

NÂNG CAO ĐỘ BỀN THỦY NHIỆT CHO ZEOLITE ZSM-5 THÔNG QUÁ QUÁ TRÌNH BIẾN TÍNH VỚI HỢP CHẤT PHOSPHORUS

Lê Phúc Nguyên, Ngô Thúy Phương, Trần Văn Trí, Lương Ngọc Thủy, Đặng Thanh Tùng

Viện Dầu khí Việt Nam

Email: phuongngt@vpi.pvn.vn

Tóm tắt

Quá trình biến tính ZSM-5 với hợp chất của phosphorus (P) nhằm tăng cường độ bền thủy nhiệt khi hoạt động trong quá trình cracking được thực hiện trong nghiên cứu này. Các mẫu biến tính với tỷ lệ P/Al khác nhau, từ 0,25 đến 1 (tỷ lệ mol), được giảm hoạt tính ở cùng điều kiện, sau đó đặc trưng hóa lý bằng phương pháp XRD, BET và đánh giá hoạt tính cracking MAT. Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu quả của việc biến tính ZSM-5 với P trong việc giữ ổn định cấu trúc tinh thể ZSM-5, giúp nâng cao độ chọn lọc propylene trong quá trình cracking xúc tác (FCC). Mẫu có tỷ lệ P/Al = 1 cho hiệu quả nâng cao độ bền thủy nhiệt tốt nhất, hiệu suất propylene và các olefine nhẹ thu được cao nhất, cấu trúc tinh thể vẫn giữ được các đỉnh đặc trưng của ZSM-5 và độ tinh thể tương đối so với mẫu trước thủy nhiệt, diện tích bề mặt lỗ xốp vi mao quản giảm thấp nhất.

Từ khóa: FCC, độ bền thủy nhiệt, ZSM-5, biến tính, phosphorus.

1. Mở đầu

Để ứng dụng ZSM-5 làm phụ gia cho quá trình FCC thì cấu trúc của zeolite ZSM-5 cần phải bền vững trong môi trường thủy nhiệt khắc nghiệt của giai đoạn tái sinh (nhiệt độ cao ~ 700°C, với sự xuất hiện của 100% hơi nước [1, 2]).

P là một tác nhân cải thiện tính ổn định thủy nhiệt của HZSM-5. Khi P khuếch tán vào các kênh mao quản của ZSM-5 sẽ tương tác với các cầu nối là nhóm OH trong khung mạng, dẫn tới làm giảm số tâm acid, độ mạnh acid và tính chọn lọc hình dạng [3]. Một số nghiên cứu chỉ ra rằng tính acid giảm là do cấu trúc tinh thể bị loại nhôm nội mạng và hình thành các liên kết Al-P. Tuy nhiên, Gon Seo và cộng sự [4] không quan sát thấy sự thay đổi của nhôm nội mạng, cho rằng sự giảm tính acid Bronsted là do sự hình thành các Al bát diện thông qua tương tác của nó với P. G. Lischke và cộng sự chỉ ra các tâm acid Bronsted được giữ nguyên sau quá trình thủy nhiệt của P/ZSM-5 [5]. Zhuang và cộng sự cho rằng P có thể đi vào các vị trí của Si trong khung mạng của zeolite để hình thành các nhóm $(\text{SiO})_x\text{Al}(\text{PO})_{4-x}$ sau quá trình xử lý thủy nhiệt với P và lanthanum (La) [6].

Nghiên cứu của Tadahihiro Fujitani và cộng sự chỉ ra rằng các nguyên tử Al dễ dàng thoát ra khỏi khung mạng của ZSM-5 tại nhiệt độ cao và trong môi trường hơi nước, nhưng sự có mặt của P bảo vệ xúc tác khỏi sự mất các nguyên tử Al [7]. Tuy nhiên, kết quả đo cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) cho thấy sự cải thiện tính ổn định cấu trúc khi biến tính là do tăng đột biến sự mất mát cấu tử Al. Các liên kết Si-O-Al bị bẻ gãy dưới điều kiện thủy nhiệt, đồng thời các nguyên tử P chiếm dần các vị trí của Si trong khung mạng của ZSM-5 và hình thành $(\text{SiO})_x\text{Al}(\text{PO})_{4-x}$. Nghiên cứu của Tadahihiro cho rằng P tương tác với các nguyên tử Al trong khung tứ diện để hình thành liên kết Al-P nằm ngoài khung cấu trúc. Các liên kết Al-P thể hiện khả năng kháng thủy nhiệt ở điều kiện khắc nghiệt sẽ cao hơn cấu trúc ban đầu [7].

Nghiên cứu của T. Blasco và cộng sự cho rằng, với HZSM-5 không biến tính P, số tâm acid mạnh lớn nên phản ứng cracking xảy ra nhanh và mạnh kéo theo hàm lượng cốc tạo ra nhiều, do đó xúc tác HZSM-5 sẽ rất dễ mất hoạt tính. Khi biến tính HZSM-5 với P, P tương tác với các tâm acid của các nguyên tử Al nội mạng, giúp ổn định nguyên tử Al này và làm giảm số tâm acid của xúc tác [8]. Khi số tâm acid giảm tới mức độ nhất định sẽ hạn chế quá trình cracking quá sâu và tạo cốc. Do đó sẽ tránh được sự bít các kênh mao quản bởi lượng cốc tạo ra. Tuy nhiên, khi lượng P biến tính vượt quá giới hạn tối

ưu, lượng tâm acid sẽ quá thấp để phản ứng cracking có thể xảy ra hiệu quả.

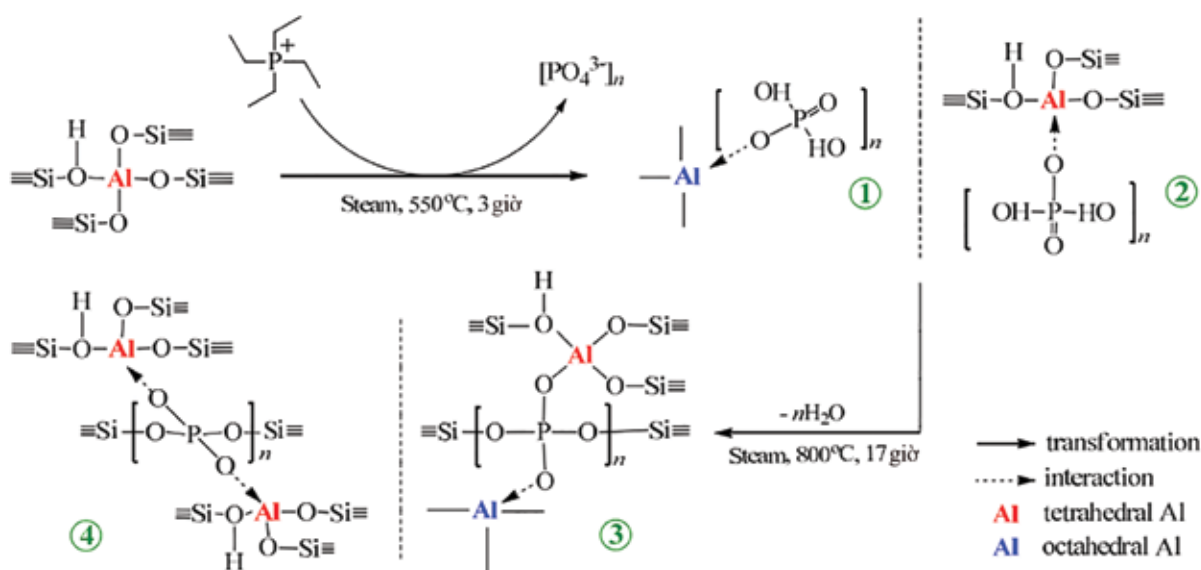
Các nghiên cứu chủ yếu cho rằng sự tăng tính bền thủy nhiệt là do nguyên tử P làm bền hóa liên kết Al-O từ đó hạn chế quá trình loại nhôm ra khỏi cấu trúc. Sano và cộng sự cho rằng quá trình loại nhôm được thúc đẩy bởi các proton chuyển động tự do trong cấu trúc zeolite. Nghiên cứu của Jing Yang và cộng sự [9] đề cập đến cơ chế loại nhôm do quá trình thủy phân với nước. Quá trình này gồm 3 bước mỗi bước đều có sự tham gia của 1 phân tử nước. Bài báo đề xuất cơ chế 5 bước của quá trình loại nhôm: Đầu tiên, H₂O tiếp cận nguyên tử Al, do đó liên kết Al-O bị phá vỡ. Một H₂O liên kết với Al trung tâm để hình thành hợp chất 4 liên kết. Hợp chất này có thể kết hợp thêm 1, 2, 3 phân tử H₂O để hình thành các hợp chất mới và các liên kết Al-O lân cận khác bị phá vỡ để truyền proton H từ H₂O cho nguyên tử oxy. Nguyên tử P biến tính sẽ làm tăng năng lượng liên kết giữa Al-O giúp hạn chế quá trình loại nhôm ra khỏi

khung mạng trong quá trình thủy nhiệt. Do đó, độ ổn định thủy nhiệt của xúc tác tăng lên đáng kể.

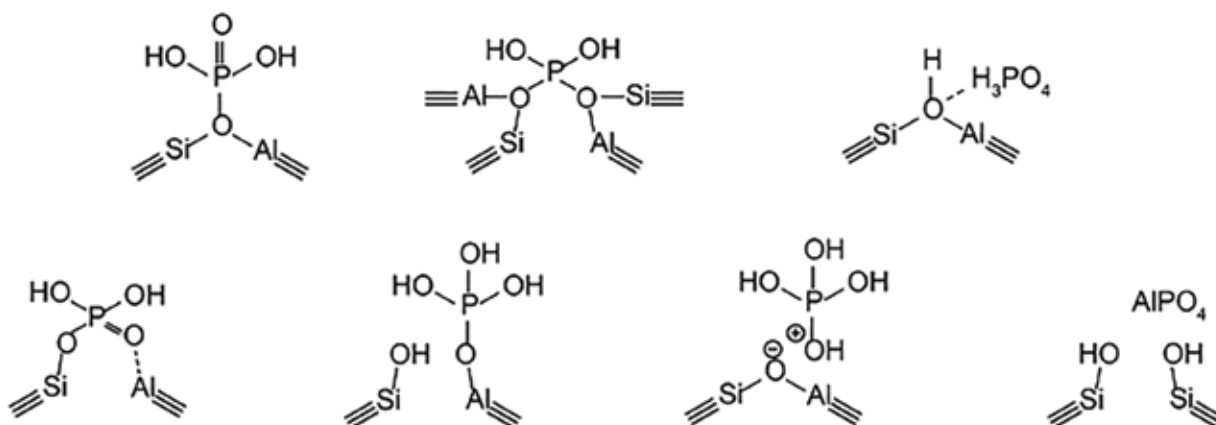
Cơ chế tương tác Al-P được thể hiện trong cơ chế đề xuất bởi Jian Ding và cộng sự (Hình 1) [10].

Trong quá trình thủy nhiệt, cấu tử P chuyển hóa thành các polyphosphate. Phần lớn các cấu trúc Al giữ được trạng thái liên kết. Một số ít cấu trúc Al bị chuyển hóa từ dạng trạng thái tứ diện (tetrahedral) sang trạng thái bát diện (octahedral). Các nguyên tử Al bát diện cũng tương tác với các nguyên tử P. Do đó tồn tại 2 dạng cấu trúc được hình thành là 1 và 2. Các cấu trúc này gồm cả các nguyên tử Al nội mạng và ngoại mạng. Trong quá trình thủy nhiệt, các nguyên tử Al nội mạng chủ yếu sẽ kết hợp với P dưới dạng các AlPO_4 . Các cấu trúc này có độ bền thủy nhiệt cao hơn so với các HZSM-5 không biến tính P.

Thông thường, việc đưa P vào cấu trúc ZSM-5 được sử dụng bằng phương pháp tẩm để phù hợp thực hiện ở



Hình 1. Cơ chế tương tác của P với Al trong các quá trình thủy nhiệt ở các điều kiện khác nhau



Hình 2. Sự tương tác giữa P và zeolite

quy mô công nghiệp. Trong đó, 3 loại tiền chất phổ biến thường được sử dụng là H_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ và $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [3, 5, 8, 11, 12]. Sau khi tẩm với hợp chất của P, mẫu ZSM-5 được sấy khô ở nhiệt độ 70 - 120°C, sau đó nung trong không khí tại nhiệt độ khoảng 450 - 650°C trong vòng 1 - 6 giờ [3, 13].

Tùy thuộc vào tỷ lệ Si/Al của zeolite, điều kiện xử lý nhiệt sau biến tính và điều kiện thực hiện phản ứng mà các nghiên cứu khác nhau xác định tiền chất nào có độ bền thủy nhiệt tốt hơn. Trong nghiên cứu của T.Blasco [8] và cộng sự, tiền chất $(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ được đánh giá có hiệu quả nâng cao độ bền thủy nhiệt, các nghiên cứu tổng hợp trong tài liệu của Jens Weikamp [15] không khẳng định tiền chất nào tốt hơn. Trong giới hạn của nghiên cứu này, dựa trên khả năng cung cấp tại địa phương và tính đơn giản của việc sản xuất ở quy mô công nghiệp, nhóm tác giả chọn khảo sát ảnh hưởng của 2 loại tiền chất khác nhau là H_3PO_4 và $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

2. Thực nghiệm

2.1. Biến tính zeolite ZSM-5

Na-ZSM-5 (Si/Al 75) được tổng hợp bằng phương pháp nảy mầm tinh thể theo quy trình của Ying Tang và cộng sự [14], mầm tinh thể sử dụng H-ZSM-5 của Zeolyst International (code ZSM-5 CBV 5524G). Na-ZSM-5 được trao đổi ion để chuyển thành H-ZSM-5. Na-ZSM-5 được cho vào dung dịch NH_4NO_3 1M và khuấy trộn ở 70°C trong 3 giờ. Phần rắn được lọc rửa bằng nước cất. Lặp lại quá trình trao đổi ion và lọc rửa 3 lần nhằm đảm bảo rửa sạch hết Na^+ . Mẫu rắn được sấy 12 giờ ở nhiệt độ 120°C trước khi nung ở nhiệt độ 550°C trong 5 giờ để thu H-ZSM-5.

Trong nghiên cứu này, P được đưa vào zeolite ZSM-5 theo phương pháp tẩm ướt. Các tiền chất sử dụng bao gồm H_3PO_4 và $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ với khối lượng xác định tương ứng với tỷ lệ P/Al = 0,25; 0,5 và 1. Sau khi tẩm, zeolite được sấy khô ở nhiệt độ 110°C trong 12 giờ, sau đó nung trong không khí tại nhiệt độ 550°C trong vòng 3 giờ.

2.2. Đặc trưng hóa lý xúc tác

Diện tích bề mặt và kích thước lỗ xốp của xúc tác được phân tích bằng phương pháp hấp phụ N_2 lỏng trên thiết bị thiết bị Tristar II của Micromeritics. Cấu trúc của xúc tác được xác định theo phương pháp nhiễu xạ tia X trên thiết bị D8 Advance của Bruker với nguồn phát tia X từ CuK.

Các mẫu ZSM-5 đều được giảm hoạt tính thông qua quá trình thủy nhiệt có sử dụng tầng sôi ở điều kiện 816°C, 100% hơi nước trong 20 giờ trên thiết bị CPS của hãng Grace Davison.

2.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác

Hoạt tính của xúc tác được đánh giá trên hệ thiết bị phản ứng tầng cố định SR-SCT-MAT. Các phản ứng được thực hiện ở cùng điều kiện nhiệt độ 520°C, tỷ lệ xúc tác/dầu = 2 với khối lượng nguyên liệu cố định ở 1,75g. Khí cracking được phân tích trên GC GAS, dựa theo tiêu chuẩn ASTM DD1945-3, trong khí phân đoạn lỏng được phân tích thành phần bởi GC SIMDIST theo tiêu chuẩn ASTM D2887 và thành phần cốc được xác định bởi phương pháp hồng ngoại dựa theo ASTM E1915. Trước khi đánh giá hoạt tính, hỗn hợp xúc tác và zeolite ZSM-5 (3% khối lượng) được hoạt hóa ở 540°C trong 3 giờ. Nguyên liệu cracking sử dụng là VGO có tính chất thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1. Tính chất nguyên liệu VGO - Nguyên liệu cho quá trình FCC

Tính chất	Phương pháp phân tích	Giá trị
Tỷ trọng riêng	ASTM D1298	0,885
S (% khối lượng)	ASTM D 4294-03	0,083
Cặn CCR (% khối lượng)	ASTM D 189-01	2,9
N tổng (ppm)	ASTM D5762	1,997
Ni (ppm)	ICP	8,8
V (ppm)	ICP	0,44
Na (ppm)	ICP	1,14
Ca (ppm)	ICP	3,9
Fe (ppm)	ICP	10,9
Độ nhớt ở 100°C (cSt)	ASTM D 445-04	10,8
Phương pháp chưng cất	ASTM D86	
Điểm sôi đầu - IBP		306
5% (°C)		351
10% (°C)		373
30% (°C)		423
50% (°C)		461
60% (°C)		486

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của tiền chất biến tính H_3PO_4 hoặc $(NH_4)_2HPO_4$

Các mẫu biến tính với 2 loại tiền chất khác nhau được cố định tỷ lệ P/Al = 1. Kết quả đánh giá hoạt tính MAT ở Bảng 2 cho thấy việc sử dụng $(NH_4)_2HPO_4$ cho kết quả tốt hơn việc sử dụng tiền chất H_3PO_4 . Tẩm zeolite với H_3PO_4 gây nên việc giảm số lượng tâm acid Bronsted, các tâm này có thể được phục hồi nếu rửa lại với nước nóng, acid phosphoric sẽ bị rửa trôi, các trường hợp cần nung hay thủy nhiệt sau khi biến tính thì việc sụt giảm các tâm acid Bronsted sẽ không thuận nghịch, kết quả là sự loại nhôm sẽ xảy ra, dẫn đến việc giảm hoạt tính xúc tác [15]. Tuy nhiên, ảnh hưởng của điều kiện xử lý nhiệt đến ZSM-5 biến tính với P sẽ thấp hơn nhiều so với khi không biến tính, việc này minh chứng qua hàm lượng propylene sụt giảm rất mạnh trong trường hợp ZSM-5 không biến tính (Δ propylene giảm từ 6,31% khối lượng khi không biến tính xuống khoảng trên 2,08% và 2,22% khối lượng khi biến tính với H_3PO_4 và $(NH_4)_2HPO_4$). Với cùng nền zeolite ZSM-5 như nhau nhưng sau khi biến tính với H_3PO_4 và $(NH_4)_2HPO_4$ trước thủy nhiệt đã cho kết quả cracking rất khác biệt. $(NH_4)_2HPO_4$ cho kết quả cracking cận HCO tốt hơn, HCO còn 6,23% khối lượng so với 9,37% khối lượng trong trường hợp sử dụng tiền chất H_3PO_4 . Hiệu suất xăng của $(NH_4)_2HPO_4$ cũng cao hơn H_3PO_4 4,32% khối lượng, hiệu suất khí propylene cũng cao hơn, tuy nhiên sự chênh lệch này là không nhiều (Bảng 2). Do đó, tiền chất $(NH_4)_2HPO_4$ được lựa chọn cho những nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng P sử dụng

Các mẫu biến tính với P trước và sau thủy nhiệt đều được khảo sát các tính chất hóa lý đặc trưng cũng như khảo sát hoạt tính cracking.

Kết quả XRD từ Hình 3 cho thấy vị trí các đỉnh đặc

trung của các mẫu ZSM-5 biến tính với P và mẫu HZSM-5 đều xuất hiện trong khoảng 2θ từ $7^\circ - 10^\circ$ và $22^\circ - 25^\circ$ khớp với các đỉnh trên phổ đồ XRD của mẫu ZSM-5 chuẩn. Điều này chứng tỏ các mẫu biến tính đều giữ được cấu trúc đặc trưng của zeolite ZSM-5. Như vậy, việc biến tính với P đã được thực hiện thành công mà không bị sụp cấu trúc sau quá trình biến tính P. Mặt khác trên phổ đồ nhiễu xạ của các mẫu biến tính, không xuất hiện các đỉnh lạ cho thấy hợp chất của P đã được phân tán tốt trên bề mặt xúc tác hoặc/và thâm nhập vào các kênh mao quản ZSM-5.

Kết quả này cũng phù hợp với một nghiên cứu của Yanjun và cộng sự, P được biến tính phân tán trên bề mặt zeolite một cách đồng nhất và cấu trúc tinh thể không thay đổi cùng với sự biến tính P. Tuy nhiên, độ tinh thể tương đối sẽ giảm cùng với sự tăng hàm lượng P do cấu trúc zeolite diễn ra sự thay thế các liên kết Al⁺ bằng các liên kết P [7].

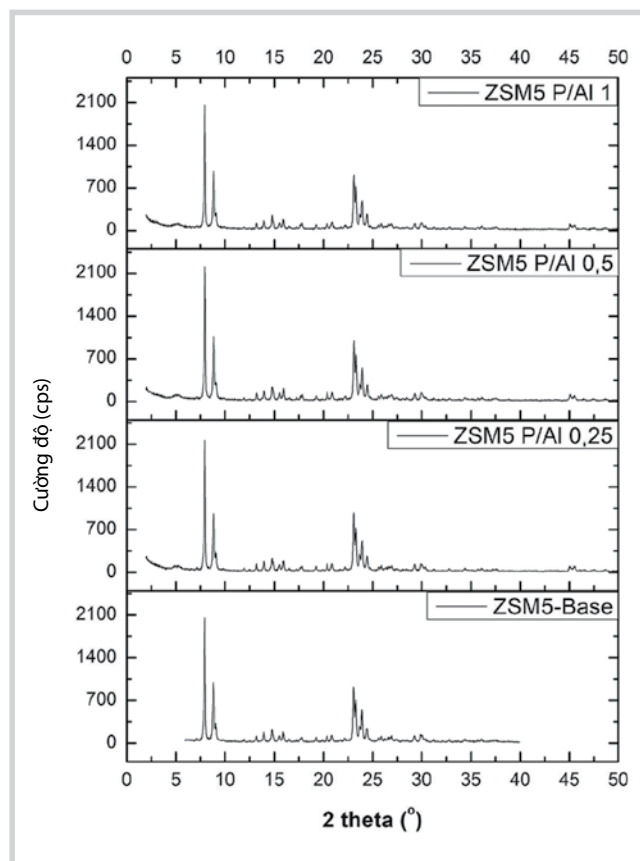
Sau khi thủy nhiệt, các mẫu biến tính với P ở hầu hết các tỷ lệ P/Al khác nhau cường độ đỉnh tại vị trí $2\theta 8^\circ$ đều tăng lên rõ rệt so với trước thủy nhiệt. Tuy nhiên để xác định một cách cụ thể về sự thay đổi của độ tinh thể tương đối trong mẫu, nhóm tác giả đã tính toán dựa trên tiêu chuẩn ASTM D5758-01. Theo tiêu chuẩn này, độ tinh thể tương đối sẽ được tính dựa trên cường độ hoặc diện tích của đỉnh/nhóm đỉnh tại vị trí 2θ từ $22,5^\circ - 25^\circ$.

Độ tinh thể tương đối của các mẫu ZSM-5 biến tính với P trước và sau thủy nhiệt được thể hiện trong Bảng 3.

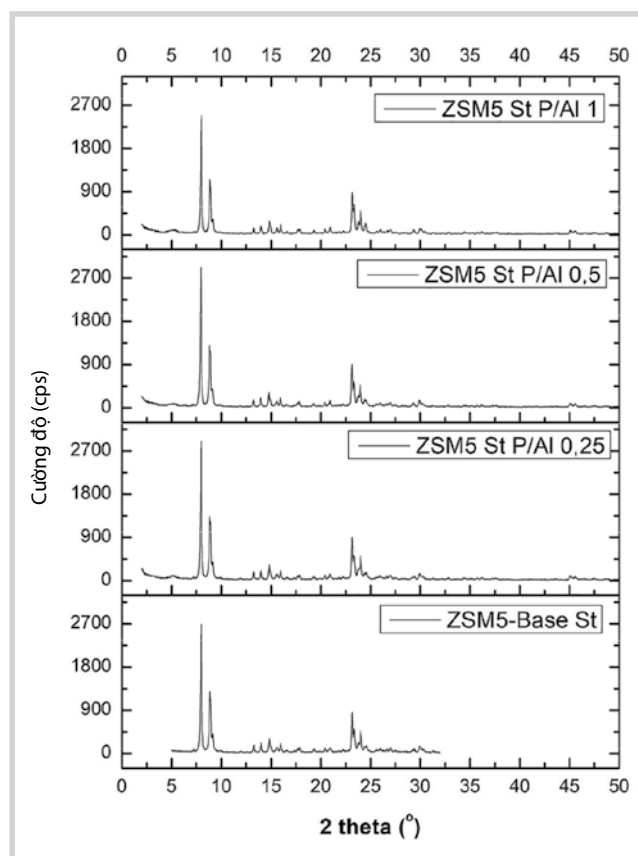
Quan sát sự thay đổi của độ tinh thể tương đối có thể thấy tất cả các mẫu sau khi thủy nhiệt đều có sự giảm nhẹ, khoảng 1 - 8% so với các mẫu trước thủy nhiệt. Tuy nhiên khi có biến tính với P, độ tinh thể tương đối của các mẫu sau thủy nhiệt đều giảm không đáng kể so với mẫu không biến tính. Điều này chứng tỏ, việc biến tính với P đã giúp được phần nào bền hóa cấu trúc tinh thể zeolite, đặc biệt với mẫu P/Al = 1.

Bảng 2. Độ chọn lọc và hiệu suất sản phẩm của quá trình cracking sử dụng zeolite ZSM-5 biến tính với P với tỷ lệ P/Al = 1 sử dụng các loại tiền chất P khác nhau

P/Al = 1	ZSM-5 không biến tính		H_3PO_4		$(NH_4)_2HPO_4$	
	Trước thủy nhiệt	Sau thủy nhiệt	Trước thủy nhiệt	Sau thủy nhiệt	Trước thủy nhiệt	Sau thủy nhiệt
Độ chuyển hóa (% khối lượng)	77,87	74,18	71,83	68,86	75,77	74,69
C ₃ = (% khối lượng)	11,25	4,94	8,97	6,89	9,23	6,99
Xăng (% khối lượng)	38,01	50,10	38,51	41,58	42,83	46,78
LCO (% khối lượng)	15,90	17,25	19,03	19,48	18,01	17,29
HCO (% khối lượng)	6,23	8,57	9,37	11,81	6,23	8,03
Cốc (% khối lượng)	5,34	4,66	4,23	4,12	4,17	4,05



Hình 3. Phổ XRD của ZSM-5 biến tính P ở các tỷ lệ khác nhau trước thủy nhiệt



Hình 4. Cấu trúc của ZSM-5 biến tính P ở các tỷ lệ khác nhau sau thủy nhiệt

Kết quả phân tích BET được thể hiện trong Bảng 4. Có thể thấy, khi tăng tỷ lệ P biến tính từ 0,25 - 0,5, diện tích bề mặt lỗ xốp vì mao quản đặc trưng cho zeolite trước thủy nhiệt thay đổi không đáng kể, chứng tỏ một lượng tương đối P đã không tham gia vào cấu trúc ZSM-5 nên không thể làm bền liên kết Si-O-Al. Hệ quả là sau quá trình thủy nhiệt ở điều kiện khắc nghiệt (100% hơi nước, 816°C trong 20 giờ), một lượng lớn Al bị loại ra khỏi cấu trúc dẫn tới diện tích bề mặt lỗ xốp vì mao quản bị giảm đáng kể là 42%, 48% và 49% tương ứng với các tỷ lệ P/Al là 0; 0,25 và 0,5.

Khi tỷ lệ P/Al tăng lên 1, diện tích bề mặt lỗ xốp vì mao quản đặc trưng cho zeolite trước thủy nhiệt giảm (252 m²/g) so với mẫu không biến tính P/Al = 0 (280m²/g), chứng tỏ một lượng P đã xâm nhập được vào trong cấu trúc vì mao quản của zeolite để đóng vai trò giữ ổn định cấu trúc và hạn chế quá trình loại nhôm.

Sự khác biệt trong hiệu quả đưa P vào zeolite giữa mẫu P/Al = 1 với 2 mẫu còn lại cũng được thể hiện qua kết quả BET sau thủy nhiệt. Sau quá trình thủy nhiệt, độ giảm diện tích bề mặt của mẫu không biến tính là 42%, gần như tương đồng với độ giảm của 2 mẫu P/Al = 0,25 và P/Al = 0,5 (khoảng 48%). Trong khi đó, độ giảm diện tích bề mặt của mẫu P/Al có tỷ lệ 1 là 26%. Ở mẫu tỷ lệ P/Al = 1, lượng P được đưa vào zeolite đã giúp gia tăng độ bền thủy nhiệt của zeolite và do đó làm giảm độ sụt giảm bề mặt riêng.

Việc biến tính P đã làm hạn chế quá trình loại nhôm ra khỏi cấu trúc zeolite trong quá trình thủy nhiệt và hiệu quả của việc biến tính P được thấy rõ ở tỷ lệ P/Al = 1.

Kết quả đánh giá hoạt tính của các mẫu xúc tác được thể hiện trong Bảng 5 cho thấy sự tăng lên rõ rệt của hiệu suất propylene trong sản phẩm với các mẫu xúc tác FCC có sử dụng phụ gia ZSM-5 so với các mẫu xúc tác FCC không sử dụng phụ gia ZSM-5. Điều này đã chứng tỏ vai trò quan trọng của phụ gia ZSM-5 trong việc cải thiện hiệu suất và tăng tính chọn lọc của quá trình FCC với các sản phẩm olefine nhẹ nói chung và propylene nói riêng.

Trước quá trình thủy nhiệt: khi tăng hàm lượng P biến tính, hàm lượng propylene trong sản phẩm tăng dần từ 11,25% đối với mẫu HZSM-5 lên 11,83% với mẫu xúc tác P/ZSM-5 (tỷ lệ P/Al = 0,5). Tuy nhiên, khi hàm lượng P biến tính ở tỷ lệ P/Al = 1, hiệu suất propylene giảm đáng kể xuống còn 9,23%. Sau thủy nhiệt, độ chọn lọc của xúc tác với sản phẩm propylene cũng tăng dần cùng với hàm lượng P biến tính từ 5,8% với mẫu P/Al = 0,25 lên mức 6,99% với mẫu P/Al = 1. Tuy nhiên, khác với các mẫu trước thủy nhiệt, các mẫu sau thủy nhiệt đạt hiệu quả cao nhất ở mẫu P/Al = 1.

Với các mẫu biến tính P với các tỷ lệ P/Al lần lượt là 0,25; 0,5; 1, tỷ lệ P/Al càng cao, hiệu quả biến tính càng rõ rệt đặc biệt ở tỷ lệ P/Al = 1, mặc dù trước thủy nhiệt độ chọn lọc propylene chỉ khoảng 9,23% thấp nhất trong 3 mẫu biến tính nhưng sau thủy nhiệt, việc biến tính P đã giúp giữ ổn định cấu trúc và hạn chế quá trình loại nhôm ra khỏi cấu trúc do đó độ chọn lọc propylene của mẫu này sau quá trình thủy nhiệt khắc nghiệt đạt hiệu quả cao nhất lên tới 6,99%.

Kết quả thực nghiệm đã cho thấy hiệu quả của việc biến tính ZSM-5 với P trong việc giữ ổn định cấu trúc tinh thể ZSM-5 giúp nâng cao tính chọn lọc propylene trong quá trình FCC.

Bảng 3. Độ tinh thể tương đối của các mẫu ZSM-5 biến tính với P trước và sau steam

Mẫu	Độ tinh thể tương đối (%)
ZSM-5 P/Al = 0 trước steam	100*
ZSM-5 P/Al = 0 sau steam	92
ZSM-5 P/Al = 0,25 trước steam	100
ZSM-5 P/Al = 0,25 sau steam	96
ZSM-5 P/Al = 0,5 trước steam	100
ZSM-5 P/Al = 0,5 sau steam	94
ZSM-5 P/Al = 1 trước steam	97
ZSM-5 P/Al = 1 sau steam	96

* Độ tinh thể tương đối được áp cho mẫu đầu tiên

Ngoài ra, khi tăng hàm lượng P biến tính, lượng sản phẩm khí tạo ra càng tăng lên và hiệu suất đạt cao nhất khi tỷ lệ P/Al = 1. Sự tăng hàm lượng khí sản phẩm chứng tỏ việc biến tính P sẽ làm tăng khả năng phân tán tâm acid trên các vi lỗ, tránh được sự bít kín lỗ mao quản, từ đó hoạt độ xúc tác sẽ cao và ổn định hơn, hỗ trợ quá trình cracking trong việc bẻ gãy các hydrocarbon trong phân đoạn xăng để hình thành các mạch hydrocarbon ngắn, từ đó làm tăng các sản phẩm khí olefine nhẹ, tăng chất lượng khí LPG.

Khi sử dụng ZSM-5 làm phụ gia cho quá trình FCC, phân đoạn $C_7 - C_{12}$ trong xăng sẽ được cracking tạo thành $C_{3=}$, vì vậy có thể thấy hiệu suất xăng giảm nhẹ từ 38,01% khối lượng (HZSM-5) xuống còn 36,51% khối lượng (P/Al = 0,5). So với mẫu Ecat, lượng giảm của xăng nhỏ hơn nhiều so với sự tăng lên của $C_{3=}$ và tổng khí là do việc sử dụng ZSM-5 đã thúc đẩy quá trình cracking nặng, lượng HCO được tiếp tục cracking (từ 23% giảm xuống còn 8%) để bù đắp cho sự hao hụt của xăng. Sau thủy nhiệt, hiệu suất xăng giảm dần theo sự tăng hàm lượng P và đạt thấp nhất khi tỷ lệ P/Al = 1. Điều này có thể giải thích như sau: ở mẫu P/Al = 1, P được đưa vào trong zeo-

Bảng 4. Diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp ZSM-5 biến tính với P

Mẫu		Diện tích bề mặt (m ² /g)	Diện tích bề mặt lỗ xốp vi mao quản (m ² /g)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)	Kích thước lỗ xốp (Å)
HZSM-5	Trước thủy nhiệt	397	280	0,11	21
	Sau thủy nhiệt	340	160	0,06	23
P/Al = 0,25	Trước thủy nhiệt	394	290	0,12	21
	Sau thủy nhiệt	345	149	0,06	23
P/Al = 0,5	Trước thủy nhiệt	383	279	0,11	21
	Sau thủy nhiệt	345	142	0,05	22
P/Al = 1	Trước thủy nhiệt	335	252	0,10	21
	Sau thủy nhiệt	359	184	0,08	22

Bảng 5. Độ chuyển hóa và cơ cấu sản phẩm của hỗn hợp xúc tác và phụ gia ZSM-5 biến tính trước quá trình thủy nhiệt

	FCC	P/ZSM-5, FCC 3% P-ZSM-5			
		HZSM-5	P/Al = 0,25	P/Al = 0,5	P/Al = 1
Độ chuyển hóa (% khối lượng)	70,86	77,87	74,45	75,21	75,77
Khí khô (% khối lượng)	1,15	1,99	2,20	2,21	1,62
Tổng khí olefine nhẹ (% khối lượng)	8,46	24,56	24,05	24,64	20,32
$C_{3=}$ (% khối lượng)	3,35	11,25	11,44	11,83	9,23
LPG (% khối lượng)	12,26	32,52	31,58	32,32	27,16
Tổng khí (% khối lượng)	13,41	34,52	33,78	34,53	28,77
Xăng (% khối lượng)	41,60	38,01	36,50	36,51	42,83
LCO (% khối lượng)	17,56	15,90	16,68	15,94	18,01
HCO (% khối lượng)	23,35	6,23	8,87	8,85	6,23
Cốc (% khối lượng)	4,08	5,34	4,17	4,17	4,17

Bảng 6. Độ chuyển hóa và cơ cấu sản phẩm của hỗn hợp xúc tác và phụ gia ZSM-5 biến tính sau quá trình thủy nhiệt

	P/ZSM-5 (Thủy nhiệt), FCC 3% PZSM-5			
	HZSM-5	P/Al = 0,25	P/Al = 0,5	P/Al = 1
Độ chuyển hóa (% khối lượng)	74,18	75,49	73,36	74,69
Khí khô (% khối lượng)	1,38	1,377	1,39	1,46
Tổng khí olefine nhẹ (% khối lượng)	12,93	14,54	14,67	16,79
C ₃ = (% khối lượng)	4,94	5,80	5,87	6,99
LPG (% khối lượng)	18,04	19,81	20,00	22,39
Tổng khí (% khối lượng)	19,41	21,18	21,39	23,85
Xăng (% khối lượng)	50,10	50,14	47,78	46,78
LCO (% khối lượng)	17,25	18,27	17,51	17,29
HCO (% khối lượng)	8,57	6,24	9,12	8,03
Cốc (% khối lượng)	4,66	4,17	4,19	4,05

lite và làm tăng độ bền thủy nhiệt cũng như độ ổn định hoạt tính của zeolite. Do đó, sau quá trình thủy nhiệt, khả năng chuyển hóa xăng thành các sản phẩm nhẹ hơn xăng của mẫu ZSM-5 này vẫn được duy trì và khiến hiệu suất tạo thành xăng thấp hơn so với những mẫu ZSM-5 khác.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, việc ảnh hưởng của P và nồng độ hợp chất P biến tính nhằm tăng hiệu quả cracking VGO của zeolite ZSM-5 được tập trung nghiên cứu. Tất cả mẫu sau khi biến tính đều trải qua quá trình giảm hoạt tính bằng phương pháp thủy nhiệt ở điều kiện khắc nghiệt 816°C, 100% hơi nước trong 20 giờ. Tiền chất muối (NH₄)₂HPO₄ cho hiệu quả cracking tốt hơn H₃PO₄. Sau thủy nhiệt độ chuyển hóa giảm không đáng kể, tuy hiệu suất propylene sau thủy nhiệt là tương đương nhưng giữ được hiệu suất xăng cao. Ở các tỷ lệ biến tính P khác nhau, mẫu P/Al = 1 có hiệu quả phân tán P tốt nhất (không làm giảm độ tinh thể tương đối và chỉ giảm nhẹ diện tích bề mặt lỗ xốp vì mao quản so với H-ZSM-5). Điều này được minh chứng qua hiệu quả cracking, sản phẩm thu được có hiệu suất propylene cũng như các olefine nhẹ cao ở độ chuyển hóa tương đương.

Lời cảm ơn

Xin chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã tài trợ kinh phí để thực hiện đề tài nghiên cứu "Nghiên cứu công nghệ chế tạo phụ gia ZSM-5 từ các nguồn nguyên liệu trong nước dùng để tăng hiệu suất propylene của phân xưởng RFCC", mã số KC.02.03/16-20 thuộc chương trình khoa học và công nghệ trọng điểm cấp quốc gia KC.02 "Nghiên cứu ứng dụng và phát triển công nghệ vật liệu mới".

Tài liệu tham khảo

1. Andrey A.Gusev, A ntonios C.Psarras, Konstantinos

S.Triantafyllidis, Angelos A.Lappas, Paul A.Diddams. *Effect of steam deactivation severity of ZSM-5 additives on LPG olefins production in the FCC process*. Molecules. 2017; 22(10).

2. Erja Rautiainen, Ricardo Pimenta, Maria Ludvig, Carel Pouwels. *Deactivation of ZSM-5 additives in laboratory for realistic testing*. Catalysis Today. 2009; 140(3 - 4): p. 179 - 186.

3. J.Caro, M.Bülow, M.Derewinski, J.Haber, M.Hunger, J.Kärger, H.Pfeifer, W.Storek, B.Zibrowius. *NMR and IR studies of zeolite H-ZSM-5 modified with orthophosphoric acid*. Journal of Catalysis. 1990; 124(2): p. 367 - 375.

4. Gon Seo, Ryoung Ryoo. *31P, 27Al, and 129Xe NMR study of phosphorus-impregnated HZSM-5 zeolite catalysts*. Journal of Catalysis. 1990; 124(1): p. 224 - 230.

5. G.Lischke, R.Eckelt, H.-G.Jerschewitz, B.Parlitz, E.Schreier, W.Storek, B.Zibrowius, G.Öhlmann. *Spectroscopic and physicochemical characterization of P-modified H-ZSM-5*. Journal of Catalysis. 1991; 132(1): p. 229 - 243.

6. Jianqin Zhuang, Ding Ma, Gang Yang, Zhimin Yan, Xiumei Liu, Xianchun Liu, Xiuwen Han, Xinhe Bao, Peng Xie, Zhongmin Liu. *Solid-state MAS NMR studies on the hydrothermal stability of the zeolite catalysts for residual oil selective catalytic cracking*. Journal of catalysis. 2004; 228(1): p. 234 - 242.

7. ZhaoxiaSong, Atsushi Takahashi, Isao Nakamura, Tadahiro Fujitani. *Phosphorus-modified ZSM-5 for conversion of ethanol to propylene*. Applied Catalysis A: General. 2010; 384: p. 201 - 205.

8. T.Blasco, A.Corma, J.Martínez-Triguero. *Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition*. Journal Catalyst. 2006; 237(2): p. 267 - 277.

9. Jing Yang, Huai Sun. *A theoretical study of hydrothermal stability of P-modified ZSM-5 zeolites*. Science in China Series B: Chemistry. 2009; 52(3): p. 282 - 287.
10. Jian Ding, Teng Xue, Haihong Wu, Mingyuan He. *One-step post-synthesis treatment for preparing hydrothermally stable hierarchically porous ZSM-5*. Chinese Journal of Catalysis. 2017; 38(1): p. 48 - 57.
11. Nazi Rahimi, Ramin Karimzadeh. *Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review*. Applied Catalysis A: General. 2011; 398(1-2): p. 1 - 17.
12. N.Rahimi, D.Moradi, M.Sheibak, E.Moosavi, R. Karimzadeh. *The influence of modification methods on the catalytic cracking of LPG over lanthanum and phosphorus modified HZSM-5 catalyst*. Microporous and Mesoporous Materials. 2016; 234: p. 215 - 223.
13. Yun Zhao, Jiaxu Liu, Guang Xiong, Hongchen Guo. *Enhancing hydrothermal stability of nano-sized HZSM-5 zeolite by phosphorus modification for olefin catalytic cracking of full-range FCC gasoline*. Chinese Journal of Catalysis. 2017; 38(1): p. 138 - 145.
14. Ying Tang, Baojun Li, Ning Zhang, Songlin Wang, Yiqiang Wen, Peng Jin, Xiangyu Wang. *Growth of ZSM-5 zeolite microparticles from crystal seeds for catalytic hydration of cyclohexene*. CrystEngComm 2012; 14(11): p. 3854 - 3857.
15. Jens Weikamp, Lotha Puppe. *Catalysis and zeolites - Fundamentals and applications*. 1999.

ENHANCING HYDROTHERMAL STABILITY FOR ZSM-5 ZEOLITE BY MODIFYING WITH P4+ SOLUTIONS

Le Phuc Nguyen, Ngo Thuy Phuong, Tran Van Tri, Luong Ngoc Thuy, Dang Thanh Tung

Vietnam Petroleum Institute

Email: phuongnt@vpi.pvn.vn

Summary

In this study, the modification of a ZSM-5 zeolite by phosphorus compounds to enhance hydrothermal stability in fluid catalytic cracking is investigated. Samples with various P loading (P/Al molar ratio from 0.25 to 1) were deactivated via steaming treatment in same condition, characterised through XRD, BET and evaluated in terms of MAT cracking activity. Results showed the effectiveness of modification with P compounds in stabilising ZSM-5 zeolite structure, thereby improving propylene selectivity in FCC. Sample at P/Al = 1 gives the best effect on improving hydrothermal stability, the propylene and light olefin yields are highest, while the crystal structure retains the typical peaks of ZSM- 5, the relative crystallinity and the reduction of the micropore surface area in this sample are also the lowest.

Key words: FCC, hydrothermal stability, ZSM-5, modification, phosphorus.