

NGHIÊN CỨU TỐI ƯU ĐIỀU KIỆN THU HỒI La^{3+} TỪ XÚC TÁC FCC THẢI CỦA NHÀ MÁY LỌC DẦU DUNG QUẤT BẰNG PHƯƠNG PHÁP NGÂM CHIẾT SỬ DỤNG HNO_3

Trần Vĩnh Lộc^{1,2}, Lê Phúc Nguyên¹, Nguyễn Văn Hiếu¹, Phạm Thị Hải Yến¹
 Ngô Thuý Phượng¹, Trần Văn Trí¹, Đặng Thanh Tùng¹, Lê Thị Hoài Nam^{1,2}, Nguyễn Anh Đức¹

¹Viện Dầu khí Việt Nam

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Email: nguyenvl.pvpro@vpi.pvn.vn

Tóm tắt

Mục tiêu của nghiên cứu là xác định điều kiện tối ưu của quá trình thu hồi La^{3+} từ xúc tác cracking tầng sôi (FCC) thải của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất bằng phương pháp ngâm chiết. Phương pháp phản ứng bề mặt được áp dụng trên cơ sở quy hoạch thực nghiệm theo phương pháp Box-Behnken. Hiệu suất thu hồi của cation đất hiếm và nhôm là các hàm mục tiêu với nồng độ HNO_3 (X_1 , mol/lít), nhiệt độ chiết (X_2 , °C), thời gian (X_3 , phút) là các biến độc lập. Mô hình toán học được sử dụng để làm rõ mối liên hệ giữa các biến độc lập đến hiệu quả quá trình thu hồi. Hiệu suất thu hồi La^{3+} 91% cùng 51% hiệu suất thu hồi Al^{3+} có thể đạt được với HNO_3 4M, ở 80°C, thời gian ngâm chiết là 180 phút. Các yếu tố ảnh hưởng nhiều nhất đến hiệu suất thu hồi La^{3+} và Al^{3+} được xác định là nồng độ acid và nhiệt độ. Các phương trình liên hệ giải được từ phương pháp phản ứng bề mặt có hệ số tương quan (R^2) là 0,967 đối với La^{3+} và 0,923 đối với Al^{3+} cho thấy mức độ phù hợp với thực nghiệm. Bã rắn còn lại sau thu hồi có thể được sử dụng làm nguyên liệu để tổng hợp $\gamma-Al_2O_3$.

Từ khóa: Xúc tác FCC thải, La^{3+} , ngâm chiết, $\gamma-Al_2O_3$, Box-Behnken, HNO_3 , Nhà máy Lọc dầu Dung Quất.

1. Giới thiệu

Xúc tác FCC là loại xúc tác rắn được sử dụng nhiều nhất ở Nhà máy Lọc dầu Dung Quất [1] với khối lượng khoảng 20 tấn/ngày, tương đương 7.300 tấn/năm. Xúc tác FCC thải có chứa một số thành phần ảnh hưởng đến môi trường và sức khỏe con người, đặc biệt là các kim loại nặng như: vanadium, nickel, các hydrocarbon... [2]. Do vậy, việc xử lý xúc tác FCC thải đảm bảo hiệu quả kinh tế, phù hợp với các quy định về môi trường là vấn đề được các nhà máy lọc dầu quan tâm.

Trong xúc tác FCC thải có chứa khoảng 0,5 - 5% các nguyên tố đất hiếm (RE) chủ yếu là lanthanum (La), cerium (Ce), neodymium (Nd)... Các nguyên tố đất hiếm này được sử dụng rộng rãi trong các sản phẩm công nghệ cao (nam châm, LED, màn hình plasma, laser, pin, chất xúc tác hóa học...) [3, 4]. Nguồn cung đất hiếm chủ yếu từ Trung Quốc. Tuy nhiên do nhu cầu sử dụng đất hiếm ngày càng tăng, năm 2009, Chính phủ Trung Quốc áp dụng các quy định khai thác khoáng sản và mức thuế mới, trong đó hạn chế việc buôn bán các nguyên liệu quý, dẫn đến việc thắt chặt ngạch xuất khẩu đất hiếm từ 50.145 tấn (năm 2009) xuống 31.130 tấn (năm 2012) [4]. Có thể thấy việc nghiên cứu thu hồi đất hiếm từ xúc tác FCC thải là hướng đi rất tiềm năng và cần thiết. Giá trị cao của các kim loại đất hiếm góp phần đảm bảo tính kinh tế cho việc tái chế xúc tác FCC thải thay vì chôn lấp. Bên

cạnh đất hiếm, xúc tác FCC thải với thành phần chính là nhôm oxide (Al_2O_3) (chiếm tỷ lệ khoảng 40 - 50%), còn là nguồn nguyên liệu tiềm năng để sản xuất các vật liệu xúc tác, hấp phụ khác.

Các oxide đất hiếm đóng vai trò rất quan trọng trong việc làm bền cấu trúc pha zeolite trong xúc tác. Đất hiếm được đưa vào thành phần xúc tác FCC qua quá trình trao đổi ion. Trong suốt quá trình xúc tác FCC hoạt động ở nhiệt độ cao (phản ứng và tái sinh), thành phần đất hiếm bị thất thoát gần như không đáng kể. Quá trình hoạt động của xúc tác FCC trong điều kiện thủy nhiệt rất khắc nghiệt dẫn đến việc làm tăng độ bền của các liên kết giữa các nguyên tố đất hiếm với phần zeolite của xúc tác. Trong khi có rất nhiều nghiên cứu trên thế giới công bố về việc thu hồi đất hiếm từ chất thải, chỉ có một vài công bố về việc thu hồi đất hiếm từ xúc tác FCC thải [4]. Theo Vierheilig, 83% đất hiếm có thể được thu hồi từ xúc tác FCC thải khi sử dụng HNO_3 16M ở nhiệt độ 80°C trong 3,5 giờ [5]. Gao và cộng sự đã sử dụng HNO_3 hoặc HCl để tách đất hiếm ra khỏi xúc tác FCC thải. Các điều kiện ngâm chiết là HCl (5%) hoặc HNO_3 (68%), nhiệt độ 70°C hoặc 82°C, thời gian từ 5 phút đến 3 giờ. Hơn 65% đất hiếm đã được tách ra từ xúc tác FCC thải [6]. Theo Innocenzi và cộng sự, hiệu suất thu hồi đất hiếm hơn 89% đối với La và 82% đối với Ce có thể đạt được ở nhiệt độ 80°C khi tiến hành ngâm chiết xúc tác FCC thải với H_2SO_4 2M tại 80°C trong 3 giờ [7]. Nhìn chung,

các công trình nghiên cứu công bố trên thế giới đều cho thấy có thể thu hồi đất hiếm từ xúc tác FCC thải ở nhiệt độ cao (khoảng 80°C) hoặc nồng độ acid lớn. Điều này làm quá trình thu hồi tiêu tốn năng lượng, phức tạp cho việc phát triển ở quy mô lớn cũng như làm tăng độ thu hồi của các kim loại khác trong xúc tác FCC thải như Al, Fe, Ni, gây bất lợi cho các quá trình tinh chế đất hiếm ở các bước sau.

Mặt khác, ngoài việc thu hồi đất hiếm từ xúc tác FCC thải, vẫn chưa có nghiên cứu nào đề cập đến việc xử lý bã rắn sau thu hồi đất hiếm. Trong khi đó, bã rắn sau quá trình thu hồi đất hiếm là bã rắn giàu nhôm chiếm khoảng 40 - 50% hàm lượng xúc tác FCC thải. Nhóm tác giả khảo sát khả năng sử dụng nguồn nguyên liệu này để tổng hợp γ - Al_2O_3 , nhằm ứng dụng làm chất mang cho các hệ xúc tác khác hoặc vật liệu hấp phụ [8 - 10]. Khi đó, khối lượng chất thải rắn còn lại sẽ được giảm thiểu rõ cũng như nâng cao hiệu quả kinh tế của quá trình.

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả giới thiệu một hướng tiếp cận mới để xử lý xúc tác FCC thải của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất chưa từng triển khai ở Việt Nam theo hướng thu hồi đất hiếm bằng phương pháp ngâm chiết ở điều kiện êm dịu, giúp tiết kiệm chi phí xử lý và nâng cao giá trị kinh tế cho xúc tác FCC thải. Mục tiêu của nghiên cứu là xác định điều kiện tối ưu để thu hồi hiệu quả đất hiếm; nghiên cứu giải pháp xử lý bã thải sau thu hồi để đảm bảo an toàn môi trường.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Xúc tác FCC thải của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất được thu thập từ tháng 9/2013 đến tháng 1/2014. Các hóa chất cơ bản như dung dịch NH_3 (28%), HNO_3 (68%), NaOH (30%), H_2O_2 (30%) và H_2SO_4 (30%) được mua từ Công ty Hóa chất Xilong, Trung Quốc.

2.2. Quy trình thực nghiệm

Quá trình ngâm chiết: Xúc tác thải được ngâm chiết với HNO_3 với các nồng độ khác nhau (từ 0,5 - 7M) ở các thông số nhiệt độ, thời gian, tốc độ khuấy, tỷ lệ rắn lỏng khác nhau. Sau khi hòa tách, tiến hành tách riêng lỏng và rắn. Bã rắn còn lại được rửa kỹ bằng nước cất trước khi sấy ở 100°C trong 24 giờ. Hàm lượng của kim loại hiện diện trong mẫu xúc tác trước quá trình ngâm chiết và hàm lượng kim loại trong bã rắn còn lại sau quá trình ngâm chiết được xác định bằng phương pháp huỳnh quang tia X. Qua đó, hiệu suất của quá trình thu hồi các kim loại có thể tính như sau:

$$\text{Hiệu suất thu hồi kim loại } M = 100\% - m_1 \times 100\%/m_0$$

Với m_1 là khối lượng kim loại M còn lại trong bã rắn sau ngâm chiết và m_0 là khối lượng kim loại có trong xúc tác thải ban đầu.

Để tiến hành tối ưu thực nghiệm, trước tiên thực hiện các khảo sát sơ bộ ảnh hưởng của từng yếu tố đến hiệu suất thu hồi đất hiếm, sau đó lựa chọn các thông số ảnh hưởng đến hiệu quả của quá trình để đưa vào thiết kế quy hoạch thực nghiệm.

Các dãy thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của từng yếu tố theo mô hình luân phiên từng biến được thực hiện đối với 6 thông số:

- + Ảnh hưởng của loại acid;
- + Ảnh hưởng của tốc độ khuấy;
- + Ảnh hưởng của tỷ lệ rắn/lỏng (xúc tác thải/dung dịch acid);
- + Ảnh hưởng của nồng độ acid;
- + Ảnh hưởng của thời gian ngâm chiết;
- + Ảnh hưởng của nhiệt độ ngâm chiết.

Sau đó, 3 thông số quan trọng nhất được lựa chọn để đưa vào thiết kế thí nghiệm xác định điểm tối ưu theo phương pháp Box-Behnken, một phương pháp mở rộng của phương pháp phản ứng bề mặt (RSM), được dùng để tối ưu hóa các thông số của quá trình chiết RE [11, 12] RSM gồm 3 bước: thiết kế tiến hành thí nghiệm; thiết lập mô hình phản ứng bề mặt thông qua phương trình hồi quy và tối ưu hóa. Mục tiêu chính của phương pháp là tối đa hiệu suất thu hồi RE.

Quá trình tổng hợp γ - Al_2O_3 từ bã rắn sau ngâm chiết: Bã rắn sau khi thu hồi RE được hòa tan bằng dung dịch NaOH (30%) trong 30 phút, tại nhiệt độ 70°C. Sau đó hỗn hợp được xử lý với dung dịch H_2O_2 (30%) nhằm oxy hóa các thành phần như $\text{Fe}(\text{OH})_2$ thành $\text{Fe}(\text{OH})_3$, giúp quá trình lọc tách kết tủa dễ dàng hơn. Hỗn hợp được để yên trong khoảng 15 giờ trước khi tiến hành lọc nóng để thu lấy phần dung dịch. Quá trình tái kết tủa được thực hiện trên dung dịch sau lọc bằng cách nhỏ giọt từ từ dung dịch H_2SO_4 30% đến khi pH của dung dịch đạt 9. Hỗn hợp kết tủa sau khi già hóa 2 giờ ở 80 - 90°C được lọc rửa 3 lần bằng nước cất nóng, sau đó sấy ở 100°C trong 12 giờ và nung ở 500°C trong 5 giờ. Quy trình này đã được nhóm tác giả nghiên cứu trên $\text{Al}(\text{OH})_3$ của Nhà máy Hóa chất Tân Bình [10].

2.3. Phương pháp phân tích

Thành phần và hàm lượng các nguyên tố kim loại có trong xúc tác FCC thải và bã rắn sau ngâm chiết được xác định bằng phương pháp huỳnh quang tia X (XRF). Cấu trúc tinh thể được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên thiết bị Bruker D8 theo ASTM D3906 [13].

Diện tích bề mặt xúc tác được thực hiện trên thiết bị Tristar 3020 Micromeritics theo phương pháp hấp phụ N₂. Trước khi phân tích, các mẫu được làm sạch bề mặt ở 400°C trong N₂, 8 giờ bằng bộ xử lý mẫu SmartPrep của Micromeritic. Diện tích bề mặt, sự phân bố kích thước lỗ xốp của các mẫu được tính toán theo phương pháp t-plot theo tiêu chuẩn ASTM D4365 trong [14].

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Thành phần xúc tác thải FCC

Bảng 1 thể hiện thành phần của xúc tác FCC thải từ Nhà máy Lọc dầu Dung Quất được phân tích bằng XRF. Silica và alumina là 2 thành phần chính (chiếm 46,81% với SiO₂ và 45,40% với Al₂O₃), trong khi các oxide đất hiếm chỉ chiếm tỷ lệ rất nhỏ trong thành phần (2,52% với La₂O₃ và 0,18% với CeO₂). Do hàm lượng CeO₂ rất nhỏ nên nhóm tác giả chỉ tập trung phân tích hiệu quả thu hồi đất hiếm dựa trên La.

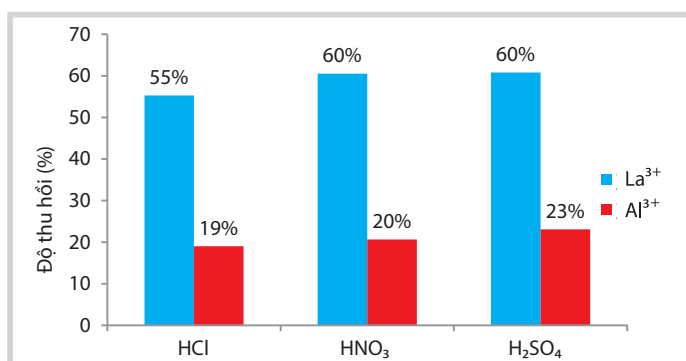
3.2. Tối ưu điều kiện ngâm chiết để thu hồi đất hiếm

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng sơ bộ của các thông số của quá trình ngâm chiết

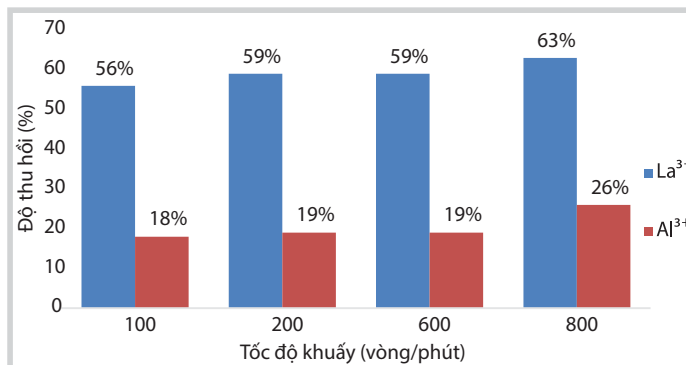
+ Ảnh hưởng của loại acid sử dụng: 3 loại acid thường được sử dụng trong quá trình hòa tách là acid HCl, H₂SO₄ và acid HNO₃ [3]. Nhóm tác giả cũng khảo sát quá trình ngâm chiết với các acid HCl, HNO₃ và H₂SO₄ 140g/lít, tốc độ khuấy 200 vòng/phút, tỷ lệ rắn/lỏng là 1/3 ở 25°C trong 60 phút. Hình 1 cho thấy hiệu suất thu hồi La³⁺ khi sử dụng HNO₃ (đạt 60%) là tương đương với H₂SO₄ và cao hơn HCl (55%). Kết quả này chứng tỏ ảnh hưởng của các tác nhân acid khác nhau đến hiệu suất thu hồi La³⁺, Al³⁺ chủ yếu đến từ ion H⁺, vai trò của các gốc có tính oxy hóa như NO₃⁻ không rõ rệt. Trong 3 acid khảo sát thì HCl có tính acid yếu hơn 2 acid còn lại dẫn đến hiệu suất thu hồi thấp hơn. Tuy nhiên, HNO₃ được nhóm tác giả lựa chọn do việc có mặt ion SO₄²⁻ trong dung dịch sau thu hồi có thể gây khó khăn cho các quá trình tinh chế về sau.

Bảng 1. Thành phần của xúc tác FCC thải xác định bằng phương pháp XRF

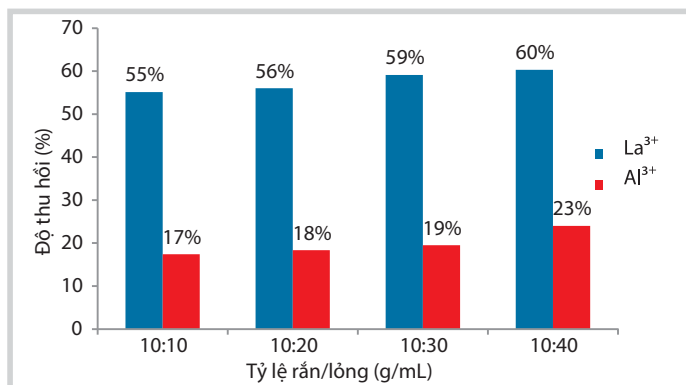
Thành phần	Tỷ lệ (% khối lượng)
SiO ₂	46,81
Al ₂ O ₃	45,40
La ₂ O ₃	2,52
Fe ₂ O ₃	1,52
TiO ₂	1,38
NiO	0,53
P ₂ O ₅	0,33
Na ₂ O	0,32
CaO	0,23
CeO ₂	0,18
V ₂ O ₅	0,14
MgO	0,07



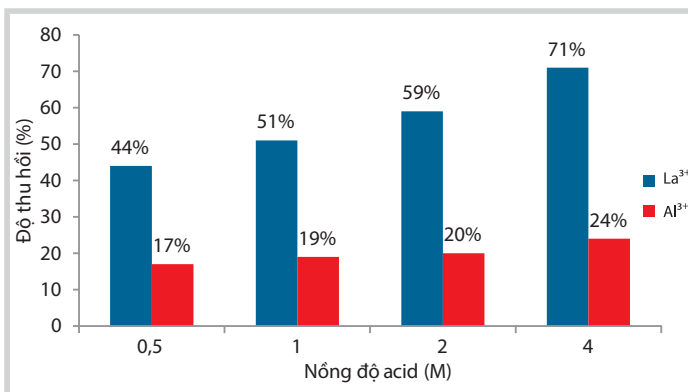
Hình 1. Ảnh hưởng của các loại acid đến hiệu suất quá trình ngâm chiết (HCl, HNO₃ và H₂SO₄ 140g/lít, 200 vòng/phút, tỷ lệ rắn/lỏng = 1/3, 25°C, 60 phút)



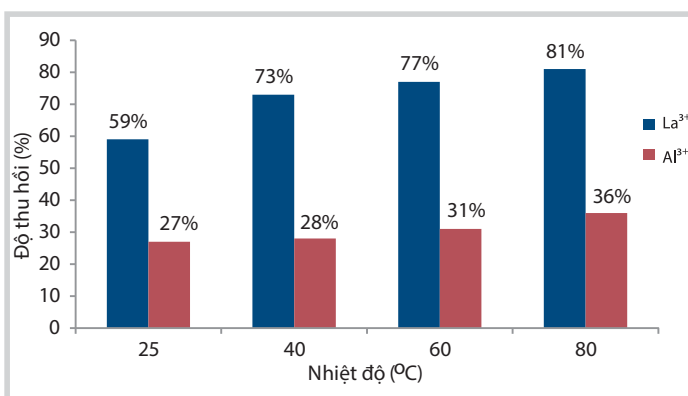
Hình 2. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến hiệu quả quá trình ngâm chiết (HNO₃ 2M, tỷ lệ rắn/lỏng = 1/3, 25°C, 60 phút)



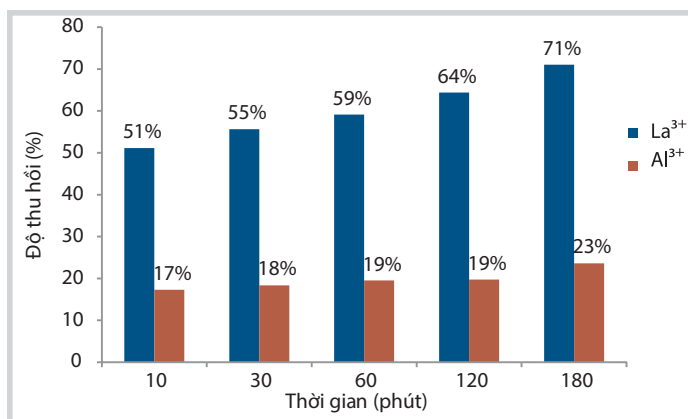
Hình 3. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến hiệu quả quá trình ngâm chiết (HNO₃ 2M, 200 vòng/phút, 25°C, 60 phút)



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ HNO₃ đến hiệu quả quá trình ngâm chiết (tỷ lệ rắn/lỏng = 1/3, 200 vòng/phút, 25°C, 60 phút)



Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả quá trình ngâm chiết (HNO₃ 2M, tỷ lệ rắn/lỏng = 1/3, 200 vòng/phút, 60 phút)



Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả quá trình ngâm chiết (HNO₃ 2M, tỷ lệ rắn/lỏng = 1/3, 200 vòng/phút, 25°C)

Bảng 2. Mức thí nghiệm của các yếu tố được quy hoạch để xác định điều kiện thu hồi tối ưu La từ xúc tác FCC thải

Thông số	Ký hiệu		Giá trị mã hóa		
	Giá trị thực	Giá trị mã hóa	Mức trên	Mức trung tâm	Mức dưới
			-1	0	1
Nồng độ acid (M)	Z ₁	X ₁	1	2,5	4
Nhiệt độ (°C)	Z ₂	X ₂	40	60	80
Thời gian (phút)	Z ₃	X ₃	30	105	180

+ Ảnh hưởng của tốc độ khuấy: Hình 2 biểu diễn ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến độ thu hồi La³⁺ và Al³⁺. Việc tăng tốc độ khuấy giúp tăng độ xáo trộn và khả năng tiếp xúc của các cation trong xúc tác thải với H⁺. Kết quả là độ thu hồi La³⁺ có thể tăng từ 56 - 63% và độ thu hồi Al³⁺ cũng tăng từ 19 - 23% khi tốc độ khuấy tăng từ 100 - 800 vòng/phút. Do việc tăng độ thu hồi là tuyến tính theo độ tăng tốc độ khuấy và mục đích của nghiên cứu là hạn chế tiêu tốn năng lượng và sự tan ra của Al³⁺ nên nhóm tác giả chọn điều kiện khuấy tại 200 vòng/phút.

+ Ảnh hưởng của tỷ lệ rắn/lỏng (xúc tác thải/ acid): Sự thay đổi hiệu suất thu hồi La³⁺ và Al³⁺ theo sự tăng dần tỷ lệ rắn/lỏng trong 1 giờ (Hình 3). Khi tăng tỷ lệ rắn/lỏng từ 1/1 - 1/3 thì hiệu suất thu hồi La³⁺ tăng từ 55 - 59%. Nhưng khi tiếp tục tăng tỷ lệ rắn/lỏng đến 1/4 thì hiệu suất thu hồi La³⁺ gần như không đổi mà còn làm tăng sự tan ra của Al³⁺. Nhằm tối đa tỷ lệ thu hồi La³⁺ với độ tan ra Al³⁺ ở mức thấp nhất, tỷ lệ rắn/lỏng 1/3 được lựa chọn làm thông số cố định.

+ Ảnh hưởng của nồng độ acid (HNO₃): Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả định hướng thực hiện quá trình thu hồi La³⁺ ở điều kiện không quá khắc nghiệt để giảm thiểu chi phí thực hiện như chi phí xử lý các chất thải thứ cấp. Vì vậy, nồng độ acid được khảo sát trong khoảng 0,5 - 4M, phù hợp với một số nghiên cứu trên thế giới [3]. Kết quả trong Hình 4 cho thấy nồng độ acid là yếu tố ảnh hưởng quan trọng đến quá trình thu hồi La³⁺, do đó biến này được đưa vào quy hoạch thực nghiệm ở bước tiếp theo.

+ Tương tự như nồng độ acid, nhiệt độ (Hình 5) và thời gian (Hình 6) hòa tách cũng ảnh hưởng lớn đến hiệu quả của quá trình hòa tách.

3.2.2. Tối ưu hóa thực nghiệm

Qua khảo sát sơ bộ, các yếu tố cố định là loại acid (HNO₃), tốc độ khuấy (200 vòng/phút) và tỷ lệ rắn/lỏng (1/3). Các yếu tố đưa vào quy hoạch thực nghiệm là nồng độ acid, nhiệt độ và thời gian hòa tách. Bài toán đặt ra là tìm điều kiện hòa tách phù hợp (nồng độ acid (Z₁, M), nhiệt độ (Z₂, °C) và thời gian hòa tách (Z₃, phút) để có hiệu suất thu hồi La³⁺ (hàm mục tiêu - Y_{La}) đạt giá trị lớn nhất. Bên cạnh đó, việc quy hoạch thực nghiệm còn có thể cho điều kiện để thu được độ tinh khiết La thu hồi cao nhất, khi đó hiệu suất thu hồi Al³⁺ (hàm mục tiêu Y_{Al}) cần đạt cực tiểu. Thí nghiệm tối ưu được bố trí theo phương pháp đáp

Bảng 3. Bố trí thí nghiệm tối ưu quá trình ngâm chiết La từ xúc tác thải FCC theo RMS-CCD và kết quả hiệu suất thu hồi La (Y_{La}) và Al (Y_{Al})

Thí nghiệm	x_1	x_2	x_3	Z_1	Z_2	Z_3	Y_{La}	Y_{Al}
1	1	1	1	4	80	180	87	50
2	-1	-1	1	1	40	180	53	21
3	1	-1	1	4	40	180	81	36
4	-1	1	1	1	80	180	59	29
5	1	1	-1	4	80	30	83	44
6	-1	-1	-1	1	40	30	47	14
7	1	-1	-1	4	40	30	75	36
8	-1	1	-1	1	80	30	52	26
9	1	0	0	4	60	105	84	47
10	-1	0	0	1	60	105	46	13
11	0	1	0	2.5	80	105	85	43
12	0	-1	0	2.5	40	105	77	33
13	0	0	1	2.5	60	180	84	40
14	0	0	-1	2.5	60	30	79	36
15	0	0	0	2.5	60	105	83	39

ứng bề mặt (RMS) với mô hình Central composite với $2k + 2k + 1$, với 3 yếu tố, do đó số thí nghiệm là $N = 23 + 2,3 + 1 = 15$ cùng với 2 thí nghiệm bổ sung ở tâm phương án. Bảng 2 trình bày mức thí nghiệm của các yếu tố. Qua đó, ma trận thí nghiệm được bố trí như Bảng 3.

Kết quả Bảng 3 cho thấy phương trình hồi quy cho Y_{La} và Y_{Al} có thể được thiết lập như sau:

$$Y_{La} = 81,18 + 15,29x_1 + 2,04x_2 + 2,3x_3 + 1,45x_1x_2 - 0,63x_1x_3 + 1,21x_2x_3 - 15,64x_{12} - 0,61x_{22} + 2,24x_{32}$$

với hệ số hồi quy $R^2 = 0,96$.

$$Y_{Al} = 38,2 + 11,03x_1 + 2,87x_2 + 1,91x_3 + 3,13x_1x_2 - 0,35x_1x_3 + 3,17x_2x_3 - 6,98x_{12} + 0,74x_{22} + 0,037x_{32}$$

với hệ số hồi quy $R^2 = 0,98$

Qua đó, giá trị hiệu suất thu hồi La tối đa Y_{RE}^* có thể thu được nhờ phần mềm Excel (Solver) là:

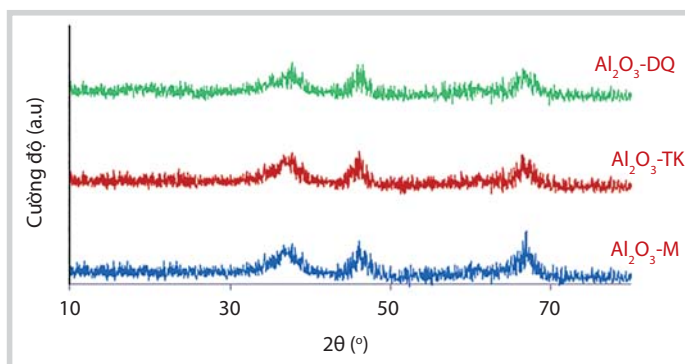
$$Y_{RE}^* = 91\% \text{ và } Y_{Al}^* = 52,2\% \text{ tại } Z_{1RE}^* = 4M; Z_{2RE}^* = 80^\circ C; Z_{3RE}^* = 180 \text{ phút.}$$

Trong trường hợp muốn tối ưu cả 2 mục tiêu là hiệu suất thu hồi La cao nhất (Y_{La}^{opt}) ứng với hiệu suất thu hồi Al (Y_{Al}^{opt}) thấp nhất. Kết quả thu được từ Excel-Solver:

$$Y_{RE}^{opt} = 79\% \text{ và } Y_{Al}^{opt} = 35\% \text{ ứng với } Z_1^{opt} = 1M; Z_2^{opt} = 80^\circ C; Z_3^{opt} = 30 \text{ phút;}$$

Trên cơ sở quy hoạch thực nghiệm và giải bài toán tối ưu đa mục tiêu, các kết quả có thể thu được như sau:

Nếu muốn tối ưu hiệu suất thu La^{3+} trong khi lượng Al^{3+} tan ra ở mức thấp thì điều kiện hòa tách



Hình 7. So sánh cấu trúc sản phẩm của 3 mẫu $\gamma-Al_2O_3$ được tổng hợp từ các nguồn khác nhau

như sau: nồng độ acid 4M; nhiệt độ hòa tách $40^\circ C$ và thời gian 180 phút. Tương ứng với điều kiện này, hiệu suất thu hồi đạt 79% và hiệu suất độ thu hồi Al đạt 35%;

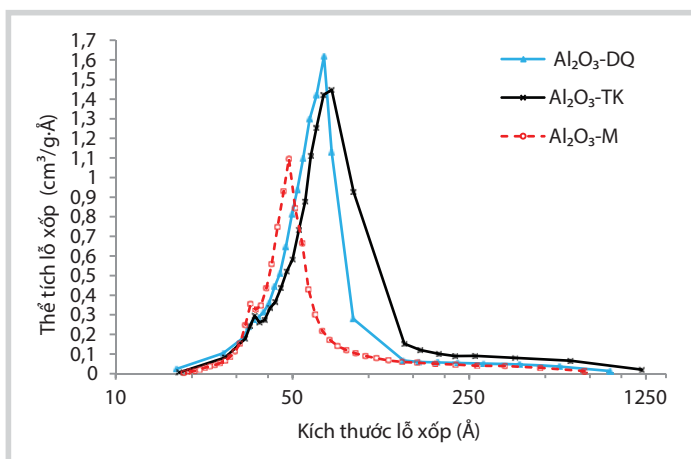
Trong trường hợp chọn hiệu suất thu hồi La^{3+} là thông số ưu tiên thì điều kiện hòa tách như sau: nồng độ acid 4M; nhiệt độ hòa tách $80^\circ C$ và thời gian 180 phút. Tương ứng với điều kiện này, hiệu suất thu hồi La^{3+} 91% và hiệu suất thu hồi Al^{3+} là 52%.

3.3. Tổng hợp $\gamma-Al_2O_3$ từ bã rắn sau thu hồi đất hiếm

Sau quá trình hòa tách thì bã rắn còn lại vẫn chủ yếu chứa các thành phần Si, Al và các tạp chất kim loại khác ở hàm lượng thấp. Ở điều kiện tối ưu, hiệu suất thu hồi La thì tỷ lệ Al_2O_3 còn lại trong bã rắn là 24% (phân tích bằng XRF). Nhóm tác giả khảo sát khả năng tận thu bã rắn này để tổng hợp chất mang xốp $\gamma-Al_2O_3$ theo quy trình đã được phát triển trước đây [9]. Đồng thời, sản phẩm thu được (Al_2O_3 -DQ) cũng được so sánh với $\gamma-Al_2O_3$ tổng hợp theo phương pháp đồng nhỏ giọt từ hóa chất tinh khiết $Al(NO_3)_3$ (ký hiệu là Al_2O_3 -TK) theo quy trình được mô tả trong [9] và sản phẩm $\gamma-Al_2O_3$ thương mại của Merck (ký hiệu là Al_2O_3 -M).

Bảng 4. Kết quả BET của các mẫu Al_2O_3 tổng hợp và Al_2O_3 thương mại

Tên mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	Kích thước trung bình lỗ xốp (Å)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)
Al_2O_3 -M	130	52	0,25
Al_2O_3 -DQ	224	74	0,41
Al_2O_3 -TK	270	86	0,58



Hình 8. Phân bố kích thước lỗ xốp và diện tích bề mặt của các mẫu Al_2O_3 -DQ, Al_2O_3 -TK và Al_2O_3 -M

Hình 7 cho thấy sản phẩm Al_2O_3 -DQ thu được có các peak đặc trưng của cấu trúc γ - Al_2O_3 tương tự như mẫu Al_2O_3 -M ở các góc 2θ tương ứng là 39° , 46° , 67° , chứng tỏ có sự hình thành cấu trúc γ - Al_2O_3 .

Kết quả BET ở Bảng 4 cho thấy, diện tích bề mặt riêng (SBET) Al_2O_3 -DQ đạt $224\text{m}^2/\text{g}$ và có sự tương đồng với kết quả thu được từ nghiên cứu [9] (mẫu γ - Al_2O_3 thu được từ nghiên cứu này đạt $213\text{m}^2/\text{g}$). Hình 8 cũng cho thấy mẫu Al_2O_3 tổng hợp từ bã rắn sau thu hồi đất hiếm có phân bố kích thước lỗ xốp hẹp hơn so với mẫu Al_2O_3 tổng hợp từ $Al(NO_3)_3$ tinh khiết và tập trung ở khoảng 7 - 8nm.

4. Kết luận

Nghiên cứu của nhóm tác giả đã giới thiệu quy trình thu hồi La^{3+} từ xúc tác FCC thải của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất và tái chế bã rắn sau thu hồi La^{3+} thành vật liệu xốp Al_2O_3 . Quá trình thu hồi đã được nghiên cứu tối ưu các thông số thực nghiệm thông qua quy hoạch thực nghiệm. Kết quả cho thấy độ thu hồi đến 91% La^{3+} có thể đạt được với acid HNO_3 4M; nhiệt độ hòa tách 80°C , thời gian 180 phút, tốc độ khuấy 200 vòng/phút, tỷ lệ rắn/lỏng = 1/3. Sau đó, bã rắn còn lại sau thu hồi La^{3+} cũng được sử dụng để tổng hợp γ - Al_2O_3 theo quy trình đơn giản. Sản phẩm tổng hợp được có diện tích bề mặt riêng $224\text{m}^2/\text{g}$, kích thước lỗ xốp phân bố trong khoảng 7 - 8nm. Sản phẩm này có thể ứng dụng làm chất mang cho các hệ xúc tác khác hoặc chất hấp phụ. Kết quả của nghiên cứu này mở ra một cách tiếp cận tiềm năng để xử lý hiệu quả, kinh tế nguồn xúc tác FCC thải của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất.

Tài liệu tham khảo

1. R.Sadeghbeigi. *Fluid catalytic cracking handbook (2nd edition) - Chapter 3 - FCC catalysts*. Gulf Professional Publishing. 2000: p. 84 - 124.
2. Nguyễn Thị Châm, Nguyễn Mạnh Hà, Tạ Quang Minh. *Nghiên cứu khả năng sử dụng chất xúc tác RFCC qua sử dụng của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất làm phụ gia xi măng*. Tạp chí Dầu khí. 2013; 11: trang 43 - 50.
3. B.Alexandre, N.Gérain, A.Van Lierde. *Recovery of rare earths from spent FCC catalysts*. Non-Ferrous Metallurgy-Present and Future. 1991.
4. Koen Binnemans, Peter Tom Jones, Bart Blanpain, Tom Van Gerven, Yongxiang Yang, Allan Walton, Matthias Buchert. *Recycling of rare earths: a critical review*. Journal of Cleaner Production. 2013; 51: p. 1 - 22.
5. A.A.Vierheilig. *Methods of recovering rare earth elements*. 2014.
6. Xingtao Gao, William Todd Owens. *Process for metal recovery from catalyst waste*. WO 2012082597A2. 2012.
7. Valentina Innocenzi, Francesco Ferella, Ida De Michelis, Francesco Vegliò. *Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015; 24: p. 92 - 97.
8. Qingtao Fu, Tingting He, lianqing Yu, Yongming Chai, Chenguang Liu. *Synthesis and characterization of γ -alumina nanospheres templated by lauric acid*. Journal of Natural Gas Chemistry. 2010; 19(6): p. 557 - 559.
9. M.B.Yue, T.Xue, W.Q.Jiao, Y.M.Wang, M.Y.He. *CTAB directed synthesis of mesoporous γ -alumina promoted by hydroxy carboxylate: The interplay of tartrate and CTAB*. Solid State Sciences. 2011; 13(2): p. 409 - 416.

10. Bùi Vĩnh Tường, Hà Lưu Mạnh Quân, Lê Phúc Nguyên, Đặng Thanh Tùng. *Nghiên cứu tổng hợp và phát triển γ - Al_2O_3 từ nguồn hydroxide nhôm Tân Bình để làm chất mang cho các hệ xúc tác sử dụng trong tổng hợp hóa dầu*. Tạp chí Dầu khí. 2013; 4: trang 28 - 35.
11. Živorad R. Lazic. *Design of experiments in chemical engineering: A practical guide*. Wiley-VCH. 2004.
12. Neda Zangeneh, Alireza Azizian, Leonard Lye, Radu Popescu. *Application of response surface methodology in numerical geotechnical analysis*. University of Newfoundland. 2002.
13. ASTM D3906. *Standard test method for determination of relative X-ray diffraction intensities of faujasite-type zeolite-containing materials*. 2007.
14. ASTM D4365. *Standard test method for determining micropore volume and zeolite area of a catalyst*. 2013.

Optimisation of leaching procedure to recover La^{3+} from spent FCC catalyst of Dung Quat refinery using HNO_3

Tran Vinh Loc^{1,2}, Le Phuc Nguyen¹, Nguyen Van Hieu¹
Pham Thi Hai Yen¹, Ngo Thuy Phuong¹, Tran Van Tri¹
Dang Thanh Tung¹, Le Thi Hoai Nam^{1,2}, Nguyen Anh Duc¹
¹Vietnam Petroleum Institute
²Vietnam Academy of Science and Technology
Email: nguyenlp.pvpro@vpi.pvn.vn

Summary

This work aims to determine the optimum condition of acid leaching procedure to recover La^{3+} from spent FCC catalyst of Dung Quat Refinery. The response surface method was then applied on the basis of a three-level Box-Behnken experimental design. The leaching yields of La^{3+} and aluminum were taken as the response variables, whereas the concentration of nitric acid (X_1 , mol/L), leaching temperature (X_2 , °C) and leaching time (X_3 , min), were considered as the independent variables (factors). A mathematical model to describe the relationship between the response variables and the independent ones was proposed. 91% of La^{3+} was recovered while the Al^{3+} leaching yield was 52% under the optimum conditions of leaching time 180 min, HNO_3 concentration 4mol/L, and leaching temperature 80°C. The most influential factors on the leaching yield of La^{3+} and Al^{3+} were determined as HNO_3 concentration and the leaching temperature. The proposed model equations using response surface methodology show a good agreement with the experimental data, with the correlation coefficients (R^2) of 0.967 for La^{3+} recovery and 0.923 for Al^{3+} recovery. The solid waste after La^{3+} leaching can be used as raw material for gamma alumina synthesis.

Key words: Spent FCC catalyst, La^{3+} , leaching, γ - Al_2O_3 , Box-Behnken, HNO_3 , Dung Quat Refinery.