xăng, kerosen, DO. Phần cặn còn lại trong nồi chưng là nhiên liệu FO.

** Tinh chế các sản phẩm*

Sau quá trình cất phân đoạn, từng phân đoạn sản phẩm được tinh chế bằng cách cho đi qua cột hấp phụ chứa chất hấp phụ thích hợp. Các chất hấp phụ được sử dụng nghiên cứu là bentonit biến tính, đất sét biến tính, silicagel. Cột hấp phụ được làm bằng ống thủy tinh hoặc ống nhựa PVC. Ở đỉnh và đáy cột có lắp hệ thống van có thể điều chỉnh lưu lượng. Quá trình tiến hành hấp phụ tinh chế sản phẩm được thực hiện như sau:

- Nhồi chất hấp phụ vào cột hấp phụ, chất hấp phụ có thể ở dạng viên, dạng bột hoặc trộn lẫn cả dạng viên và bột.

- Nguyên liệu được cho vào bình chứa nằm trên đỉnh cột hấp phụ. Cấp nguyên liệu vào cột hấp phụ qua hệ thống đường ống và van điều chỉnh lưu lượng.

- Sản phẩm được lấy ra ở đáy cột hấp phụ. Điều chỉnh van lấy sản phẩm sao cho luôn luôn đảm bảo bên trong cột hấp phụ mực chất lỏng cao hơn lớp chất hấp phụ khoảng 5 – 10cm.

2.4. Các phương pháp hóa lý đặc trưng tính chất xúc tác

Một số thông số của xúc tác cần phải đặc trưng tính chất để phục vụ nghiên cứu là bề mặt riêng, tính chất mao quản, phân bố kích thước hạt, chế độ nhiệt, độ axit. Trong đó bề mặt riêng và tính chất mao quản được đặc trưng bởi phương pháp hấp phụ - nhả hấp phụ nitơ (BET); kích thước hạt được đặc trưng bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM), độ axit được đặc trưng bằng phương pháp TPD-NH₃.

- Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N₂ (BET):

Phương pháp xác định diện tích bề mặt của các vật liệu rắn dựa trên giả thuyết của Brunauer-Emmett-Teller và phương trình mang tên tác giả này (phương trình BET (1)). Phương trình này được sử dụng rộng rãi để xác định diện tích bề mặt vật liệu rắn:

$$\frac{1}{W[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1)$$

Trong đó: W là khối lượng của khí bị hấp phụ tại áp suất tương đối P/P₀.

W_m là khối lượng của khí bị hấp phụ tạo nên một đơn lớp trên bề mặt vật liệu rắn.

C là hằng số BET, liên quan đến năng lượng hấp phụ trong đơn lớp hấp phụ đầu tiên và kết quả là giá trị đó được đưa ra khả năng tương tác qua lại giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

a. Phương pháp BET đa điểm

Đối với phần lớn chất rắn, khi dùng nitơ làm khí bị hấp phụ thì phương trình BET cho ta đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $1/[W(P_0/P) - 1]$ theo P/P_0 có dạng tuyến tính trong vùng giới hạn đẳng nhiệt hấp phụ – thông thường trong vùng này $P/P_0 = 0,05 - 0,35$. [5]

Phương pháp BET đa điểm yêu cầu tối thiểu 3 điểm trong vùng áp suất tương đối thích hợp. Sau đó khối lượng của một lớp khí bị hấp phụ được thu lại từ hệ số góc s và hệ số tự do i của đồ thị BET:

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad (2)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (3)$$

Do vậy, khối lượng đơn lớp hấp phụ W_m có thể thu được bởi sự kết hợp biểu thức (2) và (3):

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (4)$$

Từ W_m có thể xác định được diện tích bề mặt chất rắn theo phương trình:

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (5)$$

Trong đó: A_{cs} là tiết diện ngang của phân tử hấp phụ

N là số avogadro ($6,023.10^{23}$ phân tử/mol)

M là phân tử khối của chất bị hấp phụ

Khí nitơ được sử dụng rộng rãi để xác định diện tích bề mặt vì từ khí cho giá trị trung bình của hằng số C ($50 \div 250$) đối với phần lớn bề mặt chất rắn. Đối với sự hấp phụ đơn lớp của N_2 ở 77K, tiết diện ngang của N_2 là $16,2 \text{ \AA}^2$

Diện tích bề mặt riêng S của chất rắn có thể tính được từ toàn bộ diện tích bề mặt S_t và khối lượng mẫu, theo biểu thức (6):

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (6)$$

b. Phương pháp BET đơn điểm

Đối với phép đo diện tích bề mặt thông thường, phương pháp đơn giản thường được sử dụng là chỉ dùng một điểm trên đường đẳng nhiệt hấp phụ trong vùng tuyến tính của đồ thị BET. Khi dùng N₂ làm chất hấp phụ thì giá trị hằng số C luôn đủ lớn để đảm bảo cho giả thiết rằng hằng số tự do trong phương trình BET bằng 0. Do vậy, phương trình BET có dạng[4,5]:

$$W_m = W \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad (7)$$

Bằng cách xác định lượng N₂ hấp phụ tại một áp suất tương đối $\left(\frac{P}{P_0} = 0,3 \right)$, có thể xác định khối lượng hấp phụ đơn lớp W_m khi dựa vào biểu thức (7) và phương trình khí lý tưởng:

$$W_m = \frac{PVM}{RT} \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad (8)$$

Toàn bộ diện tích bề mặt sau đó có thể thu được từ biểu thức (5). Đó là:

$$S_t = \frac{PVNA_{cs}(1 - P/P_0)}{RT}$$

Thực nghiệm được nghiên cứu trên máy: BET sortometer 201 – A của phòng thí nghiệm trọng điểm công nghệ lọc hóa dầu.

- Phân tích nhiệt vi sai TG-DTA:

Phương pháp nhiệt trọng lượng – nhiệt vi phân (TG-DTA) là sự khảo sát thay đổi trọng lượng mẫu và sự biến đổi các hiệu ứng nhiệt theo nhiệt độ. Dựa trên các hiệu ứng nhiệt (thu nhiệt, tỏa nhiệt) thu được trên giản đồ DTA (do quá trình tách nước, cháy, chuyển pha...) hoặc sự thay đổi trọng lượng và các hiệu ứng nhiệt trên giản đồ TG (do quá trình tách các chất bay hơi, cháy)

ta có thể phán đoán sự thay đổi thành phần, các hiện tượng chuyển pha, chuyển cấu trúc của mẫu nghiên cứu.

Thực nghiệm được tiến hành trên máy Diamond TG/DTA của phòng thí nghiệm trọng điểm công nghệ lọc hóa dầu.

- Ảnh SEM:

Phương pháp hiển vi điện tử quét dùng chùm tia điện tử để tạo ảnh mẫu nghiên cứu, ảnh đó khi đến màn huỳnh quang có thể đạt độ phóng đại theo yêu cầu. Chùm tia điện tử được tạo ra từ catot qua hai tụ quang sẽ được hội tụ lên mẫu nghiên cứu. Khi chùm điện tử đập vào mẫu, trên bề mặt mẫu phát ra các chùm tia điện tử thứ cấp. Mỗi điện tử phát xạ này qua điện thế gia tốc vào phần thu sẽ biến đổi thành một tín hiệu ánh sáng, tín hiệu được khuếch đại, đưa vào mạng lưới điều khiển tạo độ sáng trên màn hình dạng bề mặt mẫu nghiên cứu.

Thực nghiệm được tiến hành trên máy JMS-5410-Japan của Viện Vệ Sinh dịch tễ trung ương.

- Phương pháp hấp phụ và nhả hấp phụ theo chương trình nhiệt độ TPD-NH₃: Người ta sử dụng NH₃ như một chất được hấp phụ bão hòa trên các tâm axit của bề mặt, ở khoảng nhiệt độ hấp phụ hóa học của vật liệu rắn, xốp. Khi tăng nhiệt độ tuyến tính xảy ra sự nhả hấp phụ NH₃. Lượng khí NH₃ giải hấp phụ được dòng khí trơ đưa đến detector để định lượng.

Vậy tốc độ giải hấp phụ phụ thuộc vào nhiệt độ theo phương trình:

$$V_m d\theta/dt = K_0 \theta \exp(-E/RT)$$

Trong đó:

- θ là độ che phủ bề mặt rắn.
- K_0 là hệ số tỷ lệ
- E là năng lượng hoạt hóa giải hấp phụ
- V_m là thể tích của một lớp hấp phụ đơn phân tử NH₃ tính cho một gam chất rắn ở điều kiện tiêu chuẩn.

Mặt khác ta có:

$$d\theta/dt = d\theta/dT(dT/dt) = \beta \cdot d\theta/dT$$

Trong đó : $\beta = dT/dt$

Tốc độ nâng nhiệt độ theo chương trình đã đặt : $T = T_0 + \beta t$

Từ đó: $d\theta/dt = -[K_0 \theta \cdot \exp(-E/RT)/(\beta V_m)]$

Cực đại của quá trình hấp phụ theo nhiệt độ khi: $d^2\theta/dT^2 = 0$

Từ đó, có tốc độ giải hấp phụ cực đại tại nhiệt độ T_{max} (T_m)

$$(d\theta/dt)_{T_m} = -E\theta/RT_m^2$$

Mặt khác: $(d\theta/dt)_{T_m} = -[K_0 \theta \cdot \exp(-E/RT)/(\beta V_m)] = -E\theta/RT_m^2$

Do đó ta có $-E/RT = \ln(E/RT_m^2) + \ln(\beta V_m/K_0)$

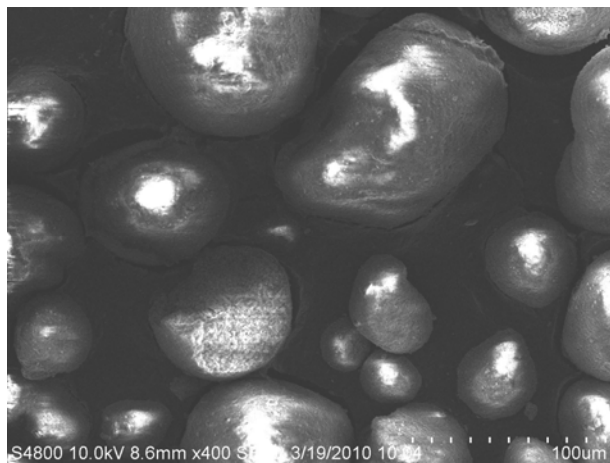
Có thể viết dưới dạng: $2\ln T_m - \ln \beta = E/RT + \ln(EV_m/K_0)$

Phương trình này cho thấy nhiệt độ giải hấp phụ T_m phụ thuộc vào phương trình hóa nhiệt độ β . Có thể vẽ đồ thị có trục tung biểu thị giá trị $2\ln T_m - \ln \beta$, trục hoành $1/T_m$ để xác định E và V_m . Hệ số góc là E/R và hằng số $b = (EV_m/K_0)$ từ đó xác định năng lượng hoạt hóa E và V_m/K_0 . Như vậy dạng đường cong giải hấp phụ ở các T_m khác nhau cho ta biết năng lượng hoạt hóa giải hấp phụ khác nhau và do đó lực axit bề mặt khác nhau. Các tâm có lực axit mạnh sẽ có T_m , E lớn và ngược lại. Tổng diện tích pic NH_3 cho biết lượng khí bị hấp phụ và từ đó có thể tính được nồng độ H^+ (số tâm axit) trên một đơn vị khối lượng xúc tác.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các kết quả đặc trưng tính chất xúc tác FCC thải

3.1.1. Đặc trưng kích thước hạt xúc tác

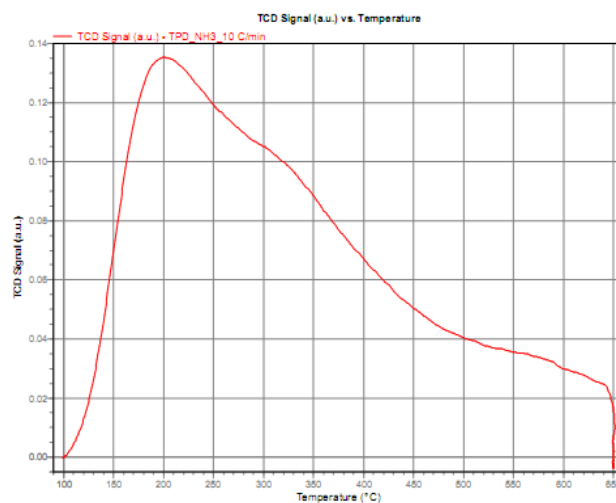


Hình 3.1. Ảnh SEM của mẫu xúc tác FCC thải

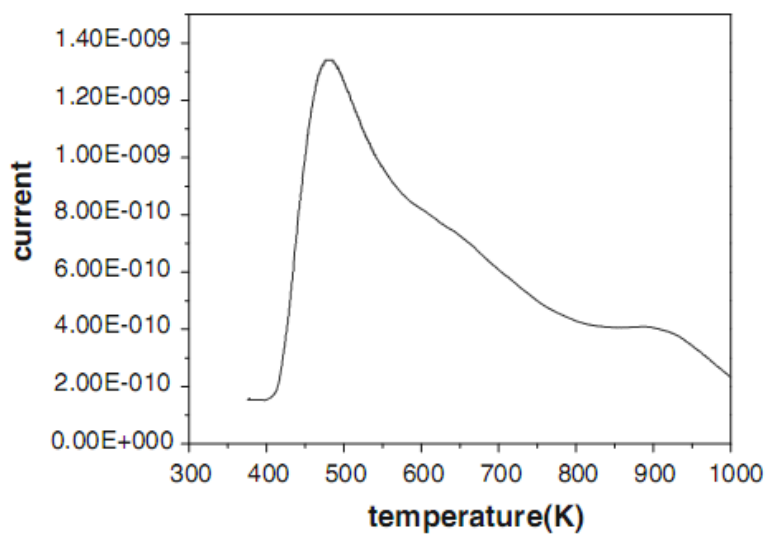
Ảnh SEM của mẫu xúc tác cho thấy các hạt xúc tác có kích thước nằm trong khoảng 40 – 100 μ m, kích thước này là tương tự như xúc tác FCC thương mại mới. Như vậy, xúc tác FCC thải loại này chưa bị vỡ vụn trong quá trình phản ứng và tái sinh xúc tác.

3.1.2. Đặc trưng về độ axit của xúc tác

Trên giản đồ hình 3.2 cho thấy có 3 pic ở các nhiệt độ giải hấp phụ là 184,3⁰C, 297,4⁰C và 587,9⁰C tương ứng với các tâm axit yếu, trung bình và mạnh. So sánh với giản đồ TPD-NH₃ của xúc tác thương mại mới (hình 3.3) thấy có sự tương đồng. Như vậy, độ axit của xúc tác FCC thải giảm không đáng kể so với xúc tác thương mại mới. Do đó có thể sử dụng xúc tác FCC thải này cho quá trình cracking dầu nhòn thải thành nhiên liệu lỏng.



Hình 3.2: Giải đồ TPD-NH₃ của xúc tác FCC thải



Hình 3.3: Giải đồ TPD-NH₃ của xúc tác FCC thương mại (số liệu của nhà cung cấp xúc tác)

3.1.3. Đặc trưng về bề mặt riêng và mao quản

**Bảng 3.1: Diện tích bề mặt riêng của xúc tác FCC thải sau thiết bị tái sinh
thứ nhất**

BET Specific Surface Area Analysis

for

on

14/03/2010

File: C:\Program Files\betwin\data\ANH HAI\DTH-01-001.txt

Sample ID: DTH-01-001

BET Specific Surface Area = 80.492921 m²/g

BET Vm Value = 47.152920

BET C Value = 142.971308

Slope = .021059 cc/g

Y-Intercept = .000148 cc/g

Correlation Coefficient = .999796

**Bảng 3.2: Diện tích bề mặt riêng của xúc tác FCC thải sau thiết bị tái sinh
thứ hai**

BET Specific Surface Area Analysis

for

DTH_01_002

on

20/03/2010

File: C:\Program Files\betwin\data\ANH HAI\DTH-01-002.txt

Sample ID: DTH-01-002

BET Specific Surface Area = 120.451630 m²/g

BET Vm Value = 50.585383

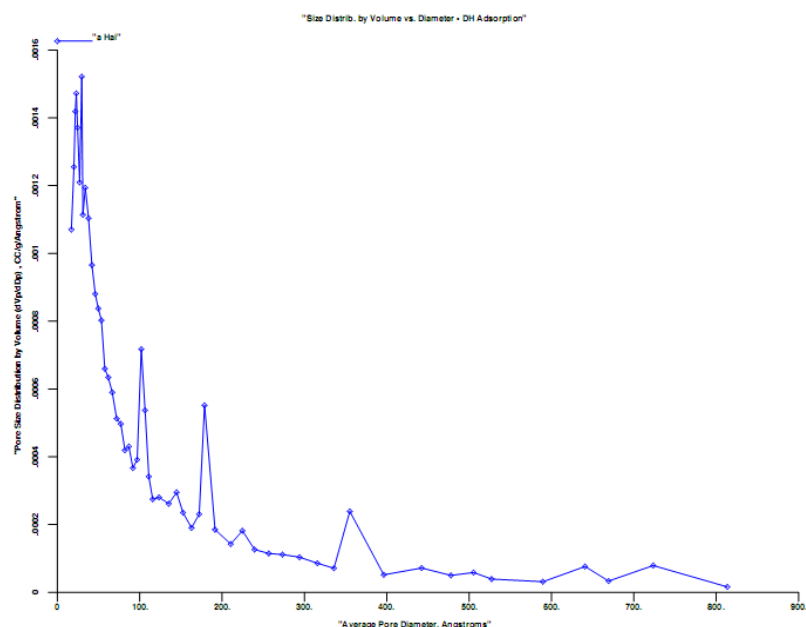
BET C Value = 144.497785

Slope = .019632 cc/g

Y-Intercept = .000137 cc/g

Correlation Coefficient = .999793

So với bề mặt riêng của xúc tác FCC mới (150 – 180 m²/g, số liệu nhà cung cấp xúc tác Gracedavidson) thì sau quá trình phản ứng FCC, bề mặt riêng của xúc tác đã giảm đi khá nhiều, nhất là với xúc tác mới chỉ được tái sinh 1 lần (sau tháp tái sinh thứ nhất), nguyên nhân chủ yếu là do cốc bám trên bề mặt xúc tác.



Hình 3.4: Phân bố kích thước mao quản của xúc tác FCC thải

Sự phân bố kích thước mao quản của xúc tác FCC thải cho thấy đường kính mao quản của xúc tác phân bố trong khoảng rất rộng (từ 15 đến trên 300Å⁰), đây là đường kính mao quản của các chất xúc tác và chất nền dạng aluminosilicat vô định hình.

3.1.4. Đặc trưng về hàm lượng kim loại tạp chất

Trong quá trình phản ứng, các kim loại tạp chất có mặt trong nguyên liệu tiếp xúc và bám lên bề mặt xúc tác. Các kim loại tạp chất này một mặt che phủ, thụ động hóa các tâm hoạt tính gây ngộ độc xúc tác, mặt khác, chính các kim loại này thúc đẩy các phản ứng không mong muốn của quá trình cracking, do đó làm giảm độ chuyển hóa cũng như độ chọn lọc sản phẩm của phản ứng. Mặt khác, các kim loại tạp chất bám lên bề mặt làm giảm bề mặt riêng cũng như kích thước mao quản của xúc tác, làm giảm khả năng phản ứng. Vì vậy, đặc trưng hàm lượng kim loại tạp chất trong xúc tác là yếu tố quan trọng để sơ bộ đánh giá khả năng tái sử dụng xúc tác cho quá trình cracking dầu thải.

Các số liệu ở bảng 3.3 cho thấy hàm lượng các kim loại tạp chất trong

xúc tác FCC thải đều tăng lên so với xúc tác FCC mới. Trong đó, đặc biệt là V và Ni đã tăng mạnh (từ 0,02% lên 0,084% đối với V và 0,025% lên 0,051% đối với Ni). Các kim loại V, Ni này ảnh hưởng mạnh đến cấu trúc của zeolit (thành phần hoạt tính của xúc tác FCC) do đó ảnh hưởng đến khả năng phản ứng cracking của xúc tác.

Ngoài ra, hàm lượng các kim loại tạp chất trong xúc tác FCC tăng sẽ làm tăng các phản ứng phụ như hydro hóa/đề hydro hóa, điều này sẽ làm xúc tác không còn phù hợp với quá trình FCC để sản xuất xăng nhưng với các hàm lượng kim loại tạp chất như vậy vẫn có thể phù hợp với quá trình cracking dầu nhớt thải để thu nhiên liệu nặng hơn như kerosene, DO và FO vì quá trình cracking dầu nhớt thải để thu được các phân đoạn nặng hơn xăng cần các điều kiện kỹ thuật, thông số công nghệ “mềm” hơn so với sản xuất xăng.

Bảng 3.3: Hàm lượng một số kim loại tạp chất có trong xúc tác FCC thải và xúc tác FCC mới

Hàm lượng kim loại (% khối lượng)	Xúc tác FCC thải	Xúc tác FCC mới (số liệu của nhà cung cấp)
Fe	0,58	0,4
Ni	0,051	0,025
Ti	0,7	< 0,5
Pt	< 0,001	rất nhỏ
V	0,084	0,02

3.1.5. Đặc trưng về hàm lượng cốc

Đối với nhà máy lọc dầu Dung Quất thì xúc tác FCC được rút ra ở hai giai đoạn là: sau tháp tái sinh xúc tác thứ nhất và sau tháp tái sinh xúc tác thứ

hai, trước khi quay lại thiết bị phản ứng. Trước khi đi vào tháp tái sinh thứ nhất, hàm lượng cốc chiếm khoảng 7,5% (đối với nguyên liệu chứa dầu thô Trung Đông), quá trình đốt cốc thiếu oxi ở tháp tái sinh thứ nhất đã loại được 70% cốc và đã loại được gần như hoàn toàn hydro trong cốc. Qua tháp tái sinh thứ hai, cốc trong xúc tác được oxi hóa hoàn toàn ở nhiệt độ cao (700 – 800⁰C) trong môi trường dư oxi. Tuy nhiên, sau cả hai giai đoạn tái sinh, vẫn tồn tại một lượng cốc không thể oxi hóa hoàn toàn bám trên bề mặt xúc tác. Loại cốc này là loại hydrocacbon rất giàu cacbon (tỷ lệ C/H rất cao) và có thể loại cốc này đã được kết hợp với các kim loại tạp chất tạo nên dạng rất bền nhiệt và oxi hóa[1]. Tuy nhiên, hàm lượng cốc này rất thấp (thường <0,5% kl) nên ảnh hưởng không lớn đến chất lượng xúc tác của quá trình cracking nhất là khi ứng dụng cho quá trình cracking dầu nhờn thải để thu nhiên liệu lỏng nặng hơn xăng.

3.2. Nghiên cứu quá trình loại cốc

Đối tượng nghiên cứu là loại xúc tác FCC được lấy ra sau tháp tái sinh thứ nhất (mới loại 70% cốc) và loại xúc tác sau khi thực hiện quá trình cracking dầu nhờn thải trong nghiên cứu.

Cặn của quá trình cracking dầu nhờn thải lẫn trong xúc tác và bám lên bề mặt xúc tác với thành phần chủ yếu là các hydrocacbon nặng có thành phần tương tự như với cốc bám trên xúc tác. Vì vậy quá trình loại cốc cho xúc tác thải cũng là quá trình xử lý cặn của quá trình phản ứng.

3.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ của quá trình đốt cốc

Các nghiên cứu sơ bộ của nhóm tác giả đề tài cũng như các nghiên cứu [1-5] cho thấy khi nhiệt độ quá trình đốt cốc thấp dưới 600⁰C hoặc cao hơn 900⁰C thì hoặc là cốc bị oxi hóa không đáng kể hoặc là ảnh hưởng đến cấu trúc của xúc tác. Do vậy, nhiệt độ khảo sát quá trình đốt cốc được lựa chọn trong khoảng 600 – 850⁰C. Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên bảng 3.4.

Bảng 3.4: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình đốt cốc

Nhiệt độ (°C)	Xúc tác sau tháp tái sinh thứ nhất	Xúc tác sau khi phản ứng cracking trong nghiên cứu
	Bề mặt riêng S_{BET} (m²/g)	Bề mặt riêng S_{BET} (m²/g)
Chưa đốt	80	65
600	90	93
650	102	100
700	120	120
750	123	120
800	123	125
850	123	125

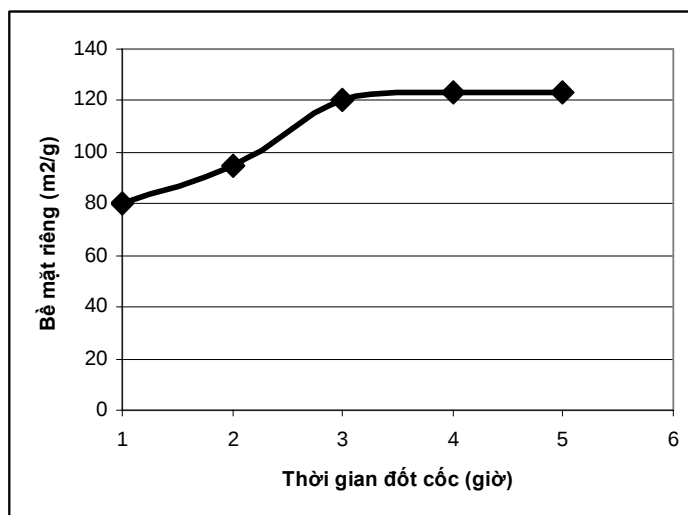
Khi nhiệt độ đốt cốc tăng thì khả năng cốc bị oxi hóa thành CO₂ tăng dẫn đến lượng cốc bám trên bề mặt và mao quản của xúc tác giảm do đó bề mặt riêng của xúc tác tăng. Như vậy có thể gián tiếp đánh giá khả năng loại cốc thông qua bề mặt riêng của xúc tác.

Các số liệu ở bảng 3.4 cho thấy khi nhiệt độ tăng từ 600°C lên 700°C thì bề mặt riêng tăng mạnh. Tiếp tục tăng nhiệt độ đốt cốc quá 750°C thì bề mặt riêng tăng không đáng kể. Như vậy, nhiệt độ thích hợp cho quá trình đốt cốc của xúc tác FCC thải là khoảng 700 – 750°C. Lựa chọn khoảng nhiệt độ này để tiếp tục khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình đốt cốc.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian đốt cốc

Thời gian đốt cốc được khảo sát trong khoảng 1 – 5 giờ. Các kết quả nghiên cứu được thể hiện trong hình 3.5.

Các số liệu hình 3.5 cho thấy khi thời gian đốt cốc tăng đến 3 giờ thì bề mặt riêng tăng đáng kể, tiếp tục tăng thời gian đốt cốc thì bề mặt riêng không tăng. Do vậy, thời gian đốt cốc 3 giờ là đủ để cốc bị oxi hóa hoàn toàn.



Hình 3.5: Ảnh hưởng của thời gian đốt cốc đến bề mặt riêng của xúc tác

3.2.3. Ảnh hưởng của quá trình bổ xung oxi/không khí trong quá trình đốt cốc

Để tăng cường khả năng oxi hóa hoàn toàn của cốc, cần bổ xung không khí và/hoặc oxi trong quá trình đốt cốc. Ảnh hưởng của sự bổ xung oxi hoặc không khí trong quá trình đốt cốc đến khả năng loại cốc được thể hiện trong bảng 3.5.

Bảng 3.5: Ảnh hưởng của sự bổ xung oxi hoặc không khí trong quá trình đốt cốc đến khả năng loại cốc

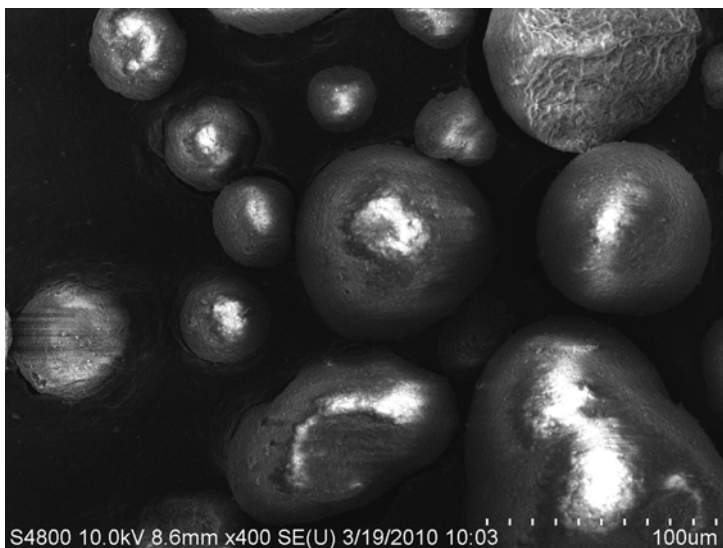
Chế độ đốt	Bề mặt riêng S_{BET} (m ² /g)
Nung tĩnh	110
Nung trong dòng oxi	140
Nung trong dòng không khí khô	135

Như vậy quá trình đốt cốc của xúc tác trong dòng oxi hoặc không khí tốt hơn nhiều so với chế độ nung tĩnh. Các số liệu trong bảng 3.5 cũng cho thấy quá trình đốt cốc trong dòng oxi tốt hơn so với trong dòng không khí. Tuy nhiên sự khác biệt là không đáng kể, do vậy, chúng tôi lựa chọn chế độ đốt cốc trong dòng không khí vì lựa chọn này cho chi phí thấp hơn, dễ thực hiện hơn và

có thể áp dụng được với quy mô lớn hơn trong khi vẫn đảm bảo yêu cầu kỹ thuật và chất lượng xúc tác thu được.

3.2.4. Đặc trưng tính chất xúc tác FCC sau quá trình xử lý cốc

Hình 3.6 cho thấy, sau quá trình xử lý cốc, kích thước hạt của xúc tác nằm trong khoảng 40 – 100 μ m, gần như không thay đổi so với trước khi xử lý. Như vậy, quá trình xử lý cốc không làm cho các hạt xúc tác bị vỡ vụn hay kết tụ lại với nhau. Kết quả đặc trưng hấp phụ - nhả hấp phụ nitơ (bảng 3.6) cũng cho thấy, sau quá trình đốt cốc thì diện tích bề mặt riêng đã tăng lên đáng kể (đạt 135 m²/g), điều này cho thấy là cốc đã được loại gần như hoàn toàn ra khỏi xúc tác. Sự phân bố kích thước mao quản trên hình 3.7 cho thấy không có sự thay đổi nhiều so với xúc tác trước quá trình tái sinh. Điều này chứng tỏ cấu trúc mao quản của xúc tác đã ít bị ảnh hưởng bởi quá trình tái sinh xúc tác (đốt cốc). Giảm đồ TG/DTA (hình 3.8) cho thấy, ngoài mất nước vật lý (khi nhiệt độ tăng đến khoảng 120⁰) thì không thấy có các pic tỏa nhiệt hay thu nhiệt cũng như sự giảm khối lượng khi tăng nhiệt độ đến 900⁰C của mẫu xúc tác FCC sau khi đốt cốc. Điều này một lần nữa khẳng định là cốc đã được loại gần như hoàn toàn ra khỏi xúc tác.



Hình 3.6: Ảnh SEM của xúc tác FCC thải sau quá trình đốt cốc

Bảng 3.6: Diện tích bề mặt riêng của xúc tác FCC thải sau tái sinh

BET Specific Surface Area Analysis

for

on

4/6/2010

File: C:\Program Files\betwin\data\ANH HAI\DTH-01-011.txt

Sample ID: DTH-01-011

BET Specific Surface Area = 135.658705 m²/g

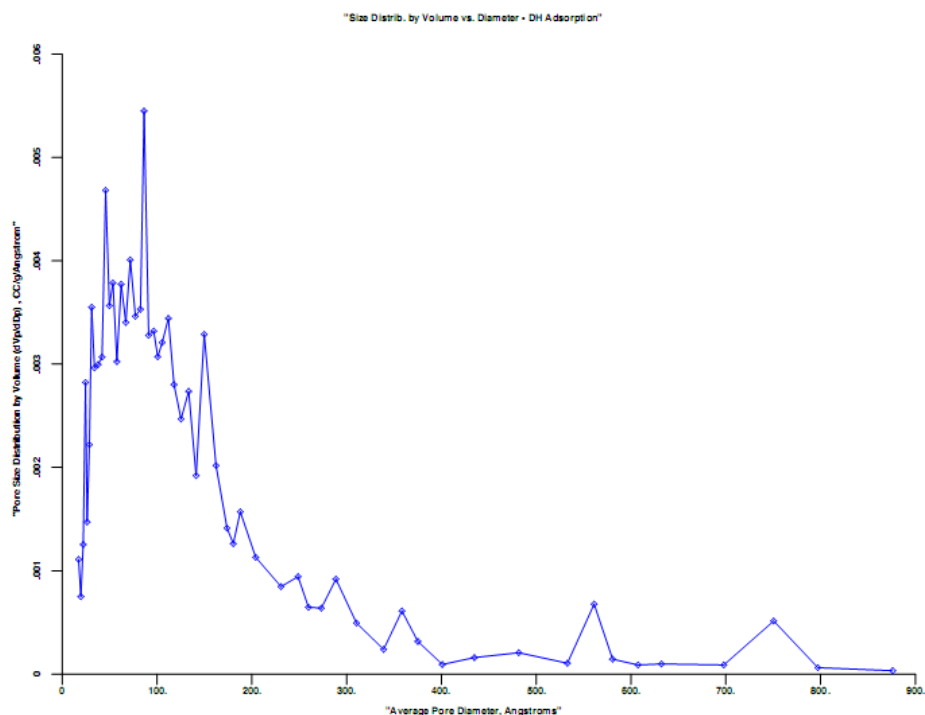
BET Vm Value = 55.451612

BET C Value = 88.236145

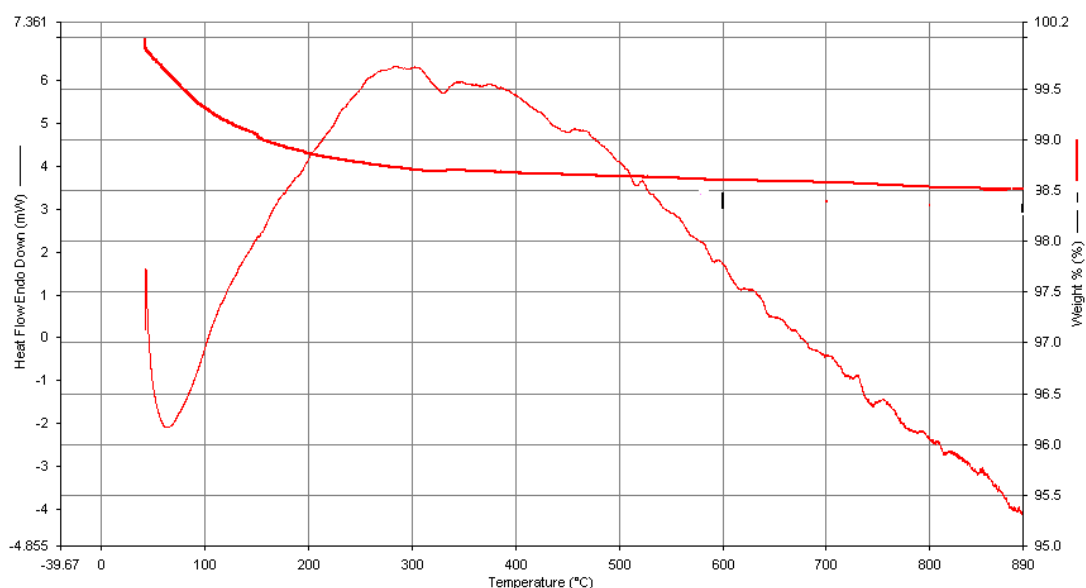
Slope = .017829 cc/g

Y-Intercept = .000204 cc/g

Correlation Coefficient = .999876



Hình 3.7 : Phân bố mao quản của xúc tác FCC thải sau quá trình đốt cốc



Hình 3.8 : Giải đồ TG/DTA của xúc tác FCC thải sau quá trình đốt cốc

Sau quá trình nghiên cứu, tìm ra được các điều kiện và quy trình thích hợp nhất để oxy hóa hoàn toàn, loại cốc ra khỏi xúc tác FCC thải, chúng tôi đã tiến hành thực hiện tái sinh 30 kg xúc tác FCC thải để sử dụng làm xúc tác cho quá trình nghiên cứu cracking dầu nhờn thải thu nhiên liệu lỏng.

3.3. Nghiên cứu quá trình xử lý sơ bộ nguyên liệu dầu thải

Nguyên liệu dầu nhờn thải được thu gom từ một số gara ô tô và trung tâm sửa chữa xe máy trên địa bàn Hà Nội. Nguyên liệu này không chỉ bị biến tính và lẫn tạp chất trong quá trình sử dụng bôi trơn động cơ mà còn bị lẫn tạp chất trong quá trình thu gom và tồn chứa tại các gara ô tô, trung tâm sửa chữa xe máy. Vì vậy, cần thiết phải thực hiện quá trình xử lý sơ bộ nguyên liệu đầu vào trước khi thực hiện quá trình cracking.

3.3.1. Một số đặc trưng tính chất của dầu thải

Một số đặc trưng tính chất cơ bản của dầu nhờn thải làm nguyên liệu cho nghiên cứu quá trình cracking được thể hiện trong bảng 3.7.

Bảng 3.7 : Một số đặc trưng tính chất cơ bản của nguyên liệu dầu nhờn thải

Chỉ tiêu	Kết quả phân tích
Màu sắc	Xám đen
Độ nhớt ở 40 ⁰ C (cSt)	75,5
Hàm lượng nước (%kl)	2,15
Cặn cơ học (%kl)	0,42
Trị số axit tổng (mgKOH/g)	1,54

3.3.2. Nghiên cứu quá trình tách loại tạp chất cơ học

Nguyên liệu dầu nhờn thải thường chứa các tạp chất cơ học như các hạt kim loại, bụi, đất, cát..., các tạp chất này dễ dàng bám lên bề mặt xúc tác gây mất hoạt tính nhanh. Vì vậy, trước khi cracking, nguyên liệu cần phải được làm sạch sơ bộ các tạp chất cơ học. Một số phương pháp loại tạp chất cơ học được chúng tôi nghiên cứu như sau:

- lắng, lọc bằng vải lọc và giấy lọc
- ly tâm
- sử dụng bentonit, đất sét để xử lý sơ bộ sau đó được lọc qua vải lọc hoặc ly tâm.

Thực hiện các thực nghiệm sơ bộ với các phương pháp trên, chúng tôi rút ra một số kết luận như sau:

Phương pháp lắng và lọc qua vải hoặc giấy lọc có ưu điểm là yêu cầu về thiết bị và thực hiện đơn giản tuy nhiên quá trình đòi hỏi rất nhiều thời gian và hiệu quả tách loại tạp chất không cao.

Phương pháp ly tâm có ưu điểm là quy trình thực hiện đơn giản, không mất nhiều thời gian. Tuy nhiên hiệu quả tách loại tạp chất của phương pháp này không cao do trong nguyên liệu các tạp chất cơ học có kích thước rất bé, chúng thường tồn tại dưới dạng huyền phù trong hỗn hợp nguyên liệu.

Phương pháp sử dụng bentonit hoặc đất sét để xử lý sơ bộ sau đó được ly tâm để loại tạp chất có nhược điểm là tốn chi phí xử lý nguyên liệu, quy

trình phức tạp hơn so với 2 phương pháp đã nêu ở trên, tuy nhiên phương pháp này có nhiều ưu điểm như khả năng tách loại tạp chất cao. Ngoài có hiệu quả trong việc tách loại tạp chất cơ học, phương pháp này còn có thể tách loại được các hợp chất dị nguyên tố chứa oxi (hydrocacbon bị oxi hóa trong động cơ) tạo màu đen của nguyên liệu và tách loại được nước. Việc tách loại tạp chất cơ học và các hợp chất dị nguyên tố tạo màu ra khỏi nguyên liệu không chỉ làm tăng hiệu quả của quá trình cracking mà còn góp phần nâng cao chất lượng của sản phẩm nhiên liệu lỏng thu được.

Chúng tôi đã lựa chọn phương pháp tách loại tạp chất cơ học là phương pháp sử dụng bentonit hoặc đất sét để xử lý sơ bộ sau đó ly tâm để loại tạp chất. Chúng tôi tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả của quá trình tách loại tạp chất cơ học bằng phương pháp này.

3.3.2.1 Ảnh hưởng của loại vật liệu xử lý sơ bộ

Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của loại vật liệu xử lý sơ bộ dầu nhờn thải được trình bày trong bảng 3.8.

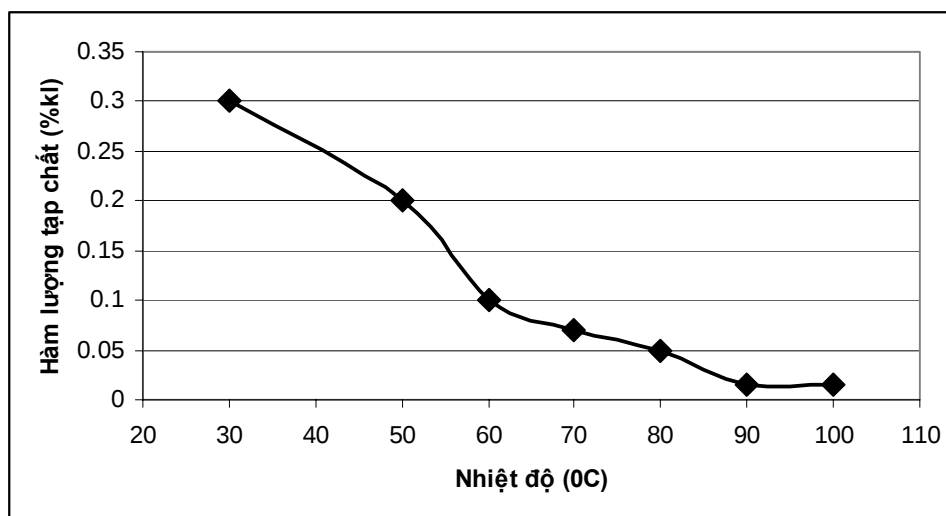
Bảng 3.8: Ảnh hưởng của loại vật liệu xử lý sơ bộ

Loại vật liệu	Màu sắc nguyên liệu		Hàm lượng tạp chất cơ học (% khối lượng)	
	Trước xử lý	Sau xử lý	Trước xử lý	Sau xử lý
Bentonit	Đen	Vàng tươi ngả trắng	0,42	0,015
Đất sét	Đen	Vàng đậm	0,42	0,015

Các kết quả nghiên cứu ở bảng 6 cho thấy hiệu quả xử lý tạp chất cơ học của 2 loại vật liệu là như nhau, tuy nhiên vật liệu bentonit có khả năng loại được các hợp chất bị oxi hóa (chất tạo nên màu đen của nguyên liệu) triệt để hơn. Do vậy, chúng tôi lựa chọn loại vật liệu bentonit để xử lý sơ bộ nguyên liệu.

3.3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ quá trình xử lý sơ bộ

Nhiệt độ của quá trình xử lý sơ bộ nguyên liệu sử dụng bentonit ảnh hưởng rất lớn đến hiệu quả tách loại tạp chất cơ học và xử lý màu của nguyên liệu. Khi nhiệt độ tăng dần thì độ nhớt của nguyên liệu giảm, các cấu tử nguyên liệu linh động hơn do vậy khả năng tiếp xúc với bentonit tăng, do vậy khả năng hấp phụ các chất phân cực cũng như hấp thu các tạp chất rắn của bentonit tăng. Tuy nhiên khi nhiệt độ xử lý quá cao có thể dẫn đến hiện tượng nguyên liệu bị oxy hóa với sự góp mặt của xúc tác bentonit. Do vậy, chúng tôi đã lựa chọn nhiệt độ khảo sát quá trình xử lý sơ bộ nguyên liệu đến 100°C. Các kết quả nghiên cứu thể hiện trên hình 3.9.



Hình 3.9: Ảnh hưởng của nhiệt độ quá trình xử lý sơ bộ đến khả năng tách loại tạp chất cơ học

Các số liệu ở hình 3.9 cho thấy khi nhiệt độ tăng đến 90°C thì khả năng tách loại tạp chất tăng mạnh. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ lên trên 90°C thì hiệu quả tách loại tạp chất cơ học tăng không đáng kể. Do vậy, nhiệt độ quá trình xử lý tạp chất cơ học sử dụng bentonit thích hợp nhất là khoảng 90°C.

3.3.3. Đặc trưng tính chất của nguyên liệu dầu nhờn thải sau quá trình xử lý sơ bộ

Bảng 3.9: Đặc trưng một số tính chất của nguyên liệu sau khi xử lý sơ bộ

Chỉ tiêu	Trước xử lý	Sau xử lý
Màu sắc	Xám đen	Vàng tươi
Độ nhớt ở 40 ⁰ C (cSt)	75,5	76
Hàm lượng nước (%kl)	2,15	0,01
Cặn cơ học (%kl)	0,42	0,015
Trị số axit tổng (mgKOH/g)	1,54	0,7

Như vậy, sau quá trình xử lý sơ bộ bằng bentonit, đã giảm được đáng kể cặn cơ học. Không những vậy quá trình xử lý trên còn làm giảm hàm lượng nước (từ 2,15 % ban đầu xuống còn 0,01 %). Đặc biệt, quá trình sử dụng bentonit để xử lý sơ bộ nguyên liệu đã loại được đáng kể các hợp chất dị nguyên tố (tạo nên màu đen của nguyên liệu và trị số axit cao).

3.4. Nghiên cứu phản ứng cracking dầu nhờn thải trên xúc tác FCC thải đã xử lý

3.4.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của kiểu thiết bị phản ứng

Với điều kiện nghiên cứu trong phòng thí nghiệm, chúng tôi đã lựa chọn 2 kiểu thiết bị phản ứng để khảo sát quá trình cracking dầu nhờn thải là kiểu thiết bị phản ứng liên tục pha khí với lớp xúc tác cố định và kiểu thiết bị phản ứng gián đoạn, xúc tác được khuấy trộn trong nguyên liệu dạng huyền phù. Kết quả thực nghiệm với 2 hệ thiết bị được trình bày trong bảng 3.10.

**Bảng 3.10: Một số thông số của quá trình cracking dầu nhờn thải
trên hai kiểu thiết bị phản ứng nghiên cứu**

Chỉ tiêu	Thiết bị phản ứng liên tục pha khí	Thiết bị phản ứng gián đoạn, xúc tác và nguyên liệu dạng huyền phù
Nhiệt độ phản ứng ($^{\circ}\text{C}$)	520 – 600	400 – 450
Sản phẩm phản ứng		
Khí (%kl)	67	20
Cặn (%kl)	3	5
Lỏng (%kl)	30	75
Thành phần phân đoạn của sản phẩm lỏng (% V)		
Xăng	45	10
Kerosen	10	15
Diesel	15	25
FO	30	50

Các số liệu trên bảng 3.10 cho thấy với thiết bị phản ứng liên tục pha khí thì nguyên liệu đã bị cracking sâu, sản phẩm lỏng thu được chỉ khoảng 30% trong khi đó với thiết bị kiểu huyền phù làm việc gián đoạn thì sản phẩm lỏng thu được tới khoảng 75% trong đó hiệu suất thu kerosen, DO, FO đạt khoảng 70%. Vì vậy, với mục đích thu được tối đa nhiên liệu lỏng, chúng tôi lựa chọn thiết bị phản ứng kiểu huyền phù làm việc gián đoạn.

3.4.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Với thiết bị phản ứng kiểu huyền phù làm việc gián đoạn, chúng tôi đã khảo sát phản ứng tại các nhiệt độ trong khoảng 350 – 500 $^{\circ}\text{C}$. Kết quả nghiên cứu thể hiện trong bảng 3.11.

Bảng 3.11: Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất thu sản phẩm lỏng của phản ứng cracking dầu nhờn thải trên xúc tác FCC thải phục hồi

Nhiệt độ phản ứng ($^{\circ}\text{C}$)	Độ chuyển hóa (%)	Hiệu suất thu sản phẩm lỏng (%kl)
350	0	Nguyên liệu chưa phản ứng (sản phẩm thu được có độ nhớt ở $40^{\circ}\text{C} > 60 \text{ cSt}$)
380	0	Nguyên liệu chưa phản ứng (sản phẩm thu được có độ nhớt ở $40^{\circ}\text{C} > 60 \text{ cSt}$)
400	90	80
420	90	80
450	95	65
470	97	58
500	99	45

Khi nhiệt độ phản ứng $< 400^{\circ}\text{C}$, nhiệt phản ứng chưa đủ nên phản ứng chưa xảy ra hoặc mới xảy ra một phần rất nhỏ nên sản phẩm thu được chỉ là dầu nhờn chưa phản ứng (độ nhớt rất cao). Khi nhiệt độ phản ứng đạt 400°C thì phản ứng cracking diễn ra, độ chuyển hóa đạt trên 90%. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ phản ứng lên trên 450°C thì phản ứng cracking xảy ra mãnh liệt hơn, các cấu tử nặng hơn trong nguyên liệu đã phản ứng, do vậy độ chuyển hóa cao hơn. Tuy nhiên khi nhiệt độ $> 450^{\circ}\text{C}$ thì nhiều sản phẩm của quá trình cracking lại bị cracking tiếp, kết hợp với một phần nguyên liệu bị cracking nhiệt nên tạo ra nhiều sản phẩm khí, sản phẩm lỏng thu được thấp hơn. Với nhiệt độ phản ứng trong khoảng $400 - 420^{\circ}\text{C}$ vừa đảm bảo độ chuyển hóa cao vừa có hiệu suất thu sản phẩm lỏng là cao nhất. Như vậy, với mục đích thu

được tối đa sản phẩm lỏng, chúng tôi lựa chọn nhiệt độ phản ứng trong khoảng 400 – 420⁰C.

3.4.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu

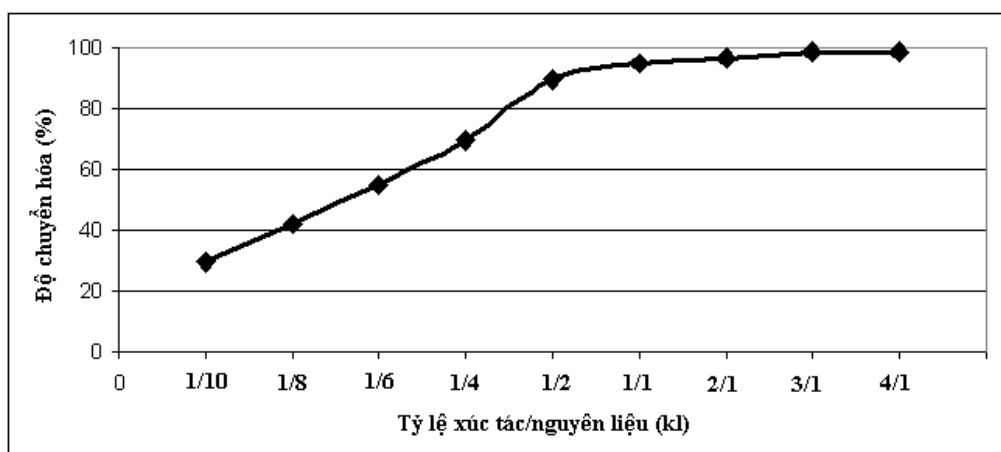
Cùng với thông số nhiệt độ phản ứng thì tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu là một thông số ảnh hưởng quyết định đến hiệu quả của phản ứng cracking dầu nhờn thải. Đặc biệt, trong phản ứng cracking dầu nhờn thải thì sản phẩm phản ứng thu được nằm trong rất nhiều các phân đoạn từ phân đoạn khí, xăng, kerosen, DO, FO và cặn. Hơn nữa, với mục đích thu được sản phẩm nhiên liệu lỏng trong đó ưu tiên 3 phân đoạn kerosen, DO và FO thì việc tìm được tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu thích hợp là rất quan trọng và mang yếu tố quyết định. Vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn 2 bước nghiên cứu là:

- Bước thứ nhất: khảo sát các tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu để tìm được khoảng tỷ lệ mà phản ứng đạt độ chuyển hóa cao.

- Bước thứ hai: khảo sát kỹ các tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu đạt độ chuyển hóa cao để tìm ra tỷ lệ thích hợp để thu được tối đa sản phẩm nhiên liệu lỏng.

a. Ảnh hưởng của tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu đến độ chuyển hóa của phản ứng cracking dầu nhờn thải.

Các thực nghiệm đã được tiến hành với tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu trong khoảng từ 1/10 đến 4/1 (khối lượng). Kết quả được thể hiện trên hình 3.10.



Hình 3.10: Ảnh hưởng của tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu đến độ chuyển hóa của phản ứng

Khi tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu thấp thì khả năng tiếp xúc giữa các cấu tử nguyên liệu với xúc tác kém hơn, do vậy lượng nguyên liệu phản ứng thấp hơn, do đó độ chuyển hóa thấp. Khi tỷ lệ này tăng dần thì độ chuyển hóa của phản ứng cũng tăng dần (hình 6). Với tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu $> \frac{1}{2}$ thì độ chuyển hóa của phản ứng đạt $> 90\%$. Do vậy, khoảng tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu được lựa chọn để nghiên cứu tiếp bước thứ hai là $> 1/2$.

b. Ảnh hưởng của tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu đến hiệu suất thu sản phẩm lỏng

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu đến hiệu suất thu sản phẩm lỏng thể hiện trong bảng 3.12.

Bảng 3.12: Thành phần phân đoạn của sản phẩm phản ứng cracking với các tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu khác nhau

Phân đoạn (%kl)	Tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu				
	1/2	1/1	2/1	3/1	4/1
Khí	15	12	20	22	25
Xăng	7	8	12	15	20
Kerosen	13	18	13	11	7
DO	15	15	13	12	10
FO	45	42	40	36	35
Cặn	5	5	4	4	3

Khi tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu tăng từ 1/2 lên 1/1 thì hiệu suất thu sản phẩm lỏng tăng. Điều này có thể được giải thích là do khi lượng xúc tác ít, lượng nguyên liệu tham gia phản ứng cracking tại cùng một thời điểm thấp, một lượng sản phẩm sau khi phản ứng bị giữ lại trong hỗn hợp nguyên liệu và tiếp tục bị cracking tạo ra nhiều sản phẩm khí. Khi tăng lượng xúc tác thì khả năng tiếp xúc đồng thời giữa các cấu tử chất phản ứng (nguyên liệu) và xúc tác tăng, do vậy, tại cùng một thời điểm thì có nhiều hơn các cấu tử tham gia phản ứng cracking, tạo ra các cấu tử sản phẩm nhẹ hơn và nhanh chóng bay hơi khỏi hỗn hợp chất phản ứng, do đó, các sản phẩm của phản ứng cracking không bị cracking tiếp nên ít tạo ra sản phẩm khí (12% với tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu = 1/1 so với 15% với tỷ lệ 1/2). Ngoài ra với tỷ lệ xúc

tác/nguyên liệu = 1/1 còn thu được các phân đoạn sản phẩm nặng (từ kerosen đến FO) cao hơn so với tỷ lệ 1/2.

Khi tiếp tục tăng tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu đến lớn hơn 2/1, do dư xúc tác nên các sản phẩm của phản ứng cracking tiếp tục tham gia phản ứng cracking tạo ra nhiều các sản phẩm nhẹ hơn như khí và xăng (bảng 3.12).

Các số liệu trong bảng 3.12 cho thấy tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu thích hợp nhất là 1/1 (khối lượng) để thu được các sản phẩm lỏng.

Như vậy, khi sử dụng trực tiếp xúc tác FCC thải sau khi tái sinh (đốt cốc) ứng dụng cho quá trình cracking dầu nhờn thải để thu nhiên liệu lỏng với kiểu thiết bị và các thông số công nghệ thích hợp sẽ thu được sản phẩm lỏng với hiệu suất đến trên 80% trong đó hiệu suất thu các sản phẩm từ $\square$ erosene đến FO đạt 75%.

Với mục đích tăng cường khả năng thu được sản phẩm lỏng trong đó ưu tiên các phân đoạn nặng (từ $\square$ erosene đến FO), chúng tôi đã tiến hành phối trộn xúc tác FCC thải sau khi tái sinh với một số loại xúc tác khác nhằm thay đổi hoạt tính xúc tác (độ axit và độ chọn lọc các sản phẩm).

3.5. Nghiên cứu quá trình phối trộn xúc tác FCC thải sau tái sinh với một số zeolit

Với mục đích thay đổi hoạt tính của xúc tác để thu được tối đa các sản phẩm lỏng thuộc các phân đoạn nhẹ (xăng, $\square$ erosene và một phần DO), chúng tôi đã bổ xung vào xúc tác một lượng nhất định các zeolit có độ axit cao như zeolit Y và zeolit ZSM-5.

Các khảo sát sơ bộ thấy rằng, khi đưa thêm một lượng zeolit ZSM-5 đến khoảng 1% khối lượng thì sản phẩm lỏng thu được tăng giảm đi 10% (kl). Khi đưa thêm một lượng zeolit Y 5% (kl) thì sản phẩm lỏng thu được giảm đi khoảng 10% (kl). Vì vậy, với mục đích tối đa hóa lượng phân đoạn xăng và kerosen trong khi vẫn đảm bảo hiệu suất thu hồi nhiên liệu lỏng là cao nhất,

chúng tôi đã lựa chọn bổ sung zeolit ZSM-5 < 1% và zeolit Y < 5% (kl). Kết quả nghiên cứu thể hiện trong bảng 3.13.

Bảng 3.13: Hiệu suất thu hồi sản phẩm lỏng và thành phần phân đoạn xăng + kerosene khi bổ sung các zeolit vào xúc tác

Lượng zeolit bổ sung (%kl)	Hiệu suất thu hồi lỏng (%kl)	Thành phần phân đoạn xăng + kerosen trong sản phẩm lỏng (%kl)	Hiệu suất thu xăng và kerosen (%kl)
0,25% ZSM-5 + 1% Y	83	26	21,58
0,25% ZSM-5 + 2% Y	80	28	22,4
0,25% ZSM-5 + 3% Y	76	29	22,04
0,25% ZSM-5 + 4% Y	73	30	21,9
0,25% ZSM-5 + 5% Y	65	32	20,8
0,5% ZSM-5 + 1% Y	80	29	23,2
0,5% ZSM-5 + 2% Y	78	31	24,18
0,5% ZSM-5 + 3% Y	73	32	23,36

0,5% ZSM-5 + 4% Y	66	33	21,78
0,5% ZSM-5 + 5% Y	61	34	20,74
1% ZSM-5 + 1% Y	72	30	21,6
1% ZSM-5 + 2% Y	66	32	21,12

Các số liệu trong bảng 3.13 cho thấy, khi lượng zeolit bổ sung tăng thì thành phần phân đoạn xăng và kerosen tăng nhưng tổng lượng sản phẩm lỏng giảm. Với mục đích thu được lượng xăng và kerosen lớn nhất thì zeolit cần bổ sung hợp lý sẽ là 0,5% ZSM-5 + 2% Y (%kl).

3.6. Nghiên cứu quá trình phối trộn xúc tác FCC thải sau tái sinh với oxit nhôm hoạt tính

Với mục đích thay đổi hoạt tính của xúc tác để thu được tối đa các sản phẩm lỏng thuộc các phân đoạn nặng (DO, FO), chúng tôi đã bổ xung vào xúc tác một lượng nhất định oxit nhôm hoạt tính có độ axit vừa phải, có bề mặt riêng lớn và kích thước mao quản rộng (từ 80 – 120 Å⁰). Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của lượng oxit nhôm hoạt tính bổ sung đến thành phần phân đoạn DO, FO thể hiện trong bảng 3.14.

Khi hàm lượng nhôm oxit hoạt tính tăng từ 1 lên 5% thì hiệu suất thu hồi lỏng gần như không thay đổi nhưng thành phần phân đoạn DO và FO đã tăng từ 60 lên 72% (kl) do vậy hiệu suất thu được DO và FO cũng tăng từ 49,8 lên 61,2%.

Tiếp tục tăng hàm lượng nhôm oxit hoạt tính lên quá 5% thì cả hiệu suất thu hồi lỏng lẫn độ chọn lọc phân đoạn DO + FO đều giảm. Do với thành phần xúc tác này, độ axit giảm mạnh, các phân tử hydrocacbon cồng kềnh bị

giữ lại lâu trong hỗn hợp phản ứng, vì vậy các phân tử này bị cracking nhiều lần, tạo ra nhiều sản phẩm nhẹ (thuộc phân đoạn khí).

Bảng 3.14: Hiệu suất thu hồi sản phẩm lỏng và thành phần phân đoạn DO + FO khi bổ sung nhôm oxit hoạt tính vào xúc tác

Lượng nhôm oxit bổ sung (%kl)	Hiệu suất thu hồi lỏng (%kl)	Thành phần phân đoạn DO + FO trong sản phẩm lỏng (%kl)	Hiệu suất thu DO + FO (%kl)
0,5	83	60	49,8
1	83	62	51,46
2	83	68	56,44
3	85	70	59,5
5	85	72	61,2
7	79	62	48,98
10	75	55	41,25
12	72	51	36,72

Do vậy, với mục đích thu được tối đa phân đoạn DO và FO, chúng tôi lựa chọn lượng nhôm oxit hoạt tính bổ sung là 5% khối lượng.

3.7. Nghiên cứu quá trình tinh chế sản phẩm

Các sản phẩm lỏng của quá trình cracking thường chứa nhiều các nối đôi, do vậy rất dễ bị oxi hóa trong môi trường không khí làm cho sản phẩm tối màu. Vì vậy, sản phẩm cần được tinh chế để tách loại các hợp chất dị nguyên tố oxi này. Quá trình tinh chế hiệu quả không những làm sáng màu của sản phẩm mà còn tách loại được các hợp chất không mong muốn ảnh hưởng đến chất lượng của nhiên liệu thu được.

Với phạm vi nghiên cứu của đề tài, chúng tôi đã lựa chọn phương pháp tinh chế sản phẩm là phương pháp hấp phụ. Các chất không mong muốn có trong sản phẩm là các dạng oxi hóa – đây là các hợp chất hữu cơ phân cực, do vậy các chất hấp phụ được sử dụng nghiên cứu là loại chất hấp phụ phân cực như đất sét biến tính, bentonit biến tính và silicagel.

Phương pháp hấp phụ được sử dụng là phương pháp cho sản phẩm của phản ứng cracking chảy qua cột chứa chất hấp phụ. Các thông số chính ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ theo phương pháp này là: chất hấp phụ, chiều cao cột hấp phụ và tốc độ nạp liệu quá trình hấp phụ.

3.7.1. Khảo sát ảnh hưởng của chất hấp phụ đến khả năng làm sáng màu sản phẩm:

Bảng 3.15: Ảnh hưởng của bản chất chất hấp phụ đến khả năng xử lý màu sản phẩm

Chất hấp phụ	Màu của sản phẩm trước khi hấp phụ	Màu của sản phẩm sau khi hấp phụ
đất sét biến tính	đen	Vàng
bentonit biến tính	đen	Trắng
silicagel	đen	Vàng tươi

Bentonit biến tính cho khả năng tách loại các tạp chất tạo màu tốt nhất, vì vậy chúng tôi lựa chọn bentonit để tinh chế sản phẩm sau quá trình cracking.

3.7.2. Khảo sát ảnh hưởng của chiều cao cột hấp phụ đến khả năng làm sáng màu sản phẩm:

Chiều cao lớp hấp phụ là một trong những yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến thời gian tiếp xúc giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, do đó nó có ảnh hưởng lớn đến khả năng hấp phụ và khả năng tách các hợp chất hữu cơ dạng oxi hóa ra khỏi sản phẩm. Lớp chất hấp phụ càng dày thì khả năng tách loại càng cao. Tuy nhiên chiều dày lớp hấp phụ còn phụ thuộc vào quy mô của hệ

thống và thể tích chứa của thiết bị. Do vậy chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của chiều dày lớp hấp phụ nhằm tìm được thông số nhỏ nhất mà vẫn cho khả năng tách loại hợp chất không mong muốn đạt yêu cầu. Ở nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng cột hấp phụ dạng hình trụ có đường kính 6 cm (diện tích tiết diện ngang là 28 cm²). Tốc độ nạp liệu qua cột hấp phụ là 200 ml/h.

Bảng 3.16: Ảnh hưởng của chiều cao cột hấp phụ đến khả năng xử lý màu sản phẩm

Chiều cao lớp hấp phụ (cm)	Màu của sản phẩm trước khi hấp phụ	Màu của sản phẩm sau khi hấp phụ
20	đen	đen
40	đen	xám
60	đen	vàng
80	đen	Trắng ánh vàng
100	đen	Trắng

Kết quả nghiên cứu ở bảng 3.16 cho thấy có thể sử dụng lớp chất hấp phụ có chiều cao khoảng 80 – 100 cm để tinh chế sản phẩm.

3.8. Một số đặc trưng tính chất của sản phẩm sau quá trình cracking và tinh chế

** Một số tính chất của phân đoạn diesel*

Bảng 3.17: Đặc trưng một số chỉ tiêu chính của phân đoạn diesel trong sản phẩm của quá trình cracking dầu nhờn thải

Chỉ tiêu	Theo tiêu chuẩn	Kết quả đo
Chỉ số xetan, min	46	52
Nhiệt độ cất, °C, 90% thể tích, max	360	350
Điểm chớp cháy cốc kín, °C, min	55	70
Độ nhớt động học ở 40°C, mm ² /s ²	2 – 4,5	3,3
Hàm lượng nước, mg/kg, max	200	110
Ăn mòn tấm đồng ở 50°C, 3 giờ, max	Loại 1	Loại 1
Khối lượng riêng ở 15°C, kg/m ³	820 – 860	860
Ngoại quan	Sạch, trong	Sạch, trong

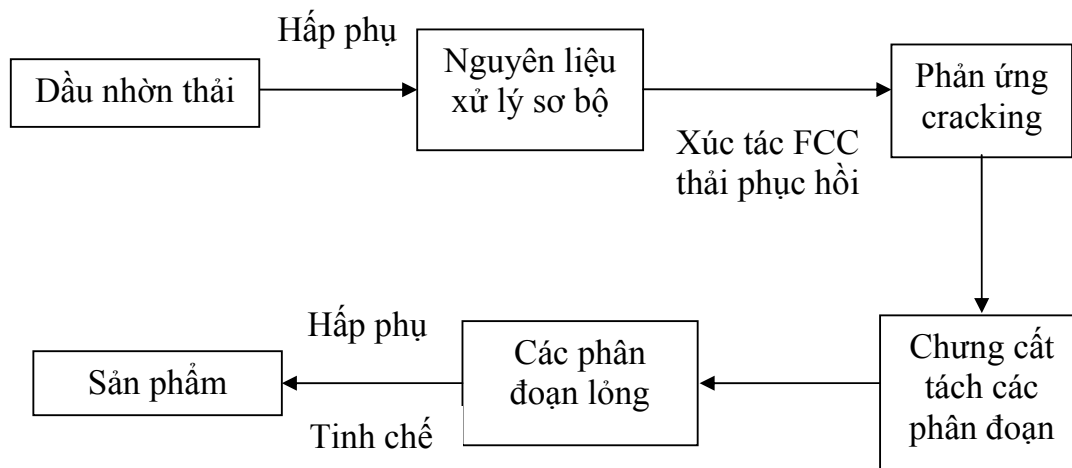
** Một số chỉ tiêu của phân đoạn FO*

Bảng 3.18: Đặc trưng một số chỉ tiêu chính của phân đoạn FO trong sản phẩm của quá trình cracking dầu nhờn thải

Chỉ tiêu	Theo tiêu chuẩn	Kết quả đo
Nhiệt trị, cal/g, min	9800	10.200
Khối lượng riêng ở 15°C, kg/l, max	0,991	0,965
Độ nhớt động học ở 50°C, cSt	380	6,6
Điểm đông đặc, °C, max	24	15
Điểm chớp cháy cốc kín, °C, min	66	90

Phân đoạn DO và FO là 2 phân đoạn thu được với lượng sản phẩm nhiều nhất, các kết quả đặc trưng một số chỉ tiêu chất lượng chính cho thấy sản phẩm thu được hoàn toàn đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật của nhiên liệu DO và FO thương mại.

3.9. Đề xuất quy trình công nghệ sử dụng xúc tác FCC thải



Hình 3.11: Quy trình công nghệ sử dụng xúc tác FCC thải phục hồi để cracking dầu nhờn thải thu nhiên liệu lỏng

3.10. Sơ bộ đánh giá hiệu quả kinh tế

a. Chi phí cho quá trình tính với 1 tấn nguyên liệu dầu nhờn thải

Bảng 3.19: Tổng chi phí cho quá trình sản xuất với 1 tấn nguyên liệu

Vật liệu, năng lượng	Đơn vị tính	Số lượng	Đơn giá	Thành tiền (VNĐ)
Dầu nhờn thải	kg	1.000	7.000	7.000.000
Xúc tác thải	kg	200	0	0
Zeolit Y	kg	4	500.000	2.000.000
Zeolit ZSM-5	kg	1	2.000.000	2.000.000
Chất hấp phụ	kg	20	50.000	1.000.000

Dung môi	lít	20	20.000	400.000
Năng lượng điện	kW	50	2.000	1.000.000
Tổng				13.400.000

b. Tổng doanh thu ứng với 1 tấn nguyên liệu dầu nhờn thải

Bảng 3.20: Tổng doanh thu với quá trình sản xuất với 1 tấn nguyên liệu

Sản phẩm	Đơn vị tính	Số lượng	Đơn giá	Thành tiền (VNĐ)
Xăng	lít	103	16.900	1.740.000
Dầu hỏa	lít	225	15.000	3.375.000
diesel	lít	183	16.000	2.930.000
FO	lít	470	14.000	6.580.000
Tổng				14.625.000

c. Đánh giá hiệu quả kinh tế

Lợi nhuận tính trên 1 tấn nguyên liệu: 1.225.000đ

Tỷ suất lợi nhuận tính trên 1 tấn nguyên liệu:

$$1.225.000/13.400.000 \times 100\% = 9.14\%$$

Nếu sản xuất với quy mô lớn hơn, thu được sản phẩm khí của quá trình thì lợi nhuận và tỷ suất lợi nhuận còn cao hơn nữa.

KẾT LUẬN

1. Đã nghiên cứu quá trình loại cốc để phục hồi hoạt tính xúc tác FCC thải. Các thông số thích hợp cho quá trình loại cốc là:

- Nhiệt độ oxi hóa cốc: $700 - 750^{\circ}\text{C}$
- Quá trình oxi hóa cốc trong dòng không khí để tăng cường khả năng oxi hóa hoàn toàn của cốc.

Sau khi loại cốc, bề mặt riêng đã tăng lên đáng kể (từ 80 tăng lên $130 \text{ m}^2/\text{g}$) trong khi vẫn giữ được các tính chất cấu trúc, mao quản của xúc tác.

Đã sản xuất thử nghiệm 20 kg xúc tác FCC phục hồi với các thông số thích hợp trên để ứng dụng cho quá trình cracking dầu nhờn thải.

2. Đã nghiên cứu quá trình xử lý sơ bộ nguyên liệu dầu nhờn thải. Quá trình xử lý sơ bộ được thực hiện như sau:

- Chất hấp phụ sử dụng để xử lý: bentonit biến tính
- Nhiệt độ: 90°C

Sau khi xử lý sơ bộ, hàm lượng nước, cặn cơ học, trị số axit tổng đã giảm đáng kể.

3. Đã nghiên cứu sử dụng xúc tác FCC thải phục hồi ứng dụng để cracking dầu nhờn thải thu nhiên liệu lỏng. Các thông số thích hợp của quá trình để thu được tối đa thành phần các phân đoạn lỏng:

- Kiểu thiết bị phản ứng: thiết bị làm việc gián đoạn, xúc tác trộn với nguyên liệu dạng huyền phù.
- Nhiệt độ phản ứng: $400 - 420^{\circ}\text{C}$.
- Tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu = 1/1 (khối lượng)

4. Đã nghiên cứu quá trình bổ xung một số zeolit, oxit nhôm hoạt tính để thay đổi hoạt tính cracking nhằm thu hồi tối đa thành phần phân đoạn nhẹ hoặc thành phần phân đoạn nặng:

- Bổ xung zeolit Y và ZSM-5 với hàm lượng 2% (kl) và 0,5% (kl) vào xúc tác FCC thải phục hồi để thu được tối đa phân đoạn xăng và kerosen.

- Bổ xung nhôm oxit hoạt tính với hàm lượng 5% (kl) vào xúc tác FCC thải phục hồi để thu được tối đa phân đoạn DO và FO.

5. Đã nghiên cứu quá trình tinh chế sản phẩm sau quá trình cracking. Phương pháp tinh chế được sử dụng là phương pháp hấp phụ. Các thông số tối ưu cho quá trình này:

- Chất hấp phụ: bentonit biến tính được nhồi trong cột hình trụ

- Chiều cao lớp hấp phụ 80 – 100 cm cho cột có đường kính 6cm, tốc độ nạp liệu cho quá trình hấp phụ là 200 ml/h.

6. Đã đề xuất quy trình công nghệ sử dụng xúc tác FCC thải ứng dụng cho quá trình cracking dầu nhờn thải thu nhiên liệu lỏng.

KIẾN NGHỊ

1. Tiếp tục nghiên cứu quá trình phục hồi xúc tác, đặc biệt là vấn đề tách các kim loại tạp chất ra khỏi xúc tác FCC thải để tăng khả năng ứng dụng của xúc tác FCC thải

2. Tiếp tục nghiên cứu ứng dụng xúc tác FCC thải cho nhiều phản ứng cracking các chất thải hữu cơ khác nhau hướng tới mục đích thu nhiên liệu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Hữu Phú, *Cracking xúc tác*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2005
2. Đinh Thị Ngo, *Hóa học dầu mỏ và khí*, Nhà xuất bản Khoa học kỹ thuật, 2009
3. J.aya, J. Monzo, M.V. borrachero, S. velazquez, “*Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst*”, Cement and Concrete Research 33 (2003) 603-609
4. B. pacewska, M. Bukowska, I. Wilinska, m. Swat, “*Modification of the properties of concrete by new pozzolan*”, Cement and Concrete Research 32 (2002) 145-152
5. Hsiu-Liang Chen, Yn-Sheng Tsenes, “*Spent fcc catalyst as a pozzolanic material for high performance mortars*”, Cement and Concrete Composites 26 (2004) 657-664
6. Barbara Pacewska, Iwona Wilinska, Jacek Kubissa, “*Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive*”, Thermochimica Acta 322 (1998) 175-181
7. US Patent 5, 096, 498
8. US Patent 4, 231, 801
9. A. Campos, J. J. Spivey, A. Adeyiga, J. G. Goodwin, “*Attrition Resistant Fischer – Tropsch catalyst Based on FCC Supports*”, US DOE, 2008
10. S. K. Vasireddy, A. Adeyiga, “*Use FCC spent catalyst for Fischer – Tropsch reaction*”, Clemson University, 2008

11. O. bayraktar, E. L. Kugler, “*Coke content of spent commercial fluid catalytic cracking catalyst*”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 71 (2003) 867-874
12. O. bayraktar, E. L. Kugler, “*Characterisation of coke on equilibrium fluid catalytic cracking catalysts by temperature – programmed oxidation*”, Applied Catalysis A: General 233 (2002) 197-213
13. C. E. Snape, B. J. andresen, “*Characterisation of coke from FCC refinery catalysts by quantitative solit state*”, Applied Catalysis A: General 129 (1995) 125-132
14. Negadar H., Amin Bazyari, *Nano-ceria-ziconia promoter effects on enhanced coke combustion and oxidation of CO formed in regeneration of silica-alumina coked during cracking of triiopropylbenzen*, Applied Catalysis A: General 353 (2009) 271 – 281
15. D. Wallenstein, B. Kanz, A. Haas, *Influence of coke deactivation and vanadium and nickel contamination on the performance of low ZSM-5 levels in FCC catalysts*.
16. E. Tangstad, A. Andersen, T. Myrstad, *Catalytic behaviour of nickel and iron metal contaminals of an FCC catalyst after oxidative and reductive thermal treatments*, Applied Catalysis A: General 346 (2008) 194 – 199.
17. Oguz Bayraktar, Edwin L. Kugler, *Effect of pretreatment on the performance of metal-contaminated fluid catalytic cracking (FCC) catalysts*, Applied Catalysis A: General 260 (2004) 119 – 124.
18. E. Tangstad, A. Andersen, T. Myrstad, I. M. Dahl, *Passivation of vanadium in an equilibrium FCC catalyst at short contact-times*, Applied Catalysis A: General 313 (2006) 35 – 40.

19. T. Myrstad, E. Rytter, H. Engan, *Effect of nickel and vanadium on sulfur reduction of FCC naphtha*, Applied Catalysis A: General 192 (2000) 299 – 305.
20. Conghua Liu, Youquan Deng, Yuanqing Pan, Shygin Zheng, Xionghou Gao, *"Interactions between heavy metals and clay matrix in fluid catalytic cracking catalysts"*, Applied Catalysis A: General 257 (2004) 145–150.
21. Jun Long, Yuxia Zhu, Yujian Liu, Zhijian Da, Han Zhou, *"Effects of vanadium oxidation number on desulfurization performance of FCC catalyst"*, Applied Catalysis A: General 282 (2005) 295–301.
22. E. Tangstad, T. Myrstad, A.I. Spjelkavik, M. Stocker, *"Vanadium species and their effect on the catalytic behavior of an FCC catalyst"*, Applied Catalysis A: General 299 (2006) 243–249.
23. Shien-Jen Yang, Yu-Wen Chen, Chiuping Lb, *"Metal-resistant FCC catalysts: effect of matrix"*, Applied Catalysis A: General 115 (1994) 59-68.
24. D. Wallenstein, T. Roberie, T. Bruhin, *"Review on the deactivation of FCC catalysts by cyclic propylene steaming"*, Catalysis Today 127 (2007) 54–69.
25. M. Torrealba and M.R. Goldwasser, G. Perot and M. Guisnet, *"Influence of vanadium on the physicochemical and catalytic properties of USHY zeolite and FCC catalyst"*, Applied Catalysis A: General, 90 (1992) 35-49.
26. A. Iwase, S. Ishino, *"Comparison between radiation effects in some fcc and bcc metals irradiated with energetic heavy ions – a review"*, Journal of Nuclear Materials, Volume 276, Issues 1-3, 1 January 2000, Pages 178-18.

27. Szabolcs Magyar, Jenő Hancsók, Dénes Kalló, *“Hydrodesulfurization and hydroconversion of heavy FCC gasoline on PtPd/H-USY zeolite”*, Fuel Processing Technology, Volume 86, Issue 11, 25 July 2005, Pages 1151-1164.
28. L. Z. Sun, N. M. Ghoniem, Z. Q. Wang, *“Analytical and numerical determination of the elastic interaction energy between glissile dislocations and stacking fault tetrahedra in FCC metals”*, Materials Science and Engineering A, Volumes 309-310, 15 July 2001, Pages 178-183.
29. F.V. Pinto, A.S. Escobar, B.G. de Oliveira, Y.L. Lam, H.S. Cerqueira, B. Louis, J.P. Tessonnier, D.S. Su, M.M. Pereira, *“The effect of alumina on FCC catalyst in the presence of nickel and vanadium”*, Applied Catalysis A: General, In Press, Corrected Proof, Available online 6 August 2010.
30. D. Wallenstein, R.H. Harding, J. Witzler, X. Zhao, *“Rational assessment of FCC catalyst performance by utilization of micro-activity testing”*, Applied Catalysis A: General, Volume 167, Issue 1, 5 February 1998, Pages 141-155.
31. D. Wallenstein, R. H. Harding, J. R. D. Nee, L. T. Boock, *“Recent advances in the deactivation of FCC catalysts by cyclic propylene steaming (CPS) in the presence and absence of contaminant metals”*, Applied Catalysis A: General, Volume 204, Issue 1, 6 November 2000, Pages 89-106.
32. N. Jia, X. Zhao, D. Song, M.H. Zhou, Y.D. Wang, *“On the anomalous hardening during annealing of heavily deformed f.c.c. metals”*, Materials Science and Engineering: A, Volume 527, Issues 4-5, 15 February 2010, Pages 1143-1150.
33. E. Tangstad, A. Andersen, E.M. Myhrvold, T. Myrstad, *“Catalytic behaviour of nickel and iron metal contaminants of an FCC catalyst after*

oxidative and reductive thermal treatments”, Applied Catalysis A: General, Volume 346, Issues 1-2, 31 August 2008, Pages 194-199.

34. A.C. Psarras, E.F. Iliopoulou, L. Nalbandian, A.A. Lappas, C. Pouwels, “*Study of the accessibility effect on the irreversible deactivation of FCC catalysts from contaminant feed metals*”, Catalysis Today, Volume 127, Issues 1-4, 30 September 2007, Pages 44-53.

35. Dieter Wallenstein, Mark Seese, Xinjin Zhao, “*A novel selectivity test for the evaluation of FCC catalysts*”, Applied Catalysis A: General, Volume 231, Issues 1-2, 10 May 2002, Pages 227-242.

36. J. M. Whitcombe, I. E. Agranovski, R. D. Braddock, “*Attrition due to mixing of hot and cold FCC catalyst particles*”, Powder Technology, Volume 137, Issue 3, 15 November 2003, Pages 120-130.

37. A. A. Lappas, J. A. Valla, I. A. Vasalos, C. Kuehler, J. Francis, P. O'Connor, N. J. Gudde, “*The effect of catalyst properties on the in situ reduction of sulfur in FCC gasoline*”, Applied Catalysis A: General, Volume 262, Issue 1, 10 May 2004, Pages 31-41.

38. Tarik Omer Ogurtani, “*Mathematical modelling of decoration peak associated with dragging point defects situated selectively at the kink chain with special references to hydrogenated BCC and FCC metals*”, Applied Mathematical Modelling, Volume 21, Issue 1, January 1997, Pages 26-41.

39. Michio Kiritani, “*Similarity and difference between fcc, bcc and hcp metals from the view point of point defect cluster formation*”, Journal of Nuclear Materials, Volume 276, Issues 1-3, 1 January 2000, Pages 41-49.

40. Javier Herbert, Víctor Santes, Maria Teresa Cortez, René Zárata, Leonardo Díaz, “*Catalytic hydrotreating of heavy gasoil FCC feed over a NiMo/ γ -Al₂O₃-TiO₂ catalyst: Effect of hydrogen sulfide on the activity*”, Catalysis Today, Volumes 107-108, 30 October 2005, Pages 559-563.

41. Robert C. Bill, Donald Wisander, "*Recrystallization as a controlling process in the wear of some F.C.C. metals*", *Wear*, Volume 41, Issue 2, February 1977, Pages 351-363.

VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM

BÁO CÁO TÓM TẮT ĐỀ TÀI

NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ TÁI SỬ DỤNG XÚC TÁC THẢI FCC
THÀNH XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH CRACKING DẦU NHỜN THẢI ĐỂ SẢN
XUẤT NHIÊN LIỆU

CNĐT : PHẠM THẾ TRINH

HÀ NỘI – 2010

TÍNH CẤP THIẾT

Ngày nay, nhu cầu về nhiên liệu nói riêng và năng lượng nói chung ngày một tăng, do đó quá trình công nghệ FCC được sử dụng ngày càng nhiều nên lượng xúc tác FCC thải ra là rất lớn. Việc xử lý xúc tác FCC thải ngày càng trở nên quan trọng và được quan tâm nhiều hơn. Trước đây, xúc tác FCC thải ra được xử lý bằng phương pháp đơn giản là đóng rắn rồi chôn lấp (như một loại rác thải nguy hại thông thường). Gần đây, có một số công trình nghiên cứu sử dụng xúc tác FCC thải để làm vật liệu cho giao thông và xây dựng. Tuy nhiên, do giá thành trong việc chế tạo cao nên loại vật liệu này vẫn chưa được ứng dụng rộng rãi, việc chế tạo chủ yếu vẫn được trợ giá theo đặt hàng của các nhà máy lọc dầu nhằm xử lý chất thải nguy hại.

Hơn nữa, với sự phát triển ngày càng tăng của các phương tiện giao thông cơ giới và các động cơ, máy móc công nghiệp, nông nghiệp thì lượng dầu bôi trơn được sử dụng ngày một tăng và do đó lượng dầu bôi trơn thải cũng tăng tương ứng. Dầu bôi trơn thải này nếu thải ra môi trường sẽ gây nên ô nhiễm trầm trọng. Mặt khác, dầu bôi trơn thải có thành phần chủ yếu là các hydrocacbon khối lượng phân tử lớn, độ nhớt rất cao và lẫn nhiều tạp chất vì vậy không thể sử dụng trực tiếp làm nhiên liệu.

Do vậy, đề tài đặt ra mục tiêu là *“nghiên cứu công nghệ phục hồi xúc tác FCC thải để làm xúc tác cho quá trình cracking dầu nhờn thải thu nhiên liệu”*. Như vậy, đề tài không những xử lý được vấn đề tận dụng được nguồn xúc tác FCC thải lớn, tận thu được nhiên liệu từ dầu mỏ mà còn giải quyết được bài toán xử lý chất thải nguy hại.

TỔNG QUAN

Trong phần tổng quan, chúng tôi đi vào tìm hiểu về công nghệ FCC, đặc biệt là xúc tác FCC cũng như khả năng tái sử dụng nó trong công nghiệp.

Xúc tác FCC thải ở dạng rất mịn (khả năng gây bụi là rất lớn) đồng thời chứa nhiều thành phần có khả năng gây ô nhiễm môi trường. Mặt khác, cùng với nhu cầu về nhiên liệu nói riêng và năng lượng nói chung ngày một tăng thì quá trình công nghệ FCC được sử dụng ngày càng nhiều nên lượng xúc tác FCC thải

ra là rất lớn. Vì vậy, vấn đề xử lý xúc tác FCC thải ngày càng trở nên quan trọng và được quan tâm nhiều hơn.

Ban đầu, xúc tác FCC thải ra được xử lý bằng phương pháp đơn giản là đóng rắn rồi chôn lấp (như một loại rác thải nguy hại thông thường)[27]. Tuy nhiên, khi tổng lượng xúc tác thải này ngày càng lớn thì việc chôn lấp mất dần tính thực tế, gây nguy hại cho môi trường. Mặt khác, xúc tác FCC thải vẫn còn có nhiều thành phần và các đặc tính kỹ thuật quý nên việc chôn lấp là một sự lãng phí lớn. Do vậy, trong khoảng 15 năm trở lại đây, trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu ứng dụng để tái sử dụng loại vật liệu xúc tác này.

THỰC NGHIỆM

- Đề tài đi vào các hướng nghiên cứu chính sau:

- Phục hồi xúc tác FCC thải: Đề tài đã tiến hành nghiên cứu quá trình oxy hóa hoàn toàn, loại cốc ra khỏi bề mặt xúc tác.

- Tái sử dụng xúc tác FCC thải cho quá trình cracking dầu nhờn thải thu nhiên liệu: Tiến hành nghiên cứu chi tiết để tìm ra các thông số thích hợp cho phản ứng cracking dầu nhờn thải và nghiên cứu tách các phân đoạn và tinh chế sản phẩm thu được để đáp ứng các chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm.

- Đặc trưng tính chất của xúc tác bằng các phương pháp hiện đại như: phương pháp hấp phụ - nhả hấp phụ nitơ (BET); phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM), và phương pháp TPD-NH₃.

KẾT QUẢ

1. Đã nghiên cứu quá trình loại cốc để phục hồi hoạt tính xúc tác FCC thải và đưa ra các thông số thích hợp cho quá trình loại cốc. Sau khi loại cốc, bề mặt riêng đã tăng lên đáng kể (từ 80 tăng lên 130 m²/g) trong khi vẫn giữ được các tính chất cấu trúc, mao quản của xúc tác. Đề tài đã tiến hành sản xuất thử nghiệm 20 kg xúc tác FCC phục hồi với các thông số thích hợp trên để ứng dụng cho quá trình cracking dầu nhờn thải.

2. Đã nghiên cứu quá trình xử lý sơ bộ nguyên liệu dầu nhờn thải. Sau khi xử lý sơ bộ, hàm lượng nước, cặn cơ học, trị số axit tổng đã giảm đáng kể.

3. Đã nghiên cứu sử dụng xúc tác FCC thải phục hồi ứng dụng để cracking dầu nhờn thải thu nhiên liệu lỏng và đưa ra các thông số thích hợp của quá trình để thu được tối đa thành phần các phân đoạn lỏng.

4. Đã nghiên cứu quá trình bổ xung một số zeolit, oxit nhôm hoạt tính để thay đổi hoạt tính cracking nhằm thu hồi tối đa thành phần phân đoạn nhẹ hoặc thành phần phân đoạn nặng.

5. Đã nghiên cứu quá trình tinh chế sản phẩm sau quá trình cracking. Phương pháp tinh chế được sử dụng là phương pháp hấp phụ. Các thông số tối ưu cho quá trình này:

- Chất hấp phụ: bentonit biến tính được nhồi trong cột hình trụ

- Chiều cao lớp hấp phụ 80 – 100 cm cho cột có đường kính 6cm, tốc độ nạp liệu cho quá trình hấp phụ là 200 ml/h.

6. Đã đề xuất quy trình công nghệ sử dụng xúc tác FCC thải ứng dụng cho quá trình cracking dầu nhờn thải thu nhiên liệu lỏng.

KIẾN NGHỊ

1. Tiếp tục nghiên cứu quá trình phục hồi xúc tác, đặc biệt là vấn đề tách các kim loại tạp chất ra khỏi xúc tác FCC thải để tăng khả năng ứng dụng của xúc tác FCC thải

2. Tiếp tục nghiên cứu ứng dụng xúc tác FCC thải cho nhiều phản ứng cracking các chất thải hữu cơ khác nhau hướng tới mục đích thu nhiên liệu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Hữu Phú, *Cracking xúc tác*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2005

2. Đinh Thị Ngo, *Hóa học dầu mỏ và khí*, Nhà xuất bản Khoa học kỹ thuật, 2009

3. J.aya, J. Monzo, M.V. borrachero, S. velazquez, “*Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst*”, Cement and Concrete Research 33 (2003) 603-609

5. Hsiu-Liang Chen, Yn-Sheng Tsenes, “*Spent fcc catalyst as a pozzolanic material for high performance mortars*”, Cement and Concrete Composites 26 (2004) 657-664

6. Barbara Pacewska, Iwona Wilinska, Jacek Kubissa, “*Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive*”, Thermochimica Acta 322 (1998) 175-181

7. US Patent 5, 096, 498

8. US Patent 4, 231, 801