

KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN QUÁ TRÌNH GIẢM HOẠT TÍNH CỦA XÚC TÁC CRACKING FCC

TS. Nguyễn Hoài Thu, ThS. Ngô Thúy Phương
 KS. Nguyễn Xuân Hợp, KS. Nguyễn Sura
 KTV. Trần Văn Trí, KS. Vũ Mạnh Duy, KS. Hà Lưu Mạnh Quân
 Viện Dầu khí Việt Nam
 KS. Bùi Ngọc Dương
 Tập đoàn Dầu khí Việt Nam

Tóm tắt

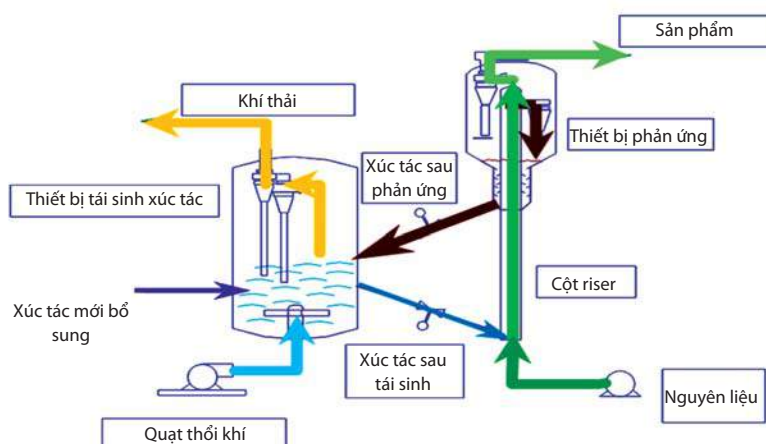
Phương pháp giảm hoạt tính xúc tác cracking theo quy trình tuần hoàn propylene (Cyclic Propylene Steaming - CPS) được xem là phương pháp tốt nhất để mô phỏng xúc tác cân bằng trong phòng thí nghiệm. Sử dụng phương pháp CPS, xúc tác mới được tẩm kim loại và được giảm hoạt tính dưới tác động của nhiệt độ, hơi nước theo các chu trình oxy hóa khử được lập sẵn. Bằng cách thay đổi các thông số trong phương pháp giảm hoạt tính này có thể áp dụng cho nhiều loại xúc tác cân bằng có các đặc trưng hóa lý khác nhau. Trong đó, thay đổi nhiệt độ giảm hoạt tính là cách đơn giản nhất để mô phỏng xúc tác FCC cân bằng.

Nghiên cứu này đánh giá tác động của nhiệt độ giảm hoạt tính đến các đặc trưng hóa lý, hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác giả lập. Kết quả thực nghiệm chứng minh nhiệt độ ảnh hưởng khá lớn đến các tính chất hóa lý và hoạt tính của xúc tác; nhiệt độ giảm hoạt tính cao làm giảm diện tích bề mặt, hàm lượng acid và kích thước ô mạng cơ sở của xúc tác giảm dẫn đến độ chuyển hóa của xúc tác giảm theo. Giảm hoạt tính tại nhiệt độ cao hơn nhiệt độ trong thiết bị FCC là công cụ hữu hiệu để mô phỏng quá trình già hóa của xúc tác trong thực tế.

1. Mở đầu

Cracking xúc tác là quá trình chuyển hóa các phân đoạn hydrocarbon có nhiệt độ sôi cao, phân tử lượng lớn thành các sản phẩm nhẹ hơn có giá trị kinh tế cao như xăng, diesel, các sản phẩm khí... Phân xưởng cracking xúc tác bao gồm 2 cụm thiết bị chính: cụm phản ứng và cụm tái sinh (Hình 1). Quá trình cracking xúc tác là quá trình liên tục trong đó nguyên liệu được gia nhiệt trước khi tiếp xúc với dòng xúc tác tái sinh trong cụm thiết bị phản ứng. Tại đây diễn ra phản ứng cracking có chọn lọc để ưu tiên cho các sản phẩm lỏng. Phản ứng cracking thực hiện các phân cắt liên kết C-C và là phản ứng thu nhiệt nên được tiến hành ở nhiệt độ cao, khoảng 500 - 550°C trong thời gian rất ngắn (chỉ vài giây, nhưng cũng đủ làm xúc tác bị mất hoạt tính do cốc che phủ trên bề mặt xúc tác). Ngoài ra, tại đây xúc tác cũng chịu một số tác động làm giảm hoạt tính và thay đổi tính chất hóa lý như: nhiễm độc kim loại sắt, niken, vanadium... từ nguyên liệu.

Sau khi tách ra khỏi dòng hơi hydrocarbon, xúc tác được luân chuyển đến cụm thiết bị tái sinh để đốt cháy một phần hay hoàn toàn lượng cốc bám trên bề mặt xúc tác tại nhiệt độ 650 - 750°C. Quá trình tái sinh làm cho xúc tác lấy lại được phần lớn hoạt tính để tiếp tục thực hiện quá trình cracking xúc tác. Tuy nhiên, môi trường nhiệt độ cao cùng với sự có mặt của hơi nước sinh ra từ quá trình đốt cốc tác động mạnh mẽ đến quá trình loại nhôm,



Hình 1. Sơ đồ công nghệ điển hình cho quá trình cracking xúc tác

phá vỡ cấu trúc của zeolite - thành phần chính của xúc tác FCC, gây giảm hoạt tính của xúc tác. Để bù phần hoạt tính bị mất, xúc tác mới được bổ sung vào trong thiết bị tái sinh trước khi đưa vào thiết bị phản ứng. Lượng xúc tác mới này ngoài việc tăng hoạt tính cho xúc tác còn bù lại mất mát về khối lượng ở các thiết bị cyclone hay lượng xúc tác được rút ra khi hàm lượng kim loại tăng cao. Có thể thấy, xúc tác FCC cân bằng là hỗn hợp của nhiều hạt xúc tác có thời gian lưu trong thiết bị phản ứng - tái sinh khác nhau, gồm xúc tác mới có hoạt tính cao, ít kim loại (thời gian lưu trong thiết bị ngắn) và xúc tác cũ có hoạt tính thấp, nhiều kim loại tích tụ trên bề mặt (thời gian lưu trong thiết bị dài).

Do phân xưởng cracking xúc tác có ảnh hưởng lớn đến quá trình vận hành và lợi nhuận của nhà máy nên các nhà máy lọc dầu thường xuyên đánh giá các loại xúc tác mới, nâng cao hiệu quả sử dụng xúc tác cũng như đáp ứng những thay đổi về nguyên liệu, chế độ vận hành và cơ cấu sản phẩm. Việc đánh giá xúc tác mới thường được thực hiện trong phòng thí nghiệm hay quy mô pilot. Hoàn toàn lý tưởng nếu xúc tác sử dụng để đánh giá là xúc tác cân bằng. Tuy nhiên, khi đó mẫu xúc tác mới phải đưa vào sử dụng ở phân xưởng cracking trong thời gian nhất định. Việc đưa xúc tác mới vào thẳng phân xưởng cracking chỉ để có mẫu thử nghiệm so sánh là không thực tế. Thêm vào đó, xúc tác cân bằng lúc này sẽ không đồng nhất và bao gồm nhiều loại xúc tác khác nhau, cả xúc tác đang sử dụng trong thiết bị cracking và xúc tác mới đưa vào. Vì vậy, cần phải giảm hoạt tính xúc tác trong phòng thí nghiệm để giả lập xúc tác cân bằng dự kiến sẽ thu được khi đưa xúc tác mới vào sử dụng.

Giảm hoạt tính xúc tác là bước đầu tiên trong chuỗi các bước đánh giá hoạt tính xúc tác [1] và được xem là phần quan trọng nhất do kết quả sẽ được sử dụng làm cơ sở cho các bước đánh giá tiếp theo. Vấn đề lớn nhất trong việc giảm hoạt tính xúc tác là phải thu hẹp thời gian thực tế (kéo dài nhiều tuần/tháng) thành giờ mà vẫn mô phỏng được quá trình già hóa xúc tác tương tự trong thực tế. Để làm được điều này, các điều kiện giảm hoạt tính trong phòng thí nghiệm phải khắc nghiệt hơn, cụ thể nhiệt độ và hàm lượng hơi nước trong thiết bị giảm hoạt tính chuyên dụng cao hơn nhiều so với thực tế tại phân xưởng cracking xúc tác. Bảng 1 trình bày các phương pháp giảm hoạt tính xúc tác có xét đến ảnh hưởng của kim loại được so sánh với nhau và so sánh với quá trình giảm hoạt tính trong thực tế [2 - 7].

Phương pháp cấy kim loại tuần hoàn mô phỏng khá chính xác quá trình giảm hoạt tính của xúc tác trong thực tế. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là phức tạp, tốn thời gian, lượng xúc tác sử dụng lớn và khó áp dụng trong phòng thí nghiệm khi muốn đánh giá nhanh nhiều loại xúc tác cùng lúc. Phương pháp cấy kim loại tuần hoàn thường được áp dụng khi thực hiện đánh giá xúc tác trên các thiết bị pilot hay tăng sôi trong khi hai phương pháp Mitchell và tuần hoàn propylene được áp dụng phổ biến trong phòng thí nghiệm trên các thiết bị đánh giá xúc tác tăng cố định. Phân tích cho thấy giảm hoạt tính bằng phương pháp tuần hoàn propylene là thích hợp khi muốn thực hiện ở quy mô nhỏ và tiết kiệm thời gian và phương pháp này có thể mô phỏng tương đối chính xác quá trình giảm hoạt tính trong điều kiện thực tế. Vì thế, giảm hoạt tính xúc tác theo phương pháp tuần hoàn propylene được chọn trong nghiên cứu này để khảo sát quá trình giảm hoạt tính xúc tác.

Khả năng thực hiện việc giảm hoạt tính xúc tác theo phương pháp tuần hoàn propylene khá dễ dàng. Quy trình giảm hoạt tính này chịu tác động của nhiều thông số như: số vòng oxy hóa khử (thời gian giảm hoạt tính), nhiệt độ giảm hoạt tính, hàm lượng hơi nước, nồng độ oxy hay nồng độ kim loại [3, 4]. Bằng cách thay đổi các thông số trên, có thể mô phỏng khá chính xác tính chất của xúc tác cân bằng. Tuy nhiên, nhóm tác giả chưa thấy một nghiên cứu cụ thể nào khảo sát về chi tiết về ảnh hưởng của nhiệt độ trong phương pháp tuần hoàn propylene đến các tính chất của xúc tác giả lập cân bằng.

Khi giả lập xúc tác trong phòng thí nghiệm, nhiệt độ giảm hoạt tính và thời gian giảm hoạt tính thường có mối tương quan ngược nhau. Nhiệt độ càng cao thì thời gian giảm hoạt tính cần thiết càng ngắn và ngược lại. Khi giả lập xúc tác theo phương pháp thủy nhiệt (không xét đến ảnh hưởng của kim loại), một số biện pháp thường dùng là: i) giảm hoạt tính tại nhiệt độ cao (800 - 820°C) trong thời gian ngắn (2 - 6 giờ); ii) giảm hoạt tính ở nhiệt độ thấp (730 - 770°C) trong thời gian dài (tới 24 giờ) hay iii) pha trộn giữa xúc tác giảm hoạt tính trong điều kiện (nhiệt độ thấp trong thời gian ngắn) không khắc nghiệt hay xúc tác mới với xúc tác bị giảm hoạt tính trong điều kiện khắc nghiệt [8]. Do đó, mục tiêu của nghiên cứu này là tìm quy luật tác động của nhiệt độ giảm hoạt tính xúc tác trong phương pháp tuần hoàn propylene đến xúc tác giả lập cân bằng dựa trên các đặc trưng hóa lý, hoạt tính và độ chọn lọc để từ đó có thể dự đoán được mức độ ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình giảm hoạt tính xúc tác cracking.

Bảng 1. So sánh các phương pháp giảm hoạt tính xúc tác trong phòng thí nghiệm và trong điều kiện thực tế

Đặc tính	Phương pháp Mitchell	Phương pháp tuần hoàn propylene	Phương pháp cấy kim loại tuần hoàn	Trong điều kiện thực tế
Phương pháp thực hiện	Xúc tác có tấm kim loại từ các dung dịch muối được nung và giảm hoạt tính trong môi trường thủy nhiệt	Xúc tác tấm kim loại từ các dung dịch muối được nung và giảm hoạt tính qua các vòng oxy hóa - khử với sự có mặt của hơi nước, khí oxy, khí SO ₂ và khí propylene ở nhiệt độ cao	Xúc tác được cấy kim loại và giảm hoạt tính dần dần qua quá trình cracking với nguyên liệu chứa nhiều kim loại, stripping và tái sinh nhiều lần	Xúc tác bị kim loại lắng đọng, giảm hoạt tính dần dần và liên tục trong các thiết bị phản ứng và hoàn nguyên
Ảnh hưởng của nguyên liệu	Không dùng nguyên liệu trong quá trình giảm hoạt tính	Không dùng nguyên liệu trong quá trình giảm hoạt tính	Sử dụng nguyên liệu bất kỳ chứa hàm lượng kim loại cao.	Nguyên liệu sử dụng cho nhà máy
Môi trường giảm hoạt tính	Trơ hay oxy hóa	Oxy hóa - khử	Oxy hóa - khử	Oxy hóa - khử
Ảnh hưởng của vanadium	Vanadium ở trạng thái oxy hóa +5, trạng thái linh động và nguy hiểm nhất, dễ tạo acid vanadium, phá hủy cấu trúc zeolite	Vanadium thay đổi trạng thái oxy hóa +5, +3 theo từng chu kỳ; Lúc này vanadium kém linh động hơn, khả năng phá hủy cấu trúc zeolite giảm và tạo cấu trúc bền vững vanadate	Vanadium thay đổi trạng thái oxy hóa +5, +3 theo từng chu kỳ. Lúc này vanadium kém linh động hơn, khả năng phá hủy cấu trúc zeolite giảm và tạo cấu trúc bền vững vanadate	Vanadium tồn tại nhiều trạng thái oxy hóa khác nhau: +3, +4, +5. Tỷ lệ thời gian vanadium ở từng trạng thái phụ thuộc vào điều kiện tái sinh
Ảnh hưởng của niken	Niken ở trạng thái oxy hóa +2,0	Trạng thái oxy hóa của niken thay đổi theo chu kỳ +2,0	Trạng thái oxy hóa của niken thay đổi theo chu kỳ +2,0	Trạng thái oxy hóa của niken thay đổi theo chu kỳ +2,0
Hoạt tính tách H ₂ của vanadium/niken	0,6	0,25	0,25	-
Phân bố kim loại	Đồng nhất	Đồng nhất	Tập trung bên ngoài hạt xúc tác	Với niken: trên bề mặt xúc tác; Vanadium: cả bên ngoài lẫn bên trong tinh thể zeolite
Mức độ già hóa kim loại	Đồng nhất	Đồng nhất	Không đồng nhất	Không đồng nhất
Thời gian giảm hoạt tính (không tính thời gian gia nhiệt)	Tối đa 24 giờ	Khoảng 30 giờ	Khoảng 50 giờ	Nhiều tháng (tùy thuộc vào nhà máy)
Hàm lượng hơi nước	100%	50%	65%	Tối đa 25%
Nhiệt độ giảm hoạt tính (°C)	760 - 830			Thiết bị tái sinh 1: 600 - 700 Thiết bị tái sinh 2: 700 - 800
Khả năng thực hiện	Dễ dàng	Dễ dàng	Lâu và khó áp dụng hàng loạt	Dễ và lâu dài

2. Thực nghiệm

2.1. Giảm hoạt tính xúc tác

Xúc tác mới được cung cấp bởi hãng Grace Davison được sử dụng trong các thí nghiệm giảm hoạt tính theo phương pháp tuần hoàn propylene. Theo đó, xúc tác mới trước khi tiến hành giảm hoạt tính được nung tại 540°C

trong vòng 3 giờ sau đó đem tẩm với dung dịch muối vanadium naphthenate 3% và niken octoate 10% trong dung môi isooctane với hàm lượng vanadium và niken tương ứng là 200ppm và 1.800ppm. Xúc tác tấm kim loại tiếp tục được sấy qua đêm ở 150°C và tiếp tục nung ở 620°C trong 5 giờ. Sau đó, tiến hành giảm hoạt tính xúc tác trong thiết bị CPS chuyên dụng cung cấp bởi hãng

Grace Davison tại các nhiệt độ khác nhau lần lượt là 751°C, 774°C, 796°C và 818°C.

Điều kiện và quy trình thí nghiệm giảm hoạt tính xúc tác theo phương pháp tuần hoàn propylene như sau [9]:

- Thổi N₂ phía trên lớp xúc tác (3 lần/phút) trong suốt quá trình để tránh xúc tác tiếp xúc với dòng oxy;
- Gia nhiệt cho thiết bị: từ nhiệt độ phòng đến 707°C có thổi dòng N₂ qua thiết bị với lưu lượng 350ml/phút;
- Tiến hành 31 vòng oxy hóa khử như sau:
 - + Gia nhiệt từ 707°C đến nhiệt độ giảm hoạt tính mong muốn đồng thời với thực hiện 2 vòng oxy hóa khử;
 - + Ở nhiệt độ giảm hoạt tính mong muốn, thực hiện tiếp tục 29 vòng oxy hóa khử. Quá trình oxy hóa khử gồm có các bước sau: Quá trình khử: 5% C₃H₆/50% N₂ + 50% hơi nước trong 30 phút; 50% N₂ + 50% hơi nước trong 2 phút; quá trình oxy hóa: 4.000 ppm SO₂/50% không khí + 50% hơi nước trong 6 phút; 50% N₂ + 50% hơi nước trong 2 phút.
 - Thực hiện quá trình khử ở vòng thứ 32 trong vòng 30 phút;
 - Làm nguội đến nhiệt độ phòng.

Xúc tác được giảm hoạt tính qua 31 vòng oxy hóa khử (khoảng 21 giờ) mô phỏng cho quá trình hoàn nguyên và cracking của xúc tác trong thực tế. Khoảng thời gian này được các hãng xúc tác đề xuất thực hiện để nhằm giảm hoạt tính xúc tác một cách tương đối, tương tự như thời gian 5 giờ thường được áp dụng để giảm hoạt tính xúc tác theo phương pháp thủy nhiệt [10]. Mục đích của việc thêm khí SO₂ trong chu trình oxy hóa ngoài việc mô phỏng lượng khí SO₂ sinh ra từ việc đốt cốc trong thiết bị tái sinh mà còn nhằm đánh giá chức năng bẫy vanadium của xúc tác.

2.2. Đánh giá xúc tác

Các đặc trưng cơ bản của xúc tác mới và xúc tác giả lập cân bằng (Scat) gồm diện tích bề mặt, thể tích và phân bố lỗ xốp, cấu trúc ô mạng cơ sở và thành phần nguyên tố. Các tính chất này được đo trên các thiết bị Micromeritic ASAP 2000, D8 Advance, S4 Pioneer đặt tại Phòng thí nghiệm đánh giá xúc tác của Trung tâm

Nghiên cứu và Phát triển Chế biến Dầu khí (PVPro), Viện Dầu khí Việt Nam (VPI) theo các tiêu chuẩn ASTM lần lượt tương ứng cho từng thiết bị là ASTM D 3663 [11], ASTM D 4365 [12], ASTM D 3942 [13] và ASTM D 7085 [14]. Tính acid của xúc tác được đo theo phương pháp giải hấp theo chương trình nhiệt độ với khí có tính chất bazơ như NH₃ (NH₃-TPD). Thí nghiệm đo NH₃-TPD được thực hiện trên thiết bị Autochem II 2920 (hãng Micromeritics) đặt tại Đại học Bách khoa Hà Nội.

Xúc tác giả lập cân bằng được đánh giá hoạt tính và độ chọn lọc trên thiết bị đánh giá hoạt tính SCT-MAT (Short Contact Time Micro Activity Test) trên cùng một loại nguyên liệu chuẩn VGO theo tiêu chuẩn ASTM D 5154 [15]. Phản ứng cracking thực hiện trên hệ thống phản ứng cracking với tầng xúc tác cố định trong đó lượng xúc tác thay đổi (từ 1,5 - 7,5g) được tiếp xúc với nguyên liệu (cố định khối lượng 1,75g) trong khoảng thời gian ngắn (~ 12 giây) ở nhiệt độ 560°C. Tính chất của loại nguyên liệu này được thể hiện trên Bảng 2. Sản phẩm của quá trình cracking được phân tích trên các thiết bị sắc ký khí phân tích khí dầu mỏ (Refinery Gas Analysis, RGA), sắc ký khí chưng cất mô phỏng (GC SIMDIS), sắc ký khí phân tích chi tiết hydrocarbon (Detail Hydrocarbon Analysis, GC-DHA). Thành phần cốc trên xúc tác được xác định bằng phương pháp đốt cốc và đo hàm lượng CO, CO₂ tạo thành bằng hấp thụ hồng ngoại.

Bảng 2. Tính chất nguyên liệu VGO

TT	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị đo	Phương pháp	Kết quả
1	Khối lượng riêng ở 15°C	%kl	ASTM D70	0,8976
2	API	-	-	26,1
3	Hàm lượng cặn carbon	%kl	ASTM D 189-01	0,03
4	Hàm lượng asphalten	%kl	IP-143-90	0,031
5	Hàm lượng nhựa	%kl	GOST 11858-66	1,384
6	Hàm lượng paraffin	%kl	UOP A 46-85	12,45
7	Hàm lượng vanadium	ppm	ICP	< 0,1
8	Hàm lượng niken	ppm	ICP	< 0,1
9	Điểm anilin	°C	ASTM D 611-01a	97,6
10	Hàm lượng sắt	ppm	ICP	0,43
11	Hàm lượng canxi	ppm	ICP	< 0,1
12	Hàm lượng natri	ppm	ICP	< 0,1
13	Hàm lượng đồng	ppm	ICP	< 0,1
14	Hàm lượng lưu huỳnh	%kl	ASTM D 4294-03	0,167
15	Chỉ số acid	mg KOH/g	ASTM D 664-89	0,204
16	Chiết xuất ở 20°C Chiết xuất ở 60°C	-	ASTM D 1747-09	1,4905 1,4765
17	Độ nhớt ở 50°C	cSt	ASTM D 445-04	26,67
18	Khối lượng phân tử	-	TCN 29-02	391,02

Độ chuyển hóa của xúc tác được tính theo công thức:

$$\text{Độ chuyển hóa (conversion)} = \% \text{kl khí} + \% \text{kl xăng} + \% \text{kl cốc} = 100\% - \% \text{kl LCO} - \% \text{kl HCO}$$

Độ chọn lọc của sản phẩm được tính là thương số của hiệu suất và độ chuyển hóa.

3. Kết quả và thảo luận

Xúc tác cracking trong nhà máy trải qua nhiều chu trình phản ứng - tái sinh với các nhiệt độ khác nhau. Xúc tác bị mất hoạt tính chủ yếu là do điều kiện khắc nghiệt của môi trường thủy nhiệt trong thiết bị tái sinh, tuy nhiên thường không vượt quá 800°C. Trong nghiên cứu này, nhiệt độ giảm hoạt tính của xúc tác được khảo sát trong khoảng rộng từ 751 - 816°C.

3.1. Các đặc trưng hóa lý của xúc tác giả lập

Nhiệt độ giảm hoạt tính trong thiết bị CPS có ảnh hưởng khá lớn đến các tính chất hóa lý của các mẫu xúc tác giả lập (Bảng 3). Nhiệt độ giảm hoạt tính tăng lên dẫn đến sự sụt giảm của diện tích bề mặt, tỷ lệ Z/M cũng như kích thước ô mạng cơ sở và độ acid của mẫu xúc tác giả lập.

Nhiệt độ giảm hoạt tính của xúc tác càng cao thì môi trường giảm hoạt tính càng khắc nghiệt, dẫn đến diện tích bề mặt của xúc tác giảm nhanh. Các thí nghiệm giảm hoạt tính có khoảng chênh lệch nhiệt độ khá đều nhau khoảng 22°C nhưng kết quả ở Bảng 3 và Hình 2 cho thấy độ giảm của diện tích bề mặt không bằng nhau. Ở khoảng nhiệt độ dưới 800°C, diện tích bề mặt tổng giảm khá đều nhưng khi xúc tác bị giảm hoạt tính tại nhiệt độ trên 800°C, có thể thấy rõ diện tích bề mặt giảm đột ngột; khoảng chênh lệch diện tích bề mặt giữa 2 nhiệt độ

liên tiếp 796 - 816°C gấp 3 lần so với khoảng chênh lệch diện tích bề mặt giữa 2 nhiệt độ liên tiếp trong khoảng 751 - 796°C. Diện tích bề mặt tổng của xúc tác giảm nhanh ở khoảng nhiệt độ trên 800°C là do sự suy giảm nhanh của diện tích bề mặt zeolite, trong khi diện tích bề mặt chất nền vẫn duy trì mức giảm khoảng 4 - 5% cho mỗi khoảng tăng nhiệt độ.

Nhóm nghiên cứu Chester và Stover nhấn mạnh rằng với xúc tác cracking tồn tại 2 cơ chế giảm hoạt tính khác nhau, phụ thuộc vào nhiệt độ cho cả zeolite và chất nền [16]. Độ tinh thể cũng như cấu trúc của zeolite giảm mạnh tại khoảng nhiệt độ cao (từ 730 - 840°C) trong khi với chất nền thì nhiệt độ giảm hoạt tính thấp hơn từ 590 - 730°C, chủ yếu do cấu trúc xếp suy giảm. Andersson và Myrstad cũng đánh giá độ bền thủy nhiệt thông qua chỉ tiêu diện tích bề mặt của các xúc tác khác nhau không chứa kim loại được giảm hoạt tính bằng phương pháp thủy nhiệt trong khoảng nhiệt độ từ 760 - 830°C trong 16 giờ [17].

Kết quả thí nghiệm cho thấy ở trên 800°C độ bền thủy nhiệt của các mẫu xúc tác khảo sát kém đi, diện tích bề mặt của các mẫu xúc tác này giảm nhanh. Tuy nhiên, nhóm tác giả chỉ đánh giá độ bền thủy nhiệt của các mẫu xúc tác có tấm kim loại tại nhiệt độ 760°C nên không đánh giá được ảnh hưởng đồng thời của cả kim loại và nhiệt độ. Như đã nói ở trên, nhiệt độ tối đa trong thiết bị tái sinh chỉ khoảng 800°C nên các xúc tác được khảo sát tại nhiệt độ này hoàn toàn thích hợp và bền trong điều kiện thực tế. Sự sụt giảm diện tích bề mặt của cả zeolite lẫn chất nền khi tăng nhiệt độ giảm hoạt tính làm cho diện tích bề mặt tổng của xúc tác giả lập giảm theo. Tuy vậy, diện tích bề mặt zeolite giảm nhanh hơn ở khoảng nhiệt độ cao dẫn đến tỷ số Z/M thay đổi đáng kể.

Bảng 3. Đặc trưng hóa lý của các mẫu xúc tác giả lập khi thay đổi nhiệt độ

Tính chất xúc tác	Xúc tác mới (Fcat)	Xúc tác cân bằng (Ecat)	Nhiệt độ giảm hoạt tính			
			751°C	774°C	796°C	818°C
Diện tích bề mặt (SA), m ² /g	269	125	185	173	161	131
Diện tích bề mặt zeolite (ZSA), m ² /g	138	63	86	79	72	53
Diện tích bề mặt pha nền (MSA), m ² /g	131	62	99	94	88	78
Tỷ lệ Z/M	1,05	1,00	0,87	0,84	0,82	0,69
Kích thước ô mạng cơ sở (UCS), Å	24,58	24,29	24,35	24,30	24,30	24,29
Niken, ppm	20	3.503	2.017	2.033	2.028	1.964
Vanadium, ppm	0	427	241	235	233	235
Thể tích lỗ xốp, cc/g	0,25	0,18	0,28	0,27	0,25	0,25
Kích thước lỗ xốp, Å	61	88	85	87	87	93
Lượng tâm acid tổng, μmol/g	432	93	139	127	116	105
Pha Faujasite/quartz		6,30	7,81	7,50	6,70	4,81

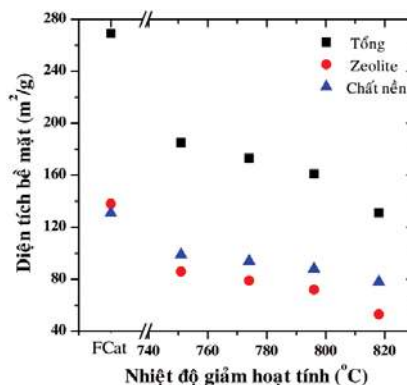
Khi so sánh với xúc tác cân bằng tương ứng, ta có thể thấy độ giảm diện tích bề mặt của cả zeolite và chất nền khá đều nhau, tỷ lệ giữa Z/M của xúc tác cân bằng tương đương với xúc tác mới, điều này khác xa với những thay đổi của zeolite và chất nền trong thiết bị giảm hoạt tính chuyên dụng. Sự khác biệt này có thể được giải thích là do cơ chế giảm hoạt tính khác nhau của zeolite và chất nền tại các khoảng nhiệt độ khác nhau [16]. Trong phản ứng cracking xúc tác, nhiệt độ trong thiết bị tái sinh thấp hơn, chỉ trong khoảng từ 600 - 800°C, tùy thuộc vào chế độ hoàn nguyên 1 hay 2 giai đoạn. Trong khoảng nhiệt độ này cả zeolite và chất nền đều có mức độ giảm hoạt tính như nhau. Còn trong thiết bị giảm hoạt tính chuyên dụng thì zeolite có mức độ giảm mạnh hơn chất nền do quá trình giảm hoạt tính này diễn ra tại nhiệt độ cao và hàm lượng hơi nước cao ở thời gian lâu hơn.

Môi trường thủy nhiệt trong thiết bị giảm hoạt tính tác động đến quá trình loại nhôm của xúc tác nằm trong pha zeolite, nhiệt độ càng cao quá trình loại nhôm càng nhanh. Điều này thể hiện rõ nét qua việc phân tích độ tinh thể của xúc tác bằng phổ nhiễu xạ tia XRD qua phần mềm X'pert Highcore Plus. Kết quả cho thấy thành phần tinh thể trong xúc tác cracking bao gồm 2 pha chính là faujasite và quartz. Tỷ lệ tương quan giữa pha faujasite và quartz được biểu diễn trong Bảng 3. Khi tăng nhiệt độ giảm hoạt tính thì tỷ lệ giữa pha faujasite/quartz giảm dần. Pha quartz khá bền nhiệt, gần như không đổi trong quá trình giảm hoạt tính nên có thể kết luận rằng khi tăng nhiệt độ giảm hoạt tính thì pha faujasite giảm rõ rệt, chứng tỏ độ tinh thể của mẫu xúc tác giảm theo nhiệt độ giảm hoạt tính. Ngoài ra, quá trình loại nhôm trên zeolite cũng được thể hiện một phần qua kích thước ô mạng cơ sở, giá trị này giảm dần khi tăng nhiệt độ giảm hoạt tính.

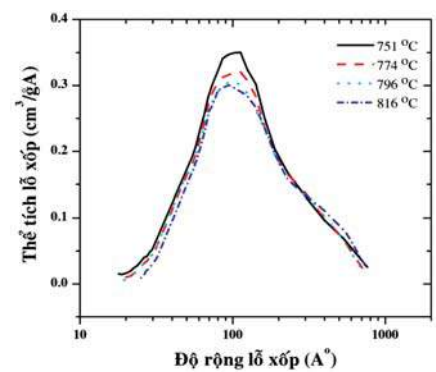
Kích thước lỗ xốp trung bình là thương số của thể tích lỗ xốp và diện tích bề mặt. Kết quả thực nghiệm cho thấy kích thước lỗ xốp lớn hơn tại nhiệt độ cao là do thể tích lỗ xốp thay đổi không nhiều trong khi diện tích bề mặt giảm đáng kể (Bảng 3). Hình 3 cho thấy khi tăng nhiệt độ giảm hoạt tính, thể tích các lỗ xốp có độ rộng khoảng trên 300Å tăng lên trong khi thể tích các lỗ

xốp trong khoảng trên 40 - 200Å giảm xuống. 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 [18].

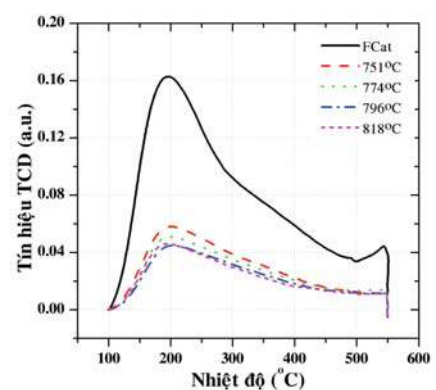
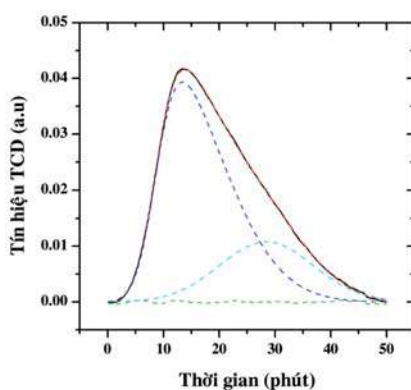
Lượng và độ mạnh acid của các mẫu xúc tác giả lập và xúc tác cân bằng được xác định bằng phương pháp TPD-NH₃ được biểu diễn trong Bảng 3 và Hình 4. Nhiệt độ giải hấp NH₃ cho biết độ mạnh của các tâm acid trong khi diện tích đỉnh (peak) giải hấp cho biết lượng acid có trên bề mặt của chất xúc tác. Phổ NH₃-TPD giải hấp theo thời gian được sử dụng để tính toán lượng NH₃ giải hấp hay số lượng tâm acid của mẫu xúc tác. Tín hiệu TCD ghi nhận sự xuất hiện của 1 peak nhưng khi dùng phần mềm tách peak "Peakfit" theo hàm Gauss ta thu được 2 peak tại các thời gian khác nhau hay nhiệt độ giải hấp khác nhau. Peak thứ nhất xuất hiện sau khoảng 12 phút giải hấp và peak thứ hai xuất hiện sau khoảng 30 phút tương ứng với nhiệt độ peak tại khoảng 200°C và 350°C (Hình 4). Độ acid của các mẫu xúc tác giả lập này cũng chịu tác động mạnh từ những thay đổi của nhiệt độ. Nhiệt độ giảm hoạt tính càng cao thì lượng acid càng ít. Xúc tác mới có độ acid cao, gấp khoảng 4 lần độ acid của các mẫu xúc tác giả lập (Bảng 3). Dựa vào nhiệt độ giải hấp NH₃, tâm acid được phân thành tâm yếu (< 250°C) và tâm trung bình



Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ giảm hoạt tính đến diện tích bề mặt của xúc tác



Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ giảm hoạt tính đến phân bố kích thước lỗ xốp của các mẫu xúc tác giả lập

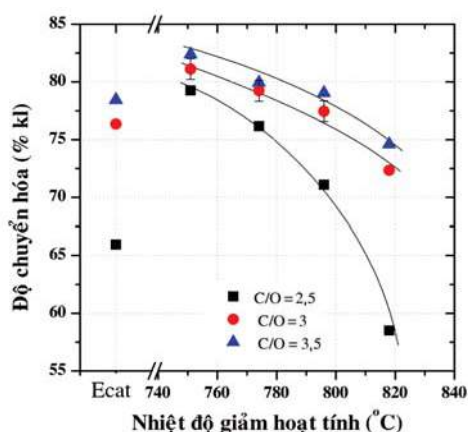


Hình 4. Phổ TPD-NH₃ của các mẫu xúc tác giả lập và xúc tác cân bằng

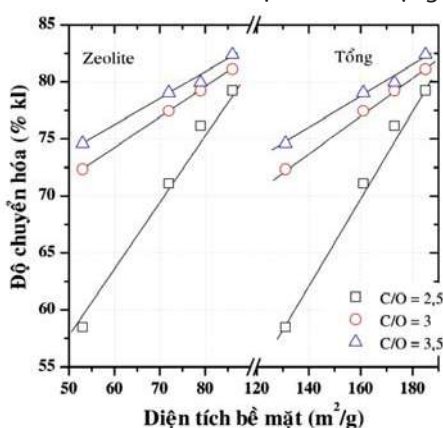
(> 250°C). Phổ TPD-NH₃ của các mẫu xúc tác giả lập xuất hiện cả tâm acid yếu và tâm acid trung bình trong khoảng nhiệt độ khảo sát. Peak tại nhiệt độ khoảng 300°C liên quan đến NH₃ giải hấp tại các tâm acid trung bình bao gồm cả Bronsted lẫn Lewis. Trong khi đó peak tại nhiệt độ thấp, khoảng 200°C là do NH₃ giải hấp tại các tâm acid yếu hoặc không có tính acid, hoặc do nhóm silanol hoặc do hình thành nhóm NH₄⁺(NH₃)_n (n ≥ 1) [19]. Khi giảm hoạt tính tại nhiệt độ cao, diện tích bề mặt zeolite giảm, độ tinh thể giảm do các tâm nhôm bị tách ra, làm cho số lượng tâm acid Bronsted sụt giảm.

3.2. Đánh giá hoạt tính và cơ cấu sản phẩm của phản ứng cracking

Nhiệt độ giảm hoạt tính có ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính của các mẫu xúc tác giả lập (Hình 5). Đồ thị biểu diễn hoạt tính của xúc tác theo nhiệt độ có độ dốc khá lớn tại nhiệt độ giảm hoạt tính cao và tỷ lệ C/O thấp. Mối quan



Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ giảm hoạt tính đến độ chuyển hóa của xúc tác



Hình 6. Mối tương quan giữa diện tích bề mặt và hoạt tính xúc tác giả lập

Bảng 4. Hiệu suất các sản phẩm của phản ứng cracking khi thay đổi nhiệt độ giảm hoạt tính

Nhiệt độ giảm hoạt tính	751°C	774°C	774°C	796°C	796°C	818°C
Độ chuyển hóa, %kl	80	80	75	75	70	70
Tỷ lệ xúc tác/dầu (C/O)	2,7	3,3	2,4	2,8	2,4	2,9
Hiệu suất H ₂ , %kl	0,26	0,26	0,27	0,27	0,26	0,26
Tỷ lệ H ₂ /CH ₄	0,3	0,3	0,46	0,4	0,45	0,4
Hiệu suất khí khô, %kl	2,7	2,4	2,0	2,1	1,8	1,8
Hiệu suất LPG, %kl	22,5	22,5	20,8	19,5	17,2	17,3
Hiệu suất xăng, %kl	50,5	51,5	50,5	51	49	49,2
Hiệu suất LCO, %kl	13,7	13,9	14	14,8	15,3	15,2
Hiệu suất HCO, %kl	6,6	6,4	10,5	10,2	14,7	14,7
Hiệu suất cốc, %kl	4,0	3,3	2,6	2,4	1,8	1,8

hệ giữa độ chuyển hóa và nhiệt độ không tuyến tính, độ chuyển hóa giảm nhanh khi nhiệt độ giảm hoạt tính vượt quá 800°C. Có thể thấy, các tính chất hóa lý như diện tích bề mặt, độ acid của xúc tác ảnh hưởng trực tiếp đến hoạt tính của xúc tác. Nhiệt độ giảm hoạt tính cao làm thay đổi tính chất hóa lý của xúc tác giả lập, gián tiếp tác động đến độ chuyển hóa của xúc tác. Cả diện tích bề mặt, độ tinh thể và hàm lượng acid đều giảm và giảm mạnh khi tăng nhiệt độ giảm hoạt tính. Nếu chỉ xét trên các tính chất là diện tích bề mặt zeolite, độ tinh thể của zeolite thì xúc tác giả lập trong khoảng nhiệt độ từ 796 - 818°C có thể mô phỏng tốt nhất tính chất của xúc tác cân bằng. Xúc tác giả lập tại nhiệt độ này cho thấy tương quan tốt với xúc tác cân bằng về mặt hoạt tính tại các tỷ lệ C/O khác nhau (Hình 5). Hình 6 thể hiện mối quan hệ tuyến tính giữa độ chuyển hóa của nguyên liệu với diện tích bề mặt của xúc tác. Độ chuyển hóa tăng khi diện tích bề mặt của mẫu xúc tác lớn. Các mẫu xúc tác giả lập có nhiệt độ giảm hoạt tính cao thì diện tích bề mặt giảm, dẫn đến hoạt tính xúc tác giảm.

Mối quan hệ này càng được thể hiện rõ nét khi xét đến diện tích bề mặt zeolite. Zeolite có vai trò chính trong phản ứng cracking xúc tác so với pha nền (matrix). Giới hạn của phương pháp đo độ acid bằng NH₃-TPD là không biết được bản chất của các tâm Bronsted hay Lewis nên không xác định vai trò của các tâm này với hoạt tính của xúc tác.

Bảng 4 cho thấy để có độ chuyển hóa tương đương thì các mẫu xúc tác giả lập ở nhiệt độ cao cần phải sử dụng một lượng xúc tác lớn hơn với cùng một lượng nguyên liệu.

Theo kết quả ở Bảng 4, phân bố cơ cấu các sản phẩm của phản ứng cracking của các mẫu xúc tác giả lập tại các nhiệt độ giảm hoạt tính khác nhau. Nhiệt độ giảm hoạt tính tăng cao làm giảm độ chuyển hóa dẫn đến cơ cấu sản phẩm cũng thay đổi theo từng độ chuyển hóa. Tăng độ chuyển hóa hay giảm hoạt tính tại nhiệt độ thấp có xu hướng tạo ra nhiều

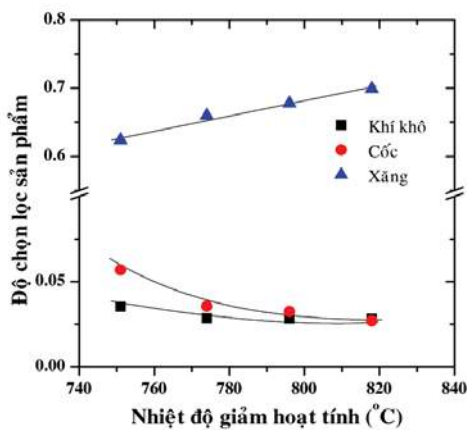
sản phẩm khí, cốc và giảm sản phẩm lỏng (Hình 7). Hiệu suất một số sản phẩm có vẻ như không đổi tại cùng độ chuyển hóa tuy nhiên có thể thấy với cùng độ chuyển hóa nhưng lượng xúc tác sử dụng lại khác nhau. Lượng xúc tác sử dụng ít thì tương ứng hàm lượng kim loại có trên xúc tác cũng ít đi, chứng tỏ hoạt tính của kim loại giảm bớt. Nếu sử dụng cùng hàm lượng kim loại có trên xúc tác thì hiệu suất tạo khí sẽ cao hơn và lỏng sẽ giảm bớt. Như vậy, xúc tác giảm hoạt tính tại nhiệt độ thấp sẽ đại diện cho xúc tác mới được sử dụng trong thời gian ngắn, hoạt tính của xúc tác mới còn cao, đặc trưng cho phản ứng cracking không chọn lọc của xúc tác.

Cụ thể, khí CH₄ là sản phẩm của cracking nhiệt [20] và cũng là sản phẩm của cracking xúc tác không chọn lọc [21]. Trong khi H₂ sinh ra chủ yếu do kim loại niken, vanadium [4, 18, 22]. Vì vậy, khi xét tỷ lệ H₂/CH₄ là chỉ xét đến khả năng tạo

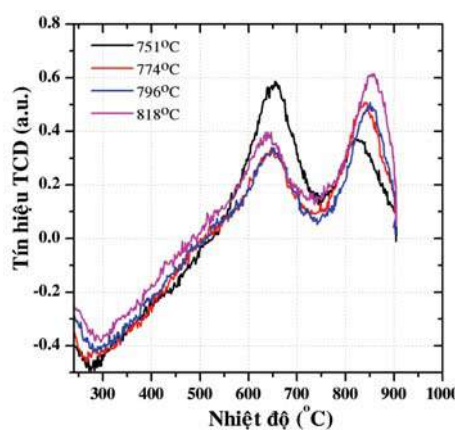
H₂ do kim loại. Khi xét cơ cấu phân bố sản phẩm của phản ứng cracking trong phân xưởng FCC thì tỷ số này thường được quy ước là hệ số khí "gas factor". Hệ số khí cho biết khả năng tạo hydro của các loại xúc tác khác nhau. Khi độ chuyển hóa tăng thì CH₄ tăng còn H₂ thay đổi không nhiều nên H₂/CH₄ giảm. Tăng số vòng oxy hóa khử cũng làm giảm tỷ lệ H₂/CH₄ với cùng một độ chuyển hóa. Tỷ lệ H₂/CH₄ giảm khi tăng nhiệt độ giảm hoạt tính là do các kim loại khó khử hơn. Kết quả phân tích TPR cho thấy khi tăng nhiệt độ giảm hoạt tính peak đặc trưng cho hợp chất NiAl₂O₄ và NiSiO₃ có xu hướng tăng lên và nhiệt độ khử của hợp chất này cũng tăng lên. Cụ thể nhiệt độ khử của niken ở dạng cấu trúc spinel giữa niken và chất mang cho mẫu xúc tác giảm hoạt tính tại 751°C khoảng 820°C nhưng với mẫu xúc tác giảm hoạt tính tại 818°C, nhiệt độ khử của niken tăng lên đến khoảng 850°C (Hình 8). Niken lúc này khó khử hơn và do đó

khả năng hoạt động kém hơn, hoạt tính tách hydro sẽ giảm và do đó khả năng tạo cốc cũng kém hơn.

Độ chọn lọc của hydro và cốc cao tại nhiệt độ giảm hoạt tính thấp. Độ chọn lọc hydro và cốc được xem là một trong những tiêu chí quan trọng để chọn ra phương pháp giảm hoạt tính thích hợp. Giảm hoạt tính bằng thủy nhiệt là phương pháp đơn giản nhất, có thể mô phỏng xúc tác cân bằng nếu



Hình 7. Độ chọn lọc các sản phẩm tại các nhiệt độ giảm hoạt tính khác nhau



Hình 8. Phổ TPR của các mẫu xúc tác giảm hoạt tính với nhiệt độ giảm hoạt tính khác nhau

Bảng 5. Phân bố thành phần P.I.O.N.A của xăng cracking khi thay đổi nhiệt độ giảm hoạt tính

Tỷ lệ C/O	Nhiệt độ giảm hoạt tính (°C)	Paraffin	Isoparaffin	Aromat	Naptha	Olefin	RON
2,5	751	4,4	29,1	46,8	4,3	15,5	92,5
	774	4,0	28,6	36,3	5,0	26,2	92,2
	796	3,9	26,7	36,4	5,4	27,6	92,2
	818	3,9	25,9	32,3	6,4	31,5	92,0
3	751	4,1	30,8	50,8	3,8	10,5	92,3
	774	4,2	27,9	41,9	4,7	21,4	92,2
	796	4,2	25,7	42,0	4,3	23,8	92,5
	818	3,8	24,7	38,2	6,3	27,0	91,9
3,5	751	4,2	32,8	51,2	3,4	8,4	92,8
	774	4,0	27,1	48,5	3,6	16,7	92,6
	796	4,1	26,2	44,6	4,2	20,9	93,0
	818	3,9	28,5	39,6	4,4	23,5	92,5

nguyên liệu sạch, không chứa kim loại. Giảm hoạt tính bằng phương pháp Mitchell chỉ mô phỏng được 25% kim loại có trong xúc tác cân bằng hay phương pháp propylene trong nghiên cứu này cũng chỉ mô phỏng được 50% kim loại có trong xúc tác cân bằng. Điều này do ảnh hưởng của kim loại trong các phương pháp này đến khả năng tạo cốc và hydro mạnh nên nếu xúc tác giả lập có hàm lượng kim loại tương đương xúc tác cân bằng thì độ chọn lọc cốc và hydro của xúc tác giả lập thường cao hơn rất nhiều so với độ chọn lọc cốc và hydro của xúc tác cân bằng. Như vậy, tăng nhiệt độ giảm hoạt tính cũng là một trong những cách làm tăng hàm lượng kim loại tẩm trên xúc tác cân bằng.

3.3. Trị số octane trong xăng

Ngoài những thay đổi trong cơ cấu sản phẩm của phản ứng cracking thì nhiệt độ giảm hoạt tính cũng ảnh hưởng đến chất lượng của xăng cracking. Bảng 5 cho thấy trị số octane tính toán của các mẫu xúc tác giả lập tại các nhiệt độ giảm hoạt tính khác nhau không có xu hướng rõ ràng, không tuân theo một quy luật cụ thể nào và giá trị này giữa các mẫu xúc tác không chênh lệch nhiều (đều nằm trong sai số thí nghiệm). Tuy vậy, xét trên phân bố P.I.O.N.A, lượng olefin tăng và lượng aromat giảm rõ rệt khi tăng nhiệt độ giảm hoạt tính xúc tác. Cả olefin và aromat đều làm tăng trị số octane của xăng. Sự tăng giảm giữa 2 thành phần này trong xăng làm trị số octan của xăng không thay đổi rõ rệt. Trị số octane trong xăng phụ thuộc nhiều vào kích thước ô mạng cơ sở mà kích thước ô mạng cơ sở lại tác động trực tiếp đến phản ứng chuyển dịch hydro [23, 24]. Theo kết quả ở Bảng 2, kích thước ô mạng cơ sở của mẫu xúc tác giả lập giảm hoạt tính tại nhiệt độ 751°C lớn nhất, các mẫu xúc tác giả lập giảm hoạt tính tại các nhiệt độ còn lại thay đổi không nhiều. Trong nghiên cứu này, phản ứng chuyển dịch hydro diễn ra chủ yếu theo hướng Naphthene + Olefin \rightarrow Aromat + Paraffin. Tăng nhiệt độ giảm hoạt tính làm phản ứng chuyển dịch hydro diễn ra theo chiều ngược lại do đó lượng olefin tăng lên và aromat giảm xuống.

4. Kết luận

Các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng nhiệt độ giảm hoạt tính xúc tác theo phương pháp tuần hoàn propylene được thực hiện tại các nhiệt độ khác nhau trong khoảng rộng từ 751 - 818°C. Kết quả khảo sát cho thấy tăng nhiệt độ giảm hoạt tính làm giảm diện tích bề mặt của xúc tác, độ tinh thể, kích thước ô mạng cơ sở và độ acid của mẫu xúc tác giả lập. Ở khoảng nhiệt độ dưới 800°C, diện tích bề mặt giảm khá đều nhưng khi xúc tác bị giảm hoạt tính tại

nhiệt độ trên 800°C, có thể thấy rõ diện tích bề mặt giảm đột ngột. Khoảng chênh lệch diện tích bề mặt giữa 2 nhiệt độ liên tiếp 796 - 816°C gấp 3 lần so với khoảng chênh lệch diện tích bề mặt giữa 2 nhiệt độ liên tiếp trong khoảng 751 - 796°C và sự sụt giảm này chủ yếu là do diện tích bề mặt zeolite giảm. Nhiệt độ cao ảnh hưởng mạnh đến cấu trúc của zeolite hơn so với chất nền.

Độ tinh thể của xúc tác cũng có quy luật giảm tương tự như quy luật giảm của diện tích bề mặt. Tính chất hóa lý của xúc tác sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến độ chuyển hóa. Độ chuyển hóa giảm nhanh tại nhiệt độ giảm hoạt tính cao trên 800°C do vai trò cracking của zeolite giảm xuống (diện tích và độ tinh thể giảm). Xét tại cùng một độ chuyển hóa thì tăng nhiệt độ sẽ làm giảm hiệu suất tạo hydro và cốc, tăng hiệu suất tạo xăng do hoạt tính của kim loại kém đi tại nhiệt độ giảm hoạt tính cao. Quy luật ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình giảm hoạt tính xúc tác FCC sẽ góp phần rút ngắn thời gian giả lập xúc tác cân bằng trong nhà máy khi tiến hành giảm hoạt tính xúc tác mới tại nhiệt độ trên 800°C.

Tài liệu tham khảo

1. Nguyễn Hoài Thu, Đào Thị Thanh Xuân và cộng sự. *Thiết lập điều kiện giả lập xúc tác FCC cân bằng của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất và đánh giá độ bền với kim loại V, Ni của một số loại xúc tác cracking FCC*. Tạp chí Dầu khí. 2011: 5: p. 50 - 57.
2. P.O'Connor, et al. *FCC Catalyst Deactivation: A review and directions for further research, in studies in surface science and catalysis*. Elsevier. 1994: p. 129 - 144.
3. D.Wallenstein, et al. *Recent advances in the deactivation of FCC catalysts by cyclic propylene steaming (CPS) in the presence and absence of contaminant metals*. Applied Catalysis A: General. 2000, 204(1): p. 89 - 106.
4. D.Wallenstein, T.Roberie and T.Bruhin. *Review on the deactivation of FCC catalysts by cyclic propylene steaming*. Catalysis Today. 2007; 127(1 - 4): p. 54 - 69.
5. M.Bendiksen, E.Tangstad and T.Myrstad. *A comparison of laboratory deactivation methods for FCC catalysts*. Applied Catalysis A: General. 1995; 129(1): p. 21 - 31.
6. L.A.Gerritsen, et al. *Cyclic deactivation: a novel technique to simulate the deactivation of fcc catalyst in commercial units*. Catalysis Today. 1991; 11(1): p. 61 - 72.
7. A.Psarras, E.Iliopoulou and A.Lappas. *Advanced artificial deactivation of FCC catalysts*. In Advances in fluid catalytic cracking. CRC Press. 2010: p. 127 - 141.

8. G.Davison. *Guide to fluid catalytic cracking*. 1999; 3.
9. Grace. *Operating manual for CPS (Cyclic Propene Steaming)*. 2009.
10. D.J.Rawlence and K.Gosling. *Irreversible deactivation of fcc catalysts*. *Catalysis Today*. 1991, 11(1): p. 47 - 59.
11. ASTM. *Standard test method for surface area of catalysts and catalyst carriers*. In ASTM D 3663. 1995 (reapproved 2001).
12. ASTM. *Standard Test Method for Determining Micropore Volume and Zeolite Area of a Catalyst*. In ASTM D 4365. 2003.
13. ASTM. *Standard test method for determination of the unit cell dimension of a Faujasite-Type Zeolite*. In ASTM D 3942. 2003.
14. ASTM. *Determination of chemical elements in fluid catalytic cracking catalysts by X-ray fluorescence spectrometry (XRF)*. In ASTM D 7085-04.2004.
15. ASTM. *Standard test method for determining activity and selectivity of fluid catalytic cracking (FCC) catalysts by microactivity test*. In ASTM D 5154. 2003.
16. A.W.Chester and W.A.Stover. *Steam deactivation kinetics of zeolitic cracking catalysts*. *Product R&D*. 1977; 16(4): p. 285 - 290.
17. S.I.Andersson and T.Myrstad. *Evaluation of residue FCC catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 1998; 170(1): p. 59 - 71.
18. Nguyễn Hữu Phú. *Cracking xúc tác*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật. 2005.
19. G.Tonetto, J.Atias and H.deLasa. *FCC catalysts with different zeolite crystallite sizes: acidity, structural properties and reactivity*. *Applied Catalysis A: General*. 2004; 270(1 - 2): p. 9 - 25.
20. H. M.A.d.ollander, M.Makkee and J.A.Moulijn. *Development of a kinetic model for FCC valid from ultra-short residence times*. In *Studies in surface science and catalysis*. M.L.Gehrke and P.O.Connor, Editors. Elsevier. 2001: p. 167 - 185.
21. J.S.Magee and J.M.M.Mitchell. *Fluid catalytic cracking: Science and technology: Studies in surface Science and catalysis*. Vol. 76, Elsevier, Amsterdam, 1993. Chapter 5. *Journal of Catalysis*, 1994. 76(1).
22. R.Sadeghbeigi. *Fluid catalytic cracking handbook*. 2000; 6.
23. T.Myrstad. *Effect of vanadium on octane numbers in FCC-naphtha*. *Applied Catalysis A: General*, 1997; 155(1): p. 87 - 98.
24. R.Sadeghbeigi. *Fluid catalytic cracking handbook design operation and troubleshooting of FCC facilities*. Gulf Professional Publishing. 2000.



Nhà máy Lọc dầu Dung Quất. Ảnh: CTV