

NGUYỄN HỮU PHÚ

Cracking

Xúc tác



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

GS. TS. NGUYỄN HỮU PHÚ

CRACKING XÚC TÁC

- **Hoá học**
- **Chất xúc tác**
- **Quá trình công nghệ**



**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI**

Tác giả: GS. TS. NGUYỄN HỮU PHÚ

Chịu trách nhiệm xuất bản:

PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI

Biên tập và sửa bài:

ThS. NGUYỄN HUY TIẾN

NGỌC LINH

Trình bày bìa:

HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

70 Trần Hưng Đạo – Hà Nội

54 – 541
KHKT – 05 546 – 17 – 05

In 700 cuốn, khổ 19 × 27 cm, tại Nhà in KH&CN

Giấy phép xuất bản số: 546 – 17 – 20/5/2005

In xong và nộp lưu chiểu tháng 8 năm 2005.

LỜI NÓI ĐẦU

Việt Nam đang bắt đầu xây dựng các nhà máy lọc dầu và lọc – hoá dầu.

Trong một nhà máy lọc dầu, quá trình cracking xúc tác chiếm một vị trí khá quan trọng. Do đó, các kiến thức cơ bản về hoá học quá trình cracking xúc tác, về bản chất và các phương pháp tổng hợp chất xúc tác và về công nghệ quá trình cracking là hết sức quan trọng đối với những ai đã, đang và sẽ làm việc (học tập, nghiên cứu và vận hành sản xuất) trong lĩnh vực lọc – hoá dầu.

Tôi viết cuốn sách này với sự chân thành muốn đóng góp phần kiến thức ít ỏi của mình cho sự phát triển ngành Dầu khí còn non trẻ của Việt Nam.

Hy vọng rằng, cuốn sách sẽ đem lại những điều có ích cho các sinh viên, bạn bè và đồng nghiệp của tôi đang học tập, nghiên cứu và công tác trong các trường đại học, viện nghiên cứu và các cơ sở sản xuất.

Tôi xin thành thực cảm ơn các lời nhận xét, góp ý của độc giả về cuốn sách này.

GS. TS. Nguyễn Hữu Phú

Phòng Hoá lý – Bé mặt

Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

BẢNG CÁC CHỮ VIẾT TẮT VÀ KÝ HIỆU

Các chữ viết tắt và ký hiệu đã được chú thích ngay lần đầu tiên xuất hiện trong cuốn sách. Tuy nhiên, để cho thuận tiện, nhất là đối với các độc giả chỉ đọc từng phần, chúng tôi nhắc lại tất cả các chữ viết tắt và ký hiệu trong bảng này để dễ dàng theo dõi.

$\tilde{\text{Me}}$	Chuyển dịch nhóm metyl (alkyl)
$\tilde{\text{H}}$	Chuyển dịch hydro (hydrua)
%kl	Phần trăm khối lượng
%LV	Phần trăm thể tích lỏng
%tt	Phần trăm thể tích
ΔG^*	Biến thiên thế đẳng áp (năng lượng tự do) của giai đoạn chuyển dịch ($\tilde{\text{Me}}$, $\tilde{\text{H}}$)
ΔG_{pu}	Biến thiên thế đẳng áp của phản ứng
ΔH_{pu}	Biến thiên entanpy của phản ứng
ΔH_{ht}	Biến thiên entanpy hình thành (nhiệt sinh)
ΔS_{pu}	Biến thiên entropy của phản ứng
ABD	Mật độ khối trung bình (average bulk density)
AFS	Fluosilicat amoni
AFSY	Zeolit Y được xử lý với $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$
Al (E)	Nhôm ở ngoài mạng tinh thể
Al (T)	Nhôm ở trong mạng lưới tinh thể
AP	Điểm anilin, aniline point
ASTM	Ủy ban Thử nghiệm và Vật liệu của Mỹ (American Society for Testing and Materials)
ATB	Sản phẩm giàu aromat đáy thấp
B	Tâm Brönsted
BPSD	Thùng dầu/ngày hoạt động (barrels per calendar day)
C_3^-	Hydrocacbon có mạch cacbon nhỏ hơn 3
$\text{C}_3^=$	Hydrocacbon olefin có mạch 3 cacbon (propylen)
C_5^+	Hydrocacbon có mạch cacbon lớn hơn 5
C_A	Phần trăm trọng lượng cacbon của aromat; phần trăm trọng lượng aromat
CCR	Cặn cacbon Condrason

CD	Mật độ lèn chặt (compacted density)
CI	Chỉ số cetan, cetane index
C_N	Phần trăm trọng lượng cacbon của naphten, phần trăm trọng lượng naphten
C_n^-	Phần hydrocacbon có mạch cacbon nhỏ hơn n
C_n^+	Phần hydrocacbon có mạch cacbon lớn hơn n
CO	Khí oxit cacbon
CO	Dầu giàu hydrocacbon vòng thơm (cycle oil)
C_O	Phần trăm trọng lượng cacbon của olefin, phần trăm trọng lượng olefin
COC	Mô hình suy giảm hoạt tính xúc tác do sự hình thành cốc (coke on catalyst)
C_P	Phần trăm trọng lượng cacbon của parafin, phần trăm trọng lượng parafin
cSt	Đơn vị đo độ nhớt, xenti stoke (St)
D	Tỉ trọng
DCC	Cracking xúc tác sâu (deep catalytic cracking)
DHA	Hydrodealkyl hoá
DMO	Dầu đã xử lý kim loại (demetallized oil)
DO	Dầu gạn (decanted oil)
EBP	Điểm sôi cuối (end boiling point)
EDTA	Etylen diamin tetra axetic (ethylenediaminetetraacetic acid)
ESP	Máy lọc khí tĩnh điện (electrostatic precipitaion)
EXT	Chiết tách aromat
FAU	Faujazit (Faujasite): cấu trúc tinh thể của zeolit Y
FCC	Cracking xúc tác pha lưu thể (fluid catalytic cracking)
FGSV	Van điều chỉnh khí buồng hoàn nguyên
GCRON	RON xác định bằng phương pháp sắc ký khí
HCO	Dầu giàu hydrocacbon vòng thơm nặng (heavy cycle oil)
HSY	Zeolit Y có hàm lượng silic cao (high silic Y zeolite)
IBP	Điểm sôi đầu (initial boiling point)
IUPAC	Union International of the pure and applied chemistry
K_{pu}	Hằng số cân bằng của phản ứng
L	Tâm Lewis
LCO	Dầu giàu hydrocacbon vòng thơm nhẹ (light cycle oil)
LHSV	Tốc độ không gian theo thể tích chất lỏng theo đơn vị thời gian giờ (liquid hourly space velocity)

LPG	Khí dầu mỏ hoá lỏng (liquified petroleum gas)
MAS NMR	Phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân vật liệu rắn (magic angle spinning nuclear magnetic resonance)
MAT	Phép đo hoạt tính xúc tác trong thiết bị MAT (thử hoạt tính dạng vi lượng, micro activity test)
MON	Trị số octan động cơ
MONC	Trị số MON được xác định với xăng không pha chì
MTBE	Metyl tertiary butyl ete, methyl tertiary buthyl ether
MTC	Hệ hỗn hợp khống chế nhiệt độ
N&TN	Nhiệt và thuỷ nhiệt (độ bền nhiệt và thuỷ nhiệt)
NDSTB	Nhiệt độ sôi trung bình
NO _x	Các oxit nitơ (NO ₂ , NO...)
°API	Đại lượng đo mật độ của dầu mỏ
°R	Nhiệt độ theo thang Rankine
P	Poise, đơn vị đo độ nhớt
PONA	Parafin, olefin, naphten và aromat
PP	Polypropylen
R	Nhóm alkyl
RCC	Cracking xúc tác nguyên liệu dầu cặn (residue catalytic cracking)
RE	Cation đất hiếm
RFCC	Cracking xúc tác pha lưu thể dầu cặn
RON	Trị số octan nghiên cứu
RONC	Trị số RON được xác định với xăng pha chì
ROT	Nhiệt độ đầu ra của reactơ (raizơ)
RPT	Rây phân tử (vật liệu ray phân tử)
SA	Aluminosilicat
SAP	Hydro hoá chọn lọc
SBU	Đơn vị cấu trúc thứ cấp (secondary unit building)
SC	Hơi nước - cracking (steam cracking)
SCR	Khử xúc tác chọn lọc (selective catalytic reduction)
SFV	Viscomet Furoi Saybolt
SIMDIS	Phương pháp chưng cất mô phỏng nhiệt độ thấp
SIMS	Phương pháp phổ khối lượng ion thứ cấp (secondary ion mass spectroscopy)
SUV	Viscomet vạn năng Saybolt

TBP	Điểm sôi thực (true boiling point)
TO ₄	Tứ diện gồm 1 tâm T và 4 oxy liên kết
TOS	Mô hình suy giảm hoạt tính xúc tác theo thời gian phản ứng trong dòng
USY	Zeolit Y dạng siêu bền (ultra stabilized Y zeolite)
VGO	Vacuum gas oil, gas oil chân không
V/V	Tỉ số thể tích/thể tích
VPI-5	Tên của một vật liệu họ aluminophosphat
VRDS	Dầu cặn chân không được khử lưu huỳnh
VTB	Sản phẩm đáy tháp chưng cất chân không
WHSV	Tốc độ không gian trọng lượng tính với đơn vị thời gian giờ (weigh hourly space velocity)
xt/d	Tỉ số chất xúc tác/dầu
Y	Zeolit kiểu Y dạng faujazit (Faujasite)
ZSM-11	Zeolit ZSM-11 có mã cấu trúc quốc tế là MEL
ZSM-5	Zeolit ZSM-5 có mã cấu trúc quốc tế là MFI

CHƯƠNG 1

MỞ ĐẦU

Hầu hết các phản ứng hoá học được áp dụng ở quy mô công nghiệp đều là các phản ứng xúc tác. Rất nhiều quá trình công nghệ được cải tiến, hoàn thiện là nhờ những phát minh về chất xúc tác mới. Một trong những quá trình có quy mô công nghiệp lớn nhất là quá trình *cracking xúc tác*. *Cracking là sự chuyển hoá các phân tử lớn của dầu mỏ thành các phân tử hydrocarbon nhỏ hơn thuộc phân đoạn gasolín (xăng).*

1.1. Giới thiệu tổng quát về công nghệ cracking

Các quá trình cracking, thoát tiên, được thực hiện không có mặt chất xúc tác, nhưng về sau, trong 4-5 thập kỷ gần đây, nhiều chất xúc tác cracking liên tục xuất hiện và cải tiến. Hầu hết chất xúc tác cracking là xúc tác axit. Thành tựu quan trọng nhất trong công nghệ cracking xúc tác trong hơn 4 thập kỷ qua là sự phát minh và sự phát triển liên tục của xúc tác zeolit.

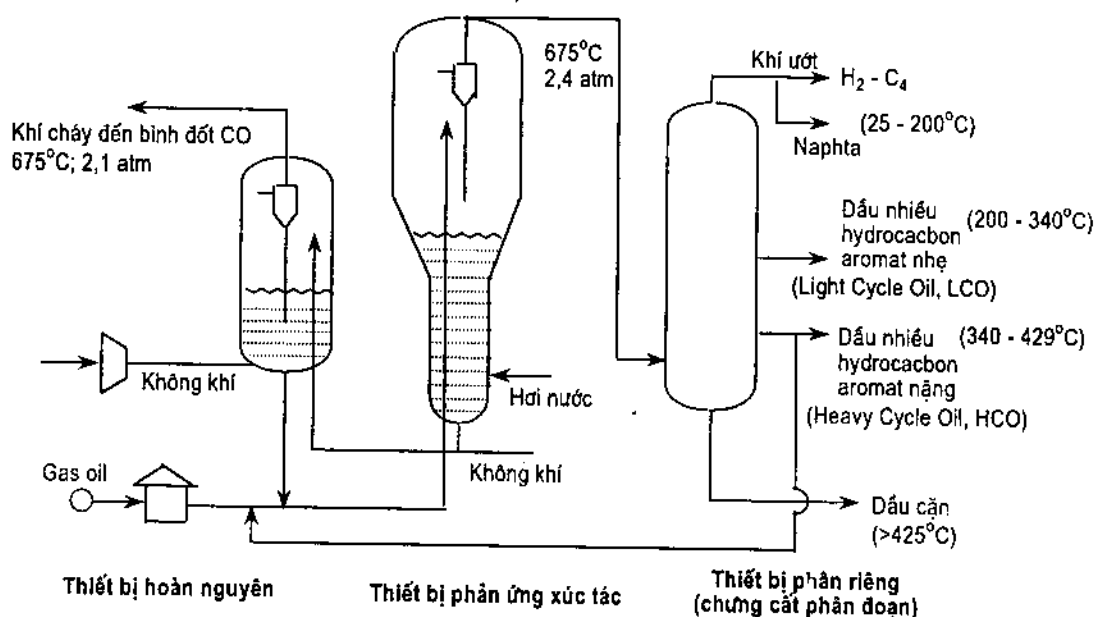
Các zeolit (dạng axit, H-zeolit) xúc tác cho phản ứng cracking dầu mỏ nhanh hơn, hiệu quả hơn rất nhiều so với chất xúc tác dạng aluminosilicat vô định hình trước kia, đến mức người ta phải thay đổi cả thiết kế của các thiết bị cracking cũ, dạng lớp xúc tác ổn định, hoặc dạng lớp xúc tác động (tầng sôi ổn định) thành các reactor ống nhỏ thẳng đứng (reactor - riser). Trong reactor riser, các hạt xúc tác có kích thước nhỏ được chuyển qua reactor rất nhanh nhờ dòng hydrocarbon hoá hơi trong trạng thái lưu thể (fluid), chất xúc tác và hydrocarbon được tiếp xúc nhau trong khoảng thời gian rất ngắn, khoảng 5 - 10 giây*.

Có thể nói, xét về mặt hoá học của nhiều quá trình lọc - hoá dầu (cracking, reforming, izome hoá...) thì quá trình cracking được nghiên cứu nhiều nhất và đã đạt được nhiều thành tựu nhất. Đó là hoá học về axit mạnh, hydrocarbon, carbocation và về zeolit.

Zeolit là vật liệu aluminosilicat tinh thể, bên trong nó chứa những hệ mao quản đồng nhất có kích thước cỡ phân tử. 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 khác ở dạng vô định hình lại hay thay đổi và khó xác định.

Hoá học của quá trình cracking xúc tác sẽ được trình bày tỉ mỉ trong một chương riêng. Tuy nhiên, để hình dung hoá học cracking xúc tác trong ngữ cảnh của thực tế công nghiệp, chúng ta có thể theo dõi một sơ đồ khái quát của một quá trình công nghiệp như sau:

* Vì quá trình cracking xảy ra trong trạng thái lưu thể (fluid) của chất xúc tác và hydrocarbon, nên quá trình xúc tác này thường được gọi là Fluid Catalytic Cracking viết tắt là FCC (cracking xúc tác pha lưu thể)



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

Sơ đồ gồm một reactor chứa lớp xúc tác động, cùng với một bộ phân tách hạt xúc tác và sản phẩm (thiết bị phản ứng xúc tác); một thiết bị hoàn nguyên xúc tác, trong đó cốc - sản phẩm cacbon phân tử lượng cao, được đốt cháy để phục hồi hoạt tính 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 hoàn lưu trở lại reactor cracking. Các tham số công nghệ của quá trình cracking xúc tác thường xảy ra trong reactor ống đứng như sau (bảng 1.1):

Bảng 1.1. Các tham số quá trình cracking xúc tác

Reactor ống đứng	
Nhiệt độ °C	
- Đáy	550
- Đỉnh	510
Áp suất, atm	3
Tỉ số chất xúc tác/dầu	6
Thời gian lưu, s	5 - 7
Thiết bị hoàn nguyên xúc tác	
Nhiệt độ trong xyclon °C	650 - 760
Tỉ số CO/CO ₂ (mol/mol)	0,7 - 1,3 : 1
Áp suất ở đáy của tầng xúc tác động, atm	3,5
Tốc độ dòng pha khí, m/s	60
Thời gian lưu của chất xúc tác rắn, s	30
Hàm lượng cốc của chất xúc tác (%kl)	
- Lối vào	0,8
- Lối ra	< 0,1

Bảng 1.2 trình bày hiệu suất sản phẩm của một quá trình cracking xúc tác với các chất xúc tác khác nhau: zeolit và aluminosilicat.

Bảng 1.2. Các tham số công nghệ và hiệu suất sản phẩm cracking xúc tác

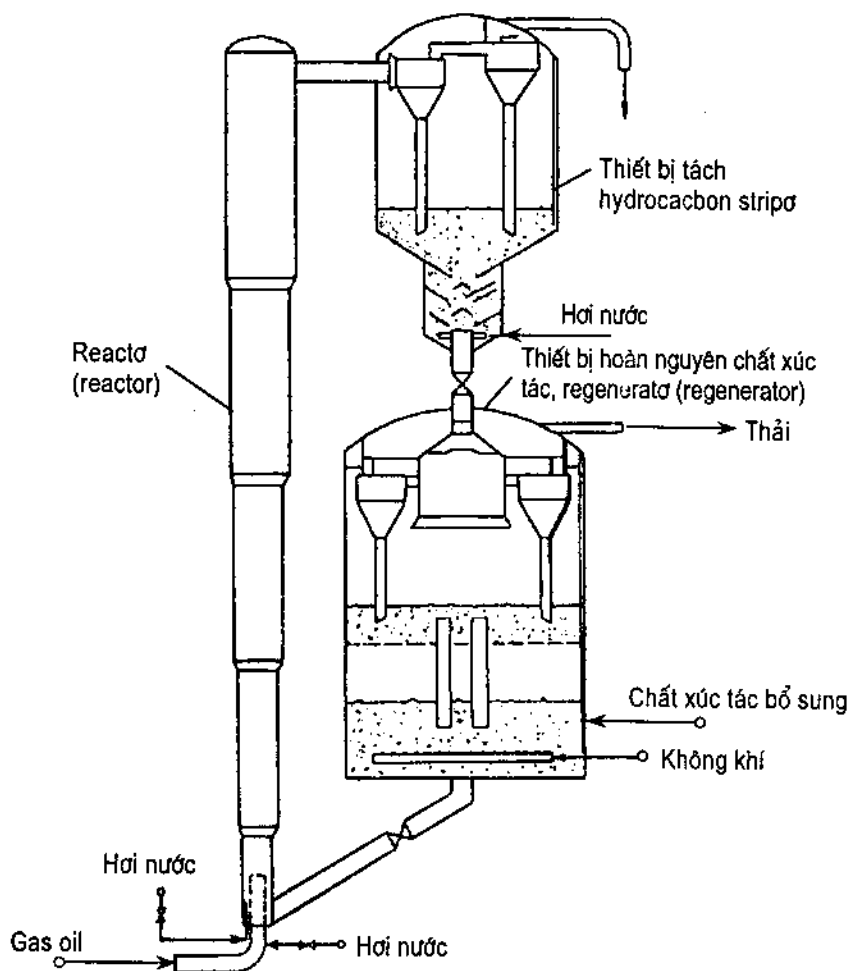
Tham số công nghệ	Durabead5 ^(a)	Durabead1 ^(b)			
Nhiệt độ hơi nguyên liệu vào, °C	476	476			
Nhiệt độ xúc tác vào, °C	548	549			
Nhiệt độ sản phẩm ra, °C	474	471			
Tốc độ không gian thể tích, h ⁻¹	1,0	0,9			
Tỉ số chất xúc tác/dầu (%tt)	1,9	2,0			
Tỉ số hoàn nguyên $\frac{\text{thể tích xúc tác hoàn nguyên}}{\text{thể tích chất xúc tác mới}}$	0,84	0,82			
Hàm lượng hơi nước trong nguyên liệu, %kl	3,6	3,5			
Công suất thiết bị xúc tác bbl/ngày*	12900	13400			
Tốc độ tuần hoàn chất xúc tác, kg/h	136065	136065			
Tốc độ đốt cháy cốc, kg/h	2267	1542			
Khoảng nhiệt độ sôi của dòng nguyên liệu hoàn lưu, °C	215-332	232-327			
Độ chuyển hoá, % thể tích	73,4	49,5			
Hiệu suất cracking, % $\frac{\text{thể tích gasolin}}{\text{thể tích dầu đã chuyển hoá}} \times 100$	77,6	77,3			
		Hiệu suất			
	%tt	%kl	%tt	%kl	
Sản phẩm đáy tháp chưng cất	13,7	15,2	21,3	22,3	
Dầu đốt	12,9	13,3	29,2	29,4	
Gasolin (không có C ₄)	56,9	48,7	38,3	32,4	
Các butan	13,4	8,5	8,5	5,4	
Khí khô (C ₃ và khí nhẹ khác)	-	8,9	-	6,6	
Cốc	-	5,4	-	3,4	
Tổng cộng	-	100	-	100	
n-butan	2,1	1,3	1,1	0,6	
Isobutan	6,5	4,0	2,9	1,8	
Buten	4,8	3,2	4,5	3,0	
Tổng C ₄	13,4	8,5	8,5	5,4	
Tỉ số i-C ₄ /C ₄	1,35	-	0,64	-	
Propan	3,8	2,1	2,4	1,3	
Propylen	4,1	2,4	3,7	2,1	
Tổng C ₃	7,9	4,5	6,1	3,4	
Etan	-	1,3	-	1,0	
Etylen	-	0,6	-	0,4	
Metan	-	1,8	-	1,2	
Hydro	-	0,1	-	0,1	
Sulfua hydro	-	0,6	-	0,5	
Tổng C ₂ và nhẹ hơn	-	4,4	-	3,2	

* bbl: barrel, đơn vị đo thể tích dầu mỏ thường dùng trong giao dịch thương mại, 1bbl = 165 lit.

(a): xúc tác zeolit REHY trong pha nền aluminosilicat vô định hình; (b): xúc tác aluminosilicat vô định hình; %tt: phần trăm tính theo thể tích; %kl: phần trăm tính theo khối lượng

Hiện nay các thiết bị cracking xúc tác đã được nhiều hãng chế tạo và cải tiến (sẽ trình bày ở phần quá trình công nghệ). Tuy nhiên, để hình dung nguyên tắc của reactor dạng ống đứng (reactor - riser) chúng ta khảo sát một sơ đồ reactor cổ điển như trên hình 1-2.

Gas oil được đưa vào phần đáy của reactor - riser với dòng hơi nước rất phân tán, được hoà trộn với chất xúc tác dạng hạt mịn đến từ phần đáy thiết bị hoàn nguyên xúc tác. Đường kính của reactor tăng dần theo chiều cao để giữ cho tốc độ lưu chuyển chất xúc tác hầu như không thay đổi, bởi vì áp suất thủy tĩnh trong ống đứng giảm dần đến đầu ra.

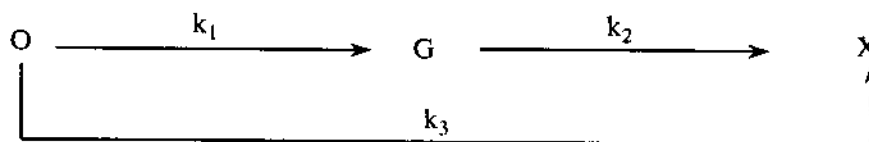


Hình 1.2. Thiết bị cracking xúc tác FCC.

Sau reactor, chất xúc tác được tách ra khỏi sản phẩm nhờ thiết bị tách xyclon. Hydrocarbon được tách bằng hơi nước khỏi chất xúc tác đã bị cốc hoá trong vùng trên của thiết bị tách xyclon. Trong thiết bị hoàn nguyên xúc tác, cốc được đốt cháy, giải phóng chất xúc tác cho chu trình chuyển hoá tiếp theo.

1.2. Giới thiệu sơ đồ chung của các phản ứng cracking

Các phản ứng cracking hydrocacbon được thực hiện bởi các chất xúc tác axit và xảy ra theo cơ chế các hợp chất trung gian carbocation. Về hoá học, các phản ứng carbocation chúng ta sẽ xét sau, còn về mặt công nghệ quá trình, có thể hình dung trong một thiết bị phản ứng xúc tác, phản ứng cracking gas oil được miêu tả như sơ đồ đơn giản sau đây:



Gas oil O, Gasolin G và sản phẩm phụ X.

Qua sơ đồ đó, nhận thấy rằng, để tăng hiệu suất gasolin cần hạn chế các phản ứng cracking sâu, chuyển hoá G thành X. Việc sử dụng reactor - riser, chính là để giảm thiểu sự cracking sâu của gasolin. Mặt khác, cũng có thể nhận thấy rằng, các sản phẩm phụ X nhận được không chỉ từ gasolin mà còn trực tiếp từ gas oil.

1.3. Giới thiệu chung về chất xúc tác cracking công nghiệp

Các xúc tác công nghiệp thường được điều chế từ 3 - 25% (kl) của zeolit tinh thể (đường kính hạt tinh thể zeolit cỡ 1 μm) trong một chất nền (matrix) là aluminosilicat vô định hình và/hoặc khoáng sét. Để bảo đảm chế độ làm việc ở trạng thái lưu thể (fluid) trong dòng hơi hydrocacbon, kích thước hạt xúc tác phải nằm trong khoảng 20 đến 60 μm (đường kính hạt). Zeolit phải được phân tán vào trong pha nền aluminosilicat vô định hình 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 vô định hình.

Nhờ sự khác nhau đó mà xúc tác zeolit có hoạt tính cracking gas oil và độ chọn lọc gasolin cao hơn nhiều so với xúc tác aluminosilicat vô định hình (xem bảng 1.2). Ngày nay, trong chất xúc tác FCC, ngoài các hợp phần cơ bản là zeolit Y (Faujasite) dạng USY và pha nền aluminosilicat vô định hình, người ta còn thêm vào các zeolit phụ gia (với hàm lượng từ 1 đến 10% khối lượng) H-ZSM-5, HZSM-11, H-Beta... để gia tăng chỉ số octan của gasolin hoặc gia tăng hàm lượng olefin nhẹ trong thành phần khí cracking, và thêm một số phụ gia thụ động hoá kim loại (xem mục chất xúc tác cracking).

1.4. Các đặc trưng về nguyên liệu cho cracking xúc tác (FCC)

Các nhà lọc dầu phải chế biến nhiều loại dầu thô khác nhau. Chất lượng của dầu thô thường bị biến đổi theo từng vùng khác nhau, do đó, người ta phải xác định rõ các tính chất đặc trưng của từng loại nguyên liệu để đảm bảo sự vận hành ổn định của các công đoạn chế biến (cracking, reforming...) trong một nhà máy lọc dầu.

Đặc trưng nguyên liệu FCC là một nhiệm vụ rất quan trọng cho sự hoạt động của công đoạn FCC. Nhờ đó, người ta có thể chọn chất xúc tác, xử lý các sự cố, tối ưu hoá quá trình cracking xúc tác.

Hai yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến chất lượng của nguyên liệu FCC là:

- các hydrocacbon;
- các tạp chất;

chứa trong nguyên liệu FCC.

1.4.1. Phân loại các hydrocacbon

Các hydrocacbon trong nguyên liệu FCC thường được phân thành parafin, olefin, naphten và các aromat (hydrocacbon chứa vòng thơm) viết tắt là PONA.

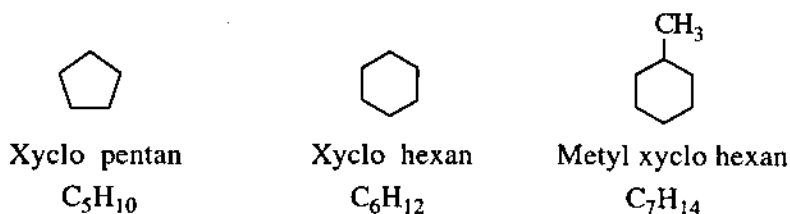
• **Parafin:** parafin là các hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh có công thức hoá học là C_nH_{2n+2} .

Nói chung, nguyên liệu FCC chứa chủ yếu các hydrocacbon parafin. Hàm lượng của cacbon trong parafin chiếm khoảng 50 đến 65% khối lượng của nguyên liệu. Parafin dễ bị cracking và tạo ra lượng sản phẩm lỏng nhiều nhất. Parafin tạo ra gasolin nhiều nhất, khí nhiên liệu ít nhất, nhưng cũng có giá trị octan thấp nhất.

• **Olefin:** olefin là các hydrocacbon chưa bão hoà, có công thức là C_nH_{2n} . So với parafin, olefin là hợp chất kém bền hơn và có thể phản ứng với nhau hoặc với các chất khác như oxy, và với dung dịch brom. Olefin không tồn tại trong tự nhiên, nó có mặt trong nguyên liệu FCC là do các quá trình xử lý trước đó, ví dụ như, do cracking nhiệt, hoặc do cracking xúc tác...

Olefin không phải là hợp phần mong muốn trong nguyên liệu FCC vì olefin thường bị polyme hoá tạo ra các sản phẩm như cốc và nhựa. Hàm lượng olefin tối đa trong nguyên liệu FCC là 5%kl.

• **Naphten:** Naphten có công thức C_nH_{2n} cũng như công thức hoá học của olefin. Olefin có cấu trúc mạch thẳng (chính xác hơn là mạch hở), còn naphten là parafin có cấu trúc mạch vòng. Naphten là hợp chất bão hoà. Ví dụ, các naphten như xyclopentan, xylcohexan, metyl-xylcohexan có cấu trúc vòng như sau:



Naphten cũng là hợp phần mong muốn trong nguyên liệu FCC vì chúng tạo ra gasolin có giá trị octan cao. Gasolin được tạo ra từ naphten có nhiều aromat hơn, và là gasolin nặng hơn so với gasolin được sản xuất từ cracking parafin.

- **Aromat:** aromat (C_nH_{2n-6}) tương tự như naphten, nhưng chứa vòng cacbon chưa bão hoà và khá ổn định. Aromat là các hợp chất chứa ít nhất một vòng benzen. Vòng benzen rất bền và không bị cracking. Các aromat là hợp phần mong muốn cho nguyên liệu FCC hiện nay, vì sẽ tạo ra gasolin có giá trị octan cao.

Cracking các aromat thường xảy ra sự phân cắt các mạch nhánh và tạo ra các hydro-cacbon phân tử nhỏ. Ngoài ra, một số tổ hợp chất aromat đa vòng có thể tạo ra những mạng cacbon nằm lại trên bề mặt chất xúc tác (cốc), hoặc các sản phẩm đa phân tử khác (nhựa).

Trong tương lai, khi hàm lượng benzen trong gasolin bị hạn chế ngặt nghèo thì có lẽ aromat không phải là hợp phần ưa chuộng cho nguyên liệu FCC.

1.4.2. Các tính chất vật lý của nguyên liệu FCC

Đặc trưng nguyên liệu FCC bao gồm việc xác định các tính chất hoá học và vật lý của nguyên liệu. Song, các kỹ thuật phân tích quá nhạy và chính xác như phổ khối là không thích hợp cho các hoạt động công nghệ thường ngày, do đó người ta thường phải sử dụng các tính chất vật lý để đánh giá nhanh chất lượng nguyên liệu. Các phòng thí nghiệm của các nhà máy lọc dầu thường được trang bị các dụng cụ, thiết bị cần thiết để thực hiện việc thử nghiệm các tính chất vật lý thông thường của nguyên liệu như:

- Tỷ trọng, độ $^{\circ}API$;
- Cấu trúc nguyên liệu;
- Điểm anilin;
- Chỉ số khúc xạ (RI);
- Số brom (BN) và chỉ số brom (BI);
- Độ nhớt;
- Cacbon Conradson, Ramsbottom, Micro-cacbon và cacbon không tan trong heptan.

• Tỷ trọng, độ $^{\circ}API$

Tỷ trọng (density, D) là một đại lượng để đo mật độ chất lỏng: D của chất lỏng là tỉ số của trọng lượng một thể tích chất lỏng với trọng lượng của thể tích nước tương ứng, tại một nhiệt độ đã cho, ví dụ ở nhiệt độ $15,5^{\circ}C$. Độ $^{\circ}API$ là đại lượng đo mật độ của hydrocacbon lỏng.

So với tỷ trọng, độ $^{\circ}API$ xác định các thay đổi mật độ của chất lỏng ở mức độ nhỏ hơn (nhạy hơn). Ví dụ, từ $24^{\circ}API$ đến $26^{\circ}API$ tương ứng với sự thay đổi của tỷ trọng là 0,011. Với sự thay đổi $2^{\circ}API$ đó có thể ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất sản phẩm cracking.

Giữa $D_{15,5}$ và $^{\circ}API$ có mối liên hệ sau đây:

$$D_{15,5^{\circ}C} = \frac{141,5}{131,5 + ^{\circ}API} \quad (1.1)$$

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{D_{15,5^{\circ}C}} - 131,5 \quad (1.2)$$

Vì mật độ tính theo °API tỉ lệ nghịch với tỉ trọng D, nên °API càng cao thì chất lỏng càng nhẹ. Trong chế biến dầu mỏ, °API thường được đo hàng ngày đối với mỗi nguyên liệu và sản phẩm. Phương pháp tiêu chuẩn ASTM D-287 là phép thử được thực hiện hàng ngày bởi một kỹ thuật viên của phòng thí nghiệm hoặc bởi một công nhân vận hành phân xưởng. Người ta dùng một tỉ trọng kế (hydrometer) khắc °API cắm vào một ống đong đựng hỗn hợp cần đo, đọc giá trị °API và nhiệt độ của chất lỏng. Sau đó căn cứ vào các bảng chuẩn quy đổi về °API ở 15,5°C.

Đối với nguyên liệu giàu parafin (sáp nến), người ta phải gia nhiệt đến ~49°C trước khi nhúng tỉ trọng kế. Gia nhiệt để làm cho sáp nóng chảy và để đọc chính xác. Theo dõi °API hàng ngày giúp cho công nhân vận hành hiểu được tình hình hoạt động của phân xưởng cracking. Cùng một khoảng nhiệt độ chưng cất như nhau, phân đoạn có 26°API dễ bị cracking hơn so với phân đoạn 24°API, vì nguyên liệu với 26°API nhiều parafin mạch thẳng dài hơn. Khi tiếp xúc với chất xúc tác ở nhiệt độ ~700°C, chúng dễ bị phân cắt thành các sản phẩm có giá trị.

Parafin mạch thẳng dài rất có lợi cho cracking và nó dễ bị cracking, tạo ra nhiều gasolin và LPG (khí dầu mỏ, liquified petroleum gas), tạo ra tối thiểu các sản phẩm nhựa và khí khô.

Các giá trị °API cung cấp những thông tin quan trọng về phẩm chất nguyên liệu. Tuy nhiên sự dịch chuyển các giá trị °API cũng còn liên quan đến nhiều tính chất khác của nguyên liệu như dạng cacbon, điểm anilin, do đó, người ta phải đo các tham số khác để đặc trưng đầy đủ tính chất của nguyên liệu.

• *Chưng cất nguyên liệu*

Các số liệu về khoảng nhiệt độ chưng cất cung cấp các thông tin quan trọng về phẩm chất và thành phần của nguyên liệu. Nguyên liệu cho công đoạn cracking xúc tác là một hỗn hợp được pha trộn từ nhiều gas oil của các công đoạn chưng cất dầu thô, chưng cất chân không, xử lý nhựa đường bằng dung môi, và từ lò cốc. Một số nhà lọc dầu còn mua thêm nguyên liệu FCC bên ngoài nhà máy để đảm bảo thành phần nguyên liệu đạt chất lượng thích hợp. Một số nhà lọc dầu chế biến dầu cặn từ chưng cất khí quyển và chưng cất chân không. Trong những năm gần đây, người ta có khuynh hướng chế biến gas oil nặng và dầu cặn. Dầu cặn là phần dầu ứng với điểm sôi trên 565°C. Mỗi một nguyên liệu FCC có những đặc tính riêng của mình.

Số lượng và phương pháp thử nghiệm đối với từng mẻ nguyên liệu tùy thuộc vào các nhà lọc dầu. Một số nhà lọc dầu tiến hành phân tích hàng ngày, một số khác từ một đến 3 lần một tuần và một số khác nửa một lần một tuần. Số lần phân tích phụ thuộc vào các kết quả chưng cất, sự biến đổi nguồn dầu thô, và tình hình nhân sự của phòng thí nghiệm nhà máy.

Chưng cất phân đoạn đầu thô trong phòng thí nghiệm được tiến hành bằng cách đo nhiệt độ của hơi chưng cất ở điểm sôi ban đầu (IBP, initial boiling point) ứng với các phân đoạn, % thể tích: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 và 95; và điểm sôi cuối cùng (EBP, end boiling point). Ba phương pháp tiêu chuẩn ASTM thường được sử dụng để đo điểm sôi D-86, D-1160 và D-2887.

D-86 là phương pháp phổ biến nhất trong các nhà máy lọc dầu. Chưng cất được thực hiện ở áp suất khí quyển, khi mẫu có EBP thấp hơn 400°C. Trên nhiệt độ đó, mẫu bắt đầu bị cracking nhiệt. Sự cracking nhiệt được biểu hiện bởi sự sụt giảm nhiệt độ của hơi chưng cất, có khói nâu xuất hiện và áp suất của hệ tăng. Hầu hết các nguyên liệu cho FCC hiện nay đều nặng, không thích hợp với phương pháp D-86, phương pháp này được sử dụng cho các sản phẩm nhẹ.

Phương pháp D-1160 được thực hiện ở điều kiện chân không (1mmHg). Các kết quả đo được chuyển đổi về điều kiện áp suất thường bằng bảng cho sẵn. Một số thiết bị mới sản xuất có phần mềm chuyển đổi tự động. D-1160 có giới hạn cực đại EBP khoảng 538°C ở áp suất khí quyển. Cao hơn nhiệt độ đó, mẫu bắt đầu bị cracking nhiệt.

D-2887 là phương pháp chưng cất mô phỏng nhiệt độ thấp (SIMDIS. Simulated distillation), người ta đo % thể tích của phân đoạn có nhiệt độ sôi thực (TBP, true boiling point) bằng phương pháp sắc ký khí (GC, gas chromatography). Tương tự như D-1160, phương pháp D-2887 bị giới hạn ở nhiệt độ sôi cực đại ~538°C. Tuy nhiên, với các hệ GC mới, người ta có thể đo được các nhiệt độ sôi cao đến 750°C. Nhờ phương pháp này, người ta có thể đo được nhiệt độ sôi của các nguyên liệu nặng chứa dầu cặn và đặc trưng các đầu thô. So với phương pháp D-1160, phương pháp SIMDIS có thao tác đơn giản hơn, độ lặp lại tốt hơn và đo điểm IBP và nhiệt độ sôi của điểm 5% và 10% chính xác hơn.

Các số liệu chưng cất cung cấp các thông tin về phân đoạn nguyên liệu nhẹ có nhiệt độ sôi thấp hơn 343°C. Các nguyên liệu nhẹ này thường cho hiệu suất LCO cao và độ chuyển hoá thấp. Các nguồn nguyên liệu nhẹ thường là các gas oil của các công đoạn chưng cất khí quyển, chưng cất chân không nhẹ và sản phẩm nhẹ của lò cốc. Nguyên liệu nhẹ có độ chuyển hoá thấp vì các lý do sau đây:

- Các sản phẩm hydrocacbon nhẹ thường khó bị cracking hơn.
- Gas oil nhẹ từ lò cốc chứa rất nhiều aromat.
- Aromat nhẹ có mạch bên thì phần mạch bên dễ bị cracking.

Nói chung, nguyên liệu nhẹ được sử dụng rất hạn chế. Tuy nhiên gas oil nhẹ trong nguyên liệu FCC làm giảm lượng cốc trên chất xúc tác, có nghĩa là làm giảm nhiệt độ hoàn nguyên xúc tác.

Các số liệu chưng cất cho biết thông tin về phần nguyên liệu có nhiệt độ sôi trên 482°C. Phần nguyên liệu này có khuynh hướng tạo cốc bề mặt và chứa nhiều tạp chất như các hợp chất chứa kim loại và nitơ, tạo ra sản phẩm lỏng ít hơn, còn cốc và khí thì nhiều hơn.

• *Điểm anilin*

Anilin là một amin thơm ($C_6H_5NH_2$). Khi được sử dụng làm dung môi, anilin hoà tan chọn lọc các phân tử aromat ở nhiệt độ thấp, còn parafin và naphten ở nhiệt độ cao hơn. Anilin được sử dụng để xác định hàm lượng các hydrocacbon thơm (độ aromat) của các sản phẩm dầu mỏ, trong đó có nguyên liệu cho FCC. *Điểm anilin (AP)* là nhiệt độ tối thiểu để hoà tan hoàn toàn một mẫu dầu vào anilin.

Phương pháp ASTM D-611 được thực hiện bằng cách gia nhiệt một hỗn hợp 50/50 mẫu và anilin cho đến khi thành một pha đồng thể. Sau đó, hỗn hợp được làm lạnh; nhiệt độ tại đó hỗn hợp bắt đầu xuất hiện mẫu đục, là điểm anilin. Phép thử được tiến hành nhờ một nguồn sáng chiếu qua mẫu.

AP tăng với sự tăng hàm lượng parafin (độ parafin) và giảm với độ aromat. Điểm anilin cũng tăng theo trọng lượng phân tử. Naphten và olefin có giá trị nằm giữa parafin và aromat. Điểm anilin cao hơn $93^{\circ}C$ đặc trưng cho nguyên liệu parafin, thấp hơn $65^{\circ}C$ đặc trưng cho aromat.

Điểm anilin được dùng để xác định độ aromat của gas oil và các nguyên liệu nhẹ. Giữa AP và chỉ số khúc xạ có mối quan hệ tương hỗ. Do đó, người ta còn sử dụng chỉ số khúc xạ để đặc trưng nguyên liệu FCC.

• *Chỉ số khúc xạ*

Tương tự như điểm anilin, chỉ số khúc xạ (RI, refractive index) cho biết hàm lượng aromat của mẫu. RI càng cao, aromat càng nhiều và mẫu càng khó bị cracking. Một mẫu có RI bằng 1,5105 bị cracking khó hơn mẫu RI 1,4990. Chỉ số khúc xạ được đo bởi phương pháp thực nghiệm (ASTM D-1218) hoặc được xác định theo quan hệ chuyển đổi theo hệ thức TOTAL từ AP. Trong phòng thí nghiệm, người ta đo RI bằng khúc xạ kế. Đối với những mẫu dầu có màu tối và độ nhớt cao, cả AP và RI đều bị hạn chế về độ chính xác và khả năng sử dụng.

• *Số brom và chỉ số brom*

Số brom (ASTM D-1159) và chỉ số brom (ASTM D-2710) là các phương pháp định tính xác định số tâm phản ứng của mẫu. Brom phản ứng không chỉ với các liên kết olefin mà còn với các phân tử bazơ chứa nitơ và với một số dẫn xuất aromat chứa sulfua. Tuy nhiên, olefin là các tâm phản ứng chủ yếu nhất, nên số Brom được dùng để đánh giá hàm lượng olefin (độ olefin) trong nguyên liệu.

Số brom là số gam brom được dùng để tác dụng với 100 g mẫu. Các số brom điển hình là:

- Nhỏ hơn 5 đối với nguyên liệu đã qua hydro - xử lý.
- 10 đối với gas oil nặng từ công đoạn chưng cất chân không.
- 50 đối với gas oil từ lò cốc.

Theo kinh nghiệm thực tế, phần olefin của mẫu bằng một nửa số brom.

Chỉ số brom là số mg của brom được dùng để tác dụng với 100 g mẫu. Chỉ số này được dùng trong công nghệ hoá học đối với các nguồn nguyên liệu có hàm lượng olefin rất thấp.

• **Độ nhớt**

Độ nhớt biểu thị thành phần hoá học của một mẫu dầu. Khi độ nhớt của mẫu tăng, hàm lượng parafin tăng, hàm lượng hydro tăng và hàm lượng aromat giảm.

Độ nhớt được đo ở 2 nhiệt độ khác nhau, đặc biệt ở 38°C và 99°C. Đối với nhiều nguyên liệu FCC, mẫu dầu khá đặc và sệt ở 38°C nên mẫu được gia nhiệt khoảng 50°C. Các số liệu về độ nhớt được tìm thấy trên biểu đồ "nhiệt độ - độ nhớt" (trong các sổ tay lọc - hoá dầu). Độ nhớt không biến đổi tuyến tính với nhiệt độ, nhưng trên các biểu đồ đó, người ta đã hiệu chỉnh để có quan hệ tuyến tính.

Độ nhớt là một thước đo độ bền chảy của một chất lỏng. Đơn vị đo độ nhớt tuyệt đối là poise (P). Song việc xác định độ nhớt tuyệt đối thường không đơn giản, do đó, người ta thường sử dụng *độ nhớt động* (kinematic (flowing) viscosity). Độ nhớt động được xác định bằng cách đo thời gian chất lỏng chảy qua một ống dạng mao quản có đường kính và độ dài quy định. Đơn vị đo độ nhớt động là stoke (st).

Giữa độ nhớt tuyệt đối và độ nhớt động có quan hệ:

$$St = \frac{P}{d} \quad (1-3)$$

trong đó, $P = 0,1 \text{ Ns/m}^2 = 1 \text{ dyn.s/cm}^2 = 1 \text{ g/cm.s}$;

$$St = 1 \text{ cm}^2/\text{s};$$

$$d = \text{khối lượng riêng, g/cm}^3.$$

Độ nhớt Saybolt (ASTM D-88) là đại lượng được sử dụng phổ biến nhất để đo độ nhớt của dầu mỏ, của nguyên liệu FCC. Phương pháp Saybolt có hai dạng:

- Viscomet vạn năng Saybolt (SUV, Saybolt universal viscometer) áp dụng cho dầu nhẹ.
- Viscomet furol Saybolt (SFV) dùng cho dầu nặng.

Cả hai cách đều dựa trên nguyên tắc đo thời gian chảy của một thể tích mẫu cố định qua một ống mao quản ở một nhiệt độ đã cho.

Sự khác nhau giữa hai dụng cụ đo nói trên là đường kính bên trong của ống chảy khác nhau. SUV có đường kính trong của ống là 0,176 cm, của SFV là 0,315 cm. SUV được dùng cho các mẫu có thời gian chảy lớn hơn 600 sec. Đối với các gas oil thông thường nhất, thời gian chảy là đủ ngắn nên được đo bằng SUV. Kích thước của ống trong hai phương pháp đo được chọn sao cho độ nhớt Furol của dầu bằng 1/10 độ nhớt Universal ở cùng một nhiệt độ.

• **Cacbon: Conradson, Ramsbottom, Micro-cacbon và cacbon không tan trong heptan**

Một vấn đề hiện nay vẫn chưa được nghiên cứu một cách đầy đủ trong công nghệ cracking xúc tác là cặn cacbon của nguyên liệu. Người ta chưa có cách xác định chính xác

và ảnh hưởng của nó đến việc tạo cốc.

Cặn cacbon được định nghĩa là cặn được tạo ra sau khi mẫu bị phân huỷ nhiệt.

Các thiết bị cracking xúc tác thường có khả năng giới hạn đốt cháy cốc, do đó sự có mặt của cặn cacbon trong nguyên liệu sẽ tạo ra lượng cốc nhiều hơn và làm giảm rõ rệt năng suất của thiết bị FCC. Gas oil thông thường dùng làm nguyên liệu FCC có ít hơn 0,5% khối lượng cặn cacbon, những nguyên liệu chứa dầu cặn, hàm lượng cặn cacbon lên đến 15% khối lượng.

Hiện nay có 4 phương pháp được sử dụng để xác định cặn cacbon trong nguyên liệu FCC:

- Conradson
- Ramsbottom
- Micro-cacbon
- Không tan trong heptan

Các phương pháp đó chỉ ra đặc trưng sự hình thành các dạng cốc của nguyên liệu. Mỗi một phương pháp có những ưu điểm và nhược điểm của mình, và không một phương pháp nào có thể cung cấp một định nghĩa chính xác về cặn cacbon hoặc về cặn asphalten.

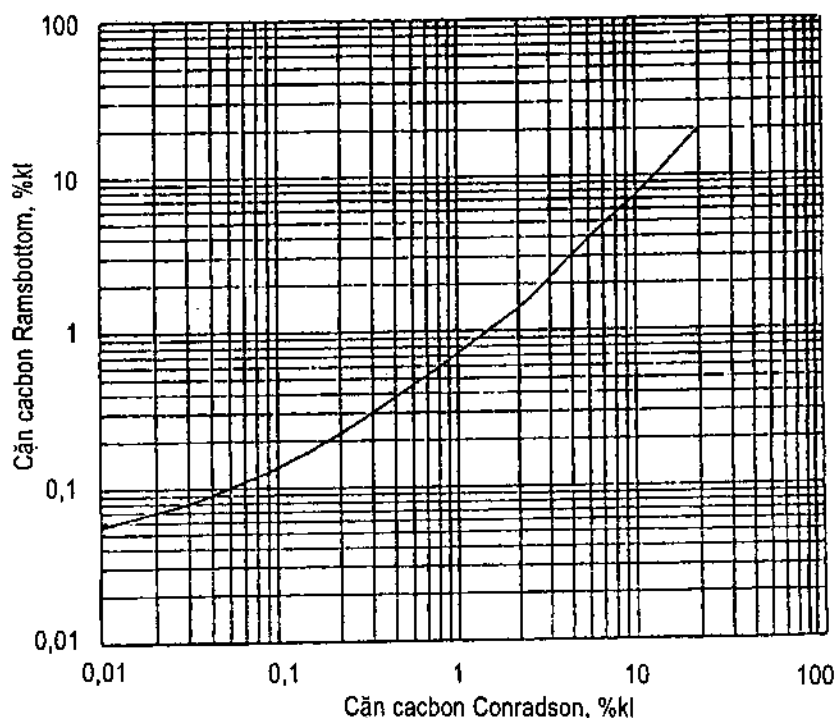
• Xác định cặn Conradson theo phương pháp ASTM D-189 bằng cách đo cặn cacbon sau khi bay hơi mẫu bằng phân huỷ nhiệt. Mẫu được cho vào đĩa đã cân sẵn. Sau đó được gia nhiệt bằng đèn ga cho đến khi hơi của mẫu ngừng cháy và không thấy khói xám bốc ra. Sau khi làm nguội, đĩa đựng mẫu được cân lại để tính toán % cặn cacbon. Phép thử đó mặc dù khá đơn giản và phổ biến, song không cho kết quả tốt về đặc điểm hình thành cốc của nguyên liệu FCC, bởi vì nó chỉ cho biết cặn tạo ra do hiệu ứng nhiệt chứ không phải do hiệu ứng xúc tác. Ngoài ra, phương pháp này có độ lặp lại không cao, tốn công và khá phụ thuộc vào người thực hiện.

• Phương pháp Ramsbottom ASTM D-524 được dùng để xác định cặn cacbon. Mẫu được cho vào một bình cầu thủy tinh đã cân trước, sau đó lắp bình cầu vào bếp gia nhiệt trong 20 phút. Nhiệt độ của bếp giữ ở 553°C. Sau 20 phút, bình cầu được làm nguội và cân. So với phương pháp Conradson, thì phương pháp Ramsbottom chính xác hơn và độ lặp lại tốt hơn.

Cả hai phương pháp đều cho các kết quả tương tự nhau và có mối tương quan với nhau (hình 1.3).

• Phương pháp xác định microcacbon hiện nay còn gọi là phương pháp micro sử dụng một dụng cụ đo cacbon Conradson. Phương pháp micro (ASTM D-4530) cho các kết quả cũng tương tự như phương pháp Conradson (ASTM D-189).

• Phương pháp không tan trong heptan (ASTM D-3279) được sử dụng phổ biến để xác định hàm lượng asphalten trong nguyên liệu. Asphalten là các cụm vật liệu được tạo ra từ



Hình 1.3. Mối quan hệ giữa cặn cacbon Ramsbottom và Conradson.

các mạng aromat đa nhân, nhưng cho đến nay người ta vẫn chưa hiểu được một cách rõ ràng về cấu trúc phân tử của chúng. Các asphalten không tan trong các parafin $C_5 - C_7$. Lượng các asphalten bị kết lắng luôn thay đổi từ dung môi này đến dung môi khác. Do đó, điều quan trọng là: giá trị asphalten đo được phải tương ứng với một dung môi tương ứng. Người ta thường dùng phương pháp không tan trong heptan và pentan để xác định asphalten. Mặc dù cả hai cách này không cho một định nghĩa rõ ràng về asphalten, nhưng chúng tạo ra một giải pháp thực tế để đánh giá các chất khởi đầu tạo ra cốc trong các nguồn nguyên liệu cho FCC.

Xin lưu ý rằng, theo định nghĩa truyền thống thì lượng cặn không tan trong heptan được gọi là asphalten và nhựa (resin). Hiệu số của lượng cặn không tan trong pentan và heptan là resin. Resin là tập hợp các phân tử lớn hơn aromat và nhỏ hơn asphalten.

1.4.3. Các tạp chất

Trong những năm gần đây, các nhà lọc dầu phải chế biến các nguồn dầu thô nặng hơn, làm cho lợi nhuận từ lọc dầu trở nên ít hơn. Nhưng như người ta nói: “ít còn hơn không”, do đó các thiết bị cracking - một trong những công đoạn chủ yếu trong nhà máy lọc dầu, được thiết kế đa năng để đáp ứng mọi nguồn nguyên liệu khác nhau. Các nguồn nguyên liệu FCC hiện nay đều là nguyên liệu nặng và chứa nhiều tạp chất lưu huỳnh, nitơ và kim loại. Các tạp chất đó ảnh hưởng xấu đến sự hoạt động của thiết bị. Hiểu rõ bản chất và tác hại của các tạp chất đó là điều rất quan trọng để xử lý các sự cố trong vận hành nhà máy.

Hầu hết các tạp chất trong nguyên liệu FCC đều nằm trong thành phần các chất hữu cơ phân tử lớn, dưới dạng các hợp chất chứa:

- Nitơ;
- Lưu huỳnh;
- Niken;
- Vanadi;
- Natri.

Các tạp chất trên gây ra nhiễm độc chất xúc tác FCC, làm mất hoạt tính đối với các phản ứng tạo ra các sản phẩm có giá trị. Lưu huỳnh trong nguyên liệu làm tăng giá thành chế biến vì cần phải có các phương tiện xử lý nguyên liệu và sản phẩm để đáp ứng tiêu chuẩn môi trường.

• Nitơ

Nitơ trong nguyên liệu FCC tồn tại dưới dạng các hợp chất hữu cơ chứa nitơ. Hàm lượng nitơ trong nguyên liệu FCC thường được đánh giá dưới hai dạng: nitơ bazơ và nitơ tổng. Nitơ tổng là tổng nitơ bazơ và nitơ không bazơ. Nitơ bazơ thường bằng 1/4 đến 1/2 nitơ tổng. Từ “bazơ” ngụ ý cho các phân tử có khả năng phản ứng với axit. Các hợp chất nitơ bazơ sẽ trung hoà các tâm axit của chất xúc tác và làm giảm độ chuyển hoá. Tuy nhiên, hợp chất nitơ là chất ngộ độc xúc tác tạm thời. Trong thiết bị hoàn nguyên, hợp chất nitơ bị đốt cháy, hoạt tính chất xúc tác được hồi phục, khoảng 70 - 90% nitơ trong cốc được chuyển thành N_2 , phần còn lại được chuyển thành oxyt nitơ (NO_x). NO_x thoát ra môi trường cùng với khí thải.

Sự ngộ độc xúc tác do các hợp chất nitơ khác trong nguyên liệu FCC là khá lớn. Tuy nhiên, sự quan tâm nhằm giảm thiểu tác hại này là chưa thích đáng. Người ta biết rằng, 100 ppm nitơ dạng bazơ trong nguyên liệu làm giảm khoảng 1% hiệu suất gasolin. Để khắc phục tác hại của hợp chất nitơ bazơ, người ta phải nâng cao nhiệt độ phản ứng và sử dụng các chất xúc tác có hàm lượng zeolit cao và pha nền hoạt tính.

Trong một số nhà máy lọc dầu, nguyên liệu được hydro-xử lý (hydrotreating) để đạt hiệu quả kinh tế cao hơn. Nói chung, các nguyên liệu có hàm lượng nitơ cao đều chứa thêm các tạp chất khác. Do đó, khó mà đánh giá riêng rẽ hiệu ứng tác hại của nitơ đối với chất xúc tác. Hydro-xử lý nguyên liệu làm giảm không chỉ hàm lượng nitơ mà còn giảm hầu hết các ô nhiễm khác.

Ngoài tác hại ngộ độc chất xúc tác, hợp chất nitơ còn có tác dụng xấu đối với một số bộ phận khác. Chẳng hạn, trong reactor ống đứng (riser), hợp chất nitơ có thể chuyển thành amoniac và xyanid (HCN). Xyanid tăng nhanh quá trình ăn mòn của các thiết bị trong phân xưởng khí, sự ăn mòn đó tạo ra hydro nguyên tố và do đó dẫn đến sự ăn mòn “vẩy” các chi tiết thiết bị kim loại. Sự hình thành xyanid có khuynh hướng tăng theo độ khắc nghiệt của quá trình.

Ngoài ra, một số hợp chất nitơ cũng có mặt trong dầu nhẹ (LCO) như pyrol (pyrrole) và piridin. Những hợp chất này dễ bị oxy hoá và sẽ làm đổi màu của sản phẩm. Lượng các hợp chất nitơ trong LCO phụ thuộc vào độ chuyển hoá. Độ chuyển hoá tăng, hàm lượng nitơ trong LCO giảm.

Xuất xứ và mật độ của nguồn dầu thô ảnh hưởng khá lớn đến hàm lượng nitơ trong nguyên liệu FCC (bảng 1.3)

Bảng 1.3. Độ °API, hàm lượng nitơ và dầu cặn của một số nguồn dầu mỏ

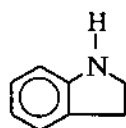
Xuất xứ	°API	Phần dầu đáy chưng cất chân không %LV	Hàm lượng nitơ của gas oil chân không, ppm*
Maga	21,6	33,5	2498
Cao nguyên bắc Alaska	28,4	20,4	1845
Dầu trung bình Ả rập	28,7	23,4	829
Forcados	29,5	7,6	1746
Cabinda	32,5	23,1	1504
Dầu nhẹ Ả rập	32,7	17,2	1047
Dầu trung bình Bonny	35,1	5,3	1964
Brent	38,4	11,4	1450
Miền trung nguyên tây Texas	38,7	10,6	957
Forties	39,0	10,1	1407

* Hàm lượng nitơ thay đổi theo nguồn dầu thô và hàm lượng dầu cặn.

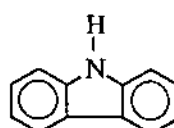
Nói chung, dầu thô nặng chứa nhiều nitơ hơn dầu thô nhẹ. Ngoài ra, hàm lượng nitơ có khuynh hướng gia tăng theo phần cặn trong dầu thô.

Một số hợp chất nitơ trong dầu thô:

A. Hợp chất trung tính



Indol



Cacbazol

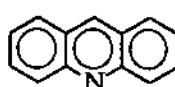
B. Hợp chất nitơ bazơ



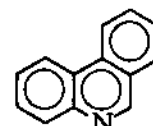
Pyridin



Quinolin

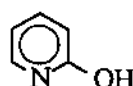


Acridin

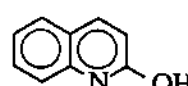


Phenanthridin

C. Hợp chất nitơ bazơ yếu



Hydroxyl pyridin



Hydroxyl quinolin

Phương pháp của UOP 313 thường được sử dụng phổ biến để xác định hàm lượng nitơ bazơ trong nguyên liệu FCC. Mẫu nguyên liệu, trước hết được trộn với axit axetic theo tỉ lệ 50/50 sau đó chuẩn độ với axit percloric.

Phương pháp ASTM D-3228 (hoặc detector huỳnh quang hoá học) được sử dụng phổ biến để đo nitơ tổng, và bằng cách chuyển tất cả các dạng nitơ trong nguyên liệu thành amoniac và sau đó chuẩn độ amoniac với axit sulfuric. Một phương pháp khác ASTM D-4629 được sử dụng để đo nitơ tổng thông qua đốt cháy oxy hoá và detector huỳnh quang hoá học.

• Lưu huỳnh

Nguyên liệu FCC chứa lưu huỳnh dưới dạng các hợp chất hữu cơ - sulfua như mercaptan, sulfua và thiofen. Thông thường khi hàm lượng cặn trong dầu thô tăng lên thì hàm lượng lưu huỳnh cũng tăng. Hàm lượng lưu huỳnh tổng trong nguyên liệu FCC được xác định bằng phương pháp phổ huỳnh quang tia X sóng dài (ASTM D-2622). Các kết quả được tính đổi sang hàm lượng lưu huỳnh nguyên tố.

Mặc dù desulfua hoá không phải là mục đích của quá trình cracking xúc tác, song trong khi cracking, khoảng 50% lưu huỳnh trong nguyên liệu được chuyển hoá thành H_2S . Ngoài ra, các hợp chất lưu huỳnh còn lại trong các sản phẩm FCC được loại bỏ trong quá trình xử lý hydro-desulfua hoá ở áp suất thường.

Trong quá trình cracking FCC, H_2S được hình thành chủ yếu từ phản ứng phân huỷ xúc tác của các hợp chất không chứa vòng thơm.

Sự phân bố lưu huỳnh trong các sản phẩm FCC khác nhau phụ thuộc vào nhiều yếu tố: nguồn nguyên liệu, kiểu chất xúc tác, độ chuyển hoá và chế độ vận hành.

Đối với nguyên liệu không được hydro-xử lý, ứng với độ chuyển hoá 78%, khoảng 50% khối lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu được chuyển hoá thành H_2S . Phần còn lại được phân bố như sau:

- 6% trong gasolin;
- 23% trong dầu nhẹ (LCO);
- 15% trong dầu gạn (DO);
- 6% trong cốc.

Các hợp chất lưu huỳnh dạng thiofen (dạng vòng) bị cracking chậm, và các thiofen không bị cracking chuyển vào trong gasolin, dầu nhẹ và dầu gạn.

Hydro-xử lý làm giảm lượng lưu huỳnh trong mọi sản phẩm. Với nguyên liệu được hydro-xử lý, lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu được chuyển vào cốc và sản phẩm nặng nhiều hơn. Lượng lưu huỳnh lẽ ra được chuyển thành H_2S trong cracking FCC thì nhờ hydro-xử lý mà được loại bỏ. Phần còn lại khó loại bỏ hơn. Nguyên liệu càng nặng, càng giàu aromat thì hàm lượng lưu huỳnh trong cốc càng cao.

Mặc dầu hydro-xử lý làm tăng hàm lượng lưu huỳnh trong cốc và trong cặn nhựa, nhưng lượng lưu huỳnh thực tế ít hơn đáng kể so với lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu chưa xử lý. Lưu huỳnh không ảnh hưởng đến nhiệt độ chuyển hoá và hiệu suất sản phẩm. Tác động xấu của lưu huỳnh là rất nhỏ trong quá trình chế biến dầu mỏ. Một số hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh không bị chuyển hoá cũng tương tự như nhiều hợp chất aromat khác. Chúng sẽ làm giảm phần nào độ chuyển hoá và hiệu suất sản phẩm cực đại.

Các kim loại

Các kim loại như niken, vanadi và natri có trong dầu thô.

Các kim loại đó là chất xúc tác và trợ xúc tác cho nhiều phản ứng không mong muốn, như dehydro hoá và ngưng tụ, làm cho hiệu suất hydro và cốc tăng lên và hiệu suất gasolin giảm. Kim loại làm giảm hoạt tính xúc tác đối với các sản phẩm mong muốn.

Hầu như tất cả các kim loại trong nguyên liệu FCC đều bị giữ lại trên các chất xúc tác cracking. Nguyên liệu giàu parafin chứa nhiều niken hơn vanadi. Mỗi một kim loại có một tác hại nhất định.

• Niken (Ni)

Như ở mục 1.3, chất xúc tác cracking công nghiệp có hai phân chủ yếu:

- Pha hoạt động xúc tác là zeolit Y.
- Chất nền: chủ yếu là khoáng sét, aluminosilicat vô định hình.

Khi tiếp xúc với chất xúc tác, niken lắng đọng trên pha nền. Niken trợ xúc tác cho phản ứng dehydro hoá, tách hydro từ các hợp chất bền và tạo ra các olefin không bền. Các olefin này có thể polyme hoá để tạo ra các hydrocacbon nặng. Các phản ứng này dẫn đến hiệu suất cao của hydro và cốc. Lượng cốc trên bề mặt chất xúc tác tăng làm cho nhiệt độ hoàn nguyên cao hơn. Như vậy, cần giảm tỉ số chất xúc tác/dầu và do đó giảm độ chuyển hoá.

Hàm lượng niken cao là điều thường thấy khi chế biến nguyên liệu nặng. Tạo ra nhiều hydro hoặc nhiệt độ hoàn nguyên cao là điều không mong muốn đối với các nhà lọc dầu.

Người ta nhận thấy rằng, dựa vào số liệu xác định lượng kim loại trên chất xúc tác đã làm việc ổn định (chất xúc tác cân bằng) có thể tính toán lượng kim loại trong nguyên liệu một cách chính xác hơn so với sự phân tích trực tiếp từ nguyên liệu. Nếu niken là kim loại thường xuyên có mặt trong nguyên liệu, thì có thể sử dụng chất thụ động để hạn chế ảnh hưởng của niken. Thông thường, người ta sử dụng antimon để thụ động hoá niken. Biện pháp này là khả dĩ nếu hàm lượng niken trong chất xúc tác cân bằng lớn hơn 1.000 ppm.

• Vanadi (V)

Vanadi cũng là kim loại cho các phản ứng dehydro hoá, nhưng yếu hơn so với niken. Phần đóng góp tạo ra hydro của vanadi chỉ bằng 20% đến 50% so với niken. Không giống niken, vanadi không bị giữ lại trên bề mặt chất xúc tác. Thực vậy, nó di chuyển vào bên

trong chất xúc tác (zeolit) và phá hoại cấu trúc tinh thể của zeolit. Bề mặt riêng của chất xúc tác và hoạt tính xúc tác giảm dần.

Vanadi có mặt trong các phân tử hữu cơ kim loại (cơ kim) có phân tử lượng cao, khi những phân tử nặng này bị cracking, cặn cốc chứa vanadi bị giữ lại trên chất xúc tác. Trong quá trình hoàn nguyên, cốc bị cháy và vanadi được chuyển thành oxyt vanadi V_2O_5 .

V_2O_5 nóng chảy ở 690°C và phá vỡ cấu trúc tinh thể zeolit. V_2O_5 khá linh động nên có thể di chuyển từ hạt tinh thể này đến hạt tinh thể khác.

Hiện nay, có một vài lý thuyết về hoá học ngộ độc của vanadi. Trong đó, lý thuyết phổ biến nhất cho rằng, V_2O_5 chuyển hoá thành axit vanadic (H_3VO_4) trong điều kiện hoàn nguyên xúc tác. Axit vanadic tách nhôm tứ diện (Al) trong mạng cấu trúc tinh thể zeolit và do đó làm sập khung tinh thể.

Tác dụng ngộ độc của vanadi phụ thuộc vào các yếu tố sau đây:

- Nồng độ vanadi: nói chung, nồng độ vanadi trên 2.000 ppm trong chất xúc tác cân bằng cần áp dụng biện pháp thụ động hoá để hạn chế tác hại của vanadi.

- Nhiệt độ thiết bị hoàn nguyên xúc tác: nhiệt độ thiết bị hoàn nguyên chất xúc tác ($>677^\circ\text{C}$) vượt quá điểm nóng chảy của oxyt vanadi làm gia tăng khả năng linh động của V_2O_5 di chuyển đến các tinh thể zeolit.

- Cách đốt cháy cốc: chế độ đốt cháy cốc hoàn toàn tạo ra chất xúc tác "sạch" làm tăng sự hình thành V_2O_5 vì nhờ có mặt oxy dư.

- Natri: natri và vanadi tác dụng với nhau tạo ra vanadat natri. Hợp chất này có điểm nóng chảy thấp (649°C) và làm tăng khả năng linh động của vanadi.

- Hơi nước: hơi nước tác dụng với V_2O_5 tạo ra axit vanadic bay hơi. Axit vanadic thông qua sự thủy phân, gây ra sự sập khung tinh thể zeolit.

- Kiểu chất xúc tác: hàm lượng nhôm, lượng nguyên tố đất hiếm, kiểu và lượng zeolit ảnh hưởng đến độ bền ngộ độc của chất xúc tác đối với vanadi.

- Chế độ bổ sung chất xúc tác: việc bổ sung chất xúc tác càng nhiều càng làm giảm nồng độ kim loại trong chất xúc tác và làm rút ngắn thời gian để vanadi kịp oxy hoá hoàn toàn.

• ***Kim loại kiềm: natri***

Natri là kim loại có hại cho chất xúc tác FCC. Natri làm mất hoạt tính xúc tác vì nó trung hoà các tâm axit. Trong thiết bị hoàn nguyên, natri kết hợp với vanadi làm sập khung tinh thể của zeolit. Natri có xuất xứ từ hai nguồn chính:

- natri trong chất xúc tác ban đầu;
- natri trong nguyên liệu.

Chất xúc tác ban đầu chứa natri vì do quá trình sản xuất chất xúc tác (xem chương chất xúc tác FCC).

Natri trong nguyên liệu được gọi là *natri bổ sung*. Ảnh hưởng bất lợi của các dạng natri đều như nhau bất kể từ đâu.

1.4.4. Các giá trị và hệ thức kinh nghiệm

Phòng thí nghiệm của nhà máy lọc dầu không thể trang bị một cách đầy đủ các thiết bị để tiến hành phân tích hàm lượng của PONA (parafin/olefin/naphten/aromat) và các phân tích hoá học khác của nguyên liệu một cách tức thời và thường xuyên.

Tuy nhiên, các tính chất vật lý như $^{\circ}\text{API}$, số liệu chưng cất có thể đo đạc dễ dàng. Do đó, người ta tìm ra các đại lượng kinh nghiệm để áp dụng cho công nghiệp nhằm xác định nhanh các tính chất hoá học từ các tham số vật lý.

Đặc trưng đầy đủ nguyên liệu FCC cho phép chúng ta đánh giá một cách định tính và định lượng về tình hình hoạt động của nhà máy lọc dầu. Mô hình hoá quá trình được thực hiện dựa vào các tính chất của nguyên liệu, để tiên đoán hiệu suất sản phẩm FCC và chất lượng của các sản phẩm. Mô hình công nghệ được sử dụng hàng ngày để theo dõi hoạt động của phân xưởng, đánh giá chất xúc tác, tối ưu hoá quá trình.

Hiện nay, không có một đại lượng kinh nghiệm tiêu chuẩn nào. Tuy nhiên, một số ít hãng đề ra các đại lượng kinh nghiệm riêng của mình, điều đó cũng rất có lợi cho việc đánh giá chất lượng nguyên liệu và hiệu suất sản phẩm. Nói chung, các đại lượng kinh nghiệm đó đều bao gồm hầu hết hoặc một số tính chất vật lý như nhau. Hiện nay, người ta thường hay dùng các đại lượng kinh nghiệm: thừa số K, hệ thức TOTAL, phương pháp n-d-M, phương pháp API.

• Thừa số K

Thừa số K là một chỉ số rất hữu ích để xét đoán khả năng cracking của một nguyên liệu. K liên hệ với hàm lượng hydro của nguyên liệu: K được tính toán dựa vào các số liệu chưng cất và mật độ của nguyên liệu. Thừa số K càng cao, càng thể hiện độ parafin cao và khả năng cracking tốt. Giá trị K hơn 12,0 chứng tỏ nguyên liệu là parafin, thấp hơn 11,0, nguyên liệu là aromat.

Tương tự như điểm anilin, thừa số K thay đổi từ nguyên liệu giàu parafin đến nguyên liệu giàu aromat. Tuy nhiên, trong một khoảng hẹp ($K = 11,5 - 12,0$) K không có mối quan hệ nào giữa aromat và naphten. Thực vậy, trong khoảng đó, K biến đổi rất tuyến tính với hàm lượng parafin. Thừa số K không cho biết các thông tin về tỉ số hàm lượng giữa naphten và parafin. Tỷ số đó có thể thay đổi đáng kể đối với một giá trị K nào đó.

K được tính toán từ nhiệt độ sôi và mật độ của nguyên liệu. Hiện nay, người ta sử dụng hai phương pháp kinh nghiệm để tính K: K_W và K_{UOP} .

$$K_W = \frac{(\text{MeABP} + 460)^{1/3}}{D} \quad (1.4)$$

$$K_{UOP} = \frac{(\text{CABP} + 460)^{1/3}}{D} \quad (1.5)$$

trong đó:

MeABP: điểm sôi trung bình, °F;

D: tỉ trọng ở 60°F (15,5°C);

$$CABP = \sum (F_{vi} \times TB_i^{1/3})^3;$$

với:

F_{vi} : phần thể tích của cấu tử i;

TB_i : nhiệt độ sôi tiêu chuẩn của cấu tử i, °F.

• Các hệ thức TOTAL

Các hệ thức TOTAL cho phép tính toán hàm lượng các cacbon aromat, trọng lượng phân tử và chỉ số khúc xạ dựa trên các thí nghiệm thông thường ở phòng thí nghiệm. Các hệ thức này như sau:

Hàm lượng cacbon aromat (%kl):

$$C_A = -814,136 + 635,192.RI(20) - 129,266.D + 0,1013.MW - 0,304.S - 0,872.\ln(v)$$

Hàm lượng hydro (%kl):

$$H_2 = 52,825 - 14,26.RI(20) - 21,329.D - 0,0024.MW - 0,052.S + 0,757.\ln(v) \quad (1.6)$$

Trọng lượng phân tử (MW):

$$MW = 7,8312.10^{-3}.D^{-0,0976}.AP^{0,1238} \quad (1-7)$$

Chỉ số khúc xạ ở 20°C RI(20):

$$RI(20) = 1 + 0,8447.D^{1,2392}.(VABP_{oC} + 273,16)^{-0,0557}.MW^{-0,0044} \quad (1-8)$$

Chỉ số khúc xạ ở 60°C RI(60):

$$RI(60) = 1 + 0,8156.D^{1,2392}.(VABP_{oC} + 273,16)^{-0,0576}.MW^{-0,0007} \quad (1-9)$$

trong đó:

S : hàm lượng của lưu huỳnh % khối lượng;

v: độ nhớt ở 100°C;

AP, °C: điểm anilin °C;

D: tỉ trọng ở 20°C;

VABP: nhiệt độ sôi trung bình theo thể tích chưng cất, °C;

$$VABP = \frac{T(10\%) + T(50\%) + T(90\%)}{3}$$

với T(a%): nhiệt độ sôi của phần thể tích đã chưng cất ứng với a%, °C.

• Hệ thức n-d-M*

Hệ thức n-d-M là một phương pháp (ASTM D-3238) để đánh giá sự phân bố cacbon

* Các ký hiệu n, d, M được giữ theo tên gọi truyền thống của phương pháp.

từng loại hydrocacbon trong cacbon tổng số. Hệ thức kinh nghiệm này dựa trên các chỉ số khúc xạ (n), tỉ trọng (d) và trọng lượng phân tử trung bình (MW) và hàm lượng lưu huỳnh (S). Chỉ số khúc xạ và tỉ trọng đều được đo ở 20°C . Lưu ý rằng hệ thức n - d - M cho phép tính toán phần trăm cacbon trong cấu trúc của vòng aromat. Ví dụ, nếu có toluen trong nguyên liệu thì phương pháp n - d - M cho số liệu cacbon aromat là 85%, nghĩa là tương ứng với 6 cacbon trong vòng benzen, không kể 1 cacbon mạch bên: $6/7 = 0,85$ (85%).

Phương pháp n - d - M rất nhạy với chỉ số khúc xạ và mật độ. Phương pháp đó dựa vào các phép đo chỉ số khúc xạ ở 20°C . Song, hầu hết các nguyên liệu FCC ở 20°C đều ở trạng thái rắn, do đó, khúc xạ kế không thể đo chỉ số khúc xạ và mật độ ở nhiệt độ đó. Để sử dụng phương pháp n - d - M , chỉ số khúc xạ ở 20°C cần được xác định bằng các hệ thức khác đã được công bố. Vì thế phương pháp n - d - M thường được sử dụng kết hợp với các hệ thức khác, như hệ thức TOTAL.

• Phương pháp API

Phương pháp API là một phương pháp tổng quát nhằm đánh giá phần mol của các chất parafin, naphten hoặc aromat đối với một nguyên liệu không chứa olefin. Sự thiết lập các phương pháp tính dựa trên cơ sở chia hydrocacbon thành hai dạng phân tử: phần hydrocacbon nặng, trọng lượng phân tử $MW < 600$ và phần hydrocacbon nhẹ $70 < MW < 200$. Các công thức API được công bố trong các sổ tay lọc hoá dầu.

Như vậy, nguyên liệu cho FCC bao gồm các dạng hydrocacbon khác nhau: parafin, olefin, naphten và aromat (PONA); và một số tạp chất chứa N , S , các kim loại (Ni , V , $Na...$). Việc xác định chính xác các hợp phần PONA và các tạp chất trong nguyên liệu FCC là điều hết sức quan trọng không những cho các tính toán thiết kế thiết bị, lựa chọn chất xúc tác, xác định hiệu suất sản phẩm mà còn cần thiết nhằm xử lý kịp thời các sự cố trong quá trình vận hành sản xuất.

Thành phần hoá học của nguyên liệu thường liên quan chặt chẽ với các tính chất vật lý: nhiệt độ sôi, chỉ số khúc xạ, mật độ nguyên liệu... Do đó, nhiều khi không thể và không cần xác định trực tiếp thành phần hoá học, người ta có thể sử dụng các tham số vật lý và thông qua các hệ thức kinh nghiệm: K , TOTAL, n - d - M để đặc trưng nguyên liệu một cách thuận tiện, nhanh chóng.

1.5. Các sản phẩm của FCC

Cracking xúc tác là một quá trình nhằm chuyển hoá gas oil thành các sản phẩm có giá trị hơn. Mục đích chính của các phân xưởng FCC là chuyển hoá cực đại gas oil thành gasolin và LPG.

Các sản phẩm chủ yếu của công đoạn FCC là: khí khô, LPG, gasolin, LCO, HCO, dầu gạn và cốc.

• **Khí khô**

Các khí nhẹ (C_2 và nhẹ hơn) thoát ra từ tháp hấp thụ dầu được gọi là *khí khô*. Các cấu tử chính của khí khô là hydro, metan, etan, etylen và H_2S . Ngay sau khi được xử lý với amin để tách H_2S và các khí axit khác, khí được trộn vào hệ khí nhiên liệu (fuel gas) của nhà máy lọc dầu. Tùy thuộc vào thành phần của hydro trong khí khô, một số nhà lọc dầu thu hồi hydro bằng các kỹ thuật như làm lạnh, hấp thụ dưới áp suất thay đổi (pressure-swing absorption) hoặc màng phân riêng. Hydro thu hồi được sử dụng trong các quá trình hydro - xử lý.

Khí khô là một sản phẩm không mong muốn của phân xưởng FCC, khí khô nhiều quá gây ra quá tải máy nén khí ướt (WGC, wet gas compressor) và thường gây bất lợi. Khí khô được tạo ra chủ yếu do cracking nhiệt, dehydro hoá trên tạp chất kim loại, và do cracking xúc tác không chọn lọc (chất xúc tác có lực axit quá cao ...).

• **LPG**

Đồng sản phẩm thoát ra từ phần trên tháp tách butan hoặc tháp ổn định là một hỗn hợp các hydrocacbon C_3 và C_4 thường được gọi là khí hoá lỏng từ dầu mỏ LPG (liquefied petroleum gas). LPG chứa nhiều olefin, propylen và butylen. Các olefin nhẹ này đóng vai trò quan trọng trong việc sản xuất gasolin cải biến, RFG (reformulated gasoline). Tùy thuộc vào cơ cấu của nhà máy lọc dầu, LPG của FCC được sử dụng trong các dạng sau đây :

- Sản phẩm hoá chất: LPG được tách thành hydrocacbon C_3 và C_4 . C_3 được bán dưới dạng propylen có độ sạch hoá chất hoặc độ sạch công nghiệp. Các olefin C_4 được sử dụng để polyme hoá hoặc ankyl hoá.

- Pha trộn trực tiếp: Các hydrocacbon C_4 được pha trộn vào gasolin để điều chỉnh áp suất hơi và thay đổi giá trị octan. Tuy nhiên, các tiêu chuẩn chất lượng mới về gasolin yêu cầu phải giảm áp suất hơi bão hoà, do đó một lượng lớn C_4 được sử dụng vào các mục đích khác thích hợp hơn.

- Ankyl hoá: Olefin tác dụng với isobutan để tạo ra các sản phẩm rất tốt cho pha trộn gasolin. Các ankylat (sản phẩm ankyl hoá) là các hợp phần pha trộn gasolin rất ưa chuộng vì chúng không chứa aromat và sulfua, và có áp suất hơi thấp, điểm sôi thấp và có giá trị octan cao.

- MTBE : isobutylen tác dụng với metanol để tạo ra một oxygenat làm phụ gia rất tốt cho gasolin thường được gọi là MTBE (methyl tertiary buthyl ether). MTBE được thêm vào gasolin để đáp ứng nhu cầu tối thiểu cho gasolin cải biến.

• **Gasolin**

Gasolin FCC là một sản phẩm chủ yếu và có giá trị của phân xưởng FCC. Hiệu suất gasolin có thể gia tăng nhờ:

- Tăng tỉ số chất xúc tác/ dầu bằng cách giảm nhiệt độ gia nhiệt nguyên liệu.
- Tăng hoạt tính xúc tác bằng cách tăng lượng chất xúc tác mới hoặc bằng chất xúc tác có hoạt tính cao.
- Tăng nhiệt độ sôi cuối của gasolin bằng cách giảm tốc độ hồi lưu đỉnh thấp chung cất chính.

- Tăng nhiệt độ reactor (nếu không dẫn đến sự cracking sâu).

Chất lượng gasolin chủ yếu được đánh giá bởi giá trị octan.

- *RON và MON*: giá trị octan của gasolin là thước đo đặc tính kích nổ của gasolin và được xác định theo phương pháp tiêu chuẩn ASTM. Giá trị octan càng cao khả năng chống kích nổ càng tốt, nghĩa là độ ổn của động cơ càng giảm.

Người ta đo giá trị octan thông qua các phép thử độ ổn của các động cơ đơn xy lanh trong phòng thí nghiệm với số vòng quay khác nhau ở nhiệt độ không khí 49°C. Với động cơ 600 vòng/phút, giá trị octan đo được gọi là RON (trị số octan nghiên cứu, research octane number), với 900 vòng/phút — gọi là MON (trị số octan động cơ, motor octane number). RON được đo theo tiêu chuẩn ASTM-2669, còn MON theo ASTM-2700. Như vậy, sự khác nhau giữa RON và MON thực chất là mô hình hoạt động của động cơ trong hai điều kiện khác nhau.

Trị số octan của một gasolin cụ thể được xác định bằng cách pha trộn *n*-heptan (có trị số octan bằng 0) và iso-octan (2,2,4 trimetyl pentan, có trị số octan bằng 100) theo một tỉ lệ nào đó rồi thử độ ổn với động cơ. Ví dụ, một gasolin có độ ổn động cơ tương đương với độ ổn của hỗn hợp chứa 85% iso-octan và 15% *n*-heptan, thì mẫu gasolin đó có trị số octan là 85%.

- *Độ nhảy octan*: trừ một vài ngoại lệ, nói chung giá trị RON cao hơn giá trị MON. Đối với các hydrocarbon sạch, sự chênh lệch đó là từ 0 đến 15 đơn vị. Hiệu số giữa RON và MON được gọi là *độ nhảy octan*. Độ nhảy octan càng thấp càng tốt.

- *Octan xa lộ* (road octane) là giá trị trung bình của MON và RON, $(R+M)/2$. Giá trị trung bình này được sử dụng tại các trạm bơm xăng cạnh đường, nên gọi là octan xa lộ. Các động cơ ô tô có tỉ số nén cao đòi hỏi nhiên liệu có chỉ số octan xa lộ cao.

- *GC-RON*: là RON gasolin được xác định bằng phương pháp sắc ký khí, GC-RON (gas chromatographic method). Phương pháp này được xây dựng bởi Anderson (P.C. Anderson et al, J. Inst. Petr., 58, 83, 1972) và sau đó được cải tiến trong nhiều phòng thí nghiệm khác nhau. Theo phương pháp này, giá trị octan có thể được tính toán từ hàm lượng hydrocarbon của sản phẩm lỏng, theo các số liệu sắc ký khí.

- *Octan - barrel*: octan - barrel là tích số giữa phần gasolin tính theo barrel nhận được trong quá trình cracking và giá trị $(M+R)/2$ của gasolin đó. Thông thường, các nhà lọc dầu quan tâm đến việc đạt tối đa octan - barrel hơn là đối với trị số octan của gasolin.

• LCO (light cycle oil)

Nhiều khi, do quan tâm đến sản phẩm gasolin mà người ta thường không chú ý đến các sản phẩm khác của FCC, cụ thể là đối với LCO.

LCO là sản phẩm thu được ở tháp chưng cất sản phẩm FCC. Nó có khoảng nhiệt độ sôi cao hơn gasolin, từ 220 - 350°C. LCO là chữ viết tắt của nhóm từ light cycle oil, sản phẩm này chứa các vòng thơm nhẹ. LCO có hàm lượng aromat cao, cỡ từ 50 - 75%kl. Trong đó, 30 - 50% aromat tồn tại dưới dạng các phân tử chứa 2 và 3 vòng thơm.

LCO được sử dụng rộng rãi như là một sản phẩm để pha trộn vào dầu đốt và nhiên liệu diezen, nhất là trong mùa đông, giá bán LCO nhiều khi lại cao hơn gasolin. Do đó, các nhà lọc dầu thường điều chỉnh hoạt động của công đoạn FCC để tạo ra hiệu suất gasolin và LCO hợp lý, đáp ứng nhu cầu thị trường.

Chất lượng của LCO được đánh giá qua giá trị xetan và hàm lượng lưu huỳnh.

Căn cứ vào hai chỉ số này, người ta mới biết được lượng LCO được phép pha vào dầu đốt và diezen để đảm bảo tiêu chuẩn chất lượng đặt ra.

Xetan

Trị số xetan là giá trị bằng số đặc trưng cho tính bất lửa của nhiên liệu. Octan và xetan là 2 đại lượng ngược nhau đặc trưng cho tính chất cháy của nhiên liệu. Các chất làm tăng trị số octan sẽ làm giảm trị số xetan. Ví dụ, hydrocacbon parafin mạch thẳng có trị số octan thấp nhưng lại có trị số xetan cao; aromat có trị số octan cao nhưng có trị số xetan thấp.

Trị số xetan được đo bằng động cơ đơn xy lanh trong phòng thí nghiệm. Trong thực tế, người ta hay dùng đại lượng gọi là chỉ số xetan CI (cetane index). Chỉ số xetan CI được tính toán từ các phương trình kinh nghiệm. Hầu hết các nhà lọc dầu đều dùng cách tính của ASTM D-976-80 như sau:

$$CI = 65,011(\log T)^2 + [0,192(^{\circ}API) \cdot \log T] + 0,16 (^{\circ}API)^2 - 0,0001809(T)^2 - 420,34 \quad (1-10)$$

trong đó, T là nhiệt độ tại điểm sôi 50%, °F.

°API được xác định ở 60°F (15,5°C).

Ví dụ: T = 550°F (288°C), °API = 19

Tính ra CI = 28,9

LCO thường có chỉ số xetan thấp, CI = 20 - 30.

Hydro-xử lý LCO có thể tăng trị số xetan. Mức độ cải thiện trị số xetan của LCO tùy thuộc vào điều kiện khắc nghiệt của quá trình hydro-xử lý.

• HCO và dầu gạn (DO)

HCO là sản phẩm nhận được từ tháp chưng cất sản phẩm FCC, có khoảng nhiệt độ sôi nằm giữa LCO và DO (dầu gạn, decanted oil). HCO là tên viết tắt của heavy cylce oil, dầu

(chứa) nhiều vòng thơm nặng. HCO thường được sử dụng như dòng hồi lưu của tháp chưng cất nhằm truyền nhiệt cho nguyên liệu mới và/hoặc cho bộ phận gia nhiệt của tháp tách C₄. HCO có thể được xử lý tiếp trong công đoạn hydrocracking, hoặc được dùng để pha trộn với dầu gạn.

Dầu gạn (DO) là sản phẩm nặng nhất của công đoạn cracking xúc tác. DO còn được gọi là dầu sệt, dầu đáy và dầu cặn FCC.

DO là sản phẩm có giá trị kinh tế thấp nhất, nên người ta cố gắng hạn chế hiệu suất DO. Hiệu suất DO phụ thuộc nhiều vào chất lượng nguyên liệu cracking và độ chuyển hoá. Nguyên liệu giàu naphten và aromat có xu hướng tạo ra nhiều DO hơn nguyên liệu giàu parafin. Nếu độ chuyển hoá thấp đến trung bình, khi tăng tỉ số chất xúc tác/dầu hoặc sử dụng chất xúc tác có pha nền hoạt động thì có thể dẫn đến giảm hiệu suất DO. Tăng độ chuyển hoá, làm giảm hiệu suất sản phẩm đáy.

• Cốc (coke)

Trong quá trình cracking, một phần nguyên liệu bị chuyển hoá thành cốc do các phản ứng cracking thứ cấp, polyme hoá, ngưng tụ... Cốc được hình thành trên bề mặt chất xúc tác dẫn đến sự suy giảm hoạt tính chất xúc tác. Do vậy, để hoàn nguyên hoạt tính của chất xúc tác, người ta phải đốt cháy cốc trong thiết bị hoàn nguyên (regenerator). Tuy nhiên, cốc là một sản phẩm phụ cần thiết cho sự hoạt động bình thường cho công đoạn FCC, bởi vì nhiệt thoát ra từ phản ứng đốt cháy cốc lại bảo đảm chế độ nhiệt (nhiệt độ) cho reactor cracking.

Sự hình thành, bản chất, ảnh hưởng của cốc đến hoạt tính xúc tác được xem xét kỹ trong chương 2 và 3.

Sau khi cracking các sản phẩm của công đoạn FCC được phân riêng theo khoảng nhiệt độ sôi: khí khô, LPG, gasolin, LCO, HCO, DO và cốc. Trong đó, gasolin là sản phẩm quan trọng và có giá trị nhất. Hiệu suất các sản phẩm FCC đó phụ thuộc vào nhiều yếu tố: nguồn nguyên liệu, bản chất và kiểu loại chất xúc tác, điều kiện vận hành và ý đồ kinh tế – công nghệ của nhà lọc dầu.

CHƯƠNG 2

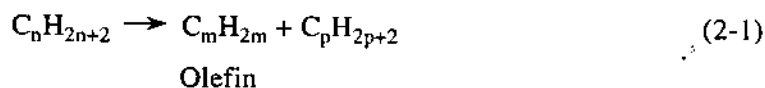
HOÁ HỌC QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC

2.1. Mở đầu

Các phản ứng cracking thực hiện các phân cắt liên kết C-C, và vì đó là các phản ứng thu nhiệt nên xét về mặt nhiệt động học, chúng được tiến hành thuận lợi ở nhiệt độ cao.

Quá trình cracking hydrocarbon có thể bao gồm các phản ứng cụ thể sau đây:

1. Parafin bị cracking cho olefin và các parafin nhỏ hơn:



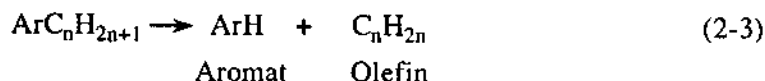
Với $n = m + p$

2. Olefin bị cracking cho olefin nhỏ hơn

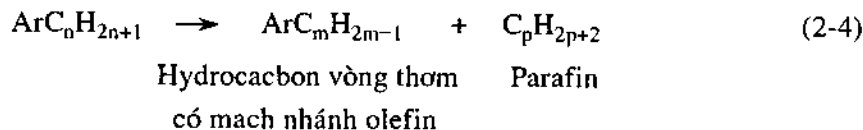


Với $n = m + p$

3. Các alkyl hydrocarbon aromat (các hydrocarbon vòng thơm viết tắt $\text{ArC}_n\text{H}_{2n+1}$, trong đó Ar: gốc hydrocarbon aromat, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ gốc alkyl)



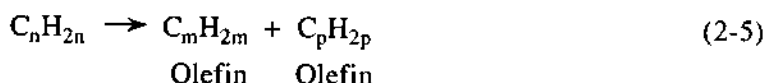
4. Thay vì phản ứng dealkyl hoá, phản ứng cracking mạch nhánh của vòng thơm có thể xảy ra:



Với $n = m + p$

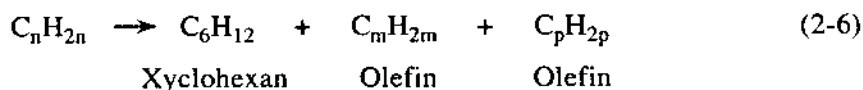
Các hydrocarbon aromat không có nhóm thế tương đối khó bị cracking ở điều kiện công nghiệp vì sự bền vững của các vòng thơm.

5. Cracking naphten (xycloparafin) tạo ra các olefin:



Với $n = m + p$

Nếu parafin mạch có chứa một vòng xyclo hexan thì vòng đó không bị phá vỡ:

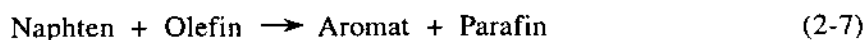


Với $n = m + p$

Các phản ứng thứ cấp xảy ra tiếp sau các phản ứng cracking sơ cấp đóng một vai trò quan trọng trong việc xác lập thành phần sản phẩm cuối cùng trong quá trình cracking.

Các phản ứng thứ cấp thường là:

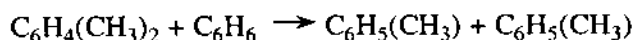
6. Chuyển dịch hydro*



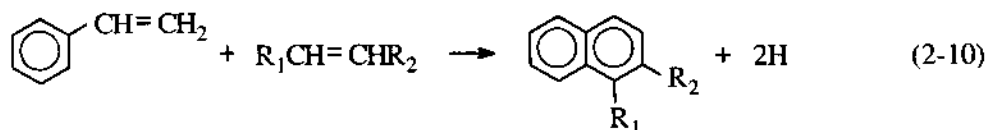
7. Isome hoá



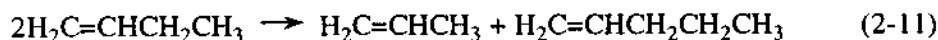
8. Chuyển dịch nhóm alkyl



9. Phản ứng ngưng tụ (condensation reactions):



10. Phản ứng tái phân bố các olefin phân tử lượng thấp



Trong điều kiện công nghiệp, các phản ứng cracking chính không bị hạn chế bởi cân bằng nhiệt động học, tại cân bằng các hydrocacbon đều có thể phân huỷ hoàn toàn thành cacbon graphit (C) và hydro (bảng 2.1). Ngược lại, các phản ứng phụ như isome hoá, tái phân bố nhóm alkyl, và dealkyl hoá các aromat có thể xảy ra chỉ ở mức độ nhỏ trong điều kiện cracking công nghiệp. Các phản ứng alkyl hoá parafin - olefin, hydro hoá aromat và polyme hoá olefin (ngoại trừ polyme hoá etylen) đều hoàn toàn không xảy ra.

Các phản ứng cracking thu nhiệt mạnh, isome hoá có hiệu ứng nhiệt nhỏ, còn phản ứng chuyển dịch hydro toả nhiệt. Trong quá trình cracking, các phản ứng thu nhiệt luôn luôn chiếm ưu thế, hiệu ứng nhiệt của quá trình phụ thuộc vào nguồn nguyên liệu, chất xúc tác và điều kiện phản ứng.

* Còn gọi là sự chuyển dịch hydrua, vì thực chất đó là sự chuyển đổi H^- trong và giữa các phân tử phản ứng.

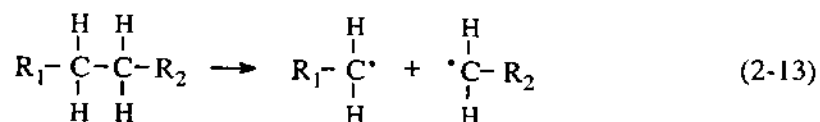
Bảng 2.1. Hằng số cân bằng hoá học của các phản ứng cracking hydrocacbon

Phản ứng	Hằng số cân bằng
$C_nH_m \rightarrow nC + m/2H_2$ (trừ khi $n = 1$) (Graphit)	Rất lớn
$C_nH_m \rightarrow CH_4 + C_{n-1}H_{m-4}$ (trừ khi $n = 1$)	Rất lớn
Parafin lớn $\rightarrow$ Parafin + Olefin	Rất lớn
Olefin lớn $\rightarrow$ 2 Olefin	Rất lớn
Parafin $\rightarrow$ Aromatic + H_2	Rất lớn
Parafin + $H_2 \rightarrow$ 2 Parafin nhỏ hơn	Rất lớn
Hydroaromatic + Olefin $\rightarrow$ Aromatic + Parafin	Rất lớn
Đóng vòng olefin thành naphten (1-hexen $\rightarrow$ cyclohexan)	Trung bình (15,2)
Isome hoá olefin (<i>n</i> -buten $\rightarrow$ isobuten)	Trung bình
Isome hoá parafin (<i>n</i> -butan $\rightarrow$ isobutan)	Nhỏ (0,51)
Dehydro hoá đóng vòng parafin (<i>n</i> -hexan $\rightarrow$ cyclohexan + H_2)	Nhỏ (0,07)

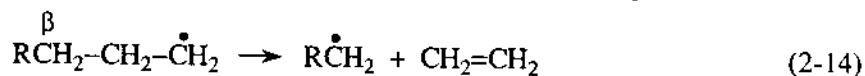
• Cracking nhiệt

Trước khi phát hiện ra các chất xúc tác cracking, người ta tiến hành cracking các hydrocacbon không có mặt chất xúc tác - cracking nhiệt. Quá trình đó đến nay vẫn còn đóng vai trò quan trọng trong việc chuyển hoá naphta* thành các olefin nhẹ và để xử lý các nguyên liệu nặng. Khi không có mặt chất xúc tác, ở nhiệt độ cao, các hydrocacbon bị cracking nhiệt theo cơ chế gốc tự do.

Giai đoạn khơi mào của cracking nhiệt một parafin là sự phân cắt đồng ly (homolysis) của liên kết cacbon - cacbon:

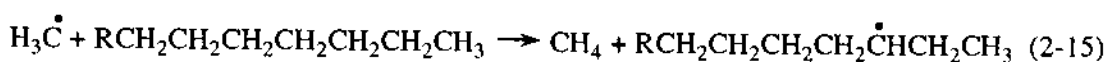


Gốc vừa được hình thành có thể bị phân cắt cho etylen và một gốc bậc một có số nguyên tử cacbon ít hơn 2 (so với gốc ban đầu). Quy tắc kinh nghiệm phân cắt β cho rằng, sự phân cắt liên kết C-C ở vị trí β đối với cacbon mang electron không cặp đôi:



Gốc tự do bậc một vừa mới hình thành có thể tiếp tục bị phân cắt theo quy tắc β để cho etylen và các gốc mới nhỏ hơn cho đến khi tạo ra một gốc metyl. Gốc metyl kết hợp với một gốc H^{*} của một phân tử hydrocacbon khác để tạo thành một metan và một gốc thứ cấp:

* Naphta: phân đoạn dầu nhẹ của xăng, khoảng $C_5 - C_{11}$, là nguồn nguyên liệu cho quá trình hơi nước - cracking (steam cracking).

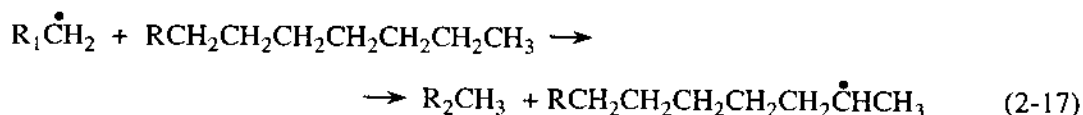


Gốc này lại bị phân cắt theo quy tắc β để tạo thành một α -olefin và một gốc tự do bậc một.

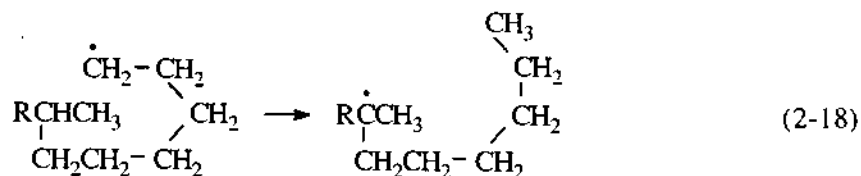


Sự lặp lại phản ứng này và các phản ứng (2-14) và (2-15) dẫn đến sự hình thành một lượng lớn etylen, một ít metan và olefin.

Tương tự như gốc metyl, gốc RC^*H_2 có thể kết hợp với gốc H^* tách từ một parafin khác để tạo ra một gốc tự do bậc 2 và một parafin nhỏ hơn, nhưng phản ứng đó xảy ra với tốc độ chậm hơn so với C^*H_3 vì tính ổn định của RC^*H_2 cao hơn. Chỉ khoảng 10% của các chuỗi gốc bị biến đổi theo kiểu như thế trước khi bị phân cắt đến C^*H_3 . Thực vậy, lượng parafin được tạo ra trong cracking nhiệt rất ít, khi nồng độ hydrocacbon cao, phản ứng chuyển chuỗi gốc trở nên quan trọng hơn, và sản phẩm cracking nhiệt có nồng độ cao của các parafin phân tử lớn và các olefin, đặc biệt, từ C_3^- , đến C_7^- .



Các gốc tự do không bị isome hoá bằng cách chuyển dịch các nhóm alkyl hoặc chuyển dịch các tâm gốc từ cacbon này đến cacbon khác trong chuỗi. Vì các gốc tự do bậc 1 kém bền nhiệt động học hơn so với gốc bậc 2 và gốc bậc 3, nên các gốc bậc 1 chuỗi dài có thể tự “cuộn” lại để “chiếm” lấy gốc hydro H^* từ các vị trí bậc 2 hoặc bậc 3 ngay trong bản thân chuỗi gốc đó:



Phản ứng đó và phản ứng (2-17) là rất quan trọng bởi vì chúng tạo ra các sản phẩm ít etylen hơn và giàu gasolin hơn.

Phản ứng kết hợp giữa các gốc tự do (2-13) xảy ra với xác suất không lớn lắm, bởi vì nồng độ của các gốc tự do thấp. Các phản ứng đóng vòng và phản ứng ngưng tụ xảy ra với mức độ rất không đáng kể trong cracking nhiệt, tương ứng với lượng nhựa aromat thu được rất ít.

Tỉ lệ tương đối về khả năng tách gốc hydro từ các nguyên tử cacbon khác nhau của một parafin được dự đoán theo lý thuyết của Rice và đồng sự như sau: đối với nguyên tử cacbon bậc một: 1; đối với nguyên tử cacbon bậc hai: 3,66 và đối với nguyên tử cacbon bậc ba: 13,4. Tỉ lệ tương đối của tốc độ cracking các parafin mạch thẳng và mạch nhánh có thể dự đoán theo lý thuyết đó, với giả thuyết là giai đoạn tách nguyên tử hydro là chậm nhất. Từ

các nghiên cứu thực nghiệm về cracking nhiệt của nhiều parafin có thể nhận thấy rằng, tỉ lệ tách nguyên tử hydro là 1 : 3,66 : 14,4. Kết quả đó khá phù hợp với lý thuyết.

Sự phân bố sản phẩm cracking nhiệt của naphtha và của *n*-hexadecan được trình bày trong bảng 2.2. Đúng như dự đoán, hiệu suất etylen của hai trường hợp đều cao. Đối với *n*-hexadecan, người ta thấy có mặt một lượng tương tự nhau của các sản phẩm C_5 và các hợp chất aromat có phân tử lượng cao hơn.

Bảng 2.2. Cracking nhiệt hydrocarbon

Cracking nhiệt naphtha ở thiết bị công nghiệp ^(a)		Cracking nhiệt <i>n</i> -hexadecan ^(b) ở quy mô phòng thí nghiệm (mol/100 mol cracking)		
Sản phẩm	%mol	Sản phẩm	Thực nghiệm	Tính toán
Hydro	16,2	C ₁	53	61
Metan	25,7	C ₂	130	139
Axetylen	1,4	C ₃	60	50
Etylen	30,7	C ₄	23	27
Propadien	2,5	C ₅	9	15
Propylen	0,8	C ₆	24	17
Propan	7,5	C ₇	16	14
Butadien	0,2	C ₈	13	12
Butylen	2,4	C ₉	10	11
Butan	1,0	C ₁₀	11	10
Lông C ₅ ⁺	11,5 ^(c)	C ₁₁	9	9
Tổng cộng	100	C ₁₂	7	8
H/C của C ₅ ⁺ = 1,0		C ₁₃	8	7
		C ₁₄	5	7
		iC ₄ /C ₄ = 0,07		

(a): Thời gian tiếp xúc trong lò ống = 0,05 - 0,1 giây, nhiệt độ ~900°C.

(b) Tốc độ không gian chất lỏng LHSV = 0,05. Reactor chứa lớp đệm thạch anh, độ chuyển hoá 31,5% khối lượng.

(c) Xác định trên cơ sở C₅H₈.

Tóm lại, những đặc điểm quan trọng của các phản ứng cracking nhiệt là: sự phân cắt liên kết cacbon - cacbon xảy ra ở vị trí β đối với nguyên tử cacbon có electron chưa cặp đôi; xác suất chuyển đổi gốc tự do từ hydrocarbon này sang hydrocarbon khác là không đáng kể; và sự chuyển dịch electron chưa cặp đôi từ nguyên tử cacbon này sang nguyên tử cacbon khác là hầu như không thể, nghĩa là gốc tự do không thể thực hiện các phản ứng isome hoá bằng cách chuyển dịch nhóm metyl. Lý thuyết cracking nhiệt rất phù hợp với các dự đoán về hiệu suất cao của etylen, hiệu suất thấp của metan, của α -olefin, sự vắng mặt của các sản phẩm isome hoá và tỉ số cao của olefin so với parafin trong sản phẩm cracking nhiệt.

2.2. Cracking xúc tác

Các phản ứng cracking xảy ra nhờ các chất xúc tác axit theo cơ chế cacbocation. Cơ chế này được đề xuất đầu tiên bởi Gayer (F.H. Gayer, Ind. Eng. Chem, 75, 1122, 1935) năm 1933, sau đó được Hansford (R.C. Hansford, Ind. Eng. Chem. 39:849, 1947), Olah và Thomas (C. L. Thomas, Ind. Eng. Chem., 41:2004, 1949) ủng hộ, củng cố và phát triển. Đến nay, cơ chế cacbocation trong cracking xúc tác đã hầu như được hoàn toàn thừa nhận. Do đó, những hiểu biết về bản chất, về sự hình thành của các cacbocation là hết sức cần thiết để nghiên cứu các phản ứng xảy ra trong quá trình cracking xúc tác.

2.2.1. Các kiến thức cơ sở về cacbocation

(i) Danh pháp

Theo danh pháp của UIPAC thì thuật ngữ cacbocation được dùng để biểu thị cho các cation hữu cơ được hình thành nhờ thêm một proton (H^+) vào một phân tử hữu cơ hoặc tách ra một ion hydrua (H^-) từ một phân tử hữu cơ.

Cacbocation gồm hai loại ion:

- Ion cacbeni*: là các cacbocation, trong đó, cacbon mang điện tích dương có số phối trí ba, ví dụ như: CH_3^+ , $C_2H_5^+$, $C_3H_7^+$, $(CH_3)_3C^+$...

- Ion cacboni: là các cabocation, trong đó, cacbon mang điện tích dương có số phối trí năm, ví dụ như: CH_5^+ , $C_6H_7^+$, $R_1-CH_3^+-CH_2-R_2$,...

Các ion cacbeni khác nhau được gọi tên theo tên của gốc alkyl tương ứng và thêm một từ *cation* ở phía trước tên gốc alkyl. Ví dụ:

+ CH_3^+ : cation metyl, $C_2H_5^+$ cation etyl, $C_3H_7^+$ cation propyl, $(CH_3)_3C^+$ cation *tert*-butyl,...

Hoặc đôi khi người ta có thể gọi tên theo một cách khác: gọi CH_3^+ là ion cacbeni, đối với các ion khác thì chèn tên nhóm alkyl thay thế H của CH_3^+ vào giữa 2 từ *ion* và *cacbeni*. Ví dụ:

CH_3^+ : ion cacbeni

$CH_3-CH_2^+$: ion metyl cacbeni

$C_2H_5-CH_2^+$: ion etyl cacbeni

$CH_3-C^+H-CH_3$: ion dimetyl cacbeni.

(ii) Cơ chế hình thành các cacbocation

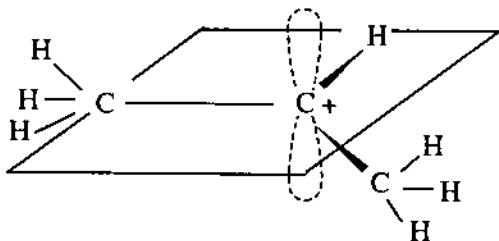
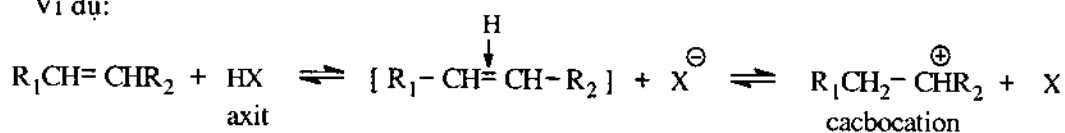
Có nhiều cách hình thành cacbocation. Sau đây là một số trường hợp thường gặp:

a) *Thêm một proton vào một phân tử chưa bão hoà*

* Xin lưu ý rằng, hiện nay các tài liệu (sách giáo khoa, giáo trình...) ở Việt Nam vẫn đang dùng danh pháp cũ.

- *Olefin*: sự hình thành cacbocation bằng cách thêm một proton vào một phân tử olefin xảy ra như sau: proton tấn công vào các electron π ; sau đó, liên kết σ (C-H) được tạo thành với một trong 2 cacbon của liên kết đôi, và cacbon thứ 2 đó mang điện tích dương. Ion cacbeni được tạo ra như trên có một cacbon lai hoá kiểu sp^2 và có một cấu hình phẳng xung quanh cacbon mang điện tích dương.

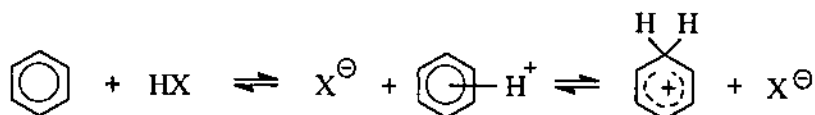
Ví dụ:



(cấu hình của cation propyl bậc 2)

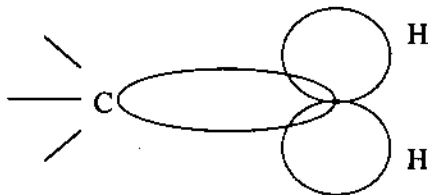
Những phân tử nào có cấu trúc không gian cản trở cấu hình phẳng đó sẽ tạo ra các ion cacbeni kém bền vững.

- *Hydrocacbon aromat*: sự proton hoá một vòng aromat xảy ra theo cơ chế tương tự trường hợp trên, nghĩa là, proton tương tác với các orbital của nhân aromat, sau đó, hình thành một liên kết σ (C-H). Tuy nhiên, khác với trường hợp trước, trong trường hợp này điện tích dương không định xứ tại một cacbon nhất định mà định xứ trên cả nhân thơm.



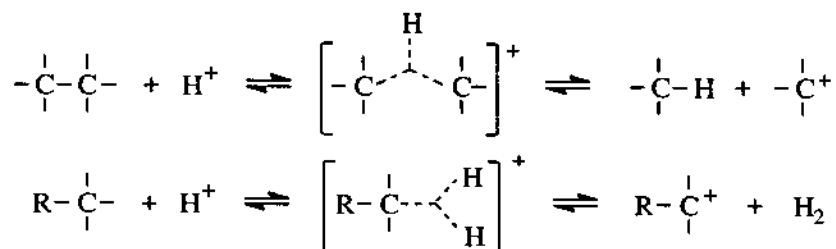
b) Thêm một proton vào một phân tử bão hoà

Proton hoá một hydrocacbon bão hoà cần một axit có lực “cho proton” rất lớn. Người ta thừa nhận rằng, proton hoá một parafin xảy ra qua một hợp chất trung gian có một cacbon phối trí 5. Sự hình thành một ion cacboni xuất phát từ metan là ion CH_5^+ . Ion đó gồm 3 liên kết đồng hoá trị 2 electron, và một liên kết gồm 2 electron và 3 tâm, như sơ đồ



Proton hoá một alkan chứa 2 hoặc nhiều nguyên tử cacbon có thể xảy ra ở liên kết

C-H và hình thành một liên kết H-H tương đối mạnh, hoặc xảy ra ở liên kết C-C, như sơ đồ sau đây.



Như vậy, tính kiềm của các liên kết C-H và C-C của các alkan sẽ quyết định khả năng tấn công của proton lên các liên kết đó.

c) Chuyển dịch electron

Các axit Lewis, nói chung, có khả năng tạo ra các ion cacbeni xuất phát từ các alkan. Cơ chế hình thành đó có thể như sau:

Chuyển dịch một electron từ alkan đến axit Lewis (L)



Tiếp đến, phân huỷ gốc tự do cation $\text{RH}^{\bullet+}$ thành R^+



d) Phân cắt dị ly một phân tử bão hoà

Sự phân cắt dị ly này được thực hiện ở liên kết cacbon-cacbon của alkan. Sự phân cắt thực hiện do hiệu ứng nhiệt thường tạo ra 2 gốc tự do, tuy nhiên, khi có mặt một axit thì có thể tạo ra một cặp ion, trong đó có một ion là cacbeni.

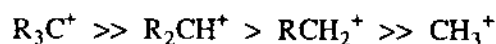


(iii) Độ bền nhiệt động của các ion cacbeni

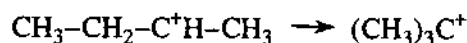
Năng lượng hình thành (ΔH_{ht}) các ion cacbeni tăng theo số nguyên tử hydro liên kết với nguyên tử cacbon mang điện tích dương. Các giá trị năng lượng hình thành tương đối của các ion cacbon bậc 3, bậc 2 và bậc 1 như sau:

Ion	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$
Giá trị tương đối của ΔH_{ht} (kcal/mol)	0	14	21

Từ các số liệu trên, có thể nhận thấy rằng, độ bền nhiệt động của các ion cacbeni giảm theo trật tự sau đây:



Ví dụ, phản ứng



có biến thiên hiệu ứng nhiệt phản ứng $\Delta H_{pu} = -14 \text{ kcal/mol}$

Như chúng ta đã biết, biến thiên năng lượng tự do của phản ứng là:

$$\Delta G_{pu} = \Delta H_{pu} - T\Delta S_{pu}$$

Nếu giả thiết biến thiên entropy của phản ứng là không đáng kể thì:

$$\Delta G_{pu} \approx \Delta H_{pu}$$

Và hằng số cân bằng K_{pu} của phản ứng đó ở 25°C là:

$$\Delta G_{pu} = -RT \ln K_{pu}$$

$$\ln K_{pu} = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{14000}{1,987 \times 298} = 23,644$$

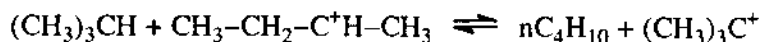
$$K_{pu} = 1,85 \cdot 10^{10}$$

Nghĩa là, khi các cation chứa cùng một số nguyên tử cacbon như nhau thì hiệu suất chuyển hoá từ cation bậc 3 sang cation bậc 2 là rất lớn.

Hằng số của phản ứng:



bằng 1 nếu các cation R_1^+ và R_2^+ đều là 2 ion cacbeni bậc 3 (hoặc bậc 2). Nếu R_1^+ là ion bậc 3 và R_2^+ là ion bậc 2 thì hằng số cân bằng của phản ứng đó $\sim 10^{10}$, ví dụ phản ứng:



(iv) Các phản ứng của cacbocation

Tất cả các cacbocation được hình thành đều có thể tham gia các chuyển hoá để sao cho đạt được trạng thái bền vững nhiệt động nhất, với tốc độ chuyển hoá nhanh nhất. Các chuyển hoá đó là:

- Chuyển dịch hydrua và chuyển dịch nhóm alkyl.
- Hình thành hoặc phá vỡ các liên kết cacbon - cacbon.

Tất cả các chuyển dịch đó có thể được thực hiện ngay trong bản thân một phân tử hoặc giữa các phân tử. Chính những chuyển dịch này là các giai đoạn “chìa khoá” của các phản ứng isome hoá, polyme hoá, đóng vòng, alkyl hoá và cracking của các hydrocacbon.

1. Chuyển dịch hydrua và chuyển dịch nhóm alkyl

Sự chuyển dịch này xảy ra bởi một quá trình chuyển đổi 1~2, nghĩa là bởi một sự đổi chỗ của 2 điện tích dương tại 2 cacbon cạnh nhau. Nếu các ion cacbeni tham gia chuyển đổi có độ bền nhiệt động xấp xỉ nhau, thì biến thiên năng lượng tự do ΔG^* nhỏ, thông thường thấp hơn 3 kcal/mol và do đó tốc độ chuyển dịch lớn*.

* Dựa theo lý thuyết phức chất hoạt động (xem trang 256, Giáo trình Hoá lý - Hoá keo, Nguyễn Hữu Phú, Nhà xuất bản KHKT, 2003) thì hằng số tốc độ phản ứng $k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G/RT}$, nếu ΔG nhỏ thì k lớn.

Ví dụ, đối với ion cacbeni bậc 3

Chuyển dịch H



Chuyển dịch nhóm alkyl ($\sim\text{Me}$: nhóm metyl)

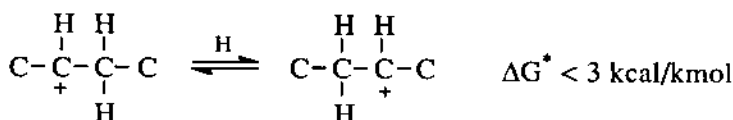


$$\left. \begin{array}{l} \Delta G^* = 3 - 3,5 \text{ kcal/mol} \\ k = 10^7 - 10^8 \text{ s}^{-1} \\ (T = -120^\circ\text{C}) \end{array} \right\}$$

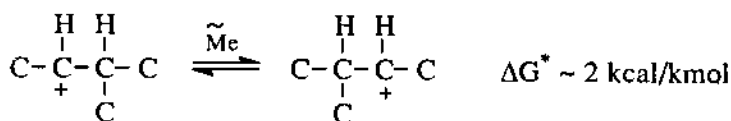
Như vậy, phản ứng chuyển dịch hydrua và nhóm alkyl giữa 2 cacbeni bậc 3 xảy ra với tốc độ rất lớn.

Đối với các ion cacbeni bậc 2 cũng xảy ra tương tự

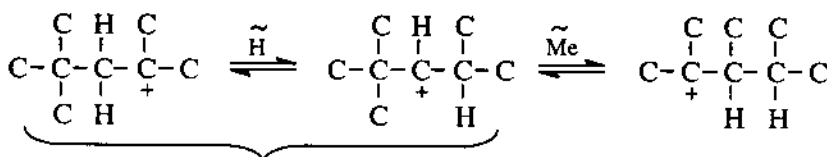
Chuyển dịch H



Chuyển dịch nhóm alkyl



Ngược lại, khi chuyển từ một ion bậc 3 sang một ion cacbeni bậc 2 phải vượt qua một “thêm năng lượng” là 13 kcal/mol. Do đó, tốc độ chuyển dịch là rất nhỏ. Ví dụ, phản ứng isome hoá cation 2,4,4-trimethylpentyl thành cation 2,3,4-trimethylpentyl xảy ra với tốc độ rất nhỏ mặc dù độ bền nhiệt động học của 2 cation xấp xỉ nhau. Tuy nhiên, để thực hiện sự isome hoá đó, cần phải vượt qua giai đoạn chuyển dịch hydrua tạo ra một ion cacbeni bậc 2 trung gian, chính giai đoạn này là giai đoạn chậm, quyết định tốc độ chung của quá trình isome hoá.



Giai đoạn chậm

$$\Delta G^* = 13,5 \text{ kcal/mol}$$

$$k = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ (tại } -80^\circ\text{C)}$$

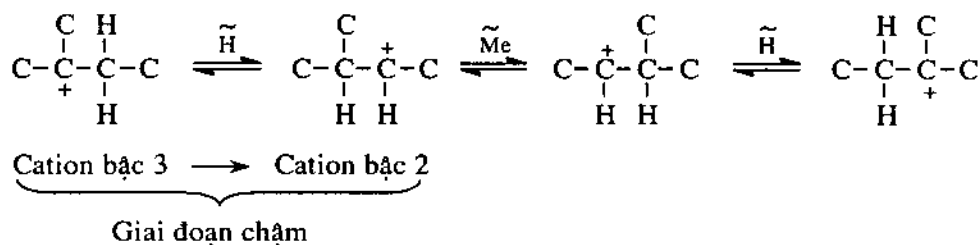
2. Sắp xếp lại mạch cacbon

Sự sắp xếp lại mạch cacbon của các hydrocacbon theo 2 cách: không phân nhánh và phân nhánh.

• Không phân nhánh

Cơ chế của sự sắp xếp lại này dựa trên các chuyển dịch 1~2 của các hydrua và của các nhóm alkyl và có một giai đoạn chuyển qua ion cacbeni bậc 2.

Giai đoạn chuyển dịch cation bậc 3 thành cation bậc 2 luôn làm cho tốc độ chung của phản ứng không lớn



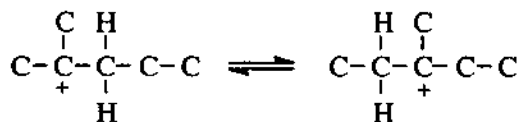
Phản ứng:



Với $\Delta G^* = 14,8 \text{ kcal/mol}$

Xảy ra với tốc độ không lớn, $k = 10 \text{ s}^{-1}$ (ở 0°C).

Tương tự, phản ứng



Cũng có tốc độ nhỏ $k = 8.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (ở -78°C).

• Phân nhánh

Các sắp xếp lại mạch cacbon có phân nhánh xảy ra với tốc độ nhỏ hơn so với tốc độ của các phản ứng sắp xếp lại mạch cacbon không phân nhánh và theo một cơ chế khác.

Ví dụ:

Phản ứng

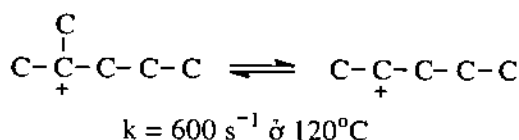


Có hằng số tốc độ phản ứng

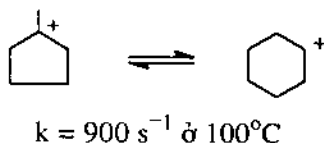
$$k = 0,08 \text{ s}^{-1} \text{ ở } 0^{\circ}\text{C}$$

$$k = 4.10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ ở } -45^{\circ}\text{C}$$

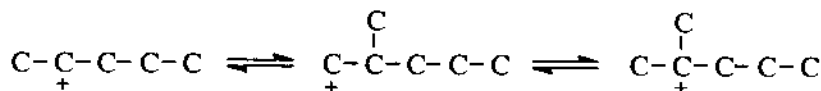
Phản ứng:



Phản ứng



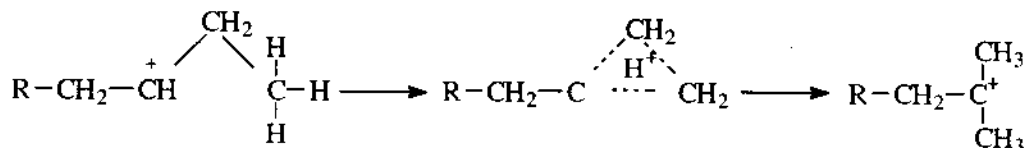
Thoạt tiên, cơ chế của các phản ứng sắp xếp lại mạch cacbon có phân nhánh được đề nghị dựa vào các chuyển dịch 1~2 của hydrua và của alkyl.



Theo sơ đồ trên, thì sự chuyển hoá phải thông qua một ion cacbeni bậc 1, nên tốc độ của quá trình trên rất chậm.

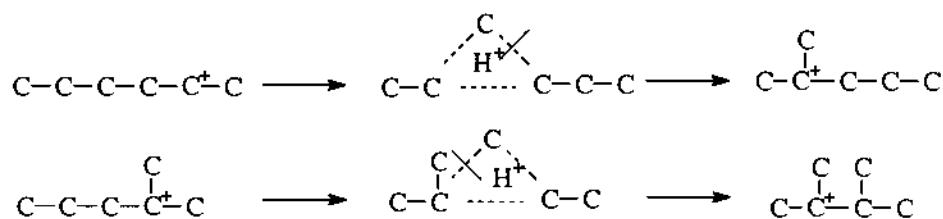
Tuy nhiên, cơ chế này, về sau, bị loại bỏ vì ngay cả trong môi trường super axit phản ứng isome hoá *n*-butan hầu như không xảy ra, trong khi đó, *n*-pentan lại bị oxy hoá rất nhanh. Như vậy, sự chuyển đổi cation *n*-butyl thành cation *tert*-butyl là khó khăn hơn rất nhiều so với sự chuyển đổi cation *n*-pentyl thành cation *tert*-pentyl. Điều đó mâu thuẫn với cơ chế cổ điển về chuyển đổi 1~2 của hydrua và của alkyl, nghĩa là tốc độ của 2 quá trình trên phải tương tự nhau.

Do đó, một cơ chế khác được đề nghị nhờ dựa vào một hợp chất trung gian xyclopropan proton hoá:



Trong cơ chế này, cacbon ở vị trí β của C⁺ trong mạch cacbocation kết hợp với C⁺ tạo ra một vòng xyclopropan proton hoá. Mở vòng xyclopropan đó sẽ tạo ra một ion cacbeni mới có cấu trúc mạch cacbon khác với cấu trúc mạch cacbon của ion cacbeni ban đầu: một nhánh thành 2 nhánh mạch thẳng thành mạch nhánh.

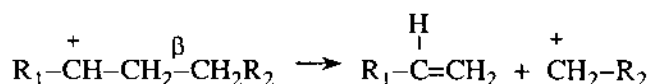
Ví dụ:



Dựa vào cơ chế đó, người ta có thể giải thích được cơ chế sắp xếp lại mạch cacbon không phải trải qua hợp chất trung gian ion cacbeni bậc 1, và các kết quả thực nghiệm của tốc độ isome hoá khá lớn của *n*-pentan thành isopentan trong môi trường axit.

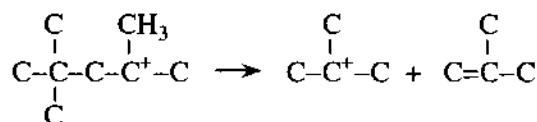
3. Phản ứng cắt mạch cacbon ở vị trí β (phân cắt β)

Các cacbocation có thể tham gia phản ứng cắt mạch cacbon C-C ở vị trí β đối với cacbon mang điện tích dương để tạo ra một olefin và một ion cacbeni nhỏ hơn.

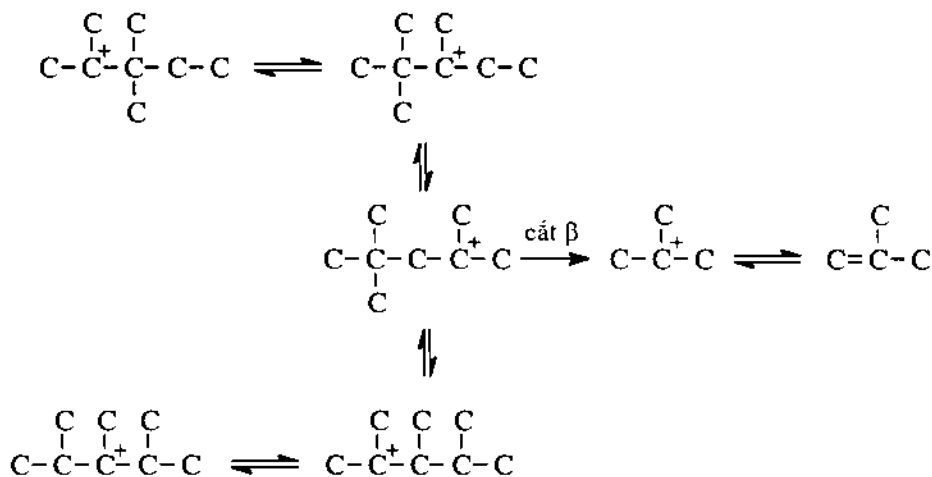


Tốc độ phản ứng này phụ thuộc vào độ bền nhiệt động của ion cacbeni đầu và ion cacbeni cuối.

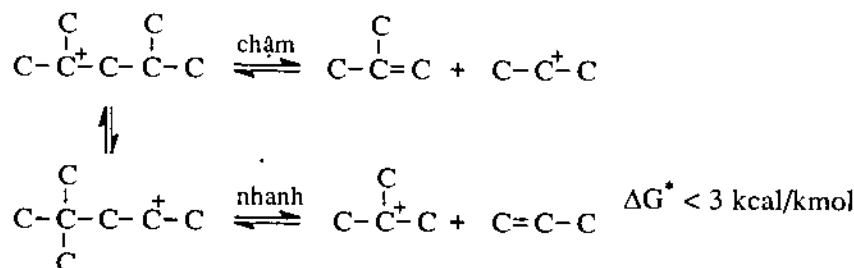
Nếu các ion cacbeni đầu và cuối đều là bậc 3, phản ứng cắt β xảy ra rất nhanh. Ví dụ, cation 2,4,4 trimethylpentyl dễ dàng thực hiện phản ứng:



Tốc độ phản ứng phân cắt β lớn hơn tốc độ phản ứng sắp xếp lại có phân nhánh và nhỏ hơn tốc độ phản ứng sắp xếp lại không phân nhánh của mạch hydrocacbon. Do đó, ion trimethylpentyl sẽ cân bằng với các cation trimethylpentyl khác, chỉ một trong các ion đó thực hiện phản ứng cắt β .

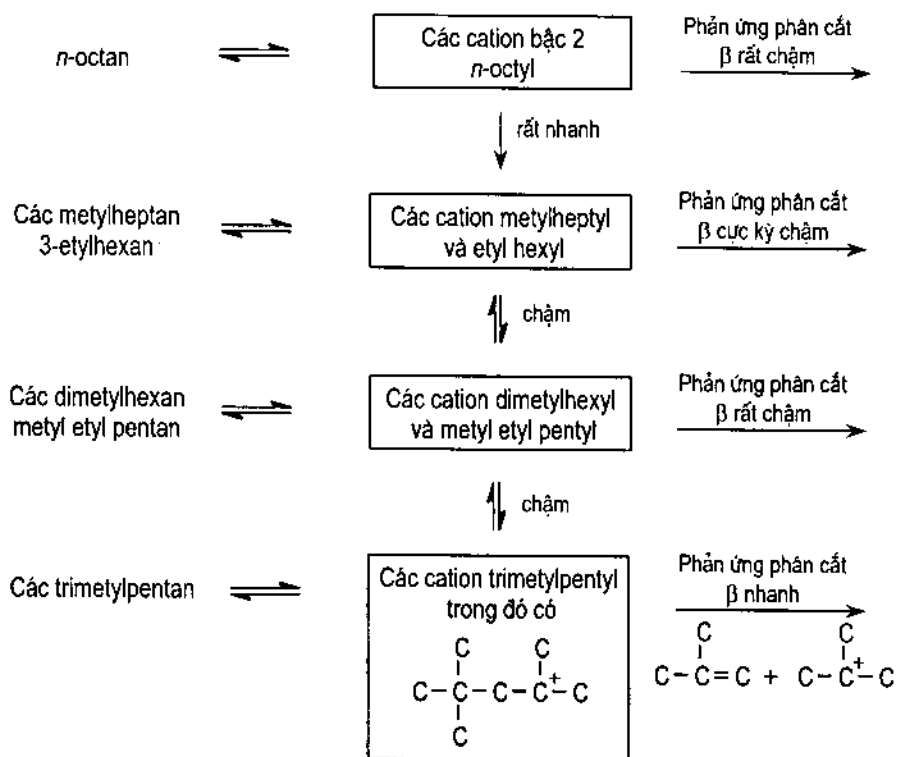


Phản ứng cắt β của ion cacbeni 2 nhánh xảy ra chậm hơn so với phản ứng cắt β của ion cacbeni 3 nhánh, vì sự phân cắt này tạo ra một ion cacbeni bậc 2 từ một ion cacbeni bậc 3 (không thuận lợi về mặt nhiệt động học).



Quá trình phân cắt β của ion cacbeni mạch thẳng xảy ra với tốc độ còn chậm hơn, khó khăn hơn, vì nó tạo ra một ion cacbeni bậc một.

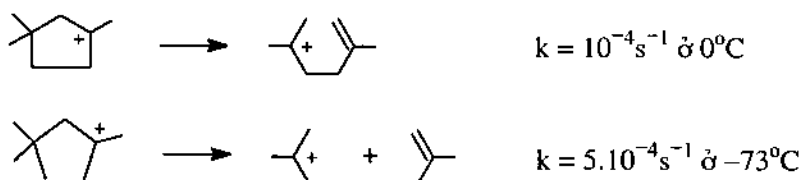
Dưới đây là sơ đồ biểu diễn các giai đoạn khác nhau xảy ra khi cracking n -octan.



Qua sơ đồ trên thấy rõ đặc điểm của các quá trình chuyển dịch hydrua, nhóm alkyl và phân cắt β : chiều hướng và tốc độ các quá trình đó đều phụ thuộc vào độ bền nhiệt động của các cation cacbeni và giá trị biến thiên năng lượng của quá trình.

Sự phân cắt các liên kết C-C trong mạch vòng của các cation xycloalkyl là một phản ứng khó khăn hơn so với liên kết C-C trong mạch thẳng.

Ví dụ, cation trimetylcyclopentyl bậc 3 tương đối bền ở 0°C, trong khi đó cation 2,2,4-trimetylpentyl bậc 3 lại bị phân cắt ở -73°C.



Tính chất đó xuất phát từ bản chất của cấu hình các orbital trong không gian. Trong ion xyclopentyl các liên kết C–C của mạch vòng nằm trong một mặt phẳng vuông góc với orbital trống p_z của cacbon mang điện tích dương. Do đó, sự mở vòng cùng với sự hình thành một liên kết đôi đòi hỏi một sự che phủ cực đại của 2 orbital p đối với orbital p_z và do đó, đòi hỏi một năng lượng hoạt hoá cao hơn.

Phản ứng cracking xúc tác xảy ra theo cơ chế cacbocation. Cacbocation bao gồm hai loại: ion cacbeni (chứa C^+ phối trí 3) và ion cacboni (chứa C^+ phối trí 5).

Ion cacbeni chuyển hoá theo quy tắc phân cắt liên kết β đối với tâm C^+ để tạo ra một olefin và một ion cacbeni mới, nhỏ hơn.

Các chuyển hoá của các cacbocation đều tuân theo quy tắc tạo ra cacbocation bền vững nhiệt động nhất ($R_3C^+ \gg R_2CH^+ \gg RCH_2^+ \gg CH_3^+$) và vượt qua “thềm năng lượng hoạt động” nhỏ nhất.

2.2.2. Cracking xúc tác các hydrocacbon đơn lẻ

Những công trình nghiên cứu đầu tiên về cracking xúc tác là cracking các hydrocacbon đơn lẻ nhằm xác định các giai đoạn phản ứng và cơ chế xúc tác. Mặc dầu trong những điều kiện thực nghiệm ban đầu chưa hiện đại, nhưng những nghiên cứu đó cũng dẫn đến các kết quả đã và đang được thừa nhận, ví dụ như, quy tắc cracking β , sự hình thành các ion cacbeni bậc 1, 2 và 3,...

Tuy nhiên, các nghiên cứu về cracking xúc tác của hydrocacbon đơn lẻ, về sau, ít được thực hiện vì người ta nhận thấy rằng, chất xúc tác cracking rất nhanh chóng bị “suy thoái” do sự tạo cốc trên bề mặt chất xúc tác.

Trong những năm 1970 nhờ sự phát triển của máy tính và các lý thuyết mới đề cập đến sự suy giảm hoạt tính xúc tác (lý thuyết tạo cốc trên bề mặt chất xúc tác, lý thuyết phản ứng trong dòng) mà người ta có thể áp dụng các số liệu ở phòng thí nghiệm cho quy mô công nghiệp. Chính vì vậy, các nghiên cứu về cracking hydrocacbon đơn lẻ lại được hồi phục nhằm xác định một mô hình động học về các tâm hoạt động của chất xúc tác và do đó, cho phép chế tạo các chất xúc tác cracking tốt nhất.

2.2.2.1. Cracking xúc tác parafin

Parafin là một cấu tử quan trọng của gas oil, nguồn nguyên liệu của nhiều nhà máy lọc dầu, và là sản phẩm cracking sơ cấp của nhà máy đó.

Vì thế, chúng ta sẽ tổng quan lại các kết quả trước đây đã đạt được và đề cập đến các kết quả mới nhất liên quan đến cracking xúc tác các hydrocacbon parafin.

• Tính chất cracking

Một trong những nghiên cứu đầu tiên về cracking xúc tác hydrocacbon đơn lẻ là cracking *n*-hexadecan. Bởi vì kích thước của phân tử này đại diện cho nhiều phân tử trong nguyên liệu lọc dầu. Tuy nhiên cracking xúc tác của các phân tử mạch ngắn lại được nghiên cứu một cách chi tiết hơn.

Từ thực nghiệm, người ta nhận thấy rằng, trong các điều kiện phản ứng như nhau, độ dài của chuỗi cacbon ảnh hưởng rõ rệt đến năng lượng hoạt hoá của phản ứng cracking như bảng 2.3.

Bảng 2.3. Ảnh hưởng của độ dài chuỗi cacbon đến năng lượng hoạt hoá cracking

Hydrocacbon	Năng lượng hoạt hoá (kcal/g.mol)
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	36,6
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	29,4
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	24,9

Từ bảng 2.3, có thể nhận thấy rằng, sự hình thành các cacbocation càng dễ dàng trên các nguyên tử cacbon càng ở sâu bên trong chuỗi. Các kết quả trên cũng tương tự như kết quả của Voge khi nghiên cứu độ chuyển hoá của các parafin khác nhau trên xúc tác aluminosilicat - zirconi, ở 500°C, 1 atm (bảng 2.4).

Bảng 2.4. Ảnh hưởng của độ dài chuỗi cacbon đến độ chuyển hoá cracking

Parafin	Độ chuyển hoá (%)
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	1
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	3
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	18
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	42

Mặt khác, người ta nhận thấy rằng, mạch của parafin có ảnh hưởng rất lớn đến động học phản ứng cracking (bảng 2.5).

Bảng 2.5. Ảnh hưởng của mạch cacbon đến độ chuyển hoá cracking, 550°C, 1 atm

Parafin	Độ chuyển hoá
$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	13,8
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	24,9
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	25,4
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	31,7
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	9,9

Từ bảng 2.5 có thể nhận xét rằng, khả năng phân cắt của các liên kết C-C trong mạch của các isome là khác nhau. Kết quả thực nghiệm này hoàn toàn phù hợp với những tính toán orbital phân tử và phù hợp với các tính chất nhiệt động học của các cacbocation trong dung dịch.

Như vậy, parafin thẳng có mạch càng dài càng dễ bị cracking; parafin có mạch nhánh dễ bị cracking hơn mạch thẳng, càng nhiều mạch nhánh, càng dễ bị cracking (trong điều kiện không bị hạn chế bởi kích thước hình học xung quanh tâm xúc tác).

• Sự phân bố sản phẩm cracking

Một trong những kết quả đáng quan tâm nhất của phản ứng cracking là sự phân bố sản phẩm phản ứng, trong đó, sản phẩm nào là sơ cấp và sản phẩm nào được tạo thành từ các phản ứng thứ cấp?

Đây là một vấn đề hết sức phức tạp, bởi vì quá trình cracking luôn bao gồm nhiều phản ứng thứ cấp và các phản ứng phụ khác (xem mục 2.1), và chịu tác động của nhiều yếu tố động học, nhiệt động học của phản ứng, đặc điểm của chất xúc tác sử dụng,...

Do đó, khi xem xét sự phân bố sản phẩm cracking chúng ta cần cân trọng đánh giá bản chất của sự phân bố đó, nhất là khi so sánh các kết quả được công bố của các tác giả khác nhau.

Ví dụ, Greensfelder và Voge (B. S. Greensfelder, H. H. Voge and G. M. Good, Ind. Eng. Chem. 41:2573, 1949) đã công bố hiệu suất sản phẩm cracking của hexadecan ở 500°C, ở độ chuyển hoá $\alpha = 24\%$ trên xúc tác $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Si-Al-Zr) là:

Bảng 2.6. Phân bố sản phẩm cracking hexadecan (100 mol) trên xúc tác Si-Al-Zr

Hydrocacbon	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
Mol	5	12	97	102	64	50	8	8	3	3	2	2	2	1

Từ bảng 2.6 thấy rằng, từ 100 mol $C_{16}H_{34}$ ở độ chuyển hoá 24% người ta thu được 359 mol hydrocacbon (chưa kể 12 mol H_2 , không liệt kê trong bảng 2.6). Như vậy, một số sản phẩm trong bảng 2.6 không phải là sản phẩm sơ cấp, mà còn là sản phẩm được tạo ra từ các sản phẩm phản ứng thứ cấp và phản ứng cracking nhiệt. Thực vậy, nếu là sản phẩm sơ cấp thì sự phân bố sẽ tuân theo quy luật:

$$\frac{C_1}{C_{15}} = \frac{C_2}{C_{14}} = \frac{C_3}{C_{13}} = \frac{C_4}{C_{12}} = \frac{C_5}{C_{11}} = \frac{C_6}{C_{10}} = \dots = 1$$

Chỉ những thực nghiệm được tiến hành ở độ chuyển hoá α rất thấp và thời gian phản ứng (thời gian tiếp xúc giữa hydrocacbon và chất xúc tác) rất ngắn thì mới hạn chế được sự “sai lệch” do phản ứng thứ cấp xảy ra. Dựa vào một số giả thiết (tốc độ hình thành các ion cacbeni thứ cấp, sự phân cắt β , sự cracking của olefin vừa được tạo ra...), Voge tính toán sự phân bố sản phẩm khi cracking 100 mol hexadecan để tạo ra ~359 mol sản phẩm và cho kết quả như ở bảng 2.7.

Bảng 2.7. Phân bố sản phẩm cracking 100 mol hexadecan theo tính toán của Voge

Hydrocacbon	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}
Mol	0	0	95	97	72	41	7	6	5	4	4	4	0	0

Các kết quả của bảng 2.7 gần tương tự như bảng 2.6. Điều đó chứng tỏ rằng, các kết quả thực nghiệm cracking hexadecan bao gồm các sản phẩm sơ cấp và thứ cấp.

Hiện nay người ta dùng các kỹ thuật thực nghiệm hiện đại như phổ khối, cacbon phóng xạ... để nghiên cứu phản ứng cracking một cách chính xác hơn về phân bố các sản phẩm. *n*-Hexan là một hydrocacbon thường được chọn để làm chất “thử” (test) cho phản ứng cracking ở quy mô phòng thí nghiệm.

Các kết quả cracking *n*-hexan của Good và cộng sự (G. M. Good et al, Ind. Eng. Chem. 39:1032, 1947) ở 550°C, 60 phút trong dòng, trên aluminosilicat.

Bảng 2.8. Phân bố sản phẩm cracking *n*-hexan trên aluminosilicat vô định hình

	H_2	CH_4	C_2 tổng	C_3 tổng	C_4 tổng	C_5 tổng
% mol	9,4	12,5	19,5	9,5	8,5	1,0

Từ bảng 2.8 có thể có những nhận xét:

- Lượng hydro khá lớn.
- Tỷ số C_1/C_4 khá lớn chứng tỏ đây là không phải là một phản ứng cracking đơn giản.
- Tỷ số C_1/C_5 cũng khá cao.

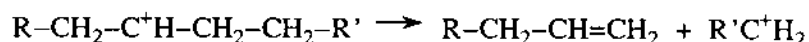
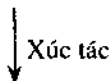
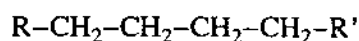
Thực vậy, lượng hydro, metan và hydrocacbon C_2 khá lớn chứng tỏ trong thực nghiệm này có sự tham gia của phản ứng cracking nhiệt. Hơn nữa, mẫu được lấy 60 phút phản ứng, tại thời điểm đó, chất xúc tác đã trải qua bao nhiêu biến đổi (suy giảm hoạt tính), do đó, từ

các kết quả tức thời đó khó mà đưa ra một kết luận chính xác về bản chất vốn có của chất xúc tác.

• Cơ chế phản ứng cracking xúc tác của parafin

Điều tiên quyết cho một phản ứng cracking xúc tác là sự hình thành cacbocation. Sau đó, cacbocation bị cracking theo quy tắc phân cắt β , để tạo ra một cacbocation nhỏ hơn bị hấp phụ trên chất xúc tác và một α -olefin ở pha khí.

Ví dụ:

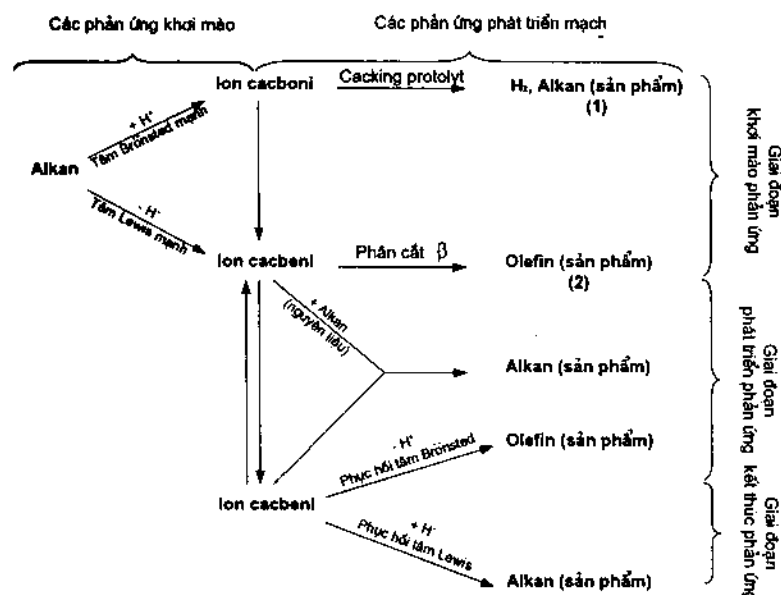


Ion cacbeni mới hình thành rất không bền vững nhiệt động, nên phải tiếp nhận H^- từ tâm xúc tác và khử hấp phụ hoặc phải isome hoá thành các ion cacbeni có ion mang điện tích dương nằm phía bên trong mạch cacbon để nhận được trạng thái ổn định (bền vững hơn).

Cơ chế cracking xúc tác parafin như trên hầu như đều được mọi người thừa nhận. Vấn đề còn lại là nguyên nhân tạo thành cacbocation. Có ý kiến cho rằng, trong môi trường superaxit các alkan thường tạo ra các ion cacboni; trên chất xúc tác dị thể các ion cacbeni được hình thành từ các tâm axit Lewis bằng cách nhường lại ion hydrua H^- của alkan. Trên xúc tác zeolit, có một số giả thiết về sự hình thành cacbocation như sau:

1. Ion cacbeni được hình thành bằng cách tách ion H^- từ alkan trên tâm Lewis.
2. Ion cacbeni được hình thành bằng cách tách ion H^- của alkan trên tâm axit mạnh Brønsted, đồng thời tạo ra hydro.
3. Ion hình thành trước tiên là cacboni phối trí năm, do alkan lấy thêm proton (H^+) từ các tâm axit mạnh Brønsted.
4. Ion cacbeni được tạo ra nhờ hấp phụ olefin trên tâm axit Brønsted. Các olefin này là tạp chất trong nguyên liệu hoặc do cracking nhiệt.
5. Cacbocation được hình thành nhờ sự phân cực của phân tử nguyên liệu trong trường tĩnh điện mạnh của mao quản zeolit.

Người ta đã tiến hành rất nhiều nghiên cứu thực nghiệm để xác định chính xác các cơ chế hình thành cacbocation trong giai đoạn khởi mào của phản ứng cracking. Trong số đó giả thiết 4 được thừa nhận rộng rãi nhất. Song, có thể nói, cho đến nay chưa có một giả thiết nào được hoàn toàn khẳng định, vì vẫn còn một số kết quả thực nghiệm chưa được sáng tỏ khi dựa vào các giả thiết đó. Nhưng nói chung, người ta thường giải thích sự hình thành cacbocation bằng một số giả thiết nói trên.



Hình 2.1. Sơ đồ cơ chế phản ứng cracking alkan trên zeolit.

Gần đây nhất, bằng tính toán orbital phân tử khi nghiên cứu tương tác giữa proton của nhóm OH với *n*-butan, người ta nhận thấy rằng, phản ứng cracking vẫn xảy ra qua các ion cacboni (thường được gọi là cracking protolyt) rất thuận lợi về mặt năng lượng. Do đó, một sơ đồ cơ chế phản ứng cracking của alkan trên zeolit được đề nghị như trên hình 2.1.

Sơ đồ này cho phép giải thích được sự hình thành H_2 và các sản phẩm alkan, olefin trong phản ứng cracking xúc tác: *Sự phân bố sản phẩm phụ thuộc vào bản chất, số tâm và lực axit của các chất xúc tác.*

• Giai đoạn quyết định của phản ứng cracking parafin

Hiện nay, rất nhiều người cho rằng, giai đoạn hình thành các cacbocation là *giai đoạn quyết định* tốc độ phản ứng cracking parafin. Sở dĩ như thế là vì, thực nghiệm đã xác nhận rằng, sự hình thành cacbocation từ olefin dễ dàng hơn từ parafin, ứng với tốc độ phản ứng cracking olefin lớn hơn tốc độ cracking parafin.

Tuy nhiên, suy luận như trên là không hoàn toàn chính xác, bởi vì cách hình thành cacbocation từ olefin và từ parafin trên hai loại tâm axit khác nhau. Thực vậy, trên chất xúc tác axit rắn, parafin có thể bị cracking trên cả hai tâm Lewis và Brønsted, trong khi đó, chỉ tâm Brønsted mới xúc tác cho phản ứng cracking olefin.

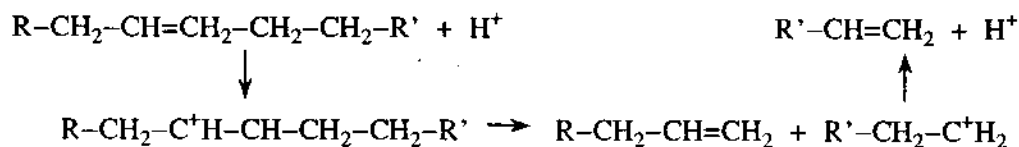
Có ý kiến cho rằng, sự hình thành cacbocation không phải là giai đoạn quyết định (giai đoạn có tốc độ chậm nhất) trong phản ứng cracking mà là giai đoạn chuyển hoá của các cacbocation (để tạo ra một trạng thái hoạt động nhất). Thực vậy, khi nghiên cứu phản ứng cracking heptan người ta nhận thấy rằng, năng lượng hoạt hoá khi cracking *n*-heptan

thành $C_2 + C_5$ và thành $C_3 + C_4$ khác biệt nhau 11 kcal/mol, nhưng năng lượng hình thành các cacbocation để tạo ra $C_2 + C_5$ và $C_3 + C_4$ đều xấp xỉ nhau ~ 1kcal/mol. Do đó, rõ ràng là, giai đoạn quyết định phản ứng cracking *n*-heptan không phải là giai đoạn hình thành cacbocation.

Như vậy, cho đến nay, các vấn đề về sự ảnh hưởng của cấu trúc phân tử parafin đến tốc độ phản ứng cracking, về nguyên nhân và bản chất sự phân bố sản phẩm phản ứng cracking là hầu như được thừa nhận và sáng tỏ. Song, các vấn đề về bản chất của các tâm xúc tác khơi mào cho sự hình thành các cacbocation và giai đoạn nào là giai đoạn quyết định trong phản ứng cracking thì vẫn còn được tiếp tục thảo luận và nghiên cứu.

2.2.2.2. Cracking xúc tác olefin

Trong phản ứng cracking xúc tác olefin, mọi người đều thừa nhận rằng, sự hình thành cacbocation được thực hiện bằng cách chuyển một proton từ tâm axit Brønsted vào liên kết đôi của olefin. Sau khi hình thành, các cacbocation thực hiện phản ứng cracking theo quy tắc phân cắt β . Sự phân cắt đó tạo ra một olefin nhỏ hơn và một cacbeni bậc 1 nhỏ hơn ở trạng thái hấp phụ trên tâm xúc tác. Ion cacbeni đó sẽ tái phân bố lại để tạo ra ion cacbeni bậc 2 hoặc bị khử hấp phụ.



Như đã nói trước đây, olefin dễ bị cracking hơn parafin có mạch cacbon và cấu trúc phân tử tương ứng.

Đối với các olefin mạch ngắn như $C_2 - C_5$, phản ứng cracking tiến hành không thuận lợi vì các phản ứng chuyển dịch hydrua và polyme hoá tạo ra nhiều parafin và cốc. Ví dụ, ở 400°C cracking etylen trên xúc tác aluminosilicat tạo ra 2% hydrocacbon C_3 và C_4 , 6% etan, trong khi đó trên bề mặt chất xúc tác chứa khoảng 9,6% cốc; cracking *n*-buten tạo ra 7% C_3 , 7% isobuten và 8% isobutan.

Olefin là nguồn chủ yếu tạo ra lớp phủ cacbon trên chất xúc tác cracking. Thực vậy, các olefin mạch ngắn đều tham gia phản ứng tạo cốc, mà tất cả các phản ứng cracking đều sinh ra olefin và theo quá trình phản ứng, các olefin mạch ngắn lại dần dần được tạo ra. Ví dụ, có thể khoảng 27% butadien được chuyển thành cốc khi cracking butadien trên xúc tác NaHY. Etylen bị hấp phụ rất mạnh trên các tâm axit Brønsted của xúc tác HY zeolit, thậm chí ở nhiệt độ thấp. Khi nâng dần nhiệt độ, các phản ứng chuyển dịch proton, polyme hoá... xảy ra trong lớp etylen hấp phụ, làm ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác bề mặt.

Như vậy, olefin, đặc biệt, olefin mạch ngắn là nguồn gốc chủ yếu gây hiện tượng tạo cốc trên bề mặt chất xúc tác. Tuy nhiên, điều đáng ngạc nhiên là hiện nay vẫn còn ít các

nghiên cứu so sánh giữa cracking olefin và parafin để làm sáng tỏ hơn nữa về cơ chế hình thành cốc trên chất xúc tác cracking.

• *Cracking olefin C₅, C₆ và C₇*

Nhiều kết quả thực nghiệm chứng tỏ rằng, cracking *n*-penten ở 400°C xảy ra chủ yếu là, dime hoá, tiếp đến cracking C₁₀. Độ chọn lọc thực nghiệm của phản ứng cracking các olefin C₅, C₆ và C₇ trên xúc tác HZSM-5 được trình bày trong bảng 2.9.

Từ bảng 2.9 nhận thấy rằng, C₅ olefin bị cracking chậm nhất so với đồng phân hoá cấu trúc (ĐC), và các olefin có chuỗi cacbon dài hơn có sản phẩm cracking nhiều hơn. Mặt khác, cracking C₅ theo cách dime hoá (lượng phân tử) sau đó mới thực hiện phản ứng phân cắt, do đó, sản phẩm phản ứng chỉ là C₃ và C₄, trong khi đó, cracking C₇ thực hiện bằng cơ chế đơn phân tử (không dime hoá), tỉ số C₃/C₄ xấp xỉ bằng 1). Hexen là trường hợp trung gian của 2 trường hợp trên, vừa cracking theo cơ chế đơn và lưỡng phân tử.

Bảng 2.9. Độ chọn lọc của phản ứng cracking n-alken trên ZSM-5 ở 450°C

Phần mol Sản phẩm	1-peten	1-hexen	1-hepten
C ₃	0,0173	0,0201	0,0468
C ₄	0,0095	0,0175	0,0509
C ₅	(Đồng phân cấu trúc-ĐC)	0,0130	0,0097
C ₆	—	(ĐC)	—
C ₇	—	0,0025	(ĐC)
C ₈	—	0,00098	—
C ₉	—	—	—
	0,0268	0,05408	0,1074
ĐC	0,9710	0,9444	0,8974
Tổng cộng	0,9978	0,9985	1,004

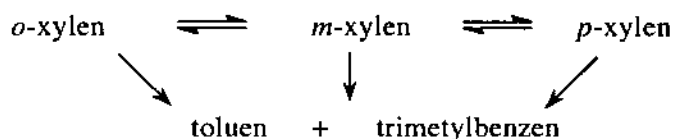
Trong sản phẩm phản ứng, chúng ta không thấy sản phẩm C₂ đó là vì sự khác nhau rất lớn về độ bền nhiệt động của C₃⁺ và C₂⁺. Sản phẩm phản ứng cũng không chứa hydro chứng tỏ rằng không xảy ra quá trình tách ion hydrua từ cacbocation bởi các tâm axit Brønsted.

Hình 2.2 chỉ ra sơ đồ một mạng phản ứng isome hoá xảy ra khi cracking *n*-hepten trên zeolit HZSM-5 (con số trong vòng đơn là độ chọn lọc (phần mol), các chữ viết tắt M = methyl, H = hepten).

Có thể nhận thấy rằng, các sản phẩm chủ yếu nhận được đều xuất phát từ các ion cacbeni bậc 3, và các ion bậc 3 của cacbon ở vị trí thứ 3 bền vững nhiệt động học hơn ở vị trí thứ 2 của chuỗi cacbon.

Nói chung, tốc độ cracking mạch bên tăng khi chuyển vị trí gắn mạch bên vào vòng benzen từ cacbon bậc 1 đến bậc 2, bậc 3, trong cùng một điều kiện liên kết giữa mạch bên và vòng benzen thì tốc độ cracking tăng khi độ dài chuỗi bên càng tăng.

Trong trường hợp toluen thì phản ứng chủ yếu là bất đối hoá toluen thành benzen và xylen, không cracking để tạo ra metan. Đối với polymetylbenzen, phản ứng chính là isome hoá và bất đối hoá của các phân tử phản ứng. Ví dụ, trên chất xúc tác axit dimetylbenzen bị isome hoá và bất đối hoá tương ứng với sơ đồ sau đây:



Đối với etylbenzen, người ta thấy phản ứng transalkyl hoá cùng với phản ứng cracking ở nhiệt độ khoảng 200°C. Ở nhiệt độ thấp hơn, chỉ có phản ứng transalkyl hoá xảy ra.

Như vậy, đối với các alkyl hydrocacbon aromat, phản ứng cracking bao giờ cũng xảy ra kèm theo các phản ứng cạnh tranh khác như transalkyl hoá và isome hoá.

• *Cracking cumen (isopropylbenzen)*

Có thể nói, cracking cumen là phản ứng được nghiên cứu nhiều nhất, bởi vì nó được xem như là một phản ứng "test" (thử nghiệm) tiêu chuẩn để đánh giá các chất xúc tác cracking ở quy mô phòng thí nghiệm. Sở dĩ như thế là vì: phản ứng cracking cumen đáp ứng được hai yêu cầu sau đây:

i) Đó là phản ứng xảy ra theo cơ chế cracking đại diện cho nhiều cấu tử trong nguyên liệu dầu mỏ.

ii) Phản ứng tạo ra một số sản phẩm tối thiểu, có thể xác định định lượng một cách dễ dàng thành phần phản ứng và sự diễn tiến của quá trình.

Cracking cumen xảy ra theo cơ chế qua các hợp chất trung gian cation, trên cả hai tâm axit Lewis và Brønsted, sản phẩm chính là benzen và propylen.



Ngoài benzen và propylen, người ta còn tìm thấy các sản phẩm khác như: toluen, etylbenze, *o*-etyltoluen, *n*-propylbenzen, xylen, *m*-diisopropylbenzen, *p*-diisopropylbenzen, metan, etan, etylen, propan, butan, buten, isobutan,... Từ đó, có thể nhận xét rằng, thực ra cracking cumen cũng là một phản ứng phức tạp, tuy nhiên bằng nhiều thực nghiệm trên nhiều chất xúc tác axit rắn khác nhau, người ta phân biệt được hai nhóm phản ứng xảy ra trên hai loại tâm khác nhau (Lewis và Brønsted). Ví dụ: trên tâm Lewis, có các sản phẩm etylbenzen, *n*-propylbenzen, etyltoluen... Trên tâm Brønsted, có các sản phẩm: benzen, propylen, diisopropylbenzen... Dựa vào các đặc điểm này người ta có thể đánh giá được số

lượng tâm axit Lewis và Brønsted trên các chất xúc tác axit rắn. Ví dụ, nồng độ các tâm axit trên các xúc tác zeolit HY, LaY, SA (aluminosilicat vô định hình) là khác nhau (bảng 2.11).

Bảng 2.11. Nồng độ tương đối của các tâm axit trên các chất xúc tác khác nhau

Đơn vị tương đối (so sánh với LaY)	Loại tâm	HY ^(a)	LaY ^(a)	82%LaY ^(b)	SA-25 ^(c)	SA-13 ^(c)	36%LaY ^(b)
Số tâm axit tính cho 1g chất xúc tác	B	310	100	45	4,51	1,02	0,42
	L	65	100	—	6,90	1,66	0,22
Số tâm axit tính cho 1m ² bề mặt chất xúc tác	B	310	100	45	9,08	2,07	0,42
	L	65	100	—	13,90	3,37	0,22

B: Brønsted, L: Lewis;

(a) trao đổi hoàn toàn với natri;

(b) % trao đổi lantan với natri;

(c) % oxyt nhôm trong SA.

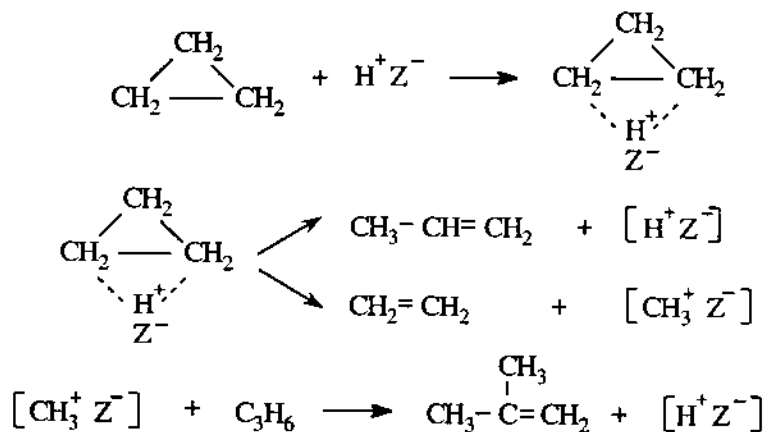
Như vậy, nghiên cứu phản ứng cracking cumen cho phép chúng ta đánh giá được hoạt tính của các tâm xúc tác.

Ngoài ra, bằng các nghiên cứu động học phản ứng, người ta đã kết luận rằng, giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng cracking cumen là giai đoạn phản ứng cacbocation bề mặt thành benzen ở pha hơi và cation propyl hấp phụ. Còn giai đoạn hình thành ion cacbocation không phải là giai đoạn quyết định phản ứng cracking cumen.

Tóm lại, trong phản ứng cracking, vòng benzen của alkyl hydrocarbon aromat vẫn không bị biến đổi, mạch bên có thể bị cracking: mạch càng dài, và số bậc của cacbon nối với vòng thơm càng lớn thì càng dễ bị cracking.

2.2.2.4. Cracking xúc tác xycloparafin

Sản phẩm sơ cấp của phản ứng cracking xycloparafin là các isome olefin tương ứng. Đối với các xycloparafin nhỏ các sản phẩm sơ cấp tương đối dễ dàng xác định, ví dụ, sản phẩm sơ cấp cracking xyclopropan là propylen. Người ta đã đề nghị cơ chế cracking xyclopropan như sau:



Theo cơ chế này, propylen là các sản phẩm sơ cấp, còn isobuten là sản phẩm thứ cấp.

Khi cracking xyclopropan trên xúc tác NaHY, propylen là sản phẩm sơ cấp; isobuten, 2-metylbuten và 2-metylptenten là sản phẩm thứ cấp. Các xycloparafin C_5 , C_6 và các xycloparafin lớn hơn tham gia phản ứng cracking với tốc độ chậm hơn so với cracking n -hexan và olefin tương ứng, trong khi đó thực nghiệm cho thấy năng lượng hoạt hoá cracking n -hexan và xyclohexan là xấp xỉ nhau; đối với n -heptan và metyl xyclohexan cũng tương tự như vậy. Tuy nhiên, sự phân bố sản phẩm trong cracking n -parafin và xycloparafin là hoàn toàn khác nhau. Điều đặc biệt là, trong sản phẩm cracking xycloparafin có rất nhiều hydro (27% khi cracking xyclohexan, 6,5% khi cracking n -heptan). Do đó, dẫn đến một kết luận là: hydro được tạo ra có thể từ phản ứng dehydro hoá. Đó là một kết luận hết sức đáng ngạc nhiên, bởi vì các hệ xúc tác được sử dụng đều hoàn toàn không chứa các tâm hydro - dehydro hoá (tâm kim loại). Khả năng tạo hydro của xycloparafin khi bị cracking hoàn toàn được nhiều thực nghiệm xác nhận. Khả năng đó được sử dụng trong việc làm giảm khả năng tạo cốc trên xúc tác. Tuy nhiên, cho đến nay, người ta vẫn chưa xác định được loại tâm xúc tác đặc biệt nào đó có khả năng dehydro hoá trong quá trình cracking xyclohexan.

Có thể nhận xét rằng, trong quá trình cracking, xycloparafin bị phân cắt thành các isome olefin khác nhau. Tốc độ phản ứng cracking xycloparafin nhỏ hơn so với cracking n -parafin và olefin tương ứng. Đặc biệt, sản phẩm cracking xycloparafin chứa rất nhiều hydro so với parafin.

2.2.2.5. Sự hình thành cốc

Tất cả mọi phản ứng của hydrocacbon xảy ra trên chất xúc tác axit đều tạo ra một hợp chất cacbon, thường được gọi là cốc. Cốc là một vật liệu được biết không thật rõ ràng về thành phần và các cấu trúc của nó. Cốc không thể tách khỏi bề mặt chất xúc tác bằng cách thổi một dòng nitơ hoặc hơi nước ở nhiệt độ cao. Trong quá trình phản ứng, cốc dần dần được tạo ra, che lấp các tâm hoạt động trên bề mặt chất xúc tác, do đó, hoạt tính xúc tác giảm dần và độ chọn lọc phản ứng cũng bị biến đổi.

Cho đến nay, sự hình thành và cấu trúc của cốc vẫn là một vấn đề chưa thực sự sáng tỏ. Do đó, chúng ta chỉ nhắc lại một số kết quả rõ ràng đã đạt được về vấn đề này.

Nói chung, cốc là vật liệu chứa cacbon và hydro, tỉ số H/C thay đổi trong khoảng $0,3 \div 0,1$. Dựa vào các số liệu phổ, người ta nhận thấy một số liên kết trong vật liệu cốc cũng tương tự như các liên kết trong hydrocacbon aromat. Cốc được hình thành là do các phản ứng ngưng tụ, alkyl hoá, đóng vòng và thơm hoá các hydrocacbon, sau đó chuyển dịch hydro đến các olefin trong pha khí.

Nhiều ý kiến cho rằng khả năng tạo cốc của các kiểu hydrocacbon khác nhau là không như nhau.

Bảng 2.12. Lượng (giá trị tương đối) của các dạng đồng vị phóng xạ trong cốc

Các chất đồng vị phóng xạ	Lượng (giá trị tương đối) đồng vị phóng xạ
<i>n</i> -Hexadecan	1,00
Propan	0,07
Benzen	0,55
Toluen	1,71
Etylen	1,75
Propylen	2,65
1-Penten	8,58

Hydrocacbon đa nhân aromat, olefin và polyolefin dễ tạo cốc so với naphten và parafin. Hightower và Emmet (J. W. Hightowner and P. H. Emmet, J. Catal., 42:367, 1976) cracking hexadecan trên aluminosilicat có sử dụng chất đồng vị phóng xạ. Lượng đồng vị phóng xạ trong cốc như ở bảng 2.12.

Từ bảng 2.12 nhận thấy rằng, olefin tham gia tạo cốc mạnh nhất, parafin và aromat không đáng kể.

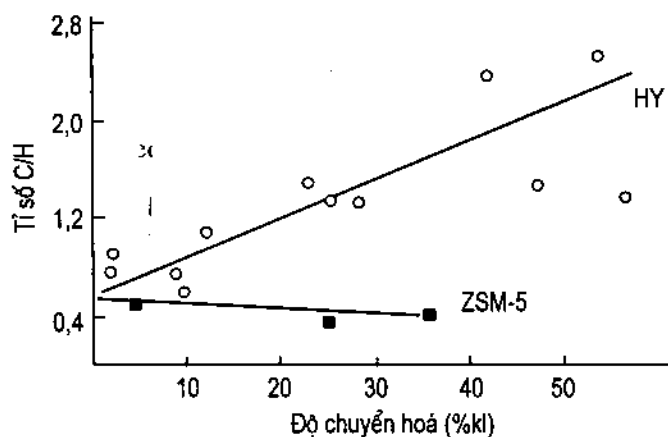
Một số nghiên cứu khác như alkyl hoá benzen với etylen, cracking cumen, đều nhận thấy rằng, cốc được tạo ra chủ yếu là do etylen và propylen (từ cracking cumen).

Như vậy, olefin là tác nhân dễ hình thành cốc. Hydrocacbon đa nhân thơm cũng là một tác nhân tạo cốc quan trọng. Người ta thấy nguyên liệu chứa càng nhiều hydrocacbon đa nhân thơm thì lượng cốc tạo ra càng lớn.

Cơ chế hình thành cốc cũng rất phức tạp. Trong trường hợp cho butadien đi qua chất xúc tác NaHY, sự hình thành cốc được giả thiết là do sự cộng hợp nối tiếp kiểu Diels - Alder, xảy ra trên tâm axit Lewis.

Đối với trường hợp propylen trên xúc tác NaHY, cốc được hình thành theo hai cơ chế phụ thuộc vào nhiệt độ của phản ứng. Ở nhiệt độ thấp hơn 300°C, sự giảm hoạt tính xúc tác là do sự hấp phụ mạnh của các hợp chất như xyclo-olefin và dien trong các mao quản của zeolit. Ở trên 300°C hydrocacbon aromat được hình thành và có thể khuếch tán ra bề mặt ngoài chất xúc tác.

Sự hình thành cốc còn phụ thuộc vào cấu trúc (đường kính mao quản, kiểu hệ mao quản, tỉ số Si/Al...) của chất xúc tác. Thực vậy, cracking *n*-hexen-1 trên zeolit HY (đường kính mao quản ~7,5 Å, hệ mao quản không gian 3 chiều) và trên zeolit HZSM-5 (đường kính mao quản ~5,5 Å, hệ mao quản không gian 3 chiều) dẫn đến các kết quả khác nhau về thành phần của cốc (hình 2.3).



Hình 2.3. Tỉ số C/H trong cốc phụ thuộc vào độ chuyển hoá trong phản ứng cracking *n*-hexen-1.

Lúc ban đầu, cốc được hình thành trên 2 chất xúc tác đều có tỉ số C/H $\sim 0,5$ tương ứng với thành phần nguyên liệu. Khi độ chuyển hoá tăng, cốc trên HY càng bị dehydro hoá tỉ số C/H tăng, trong khi đó thành phần cốc trên HZSM-5 vẫn không thay đổi, thành phần sản phẩm cracking trên chất xúc tác HY giàu các hydrocacbon parafin. Câu hỏi: làm thế nào và tại sao hydro có thể chuyển từ cốc đến sản phẩm trong pha khí trong trường hợp đối với zeolit HY, còn đối với zeolit HZSM-5 thì không? Đó là vấn đề khá phức tạp, song người ta có thể nghĩ rằng, điều đó có thể có liên quan đến cấu trúc hình học và tỉ số Si/Al cao của HZSM-5.

Khi các ion cacbenium “chiếm đoạt” ion hydrua (H^-) từ cốc nhưng các điện tích dư (đối) không tồn tại trong vật liệu cốc, người ta cho rằng, cốc là vật dẫn điện, nên các điện tích dư được phân bố lại, chuyển từ cốc (các tâm hoạt động) đến pha nền vô cơ (aluminosilicat, axit...).

Cốc được hình thành chủ yếu ở bề mặt ngoài chất xúc tác, giữa các khe hở của hạt chất xúc tác, tuy nhiên cốc cũng có thể hình thành trong các mao quản và các hốc có kích thước lớn trong các chất xúc tác. Nguyễn Hữu Phú và cộng sự (Đề tài Chất xúc tác cracking FCC, Trung tâm KHTN&CNQG, 2002-2003, Hà Nội) nghiên cứu cracking *n*-hexan trên xúc tác HY và HZSM-5 trong reactor chứa lớp xúc tác cố định, ở $500^\circ C$ nhận thấy rằng, độ chuyển hoá của *n*-hexan trên xúc tác HY giảm theo thời gian, còn trên xúc tác HZSM-5 thì độ chuyển hoá luôn luôn ổn định. Các tác giả giải thích rằng, cốc không hình thành trong mao quản zeolit HZSM-5, còn trong mao quản HY thì có thể.

Từ các kết quả nghiên cứu trên, có thể kết luận rằng, sự hình thành cốc là một quá trình phức tạp, còn chưa xác định rõ ràng. Đó là do không chỉ có quá nhiều phản ứng xảy ra trong quá trình cracking mà còn ngay bản thân khái niệm “cốc” cũng là một định nghĩa còn chưa xác định.

Một kết luận chung có thể rút ra là: sự hình thành cốc luôn gắn liền với sự chuyển dịch hydro từ các hợp chất cacbon bề mặt đến các olefin pha phi. Olefin là sản phẩm bị hấp phụ nhiều nhất hoặc bị polyme hoá trên bề mặt chất xúc tác, tạo nên nguồn hydro cung cấp cho olefin pha khí và là vật liệu cacbon được gọi là cốc. Các hydrocacbon aromat nhẹ như benzen, cumen không tạo cốc từ chính vòng thơm của mình. Đa số cốc được tạo ra không trực tiếp từ các tâm hoạt động xúc tác mà là bên ngoài các hạt xúc tác và trong một số mao quản rộng. Tính chất của các hạt xúc tác như kích thước mao quản, đặc trưng hình học mao quản, thành phần hoá học, cũng ảnh hưởng đến bản chất và lượng cốc hình thành trong một phản ứng đã cho.

2.2.3. Cracking xúc tác gas oil

2.2.3.1. Nhắc lại các đặc điểm cơ bản về cracking

Trước khi nghiên cứu cracking xúc tác gas oil, chúng ta hãy dừng lại và đánh giá xem: những kết quả nào được cho là chắc chắn và rõ ràng trong các nghiên cứu cracking trước đây.

Điều được mọi người thừa nhận chắc chắn là: cation là tác nhân chính cho cracking xúc tác và các phản ứng liên quan. Cation bao gồm hai loại ion cacbeni và ion cacboni. Cả hai loại đều được hình thành từ tâm axit Brønsted, trong khi đó trên tâm axit Lewis chỉ hình thành ion cacbeni.

Sự phân bố lực axit cũng như tỉ số các tâm Brønsted/Lewis sẽ ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác (độ chuyển hoá) và đến độ chọn lọc của các chất xúc tác cracking khác nhau. Độ chọn lọc thực nghiệm biến đổi trên các chất xúc tác khác nhau là do sự thay đổi tốc độ của từng phản ứng riêng rẽ ứng với nồng độ của các tâm hoạt động khác nhau, chứ không phải do sự thay đổi bản chất tâm hoạt động xúc tác. Mỗi một phản ứng được tiến hành trên các tâm xúc tác nhất định với bản chất (Lewis hoặc Brønsted) và với một giới hạn nhất định của độ axit.

Vì tốc độ phản ứng phụ thuộc vào mật độ tâm xúc tác, còn năng lượng hoạt hoá của các phản ứng khác nhau thay đổi trong khoảng từ 25 đến 30 kcal/mol, do đó độ chọn lọc phản ứng có thể thay đổi đáng kể (trong một khoảng rộng) bằng cách thay đổi nhiệt độ phản ứng và bằng cách chế tạo chất xúc tác có các tâm khác nhau.

Tất cả mọi chất xúc tác đều “suy giảm” hoạt tính. Sự suy giảm đó thường xảy ra rất nhanh và dẫn đến các hiện tượng rất khó cảm nhận trực tiếp và khác với những gì đã xảy ra đối với các chất xúc tác và các quy luật động học cổ điển. Tuy nhiên, các hiện tượng xảy ra trong cracking xúc tác có thể xác định định lượng và có thể được mô tả một cách rõ ràng bằng lý thuyết suy giảm hoạt tính xúc tác trong dòng (the time on stream theory, xem phần chất xúc tác cracking). Nhờ lý thuyết này mà chúng ta phân biệt rõ ràng những vấn đề rắc rối trong cracking xúc tác: phân biệt sự khác nhau giữa độ chọn lọc thực nghiệm thu được từ

các reactor với lớp xúc tác ổn định và các reactor công nghiệp, cho phép xác định các hệ phản ứng xảy ra khi cracking từng hydrocarbon riêng rẽ, cho phép xác định ngoại suy các tính chất ban đầu của chất xúc tác đang hoạt động.

Lý thuyết và thực nghiệm đều chứng tỏ rằng, khi thêm olefin vào parafin thì tốc độ phản ứng cracking parafin tăng lên, còn đối với hỗn hợp parafin thì tốc độ phản ứng cracking của hỗn hợp là tốc độ tổng của các parafin riêng rẽ (không nhận thấy hiệu ứng hiệp trợ xúc tác - synergistic effect - giữa các parafin).

Chắc chắn rằng, các hiện tượng xảy ra trong cracking gas oil - một nguyên liệu khá phức tạp, sẽ tuân theo các quy luật cơ bản như đối với các parafin đơn lẻ, và ngoài ra, còn phải bị chi phối bởi những quy luật khác do tính đa dạng của nguyên liệu cracking.

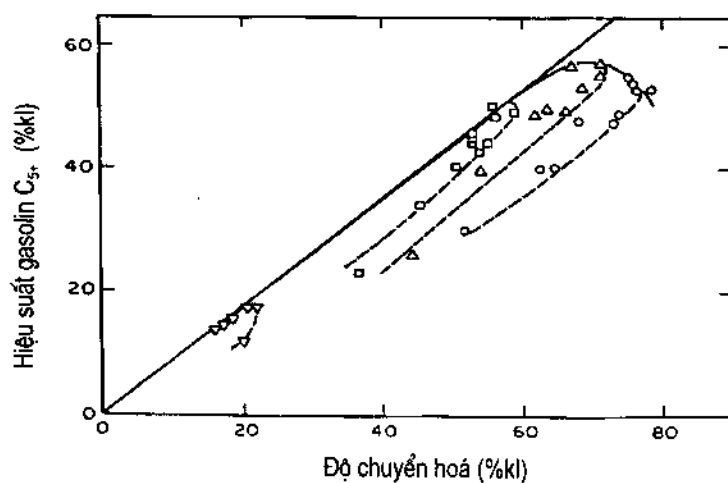
2.2.3.2. Sự phân bố sản phẩm trong cracking gas oil

Theo cơ chế cracking ion cacbeni, sản phẩm cracking gas oil sẽ là propylen, buten, các olefin và parafin có mạch cacbon ngắn hơn của hydrocarbon trong gas oil ban đầu. Tuy nhiên, trong thực tế người ta nhận được khoảng 5% hydrocarbon C_1 và C_2 trong sản phẩm cracking. Điều đó được giải thích bởi phản ứng cracking nhiệt xảy ra trong không gian giữa các hạt xúc tác và bởi phản ứng thứ cấp của các sản phẩm sơ cấp. Ngoài ra, người ta còn nhận được một lượng khí hydro được hình thành do phản ứng cracking xảy ra theo cơ chế protolyt (cơ chế ion cacboni) trên các tâm superaxit và ở nhiệt độ cao.

Như vậy, trong các sản phẩm cracking thu được bao gồm các sản phẩm hình thành từ giai đoạn cracking trực tiếp các hydrocarbon nguyên liệu (thường được gọi là sản phẩm sơ cấp) và các sản phẩm hình thành do các phản ứng cracking kế tiếp của các sản phẩm sơ cấp tạo ra các sản phẩm cracking thứ cấp. *Tiêu chuẩn để nhận biết các sản phẩm cracking sơ cấp là: các hiệu suất sản phẩm ở thời điểm cracking ban đầu (chất xúc tác còn mới) tại các độ chuyển hoá khác nhau đều nằm trên một đường có hệ số góc dương và đi qua gốc toạ độ.* Hình 2.4, 2.5, 2.6, 2.7 và 2.8 biểu diễn mối quan hệ giữa hiệu suất của gasolin C_5^+ (gồm các hydrocarbon có số nguyên tử cacbon trong phân tử lớn hơn hoặc bằng 5), olefin, *n*-butan, và của buten tương ứng.

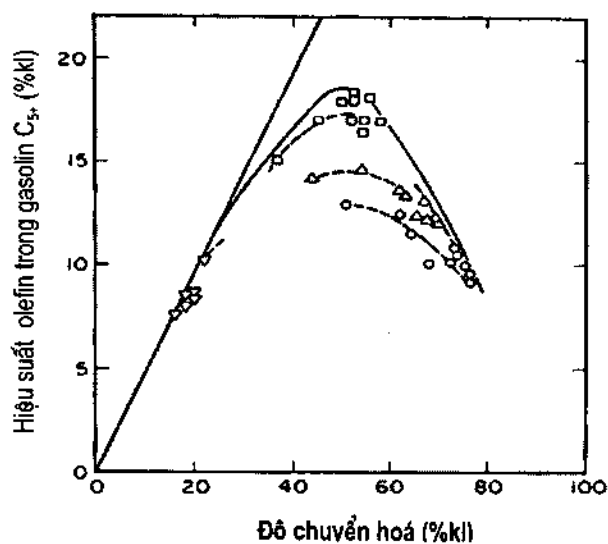
Trên hình 2.4 các số liệu nằm trên đường cong vẽ nét đậm đại diện cho hiệu suất cực đại của chất xúc tác còn mới (thời gian phản ứng trong dòng rất ngắn). Đường thẳng đi qua các giá trị hiệu suất cực đại ở các giá trị độ chuyển hoá α thấp và đi qua gốc toạ độ (ngoại suy) chứng tỏ đó là các sản phẩm sơ cấp của phản ứng. Các số liệu nằm thấp hơn đường hiệu suất cực đại đại diện cho hiệu suất sản phẩm trong tình trạng chất xúc tác đã bị suy giảm hoạt tính.

Các số liệu trên các hình 2.4 - 2.7 chứng tỏ rằng parafin và olefin (C_5^+) là các sản phẩm sơ cấp. Các parafin trong phân đoạn gasolin (hình 2.4) bắt đầu chịu những chuyển hoá (cracking) sâu hơn khi độ chuyển hoá vượt quá 70%. Và do đó, đường cong đặc trưng cho độ



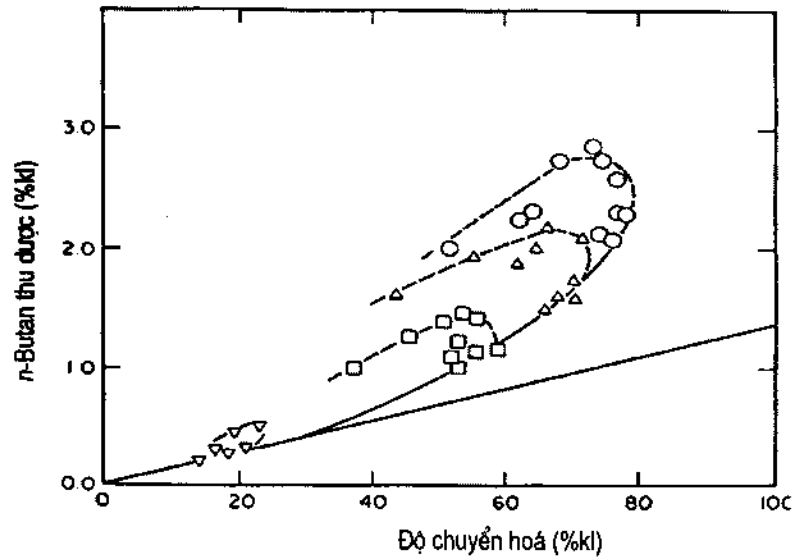
Hình 2.4. Độ chọn lọc của gasolin được xác định trong reactor có lớp xúc tác cố định.

Điều kiện phản ứng: nhiệt độ 503°C, nguyên liệu gas oil giàu parafin,
tỉ số chất xúc tác/nguyên liệu: o 0,25; Δ 0,05; □ 0,01; ▽ 0,0034.



Hình 2.5. Độ chọn lọc của olefin trong gasolin C_5^+ được xác định trong reactor có lớp xúc tác cố định.

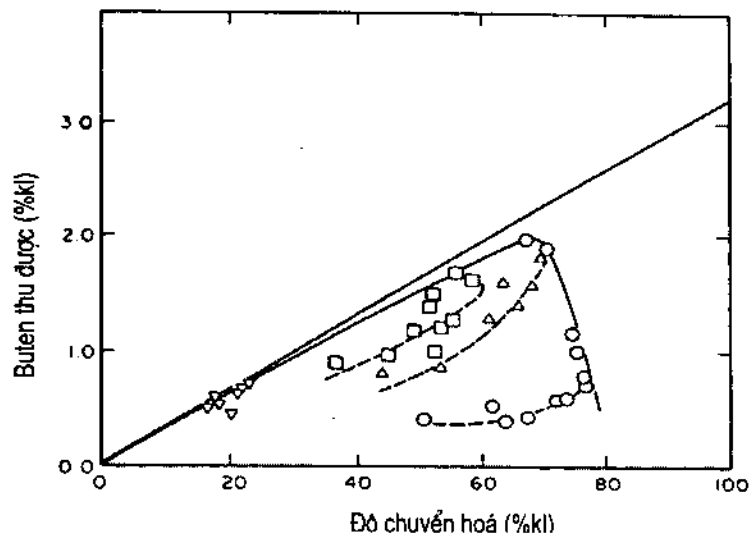
Điều kiện phản ứng: nhiệt độ 503°C nguyên liệu gas oil giàu parafin;
tỉ số chất xúc tác/nguyên liệu: o 0,25; Δ 0,05; □ 0,01; ▽ 0,0034.



Hình 2.6. Hiệu suất của *n*-butan được xác định trong reactor có lớp xúc tác cố định.

Điều kiện phản ứng: nhiệt độ 503°C nguyên liệu gas oil giàu parafin;

tỉ số chất xúc tác/nguyên liệu: $\circ$ 0,25; Δ 0,05; $\square$ 0,01; ∇ 0,0034.



Hình 2.7. Hiệu suất của *n*-buten được xác định trong reactor có lớp xúc tác cố định.

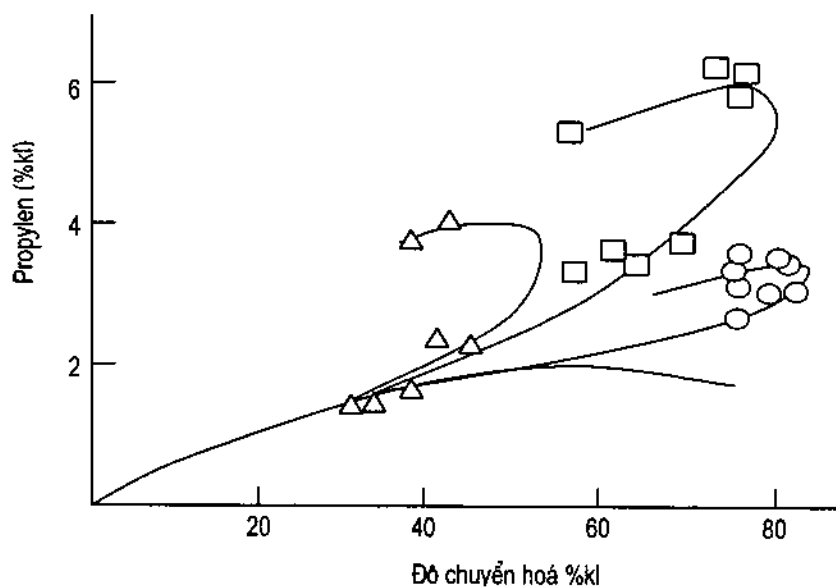
Điều kiện phản ứng: nhiệt độ 503°C nguyên liệu gas oil giàu parafin;

tỉ số chất xúc tác/nguyên liệu: $\circ$ 0,25; Δ 0,05; $\square$ 0,01; ∇ 0,0034.

chuyển hoá cực đại (đường cong nét liền) bắt đầu đi xuống so với đường thẳng đi qua gốc toạ độ. Xu hướng biến đổi độ chọn lọc của olefin C_5^+ cũng tương tự như của parafin C_5^+ , tuy nhiên ở độ chuyển hoá α thấp hơn 40%, vì các olefin C_5^+ kém bền hơn các parafin C_5^+ . Propylen là sản phẩm sơ cấp rất bền. Propylen không tham gia vào các chuyển hoá thứ cấp tiếp theo, ngược lại, ở độ chuyển hoá cao, một lượng propylen có thể được tạo ra từ các phản ứng cracking thứ cấp khác, do đó, đường đặc trưng độ chuyển hoá cực đại của propylen nâng cao hơn đường thẳng ngoại suy qua gốc toạ độ (hình 2.8), tương tự như trường hợp của *n*-butan (hình 2.6).

n-Butan là sản phẩm sơ cấp (hình 2.6), ở độ chuyển hoá cao của quá trình cracking gas oil (> 30%) lượng *n*-butan được gia tăng đáng kể, có thể, do quá trình chuyển dịch hydro giữa buten và cốc.

Các phản ứng thứ cấp xảy ra theo cơ chế ion cacbeni tạo ra các sản phẩm thứ cấp. Các α -olefin được tạo ra (do cracking ion cacbeni ở vị trí β) lại tiếp tục proton hoá, rồi isome hoá và cracking. Các ion cacbeni hình thành từ các olefin có thể tách H^- từ các phân tử hydrocacbon khác để tạo ra các parafin. Phản ứng chuyển dịch hydrua có tác dụng làm ổn định các hydrocacbon trong sản phẩm cracking, ngăn ngừa sự cracking tiếp tục.



Hình 2.8. Độ chọn lọc trong propylen được xác định trong reactor có lớp xúc tác cố định.

Điều kiện phản ứng: nhiệt độ 503°C nguyên liệu gas oil giàu parafin;

tỉ số chất xúc tác/nguyên liệu: $\circ$ 0,25; Δ 0,05; $\square$ 0,01; ∇ 0,0034.

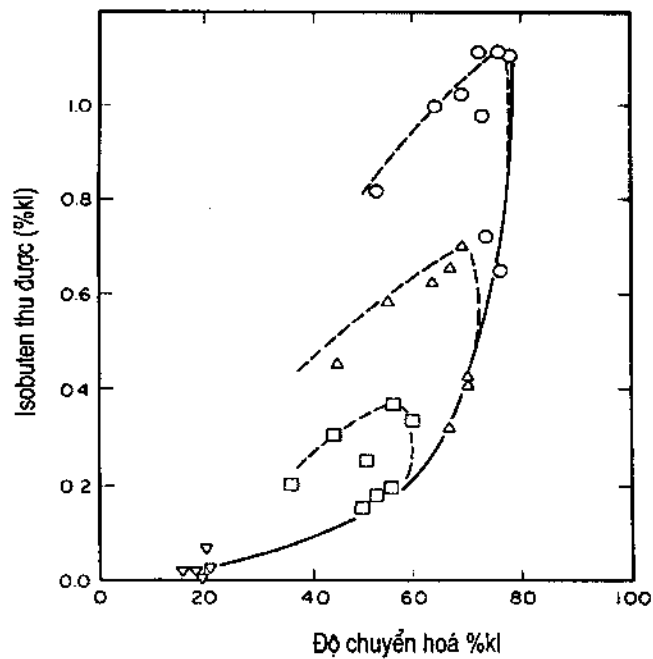
Theo lý thuyết, một phản ứng cracking cơ bản (elementary step) tạo ra một phân tử olefin. Thông thường, một mol hydrocacbon trong phân đoạn cracking gas oil tạo thành 3 mol sản phẩm. Do đó, tỉ số olefin/parafin (*o/p*) trong sản phẩm cracking bằng 2/1. Tuy nhiên, quá trình cracking xảy ra trên xúc tác aluminosilicat vô định hình cho tỉ số *o/p* thấp hơn, trên xúc tác zeolit thì hầu như rất ít olefin. Sự thiếu hụt olefin đó là do phản ứng chuyển dịch hydrua tạo ra parafin (1) từ xycloparafin và xycloolefin khi tạo ra hydrocacbon aromat, (2) từ các olefin bị dehydro hoá và đóng vòng khi tạo ra các xycloolefin và (3) từ phản ứng dehydro hoá các dạng aromat, olefin khi tạo ra cốc. Ở 500°C, phản ứng chuyển dịch hydrua thường xảy ra chậm hơn so với cracking gas oil. Ở nhiệt độ thấp hơn, chuyển dịch hydrua nhanh hơn, có lẽ, do năng lượng hoạt hoá phản ứng cracking cao hơn. Do đó, giảm nhiệt độ cracking làm chuyển dịch phân bố sản phẩm về phía trọng lượng phân tử cao hơn, vì (1) các ion cacbeni chuyển thành parafin do chuyển dịch hydrua nhanh hơn so với sự phân cắt β của ion cacbeni và (2) chuyển dịch hydrua đến α -olefin nhanh hơn cracking. Thời gian tiếp xúc tăng tạo điều kiện thuận lợi cho chuyển dịch hydrua, do đó, làm giảm sản phẩm olefin. Chính vì thế, khi sản xuất gasolin máy bay (hàm lượng hydrocacbon no cao), người ta phải tiến hành cracking ở nhiệt độ trung bình và thời gian tiếp xúc dài hơn so với thời gian cracking để tạo ra gasolin thông thường.

Chuyển dịch hydrua là một phản ứng quan trọng trong phản ứng cracking gas oil, bởi vì (1) nó làm giảm hàm lượng olefin trong sản phẩm cracking, (2) ảnh hưởng mạnh đến sự phân bố sản phẩm theo trọng lượng phân tử và (3) thúc đẩy quá trình tạo cốc, làm giảm hoạt tính xúc tác.

Các số liệu của John và Wojciechowski được trình bày trên các hình 2.9 đến 2.11 chứng tỏ rằng, isobutan, propan và etylen là các sản phẩm thứ cấp (đường đặc trưng cho hiệu suất cực đại không đi qua gốc toạ độ). Isobuten là một sản phẩm thứ cấp không bền được hình thành, có thể từ buten do phản ứng chuyển dịch hydrua; tương tự, propan được hình thành từ propylen hoặc từ cracking các hydrocacbon C_4 (tạo ra metan và propylen).

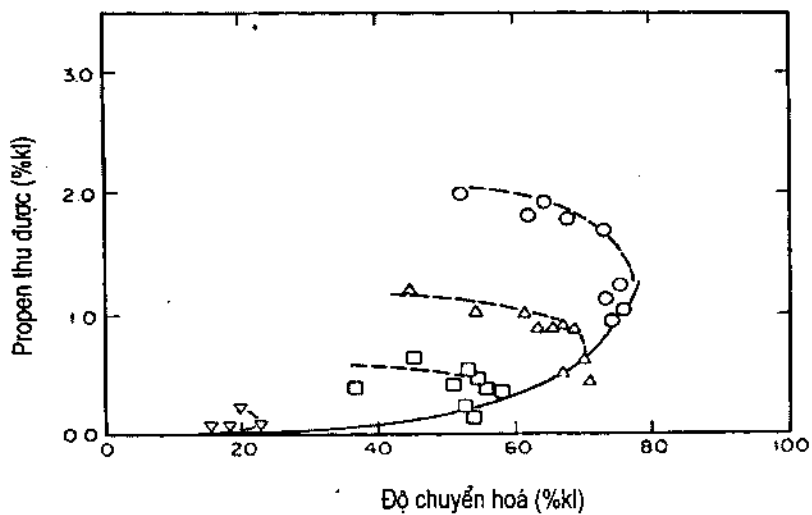
Sự chuyển dịch hydro đến buten và cracking buten giải thích sự suy giảm nhanh chóng hiệu suất buten ở độ chuyển hoá cao (hình 2.7). Etylen xuất hiện ở độ chuyển hoá khoảng 20% (hình 2.11). Etan chỉ xuất hiện khi độ chuyển hoá lớn hơn 50%. Metan, etan hoặc propan xuất hiện ở độ chuyển hoá cao vì chúng được hình thành từ các olefin hoặc từ cracking các hydrocacbon mạch ngắn.

Cốc là sản phẩm không sao tránh được của cracking xúc tác. Sự tích tụ cốc trên chất xúc tác dẫn đến sự suy giảm hoạt tính xúc tác. Cốc cũng là “nguồn” hydro cung cấp cho olefin trong pha khí thành parafin. Cả 2 ảnh hưởng này đều không mong muốn, do đó, việc nghiên cứu về tốc độ và nguồn gốc hình thành cốc là những vấn đề rất được quan tâm. Tuy nhiên, sự hình thành cốc cũng mang đến một điều thuận lợi về công nghệ: sự đốt cháy cốc trong thiết bị hoàn nguyên cung cấp nhiệt cho phản ứng cracking ở quy mô công nghiệp.



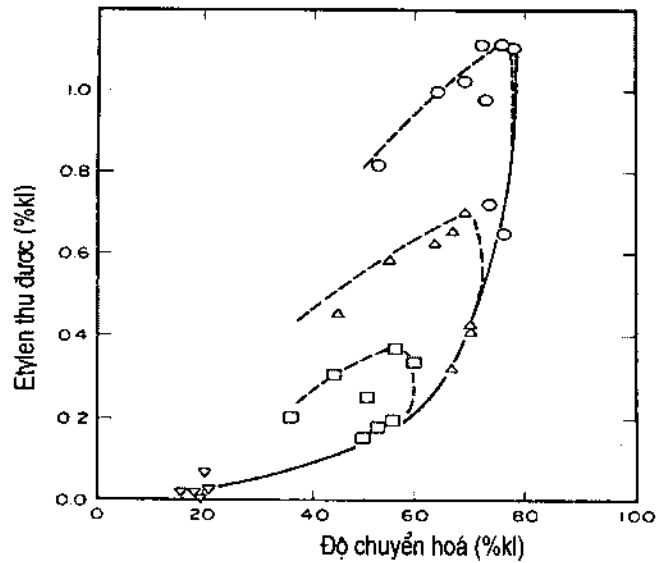
Hình 2.9. Độ chọn lọc của isobuten được xác định trong reactor có lớp xúc tác cố định.

Điều kiện phản ứng: nhiệt độ 503°C, nguyên liệu gas oil giàu parafin;
tỉ số chất xúc tác/nguyên liệu: o 0,25; Δ 0,05; □ 0,01; ▽ 0,0034.



Hình 2.10. Độ chọn lọc của propylen được xác định trong reactor có lớp xúc tác cố định.

Điều kiện phản ứng: nhiệt độ 503°C, nguyên liệu gas oil giàu parafin;
tỉ số chất xúc tác/nguyên liệu: o 0,25; Δ 0,05; □ 0,01; ▽ 0,0034.



Hình 2.11. Độ chọn lọc của etylen được xác định trong reactor có lớp xúc tác cố định.

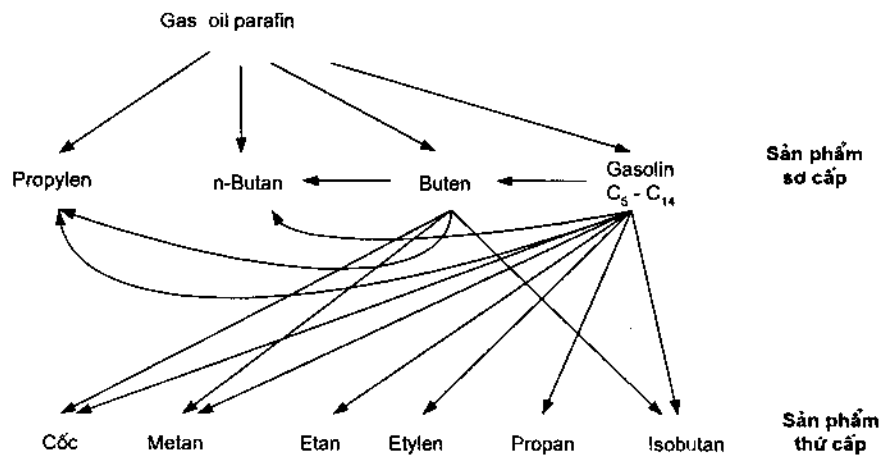
Điều kiện phản ứng: nhiệt độ 503°C, nguyên liệu gas oil giàu parafin;
tỉ số chất xúc tác/nguyên liệu ○ 0,25; Δ 0,05; ◻ 0,01; ▽ 0,0034.

Cốc là sản phẩm thứ cấp. Cốc được hình thành chủ yếu từ các olefin. Nếu nguyên liệu cracking là một hỗn hợp parafin và các hydrocarbon aromat phức tạp thì cốc được tạo ra chủ yếu từ aromat.

Tóm lại, cracking gas oil trên chất xúc tác axit rắn xảy ra chủ yếu theo cơ chế carbocation, tạo ra hai loại sản phẩm chính:

- Sản phẩm sơ cấp, bao gồm propylen, n-butan, buten và gasolin ($C_5 - C_{14}$).
- Sản phẩm thứ cấp, bao gồm metan, etan, propan, isobutan, propylen và cốc.

Có thể biểu diễn sơ đồ cracking của một gas oil giàu parafin như trên hình 2.12.



Hình 2.12. Sơ đồ cracking gas oil giàu parafin.

2.2.3.3. Động học phản ứng cracking gas oil

Gas oil là một hỗn hợp các hydrocacbon riêng lẻ, giữa chúng có mối quan hệ và tương tác phức tạp, do đó, động học phản ứng gas oil không thể là sự cộng tính đơn giản giữa các hydrocacbon riêng lẻ, mà còn tùy thuộc vào bản chất, thành phần và mối tương tác giữa hợp phần trong gas oil.

Để phản ánh thực tế đó, Reif (H.E. Reif et al., Pet. Refiner, 4015:237, 1961) đã đề nghị một biểu thức về hiệu suất sản phẩm phản ứng trong cracking gas oil như sau:

$$\text{Hiệu suất sản phẩm} = f(\text{NDSTB}, C_P, C_N, C_A).$$

trong đó: C_P , C_N , C_A là phần trăm trọng lượng của cacbon trong các hydrocacbon parafin, naphten và aromat của cacbon tương ứng của gas oil;

NDSTB là nhiệt độ sôi trung bình của gas oil ($^{\circ}\text{R}$)*.

Biểu thức đó thuần túy kinh nghiệm có giá trị thực dụng để lựa chọn nguyên liệu cracking công nghiệp phù hợp với hiệu suất sản phẩm (gas oil, sản phẩm khí, cốc) được dự tính.

Động học phản ứng cracking xúc tác gas oil là một vấn đề khá phức tạp.

Thực vậy, thành phần nguyên liệu và sản phẩm luôn thay đổi theo chiều dọc lớp xúc tác ổn định, ngay cả thành phần chất xúc tác cũng bị biến đổi theo thời gian do hiện tượng ngộ độc, tạo cốc... Trong các thiết bị cracking công nghiệp (riser) hoặc trong thiết bị có lớp xúc tác linh động, các cấu tử dễ bị cracking nhất được chuyển hoá trong phần đầu của reactor, trong các phần tiếp theo không chỉ là sản phẩm mà bao gồm cả phần nguyên liệu dư khó cracking. Chính vì vậy, các nguyên liệu “quay vòng” từ các thiết bị cracking bao giờ cũng khó cracking hơn nguyên liệu gốc ban đầu.

Căn cứ vào các đặc điểm phức tạp đó, người ta (Kemp và Wojciechowski) đưa ra một phương trình động học cracking gas oil như sau:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_o C_S C_A \sum_{i=1}^{\infty} k_{io} X_i \quad (2-19)$$

trong đó: k_{io} : hằng số tốc độ cracking của các cấu tử trong nguyên liệu;
 X_i : phần mol của cấu tử thứ i trong nguyên liệu;
 k_o : hằng số tốc độ ban đầu biểu kiến;
 C_S : nồng độ tâm xúc tác;
 C_A : nồng độ tổng cộng của gas oil.

Trong phương trình trên, số hạng $\sum k_{io} X_i$ đại diện cho sự ảnh hưởng của thành phần gas oil đến tốc độ cracking.

* Nhiệt độ biểu diễn theo thang đo Rankine ($^{\circ}\text{R}$).

độ R ($^{\circ}\text{R}$) = 460°F ; độ F ($^{\circ}\text{F}$) = $1,8 \times ^{\circ}\text{C} + 32$; độ K (K) = $^{\circ}\text{C} + 273$.

Cho đến nay, phương trình (2-19) vẫn được áp dụng thành công cho nhiều tổ hợp nguyên liệu/chất xúc tác của cracking gas oil.

2.2.3.4. Cracking các nguyên liệu nặng

Công nghệ lọc dầu ngày càng phải quan tâm đến nguồn nguyên liệu. Bởi vì nhu cầu nhiên liệu của xã hội ngày càng tăng, nhịp độ phát hiện các mỏ dầu mới ngày càng giảm. Do đó, người ta chú ý đến nguồn nguyên liệu nặng. Nguồn nguyên liệu này không những rẻ tiền mà còn dễ kiếm vì các nhu cầu khác sử dụng nguồn nguyên liệu nặng ngày càng giảm dần.

Nguyên liệu nặng có nhiệt độ sôi cao hơn nhiên liệu nhẹ, bao gồm các polycycloalkan, các hydrocacbon đơn và đa nhân thơm, rất nhiều asphalten. Trong nhiên liệu nặng còn có nhiều phân tử chứa các nguyên tử khác loại (heteroatom) chứa lưu huỳnh (S), đạt đến ~6% và nitơ ~0,7%, gây ngộ độc chất xúc tác. Ngoài các hợp chất đó, trong nguyên liệu nặng còn chứa nhiều kim loại, có khi đạt đến ~2000 ppm trong dầu thô cần chế biến, có hại cho chất xúc tác cracking.

Có thể có những biện pháp tiền xử lý như hydro - xử lý, phân riêng hoá học hay vật lý... để giảm thiểu nồng độ các cấu tử không mong muốn. Tuy nhiên thực hiện các công nghệ tiền xử lý luôn luôn đòi hỏi sự lắp đặt thêm thiết bị và gia tăng giá thành chế biến. Do đó, ngay từ những năm 1960, các nhà lọc dầu đã muốn cracking trực tiếp dầu nặng bằng các chất xúc tác thích hợp.

Để cracking các phân tử lớn, người ta phải cần các chất xúc tác có mao quản rộng. Trong khi đó, zeolit trong chất xúc tác cracking chỉ có khả năng cải thiện chất lượng sản phẩm thông qua các phản ứng cracking thứ cấp. Các mao quản rộng trong pha nền tạo ra hoạt tính xúc tác. Thực vậy, người ta không thể tìm thấy các nguyên liệu lỏng, các phân tử lớn nằm bên trong các mao quản của zeolit. Do đó, để cracking nguyên liệu nặng, người ta phải chế tạo chất xúc tác cracking có mao quản rộng, đồng thời thêm các tác nhân thụ động vào nguồn nguyên liệu ban đầu để hạn chế sự ngộ độc chất xúc tác bởi kim loại. Các độc tính của hợp chất lưu huỳnh và nitơ có thể được khống chế bởi hàm lượng của zeolit bổ sung vào chất xúc tác, bởi vì zeolit là vật liệu chống chọi tốt với các hợp chất dị nguyên tố đó. Một vấn đề nữa cần lưu ý trong cracking gas oil là sự tạo cốc khá mạnh. Về nguyên tắc, người ta thêm một tác nhân thích hợp hỗ trợ cho phản ứng chuyển dịch hydro vào dầu nặng thì có thể khống chế được sự hình thành cốc. Tuy nhiên, để tìm ra một chất có tính năng như thế, vừa rẻ tiền và vừa hiệu quả thì vẫn là một bài toán chưa có lời giải.

Khuynh hướng hiện nay là: vẫn chế tạo chất xúc tác cracking dầu nặng với hiệu suất tạo cốc cao. Cốc được đốt cháy ở điều kiện khắc nghiệt hơn so với chất xúc tác có hiệu suất tạo cốc thấp. Và do đó, phải cần có một chất xúc tác bền thủy nhiệt hơn so với các chất xúc tác thông thường, nghĩa là phải trao đổi đến mức cao nhất có thể giữa các ion natri trong

chất xúc tác với các cation làm bền cấu trúc mao quản rộng thích hợp để chất xúc tác không bị “biến dạng” (phá vỡ cấu trúc) trong thiết bị hoàn nguyên.

Sự tạo cốc mạnh trên bề mặt chất xúc tác lại dẫn đến sự suy giảm nhanh hoạt tính của chất xúc tác. Để nhận được một độ chuyển hoá hợp lý, người ta phải sử dụng một tỉ số chất xúc tác/dầu cao, và do đó, phải cần một tốc độ tuần hoàn chất xúc tác cao. Chất xúc tác lại phải có một độ bền cơ học rất tốt để chống lại sự bào mòn. Pha nền mao quản rộng phải được lựa chọn để đáp ứng yêu cầu đó.

Trong thiết bị hoàn nguyên, dòng khí bổ sung cho hoàn nguyên xúc tác có thể làm tổn thất một lượng lớn chất xúc tác, nếu không có các xyclon thu hồi các hạt xúc tác có mật độ cao cần thiết (và có thể). Đặc điểm này cũng liên quan đến đặc trưng của vật liệu matrix (pha nền) có mao quản rộng.

Cracking xúc tác nguyên liệu nặng được tiến hành theo những cơ chế mà thực ra cho đến nay người ta chưa nhận biết một cách rõ ràng và chính xác. Bản chất của quá trình đó tựa như một quá trình “cốc hoá bằng xúc tác”. Nhưng dù sao, sự phân bố sản phẩm của quá trình đó cũng tốt hơn nhiều so với quá trình cốc hoá bằng nhiệt. Vì tỉ số H/C của nguyên liệu thấp, nên người ta chỉ có thể cải thiện chút ít (không đáng kể) về hiệu suất sản phẩm, trừ phi khi người ta có thể tạo ra được một chất xúc tác hoạt động và chọn lọc cho các phản ứng chuyển dịch hydro.

Tóm tắt mục cracking xúc tác gas oil:

Gas oil là một hỗn hợp phức tạp của các hydrocacbon. Do đó, hoá học và công nghệ cracking gas oil là một trong những lĩnh vực phức tạp nhất của công nghệ lọc dầu. Tuy nhiên, dựa vào các kiến thức cơ bản về cracking các hydrocacbon đơn lẻ, dựa vào các quy luật động học cracking gas oil (lý thuyết và công nghệ) người ta có thể xác định được các tham số tối ưu (thành phần nguyên liệu, nhiệt độ, chất xúc tác, thời gian tiếp xúc...) để thu được hiệu suất cao nhất đối với sản phẩm cracking mong muốn.

CHƯƠNG 3

CHẤT XÚC TÁC FCC

3.1. Mở đầu

Ngày nay, tất cả các nhà máy lọc dầu trên thế giới đều áp dụng công nghệ cracking xúc tác pha lưu thể (Fluid Catalytic Cracking, viết tắt là FCC). Chất xúc tác cho công nghệ này được gọi là xúc tác FCC. Về bản chất, chất xúc tác FCC là một axit rắn, tuy nhiên nó đã được cải tiến rất nhiều so với các xúc tác axit rắn ban đầu của công nghệ cracking dầu mỏ của thời kỳ thập kỷ 30, 40 thế kỷ trước.

Bảng 3.1. Các chất xúc tác trong thời kỳ đầu của công nghệ cracking dầu mỏ

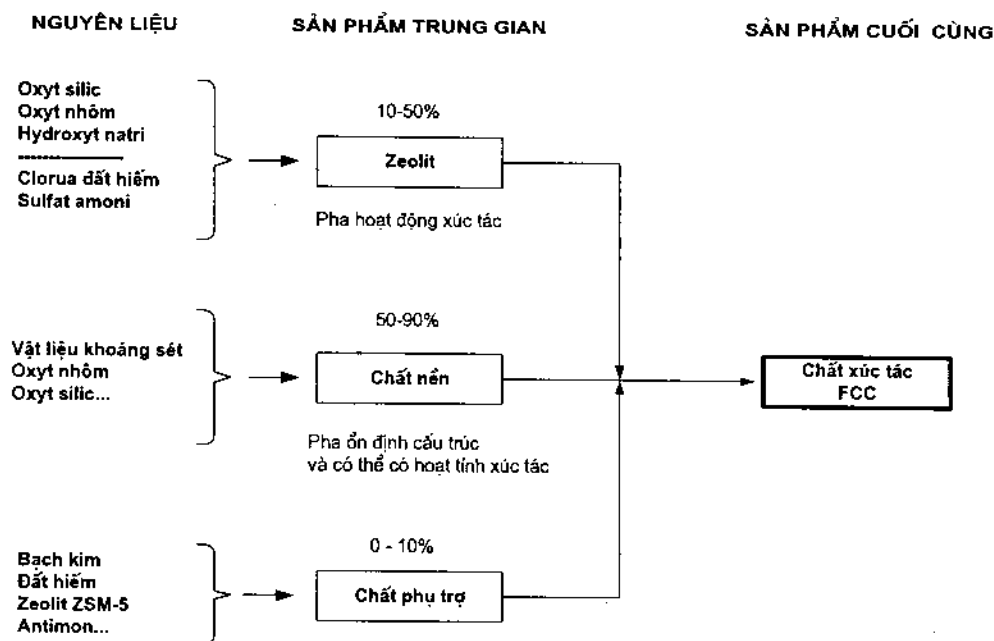
Năm	Quá trình	Hệ reactor	Kiểu chất xúc tác	Dạng
1920	McAfee	Mẻ	$AlCl_3$	Hạt
1939	Houdry	Lớp xúc tác cố định	Đất sét (clay)	Hạt được xử lý axit
1940	Suspensoid	Đất sét dạng huyền phù	Đất sét (clay)	
1942	FCC	Xúc tác ở trạng thái lưu thể	Đất sét (clay)	Super Filtril, Dạng bột xử lý axit
1945	TCC	Lớp xúc tác động	Đất sét (clay)	Hạt tròn xử lý axit
1942	FCC	Xúc tác ở trạng thái lưu thể	$SiO_2-Al_2O_3$ tổng hợp	Hạt
1946	FCC	Xúc tác ở trạng thái lưu thể	$SiO_2-Al_2O_3$ tổng hợp	Hạt vi cầu

Từ bảng 3.1, có thể nhận thấy rằng, hầu hết các chất xúc tác cracking trước kia đều được chế tạo từ đất sét hoạt hoá axit và các aluminosilicat vô định hình. Các xúc tác đó có hoạt tính, độ chọn lọc thấp và thời gian hoạt động ngắn.

Mãi đến giữa những năm 60 của thế kỷ trước, các xúc tác cracking chứa zeolit mới được bắt đầu sử dụng trong công nghệ FCC. Từ đó, các nhà lọc dầu mới bắt đầu có được một công nghệ FCC với hiệu suất gasolin (xăng) cao nhờ zeolit có hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc tốt hơn nhiều so với aluminosilicat vô định hình, các oxyt, khoáng sét (clay)... Chất nền chứa các mao quản trung bình và lớn, các tâm axit yếu nên có thể cracking sơ bộ các hydrocarbon phân tử lớn, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khuếch tán chất tham gia phản ứng và sản phẩm phản ứng; chất nền hỗ trợ quá trình truyền nhiệt trong chất xúc tác. Chất nền còn là nơi “bắt giữ từ xa” các tác nhân ngộ độc zeolit (V, Ni, các hợp chất nitơ...), bảo vệ các pha hoạt động xúc tác. Trong chất nền chứa các chất có vai trò liên kết giữa các hợp phần xúc tác tạo nên độ bền cơ học cho chất xúc tác.

Ngoài 2 hợp phần chính (zeolit Y và chất nền) trong xúc tác FCC, nhiều khi người ta còn thêm vào các chất phụ trợ (additive) để làm cho chất xúc tác FCC đạt được mục tiêu cụ thể của các nhà máy lọc dầu. Ví dụ, thêm kim loại Pt để xúc tiến quá trình $\text{CO} \Rightarrow \text{CO}_2$, nghĩa là để giảm thiểu lượng khí thải CO ra môi trường; thêm zeolit ZSM-5 để gia tăng chỉ số octan của gasolin hoặc tăng hiệu suất propylen (dùng cho quá trình sản xuất polypropylen, PP)...

Có thể hình dung các hợp phần của chất xúc tác FCC như sơ đồ sau (hình 3.1):



Hình 3.1. Các hợp phần chính của chất xúc tác FCC.

3.2. Các hợp phần cơ bản của chất xúc tác FCC

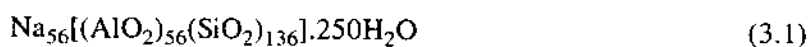
3.2.1. Zeolit Y

Có thể nói, zeolit Y là thành phần quan trọng nhất trong chất xúc tác cracking. Theo dự báo của một số nhà khoa học (C. Marcilly, Proceedings of ICZ, Montperllier, France, 7.2001) thì trong thế kỷ 21, zeolit Y vẫn là cấu tử hoạt động quan trọng nhất của xúc tác FCC mà chưa có loại zeolit nào thay thế được.

◆ Đặc điểm cấu trúc của zeolit Y

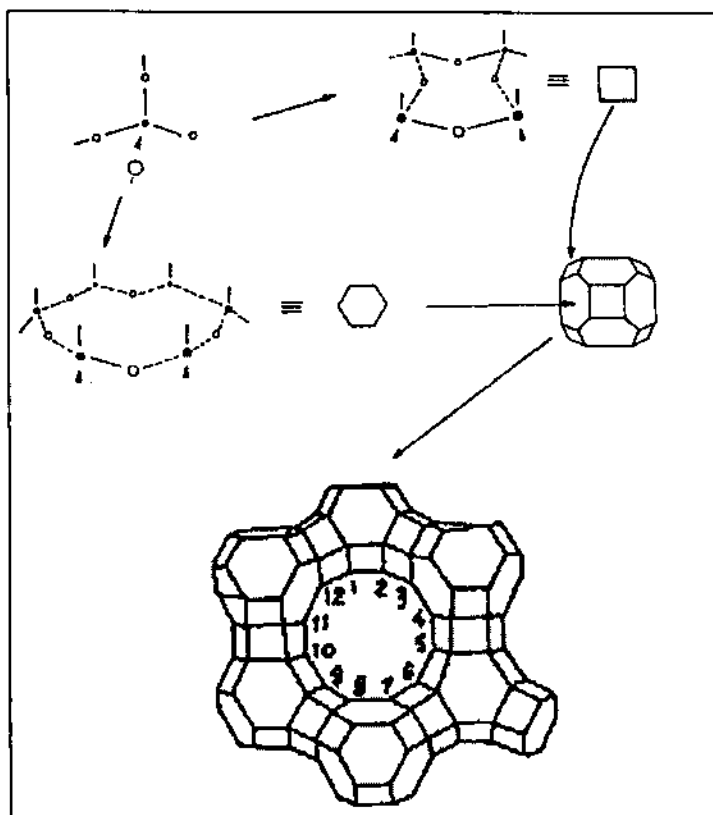
Zeolit Y có cấu trúc tinh thể giống như cấu trúc của một loại zeolit tự nhiên có tên là Faujasit (Faujasite). Do đó, nó được mang mã hiệu quốc tế (structure type code) là FAU do Ủy ban danh pháp của IUPAC đề nghị.

Thành phần hoá học của một đơn vị tinh thể cơ bản của 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 ($T = \text{Si}, \text{Al} \dots$) trong một thể tích $1000 \text{ \AA}^3$) rất thấp, chứng tỏ Y là zeolit khá “rỗng”, bên trong nó chứa nhiều thể tích trống.

Thực vậy, zeolit Y là aluminosilicat tinh thể được hình thành trong quá trình kết tinh bởi các tứ diện SiO_4 và AlO_4^* . Các tứ diện này tạo ra các đơn vị cấu trúc thứ cấp SBU (Secondary Building Unit) 4 và 6 cạnh. Sau đó, các SBU 4 và 6 cạnh ghép lại với nhau thành một bát diện cụt (sodalit). Các sodalit này ghép lại với nhau qua mặt 6 cạnh, tạo nên cấu trúc faujasit (Y, X) như ở hình 3.2.



Hình 3.2. Mô phỏng sự hình thành cấu trúc tinh thể của zeolit Y

Sự hình thành mạng lưới cấu trúc như thế tạo ra một hốc lớn (α -cage) có đường kính $\sim 13 \text{ \AA}$ (xem hình 3.3). Mỗi hốc lớn (α -cage) thông với 4 cửa sổ được tạo ra bởi vòng 12T với đường kính $7,4 \text{ \AA}$. Các hốc lớn đó nối với nhau qua cửa sổ vòng 12T tạo thành một hệ thống mao quản 3 chiều:

$$\langle 111 \rangle 12 \text{ } 7,4^{\text{xxx}}$$

* Trong tài liệu này và nhiều tài liệu khác, ký hiệu các tứ diện là SiO_4 và AlO_4 hoặc SiO_2 và AlO_2 đều có ý nghĩa tương đương vì xem các tứ diện liên kết với nhau qua cầu oxy, nên oxy là chung cho cả 2 tứ diện.

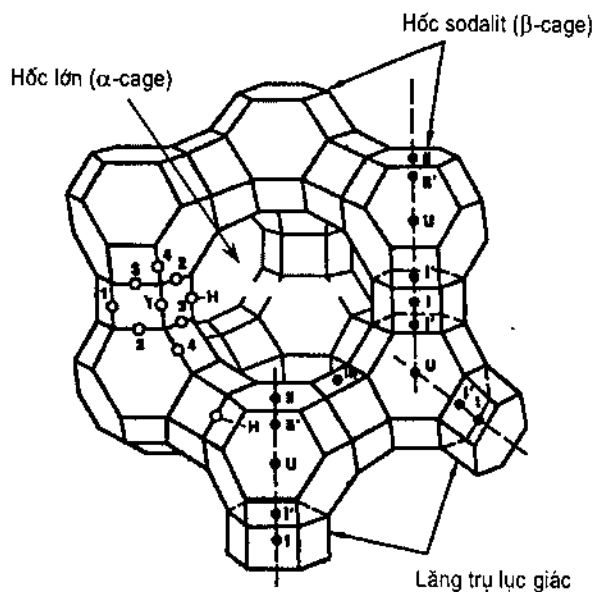
(theo ký hiệu của Ủy ban Cấu trúc của Hội Zeolit Quốc tế (M. M. Meier and D. H. Olson, Atlas of zeolite structure types, 1992):

<111>: các hệ mao quản song song với các trục tinh thể x, y, z.

12: vòng cửa sổ 12 cạnh (12T hoặc 12 oxy)

7,4: kích thước cửa sổ tính bằng Å.

xxx: hệ thống kênh mao quản không gian 3 chiều



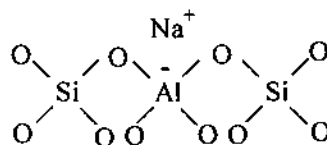
Hình 3.3. Cấu trúc mạng tinh thể faujasit α: vị trí định xứ của các oxy

•: vị trí của các cation bù trừ điện tích, O-H: nhóm -OH.

Mỗi một sodalit được cấu tạo bởi 24 TO_4 (tứ diện), gồm 8 mặt 6 cạnh và 6 mặt 4 cạnh. Cấu trúc của sodalit không đặc khít, lồng vào các mặt 6 cạnh có kích thước cỡ 2,4 Å, đường kính của cầu rỗng trong sodalit (hốc nhỏ, β-cage) ~6,6 Å.

Từ công thức (3.1), chúng ta có thể biết được một đơn vị tinh thể cơ sở của zeolit gồm 8 sodalit $\left(\frac{136+56}{24}=8\right)$, ở trạng thái hydrat hoá chứa 250 phân tử nước (~20% khối lượng của zeolit hydrat hoá). Các phân tử H_2O này chiếm chỗ trong các hốc nhỏ và hốc lớn của zeolit. Khi bị nung nóng, nước trong zeolit thoát ra (thường gọi là quá trình tách nước hoặc dehydrat hoá), thoát tiên, từ các hốc lớn, sau đó mới từ các hốc nhỏ ở nhiệt độ tương đối cao (400 ÷ 500°C). Trên hình 3.3, mô tả một mô hình mạng cấu trúc “rỗng” của zeolit Y ở trạng thái dehydrat hoá hoàn toàn.

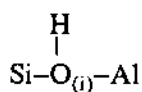
Trên hình 3.3 còn chỉ ra các vị trí định xứ của các cation bù trừ điện tích của mạng cấu trúc zeolit. Thực vậy, vì zeolit là tổ hợp các liên kết các tứ diện SiO_4 và AlO_4^- :



nên thường có các cation (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ...) bù trừ điện tích âm bề mặt. Vị trí của các cation bù trừ điện tích là khác nhau, xét về mặt năng lượng và hình học. Từ hình 3.3 nhận thấy rằng, vị trí S_I nằm ở tâm của lăng trụ 6 cạnh là vị trí “kín” nhất, sau đó mới đến vị trí S'_I (đối xứng với S_I qua mặt 6 cạnh), rồi đến vị trí U (tâm của sodalit), S'_{II} , S_{II} (đối xứng với S'_{II} qua mặt 6 cạnh), S_{III} và C (tâm của hốc lớn). Rõ ràng là, các vị trí C, S_{III} , S_{II} rất dễ tiếp cận và khá linh động (có thể dễ dàng xê dịch vị trí). Một phân tử hoặc một cation nào đó nếu xâm nhập vào vị trí S'_I , và nhất là S_I , thì phải rất có lợi thế về mặt hình học (đường kính động học nhỏ) và rất thuận lợi về mặt năng lượng (được gia nhiệt...) để từ α -cage vào β -cage, và đến S_I .

Trong một ô mạng tinh thể cơ bản có 16 vị trí S_I , 32 vị trí S'_I , S_{II} , S'_{II} và 48 vị trí S_{III} .

Trên hình 3.3, cũng giới thiệu các vị trí oxy (O) của tứ diện TO_4 trong cấu trúc tinh thể faujasit. O_1 nằm ở tâm cạnh của lăng trụ 6 cạnh nối các sodalit, vị trí của O_2 , O_3 và O_4 như trên hình 3.3. Tùy thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau, các proton H^+ có thể tấn công vào các liên kết $\text{Si-O}_{(i)}\text{-Al}$ ($i = 1, 2, 3$ và 4) để tạo ra các nhóm -OH



có độ axit và định hướng hình học khác nhau. Người ta cho rằng (D. H. Olson et al, J. catalysis, 13 221, 1969), xác suất tạo nhóm -OH giữa nhóm O_1 và O_3 là gần như nhau, tuy nhiên, các orbital tự do của O_1 định vị thuận lợi cho các nhóm hydroxyl hướng vào hốc lớn, dễ dàng tiếp cận với các tác nhân phản ứng. Trong khi đó, O_3 có 4 định hướng của các orbital với xác suất: 1 hướng vào hốc lớn; 1 hướng vào bên trong lăng trụ 6 cạnh và 2 hướng vào bên trong hốc nhỏ sodalit.

Như vậy, đặc điểm cấu trúc của zeolit Y là khá phức tạp, nhưng hầu như đã được xác định rõ ràng. Dựa vào các đặc điểm đó, chúng ta có thể biết cách tổng hợp, biến tính và ứng dụng zeolit Y một cách hiệu quả trong việc chế tạo xúc tác cracking.

3.2.2. Các phương pháp điều chế zeolit Y có tỉ số Si/Al cao

Từ công thức (3.1) có thể nhận thấy tỉ số Si/Al của zeolit Y là:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{AlO}_2} = \frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{136}{56} = 2,43 \text{ hoặc } \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4,86$$

Tuy nhiên, thực nghiệm chứng tỏ rằng, các zeolit có cấu trúc tinh thể kiểu faujasit (như ở hình 3.3) có thể dễ dàng tổng hợp trong điều kiện thủy nhiệt, với tỉ số Si/Al biến đổi từ 1 ÷ 2,5. Trong đó, zeolit có tỉ số:

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

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

sự phân loại như thế chỉ có tính chất quy ước, song dễ gợi nên một đặc điểm về *độ bền nhiệt và bền thủy nhiệt* của 2 loại zeolit đó. Vì liên kết Si-O bền vững hơn liên kết Al-O, do đó, khi tăng tỉ số Si/Al thì cấu trúc tinh thể faujasit bền vững hơn ở nhiệt độ cao trong sự có mặt của hơi nước.

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

3.2.2.1. Tổng hợp zeolit có tỉ số Si/Al cao

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

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

1. Xử lý nhiệt và nhiệt - hơi nước

Nung zeolit Y đã trao đổi với ion amoni NH_4^+ ($\text{NH}_4^+ - \text{Y}$) 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 thủy phân các liên kết Si-O-Al, tạo ra các dạng nhôm ngoài mạng và làm tăng tỉ số Si/Al trong mạng, làm giảm kích thước ô mạng cơ sở. Thực vậy, vì độ dài liên kết Si-O = 1,619 Å, của Al-O = 1,729 Å, do đó, khi tỉ số Si/Al tăng thì khoảng cách ô mạng (a) giảm (H. Fichtner Schittler et al, Cryst. Res. Technol. 19, K1, 1984). Từ thực nghiệm, người ta xác định được hệ thức:

$$a \text{ (nm)} = \frac{N_{\text{Al}}}{1152} + 2,4191 \quad (3.2)$$

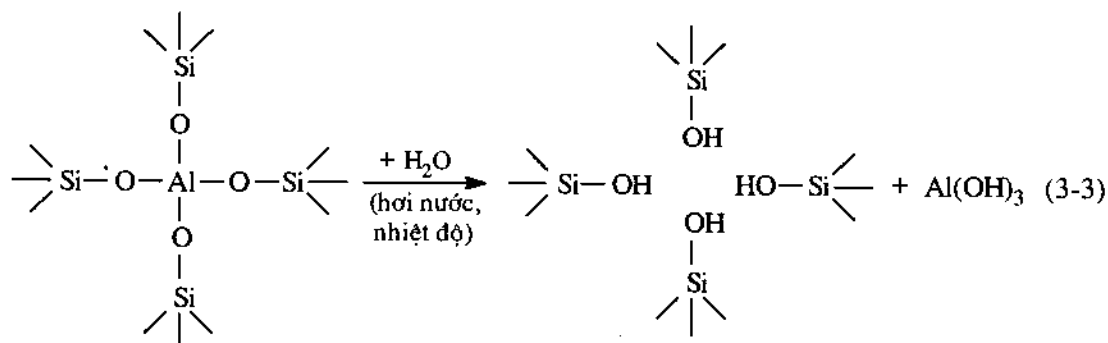
trong đó, N_{Al} : số nguyên tử nhôm trong một ô mạng cơ sở.

Trong quá trình tách nhôm (dealumination) bằng nhiệt - hơi nước có thể làm phá vỡ một phần cấu trúc tinh thể của zeolit, tạo ra một số dạng oxyt nhôm, oxyt silic, alumino-silicat vô định hình. Số lượng và dạng pha vô định hình tạo ra phụ thuộc rất nhiều vào tỉ lệ Si/Al của zeolit ban đầu, vào điều kiện khắc nghiệt của quá trình xử lý (nhiệt độ, thời gian xử lý, áp suất hơi nước...). Sự diễn tiến quá trình tách nhôm nhiệt - hơi nước có thể được theo dõi bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD), vì các pic XRD sẽ chuyển dịch về phía 2θ cao hơn khi khoảng cách ô mạng nhỏ hơn. Người ta cũng có thể sử dụng kỹ thuật

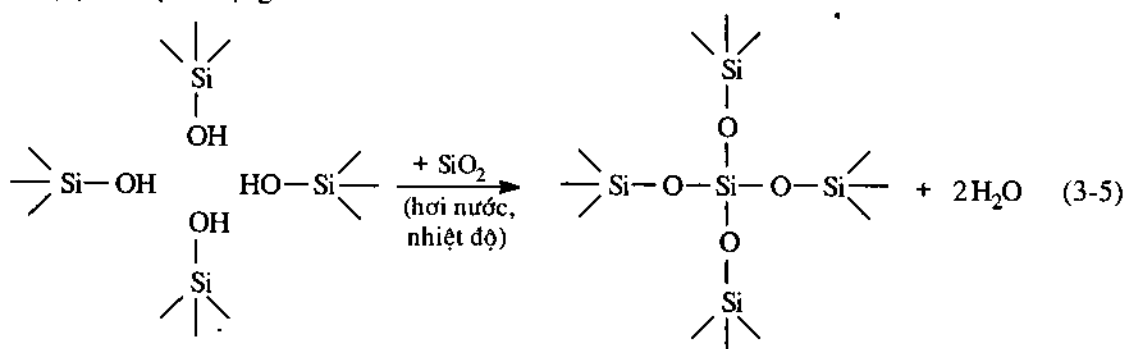
MAS NMR* (cộng hưởng từ hạt nhân vật liệu rắn) hoặc kỹ thuật IR (phổ hồng ngoại) để theo dõi các đặc trưng của zeolit trong quá trình xử lý.

Hóa học quá trình tách nhôm bằng nhiệt - hơi nước có thể được diễn tả như sau:

(A) Tách nhôm trong tứ diện của mạng cấu trúc zeolit:



(B) Ổn định mạng cấu trúc zeolit:



Như vậy, thoát tiên (ở nhiệt độ cao $\geq 400^\circ\text{C}$) hơi nước tấn công vào nhôm trong mạng, tách nhôm ra dưới dạng Al(OH)_3 , để lại những “lỗ trống Al” trong mạng (3.3). Nếu các “lỗ trống Al” quá nhiều, và không được “gắn” lại thì cấu trúc tinh thể của zeolit sẽ bị “sập” (phá vỡ). Song, rất may là trong vật liệu zeolit thường có một lượng nhỏ SiO_2 vô định hình (ở dạng tạp chất), hoặc do một phần nhỏ nào đó của cấu trúc tinh thể zeolit đã bị phá vỡ ở dạng SiO_2 vô định hình. Dưới điều kiện nhiệt độ cao và có mặt hơi nước, dạng SiO_2 này có thể di chuyển đến các “lỗ trống Al” và “gắn” lại các “lỗ trống” bằng liên kết SiO_4 như (3.5). Như vậy, bằng phương pháp tách nhôm nhiệt - hơi nước, người ta có thể tạo ra các zeolit Y có tỉ số Si/Al khá cao (có thể đạt đến $\text{Si/Al} = 3,5$ hoặc cao hơn) rất bền nhiệt, thường được gọi là zeolit Y siêu bền USY (chữ viết tắt của thuật ngữ *ultrastable Y zeolite*). Các zeolit USY có thể bảo toàn cấu trúc tinh thể của mình đến nhiệt độ khoảng 1000°C .

* MAS NMR là tên viết tắt của phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân áp dụng cho vật liệu rắn: Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance.

Phương pháp tách nhôm bằng nhiệt - hơi nước của zeolit Y thường được tiến hành như sau:

- Zeolit NaY được trao đổi với dung dịch muối amoni để giảm lượng natri xuống còn 10 - 25% (so với lượng natri trong NaY ban đầu).

- Zeolit đã được trao đổi NH_4^+ (vẫn còn 10 + 25% Na) được rửa hết muối dư, sấy và nung ở nhiệt độ trong khoảng 200 ÷ 600°C nhằm để natri phân bố lại (natri ở các vị trí “kín”, khi trao đổi, ví dụ ở S_I , S'_I ... chuyển ra các vị trí “hở” hơn như S_{II} , S'_{II} ...), nhưng chú ý không nên nung ở nhiệt độ quá cao, thời gian quá lâu... vì có thể làm sập cấu trúc tinh thể zeolit.

- Phần natri còn lại trong zeolit lại được lấy đi bằng cách trao đổi với dung dịch muối amoni. Về nguyên tắc, giảm hàm lượng natri trong zeolit càng thấp càng tốt. Song cần chú ý đến sự bảo toàn cấu trúc tinh thể, vì trong trạng thái này, zeolit có cấu trúc rất không ổn định.

- Zeolit có hàm lượng natri thấp (đến mức có thể) được nung nóng nhanh trong môi trường chứa hơi ẩm (H_2O) đến nhiệt độ giữa 500°C đến 800°C (nhiệt độ được lựa chọn tùy theo điều kiện thực nghiệm cụ thể: tỉ số Si/Al trong zeolit ban đầu, hàm lượng natri còn lại, áp suất hơi nước...). Xử lý hơi nước có thể thực hiện trong các reactor tĩnh hoặc trong các reactor có dòng hơi nước động. Thời gian xử lý phụ thuộc vào mục tiêu đạt đến tỉ số Si/Al cần thiết. Song không được phá vỡ cấu trúc tinh thể của zeolit quá 1 ÷ 1,5%.

Zeolit Y siêu bền (USY) có độ bền nhiệt và thủy nhiệt lớn hơn so với zeolit Y thông thường, USY có thể bảo toàn cấu trúc của nó ở ~1000°C. Do sự tách nhôm khỏi mạng lưới, nên số tâm trao đổi của USY cũng bị thay đổi. Số tâm axit Brønsted của USY ít hơn so với zeolit Y thông thường. Sự khác nhau đó sẽ có ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc của zeolit USY.

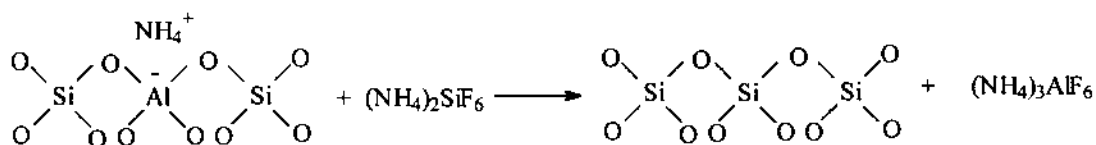
2. Xử lý hoá học

Zeolit Y có tỉ số Si/Al cao có thể được điều chế bằng cách tách nhôm từ zeolit Y thông thường bằng các tác nhân hoá học khác nhau. Trong trường hợp này, sự tách nhôm kèm theo các phản ứng giữa zeolit và các tác nhân hoá học. Có thể có hai trường hợp xảy ra:

a. Vừa tách nhôm khỏi mạng vừa thế silic vào mạng

i. Tách nhôm với $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Người ta xử lý zeolit với dung dịch fluosilicat amoni (AFS) ở một giá trị pH cho phép để tách nhôm của zeolit ra khỏi mạng lưới. Nhôm bị tách ra dưới dạng muối fluoaluminat hoà tan trong nước, để lại các “lỗ trống”, silic từ fluo silicat lại điền vào “lỗ trống”, gắn liền cấu trúc mạng zeolit. Quá trình phản ứng có thể diễn ra như sau:

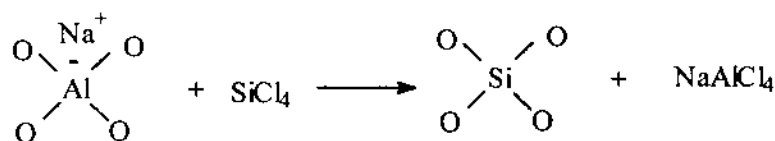


Tốc độ của giai đoạn tách nhôm khỏi mạng tinh thể zeolit cao hơn tốc độ “gắn” silic vào mạng, do đó thường vẫn tạo một số “lỗ trống” trong mạng.

Do hàm lượng silic cao (có thể đạt đến tỉ số Si/Al = 12), nên zeolit sau khi xử lý có độ bền thủy nhiệt rất tốt. Tuy nhiên, người ta đã chứng minh bằng thực nghiệm rằng, nếu tách nhôm quá nhiều (> 34 Al/tinh thể cơ sở) thì zeolit trở nên không bền, độ tinh thể thấp vì có nhiều “lỗ trống” trong khung mạng zeolit.

ii. Tách nhôm bằng SiCl_4

Có thể tác dụng zeolit Y với hơi SiCl_4 ở nhiệt độ cao (giữa 450°C và 550°C) để tách Al ra khỏi mạng zeolit và thay thế Si vào mạng.



NaAlCl_4 được tách bằng nước ở nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, một vài phức cloro nhôm bị thủy phân tạo ra các dạng oxyt nhôm ở ngoài mạng lưới. Mức độ tách nhôm phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian phản ứng. Zeolit sau khi tách nhôm có tỉ số Si/Al cao, rất bền nhiệt và bền axit.

b. Tách nhôm nhưng không thế silic vào mạng.

i. Tách nhôm với các tác nhân selat (chelating agent)

Có thể tách nhôm ra khỏi mạng tinh thể zeolit bằng dung dịch EDTA (etylene-diaminetetraacetic acid and salts) trong điều kiện động (khuấy trộn hoặc tuần hoàn dung dịch EDTA qua lớp zeolit). Bằng phương pháp đó, người ta có thể tách khoảng 50% nhôm khỏi mạng dưới dạng phức selat hoà tan trong nước mà không làm tổn thất độ tinh thể. Nếu tách nhôm khoảng 80% thì độ tinh thể của zeolit chỉ còn lại 60 ÷ 70% so với ban đầu. Mặc dù người ta nhận thấy sự hình thành các khuyết tật của mạng lưới do xử lý bằng EDTA. Song, zeolit được tách nhôm bằng phương pháp này vẫn có độ bền nhiệt và thủy nhiệt lớn hơn so với zeolit ban đầu, và kích thước ô mạng cơ sở vẫn giảm. Độ bền vững của zeolit tách nhôm bằng EDTA có thể được tăng cường thêm bằng cách trao đổi với ion đất hiếm.

Axetylaxeton và một vài selat của aminoaxit cũng được sử dụng để tách nhôm từ zeolit Y.

ii. Tách nhôm bằng các halogen bay hơi

Các halogen bay hơi này không chứa silic (ví dụ COCl_2) tác dụng với zeolit ở nhiệt độ

cao để tách nhôm khỏi mạng zeolit và tạo ra các khuyết tật mạng. Các dạng dung dịch trong dung môi không nước cũng có thể tách nhôm từ zeolit.

iii. Tách nhôm bằng fluorin

Ở nhiệt độ thường, một hỗn hợp fluorin - không khí có thể tách nhôm khỏi zeolit nhờ tạo ra các hợp chất nhôm - fluorin.

Tách nhôm bằng các dung dịch axit chỉ thực hiện được với các zeolit có hàm lượng silic cao như mordenit, clinoptilolit, erionit... Biện pháp này không thành công đối với zeolit X và Y vì cấu trúc tinh thể của chúng không bền trong môi trường axit.

3. Kết hợp xử lý nhiệt và xử lý hoá học

Phương pháp này nhằm chuyển zeolit Y dạng amoni (NH_4^+Y) ban đầu thành dạng “siêu bền” bằng cách xử lý nhiệt, tiếp đến xử lý hoá học để tách nhôm ngoài mạng. Xử lý hoá học có thể thực hiện bằng dung dịch axit (ví dụ HCl) bazơ (ví dụ NaOH), muối (ví dụ KF) hoặc bằng một số các 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. Tuy nhiên, cần chú ý sử dụng nồng độ thích hợp, vì ở nồng độ cao, các tác nhân hoá học nói trên đều có thể tác dụng với nhôm trong mạng zeolit.

4. Tổng hợp trực tiếp

Hầu hết các zeolit Y thương mại đều có tỉ số Si/Al trong khoảng $2,5 \div 2,75$. Từ lâu, người ta đã có ý tưởng tổng hợp trực tiếp zeolit Y có tỉ số Si/Al cao, tuy nhiên, ý tưởng đó không dễ dàng thực hiện, vì quá trình kết tinh zeolit Si/Al cao phụ thuộc rất nhiều yếu tố, như nguồn vật liệu (hoá chất) ban đầu, thành phần gel tổng hợp, điều kiện làm già gel, nhiệt độ và thời gian kết tinh, chất tạo cấu trúc hoặc mầm kết tinh (lượng và bản chất mầm...)... Ví dụ, tăng tỉ số Si/Al trong gel hoặc thời gian kết tinh dẫn đến sự gia tăng tỉ số Si/Al trong zeolit. Thêm sol silic vào gel aluminosilicat cũng có thể làm tăng tỉ số Si/Al trong zeolit. Nhiều sáng chế đã công bố về tổng hợp zeolit Y có tỉ số Si/Al cao hơn 2,75. Tuy nhiên, các zeolit Y có Si/Al cao hơn $3 \div 3,25$ là chưa thể thực hiện được ở quy mô công nghiệp bằng cách tổng hợp trực tiếp.

3.2.2.2. Các tính chất cơ bản của zeolit Y có tỉ số Si/Al cao (HSY - high silica Y)

1. Các tính chất chung

So sánh với zeolit Y ban đầu, zeolit Y có tỉ số Si/Al cao được điều chế bằng các phương pháp nói trên đều có các tính chất chung sau đây:

- 1) Tỉ số Si/Al trong mạng tinh thể của zeolit cao hơn.
- 2) Độ bền nhiệt và thủy nhiệt tốt hơn.
- 3) Khả năng trao đổi ion giảm.
- 4) Kích thước ô mạng cơ sở giảm.
- 5) Các pic nhiễu xạ XRD chuyển dịch về phía giá trị 2θ cao hơn.

- 6) Liên kết Si (QAl)* là chủ yếu được thể hiện trong phổ ^{29}Si -MAS NMR.
- 7) Sự phân bố của Al trong hầu hết các zeolit USY là không đồng nhất.
- 8) Tần số dao động hồng ngoại của các liên kết cấu trúc ($400 + 1200 \text{ cm}^{-1}$) chuyển về phía giá trị cao hơn.
- 9) Nồng độ của nhóm OH axit trong phổ hồng ngoại (IR) giảm.
- 10) Độ axit tổng cộng của zeolit giảm.
- 11) Lực axit của zeolit tăng.
- 12) Mật độ tâm axit giảm.

Những đặc điểm chung đó của zeolit Y biến tính là do tỉ số Si/Al trong mạng lưới cao hơn zeolit Y thông thường. Ngược lại, dựa vào một số tính chất đó, người ta có thể tính toán số nguyên tử Al trong mạng zeolit. Ví dụ, dựa vào hằng số mạng lưới, giá trị của phổ IR, phổ ^{29}Si -MAS NMR... người ta có thể xác định tỉ số Si/Al của zeolit.

2. Ảnh hưởng của phương pháp xử lý đến tính chất của zeolit HSY

Nhiều tính chất của zeolit Y biến tính có tỉ số Si/Al cao thường được tạo ra do các phương pháp xử lý. Ví dụ, các tính chất cấu trúc và hấp phụ của zeolit HSY được điều chế bằng các phương pháp khác nhau được thể hiện như trong bảng 3.2 và 3.3.

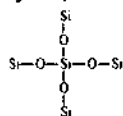
Bảng 3.2. Ảnh hưởng của phương pháp xử lý đến tính chất cấu trúc và hấp phụ của zeolit HSY

Tính chất	Phương pháp xử lý				
	Nhiệt - hơi nước (hơi H_2O , $^{\circ}\text{C}$)	Nhiệt - hơi nước (hơi H_2O , $^{\circ}\text{C}$) và axit	SiCl_4	$(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$	EDTA
Thành phần pha rắn	Bé mặt giàu nhôm	Sự phân bố Al khá đồng đều	Bé mặt giàu nhôm	Bé mặt nghèo nhôm	Bé mặt nghèo nhôm
Dạng Al trong pha rắn ^(a)	Al(T) + Al(E)	Al(T)	Al(T) + Al(E)	Al(T)	Al(T)
Hệ thống mao quản	Mao quản nhỏ và thứ cấp trung bình	Mao quản nhỏ và thứ cấp trung bình	Mao quản nhỏ	Mao quản nhỏ	Mao quản nhỏ và thứ cấp trung bình
Hấp phụ N_2	Đẳng nhiệt hấp phụ kiểu IV	Đẳng nhiệt hấp phụ kiểu IV	Đẳng nhiệt hấp phụ kiểu I	Đẳng nhiệt hấp phụ kiểu I	Đẳng nhiệt hấp phụ kiểu IV

(a): Al(T): nhôm ở trong mạng cấu trúc

Al(E): nhôm ở ngoài mạng cấu trúc

* Si (QAl): Si không liên kết trực tiếp với bất kỳ một Al nào:



**Bảng 3.3. So sánh một vài tham số cấu trúc của zeolit
trong các phương pháp xử lý khác nhau**

Zeolit	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ^(a)	Na ₂ O %kl	Bề mặt riêng m ² /g	Hằng số mạng Å	Nhiệt độ phá vỡ cấu trúc ^(b)	Độ tinh thể còn lại, % ^(c)
USY	5,8	0,17	734	24,55	1010	59,2
Y xử lý với EDTA	8,1	0,42	812	24,62	982	53,7
USY xử lý axit	8,4	0,05	923	24,58	1032	74,6
Y xử lý với (NH ₄) ₂ SiF ₆	11,7	0,05	863	24,42	1104	77,4

(a): Xác định bằng phân tích hoá học.

(b): Xác định bằng phương pháp DTA.

(c): % độ tinh thể so với độ tinh thể NH₄Y trước khi xử lý bằng hơi nước ở 871°C, 5h, 1atm, 23% hơi nước.

Như vậy, sau khi xử lý bằng các phương pháp khác nhau, nhiều tính chất của zeolit Y đã bị thay đổi và do đó, dẫn đến những thay đổi đáng kể tính chất xúc tác của zeolit, chúng ta sẽ xem xét những đặc điểm chủ yếu.

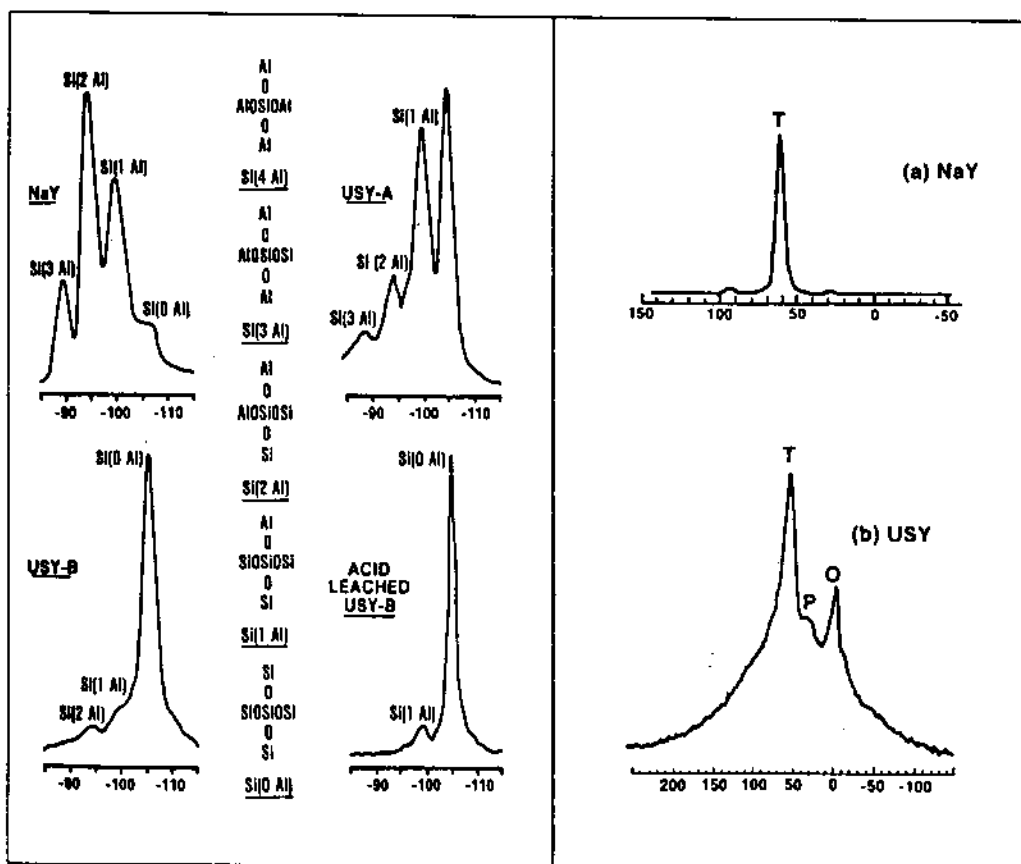
i. Sự hình thành các dạng Al ngoài mạng

Như chúng ta đã biết, xử lý zeolit Y trong dòng hơi nước ở nhiệt độ cao có thể tách Al trong mạng tinh thể zeolit thành những dạng Al ngoài mạng, nằm trong các mao quản zeolit, đồng thời thực hiện quá trình lấp đầy các “lỗ trống” Al bằng silic. Hiện tượng đó hoàn toàn được xác nhận bằng thực nghiệm nhờ phổ cộng hưởng từ hạt nhân vật liệu rắn ²⁹Si-MAS NMR.

Hình 3.4 và 3.5 giới thiệu một phổ ²⁹Si-MAS NMR và ²⁷Al-MAS NMR của zeolit NaY và zeolit Y được xử lý bằng phương pháp nhiệt - hơi nước.

Từ hình 3.4 nhận thấy rằng, NaY có rất nhiều Al, tạo ra các liên kết Si(3Al), Si(2Al) và Si(0Al), trong đó, Si(2Al) là nhiều nhất và Si(0Al) là ít nhất. Theo quá trình xử lý nhiệt - hơi nước và xử lý axit, Al tách dần ra khỏi mạng zeolit, do đó, nồng độ của pic đặc trưng cho liên kết Si(0Al) tăng dần và chiếm ưu thế (nhất là ở mẫu USY-B xử lý với axit).

Từ hình 3.5 nhận thấy rằng, ở mẫu NaY hầu như Al trong zeolit đều ở dạng tứ diện, nằm trong mạng tinh thể zeolit. Khi bị xử lý nhiệt - hơi nước, Al bị tách ra khỏi mạng thể hiện ở pic O và pic P. Lượng thay đổi giữa các dạng Al phụ thuộc vào phương pháp xử lý và sự khắc nghiệt của sự xử lý.



Hình 3.4. Phổ ^{29}Si -MAS NMR của zeolit Y với các hàm lượng nhôm khác nhau trong mạng.

Hình 3.5. Phổ ^{27}Al -MAS NMR (a) NaY zeolit, (b) zeolit Y tách nhôm bằng phương pháp nhiệt – hơi nước (T-Al ở dạng tứ diện, P-Al có phối trí 5, O-Al ở dạng bát diện).

Tách nhôm khỏi mạng zeolit bằng SiCl_4 cũng dẫn đến sự hình thành các dạng nhôm khác nhau ở ngoài mạng, phân bố trong các mao quản zeolit. Người ta cho rằng, nhôm ngoài mạng có cấu trúc pseudo bomit (pseudoboehmite, giả bomit), hoặc ở dạng aluminosilicat vô định hình. Trong phương pháp xử lý bằng nhiệt - hơi nước và bằng SiCl_4 , bề mặt ngoài của zeolit giàu Al (có nồng độ Al cao hơn), do một số Al ngoài mạng di chuyển đến bề mặt. Ngược lại, tách nhôm bằng các tác nhân selat (ví dụ EDTA) hoặc với fluosilicat amoni không tạo ra các dạng nhôm ngoài mạng, vì các hợp chất nhôm đều dễ tan nên dễ dàng loại bỏ khỏi bề mặt của zeolit. Hầu như lượng nhôm còn lại đều được định xứ trong mạng zeolit. Tuy nhiên, xử lý bằng EDTA thường tạo ra các khuyết tật ("lỗ trống" chưa được lấp đầy) trong mạng, trong khi đó xử lý bằng $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ thì các "lỗ trống" hầu như được điền đầy bằng các nguyên tử Si.

Trước đây, người ta cho rằng, các dạng Al ngoài mạng zeolit không đóng vai trò gì trong xúc tác axit của zeolit. Song, gần đây có những nghiên cứu (M.L. Oicelli and P. O' Conner, © 2001 Elsevier Science) cho rằng, các zeolit Y có tỉ số Si/Al cao nhưng không có hoặc có ít Al ngoài mạng thì thể hiện hoạt tính xúc tác axit không cao; trong khi đó, zeolit Y được tách nhôm với tỉ số Si/Al thấp hơn, nhưng có dạng Al ngoài mạng lại rất hoạt động với xúc tác axit (ví dụ cracking), đó là do sự hiệp trợ xúc tác giữa các tâm axit Bronsted của mạng zeolit và các tâm Lewis (nhôm ngoài mạng).

ii. Độ bền thủy nhiệt

Độ bền nhiệt và thủy nhiệt của zeolit Y có tỉ số Si/Al cao, nói chung là tốt hơn so với zeolit ban đầu. Độ bền đó phụ thuộc đáng kể vào phương pháp xử lý. Ví dụ, độ bền nhiệt của zeolit mà sau khi xử lý không có các khuyết tật mạng, nghĩa là, các "lỗ trống" được lấp đầy bởi Si thì cao hơn so với zeolit có nhiều khuyết tật mạng. Như vậy, zeolit USY được tạo ra bằng phương pháp nhiệt - hơi nước, USY xử lý bằng axit, bằng $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ hoặc SiCl_4 có độ bền tốt hơn so với zeolit Y có tỉ số Si/Al cao được xử lý bằng các tác nhân selat (ví dụ EDTA) hoặc các halogenua bay hơi. Độ bền nhiệt và thủy nhiệt này liên quan chặt chẽ đến quá trình lấp đầy "lỗ trống" của Al trong quá trình tách nhôm. Đối với zeolit Y xử lý bằng $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $(\text{Y}(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$, nguồn silic lấp đầy "lỗ trống" Al là nguồn bên ngoài nên tính thể được bảo toàn, trong khi đó USY nhận được từ phương pháp nhiệt - hơi nước lại sử dụng nguồn silic bên trong (nghĩa là tự bản thân zeolit, một phần nào đó của zeolit bị biến đổi) để lấp đầy "lỗ trống" và đồng thời tạo ra các mao quản thứ cấp có kích thước mao quản trung bình (mesopore). Do đó, độ bền nhiệt và thủy nhiệt của zeolit $\text{Y}(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ tốt hơn so với zeolit USY được tạo ra do phương pháp xử lý nhiệt - hơi nước.

iii. Sự phân bố của Al trong zeolit có tỉ số Si/Al cao.

Cần lưu ý rằng, tỉ số Si/Al nhận được từ phép phân tích hoá học cho biết thành phần tổng thể của zeolit. Song, trong thực tế sự phân bố Al trong mạng zeolit thường là không đồng nhất đối với zeolit có tỉ số Si/Al cao. Sự phân bố đó có thể được phát hiện bằng các phương pháp phổ XPS (phổ phát xạ photon tia X, X ray Photoemission Spectroscopy) SIMS (phổ khối lượng ion thứ cấp, Secondary Ion Mass Spectroscopy),... Các kết quả nghiên cứu cho thấy rằng, USY được điều chế bằng phương pháp nhiệt - hơi nước, hoặc bằng SiCl_4 có bề mặt giàu nhôm, còn các zeolit được xử lý bằng EDTA hoặc $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ thì lại nghèo Al bề mặt. USY được xử lý vừa nhiệt - hơi nước vừa rửa axit có sự phân bố nhôm tương đối đồng nhất.

Sự phân bố Al trong mạng zeolit có ảnh hưởng lớn đến độ axit, cơ chế phản ứng, khả năng tiếp cận của các tâm xúc tác với hydrocacbon,... Do đó, khi nghiên cứu về hoạt tính xúc tác của zeolit Y giàu silic cần lưu ý đến đặc điểm này.

iv. Hệ mao quản

Maher và cộng sự (Adro, Chem, Soc, 101, 206 (1971)) là những người đầu tiên nhận thấy rằng, trong quá trình tạo ra zeolit USY, các "lỗ trống" để lại do sự tách nhôm nhiệt - hơi nước được "gắn" lại do các nguyên tử Si do chuyển từ các phân tinh thể bị phá vỡ đến "lỗ trống". Một số sodalit bị phá vỡ, tạo ra nguồn silic cho sự "gắn" liên mạng, đồng thời tạo ra các mao quản thứ cấp, có kích thước cỡ 50 - 200 Å. Kích thước và số lượng mao quản thứ cấp tăng lên theo mức độ và thời gian tách nhôm. Xử lý axit và sau đó, xử lý nhiệt - hơi nước làm tăng đường kính hiệu dụng của zeolit, thuận lợi cho sự khuếch tán của những phân tử hydrocarbon lớn vào bên trong các tinh thể zeolit.

Zeolit Y được xử lý bằng EDTA cũng có một số mao quản trung bình bên cạnh các mao quản nhỏ. Còn trong zeolit Y được xử lý bằng SiCl_4 và $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ thì không có loại mao quản thứ cấp vì nguồn silic được cung cấp từ tác nhân xử lý.

v. Tính chất axit

Bằng hấp phụ piridin, người ta đã kết luận rằng, trong zeolit USY tồn tại cả hai loại tâm axit: Brönsted và Lewis. Độ axit Brönsted được tạo ra chủ yếu là do các nhóm hydroxyl axit gắn với mạng zeolit, trong khi đó, độ axit Lewis là do các dạng Al ngoài mạng. Sự có mặt của một ít aluminosilicat vô định hình cũng đóng góp vào độ axit của USY. Trong các zeolit USY được tạo ra do vừa xử lý nhiệt - hơi nước vừa xử lý axit thì độ axit Brönsted và Lewis đều giảm.

Nghiên cứu độ axit của nhiều zeolit Y khác nhau đã dẫn đến kết luận rằng, các zeolit USY có các tâm axit mạnh hơn so với các zeolit Y ban đầu (trước khi xử lý để tăng tỉ số Si/Al). Hiện nay, mọi người đều thừa nhận rằng, trong zeolit Y giàu silic, mỗi một tâm nhôm trong mạng đều gắn với một tâm axit mạnh, sự có mặt của các tâm nhôm ngoài mạng cũng ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính xúc tác cracking, izome hoá hydrocarbon. Câu hỏi về bản chất và vai trò của nhôm ngoài mạng đến hoạt tính xúc tác vẫn là một thách thức lý thuyết và thực nghiệm trong nghiên cứu xúc tác zeolit hiện nay.

vi. Tính chất trao đổi ion

Zeolit Y biến tính thường được sử dụng trong chế tạo chất xúc tác FCC dưới dạng trao đổi với cation kim loại. Các cation đóng vai trò như trong zeolit *cation-Y* thông thường, nghĩa là gia tăng độ bền cấu trúc và độ axit của zeolit. Bằng phương pháp trao đổi ion, người ta có thể thay thế hoặc loại bỏ các cation (kể cả dạng nhôm ngoài mạng) của zeolit.

Các ion natri làm suy giảm hoạt tính xúc tác (axit), độ bền và khả năng gia tăng chỉ số octan của zeolit. Các ion natri thường được loại bỏ bằng cách trao đổi ion với các ion amoni và/hoặc với cation đất hiếm. USY cũng được trao đổi với ion đất hiếm khi chế tạo xúc tác FCC nhằm gia tăng hoạt tính mà vẫn duy trì độ tăng hợp lý chỉ số octan của zeolit. Zeolit Y trao đổi với cation đất hiếm có khả năng làm giảm sự tạo cốc và sự hình thành khí khô trong

quá trình cracking. Khi hàm lượng của đất hiếm giảm, hiệu suất tạo gasolin của xúc tác giảm, nhưng khả năng cải thiện chỉ số octan lại tăng.

Như vậy, zeolit Y là một hợp phần quan trọng trong công nghệ tạo chất xúc tác FCC. Zeolit Y là một aluminosilicat tinh thể có cấu trúc mao quản không gian 3 chiều với kích thước mao quản $\sim 7,4 \text{ \AA}$, chứa các hốc rỗng $\sim 13 \text{ \AA}$, do đó, zeolit Y là một vật liệu rắn khá "xốp và rỗng", tạo ra một bề mặt riêng khá lớn ($\sim 700 + 1000 \text{ m}^2/\text{g}$). Thành phần hoá học của zeolit Y: $\text{Me}_{2/n}\text{O} \cdot \text{AlO}_2 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, n là hoá trị của cation Me, với $1,5 \leq x \leq 2,5$, $x = \text{Si}/\text{Al}$, tỉ số này là một tham số rất quan trọng đối với zeolit Y. Khi x tăng thì độ bền nhiệt, thuỷ nhiệt, độ axit của zeolit HY tăng, trong khi đó hằng số mạng, khả năng trao đổi ion, lượng tâm axit giảm.

Các phương pháp xử lý nhôm nhằm gia tăng giá trị x của zeolit đều phải căn cứ vào những mối quan hệ nói trên.

3.2.3. Chất nền

Hợp phần quan trọng thứ hai của chất xúc tác FCC là chất nền (matrix). 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 trước chiến tranh thế giới lần thứ II, chẳng hạn như đất sét xử lý axit và aluminosilicat vô định hình.

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 chọn lựa sao cho chất xúc tác có hoạt tính và độ bền cơ học thích hợp.

3.2.3.1. Chức năng chất nền

1. Chức năng vật lý

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

- Tác nhân kết dính: một trong các chức năng chính của chất nền là liên kết các tinh thể zeolit trong hạt xúc tác dạng vi cầu được tạo ra bằng kỹ thuật sấy phun. Hạt phải có độ cứng (độ bền cơ học) thích hợp, chịu được sự va đập giữa các hạt và giữa hạt với thành (vỏ) reactor.

- Hỗ trợ khuếch tán: chất nền đóng vai trò như một tác nhân hỗ trợ khuếch tán cho các phân tử nguyên liệu và các sản phẩm cracking. Chất nền có một hệ thống mao quản với kích thước khá lớn (mao quản rộng) nên rất thuận lợi cho sự vận chuyển các hydrocarbon đến và rời khỏi bề mặt zeolit. Các hệ thống mao quản của chất nền không bị "hư hại" trong quá trình xử lý nhiệt, nhiệt - hơi, 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 để 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 là 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 của zeolit không bị phá vỡ trong quá trình cracking và hoàn nguyên xúc tác.

- **Chất “thu gom” natri:** như chúng ta đã biết, natri là một tác nhân 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 cho hàm lượng natri trong zeolit giảm đến mức thấp nhất có thể.

2. Chức năng xúc tác

Ngoài chức năng vật lý, chất nền còn thể hiện chức năng xúc tác. Trong những năm 1960 và những năm đầu thập kỷ 70 thế kỷ trước, người ta đã nhận thấy rằng, chất nền cũng đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện tính chất xúc tác của các 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 để bổ sung vào đất sét. Có thể chia chất nền thành hai loại :

- **Chất nền có hoạt tính thấp**

Trong các chất xúc tác FCC cũng chứa một lượng zeolit và kiểu zeolit như nhau thì chất xúc tác nào có pha nền hoạt tính thấp (ví dụ pha nền là hỗn hợp đất sét - silicagel) sẽ tạo ra ít cốc và khí hơn. Ảnh hưởng của pha nền hoạt tính thấp đến giá trị octan của gasolin là không đáng kể. Tuy nhiên, vì khả năng tạo cốc và tạo 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 hoá và cải thiện chỉ số octan gasolin 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 ($> 150 \text{ m}^2/\text{g}$), độ axit bề mặt và kích thước mao quản khoảng $50 \div 150 \text{ \AA}$.

Một chất nền hoạt động có thể thực hiện các chức năng xúc tác sau đây:

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

- b. Cải thiện chất lượng LCO, light cycle oil (giá trị xetan cao hơn) do tăng hàm lượng hydrocarbon aliphatic, vì các aliphatic nặng của phân đoạn đáy được cracking dễ dàng nhờ chất nền.

- c. Nâng cao độ bền của xúc tác đối với kim loại, vì chất nền có thể cracking các phân tử nặng chứa kim loại và liên kết với kim loại (chủ yếu với vanadi), nhờ đó, chất nền bảo vệ được cấu trúc tinh thể của zeolit trước sự tấn công của vanadi.

- d. Cải thiện độ bền của xúc tác đối với các hợp chất nitơ trong nguyên liệu cracking: nhờ đó, zeolit được bảo vệ, không bị ngộ độc (suy giảm hoạt tính) vì các hợp chất chứa nitơ.

e. Giảm thiểu lượng phát thải SO_x . Ví dụ khi pha nền chứa oxyt nhôm hoạt tính thì sự phát thải SO_x từ thiết bị hoàn nguyên xúc tác có thể được giảm xuống đáng kể.

f. Cải thiện giá trị octan của xăng do hạn chế tốc độ phản ứng chuyển dịch hydro.

Các chất xúc tác FCC có pha nền hoạt tính thường được sử dụng trong các công đoạn FCC, mà ở đó, 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 hoá và giá trị octan của xăng. Tuy nhiên, chất nền hoạt tính cũng làm độ chọn lọc cracking giảm, làm tăng cốc, khí khô và các olefin C_3 , C_4 .

3.2.3.2. Phân loại

Các chất nền có thể được phân loại dựa theo các tiêu chuẩn khác nhau: thành phần hoá học, nguồn gốc của vật liệu (tổng hợp, bán tổng hợp, tự nhiên), chức năng xúc tác (hoạt tính thấp, trung bình và cao), tính chất vật lý...

Hầu hết các chất nền đều gồm 2 hoặc 3 hợp phần. Một trong các hợp phần đó là chất kết dính, thông thường là các oxyt tổng hợp như oxyt silic, oxyt nhôm, aluminosilicat hoặc magnesio-silicat vô định hình. Một hợp phần khác là vật liệu khoáng sét, thường là cao lanh, halloysit, hoặc montmorillonit. Các khoáng sét được xử lý hoá học hoặc xử lý nhiệt trước khi được sử dụng để chế tạo chất xúc tác cracking. Chức năng của khoáng sét chủ yếu nhằm cải thiện độ bền cơ học của chất xúc tác. Chất nền bao gồm một oxyt tổng hợp (để làm chất kết dính) và một khoáng sét tự nhiên thường được gọi là chất nền bán tổng hợp.

- Các oxyt tổng hợp

- Oxyt silic vô định hình (SiO_2)

SiO_2 được tạo ra từ hydrosol của oxyt silic (một chất lỏng keo của SiO_2 trong nước). Đó là một chất kết dính tốt và có hoạt tính thấp được sử dụng khi chế tạo chất xúc tác FCC bằng kỹ thuật sấy phun. Sol oxyt silic có thể được điều chế bằng một số phương pháp như: tác dụng silicat natri với axit trong điều kiện thích hợp; cho một dung dịch loãng silicat natri qua nhựa trao đổi ion axit; peptit hoá silicagel; thủy phân các hợp chất silic... Nguồn silic thương mại là silicat natri dùng để điều chế sol oxyt silic hoặc silicagel được gọi là "thủy tinh lỏng", với tỉ số $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \sim 3,3$ và chứa các anion silicat có mức độ polyme hoá khác nhau.

Sol silic được điều chế bằng cách axit hoá nhanh một dung dịch thủy tinh lỏng với axit sulfuric đến $\text{pH} = 2 \div 3$ có thể dùng để kết dính các hạt zeolit và khoáng sét tạo ra một chất xúc tác FCC đủ độ cứng và độ mài mòn tốt. Có thể thêm một ít sulfat nhôm để cố định sol ở những độ pH mong muốn.

Oxyt silic được điều chế từ sol oxyt silic được ổn định bởi amoni (còn gọi là dung dịch poly silicat amoni) cũng được xem là một chất kết dính hiệu quả, đặc biệt khi kết hợp với oxyt nhôm.

Sol silic là một chất kết dính rất hiệu quả khi vừa mới điều chế, vì khi đó oxyt silic (hay nói đúng hơn, các phân tử axit silicic) có độ polyme hoá thấp và chưa bị gel hoá. Sol oxyt silic nói chung là một hệ keo không bền, theo thời gian hệ đó sẽ bị già hoá do tạo gel. Tăng pH thúc đẩy sự tạo gel. Mặc dầu hydrogel oxyt silic được điều chế từ silicat natri được xem như một chất kết dính hiệu quả cho xúc tác zeolit, song nó vẫn không bằng sol oxyt silic.

Sol oxyt silic tạo ra các chất nền có hoạt tính xúc tác thấp, do không có mặt các nhóm OH axit. Tuy nhiên, khi kết hợp với khoáng sét, người ta tạo ra một chất nền có bề mặt riêng cao, thể tích mao quản tương đối lớn ($> 0,3 \text{ ml/g}$), với một lượng lớn mao quản rộng ($\sim 50\%$) có kích thước cỡ $500 - 2000 \text{ \AA}$, và do đó, nó rất thích hợp cho cracking các nguyên liệu nặng.

- Oxyt nhôm

Oxyt nhôm là một cấu tử quan trọng của nhiều chất xúc tác zeolit. Phụ thuộc vào loại, khối lượng và cách phối trí vào chất nền, oxyt nhôm có thể đóng các vai trò: (i) tăng hoạt tính xúc tác của chất nền, (ii) cải thiện độ bền mài mòn của chất xúc tác, (iii) cải thiện độ bền thủy nhiệt của chất xúc tác, (iv) "bẫy" kim loại trong các nguyên liệu nặng và (v) giảm phát thải SO_2 khi chế biến các nguyên liệu giàu lưu huỳnh (dầu chua). Trong một số trường hợp, oxyt nhôm được thêm vào chất xúc tác như những hạt oxyt riêng rẽ.

Pxodobomit (Pseudoboehmite) thường được sử dụng để chế tạo xúc tác. Pxodobomit có bề mặt riêng cao ($200 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$), là dạng oxyt monohidrat của nhôm, được điều chế bằng một số phương pháp: thủy phân alkoxit nhôm; tác dụng aluminat natri với sulfat nhôm; axit hoá aluminat kali hoặc thêm một bazơ vào một muối nhôm. Pxodobomit được đặc trưng bởi một pic rộng trong khoảng $10^\circ - 18^\circ$, đỉnh pic ở $13,5^\circ (2\theta)$ của phổ XRD. Sự có mặt của oxyt nhôm ở dạng pxodobomit trong chất xúc tác không chỉ làm tăng độ bền và hoạt tính xúc tác mà còn cải thiện độ mài mòn của chất xúc tác. Pxodobomit thường được peptit hoá trong nước axit (axit rất loãng), trộn với các hợp phần khác của chất xúc tác, tiếp đến, hỗn hợp đó được sấy phun. Để trở thành một chất kết dính tốt, pxodobomit phải dễ dàng peptit hoá.

Oxyt nhôm dehydrat hoá có độ axit đáng kể. Ví dụ, khi nhiệt độ nung tăng, độ axit của oxyt nhôm được điều chế bằng thủy phân isopropylat nhôm, đi qua hai giá trị cực đại ở 500°C và 800°C . Theo quá trình nung pxodobomiti chuyển dần thành $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ở khoảng 300°C và thành $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ở khoảng 870°C . $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có những nhóm OH axit (axit Brønsted) cũng như các tâm Lewis. Đó là vật liệu mao quản trung bình (mesopore) và mao quản lớn (macropore), trên bề mặt $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có 5 nhóm hydroxyl khác nhau ứng với các độ axit khác nhau. Lực axit của oxyt nhôm thấp hơn lực axit của aluminosilicat. Đồng kết tủa oxyt nhôm với một lượng nhỏ các oxyt khác (ví dụ oxyt Fe, Ca...) người ta có thể giảm các tâm axit mạnh, và tăng các tâm axit yếu và trung bình. Các ion natri bao bọc các tâm axit và làm

giảm hoạt tính xúc tác của oxyt nhôm. trong quá trình xử lý nhiệt - hơi nước, oxyt nhôm bị “già hoá”, bề mặt riêng giảm, các mao quản nhỏ bị chập lại, mao quản trung bình tăng lên.

Pxodobomit thường được sử dụng cùng với khoáng sét và một số hợp phần khác để tạo ra chất nền cho xúc tác zeolit. Ví dụ, thêm một lượng nhỏ của sol oxyt silic ổn định bằng amoni vào hỗn hợp oxyt nhôm - đất sét làm gia tăng độ bền mài mòn cơ học của chất xúc tác. Một vài aluminosilicat vô định hình được hình thành trong quá trình chế tạo chất xúc tác. Người ta cũng có thể tạo ra chất nền từ gel aluminosilicat, pxodobomit và khoáng sét.

Ngoài pxodobomit, một số hợp chất khác của nhôm cũng được sử dụng như là tiền chất của tác nhân kết dính dạng oxyt nhôm. Người ta thấy rằng, oxyt nhôm xuất phát từ clohydrol nhôm là một chất kết dính hiệu quả cho chất xúc tác chứa zeolit và khoáng sét. Clohydrol nhôm là polyme của clohydroxyt nhôm từ monome $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nung clohydrol nhôm chứa trong xúc tác làm thoát ra axit HCl và hình thành một chất xúc tác rất bền và chịu mài mòn.

- Aluminosilicagel

Trước khi phát hiện ra xúc tác FCC, người ta đã sử dụng aluminosilicagel như là chất xúc tác cracking. Trong thời gian đó, aluminosilicagel rất được chú ý nghiên cứu. Nhiều kiến thức kinh nghiệm từ thời kỳ đó vẫn được ứng dụng trong việc chế tạo chất nền cho xúc tác FCC hiện nay.

Phương pháp điều chế:

Aluminosilicagel tổng hợp sử dụng trong công nghiệp chế tạo chất xúc tác FCC có thể điều chế bằng các phương pháp:

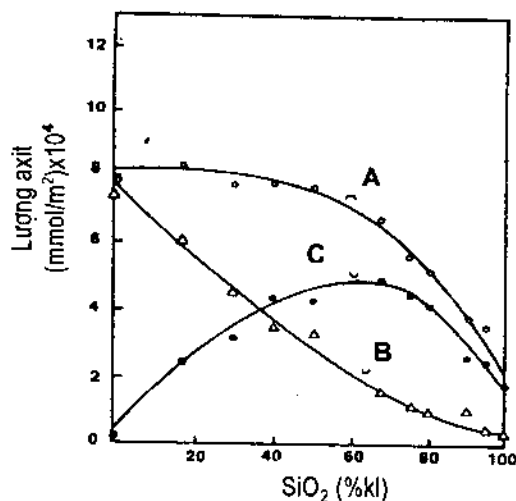
- i. Kết tủa hydroxyt nhôm và hydrogel oxit silic.
- ii. Phản ứng giữa sol oxyt silic và oxyt nhôm: thêm oxyt nhôm dưới dạng oxyt nhôm hydrat hoặc dung dịch muối nhôm vào sol oxyt silic.
- iii. Đồng kết tủa aluminosilicagel: dung dịch thủy tinh lỏng tác dụng với một vài muối nhôm trong những điều kiện cụ thể.
- iv. Thủy phân các dẫn xuất hữu cơ của nhôm và silic.

Các aluminosilicagel được điều chế từ silicat natri đều chứa các muối natri hoà tan trong nước. Vì tác dụng xấu của ion natri đối với xúc tác zeolit nên người ta phải rửa sạch các muối natri đó trước khi trộn gel vào zeolit và khoáng sét. Một số ion natri liên kết với hydrogel (gel ướt) có thể được loại bỏ bằng cách trao đổi ion với dung dịch amoni.

Tính chất

Rất nhiều tham số của quá trình điều chế aluminosilicagel ảnh hưởng đến tính chất của hydrogel như: tỉ số Si/Al, nồng độ oxyt, độ pH, tác nhân tạo gel, thời gian và nhiệt độ phản ứng, thời gian và nhiệt độ làm già, sự hiện diện của các cation...

Các aluminosilicagel có hàm lượng nhôm thấp ($10 \div 15\% \text{ Al}_2\text{O}_3$) nói chung có thể tích mao quản thấp, đường kính mao quản nhỏ, bề mặt riêng cao và có hoạt tính xúc tác thấp hơn gel chứa hàm lượng oxyt nhôm cao ($\sim 25\% \text{ Al}_2\text{O}_3$). Độ axit của gel thay đổi theo hàm lượng của oxyt nhôm : độ axit Brønsted đạt đến cực đại khoảng $\sim 70\% \text{ SiO}_2$, như trên hình 3.6.



Hình 3.6. Độ axit của aluminosilicagel biến đổi theo hàm lượng của oxyt silic (%):

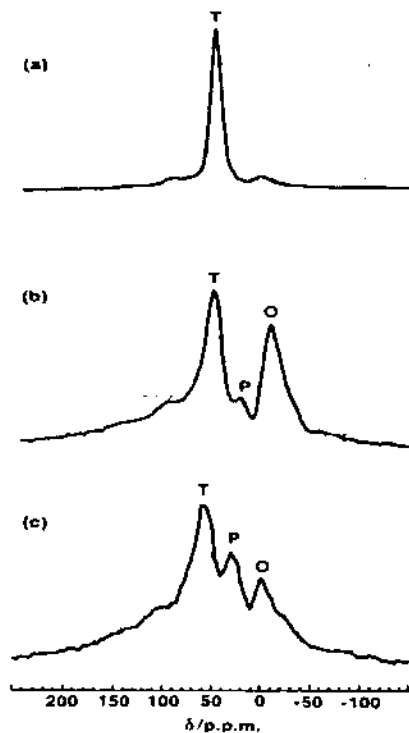
A độ axit tổng $H_0 \leq +1,5$; B độ axit Lewis; C, độ axit Brønsted ($C = A - B$)

(K. Tanabe, Solid acids and bases, Academic Press, New York, 1970).

Các tâm Brønsted có lực axit được phân bố trong một khoảng khá rộng ($-3 \geq H \geq -15$).

Cả hai loại tâm axit Brønsted và Lewis đều có mặt trong aluminosilicagel, tạo ra hoạt tính xúc tác của gel. Để giải thích sự hiện diện của các tâm axit, người ta giả thiết rằng, trong phản ứng giữa oxyt nhôm và oxyt silic, một số oxyt nhôm trở thành các cấu trúc có phối trí tứ diện nên mang một điện tích âm, và được bù trừ bởi một proton (tạo ra tâm axit Brønsted). Dehydrat hoá bằng cách xử lý nhiệt (nung) các tâm Brønsted chuyển thành các tâm Lewis. Tuy nhiên, trong gel $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ có hàm lượng SiO_2 cao, tỉ số Lewis/Brønsted vẫn không thay đổi đáng kể trong một khoảng nhiệt độ rộng. Người ta biết rằng, các mao quản trung bình và lớn dễ được hình thành khi tổng hợp aluminosilicagel ở pH cao, nồng độ cao và với sự có mặt của chất điều chỉnh cấu trúc mao quản.

Các cấu trúc khác nhau với các tâm axit khác nhau có thể tồn tại trên bề mặt các aluminosilicagel. Bằng nghiên cứu phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{27}Al -MAS-NMR, Gilson và cộng sự (J. P. Gilson et al. J. Chem. Soc. Commun 91, 1987) đã thấy rằng, gel của aluminosilicagel ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) vừa mới tổng hợp với tỉ số $\text{Si/Al} = 2,15$ chủ yếu chứa các dạng nhôm tứ diện, trong khi đó, trong các gel được xử lý nhiệt - hơi nước, tồn tại đồng thời cả nhôm ở dạng tứ diện, bát diện và liên kết phối trí 5 (hình 3.7). Trên phổ ^{29}Si -MAS-NMR của aluminosilicat vô định hình có một đám phổ rộng ~ 110 ppm đại diện cho oxyt silic.



Hình 3.7. Phổ ^{27}Al -MAS-NMR của gel $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($\text{Si}/\text{Al} = 2,15$); (A) gel mới tổng hợp; (B) gel được xử lý nhiệt — hơi nước ở 427°C , 4h; (C) gel được xử lý nhiệt - hơi nước ở 700°C , 4h (T: Al tứ diện, P: Al phối trí 5, O: Al bát diện).

Aluminosilicagel được cấu tạo gồm các hạt hình cầu nhỏ và ở trạng thái vô định hình theo kỹ thuật XRD. Gần đây, người ta phát hiện rằng có một số zeolit vô định hình theo XRD nhưng theo kỹ thuật IR thì đã hình thành các tinh thể (hoặc mầm tinh thể) rất nhỏ của zeolit, do đó dẫn đến giả thiết rằng, trong aluminosilicagel cũng đã có những cấu trúc tiền zeolit và do đó, gel có hoạt tính xúc tác. Diện tích bề mặt riêng của gel có thể thay đổi từ từ $100 + 600\text{m}^2/\text{g}$ tùy thuộc vào các yếu tố sau đây: điều kiện điều chế, cách sắp xếp của các hạt gel, kích thước hạt gel, khối lượng riêng, sự xử lý nhiệt - hơi nước... Các yếu tố đó cũng ảnh hưởng đến thể tích mao quản, sự phân bố kích thước mao quản trong gel. Nung gel trong hơi nước làm giảm diện tích bề mặt và thể tích mao quản, làm tăng kích thước mao quản là do sự hình thành các hạt gel lớn từ các hạt nhỏ, do sự sập (phá vỡ) của các mao quản nhỏ ($< 30 \text{ \AA}$). Xử lý nhiệt và nhiệt - hơi nước cũng có thể làm giảm độ axit và hoạt tính xúc tác của chất nền.

Aluminosilicagel cũng có khả năng trao đổi ion nhờ sự hiện diện của các ion Al tứ diện. Người ta cũng có thể trao đổi đất hiếm với aluminosilicagel để chế tạo chất nền cho xúc tác FCC nhằm gia tăng hoạt tính xúc tác, song cũng làm gia tăng coking và khí.

- Các oxýt hỗn hợp vô cơ khác

Trong nhiều bằng sáng chế, người ta sử dụng các oxýt hỗn hợp vô cơ để làm chất nền cho xúc tác FCC (bảng 3.4).

Bảng 3.4. Một số oxýt hỗn hợp vô cơ

Oxýt hỗn hợp (%mol)	Bề mặt riêng, m ² /g	Lực axit
Al ₂ O ₃ .SiO ₂ (94:6) ^a	270	+8,2
ZrO ₂ .SiO ₂ (88:12) ^b	440	-8,2 ÷ -7,2
Ga ₂ O ₃ .SiO ₂ (92,5:7,5) ^a	90	-8,2 ÷ -7,2
BeO.SiO ₂ (85:15) ^c	110	-6,4
MgO.SiO ₂ (70:30) ^c	450	-6,4
Y ₂ O ₃ .SiO ₂ (92,5:7,5) ^a	110	-5,6
La ₂ O ₃ .SiO ₂ (92,5:7,5) ^a	80	-5,6 ÷ -3,2
SnO.SiO ₂ (85:15) ^a	70	Yếu hơn La ₂ O ₃ .SiO ₂
PbO.SiO ₂ (85:15) ^a	100	Yếu hơn La ₂ O ₃ .SiO ₂

a: Hydrooxýt kim loại được kết tủa trên SiO₂ mịn.

b: Silicat etyl và nitrat zirconi đồng kết tủa.

c: Silicat etyl và axetat magie đồng kết tủa.

Ngoài aluminosilicagel, người ta còn sử dụng các chất nền chứa oxýt titan, oxýt zirconi, oxýt magie... các gel của TiO₂-SiO₂, ZrO₂-SiO₂, P₂O₅-SiO₂, Al₂O₃-MgO... Một vài chất nền chứa phosphat nhôm hoặc perovskit cùng với SiO₂ và/hoặc Al₂O₃.

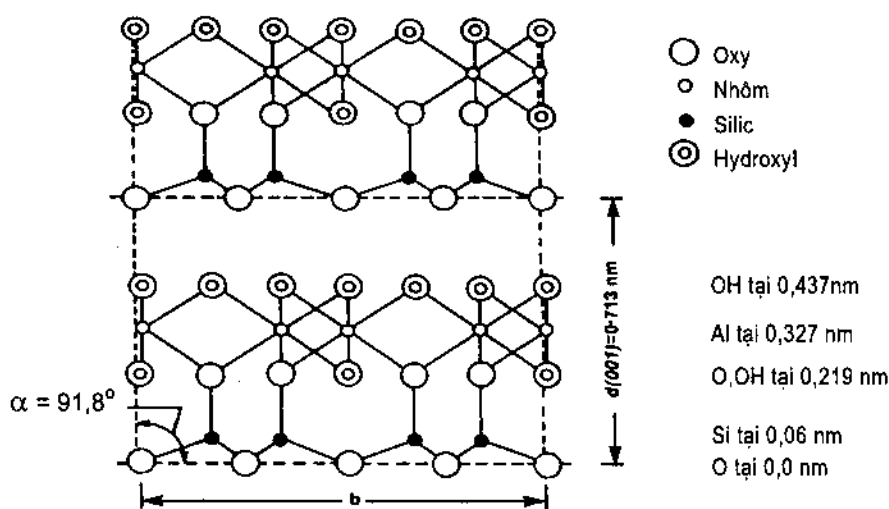
Các oxýt hỗn hợp vô cơ đó có nồng độ axit, bề mặt riêng, thể tích mao quản, phân bố kích thước mao quản và độ cứng khác nhau. Chúng tạo ra các tính chất vật lý và xúc tác cần thiết cho xúc tác FCC. Ví dụ, SiO₂.ZrO₂ có độ axit rất mạnh ($H \leq -8,2$) và bề mặt riêng cao (trên 400m²/g). SiO₂.ZrO₂ chứa các zirconi phối trí 6 mang điện tích -2. Bổ sung perovskit (CaTiO₃) vào xúc tác FCC nhằm cải thiện chỉ số octan của gasolin, nhưng làm giảm hiệu suất gasolin.

• Các vật liệu khoáng sét tự nhiên

- Khoáng sét tự nhiên

Các khoáng sét tự nhiên được sử dụng hầu như trong mọi chất xúc tác thương mại, ở dạng ngậm nước hoặc dạng được xử lý hoá học hoặc xử lý nhiệt. Ở dạng ngậm nước chúng có hoạt tính thấp, nhưng ảnh hưởng mạnh đến các tính chất vật lý của chất xúc tác. Nói chung, chất xúc tác chứa khoáng sét đều cứng hơn, chắc hơn và có độ mài mòn tốt hơn so với chất xúc tác có chất nền tổng hợp. Các khoáng sét tự nhiên còn đóng vai trò như chất "độn", vì thông thường chúng rẻ hơn các chất nền khác.

Nói chung sét được lựa chọn để chế tạo chất xúc tác FCC là kaolinit và halloysit. Chúng có cấu trúc 2 lớp, gồm các mạng xen kẽ của SiO_4 (tứ diện) và AlO_6 (bát diện) như trên hình 3.8. Thành phần lý tưởng của kaolinit là $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tuy nhiên, khoáng sét tự nhiên thường chứa các tạp chất như sắt, mangan, calci... và một số tạp chất khoáng khác (ví dụ quartz). Kaolinit khác với halloysit trong cách sắp xếp hình học các lớp cơ sở. Halloysit có thể bị dehydrat hoá không thuận nghịch và tạo thành metahalloysit. Khả năng trao đổi ion của các khoáng sét này thấp ($1 \div 10 \text{ mđlg/100g}$ khoáng sét). Người ta cho rằng tính chất trao đổi ion được tạo ra là do sự thay thế đồng hình của Al^{3+} trong mạng bát diện bởi Mg^{2+} ($\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$).



Hình 3.8. Cấu trúc lớp của kaolinit nhìn theo trục a

Có một số khoáng sét cũng được sử dụng trong chế tạo chất xúc tác FCC, như montmorillonit, illit... Montmorillonit là khoáng sét có cấu trúc 3 lớp giãn nở, gồm một mạng bát diện AlO_6 nằm giữa 2 mạng tứ diện SiO_4 . Loại khoáng sét này có khả năng trao đổi ion lớn hơn ($70 - 90 \text{ mđlg/100g}$ khoáng sét) so với kaolinit.

Các khoáng sét dùng để làm chất nền cho chất xúc tác FCC thương phẩm được tinh chế (làm sạch) và có kích thước trung bình của các hạt nhỏ (đa số là $2 \mu\text{m}$). Tinh chế để loại bỏ các tạp chất có hại cho hoạt tính xúc tác (ví dụ Fe) hoặc tạo ra những chất ô nhiễm môi trường. Kích thước hạt nhỏ, độ phân tán cao cải thiện độ bền mài mòn của chất xúc tác.

Chỉ với kaolinit không cần thêm chất phụ trợ nào khác, người ta cũng có thể chế tạo được chất xúc tác có độ bền mài mòn tốt: ép đùn một hỗn hợp ướt của NH_4Y và cao lanh, nung và xử lý nhiệt - hơi nước ở 700°C có thể tạo ra một chất xúc tác chịu mài mòn và rất hoạt động.

- Khoáng sét biến tính

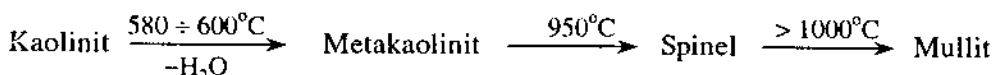
i. Xử lý hoá học

Các khoáng sét kaolinit, halloysit hoặc montmorillonit được xử lý bằng axit là các vật liệu có hoạt tính xúc tác tốt hơn so với khoáng sét tự nhiên ban đầu. Chính các khoáng sét được xử lý bằng axit này đã được sử dụng như là xúc tác cracking trước đây khi chưa tìm ra zeolit (M. Sittig, Refiner, 31(9), 203, 1952). Xử lý với mức độ vừa phải các khoáng sét tự nhiên bằng axit loãng, ví dụ axit sulfuric loãng, có thể tách bỏ các tạp chất sắt (tác nhân gia tăng sự tạo cốc và hydro). Xử lý axit có thể loại bớt nhôm, magie, kim loại kiềm thổ... làm gia tăng độ xốp và bề mặt của vật liệu, và thay thế một số cation bằng proton. Do đó, khoáng sét trở nên hoạt động xúc tác hơn. Bổ sung oxyt nhôm hoặc aluminosilicat tổng hợp vào khoáng sét xử lý axit làm tăng hoạt tính xúc tác. Nhiều khoáng sét xử lý axit đã được sử dụng trong chế tạo chất xúc tác FCC.

Một dạng khác của khoáng sét biến tính hoá học là sét pillar*. Người ta đã thử nghiệm chế tạo montmorillonit pillar bằng cách đưa các oligome của hydroxy-zirconi hoặc hydroxy-alumin vào các khe mạng của montmorillonit để tạo ra một chất xúc tác cracking. Chất xúc tác này có khả năng gia tăng giá trị octan như zeolit và cho hiệu suất LCO cao. Tuy nhiên, nhược điểm chủ yếu của loại sét pillar này là độ bền nhiệt và thuỷ nhiệt thấp, do đó cho đến nay, kết quả đó vẫn chưa được áp dụng vào xúc tác thương mại. Gần đây hơn, người ta chế tạo sét pillar dạng Al-rectonit. Dạng này có độ bền thuỷ nhiệt cao hơn và có hoạt tính xúc tác cracking tốt hơn sau khi đã xử lý nhiệt - hơi nước.

ii. Xử lý nhiệt

Trong quá trình nung, kaolinit trải qua các giai đoạn biến đổi pha như sau:



$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và cristobalit cũng có thể được hình thành ở nhiệt độ nung cao. Kỹ thuật DTA (phân tích nhiệt vi sai, differential thermal analysis) xác định rằng, phản ứng thu nhiệt hydrat hoá kaolinit xảy ra ở $\sim 600^\circ\text{C}$, sau đó một phản ứng toả nhiệt xảy ra $\sim 1000^\circ\text{C}$ tạo ra spinel/mullit.

Kaolinit nung ở $\sim 1000^\circ\text{C}$ được sử dụng trong việc tổng hợp trực tiếp zeolit. Hỗn hợp metakaolinit và silicat natri có thể chuyển một phần thành zeolit Y.

iii. Xử lý nhiệt và hoá học

Các khoáng sét được xử lý nhiệt và hoá học có thể được dùng làm chất nền cho chất xúc tác FCC. Ví dụ, người ta có thể chuyển kaolinit thành một hỗn hợp spinel/mullit bằng cách nung ở 1000°C , sau đó loại bớt SiO_2 khỏi spinel bằng xút. Hỗn hợp spinel/mullit đã xử

* Thuật ngữ này được dịch từ pillared clay. Đó là loại khoáng sét được "chèn" các cation kim loại vào giữa các lớp cấu trúc để "chống", "chèn" (pillared) làm bền các lớp cấu trúc đó. Có người dịch sét chống, sét chèn.

lý xút đó được sử dụng để chế tạo chất xúc tác FCC. Chất xúc tác này có độ bền thủy nhiệt tốt và rất hiệu quả trong phản ứng cracking nguyên liệu nặng (dầu cặn). Xúc tác chứa metakaolinit được xử lý bằng axit cũng có các tính chất tương tự.

Tóm lại, chất nền là một hợp phần khá quan trọng trong việc chế tạo chất xúc tác FCC. Chất nền có nhiệm vụ chủ yếu là tăng độ bền cơ học, độ bền nhiệt, thủy nhiệt, khả năng khuếch tán và điều chỉnh hợp lý tính chất xúc tác của chất xúc tác FCC. Chất nền thường bao gồm các oxit, hỗn hợp oxit tổng hợp và các khoáng sét tự nhiên được xử lý thích hợp (làm sạch, hoá học và nhiệt). Lựa chọn các hợp phần, xác định thành phần chất nền và kỹ thuật xử lý, chế tạo chất nền là một vấn đề khoa học và "nghệ thuật" trong công nghệ sản xuất chất xúc tác nói chung và cho chất xúc tác FCC nói riêng. Quy trình và vật liệu sản xuất chất xúc tác phụ thuộc chủ yếu vào mục đích cần đạt được của các nhà lọc dầu.

3.2.4. Các chất phụ trợ xúc tác

Công nghiệp lọc dầu ngày càng phải đối mặt với nhiều thách thức quan trọng. Trong đó có những luật lệ môi trường, yêu cầu nghiêm ngặt về chất lượng của nhiên liệu và phương cách hoạt động của các nhà máy lọc dầu. Người ta đòi hỏi phải sản xuất gasolin nhiều hơn, đồng thời phải tạo ra nhiều các sản phẩm khác, ví dụ như các alken nhẹ nhằm phục vụ cho công nghiệp hoá dầu. Do đó, trong những năm gần đây, người ta có khuynh hướng thêm một số chất phụ trợ (additive) vào chất xúc tác FCC như zeolit ZSM-5, zeolit β ,... và một số chất phụ trợ khác.

3.2.4.1. Zeolit ZSM-5

• *Vai trò phụ trợ xúc tác của ZSM-5 trong chất xúc tác FCC (Nguyễn Hữu Phú, Tạp chí Hoá học, T35, Số 36, tr8-22, 1997)*

Việc thêm ZSM-5 vào chất xúc tác FCC là một phương pháp quan trọng để tăng lượng alken nhẹ mà không làm tăng lượng cốc và khí. Thêm ZSM-5 dẫn đến sự gia tăng chỉ số octan của gasolin do tăng tỉ số iso/normal của các alkan và alken và tăng nồng độ hydrocarbon aromat trong gasolin. Đồng thời, nó làm tăng hiệu suất propen và giảm hiệu suất gasolin, làm tăng đồng thời cả isobuten và isobutan. Thêm ZSM-5 cũng làm giảm lượng metylpenten, hexan và heptan. Tăng lượng các C_5 sẽ làm tăng giá trị RVP (áp suất hơi của gasolin, Reid vapor pressure). Hiệu quả của ZSM-5 là làm thay đổi tính chất xúc tác cracking C_7 và các alken cao hơn. Điều đó tất nhiên kéo theo sự tăng thêm một lượng alkan C_5 và C_6 . C_6 lại có thể cracking tiếp thành alken nhẹ hơn.

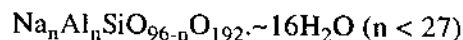
Khi ZSM-5 được phối liệu trong chất xúc tác cracking thì sự hấp phụ các alkyl thơm dễ dàng hơn nên dẫn đến tăng hiệu suất benzen. Với zeolit USY, tỉ số dealkyl hoá và cracking mạch nhánh nhỏ hơn so với ZSM-5. Người ta nhận thấy rằng, với 20% ZSM-5 trong xúc tác FCC, ở nhiệt độ cao, phản ứng chuyển dịch hydro cực kỳ chậm so với phản ứng cracking, thời gian tiếp xúc cho phản ứng cracking ngắn (0,1 - 0,5 sec), do đó hiệu suất propen và

buten có thể đạt được đến 35% (theo thể tích).

Zeolit ZSM-5 thực sự là một chất phụ trợ hiệu quả cho xúc tác FCC để làm gia tăng giá trị octan của gasolin và olefin nhẹ, đặc biệt là propen.

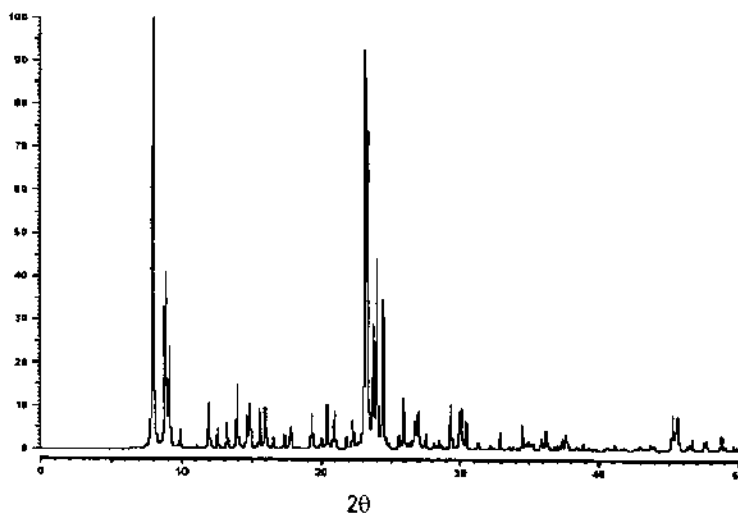
- *Thành phần hoá học và cấu trúc của zeolit ZSM-5*

Zeolit ZSM-5 được các nhà nghiên cứu hãng Mobil Oil phát minh năm 1972 (US patent 3702886). Công thức hoá học của ZSM-5 có dạng:



Zeolit ZSM-5 thuộc họ vật liệu pentasil, mã cấu trúc quốc tế gọi là MFI. Các dữ liệu tinh thể học cơ bản của ZSM-5 như sau:

Cấu trúc tinh thể cơ bản: octorhombic (orthorhombic) thuộc nhóm đối xứng Pnma , $a = 20,1$; $b = 19,9$; $c = 13,4$ Å. Mạng tinh thể của ZSM-5 chứa các tứ diện TO_4 (trong đó T là nguyên tố nằm ở tâm tứ diện, có thể là Si hoặc Al), các tứ diện đó liên kết với nhau thành đơn vị cấu trúc thứ cấp SBU (secondary unit building) dạng 5 cạnh: 5-1. Các SBU này lại kết nối với nhau tạo ra 2 hệ kênh mao quản cắt nhau, với cửa sổ mao quản là vòng 10 cạnh. Một hệ kênh mao quản song song với trục a của tinh thể cơ sở octorhombic, có dạng ziczác với kích thước cửa sổ gần tròn (5,4 - 5,6 Å), Một hệ kênh khác, thẳng và song song với trục b, có dạng cửa sổ hình elip (5,1x5,7 Å). Hai hệ kênh này cắt nhau: tạo ra một hốc rộng có kích thước cỡ 9 Å và là nơi định xứ các tâm axit mạnh đặc trưng cho hoạt tính xúc tác của zeolit ZSM-5 (P. Dejaire et al, J. Catal, 63, 331, 1980). Hình 3.9 là phổ XRD của ZSM-5 dạng bột.

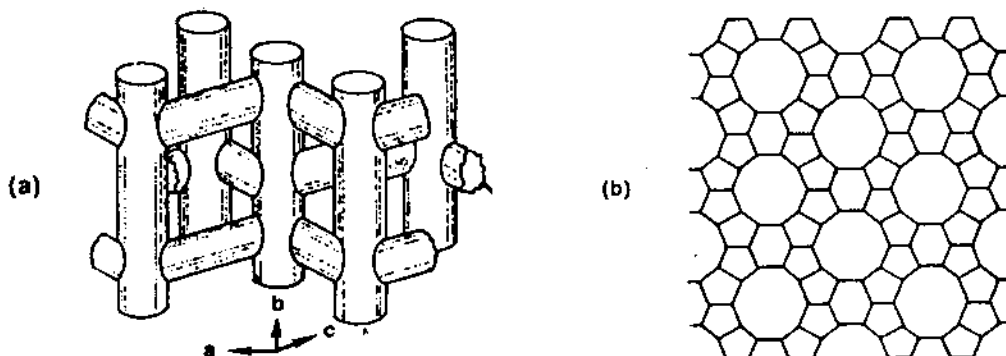


Hình 3.9. Phổ XRD dạng bột của ZSM-5.

ZSM-5 là zeolit có hàm lượng oxyt silic cao, tỉ số $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ có thể biến đổi từ 20 đến 8000. Khi hàm lượng Al_2O_3 tiến tới không (vật liệu chứa hoàn toàn oxyt silic) và vẫn giữ cấu trúc của MFI thì vật liệu có tên gọi silicalit. Ứng dụng các kỹ thuật MAS NMR,

XPR và hiển vi điện tử, người ta nhận thấy rằng, nhôm trong ZSM-5 phân bố không đồng đều, đặc biệt trong các tinh thể lớn ($> 5 \mu\text{m}$). Bề mặt tinh thể thường giàu nhôm so với toàn thể tinh thể.

Hình 3.10. Giới thiệu cấu trúc của ZSM-5.



Hình 3.10. Cấu trúc tinh thể của ZSM-5 (a) hệ kênh mao quản (b) sơ đồ mạng cấu trúc của ZSM-5.

• Tính chất

Nhiều tính chất của zeolit ZSM-5 thay đổi theo thành phần với tỉ số Si/Al. Ví dụ như: tính chất trao đổi ion, tính chất kỵ nước và tính chất xúc tác. Các tính chất đó thay đổi hầu như tuyến tính với hàm lượng nhôm: dung lượng trao đổi ion và hoạt tính xúc tác tăng theo hàm lượng nhôm, trong khi đó tính chất kỵ nước giảm. Các tính chất vật lý như: cấu trúc tinh thể, thể tích mao quản, mật độ mạng... không phụ thuộc vào tỉ số Si/Al.

Trong dạng proton, H-ZSM-5 có các tâm axit Brønsted và các tâm axit Lewis. Phổ hồng ngoại (IR) của H-ZSM-5 có một đám dao động mạnh trong vùng 3600cm^{-1} , đặc trưng cho nhóm OH định xứ trong chỗ giao nhau của 2 hệ kênh mao quản. Có thể nói H-ZSM-5 là xúc tác axit mạnh nhất so với các zeolit HY, H-mordenit... Các đám phổ $3720 \div 3740\text{cm}^{-1}$ là của các nhóm axit yếu, nhóm silanol (Si-OH) trên bề mặt tinh thể zeolit. Nồng độ của các tâm axit Brønsted mạnh tỉ lệ với nồng độ của Al trong mạng tinh thể. Tăng nhiệt độ nung ZSM-5 đến 400°C dẫn đến quá trình tách nhóm hydroxyl (OH), làm giảm các tâm axit Brønsted và tăng các tâm axit Lewis. Xử lý nhiệt - hơi nước gây ra quá trình tách nhôm khỏi mạng zeolit, làm giảm nồng độ các tâm OH axit mạnh. Đun nóng một hỗn hợp ẩm của ZSM-5/ Al_2O_3 hoặc xử lý nhiệt - hơi nước hỗn hợp ZSM-5/ Al_2O_3 có thể làm tăng hoạt tính xúc tác cracking và khả năng trao đổi ion của zeolit. Người ta giả thiết hiệu ứng đó là do hiệu ứng thâm nhập của Al vào trong mạng zeolit.

Ngoài tính chất axit mạnh của H-ZSM-5, zeolit này còn có một tính chất xúc tác nổi bật: đó là tính chất chọn lọc hình dạng.

Tính chất xúc tác chọn lọc hình dạng là yếu tố “then chốt” làm gia tăng chỉ số octan của gasolin khi ZSM-5 được sử dụng làm chất phụ trợ cho chất xúc tác cracking FCC.

Tính chất chọn lọc hình dạng (CLHD) xuất phát từ khả năng hạn chế kích thước và hình dạng các phân tử khuếch tán vào và ra khỏi kênh mao quản của zeolit.

Tính chất CLHD có thể miêu tả cụ thể hơn: (a) theo *chất phản ứng*, nghĩa là loại bỏ các phân tử tham gia phản ứng có kích thước lớn hơn kích thước cửa sổ mao quản của zeolit. (b) theo *sản phẩm phản ứng*, nghĩa là chỉ những phân tử sản phẩm phản ứng được hình thành phải có kích thước nhỏ hơn kích thước mao quản zeolit thì mới “thoát” (khuếch tán) ra ngoài tinh thể zeolit, (c) theo *trạng thái trung gian*, nghĩa là những phản ứng thực hiện qua những trạng thái trung gian cồng kềnh, có kích thước lớn hơn kích thước mao quản, thì không xảy ra, chỉ ưu tiên cho các phản ứng xảy ra qua các trạng thái trung gian kích thước nhỏ.

Ngoài yếu tố hình học, độ chọn lọc hình dạng còn phụ thuộc vào các hiệu ứng tĩnh điện tạo ra từ tương tác giữa trường điện tích ở cửa sổ mao quản và moment lưỡng cực của phân tử tham gia phản ứng. Những tương tác đó có thể thuận lợi hay ngăn cản sự khuếch tán của các phân tử vào bên trong zeolit. Độ chọn lọc hình dạng của zeolit có thể thay đổi nhờ các hiệu ứng trao đổi ion, tách nhôm khỏi mạng tinh thể, thay đổi tỉ số Si/Al hoặc bất kỳ một tác động có ảnh hưởng đến kích thước và cấu trúc hình học của mao quản.

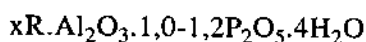
Tính chất chọn lọc hình dạng của zeolit thường được đặc trưng bởi “chỉ số cản trở”. Chỉ số đó được xác định bởi tỉ số tốc độ cracking của *n*-hexan và 3-methylpentan. Zeolit có kích thước mao quản lớn như X, Y, β và L có *chỉ số cản trở* lớn hơn 1, zeolit mao quản trung bình như ZSM-5, ZSM-11 hoặc ZSM-22 có *chỉ số cản trở* giữa 1 và 12, và các zeolit mao quản nhỏ, chỉ số đó cao hơn 12. *Chỉ số cản trở* giảm khi nhiệt độ tăng.

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

Theo một số bằng phát minh (Eur. Pat. Appl. 208,409, 1987, US Pat. 4,764,269, 1988, US Pat. 4,734,285, 1988), vật liệu rây phân tử dạng aluminophosphat và dẫn xuất được thêm vào chất xúc tác FCC để làm tăng chỉ số octan của gasolin. Mặc dầu cho đến nay, các xúc tác đó chưa được thương mại hoá, song chúng tôi cũng trình bày một số đặc điểm cơ bản của vật liệu đó.

• $AlPO_4$ -n

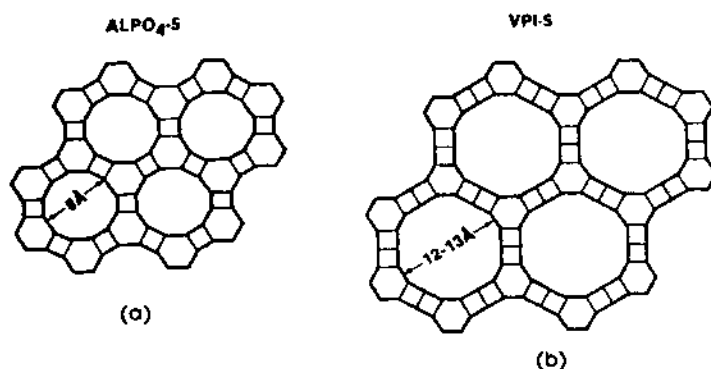
Trong những năm đầu của thập kỷ 80 thế kỷ trước, một hệ vật liệu RPT mới được phát hiện bởi các nhà nghiên cứu của hãng Union Carbide, Wilson và cộng sự (S. T. Wilson et al. J. Am. Chem. Soc. 104, 1146, 1982, US Pat. 4,310,440, 1982). Họ đã tổng hợp thành công các aluminophosphat tinh thể $AlPO_4$ có cấu trúc mao quản nhỏ bằng phương pháp thủy nhiệt, xuất phát từ oxyt nhôm hydrat, axit phosphoric và chất tạo cấu trúc hữu cơ, như amin và muối amoni bậc 4. Thành phần hoá học của vật liệu đó là:



trong đó, R là chất tạo cấu trúc hữu cơ.

Các vật liệu RPT này được tạo ra từ các tứ diện AlO_2 và PO_2 nối với nhau thành một mạng tinh thể không gian 3 chiều và trung hoà điện tích, cấu trúc của từng loại aluminophosphat tùy thuộc vào điều kiện điều chế. Trong mạng cấu trúc không tồn tại các liên kết Al-O-Al, P-O-P. Các chất tạo cấu trúc hữu cơ đóng vai trò rất quan trọng trong việc hình thành cấu trúc tinh thể. Khoảng 20 cấu trúc $AlPO_4$ khác nhau đã được phát hiện, trong đó 13 cấu trúc là vật liệu mao quản nhỏ. Danh pháp của các vật liệu này là $AlPO_4-n$, trong đó n biểu thị kiểu cấu trúc. Ví dụ, người ta đã biết $AlPO_4-17$ (có cấu trúc erionit) hoặc $AlPO_4-20$ (có cấu trúc sodalit).

$AlPO_4-5$ có cấu trúc gồm các vòng 4 và 6 cạnh, nối với nhau để tạo ra các kênh mao quản với 12 cạnh và đường kính cỡ $\sim 8 \text{ \AA}$ (hình 3.11).



Hình 3.11. Cấu trúc của vật liệu RPT $AlPO_4$: (a) sơ đồ mạng của $AlPO_4-5$ (b) sơ đồ mạng của VPI-5.

Độ rỗng cấu trúc của vật liệu RPT $AlPO_4$ biến đổi từ các hệ mao quản nhỏ ($\sim 3 \text{ \AA}$) đến hệ mao quản rộng ($\sim 8 \text{ \AA}$): từ 0,04 đến 0,35 cm^3/g . Vì mạng cấu trúc của $AlPO_4-n$ trung hoà điện tích nên chúng không có khả năng trao đổi ion. Tuy nhiên các vật liệu này tương đối bền nhiệt và thủy nhiệt. Vật liệu $AlPO_4-n$ có độ axit bề mặt rất nhỏ, do đó bị hạn chế trong chế tạo chất xúc tác cracking.

• Các vật liệu SAPO, MeAPO, MeAPSO

Xuất phát từ vật liệu aluminophosphat tinh thể có mao quản, người ta có thể điều chế một họ vật liệu RPT mới có cấu trúc tinh thể bằng cách thay thế đồng hình một số nguyên tố khác nhau vào mạng $AlPO_4$. Các nguyên tố thế đồng hình có thể là các cation có hoá trị 1+ đến hoá trị 5+. Cả Al và P đều có thể bị thay thế đồng hình, song chỉ Al được thế bởi các ion hoá trị 2 và P bởi các ion hoá trị 4 thì mới tạo ra các vật liệu có khả năng trao đổi ion và mới tạo ra độ axit Brønsted đáng kể. Sau đây là một số ví dụ minh hoạ.

Thêm silic vào mạng cấu trúc của hệ aluminophosphat có thể tạo ra một vật liệu RPT mới là silico aluminophosphat (SAPO). Vật liệu này được tổng hợp thủy nhiệt từ một hỗn hợp chứa oxyt nhôm hydrat, axit phosphoric, sol oxyt silic và chất tạo cấu trúc. Cấu trúc của SAPO có cùng cấu trúc với AlPO_4 tương ứng. 13 cấu trúc SAPO đã được tổng hợp, trong số đó có một số cấu trúc tương tự cấu trúc zeolit. SAPO ở dạng khan có thành phần $0 \div 0,3\text{R}(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, trong đó R là chất tạo cấu trúc, $x = 0,04 \div 0,80$. Tính chất hấp phụ, kích thước mao quản, độ bền nhiệt và thủy nhiệt của SAPO tương tự như của AlPO_4 . SAPO có độ ưa nước (hydrophilic) vừa phải, có độ axit từ thấp đến trung bình, tùy thuộc vào nồng độ của silic và kiểu cấu trúc hình thành. Nhiều vật liệu SAPO có hàm lượng silic cao nhưng hoạt tính xúc tác vẫn thấp hơn so với zeolit. Tuy nhiên, người ta nhận thấy rằng, vật liệu SAPO-37 là một xúc tác cracking rất tốt. Ngoài ra, các SAPO-5, SAPO-40 cũng được sử dụng trong một số bằng phát minh chế tạo xúc tác FCC tăng chỉ số octan.

Việc thay đổi đồng hình một số ion kim loại vào mạng cấu trúc AlPO_4 có thể tạo ra các aluminophosphat kim loại (MeAPO), còn thay thế đồng hình một số ion kim loại vào mạng cấu trúc SAPO thì lại tạo ra vật liệu silico aluminosilicat kim loại (MeAPSO). Các vật liệu MeAPO, MeAPSO được tổng hợp thủy nhiệt từ một hệ gel hoạt động của aluminophosphat chứa các nguyên tố thay thế đồng hình, các amin hữu cơ hoặc các muối amoni bậc 4. Thành phần hoá học của vật liệu MeAPO là $0-0,3\text{R}(\text{Me}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, trong đó R là chất tạo cấu trúc, $x = 0,01 \div 0,25$. Các tính chất của vật liệu MeAPO cũng tương tự như của vật liệu AlPO_4 -n ban đầu. Độ bền nhiệt và thủy nhiệt của MeAPO thấp hơn một ít so với AlPO_4 và SAPO tương ứng. MeAPO được xem như là vật liệu tạo ra từ sự thay thế đồng hình của các kim loại hoá trị 2 hoặc 3 cho Al để tạo ra một mạng chứa điện tích âm (khi thế với Me^{2+}) hoặc mạng trung hoà điện (khi thế với Me^{3+}). Điện tích âm bề mặt của vật liệu MeAPO tạo ra tính chất trao đổi ion và do đó có thể tạo ra các tâm axit Brønsted.

Năm 1988, Davis và cộng sự (Davis et al, Nature 331(6158), 698, 1988) đã tìm ra một loại vật liệu RPT AlPO_4 có cửa sổ mao quản là vòng 12 cạnh, đường kính $12 \div 13 \text{ \AA}$. Đó là cửa sổ có đường kính lớn hơn bất kỳ một loại cửa sổ nào khác của các zeolit hiện có. Cấu trúc mới đó được đặt tên là VPI-5 (xem hình 3.11b). Nếu vật liệu này có độ bền nhiệt và thủy nhiệt tốt thì nó cũng sẽ có vai trò rất quan trọng trong chế tạo xúc tác FCC.

3.2.4.3. Các loại vật liệu khác

Trong vài thập kỷ vừa qua và hiện nay, các nhà khoa học đang hết sức quan tâm nghiên cứu chế tạo các vật liệu RPT có kích thước mao quản lớn hơn kích thước mao quản của zeolit Y ($\sim 7,4 \text{ \AA}$), có độ bền nhiệt và thủy nhiệt tốt và có độ axit bề mặt cao để xúc tác cho quá trình chuyển hoá các hydrocacbon trong phần dầu cặn, nghĩa là để tận dụng tối đa nguồn dầu mỏ hiện có.

Người ta đã dùng zeolit mordenit hoặc mordenit cùng với zeolit USY để gia tăng chỉ

số octan của gasolin. Ngoài ZSM-5, người ta còn dùng các zeolit khác ZSM-11, ZSM-22, ZSM-35, ZSM-38, β , offrerit... để làm chất phụ trợ xúc tác cho chất xúc tác FCC.

Đặc biệt gần đây nhất, một số công bố của S. Kaliaguine và Đỗ Trọng Ôn (Trong Ôn D., S. Kaliaguine et al, Appl. Catal A: General, 222, 299-357, 2001; Do Trong - Ôn, Research signport 37/661 Fort P.O, Trivanchum - 695023 Khala, India, 2003) đã tổng hợp các vật liệu mao quản trung bình mà thành mao quản được "tinh thể hoá" để gia tăng độ bền nhiệt, thuỷ nhiệt và độ axit của vật liệu. Một trong những ý đồ của các tác giả đó là chế tạo các chất xúc tác cracking cho các hydrocacbon phân tử lớn.

Mặc dù có rất nhiều ý tưởng về thử nghiệm chế tạo chất xúc tác cracking với các zeolit phụ trợ khác nhau và các vật liệu RPT mới. Song cho tới nay, vẫn chưa có một hệ xúc tác nào được thương mại hoá và nổi trội hơn hệ xúc tác ZSM-5/Y/pha nền 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.

Tóm lại, do yêu cầu nâng cao chất lượng của gasolin và một số sản phẩm cracking khác, người ta thường bổ sung một số chất phụ trợ xúc tác vào chất xúc tác FCC.

Hiện nay, zeolit ZSM-5 là một chất phụ trợ xúc tác có hiệu quả nhất cho zeolit Y trong chất xúc tác FCC thương mại. Các chất phụ trợ khác như mordenit, VPI-5, zeolit β và một số hệ 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.

3.3. Chế tạo chất xúc tác FCC

Có rất nhiều phương pháp chế tạo chất xúc tác FCC đã được công bố trong rất nhiều bằng sáng chế phát minh. Trong mục này, chúng ta chỉ xem xét một số phương pháp thường hay được các nhà sản xuất xúc tác sử dụng nhất.

3.3.1. Phân loại các phương pháp sản xuất chất xúc tác FCC

Chất xúc tác FCC có thể được sản xuất theo hai phương pháp chính:

- i. Các zeolit được tổng hợp trước, sau đó mới phối trộn vào chất nền.
- ii. Zeolit được hình thành (kết tinh) trong pha nền khoáng sét tự nhiên.

Phương pháp thứ nhất hầu như được tất cả các nhà sản xuất chất xúc tác FCC sử dụng. Với phương pháp này có hai điều khác biệt:

- Zeolit được trao đổi ion với các cation cần thiết, sau đó mới phối trộn vào chất nền (I).
- Zeolit được trao đổi ion sau khi phối trộn với pha nền (II).

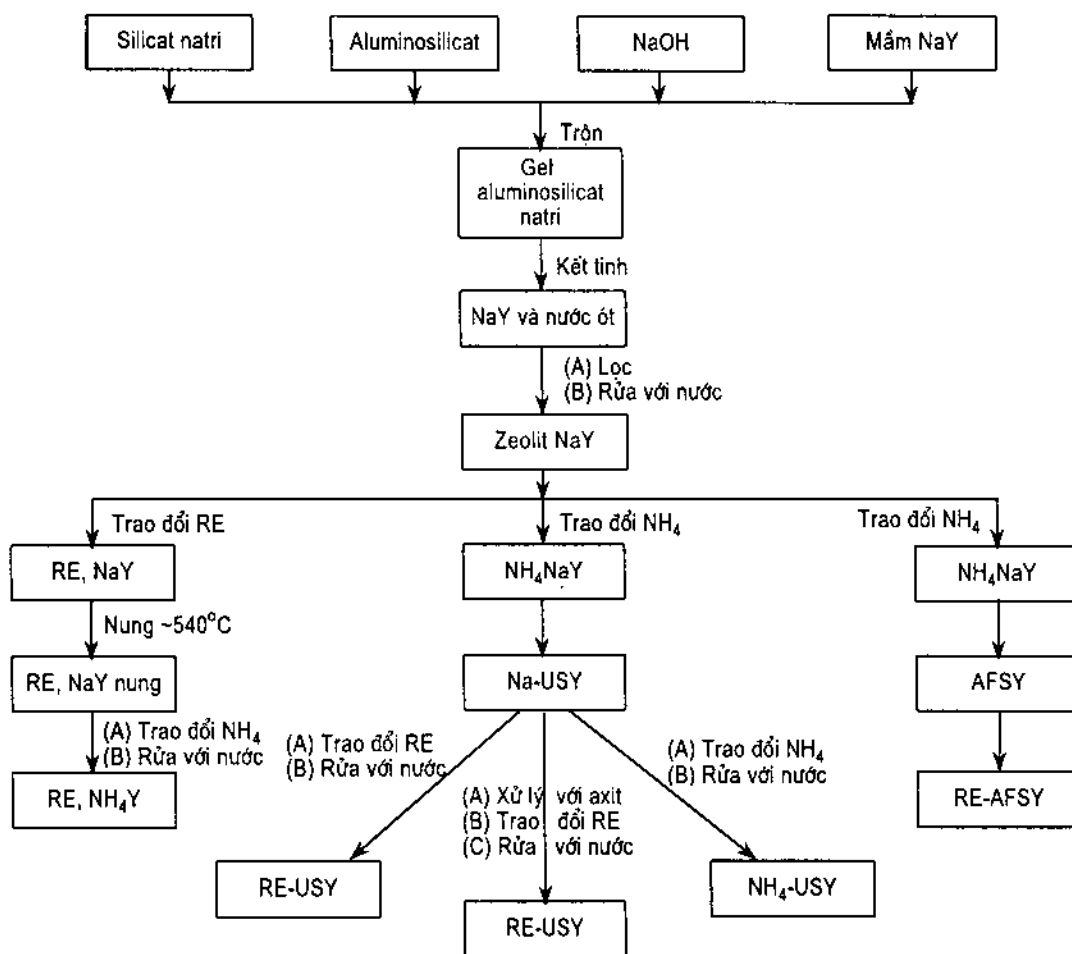
Sản xuất chất xúc tác FCC theo cách (I) thường gồm các bước: (a) tổng hợp, trao đổi ion và biến tính cấu trúc zeolit, (b) phối trộn zeolit với pha nền và (c) sấy phun hỗn hợp xúc

tác (zeolit + pha nền); theo cách (II), zeolit sau khi tổng hợp được trộn vào pha nền và sấy phun, tiếp đến tiến hành trao đổi ion.

3.3.2. Chế tạo các zeolit

3.3.2.1. Zeolit Y

Hình 3.12 giới thiệu một sơ đồ kết tinh, trao đổi ion và biến tính cấu trúc của zeolit Y.



Hình 3.12. Sơ đồ kết tinh, trao đổi ion và biến tính cấu trúc zeolit Y
(RE: cation nguyên tố đất hiếm).

Zeolit Y thường được điều chế ở dạng NaY từ nguồn silic (chủ yếu là silicat natri), nguồn nhôm (aluminat natri) và hydroxyt natri. Một số chất “mắm” để khơi mào cho quá trình kết tinh NaY cũng được thêm vào hỗn hợp gel tổng hợp zeolit. Sự kết tinh thường được tiến hành trong một thiết bị kết tinh lớn, kéo dài từ 8 giờ cho đến vài ngày, tùy thuộc vào

nguồn nguyên liệu ban đầu, điều kiện kết tinh, độ tinh thể của zeolit và thành phần hoá học của zeolit sản phẩm.

Zeolit sau khi kết tinh được tách ra khỏi pha lỏng bằng các máy lọc ly tâm và rửa bằng nước. NaY có chất lượng tốt phải có tỉ số $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 5$, bề mặt riêng khoảng $800\text{m}^2/\text{g}$, độ tinh thể cao (so với zeolit chuẩn). Tạp chất không đáng kể (phát hiện bằng XRD), kích thước hạt cỡ $1 \div 5\mu\text{m}$.

3.3.2.2. Trao đổi ion

NaY sau khi tổng hợp được trao đổi ion với các cation đất hiếm (RE) hoặc/và với NH_4^+ để chuyển zeolit NaY về dạng hoạt động và bền thủy nhiệt.

Sự trao đổi ion được thực hiện trong một thùng trao đổi ion hoặc trong một máy lọc vát ngang. Trong thùng, zeolit được ngâm với dung dịch chứa ion trao đổi ở nhiệt độ, pH, nồng độ, thời gian... quy định. Sau đó, zeolit đã trao đổi ion được lọc và rửa bằng nước. Trong máy lọc, zeolit được cho vào các ngăn lọc với dung dịch trao đổi ion sau đó được rẩy khô và rửa nước.

Các muối đất hiếm dùng cho trao đổi ion thường được sử dụng ở dạng clorua của hai loại quặng tự nhiên là bastnasit và monazit. Các đất hiếm tự nhiên thường gồm xeri, lantan, neodim và paraseodim và một lượng ít hơn của samari, gadolini... (bảng 3.5)

Bảng 3.5. Thành phần của quặng đất hiếm

Đất hiếm	Nomazit (%)	Bastnactic (%)
Xeri	46	50
Lantan	24	33
Neodim	17	12
Paraseodim	6	4
Samari	3	0,5
Gadolini	2	0,2
Khác	2	0,3

Để sản xuất chất xúc tác FCC, nhiều nhà sản xuất thường tách bột xeri. Sự trao đổi ion được thực hiện trong dung dịch axit với $\text{pH} = 3,5 \div 5,0$ để tránh sự kết tủa của các ion đất hiếm trong quá trình trao đổi và để hạn chế sự oxy hoá Ce^{3+} thành Ce^{4+} .

Sau khi trao đổi với các ion đất hiếm, zeolit Y vẫn còn chứa $3 \div 6\% \text{Na}_2\text{O}$. Để loại bỏ hết các ion natri còn lại, zeolit lại được sấy nhanh, nung từ $425 \div 760^\circ\text{C}$ trong lò quay và sau đó lại trao đổi với dung dịch sulfat amoni. Khi muốn điều chế zeolit Y có mức độ trao đổi ion cao với các ion đất hiếm, người ta có thể trao đổi ion 2 lần với dung dịch đất hiếm, sau mỗi lần trao đổi, zeolit được sấy, nung ở nhiệt độ cao, để các ion đất hiếm có thể thâm nhập vào các vị trí khó trao đổi S_1, S_2 . Zeolit ở dạng $\text{RE-NH}_4\text{Y}$ có thể được điều chế bằng cách

trao đổi đồng thời với dung dịch chứa ion NH_4^+ và đất hiếm.

Dạng cuối cùng của zeolit đã trao đổi ($\text{RE-NH}_4\text{Y}$) chứa khoảng 16% oxyt đất hiếm, ít hơn 1% Na_2O (dạng khô). Trong thực tế, hàm lượng đất hiếm trong xúc tác FCC biến đổi tùy theo yêu cầu sản xuất, vì hàm lượng đất hiếm tác động đến hoạt tính, độ chọn lọc xúc tác, độ bền cũng như chỉ số octan của gasolin. Sau khi nung, dạng $\text{RE-NH}_4\text{Y}$ chuyển thành dạng RE-HY .

3.3.2.3. Biến tính cấu trúc của zeolit Y

Trong sản xuất chất xúc tác FCC, zeolit Y thường được sử dụng ở dạng siêu bền (ultrastable) USY. Zeolit USY được điều chế bằng các phương pháp như đã trình bày ở mục 3.2.2.1.

• Zeolit USY

Để điều chế zeolit USY, NaY được trao đổi amoni để giảm hàm lượng natri đến 3 hoặc 4% Na_2O . Zeolit được trao đổi một phần với NH_4^+ sau đó được nung ở nhiệt độ cao ($\sim 760^\circ\text{C}$) với hơi nước để ổn định cấu trúc zeolit và giảm bớt lượng natri còn lại. Trong sản xuất công nghiệp, zeolit được nung trong các lò quay. Sự trao đổi ion với NH_4^+ được thực hiện tiếp tục cho đến khi hàm lượng natri trong zeolit đạt đến mức thấp hơn 1% Na_2O và có kích thước ô mạng tinh thể cơ sở khoảng $24,55 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Tỷ số $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ cao, kích thước tinh thể cơ sở thấp và hàm lượng natri nhỏ là các tiêu chuẩn cơ bản trong việc điều chế xúc tác FCC gia tăng giá trị octan.

Để điều chế zeolit Y có hoạt tính xúc tác cao hơn, người ta thường trao đổi với đất hiếm, cụ thể là, với dung dịch các muối clorua đất hiếm. Hàm lượng đất hiếm đưa vào zeolit tùy thuộc vào mối quan hệ giữa hoạt tính, độ chọn lọc gasolin và sự biến đổi chỉ số octan.

• Xử lý zeolit USY bằng axit

Zeolit USY được xử lý axit nhằm tách Al ngoài mạng và các ion natri còn lại. Việc xử lý có thể được thực hiện bằng một dung dịch axit hoặc bằng một chất (nhựa) trao đổi dạng H^+ . Điều kiện xử lý được lựa chọn (nồng độ axit, nhiệt độ, thời gian xử lý...) để đạt đến một hàm lượng thấp của Al ngoài mạng. Thông thường, người ta xử lý axit để tạo ra một zeolit có tỷ số $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: $6,5 \div 12$ ứng với hoạt tính xúc tác tốt nhất, hàm lượng natri giảm xuống khoảng 0,1% Na_2O . USY sau khi được xử lý axit có thể được trao đổi với các cation đất hiếm để tăng hoạt tính xúc tác.

• Zeolit AFSY

Đó là zeolit Y được xử lý $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ thường được ký hiệu là AFSY. Zeolit này được chế tạo bởi hãng Union Carbide (Union Carbide Company) và được hãng Katalistiks Company sử dụng để làm chất xúc tác FCC dưới nhãn hiệu thương mại là LZ-210. AFSY được điều chế bằng cách xử lý zeolit Y với dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ở pH xác định. Vì quá trình tách nhôm khỏi mạng lưới nhanh hơn quá trình silic lấp đầy “lỗ trống” trong mạng, nên độ tinh

thể của zeolit giảm. Sự suy giảm độ tinh thể của zeolit có thể hạn chế ở mức tối thiểu bằng cách khống chế chặt chẽ điều kiện thực hiện phản ứng. Bằng cách tăng pH phản ứng (trong khoảng 3 ÷ 7) và giảm nồng độ $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, tốc độ tách nhôm có thể giảm. Tăng nhiệt độ phản ứng làm tăng tốc lấp đầy “lỗ trống” mạng bằng silic.

Hợp chất $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ được tạo ra và phải loại khỏi zeolit bằng cách rửa nước một cách cẩn thận. Bởi vì hợp chất đó rất có hại cho độ bền nhiệt của zeolit. Tỷ số $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ có thể đạt được 6 ÷ 15, tùy thuộc vào điều kiện xử lý. Zeolit AFSY, sau đó, có thể trao đổi với các cation thích hợp, thường là các cation đất hiếm.

Giá thành chế tạo AFSY cao hơn zeolit bình thường.

- *Zeolit phụ trợ (ZSM-5)*

ZSM-5 là zeolit đóng vai trò chất phụ trợ cho chất xúc tác FCC để làm gia tăng chỉ số octan của gasolin. ZSM-5 được đưa vào chất nền của chất xúc tác trước khi được trộn đều và sấy phun. ZSM-5 thường được sử dụng ở dạng trao đổi với NH_4^+ , đôi khi cũng ở dạng Zn-ZSM-5, Cd-ZSM-5...

Người ta có thể sử dụng ZSM-5 ở dạng một chất phụ trợ riêng rẽ. Trong trường hợp này, ZSM-5 được trộn với một chất kết dính trợ rồi sấy phun. Ví dụ, một chất phụ trợ xúc tác ZSM-5 thương mại được điều chế với 25% ZSM-5 trong chất kết dính trợ, có các tính chất vật lý sau đây: kích thước hạt = 74 μm , chỉ số mài mòn Davison = 5, bề mặt riêng = 100 m^2/g , thể tích mao quản = 0,41 ml/g (Intercat, Technical data sheet for z-cat, 1988).

- *Xúc tác chứa hỗn hợp zeolit*

Ngoài các zeolit Y có hàm lượng silic cao (viết tắt là HSY), còn có một số xúc tác FCC gia tăng chỉ số octan được chế tạo với một hỗn hợp gồm 2 hoặc nhiều zeolit, ví dụ như RE, HY + USY; RE, HY + RE-USY; RE, HY + USY xử lý axit. Ngoài zeolit Y, chất xúc tác còn chứa zeolit ZSM-5, mordenit và một số zeolit mao quản trung bình và mao quản nhỏ khác. Bằng cách đó, các nhà sản xuất có thể dễ dàng điều chỉnh thành phần của xúc tác sao cho phù hợp với yêu cầu của chất lượng sản phẩm để ra. Ví dụ, khi mục đích tăng chỉ số octan là chủ yếu thì zeolit USY là hợp phần chính của chất xúc tác. Khi cần tăng giá trị octan-barrel, hàm lượng của zeolit RE, HY hoặc HSY trao đổi RE là chủ yếu. Tuy nhiên vì các zeolit có mức độ suy giảm hoạt tính khác nhau do đó người ta cần phải lưu ý đến sự biến đổi hoạt tính và độ chọn lọc xúc tác của các chất xúc tác này trong khi sử dụng.

3.3.3. Chất nền và quy trình chế tạo chất xúc tác FCC

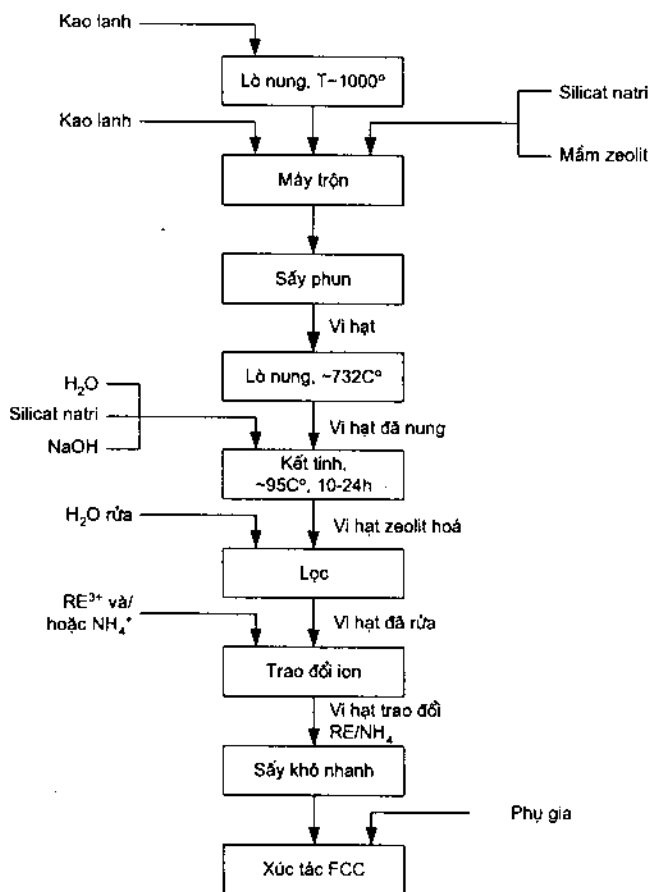
Hầu hết các chất nền để sản xuất chất xúc tác FCC đều là các oxyt vô cơ tổng hợp (chủ yếu là oxyt nhôm) và các hợp phần tự nhiên - khoáng sét. Zeolit được phân tán tốt trong các hợp phần của pha nền rồi được sấy phun. Một sơ đồ sản xuất chất xúc tác FCC được giới thiệu ở hình 3.13.

ion đất hiếm để tách bỏ ion natri, chuyển zeolit về dạng hoạt động xúc tác. sau đó, tiến hành rửa, lọc và sấy khô vật liệu nhận được. Quy trình điều chế được mô tả như trên hình 3.14.

Thành phần chứa zeolit - đất hiếm và chất nền gồm SiO_2 vô định hình và khoáng sét. Chất xúc tác này có giá thành không cao, có độ mài mòn tốt, nhưng chất nền có mao quản nhỏ và bề mặt riêng thấp, và do đó không tác động đáng kể đến hoạt tính xúc tác cracking.

• *Chất nền khoáng sét*

Người ta có thể điều chế chất xúc tác FCC với chất nền khoáng sét theo sơ đồ sau (hình 3.15): (i) sét kaolinit mịn dạng hydrat được nung ở khoảng 1000°C , khi đó sét chuyển thành dạng spinel, (ii) sét đã nung được hoà với muối và một ít sét kaolinit hydrat, silicat natri và “mầm” zeolit. (iii) Hỗn hợp ướt đó được sấy và các hạt vi cầu được nung ở 732°C để chuyển kaolinit hydrat thành metakaolinit. Hai dạng sét đã nung (spinel và metakaolinit) liên kết với nhau trong hạt vi cầu bởi chất kết dính silicat natri. (iv) Các hạt vi cầu sau khi nung được zeolit hoá với dung dịch silicat natri và xút ở $90 \div 95^\circ\text{C}$ khoảng 20 h, trong quá trình đó có sự hình thành zeolit bên trong các hạt vật liệu vi cầu. (v) Các hạt vi cầu được zeolit hoá một phần lại được trao đổi ion với các cation cần thiết.



Hình 3.15. Sơ đồ sản xuất chất xúc tác FCC theo quy trình kết tinh zeolit tại chỗ (in situ).

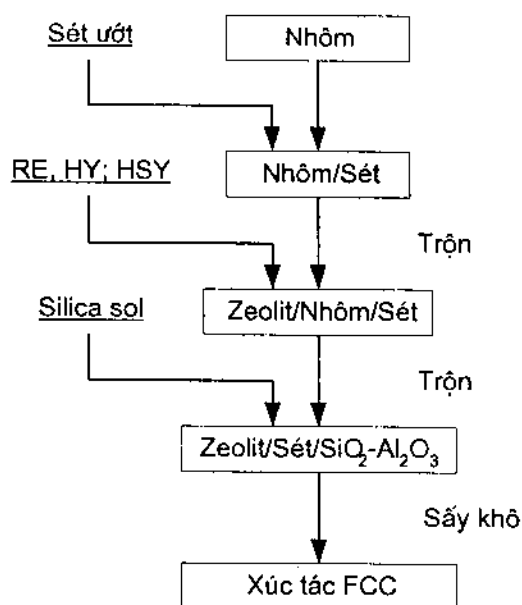
Zeolit kết tinh trong hạt vi cầu có thể được biến tính cấu trúc bằng các xử lý nhiệt - hơi nước. Muốn thế, người ta tiến hành trao đổi ion các hạt vi cầu với NH_4^+ , sau đó nung dưới hơi ẩm. Sự ổn định cấu trúc cũng có thể thực hiện bằng cách nung các hạt vi cầu trong hỗn hợp hơi nước và amoniac. Một số ion Al có thể bị tách ra ngoài mạng zeolit và được “rửa” sạch khỏi bề mặt zeolit bằng cách xử lý axit. Chất nền bằng đất sét nung không có ảnh hưởng đáng kể đến giá trị octan của xăng.

Một số khoáng sét được xử lý hoá học, xử lý nhiệt (hoặc không xử lý nhiệt) cũng được sử dụng làm chất nền để điều chế chất xúc tác. Ví dụ, kaolin nung ở nhiệt độ cao, xử lý bằng kiềm (xút) được dùng làm chất nền cho xúc tác chứa zeolit.

3.3.3.2. Chất xúc tác với chất nền hoạt tính

• Chất nền từ sol oxyt nhôm

Chế tạo một chất xúc tác với chất nền từ sol oxyt nhôm và một ít oxyt silic vô định hình được thực hiện như ở sơ đồ hình 3.16. Cấu tử hoạt động của chất nền là oxyt nhôm vô định hình, mặc dầu có một ít aluminosilicat vô định hình được tạo thành.



Hình 3.16. Sơ đồ sản xuất chất xúc tác FCC với chất nền là sol aluminosilicat.

Zeolit được trao đổi ion và biến tính trước khi phối trộn với chất nền. Oxyt nhôm dạng xodobomit được peptit hoá với axit, sau đó trộn với khoáng sét và zeolit Y đã chuẩn bị sẵn. Một lượng nhỏ sol oxyt silic hoặc axit polysilic được thêm vào để cải thiện tính chất kết dính của chất nền. Sản phẩm được sấy phun, có hoạt tính xúc tác tốt, chất nền có bề mặt riêng cao. Chất xúc tác này khá hiệu quả cho cracking dầu cận cho chỉ số octan cao.

Chất xúc tác FCC với chất nền chủ yếu là oxyt nhôm cũng có thể được điều chế từ clohydrol nhôm (clohydroxyt nhôm ở dạng polyme). Mặc dầu là một chất kết dính tốt, chất nền đó có bề mặt riêng thấp và hoạt tính xúc tác không cao so với chất nền từ pxdobomit.

Pxdobomit cũng được sử dụng kết hợp với aluminosilicat vô định hình để chế tạo chất nền cho xúc tác chứa zeolit.

- *Chất nền từ aluminosilicat vô định hình*

Chất nền có thể được điều chế từ aluminosilicat vô định hình. Loại chất nền này thay đổi đáng kể hoạt tính xúc tác và giá trị octan của gasolin. Chất khởi đầu cho aluminosilicat vô định hình là aluminosilicagel hoặc hydrosol của oxyt nhôm và oxyt silic. Aluminosilicat ở dạng gel ướt có thể được điều chế như trong mục 3.2.2. Chất xúc tác FCC được chế tạo với chất nền aluminosilicat được mô tả như ở các sơ đồ hình 3.12 - 3.16.

Nguồn oxyt silic có thể là sol oxyt silic hoặc dung dịch silicat natri được trung hoá với axit, nguồn oxyt nhôm là các hợp chất nhôm như sulfat nhôm, aluminat natri hoặc oxyt nhôm dạng hydrat hoá. Nước "ót" nhận được sau khi kết tinh zeolit Y có thể được dùng làm nguồn silic. Bằng cách thay đổi nồng độ của các tác nhân phản ứng, pH của hỗn hợp ướt chế tạo xúc tác, thời gian và nhiệt độ tạo gel, thời gian và nhiệt độ làm già gel, người ta có thể điều chỉnh được cấu trúc mao quản của các pha nền. Zeolit được thêm vào hỗn hợp ướt tạo chất xúc tác sau khi gel đã được hình thành. Vật liệu đã sấy phun được trao đổi ion và rửa bằng nước để loại bỏ các ion natri và các muối còn lại. Sản phẩm được rửa, sấy ở nhiệt độ $200 \div 260^{\circ}\text{C}$ trong thiết bị sấy quay (sấy nhanh).

Chất xúc tác với chất nền từ hydrosol aluminosilicat có thể được điều chế theo sơ đồ hình 3.14, nhưng axit thêm vào dung dịch silicat được thay bằng dung dịch của một muối nhôm.

- *Một số chất nền khác*

Cho đến nay, các chất nền được trình bày ở trên đều chứa oxyt silic và/hoặc oxyt nhôm cùng với khoáng sét. Một số chất nền khác chứa các oxyt, thường gồm 2 hoặc 3 oxyt hỗn hợp. Tuy nhiên, chúng chưa có giá trị thương mại, chỉ trừ chất nền từ magnesiosilicat.

3.4.4. So sánh các quy trình sản xuất xúc tác khác nhau

Mỗi một quy trình sản xuất chất xúc tác ở trên có những ưu điểm và nhược điểm nhất định.

Phương pháp kết tinh zeolit riêng rẽ không có mặt của chất nền có những ưu điểm sau đây:

- Dễ dàng điều chỉnh thành phần chất xúc tác: vì người ta có thể phối trộn zeolit với các chất nền khác nhau, cũng như có thể phối trộn các zeolit khác nhau vào trong một chất xúc tác.

- Không chế tốt hơn quá trình kết tinh zeolit.
- Sự biến tính zeolit (xử lý nhiệt hoặc xử lý hoá học) không ảnh hưởng đến chất nền.

Tuy nhiên phương pháp này hạn chế lượng zeolit trong hạt xúc tác FCC vì khi hàm lượng zeolit đạt đến $40 \div 50\%$ thì hạt xúc tác có độ bền mài mòn kém.

Ưu điểm của phương pháp kết tinh zeolit tại chỗ (in situ) là độ mài mòn của hạt xúc tác rất cao, thậm chí với hàm lượng zeolit cao. Ngoài ra phương pháp này không cần công đoạn phối trộn zeolit vào chất nền. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp là không thể điều chỉnh thành phần và tính chất của pha nền, không thể kết hợp được nhiều zeolit trong pha nền, việc biến tính zeolit sẽ bị hạn chế vì ảnh hưởng đến pha nền. Phương pháp này cũng đòi hỏi nhiều năng lượng hơn vì phải nung hạt xúc tác ở nhiệt độ cao.

Gần đây, người ta khắc phục nhược điểm trên bằng cách pha trộn các hạt xúc tác có thành phần và tính chất khác nhau: các hạt xúc tác được điều chế bằng phương pháp kết tinh zeolit "tại chỗ" (có hàm lượng zeolit cao) với một số hạt xúc tác chứa các chất nền, các chất phụ trợ khác nhau như Al_2O_3 , ZSM-5,... Sự pha trộn cơ học các hạt xúc tác đó tạo ra một sự linh hoạt cần thiết cho việc sản xuất xúc tác.

Như vậy, để sản xuất một chất xúc tác FCC, người ta cần có các hợp phần: zeolit Y (thường là dạng HSY), chất nền, chất kết dính và một số chất phụ trợ hoạt tính. Các hợp phần đó có thể được điều chế, biến tính riêng rẽ theo mục đích dự định, sau đó phối trộn với nhau để tạo ra hạt xúc tác có độ bền cơ học, độ bền nhiệt và thủy nhiệt, có hoạt tính xúc tác cần thiết (phương pháp tổ hợp). Hoặc zeolit Y được kết tinh từ pha nền và các hợp chất có trong pha nền của hạt xúc tác (phương pháp kết tinh "tại chỗ")

Hầu hết các xúc tác thương mại được sản xuất theo phương pháp tổ hợp vì dễ tạo ra các chất xúc tác mong muốn. Phương pháp kết tinh "tại chỗ" tạo ra các hạt xúc tác rất bền cơ học, chịu mài mòn tốt, tuy nhiên tính chất hoá lý của chất xúc tác lại không dễ dàng điều chỉnh.

3.4. Các tính chất vật lý quan trọng của chất xúc tác FCC

Những tính chất vật lý quan trọng của chất xúc tác FCC là độ bền nhiệt và thủy nhiệt, bề mặt riêng, khối lượng riêng, độ tinh thể (theo XRD).

Các tính chất như bề mặt riêng, phân bố kích thước mao quản, độ tinh thể, độ bền nhiệt và thủy nhiệt ảnh hưởng đến tính chất xúc tác của vật liệu. Một số tính chất khác như độ bền mài mòn, phân bố kích thước hạt và khối lượng tác động trực tiếp đến tính chất cơ học của chất xúc tác FCC.

3.4.1. Độ bền mài mòn

Đó là một tính chất rất quan trọng vì: (a) độ bền mài mòn quyết định tỉ lệ bổ sung xúc tác mới và xúc tác đang hoạt động, do đó, ảnh hưởng đến tính kinh tế của công nghệ; (b)

mức độ ảnh hưởng đến môi trường: vì xúc tác có độ mài mòn kém có thể bị phá vỡ và thải một lượng bụi đáng kể vào môi trường, (c) ảnh hưởng đến tính chất linh động của chất xúc tác trong thiết bị vì sự phân bố kích thước không hợp lý.

Hàm lượng zeolit, cũng như kiểu và hàm lượng của 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. Điều đó thể hiện rất rõ khi hàm lượng zeolit đạt đến giá trị tới hạn ~35% (zeolit), khi chất xúc tác FCC được sản xuất theo phương pháp tổ hợp (xem mục 3.3). Để sản xuất chất xúc tác FCC gia tăng giá trị octan, người ta thường cần hàm lượng cao của zeolit HSY, song độ bền mài mòn lại hạn chế hàm lượng zeolit trong hạt xúc tác. Bằng phương pháp kết tinh “tại chỗ” người ta có thể sản xuất chất xúc tác FCC với hàm lượng zeolit đạt đến 70%.

Kích thước tinh thể zeolit nhỏ và độ phân tán cao của zeolit trong pha nền tạo ra độ bền mài mòn tốt cho hạt xúc tác. Hình thể học của các tinh thể zeolit cũng có thể ảnh hưởng đến độ bền mài mòn. Ví dụ, người ta có thể thay thế các tinh thể zeolit Y dạng tám mặt thông thường bằng các tinh thể zeolit Y dạng đĩa dẹt (kết tinh khi có mặt ion K^+) để gia tăng độ bền mài mòn của hạt xúc tác (G. Edwards et al. US. Pat. No 4,175,059, 1979).

Chủng loại và lượng chất kết dính cũng như phương pháp phối trộn chất kết dính vào chất xúc tác cũng có ảnh hưởng đáng kể đến độ bền mài mòn. Nói chung, tăng lượng chất kết dính trong hạt xúc tác làm tăng độ bền mài mòn. Tuy nhiên, điều đó còn phụ thuộc vào giá thành hoặc vào các tính chất vật lý và xúc tác khác của sản phẩm. Oxyt silic, oxyt nhôm vô định hình và aluminosilicagel thường là các chất kết dính thông dụng của chất xúc tác FCC. Cần lưu ý rằng, chất khởi đầu (precursor) và phương pháp phối trộn chất kết dính cũng rất có ảnh hưởng đến độ mài mòn. Ví dụ, oxyt nhôm là chất kết dính hiệu quả hơn khi chất khởi đầu là pxodobomit được peptit hoá so với pxodobomit không có khả năng peptit hoá. Các loại oxyt nhôm khác (ví dụ, bayerit, hoặc gibbsit) đều không hiệu quả bằng pxodobomit.

Chủng loại và hình thể học của khoáng sét dùng để tạo dạng hạt xúc tác cũng ảnh hưởng đến độ bền mài mòn. Kaolin dạng hình đĩa dẹt tăng sức bền cho hạt xúc tác, đặc biệt khi khoáng sét ở dạng hạt mịn. Xử lý nhiệt và thuỷ nhiệt trong quá trình điều chế chất xúc tác cũng cải thiện độ mài mòn.

Độ bền mài mòn liên hệ mật thiết với các tính chất vật lý của chất xúc tác. Ví dụ, chất xúc tác có khối lượng riêng thấp và thể tích mao quản cao thường không đủ cứng và có độ bền mài mòn thấp.

Các điều kiện sấy phun cũng ảnh hưởng đến độ bền mài mòn của sản phẩm. Ví dụ, nhiệt độ đầu ra của thiết bị sấy phun cao và nồng độ hỗn hợp có tác dụng tốt tăng độ bền mài mòn. Trong một vài trường hợp, nồng độ của hỗn hợp được tăng cường bằng cách sử dụng các chất phụ gia giảm độ nhớt, nên làm tăng lượng pha rắn trong vật liệu sấy phun và

do đó tạo ra một chất xúc tác có độ bền mài mòn cực kỳ tốt.

Độ bền mài mòn của hạt xúc tác được đặc trưng định lượng bởi *chỉ số mài mòn*, được xác định bằng một trong các phương pháp đo các nhà sản xuất đề nghị. Một trong các phương pháp tiêu chuẩn là ASTM D4058.

3.4.2. 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 sự xử lý nhiệt và thủy nhiệt chất xúc tác. Dubinin (M. M. Dubinin, Chem. Rev., 60, 235, 1960) đã đề nghị phân loại các vật liệu mao quản theo kích thước trung bình ϕ của mao quản: vật liệu mao quản nhỏ ($\phi < 20 \text{ \AA}$), vật liệu mao quản trung bình ($\phi = 20 \div 200 \text{ \AA}$) và vật liệu mao quản lớn ($\phi > 200 \text{ \AA}$). Dựa vào tiêu chuẩn phân loại đó, zeolit Y chỉ chứa các mao quản nhỏ ($\phi = 8 \text{ \AA}$), trong khi đó zeolit USY có cả 2 loại mao quản và đóng vai trò quyết định tạo ra thể tích mao quản và sự phân bố kích thước mao quản của chất xúc tác. Ví dụ, các chất xúc tác được điều chế bằng phương pháp biến tính "tại chỗ" từ khoáng sét xử lý nhiệt có thể tích mao quản thấp (nhỏ hơn $0,2 \text{ ml/g}$ trong vùng kích thước mao quản từ $35 \div 20.000 \text{ \AA}$). Các xúc tác được sản xuất bằng phương pháp tổ hợp có thể tích mao quản rộng hơn. Các xúc tác điều chế theo phương pháp này có khoảng biến đổi rộng về thể tích mao quản và phân bố kích thước mao quản.

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, và do đó, làm giảm vai trò xúc tác của chất nền, đồng thời cũng làm giảm độ bền mài mòn của hạt xúc tác. Theo Beck và cộng sự (H. W. Beck et al., US Pat. No 4,480,047, 1984) 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 biến đổi khi thêm các chất khác vào chất nền. Ví dụ, thêm $35\% \div 40\%$ kaolin vào aluminosilicagel thì người ta nhận được một vật liệu có cấu trúc mao quản rộng. Aluminosilicagel có thành phần hoá học khác nhau cũng có kích thước và thể tích mao quản khác nhau. Chẳng hạn, tăng hàm lượng Al_2O_3 trong gel từ $13 \div 25\%$ 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 ươm, pH, nhiệt độ phản ứng, nhiệt độ và thời gian làm già, sự hiện diện của các cation khác nhau đều ảnh hưởng đến thể tích mao quản của chất nền. Ví dụ, thay thế các ion Na^+ bằng NH_4^+ khi gel hoá sol aluminosilicat sẽ dẫn đến một loại gel có bề mặt riêng lớn và mao quản nhỏ. Khi điều chế gel aluminosilicat từ sulfat nhôm và silicat natri, kết hợp việc

thêm muối nhôm với sự làm già gel làm tăng thể tích mao quản và kích thước mao quản trung bình của gel. Sự hình thành các mao quản rộng trong gel aluminosilicat xảy ra thuận lợi ở pH cao và nồng độ cao với sự có mặt của các tác nhân điều chỉnh cấu trúc mao quản trong dung dịch điều chế gel. Sự làm già gel ướt trước khi thực hiện các xử lý tiếp theo cũng rất có lợi cho sự phát triển mao quản rộng. Nung gel trong hơi nước làm giảm bề mặt riêng và thể tích mao quản, làm tăng bán kính mao quản và mở rộng vùng phân bố bán kính mao quản. Vì thế, các chất xúc tác tham gia phản ứng đã đạt đến trạng thái cân bằng (về cấu trúc, hoạt tính xúc tác...) thường được gọi tắt là chất *xúc tác cân bằng*, thường có bán kính mao quản lớn hơn và sự phân bố kích thước mao quản rộng hơn so với chất xúc tác còn mới nguyên (chưa tham gia phản ứng).

Các polyme hữu cơ và muối than được thêm vào các hạt xúc tác vi cấu, sau khi đốt cháy, người ta nhận được các vật liệu có mao quản tương đối rộng. Ví dụ, thêm muối than vào hỗn hợp ướt chứa zeolit REY, xerobomit peptit hoá, khoáng sét và polysilicat amoni. Sau đó sấy phun hỗn hợp ướt, đốt cháy chất phụ gia người ta nhận được một chất xúc tác có thể tích mao quản tăng đáng kể vì có nhiều mao quản nằm trong khoảng $100 \div 200 \text{ \AA}$.

Thể tích mao quản từ $20 \div 600 \text{ \AA}$ 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 có kích thước từ $600 \div 20.000 \text{ \AA}$ được xác định bằng phương pháp porosimet thủy ngân (ASTM D-4284). Thể tích mao quản cũng có thể đo bằng phương pháp hấp phụ nước.

3.4.3. Độ bền nhiệt và bền thủy nhiệt

Việc duy trì ổn định hoạt tính và độ chọn lọc xúc tác trong quá trình hoàn nguyên khắc nghiệt đòi hỏi độ bền nhiệt và bền thủy nhiệt (N&TN) cao của chất xúc tác FCC, nghĩa là, của zeolit và của chất nền. Độ bền N&TN của zeolit Y chịu tác động của tỉ số $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, độ tinh thể, dạng ion trao đổi, hàm lượng ion natri còn lại, và kích thước tinh thể. Độ bền N&TN của zeolit tăng với tỉ số $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tăng, độ tinh thể cao và kích thước hạt tinh thể lớn. Nói chung, các cation đa hoá trị tạo ra độ bền N&TN lớn hơn so với ion hoá trị một. Zeolit Y trao đổi với cation đất hiếm là zeolit bền nhất trong các zeolit Y. Ion natri ảnh hưởng xấu đến độ bền N&TN của zeolit, hàm lượng của ion natri trong zeolit cần giảm đến mức thấp nhất có thể. Nhờ tỉ số $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ cao mà zeolit HSY có độ bền N&TN cao hơn các zeolit Y thông thường.

Chất nền bền vững đảm bảo một “độ xốp” ổn định cho chất xúc tác trong quá trình hoàn nguyên, nghĩa là, bảo đảm một sự khuếch tán tốt cho các phân tử nguyên liệu và các khí hoàn nguyên đến tận các tinh thể zeolit. Chất nền tổng hợp chứa nhiều mao quản nhỏ kém ổn định hơn so với chất nền chứa ít mao quản nhỏ. Các chất nền hoạt tính có độ bền tốt duy trì một cách ổn định bề mặt riêng sau các xử lý nhiệt và thủy nhiệt, do đó, đảm bảo sự ổn định của hoạt tính xúc tác.

Độ bền N&TN của một chất xúc tác được xác định trong phòng thí nghiệm bằng cách xử lý nhiệt và thủy nhiệt chất xúc tác trong những điều kiện khác nhau. Sau khi xử lý, các tính chất vật lý (độ tinh thể, bề mặt riêng, phân bố mao quản và tính chất xúc tác) của chất xúc tác được xác định.

Sự suy giảm hoạt tính của một chất xúc tác, dưới tác động của nhiệt độ, hơi nước được xác định theo phương pháp ASTM D-4463. Bề mặt riêng của chất xúc tác được tạo ra từ bề mặt riêng của zeolit và của chất nền. Trong khi bề mặt riêng của zeolit Y ban đầu rất cao (thường đến $800 \text{ m}^2/\text{g}$, đối với zeolit Y thông thường, trên $600 \text{ m}^2/\text{g}$ đối với zeolit USY), bề mặt riêng của chất nền có thể thay đổi từ một vài chục m^2/g đối với khoáng sét đến một vài trăm m^2/g đối với chất nền tổng hợp.

Các chất xúc tác gia tăng giá trị octan có bề mặt riêng cao chủ yếu nhờ hàm lượng cao của zeolit Y biến tính. Xử lý nhiệt - hơi nước một chất xúc tác làm giảm bề mặt riêng của nó. Đó là do giảm một phần độ tinh thể của zeolit và do làm thay đổi cấu trúc mao quản và thể tích mao quản của chất nền tổng hợp hoặc bán tổng hợp. Trong xử lý nhiệt - hơi nước, các mao quản nhỏ bị phá vỡ và các mao quản lớn phát triển dẫn đến sự suy giảm bề mặt riêng. Do những biến đổi như thế, các chất xúc tác cân bằng có bề mặt riêng thấp hơn chất xúc tác mới. Sự xử lý nhiệt và nhiệt - hơi nước không ảnh hưởng đáng kể đến tính chất bề mặt của khoáng sét trong chất nền.

Các chất xúc tác có chất nền hoạt động (có hoạt tính xúc tác) thường có bề mặt riêng lớn, trong đó bề mặt riêng của chất nền cũng tương đối lớn. Tăng bề mặt riêng của chất nền do tăng hàm lượng oxyt nhôm dẫn đến sự gia tăng chất lượng sản phẩm đáy và hiệu suất LCO. Cải thiện các phản ứng cracking trong pha nền cũng làm cho giá trị octan tăng. Tăng hoạt tính của chất nền khi tăng bề mặt riêng là do gia tăng số tâm axit trên một đơn vị khối lượng chất xúc tác. Tuy nhiên, bề mặt riêng cao (tương ứng với mao quản hẹp) của chất nền làm tăng khả năng hấp phụ hydrocacbon và có thể dẫn đến các quá trình cracking sâu, cracking thứ cấp. Do đó, lựa chọn chất nền có bề mặt riêng vừa phải là tốt hơn cả.

Bề mặt riêng của chất xúc tác thường được xác định bằng phương pháp BET dựa trên cơ sở hấp phụ đẳng nhiệt nitơ theo phương pháp ASTM D-3663.

3.4.4. Phân bố kích thước hạt

Sau khi sấy phun, người ta nhận được các hạt xúc tác có kích thước nằm trong phân bố Gauss với cực đại khoảng $60 \div 80 \text{ }\mu\text{m}$. Các hạt có đường kính nhỏ hơn $40 \text{ }\mu\text{m}$ và đặc biệt, nhỏ hơn $20 \text{ }\mu\text{m}$ (hạt mịn) hầu như rất ít, bởi vì chúng sẽ không lưu lại trong thiết bị FCC. Các hạt rất lớn (trên $140 \text{ }\mu\text{m}$) 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 hoá 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 của chất xúc tác mới (chưa tham gia cracking) và chất xúc tác cân bằng (đã tham gia cracking nhiều lần) là khác nhau. Ngoài phần "bụi" (hạt mịn) có mặt sẵn trong xúc tác ban đầu, một số "bụi" được tạo thành trong quá trình cracking do tác động mài mòn của các hạt xúc tác lớn. Do đó, kích thước trung bình của các hạt giảm dần. Hầu hết các hạt mịn đều bị loại bỏ và thu hồi trong các cyclon của thiết bị hoàn nguyên. Sự hình thành quá nhiều các hạt mịn có thể gây ra sự phát thải bụi vào khí quyển và gây tác hại xấu cho môi trường. Bụi này ảnh hưởng đến tính linh động của chất xúc tác trong các thiết bị cracking. Tăng độ bền mài mòn của chất xúc tác FCC có thể làm giảm sự hình thành bụi hạt và do đó giảm thiểu sự ô nhiễm môi trường.

Trong công nghiệp, sự phân bố kích thước hạt được xác định với các bộ rây phân loại các kích thước hạt từ $20 \div 150 \mu\text{m}$ (ASTM D-4513). Gần đây, sự phân bố kích thước hạt được đo dựa trên mối quan hệ giữa cường độ ánh sáng laze (laser) với kích thước hạt (ASTM D-4464) hoặc bằng kỹ thuật điện tử (ASTM D-4438).

3.4.5. Khối lượng riêng

Khối lượng riêng của chất xúc tác phụ thuộc vào thành phần và phương pháp điều chế. Chất xúc tác được điều chế theo phương pháp kết tinh "tại chỗ" từ khoáng sét nung có khối lượng riêng cao hơn so với chất xúc tác được điều chế với chất nền bán tổng hợp. Chất xúc tác với chất liên kết xuất phát từ sol oxyt silic hoặc từ clohydrol nhôm có khối lượng riêng cao hơn so với chất xúc tác chứa chất kết dính aluminosilicat vô định hình.

Điều kiện sấy phun có ảnh hưởng mạnh đến khối lượng riêng chất xúc tác với chất nền bán tổng hợp. Ví dụ, tăng nồng độ pha rắn trong nguyên liệu sấy phun hoặc tăng nhiệt độ đầu ra làm tăng khối lượng riêng của sản phẩm sấy phun.

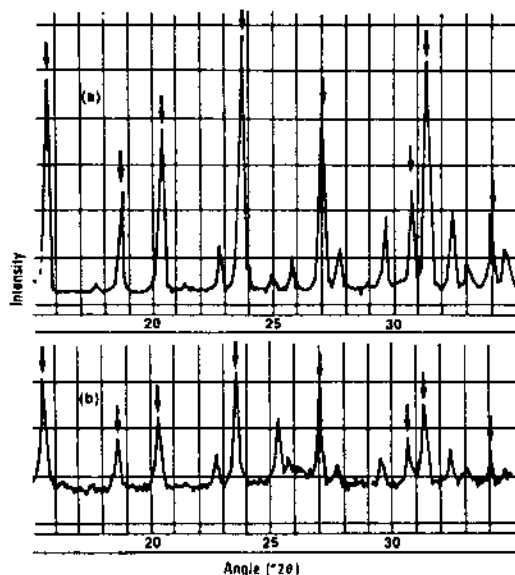
Khối lượng riêng cao thường biểu hiện một độ bền tốt của chất xúc tác, cũng như độ xốp và thể tích mao quản không cao. Do đó, khối lượng riêng cũng là một đặc trưng vật lý quan trọng của chất xúc tác FCC.

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 các phương pháp ASTM D-4164 và D-4512

3.4.6. Độ tinh thể XRD

Độ tinh thể XRD là thuật ngữ diễn đạt độ tinh thể của vật liệu được xác định theo phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD).

Độ tinh thể XRD biểu hiện hàm lượng của zeolit trong chất xúc tác FCC. Người ta đo diện tích của một hoặc một vài pic trong phổ nhiễu xạ tia X của chất xúc tác và tính toán phần trăm diện tích đó so với diện tích của các pic tương ứng của zeolit chuẩn (thường là NaY kết tinh tốt) (hình 3.17).



Hình 3.17. Phổ XRD của (a) NaY chuẩn và (b) chất xúc tác cracking.

Các mũi tên chỉ ra các pic được lựa chọn để xác định độ tinh thể.

Độ tinh thể XRD tăng khi hàm lượng zeolit trong chất xúc tác FCC tăng và khi tăng mức độ hoàn thiện quá trình kết tinh zeolit. 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. Các nhà máy lọc dầu thường sử dụng phương pháp này để theo dõi chất lượng và tính năng của các chất xúc tác FCC mới hoặc đã làm việc lâu (cân bằng).

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 hoá học và xúc tác của chất xúc tác. Các tính chất vật lý quan trọng của chất xúc tác là: độ bền mài mòn, độ bền nhiệt và thủy nhiệt, kích thước mao quản, phân bố kích thước mao quản, kích thước hạt và phân bố kích thước hạt xúc tác, bề mặt riêng, khối lượng riêng và độ tinh thể của zeolit.

Các tham số vật lý này luôn đóng vai trò phát triển, bảo vệ và tăng tính hiệu quả của các tâm xúc tác trong quá trình thực hiện phản ứng cracking và hoàn nguyên chất xúc tác.

3.5. Mối quan hệ giữa thành phần và tính chất xúc tác

3.5.1. Các đặc trưng cơ bản của chất xúc tác FCC

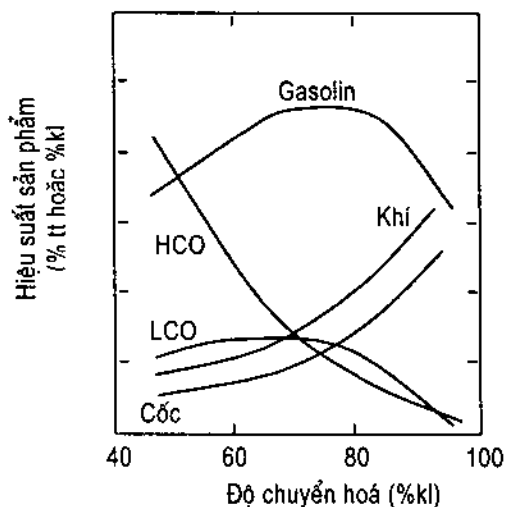
So với chất xúc tác aluminosilicat vô định hình, người ta thấy chất xúc tác FCC chứa zeolit có những tính chất đặc trưng cơ bản sau đây:

- hoạt tính xúc tác cao;
- độ bền hoạt tính tốt, nghĩa là thời gian làm việc của chất xúc tác khá dài;
- độ bền nhiệt và thủy nhiệt cao;
- hiệu suất gasolin cao;
- hiệu suất tạo cốc và khí thấp (bảng 3.6);
- độ bền mài mòn tốt.

Bảng 3.6. So sánh hiệu suất sản phẩm ở mức độ tạo cốc như nhau trên hai xúc tác zeolit và aluminosilicat vô định hình

Sản phẩm	Aluminosilicat vô định hình $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	Zeolit	Sai khác
Cốc, %kl	5,0	5,0	0
Độ chuyển hoá, %tt	77,0	86,0	+9
H_2 , %kl	0,07	0,04	-0,03
$\text{C}_1 + \text{C}_2$, %tt	3,1	2,7	-0,4
C_3 , %tt	1,4	1,6	+0,2
C_3^* , %tt	14,2	14,0	-0,2
i- C_4 , %tt	6,8	8,9	+2,1
n- C_4 , %tt	0,6	0,8	+0,2
C_4^* , %tt	9,9	8,5	-1,4
C_5^* gasolin, %tt	55,5	65,5	+10,0
LCO, %tt	5,0	4,3	-0,7
HCO, %tt	18,0	9,7	-8,3
RON	94,0	91,0	-3,0

Một số chất xúc tác chứa zeolit có độ bền ngộ độc tốt với kim loại, các hợp chất sulfua và nitơ. Chất xúc tác FCC còn có thể chứa các chất phụ trợ không có chức năng cracking mà có chức năng xử lý các ô nhiễm, ví dụ, trợ xúc tác cho quá trình cháy CO thành CO_2 , SO_2 thành SO_3 và tạo ra các muối sulfat, nhằm giảm thiểu phát thải CO và SO_2 . Việc lựa chọn chất xúc tác FCC phù hợp cho một công nghệ cracking cụ thể phụ thuộc vào các yếu tố: nguồn nguyên liệu, yêu cầu sản phẩm, biện pháp tiền xử lý nguyên liệu, điều kiện vận hành cho phép, tiêu chuẩn môi trường quy định và giá thành chất xúc tác. Vì các tham số tiến hành quá trình cracking tác động mạnh đến các tính chất xúc tác, nên sự so sánh chất lượng giữa các chất xúc tác phải được tiến hành trong các điều kiện như nhau.

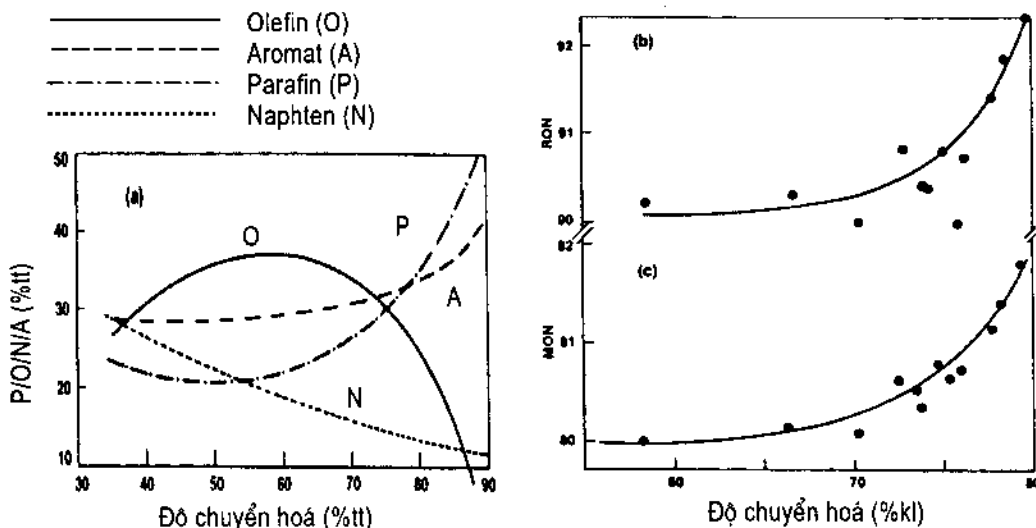


Hình 3.18. Mối quan hệ giữa hiệu suất sản phẩm và độ chuyển hoá.

Mối quan hệ giữa hiệu suất sản phẩm và độ chuyển hoá của chất xúc tác FCC được minh hoạ như trên hình 3.18.

Từ hình 3.18 nhận thấy rằng, khi độ chuyển hoá tăng, hiệu suất gasolin trải qua một cực đại, sau đó giảm vì xảy ra hiện tượng cracking sâu. Sự thay đổi hiệu suất LCO tương tự như đối với hiệu suất gasolin. Hiệu suất tạo cốc và khí tăng, trong khi đó hiệu suất HCO giảm khi độ chuyển hoá tăng.

Sự biến đổi chất lượng gasolin với độ chuyển hoá được miêu tả như trên hình 3.19.



Hình 3.19. Ảnh hưởng của độ chuyển hoá đến chất lượng của gasolin (a) thành phần PONA (parafin, olefin, naphten và aromat) trong gasolin, (b) RON của gasolin, (c) MON của gasolin.

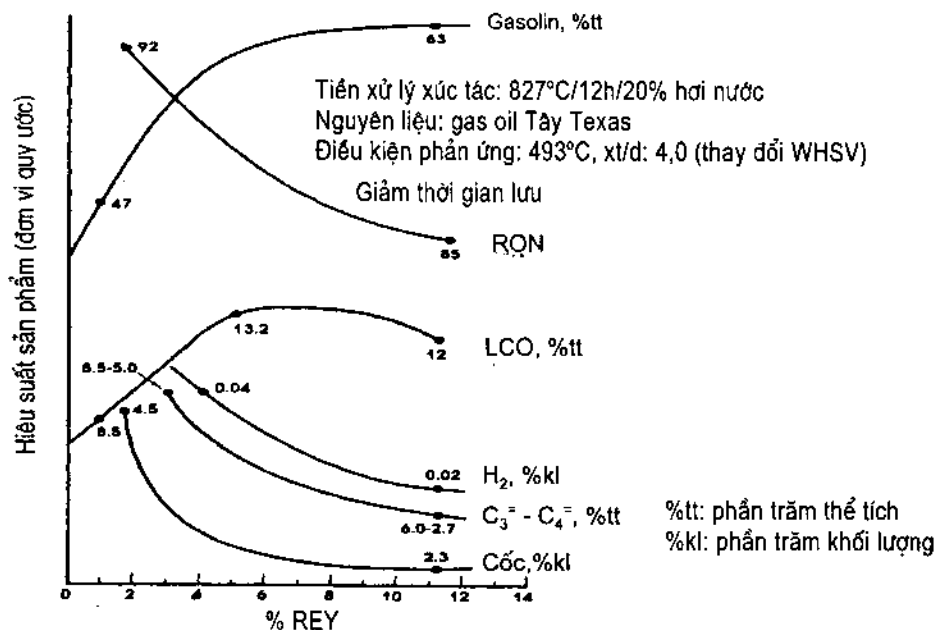
Khi độ chuyển hoá tăng, các thành phần PONA trong gasolin thay đổi khác nhau: trước khoảng 60% độ chuyển hoá, hàm lượng olefin, aromat tăng trong khi đó naphthen giảm. Khi độ chuyển hoá lớn hơn 60%, hàm lượng olefin giảm, aromat vẫn tiếp tục tăng, naphthen vẫn tiếp tục giảm. Parafin tăng với độ chuyển hoá do tạo ra các isome phân nhánh. Sự biến đổi thành phần PONA trong gasolin với độ chuyển hoá được phản ánh trong sự gia tăng giá trị RON và MON của gasolin.

Các chất xúc tác tăng giá trị octan, nói chung, có hoạt tính thấp hơn và hiệu suất gasolin thấp hơn so với các chất xúc tác chứa zeolit REY. Hoạt tính và độ chọn lọc của chất xúc tác FCC tăng giá trị octan phụ thuộc rất nhiều vào hàm lượng và kiểu zeolit. Một zeolit thường được đặc trưng bởi cấu trúc, tỉ số $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, dạng ion trao đổi, mức độ trao đổi ion, hàm lượng ion natri còn lại trong zeolit, mức độ và phương pháp tách nhôm, kích thước ô mạng cơ sở, độ tinh thể và độ bền nhiệt.

Hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc sản phẩm của chất xúc tác cũng bị ảnh hưởng phần nào bởi thành phần và tính chất hoá lý của chất nền (độ axit, diện tích bề mặt, thể tích mao quản, phân bố mao quản, khối lượng riêng). Các chất phụ trợ gia tăng chỉ số octan có thể cũng ảnh hưởng đến tính chất xúc tác.

3.5.2. Ảnh hưởng của zeolit đến tính chất xúc tác FCC

Tăng hàm lượng zeolit dẫn đến sự gia tăng hoạt tính xúc tác, bất kể loại zeolit Y nào (Y thông thường hay USY). Ảnh hưởng của zeolit REY đến hiệu suất sản phẩm tại độ chuyển hoá không đổi (70%) như ở hình 3.20.

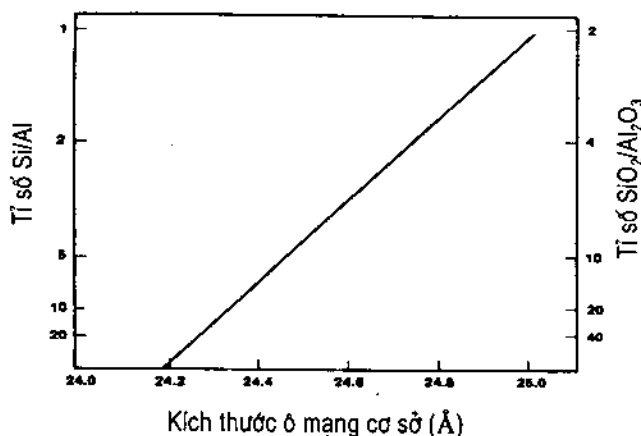


Hình 3.20. Ảnh hưởng của hàm lượng zeolit đến hiệu suất sản phẩm tại độ chuyển hoá không đổi (70%tt) (chữ số cạnh các đường cong là hiệu suất sản phẩm tương ứng).

Từ hình 3.20 nhận thấy rằng, khi hàm lượng zeolit REY tăng, hiệu suất gasolin và LCO tăng, trong khi đó hiệu suất hydro, olefin $C_3 = C_4$, và cốc giảm.

HSY có nồng độ tâm axit nhỏ hơn so với REY do đó, hoạt tính xúc tác của HYS nhỏ hơn của REY. Để bù trừ cho hoạt tính xúc tác thấp, người ta phải dùng zeolit HSY nhiều gấp $2 \div 3$ lần so với zeolit REY khi điều chế chất xúc tác cracking. Như chúng ta đã thấy ở mục 3.2, việc tách nhôm khỏi mạng zeolit dẫn đến tỉ số Si/Al tăng lên, kích thước ô mạng tinh thể giảm đi, và khả năng trao đổi ion nhỏ hơn so với zeolit ban đầu (hình 3.21).

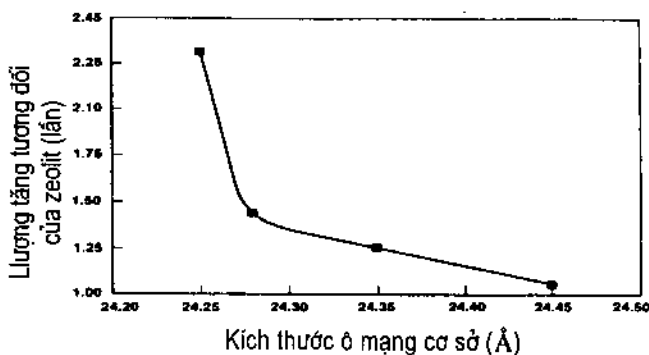
Do đó, người ta cho rằng, có một mối liên quan chặt chẽ giữa các tham số hoá lý và tính chất xúc tác của zeolit.



Hình 3.21. Mối quan hệ giữa kích thước ô mạng cơ sở của zeolit và tỉ số Si/Al.

3.5.2.1. Ảnh hưởng tỉ số Si/Al của zeolit đến hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc

Khi tỉ số SiO_2/Al_2O_3 tăng thì kích thước ô mạng cơ sở giảm (hình 3.21). Mặt khác, chúng ta biết rằng, khi tỉ số SiO_2/Al_2O_3 tăng thì lượng tâm axit trong zeolit giảm, do đó, hoạt tính xúc tác cracking giảm. Như vậy, để duy trì một độ chuyển hoá không đổi, lượng của zeolit phải tăng khi tỉ số Si/Al tăng (hay kích thước ô mạng cơ sở giảm (hình 3.22)).



Hình 3.22. Quan hệ giữa sự gia tăng lượng tương đối của zeolit và kích thước ô mạng cơ sở của zeolit ở độ chuyển hoá không đổi (65%tt). Điều kiện phản ứng: xúc tác/d = 4, WHSV = 30, 510°C.

Sự tăng đột ngột lượng zeolit ở giá trị kích thước ô mạng cơ sở rất thấp là do sự tăng đột ngột của tỉ số Si/Al (nghĩa là do sự giảm đột ngột của hoạt tính xúc tác của zeolit). Mặc dù vậy, cần lưu ý rằng, chất xúc tác chứa zeolit với hàm lượng silic cao, ví dụ như USY, có hoạt tính thấp hơn so với chất xúc tác chứa zeolit REY cùng hàm lượng zeolit, nhưng dưới điều kiện xử lý nhiệt hơi nước khắc nghiệt thì chất xúc tác chứa USY vẫn giữ được % hoạt tính còn lại cao hơn so với xúc tác chứa REY, vì USY có độ bền thủy nhiệt tốt hơn.

Độ chọn lọc sản phẩm của chất xúc tác bị tác động mạnh bởi hiệu ứng tách nhôm.

Bảng 3.7. Các số liệu cracking trên 2 chất xúc tác chứa zeolit REY và USY trong thiết bị MAT (micro activity test)

	Xúc tác chứa REY (điều kiện xử lý sơ bộ S-13,5stm ^(a))	Xúc tác chứa USY. Điều kiện xử lý sơ bộ, S-20 stm ^(b)
Điều kiện thực nghiệm: 40WHSV, 4 xữ đầu, 510°C, nguyên liệu NWR ^(c)		
Độ chuyển hoá	72,5	72,5
Hydro, %kl	0,020	0,020
C ₁ +C ₂ , %kl	1,28	1,13
Tổng C ₃ , %tt	7,9	9,0
C ₃ ⁼ , %tt	6,0	7,6
Tổng C ₄ , %tt	13,6	15,1
Tỉ số C ₄ ⁼ /i-C ₄	0,83	0,91
Gasolin C ₅ ⁺	59,0	58,0
Chỉ số octan		
RON	86,0	90,4
MON	78,0	80,0
Mật độ, °API	57,4	57,3
Điểm anilin, °C	31,7	26,7
Chỉ số brom	31,0	50,0
LCO, %	18,1	19,5
Mật độ, °API	18,4	20,1
Điểm anilin, °C	16,7	23,9
Dầu cặn tại 338°C	9,4	8,0
Mật độ, °API	3,6	3,1
Điểm anilin, °C	39,4	34,4
Cốc, %kl	4,6	4,0

a: 732°C, 8 h, 100% hơi nước, 15 atm;

b: 827°C, 12 h, 20% hơi nước trong không khí;

c: nguyên liệu: 23,9°API, điểm anilin 92°C, thừa số K UOP 11,9, IBP 201°C, FBP: 552°C.

Ở tại một độ chuyển hoá như nhau, tăng tỉ số Si/Al (giảm kích thước ô mạng cơ sở) của zeolit dẫn đến độ chọn lọc LPG (liquefied petroleum gas, gồm propan và butan thương mại) cao hơn, sản phẩm olefin trong LPG cao hơn, và sự tạo cốc nhỏ hơn. Đối với sản phẩm lỏng, độ chọn lọc gasolin giảm rất ít, trong khi đó LCO (phần dầu chứa nhiều aromat nhẹ) tăng, DO (decanted oil, phần dầu còn lại sau điểm sôi 338°C) giảm với sự giảm của kích thước ô mạng cơ sở của zeolit. Điều đó chứng tỏ rằng, việc giảm kích thước ô mạng cơ sở làm thuận lợi cho sự chuyển hoá của phân đoạn dầu nặng (phần sản phẩm “đáy” (“bottom”)) thành LCO. Như vậy, nhờ kích thước ô mạng giảm, người ta có thể tiến hành phản ứng cracking trong các điều kiện khắc nghiệt hơn, và do đó, đạt được độ chuyển hoá cao cho dù zeolit có hoạt tính thấp.

Tính chất xúc tác của chất xúc tác chứa zeolit AFSY cũng có các đặc điểm tương tự. Các số liệu thực nghiệm quy mô pilot của chất xúc tác FCC chứa zeolit LZ-210 (tên thương mại của zeolit AFSY) và của chất xúc tác chứa zeolit REY được trình bày ở bảng 3.8.

Bảng 3.8. So sánh tính chất xúc tác của các chất xúc tác cracking chứa zeolit REY và chứa zeolit LZ-210 trao đổi ion RE (số liệu pilot, US Pat. 4,744,886. 1988)

	Chất xúc tác REY ^(a)	Chất xúc tác với LZ 210 ^(a)
Thành phần chất xúc tác		
SiO ₂ , %kl	47,65	52,62
Al ₂ O ₃ , %kl	48,31	46,63
RE ₂ O ₃ , %kl	1,52	0,41
Na ₂ O, %kl	0,17	0,12
Hàm lượng zeolit	16,0	18,0
Điều kiện thử nghiệm		
WHSV	15,1	14,6
Tỉ số xúc tác/dầu (xt/d)	4,1	4,3
Nhiệt độ cracking °C	482	482
Độ chọn lọc sản phẩm ^(b)		
Độ chuyển hoá, %kl	70,7	71,3
H ₂ , %kl	0,08	0,07
C ₁ +C ₂ , %kl	1,4	1,4
C ₃ ⁼ , %kl	4,3	4,5
Tổng C ₃ , %kl	5,0	5,0
Tổng C ₄ , %kl	8,6	9,2
Gasolin, %kl	52,5	52,8
RON	87,6	89,6
MON	75,9	76,2
LCO, %kl	18,2	19,1
HCO, %kl	11,2	9,5
Cốc, %kl	2,8	2,5

a: xử lý sơ bộ: 100% hơi nước ở 813°C, 2 h;

b: nguyên liệu: mật độ 24,6°API, IBP = 332°C, FBP= 559°C, thừa số K, UOP = 12,0.

Với độ chuyển hoá tương tự, chất xúc tác chứa zeolit LZ-210 có độ chọn lọc LPG cao hơn và cốc thấp hơn, độ chọn lọc gasolin cao hơn một ít. Chất xúc tác chứa LZ-210 cho hiệu suất của LCO cao hơn và DO thấp hơn so với chất xúc tác chứa zeolit REY. Mặc dù sự biến đổi độ chọn lọc của zeolit AFSY và USY so với REY có khuynh hướng giống nhau, nhưng độ chọn lọc của 2 zeolit HSY đó là khác nhau.

3.5.2.2. Ảnh hưởng của zeolit đến chất lượng gasolin

Chất lượng của gasolin bị ảnh hưởng bởi tỉ số Si/Al của zeolit. Sự ảnh hưởng đó được minh hoạ trong bảng 3.9.

Bảng 3.9. Thành phần và hiệu suất của gasolin (reactor thử nghiệm với lớp xúc tác tầng sôi) lượng chất xúc tác cố định nhưng luôn ở trạng thái lưu thể ổn định G. C. Edwards et al. ACS Symposium Series, 375,101 1988).

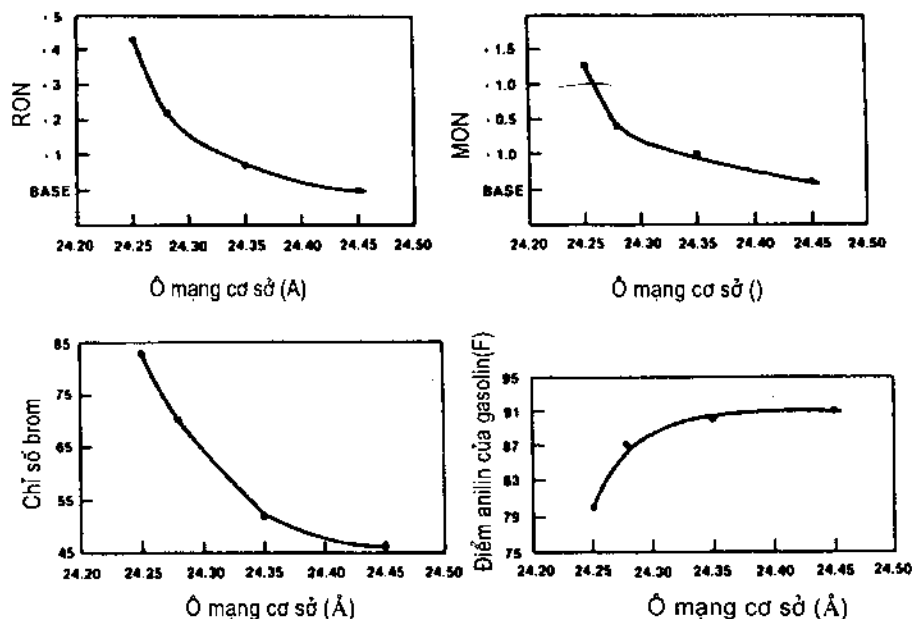
	Chất xúc tác ^(a)	
	10% REY, 90% chất nền trơ	20% USY 80% chất nền trơ
Chất xúc tác/dầu	6,0	4,0
WHSV	20,0	30,0
T, °C	510,0	510,0
Kích thước ô mạng zeolit, A	24,46	24,26
Độ chuyển hoá, %kl	52,0	53,0
C ₅ - C ₆		
Parafin thẳng	1,4	1,1
Isoparafin	12,5	8,9
Olefin	13,3	19,9
C ₇ - C ₈		
Parafin thẳng	1,6	1,4
Isoparafin	10,7	8,0
Olefin	8,7	14,3
Aromatic	8,2	6,9
C ₉ ⁺		
Parafin	11,4	10,0
Aromatic	14,1	13,3
Tổng		
Parafin	37,5	29,3
Olefin	21,9	34,2
Naphthen	12,6	12,1
Aromat	22,4	20,1
RON	88,6	92,6
MON	77,4	80,0

a: xử lý sơ bộ, 816°C, 4h, 100% hơi nước

b: nguyên liệu: gas oil Tây Texas (Mỹ)

So sánh với REY, xúc tác chứa zeolit USY làm giảm hàm lượng parafin tăng olefin và giảm nhẹ aromat trong gasolin.

Giảm kích thước ô mạng cơ sở của zeolit dẫn đến sự gia tăng RON và MON, đồng thời làm chỉ số brom cao hơn và điểm anilin thấp hơn (hình 3.23)



Hình 3.23. Ảnh hưởng của kích thước ô mạng cơ sở của tinh thể zeolit đến chất lượng gasolin ở độ chuyển hoá không đổi (65%tt).
Điều kiện phản ứng: xúc tác/dầu = 4, WHSV = 30, nhiệt độ: 510°C.

Giá trị octan tăng mạnh nhất khi kích thước ô mạng cơ sở nhỏ (nhỏ hơn 24,30 Å), trong miền đó chỉ tồn tại chủ yếu các tâm axit mạnh. Tuy nhiên, trong điều kiện đó, thì độ chọn lọc của gasolin lại giảm mạnh. Số brom trở nên cao hơn là do tăng hàm lượng olefin, điểm anilin thấp hơn chứng tỏ độ aromat tăng. Theo Leuenberger et al. (E. L. Leuenberger et al., NPRA Annual Mtg., March 1989, San Francisco, CA, AM-89-50) thì chất xúc tác tối ưu cho octan - barrel nên chứa các zeolit tinh thể nhỏ với kích thước ô mạng cơ sở không quá 24,50 Å đối với zeolit mới (chưa tham gia cracking), và khoảng 24,3 Å, đối với zeolit Y ở trạng thái cân bằng.

Việc xác định chỉ số octan kết hợp với sự phân tích parafin, olefin, naphten và aromat (PONA) đã chứng tỏ rằng, sự cải thiện chỉ số octan trong phần gasolin nhẹ (C_5 , 127°C) là do hàm lượng olefin tăng, trong khi đó trong phần gasolin nặng (127 ÷ 220°C) là do olefin khi độ chuyển hoá thấp (~50%) và do aromat khi độ chuyển hoá cao (70 ÷ 75%).

Giảm kích thước ô mạng cơ sở từ $24,44 \div 24,26 \text{ \AA}$ dẫn đến tăng RON của gasolin khoảng 3 đơn vị và tăng MON khoảng một đơn vị. Mối quan hệ giữa điểm sôi, chỉ số octan, sự phân bố hydrocarbon trong các phân đoạn khác nhau của gasolin FCC đối với một số xúc tác được nêu lên trong bảng 3.10.

Bảng 3.10. Tính chất của các phân đoạn gasolin được tạo ra do FCC

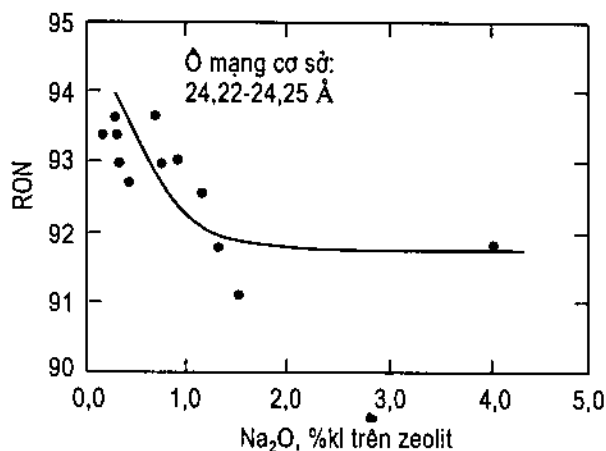
Tính chất		Nguyên liệu VGO (vacuum gas oil)				
Mật độ, °API		21,3				
Lưu huỳnh, %kl		2,3				
Trọng lượng phân tử trung bình		260,0				
Hàm lượng parafin, C _p , %		61,2				
Hàm lượng naphten C _n , %		16,3				
Hàm lượng olefin C _o , %		0				
Hàm lượng aromat C _a , %		22,5				
D1160, °C						
5%		319,0				
50%		425,5				
90%		524,0				
Các phân đoạn gas oil						
Phân đoạn	1	2	3	4	5	
RON	96,3	93,7	90,0	94,5	92,7	
MON	82,2	79,1	79,0	82,3	80,8	
Khoảng nhiệt độ sôi, °C	33 ÷ 48	49 ÷ 89	90 ÷ 130	131 ÷ 186	187 ÷ 221	
Chỉ số Brom	99,0	109,0	94,0	41,0	20,0	
C _p	40,0	35,0	24,0	14,0	21,0	
C _n	0,1	7,0	15,0	12,0	24,0	
C _o	60,0	45,0	48,0	28,0	5,0	
C _a	0,1	4,0	13,0	46,0	50,0	

D1160: phương pháp chưng cất tiêu chuẩn ASTM D1160.

Xin lưu ý rằng, khi sử dụng giá trị kích thước ô mạng cơ sở tinh thể zeolit để đánh giá chất lượng octan của gasolin cần phải thận trọng đối với các chất xúc tác cân bằng (đã sử dụng nhiều lần), bởi vì mẫu xúc tác cân bằng là một hỗn hợp các xúc tác chứa các loại zeolit Y khác nhau về hoạt tính xúc tác, và mức độ tách nhôm (REY, REHY, USY...), kích thước ô mạng cơ sở đo được là một giá trị kích thước “pha trộn” không phản ánh bản chất thực sự của từng đơn vị cấu trúc của zeolit và do đó không phản ánh đúng tính chất xúc tác của chất xúc tác. Tuy nhiên, các giá trị kích thước ô mạng “pha trộn” như thế chỉ có thể được sử dụng để giải thích và tiên đoán những kết quả về chất lượng sản phẩm cracking mà thôi.

3.5.2.3. Ảnh hưởng của ion natri

Sự có mặt của ion natri trong zeolit Y tách nhôm cản trở sự hình thành gasolin có chỉ số octan cao (hình 3.24).

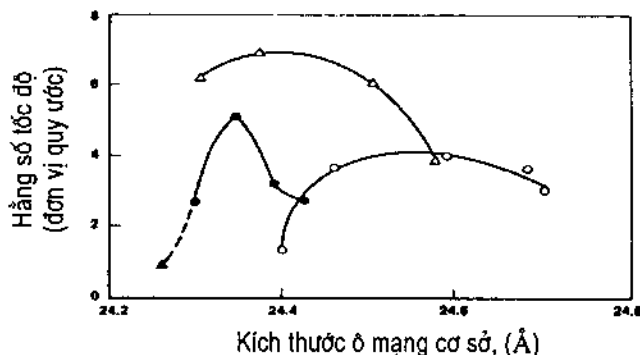


Hình 3.24. Ảnh hưởng của ion natri đến RON của gasolin.

Người ta cho rằng, các ion natri đã trung hoà các tâm axit mạnh nhất trong zeolit. Tuy nhiên, chỉ natri còn lại trong zeolit do quá trình điều chế, sản xuất chất xúc tác mới ảnh hưởng đến chất lượng octan của gasolin, còn natri có trong nguyên liệu thì ảnh hưởng rất ít đến hiệu ứng đó, mà chủ yếu, chỉ có tác dụng làm giảm hoạt tính xúc tác.

3.5.2.4. Ảnh hưởng của phương pháp điều chế zeolit HSY

Phương pháp điều chế zeolit cũng ảnh hưởng đến tính chất xúc tác của zeolit trong phản ứng cracking gas oil. Các zeolit Y được xử lý theo các phương pháp khác nhau (nung trong lớp zeolit dày, xử lý bằng nhiệt hơi nước, xử lý bằng SiCl_4 và xử lý bằng $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) có hoạt tính xúc tác khác nhau. Sự ảnh hưởng đó có thể được minh hoạ như trên hình 3.25.

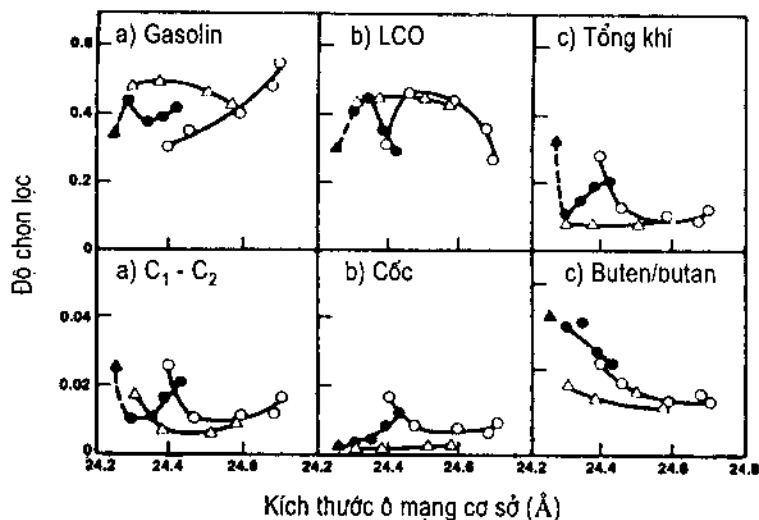


Hình 3.25. Sự ảnh hưởng của kích thước ô mạng cơ sở của tinh thể zeolit đến hoạt tính cracking gas oil của các zeolit được tách nhôm bằng các phương pháp khác nhau: (o) nung trong lớp dày, (Δ) xử lý bằng nhiệt hơi nước, (•) xử lý bằng SiCl_4 , (▲) xử lý SiCl_4 và nhiệt hơi nước.

Các đường cong nhận được đều có hoạt tính cực đại ở 24,59Å, 24,35Å và 24,35Å tương ứng với các phương pháp xử lý zeolit bằng nung, xử lý nhiệt - hơi nước và xử lý SiCl_4 .

Từ hình 3.25 nhận thấy rằng, zeolit được xử lý bằng nhiệt - hơi nước có hoạt tính xúc tác cao nhất và ứng với mức độ tách nhôm vừa phải. Mặt khác, trong hình 3.25 cho thấy rằng, cùng một kích thước ô mạng cơ sở nhưng các zeolit được xử lý (điều chế) bằng các phương pháp khác nhau sẽ có hoạt tính xúc tác khác nhau.

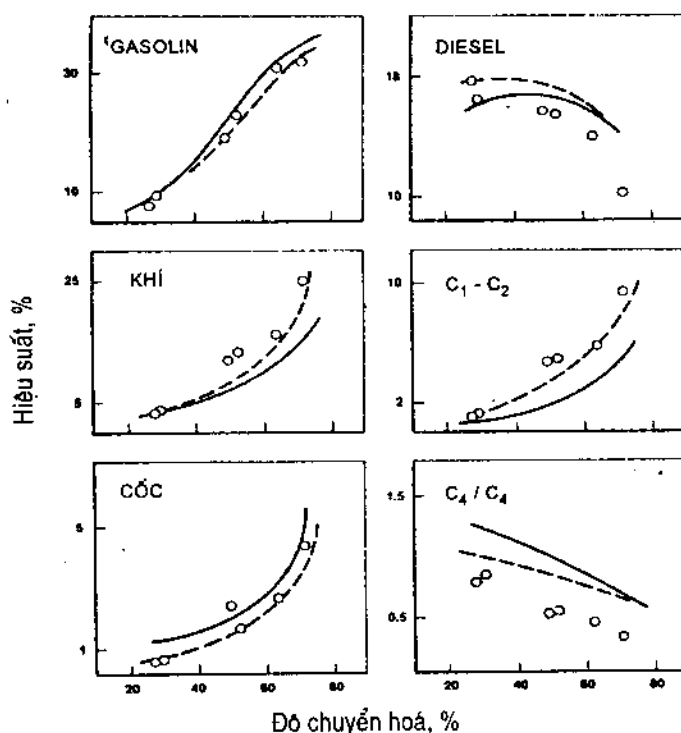
Trên hình 3.26 trình bày ảnh hưởng của các phương pháp điều chế zeolit HSY đến độ chọn lọc sản phẩm cracking gas oil.



Hình 3.26. Ảnh hưởng của kích thước ô mạng cơ sở tinh thể zeolit đến độ chọn lọc sản phẩm cracking gas oil trên các zeolit: (o) nung trong lớp dày, (Δ) xử lý bằng nhiệt hơi nước, (•) xử lý bằng SiCl_4 , (▲) xử lý SiCl_4 và nhiệt hơi nước.

Zeolit tách nhôm bằng các phương pháp khác nhau có sự phân bố khác nhau của nhôm trong mạng tinh thể. Vì nồng độ nhôm trên bề mặt khác với bên trong tinh thể. Và vì các phân tử của gas oil không thể xâm nhập sâu như nhau vào bên trong các mao quản của zeolit, do đó, hoạt tính xúc tác bị khống chế chủ yếu bởi tỉ số Si/Al ở bề mặt ngoài hoặc gần bề mặt ngoài của hạt zeolit. Điều đó giải thích vì sao mặc dù thành phần xúc tác như nhau (ví dụ, $\text{Si}/\text{Al} = \text{const}$) nhưng zeolit được điều chế bằng các quy trình khác nhau sẽ dẫn đến hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc sản phẩm cracking khác nhau.

Zeolit HSY mới điều chế bằng phương pháp xử lý $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (zeolit AFSY) có hoạt tính và độ chọn lọc khác với zeolit USY trong cracking gas oil (A. Corma et al., Prepr. Div. Petr. Chem., ACS Mtg., New Orleans, LA, Aug. 1987). Zeolit AFSY có rất ít Al ngoài mạng (tinh thể) và ít tâm axit Lewis, khác với zeolit USY. Sự phân bố kích thước mao quản của 2 zeolit đó cũng khác nhau (xem mục điều chế zeolit). Những sự khác nhau đó có thể là nguyên nhân tạo ra sự khác nhau về độ chọn lọc của 2 zeolit USY và AFSY trong cracking gas oil (hình 3.27).



Hình 3.27. Hiệu suất các sản phẩm cracking gas oil ở 482°C.

đường đậm: USY, đường chấm chấm: AFSY, (o): xử lý USY bằng axit xitric

USY cho nhiều gasolin hơn, khí $C_1 + C_2$ ít hơn và sản phẩm đáy ít hơn, nhưng cũng tạo cốc nhiều hơn. Al ngoài mạng là nguyên nhân tạo ra cốc nhiều hơn trên xúc tác USY.

Xử lý zeolit USY với axit xitric có thể loại bỏ (tách) các dạng nhôm ngoài mạng khỏi bề mặt zeolit. Do đó, tính chất xúc tác của USY - xử lý axit xitric tương tự như của zeolit AFSY, vì AFSY không có hoặc có rất ít dạng nhôm ngoài mạng (hình 3.26). Zeolit Y được ngâm rửa với axit vô cơ cũng được sử dụng trong công nghệ sản xuất xúc tác.

Nhiều nghiên cứu xác nhận rằng, tách nhôm ngoài mạng bằng ngâm rửa với axit làm giảm hoạt tính xúc tác và hiệu suất gasolin, nhưng lại tăng hàm lượng olefin trong LPG và tăng tỉ số $i-C_4/n-C_4$ trong sản phẩm cracking, thậm chí nhận xét đó cũng đúng với zeolit ở dạng trao đổi đất hiếm.

Xử lý nhiệt - hơi nước của zeolit USY cũng có thể tiếp tục tách nhôm khỏi mạng (đến 80 hoặc 85%), xử lý nhiệt hơi zeolit AFSY cũng có thể dẫn đến sự hình thành nhôm ngoài mạng. Tương tự như với USY, hoạt tính xúc tác của zeolit AFSY được xử lý nhiệt hơi nước cũng trải qua một cực đại khi tỉ số Si/Al tăng. Sự khác nhau về độ chọn lọc sản phẩm cracking gas oil của 2 zeolit sau khi xử lý nhiệt - hơi nước là rất nhỏ, không đáng kể so với trước khi xử lý. Đó là vì do sự có mặt của nhôm ngoài mạng ở cả trong 2 zeolit. Theo

Beyerlein và cộng sự (R. A. Beyerlein et al, J. Phys. Chem., 92, 1967, 1988), nhôm ngoài mạng trong zeolit AFSY xử lý nhiệt - hơi nước có khả năng gia tăng hoạt tính xúc tác, vì các tâm axit Brønsted và các tâm Lewis liên kết với nhôm ngoài mạng. Các tâm axit mạnh như thế thường tồn tại trong zeolit USY. Có người cho rằng, zeolit USY và AFSY được xử lý nhiệt - hơi nước đều có độ chọn lọc như nhau và đều tạo ra gasolin có thành phần như nhau (G. C. Edwards et al., ACS Symposium Series, 375, 101, 1988). Song cũng có người cho rằng, chất xúc tác chứa zeolit AFSY xử lý nhiệt - hơi nước có độ chọn lọc gasolin và LCO cao hơn và ít tạo cốc hơn so với chất xúc tác chế tạo từ USY tiêu chuẩn. Các số liệu thực nghiệm (MAT) chứng tỏ rằng, zeolit AFSY xử lý nhiệt - hơi nước có độ bền thủy nhiệt cao hơn và có nồng độ các "vật lạ" ngoài mạng ít hơn (oxy nhôm, aluminosilicat vô định hình). Các "vật lạ" đó trong zeolit USY là nguyên nhân chính gây ra các phản ứng cracking thứ cấp (cracking sâu) và dẫn đến sự tạo cốc nhiều hơn và hiệu suất gasolin thấp hơn.

3.5.2.5. Ảnh hưởng của sự trao đổi ion đất hiếm với zeolit HSY

Như chúng ta đã biết, zeolit HSY (siêu bền và giàu silic) là xúc tác có khả năng gia tăng chỉ số octan của gasolin trong quá trình cracking gas oil khi zeolit đó ở dạng H-zeolit (zeolit ở dạng trao đổi với NH_4^+ , sau đó được nung để biến thành dạng H-zeolit, $\text{NH}_4\text{zeolit} \rightarrow \text{H-zeolit} + \text{NH}_3 \uparrow$). Tuy nhiên, hoạt tính xúc tác của H-HSY thường thấp hơn so với RE-HSY. Thực nghiệm chứng tỏ rằng, bằng cách trao đổi ion với đất hiếm, zeolit HSY ở dạng RE-HSY có hoạt tính và độ chọn lọc cao hơn và chỉ số octan của gasolin vẫn không giảm.

Một số nhà sản xuất xúc tác thường trao đổi zeolit Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$) với ion đất hiếm với mức độ thấp hơn so với zeolit REY (zeolit này cũng được điều chế từ Y thông thường nhưng với mức độ trao đổi ion với RE cao để tạo ra chất xúc tác tăng hiệu suất gasolin). Sau đó zeolit RENaY được trao đổi tiếp với NH_4^+ để tạo ra zeolit REHY. Zeolit này lại được xử lý nhiệt - hơi nước để tách nhôm, tạo ra một zeolit tương tự zeolit REUSY.

Trong công đoạn FCC, khi đạt đến trạng thái làm việc cân bằng, các zeolit USY có kích thước ô mạng cơ sở khoảng 24,20 Å, trong khi đó các zeolit REUSY khoảng 24,26 đến 24,32 Å. Kích thước ô mạng cơ sở tăng với hàm lượng ion đất hiếm, và do đó dẫn đến tăng hiệu suất gasolin và giảm chỉ số octan.

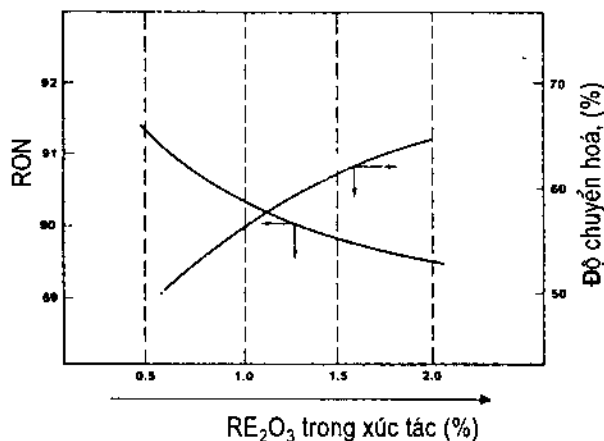
Các tính chất xúc tác đặc trưng của các zeolit Y khác nhau trao đổi với ion đất hiếm được tổng kết trong bảng 3.11.

Ảnh hưởng của hàm lượng đất hiếm trong chất xúc tác đến độ chuyển hoá và đến RON (chỉ số octan nghiên cứu, xem mục 1.5 Gasolin) được thể hiện trên hình 3.28.

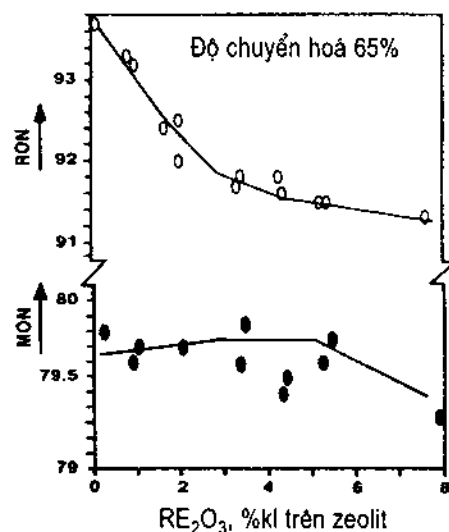
Trong khi chỉ số octan RON giảm mạnh với hàm lượng đất hiếm trong zeolit USY tăng, thì MON thoát tiên tăng và sau đó giảm (hình 3.29).

Bảng 3.11. Độ chọn lọc các sản phẩm cracking trên các chất xúc tác Y khác nhau

	USY	REUSY	REHY	REY
Hiệu suất khí khô	Thấp	Thấp	Thấp	Thấp
Hiệu suất $C_3 - C_4$	Cao	Trung bình	Trung bình	Thấp
Hiệu suất olefin $C_3 = C_4 =$	Cao	Trung bình	Trung bình	Thấp
Hiệu suất cốc	Rất thấp	Rất thấp	Thấp	Trung bình
Hiệu suất gasolin	Trung bình	Cao	Cao	Cao
Giá trị octan	Cao	Trung bình	Thấp	Thấp
Hoạt tính cracking 343 - 482°C	Cao	Cao	Cao	Cao
482°C	Trung bình	Trung bình	Thấp	Thấp
Độ bền với hơi nước, V, Na	Trung bình	Trung bình	Thấp	Thấp



Hình 3.28. Ảnh hưởng của hàm lượng đất hiếm trong xúc tác đến độ chuyển hoá và chỉ số octan.



Hình 3.29. Sự phụ thuộc của chỉ số octan RON và MON vào hàm lượng đất hiếm trong zeolit, ở độ chuyển hoá 65%kl.

Do nhu cầu tăng barrel-octan hơn so với octan của gasolin nên nhiều nhà máy lọc dầu sử dụng xúc tác FCC với zeolit giàu oxyt silic trao đổi với ion đất hiếm.

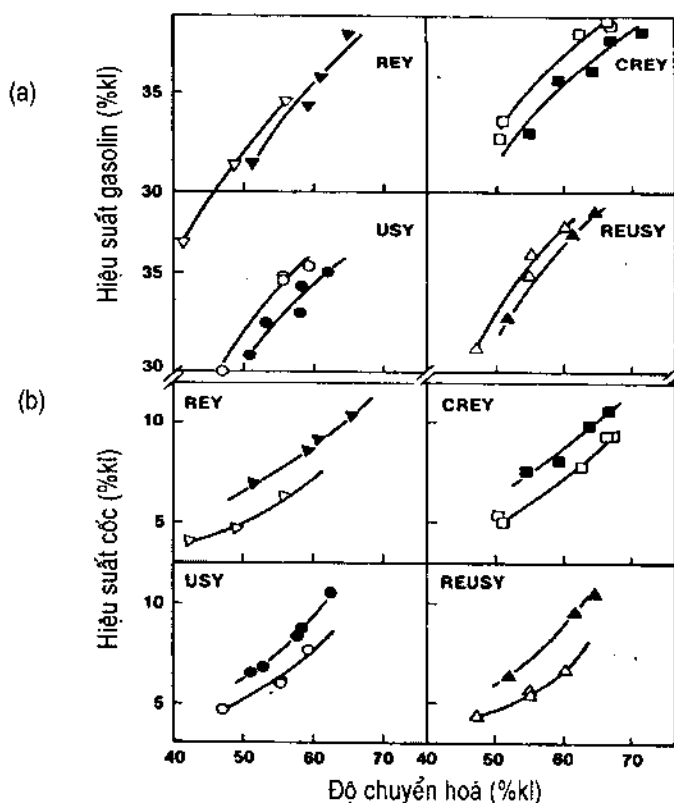
3.5.3. Ảnh hưởng của pha nền

Ngoài chức năng vật lý trong chất xúc tác FCC (mục 3.2.3.1), chất nền còn có chức năng xúc tác. Trong những năm 60 và 70 của thế kỷ trước, vai trò xúc tác của chất nền thường được xem là không quan trọng. Bây giờ, nhiều chất xúc tác thương mại có chất nền với hoạt tính xúc tác và bề mặt riêng thấp. Về sau, các nhà sản xuất xúc tác mới nhận thấy vai trò quan trọng của chất nền trong việc cải thiện tính chất xúc tác. Do đó, người ta chú ý

đến việc sản xuất các chất xúc tác có chất nền hoạt động chứa oxyt nhôm hoặc aluminosilicat vô định hình cùng với khoáng sét.

Như đã nói trước đây, trong các chất xúc tác FCC có cùng hàm lượng và kiểu zeolit tương tự, thì các chất xúc tác với chất nền ít hoạt tính (ví dụ, với chất nền silicagel - khoáng sét) tạo ra ít cốc và khí hơn. Ảnh hưởng của các chất nền đó đến chỉ số octan của gasolin là không đáng kể. Tuy nhiên, do sự hình thành cốc và khí ít nên quá trình cracking có thể thực hiện ở điều kiện khắc nghiệt hơn, do đó cải thiện chỉ số octan gasolin và cracking sản phẩm nặng do độ chuyển hoá tăng.

Các chất xúc tác FCC có chất nền hoạt động thường được ứng dụng trong các phân xưởng FCC mà ở đó người ta không thể tăng độ chuyển hoá và chỉ số octan của gasolin bằng cách sử dụng điều kiện vận hành khắc nghiệt. Trong trường hợp đó, chất nền hoạt động làm tăng độ chuyển hoá và chỉ số octan trong điều kiện vận hành một cách vừa phải. Tuy nhiên, chất nền hoạt động cũng tạo ra một vài bất lợi: lượng cốc nhiều, khí khô tăng, các olefin $C_3 \div C_4$ tăng, và do đó, dẫn đến giảm độ chọn lọc gasolin. Ảnh hưởng của chất nền đến tốc độ chọn lọc gasolin và sự tạo cốc được thể hiện trên hình 3.30.

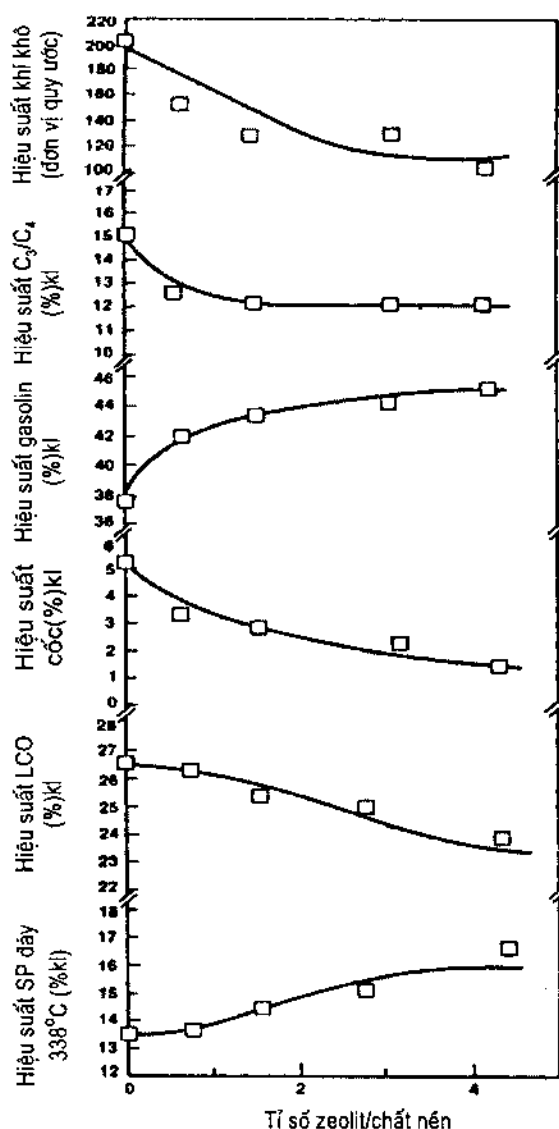


Hình 3.30. Ảnh hưởng của pha nền đến độ chọn lọc gasolin và cốc, ký hiệu đầy: chất nền hoạt động, ký hiệu rỗng: chất nền không hoạt động, (a) hiệu suất gasolin, (b) hiệu suất cốc (CREY: zeolit REY được nung)

Các kết quả trên hình 3.30 chỉ ra rằng, đối với các chất xúc tác có pha nền hoạt động thì độ chọn lọc gasolin thấp hơn và hiệu suất tạo cốc cao hơn. Để có một chất xúc tác tối ưu, người ta phải lựa chọn không chỉ pha nền mà còn phải chú ý lựa chọn tỉ số zeolit/phá nền một cách thích hợp.

3.5.4. Ảnh hưởng của tỉ số zeolit/chất nền

Khi chuyển từ aluminosilicat vô định hình (pha nền) đến zeolit tinh thể, độ chọn lọc của sản phẩm phản ứng biến đổi như trên hình 3.31. Với tỉ số zeolit/phá nền cao, độ chọn



Hình 3.31. Ảnh hưởng của tỉ số zeolit/chất nền đến hiệu suất sản phẩm tại độ chuyển hoá 60% (số liệu xác định theo MAT).

Điều kiện thực nghiệm: xúc tác/dầu = 3, WHSV = 16, nhiệt độ phản ứng 500°C, nguyên liệu 22,5°API/11,5 UOP K.

lọc sản phẩm tiến dần đến độ chọn lọc của zeolit, trong khi đó với tỉ số zeolit/chất nền thấp, độ chọn lọc chủ yếu quyết định bởi pha nền.

Nói chung, khi tỉ số zeolit/chất nền hoạt động thay đổi, người ta nhận thấy một số đặc điểm sau đây:

(a) Khi hàm lượng zeolit không đổi, tăng hoạt tính của chất nền dẫn đến sự gia tăng hoạt tính xúc tác.

(b) Khi giữ hoạt tính chất xúc tác không đổi, giảm tỉ số zeolit/chất nền hoạt động dẫn đến tăng hiệu suất LCO, cốc và khí khô (C_2), và giảm hiệu suất sản phẩm đáy.

(c) Tỉ số olefin/parafin của LPG tăng khi hoạt tính của chất nền tăng và hoạt tính của zeolit giảm.

(d) Khi hàm lượng zeolit cao, hiệu suất gasolin không bị biến đổi đáng kể do hoạt tính của chất nền tăng. Tuy nhiên, khi hàm lượng zeolit thấp, tăng hoạt tính của chất nền dẫn đến độ chọn lọc gasolin tăng và hàm lượng olefin trong gasolin tăng (chỉ số octan cao hơn).

Giữa zeolit và chất nền, luôn luôn xuất hiện hiệu ứng “hiệp trợ xúc tác” (catalytic synergism), nghĩa là hiệu suất sản phẩm trên xúc tác giữa zeolit và pha nền bao giờ cũng lớn hơn tổng hiệu suất sản phẩm trên zeolit và trên pha nền riêng rẽ.

3.5.5. Ảnh hưởng của chất phụ trợ

• Zeolit ZSM-5

Thêm một lượng nhỏ ($1 \div 3\%$) zeolit ZSM-5 vào chất xúc tác FCC làm tăng giá trị octan của gasolin FCC và làm giảm một ít hiệu suất gasolin. ZSM-5 có thể sử dụng dưới dạng các hạt riêng rẽ thêm vào chất xúc tác REY hoặc dưới dạng một chất phụ gia trộn vào các hạt xúc tác. ZSM-5 cũng có thể được sử dụng kết hợp với zeolit Y tăng giá trị octan, như USY.

Các số liệu MAT đối với chất xúc tác zeolit thông thường REY có và không có chất phụ trợ ZSM-5 được nêu lên trong bảng 3.12.

Tại một độ chuyển hoá như nhau, chất xúc tác có chất phụ trợ ZSM-5 tạo ra khí khô và hydrocacbon C_3 , C_4 nhiều hơn, nhưng có độ chọn lọc gasolin thấp hơn. Tuy nhiên, hiệu suất gasolin và alkylat tạo ra cho các olefin C_3^- , C_4^- là cao hơn đối với chất xúc tác có ZSM-5, chỉ số RON cũng cao hơn. Hiệu suất cốc cũng tăng nhẹ.

Các kết quả thử nghiệm quy mô công nghiệp đối với xúc tác REY có và không có chất phụ trợ được trình bày trong bảng 3.13.

Các số liệu thí nghiệm công nghiệp cũng cho kết quả tương tự như số liệu thử nghiệm với MAT. Ngoài ra, có thể nhận thấy, với số liệu công nghiệp các hiệu suất cốc, LCO và sản phẩm đáy là không thay đổi, hiệu suất $i-C_4$ và C_2^- ($H_2 + CH_4 + C_2H_4 + C_2H_6$) cũng như MON tăng hơn. Tuy nhiên, các số liệu công nghiệp gần đây chứng tỏ không có sự gia tăng hiệu suất C_2^- .

Bảng 3.12. Ảnh hưởng của chất phụ trợ ZSM-5 đến độ chọn lọc sản phẩm và giá trị octan của gasolin

Chất xúc tác	Super D	Super D + 0,25% ZSM-5	Sự sai khác
Lượng ZSM-5, %	0,0	0,25	—
Độ chuyển hoá, %tt	72,8	72,8	—
Khí khô, %kl	8,9	11,0	2,1
C ₃ ⁻ , %tt	7,3	10,4	3,1
Tổng C ₃ , %tt	10,7	14,4	3,7
C ₄ ⁻ , %tt	6,4	7,7	1,3
Tổng C ₄ , %tt	17,0	19,7	2,7
Gasolin, %tt	55,7	50,8	(4,9)
RON	89,2	92,1	2,9
Cốc, %kl	4,2	4,4	0,2
Gasolin + alkylat, %tt	78,5	80,9	2,4

Bảng 3.13. Các kết quả thử nghiệm công nghiệp

Chất xúc tác	REY (Filtrol)	REY + ZSM-5	Sự sai khác
Độ chuyển hoá	73,2	73,2	—
Gasolin (196°C, 90%), %tt	53,9	51,6	2,3
LCO (324°C, 90%), %tt	26,5	26,5	—
Sản phẩm đáy, %tt	0,3	0,3	—
Isobutan, %tt	5,1	5,4	—
n-Butan, %tt	1,4	1,4	—
Tổng buten, %tt	7,9	9,0	—
Propan, %tt	2,3	2,3	—
Propen, %tt	6,2	7,0	—
Tổng C ₂ ⁻ , %tt	2,4	2,6	0,2
Cốc, %kl	6,7	6,7	—
RON	87,3	89,0	1,7
MON	78,1	78,7	0,6
(R+M)/2	85,0	86,3	1,3
Gasolin + alkylat, %tt	78,8	79,9	1,1

Zeolit ZSM-5 cải thiện giá trị octan của gasolin FCC, trong phân đoạn C₅ - C₆ nồng độ các olefin tăng, trong khi đó, trong phân đoạn C₇ - C₁₃ nồng độ của các cấu tử có giá trị octan thấp lại giảm.

Các sản phẩm tạo ra do cracking các parafin là các hydrocacbon có phân tử lượng nhỏ, trong đó có các phân tử nằm ngoài khoảng nhiệt độ sôi của gasolin, do đó, dẫn đến việc

giảm hiệu suất gasolin và cũng như việc gia tăng các olefin nhẹ C_3 , C_4 . Nếu nhà máy lọc dầu có công đoạn alkyl hoá thì các olefin C_3 - C_4 có thể được sử dụng trong sản xuất các alkylat có giá trị octan cao. Thêm các alkylat vào gasolin có thể bù trừ cho sự giảm bớt hiệu suất gasolin. Hơn nữa, zeolit ZSM-5 cũng làm tăng hiệu suất isobuten và isopenten, chúng được sử dụng như là nguyên liệu cho sản xuất chất gia tăng trị số octan như MTBE (methyl tertiary butyl ether) và TAME (tertiaryamylmethylether). Các thử nghiệm ở quy mô phòng thí nghiệm và quy mô công nghiệp các chất xúc tác chứa ZSM-5 đã chứng tỏ rằng, hiệu suất gasolin giảm khoảng 2% ứng với sự gia tăng 1 giá trị RON. Sự gia tăng các alkylat có thể bù trừ cho sự hao hụt hiệu suất gasolin. MON của gasolin tăng khoảng từ 20 ÷ 50% sự gia tăng của RON. MON tăng lớn hơn đối với gasolin cộng với alkylat.

Cấu trúc hình học của zeolit ZSM-5 ngăn cản sự hình thành các sản phẩm mạch vòng và đa vòng, các sản phẩm này thường bị dehydro hoá và polyme hoá để tạo ra cốc. Do đó, cốc hình thành rất ít trên ZSM-5, mà chỉ tạo ra trên chất nền và trên zeolit Y. Các tính thể lớn của ZSM-5 là tác nhân hiệu quả gia tăng giá trị octan của gasolin hơn là các tính thể nhỏ.

Zeolit ZSM-5 đã được ứng dụng thương mại trong nhiều nhà máy lọc dầu. Sử dụng chất phụ trợ ZSM-5 cho công đoạn FCC có một số ưu điểm trội hơn so với chất xúc tác FCC chỉ chứa zeolit Y, như sau: (a) nhà máy lọc dầu có thể dễ dàng gia tăng giá trị octan của gasolin và sản phẩm olefin nhẹ; (b) chỉ trong thời gian từ 1 đến 7 ngày, người ta có thể xác định được giá trị octan mong muốn, trong khi đó, với chất xúc tác Y có thể phải hàng tháng; (c) sự gia tăng các sản phẩm olefin C_3 và C_4 có thể ngừng trong một tuần kể từ khi không thêm ZSM-5 nữa. Điều đó rất quan trọng đối với trường hợp không có nhu cầu về khí cho sản xuất alkylat hoặc cho hoá dầu (polyme); (d) ZSM-5 có thể gia tăng trị số octan nghiên cứu và mô tơ khi nồng độ của ZSM-5 thấp.

Tóm tắt

Hoạt tính xúc tác của chất xúc tác FCC phụ thuộc rất nhiều vào 3 hợp phần tạo nên nó: zeolit, chất nền và chất phụ trợ xúc tác.

Zeolit (REY, HSY) là pha tinh thể có hoạt tính xúc tác cao, gia tăng hiệu suất gasolin hoặc giá trị octan, giảm hiệu suất tạo cốc và tạo khí.

Pha nền (aluminosilicat, oxyt silic, oxyt nhôm,...) có hoạt tính xúc tác thấp hơn, có hệ mao quản rộng, có độ bền nhiệt và thủy nhiệt cao, do đó, pha nền đóng góp phần quan trọng của mình để tạo ra độ bền mài mòn, độ bền hoạt tính tốt cho chất xúc tác.

Chất phụ trợ xúc tác (ZSM-5, chất giảm ngộ độc...) có vai trò gia tăng giá trị sản phẩm cracking theo hướng mong muốn (chỉ số octan, hàm lượng olefin nhẹ...), giảm thiểu tác hại của các tác nhân gây ô nhiễm trong nguyên liệu cracking, nhờ vào tính chất xúc tác chọn lọc hình học và tính chất hấp phụ chọn lọc của nó.

Chất xúc tác FCC không phải là một hỗn hợp “cơ học” của 3 hợp phần nói trên, mà thực chất là một tập hợp khá “đồng nhất”. Thực vậy, giữa các hợp phần luôn luôn có sự hiệp trợ giữa các tâm xúc tác và giữa các phản ứng cơ bản xảy ra trong hệ đó để tạo ra những tính chất vật lý, hoá học và xúc tác vượt trội so với sự tổ hợp cộng tính của từng hợp phần riêng rẽ.

3.6. 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 phản ứng. Do đó, nhiều khi các số liệu đánh giá chất xúc tác ở quy mô phòng thí nghiệm (PTN) và thử nghiệm công nghiệp không phù hợp nhau.

Trong những năm 70 của thế kỷ trước, các nhà nghiên cứu đã xây dựng các mô hình về suy giảm hoạt tính chất xúc tác dựa trên lý thuyết toán học và các phương tiện máy tính mạnh để xử lý định lượng các dữ liệu thực nghiệm. Nhờ đó, người ta có thể hiểu rõ hơn bản chất sự suy giảm hoạt tính chất xúc tác. Trong đó, có hai loại mô hình được thừa nhận phổ biến nhất là:

- Mô hình suy giảm hoạt tính chất 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).

3.6.1. Nguyên nhân suy giảm hoạt tính xúc tác

Nói chung, sự suy giảm hoạt tính xúc tác có thể chia thành hai loại: nguyên nhân hoá 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... Các chất xúc tác thương mại hoạt động tốt đều rất bền vững trong các điều kiện vận hành công nghiệp. Điều này cũng hoàn toàn đúng với chất xúc tác cracking, nhờ độ bền vật lý tốt mà chất xúc tác cracking có thể làm việc trong nhiều tuần hoặc nhiều tháng.

Nguyên nhân hoá 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. Vì sự hấp phụ có tính chất thuận nghịch nên sự suy giảm hoạt tính do nguyên nhân này cũng 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 nitơ, xử lý nhiệt...

- *Ngộ độc không thuận nghịch* bởi các tạp chất trong nguyên liệu. Ngộ độc bởi các kim loại trong cracking xúc tác là một ví dụ điển hình về ngộ độc không thuận nghịch. Sự

suy giảm hoạt tính của chất xúc tác do ngộ độc bất thuận nghịch không thể phục hồi bằng các xử lý vật lý hoặc hoá 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 hoạt tính của chất xúc tác cracking và do đó cũng là lý do phát triển các dạng thiết kế khác nhau về reactor và thiết bị hoàn nguyên chất xúc tác cracking.

Hiện tượng ngộ độc chất xúc tác cracking xảy ra do sự che phủ một “lớp” vật liệu “cacbon hoá” trên bề mặt và bên trong các mao quản chất xúc tác. Vật liệu “cốc” đó là sản phẩm không mong muốn. Thành phần hoá học của cốc luôn biến đổi từ tỉ số H/C bằng 2 giảm dần đến 0,3 ÷ 0,1, tính chất của cốc luôn biến đổi và phụ thuộc vào bản chất chất xúc tác, nguồn nguyên liệu, điều kiện phản ứng,... Người ta phân biệt sự tạo cốc theo các cơ chế khác nhau.

1. **Cốc do cặn:** được tạo ra do dehydro hoá các phân cặn không bay hơi của nguyên liệu (cốc Condration).
2. **Cốc do tạp chất kim loại:** loại này được tạo ra do các tạp chất kim loại trong nguyên liệu bám vào bề mặt chất xúc tác, rồi trở thành các tâm tạo cốc.
3. **Cốc xúc tác:** được hình thành do các quá trình xúc tác tạo ra một số sản phẩm vì một lý do nào đó (kích thước hình học, khả năng khuếch tán...) phải nằm lại trên bề mặt xúc tác.
4. **Cốc do nguyên liệu:** một số nguyên liệu “không kịp cracking” đọng lại trong các mao quản chất xúc tác.

Sự phân chia bốn loại cốc như thế không cho chúng ta biết những đặc tính khác nhau giữa chúng, song, có thể biết được nguồn gốc xuất xứ của chúng. Ví dụ như ở bảng 3.14.

Bảng 3.14. Nguồn gốc của cốc trên chất xúc tác FCC

Loại cốc (xuất phát từ)	% khối lượng chiếm trong tổng lượng cốc
Condration	5
Tạp chất kim loại	30
Do nguyên liệu	20
Phản ứng xúc tác	45

Từ bảng 3.14 nhận thấy rằng, phần chủ yếu của cốc được tạo ra là do các phản ứng xúc tác. Mặt khác, chúng ta có thể nhận xét một cách định tính rằng, sự suy giảm hoạt tính xúc tác là do sự hình thành cốc trên chất xúc tác. Tuy nhiên, một số câu hỏi được đặt ra là: có phải cốc là nguyên nhân duy nhất dẫn đến sự suy giảm hoạt tính xúc tác? Sự suy giảm hoạt tính đó là do mao quản bị bịt tắc, do che phủ bề mặt chất xúc tác, do trở lực khuếch tán, hoặc do chính bản thân các tâm xúc tác bị mất dần hoạt tính.

Đã có rất nhiều nghiên cứu được đề xuất và thực hiện để trả lời các câu hỏi đó. Song, đến nay, có hai mô hình mô tả sự suy giảm hoạt tính của chất xúc tác FCC được thừa nhận nhất. Đó là: mô hình tạo cốc và mô hình phản ứng trong dòng.

3.6.2. Mô hình suy giảm hoạt tính xúc tác do sự hình thành cốc trên chất xúc tác (mô hình COC, coke on catalyst)

Mô hình COC được Froment đề nghị (G. F. Froment, Stud. Surf. Sci. Catal. (Catal. Deact.), 6:1, 1980) dựa trên cơ sở mô tả động học sự suy giảm hoạt tính xúc tác. Mô hình này là sự đơn giản hoá của một thực tế rất phức tạp về suy giảm hoạt tính chất xúc tác. Theo Froment, trong quá trình cracking, một hydrocacbon đơn lẻ X nào đó bao gồm phản ứng cracking X và phản ứng tạo cốc. Giả sử, hoạt tính chất xúc tác cracking hydrocacbon X là a_{HC} và hoạt tính tạo cốc là a_C , thì tốc độ phản ứng cracking X và phản ứng tạo cốc là:

$$\frac{dC_{HC}}{dt} = k_{HC}^0 \cdot a_{HC} \quad (3.10)$$

và
$$\frac{dC_C}{dt} = k_C^0 \cdot a_C \quad (3.11)$$

trong đó: C_{HC} : nồng độ của hydrocacbon sản phẩm;

C_C : lượng cốc hình thành trong phản ứng;

k_{HC}^0 , k_C^0 : hằng số (tốc độ phản ứng cracking và tạo cốc tương ứng tại thời điểm $t = 0$, chưa tạo cốc).

a_{HC} và a_C là các hàm số kinh nghiệm phụ thuộc vào mô hình lựa chọn (sao cho các số liệu thực nghiệm phù hợp với đường cong mô phỏng). Chẳng hạn, người ta có thể cho rằng, hoạt tính cracking và hoạt tính tạo cốc đều phụ thuộc vào sự tạo cốc bề mặt.

$$a_{HC} = \exp(-\alpha_{HC} C_{C,bm}) \quad (3.12)$$

$$a_C = \exp(-\alpha_C C_{C,bm}) \quad (3.13)$$

trong đó, α_{HC} , α_C : các hệ số;

$C_{C,bm}$: hàm lượng cốc bề mặt (lượng cốc tính cho đơn vị bề mặt).

Thay (3-12) vào (3-10) và (3-13) vào (3-11) và tích phân sẽ nhận được:

$$C_{HC} = \frac{1}{\alpha_{HC}} \ln(1 + \alpha_{HC} k_{HC}^0 t) \quad (3.14)$$

$$C_C = \frac{1}{\alpha_C} \ln(1 + \alpha_C k_C^0 t) \quad (3.15)$$

Các phương trình (3-14) và (3-15) mô tả sự suy giảm hoạt tính cracking và sự hình thành cốc dựa trên mô hình tạo cốc bề mặt. Từ các phương trình đó, bằng cách tổ chức các thực nghiệm cần thiết, chúng ta có thể biết được sự diễn biến của hoạt tính xúc tác và sự

hình thành cốc trong quá trình cracking.

Tuy nhiên, mô hình COC này không nói lên được bản chất phức tạp của cốc làm suy giảm hoạt tính của chất xúc tác. Mặt khác, việc xác định cốc là vấn đề không dễ dàng, mất nhiều thời gian và dễ sai số. Do đó, mô hình COC ít được ứng dụng trong thực tế. Dù sao, phương pháp của Froment cũng là sự đóng góp đầu tiên có giá trị trong việc mô tả sự hình thành cốc trên chất xúc tác cracking.

3.6.7. Mô hình suy giảm hoạt tính xúc tác theo thời gian phản ứng trong dòng (time on stream, TOS)

Để tránh những khó khăn gặp phải khi sử dụng mô hình COC, người ta đưa ra một số quy luật nhất định trong quá trình phản ứng. Chẳng hạn, hoạt tính chất xúc tác (a) phụ thuộc vào thời gian phản ứng trong dòng t và theo quan hệ tuyến tính:

$$a = a_0 - At \quad (3.16)$$

hoặc
$$-\frac{da}{dt} = A \quad (3.17)$$

A : hằng số.

hoặc dưới dạng phụ thuộc bậc 1:

$$-\frac{da}{dt} = Aa \quad (3.18)$$

$$a = a_0 \exp(-At) \quad (3.19)$$

hoặc phụ thuộc ở dạng bậc 2:

$$-\frac{da}{dt} = Aa^2 \quad (3.20)$$

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + At \quad (3.21)$$

hoặc dưới dạng phụ thuộc khác như Blanding (F. H. Blanding, Ind. Eng. Chem., 45:1186, 1953) và Voorhies (A. Voorhies, Jr. Ind. Eng. Chem. 37:318, 1945) đã sử dụng.

$$-\frac{da}{dt} = BA^{\frac{1}{2}} a^{(B+1)/B} \quad (3.22)$$

$$\left(\frac{1}{a}\right)^{1/B} = \text{const}_1 + \text{const}_2(t) \quad (3.23)$$

B : hằng số.

Tất cả những dạng phụ thuộc nói trên đã được áp dụng thành công trong một số trường hợp cụ thể. Đặc biệt, dạng hàm mũ (3.19) đã được áp dụng cho một mô hình cracking xúc tác với các kết quả nhận được khá hợp lý.

Có thể tổ hợp các hàm “suy giảm hoạt tính” nói trên trong một dạng tổng quát của lý thuyết TOS (H. Heinemann, Ind. Eng. Chem. 43:2098, 1950). Lý thuyết đó cho rằng, hoạt tính của một chất xúc tác có liên hệ trực tiếp với nồng độ các tâm hoạt động xúc tác, C_s , trên bề mặt chất xúc tác.

$$-\frac{dC_s}{dt} = k'_{od} + k'_{1d}C_s + k'_{2d}C_s^2 + \dots + k'_{md}C_s^m \quad (3.24)$$

Phương trình (3.24) bao gồm các dạng suy giảm hoạt tính khác nhau như do ngộ độc xúc tác, do cản trở khuếch tán... được biểu diễn bởi các số hạng chứa hàm mũ khác nhau, và với giả thiết rằng, các quá trình đó xảy ra đồng thời.

Trong phương trình (3.24) có một giả thiết quan trọng là: sự suy giảm hoạt tính không phụ thuộc vào nồng độ của chất tham gia phản ứng và của sản phẩm phản ứng. Rõ ràng giả thiết đó nói chung không thực tế. Song, người ta cho rằng chất tham gia phản ứng và sản phẩm phản ứng đều tham gia vào quá trình ngộ độc xúc tác với mức độ đáng kể như nhau. Nói chung, phương trình (3.24) mô tả khá tốt các kết quả thực nghiệm, kể cả những trường hợp khá phức tạp.

Phương trình (3.24) có thể được viết dưới dạng θ :

$$\theta = \frac{C_s}{C_{s0}}$$

trong đó, C_s : số tâm hoạt động;

C_{s0} : số tâm hoạt động ban đầu;

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_{od} + k_{1d}\theta + k_{2d}\theta^2 + \dots + k_{md}\theta^m \quad (3.25)$$

trong đó, $k_{md} = k'_{md}C_{s0}^{m-1}$.

Phương trình (3.25) có thể viết dưới dạng đơn giản hơn:

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_d\theta^m \quad (3.26)$$

với giả thiết m là các giá trị *không tích phân* (nonin tegral values).

Tích phân phương trình (3.26), chúng ta thu được:

$$\theta = \left(\frac{1}{1 + Gt} \right)^N \quad (3.27)$$

trong đó,

$$G = (m - 1)k_d$$

$$N = \frac{1}{m - 1}, m \neq 1$$

Phương trình (3.27) được áp dụng khá thành công cho nhiều dạng phản ứng cracking và dehydro hoá, và là cơ sở để giải thích các tính chất của chất xúc tác cracking. Đặc biệt,

nó cung cấp những hiểu biết cần thiết về độ chọn lọc của các chất xúc tác bị suy giảm hoạt tính một cách nhanh chóng.

3.6.4. Độ chọn lọc sản phẩm trong phản ứng cracking xúc tác

Trong phản ứng cracking, hoạt tính chất xúc tác thường bị suy giảm rất nhanh, do đó, độ chọn lọc sản phẩm phản ứng là một vấn đề khá phức tạp, khó nhận biết bằng trực giác. Vì thế, người ta thường dễ bị nhầm lẫn khi đánh giá về độ chọn lọc sản phẩm phản ứng cracking.

Để hiểu vấn đề một cách đầy đủ hơn, chúng ta cần biết rằng:

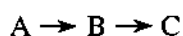
- Tại một độ chuyển hoá nhất định, độ chọn lọc thực nghiệm phản ứng cracking luôn phụ thuộc vào kiểu reactor.

- Trong một reactor có lớp xúc tác ổn định, độ chọn lọc thực nghiệm tại một độ chuyển hoá nhất định phụ thuộc vào tốc độ không gian và tỉ số chất xúc tác/dầu.

Các nhận xét đó là hoàn toàn đúng với bất cứ chất xúc tác nào: bị suy giảm hoạt tính chọn lọc hay không chọn lọc trong phản ứng cracking.

3.6.4.1. Độ chọn lọc sản phẩm trong các reactor có lớp xúc tác ổn định

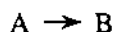
Bây giờ, chúng ta xét một phản ứng xảy ra theo một sơ đồ đơn giản:



để minh hoạ cho sự biến đổi độ chọn lọc sản phẩm khi phản ứng cracking xảy ra trong một lớp ổn định của chất xúc tác.

Nếu sự suy giảm hoạt tính xảy ra chậm so với thời gian tiếp xúc của nguyên liệu trong reactor, thì mỗi phần nguyên liệu qua lớp xúc tác được xem như có cùng một độ chuyển hoá. Độ chuyển hoá của phần nguyên liệu đó phụ thuộc vào hoạt tính xúc tác tương ứng. Các phần nguyên liệu tiếp theo sẽ có độ chuyển hoá dần dần thấp hơn vì chất xúc tác bị suy giảm hoạt tính dần dần.

Nếu chúng ta xét cho một sơ đồ đơn giản hơn



thì có thể biểu diễn tốc độ phản ứng cho bất cứ một phần nguyên liệu nào, như sau:

$$-\frac{dA}{d\tau} = k' C_S C_A \quad (3.28)$$

trong đó, C_S : nồng độ tâm xúc tác;

C_A : nồng độ của chất A (nguyên liệu);

τ : thời gian tiếp xúc;

$$\tau = bPt_f \quad (3.29)$$

với, b : hệ số (phụ thuộc đơn vị đo);

t_f : thời gian thực hiện phản ứng;

P: tỉ số chất xúc tác/nguyên liệu.

Tích phân phương trình (3.28), chúng ta nhận được:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X_A = \exp(-k' C_S \tau) \quad (3.30)$$

trong đó, C_A : nồng độ tức thời của chất A;

C_{A0} : nồng độ ban đầu của chất A;

X_A : độ chuyển hoá của chất A;

τ : thời gian tiếp xúc.

Phương trình (3.30) là biến thiên độ chuyển hoá tức thời của phần nguyên liệu đã được cracking. Để nhận được giá trị trung bình của phần nguyên liệu đã chuyển qua lớp xúc tác trong khoảng thời gian trong dòng từ 0 đến t_f , chúng ta thực hiện:

$$\bar{X}_A = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} X_A dt \quad (3.31)$$

thay phương trình (3.27) vào (3.30) và (3.31), nhận được:

$$\bar{X}_A = 1 - \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} \exp[-k_o(1 + Gt)^{-N} \tau] dt \quad (3.32)$$

trong đó, $k_o = k' C_{S0}$;

các ký hiệu G, N, τ , t_f như trước đây.

Thay (3.29) vào (3.32):

$$\bar{X}_A = 1 - \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} \exp[-k_o(1 + Gt)^{-N} (bPt_f)] dt \quad (3.33)$$

$$\text{Như vậy: } \bar{X}_A = f(k_o, G, N, b, P, t_f) \quad (3.34)$$

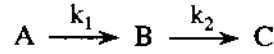
Trong phương trình (3.34) k_o , G, N và b là những tham số không đổi đặc trưng cho mỗi một hệ nghiên cứu, trong khi đó P và t_f là các biến số thực nghiệm.

Để nghiên cứu một phản ứng, chúng ta phải thay đổi cả P và t_f hoặc dựa theo phương trình (3.29), có thể thay đổi bất kỳ 2 trong các biến số τ , P và t_f . Thông thường, người ta hay tiến hành thực nghiệm theo cách cố định P và thay đổi τ (và do đó, thay đổi t_f) trong một khoảng thực nghiệm cho phép. Sau đó, chọn một giá trị P khác và lại thay đổi τ .

Trong một loạt thực nghiệm như thế ứng với một tỉ số chất xúc tác/dầu không đổi, chúng ta sẽ tìm được quan hệ $\bar{X}_A = \bar{X}_B$ cho phản ứng có cơ chế đơn giản đang xét.

Vì $\bar{X}_A + \bar{X}_B = 1$ do đó nếu lập một biểu đồ biểu diễn quan hệ $\bar{X}_B$ và $1 - \bar{X}_A$ thì sẽ nhận được một quan hệ tuyến tính. Điều đó hoàn toàn dễ nhận thấy, thậm chí bằng trực giác.

Tuy nhiên, vấn đề sẽ trở nên phức tạp hơn nếu chúng ta trở lại với sơ đồ phản ứng:



Ta có:
$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1' C_{S1} C_A \quad (3.35)$$

Và:
$$\frac{dC_B}{d\tau} = k_1' C_{S1} C_A - k_2' C_{S2} C_B \quad (3.36)$$

Giải các phương trình vi phân (3.35) và (3.36) chúng ta được:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X_A = \exp(-k_1' C_{S1} \tau) \quad (3.37)$$

$$\frac{C_B}{C_{A0}} = X_B = \frac{k_1' C_{S1}}{k_2' C_{S2} - k_1' C_{S1}} [\exp(-k_1' C_{S1} \tau) - \exp(-k_2' C_{S2} \tau)] \quad (3.38)$$

và

$$\frac{C_C}{C_{A0}} = X_C = 1 - X_A - X_B \quad (3.39)$$

Dựa vào phương trình (3.27) và định nghĩa $\theta = C_S/C_{S0}$ để tính C_S , thay vào các phương trình (3.37) đến (3.39), trong đó, t là thời gian phản ứng trong dòng, C_{S1} là nồng độ các tâm xúc tác cho phản ứng 1 và C_{S2} - cho phản ứng 2. Hai loại tâm đó có nồng độ khác nhau và tính chất suy giảm hoạt tính khác nhau:

$$\begin{aligned} C_{S1} &\neq C_{S2} \\ \theta_1 &= (1 + G_1 t)^{-N_1} \neq \theta_2 = (1 + G_2 t)^{-N_2} \end{aligned} \quad (3.40)$$

Từ các giả thiết như trên, chúng ta có:

$$\bar{X}_B = f_1(k_{10}, k_{20}, G_1, G_2, N_1, N_2, b, P, t_{if}) \quad (3.41)$$

$$\bar{X}_C = f_2(k_{10}, k_{20}, G_1, G_2, N_1, N_2, b, P, t_{if}) \quad (3.42)$$

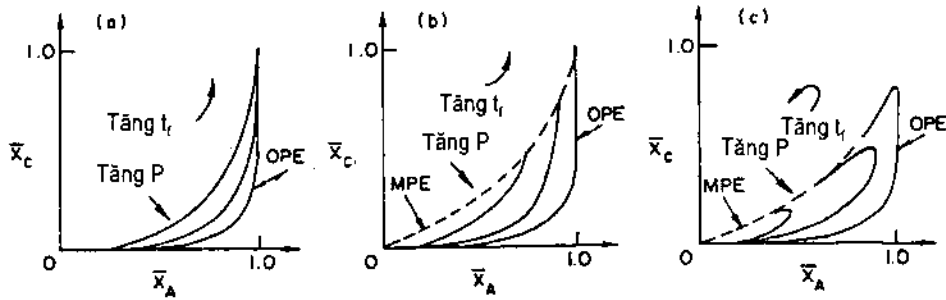
Các kết quả tính toán mô phỏng bằng máy tính đã chứng tỏ rằng, trong điều kiện lớp xúc tác ổn định, người ta không phân biệt một cách rõ ràng giữa 2 trường hợp suy thoái hoạt tính chọn lọc hay không chọn lọc. Do đó, chúng ta khảo sát độ chọn lọc chỉ trong trường hợp chất xúc tác bị suy giảm hoạt tính không chọn lọc ($G_1 = G_2 = \dots$, $N_1 = N_2 = \dots$).

Lập đồ thị biểu diễn quan hệ $\bar{X}_B$ và $\bar{X}_C$ với tọa độ $(1 - \bar{X}_A)$ như trên hình 3.32 và 3.33 ứng với các trường hợp $N > 1$ (loại I), $N = 1$ (loại II) và $N < 1$ (loại III).

Sau đây, chúng ta xét cho trường hợp chất xúc tác làm việc trong trường hợp III. Các trường hợp I và II cũng được xem xét tương tự.

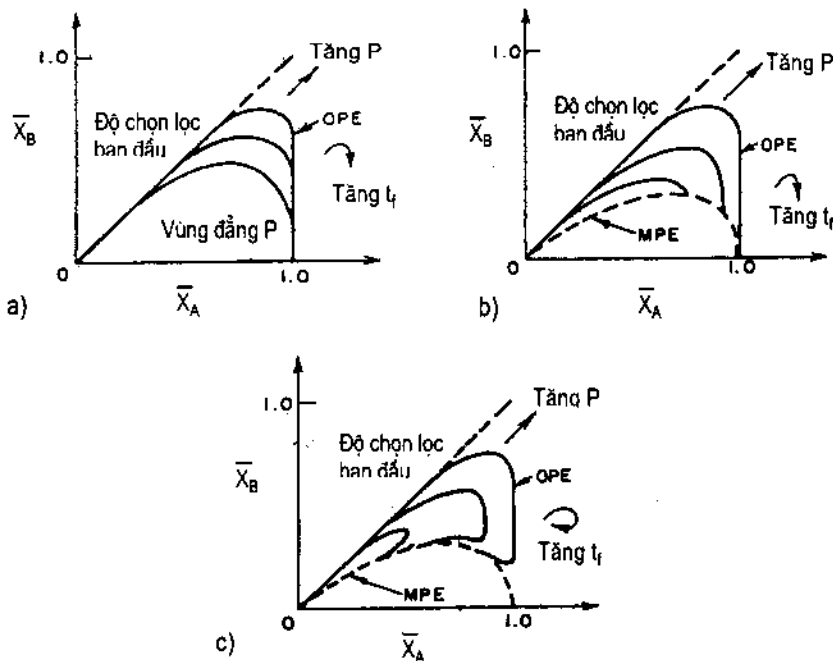
Trước hết, chúng ta thấy rằng, có các đường cong *giới hạn* bao gồm các giá trị P không đổi (vòng đẳng P , constant P loop) và vùng đẳng P tối ưu được ký hiệu OPE

(optimum performance envelope) và vùng đẳng P tối thiểu MPE (minimum performance envelope). Hai đường cong đẳng P này xác định hai giới hạn cho phép của độ chọn lọc. Giữa hai đường cong OPE và MPE là miền thực nghiệm cho phép, với điều kiện là: mỗi một điểm trong miền đó chỉ đại diện cho một kết quả riêng duy nhất cho một tập hợp các điều kiện phản ứng. Không thể có hai tập hợp điều kiện phản ứng khác nhau cho cùng một điểm kết quả trong vùng đó.



Hình 3.32. Độ chọn lọc lý thuyết của sản phẩm C trong phản ứng $A \rightarrow B \rightarrow C$ đối với chất xúc tác (a) loại I, (b) loại II và (c) loại III.

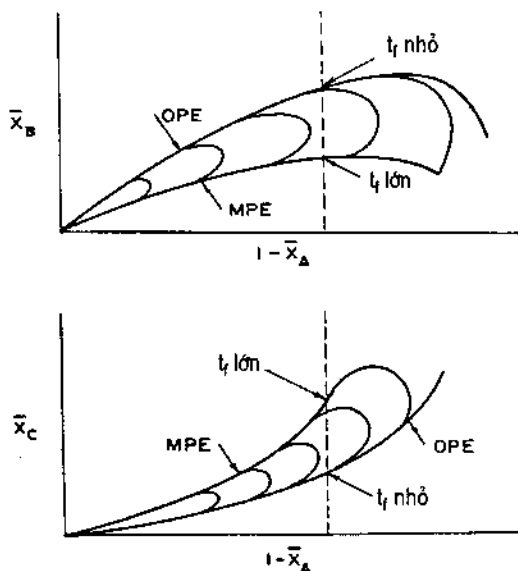
$$(N = \frac{1}{m-1}, m \neq 1; N > 1 \text{ khi } m > 2; N = 1 \text{ khi } m = 2 \text{ và } N < 1 \text{ khi } m < 2)$$



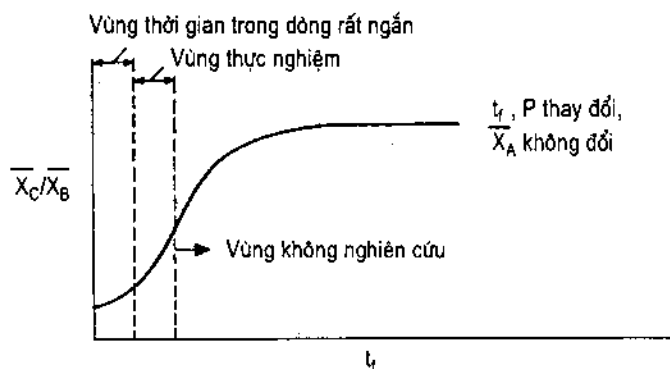
Hình 3.33. Độ chọn lọc lý thuyết của sản phẩm B trong phản ứng $A \rightarrow B \rightarrow C$ đối với chất xúc tác (a) loại I, (b) loại II và (c) loại III.

Nếu xét các điểm nằm trên đường thẳng ứng với một độ chuyển hoá không đổi, chúng ta nhận thấy rằng, có thể có các độ chọn lọc khác nhau cho một sản phẩm nào đó bằng cách chọn các điều kiện phản ứng khác nhau. Ví dụ, tại thời điểm của thời gian trong dòng rất ngắn, độ chọn lọc của B ($\bar{X}_B$) và của C ($\bar{X}_C$) đều nằm trên OPE (như trên hình 3.34). Trong khi đó, tại thời điểm thời gian trong dòng dài, cả $\bar{X}_B$ và $\bar{X}_C$ đều ở MPE.

Từ hình 3.34 có thể nhận thấy rằng, tỉ số $\bar{X}_C/\bar{X}_B$ luôn thay đổi theo t_f . Thực vậy, khi t_f tăng, tại một độ chuyển hoá nhất định ($\alpha = 1 - \bar{X}_A$) thì $\bar{X}_C$ tăng (điểm $\bar{X}_C(t_f, P)$ đi lên), còn $\bar{X}_B$ giảm (điểm $\bar{X}_B(t_f, P)$ đi xuống). Nếu chúng ta tiến hành một loạt thực nghiệm với P và t_f thay đổi và giữ nguyên độ chuyển hoá ($\alpha = 1 - \bar{X}_A = \text{const}$, đường chấm chấm ở hình 3.34) thì chúng ta sẽ nhận được sự biến đổi $\bar{X}_C/\bar{X}_B$ như trên hình 3.35.



Hình 3.34. Độ chọn lọc sản phẩm của phản ứng nối tiếp $A \rightarrow B \rightarrow C$ trong trường hợp xúc tác loại III.



Hình 3.35. Ảnh hưởng của thời gian trong dòng (TOS) đến tỉ số hiệu suất sản phẩm ứng với một độ chuyển hoá không đổi của phản ứng $A \rightarrow B \rightarrow C$.

Từ hình 3.35 nhận thấy rằng, trong miền thời gian trong dòng t_f rất ngắn và miền thời gian thực nghiệm thông thường tỉ số $\bar{X}_C / \bar{X}_B$ luôn luôn tăng.

Sự gia tăng của $\bar{X}_C$ so với $\bar{X}_B$, rõ ràng là không phải do sự ngộ độc chọn lọc của các tâm xúc tác, vì chúng ta đã chọn trường hợp $G_1 = G_2$ và $N_1 = N_2$, mà chính là do bản chất của sự tạo thành sản phẩm theo các quy luật diễn biến trong dòng:

$$\bar{X}_B = f'_1(k_{10}, k_{20}, G, N, b, P, t_{ff}) \quad (3.43)$$

$$\bar{X}_C = f'_2(k_{10}, k_{20}, G, N, b, P, t_{ff}) \quad (3.44)$$

(3.43) và (3.44) được suy từ (3.41) và (3.42), tương ứng.

Do đó, trong nghiên cứu xúc tác, chúng ta thường dễ hay ngộ nhận cho rằng, các kết quả nhận được như trên hình 3.35 là do sự ngộ độc chọn lọc của các tâm xúc tác tạo ra sản phẩm B mà không suy xét về quy luật diễn biến phản ứng trong dòng.

Từ các sự xem xét trên có thể dẫn đến một kết luận quan trọng là: *các reactor loại lớp xúc tác ổn định không thể cho những kết quả thực nghiệm nói lên sự suy giảm hoạt tính xúc tác do hiện tượng ngộ độc chọn lọc các tâm xúc tác.*

3.6.4.2. Độ chọn lọc sản phẩm trong các reactor cracking xúc tác ở trạng thái lưu thể - reactor thương mại

Các kết quả thực nghiệm về độ chọn lọc sản phẩm cracking trong các reactor lớp xúc tác ổn định không trùng với các kết quả trong các reactor liên tục, với hệ hạt xúc tác ở trạng thái lưu thể chuyển động.

Để làm sáng tỏ điều đó, chúng ta xét trường hợp một hệ lưu thể lý tưởng gồm các hạt và dòng chất phản ứng được trộn lẫn hoàn hảo. Trong một reactor như thế, thời gian lưu của hạt xúc tác được xác định:

$$E(t) = \frac{1}{\bar{t}} \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right) \quad (3.45)$$

trong đó, t là thời gian trong dòng của một hạt xúc tác riêng rẽ;

$\bar{t}$ là thời gian lưu trung bình của tất cả các hạt xúc tác, tương ứng với t_f trong phương trình (3.29).

Mặt khác, tại một thời điểm t , hạt xúc tác có hoạt độ xúc tác tương ứng:

$$k_0 \theta_t = k_0 (1 + Gt)^{-N} \quad (3.46)$$

trong đó, k_0 được gọi là “hằng số tốc độ ban đầu”;

$k_0 \theta_t$ được gọi là “hằng số tốc độ” tại thời điểm t bất kỳ.

Hằng số tốc độ trung bình của hạt:

$$\bar{k} = \int_0^{\infty} k_0 (1 + Gt)^{-N} \frac{1}{\bar{t}} \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right) dt = \frac{k_0}{\bar{t}} \int_0^{\infty} \frac{\exp(-t/\bar{t})}{(1 + Gt)^N} dt \quad (3.47)$$

Nếu sự suy giảm hoạt tính là không chọn lọc, mỗi một hằng số tốc độ trong một hệ phản ứng sẽ biến đổi theo một quy luật như nhau theo phương trình (3.47). Trong trường hợp đó, hiệu suất trung bình $\bar{X}_B$ và $\bar{X}_C$ trong phản ứng $A \rightarrow B \rightarrow C$ sẽ nhận được như ở phương trình (3.37), (3.38) và (3.39) với kC_S được thay thế bởi $\bar{k}$.

$$\bar{X}_A = \exp(-\bar{k}\tau) \quad (3.48)$$

$$\bar{X}_B = \frac{k_{10}}{k_{20} - k_{10}} [\exp(-\bar{k}_1\tau) - \exp(-\bar{k}_2\tau)] \quad (3.49)$$

$$\bar{X}_C = 1 - \bar{X}_A + \bar{X}_B \quad (3.50)$$

Người ta đã chứng minh rằng, các điểm tạo ra từ các phương trình (3.48) đến (3.50) đều nằm trên đường OPE của các điểm thuộc các phương trình (3.37) đến (3.39). Như vậy, một hệ xúc tác ở trạng thái lưu thể lý tưởng luôn luôn hoạt động ở chế độ OPE khi sự suy giảm hoạt tính là không chọn lọc, và cả chất xúc tác, nguyên liệu đều được trộn lẫn trong dòng một cách hoà hảo.

Khi chế độ trộn lẫn không đạt được mức độ lý tưởng thì dựa theo mô hình trên, độ chọn lọc sản phẩm có thể dịch chuyển từ đường biểu diễn OPE vào miền được phép bên trong diện tích OPE và MPE. Mức độ trộn lẫn càng kém thì các điểm kết quả (độ chọn lọc) càng nằm bên trong diện tích OPE và MPE.

Vì trạng thái lưu thể của các hạt xúc tác là một mô hình lý tưởng, do đó cũng không dễ dàng thực hiện trong mọi điều kiện. Nhiều khi, người ta sử dụng các reactor có hệ xúc tác ở trạng thái động (tầng sôi ổn định), dòng chất tham gia phản ứng và sản phẩm phản ứng dễ dàng đạt đến chế độ tối ưu.

Trong các reactor, thay đổi P và τ nhưng giữ nguyên $\bar{t}$, người ta có thể nhận được đường cong độ chọn lọc sản phẩm ở $\bar{t} = \text{const}$ trong khoảng độ chuyển hoá cho phép. Nếu sự suy giảm hoạt tính xúc tác là không chọn lọc thì đường cong chọn lọc sản phẩm sẽ trùng với đường OPE của hệ xúc tác ổn định, với bất cứ giá trị $\bar{t}$ nào. Nếu sự suy giảm hoạt tính của chất xúc tác là chọn lọc thì đường cong chọn lọc sản phẩm cracking trong reactor có hệ xúc tác động sẽ khác nhau với các $\bar{t}$ khác nhau.

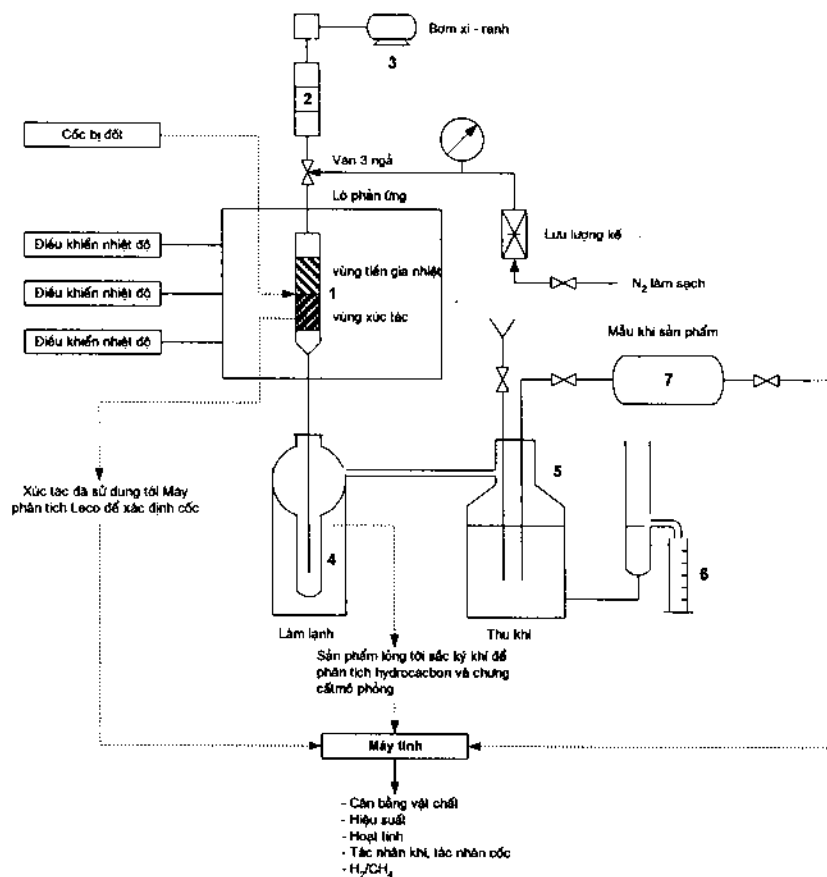
Việc nghiên cứu độ chọn lọc sản phẩm trong reactor có hệ xúc tác động rất có ý nghĩa để phân biệt sự suy giảm hoạt tính là chọn lọc hay không chọn lọc.

Sự sai khác về độ chọn lọc sản phẩm giữa reactor lớp xúc tác ổn định và reactor có chất xúc tác trạng thái chuyển động là khá lớn, và do đó, nhiều khi dẫn đến các kết luận và giải thích không hợp lý. Tuy nhiên, hầu hết các thử nghiệm xúc tác cracking ở các phòng thí nghiệm hiện nay đều thực hiện với thời gian trong dòng rất ngắn; do đó, đều đạt đến độ chọn lọc sản phẩm tối ưu tại OPE. Điều đó tạo ra một khả năng thực tế đánh giá các chất xúc tác thương mại, mặc dù chúng ta chưa hiểu một cách tường tận các "hành vi" của chất xúc tác trong quá trình phản ứng.

3.6.4.3. Xác định hoạt tính chất xúc tác cracking quy mô phòng thí nghiệm (PTN)

Hoạt tính xúc tác, sự tạo cốc và tạo khí là các tham số quan trọng khi đánh giá tính chất xúc tác của một chất xúc tác.

Hiện nay ở quy mô PTN người ta thường sử dụng thiết bị MAT (micro activity test) để đánh giá hoạt tính xúc tác. Sơ đồ thiết bị như trên hình 3.36.



Hình 3.36. Sơ đồ thiết bị MAT.

Chất xúc tác mới hoặc đã làm việc (chất xúc tác cân bằng) được đưa vào reactor 1. Chất xúc tác cân bằng được làm sạch cốc (đốt cháy trong dòng không khí) trước khi đo hoạt tính xúc tác. Nguyên liệu cracking được đưa vào bình 2, nhờ bơm đẩy dạng xy-ranh (syringe) đưa nguyên liệu gas oil vào reactor 1. Nguyên liệu được gia nhiệt bằng lớp vật liệu hạt thạch anh, sau đó qua lớp xúc tác. Hỗn hợp nguyên liệu chưa cracking và sản phẩm cracking đi vào bình 4. Tại đó, một số hydrocarbon có điểm sôi cao bị ngưng tụ do làm lạnh (sản phẩm lỏng), phần còn lại không ngưng tụ đi qua bình 5. Trong bình 5, có một dung dịch muối (để làm giảm độ tan của khí) được giữ ở một áp suất cân bằng nhất định. Khi áp

suất khí trong bình 5 lớn hơn áp suất cân bằng thì chất lỏng vào bình 6. Đo lượng chất lỏng thu được, chúng ta biết lượng sản phẩm khí tạo ra trong quá trình cracking. Tại 7, mẫu sản phẩm khí được đưa đến sắc ký khí để phân tích thành phần hoá học. Thành phần sản phẩm khí, sản phẩm lỏng và lượng cốc tạo thành từ xúc tác đã làm việc được phân tích. Các số liệu được chuyển đến máy tính để xác định cân bằng vật liệu, hiệu suất sản phẩm: hiệu suất gasolin, cốc, sản phẩm khí, các khí H_2/CH_4 ...

Chất lượng nguyên liệu, nhiệt độ phản ứng (reactor), tỉ số chất xúc tác/dầu và tốc độ không gian là 4 tham số quan trọng ảnh hưởng trực tiếp đến kết quả của MAT.

Các nhà sản xuất có thể sử dụng các điều kiện sau thực nghiệm sau đây để đánh giá chất xúc tác (bảng 3.15).

Bảng 3.15. Các điều kiện thử nghiệm MAT

Hãng sản xuất xúc tác	Nhiệt độ (°C)	Tỉ số xúc tác/dầu	WHSV, h^{-1}	Thời gian phản ứng t_r , s	Nguồn nguyên liệu	Kiểu reactor
Davison	527	4,0	30	30	(1)	Đẳng nhiệt
Engelhard	488	5,0	15	48	(2)	Đẳng nhiệt

(1) Gas oil nặng, chưa nhập khẩu.

(2) Trung cận đông.

Như chúng ta thấy ở mục 3.6.4.1 và 3.6.4.2, khi các thử nghiệm xúc tác trong reactor lớp xúc tác ổn định được thực hiện với thời gian trong dòng rất ngắn thì các giá trị đó được đều nằm ở chế độ OPE và có thể tương tự như được đo trong chế độ chất xúc tác ở trạng thái lưu thể, do đó, các thiết bị MAT được sử dụng rộng rãi không những ở các phòng thí nghiệm nghiên cứu xúc tác cracking mà còn được sử dụng ở các phòng thí nghiệm của các nhà máy lọc dầu.

Sự sai lệch giữa số liệu MAT và số liệu công nghiệp thường do phẩm chất nguyên liệu ban đầu khác nhau và do sự xác định hàm lượng cốc trong phương pháp MAT có độ chính xác không cao.

Do đó, người ta đưa ra một khái niệm về *hoạt tính động* để đánh giá xúc tác công nghiệp từ số liệu của MAT một cách phù hợp hơn.

$$\text{Hoạt tính động} = \frac{\text{Độ chuyển hoá bậc 2}}{\text{Hiệu suất cốc, \%kl}} \quad (3.51)$$

trong đó,

$$\text{Độ chuyển hoá bậc 2} = \frac{\text{Độ chuyển hoá MAT, \%tt}}{100 - \text{Độ chuyển hoá MAT, \%tt}} \quad (3.52)$$

Ví dụ: độ chuyển hoá MAT của một chất xúc tác là 70%tt và hiệu suất cốc là 3%kl. Ta có:

$$\text{Độ chuyển hoá bậc 2} = \frac{70}{100 - 70} = \frac{70}{30} = 2,33.$$

$$\text{Hoạt tính động của chất xúc tác là: } A_d = \frac{70}{30.3} = 0,78.$$

Hiện nay, trong phiếu chào hàng bán chất xúc tác, các nhà sản xuất cũng đã giới thiệu số liệu về hoạt tính động A_d để các nhà lọc dầu tham khảo.

Tóm lại, cracking xúc tác là một quá trình rất phức tạp. Trong quá trình cracking, hoạt tính chất xúc tác 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 của cốc, do ngộ độc bởi các tâm xúc tác trong quá trình phản ứng. Sự suy giảm đó được thể hiện bằng một trong những mô hình phổ biến nhất là mô hình "suy giảm hoạt tính trong dòng".

Dựa vào mô hình đó, chúng ta có thể nhận thấy rằng:

- *Các sản phẩm sơ cấp của phản ứng cracking luôn nằm trên đường thẳng đi qua gốc toạ độ của đồ thị "hiệu suất sản phẩm - độ chuyển hoá", trong khoảng độ chuyển hoá thấp.*
- *Đối với các reactor lớp xúc tác ổn định, khi thời gian phản ứng trong dòng nhỏ, độ chọn lọc sản phẩm cracking luôn nhận được ở chế độ tối ưu OPE.*
- *Đối với các reactor xúc tác mà chất xúc tác ở trạng thái lưu thể, độ chọn lọc sản phẩm luôn luôn đạt đến tối ưu, như ở chế độ OPE của reactor - lớp xúc tác ổn định với thời gian trong dòng ngắn.*
- *Các số liệu đánh giá hoạt tính của chất xúc tác ở quy mô phòng thí nghiệm bằng các reactor lớp xúc tác ổn định MAT nhận được ở thời gian trong dòng ngắn cũng có thể được sử dụng để lựa chọn kiểm tra và theo dõi tính chất xúc tác của các chất xúc tác thương mại.*

CHƯƠNG 4

CÔNG NGHỆ QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC

4.1. Mở đầu

Cracking xúc tác pha lưu thể FCC (fluid catalytic cracking) là một quá trình chuyển hoá gas oil chưng cất trực tiếp dưới áp suất khí quyển, gas oil chân không, một số dầu cặn và dầu nặng của nhiều công đoạn khác nhau trong nhà máy lọc dầu để tạo ra gasolin có giá trị octan cao hơn, dầu đốt và các khí giàu olefin nhẹ. Đặc điểm của quá trình FCC là: vốn đầu tư tương đối thấp, hoạt động lâu dài khá ổn định và khá đa dạng (nghĩa là nhà máy lọc dầu có thể điều chỉnh hiệu suất các sản phẩm theo nhu cầu thị trường bằng cách thay đổi các tham số vận hành). Gasolin của FCC có giá trị octan khá tốt. Ngoài ra, các gasolin đó còn được bổ sung các alkylat sản xuất từ các khí giàu olefin. Các alkylat có giá trị octan khá cao và độ nhạy octan khá tốt.

Trong một hệ thống FCC điển hình, các phản ứng cracking đều được thực hiện trong một reactor ống đứng (vertical reactor riser), trong riser (raisor) một dòng nguyên liệu lỏng được tiếp xúc với chất xúc tác nóng, dạng bột. Nguyên liệu (gas oil) bị hoá hơi và cracking thành các sản phẩm nhẹ khi di chuyển từ dưới lên phía trên reactor và mang theo chất xúc tác bột. Các phản ứng xảy ra rất nhanh chỉ trong vài giây, đồng thời cốc cũng được hình thành, bám vào bề mặt chất xúc tác làm cho hoạt tính xúc tác giảm dần. Chất xúc tác đã tham gia phản ứng và các sản phẩm cracking được phân riêng. Chất xúc tác được chuyển qua thiết bị hoàn nguyên để đốt cháy cốc và phục hồi hoạt tính xúc tác. Sau đó, chất xúc tác lại được chuyển đến đáy của reactor ống đứng để tiếp tục thực hiện một chu trình cracking xúc tác tiếp theo. Để đạt được một quy trình hoàn hảo như trên, công nghệ cracking xúc tác phải trải qua bao nhiêu thời gian thử thách, cải tiến và hoàn thiện dần.

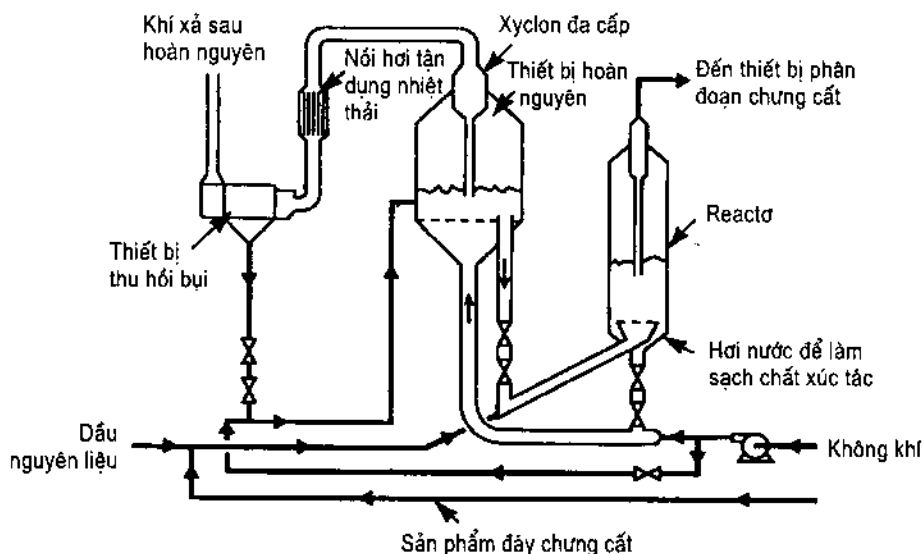
• Một vài nét về lịch sử phát triển công nghệ FCC

Cracking xúc tác bắt đầu phát triển trong những năm cuối của thập kỷ 30 thế kỷ trước. Trong thế chiến thứ II, do yêu cầu quốc phòng công nghệ này được ưu tiên phát triển đặc biệt, hơn 30 cơ sở cracking được xây dựng và hoạt động.

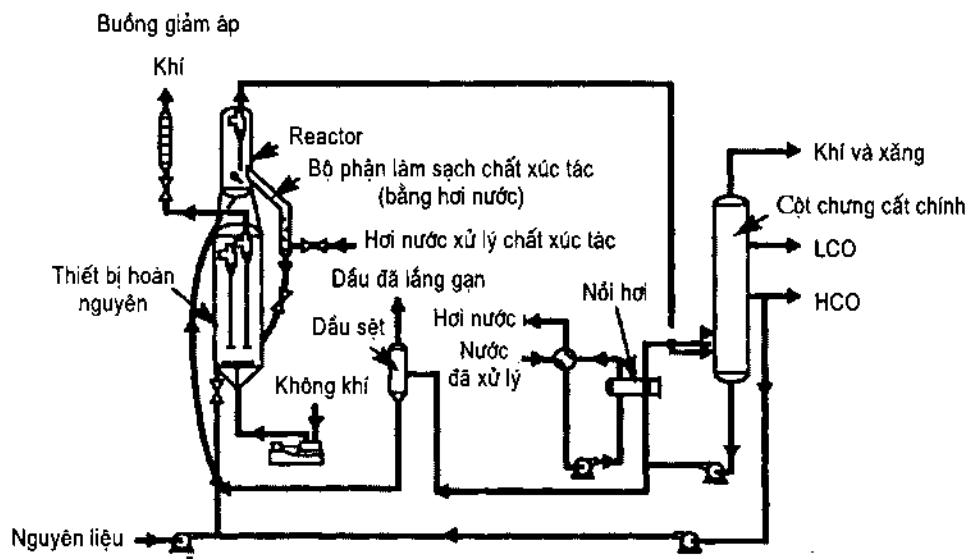
Phân xưởng FCC quy mô công nghệ đầu tiên được đưa vào vận hành ở Mỹ tháng 5-1942 theo mẫu thiết kế số 1 (không giới thiệu ở đây). Mẫu này nhanh chóng được thay thế bởi mẫu số 2 (hình 4.1).

Sơ đồ này gồm một reactor dạng thùng rộng được đặt gần mặt sàn và một thiết bị hoàn nguyên chất xúc tác ở vị trí cao hơn reactor một ít. Chất xúc tác và hydrocacbon được hoá

hơi đi vào reactor có lớp xúc tác ổn định. Các van điều chỉnh được lắp đặt ở nhiều vị trí khác nhau trong hệ thống để duy trì áp suất thấp hơn trong thiết bị hoàn nguyên so với reactor. Thực tế công nghệ đã chứng tỏ rằng, mặc dù độ chuyển hoá của các sản phẩm cracking xúc tác này vẫn còn thấp (40 đến 50% thể tích lỏng, %LV: % liquid volume) nhưng phần lớn các phản ứng cracking đã xảy ra trong một khoảng thời gian tiếp xúc rất ngắn giữa xúc tác và hydrocacbon.



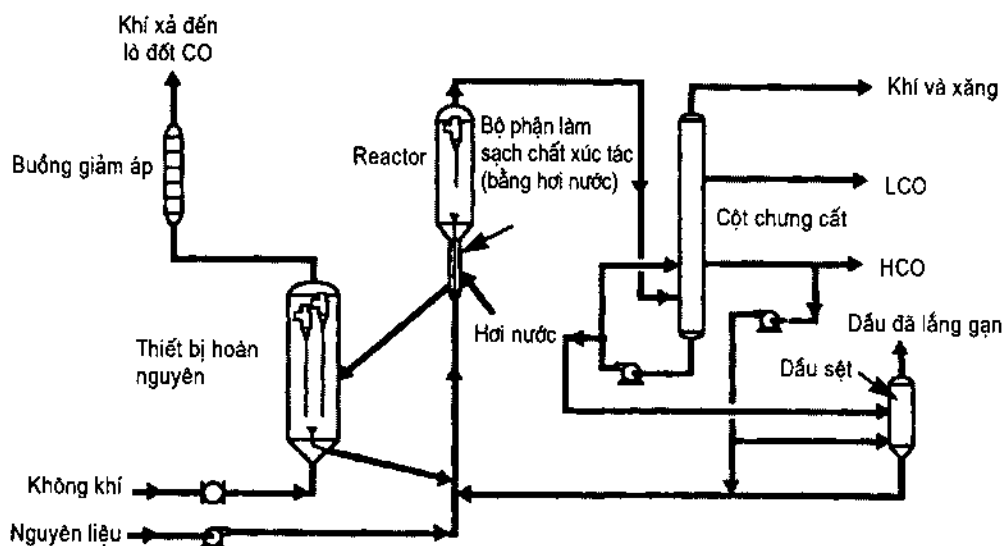
Hình 4.1. Sơ đồ hệ thống cracking xúc tác theo mẫu thiết kế số 2.



Hình 4.2. Sơ đồ hệ thống FCC theo thiết kế của mô hình "nối tiếp" (giữa reactor và regenerato).

Sau chiến tranh, mẫu thiết kế hệ thống FCC dạng “nối tiếp” được triển khai (hình 4.2)

Sơ đồ này gồm một reactor áp suất thấp kết nối trực tiếp phần phía trên của thiết bị hoàn nguyên chất xúc tác có áp suất cao hơn. Mẫu thiết kế này là một bước chuyển tiếp quan trọng từ công nghệ cracking trong lớp chất xúc tác ổn định đến cracking trong hệ xúc tác pha lưu thể. Giữa thập kỷ 50 thế kỷ trước mẫu thiết kế kiểu reactor ống đứng (reactor riser) đã được giới thiệu (hình 4.3).



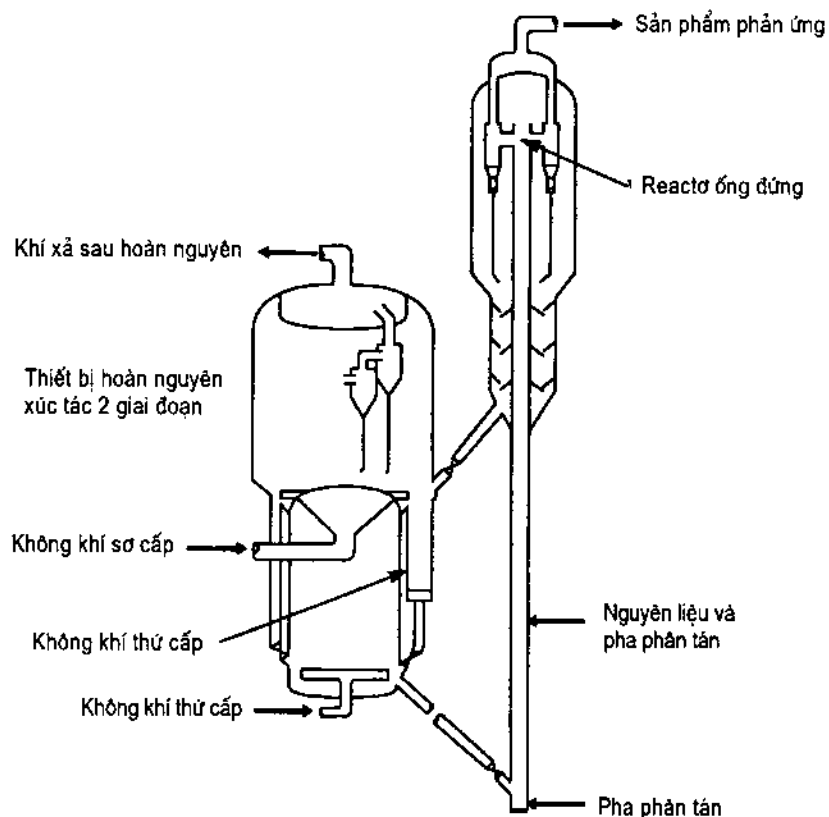
Hình 4.3. Hệ thống FCC theo mô hình "song song" của UOP.

Trong mẫu thiết kế này, thiết bị hoàn nguyên xúc tác được đặt gần mặt sàn và reactor ở vị trí cao hơn bên cạnh. Chất xúc tác đã hoàn nguyên, nguyên liệu mới và nguyên liệu hoàn lưu được đưa vào reactor bằng một ống đứng dài ở phía dưới reactor. So với thiết kế trước, thì hiệu suất và độ chọn lọc của mẫu thiết kế này được cải thiện đáng kể.

Giữa thập kỷ 1960 việc ứng dụng chất 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 chất xúc tác zeolit có hoạt tính, độ chọn lọc gasolin và độ ổn định (độ bền xúc tác) 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. Năm 1971, UOP đã thương mại hoá một mẫu thiết kế mới, được gọi là mẫu riser cracking (các phản ứng cracking được thực hiện trong một reactor ống đứng chứa hơi hydrocacbon và bột xúc tác được chuyển động trong trạng thái lưu thể). Sơ đồ công nghệ FCC nhanh chóng được triển khai trong các nhà máy lọc dầu mới xây dựng và thậm chí được thay thế cho các sơ đồ FCC cũ đang tồn tại. Thực tế chứng tỏ rằng, cracking reactor ống đứng (riser cracking) đã đem lại độ chọn lọc gasolin cao hơn, khí và cốc giảm hơn, nghĩa là hạn chế một cách rất hiệu quả các phản ứng cracking thứ cấp.

Trong nhiều năm, người ta hết sức quan tâm đến việc hoàn thiện một hệ reactor cracking, bao gồm: ống phản ứng, hệ xyclon, đầu phun nguyên liệu,... Mọi cải tiến đều nhằm tăng cường sự tiếp xúc tốt giữa nguyên liệu cracking và chất xúc tác, thực hiện phản ứng cracking hoàn toàn trong ống phản ứng (riser), nâng cao hiệu suất sản phẩm mong muốn, giảm thiểu các sản phẩm phụ không cần thiết.

Bên cạnh sự quan tâm cải tiến reactor phản ứng, người ta còn chú ý cải tiến hệ thống hoàn nguyên xúc tác. Trong thời kỳ đầu (khoảng 20 năm) hoạt động của các nhà máy lọc dầu, các thiết bị hoàn nguyên xúc tác đều phát ra khí xả chứa chủ yếu CO và CO₂. Với biện pháp đốt cháy không hoàn toàn, chất xúc tác sau khi hoàn nguyên còn chứa hàng chục phần trăm lượng carbon trên bề mặt của nó. Trong những năm đầu của thập kỷ 1970 người ta phải cải tiến việc chế tạo chất xúc tác và lắp đặt thêm các thiết bị phụ trợ (lò đốt CO) để chuyển hoá CO thành CO₂, nhằm giảm thiểu độ độc hại của khí thải. Năm 1973, một hệ thống FCC của UOP được lắp đặt thiết bị hoàn nguyên xúc tác mới, có hiệu quả cao trong việc chuyển hoá trực tiếp CO thành CO₂. Từ đó về sau, các cơ sở FCC đều được thiết kế theo công nghệ hoàn nguyên xúc tác cải tiến, do đó, hiệu suất cốc giảm, phát thải CO thấp hơn (đáp ứng tiêu chuẩn môi trường) và cải thiện chất lượng, độ chọn lọc sản phẩm.



Hình 4.4. Sơ đồ công nghệ RCC.

Vào cuối những năm 1980, do khó khăn về nguồn dầu thô, các nhà lọc dầu bắt đầu quan tâm đến việc chế biến nguồn dầu nặng, đặc biệt là dầu cặn từ chưng cất ở áp suất khí quyển. Để chế biến hiệu quả dầu cặn chứa nhiều tạp chất, 2 hãng UOP và Ashland Oil đã hợp tác với nhau để triển khai một công nghệ cracking xúc tác cho nhiều dạng nguyên liệu khác nhau. Năm 1983, công nghệ chế biến dầu thô nặng RCC được áp dụng quy mô công nghiệp. Từ đó về sau, việc xử lý dầu cặn dần dần phát triển, hơn một nửa các nhà máy mới đều được xây dựng theo công nghệ xử lý dầu cặn hoặc dầu chứa nhiều hợp phần nặng. Hình 4.4 giới thiệu một mô hình hệ thống RCC được thiết kế năm 1983.

Trong sơ đồ đó có nhiều cải tiến so với công nghệ FCC thông thường, đặc biệt là sự cải tiến về thiết bị hoàn nguyên hai giai đoạn nhằm đốt cháy tốt hơn lượng cốc nhiều hơn từ nguyên liệu dầu cặn. Thiết bị hoàn nguyên xúc tác này không chế tốt hơn sự cân bằng nhiệt của quá trình, bởi vì một giai đoạn hoạt động trong chế độ cháy hoàn toàn, và một giai đoạn khác trong chế độ cháy không hoàn toàn. Bộ phận làm nguội chất xúc tác cũng là một cải tiến của công nghệ RCC. Nó không những góp phần vào việc khống chế nhiệt độ hoàn nguyên mà còn duy trì sự tuần hoàn chất xúc tác trong điều kiện phản ứng khắc nghiệt.

Nhìn chung, trong 4 - 5 thập kỷ vừa qua công nghệ cracking xúc tác luôn được cải tiến và hoàn thiện. Do thực trạng ngày càng khó khăn về nguồn nguyên liệu, do nhu cầu sản phẩm và yêu cầu nghiêm ngặt về bảo vệ môi trường mà công nghệ cracking xúc tác đang được phát triển theo ba hướng sau đây:

- Có khả năng chế biến các nguồn nguyên liệu đa dạng.
- Quan tâm đặc biệt đến công nghệ chế biến dầu nặng.
- Cracking sâu để tạo ra nguồn olefin cho sản xuất vật liệu Polyme.

Do đó trong chương này chúng tôi giới thiệu một số công nghệ đại diện cho ba xu hướng đó.

4.2. Công nghệ FCC của UOP

4.2.1. Giới thiệu công nghệ FCC của UOP

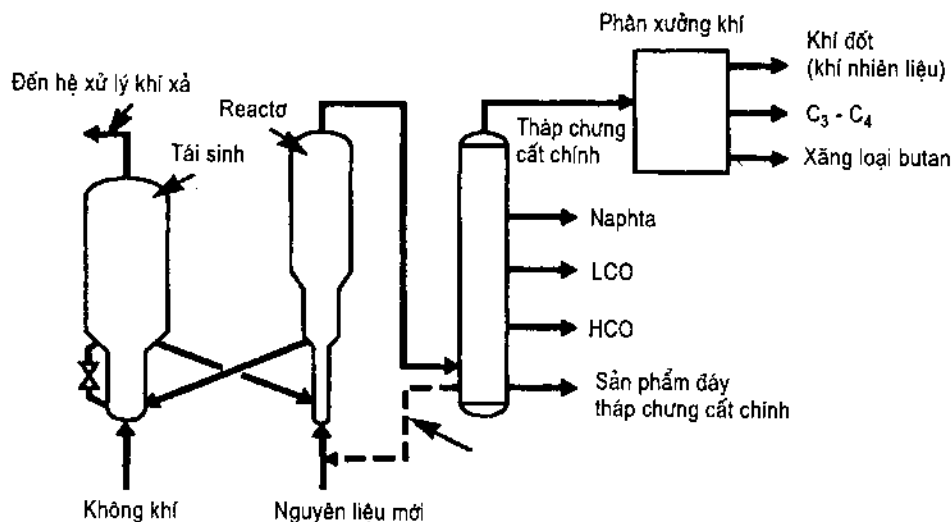
Một hệ thống FCC của UOP bao gồm các bộ phận chủ yếu sau đây: Cụm thiết bị phản ứng (reactor) và hoàn nguyên xúc tác (regenerator); tháp chưng cất chính và phân xưởng khí (hình 4.5).

Tùy thuộc vào mục đích của nhà lọc dầu, có thể một phần dầu nặng được hoàn lưu trở lại reactor để tạo ra hiệu suất sản phẩm mong muốn.

Độ chuyển hoá được định nghĩa là: $100\% - \% \text{ thể tích lỏng của các sản phẩm nặng hơn gasolin.}$

Nói chung độ chuyển hoá không bao giờ đạt đến 100%. Một số sản phẩm đáy tháp chưng cất được gọi là *dầu lắng gạn* (clarified oil) hoặc *dầu sệt* (slurry oil) thường được sử

dùng trong việc pha chế dầu đốt. LCO thường được dùng làm dầu đốt cho gia đình, một phần khác dùng cho nguồn nhiên liệu diesel.



Hình 4.5. Sơ đồ chung của hệ thống FCC của UOP.

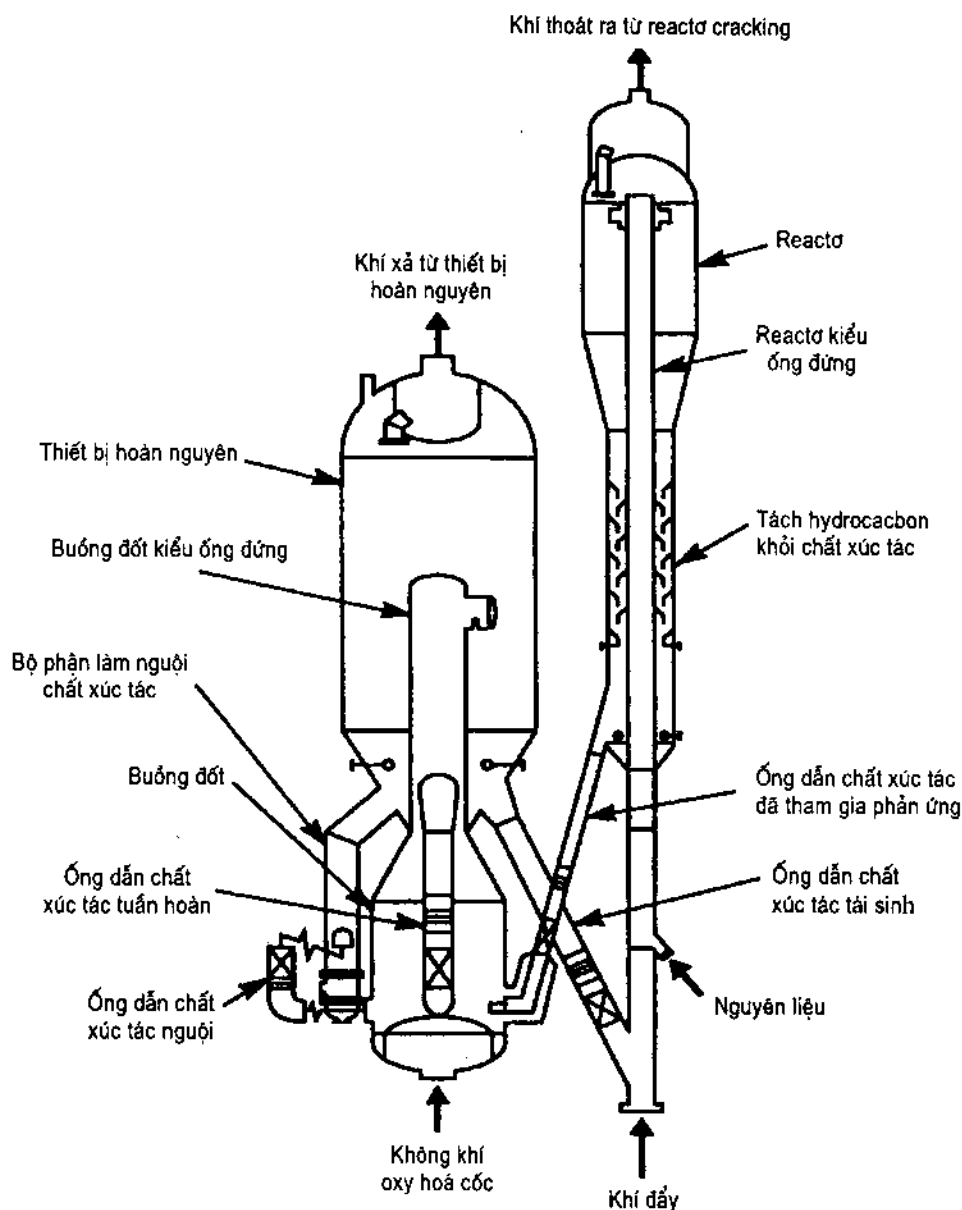
Một hệ thống FCC hiện đại bao giờ cũng gắn liền với một hệ thống xử lý khí xả (khí sau thiết bị hoàn nguyên). Khí xả chứa nhiều nhiệt dư, bụi-xúc tác, nitơ, oxyt cacbon (CO , CO_2), oxyt sulfua, oxyt nitơ và hơi nước.

Sau thiết bị hoàn nguyên khí còn có nhiệt độ $700 \div 780^\circ\text{C}$, áp suất: $0,7 \div 2,8 \text{ atm}$. Nhiệt độ của khí có thể được sử dụng trong sản xuất hơi nước chạy tuabin phát điện. CO được đốt cháy thành CO_2 ở lò đốt CO . Bụi xúc tác được loại bỏ bằng máy lọc bụi tĩnh điện.

• **Cụm thiết bị phản ứng Cracking- Hoàn nguyên xúc tác**

“Quả tim” của công nghệ FCC là cụm thiết bị phản ứng và hoàn nguyên xúc tác (Reactor-Regenerator, hình 4.6).

Trong khi vận hành, nguyên liệu ban đầu và một phần dầu nặng hoàn lưu (tùy thuộc vào mục tiêu sản phẩm) được đưa vào ống phản ứng riser cùng với một lượng nhất định chất xúc tác đã hoàn nguyên. Nguyên liệu có thể được gia nhiệt bằng cách trao đổi nhiệt hoặc bằng lò đốt nhiên liệu. Chất xúc tác sau khi hoàn nguyên có nhiệt độ cao làm bay hơi nguyên liệu. Hơi hydrocacbon mang theo chất xúc tác di chuyển trong ống phản ứng từ dưới lên trên. Ở đỉnh ống riser các phản ứng cracking cần thiết đã được thực hiện, chất xúc tác lại nhanh chóng được tách ra khỏi hơi hydrocacbon để hạn chế các phản ứng cracking thứ cấp. Hỗn hợp chất xúc tác, hydrocacbon di chuyển ra phần bên ngoài của reactor, đi qua một bộ phận tách hydrocacbon khỏi chất xúc tác. Sự phân tách chất xúc tác và sản phẩm cracking ở trạng thái hơi được thực hiện bước cuối cùng bởi hệ xyclon.



Hình 4.6. Sơ đồ thiết bị phản ứng và hoàn nguyên xúc tác của công nghệ UOP.

Các sản phẩm cracking được dẫn đến tháp chưng cất chính để phân chia thành khí olefin nhẹ, gasolin FCC và các sản phẩm nặng hơn. Chất xúc tác đã tham gia phản ứng rơi từ phần bao ngoài của reactor vào bộ phận stripper (stripper, tách khí hydrocarbon khỏi chất xúc tác bằng hơi nước), ở đó một dòng hơi nước ngược chiều tách bỏ phần hydrocarbon còn hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác. Sau đó, chất xúc tác được chuyển đến thiết bị hoàn nguyên. Trong quá trình cracking, cốc hình thành, và tích tụ trên bề mặt chất xúc tác rồi được đốt

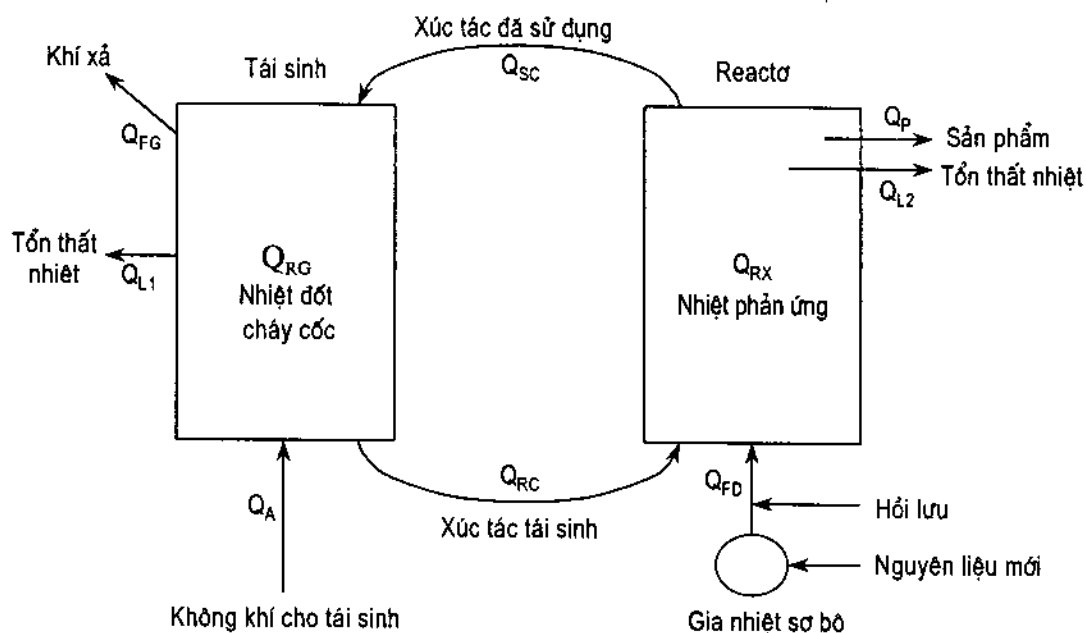
cháy trong thiết bị hoàn nguyên. Nhiệm vụ chính của thiết bị hoàn nguyên là hoạt hoá chất xúc tác để nó có thể tiếp tục xúc tác cho phản ứng cracking khi trở về reactor. Regenerator đốt cháy cốc tạo ra các sản phẩm khí đồng thời đóng vai trò cung cấp nhiệt cho reactor cracking (vấn đề cân bằng nhiệt sẽ được trình bày ở phần sau).

Tùy thuộc vào điều kiện cụ thể, thiết bị hoàn nguyên có thể hoạt động theo chế độ oxy hoá hoàn toàn cacbon thành CO_2 hoặc oxy hoá không hoàn toàn, hoặc chuyển hoá CO thành CO_2 bằng một lò đốt CO bên ngoài regenerator. Nếu đốt cháy CO thành CO_2 bên trong regenerator thì nhiệt của khí xả được cung cấp cho lò hơi. Khí xả sau regenerator đi qua xyclon để giảm lượng chất xúc tác bị cuốn theo trước khi bị thải ra môi trường.

Để duy trì hoạt tính chất xúc tác ở mức độ cần thiết và để bù lại lượng chất xúc tác bị mất trong hệ thống khí xả, một lượng chất xúc tác mới được bổ sung vào hệ thống cung cấp chất xúc tác. Ngoài ngăn đựng chất xúc tác mới, còn có một ngăn khác để lấy ra chất xúc tác đã hoạt động nhằm đảm bảo hoạt tính xúc tác cần thiết cho phản ứng cracking và để tháo toàn bộ chất xúc tác khi hệ thống ngừng hoạt động để sửa chữa, bảo dưỡng v.v...

• Sự cân bằng nhiệt

Sơ đồ cân bằng nhiệt trong công nghệ FCC được mô tả như trên hình 4.7



Hình 4.7. Sơ đồ cân bằng nhiệt của tổ hợp FCC.

Giống như mọi quá trình công nghệ khác, hệ thống FCC về cơ bản là đoạn nhiệt. Biểu thức cân bằng nhiệt tổng quát có thể được viết như sau:

$$Q_{RG} = (Q_P - Q_{FD}) + (Q_{FG} - Q_A) + Q_{RX} + (Q_{L1} + Q_{L2}) \quad (4.1)$$

trong đó:

Q_{RG} : nhiệt thoát ra do đốt cháy cốc;

$Q_P - Q_{FD}$: biến thiên entanpy giữa sản phẩm và nguyên liệu;

$Q_{FG} - Q_A$: biến thiên entanpy giữa khí xả và không khí đưa vào để hoàn nguyên;

Q_{RX} : nhiệt phản ứng;

$Q_{L_1} + Q_{L_2}$: các tổn thất nhiệt.

Biểu thức (4.1) là sự đơn giản hoá để mô tả các thành phần nhiệt tham gia trong hệ reactor-regenerator. Nhiệt lượng toả ra do quá trình đốt cháy cốc đảm bảo cho các nhu cầu nhiệt của reactor và regenerator. Nhiệt cần tiêu tốn để:

- Nâng nhiệt độ của nguyên liệu đến nhiệt độ phản ứng;
- Hoá hơi nguyên liệu;
- Cung cấp cho các phản ứng thu nhiệt cho các yêu cầu nhiệt của các bộ phận phụ trợ và cho tổn thất;
- Nâng nhiệt độ không khí đến nhiệt độ của khí xả và các tổn thất nhiệt của regenerator;

Sự luân chuyển của chất xúc tác chính là cơ chế vận chuyển nhiệt lượng từ regenerator đến reactor. Như vậy toàn bộ nhiệt lượng cung cấp cho reactor là do biến thiên entanpy giữa chất xúc tác đã hoàn nguyên và đã phản ứng ($Q_{RC} - Q_{SC}$).

Do đó, tốc độ luân chuyển chất xúc tác là một tham số vận hành quan trọng và quyết định, vì nó không chỉ cung cấp nhiệt mà còn tác động đến độ chuyển hoá thông qua nồng độ của chất xúc tác và nồng độ nguyên liệu (thường được biểu diễn dưới thuật ngữ *tỉ số chất xúc tác/dầu*). Trong thực tế, tỉ số đó không phải là một tham số được khống chế trực tiếp: sự thay đổi tỉ số chất xúc tác/dầu là hệ quả của các thay đổi của các tham số vận hành khác. Ví dụ, tăng tỉ số chất xúc tác/dầu là do sự gia tăng nhiệt độ của reactor, do sự giảm nhiệt độ trong regenerator hoặc do sự tăng nhiệt độ ban đầu của nguyên liệu. Các điều kiện quá trình thay đổi làm cho tỉ số chất xúc tác/dầu tăng thì độ chuyển hoá của quá trình cracking xúc tác cũng tăng theo.

• *Thiết bị chưng cất chính*

Sản phẩm cracking ở dạng hơi được dẫn vào thiết bị chưng cất chính để phân riêng thành các hợp phần. Tại đó gasolin và các sản phẩm nhẹ giàu olefin và một số sản phẩm nhẹ khác được tách ra từ đỉnh tháp và dẫn đến phân xưởng khí. LCO được xử lý để tách riêng các sản phẩm nhẹ và phần còn lại được lưu giữ ở kho. Các sản phẩm đáy tháp là dầu sệt hoặc dầu lắng gạn. Vì hiệu quả phân tách hydrocacbon và chất xúc tác rất cao đối với các hệ thống FCC hiện đại của UOP nên lượng chất xúc tác bị cuốn theo đến tháp chưng cất phân đoạn là rất nhỏ. Các sản phẩm nặng còn lại ở đáy tháp thực ra không cần phải lắng gạn, trừ

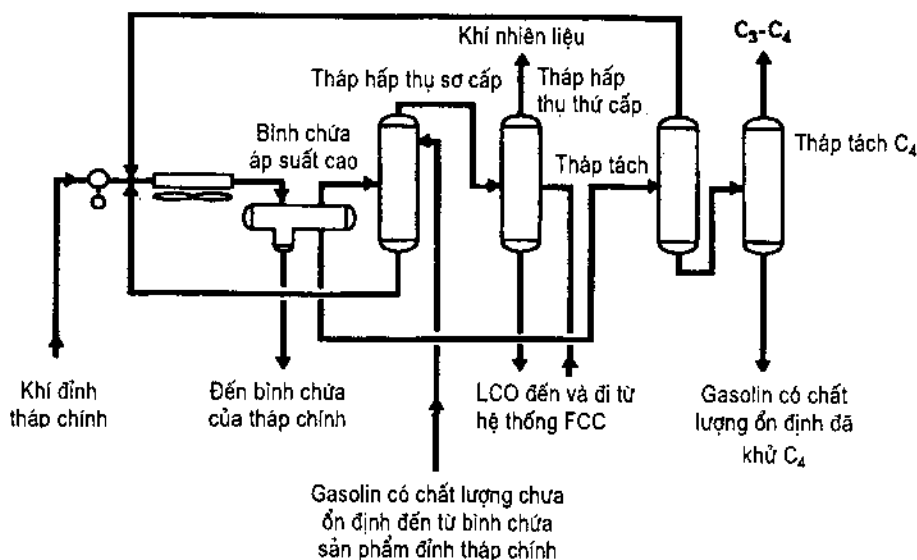
phi cần phải sử dụng trong các công nghệ đặc biệt, ví dụ như, sản xuất muội than, ở đó người ta yêu cầu hàm lượng chất rắn rất thấp. Trong một số trường hợp, sản phẩm nặng đáy tháp được hoàn lưu đưa về reactor cracking.

Tại tháp chưng cất chính người ta rất quan tâm đến việc tận dụng các nguồn nhiệt có thể có. Ví dụ: LCO và HCO được sử dụng trong phân xưởng khí với mục đích trao đổi nhiệt, và dòng sản phẩm đáy tháp được tuần hoàn trao đổi nhiệt để sản xuất hơi nước.

• Phân xưởng khí

Phân xưởng khí là một tập hợp các tháp hấp thụ và chưng cất phân đoạn để phân riêng các sản phẩm đỉnh tháp của thiết bị chưng cất chính thành gasolin và các sản phẩm nhẹ khác. Đôi khi các khí olefin từ các công đoạn khác, cũng được chuyển đến phân xưởng khí của hệ thống FCC.

Một phân xưởng khí điển hình gồm 4 tháp như ở hình 4-8.



Hình 4.8. Sơ đồ một phân xưởng khí FCC.

Khí từ bình chứa sản phẩm đỉnh tháp chính được nén và đưa vào bình chứa áp suất cao cùng với sản phẩm đáy của tháp hấp thụ sơ cấp và khí đỉnh tháp tách (stripper). Khí từ bình chứa áp suất cao đó được dẫn đến tháp hấp thụ sơ cấp, tại đó khí tiếp xúc với gasolin chưa ổn định đến từ bình chứa của tháp chính. Kết quả của sự tiếp xúc đó là để phân riêng các phân đoạn C₃⁺ và C₂⁻ trong phân khí đến tháp hấp thụ sơ cấp. Khí thoát ra từ tháp hấp thụ sơ cấp được đưa vào tháp hấp thụ thứ cấp hoặc tháp hấp thụ "vật liệu bột", tại đó dòng LCO tuần hoàn hấp thụ hầu hết các sản phẩm C₅⁺ của dòng nguyên liệu đến tháp hấp thụ thứ cấp.

Một số sản phẩm C_3 và C_4 cũng bị hấp thụ. Dầu thu được sau tháp hấp thụ thứ cấp được quay về tháp chưng cất chính. Sản phẩm đỉnh tháp hấp thụ thứ cấp là C_3^+ và khí H_2S , được chuyển đến bộ phận khí nhiên liệu hoặc bộ phận chế biến khác.

Sản phẩm lỏng từ bình chứa áp suất cao được dẫn đến tháp tách, tại đó hầu hết các C_2^- được tách ra ở đỉnh tháp và chuyển trở về bình chứa (bình tách) áp suất cao. Sản phẩm lỏng ở đáy tháp tách được đưa đến tháp khử C_4 , tại đó sản phẩm olefin $C_3 - C_4$ được tách ra ở đỉnh tháp được dẫn đến bộ phận akylo hoá hoặc ngưng tụ xúc tác để sản xuất gasolin. Sản phẩm đáy tháp khử C_4 là gasolin có chất lượng ổn định, được chuyển đến bộ phận xử lý tiếp theo (nếu cần) hoặc đến kho lưu trữ.

Trên đây là sơ đồ tối thiểu của một phân xưởng khí. Đôi khi trong phân xưởng này còn có thêm tháp tách gasolin, phân chia gasolin thành phân đoạn nhẹ và nặng. Khí H_2S trong khí nhiên liệu hoặc trong sản phẩm $C_3 - C_4$ có thể được loại bỏ bằng hấp thụ trong một hệ chứa amin. Do đó phân xưởng khí có thể gồm 6 hoặc 7 tháp xử lý.

4.2.2. Phân tích các ưu điểm của hệ thống FCC-UOP hiện đại

Một hệ thống FCC hiện đại phản ánh sự kết hợp tối ưu nhất các đặc điểm cơ khí và công nghệ quá trình.

Cơ sở lý thuyết về lưu thể hoá, dòng lưu thể, truyền nhiệt, chuyển khối, động học, nhiệt động học phản ứng và các vấn đề xúc tác khác được áp dụng và được kết hợp với kinh nghiệm thực tiễn về thiết kế cơ khí để tạo ra một tổ hợp FCC cực kỳ ổn định hợp lý và đa năng.

• Reactor

Ưu điểm của hệ phản ứng là thời gian tiếp xúc ngắn nên đặc trưng cho một thiết kế reactor hiện đại (hình 4.6). Reactor này rất thích hợp cho chất xúc tác zeolit có hoạt tính và độ chọn lọc rất cao. Sự tiếp xúc giữa chất xúc tác và nguyên liệu được đảm bảo khá hoàn hảo do chế độ thủy động học của lưu thể. Sản phẩm phản ứng và chất xúc tác được tách ra nhanh chóng trước khi đưa vào hệ hoàn nguyên. Phản ứng cracking hoàn toàn trong ống đứng (riser) tạo ra hiệu suất cao cho gasolin và olefin nhẹ $C_3 - C_4$. Nhiệt độ phản ứng cao cũng được áp dụng để tăng giá trị octan của gasolin và hiệu suất olefin nhẹ cho alkyl hoá và ete hoá về sau.

Những cải tiến về reactor không chỉ được thực hiện trong các nhà máy lọc dầu mới thiết kế. Ngay cả trong rất nhiều phân xưởng FCC cũ, một hoặc nhiều khâu quan trọng trong dây chuyền công nghệ cũng được cải tiến như: tăng cường khả năng tiếp xúc giữa chất xúc tác - nguyên liệu ở phần cuối của riser, hoặc bộ phận làm sạch (tách hydrocacbon) chất xúc tác. Ống reactor, ống dẫn chất xúc tác và các van điều chỉnh được thay thế khi các nhà máy cũ cần nâng cao công suất hoạt động của mình.

• *Thiết bị hoàn nguyên (regenerator)*

Công nghệ FCC hiện đại của UOP có một hệ hoàn nguyên rất hiệu quả, thường được gọi là hệ hoàn nguyên oxy hoá hoàn toàn (combustor-regenerator). Hệ combustor-regenerator có khả năng phân bố đồng đều không khí và cốc, và cải thiện đáng kể chế độ cháy hoàn toàn của cốc. Trong regenerator có hai vùng đốt cháy: vùng đốt lớp tầng sôi ổn định của chất xúc tác còn ít cốc, và vùng đốt trong ống đứng (combustor riser) có trao đổi nhiệt và tốc độ chuyển vận cao của chất xúc tác. Sự kết hợp hai chế độ đốt cháy cốc đó đảm bảo hiệu suất bảo toàn chất xúc tác khá cao và nhiệt độ như nhau của khí xả và chất xúc tác đã hoàn nguyên. Nhờ cải thiện hiệu quả thiết bị hoàn nguyên mà lượng chất xúc tác bị mất giảm đáng kể. Điều đó không những có ý nghĩa kinh tế lớn đối với sự tiêu hao chất xúc tác toàn bộ mà còn giảm sự hao phí lượng chất xúc tác hàng ngày. Mô hình thiết bị hoàn nguyên kiểu combustor đã được triển khai trong những năm 1970. Trước đó, các thiết bị hoàn nguyên hoạt động chủ yếu dựa trên chế độ cháy cốc không hoàn toàn. Một phần cốc, khoảng vài chục phần trăm, còn bám lại trên chất xúc tác đã hoàn nguyên. Khí xả thoát ra sau hoàn nguyên còn chứa một lượng CO và CO₂ tương đương nhau. Người ta phải sử dụng lò đốt CO bổ sung để giảm mức độ tác hại của CO để đáp ứng tiêu chuẩn môi trường về khí thải. Nhiệt toả ra do sự đốt cháy CO thành CO₂ cũng có tác động đáng kể đến cân bằng nhiệt của tổ hợp FCC. Chế độ cháy hoàn toàn còn làm cho nhiệt độ của thiết bị hoàn nguyên cao hơn, và do đó lượng chất xúc tác từ regenerator đến reactor cũng ít hơn do nhiệt độ reactor tăng và do sự cháy hoàn toàn hơn nên lượng các bon lưu lại trên bề mặt chất xúc tác giảm xuống. Lượng cacbon còn lại càng thấp thì hoạt tính xúc tác càng cao. Như vậy, sự cháy hoàn toàn của cốc dẫn đến giảm tốc độ tuần hoàn của chất xúc tác nhưng lại làm tăng hoạt tính xúc tác. Vì lượng cốc cần thiết cho cân bằng nhiệt giảm, hiệu suất cốc giảm dẫn đến sự gia tăng các sản phẩm FCC. Để hỗ trợ cho sự cháy của CO, người ta thường cho một lượng nhỏ các kim loại quý vào chất xúc tác FCC. Các chất trợ xúc tác đó đã được sử dụng rộng rãi để chế tạo các chất xúc tác cho nhiều nhà máy lọc dầu cũ, xem như là một biện pháp trung gian làm cho cơ chế cháy cốc hoàn toàn hơn. Trong các nhà máy mới với thiết bị hoàn nguyên kiểu combustor, cốc được oxy hoá trong chế độ cháy hoàn toàn không cần phải sử dụng chất trợ xúc tác đắt tiền (kim loại quý Pt).

Thiết bị hoàn nguyên - oxy hoá hoàn toàn (regenerator-combustor) đã chứng tỏ sự ưu việt của nó trải qua thời gian làm việc lâu dài. Nó thể hiện là một thiết bị rất hiệu quả để đốt cháy cacbon và tạo ra một lượng CO rất nhỏ. Cho dù một nhà máy nhỏ hay lớn, người ta đều phải quan tâm hàng ngày đến chất lượng khí xả sau hoàn nguyên và chất xúc tác đã hoàn nguyên.

• *Sự đa dạng về hiệu suất sản phẩm*

Một trong các thế mạnh của công nghệ FCC là khả năng đa dạng các hiệu suất sản phẩm mong muốn dựa trên cơ sở điều chỉnh các tham số vận hành. Mặc dù hầu hết các nhà

máy được thiết kế để sản xuất ra gasolin, nhưng UOP thiết kế các cơ sở cracking theo một trong ba mô hình hoạt động chính sau đây:

- **Phương án sản phẩm gasolin:** phương án hoạt động phổ biến nhất của một hệ thống FCC là sản xuất tối đa sản phẩm gasolin. Phương án này được thực hiện trong các điều kiện thích hợp sao cho hiệu suất gasolin cao nhất lại có trị số octan của gasolin tốt nhất.

Điều kiện phản ứng phải được khống chế một cách nghiêm ngặt để chuyển hoá phần lớn nguyên liệu, nhưng không ảnh hưởng xấu đến chất lượng gasolin tạo ra. Yêu cầu đó thường đạt được bằng cách sử dụng các chất xúc tác rất hoạt động và chọn lọc, và nhiệt độ phản ứng đủ cao để tạo ra giá trị octan mong muốn. Tốc độ lưu chuyển chất xúc tác cũng được khống chế thích hợp để thời gian tiếp xúc ngắn.

Trong điều kiện phản ứng nghiêm ngặt như thế, việc hoàn lưu các sản phẩm cracking nói chung là không cần thiết.

- **Phương án LPG**

Nếu thực hiện phản ứng trong điều kiện khắc nghiệt hơn, thì sẽ tạo ra nhiều olefin nhẹ và giá trị octan của gasolin cao hơn. Do đó phương án sản phẩm này được gọi là phương án LPG (liquefied petroleum gas) hay là phương án điều kiện khắc nghiệt cao (hoặc đôi khi còn gọi là phương án FCC hoá dầu). Bởi vì phương án này gia tăng lượng các sản phẩm nhẹ và tăng aromat trong gasolin.

Nếu isobutan được alkyl hoá với olefin nhẹ hoặc nếu các olefin được ete hóa và polyme hóa thành các sản phẩm có nhiệt độ sôi của gasolin, thì hiệu suất tổng cộng của gasolin và giá trị octan nhận được là khá cao.

- **Phương án sản phẩm chưng cất**

Nếu một tổ hợp FCC không thể vận hành trong điều kiện phản ứng khắc nghiệt thì người ta có thể sản xuất theo phương án các sản phẩm chưng cất. Thay đổi các điều kiện vận hành có thể chuyển dịch từ sự phân bố sản phẩm gasolin bình thường đến một phân bố và lượng gasolin xấp xỉ với lượng LCO và HCO. Để thực hiện phương án đó, người ta giảm nhiệt độ sôi cuối của gasolin để chuyển một phần sản phẩm vào phần dầu LCO.

Giới hạn sự điều chỉnh đó được quyết định bởi điểm chớp cháy của phần dầu CO (cycle oil)

Sự phân bố điển hình cho ba phương án được dẫn ra trong bảng 4.1.

Nguồn nguyên liệu cho ba phương án sản phẩm trên là gas oil chân không Trung Đông. Các hiệu suất sản phẩm đó đặc trưng cho một nguồn nguyên liệu cụ thể. Nói chung, sự phân bố hiệu suất sản phẩm FCC luôn phụ thuộc vào tính chất của nguyên liệu. Ví dụ: nguyên liệu với thừa số K_{UOP} thấp hơn, hàm lượng hydro thấp hơn thì khó cracking hơn và có sự phân bố sản phẩm hạn chế hơn.

Bảng 4.1. Sự phân bố các sản phẩm và tính chất sản phẩm

	Phương án các sản phẩm chưng cất		Phương án Gasolin	Phương án olefin nhẹ
	Gasolin tối đa	Gasolin tối thiểu		
Hiệu suất sản phẩm				
H ₂ S (%kl)	0,7	0,7	1,0	1,0
C ₂ ⁻ (%kl)	2,6	2,6	3,2	4,7
C ₃ (%LV)	6,9	6,9	10,7	16,1
C ₄ (%LV)	9,8	9,8	15,4	20,5
Gasolin C ₅ ⁺ (%LV)	43,4	33,3	60,0	55,2
LCO (%LV)	37,5	47,6	13,9	10,1
CO (%LV)	7,6	7,6	9,2	7,0
Cốc (%kl)	4,9	4,9	5,0	6,4
Tính chất sản phẩm				
LPG(%LV)				
C ₃ ⁻ /C ₃ no	3,4	3,4	3,2	3,6
C ₄ ⁻ /C ₄ no	1,6	1,6	1,8	2,1
Gasolin				
ASTM điểm sôi 90% (°C)	193	132	193	193
ASTM điểm sôi 90% (°F)	380	270	380	380
RONC	90,5	91,3	93,2	94,8
MONC	78,8	79,3	80,4	82,1
LCO				
ASTM điểm sôi 90% (°C)	354	354	316	316
ASTM điểm sôi 90% (°F)	670	670	600	600
Điểm chớp cháy, °C (°F)	97 (207)	55 (132)	97 (207)	97 (207)
Độ nhớt, cSt ở 50°C (100°F)	3,7	2,4	3,1	3,2
Lưu huỳnh (%kl)	2,9	2,4	3,4	3,7
Chỉ số xetan	34,3	31,8	24,3	20,6
Dầu gạn				
Độ nhớt, cSt ở 50°C (100°F)	10,9	10,9	9,0	10,1
Lưu huỳnh (%kl)	5,1	5,1	6,0	6,8

Ghi chú:

ASTM: American Society for Testing and Material.

RONC: RON clear, giá trị RON trong phép thử của xăng không chì.

MONC: MON clear, giá trị MON trong phép thử của xăng không chì.

V/V: tỉ lệ thể tích /thể tích (%).

Nguồn số liệu lấy từ: D.A.Lomas và cộng sự, "Controlled catalytic cracking", UOP 1990 Technology conference.

Các số liệu trong bảng 4.1 chỉ ra một vài nhận xét:

Khi độ khắc nghiệt cracking tăng từ thấp đến cao thì cốc và các sản phẩm nhẹ tăng, octan của gasolin tăng và nói chung sản phẩm lỏng càng nghèo hydro hơn. Như vậy, độ khắc nghiệt phản ứng cao dẫn đến cracking sâu một lượng gasolin thành các sản phẩm $C_3 - C_4$.

4.2.3. Khả năng chế biến các nguồn nguyên liệu đa dạng

Các hệ thống FCC trước đây được thiết kế để chế biến gas oil chân không (VGO). Đó là một nguồn nguyên liệu có thừa số K_{UOP} bằng 12 hoặc lớn hơn, nên dễ cracking. Giữa những năm 1990 rất nhiều nhà lọc dầu phải chế biến các nguồn nguyên liệu tồi hơn. Thực vậy, các nhà lọc dầu ngày càng muốn chế biến nhiều hơn phần dầu không chưng cất được để tăng cường khả năng cạnh tranh của mình.

Trong phần này chúng ta xét hai vấn đề quan trọng: hydro-xử lý (hydro treating) các nguyên liệu cho FCC nhằm cải thiện hiệu suất sản phẩm và giảm thiểu ô nhiễm môi trường; và cracking các dầu cặn, dầu được tách chiết bằng các dung môi khác nhau.

• Hydro-xử lý các nguyên liệu FCC

Bảng 4.2. Hydro-xử lý nguyên liệu FCC

	Nguyên liệu ban đầu	Khử lưu huỳnh vừa phải	Hydro-xử lý vừa phải
Mật độ, °API	18,4 (0,944)	22,3 (0,920)	26,3 (0,897)
Thừa số K_{UOP}	11,28	11,48	11,67
Chưng cất D-1160, °C (°F)			
5%	275 (527)	266 (510)	249 (481)
50%	410 (770)	399 (750)	375 (707)
95%	498 (928)	497 (926)	467 (873)
Lưu huỳnh, %kl	1,30	0,21	0,04
Nitơ, %kl	0,43	0,32	0,05
Hydro, %kl	11,42	12,07	12,74
Hiệu quả cracking trong điều kiện pilot như sau:			
Độ chuyển hoá, %LV	59,0	66,1	82,5
Gasolin, %LV	41,1	46,0	55,6
Cốc, %LV	8,8	6,1	5,6

Vì nguyên liệu FCC có thể chứa các hợp chất lưu huỳnh, nên các sản phẩm FCC kể cả khí xả sau thiết bị hoàn nguyên đều chứa lưu huỳnh dưới các dạng khác nhau. Do đó, người ta phải xây dựng nhiều hệ xử lý khí xả hoặc phải chế tạo chất xúc tác đặc biệt hoặc phải hydro-xử lý nguyên liệu để giảm thiểu mức độ phát thải lưu huỳnh. Trong các biện pháp đó, chỉ hydro-xử lý là hữu hiệu hơn cả vì với sự có mặt của hydro khả năng cracking của nhiều

loại nguyên liệu có thể gia tăng. Biện pháp đó thực sự có giá trị khi nguyên liệu ban đầu có chất lượng kém hoặc nhiều tạp chất. Bảng 4-2 dẫn ra các kết quả về hydro-xử lý một nguyên liệu chất lượng thấp ở hai chế độ H_2 khác nhau.

Khi chất lỏng nguyên liệu ban đầu càng xấu và vấn đề xử lý lưu huỳnh cần được quan tâm thì bộ phận hydro-xử lý sẽ đóng vai trò ngày càng quan trọng hơn.

• **Cracking các nguyên liệu có nhiệt độ sôi cao**

Khi các nhà lọc dầu tìm cách mở rộng khoảng chất lượng của nguyên liệu cracking thì người ta thường gặp những dạng nguyên liệu nặng như sau:

- Phân đoạn chưng cất sâu ở tháp chưng cất chân không.
- Các dầu chiết bằng dung môi của sản phẩm đỉnh tháp chân không.
- Dầu cặn chưng cất khí quyển.

Bất cứ xuất phát từ dạng nguyên liệu nào nói trên, người ta phải giải quyết những vấn đề cơ bản sau đây: (tuy nhiên với mức độ khác nhau tùy thuộc vào từng dạng nguyên liệu cụ thể):

• **Lượng cốc tăng:** nguyên liệu nặng luôn có nồng độ tạp chất cao, hàm lượng cacbon Conradson cao. Các tạp chất này tạo ra một lượng cốc trên chất xúc tác lớn hơn so với cracking nguyên liệu bình thường. Việc đốt cháy cốc đó đòi hỏi một lượng không khí tăng cường cho thiết bị hoàn nguyên. Trong những hệ thống FCC thông thường, việc hoàn nguyên đó dẫn đến sụt giảm năng suất thiết bị.

• **Cần phải hạn chế tạp chất kim loại**

Kim loại trong nguyên liệu nặng hầu như đều lắng đọng trên chất xúc tác. Các kim loại đó tạo ra hai hiệu ứng quan trọng.

(i) Xúc tác cho các phản ứng dehydro hoá, tạo ra nhiều khí nhẹ ($H_2, \dots$) và tạo thêm một lượng cốc.

(ii) Kim loại đầu độc các tâm hoạt tính xúc tác, dẫn đến sự suy giảm hoạt tính xúc tác. Để khắc phục hiệu ứng này người ta phải thay thế dần dần chất xúc tác (thêm và lấy bớt chất xúc tác) trong quá trình cracking.

• **Tạp chất lưu huỳnh và nitơ**

Hàm lượng các hợp chất lưu huỳnh và nitơ trong các sản phẩm FCC, trong chất thải, và trong khí xả tăng lên đáng kể khi chế biến nguyên liệu có nhiệt độ sôi cao vì tạp chất lưu huỳnh và nitơ trong các nguyên liệu đó cao hơn nhiều so với nguyên liệu thông thường. Tuy nhiên trong trường hợp đối với nitơ, vấn đề không chỉ là nồng độ cao của hợp chất nitơ trong sản phẩm, mà chủ yếu là do một phần nitơ tồn tại dưới dạng hợp chất nitơ bazơ, các hợp chất này sẽ đầu độc các tâm axit và do đó làm suy giảm hoạt tính của chất xúc tác.

• **Vấn đề cân bằng nhiệt:** khống chế cân bằng nhiệt là vấn đề đầu tiên phải đối phó và là rắc rối nhất khi chế biến nguyên liệu nặng. Vì lượng các dạng cacbon tạp chất tăng lên, nên nhiệt độ của thiết bị hoàn nguyên gia tăng rõ rệt.

Người ta có thể điều chỉnh các tham số vận hành để khống chế nhiệt độ của thiết bị hoàn nguyên xúc tác. Song khi nhiệt độ đạt quá cao so với nhiệt độ hoạt động của chất xúc tác thì người ta phải bổ sung thêm các bộ phận tản nhiệt phụ trợ bên ngoài để giảm nhiệt độ của regenerator, chẳng hạn như, phải có bộ phận làm nguội chất xúc tác (catalyst cooler).

Hiện nay khoảng 25 hệ thống FCC của UOP đã sử dụng nguồn nguyên liệu có nhiệt độ sôi cao. Vậy mà chất lượng sản phẩm của các hệ thống FCC đó không khác gì chất lượng của sản phẩm được chế biến từ các gas oil thông thường. Nói chung giá trị octan của gasolin tốt, chất lượng các dầu CO (cycle oil) cũng tương tự, các phân dầu đốt nặng có độ nhớt thấp và hàm lượng kim loại thấp.

• **Dầu đã xử lý kim loại (demetallized oil)**

Trong khoảng một vài năm gần đây, dầu đã xử lý kim loại (DMO, demetallized oil) là một hợp phần chính của nguyên liệu trong một vài hệ thống FCC được thiết kế bởi UOP.

Dầu DMO này nhận được từ sự chiết tách dòng sản phẩm đáy tháp cất chân không bằng dung môi parafin nhẹ. Quá trình chiết tách dung môi hiện đại đã tạo ra hiệu suất DMO cao hơn so với quá trình tách asphalten bằng propan đã được sử dụng trong nhiều năm và nhiều nơi để sản xuất nguyên liệu cho FCC. Dầu DMO còn chứa khá nhiều tạp chất.

Nói chung, các dầu DMO là nguồn nguyên liệu tốt cho cracking, tuy nhiên các dầu đó cần được hydro - xử lý tiếp tục để giảm mức độ tạp chất kim loại và tăng hàm lượng hydro của dầu.

• **Dầu cặn chưng cất khí quyển (atmopheric residue)**

Nhiều nhà lọc dầu đã lựa chọn dầu cặn chưng cất khí quyển làm nguyên liệu bổ sung cho các hệ thống FCC đã có. Sự lựa chọn đó xuất phát từ ý đồ muốn chuyển hoá hết các phần nặng nhất của dầu thô. Dầu cặn từ chưng cất khí quyển được bổ sung từ một lượng tương đối nhỏ vào nguồn nguyên liệu tổng đến thay thế toàn bộ. Để cải thiện quá trình chế biến nguồn nguyên liệu có nhiệt độ sôi cao đó, một số nhà máy được sửa chữa để nâng cấp công nghệ. Một số nhà máy đã tiến hành bổ sung dần dần lượng dầu cặn nhờ biến đổi các điều kiện vận hành và kỹ thuật chế biến, và nhờ căn cứ vào các kinh nghiệm tích lũy được trong quá trình cracking dầu có nhiệt độ sôi cao.

Thực vậy, hiện nay trong các nhà máy được thiết kế theo công nghệ cracking gas oil thông thường, người ta đã tiến hành chế biến nguồn nguyên liệu có thành phần biến đổi trong một khoảng khá rộng. Bảng 4.3 giới thiệu một công thức pha chế nguyên liệu gồm bốn loại: từ nguồn dầu ngọt, dầu chua đến dầu nhiều tạp chất thậm chí có đến 4% cacbon conradson.

Bảng 4.3. Nguyên liệu cracking pha chế

	A	B	C	D
Mật độ, °API (tỉ trọng)	28,2 (0,886)	24,5 (0,907)	26,4 (0,896)	22,4 (0,919)
Thừa số K_{UOP}	12,1	11,75	12,1	11,95
Lưu huỳnh, %kl.	0,98	1,58	0,35	0,77
Cặn cacbon Conradson, %kl	1,01	1,25	2,47	3,95
Kim loại, ppm(kl)				
Niken	0,2	1,6	0,7	2,8
Vanadi	0,8	2,3	0,5	3,5
Phân không chưng cất được ở 65°C (1050°F), %LV	10	8	13	23

• **Công nghệ RCC (công nghệ cracking xúc tác dầu cặn, residue catalytic cracking)**

Khi nguồn nguyên liệu có nồng độ tạp chất cao được sử dụng để chế biến thì các vấn đề như cải tạo thiết kế và điều hành chế độ nhiệt trở nên quan trọng hàng đầu. Một vài ví dụ về các kiểu nguyên liệu cho công nghệ RCC được nêu lên trong bảng 4.4.

Bảng 4.4. Các nguyên liệu cho công nghệ RCC

	A	B	C	D
Mật độ, °API	21,3 (0,9260)	19,1 (0,9396)	21,2 (0,9267)	22,4 (0,9194)
Thừa số K_{UOP}	11,8	11,7	11,9	12,2
Lưu huỳnh, %kl	1,1	2,1	0,55	0,1
Nitơ, %kl	0,14		0,19	0,23
Cặn cacbon Conradson, %kl	—	—	3,8	5,6
Cặn cacbon Rambottom, %kl	5,0	5,5	—	
Kim loại, ppm (kl)				
Niken	13	15	2,5	2,2
Vanadi	31	45	3,7	1

Theo bảng 4.4 thấy rằng: công nghệ RCC có thể chế biến cả những nguồn nguyên liệu rất khó xử lý, chứa hàm lượng cacbon Conradson và kim loại tạp chất khá cao. Trên bề mặt chất xúc tác cân bằng có khi hàm lượng kim loại đạt đến 10.000 ppm của niken và vanadi, đôi khi có thể lên đến 15.000 ppm.

4.2.4. Giá thành công nghệ

Vốn đầu tư cho một hệ thống công nghệ FCC có công suất 35.000 thùng dầu/ngày làm việc (BPSD: barrels per stream day), hoạt động trong chế độ cốc 5,5%kl, nguyên liệu mới, được dẫn ra trong bảng 4.5.

Bảng 4.5. Vốn đầu tư

Thiết bị quá trình gồm	Giá thành lắp đặt ước tính*, triệu USD
Reactor-regenerator, phân xưởng khí, hệ thống chưng cất và thiết bị lọc bụi tĩnh điện	103
Các thiết bị trên + hệ thống thu hồi năng lượng	114

* Giá chính xác $\pm 40\%$.

• **Chi phí vận hành và thu hồi năng lượng**

Chi phí vận hành của hệ thống FCC có thể giảm đáng kể nhờ thực hiện thu hồi năng lượng. Các nhà lọc dầu từ lâu đã biết tận dụng nguồn năng lượng tiềm năng trong khí xả. Sau một số năm nghiên cứu, một hệ thống thu hồi năng lượng đã được triển khai để chuyển nhiệt năng của khí xả thành cơ năng bằng một tuabin giảm áp (expander turbine). Năng lượng thu hồi phụ thuộc vào độ giảm áp qua tuabin. Công suất của tuabin có thể được tính toán theo phương trình sau đây (mã lực: ml):

$$ml = 2,808(EGT) \left(\frac{K}{K-1} \right) \left[1 - \left(\frac{P_E}{P_I} \right)^{\frac{K-1}{K}} \right] \quad (4.2)$$

trong đó E: thừa số hiệu dụng (0,8);

G: lưu lượng khí xả (số mol của một pao khí xả (pound = 0,454 kg) trong đơn vị thời gian, mol/s);

R: hằng số khí;

T: nhiệt độ, °R;

K: thừa số đoạn nhiệt (1,313 đối với khí xả);

P_E: áp suất khí sau tuabin;

P_I: áp suất vào tuabin.

Theo các thiết kế hiện nay, trong các hệ thống FCC hiện đại, năng lượng thu hồi được chuyển hoá thành điện năng đủ hoặc dư thừa để cung cấp cho hệ thống vận chuyển không khí. Ngoài vấn đề thu hồi năng lượng, hệ thống FCC có thể được thiết kế để sản xuất ra một lượng lớn hơi nước ở áp suất cao (42 bar). Nguồn hơi nước chủ yếu được tạo ra từ nhiệt trao đổi của các sản phẩm đáy của cột chưng cất chính và từ nổi hơi tận dụng nhiệt của khí xả sau hoàn nguyên.

Chi phí vận hành điển hình của hệ thống FCC có và không có thu hồi năng lượng được trình bày trong bảng 4.6. Các số liệu nhận được từ hệ thống chế biến dầu VGO Trung Đông theo phương án sản phẩm gasolin với phân xưởng khí có 5 tháp xử lý, lọc bụi tĩnh điện và nổi hơi.

Bảng 4.6. Chi phí vận hành điển hình

	Thu hồi năng lượng	Không thu hồi năng lượng
Thiết bị điện, kWh/1000 thùng	-300	1200
Hơi nước:	12	32
42 bar	-14	-14
10,5 bar	2,3	2,3
3,2 bar	34	34
Nước đã xử lý	175	175
Nước làm lạnh		
Vật liệu:		
Chất xúc tác	0,16	0,16

Giá trị dương: tiêu thụ.

Giá trị âm: thu hồi.

4.2.5. Tình hình thị trường

FCC là một trong những quá trình được áp dụng rộng rãi nhất trong các nhà máy lọc dầu. Hơn 450 hệ thống FCC đã được xây dựng nhiều nơi trên thế giới kể từ khi công nghệ này được thương mại hoá. Vào cuối năm 1994, khoảng 350 hệ thống đang hoạt động và khoảng 20 hệ thống mới đang được thiết kế và xây dựng. Công suất hoạt động của các cơ sở FCC được giới thiệu trong bảng 4.7.

Bảng 4.7. Công suất của các hệ thống FCC trên thế giới

	Công suất dầu thô, Triệu BPCD	Cracking xúc tác Triệu BPCD*
Bắc Mỹ	18,8	6,0
Châu Á và khu vực Thái Bình Dương	14,4	2,1
Tây Âu	14,2	2,1
Đông Âu và các nước thuộc Liên Xô (trước đây)	12,9	0,7
Nam Mỹ và vùng Caribe	5,8	1,0
Trung Đông	5,3	0,3
Châu Mỹ	0,8	0,2
Tổng cộng	74,2	12,4

* BPCD: barrel/ngày (theo lịch), nguồn tài liệu tham khảo: Oil and Gas Journal, December 1994.

Nói chung, công suất các hệ thống FCC bằng khoảng 1/3 công suất dầu thô chế biến, và hầu như nó tương ứng với phần thể tích của VGO trong dầu thô. Công suất đó có thể cao hơn nếu phần dầu cặn chân không được bổ sung vào nguyên liệu cho FCC. Ngoài ra, một số nhà lọc dầu lại muốn bán trực tiếp VGO dưới dạng sản phẩm nhiên liệu trong trường hợp này công suất của FCC còn thấp hơn nhiều.

FCC rõ ràng là một quá trình chuyển hóa được ưu tiên lựa chọn trong hoàn cảnh mà gasolin, hoặc đúng hơn, sản phẩm chưng cất trung bình được chọn là sản phẩm mong muốn.

Trong bảng 4.7, chúng ta thấy công suất FCC ở các vùng Bắc Mỹ là khá lớn vì ở đó người ta cần sản phẩm chưng cất trung bình nhiều hơn.

Nói chung hiệu suất và tính chất của nhiên liệu tên lửa hoặc diesel từ hydrocracking là tốt hơn so với từ FCC.

4.3. Quá trình RFCC của S&W – IFP

Tập đoàn công nghiệp Stone&Webster (S&W) kết hợp với Viện Dầu mỏ Pháp IFP (Institut Français de Pétrole) sáng chế ra công nghệ cracking xúc tác pha lưu thể RFCC (residual fluid catalytic cracking) áp dụng đặc biệt cho nguyên liệu nặng. Hệ thống RFCC đã được triển khai trong nhiều năm đầu của thập kỷ 1980 bởi hãng dầu mỏ Total tại các nhà máy lọc dầu Kansas, Oklahoma,... Và nhiều nơi khác trên thế giới (bảng 4.8).

Bảng 4.8. Các hệ thống RFCC của S&W-IFP đã xây dựng

Nhà máy lọc dầu	Địa điểm	Công suất, BPSD	Hoạt động từ năm
A	Kansas	20.000	1981
B	Oklahoma	25.000/40.000*	1982
C	Canada	19.000	1985
D	Nhật Bản	40.000	1987
E	Australia	25.000	1987
F	Canada	25.000	1987
G	Trung Quốc	23.000	1987
H	Trung Quốc	21.000	1989
I	Trung Quốc	28.000	1990
J	Trung Quốc	21.000	1990
K	Trung Quốc	21.000	1991
L	Nhật Bản	30.000	1992
M	Nhật Bản	31.600	1994
N	Uruguay	9.000	1994
O	California	31.000	—
P	Singapore	24.000	1995
Q	Hàn Quốc	50.000	1995
R	Hàn Quốc	30.000	1995
S	Thái Lan	37.000	1996
T	Malaysia	55.000	—
U	Thái Lan	14.000	—
V	Ấn Độ	15.000	1997
W	Ấn Độ	60.000	1998

* Công suất thiết kế 40.000 BPSD, đang hoạt động 25.000 BPSD (barrel/ngày).

Như đã nói ở phần 4.1, các nhà lọc dầu ngày càng quan tâm chế biến các nguyên liệu nặng. Do đó chúng tôi giới thiệu quá trình RFCC để độc giả Việt Nam quan tâm tham khảo.

4.3.1. Giới thiệu quá trình RFCC (S&W-IFP)

Có hai mô hình cơ bản của RFCC được giới thiệu. Mô hình thứ nhất là phổ biến nhất và được thiết kế theo cấu hình thiết bị hoàn nguyên "nối tiếp" (connected) như trên hình 4.9. Mô hình này đòi hỏi diện tích lắp đặt nhỏ. Mô hình thứ hai theo cấu hình thiết bị hoàn nguyên "song song" (side-by-side) được áp dụng để đổi mới các hệ FCC cũ thành RFCC.

Trong hình 4.9 giới thiệu sơ đồ công nghệ của mô hình regenerator "nối tiếp" trong hệ RFCC.

Hệ thống FCC gồm reactor-ống đứng (riser-reactor), bộ phận tách (làm sạch) chất xúc tác (catalyst stripper), buồng hoàn nguyên chất xúc tác giai đoạn 1, buồng hoàn nguyên chất xúc tác giai đoạn 2, và các ống dẫn xúc tác. Sơ đồ dây chuyền công nghệ hoàn nguyên theo mô hình "song song" cũng hoàn toàn tương tự như mô hình "nối tiếp", chỉ khác nhau về sự lưu chuyển chất xúc tác giữa hai bộ phận hoàn nguyên chất xúc tác giai đoạn 1 và giai đoạn 2.

Nguyên liệu ban đầu được phân tán rất đều và mịn với hơi nước rồi được phun vào ống đứng bằng các đầu phun nguyên liệu. Các hạt nhỏ nguyên liệu tiếp xúc với chất xúc tác nóng vừa mới hoàn nguyên và lập tức hoá hơi. Các phân tử dầu hoà trộn rất đồng đều với các hạt xúc tác và bị cracking thành các sản phẩm nhẹ có giá trị hơn.

Các đầu phun khống chế nhiệt độ của hỗn hợp (chất xúc tác và nguyên liệu) bằng cách phun một lượng thích hợp sản phẩm hoàn lưu để làm nguội chất xúc tác và hơi nguyên liệu. Nhờ cách đó, người ta có thể khống chế được nhiệt độ trong vùng phản ứng giữa chất xúc tác nguyên liệu. Nhiệt độ đầu ra của ống phản ứng (ROT, riser outlet temperature) được khống chế bằng van điều tiết chất xúc tác sau khi đã hoàn nguyên.

Hỗn hợp phản ứng di chuyển lên phía trên ống phản ứng, sau đó chất xúc tác, hơi nước và hydrocacbon chuyển qua một bộ phận cuối của ống phản ứng (được gọi là bộ phận Ramshorn do S&W-IFP sáng chế). Bộ phận này nhanh chóng tách chất xúc tác khỏi hơi nước và hơi hydrocacbon. Hơi được làm nguội nhanh bên trong ống thoát khí của Ramshorn để giảm thiểu các phản ứng phân huỷ nhiệt các sản phẩm phản ứng.

Chất xúc tác và không khí để đốt cháy cốc đi ngược chiều nhau trong khu vực hoàn nguyên giai đoạn 1. Không khí cháy được phân phối vào buồng hoàn nguyên bằng các vòng cấp không khí. Không khí phân tán đều qua lớp xúc tác tạo ra một "lớp sôi" (tầng sôi) và phản ứng cháy cốc. Chất xúc tác được hoàn nguyên một phần đi ra khỏi buồng hoàn nguyên giai đoạn 1 qua một van ở phần phía đáy, van này còn có nhiệm vụ giữ ổn định mức (lớp) chất xúc tác trong buồng hoàn nguyên, chất xúc tác được chuyển đến khu vực hoàn nguyên giai đoạn 2 trong một ống dẫn bằng không khí phun qua các lỗ van. Khí cháy đi vào buồng hoàn nguyên giai đoạn 2. Điều kiện cháy trong buồng hoàn nguyên giai đoạn 1 không khác

Hình 4.9. Sơ đồ công nghệ của RFCC của S&W - IFP theo mô hình “nối tiếp” (tiếp theo)

<u>H-102</u> Thiết bị gia nhiệt hoàn nguyên không khí giai đoạn 2	<u>E-101</u> Thiết bị làm nguội chất xúc tác (1)	<u>V-105</u> Bộ phận làm nguội hơi nước bằng nhiệt từ thiết bị làm nguội chất xúc tác (1)	<u>P-101</u> Bơm tuần hoàn nước cấp cho thiết bị làm nguội chất xúc tác (1).	<u>H-101:</u> Thiết bị gia nhiệt không khí hoàn nguyên giai đoạn hai	<u>V-102</u> Bộ phận regenerator giai đoạn 2.	<u>CY-103</u> Hệ xyclon sơ cấp của regenerator hai giai đoạn
<u>CY-104</u> Hệ xyclon thứ cấp của regenerator 2 giai đoạn.	<u>V-101</u> Bộ phận regenerator giai đoạn 1.	<u>V-104</u> Buồng tháo vật liệu (chất xúc tác).	<u>CY-101</u> Hệ xyclon sơ cấp cho regenerator giai đoạn 1.	<u>CY-102</u> Hệ xyclon thứ cấp cho regenerator giai đoạn 2.	<u>CY-105</u> Hệ xyclon của reactor.	<u>V-103</u> Reactor

TC: kiểm tra nhiệt độ;

FC: kiểm tra dòng chảy;

PDC: kiểm tra chênh lệch áp suất;

LC: kiểm tra mức lưu thể;

PC: kiểm tra áp suất;

HC: van khống chế nhiệt.

nghiệt vì người ta muốn thực hiện một sự đốt cháy cốc không hoàn toàn. Nhiệt độ thấp bảo đảm duy trì bề mặt riêng và tính chất xúc tác của vật liệu rắn, phần còn lại được đốt cháy ở buồng hoàn nguyên giai đoạn 2. Nhờ đó, hệ thống RFCC có khả năng chế biến đa dạng các nguyên liệu khác nhau từ dầu cặn đến dầu gas oil bình thường. Đối với nguyên liệu nặng, 70% lượng cốc được đốt cháy trong buồng hoàn nguyên giai đoạn 1, trong khi đó, chỉ 50% cốc được đốt cháy đối với gas oil. Hầu như toàn bộ hydro của cốc được cháy trong buồng hoàn nguyên giai đoạn 1 ở nhiệt độ thấp nên đã hạn chế tối đa sự suy giảm hoạt tính xúc tác vì tác động thủy nhiệt.

Trong buồng hoàn nguyên giai đoạn 2, phần cacbon còn lại trên chất xúc tác được đốt cháy hoàn toàn trong điều kiện dư oxy, làm cho nhiệt độ cao hơn ở buồng hoàn nguyên giai đoạn 1. Vòng phân phối không khí của buồng hoàn nguyên thứ 2 cung cấp một phần không khí để đốt cháy cốc, một phần khác là không khí được cấp vào để chuyển chất xúc tác từ buồng 1 lên buồng 2. Vì hầu hết hydro của cốc đã cháy hết trong giai đoạn 1 nên hàm lượng ẩm trong giai đoạn 2 rất thấp. Do đó, nhiệt độ hoàn nguyên ở giai đoạn 2 cao hơn mà không gây ra sự phá vỡ cấu trúc tinh thể của zeolit do tác động của môi trường thủy nhiệt (hơi nước ở nhiệt độ cao).

Buồng hoàn nguyên giai đoạn 2 có thể tích tối thiểu để hạn chế sự gia tăng nhiệt độ. Khí xả sau hoàn nguyên đi qua ống lên đỉnh của reactor gắn lối vào xyclon, ở đó chất xúc tác bị gạt lại qua ống góp (dipleg) của bộ phận Ramshorn vào bộ phận làm sạch chất xúc tác bằng hơi nước (steam stripper). Khoảng dịch chuyển hỗn hợp sau phản ứng không dài, nên thời gian lưu của hơi hydrocacbon rất ngắn, hạn chế các phản ứng nhiệt không mong muốn trong không gian reactor. Sản phẩm phản ứng, khí trơ, hơi nước và một lượng rất nhỏ chất xúc tác còn lại được dẫn đến đáy tháp chưng cất chính để phân riêng thành các sản phẩm khác nhau.

Bên dưới các ống góp chất xúc tác (dipleg), hơi nước được cấp vào nhanh chóng tách bỏ hydrocacbon bám vào chất xúc tác. Nếu không xử lý nhanh như thế thì hydrocacbon hấp phụ đó có thể polyme hoá tạo thành cốc. Không gian của bộ phận tách (stripper) này bị ngăn ra thành 4 bởi các tấm chắn. Hơi nước từ vòng phân phối chính làm cho lớp xúc tác linh động dạng "tầng sôi", lôi cuốn các hydrocacbon, tách bỏ hydrocacbon bám vào chất xúc tác trước khi chất xúc tác đi vào thiết bị hoàn nguyên. Một vòng phân phối hơi nước khá mịn được đặt ở đáy stripper (stripper) để giữ cho chất xúc tác ở trạng thái khá linh động, và để "chảy" qua ống dẫn vào regenerator.

Chất xúc tác đã được tách sạch hydrocacbon chảy vào một đoạn ống nghiêng 45° , vào một đoạn ống thẳng đứng, rồi lại vào một đoạn ống nghiêng 45° thứ 2, nối với regenerator giai đoạn 1. Van điều chỉnh lượng xúc tác sau phản ứng được đặt ở đoạn cuối ống nghiêng 45° và khống chế lượng xúc tác trong stripper. Các ống dẫn xúc tác được cấp khí (không khí) để bảo đảm dòng chất xúc tác chảy đều đặn. Tốc độ dòng khí được điều chỉnh để duy trì mật độ

chất xúc tác ổn định trong các ống phản ứng khi thay đổi tốc độ luân chuyển hoặc thay đổi chất xúc tác. Chất xúc tác đi vào khu vực hoàn nguyên giai đoạn một qua hệ xyclon 2 cấp đặt bên ngoài buồng hoàn nguyên. Chất xúc tác được giữ lại rồi quay về buồng hoàn nguyên, khí xả được dẫn đến các bộ phận thu hồi nhiệt,

Nếu cặn cacbon Conradson lớn hơn 7% thì buồng hoàn nguyên giai đoạn 2 cần có sự hỗ trợ của bộ phận làm nguội chất xúc tác (như trong hình 4.9) để làm giảm nhiệt độ hoàn nguyên xuống dưới 760°C. Chất xúc tác được đưa vào thiết bị làm nguội ở trạng thái mật độ cao, sau đó chuyển qua ống nâng bằng không khí quay trở về hoàn nguyên. Nhiệt thu hồi do làm nguội chất xúc tác dùng để tạo ra hơi nước bão hoà áp suất cao. Năng lực làm nguội có thể thay đổi bằng cách điều chỉnh tốc độ lưu chuyển chất xúc tác qua thiết bị làm nguội.

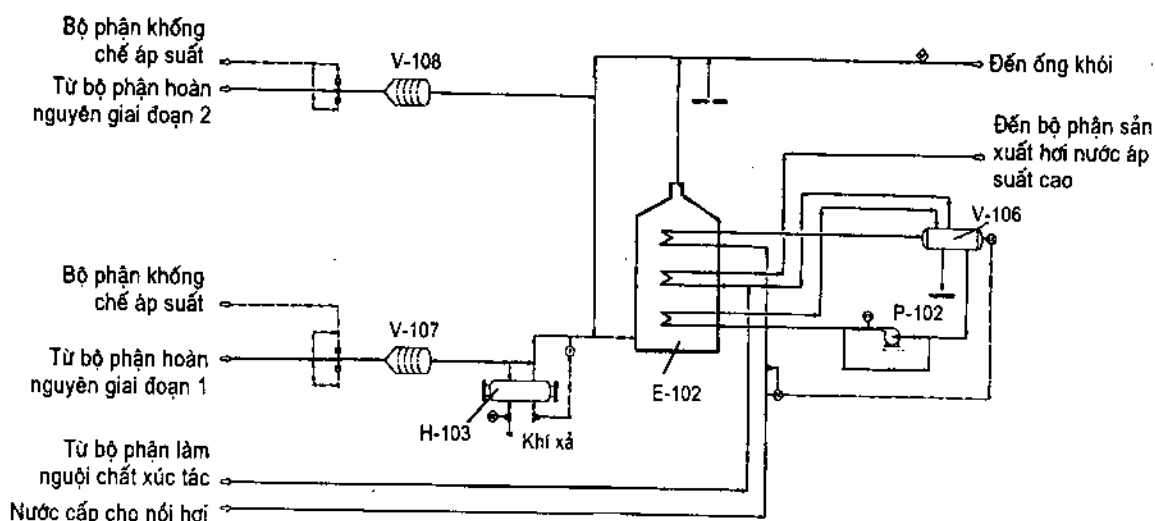
Chất xúc tác đã hoàn nguyên và còn nóng từ buồng hoàn nguyên giai đoạn 2 chảy vào một thùng chứa xúc tác. Thùng này điều chỉnh mật độ chất xúc tác trước khi vào ống thẳng đứng (dưới thùng chứa). Thiết kế như vậy bảo đảm sự di chuyển đều đặn, tuần tự của chất xúc tác khi vào ống phản ứng cracking. Các mào khí (không khí) được đặt ở các vị trí khác nhau của ống đứng phía dưới thùng chứa để bảo đảm sự cung cấp không khí theo các chế độ lưu chuyển khác nhau của chất xúc tác hoặc khi thay đổi chủng loại chất xúc tác. Chất xúc tác đi qua van điều chỉnh, van này khống chế nhiệt độ reactor bằng cách điều chỉnh lượng chất xúc tác. Sau đó, chất xúc tác đó đi qua một đoạn ống nghiêng 45° nối với đáy ống phản ứng. Ở đây có các mào phun hơi nước ổn định làm phân tán chất xúc tác, trước khi đến vùng phun nguyên liệu. Bộ phận phía dưới các vòi phun nguyên liệu có nhiệm vụ ổn định dòng chất xúc tác và ngăn không cho nguyên liệu chuyển động ngược dòng.

4.3.2. Các vấn đề công nghệ

• Vấn đề khí xả

Hệ thống khí xả của công nghệ RFCC hầu như không hoàn toàn như nhau giữa cơ sở này với cơ sở khác, bởi vì còn phụ thuộc vào các yêu cầu về tiêu chuẩn môi trường từng địa phương và vào cách lựa chọn của nhà lọc dầu. Một ví dụ về hệ thống khí xả được trình bày trên hình 4.10. Mỗi một đường dẫn khí xả có một van điều chỉnh và một *buồng rỗng*. Van điều chỉnh khí của buồng hoàn nguyên giai đoạn 1 (FGSV, flue gas slide valve) điều chỉnh sự chênh lệch áp suất giữa hai buồng hoàn nguyên, trong khi đó FGSV của buồng hoàn nguyên giai đoạn 2 khống chế trực tiếp áp suất của buồng 2. Mỗi một buồng rỗng có nhiệm vụ giảm áp của hệ thống.

Lò đốt CO được đặt ở vị trí ngay sau buồng rỗng của buồng hoàn nguyên giai đoạn 1, tại đó CO được oxyhoá thành CO₂ bằng khí đốt và không khí. Nhiệt độ ra xấp xỉ 980°C với 1% O₂. Khí từ lò đốt CO kết hợp với khí xả của buồng hoàn nguyên giai đoạn 2 đi vào buồng làm nguội. Nhiệt được thu hồi ở đây cung cấp cho hơi nước áp suất cao. Cuối cùng khí xả được phân tán vào khí quyển qua ống khói nhà máy.



Hình 4.10. Sơ đồ công nghệ quá trình xử lý khí xả

V-107: buồng rửa của khí xả hoàn nguyên giai đoạn 1;

V-108: buồng rửa của khí xả hoàn nguyên giai đoạn 2;

H-103: lò đốt CO;

E-102: hệ làm lạnh khí xả;

V-106: thùng làm lạnh khí xả bằng hơi nước;

P-102: bơm tuần hoàn của hệ làm nguội khí xả.

Các hệ thống RFCC có công suất lớn có thể sử dụng một dãy thiết bị thu hồi năng lượng và hệ xyclon 3 cấp trên đường dẫn khí xả sau buồng hoàn nguyên giai đoạn 1 để cung cấp cho các máy thổi khí. Tùy thuộc vào tiêu chuẩn khí thải của từng địa phương, một máy lọc bụi tĩnh điện (ESP, electro static precipitator), hoặc các thiết bị thu hồi bụi kiểu khác như hệ xyclon 3 cấp, khi khí xả chứa nhiều SO_x và NO_x thì người ta cần phải có thêm các biện pháp khác như thêm chất phụ trợ xúc tác giảm SO_x hoặc các quá trình thu hồi SO_x và/hoặc khử chọn lọc xúc tác (CSR) để loại trừ NO_x .

• Hệ điều hành chất xúc tác

Hệ điều hành chất xúc tác có ba chức năng riêng biệt:

- Lưu giữ và và tháo bỏ chất xúc tác đã sử dụng.
- Lưu giữ chất xúc tác mới và bổ sung.
- Lưu giữ chất xúc tác cân bằng và bổ sung.

Ngăn đựng chất xúc tác đã sử dụng nhận trực tiếp chất xúc tác nóng từ buồng hoàn nguyên giai đoạn 2 nhằm duy trì một lượng ổn định chất xúc tác trong quá trình hoạt động. Ngoài ra ngăn đựng xúc tác đã sử dụng còn được dùng để giảm bớt lượng xúc tác hoặc lưu trữ chất xúc tác trong thời kỳ sửa chữa hỏng hóc.

Ngăn đựng chất xúc tác mới là nơi cấp chất xúc tác hàng ngày. Lượng xúc tác mới được bổ sung vào sao cho đảm bảo hoạt tính tối ưu của chất xúc tác.

Đối với hệ thống RFCC còn có thêm một ngăn thứ ba dành cho chất xúc tác cân bằng. Tương tự như ngăn xúc tác mới, ngăn đựng chất xúc tác cân bằng có nhiệm vụ dự trữ và cung cấp chất xúc tác hàng ngày. Chất xúc tác cân bằng không đóng góp nhiều cho việc gia tăng hoạt tính xúc tác mà có nhiệm vụ “thu gom” kim loại khi xử lý các nguồn nguyên liệu nặng có hàm lượng kim loại cao. Do đó, liều lượng của chất xúc tác cân bằng được thêm vào được xác định dựa trên hàm lượng kim loại được phép trên một đơn vị chất xúc tác cân bằng. Các tỉ lệ chất xúc tác mới bổ sung được căn cứ vào hoạt tính xúc tác cần phải duy trì cho phản ứng cracking.

• Nguyên liệu cho RFCC

Ưu điểm nổi bật nhất của hệ thống RFCC là khả năng chế biến đa dạng các nguồn nguyên liệu. Bảng 4.9 dẫn ra một số tính chất của nguồn nguyên liệu đã được chế biến thành công bằng hệ thống RFCC: S&W-IFP.

Nguyên liệu cho RFCC có thể có nhiều dạng, từ gas oil chân không đã được hydro xử lý (VGO) đến các sản phẩm đáy tháp chưng cất khí quyển giàu aromat (ATB, aromatic tower bottoms), ví dụ như ATB nhẹ Arập. Nguyên liệu cho RFCC cũng có thể là một tổ hợp pha trộn của nhiều nguồn nguyên liệu khác nhau như VGO kết hợp với gas oil chân không của lò cốc, với VTB (sản phẩm đáy tháp chưng cất chân không, vacuum tower bottoms), với dầu đã tách asphalt (DAO, deasphalted oil), sáp thô hoặc dầu chiết. Trong thực tế, có thể có rất nhiều dạng, nhiều hợp phần nguyên liệu cho RFCC và không thể liệt kê hết được.

Vì sao RFCC lại có thể chế biến nhiều dạng nguyên liệu như vậy? Đó là vì RFCC có hệ hoàn nguyên 2 giai đoạn. Chỉ số đặc trưng cho nguyên liệu có khả năng tạo ra nhiều cốc là cặn cacbon conradson (CCR, conradson carbon residue).

Bảng 4.9. Đặc trưng cơ bản của nguồn nguyên liệu cho RFCC

Tính chất	Khoảng tham số
Mật độ, °API	19 ÷ 29
Cặn cacbon Conradson, %kl	0 ÷ 8
Sulfua, %kl	0,2 ÷ 2,4
Nitơ, %kl	0,05 ÷ 0,30
Kim loại (Ni+V) ppm (kl)	0 ÷ 50
Các cấu tử sôi trên 540°C, %tt	0 ÷ 58

Khi hàm lượng cặn trong nguyên liệu tăng thì lượng CCR cũng tăng. Bảng 4,10 so sánh mức CCR cực đại có thể chế biến trong hệ thống có thiết bị hoàn nguyên 1 giai đoạn và 2 giai đoạn.

**Bảng 4.10. Khả năng chế biến nguyên liệu nặng
trong các hệ thống có thiết bị hoàn nguyên khác nhau**

Hệ thống	Hàm lượng cacbon Conradson, %kl
Thiết bị hoàn nguyên 1 giai đoạn	
Cháy hoàn toàn	2,5
Cháy không hoàn toàn	3,5
Cháy không hoàn toàn + MTC	4,0
Hệ làm nguội chất xúc tác	Không
Thiết bị hoàn nguyên 2 giai đoạn	
Không có MTC	6,0
Với MTC	7,0
Hệ làm nguội chất xúc tác	Không

Ghi chú, MTC: hệ khống chế nhiệt độ hỗn hợp (mix temperature control).

Gần đây, nhu cầu chuyển hoá các sản phẩm đáy ngày càng tăng để tạo ra nhiên liệu sạch cho vận tải (hàm lượng lưu huỳnh thấp) kết hợp với sự suy giảm nguồn dầu ngọt nên người ta mới quan tâm đến các quá trình hydro desulfua hoá và hydro desulfua hoá dầu cận tăng lên. Người ta nhận thấy rằng đó là một công nghệ khả thi để nâng cấp chất lượng VTB bằng cách sử dụng quá trình hydro desulfua hoá dầu cận chân không (VRDS) cho nguyên liệu dùng cho hệ thống RFCC kiểu S&W-IFP. Chế biến 100% VTB trong hệ thống RFCC là hiệu quả hơn so với các công nghệ truyền thống.

• **Các điều kiện vận hành**

Cũng như các hệ thống FCC truyền thống, công nghệ RFCC S&W-IFP có thể hoạt động theo các chế độ khác nhau: sản phẩm chưng cất cực đại, gasolin cực đại hoặc olefin cực đại. Độ chuyển hoá giảm trong chế độ sản phẩm chưng cất cực đại và tăng trong chế độ olefin cực đại được điều chỉnh bằng cách khống chế nhiệt độ đầu ra của ống phản ứng (ROT, riser outlet temperature) và hoạt tính chất xúc tác, khoảng làm việc điển hình đối với 3 chế độ nói trên là: sản phẩm chưng cất cực đại, 510°C ROT tối thiểu; gasolin cực đại, 510 + 530°C ROT; và olefin cực đại 530 ÷ 550°C ROT, đối với chế độ sản phẩm chưng cất cực đại, sự khống chế nhiệt độ hỗn hợp (MTC, Mix temprature control) là quan trọng để duy trì nhiệt độ đòi hỏi cho sự hoá hơi nguyên liệu cận khi ROT thấp hơn. Tương tự, công nghệ làm nguội hơi chất phản ứng là một khâu quan trọng trong chế độ olefin cực đại nhằm giảm cracking nhiệt khi nhiệt độ reactor cao. Các điều kiện vận hành điển hình khác của RFCC được nêu ra trong bảng 4.11. Các ví dụ về hiệu suất sản phẩm của RFCC S&W - IFP được dẫn ra từ bảng 4.12.

Bảng 4.11. Các điều kiện vận hành điển hình của RFCC

Reactơ	
Áp suất, kg/cm ²	1,1 ÷ 2,1
Nhiệt độ, °C	510 ÷ 550
MTC hồi lưu, % thể tích nguyên liệu	10 ÷ 25
Hơi nước phân tán vào nguyên liệu, %kl nguyên liệu	3,0 ÷ 7,0
Hơi nước tách sạch, kg / 100 kg xúc tác	3,0 ÷ 5,0
Hơi nước dạng mixel %kl nguyên liệu	1,5
Hoàn nguyên xúc tác giai đoạn một	
Áp suất, kg/cm ²	1,4 ÷ 2,5 *
Nhiệt độ, °C	620 ÷ 690
CO/CO ₂	0,3 ÷ 1,0
O ₂ , % thể tích	0,2
Cốc cháy, %kl	50 ÷ 70
Hoàn nguyên xúc tác giai đoạn hai	
Áp suất, kg/cm ²	0,7 ÷ 1,4
Nhiệt độ, °C	675 ÷ 760
O ₂ , % thể tích	2,0
Cốc cháy, %kl	30 ÷ 50

* Áp suất của buồng hoàn nguyên giai đoạn 2 phản ánh cấu tạo thiết bị hoàn nguyên “nối tiếp”. Đối với thiết bị hoàn nguyên “song song”, áp suất trong giai đoạn 2 tương tự như áp suất trong giai đoạn 1.

Bảng 4.12. Hiệu suất sản phẩm RFCC

	Đơn vị (năm)	
	A (1987)	B (1993)
Tính chất nguyên liệu		
540°C +	36	58
Các cấu tử, LV %		
CRC, %kl	5,9	4,9
Mật độ, °API	22,3	25,1
Hiệu suất		
Khí khô, %kl	4,3	3,2
C ₃ - C ₄ , LV%	24,9	30,5
Gasolin, LV%	60,2	61,5
LCO, LV%	17,5	14,0
Dầu sệt, LV%	6,6	4,9
Cốc, %kl	7,8	8,0
Độ chuyển hoá, LV%	75,9	81,1

• *Chất xúc tác cho RFCC*

Chủng loại xúc tác

Sự hoạt động bình thường của RFCC phụ thuộc không chỉ vào thiết kế cơ khí của thiết bị chuyển hoá mà còn phụ thuộc vào sự lựa chọn chất xúc tác. Để xử lý nguyên liệu RFCC có lượng cặn tối đa, cần lựa chọn một chất xúc tác có hàm lượng cốc delta thấp.

Cốc delta được định nghĩa như sau:

Cốc delta = %kl cacbon trên chất xúc tác đã phản ứng - %kl CRC

Ở đây CRC: cacbon trên chất xúc tác đã hoàn nguyên, hoặc được định nghĩa:

$$\text{Cốc delta} = \frac{\% \text{ nguyên liệu tạo cốc}}{\text{tỉ số chất xúc tác/nguyên liệu}}$$

Cốc delta là một chỉ số rất phổ cập, khi cốc delta tăng có thể dẫn đến sự gia tăng đáng kể nhiệt độ của thiết bị hoàn nguyên.

Khi chế biến nguyên liệu cặn, cốc tạo ra từ nguồn nguyên liệu đóng góp phần chủ yếu cho cốc delta. Để giảm bớt dạng cốc delta trong vận hành hệ thống RFCC, S&W-IFP, người ta khuyến cáo nên lựa chọn chất xúc tác sau đây:

- Zeolit Y siêu bền (USY) có hàm lượng đất hiếm thấp.
- Hoạt tính xúc tác cân bằng theo MAT: 60 — 65.
- Pha nền có cốc delta thấp.

Khi hàm lượng kim loại cao (trong nguyên liệu), người vận hành có thể xem xét khả năng sử dụng chất xúc tác có tác nhân “bẫy” vanadi.

Bổ sung chất xúc tác

Các nguyên liệu cặn thường chứa nhiều kim loại. Trong quá trình cracking, các kim loại đều “lắng đọng” lên bề mặt chất xúc tác. Vì chế độ hoàn nguyên 2 giai đoạn không khắc nghiệt nên hàm lượng kim loại của chất xúc tác có thể đạt được 10.000 ppm (kl) đối với (Ni+V) mà hiệu suất sản phẩm chưa thấy bị ảnh hưởng đáng kể. Đối với chế độ RFCC, việc bổ sung chất xúc tác dựa trên cơ sở duy trì ổn định hoạt tính và lượng kim loại trên chất xúc tác. Biện pháp hiệu quả nhất để duy trì mức hoạt tính với hàm lượng kim loại cho phép là bổ sung cả chất xúc tác mới và chất xúc tác đã làm việc lâu (đạt cân bằng). Chất xúc tác cân bằng là tác nhân “phân tán” kim loại rất hiệu quả, tuy nhiên, nó không ảnh hưởng gì đến hoạt tính xúc tác cracking. Do đó, chất xúc tác cân bằng được bổ sung vào chất xúc tác mới để khống chế rất nhạy và hiệu quả hoạt tính riêng và hàm lượng kim loại trên một đơn vị chất xúc tác.

Chế độ hoàn nguyên 2 giai đoạn

Trong chế độ hoàn nguyên 2 giai đoạn của công nghệ RFCC, chất xúc tác được hoàn nguyên trong 2 giai đoạn: 50 + 70% trong giai đoạn 1 và đạt cân bằng trong giai đoạn 2.

Sự hoàn nguyên chất xúc tác trong giai đoạn 1 được thực hiện trong môi trường thiếu oxy tạo ra một lượng CO đáng kể. Vì nhiệt cháy của cacbon thành CO nhỏ hơn 1/3 nhiệt cháy thành CO₂ nên nhiệt chuyển vào chất xúc tác ít hơn rất nhiều so với chế độ hoàn nguyên cháy hoàn toàn 1 giai đoạn. Ví dụ, một hệ thống RFCC năng suất 30.000 thùng dầu/ngày hoạt động (BPSD barrels per stream day; thùng dầu/ngày hoạt động) với nguyên liệu có 22,5°API và hiệu suất cốc là 7,5%kl với 60% cốc được đốt cháy trong giai đoạn 1 đã làm giảm bớt một lượng nhiệt truyền cho chất xúc tác khoảng 25.10⁶ kcal/h so với hoàn nguyên đốt cháy hoàn toàn một giai đoạn.

Phần cacbon còn lại được đốt cháy ở giai đoạn 2 trong chế độ cháy hoàn toàn. Vì nhiệt độ cao nên các xyclon được thiết kế bên ngoài để giảm thiểu thể tích của buồng hoàn nguyên và có thể sử dụng thép - cacbon.

• So sánh sự hoàn nguyên 2 giai đoạn và hoàn nguyên đơn-một giai đoạn có bộ phận làm nguội chất xúc tác

Nguyên lí làm việc của hai hệ trên là khác nhau. Ưu điểm của hệ hoàn nguyên 2 giai đoạn được thể hiện rõ khi chế biến các nguyên liệu nặng và hàm lượng kim loại cao.

Sau đây là một vài so sánh giữa hai hệ hoàn nguyên nói trên.

- Nhiệt độ của hệ xúc tác thấp hơn.

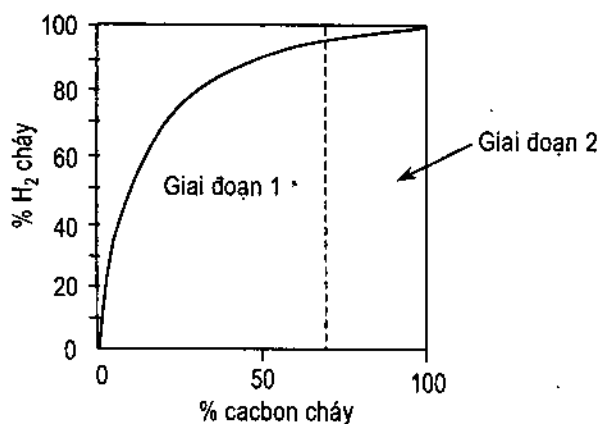
Với hệ hoàn nguyên một giai đoạn, nhiệt toả ra trong thiết bị hoàn nguyên được tách ra bằng bộ phận làm nguội chất xúc tác, trong khi đó với hệ hoàn nguyên 2 giai đoạn, nhiệt toả ra ít hơn. Vì thế, nhiệt độ của các hạt xúc tác không cao và do đó sự suy giảm hoạt tính của hạt xúc tác cũng được hạn chế. Vì sự cháy cốc xảy ra trong 2 giai đoạn nên độ khắc nghiệt của phản ứng oxy hoá trong mỗi một giai đoạn đều không cao. Trong giai đoạn 1, chất xúc tác vào từng phần từ đỉnh qua bộ phận phân phối xúc tác, trong khi đó không khí cháy đi vào ở dưới đáy của buồng hoàn nguyên. Sự di chuyển ngược chiều đó của chất xúc tác và không khí ngăn ngừa sự tiếp xúc của xúc tác đã tham gia phản ứng (nhiều cacbon) với không khí mới cho vào chứa 21% oxy.

Kết quả là, nhiệt độ hạt xúc tác thấp hơn và sự suy giảm hoạt tính xúc tác do tác dụng nhiệt nhỏ hơn trong thiết bị hoàn nguyên 2 giai đoạn.

- Sự suy giảm hoạt tính xúc tác do tác động thuỷ nhiệt thấp hơn

Trong giai đoạn 1, chất xúc tác chỉ được hoàn nguyên một phần, hầu hết nước hình thành bởi phản ứng cháy hydro của cốc được thực hiện trong giai đoạn 1. Hình 4.11 chỉ ra % hydro của cốc đã bị cháy phụ thuộc vào hàm lượng cacbon bị oxy hoá.

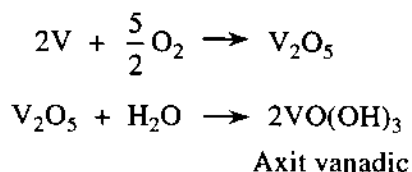
Vì nhiệt độ của buồng hoàn nguyên giai đoạn 1 thấp, sự suy giảm hoạt tính xúc tác do tác động thuỷ nhiệt được hạn chế rõ rệt. Trong buồng hoàn nguyên giai đoạn 2, nhiệt độ không cao, độ ẩm là cực tiểu, và do đó, không có nguy cơ suy giảm hoạt tính do thuỷ nhiệt đối với chất xúc tác.



Hình 4.11. Mức độ cháy của hydro và hydrocacbon trong hệ hoàn nguyên 2 giai đoạn.

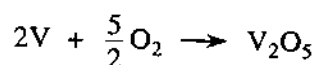
- Độ bền hoạt tính đối với kim loại tốt hơn.

Khi các nhà lọc dầu sử dụng các nguyên liệu chứa nhiều kim loại, thì điều hợp lý nhất là có thể vận hành trong điều kiện chất xúc tác có độ bền cao đối với kim loại (nghĩa là với hàm lượng kim loại cao trên bề mặt mà chất xúc tác vẫn còn hoạt tính xúc tác tốt). Các kết quả nghiên cứu đã chứng tỏ rằng lượng kim loại cao (đặc biệt đối với Vanadi) dẫn đến sự suy giảm hoạt tính đáng kể của chất xúc tác khi có mặt hơi nước và oxy. Vì hầu hết hơi nước trong thiết bị hoàn nguyên được tạo ra từ hydro của cốc, nên hàm lượng hơi ẩm có thể tính toán trực tiếp. Đối với hệ hoàn nguyên một giai đoạn hàm lượng đó thường lớn hơn 10%. Khi có mặt oxy, hơi nước và Vanadi phản ứng với nhau tạo thành axit vanadic. Axit này tấn công vào nhôm trong cấu trúc của zeolit. Sự tách nhôm phát triển sẽ làm “sập” cấu trúc zeolit và xúc tác trở nên mất hoạt tính.

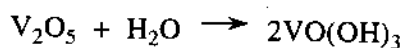


Do đó, chất xúc tác trong thiết bị hoàn nguyên một giai đoạn hoạt động trong điều kiện dư oxy và hơi ẩm thường bị axit vanadic phá vỡ cấu trúc.

Phân chia sự hoàn nguyên thành 2 giai đoạn có thể cải thiện tình hình nói trên. Trong giai đoạn một, hầu hết hydro (và do đó, hơi nước) được giải phóng ở nhiệt độ thấp và không có oxy. Trong giai đoạn 2, sự cháy cốc xảy ra trong chế độ oxy hoá hoàn toàn, dư oxy, nhưng hàm lượng ẩm rất ít. Sự phá vỡ cấu trúc của zeolit do vanadi được hạn chế tối đa, vì trong giai đoạn 1 thiếu oxy và nhiệt độ thấp nên V_2O_5 rất ít, còn trong giai đoạn 2 thì axit vanadic cũng khó hình thành vì rất ít H_2O . Nói một cách khác phản ứng



xảy ra rất chậm trong buồng hoàn nguyên giai đoạn 1 vì thiếu oxy, và phản ứng



xảy ra không dễ dàng trong buồng hoàn nguyên giai đoạn 2 vì hàm lượng hơi ẩm nhỏ.

Hoàn nguyên 2 giai đoạn rõ ràng là ít khắc nghiệt hơn kết hợp với các thể hệ mới chất xúc tác (thụ động hoá vanadi...) sẽ cho phép các nhà lọc dầu chế biến các dầu nặng một cách có hiệu quả hơn mà trước đây chưa từng đạt được.

• Hệ làm nguội chất xúc tác

Trong dây chuyền công nghệ RFCC S&W-IFP có thiết kế một hệ thống làm nguội chất xúc tác khi nguyên liệu có hàm lượng CCR lớn hơn 6% hoặc 7%kl. Các hệ làm nguội chất xúc tác này có thể lắp đặt cho các thiết bị hoàn nguyên của các cơ sở FCC đã có. Khoảng hơn một chục cơ sở đang sử dụng thiết kế này, và một số cơ sở khác đang trong giai đoạn xây dựng.

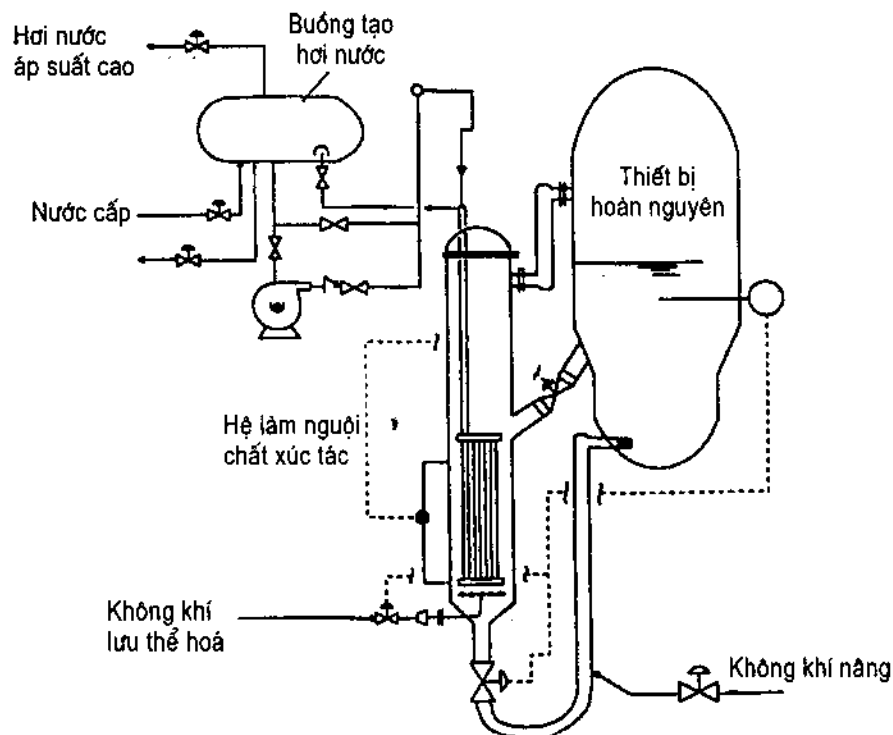
Một vài đặc điểm của hệ làm nguội chất xúc tác của S&W như sau:

- Mật độ pha xúc tác lớn (dense phase), dòng chất xúc tác đi xuống
- Sự lưu chuyển chất xúc tác được khống chế bởi các van điều chỉnh
- Khả năng điều chỉnh từ 0 đến 100%.
- Không cần hệ thống ống dẫn phức tạp.
- Độ chính xác cơ khí cao.
- Vỏ thiết bị nguội.
- Vật liệu bằng thép - cacbon.
- Độ truyền nhiệt cao - nhiệt độ thành ống thấp.

Năng lực làm nguội có thể đạt từ thấp $\sim 2.10^6$ kcal/h đến cao $\sim 35.10^6$ kcal/h. Trong trường hợp cần đạt mức làm nguội lớn hơn 35.10^6 kcal/h thì có thể ứng dụng các bộ làm nguội kết hợp.

Sơ đồ lắp đặt của hệ làm nguội với thiết bị hoàn nguyên 2 giai đoạn như trên hình 4.12.

Mức xúc tác bên trong hệ làm nguội được khống chế bởi van điều khiển chất xúc tác ở đầu vào. Khống chế sơ bộ nhiệt độ của thiết bị hoàn nguyên đạt được bằng van điều chỉnh chất xúc tác ở đáy. Khống chế nhiệt độ chính xác bằng không khí lưu thể hoá vào hệ làm nguội.



Hình 4.12. Sơ đồ lắp đặt hệ làm nguội chất xúc tác.

• **Một vài đặc điểm của công nghệ S&W-IFP**

Công nghệ S&W-IFP có những đặc điểm cải tiến về độ chọn lọc sản phẩm, công suất thiết bị và khả năng vận hành của hệ thống RFCC. Chính những đặc điểm đó cũng có thể tác dụng để nâng cấp cho các hệ cracking FCC truyền thống. Thực vậy, nhiều vấn đề công nghệ của S&W-IFP đã được ứng dụng hơn 50 cơ sở FCC được nâng cấp. Sau đây là các cải tiến đáng chú ý:

(i) **Hệ phun nguyên liệu**

Hệ phun nguyên liệu và bộ phận phía dưới của ống dẫn nguyên liệu là phần quan trọng nhất của RFCC/FCC.

Hệ phun nguyên liệu của công nghệ S&W-IFP có những đặc điểm chính sau đây:

- Trước điểm phun nguyên liệu, dòng chất xúc tác ở trạng thái mật độ cao nhờ sử dụng một lượng nhỏ hơi nước để ổn định dòng xúc tác và duy trì dòng xúc tác khá đồng đều đi qua ống phản ứng.
- Sự phân tán nguyên liệu vào trong ống phản ứng bằng hơi nước nhờ sử dụng một đầu phun 2 buồng cháy đơn giản nhưng rất hiệu quả.

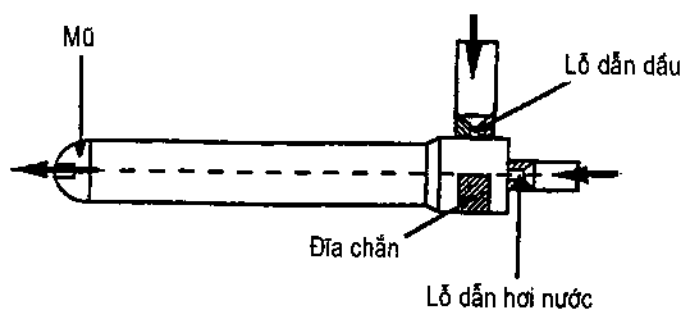
- Đưa nguyên liệu vào dòng chất xúc tác ở trạng thái mật độ cao đang di chuyển lên phía trên sao cho đạt được độ lan truyền và trộn lẫn cần thiết giữa chất xúc tác và nguyên liệu, nghĩa là sao cho đạt được sự truyền nhiệt nhanh chóng từ hạt xúc tác nóng đến các giọt dầu li ti, làm hoá hơi tức khắc.

Bảng 4.12 dẫn ra các kết quả cải thiện về hiệu suất sản phẩm sau khi thay thế hệ phun nguyên liệu cũ bằng hệ phun nguyên liệu S&W-IFP.

Bảng 4.12. Sự sai khác hiệu suất sản phẩm giữa hệ phun nguyên liệu của S&W-IFP và hệ cũ

Sản phẩm	Chênh lệch hiệu suất	
	Cơ sở A	Cơ sở B
Khí khô, %kl	0,0	-1,3
C ₃ và C ₄ , %LV	+1,5	-1,5
Gasolin, %LV	+3,4	+6,2
LCO, %LV	+1,6	-4,5
Dầu sệt, %LV	-6,5	-0,3
Cốc, %kl	0,0	-0,1
Độ chuyển hoá, %LV	+4,9	+4,8

Đầu phun nguyên liệu của S&W-IFP được giới thiệu như trên hình 4.13.



Hình 4.13. Đầu phun nguyên liệu theo thiết kế S&W-IFP.

Đầu phun nguyên liệu - 2 luồng (luồng hơi nước, luồng dầu) hoạt động bằng cách phun dầu có áp lực ngược với đĩa chắn để phân tán dầu thành màng dầu mịn, hơi nước phun qua lớp dầu tạo ra sương mù dầu. Dạng sương này được phun vào ống phản ứng nhờ một đầu phun (mũ) được thiết kế đặc biệt đảm bảo lượng dầu phân tán cực đại mà không va đập mạnh vào thành và gây hư hỏng thành ống phản ứng.

Hệ phun nguyên liệu này đã được triển khai cho nhiều cơ sở RFCC, ở đó dầu cặn có độ nhớt cao và rất khó phân tán. Để tạo ra sự phân tán tốt cho các dầu nặng, việc thiết kế

dầu phun nguyên liệu này phải lựa chọn các áp suất của dầu, của hơi nước và tỷ lệ hơi nước/dầu thích hợp. Đối với nguyên liệu là gas oil chân không, dễ dàng phân tán hơn, áp suất dầu và tỷ lệ hơi nước có thể giảm xuống so với khi vận hành với dầu cặn.

(ii) Hệ khống chế nhiệt độ hỗn hợp phản ứng

Một vấn đề được quan tâm nhiều khi chế biến nguyên liệu nặng có lượng dầu cặn nhiều là đảm bảo sự hoá hơi nhanh chóng của nguyên liệu. Đó là điều cực kỳ quan trọng để giảm thiểu sự tạo cốc do sự hoá hơi không hoàn toàn. Tuy nhiên, trong các thiết kế thông thường, nhiệt độ hỗn hợp lại phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ đầu ra của ống phản ứng. Thông thường, nhiệt độ hỗn hợp phản ứng cao hơn khoảng $20 \div 40^{\circ}\text{C}$ so với nhiệt độ đầu ra của ống phản ứng và nhiệt độ đó chỉ có thể thay đổi nhờ thay đổi tỷ số chất xúc tác/dầu.

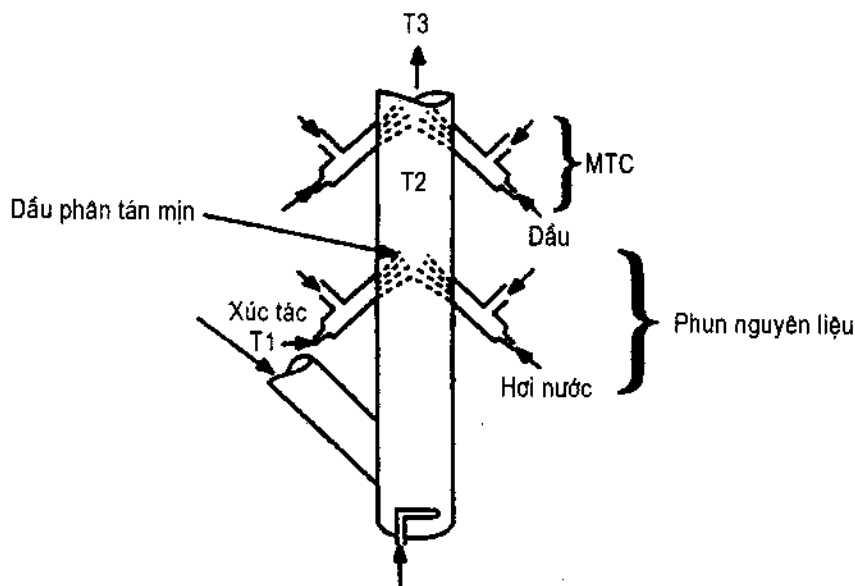
Trong rất nhiều trường hợp, việc nâng cao nhiệt độ đầu ra của ống phản ứng để điều chỉnh nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng là không thích hợp, vì thường dẫn đến các phản ứng cracking không chọn lọc và tạo ra nhiều khí khô. Vấn đề trở nên nan giải hơn khi chế biến theo chế độ sản phẩm chung cất cực đại, nghĩa là, điều kiện phản ứng không thể khắc nghiệt, nhiệt độ phản ứng không quá cao. Để giải quyết vấn đề đó, nhiệt độ đầu ra của ống phản ứng được điều chỉnh một cách độc lập. IFP- Total đã sáng chế và triển khai một hệ khống chế nhiệt độ hỗn hợp phản ứng (MTC, Mix Temperature Control) cho các reactor cracking.

MTC hoạt động dựa trên cơ sở hoàn lưu một phần chất lỏng vào phía sau vùng phun nguyên liệu mới. Nó phân chia ống phản ứng thành hai vùng phản ứng:

- Vùng phía trước có nhiệt độ cao, tỷ số chất xúc tác/dầu cao và thời gian tiếp xúc rất ngắn.
- Vùng phía sau, ở đó phản ứng xảy ra dưới điều kiện cracking bình thường và ôn hoà hơn.

Việc tạo ra hai vùng cracking trong ống phản ứng cho phép điều chỉnh một cách chính xác sự hoá hơi của nguyên liệu và phản ứng cracking tạo ra sản phẩm mong muốn. Nhờ hệ MTC, người ta có thể nâng nhiệt độ hỗn hợp phản ứng trong khi vẫn giữ nguyên hoặc thậm chí còn giảm nhiệt độ đầu ra của ống phản ứng. Hình 4.14 minh họa cách bố trí hệ MTC và ba vùng nhiệt độ.

Mục đích số một của hệ MTC là tạo ra một phương cách khống chế nhiệt độ hỗn hợp phản ứng một cách độc lập (tùy ý). Tuy nhiên, giống như một hệ “hạ nhiệt” tương tự như hệ làm nguội chất xúc tác, hệ thống MTC có thể được sử dụng để tăng lượng nguyên liệu cần cần phải chế biến trong mọi cơ sở lọc dầu.



Hình 4.14. Khống chế nhiệt độ vùng phản ứng.

T_1, T_2, T_3 : các vùng nhiệt độ khác nhau;

MTC: khống chế nhiệt độ hỗn hợp phản ứng.

(iii) Cơ cấu phân cuối ống phản ứng

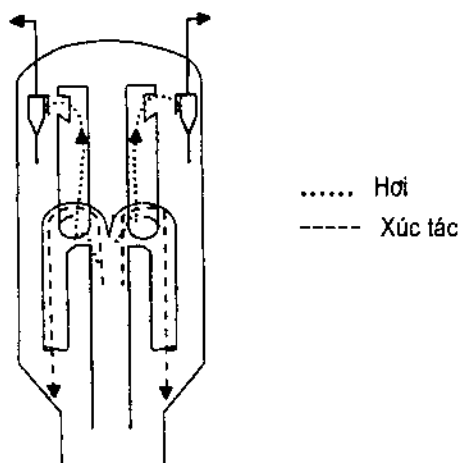
Rất nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng, thời gian lưu của hơi sau ống phản ứng tạo ra sự cracking nhiệt và tiếp tục cracking xúc tác trong buồng reactor. Đặc biệt, các phản ứng trong pha hơi đó đều là các phản ứng không chọn lọc mong muốn và dẫn đến sự suy giảm chất lượng sản phẩm cracking, tạo ra nhiều khí khô và thúc đẩy phản ứng chuyển dịch hydro trong olefin của LPG (độ chọn lọc olefin thấp).

Các yếu tố gây ra hiện tượng trên là: nhiệt độ, thời gian và diện tích bề mặt.

S&W-IFP đã thiết kế chế tạo một cấu hình đặc biệt của ống phản ứng để khống chế 3 tham số đó.

Cơ cấu phân cuối ống phản ứng Rawshorn theo thiết kế của S&W-IFP được dẫn ra trên hình 4.15.

Nhờ cơ cấu đó, chất xúc tác và hơi hydrocarbon được tách khỏi nhau một cách nhanh chóng. Hơi phản ứng được dẫn đến gần các xyclon để giảm thời gian lưu của hơi trong vùng phản ứng. Giữa các xyclon và đầu ra của ống phản ứng không nối nhau trực tiếp, nên lượng chất xúc tác bị cuốn theo hơi giảm đáng kể. Các vấn đề khác như quá nhiệt reactor, gia tăng kim loại và tạo cốc cũng được loại bỏ.



Hình 4.15. Cơ cấu phần cuối ống phản ứng Rawshorn.

(iv) *Hệ Amoco làm nguội hơi sản phẩm*

Công nghệ này được phát minh và triển khai bởi Amoco được áp dụng vào công nghiệp S&W-IFP.

Bảng 4.13. Ảnh hưởng của kỹ thuật làm nguội hơi sản phẩm đến hiệu suất

	Cơ sở A	Cơ sở B
Nhiệt độ, °C		
Đầu ra ống phản ứng	513	549
Sau khi làm nguội:	484	529
Thay đổi hiệu suất, %kim loại		
Khí khô:	-0,23	-0,82
Gasolin:	+0,43	+1,80

Chất phản ứng ở dạng hơi, khi rời khỏi đoạn cuối của ống phản ứng và đã tách khỏi chất xúc tác, được làm nguội bởi LCO. Bằng kỹ thuật làm nguội, các phản ứng không chọn lọc do tác dụng nhiệt bị hạn chế, dẫn đến hiệu suất gasolin cao hơn và khí khô thấp hơn. Ngoài ra, sử dụng kỹ thuật làm nguội hơi sản phẩm còn bảo vệ được hàm lượng olefin trong LPG, giá trị octan của gasolin, giảm thiểu sự hình thành diolefin và cải thiện tính ổn định của gasolin.

Hiệu quả của kỹ thuật làm nguội hơi sản phẩm được thể hiện ở bảng 4.13.

Các số liệu bảng 4.13 chứng tỏ rằng, hiệu suất khí khô giảm.

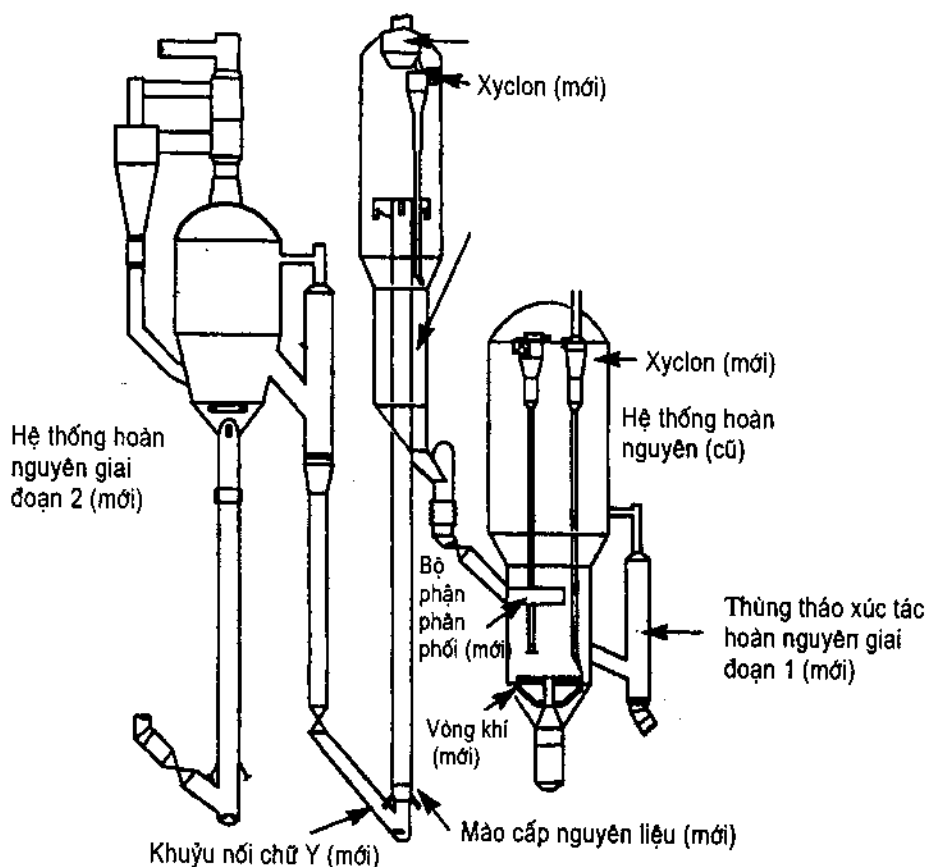
Đúng như dự đoán, ảnh hưởng của kỹ thuật làm nguội đến hiệu suất của khí khô và của gasolin thể hiện càng rõ khi nhiệt độ càng cao.

Sự kết hợp giữa cấu hình đặc biệt phần cuối ống phản ứng và kỹ thuật làm nguội Amoco đã loại bỏ khá hiệu quả các phản ứng không mong muốn sau ống phản ứng.

• **Cải tạo các cơ sở FCC thành RFCC (thêm thiết bị hoàn nguyên giai đoạn 2)**

Bổ sung một thiết bị hoàn nguyên giai đoạn 2 là biện pháp hiệu quả để chuyển các cơ sở FCC đang có thành các cơ sở chế biến nguyên liệu nặng mà không làm giảm năng suất. Cho đến nay 3 cơ sở FCC đã được cải tạo, lắp đặt thêm một thiết bị hoàn nguyên giai đoạn 2 và do đó có thể chế biến các nguyên liệu nặng. Các thiết kế đó giữ lại các thiết bị hoàn nguyên đã có làm thành thiết bị hoàn nguyên giai đoạn 1 và giữ lại reactor/stripper. Một thiết bị mới hoàn nguyên giai đoạn 2, các ống dẫn chất xúc tác và lò đốt CO; một máy thổi khí mới hoặc bổ sung, sửa chữa bộ phận khí xả là các vấn đề cần giải quyết khi cải tạo hệ FCC thành RFCC. Khi vận hành thiết bị hoàn nguyên giai đoạn 1 theo chế độ cháy không hoàn toàn, nếu hàm lượng CCR của nguyên liệu không cao hơn 6%kl thì không cần thiết bị lấy nhiệt bổ sung (như đã trình bày trước đây).

Hình 4.16 chỉ ra cách thức cải tạo một cơ sở FCC thành RFCC, trong đó có ghi rõ thiết bị và các chi tiết cơ khí mới và cũ.



Hình 4.16. Sơ đồ cải tạo cơ sở FCC thành RFCC theo mô hình reactor - regenerato lắp ghép "song - song".

4.4. Cracking xúc tác sâu- sản xuất olefin nhẹ

4.4.1. Mở đầu

Cracking xúc tác pha lưu thể (FCC) là quá trình chuyển hoá dầu thô được áp dụng phổ biến nhất và quan trọng nhất trong một nhà máy lọc dầu hiện đại. Trước đây các cơ sở FCC thường hoạt động theo chế độ tạo ra sản phẩm gasolin cực đại và sản phẩm chưng cất cực đại, tùy theo yêu cầu từng thời vụ hoặc theo nhu cầu địa phương. Gần đây, với sự xuất hiện của mặt hàng gasolin cải biến (reformulated gasoline) mà các cơ sở FCC đang hướng sự sản xuất của mình theo chế độ sản phẩm olefin cực đại.

Isoolefin nhẹ, isobutylen và isoamylen từ công nghệ FCC là các nguồn nguyên liệu cần thiết để sản xuất metyl tertiary butyl ete (MTBE, metyl tertiary butyl ether) và tertiary amyl metyl ete (TAME, tertiary amyl metyl ether). Đó là những hợp chất chứa oxy (oxygenated compounds) được dùng để pha chế các gasolin cải biến. Nhu cầu về các alkylat cũng gia tăng để đáp ứng cho việc sản xuất gasolin cải biến, do đó, nguồn olefin nhẹ cũng ngày càng đòi hỏi nhiều hơn.

Cùng với những biến đổi đó trong công nghiệp lọc dầu, trong công nghiệp hoá dầu nhu cầu về propylen cũng đang tăng lên để sản xuất ra các sản phẩm polypropylen. Gần một nửa lượng polypropylen dùng trong công nghiệp hoá học được sản xuất từ các nhà máy lọc dầu, và phần còn lại từ công nghệ hơi nước-cracking (SC, steam cracking). Do đó, nhu cầu về propylen từ cả hai công nghệ trên FCC và SC đều tăng.

Theo dự đoán, nhu cầu về isoolefin để chế tạo các hợp chất oxygenat sẽ tiếp tục tăng cho đến cuối thế kỷ. Ngoài ra, nhu cầu propylen cho alkylhoá cũng như cho polypropylen cũng tiếp tục gia tăng.

Như vậy, công nghệ FCC và SC phải có những thay đổi đáng kể để đáp ứng đòi hỏi của thị trường. Rõ ràng là cần phải có một công nghệ sản xuất olefin nhẹ một cách kinh tế để đáp ứng nguồn olefin nhẹ (C_3 - C_5) nói trên.

DCC là công nghệ cracking xúc tác sâu (Deep catalytic cracking) để sản xuất các olefin nhẹ (C_3 - C_5) từ nguồn gas oil chân không (VGO), công nghệ này được tạo ra do sự hợp tác của 3 đối tác: tập đoàn công nghệ Stone&Webster, Viện nghiên cứu chế biến dầu mỏ (RIPP) và tập đoàn quốc tế Sinopec (hai đối tác sau ở Trung Quốc).

Cơ sở DCC đầu tiên được xây dựng và thử nghiệm thành công tại nhà máy lọc dầu Jinan Sinopec (Trung Quốc). Trong đó, có ba cơ sở khác được triển khai ở Trung Quốc và Thái Lan (bảng 4.14).

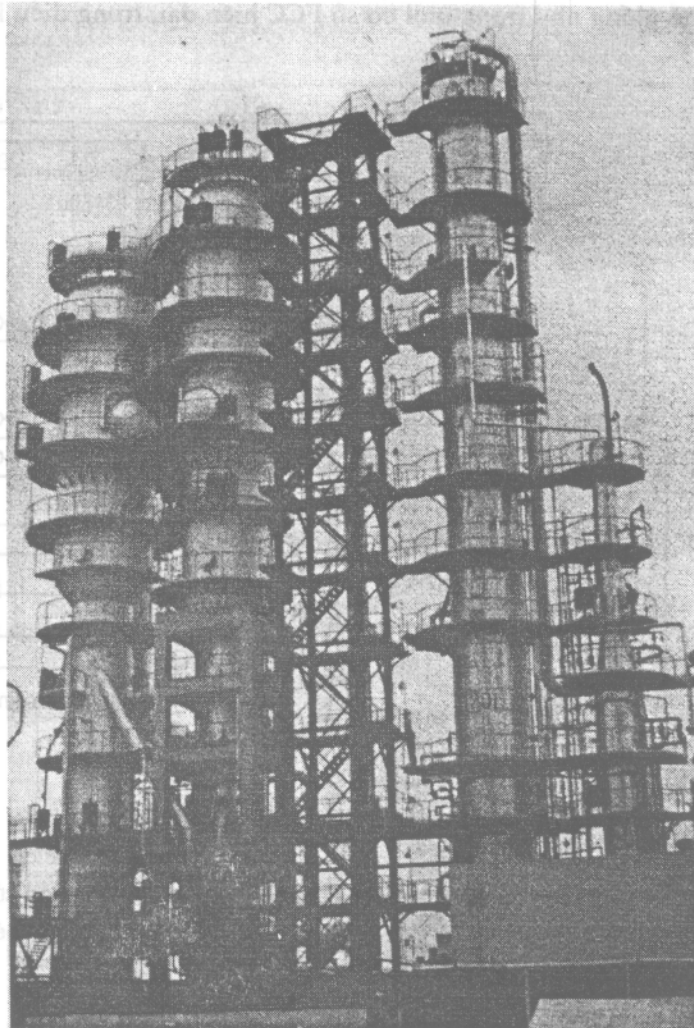
Bảng 4.14. Tình hình khởi đầu của DCC

Địa điểm	Năng suất nguyên liệu MTY*	Thời gian khởi hành
Jina, Trung Quốc	150.000	1994
Anqing, Trung Quốc	400.000	1995
Daging, Trung Quốc	120.000	1995
Rayon, Thái Lan	725.000	1997

* Tấn/năm.

+ Thiết kế bởi S&W.

Hình 4.17 là ảnh chụp một cơ sở DCC ở Trung Quốc.



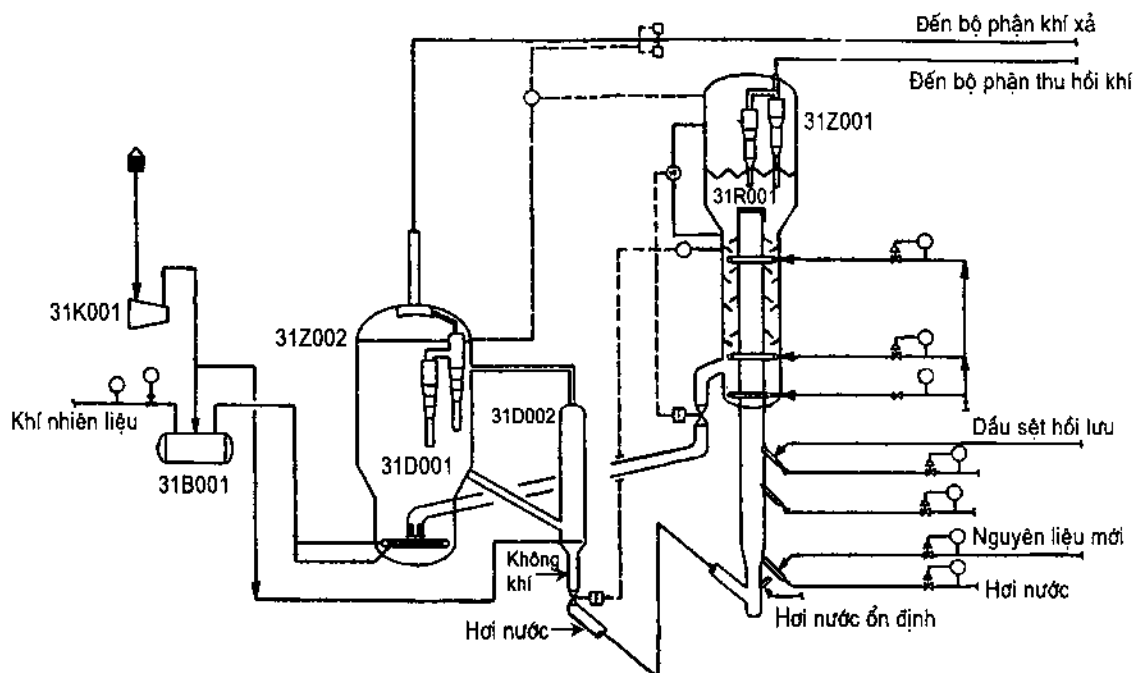
Hình 4.17. Các thiết bị chính của công nghệ DCC ở Trung Quốc
(từ trái sang phải: tháp hoàn nguyên xúc tác, lò phản ứng và tháp phân đoạn chính).

4.4.2. Mô tả quá trình

DDC là công nghệ cracking xúc tác pha lưu thể được áp dụng để cracking chọn lọc nhiều dạng nguyên liệu thành olefin nhẹ.

Một cơ sở DDC có thể hoạt động theo một trong hai chế độ: propylen cực đại (cách I) và isoolefin cực đại (cách II). Mỗi một chế độ làm việc sử dụng một loại xúc tác và một bộ điều kiện vận hành khác nhau. Sản phẩm của DCC là olefin nhẹ, gasolin octan cao, dầu vòng thơm nhẹ, khí khô và cốc. Một lượng nhỏ của dầu sệt cũng được tạo ra.

Chế độ vận hành tạo ra olefin cực đại (cách I) sử dụng cả kỹ thuật cracking xúc tác pha lưu thể (trong ống phản ứng riser) và cracking lớp xúc tác ổn định với điều kiện phản ứng khắc nghiệt. Chế độ vận hành với isoolefin cực đại (cách II) chỉ sử dụng kỹ thuật cracking pha lưu thể giống như trong mọi cơ sở FCC hiện đại, trong điều kiện ít khắc nghiệt hơn so với cách I.



Hình 4.18. Sơ đồ công nghệ DCC I propylen cực đại:

- | | |
|---|-----------------------------|
| 31B001: gia nhiệt không khí; | 31R001: reactor; |
| 31Z002: các xyclon của thiết bị hoàn nguyên; | 31Z001: xyclon của reactor; |
| 31D001: thiết bị hoàn nguyên; | 31K001: hệ khí nén; |
| 31D002: thùng tháo liệu của thiết bị hoàn nguyên. | |

Hình 4.18 mô tả sơ đồ công nghệ DCC cách I. Lưu ý rằng, bản thiết kế của DCC I và DCC II chỉ khác nhau một ống phản ứng (riser) được lắp tăng cường phía trên reactor xúc tác lớp ổn định.

Nguyên liệu ban đầu được phân tán mịn bởi hơi nước và được phun vào ống phản ứng bằng đầu phun của S&W, phun vào pha xúc tác ổn định. Dầu nguyên liệu lập tức được trộn lẫn với chất xúc tác và bắt đầu phản ứng cracking tạo ra các sản phẩm nhẹ hơn. Công nghệ DCC cần có đầu phun nguyên liệu rất tốt để bảo đảm hoá hơi nhanh và cracking chọn lọc.

Hơi nước cho ống phản ứng được phun vào ngay trên điểm phun nguyên liệu để tăng cường sự phân tán cho nguyên liệu và để tách hydrocacbon khỏi bề mặt chất xúc tác nhằm đảm bảo một áp suất riêng phần tối thiểu cho phản ứng trong hệ DCC. Đầu phun hơi nước thông thường được sử dụng để phun hơi nước vào ống phản ứng.

Khi cần thiết một lượng dầu sệt (slurry oil) được phun vào ngay phía trên đầu phun hơi nước. Dòng dầu hoàn lưu đó không có tác dụng làm tăng độ chuyển hoá chung của phản ứng mà để tối ưu hoá chế độ nhiệt của hệ thống, bởi vì sản phẩm chủ yếu của cracking dầu sệt là cốc.

Ở đỉnh ống phản ứng, chất xúc tác, hơi nước và hydrocacbon đi qua phần cuối ống phản ứng được đặt ở vị trí thấp hơn mức lớp xúc tác ổn định. Độ chuyển hoá của nguyên liệu được điều chỉnh bằng độ cao của lớp xúc tác ổn định (tốc độ không gian trọng lượng giờ của hydrocacbon, WHSV). Các cyclon của reactor được chế tạo theo cấu hình hai giai đoạn, có hiệu suất phân riêng cao chất xúc tác và hơi sản phẩm. Các sản phẩm, khí trơ, hơi nước và một lượng nhỏ chất xúc tác được dẫn đến đáy tháp phân đoạn.

Van điều chỉnh lượng chất xúc tác đã hoàn nguyên có thể khống chế nhiệt độ của lớp xúc tác reactor bằng cách thay đổi lượng chất xúc tác nóng đã hoàn nguyên đi vào ống xúc tác. Nhiệt độ và áp suất của reactor đã được liệt kê trong bảng "điều kiện phản ứng" dưới đây (bảng 4.15).

Bộ phận stripper của buồng phản ứng gồm các khoang có tấm chắn và làm sạch hydrocacbon khỏi bề mặt chất xúc tác theo từng giai đoạn. Một vòi phun hơi nước được đặt ở dưới tấm ngăn thứ nhất tách các hydrocacbon dễ bay hơi ngay khi xúc tác đi vào stripper. Nếu không có sự tách sơ bộ đó thì hydrocacbon dễ bay hơi sẽ hấp phụ trên xúc tác và có thể phản ứng với nhau để tạo ra cốc polyme khi chất xúc tác tiếp tục đi xuống phía dưới stripper. Hơi nước từ vòng phun chính lưu thể hoá lớp xúc tác ổn định, cuốn theo hydrocacbon đã tách ra và tiếp tục tách sạch hydrocacbon đang bị hấp phụ trên chất xúc tác trước khi chất xúc tác đó vào thiết bị hoàn nguyên. Một vòng phun hơi nước khác đặt ở đáy của stripper, giữ cho chất xúc tác ở trạng thái lưu thể (lĩnh động), bảo đảm tạo ra một dòng chất tuần tự chảy vào ống dẫn chất xúc tác đã phản ứng.

Chất xúc tác đã sử dụng ra khỏi stripper qua một ống nghiêng. Các mào khí đặt cách nhau dưới ống nghiêng thông khí cho chất xúc tác và bổ sung thể tích khí đã bị mất do nén. Van điều chỉnh chất xúc tác đã sử dụng được đặt cạnh vị trí mà ống nghiêng nối vào thiết bị hoàn nguyên. Van này giữ cho lớp chất xúc tác ổn định trong reactor/stripper. Mức lớp xúc tác ổn định được tối ưu hoá theo độ chuyển hoá và khả năng vận hành của hệ thống.

Chất xúc tác đã tham gia phản ứng cracking được phân tán vào bên trong thiết bị hoàn nguyên bằng các hệ phân phối xúc tác đặt ngay trên các vòng không khí cháy. Các vòng không khí này phân phối không khí qua lớp xúc tác hoàn nguyên tạo ra sự lưu thể hoá và cháy. Thiết bị hoàn nguyên hoạt động theo cơ chế oxy hoá hoàn toàn và 2%tt oxy dư. Khí xả từ thiết bị hoàn nguyên đi ra, qua các xyclon - 2 cấp để tách các hạt xúc tác kéo theo khí xả. Nhiệt độ của regenerato thường xấp xỉ 700°C. Áp suất chênh lệch giữa reactor /regenerato được khống chế bởi van điều chỉnh khí xả.

Chất xúc tác vừa hoàn nguyên còn nóng được tháo ra ở vị trí thấp hơn mức lớp xúc tác ổn định trong thiết bị hoàn nguyên chảy vào ngăn dừng xúc tác. Ngăn tháo xúc tác là nơi chất xúc tác xả khí đạt đến mật độ chất xúc tác trong ống dẫn trước khi vào ống thẳng đứng dành cho chất xúc tác đã hoàn nguyên. Một vòng nhỏ phân phối không khí trong ngăn chứa xúc tác nhằm giữ cho chất xúc tác ở trạng thái linh động. Các mào khí (không khí) đặt cách nhau theo ống dẫn xúc tác có nhiệm vụ nạp khí và bù đắp thể tích khí mất do nén. Chất xúc tác chuyển qua van điều chỉnh chất xúc tác hoàn nguyên, van này khống chế nhiệt độ của reactor bằng cách điều chỉnh lượng xúc tác nóng đi vào ống phản ứng và buồng reactor. Phần ống đứng phía dưới các đầu phun nguyên liệu có nhiệm vụ ổn định chất xúc tác và đóng vai trò như “van” một chiều, cản không cho dòng dầu chảy ngược lại vào thiết bị hoàn nguyên. Trong đoạn ống này, các đầu phun hơi nước làm ổn định và tái phân bố chất xúc tác, duy trì một mật độ cao của pha xúc tác, trước khi vào vùng phun nguyên liệu.

Bộ phận thu hồi khí của DCC là một tháp phân đoạn chính có hệ ngưng tụ hồi lưu đỉnh tháp để ngưng tụ hơi nước. Một máy nén khí công suất lớn so với quá trình FCC được lắp đặt bởi vì trong công nghệ này lượng khí khô và khí dầu mỏ hoá lỏng (LPG) rất lớn. Tháp hấp thụ và các cột tách sạch (stripper) đặt sau máy nén được thiết kế đặc biệt để cải thiện khả năng thu hồi C₃ và một số cấu tử gasolin nhẹ. Sau các tháp tách C₄ debutanizer và C₃ depropanizer để loại bỏ tạp chất như trong các hệ thu hồi khí truyền thống, trong công nghệ này còn có tháp deetanizer (deethanizer) và tháp tách C₃ splitter (splitter) để tạo ra propylen có độ sạch cao để sản xuất polyme cao cấp. Đối với các cơ sở DCC ở trong hoặc ở gần các tổ hợp hoá dầu, một hệ thu hồi etylen theo kỹ thuật làm lạnh tiên tiến ARS (advanced recovery system) của hãng S&W được sử dụng để thu hồi etylen và chủ yếu để thu hồi hoàn toàn propylen.

Hệ thống điều hành khí xả sau thiết bị hoàn nguyên DCC cũng tương tự như đối với hệ FCC. Hệ điều hành này bao gồm một van điều chỉnh khí xả để khống chế áp suất chênh lệch giữa reactor và regenerato, tiếp đến là một buồng rửa. Nhiệt được thu hồi bằng thiết bị làm nguội khí xả trong dạng hơi quá nhiệt áp suất cao. Tùy thuộc vào tiêu chuẩn khí thải của từng địa phương, hệ thống có thể có một xyclon 3-cấp đặt trước van điều chỉnh khí xả hoặc một thiết bị lọc bụi tĩnh điện (ESP, electrostatic precipitator) đặt trước ống khói. SO_x hoặc NO_x nếu cần thiết được xử lý bằng kỹ thuật phụ gia xúc tác loại bỏ SO_x và bằng kỹ thuật khử chọn lọc xúc tác (SRC) loại bỏ NO_x.

4.4.3. Các vấn đề công nghệ

• Chất xúc tác

Phần quan trọng nhất của công nghệ DCC là chất xúc tác. Các cố gắng nghiên cứu và triển khai của RIPP đã tạo ra một số chất xúc tác chuyên dụng, mỗi một chất xúc tác đều liên quan đến các zeolit. Tất cả mọi chất xúc tác đều có đặc trưng vật lý tương tự như của xúc tác FCC.

Chất xúc tác ký hiệu CRP-1 được chế tạo cho công nghệ DCC1, propylen cực đại. CRP có hoạt tính tương đối thấp nhằm bảo đảm độ chọn lọc olefin cao và phản ứng chuyển dịch hydro không đáng kể. Chất xúc tác cũng thể hiện độ bền thủy nhiệt cao và độ chọn lọc cốc thấp.

CS-1 và CZ-1 được chế tạo để sản xuất isobutylen và isoamylen với độ chọn lọc cao. Các xúc tác này cũng có tính chất hạn chế phản ứng chuyển dịch hydro và có độ bền thủy nhiệt tốt, độ chọn lọc cốc thấp.

Cả ba loại xúc tác trên đang được sản xuất ở cơ sở sản xuất xúc tác của Công ty Hoá dầu Qilú Trung quốc. Tập đoàn Stone & Webster là nhà cung cấp xúc tác thứ hai cho công nghệ DCC ở ngoài Trung Quốc.

• Nguồn nguyên liệu

Công nghệ DCC được áp dụng cho nhiều dạng nguyên liệu VGO khác nhau cho sản xuất propylen và isoolefin. Nguồn nguyên liệu có thể bao gồm sáp, naphtha và dầu cặn. Dầu thô parafin là tốt nhất, tuy nhiên các thử nghiệm pilot đã thành công với các nguyên liệu naphthen và aromat đã hydro-xử lý.

• Các điều kiện vận hành

Những điều kiện vận hành điển hình cho 2 chế độ: chế độ I (propylen cực đại), chế độ II (isoolefin cực đại) được dẫn ra ở bảng 4.15.

Bảng 4.15. Điều kiện vận hành của DCC, FCC và SC

	DCC I Max C ₃	DCC II Max isoolefin	FCC	SC
Nhiệt độ, °C				
Reactor	550 ÷ 565	525 ÷ 550	510 ÷ 550	760 ÷ 870
Regenerator	670 ÷ 700	670 ÷ 700	670 ÷ 730	—
Áp suất reactor (kg/cm ²)	0,7 ÷ 1,0*	1,0 ÷ 1,4	1,4 ÷ 2,1	1,0
Thời gian phản ứng, s	9 ÷ 15	2 (ống phản ứng)	2 (ống phản ứng)	0,1 ÷ 0,2
Chất xúc tác/dầu (kl/kl)	9-15	7 ÷ 11	5 ÷ 8	—
Hơi nước, %kl nguyên liệu	20 ÷ 30	10 ÷ 15	2 ÷ 7	30 ÷ 80

* Thời gian lưu trong ống phản ứng $\sim 2s + 2 \cdot 8h^{-1}$ (WHSV) trong reactor lớp ổn định.

• **Hiệu suất sản phẩm DCC**

Propylen cực đại, DCC I

Bảng hiệu suất sản phẩm của chế độ DCC đối với VGO Daging giàu parafin được dẫn ra ở bảng 4.16.

Bảng 4.16. Hiệu suất sản phẩm DCC, FCC và SC

Sản phẩm	%kl của nguyên liệu		
	DCCI	FCC	SC
H ₂	0,3	0,1	0,6
Khí khô (C ₁ - C ₂)	12,6	3,8	44,0
LPG (C ₃ - C ₄)	42,3	27,5	245,7
Naphta (C ₅ - 205°C)	20,2	47,9	19,3
LCO (205 - 330°C)	7,9	8,7	4,7
Đầu sệt (330°C (+))	7,3	5,9	5,7
Cốc	9,4	6,1	—
Olefin nhẹ			
C ₂	5,7	0,9	28,2
C ₃	20,4	8,2	15,0
C ₄	15,7	13,1	4,1

Nguồn tài liệu: Lark Chapin and Warren Letzseh "Deep Catalytic Cracking, Maximize Olefin Production" NPRA Annual Meeting, AM-94-43, March 20-23, 1994.

Để so sánh, hiệu suất olefin cực đại của công nghệ FCC và SC của cùng một dạng nguyên liệu cũng được dẫn ra ở bảng 4.16.

Propylen có hàm lượng cao trong sản phẩm LPG và cao hơn đáng kể so với công nghệ FCC. LPG của DCC cũng chứa một lượng lớn butylen. Trong đó phần isobutylen trong butylen tổng cao hơn so với FCC (38 ÷ 42% so với 17 ÷ 33%). Do đó, sự sản xuất MTBE cũng được cải thiện đáng kể so với công nghệ FCC do lượng isobutylen tăng. Hiệu suất olefin cao đạt được là do cracking sâu chọn lọc đối với naphta.

Một lượng lớn khí khô cũng được tạo ra trong công nghệ DCC vì nhiệt độ của reactor cao. Khí khô của DCC rất giàu olefin, rất cần thiết cho công nghiệp hoá dầu. Tuy nhiên, công nghệ DCC tạo ra ít khí khô và nhiều LPG hơn so với công nghệ SC. Sản phẩm chính của DCC là propylen. Trong khi đó etylen là sản phẩm chính của SC (SC là phản ứng cracking nhiệt, trong khi đó DCC chủ yếu là cracking xúc tác).

Vì độ chuyển hoá cao, nên các sản phẩm lỏng C₅⁺ của DCC hầu như là aromat. Do đó, giá trị octan của naphta của DCC rất cao. Với hiệu suất sản phẩm như trên, người ta xác định được MONC là 84.7 và RONC là 99.3. Naphta DCC C₅⁺ có hơn 25% benzen, toluen và xylen (BTX). Vì hàm lượng diolefin cao nên naphta DCC thường phải được hydro xử lý chọn lọc để đạt chất lượng ổn định mà không làm giảm giá trị octan.

Cốc cũng được tạo ra nhiều hơn so với FCC. Nhiệt của phản ứng chuyển hoá nguyên liệu thành sản phẩm cao nên đòi hỏi nhiệt độ của reactor cao, do đó hiệu suất cốc lớn.

Độ nhạy và hiệu suất olefin đối với 3 nguyên liệu VGO được dẫn ra ở bảng 4.17.

Bảng 4.17. Hiệu suất olefin của DCCI đối với các VGO khác nhau

	Daqing	VGO nhẹ Arập	Iran
Mật độ	0,84	0,88	0,91
K, UOP	12,4	11,9	11,7
Hiệu suất olefin, % nguyên liệu			
C ₂	6,1	4,3	3,5
C ₃	21,1	16,7	13,6
C ₄	14,3	12,7	10,1

VGO Daqing là nguyên liệu parafinic, VGO Iran giàu aromat. Hiệu suất propylen và butylen rất cao đối với nguyên liệu parafin và giảm từ từ đối với nguyên liệu aromat. Các số liệu đã cho được thực hiện tại RIPP trên thiết bị pilot với công suất 2BPD (barrel/ngày).

DCC II isoolefin cực đại

Hiệu suất olefin cực đại của DCC II được dẫn ra ở bảng 4.18

Bảng 4.18. Hiệu suất sản phẩm của DCC II

	Hiệu suất, % nguyên liệu
C ₂ ⁻	5,59
C ₃ - C ₄	34,49
Naphta C ₅ ⁺	39,00
LCO	9,77
HCO	5,84
Cốc	4,31
Tổn thất	1,00
Olefin nhẹ	
C ₂ ⁼	2,26
C ₃ ⁼	14,29
C ₄ ⁼	14,65
i-C ₄ ⁼	6,13
C ₅ ⁼	9,77
i-C ₅ ⁼	6,77

Nguồn tài liệu: Z. T. Li W. Y. Shi, N. Pan, F. K. Jaing, "DCC flexibility for isoolefins production" Advances in fluid catalytic cracking, ACS vol 3 pp 581-583.

Bảng 4.19. Sự phân bố các isome olefin theo chế độ DCCII

	Giá trị cân bằng	DCCII
Isome của butylen		
1.buten, %kl.	14,7	12,8
t-2-buten, %kl	24,5	26,7
c-2-buten, %kl	16,7	18,6
isobuten, %kl	44,1	41,9
Isome của amylen		
1-penten, %kl	5,2	5,2
t-2-penten, %kl	12,2	17,6
c-2-penten, %kl	2,0	7,9
isoamylen, %kl	70,6	6,93

Nguồn tài liệu: Z. T. Li W. Y. Shi, N. Pan, F. K. Jaing, "DCC flexibility for isoolefins production" Advances in fluid catalytic cracking, ACS vol 3 pp 581-583.

Hiệu suất olefin cao được tạo ra bởi cracking sâu naphta trong điều kiện khắc nghiệt hơn DCC I. Độ chọn lọc cao của olefin chứng tỏ tốc độ phản ứng chuyển dịch hydro rất thấp. Butylen và các amylen bao gồm nhiều các isome nhẹ ở bảng 4.19.

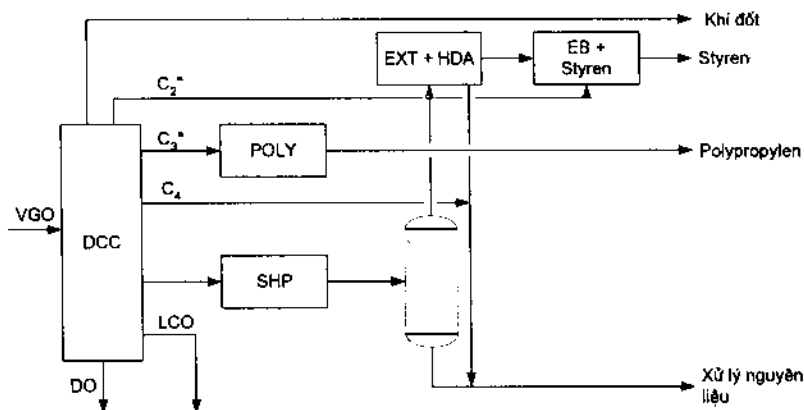
Lưu ý rằng, isoolefin trong DCC II có giá trị gần như giá trị cân bằng nhiệt động học. Do đó, hiệu suất của isobutylen và isoamylen là rất cao, khoảng 6,0%kl.

Triển khai công nghệ DCC

Có thể lắp đặt một hệ thống DCC trong một cơ sở hoá dầu với một vài "kịch bản" sau đây:

Ứng dụng công nghệ DCC để gia tăng sản xuất propylen trong một cơ sở sản xuất etylen. Sản phẩm naphta DCC, etan, propan và butan được sử dụng cho SC để sản xuất etylen.

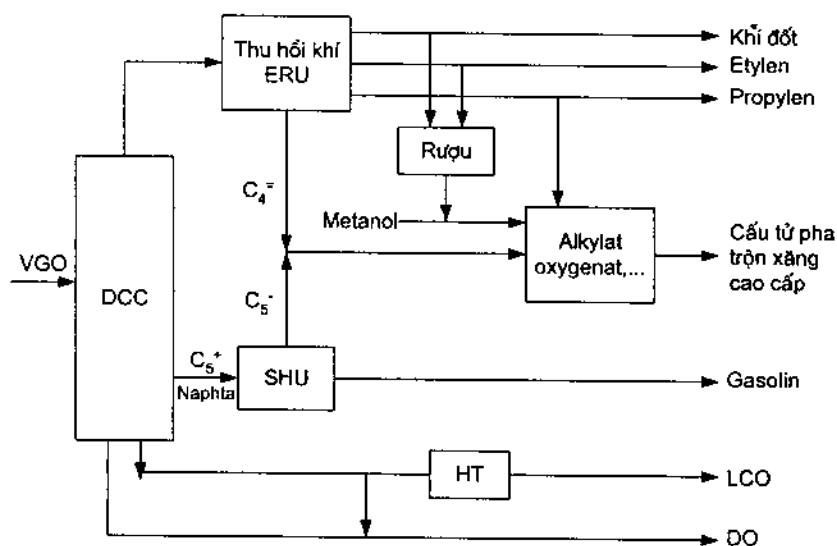
Một hệ DCC có thể được lắp đặt trong một cơ sở lọc dầu sản xuất polypropylen và styren. Một ví dụ như thế được giới thiệu trên hình 4.18.



Hình 4.18. Sơ đồ sản xuất polypropylen và styren:

(EXT = chiết tách aromat, DHA = hydro dealkyl hoá, SHP = hydro hoá chọn lọc, EB = etyl benzen, POLY = polypropylen).

Một ví dụ khác về triển khai công nghệ DCC là thúc đẩy sự sản xuất gasolin cải biến, như trên hình 4.19. Một hệ thống thu hồi etylen theo công nghệ ARS (làm lạnh của hãng Stone & Wegster) được đưa vào sơ đồ để sản xuất etylen và propylen.



Hình 4.19. Sơ đồ sản xuất gasolin cải biến:

ERU: bộ phận thu hồi etylen (ethylene recovery unit);

SHU: bộ phận hydro hoá chọn lọc (selective hydrocarbon unit);

HT: bộ phận hydro-xử lý (hydro-treating).

Trên đây là một số công nghệ điển hình của FCC được lựa chọn giới thiệu: công nghệ FCC của UOP, công nghệ RFCC của Stone & Webster kết hợp với IFP (Institute Française de Pétrole) và công nghệ DCC của Stone & Webster liên kết với RIPP và Sinopec International (Trung Quốc).

Ngoài các công nghệ đó ra, chúng ta còn được biết rất nhiều công nghệ khác như: công nghệ FCC IIIR của Exxon, công nghệ FCC của tập đoàn M.W. Kellogg...

Mỗi một công nghệ đều thể hiện những ưu điểm cơ bản của mình cho từng trường hợp cụ thể (phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố: nguồn nguyên liệu, trình độ công nghệ, khả năng tài chính, mục tiêu sản phẩm...). Tuy nhiên tất cả các công nghệ đó đều hướng tới: *việc sử dụng đa dạng nguồn nguyên liệu, đặc biệt quan tâm đến nguyên liệu nặng, tính đa dạng của sản phẩm và trang bị các thiết bị hiện đại, tự động hoá và giá thành hạ.*

Mọi cải tiến công nghệ (về thiết bị và chất xúc tác) đều nhằm tận dụng tối đa và không phí phạm nguồn tài nguyên dầu mỏ mà chúng ta và các nhà lọc dầu đều biết rằng, đó không phải là nguồn tài nguyên vô hạn và trong tương lai không xa nó sẽ cạn kiệt. Câu hỏi: "Cái gì sau dầu mỏ?" là chưa ai trả lời được, song mọi người đều ý thức rằng, phải tìm cách kéo dài "thời kỳ năng lượng dầu mỏ" càng lâu càng tốt, trước hết bằng *khoa học và công nghệ* và sau đó mới đến chính sách và ý thức con người!

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bruce C. Gates, James R. Kater, G.C.A. Schuit, Chemistry of catalytic processes, McGraw - Hill Book Company, 1979.
2. C. Naccache, Catalyseur solides acides, École de catalyse au Vietnam, (1995).
3. C. Naccache, P. Mériaudeau, Nguyen Huu Phu, École de catalyse au Vietnam, (1996).
4. Donald W Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley - Interscience Publication, 1974.
5. J. Dwyer and D.J. Rawlence, Fluid catalytic cracking: chemistry and catalyst particle design, Catal. Today, vol. 18, N° 4 (487-509) (1993).
6. J. P. Mikkola et al., Future Trends in the Worldwide Oil Refining Industry. NATO Science Series, II Mathematics, Physics and Chemistry, vol. 69 (2002).
7. Julius Scherzer, Octane - Enhancing, Zeolite FCC catalysts: Scientific and Technical Aspects, Catal. Review, Sci. Eng 31(3) 215-354 (1989).
8. M. L. Occelli and P. O'connor, Fluid catalytic cracking materials and Technological innovations, Studies in Surface Science and Catalysis 134, Elsevier 2001.
9. Nguyễn Hữu Phú, Hoá lý-Hoá keo, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 2003.
10. Nguyễn Hữu Phú, Xúc tác và Hấp phụ trên bề mặt vật liệu vô cơ mao quản, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 1998.
11. R. J. Farrauto and Bartholomew Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, Blackie Academic & Professional, 1997.
12. Reza Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Handbook, Crulf Publishing Company Houston, Texas (2000).
13. Robert A. Meyer, Handbook of Petroleum Refining Processes, McGraw - Hill, 1997.
14. Bohdan W. Wojciechowski and Avelino Corma, Catalytic cracking: Catalysts, Chemistry and Kinetics, Marcel Dekker, Inc. New York. Basel, 1986.

MỤC LỤC

Lời nói đầu	3
Bảng các chữ cái viết tắt và các ký hiệu	5
Chương 1: Mở đầu.....	9
1.1. Giới thiệu tổng quát về công nghệ cracking	9
1.2. Giới thiệu sơ đồ chung của các phản ứng cracking	13
1.3. Giới thiệu chung về chất xúc tác cracking công nghiệp	13
1.4. Các đặc trưng về nguyên liệu cho cracking xúc tác (FCC).....	13
1.4.1. Phân loại các hydrocacbon.....	14
1.4.2. Các tính chất vật lý của nguyên liệu FCC.....	15
1.4.3. Các tạp chất.....	21
1.4.4. Các giá trị và hệ thức kinh nghiệm.....	27
1.5. Các sản phẩm của FCC	29
Chương 2: Hoá học quá trình cracking xúc tác.....	34
2.1. Mở đầu.....	34
2.2. Cracking xúc tác.....	39
2.2.1. Các kiến thức cơ sở về carbocation	39
2.2.2. Cracking xúc tác các hydrocacbon đơn lẻ.....	48
2.2.2.1. Cracking xúc tác parafin	49
2.2.2.2. Cracking xúc tác olefin	54
2.2.2.3. Cracking xúc tác alkyl hydrocacbon aromat	56
2.2.2.4. Cracking xúc tác xycloparafin.....	58
2.2.2.5. Sự hình thành cốc	59
2.2.3. Cracking xúc tác gas oil.....	62
2.2.3.1. Nhắc lại các đặc điểm cơ bản về cracking	62
2.2.3.2. Sự phân bố sản phẩm trong cracking gas oil	63
2.2.3.3. Động học phản ứng cracking gas oil.....	70
2.2.3.4. Cracking các nguyên liệu nặng	71

Chương 3: Chất xúc tác FCC	73
3.1. Mở đầu	73
3.2. Các hợp phần cơ bản của chất xúc tác FCC	74
3.2.1. Zeolit Y	74
3.2.2. Các phương pháp điều chế zeolit Y có tỉ số Si/Al cao	77
3.2.2.1. Tổng hợp zeolit có tỉ số Si/Al cao	78
3.2.2.2. Các tính chất cơ bản của zeolit Y có tỉ số Si/Al cao (HSY - high silica Y)	82
3.2.3. Chất nền	88
3.2.3.1. Chức năng chất nền	88
3.2.3.2. Phân loại	90
3.2.4. Các chất phụ trợ xúc tác	98
3.2.4.1. Zeolit ZSM-5	98
3.2.4.2. Các vật liệu rây phân tử (RPT) dẫn xuất từ $AlPO_4$: SAPO, MeAPO, MeAPSO	101
3.2.4.3. Các loại vật liệu khác	103
3.3. Chế tạo chất xúc tác FCC	104
3.3.1. Phân loại các phương pháp sản xuất chất xúc tác FCC	104
3.3.2. Chế tạo các zeolit	105
3.3.2.1. Zeolit Y	105
3.3.2.2. Trao đổi ion	106
3.3.2.3. Biến tính cấu trúc của zeolit Y	107
3.3.3. Chất nền và quy trình chế tạo chất xúc tác FCC	108
3.3.3.1. Chất xúc tác với chất nền hoạt tính thấp	109
3.3.3.2. Chất xúc tác với chất nền hoạt tính	111
3.4. So sánh các quy trình sản xuất xúc tác khác nhau	112
3.4. Các tính chất vật lý quan trọng của chất xúc tác FCC	113
3.4.1. Độ bền mài mòn	113
3.4.2. Thể tích mao quản và sự phân bố kích thước mao quản	115
3.4.3. Độ bền nhiệt và bền thủy nhiệt	116
3.4.4. Phân bố kích thước hạt	117
3.4.5. Khối lượng riêng	118
3.4.6. Độ tinh thể XRD	118
3.5. Mối quan hệ giữa thành phần và tính chất xúc tác	120
3.5.1. Các đặc trưng cơ bản của chất xúc tác FCC	120
3.5.2. Ảnh hưởng của zeolit đến tính chất xúc tác FCC	122
3.5.2.1. Ảnh hưởng tỉ số Si/Al của zeolit đến hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc	123
3.5.2.2. Ảnh hưởng của zeolit đến chất lượng gasolin	126

3.5.2.3. Ảnh hưởng của ion natri.....	129
3.5.2.4. Ảnh hưởng của phương pháp điều chế zeolit HSY	129
3.5.2.5. Ảnh hưởng của sự trao đổi ion đất hiếm với zeolit HSY	132
3.5.3. Ảnh hưởng của pha nền	133
3.5.4. Ảnh hưởng của tỉ số zeolit/chất nền	135
3.5.5. Ảnh hưởng của chất phụ trợ.....	136
3.6. Nghiên cứu hoạt tính xúc tác cracking	139
3.6.1. Nguyên nhân suy giảm hoạt tính xúc tác.....	139
3.6.2. Mô hình suy giảm hoạt tính xúc tác do sự hình thành cốc trên chất xúc tác (mô hình COC, coke on catalyst)	141
3.6.7. Mô hình suy giảm hoạt tính xúc tác theo thời gian phản ứng trong dòng (time on stream, TOS)	142
3.6.4. Độ chọn lọc sản phẩm trong phản ứng cracking xúc tác	144
3.6.4.1. Độ chọn lọc sản phẩm trong các reactor có lớp xúc tác ổn định	144
3.6.4.2. Độ chọn lọc sản phẩm trong các reactor cracking xúc tác ở trạng thái lưu thể - reactor thương mại.....	149
3.6.4.3. Xác định hoạt tính chất xúc tác cracking quy mô phòng thí nghiệm (PTN)	151
Chương 4: Công nghệ quá trình cracking xúc tác.....	154
4.1. Mở đầu.....	154
4.2. Công nghệ FCC của UOP	158
4.2.1. Giới thiệu công nghệ FCC của UOP.....	158
4.2.2. Phân tích các ưu điểm của hệ thống FCC-UOP hiện đại	164
4.2.3. Khả năng chế biến các nguồn nguyên liệu đa dạng.....	168
4.2.4. Giá thành công nghệ.....	171
4.2.5. Tình hình thị trường.....	173
4.3. Quá trình RFCC của S&W-IFP	174
4.3.1. Giới thiệu quá trình RFCC(S&W-IFP)	175
4.3.2. Các vấn đề công nghệ	179
4.4. Cracking xúc tác sâu - sản xuất olefin nhẹ	194
4.4.1. Mở đầu.....	194
4.4.2. Mô tả quá trình.....	196
4.4.3. Các vấn đề công nghệ	199
Tài liệu tham khảo	205

205168



Giá : 36.000 đ