

Nghiên cứu ảnh hưởng của tính chất nguyên liệu đến quá trình tạo hạt xúc tác cracking dạng công nghiệp bằng công nghệ sấy phun

Trương Đức Hoàn^{1,2}, Ngô Thúy Phượng¹, Đinh Đức Mạnh³, Đặng Thanh Tùng³, Đào Thị Kim Thoa², Vũ Xuân Hoàn^{1*}

¹Viện Dầu khí Việt Nam

²Trường Đại học Bách khoa TP Hồ Chí Minh

³Tập đoàn Dầu khí Quốc gia Việt Nam

Ngày nhận bài 2/2/2021; ngày chuyển phản biện 5/2/2021; ngày nhận phản biện 29/3/2021; ngày chấp nhận đăng 2/4/2021

Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả khảo sát ảnh hưởng của tính chất nguyên liệu trong quá trình sấy phun tạo hạt xúc tác cracking dạng công nghiệp ở quy mô phòng thí nghiệm. Kết quả cho thấy, giá trị pH của nguyên liệu chủ yếu ảnh hưởng đến pha hoạt tính là HY zeolite. Ở giá trị pH cao, môi trường kiềm mạnh (pH 14), cấu trúc zeolite HY bị phá hủy, dẫn đến xúc tác thu được có diện tích bề mặt thấp. Do đó, pH của hỗn hợp nguyên liệu sấy phun nên điều chỉnh về giá trị thấp, tốt nhất là môi trường axit nhẹ (pH 3). Hàm lượng rắn trong nguyên liệu sấy phun ảnh hưởng quyết định đến kích thước hạt xúc tác cracking dạng công nghiệp. Khi tăng hàm lượng rắn trong nguyên liệu thì kích thước hạt xúc tác cracking tăng và đạt giá trị trung bình lớn nhất ở khoảng 40 μm , tương ứng với hàm lượng rắn là 15% khối lượng (KL). Ở hàm lượng rắn cao hơn (20% KL), kích thước hạt xúc tác và diện tích bề mặt riêng có xu hướng giảm. Do đó, hàm lượng rắn trong nguyên liệu phù hợp vào khoảng 15% KL.

Từ khóa: cracking, FCC, sấy phun, zeolite.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Quá trình cracking xúc tác tầng sôi (FCC) là một trong những quá trình chuyển hóa quan trọng nhất được sử dụng trong các nhà máy lọc dầu để chế biến các phân đoạn nặng của dầu thô thành các sản phẩm có giá trị kinh tế cao như xăng, dầu các loại, olefin nhẹ... Xúc tác cracking công nghiệp (xúc tác FCC) đóng vai trò quyết định đến hiệu quả hoạt động của phân xưởng FCC. Hiện nay trên thế giới có khoảng hơn 300 phân xưởng FCC đang hoạt động, hàng năm tiêu thụ khoảng 900 ngàn tấn xúc tác FCC [1, 2].

Xúc tác FCC hiện đại bao gồm hai hợp phần chính là pha hoạt tính và pha nền. Pha hoạt tính thường là các loại zeolite, chủ yếu là Y và ZSM-5, chiếm từ 10-50% khối lượng xúc tác và quyết định chính đến khả năng cracking của xúc tác cũng như hiệu suất sản phẩm xăng và khí. Pha nền chiếm phần còn lại, đóng vai trò chất pha loãng và chất kết dính. Chất pha loãng, phải là chất trơ như cao lanh, đóng vai trò tải nhiệt, hạn chế sự quá nhiệt của các tinh thể zeolite trong quá trình tái sinh, tăng độ bền cơ học của xúc tác, làm giảm lượng Na đầu độc xúc tác... Chất kết dính có thể là các gel của oxit silic, các polyme chứa nhôm, hợp chất chứa đất sét, cũng có thể là aluminosilicat vô định hình. Chất kết dính đóng vai trò gắn kết các hợp phần của xúc tác để tạo hạt vi cầu cho xúc tác FCC [1-3].

Hiện nay, quá trình sản xuất xúc tác FCC chủ yếu được thực hiện theo phương pháp phối trộn (incorporation). Hỗn hợp

nguyên liệu gồm zeolite và các hợp phần chất nền được phối trộn theo công thức nhất định và sử dụng công nghệ sấy phun để tạo hạt vi cầu phù hợp cho thiết bị tầng sôi. Các phân xưởng FCC có cấu hình khác nhau sẽ đòi hỏi kích thước hạt trung bình của xúc tác khác nhau nhằm đảm bảo độ lưu chuyển tốt trong hệ thống. Trong nhiều trường hợp, dựa trên kinh nghiệm của mình các nhà máy lọc dầu sẽ yêu cầu cung cấp loại xúc tác có kích thước hạt phù hợp. Thông thường, kích thước hạt xúc tác FCC yêu cầu nằm trong khoảng 20-100 μm , tốt nhất ở khoảng 40-60 μm [2-4].

Tại Việt Nam, công nghiệp lọc hóa dầu được đẩy mạnh phát triển trong những năm gần đây với 2 phân xưởng RFCC (Residue FCC) được đưa vào hoạt động tại 2 Nhà máy lọc dầu Dung Quất và Nghi Sơn. Tuy nhiên, toàn bộ xúc tác sử dụng cho hai phân xưởng này đều phải nhập khẩu hoàn toàn do trong nước chưa sản xuất được. Với định hướng từng bước nắm bắt và làm chủ công nghệ chế tạo xúc tác FCC, mục tiêu của nghiên cứu này là khảo sát ảnh hưởng của tính chất nguyên liệu đến quá trình tạo hạt xúc tác để từng bước xây dựng được quy trình chế tạo xúc tác cracking công nghiệp ứng dụng cho các nhà máy lọc dầu ở Việt Nam.

Nội dung nghiên cứu

Nguyên liệu, hóa chất

Nguyên liệu, hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu gồm:

* Tác giả liên hệ: Email: hoanvx@vpi.pvn.vn

Effects of feed properties in spray drying formulation of prototype industrial cracking catalysts

Duc Hoan Truong^{1,2}, Thuy Phuong Ngo¹, Duc Manh Dinh³, Thanh Tung Dang³, Thi Kim Thoa Dao², Xuan Hoan Vu^{1*}

¹Vietnam Petroleum Institute

²Ho Chi Minh University of Technology

³Vietnam National Oil and Gas Group

Received 2 February 2021; accepted 2 April 2021

Abstract:

This paper studied the effects of feed properties in spray drying formulation of prototype industrial cracking catalysts at the laboratory scale. The results showed that the pH of the drying feed mainly affected the active phase HY zeolite. At a high pH value, a strongly alkaline medium (pH 14), the HY zeolite structure was completely destroyed, resulting in the cracking catalyst with a low surface area. Hence, the pH of the drying feed should be adjusted to a low value, preferably a slightly acidic medium (pH 3). The solid content mainly affected the particle size of the cracking catalyst. As increasing the solid content in the drying feed, the particle size of the cracking catalysts increased and reached the maximum average value at about 40 μm which corresponded to the solid content of 15 wt.%. At a higher solid content (20 wt.%), the catalyst particle size and surface area tended to decrease. Thus, the solid content of 15 wt.% was considered to be optimal.

Keywords: cracking, FCC, spray drying, zeolite.

Classification number: 2.4

zeolite HY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3-6$), thủy tinh lỏng (Na_2O : 29,4% KL, SiO_2 : 9,6% KL, H_2O : 61% KL), nhôm hydroxid (98%), axit clohydric (36-38%) và cao lanh.

Chuẩn bị nguyên liệu sấy phun

Thủy tinh lỏng (chất kết dính) được pha loãng bằng nước cất, sau đó điều chỉnh pH bằng dung dịch HCl 8M, đồng thời khuấy mạnh. Sau khi đạt đến giá trị pH mong muốn, cao lanh (kaolin) và zeolite (HY) lần lượt được thêm vào hỗn hợp, tiếp tục khuấy mạnh để thu được hỗn hợp nguyên liệu huyền phù đồng nhất.

Thực nghiệm sấy phun

Thí nghiệm sấy phun được thực hiện trên máy B-290 Mini

Spray Dryer của Buchi (Thụy Sĩ). Điều kiện sấy phun: nhiệt độ dòng khí sấy 220°C, tốc độ dòng khí sấy 35,5 l/h, công suất nạp nguyên liệu 1,26 l/h (tương ứng với 70% công suất bơm nạp liệu).

Phương pháp đặc trưng xúc tác

Hấp phụ vật lý nitơ được thực hiện trên máy Tristar II (Micromeritics) tại nhiệt độ -196°C. Trước khi phân tích, mẫu được nung ở 540°C trong 3 h. Sau đó được thổi nitơ liên tục và giữ ở 400°C trong 260 phút để loại ẩm trong mao quản xúc tác bằng bộ chuẩn bị mẫu SmartPrep (Micromeritics). Kính hiển vi điện tử quét (SEM) được thực hiện trên máy EVO MA10 (Carl Zeiss). Mẫu phân tích được gắn vào bộ đế mẫu SEM bằng keo cacbon 2 mặt và được làm sạch trước khi đưa vào buồng chứa mẫu. Phân bố kích thước hạt được thực hiện trên bộ sàng rây. Mẫu sau khi đã cân bằng ở độ ẩm tương đối 50%, đã biết trước khối lượng được cho vào các sàng rây có kích thước lỗ sàng thay đổi. Tiến hành cho sàng rây dao động trong thời gian nhất định, những hạt có kích thước nhỏ hơn lỗ sàng sẽ lọt sàng. Cuối cùng thu được các phần trăm của mẫu ở các khoảng kích thước khác nhau trên sàng.

Kết quả và thảo luận

Quá trình sấy phun là quá trình chuyển đổi dòng nhập liệu dạng lỏng thành sản phẩm dạng hạt. Các yếu tố chính ảnh hưởng đến quá trình tạo hạt xúc tác gồm điều kiện sấy phun và tính chất của hỗn hợp nguyên liệu [3, 4]. Tuy nhiên, khả năng điều chỉnh điều kiện sấy phun với thiết bị sẵn có khá hạn chế nên trong nghiên cứu này, hai thông số chính của nguyên liệu sấy phun là pH và hàm lượng rắn trong nguyên liệu sấy phun được khảo sát. Mục tiêu là tìm ra được giá trị pH và hàm lượng rắn tối ưu để thu được xúc tác cracking dạng công nghiệp có kích thước hạt tốt và diện tích bề mặt lớn.

Ảnh hưởng của pH

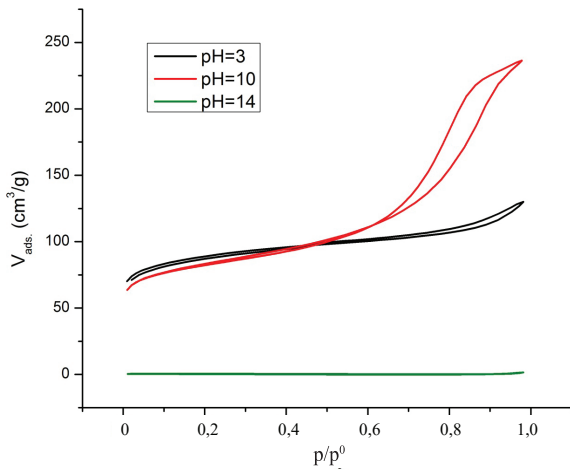
Giá trị pH của nguyên liệu sấy phun là một thông số quan trọng, ảnh hưởng quyết định đến quá trình tạo hạt xúc tác bằng công nghệ sấy phun do tốc độ polymer hóa của silica và độ nhớt của nguyên liệu thay đổi theo giá trị pH. Do đó, để khảo sát ảnh hưởng của pH, mẫu nguyên liệu sấy phun gồm 35% KL HY: 20% KL SiO_2 : 45% KL cao lanh với tỷ lệ rắn R=7,5% KL được sử dụng. Giá trị pH của nguyên liệu được điều chỉnh giảm dần bằng dung dịch HCl 8M. Kết quả phân tích kích thước hạt và hấp phụ vật lý nitơ được trình bày ở các bảng 1, 2 và hình 1.

Từ bảng 1 có thể thấy, kích thước hạt trung bình ở pH 3, 10 và 14 lần lượt là 24,26; 23,70 và 22,57 μm . Ở pH 3 hạt xúc tác thu được có kích thước trung bình lớn hơn so với ở 2 giá trị pH còn lại, tuy nhiên chênh lệch này là không quá lớn. Một điểm quan trọng cần lưu ý là quá trình hiệu chỉnh pH của nguyên liệu từ 14 về 3 sẽ đi ngang qua điểm pH 7, dung dịch silica dễ dàng bị gel hóa. Do đó cần phải điều chỉnh pH nhanh kết hợp với khuấy mạnh để tránh hỗn hợp nguyên liệu bị gel hóa, độ nhớt tăng mạnh, gây khó khăn trong quá trình bơm nguyên liệu.

Bảng 1. Phân bố kích thước hạt của các mẫu xúc tác thu được khi thay đổi pH của nguyên liệu.

Kích thước hạt, μm	<20	20-40	40-80	>80	D_{th}
pH 3	54,17	38,34	5,45	2,04	24,26
pH 10	57,38	35,36	5,33	1,94	23,70
pH 14	65,98	27,03	4,10	2,89	22,57

Kết quả phân tích đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp N_2 của các mẫu được tổng hợp ở pH khác nhau được trình bày ở hình 1. Có thể thấy ở pH 3 và pH 10, mẫu xúc tác thu được có dạng kết hợp loại I+IV, chứng tỏ sự có mặt của hệ thống đa mao quản gồm vi mao quản và mao quản trung bình. Ở áp suất tương đối p/p^0 cao, có sự khác biệt rõ ràng giữa 2 mẫu pH 3 và pH 10. Ở pH 10, sản phẩm thu được có dung lượng hấp phụ tăng mạnh và vòng trễ lớn, chứng tỏ đã hình thành mao quản trung bình lớn hơn so với mẫu pH 3. Riêng ở pH 14, mẫu xúc tác thu được giống vật liệu đặc, không có lỗ xốp, có thể do cấu trúc zeolite bị phá hủy trong môi trường kiềm mạnh [5].



Hình 1. Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 của các mẫu xúc tác thu được khi thay đổi pH của nguyên liệu.

Kết quả đo diện tích bề mặt các mẫu cho thấy, khi pH tăng thì diện tích bề mặt tổng giảm. Ở pH 3, sản phẩm sấy phun có diện tích bề mặt vi mao quản lớn nhất, chứng tỏ hệ vi mao quản của zeolite Y được bảo vệ tốt nhất ở giá trị pH này. Ở pH 10, diện tích bề mặt mao quản trung bình lớn nhất, nhưng diện tích vi mao quản giảm, dẫn đến diện tích tổng giảm (bảng 2). Ở pH 14 thì kết quả diện tích bề mặt rất thấp ($2 \text{ m}^2/\text{g}$). Kết quả này là phù hợp do cấu trúc zeolite Y kém bền trong môi trường kiềm mạnh. Các ion nhôm và silic trong khung mạng bị tấn công bởi ion OH^- và tách ra khỏi khung mạng, đặc biệt ở môi trường kiềm mạnh, nhiệt độ sấy phun cao (220°C), dẫn đến làm sập cấu trúc zeolite [5].

Bảng 2. Diện tích bề mặt của các mẫu xúc tác thu được khi thay đổi pH của nguyên liệu.

Diện tích bề mặt (m^2/g)	pH 3	pH 10	pH 14
Diện tích bề mặt vi mao quản	216	165	-
Diện tích bề mặt mao quản trung bình	115	140	-
Diện tích bề mặt tổng	331	305	2

Như vậy, có thể thấy pH ảnh hưởng mạnh đến hiệu quả của quá trình sấy phun, đặc biệt ở giá trị pH cao (pH 14), cấu trúc zeolite Y bị phá hủy, sản phẩm thu được không có lỗ xốp. Ở giá trị pH thấp (pH 3), cấu trúc zeolite được bảo toàn, kích thước hạt thu được là tốt nhất. Do đó, giá trị pH 3 sẽ được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

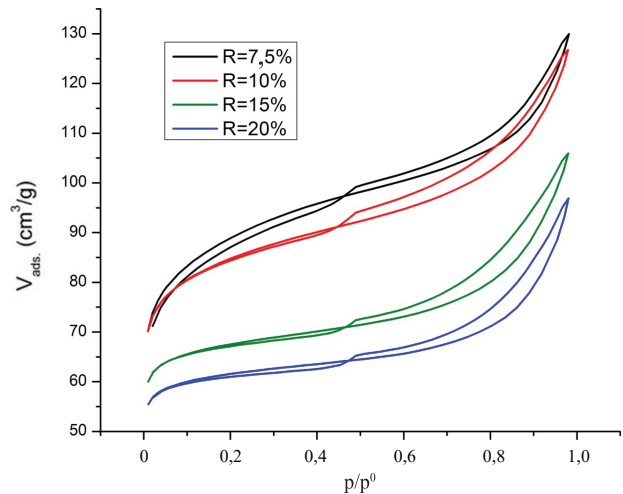
Ảnh hưởng của hàm lượng rắn

Hàm lượng rắn trong hỗn hợp nguyên liệu cũng ảnh hưởng mạnh đến quá trình sấy phun tạo hạt xúc tác cracking dạng công nghiệp. Để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng rắn, trong nghiên cứu này mẫu nguyên liệu với thành phần 35% KL zeolite HY: 20% KL silica: 45% KL cao lanh được giữ nguyên, thay đổi hàm lượng nước để thu được hàm lượng rắn (R) dao động trong khoảng 7,5 đến 20% KL. Giá trị pH của nguyên liệu được điều chỉnh về 3 bằng HCl 8M. Kết quả đo phân bố kích thước hạt, hấp phụ vật lý nitơ và phân tích hình ảnh SEM được trình bày ở bảng 3, 4 và các hình 2, 3.

Bảng 3. Phân bố kích thước hạt của các mẫu xúc tác thu được khi thay đổi hàm lượng rắn trong nguyên liệu (R).

Kích thước hạt, μm	<20	20-40	40-80	>80	D_{th}
R=7,5% KL	54,17	38,34	5,45	2,04	24,26
R=10% KL	55,63	38,21	4,60	1,56	23,59
R=15% KL	20,91	26,07	37,93	15,09	43,89
R=20% KL	23,39	33,07	33,87	9,67	39,79

Kết quả sàng rây cho thấy kích thước hạt tăng rõ rệt từ 24 lên trên 40 μm khi hàm lượng rắn tăng lên 15% KL. Khi hàm lượng rắn tăng lên thì xác suất tương tác giữa các phần tử tăng lên, dẫn đến sẽ tạo thành những phần tử lớn hơn. Khi tiếp tục tăng hàm lượng rắn lên 20% KL thì kích thước hạt có xu hướng bắt đầu giảm đi. Nguyên nhân do hàm lượng rắn quá cao dẫn đến độ nhớt tăng lên làm giảm khả năng chuyển động của các phần tử, giảm khả năng tương tác cũng như gặp nhau của các hợp phân [4].



Hình 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N_2 của các mẫu xúc tác thu được khi thay đổi hàm lượng rắn trong nguyên liệu.

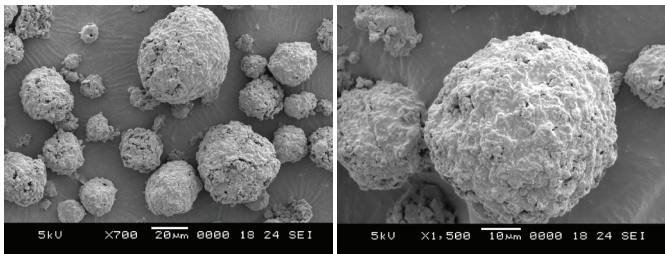
Từ hình 2 có thể thấy, đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N₂ của các mẫu xúc tác thu được khi thay đổi tỷ lệ rắn đều có dạng I-IV, chứng tỏ sự hình thành hệ thống đa mao quản trong mẫu xúc tác. Khi tăng hàm lượng rắn thì dung lượng hấp phụ giảm, đặc biệt mạnh khi hàm lượng rắn ≥15% KL.

Bảng 4. Diện tích bề mặt của các mẫu xúc tác thu được khi thay đổi hàm lượng rắn trong nguyên liệu (R).

Diện tích bề mặt (m ² /g)	R=7,5% KL	R=10% KL	R=15% KL	R=20% KL
Diện tích vi mao quản	216	236	225	211
Diện tích mao quản trung bình	115	87	40	32
Diện tích bề mặt tổng	331	323	265	243

Kết quả phân tích diện tích bề mặt của các xúc tác được trình bày trong bảng 4. Có thể thấy khi tăng hàm lượng rắn thì diện tích bề mặt tổng và diện tích mao quản trung bình của pha nền giảm. Diện tích vi mao quản gần như không đổi, chứng tỏ thay đổi hàm lượng rắn hầu như không ảnh hưởng đến cấu trúc zeolite Y. Như vậy hàm lượng rắn thấp thì có lợi cho sự hình thành cấu trúc xốp, đa mao quản của xúc tác.

Kết quả phân tích hình ảnh SEM trên mẫu đại diện với hàm lượng rắn 15% KL cho thấy sản phẩm xúc tác cracking thu được có hình cầu, kích thước tương đối đồng đều, tập trung ở khoảng 40 μm, phù hợp với kết quả phân tích bằng sàng rây (hình 3).



Hình 3. Ảnh SEM của sản phẩm xúc tác cracking thu được từ mẫu nguyên liệu với hàm lượng rắn 15% KL.

Như vậy, có thể thấy hàm lượng rắn ảnh hưởng lớn đến chất lượng sản phẩm xúc tác thu được. Khi hàm lượng rắn tăng thì kích thước hạt tăng, nhưng diện tích bề mặt tổng giảm. Do đó, hàm lượng rắn tối ưu được lựa chọn là khoảng 15% KL. Ở tỷ lệ

này, ảnh SEM cho kết quả hạt tròn, đồng đều. Kết quả phân tích kích thước hạt cho thấy tạo thành hạt lớn với kích thước trung bình $D_{tb} \sim 40 \mu m$, kết quả phân tích hấp phụ vật lý nitơ cho thấy diện tích bề mặt giảm, nhưng không quá nhiều.

Kết luận

Trong nguyên cứu này, hai thông số quan trọng của nguyên liệu sấy phun đã được khảo sát gồm pH và hàm lượng rắn. Kết quả cho thấy pha hoạt tính HY zeolite dễ bị phá hủy bởi môi trường kiềm. Do đó, pH của nguyên liệu nên duy trì ở khoảng 3, tương ứng môi trường axit yếu. Tuy nhiên, giá trị pH gần như không ảnh hưởng đến kích thước hạt xúc tác cracking thu được. Khác với pH, tăng hàm lượng rắn trong nguyên liệu sấy phun cho phép điều chỉnh kích thước hạt trung bình lên khoảng 40 μm, tương ứng với hàm lượng rắn trong nguyên liệu sấy phun khoảng 15% KL. Kết quả này mở ra khả năng chế tạo hạt xúc tác cracking dạng công nghiệp sử dụng thiết bị sấy phun quy mô phòng thí nghiệm.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ thông qua nhiệm vụ theo Nghị định thư với CHLB Đức, mã số NĐT.43.GER/18. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trần Nam Thanh (2014), Báo cáo tổng kết đề tài “Nghiên cứu khả năng đầu tư xây dựng nhà máy xúc tác FCC tại Việt Nam, Viện Dầu khí Việt Nam.
- [2] E.T.C. Vogt, B.M. Weckhuysen (2015), “Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis”, *Chemical Society Reviews*, 44, pp.7342-7370.
- [3] G.M. Woltermann, J.S. Magee, S.D. Griffith (1993), “Commercial preparation and characterization of FCC catalysts”, *Fluid catalytic cracking: science and technology*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp.105-144.
- [4] J. Andrieu, G. Dessalces, C. Joly-Vuillemin, J.P. Reymond, F. Kolenda (1992), “Spray drying as a shaping technique for catalyst production”, *Drying ‘92 proceedings of the international drying symposium*”, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp.533-542.
- [5] D. Verboekend, N. Nuttens, R. Locus, J. Van Aelst, P. Verolme, J.C. Groen, J. Pérez-Ramírez, B.F. Selsa (2016), “Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions”, *Chemical Society Reviews*, 45, pp.3331-3352.