

MỤC LỤC

ĐẶT VẤN ĐỀ.....	3
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	5
1.1. Giới thiệu tổng quát về công nghệ cracking.....	5
1.2. Giới thiệu sơ đồ chung của các phản ứng cracking.....	7
1.3. Giới thiệu chung về chất xúc tác cracking công nghiệp.....	7
1.4 Hóa học quá trình crackinh xúc tác	7
CHƯƠNG 2 CẤU TRÚC, PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ ZEOLITE Y VÀ ĐẶC TÍNH XÚC TÁC CRACKINH FCC.....	9
2.1. Thành phần cấu trúc của zeolite Y	9
2.2 Điều chế zeolit Y	10
2.3. Chất nền và quy trình chế tạo chất xúc tác FCC	13
CHƯƠNG 3 PHẢN ỨNG CRACKINH XÚC TÁC TRONG LỌC HÓA DẦU.....	18
3.1. Các đặc trưng cơ bản của chất xúc tác FCC.....	18
3.2 Ảnh hưởng của zeolit đến tính chất xúc tác FCC.....	20
3.3. Ảnh hưởng tỉ số Si/Al của zeolit đến hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc.....	21
3.4 Ảnh hưởng của zeolit đến chất lượng gasolin	22
3.5. Ảnh hưởng của ion natri	23
3.6. Ảnh hưởng của phương pháp điều chế zeolit HSY	24
3.7 Ảnh hưởng của sự trao đổi ion đất hiếm với zeolit HSY	27
3.8. Ảnh hưởng của pha nền.....	29
3.9. Ảnh hưởng của tỉ số zeolit /chất nền	30
3.10 Ảnh hưởng của chất phụ trợ	32
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	34
TÀI LIỆU THAM KHẢO	35

ĐẶT VẤN ĐỀ

Xúc tác zeolit mặc dù đã được phát triển mạnh mẽ gần 50 năm, kể từ khi được áp dụng vào công nghiệp lọc dầu những năm 1960, nhưng đến nay vẫn còn là một mặt trận nghiên cứu sôi động.

Cho đến nay, zeolit vẫn là vật liệu được sử dụng rộng rãi nhất làm xúc tác trong công nghiệp. Những ưu điểm của zeolit làm tăng khả năng ứng dụng zeolit bao gồm: 1) zeolit có diện tích bề mặt lớn và khả năng hấp phụ cao; 2) tính chất hấp phụ của zeolit có thể kiểm soát được và có thể biến đổi từ vật liệu ưa nước đến vật liệu kỵ nước; 3) những trung tâm hoạt động trong mạng lưới zeolit có thể thay đổi về nồng độ và cường lực tương ứng với yêu cầu của nhiều phản ứng khác nhau; 4) kích thước của các mao quản và cửa sổ trong zeolit tương thích với nhiều loại phân tử thường gặp trong thực tế công nghiệp lọc hóa dầu, công nghiệp hóa chất, đồng thời trong hệ thống vi xộp của zeolit tồn tại trường điện mạnh có thể phối hợp với tính chất electron của phân tử phản ứng tạo thành nguồn năng lượng hoạt hóa phản ứng đến mức mong muốn; 5) cấu trúc mao quản và cửa sổ của zeolit tạo nên tính chất lựa chọn hình dạng (shape selectivity) đối với các phân tử phản ứng, sản phẩm ứng và trạng thái chuyển tiếp, từ đó có thể định hướng phản ứng theo hướng mong muốn và tránh được những phản ứng phụ, nhờ thế giảm nhẹ việc tinh chế sản phẩm, giảm phế thải, nâng cao hiệu quả kinh tế, 6) zeolit chịu được những điều kiện công nghiệp khắc nghiệt, vì có độ bền nhiệt và bền thủy nhiệt cao nhờ khả năng biến tính rộng rãi của chúng. Bản thân zeolit không độc, có thể tách ra khỏi môi trường phản ứng và tái sinh để sử dụng lại và không gây ra ăn mòn thiết bị.

Ngoài việc sử dụng xúc tác zeolit trong công nghiệp lọc dầu, sự áp dụng xúc tác zeolit tiếp tục chinh phục những lĩnh vực mới, nhất là sản xuất nhiên liệu tổng hợp, hóa chất tinh vi và hóa chất đặc dụng như hóa dược, và cả trong bảo vệ môi trường.

Những tiến bộ trong tổng hợp zeolit mới, mức độ tinh tế cao hơn trong kỹ thuật biến tính, cũng như sự hoàn thiện những công cụ quang phổ và tính toán có tác động lớn đến việc hoàn thiện liên tục những ưu việt của xúc tác zeolit.

Cho đến nay gần như toàn bộ xăng của thế giới được sản xuất nhờ sử dụng xúc tác zeolit, chủ yếu là cho quá trình FCC (Fluid Catalyst Cracking) và hydrocracking. Zeolit làm xúc tác thoái biến những hydrocacbon có trong lượng phân tử lớn trong dầu thô thành các hợp phần nhẹ hơn trong sản phẩm chế biến, như xăng và dầu nguyên liệu đốt. Hoàn thiện tinh thể zeolit cho phép sản xuất nhiều xăng hơn từ những thùng dầu, làm cho toàn bộ công nghiệp trở lên hiệu quả hơn và có sức mạnh cạnh tranh cao hơn. Ngay cả khi chỉ tăng một lượng nhỏ hiệu quả của xúc tác cũng có tác động kinh tế đáng kể. Hiện nay thị trường xúc tác zeolit thế giới đạt 2 tỉ USD mỗi năm, nhưng sự phát triển công nghệ zeolit có thể làm tăng nhanh chóng giá trị này. Sự hoàn thiện công nghệ đó là kết quả của những nỗ lực nghiên cứu sâu sắc về xúc tác zeolit: cấu trúc, kỹ thuật biến tính zeolit, tính chất hóa lý, tính chất xúc tác của zeolit và cơ chế phản ứng trên xúc tác zeolit gắn với những cải tiến về công nghệ.

Quá trình FCC là nguồn chủ yếu cung cấp xăng từ công nghiệp lọc dầu. Tuy nhiên, ngày nay, những yêu cầu đối với chất lượng xăng trở lên nghiêm ngặt hơn, nên cần phải nâng cao chất lượng naphtha từ FCC để đáp ứng nhu cầu làm hợp phần trộn vào xăng, tức là phải hạ thấp hàm lượng của lưu huỳnh, olefin và aromat trong naphtha. Mặt khác, quá trình FCC vẫn phải đảm bảo được nhu cầu về olefin nhẹ, như etylen và propylen, là những nguyên liệu hóa dầu có giá trị cao. Những cải tiến về quá trình FCC cũng như về xúc tác phải hướng đến đảm bảo khả năng tăng công suất sản xuất nhiên liệu có hàm lượng aromat thấp và hàm lượng lưu huỳnh cực thấp, trong khi vẫn đảm bảo sản xuất đủ các olefin nhẹ cho công nghiệp hóa dầu và cả cho việc sản xuất các nhiên liệu siêu sạch.

Trong những năm gần đây, có nhiều tiến bộ về cải tiến quá trình nhằm hoàn thiện công nghệ FCC để đáp ứng những yêu cầu nói trên. Đó là cracking với thời gian tiếp xúc ngắn, hoàn thiện phân bố và phun nguyên liệu, tháo nhanh sản phẩm, tách cyclon hiệu quả cao, sử dụng thép chịu ăn mòn và nhiệt độ cao, hoàn thiện việc tháo dỡ và tái sinh xúc tác và hệ thống bắt giữ các hạt xúc tác hiệu quả hơn.

Xúc tác cho quá trình FCC chủ yếu là tổ hợp của zeolit Y có tỷ lệ Si/Al cao và zeolit ZSM 5 được phân tán đều trên nền (matrix) alumino - silicat vô định hình.

Xuất phát từ những lí trên, chúng tôi đã lựa chọn đề tài **“NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT XÚC TÁC CỦA ZEOLIT Y VÀ ỨNG DỤNG TRONG PHẢN ỨNG CRACKING XÚC TÁC LỌC HÓA DẦU”**. Đề tài này sẽ góp phần làm cơ sở khoa học để đi nghiên cứu về cấu trúc tính chất của zeolite Y trong xúc tác FCC ứng dụng trong lọc hóa dầu và vận dụng hiệu quả trong tình hình nước ta đang có các nhà máy lọc hóa dầu đã và sẽ đi vào hoạt động trong thời gian tới.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Hầu hết các phản ứng hóa 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 hóa các phân tử lớn của dầu mỏ thành các phân tử hydrocarbon nhỏ hơn thuộc phân đoạn gasolin (xăng).

1.1. Giới thiệu tổng quát về công nghệ cracking

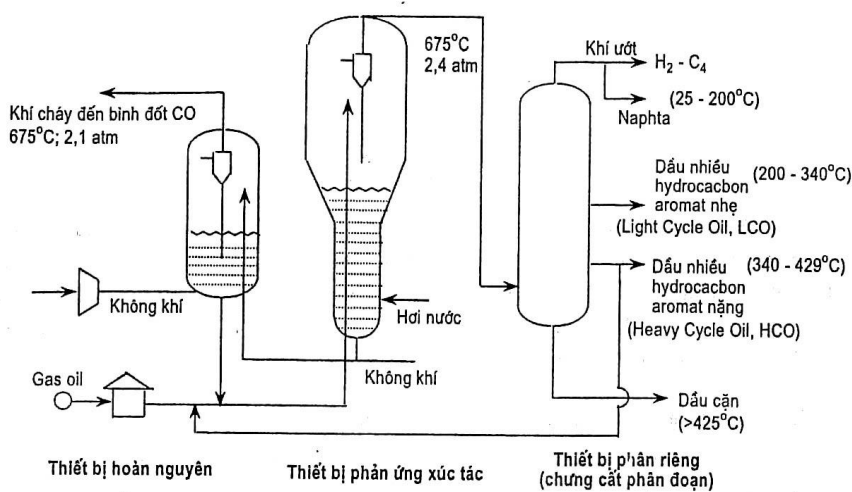
Các quá trình cracking, thoạt tiên, được thực hiện không có mặt chất xúc tác, nhưng về sau, trong 4-5 thập kỷ gần đây, nhiều chất xúc tác cracking liên tục xuất hiện và cải tiến. Hầu hết chất xúc tác cracking là xúc tác axit. Thành tựu quan trọng nhất trong công nghệ cracking xúc tác trong hơn 5 thập 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 hóa 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 hóa học của nhiều quá trình lọc – hóa dầu (cracking, reforming, izome hóa...) thì quá trình cracking được nghiên cứu nhiều nhất và đã đạt được nhiều thành tựu nhất. Đó là hóa học về axit mạnh, hydrocarbon, cacbocation 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.

Để hình dung hóa học cracking xúc tác trong thực tế công nghiệp, chúng ta có thể theo dõi một sơ đồ khái quát của một quá trình công nghiệp như sau:

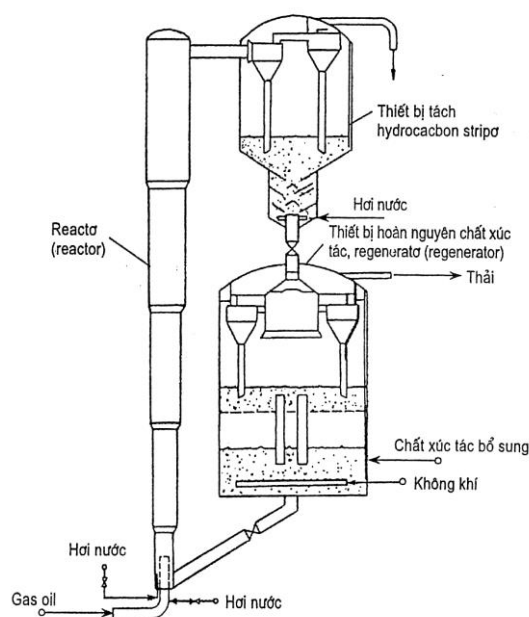


Hình 1.1 Sơ đồ quá trình xúc tác crackinh công nghiệp

Sơ đồ gồm một reactor chứa lớp xúc tác động, cùng với một bộ phận 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.

Hiện nay các thiết bị cracking xúc tác đã được nhiều hãng chế tạo và cải tiến. 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 hòa 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

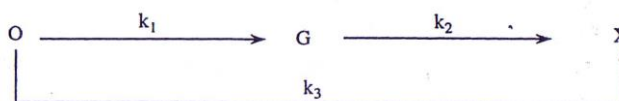


Hình 1.2 Thiết bị crackinh xúc tác FCC

Sau reactor, chất xúc tác được tách ra khỏi sản phẩm nhờ thiết bị tách xyclon. Hydro – carbon được tách bằng hơi nước khỏi chất xúc tác đã bị cốc hóa 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 hóa tiếp theo.

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

Các phản ứng cracking hydrocarbon được thực hiện bởi các chất xúc tác axit và xảy ra theo cơ chế các hợp chất trung gian cacbocation. Về hóa học, các phản ứng cacbocation 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 hóa 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 cỡ khoảng từ 3-30% (kl) của zeolit tinh thể (đường kính hạt tinh thể zeolit cỡ 1 μm) trong một chất nền (matrix) là aluminosilicat vô định hình hoặc khoáng sét. Để bảo đảm chất độ làm việc ở trạng thái lưu thể (fluid) trong dòng hơi hydrocaon, 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. 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-Bêta... 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 hóa kim loại.

1.5 Hóa học quá trình crackinh xúc tác

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 hydrocacbon có thể bao gồm các phản ứng cụ thể sau đây [1]:

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



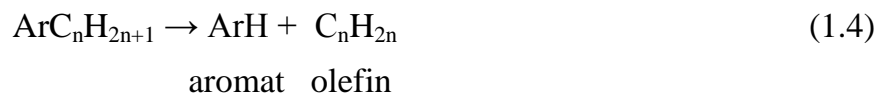
Với $n = m + p$

2. Olefin bị cracking cho olefin nhỏ hơn

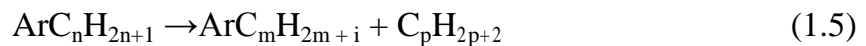


Với $n = m + p$

3. Các alkyl hydrocacbon aromat (các hydrocacbon vòng thơm viết tắt ArC_nH_{2n+i} , trong đó Ar: gốc hydrocacbon aromat, C_nH_{2n+i} gốc alkyl)



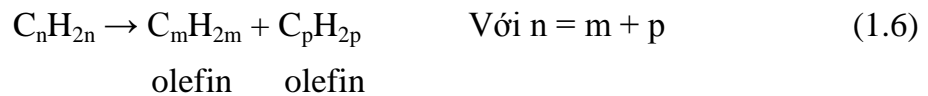
4. Thay vì phản ứng dealkyl hoá, phản ứng cracking mạch nhánh của vòng thơm có thể xảy ra:



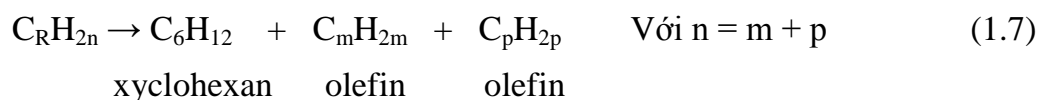
Hydrocacbon vòng thơm Parafin có mạch nhánh olefin. Với $n = m + p$

Các hydrocacbon 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:



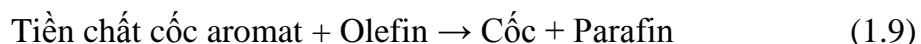
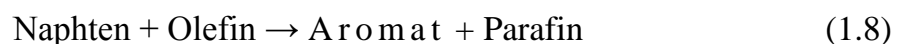
Nếu parafin mạch có chứa một vòng xyclo hexan thì vòng đó không bị phá vỡ:



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:

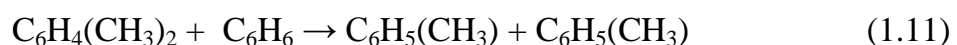
6. Chuyển dịch hydro



7. Isome hoá



8. Chuyển dịch nhóm alkyl



CHƯƠNG 2 CẤU TRÚC, PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ ZEOLITE Y VÀ ĐẶC TÍNH XÚC TÁC CRACKING FCC

2.1. Thành phần cấu trúc của zeolite 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 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 [1], [3].

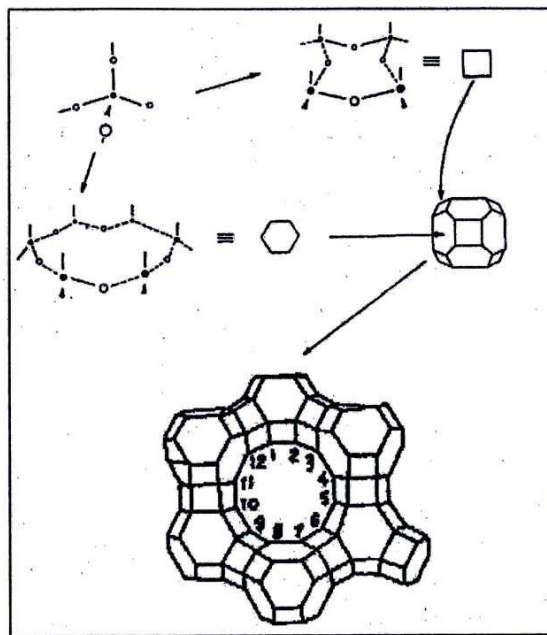
Zeolit Y có cấu trúc tinh thể giống như cấu trúc của một loại zeolit tự nhiên có tên là Faujasit (Faujasite). Do đó, nó được mang mã hiệu quốc tế (structure type code) là FAU do ủy ban danh pháp của IUPAC đề nghị.

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 $Fd\bar{3}m$, 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 \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 2.1.

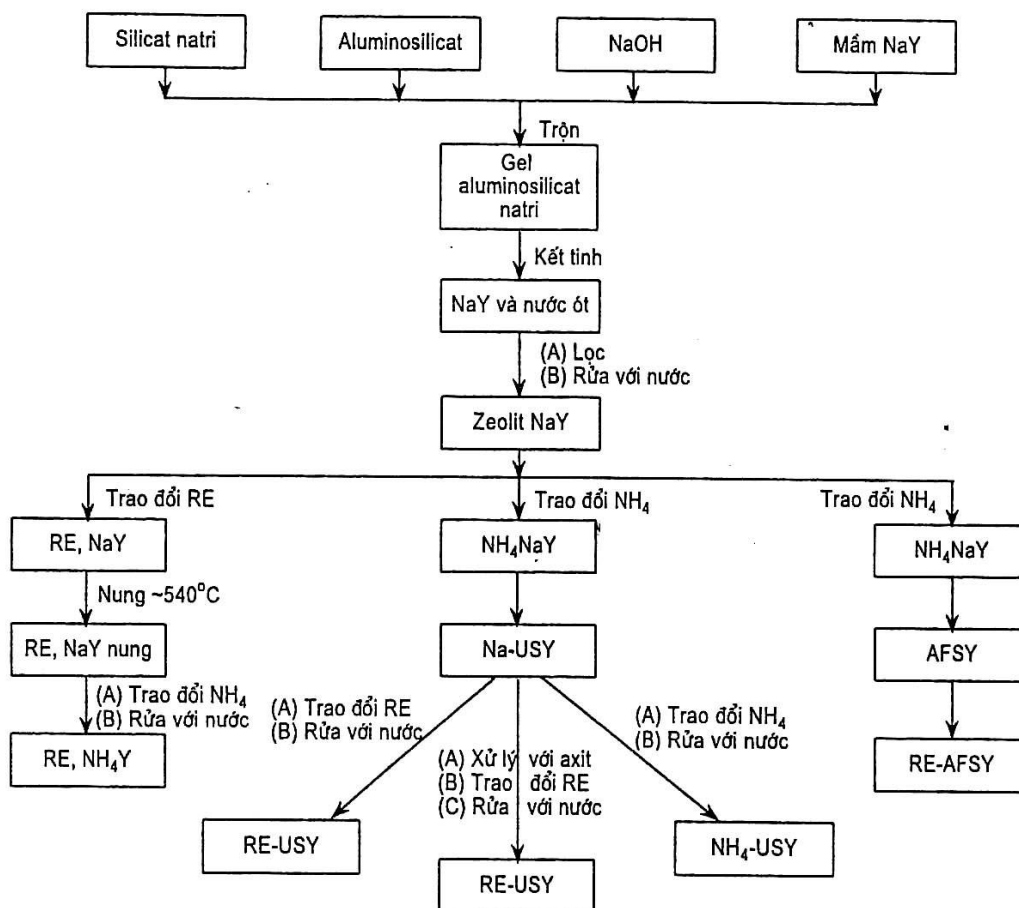


Hình 2.1 Cấu trúc zeolite Y

Sự hình thành mạng lưới cấu trúc như thế tạo ra một hốc lớn (α -cage) có đường kính $\sim 13 \text{ \AA}$. Mỗi hốc lớn (α -cage) thông với 4 cửa sổ được tạo ra bởi vòng 12T với

đường kính 7,4 Å. Các hốc lớn đó nối với nhau qua cửa sổ vòng 12T tạo thành một hệ thống mao quản 3 chiều.

2.2 Điều chế zeolit Y



Hình 2.2 Sơ đồ điều chế zeolit Y

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 hóa 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 $1 \div 5 \mu\text{m}$.

2.2.1. Trao đổi ion

NaY sau khi tổng hợp được trao đổi ion với các cation đất hiếm (RE) hoặc 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 vớt 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 rảy khô và rửa nước.

Các muón 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, neodym và paraseodym và một lượng ít hơn của samari, gadolini...

Bảng 2.1 Thành phần của quặng đất hiếm

Đất hiếm	Nomazit (%)	Bastnactic (%)
Xeri	46	50
Lantan	24	33
Neodym	17	12
Paraseodym	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 bớt 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 hóa 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_1' ... 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 $\text{RE-NH}_4\text{Y}$ chuyển thành dạng RE-HY .

2.2.2. 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 sơ đồ hình 2.2.

Zeolit USY

Để điều chế zeolit USY, NaY được trao đổi amoni để giảm hàm lượng natri đến 3 hoặc 4% Na₂O. Zeolit được trao đổi một phần với NH₄⁺ sau đó được nung ở nhiệt độ cao (~760⁰) 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 NH₄⁺ được thực hiện tiếp tục cho đến khi hàm lượng natri trong zeolit đạt đến mức thấp hơn 1% Na₂O và có kích thước ô mạng tinh thể cơ sở khoảng 24,55 ÷ 0,02 Å. Tỷ số SiO₂/Al₂O₃ 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 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.

2.2.3 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 SiO₂/Al₂O₃ ÷ 6,5 ÷ 12 ứng với hoạt tính xúc tác tốt nhất, hàm lượng natri giảm xuống khoảng 0,1% N₂O. USY sau khi được xử lý axit có thể được trao đổi với các cation đất hiếm để tăng hoạt tính xúc tác.

2.2.4 Zeolit AFSY

Đó là zeolit Y được xử lý (NH₄)₂SiF₆ thường được ký hiệu là AFSY. Zeolit này được chế tạo bởi hãng Union Carbide (Union Carbide Company) và được hãng Katalisstiks 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 (NH₄)₂SiF₆ ở pH xác định. Vì quá trình tách nhóm 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 (NH₄)₂SiF₆, tốc độ tách nhôm có thể giảm. Tăng nhiệt độ phản ứng làm tăng tốc lấp đầy “lỗ trống” mạng bằng silic.

Hợp chất (NH₄)₃AlF₆ 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 SiO₂/Al₂O₃ 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

2.2.5 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...

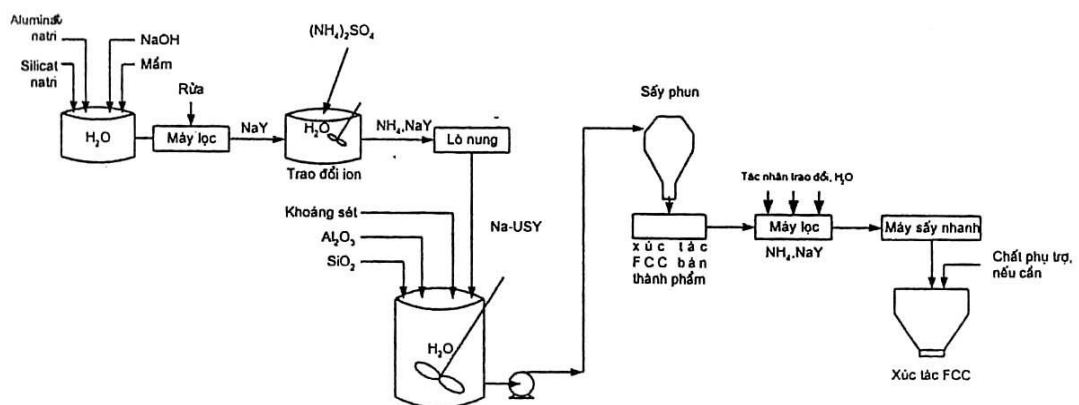
Người ta có thể sử dụng ZSM -5 ở dạng một chất phụ trợ riêng rẽ. Trong trường hợp này, ZSM – 5 được trộn với một chất kết dính trợ rồi sấy phun. Ví dụ, một chất phụ trợ xúc tác ZSM – 5 thương mại được điều chế với 25% ZSM -5 trong chất kết dính trợ, có các tính chất vật lý sau đây: kích thước hạt = 74 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, 1998).

2.2.6 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 đề ra. Ví dụ, khi mục đích tăng chỉ số octan là chủ yếu thì 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.

2.3. 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 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

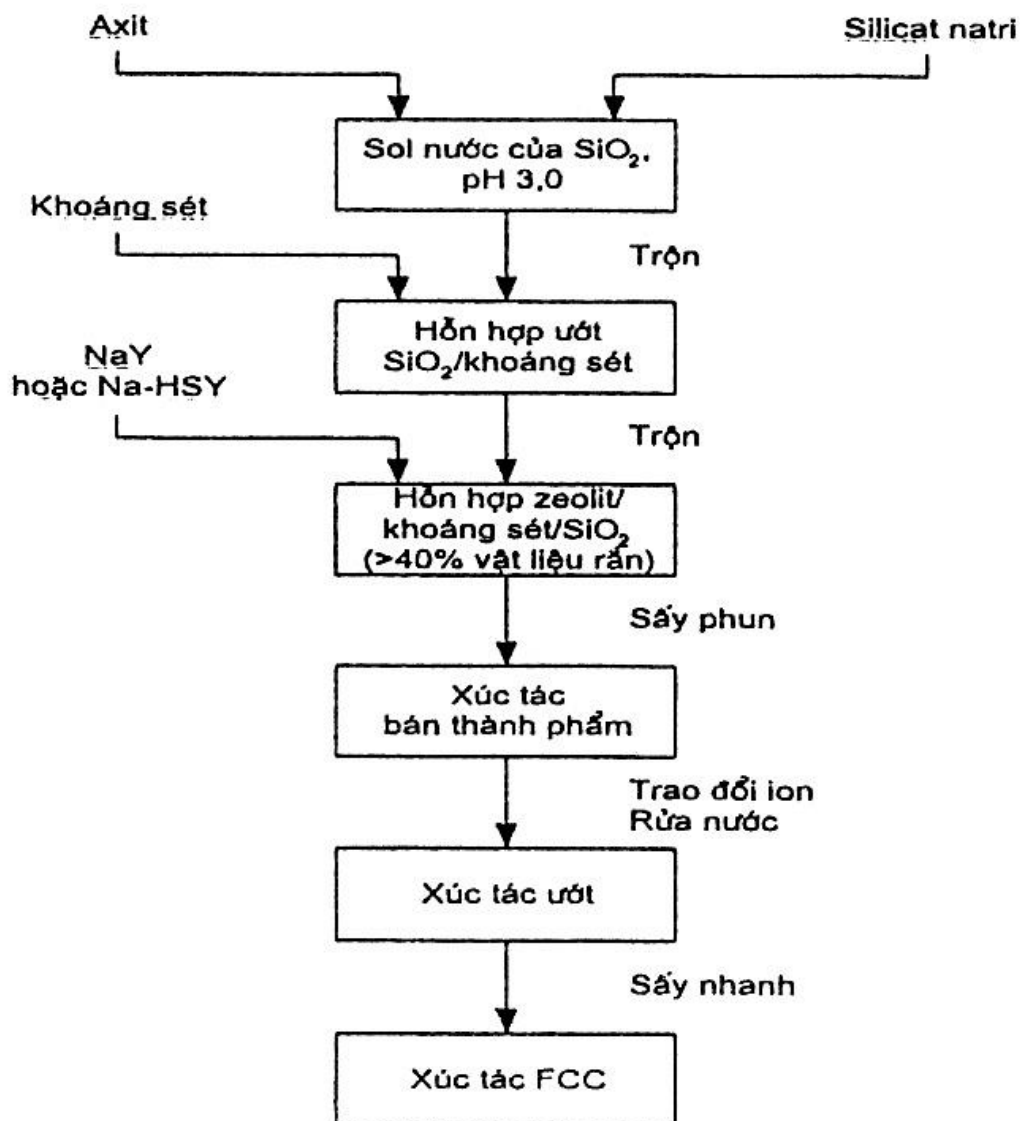


Hình 2.3 Sơ đồ sản xuất chất xúc tác FCC

Có rất nhiều số liệu về thành phần của chất nền của xúc tác FCC. Sau đây là một số trường hợp cụ thể.

2.3.1 Chất xúc tác với chất nền hoạt tính thấp

- Chất nền từ sol SiO_2



Hình 2.4 Sơ đồ sản xuất chất xúc tác FCC với chất nền là sol nước của oxit silic

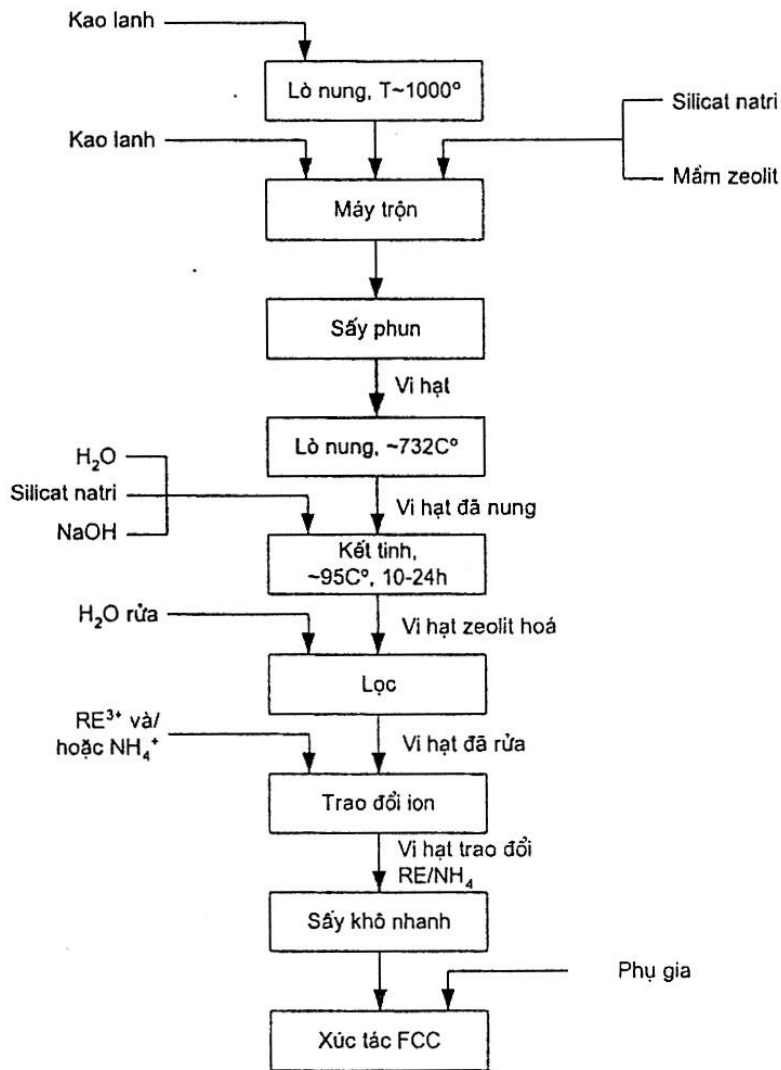
Một sol - nước (hydrosol) của oxyt silic được điều chế bằng cách axit hóa dung dịch silicat natri đến pH ~3,0. Zeolit và khoáng sét ở dạng hạt mịn (NaY, HSY) được cho vào hydrosol và khuấy trộn. Sau khi sấy phun, sản phẩm được trao đổi ion với NH_4^+ hoặc ion đất hiếm để tchs bỏ ion natri chuyển zeolit 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.

2.3.2 Chất nền khoáng sét

Người ta có thể điều chế chất xúc tác FCC với chất nền khoáng sét theo sơ đồ sau : (i) sét kaolinit mịn dạng hydrat được nung ở khoảng 1000°C , khi đó sét chuyển

thành dạng spinel, (ii) sét đã nung được hòa 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 silica natri. (iv) Các hạt vi cầu sau khi nung được zeolit hóa với dung dịch silicat natri và xút ở $90 \div 95^{\circ}\text{C}$ khoảng 20h, trong quá trình đó có sự hình thành zeolit bên trong các hạt vật liệu vi cầu. (v) các hạt vi cầu được zeolit hóa một phần lại được trao đổi ion với các cation cần thiết



Hình 2.5 Sơ đồ sản xuất chất xúc tác FCC theo quy trình kết tinh tại chỗ

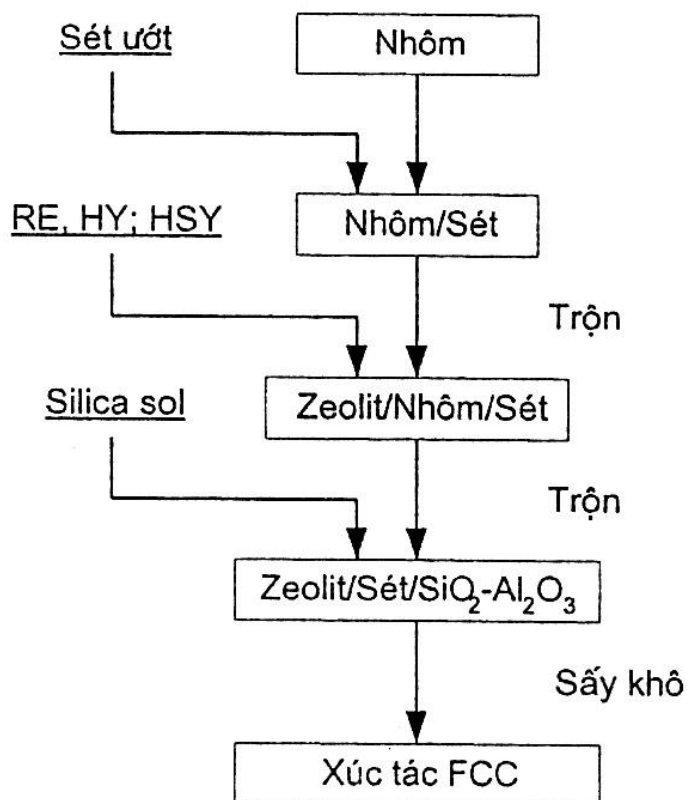
Zeolit kết tinh trong hạt vi cầu có thể được biến tính cấu trúc bằng các xử lý nhiệt – hơi nước. Muốn thế, người ta tiến hành trao đổi ion các hạt vi cầu với NH_4^+ , sau đó nung dưới hơi ẩm. Sự ổn định cấu trúc cũng có thể thực hiện bằng cách nung các hạt vi cầu trong hỗn hợp hơi nước và amoniac. Một 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 hóa 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

2.3.3. 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 2.6 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 pxodobomit được peptit hóa 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 cặn 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 pxodobomit.

Pxsodobomit 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.

Nguồn oxy silic có thể là sol oxyt silic hoặc dung dịch silicat natri được trung hóa với axit, nguồn oxyt nhôm là các hợp chất nhôm như sulfat nhôm, aluminat natri hoặc oxyt nhôm dạng hydrat hóa. Nước "ót » nhận được sau khi kết tủa 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 ươm 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 ươm chế 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 200-260⁰C 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.

2.3.4 Một số chất nền khác

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

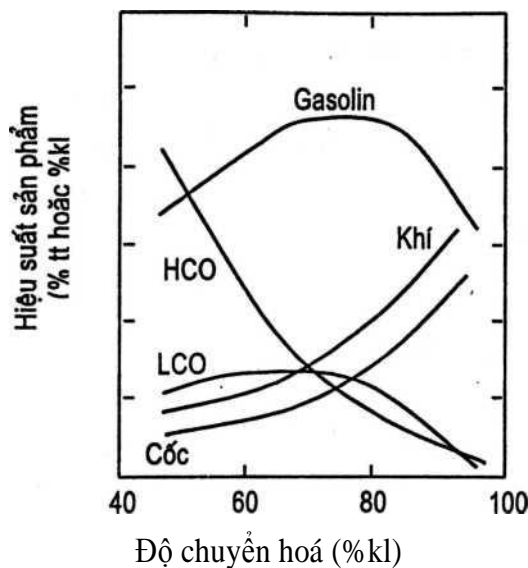
CHƯƠNG 3 PHẢN ỨNG CRACKING XÚC TÁC TRONG LỘC HÓA DẦU

3.1. 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:

- a. hoạt tính xúc tác cao;
- b. độ bền hoạt tính tốt, nghĩa là thời gian làm việc của chất xúc tác khá dài;
- c. độ bền nhiệt và thủy nhiệt cao;
- d. hiệu suất gasolin cao;
- e. hiệu suất tạo cốc và khí thấp;
- f. độ bền mài mòn tốt

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 CO₂, SO₂ thành SO₃ và tạo ra các muối sulfat, nhằm giảm thiểu phát thải CO và SO₂. 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.

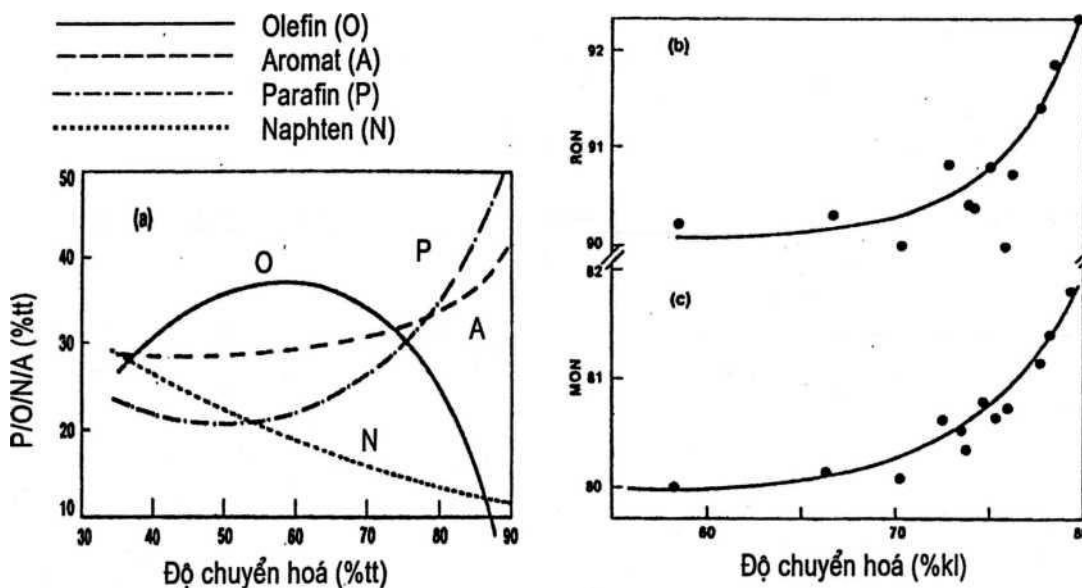


Hình 3.1. Mối quan hệ giữa hiệu suất sản phẩm và độ chuyển hóa.

Mối quan hệ giữa hiệu suất sản phẩm và độ chuyển hóa của chất xúc tác FCC được minh họa như trên hình 3.1

Từ hình 3.1 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 3.2.



Hình 3.2. 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.

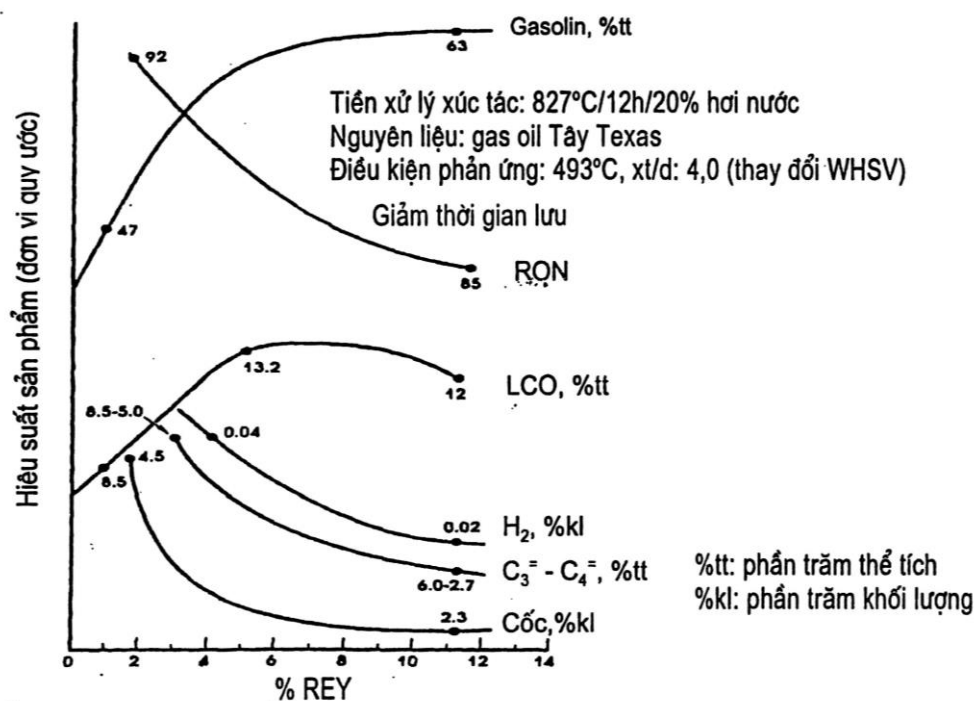
Khi độ chuyển hoá tăng, các thành phần PONA trong gasolin thay đổi khác nhau: trước khoảng 60% độ chuyển hoá, hàm lượng olefin, aromat tăng trong khi đó naphten giảm. Khi độ chuyển hoá lớn hơn 60%, hàm lượng olefin giảm, aromat vẫn tiếp tục tăng, naphten vẫn tiếp tục giảm. Parafin tăng với độ chuyển 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 gasoline.

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.

3.2 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.

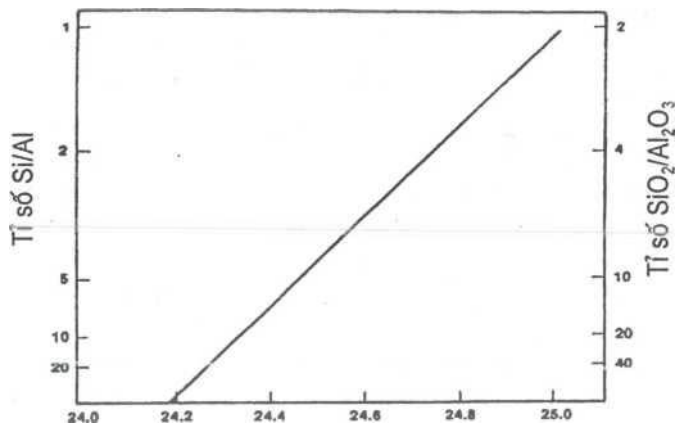


Hình 3.3 Ảnh hưởng hàm lượng zeolite đến hiệu suất sản phẩm tại độ chuyển hóa không đổi

Từ hình 3.3 nhận thấy rằng, khi hàm lượng zeolit REY tăng, hiệu suất gasolin và LCO tăng, trong khi đó hiệu suất hydro, olefin C₃= - C₄, 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÷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.

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.

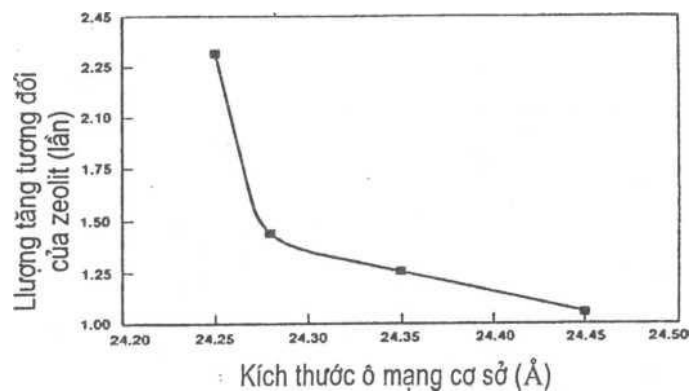


Kích thước ô mạng cơ sở của zeolit

Hình 3.4. Mối quan hệ giữa kích thước ô mạng cơ sở của zeolit và tỉ số Si/Al.

3.3. Ảnh hưởng tỉ số Si/Al của zeolit đến hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc

Khi tỉ số $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tăng thì kích thước ô mạng cơ sở giảm (hình 3.4). Mặt khác, chúng ta biết rằng, khi tỉ số $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 3.5).



Hình 3.5. 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.

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.

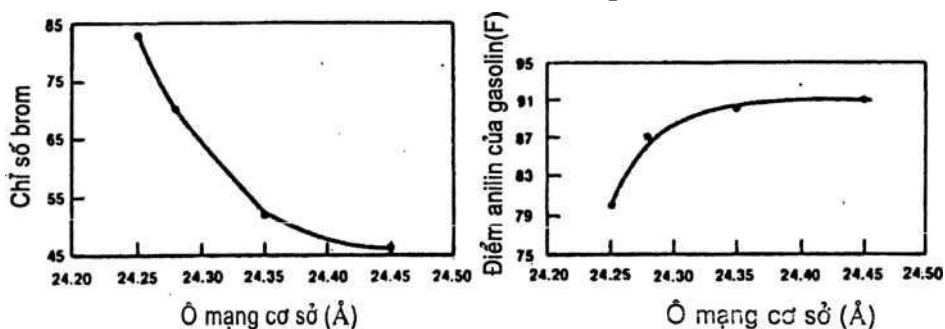
Tính chất xúc tác của chất xúc tác chứa zeolit AFSY cũng có các đặc điểm tương tự. Các số liệu thực nghiệm quy mô pilot của chất xúc tác FCC chứa zeolit LZ-210 (tên thương mại của zeolit AFSY) và của chất xúc tác chứa zeolit REY được trình bày ở bảng 3.8.

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.

3.4 Ảnh hưởng của zeolit đến chất lượng gasolin

Chất lượng của gasolin bị ảnh hưởng bởi tỉ số Si/Al của zeolit. 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 3.6. 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 $24,30 \text{ \AA}$), 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 $24,50 \text{ \AA}$ đối với zeolit mới (chưa tham gia cracking), và khoảng $24,3 \text{ \AA}$, đối với zeolit Y ở trạng thái cân bằng.

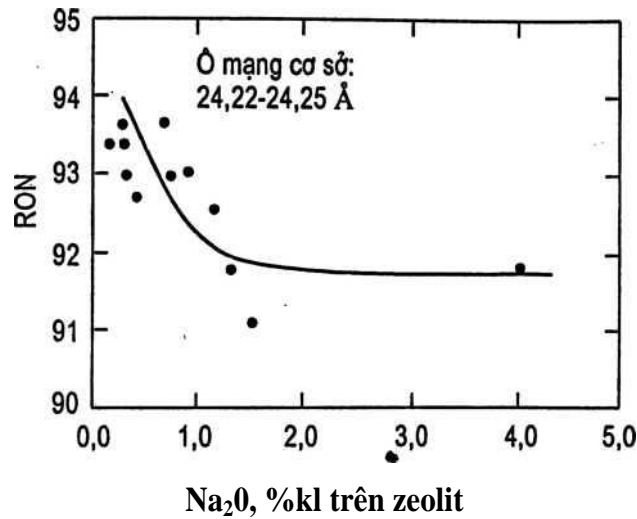
Việc xác định chỉ số octan kết hợp với sự phân tích parafin, olefin, naphten và aromat (PONA) đã chứng tỏ rằng, sự cải thiện chỉ số octan trong phần gasolin nhẹ (C_5 , 127°C) là do hàm lượng olefin tăng, trong khi đó trong phần gasolin nặng ($127 \div 220^\circ\text{C}$) là do olefin khi độ chuyển hoá thấp ($\sim 50\%$) và do aromat khi độ chuyển hoá cao ($70 \div 75\%$);

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 hydrocacbon trong các phân đoạn khác nhau của gasolin FCC đối với một số xúc tác.

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. 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 3.7).

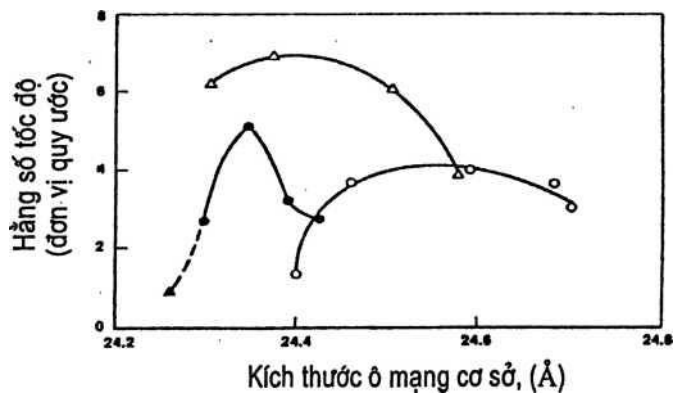


Hình 3.7. Ảnh hưởng của ion natri đến RON của gasolin.

Người ta cho rằng, các ion natri đã trung hòa 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.

3.6. 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 SiCl₄ và xử lý bằng (NH₄)₂SiF₆) có hoạt tính xúc tác khác nhau. Sự ảnh hưởng đó có thể được minh họa như trên hình 3.8.



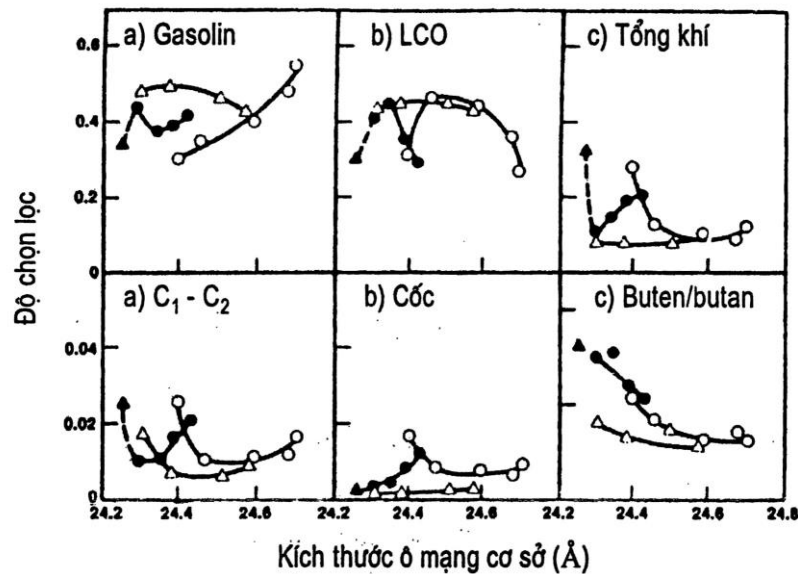
Hình 3.8. Sự ảnh hưởng của kích thước ô mạng cơ sở của tinh thể zeolit đến hoạt tính cracking gas oil của các zeolit được tách nhôm bằng các phương pháp khác nhau: (O) nung trong lớp dày, (Δ) xử lý bằng nhiệt hơi nước, (•) xử lý bằng SiCl₄, (Δ) xử lý bằng SiCl₄ và nhiệt hơi nước.

Các đường cong nhận được đều có hoạt tính cực đại ở 24,59 Å, 24,35 Å và

4,35 Å tương ứng với các phương pháp xử lý zeolit bằng nung, xử lý nhiệt - hơi nước và xử lý SiCl_4 .

Từ hình 3.8 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 3.9 trình bày ảnh hưởng của các phương pháp điều chế zeolit HSY đến độ chọn lọc sản phẩm cracking gas oil.



Hình 3.9. Ảnh hưởng của kích thước ô mạng

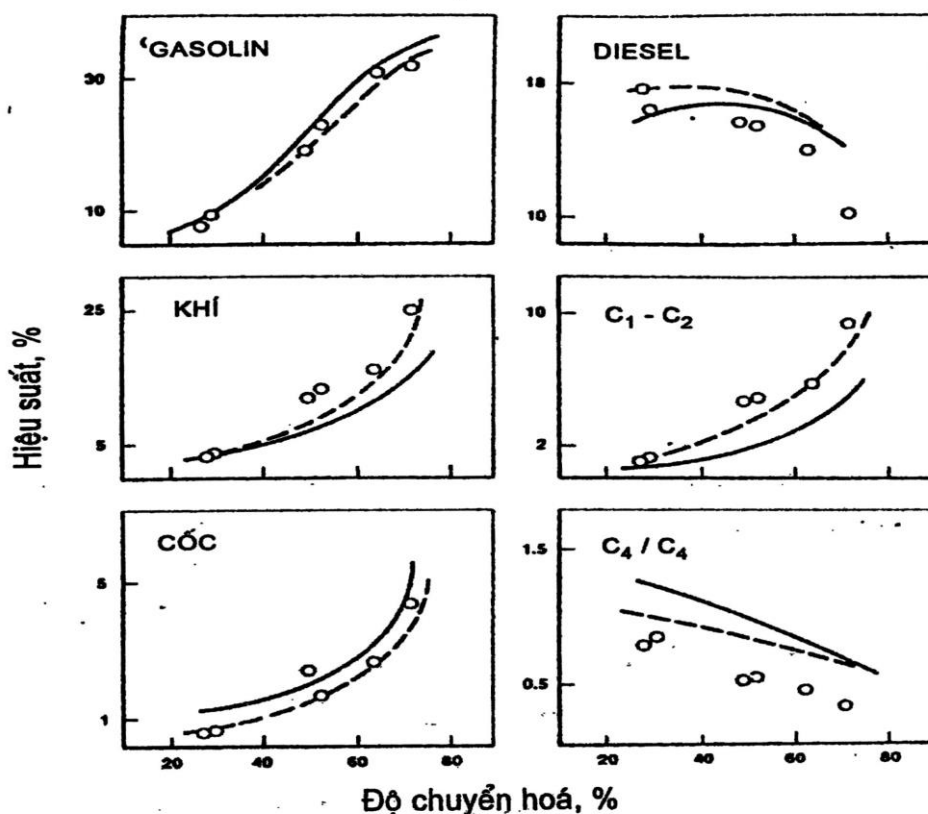
cơ sở tinh thể zeolit đến độ chọn lọc sản phẩm cracking gas oil trên các zeolit: (o) nung trong lớp dày,

(A) xử lý bằng nhiệt hơi nước, (•) xử lý bằng SiCl_4 , (Á) 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 AI 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 3.10).



Hình 3.10. 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. AI 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 3.10). 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 Bronsted 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.

3.7 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 $24,20 \text{ \AA}$, trong khi đó các zeolit REUSY khoảng $24,26$ đến $24,32 \text{ \AA}$. 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.

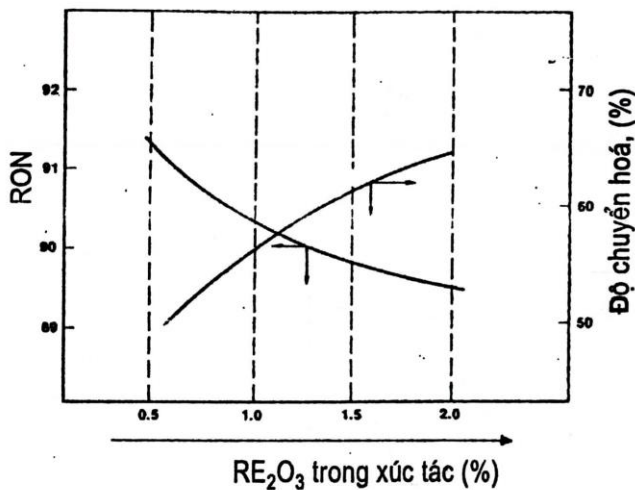
Các tính chất xúc tác đặc trưng của các zeolit Y khác nhau trao đổi với ion đất hiếm được tổng kết trong bảng 3.11.

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.

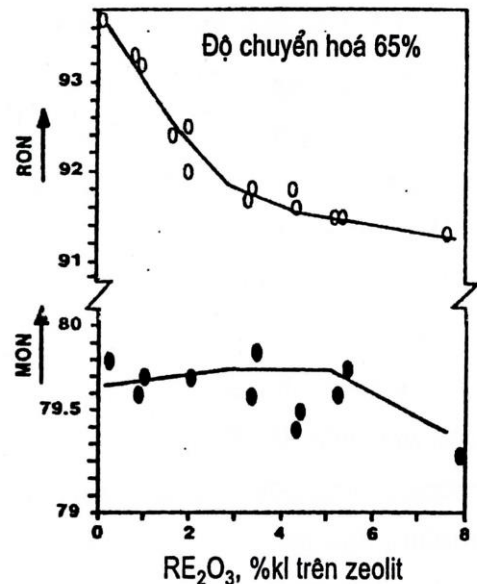
Trong khi chỉ số octan RON giảm mạnh với hàm lượng đất hiếm trong zeolit USY tăng, thì MON thoát tiên tăng và sau đó giảm (hình 3.29).

Bảng 3.1. 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 3.11a. Ảnh hưởng của hàm lượng đất hiếm trong xúc tác đến độ chuyển hóa và chỉ số octan.



Hình 3.11b. Sự phụ thuộc chỉ số octan RON và MON vào hàm lượng đất hiếm trong zeolit ở độ chuyển hóa 65% kl.

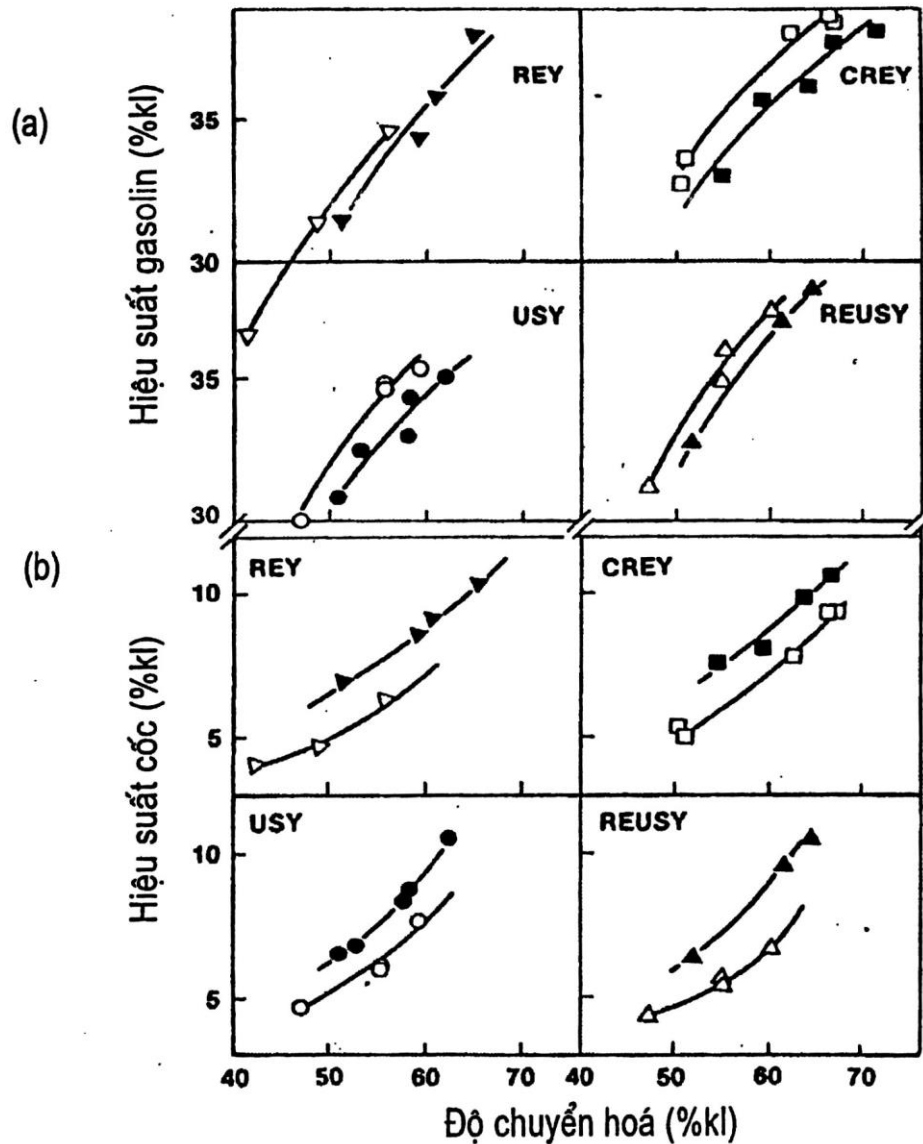
Do nhu cầu tăng barrel-octan hơn so với octan của gasolin nên nhiều nhà máy lọc dầu sử dụng xúc tác FCC với zeolit giàu oxyt silic trao đổi với ion đất hiếm.

3.8. Ảnh hưởng của pha nền

Ngoài chức năng vật lý trong chất xúc tác FCC, 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 alumino- silicat 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 3.12.

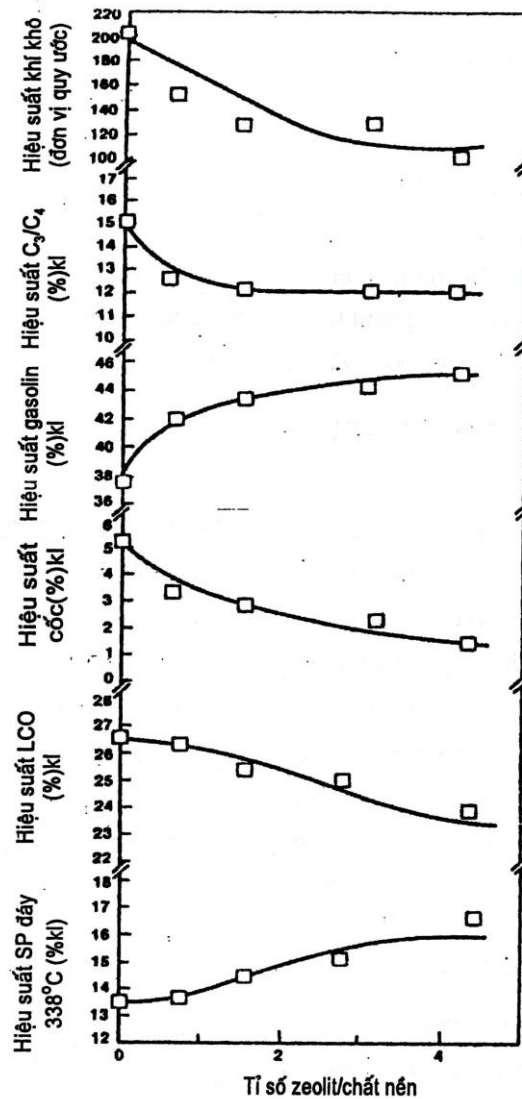


Hình 3.12. Ảnh hưởng của pha nền đến độ chọn lọc gasolin và cốc
ký hiệu đầy: chất nền hoạt động, ký hiệu rỗng: chất nền không hoạt động, (a)
hiệu suất gasolin, (b) hiệu suất cốc (CREY: zeolit REY được nung)

Các kết quả trên hình 3.12 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/pha nền một cách thích hợp.

3.9. 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 3.13. Với tỉ số zeolit/pha nền cao, độ chọn 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.



Hình 3.13. 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.

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 (C₂), 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.

3.10. Ảnh hưởng của chất phụ trợ

- Zeolit ZSM-5

Thêm một lượng nhỏ (1 ÷ 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 C₃, C₄ nhiều hơn, nhưng có độ chọn lọc gasolin thấp hơn. Tuy nhiên, hiệu suất gasolin và alkylat tạo ra cho các olefin C₃⁻, C₄⁻ 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*-C₄ và C₂⁻ (H₂ + CH₄ + C₂H₄ + C₂H₆) cũng như MON tăng hơn. Tuy nhiên, các số liệu công nghiệp gần đây chứng tỏ không có sự gia tăng hiệu suất C₂⁻.

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 C₃, C₄. Nếu nhà máy lọc dầu có công đoạn alkyl hoá thì các olefin C₃ - C₄ 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 tinh thể lớn của ZSM-5 là tác nhân hiệu quả gia tăng giá trị octan của gasolin hơn là các tinh 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 C₃ và C₄ 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 phỏng khi nồng độ của ZSM-5 thấp.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Zeolite Y là hợp phần quan trọng trong công nghiệp chế tạo xúc tác FCC. Zeolite Y là một aluminosilicat tinh thể có cấu trúc mao quản không gian 3 chiều với kích thước mao quản $7,4\text{\AA}$, chứa các hốc rỗng 13\AA , do đó zeolit Y là vật liệu rắn khá xốp và rỗng tạo nên bề mặt riêng khá lớn từ $700 \div 1000\text{m}^2/\text{gam}$.
2. 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 lí tính xúc tác của chất xúc tác FCC. Chất nền bao gồm các oxit, hỗn hợp oxit tổng hợp và các khoáng sét tự nhiên được xử lí thích hợp. Lựa chọn các hợp phần, xác định thành phần chất nền và kỹ thuật xử lí, chế tạo chất nền là một vấn đề khoa học và nghệ thuật trong sản xuất xúc tác nói chung và 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 nhà máy lọc dầu.
3. 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.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Hữu Phú (2005), *Crackinh xúc tác*, NXB Khoa học và kỹ thuật
- [2]. Mai Tuyên (2004), *Xúc tác zeolite trong lọc hóa dầu*, NXB Khoa học và kỹ thuật.
- [3]. Phạm Tiến Dũng (2016), *Nghiên cứu cấu trúc, đặc tính zeolite Y trong phản ứng crackinh xúc tác FCC ứng dụng trong lọc hóa dầu*, Nội san Viện Môi trường, NXB Hàng hải.
- [4] James H. Gary, Glenn E. Handwerk, Mark J. Kaiser (2007), *Petroleum refining: Technology and Economic*, 5th ed, CRC Press, New York.
- [5] R. A. Mayer, (1997), *Handbook of Petroleum refining Processes*, 3th ed, McGraw-Hill, New York.