

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ ỨNG DỤNG XÚC TÁC ĐA MAO QUẢN THỂ HỆ MỚI VÀO QUÁ TRÌNH CRACKING CẶN DẦU THU NHIÊN LIỆU

PGS. TS. Nguyễn Khánh Diệu Hồng

Đại học Bách khoa Hà Nội

ThS. Hoàng Linh Lan

Viện Dầu khí Việt Nam

KS. Ngô Minh Tú

Tập đoàn Dầu khí Việt Nam

Tóm tắt

Cặn dầu sinh ra trong quá trình tồn chứa, bảo quản, thường bám dính chặt vào bề mặt bồn bể chứa. Ước tính hệ số phát sinh cặn dầu cho một tấn dầu mỏ vào khoảng 7kg/tấn. Với thành phần phức tạp nhưng chủ yếu vẫn là các hydrocarbon hoặc dẫn xuất hydrocarbon mạch dài, cặn dầu hoàn toàn có thể được xử lý sâu trong quá trình cracking để tạo thành nhiên liệu. Do vậy, việc nghiên cứu chế tạo và ứng dụng xúc tác đa mao quản thể hệ mới vào quá trình cracking cặn dầu thu nhiên liệu vừa góp phần nâng cao hiệu quả kinh tế, vừa giảm thiểu ảnh hưởng tới môi trường. Trong bài báo này, nhóm tác giả đã tổng hợp được xúc tác đa mao quản thể hệ mới trên cơ sở Al_2O_3 , zeolite HY, zeolite Meso-HY, zeolite Meso-HZSM-5; khảo sát quá trình cracking cặn dầu trên các loại xúc tác đa mao quản khác nhau và tìm được xúc tác tốt nhất cho phản ứng cracking cặn dầu thải để thu tối đa nhiên liệu lỏng.

1. Giới thiệu

Xúc tác cho quá trình cracking vẫn là các hệ dị thể có tính acid mạnh. Tuy nhiên, do trong thành phần cặn dầu có rất nhiều tác nhân gây giảm hoạt tính hay ngộ độc xúc tác như: nhựa, asphaltene, kim loại nặng, lưu huỳnh... Nếu xử lý trước nguyên liệu để tách các thành phần này thì quá tốn kém, nên xúc tác cho quá trình cracking cặn dầu phải là loại xúc tác vừa có hoạt tính cao, vừa bền trong các điều kiện có nhiều chất có khả năng ức chế hoạt động xúc tác [3, 4, 7, 8]... Xúc tác đa mao quản mà nhóm tác giả đã nghiên cứu có đầy đủ các tính chất trên do trong thành phần xúc tác có các thành phần và vai trò chính như sau:

- Các hợp phần có mao quản trung bình và mao quản lớn như $\gamma-Al_2O_3$, hay các zeolite có mao quản trung bình như: meso-HY, meso-HZSM-5. Các hợp phần này có cấu trúc mao quản rộng và thông thoáng, phù hợp với kích thước các phân tử công kênh trong cặn dầu, lại có tính acid nên sẽ thúc đẩy tốt quá trình cracking sơ cấp tạo ra các sản phẩm mạch ngắn hơn;

- Các hợp phần có các vi mao quản như: HY, meso-HY, meso-ZSM-5, phù hợp cho quá trình cracking thứ cấp để tạo ra các sản phẩm cuối cùng. Các hợp phần vi mao quản có tính acid mạnh nên khả năng cracking sâu kết hợp với các mao quản nhỏ nên có xu hướng tạo nhiều khí nếu sử dụng hàm lượng lớn. Do đó, nhóm nghiên cứu đã tìm ra hàm lượng các hợp phần cần thiết cho quá trình cracking;

- Các hợp phần cấu thành xúc tác đều có độ bền nhiệt, thủy nhiệt lớn nên hoàn toàn đáp ứng được các điều kiện phản ứng của quá trình cracking pha lỏng.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp $\gamma-Al_2O_3$

Mẫu $\gamma-Al_2O_3$ được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa sử dụng nguyên liệu là hydroxide nhôm Tân Bình, NaOH, H_2SO_4 , H_2O_2 . Quá trình điều chế qua các bước tạo muối aluminate, oxy hóa bằng H_2O_2 để thu dung dịch aluminate sạch rồi trung hòa bằng acid sulfuric tạo ra boehmite, tiếp đến là quá trình nung để tạo $\gamma-Al_2O_3$.

2.2. Tổng hợp HY

Chuẩn bị gel với thành phần: $2NaOH: 1 Al_2O_3: 7,5 SiO_2: 4,7 DHy: 248 H_2O$ bằng cách hòa tan hoàn toàn NaOH tinh thể trong H_2O , sau đó thêm từ từ bột $Al(OH)_3$ (hoặc $AlOOH$) vào, khuấy đều trong vòng 30 - 60 phút. Sau đó, cho dung dịch DHy vào, khuấy đều thu được dung dịch 1. Đổ từ từ dung dịch 1 vào dung dịch TEOS, khuấy đều trong 30 - 60 phút. Điều chỉnh pH của dung dịch trong khoảng 9 - 13. Sản phẩm được già hóa ở nhiệt độ phòng sau đó kết tinh ở $95^\circ C$. Sản phẩm sau đi kết tinh đem lọc chân không và sấy ở $110^\circ C$, nung tại $550^\circ C$ để loại bỏ chất tạo cấu trúc. Cuối cùng là quá trình trao đổi ion để tạo HY. Các mẫu zeolite Y biến luận dưới đây đều ở dạng HY.

2.3. Tổng hợp HY có mao quản trung bình (Meso-HY)

Thành phần gel trước khi thêm CTAB: $0,078 \text{ Na}_2\text{O}; 5,44 \text{ SiO}_2; 1\text{Al}_2\text{O}_3; 4,7 \text{ (TMA)}_2\text{O}; 248 \text{ H}_2\text{O}$ [10,11].

Meso-HY được tổng hợp theo phương pháp kết tinh thủy nhiệt, sử dụng nguồn Si là Ludox và TEOS, nguồn nhôm là boehmite, chất tạo cấu trúc là TMAOH. Các hóa chất được đưa vào với thứ tự và hàm lượng thích hợp để tạo hệ gel. Hệ này được già hóa trong 3 ngày, sau đó kết tinh tạo mầm tinh thể tại 100°C trong 12 giờ.

Mầm tinh thể sẽ được chuyển sang dạng mao quản trung bình bằng cách bổ sung CTAB, sau đó sẽ kết tinh cũng tại 100°C trong 36 giờ. Tinh thể thu được đem sấy khô và nung tại 500°C trong 8 giờ để loại bỏ các chất tạo cấu trúc. Cuối cùng là quá trình trao đổi ion tạo Meso-HY.

2.4. Tổng hợp HZSM-5 dạng mao quản trung bình (Meso-HZSM-5)

Vật liệu được tổng hợp theo phương pháp 1 giai đoạn với 2 chất tạo cấu trúc (TPABr, CTAB) cùng với sự có mặt của PEG 20000. Các bước thực nghiệm được tiến hành như sau:

Cân chính xác lượng CTAB, PEG, NH_4F , NaOH, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ và TPABr, hòa tan vào nước cất, khuấy liên tục ở nhiệt độ 60°C trong khoảng 30 phút cho tới khi dung dịch trở nên trong suốt, sau đó thêm từ từ TEOS vào và tiếp tục khuấy ở 60°C trong 24 giờ. Thành phần mol của hỗn hợp cuối cùng là: $\text{SiO}_2; \text{CTAB}; \text{Al}_2\text{O}_3; \text{TPABr}; \text{NaOH}; \text{PEG20000}; \text{NH}_4\text{F}; \text{H}_2\text{O} = 1; 0,09; 0,0165; 0,126; 0,42; 0,0028; 0,15; 248$ [5].

Hỗn hợp sau khi khuấy liên tục trong 24 giờ được chuyển sang autoclave kết tinh thủy nhiệt tại 160°C , thời gian 24 giờ. Các tinh thể được hình thành sau quá trình kết tinh được đem lọc chân không và rửa bằng nước cất tới pH = 7, rồi đem sấy khô trong khoảng thời gian 5 giờ ở 110°C . Mẫu sau khi sấy khô đem đi nung ở 270°C trong 2 giờ và 550°C trong 5 giờ để loại bỏ chất tạo cấu trúc, tạo mao quản trung bình, cuối cùng đem đi trao đổi ion để tạo hệ Meso-HZSM-5 [1, 13, 14].

Tạo hạt xúc tác: Hỗn hợp xúc tác theo tỷ lệ đã định được trộn với 3% chất kết dính K-Sil (thành phần của K-Sil như sau: SiC - 73%; Si_3N_4 - 21%;

SiO_2 - 3%; Al_2O_3 - 2,7%; Fe_2O_3 - 0,3%). Hàm lượng Fe trong K-sil để tạo hạt là khá nhỏ nên khả năng không ảnh hưởng đến hướng phản ứng cracking. Hệ này được nhào trộn đều (có thêm nước đủ để thấm ướt) sau đó sấy khô tại 110°C trong 12 giờ và nung tại 400°C trong 5 giờ. Tiến hành giả xúc tác rồi rây lấy kích thước $0,25 \times 0,25\text{mm}$ để sử dụng...

2.5. Cracking cận dầu thu nhiên liệu sử dụng xúc tác đa mao quản

Cho xúc tác và nguyên liệu cận dầu theo tỷ lệ đã định vào thiết bị cracking pha lỏng gián đoạn. Vừa khuấy vừa gia nhiệt hỗn hợp. Nhiệt độ của phản ứng được nâng dần bằng điện trở lắp ở vỏ thiết bị. Nhiệt độ bên ngoài thiết bị và trong hỗn hợp phản ứng được đo bằng các cặp nhiệt điện hiển thị đồng hồ. Nhiệt độ được khống chế bằng role nhiệt tự động đóng - ngắt. Các phân tử hydrocarbon sau khi bị cracking, bay hơi lên đỉnh thiết bị, qua sinh hàn, các thành phần nặng hơn được ngưng tụ trong sinh hàn và đi vào bình chứa sản phẩm.

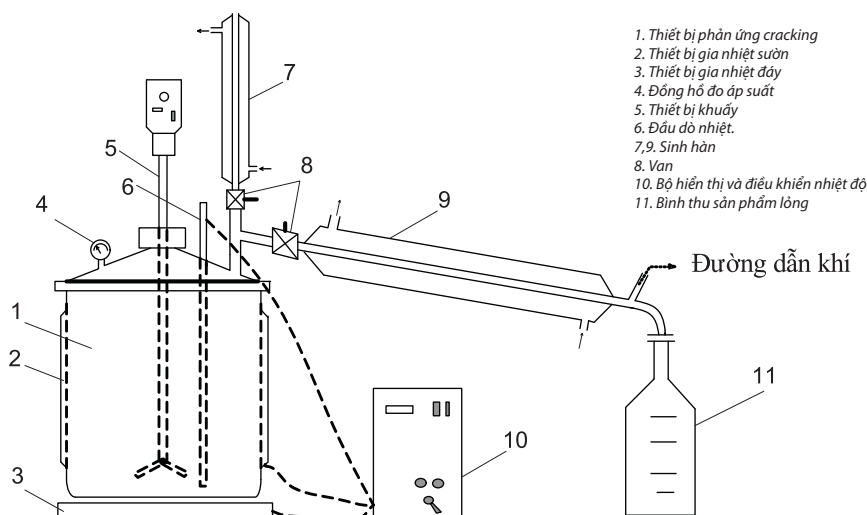
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tổng hợp g- Al_2O_3 theo phương pháp kết tủa

Các thí nghiệm nghiên cứu cho thấy điều kiện tối ưu để tổng hợp g- Al_2O_3 gồm: nhiệt độ phản ứng: $80 - 85^\circ\text{C}$; độ pH: 8,5 - 9; tốc độ khuấy: 40 - 50 vòng/phút; thời gian già hóa: 2 giờ; nhiệt độ già hóa: $80 - 85^\circ\text{C}$. Boehmite thu được đem nung tại nhiệt độ 500°C trong 5 giờ để thu g- Al_2O_3 .

3.1.1. Xác định pha tinh thể từ giản đồ nhiễu xạ tia X của boehmite

Qua giản đồ XRD ta thấy mẫu Boehmite thu được xuất hiện các pic đặc trưng của boehmite tại các góc 2θ bằng



Hình 1. Sơ đồ thiết bị cracking cận dầu trong pha lỏng gián đoạn

14,4°; 28,2°; 38,4°; 49,2°... Các pic cao, rõ ràng, đường nền phẳng cho thấy boehmite thu được có độ tinh khiết cao, hàm lượng tinh thể cao (Hình 2).

3.1.2. Xác định pha tinh thể từ giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu g-Al₂O₃

Mẫu g-Al₂O₃ sau khi được nung sẽ đem đi đặc trưng pha tinh thể bởi giản đồ nhiễu xạ tia X để xác định xem mẫu điều chế được có phải là g-Al₂O₃ không. Kết quả cho thấy, sau khi nung tại 500°C, xuất hiện các pic đặc trưng cho g-Al₂O₃, đường nền của vật liệu này khá cao, chứng tỏ g-Al₂O₃ thu được tồn tại chủ yếu ở dạng vô định hình (Hình 3).

3.2. Kết quả tổng hợp zeolite HY

Nhóm tác giả đã tổng hợp được 2 mẫu zeolite Y ký hiệu YT1 và YT2, trong đó mẫu YT1 được tổng hợp bằng phương pháp sử dụng mầm kết tinh và mẫu YT2 được tổng hợp bằng phương pháp không sử dụng mầm (sử dụng chất tạo cấu trúc). Hai loại trên có thành phần gel như Bảng 1.

3.2.1. Kết quả xác định đặc trưng cấu trúc bằng phổ XRD

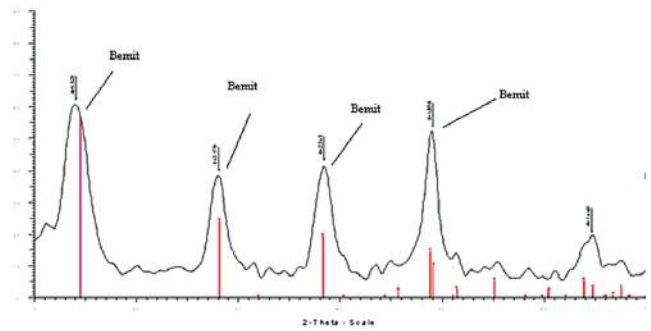
Quan sát kết quả thu được thấy rằng các mẫu zeolite Y tổng hợp được đều xuất hiện các pic đặc trưng của zeolite Y ở các góc 2θ = 6°20, 10°20... (theo Database of Zeolite Structure) với cường độ mạnh chứng tỏ các mẫu zeolite tổng hợp được là zeolite Y. Quan sát ban đầu thấy độ rộng các pic đặc trưng của các mẫu khá giống nhau nên độ tinh thể và kích thước hạt tinh thể cũng sẽ tương tự nhau (Hình 4, 5).

Phổ XRD đối với 2 mẫu này cho thấy trên phổ XRD của mẫu YT1, bề rộng của pic đặc trưng ở góc 2θ = 6°20 so với mẫu YT2 lớn hơn. Điều này chứng tỏ mẫu YT1 có kích thước hạt lớn hơn. Để thấy rõ hơn về điều đó đã tiến hành chụp SEM, kết quả đưa ra ở Hình 6.

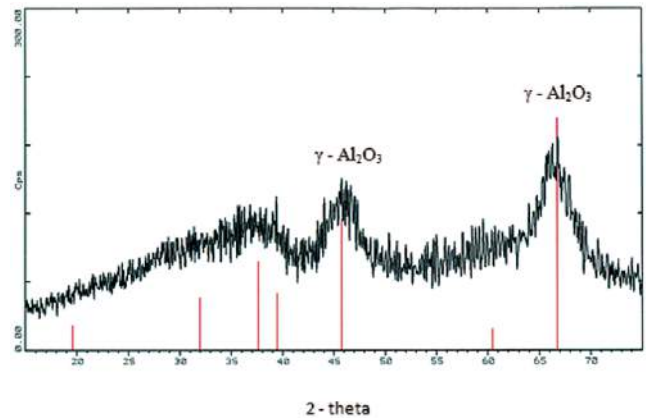
3.2.2. Kết quả xác định cấu trúc bằng phương pháp SEM

Trong Hình 6, ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu YT1 và YT2 tổng hợp được cho thấy rằng các hạt tinh thể có cấu trúc lập phương phù hợp với cấu trúc tinh thể của zeolite Y. Các tinh thể này có độ tinh thể cao, kích thước đồng đều.

Quan sát trên ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu cho thấy kích thước hạt của YT1 khoảng 300nm và YT2 khoảng 400nm và vẫn còn xuất hiện những cụm vô định hình xung quanh các hạt tinh thể. Từ ảnh SEM cho thấy



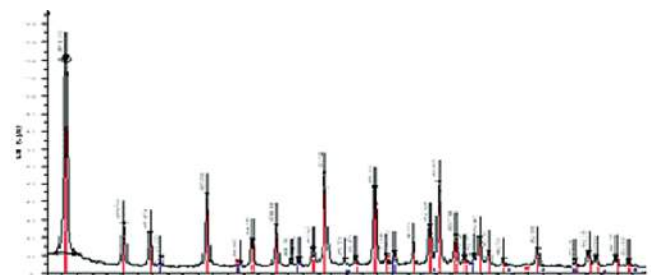
Hình 2. Phổ XRD của mẫu boehmite



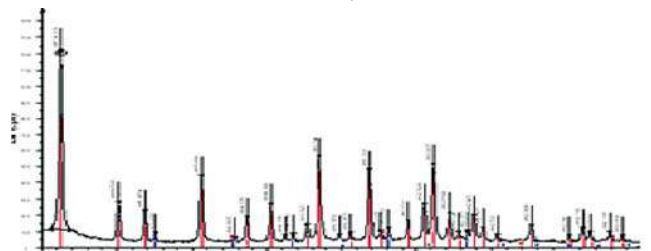
Hình 3. Phổ XRD của g-Al₂O₃

Bảng 1. Thành phần gel ban đầu của các mẫu YT1 và YT2

Mẫu	Thành phần gel ban đầu
YT1	12NaOH : 1 Al ₂ O ₃ : 7,5 SiO ₂ : 218 H ₂ O
YT2	2NaOH : 1 Al ₂ O ₃ : 7,5 SiO ₂ : 248 H ₂ O

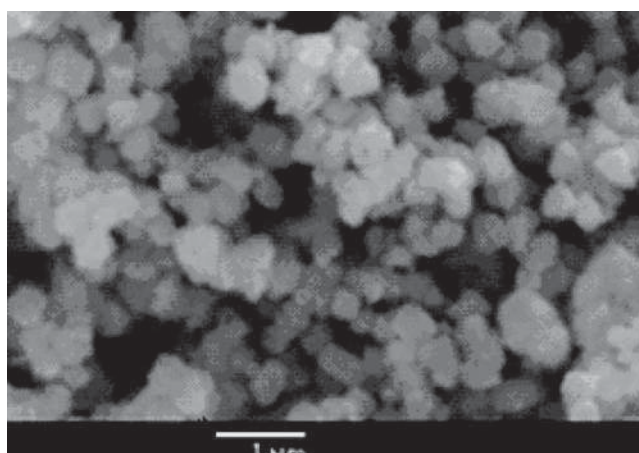


Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu YT1

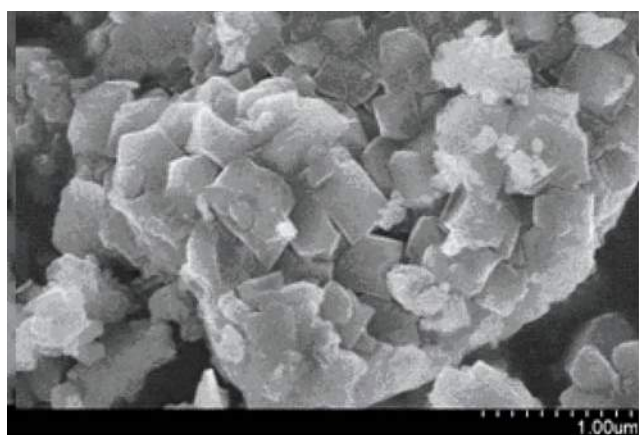


Hình 5. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu YT2

kích thước hạt của mẫu YT2 lớn hơn, kết quả này một lần nữa khẳng định kết luận thu được khi quan sát phổ XRD ở trên. Kết quả trên cho thấy phương pháp sử dụng mầm kết tinh, kích thước hạt tinh thể thu được nhỏ hơn.



a. Mẫu YT1



b. Mẫu YT2

Hình 6. Ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu zeolite YT1 và YT2 tổng hợp được

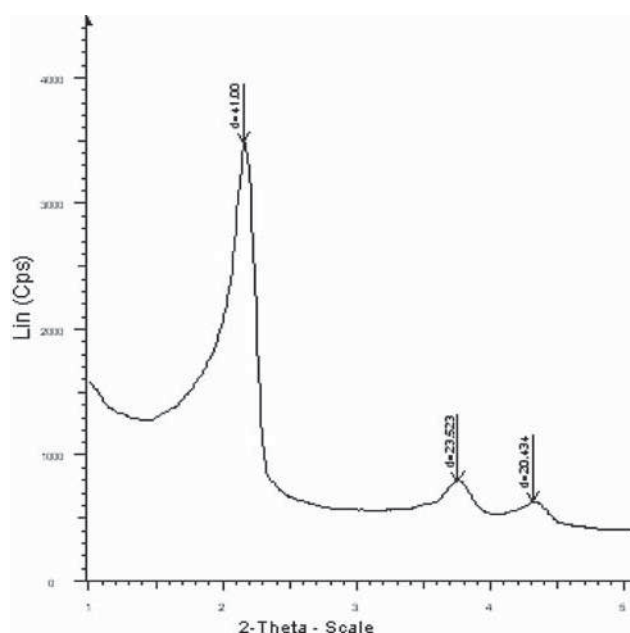
3.3. Kết quả tổng hợp zeolite Meso-HY (MY)

3.3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X góc hẹp (SAXS)

Theo Kresge và các cộng sự, vật liệu có pic đặc trưng ở góc $2\theta = 2,1^\circ$ sẽ có cấu trúc mao quản trung bình. Trong giản đồ (Hình 7), xuất hiện 1 pic có cường độ mạnh ở góc $2\theta = 2,1^\circ$ và 2 pic ở góc $2\theta = 3,8^\circ$ và $2\theta = 4,4^\circ$ tương ứng đặc trưng cho các mặt phản xạ (100), (110) và (200) của cấu trúc mao quản trung bình dạng hexagonal. Các pic thu được có cường độ tương đối lớn, đỉnh pic nhọn và sắc nét chứng tỏ cấu trúc mao quản vật liệu tổng hợp được có độ đồng đều và trật tự cao. Các mầm tinh thể zeolite Y dưới tác dụng của chất hoạt động bề mặt CTAB đã sắp xếp xung quanh các micelle tinh thể lỏng dạng lục lăng và ngưng tụ trong quá trình thủy nhiệt tạo ra cấu trúc mao quản trung bình rất trật tự.

3.3.2. Giản đồ nhiễu xạ tia X góc lớn

Kết quả phổ XRD đã xuất hiện các pic đặc trưng cho tinh thể zeolite Y tại các góc $2\theta = 6^\circ 20', 10^\circ 20', 11^\circ 85', 15^\circ 6'$,



Hình 7. Giản đồ nhiễu xạ tia X góc hẹp của vật liệu MY

$20^\circ 28'$... [2] đã chứng minh sự tồn tại của tinh thể zeolite Y trong mẫu tổng hợp. Các pic thu được có đỉnh pic nhọn và sắc nét, đường nền vô định hình thấp chứng tỏ zeolite Y thu được có độ tinh thể cao. Kết quả tính toán từ phổ XRD cho thấy tinh thể zeolite Y thu được có thông số mạng $a_0 = 24,99\text{\AA}$, kết tinh ở dạng cubic, độ trùng lặp đạt 97,51%. So sánh với phổ XRD của mẫu zeolite Y thương mại chuẩn của Mỹ ta thấy chân các pic trên phổ XRD của mẫu MY có độ rộng lớn hơn. Điều này cho thấy tinh thể zeolite Y trong mẫu tổng hợp có kích thước nhỏ hơn so với tinh thể zeolite Y trong mẫu chuẩn (Hình 8, 9).

3.3.3. Ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu Meso-HY

Ảnh hiển vi điện tử quét cho thấy các tinh thể zeolite Meso-HY thu được có kích thước nhỏ và khá đồng đều (Hình 10). Sử dụng vạch chia ở thang đo 500nm quan sát thấy đã tạo ra các tinh thể zeolite Y có kích thước $< 100\text{nm}$ là kích thước tinh thể của zeolite Nano-Y, như vậy nhận xét về kích thước tinh thể tạo ra sẽ nhỏ khi độ rộng của chân pic lớn từ phổ XRD là chính xác. Từ ảnh hiển vi điện tử quét khẳng định được thành phần vật liệu MY tổng hợp được có chứa các tinh thể zeolite Nano-Y với kích thước nhỏ hơn 100nm. Điều này cho thấy đã có sự tái kết tinh các tiền chất chứa zeolite Y trong chất tạo cấu trúc TMAOH. Chất tạo cấu trúc TMAOH đã liên kết các vi tinh thể Y lại với nhau, tạo ra một khối lớn chứa vô số các hạt nhỏ và một hệ thống các mao quản trung bình nằm giữa các hạt nhỏ, chứa bên trong khối lớn đó. Hệ mao quản này được gọi là mao quản trung bình nội phân tử.

3.3.4. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua

Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) với các điểm sáng sắp xếp đều đặn khẳng định cấu trúc lục lăng hai chiều 2D dạng p6mm hexagonal và hệ thống mao quản một chiều 1D với độ trật tự cao. Kết quả này phù hợp với số liệu phân tích SAXS khi xuất hiện bộ các pic đặc trưng cho mao quản trung bình dạng lục lăng với các đỉnh pic nhọn và sắc nét. Do điều kiện đo chưa cho phép nhìn rõ hình dạng lục lăng của mao quản nhưng có thể thấy các mao quản tạo ra khá đồng đều (Hình 11).

3.3.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và đẳng nhiệt khử hấp phụ

Các vi mao quản được hình thành từ các mầm zeolite nằm trên thành mao quản và nối các mao quản trung bình dạng lục lăng với nhau. Vòng trễ xuất hiện ở áp suất tương đối $P/P_0 > 0,4$ do sự ngưng tụ trong hệ thống mao quản trung bình. Hơn nữa, vòng trễ dạng H_2 chứng tỏ rằng giữa các mao quản hình trụ được nối thông bởi các mao quản có kích thước nhỏ hơn tạo ra hệ thống mao quản cấu trúc không gian 3 chiều (3D) kiểu lọ mực: ở đó “thân chính” là các mao quản trung bình, “cổ” lọ mực là các mao quản bé hơn nằm trên thành nối với mao quản trung bình.

Như vậy từ đường hấp phụ - khử hấp phụ xác nhận sự hình thành cấu trúc mao quản trung bình dạng lục lăng từ các mầm zeolite Y, vật liệu tạo ra tồn tại đồng thời

hai hệ thống mao quản trung bình và vi mao quản của zeolite Y (Hình 12).

Phương pháp BET cho phép nghiên cứu phân bố kích thước và thể tích lỗ mao quản. Đường phân bố kích thước mao quản cũng được đo theo phương pháp BET. Kết quả cho thấy kích thước lỗ mao quản tập trung ở khoảng 30Å, diện tích bề mặt riêng của mẫu tổng hợp đạt $405 \pm 6m^2/g$. Do hạn chế của phép đo nên không thể hiện được các vi mao quản của zeolite Y trên kết quả đo.

3.4. Kết quả tổng hợp Meso-HZSM-5

3.4.1. Xác định cấu trúc mao quản trung bình

Giản đồ này có một pic lớn cường độ cao nằm trong góc nhiễu xạ $2\theta = 2,1^\circ$ tương ứng với mặt phản xạ (100), cùng với 2 pic nhỏ tương ứng với góc $2\theta = 3,8^\circ$ và $4,4^\circ$ lần lượt ứng với các mặt phản xạ (110) và (200). Theo [1] thì xúc tác tổng hợp ra đã có cấu trúc của vật liệu mao quản trung bình (Hình 13).

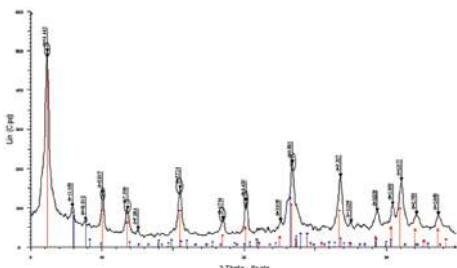
3.4.2. Xác định pha tinh thể

Giản đồ nhiễu xạ tia X góc rộng (WAXRD), gần như trùng khớp với giản đồ XRD của mẫu ZSM-5 (Hình 14). Như vậy có thể kết luận mẫu Meso-ZSM-5 có pha tinh thể của zeolite ZSM-5, độ tinh khiết cao, tinh thể lớn. Các tinh thể

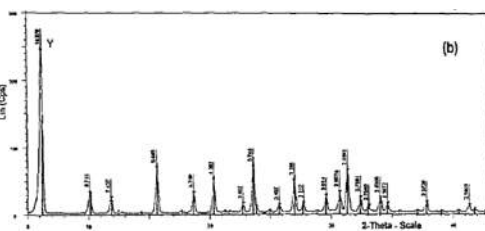
ZSM-5 này được tạo nên nhờ tác dụng của chất tạo cấu trúc TPABr. Theo quan sát, chân các pic mở rộng hơn so với các pic trong giản đồ XRD của mẫu ZSM-5 chuẩn, chứng tỏ trong mẫu có chứa các hạt tinh thể rất nhỏ [6].

3.4.3. Hình thái của tinh thể xác định từ ảnh hiển vi điện tử quét

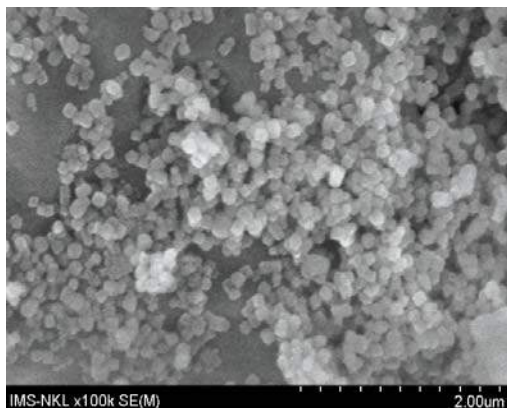
Trong Hình 15, ảnh hiển vi điện tử quét có độ phóng đại thấp (thang tỷ lệ 2µm), các hạt lớn có dạng lục lăng, độ tinh thể rất cao, kích thước đồng đều gần 2µm, đó là các hạt zeolite ZSM-5. Ngoài các hạt zeolite lớn còn xuất hiện rất nhiều



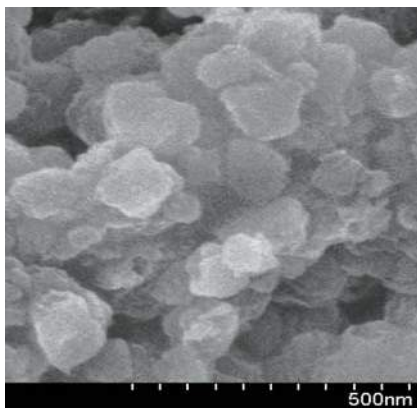
Hình 8. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu Meso-HY



Hình 9. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu zeolite Y chuẩn



Hình 10. Ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu Meso-HY tổng hợp



các hạt nhỏ nằm trên bề mặt của các hạt lớn. Khi quan sát trong ảnh hiển vi điện tử quét có độ phóng đại lớn (thang tỷ lệ 500nm) thì thấy rõ các hạt này cũng là các hạt zeolite ZSM-5 hình lục lăng nhưng có kích thước nhỏ hơn 100nm, đây chính là các hạt nano ZSM-5.

Sự tồn tại của các hạt nano này do các tinh thể zeolite có kích thước lớn được kết tinh từ các hạt nhỏ mang kích thước nano. Trong quá trình kết tinh, các hạt này không liên kết hết với nhau tạo ra các hạt có kích thước lớn mà vẫn tồn tại với kích thước nano. Hoặc, trong quá trình kết tinh ở môi trường kiềm, các vi tinh thể trong thành các mao quản trung bình bị tan ra một phần và tái kết tinh thành các zeolite có kích thước rất nhỏ bé dưới tác dụng của chất tạo cấu trúc TPABr [14]. Điều này khác với sự tạo thành Meso-ZSM-5 khi tái kết tinh các tiền chất chứa zeolite ZSM-5 trong sự có mặt của chất tạo cấu trúc PVB. Chất tạo cấu trúc PVB đã liên kết các vi tinh thể ZSM-5 lại với nhau, tạo ra một khối lớn chứa vô số các hạt nhỏ và một hệ thống các mao quản trung bình nằm giữa các hạt nhỏ, chứa bên trong khối lớn đó. Hệ mao quản này được gọi là mao quản trung bình nội phân tử [3].

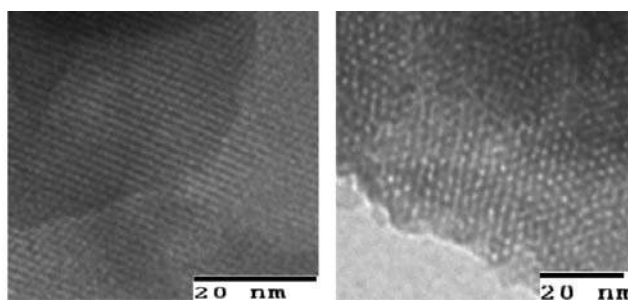
3.4.4. Kích thước và phân bố các mao quản trung bình xác định từ ảnh hiển vi điện tử truyền qua

Trong ảnh hiển vi điện tử truyền qua (Hình 16), mẫu xúc tác có hệ thống các mao quản phân bố rất trật tự và đồng đều, đó chính là các điểm sáng xuất hiện trên ảnh. Các lỗ xốp có dạng lục lăng là một dạng cấu trúc rất bền vững. Cấu trúc này kết hợp với tính chất tinh thể của các zeolite sẽ mang tính bền nhiệt rất cao và khả năng xúc tác rất tốt trong quá trình cracking xúc tác các chất có kích thước phân tử cổng kênh, nhất là các triglyceride - thành phần chủ yếu của dầu ăn thải.

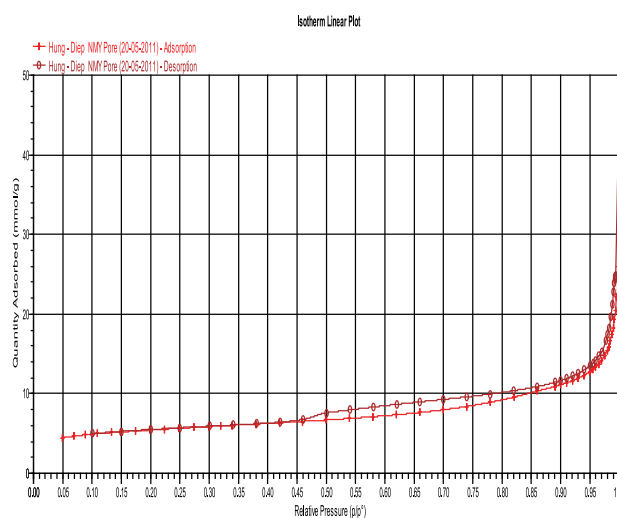
Từ ảnh hiển vi điện tử truyền qua, có thể đánh giá được kích thước mao quản đạt và độ dày của thành tinh thể. Kích thước mao quản càng lớn thì hiệu quả xúc tác càng tăng do diện tích bề mặt riêng của xúc tác tăng cao và tính chọn lọc hình dáng phù hợp. Độ dày thành mao quản càng lớn thì xúc tác càng bền, càng khó sập cấu trúc mao quản, do đó thích hợp với các phản ứng diễn ra ở nhiệt độ và áp suất cao như phản ứng cracking, hydro cracking... Xúc tác Meso-ZSM-5 tổng hợp có kích thước mao quản khoảng 4nm (40Å) là kích thước khá lớn, chiều dày thành mao quản khoảng 10Å.

3.4.5. Diện tích bề mặt, kích thước và thể tích mao quản

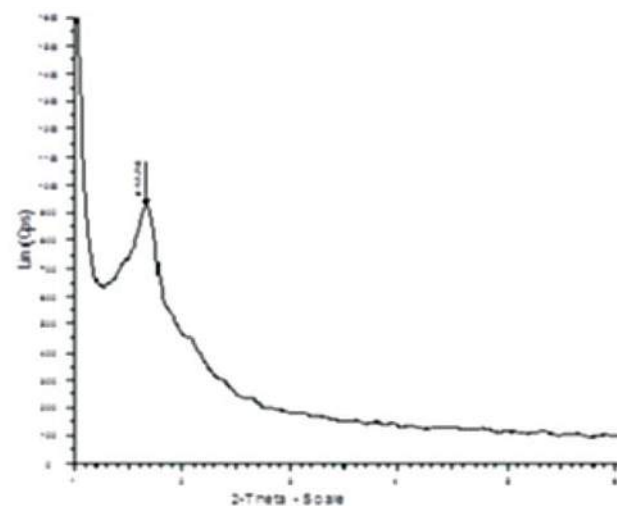
Mẫu Meso-ZSM-5 có diện tích bề mặt riêng BET đạt 494.0778m²/g.



Hình 11. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua của mẫu Meso-HY tổng hợp



Hình 12. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ N₂ của mẫu tổng hợp



Hình 13. Giản đồ nhiễu xạ tia X góc hẹp của mẫu Meso-ZSM-5

Quan sát đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ (Hình 17) thấy sự xuất hiện vòng trễ đặc trưng cho cấu trúc mao quản trung bình của vật liệu "Meso-ZSM-5". Trên đường này cũng thấy điểm tăng dung lượng hấp phụ đầu tiên (mũi tên trên hình) tại áp suất tương đối thấp (P/P₀ ≈ 0,15) là do bước chuyển từ hấp phụ đơn lớp trên bề mặt các vi mao quản cũng như sự hấp phụ đơn lớp ban đầu của quá trình hấp phụ đa lớp sang quá trình hấp phụ đa

lớp trên bề mặt các mao quản trung bình. Vùng này có thể bị ảnh hưởng bởi sự hấp phụ kết hợp trên bề mặt vi mao quản và mao quản trung bình. Đối với vật liệu chỉ duy nhất có cấu trúc mao quản trung bình, điểm này tăng

thường ứng với giá trị thể tích hấp phụ nhỏ. Tuy nhiên, trên đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ của Meso-ZSM-5, thể tích của điểm này tương đối lớn ($> 120\text{cm}^3/\text{g}$), chứng tỏ ngoài hấp phụ đơn lớp ban đầu trên bề mặt của các mao quản trung bình còn xảy ra hiện tượng hấp phụ đơn lớp trên bề mặt các vi mao quản, làm tăng dung lượng hấp phụ đơn lớp.

Vòng trễ xuất hiện trong vùng áp suất tương đối lớn ($P/P_0 = 0,45$) là kết quả của sự ngưng tụ các mao quản trung bình. Vòng trễ có dạng H1 đặc trưng cho các mao quản trung bình không nối thông như cấu trúc 1D của MCM-41.

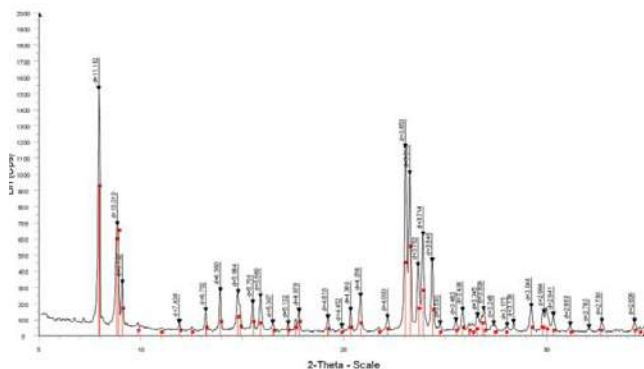
Đường phân bố kích thước mao quản của vật liệu cho thấy vật liệu tổng hợp được ngoài cấu trúc vi mao quản ZSM-5 kích thước khoảng 6\AA còn xuất hiện cấu trúc mao quản trung bình kích thước từ $40 - 300\text{\AA}$ tập trung chủ yếu ở 40\AA , tạo nên độ xốp và sự thông thoáng trong cấu trúc của vật liệu (Hình 18).

3.5. Khảo sát quá trình cracking cặn dầu trong pha lỏng trên xúc tác đa mao quản

3.5.1. Khảo sát tính chất cặn dầu ban đầu

Kết quả Bảng 2 cho thấy mức độ ảnh hưởng của cặn dầu đến chất lượng sản phẩm của dầu FO trong bồn bể chứa. Tỷ trọng và độ nhớt của mẫu rất lớn, ảnh hưởng lớn đến quá trình tồn chứa vì có chứa nhiều hợp chất của nitơ, lưu huỳnh hoạt tính, thúc đẩy hiện tượng ăn mòn điện hóa, gây phá hủy thành và đáy thiết bị tồn chứa, tạo ra rỉ sắt và tạp chất cơ học nhiều hơn.

Bên cạnh đó, hàm lượng tro khá lớn, sẽ làm giảm hiệu quả sử dụng, thậm chí gây tắc lò, giảm khả năng truyền nhiệt của lò, ở nhiệt độ cao một số kim loại như vanadium có thể kết hợp với sắt tạo ra những hợp kim tương ứng có nhiệt độ nóng chảy thấp do đó có thể dẫn đến thủng lò... Hàm lượng cặn carbon condracon lớn gây trở ngại cho quá trình cháy, làm tăng lượng bụi của các chất thải rắn trong dòng khí thải.



Bảng 2. Kết quả phân tích chỉ tiêu chất lượng cặn dầu FO

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp thử	Mẫu cặn FO
1	Khối lượng riêng	Kg/l	D1298	< 0,991
2	Độ nhớt động học ở 50°C	Cst	D445	< 180
3	Hàm lượng tạp chất trích ly	% khối lượng	D473	0,068
4	Nhiệt độ bắt cháy cốc kín	°C	D93	69,2
5	Hàm lượng nước	% thể tích	D95	0,70
6	Nhiệt trị	KJ/Kg	D240	-
7	Cặn carbon condracon	% khối lượng	D189	9,568
8	Hàm lượng tro	% khối lượng	D482	< 0,15

Bảng 3. Sản phẩm quá trình cracking trên các loại xúc tác khác nhau

Sản phẩm, % V	Xúc tác 1	Xúc tác 2	Xúc tác 3	Xúc tác 4	Xúc tác 5
Sản phẩm khí	6,0	9,5	8,7	6,5	9,9
Sản phẩm lỏng	76,5	86,0	88,2	89,8	88,7
Cặn còn lại	17,5	4,5	3,1	3,7	3,2

Bảng 4. Thành phần sản phẩm lỏng

Phân đoạn sôi, % V	Xúc tác 1	Xúc tác 2	Xúc tác 3	Xúc tác 4	Xúc tác 5
Xăng	12,5	22,8	20,6	15,5	16,4
Kerosen	8,0	6,8	7,7	7,2	8,1
Diesel	31,5	42,3	49,5	51,6	52,0
Trên 350°C (FO)	48,0	28,1	22,2	25,7	23,5

Bảng 5. Các thông số ảnh hưởng trong quá trình cracking thu nhiên liệu lỏng

Các yếu tố ảnh hưởng	Nhiệt độ, °C	Thời gian, phút	Hàm lượng xúc tác, % khối lượng	Tốc độ khuấy trộn, vòng/phút	
Các giá trị tối ưu	420,0	90,0	2,0	150,0	
Hiệu suất tại các giá trị tối ưu, %	Khí	6,7	7,4	6,5	8,5
	Lỏng	84,7	89,5	90,4	79,8
	Diesel trong sản phẩm lỏng	50,0	51,0	53,0	52,0
	Cặn	8,6	3,1	3,1	11,7

Hàm lượng nước quá lớn (0,7% thể tích) có thể gây ảnh hưởng tới xúc tác trong quá trình cracking. Để thỏa mãn yêu cầu của nguyên liệu cho phản ứng cracking xúc tác, tiến hành xử lý sơ bộ cặn dầu nhằm loại nước, các tạp chất cơ học, nhựa, asphaltene để giảm ngộ độc xúc tác trong phản ứng cracking.

3.5.2. Nghiên cứu lựa chọn xúc tác

Để đánh giá ảnh hưởng của các loại xúc tác khác nhau đến hiệu suất thu sản phẩm lỏng, nhóm tác giả thực hiện phản ứng cracking xúc tác cặn dầu trong pha lỏng ở các điều kiện như sau: lượng nguyên liệu V = 500ml; nhiệt

độ 420°C; thời gian 90 phút; tốc độ khuấy 150 vòng/phút; tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu: 1/10.

Phản ứng được thực hiện trên các loại xúc tác:

- Xúc tác 1: g-Al₂O₃
- Xúc tác 2: Zeolite Y
- Xúc tác 3: Zeolite Meso-Y

- Xúc tác 4: 70% Al₂O₃ và 30% zeolite Meso-Y

- Xúc tác 5: 70% Al₂O₃ và 30% zeolite Meso-ZSM-5

Thành phẩm thu được như Bảng 3.

Sản phẩm lỏng từ quá trình cracking được chưng cất phân đoạn, thu được kết quả như Bảng 4.

Kết quả từ các bảng trên cho thấy:

- Với xúc tác Al₂O₃, do độ acid thấp nên hiệu quả phản ứng cracking cặn dầu không cao, cụ thể lượng cặn còn lại không chuyển hóa khá

nhiều (17,5%), lượng sản phẩm lỏng nhẹ và diesel thấp.

- Xúc tác zeolite HY (xúc tác 2) cho lượng sản phẩm lỏng tăng đáng kể (86%), lượng cặn còn lại rất ít (4,5%).

- Khi sử dụng xúc tác có chứa thành phần hoạt tính chính là zeolite Meso-HY và zeolite Meso-HZSM-5, quá trình cracking cặn dầu cho hiệu quả cao nhất: lượng cặn còn lại rất ít, hàm lượng sản phẩm lỏng nhiều, trong đó diesel chiếm lượng nhiều nhất.

Có thể giải thích rằng, Meso-HY và Meso-HZSM-5 là những zeolite có độ acid tương đối cao, mao quản rộng. Hai yếu tố này rất quan trọng và quyết định hiệu quả của

phản ứng cracking: độ acid quyết định tốc độ phản ứng bề gãy mạch, mao quản rộng tạo điều kiện thuận lợi cho yếu tố chọn lọc hình dáng các phân tử cặn dầu có kích thước lớn, công kênh, đường kính động học >10Å. Các phân tử này không thể bị cracking trên mao quản của zeolite thông thường do hạn chế không gian. Mặt khác, kích thước hạt tinh thể zeolite HY càng nhỏ (kích thước nano), giúp tăng diện tích bề mặt của xúc tác, dẫn đến số tâm hoạt tính tăng lên, làm cho quá trình cracking cặn dầu thành nhiên liệu diesel đạt hiệu suất cao nhất.

Từ các kết quả thu được, nhóm tác giả đã tìm được xúc tác thích hợp cho cracking cặn dầu thải là xúc tác phối trộn 70% Al_2O_3 và 30% zeolite Meso-HY. Không cần phải sử dụng 100% zeolite Meso-HY do lượng các phân tử có kích thước lớn không quá nhiều và cần phải giảm giá thành xúc tác. Sử dụng xúc tác tối ưu tìm được để khảo sát các điều kiện cracking trong pha lỏng.

3.5.3. Khảo sát quá trình cracking cặn dầu trên hệ xúc tác đã chọn

Kết quả Bảng 5 có thể đưa ra các điều kiện tối ưu cho quá trình cracking cặn dầu thu nhiên liệu.

Các điều kiện tối ưu để cracking cặn dầu thu nhiên liệu lỏng là: hàm lượng xúc tác là 2% khối lượng. Xúc tác có thành phần: 70% Al_2O_3 và 30% zeolite Meso-HY, sử dụng ở dạng hạt kích thước 0,25 x 0,25mm; tốc độ khuấy trộn hỗn hợp cặn dầu là 150 vòng/phút; nhiệt độ cracking là 420°C; thời gian phản ứng là 1,5 giờ cho thiết bị chứa 500ml nguyên liệu. Khi đó hiệu suất thu nhiên liệu lỏng là 90,4%, trong đó diesel chiếm 53%.

4. Kết luận

1. Tổng hợp được xúc tác đa mao quản thể hệ mới trên cơ sở Al_2O_3 , zeolite HY, zeolite Meso-HY, zeolite Meso-HZSM-5. Bằng các phương pháp hóa lý hiện đại: XRD, SEM, TEM, BET... đã đặc trưng được các vật liệu cấu thành xúc tác để kịp thời điều chỉnh các chế độ chế tạo xúc tác hợp lý.

2. Bằng phương pháp hóa học và hóa lý, xác định được một số tính chất của cặn dầu FO làm nguyên liệu cho quá trình cracking thu nhiên liệu: gồm chủ yếu tạp chất cơ học, nước, nhựa, asphaltene, nhóm dầu có khối lượng phân tử trung bình lớn. Các chất này dễ gây ngộ độc xúc tác nếu chỉ sử dụng các hệ zeolite thông thường. Để thỏa mãn yêu cầu của nguyên liệu cho phản ứng cracking xúc tác, tiến hành xử lý sơ bộ cặn dầu nhằm loại nước, các tạp chất cơ học, nhựa, asphaltene để giảm ngộ độc xúc tác trong phản ứng cracking.

3. Khảo sát quá trình cracking cặn dầu trên các loại xúc tác đa mao quản khác nhau và tìm được xúc tác tốt nhất cho phản ứng cracking cặn dầu thải để thu tối đa nhiên liệu lỏng, trong đó chủ yếu là dầu diesel (xúc tác phối trộn 70% Al_2O_3 và 30% zeolite Meso-HY).

4. Khảo sát tìm ra các điều kiện tối ưu cho quá trình cracking cặn dầu thải thu nhiên liệu: tốc độ khuấy trộn 150 vòng/phút, nhiệt độ cracking 420°C, thời gian phản ứng 1,5 giờ cho thiết bị chứa 500ml nguyên liệu. Khi đó hiệu suất thu nhiên liệu lỏng là 90,4%, trong đó diesel chiếm 53%.

Tài liệu tham khảo

1. L.J.Guodong Chen, Lingzhi Wang, Jinlong Zhang. *Synthesis of mesoporous ZSM-5 by one-pot method in the presence of polyethylene glycol*. Microporous and Mesoporous Materials. 2010; 134: p. 189 - 194.
2. A.B.Sonia Abello, Javier Perez-Ramirez. *Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching*. Applied Catalysis A: General. 2009; 364: p. 191-198.
3. S.Ernst. *Advances in Nanoporous Materials*. Elsevier Publications. 2009; 1.
4. O.T.Alexandra Navrotsky, Andrey A.Levchenko. *Thermochemistry of Microporous and Mesoporous Materials*. Chemical Reviews. 2009; 109(9): p. 3885 - 3900.
5. S.Y.Anton Petushkov, Sarah C.Larsen. *Synthesis of Hierarchical Nanocrystalline ZSM-5 with Controlled Particle Size and Mesoporosity*. Microporous and Mesoporous Materials. 2010.
6. M.Torrealba, M.R.Goldwasser, G.Perot, M.Guisnet. *Influence of vanadium on the physicochemical and catalytic properties of USHY zeolite and FCC catalyst*. Applied Catalysis A: General. 2002; 90: p. 35 - 49.
7. Greg M. Heath et al. *Paraffinic sludge reduction in crude oil storage tanks through the use of shearing and resuspension*. Acta Montanistica Slovaca Ročník 9 číslo. 2004; 3: p. 184 - 188.
8. Z.L.Haibo Zhu, Dejin Kong, Yangdong Wang, Xiaohong Yuan, Zaiku Xie. *Synthesis of ZSM-5 with intracrystal or intercrystal mesopores by polyvinyl butyral templating method*. Journal of Colloid and Interface Science. 2009; 331: p. 432 - 438.
9. B.Azambre, L.Zenboury, J.V.Weber, P.Burg. *Surface characterization of acidic ceria-zirconia prepared by direct*

sulfation. *Applied Surface Science*. 2010; 256, p: 4570 - 4581.

10. Brett A. Holmberg, Huanting Wang, Yushan Yan. *High silica zeolite Y nanocrystals by dealuminate ion and direct synthesis*. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2004; 74: p. 189 - 198.

11. M.M.Rahman, N.Hasnida, W.B.Wan Nik. *Preparation of zeolite Y using local raw material rice husk as a silica source*. *J. Sci. Res*. 2009; 1, 285 - 291.

12. A.Corma. *From microporous to mesoporous*

molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev*. 2007; 97, p. 2373.

13. K.Suzuki, Y.A, N.Katada, M.Choi, R.Ryoo, M.Niwa. *Acidity and catalytic activity of mesoporous ZSM-5 in comparison with zeolite ZSM-5, Al-MCM-41 and silica-alumina*. *Catalysis Today*. 2008; 132: p. 38 - 45.

14. J.P.-R.Rosario Caicedo-Realpe. *Mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by a two-step route comprising sodium aluminate and acid treatments*. *Microporous and mesoporous materials*. 2010; 128: p. 91- 100.

A study on preparation of multiporous catalytic systems and their application in the process of cracking fuel oil sludge to gain liquid fuel

Nguyen Khanh Dieu Hong

Hanoi University of Science and Technology

Hoang Linh Lan

Vietnam Petroleum Institute

Ngo Minh Tu

Vietnam National Petroleum Group

Summary

This report covers both the preparation of a new multiporous catalyst and the synthesis of fuel from fuel oil sludge through liquid phase cracking process using the as-synthesised catalyst system. The catalyst is a combination of many components such as-Al₂O₃, HY, mesoporous HY and mesoporous HZSM-5, in which each component contributes its own porous characteristics and plays an important role in the cracking reactions. All materials are prepared using suitable precursors and templates; after that, they are characterised by a lot of modern analytic techniques such as XRD, SEM, TEM, IR, and TG-DTA. The whole components of the catalyst are pelletised using adhesive substance K-Sil before entering the reaction. The report also studies the optimum conditions for the cracking process.