

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO XÚC TÁC ZEOLITE Y ĐA MAO QUẢN ỨNG DỤNG CHO QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC TẦNG SÔI NHẪM NÂNG CAO HIỆU QUẢ CHẾ BIẾN NGUYÊN LIỆU CẶN DẦU NẶNG

Vũ Xuân Hoàn¹, Ngô Thúy Phương¹, Trần Văn Trí¹, Đinh Đức Mạnh², Đặng Thanh Tùng², Vũ Duy Hùng³

Trần Thị Như Mai⁴, Oliver Busse⁵, Jan J. Weigand⁵

¹Viện Dầu khí Việt Nam

²Tập đoàn Dầu khí Việt Nam

³Công ty CP Lọc hóa dầu Bình Sơn

⁴Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

⁵Đại học Công nghệ Dresden, CHLB Đức

Email: hoanvx@vpi.pvn.vn

<https://doi.org/10.47800/PVJ.2021.08-04>

Tóm tắt

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu và đánh giá xúc tác zeolite Y đa mao quản cho quá trình cracking nguyên liệu cặn dầu nặng của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất. Kết quả nghiên cứu cho thấy, sau khi xử lý acid, kiểm ở điều kiện tối ưu (EDTA 0,1 M và NaOH 0,1 M) và bền hóa bằng trao đổi với ion lanthanum và ammonium, xúc tác zeolite Y đa mao quản thu được có diện tích bề mặt mao quản trung bình đạt 140 m²/g, phân bố mao quản trung bình tập trung khoảng 14 nm, tính chất acid được cải thiện (2.474 μmol NH₃/g). Hoạt tính của zeolite Y đa mao quản được đánh giá trên hệ thiết bị SCT-MAT (Short-Contact-Time Microactivity Test) của Grace. Mẫu xúc tác DMQ-Y chế tạo trên cơ sở zeolite Y đa mao quản sau khi giảm hoạt tính cho độ chuyển hóa đạt khoảng 74% khối lượng, hiệu suất sản phẩm có lợi như xăng và propylene đạt lần lượt là 48% khối lượng và 7% khối lượng. So với hệ xúc tác thương mại cùng loại (GRX-3, Grace), hệ xúc tác DMQ-Y cho hiệu suất propylene cao hơn khoảng 2% khối lượng. Kết quả này cho thấy mao quản trung bình trong xúc tác zeolite Y đa mao quản đã tăng khả năng cracking phần nặng thành các sản phẩm có lợi, đồng thời hạn chế sự chuyển hóa thứ cấp không mong muốn, giúp nâng cao hiệu suất propylene.

Từ khóa: Xúc tác cracking, zeolite đa mao quản, FCC, xăng, Nhà máy Lọc dầu Dung Quất.

1. Đặt vấn đề

Quá trình cracking xúc tác tầng sôi (FCC) là quá trình chuyển hóa quan trọng, được sử dụng rộng rãi trong các nhà máy lọc dầu để chế biến các phân đoạn cặn nặng của dầu thô thành các sản phẩm có giá trị kinh tế cao như: nhiên liệu cho giao thông vận tải và propylene cho tổng hợp hóa dầu [1]. Xúc tác cracking (xúc tác FCC) đóng vai trò quyết định đến hiệu quả hoạt động của phân xưởng FCC. Xúc tác FCC gồm 2 hợp phần chính là pha hoạt tính zeolite Y và pha nền. Zeolite Y là thành phần quan trọng nhất của xúc tác FCC, chiếm khoảng từ 10 - 50% khối lượng xúc tác và quyết định chính đến khả

năng cracking của xúc tác cũng như hiệu suất sản phẩm xăng và khí [1, 2].

Thành công của zeolite Y bắt nguồn từ tính chất độ dẻo của loại vật liệu này: hoạt độ acid mạnh, độ bền thủy nhiệt cao và tính chọn lọc hình dạng tạo ra bởi hệ thống vi mao quản rất đồng đều [3]. Tuy nhiên, do các kênh vi mao quản có kích thước nhỏ (< 1,3 nm) nên thường gây ra trở lực khuếch tán, đặc biệt lớn khi chế biến phân đoạn cặn dầu nặng với các phân tử hydrocarbon có kích thước lớn [2, 3]. Trở lực khuếch tán làm hạn chế việc tiếp cận các tâm acid, tăng thời gian lưu của các chất phản ứng trong các kênh vi mao quản, xúc tiến các phản ứng thứ cấp không mong muốn, làm giảm hoạt tính và chọn lọc của xúc tác [2 - 4].

Để khắc phục nhược điểm này của zeolite Y, vật liệu zeolite Y đa mao quản được phát triển bằng việc đưa



Ngày nhận bài: 13/6/2021. Ngày phân biên đánh giá và sửa chữa: 14/6 - 26/8/2021.

Ngày bài báo được duyệt đăng: 26/8/2021.

thêm hệ thống mao quản trung bình (2 - 30 nm) vào trong tinh thể zeolite, giúp quá trình khuếch tán và tiếp cận các tâm acid được cải thiện. Bên cạnh đó, thời gian lưu của các chất phản ứng trong các kênh vi mao quản zeolite giảm do quãng đường khuếch tán được rút ngắn với sự có mặt của mao quản trung bình. Kết quả là độ chuyển hóa, hiệu suất xăng và độ chọn lọc olefin nhẹ tăng, hiệu suất các sản phẩm không mong muốn như coke và dry gas giảm [4, 5].

Phương pháp chế tạo zeolite Y đa mao quản được áp dụng phổ biến là xử lý kết hợp acid, kiềm để tách chọn lọc một phần Al và Si ra khỏi khung mạng, hình thành các kênh mao quản trung bình. Ưu điểm của phương pháp này là đơn giản, dễ thực hiện, hiệu quả tạo mao quản trung bình cao và khả năng nâng công suất lên quy mô công nghiệp. Tuy nhiên để thành công, phương pháp này đòi hỏi phải tối ưu điều kiện biến tính tùy theo zeolite Y ban đầu, yêu cầu của phản ứng và sản phẩm mong muốn [3 - 5].

Mục tiêu của nghiên cứu này là chế tạo và đánh giá hiệu quả xúc tác của zeolite Y đa mao quản trong phản ứng cracking nguyên liệu nặng từ Nhà máy Lọc dầu Dung Quất. Kết quả của nghiên cứu sẽ là cơ sở để ứng dụng loại vật liệu này trong chế tạo xúc tác cracking công nghiệp nhằm nâng cao hiệu quả chế biến nguyên liệu nặng cho Nhà máy Lọc dầu Dung Quất.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Nguyên liệu, hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu gồm: zeolite NaY (CBV100, zeolyst), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA, aldrich, 98,5%), NaOH (VWR chemicals, 97%), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ThermoFisher, 99,9%), NH_4NO_3 (Gruessing, 99%), LUDOX® HS-40 (aldrich, 40% khối lượng SiO_2).

2.2. Chế tạo xúc tác zeolite Y đa mao quản

Quy trình chế tạo zeolite Y đa mao quản gồm 2 bước: xử lý acid để tách bớt nhôm khỏi khung mạng, sau đó xử lý kiềm để tách chọn lọc Si, tạo các kênh mao quản trung bình [6]. Thí nghiệm điển hình được mô tả như sau: Lấy 150 mL dung dịch EDTA 0,1 M cho vào bình cầu 250 mL, gia nhiệt lên 80 °C. Sau đó thêm từ từ 10 g zeolite NaY vào, đồng thời khuấy đều. Lắp sinh hàn và tiếp tục gia nhiệt ở 80 °C trong 6 giờ. Kết thúc quá trình xử lý acid, mẫu được lọc, rửa bằng nước khử ion đến pH 7, sau đó sấy qua đêm ở 110 °C.

Trong bước xử lý kiềm, chuẩn bị 150 mL dung dịch NaOH với nồng độ thay đổi từ 0,1 - 0,5 M, gia nhiệt ở 65

°C, thêm từ từ 5 g mẫu zeolite đã xử lý acid vào, đồng thời khuấy liên tục trong 30 phút. Sau đó tiến hành lọc rửa đến pH 7, sấy qua đêm ở 110 °C. Mẫu zeolite Y đa mao quản thu được sau khi xử lý acid, kiểm ký hiệu là NaY-xAT, trong đó x là nồng độ NaOH trong bước xử lý kiềm (alkaline treatment).

Để nâng cao độ bền thủy nhiệt, mẫu zeolite Y đa mao quản tối ưu nhận được sau khi xử lý acid, kiềm (NaY-xAT) được bền hóa bằng trao đổi ion với La^{3+} và chuyển về dạng proton bằng trao đổi ion với NH_4^+ . Thí nghiệm điển hình được mô tả như sau: lấy 5 g zeolite Y đa mao quản (NaY-xAT) cho vào 100 mL dung dịch $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 0,01 M, đồng thời khuấy nhẹ ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ. Sau khi kết thúc quá trình trao đổi ion, tiến hành lọc rửa bằng nước khử ion 2 lần và sấy qua đêm ở 110 °C. Để tiếp tục loại ion Na^+ còn lại trong khung mạng, mẫu zeolite sau khi trao đổi với La^{3+} được tiếp tục trao đổi với dung dịch NH_4NO_3 0,1 M 3 lần ở nhiệt độ phòng, sau đó lọc, rửa, sấy qua đêm ở 110 °C, nung ở 500 °C trong 3 giờ, tốc độ gia nhiệt 5 K/phút. Sản phẩm zeolite Y đa mao quản sau khi bền hóa ký hiệu là LaHY-xAT.

Trước khi đánh giá hiệu quả xúc tác, mẫu zeolite đa mao quản LaHY-xAT được phối trộn với LUDOX® HS-40 theo tỷ lệ 50% khối lượng LaHY-xAT: 50% khối lượng SiO_2 và được tạo hạt bằng kỹ thuật sấy phun trên thiết bị B-290 Mini Spray Dryer của Buchi (Thụy Sĩ). Điều kiện sấy phun: nhiệt độ dòng khí sấy 210 °C, tốc độ dòng khí sấy (35,5 L/giờ), công suất nạp nguyên liệu 1,26 L/giờ (tương ứng với 70% công suất bơm nạp liệu). Mẫu xúc tác thu được ký hiệu là DMQ-Y.

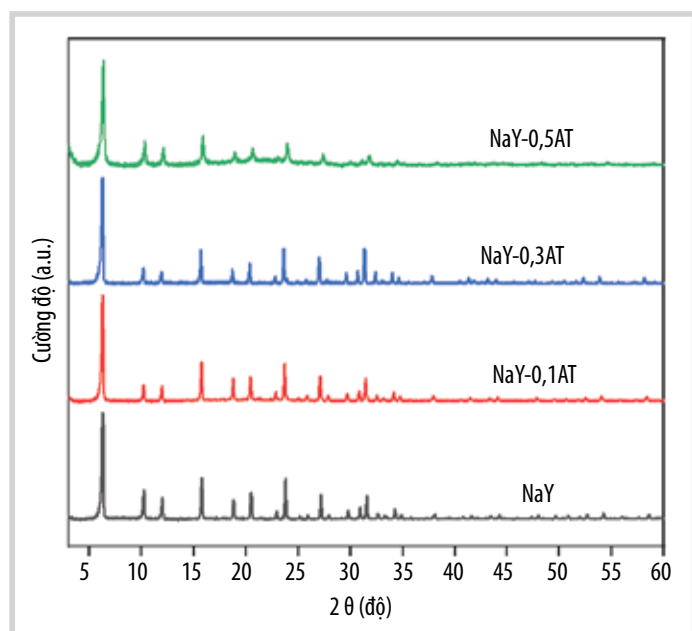
2.3. Phương pháp đặc trưng hóa lý

Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) được đo trên máy STADI P (STOE GmbH) sử dụng ống phát xạ CuK_α ($\lambda = 0,15405$ nm; 40 kV). Hấp phụ vật lý N_2 được thực hiện trên máy Tristar II (Micromeritics) tại nhiệt độ -196 °C. Trước khi phân tích, mẫu được nung ở 540 °C trong 3 giờ. Sau đó được thổi N_2 liên tục và giữ ở 400 °C trong 260 phút để loại ẩm trong mao quản xúc tác bằng bộ chuẩn bị mẫu SmartPrep (Micromeritics). Diện tích bề mặt mao quản trung bình (S_{meso}) và thể tích vi mao quản (V_{micro}) được tính theo phương pháp t-plot. Tính chất acid được xác định bằng phương pháp giải hấp phụ ammonia theo chương trình nhiệt độ (NH_3 -TPD) trên thiết bị TPDRO 1100 (Thermo Scientific). Trước khi đo, mẫu được tiền xử lý ở 250 °C trong dòng khí argon trong 2 giờ. Sau đó giảm nhiệt độ về 120 °C và tiến hành hấp phụ ammonia trong 10 phút. Quá trình giải hấp phụ được thực hiện bằng cách nâng

nhệt độ từ 120 °C lên 550 °C với tốc độ nâng nhiệt 10 K/phút, và giữ ở nhiệt độ này trong 1 giờ. Phân tích hàm lượng nguyên tố được thực hiện trên máy Optima 2000DV (PerkinElmer). Mẫu nghiên cứu được hòa tan hoàn toàn bằng hỗn hợp acid HNO₃-HCl-HF đậm đặc (theo tỷ lệ 3 mL : 2 mL : 1 mL tương ứng) sử dụng lò vi sóng chuyên dụng (OneTouch, CEM) để gia nhiệt ở 210 °C trong 15 phút.

2.4. Đánh giá hoạt tính xúc tác

Hoạt tính của xúc tác DMQ-Y ban đầu (fresh) và sau khi giảm hoạt tính (steamed) được đánh giá trên hệ thiết bị SCT-MAT của Grace Davison, sử dụng mẫu nguyên liệu cặn nặng từ Nhà máy Lọc dầu Dung Quất. Để giảm hoạt tính, mẫu xúc tác DMQ-Y ban đầu được xử lý với hơi nước ở 732 °C trong 6 giờ. Điều kiện phản ứng: tỷ lệ xúc tác/dầu = 2 g/g, nhiệt độ 520 °C, thời gian phản ứng 12 giây. Ở nhiệt độ cao, phản ứng cracking xảy ra tạo các sản phẩm đều ở pha hơi. Sau đó hơi sản phẩm được làm lạnh, phân tách và thu hồi trong bộ thu sản phẩm nhờ tác nhân lạnh là dòng không khí ở 18 °C. Sản phẩm sau phản ứng gồm pha hydrocarbon lỏng (C₅₊) và hydrocarbon khí (H₂, C₁ - C₄). Sản phẩm lỏng được phân tích thành phần thông qua thiết bị phân tích sắc ký chưng cất mô phỏng (Simdis GC-7890, Agilent) theo tiêu chuẩn ASTM D 2887 xác định tỷ lệ % khối lượng các phân đoạn xăng, LCO (light cycle oil), HCO (heavy cycle oil) và sản phẩm khí được phân tích trên thiết bị sắc ký khí hydrocarbon (RGA GC-7890, Agilent) theo tiêu chuẩn ASTM D 1945-3. Sau phản ứng, xúc tác mất hoạt tính do cốc sinh ra và bám lên bề mặt xúc tác; lượng cốc này được thu hồi và phân tích khối lượng bằng thiết bị hồng ngoại đo hàm lượng carbon (CS600, Leco) theo tiêu chuẩn ASTM E 1915.



Hình 1. Phổ XRD của các mẫu zeolite NaY sau khi xử lý acid, kiểm.

$$\text{Độ chuyển hóa (\% kl)} = 100\% - (\%kl_{LCO} + \%kl_{HCO})$$

Trong đó:

$\%kl_{LCO}$: Tỷ lệ khối lượng của phân đoạn LCO có nhiệt độ sôi từ 216 - 360 °C;

$\%kl_{HCO}$: Tỷ lệ khối lượng của phân đoạn HCO có nhiệt độ sôi lớn hơn 360 °C.

Hiệu suất sản phẩm là tỷ lệ (%) giữa khối lượng sản phẩm (khí, xăng, LCO, HCO, cốc) trên nguyên liệu, được tính theo công thức sau:

$$Y_i = M_i / M_{\text{Nguyên liệu}} \times 100\%$$

Trong đó:

Y_i : Tỷ lệ khối lượng của sản phẩm thứ i;

M_i : Khối lượng của sản phẩm thứ i;

$M_{\text{Nguyên liệu}}$: Khối lượng nguyên liệu.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu biến tính zeolite NaY thành zeolite Y đa mao quản

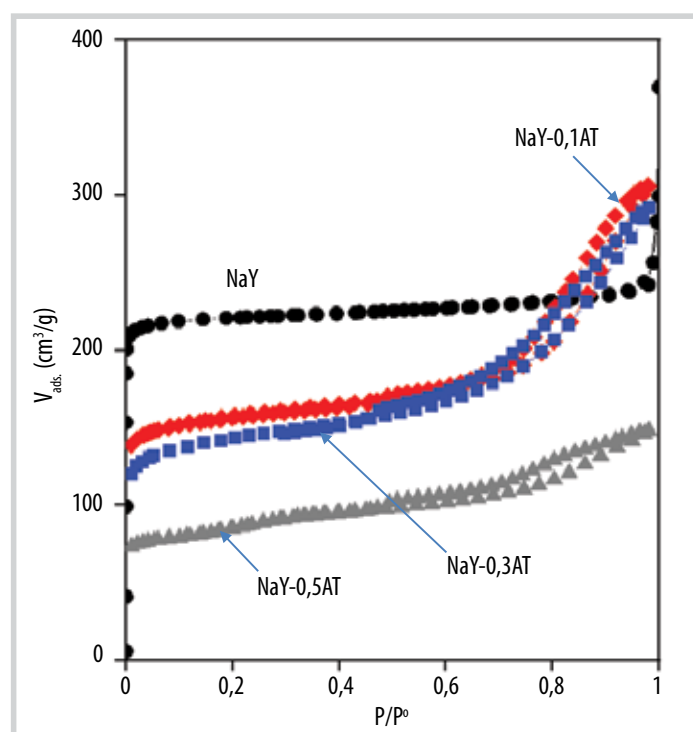
Để đưa mao quản trung bình vào trong tinh thể zeolite Y thì bước đầu tiên phải loại bớt nhôm trong khung mạng. Nguyên nhân là do mật độ nhôm trong khung mạng cao sẽ hình thành lớp màng hydroxide nhôm bảo vệ, ngăn cản quá trình tách Si bằng ion OH⁻ khi xử lý kiềm [3]. Có nhiều phương pháp loại nhôm cho zeolite Y, phổ biến là xử lý bằng hơi nước và sử dụng acid hữu cơ. Việc xử lý bằng hơi nước đòi hỏi phải trao đổi ion trước để giảm hàm lượng ion Na⁺ về ngưỡng dưới 1% khối lượng do ion Na⁺ sẽ xúc tiến phản ứng thủy phân Si-O làm sập cấu trúc khi steaming [1, 3]. Sử dụng acid hữu cơ như EDTA được áp dụng khá nhiều trong nghiên cứu do đây là acid hữu cơ có khả năng tách chọn lọc Al và ít ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể zeolite NaY. Kết quả nghiên cứu trước đây của nhóm tác giả cho thấy, ở điều kiện tối ưu có thể loại khoảng 50% nhôm khỏi khung mạng mà vẫn cơ bản giữ được cấu trúc tinh thể của zeolite NaY. Sau khi xử lý acid, tỷ số Si/Al tăng lên 5,6 từ 2,8 của zeolite NaY ban đầu. Tuy nhiên, diện tích bề mặt mao quản trung bình chỉ tăng nhẹ (46 m²/g), chứng tỏ sự hình thành mao quản trung bình còn hạn chế [6]. Do đó, trong nghiên cứu này, mẫu zeolite sau khi được xử lý với acid được tiếp tục xử lý với NaOH ở các nồng độ khác nhau để tách một phần Si khỏi khung mạng, giúp gia tăng sự hình thành và phát triển mao quản trung bình.

Ảnh hưởng của quá trình xử lý acid, kiểm đến cấu trúc tinh thể được nghiên cứu bằng phương pháp XRD, kết quả được thể hiện trong Hình 1. Có thể thấy, khi xử lý với NaOH ở nồng độ thấp (0,1 M và 0,3 M) thì cấu trúc tinh thể ít bị ảnh hưởng, được minh chứng qua phổ đồ XRD của 2 mẫu NaY-0,1AT và NaY-0,3AT với các peak đặc trưng của NaY với cường độ lớn, đường nền phẳng. Tuy nhiên, khi tăng nồng độ NaOH lên 0,5 M thì cường độ peak giảm, đường nền cao, chứng tỏ cấu trúc tinh thể bị phá hủy khá mạnh. Theo nghiên cứu của Verboekend và cộng sự [3], zeolite NaY tiêu chuẩn có hàm lượng nhôm trong khung mạng lớn thường rất bền trong môi trường kiềm ngay cả khi xử lý ở nồng độ 5 M. Tuy nhiên, sau khi tách một phần nhôm trong khung mạng bằng xử lý thủy nhiệt với hơi nước hoặc xử lý với acid thì cấu trúc tinh thể trở nên kém bền trong môi trường kiềm. Như vậy, sự phá vỡ một phần cấu trúc tinh thể của mẫu NaY-0,5AT có thể giải thích do bước xử lý acid đã làm giảm 50% hàm lượng nhôm trong khung mạng [6] dẫn đến cấu trúc tinh thể NaY trở nên kém bền khi xử lý ở nồng độ NaOH cao (0,5 M). Do đó, bước xử lý kiểm cần thực hiện ở

nồng độ thấp (0,1 - 0,3 M) để hạn chế sự phá vỡ cấu trúc tinh thể.

Sự hình thành mao quản trung bình sau khi xử lý acid, kiểm được chứng minh bằng kỹ thuật hấp phụ vật lý N₂, kết quả trình bày trong Hình 2 và Bảng 1. Mẫu zeolite NaY ban đầu có đường đẳng nhiệt hấp phụ điển hình loại I, đặc trưng của vật liệu vi mao quản, không có mặt của mao quản trung bình. Sau khi xử lý acid và kiểm, các mẫu NaY-xAT đều cho đường đẳng nhiệt hấp phụ loại I + IV với vòng trễ giải hấp phụ đặc trưng trong khoảng áp suất tương đối từ 0,4 - 0,8, chứng tỏ mao quản trung bình đã hình thành. Tuy nhiên, so với 2 mẫu NaY-0,1AT và NaY-0,3AT biến tính ở nồng độ NaOH thấp, mẫu NaY-0,5AT xử lý trong môi trường kiềm mạnh có dung lượng hấp phụ giảm mạnh, có thể do cấu trúc tinh thể bị phá hủy một phần như chứng minh bằng kỹ thuật XRD.

Kết quả phân tích diện tích bề mặt và thể tích mao quản của các mẫu zeolite biến tính được tổng hợp trong Bảng 1. Có thể thấy mẫu NaY có bề mặt tổng lớn nhất, khoảng 900 m²/g, tuy nhiên diện tích bề mặt ngoài lại nhỏ nhất (32 m²/g). Sau khi xử lý acid, kiểm, các mẫu zeolite NaY-xAT cho diện tích bề mặt mao quản trung bình tăng mạnh, đạt từ 114 - 137 m²/g, cao gấp khoảng 3 lần so với mẫu NaY thương mại ban đầu. Tuy nhiên, diện tích bề mặt tổng và diện tích vi mao quản có xu hướng giảm sau khi xử lý acid, kiểm trong đó giảm mạnh nhất là ở mẫu NaY-0,5AT với mức giảm lần lượt là 64% và 78% so với mẫu NaY. Thể tích vi mao quản của mẫu NaY-0,5AT chỉ còn 0,073 cm³/g. Kết quả này một lần nữa chứng tỏ xử lý ở môi trường kiềm mạnh đã phá hủy phần lớn cấu trúc tinh thể của zeolite NaY. So với mẫu NaY-0,1AT, mẫu NaY-0,3AT có diện tích bề mặt mao quản trung bình tăng thêm khoảng 20 m²/g nhưng diện tích bề mặt vi mao quản giảm hơn 80 m²/g. Với mục tiêu hạn chế sự phá vỡ cấu trúc tinh thể zeolite (diện tích bề mặt vi mao quản) khi đưa mao quản trung bình vào tinh thể NaY, mẫu NaY-0,1AT được xem là tối ưu và được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

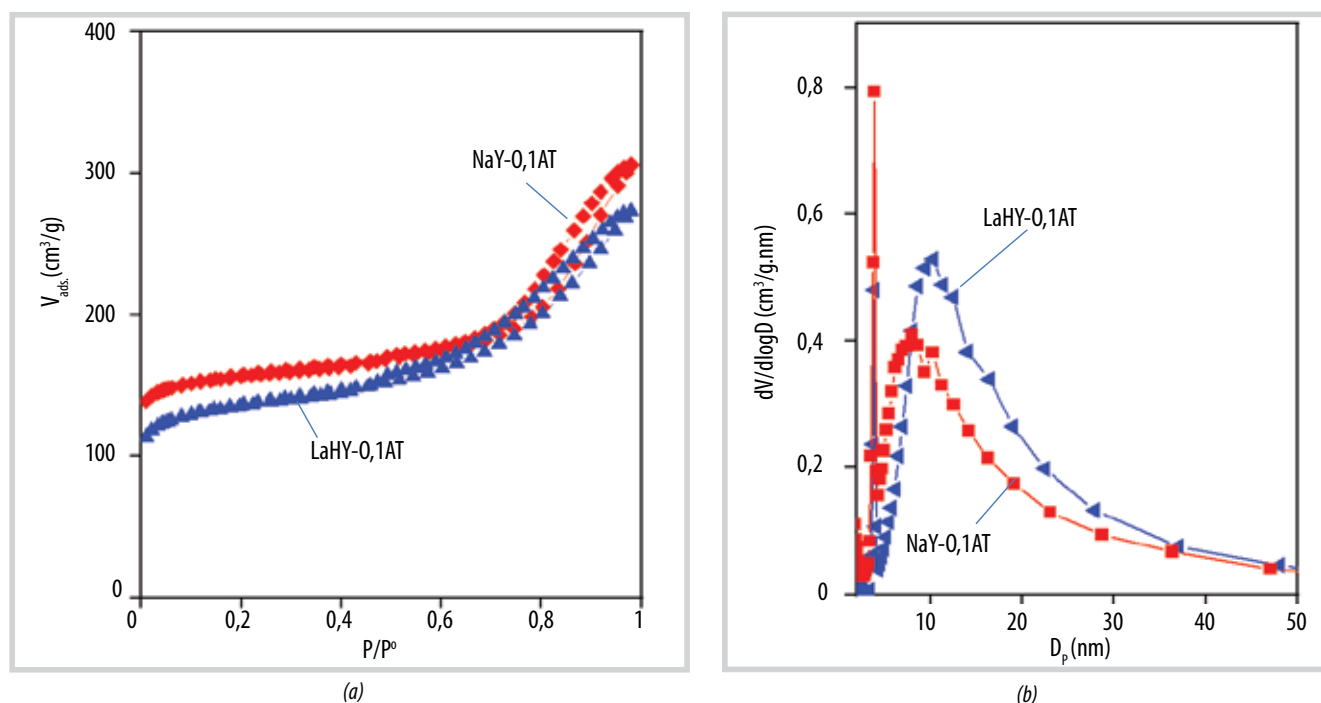


Hình 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của các mẫu zeolite NaY sau khi xử lý acid, kiểm.

Bảng 1. Diện tích bề mặt và thể tích mao quản của các mẫu NaY sau khi xử lý acid, kiểm

Mẫu xúc tác zeolite	S _{meso} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{BET} (m ² /g)	V _{meso} (m ³ /g)	V _{micro} (m ³ /g)	V _t (m ³ /g)
NaY	32	869	901	0,041	0,327	0,368
NaY-0,1AT	114	499	613	0,271	0,194	0,465
LaHY-0,1AT	140	382	522	0,274	0,150	0,424
NaY-0,3AT	134	415	549	0,258	0,162	0,420
NaY-0,5AT	137	184	321	0,153	0,073	0,226

S_{meso}, V_{meso}: Diện tích bề mặt và thể tích mao quản trung bình; S_{micro}, V_{micro}: Diện tích và thể tích vi mao quản; S_{BET}, V_t: Diện tích và thể tích tổng.

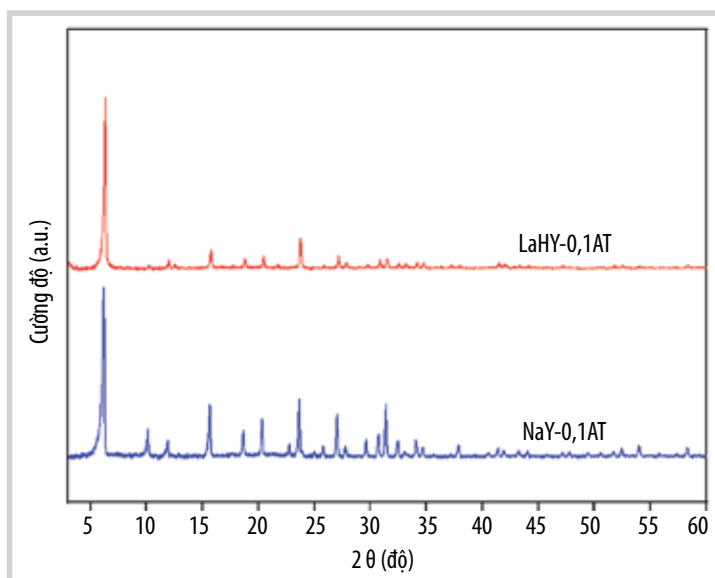


Hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ và phân bố mao quản của mẫu NaY-0,1AT và LaHY-0,1AT.

3.2. Nghiên cứu bền hóa zeolite Y đa mao quản để ứng dụng làm xúc tác cho quá trình FCC

Zeolite Y đa mao quản chế tạo bằng phương pháp xử lý acid kiềm có độ bền thủy nhiệt kém [3, 6]. Do đó, để ứng dụng làm xúc tác cho quá trình FCC, zeolite Y đa mao quản cần phải bền hóa bằng trao đổi với ion đất hiếm và chuyển về dạng proton. Trong nghiên cứu này, mẫu zeolite sau khi xử lý acid, kiềm ở điều kiện tối ưu (NaY-0,1AT) được chọn là mẫu zeolite Y đa mao quản đại diện để nghiên cứu nâng cao độ bền thủy nhiệt và hoạt tính bằng cách trao đổi với ion La³⁺ và NH₄⁺ theo quy trình đã phát triển ở nghiên cứu trước [6]. Ảnh hưởng của quá trình bền hóa đến cấu trúc và tính chất xốp của zeolite được nghiên cứu bằng phương pháp XRD và BET. Kết quả được thể hiện trong Hình 3 và 4, Bảng 1.

Từ Hình 3a, có thể thấy sau khi trao đổi ion lần lượt với La³⁺ và NH₄⁺, mẫu xúc tác thu được LaHY-0,1AT cho đường đẳng nhiệt hấp phụ tương tự như mẫu NaY-0,1AT, nhưng dung lượng hấp phụ giảm nhẹ, có thể do cấu trúc tinh thể bị ảnh hưởng bởi quá trình nung mẫu ở nhiệt độ cao. Phân bố mao quản trung bình theo BJH được trình bày trong Hình 3b. Sau khi bền hóa, mẫu LaHY-0,1AT có phân bố kích thước mao quản tập trung tại 14 nm, lớn hơn so với mẫu NaY-0,1AT ban đầu



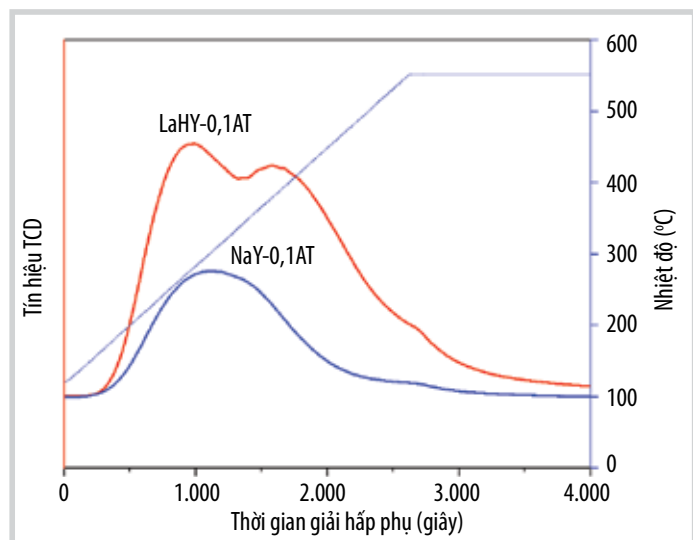
Hình 4. Phổ XRD của các mẫu NaY-0,1AT và LaHY-0,1AT.

(khoảng 10 nm). Diện tích bề mặt mao quản trung bình cũng tăng lên 140 m²/g (Bảng 1). Kết quả này chứng tỏ một lượng mao quản trung bình đã được hình thành thêm trong quá trình trao đổi ion. Theo Sato et al. [7], trong quá trình trao đổi ion đi kèm nung mẫu ở nhiệt độ cao sẽ xúc tiến quá trình khử nhôm và liên kết các ion nhôm ngoại mạng, dẫn đến hình thành thêm các mao quản trung bình. Tuy nhiên, quá trình này thường dẫn đến sự suy giảm độ tinh thể như kết quả phân tích XRD trên Hình 4. Cường độ các peak nhiễu xạ ở góc lớn (2θ > 10°) của mẫu LaHY-0,1AT giảm khá mạnh so với mẫu NaY-0,1AT (trước khi trao đổi ion và nung). Song các peak đặc trưng vẫn thể hiện sắc nét, đường nền

thấp và phẳng chứng tỏ cấu trúc tinh thể của mẫu LaHY-0,1AT vẫn cơ bản được bảo toàn.

Tính chất acid của xúc tác đóng vai trò quan trọng trong quá trình cracking hydrocarbon. Phần lớn các phản ứng cracking hydrocarbon được xúc tiến bởi tâm acid theo cơ chế ion carbonium. Do đó, ảnh hưởng của quá trình bền hóa đến tính chất acid được đặc trưng bằng kỹ thuật giải hấp phụ ammonia theo chương trình nhiệt độ (NH₃-TPD) kết hợp với phân tích thành phần nguyên tố bằng phương pháp ICP-OES. NH₃-TPD cung cấp các thông tin về độ acid tổng và độ mạnh của các tâm acid. ICP-OES cung cấp thông tin về thành phần nguyên tố như hàm lượng La, Na, tỷ số Si/Al. Đây là các thông số ảnh hưởng chính đến tính chất acid của zeolite. Kết quả được trình bày trong Hình 5 và Bảng 2.

Hình 5 cho thấy mẫu zeolite đa mao quản sau khi xử lý acid, kiềm NaY-0,1AT có chứa các tâm acid yếu và trung bình với một peak giải hấp phụ rộng, tập trung ở khoảng 280 °C. Số lượng tâm acid được tính toán từ diện tích peak giải hấp phụ nhân với hệ số chuẩn. Kết quả cho thấy mẫu NaY-0,1AT có số lượng tâm acid khá nhỏ, khoảng 1.098 μmol NH₃/g. Kết quả này là phù hợp do mẫu NaY-0,1AT chưa chuyển về dạng proton (H) nên tính chất acid kém cả về lực và số lượng tâm acid. Kết quả phân tích thành phần nguyên tố cho thấy mẫu NaY-0,1AT vẫn chứa trên 5% khối lượng Na trong tinh thể dẫn đến số lượng tâm acid thấp do khi Na⁺ bù điện tích trong khung mạng thì không tạo ra tâm acid [1, 3].



Hình 5. Đường giải hấp phụ ammonia của mẫu NaY-0,1AT và LaHY-0,1AT.

Bảng 2. Thành phần hóa học và tính chất acid của các mẫu zeolite Y đa mao quản trước và sau khi bền hóa

Mẫu xúc tác zeolite	Si/Al (mol/mol)	Na (% khối lượng)	La (% khối lượng)	Acid tổng (μmol NH ₃ /g)
NaY-0,1AT	4,0	5,1	0	1.098
LaHY-0,1AT	4,1	0,4	2,78	2.474

Sau khi bền hóa với La và chuyển về dạng proton (H), tính chất acid của mẫu LaHY-0,1AT được cải thiện mạnh mẽ cả về lực và số lượng tâm acid. Từ Hình 5, có thể thấy đường giải hấp phụ NH₃-TPD của mẫu LaHY-0,1AT thể hiện 2 peak giải hấp phụ ở khoảng 250 °C và 390 °C tương ứng với tâm acid yếu và mạnh. Số lượng tâm acid tổng tăng vọt, đạt 2.474 μmol NH₃/g, gấp hơn 2 lần so với mẫu trước bền hóa NaY-0,1AT (Bảng 2). Kết quả phân tích thành phần nguyên tố cho thấy, ion La³⁺ và NH₄⁺ chủ yếu được trao đổi với ion Na⁺ trong khung mạng để hình thành các tâm acid trong khi tỷ số Si/Al gần như không bị ảnh hưởng (khoảng 4 - 4,1). Điều đó chứng tỏ quy trình trao đổi ion áp dụng là hiệu quả, giúp loại bỏ ion Na⁺ về khoảng 0,4% khối lượng và tăng cường tính acid.

Như vậy, đã chế tạo và bền hóa thành công zeolite Y đa mao quản phù hợp cho mục đích ứng dụng làm xúc tác cracking công nghiệp. Bước tiếp theo, nhóm tác giả sẽ đánh giá hiệu quả xúc tác của mẫu zeolite đa mao quản LaHY-0,1AT trong quá trình cracking cận dầu nặng của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất.

3.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác

Để đánh giá hiệu quả xúc tác của zeolite Y đa mao quản, mẫu LaHY-0,1AT được phối trộn và tạo hạt với chất nền trợ là SiO₂ với tỷ lệ 50% LaHY-0,1AT: 50% SiO₂. Mẫu xúc tác thu được ký hiệu là DMQ-Y và hoạt tính xúc tác của DMQ-Y sẽ phản ánh trực tiếp hiệu quả cracking của zeolite Y đa mao quản do chất nền trợ không có hoạt tính. Kết quả đặc trưng cho thấy mẫu xúc tác DMQ-Y có diện tích bề mặt tổng (S_{BET}) và diện tích bề mặt mao quản trung bình (S_{meso}) đạt khoảng 273 m²/g và 127 m²/g, tương đương với mẫu xúc tác GRX-3 của Grace phát triển trên cơ sở zeolite Y đa mao quản (S_{BET} = 350 m²/g và S_{meso} = 100 m²/g) [8]. Phản ứng được thực hiện trên hệ thiết bị SCT-MAT, sử dụng nguyên liệu cận nặng của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất, tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu 2 g/g, nhiệt độ phản ứng 520 °C. Kết quả được tổng hợp trong Bảng 3.

Bảng 3 cho thấy mẫu xúc tác DMQ-Y có hiệu quả cracking tốt với mẫu nguyên liệu cận dầu nặng. Độ

Bảng 3. Kết quả đánh giá hiệu quả xúc tác DMQ-Y với mẫu nguyên liệu cặn dầu nặng từ Nhà máy Lọc dầu Dung Quất

Mẫu xúc tác	Fresh DMQ-Y	Steamed DMQ-Y
Độ chuyển hóa (% khối lượng)	80,66	74,27
Khí khô (% khối lượng)	1,63	1,25
LPG (% khối lượng)	25,82	21,87
Propylene (% khối lượng)	7,03	6,90
Tổng khí (% khối lượng)	27,45	23,12
Xăng (% khối lượng)	49,60	47,95
LCO (% khối lượng)	13,86	15,79
HCO (% khối lượng)	5,48	9,94
Cốc (% khối lượng)	3,61	3,19

chuyển hóa của mẫu DMQ-Y ban đầu (fresh) đạt khoảng 80% khối lượng. Sau 6 giờ xử lý thủy nhiệt ở 732 °C trong 100% hơi nước, độ chuyển hóa giảm xuống còn 74% (steamed), tương ứng với mức giảm chỉ khoảng 7,5%. Kết quả này chứng tỏ hiệu quả bền hóa zeolite Y đa mao quản đã phát huy tác dụng, giúp nâng cao độ bền hoạt tính trong điều kiện thủy nhiệt khắc nghiệt. Đáng chú ý là độ chuyển hóa cao của mẫu DMQ-Y, cả fresh và steamed, là do khả năng cracking phân đoạn nặng (HCO). Thực tế, hiệu suất HCO của xúc tác fresh và steamed DMQ-Y chỉ còn lần lượt là 5,5 và 9,9% khối lượng. Theo kết quả nghiên cứu của Garcia-Martinez et al. [4, 8] trên hệ xúc tác đa mao quản GRX-3, việc đưa thêm hệ thống mao quản trung bình vào trong tinh thể zeolite Y đã giúp cải thiện sự khuếch tán phân tử và tăng khả năng cracking phần nặng (bottoms), qua đó nâng cao hiệu quả xúc tác khi thử nghiệm tại Nhà máy Lọc dầu CountryMark (Mỹ). Như vậy, hiệu quả cracking vượt trội của mẫu xúc tác DMQ-Y có thể đến từ sự có mặt của mao quản trung bình và tính chất acid được cải thiện của zeolite Y đa mao quản.

Xét về mặt hiệu suất sản phẩm, có thể thấy xúc tác DMQ-Y ban đầu (fresh) cho hiệu suất xăng, LPG và propylene đạt lần lượt khoảng 50% khối lượng, 26% khối lượng và 7% khối lượng. Sau khi giảm hoạt tính, hiệu suất xăng và LPG giảm khoảng 2 - 3 đơn vị trong khi hiệu suất propylene gần như không đổi. Đáng chú ý là hiệu suất propylene của xúc tác DMQ-Y khá cao so với dòng xúc tác FCC thương mại (GRX-3, hiệu suất propylene dưới 5% khối lượng) [1, 8]. Kết quả này chứng tỏ sự có mặt của mao quản trung bình đã giúp quá trình khuếch tán phân tử được cải thiện. Các phân tử propylene hình thành sẽ nhanh chóng được khuếch tán ra khỏi xúc tác, hạn chế được các quá trình chuyển hóa thứ cấp không mong muốn và do đó hiệu suất propylene tăng so với xúc tác FCC thông thường.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, zeolite Y đa mao quản đã được chế tạo thành công bằng phương pháp xử lý acid, kiềm và bền hóa bằng trao đổi ion với lanthanum và ammonium. Điều kiện tối ưu để tạo mao quản trung bình là xử lý mẫu NaY trong dung dịch EDTA 0,1 M để tách bớt Al trong khung mạng, sau đó xử lý trong dung dịch NaOH 0,1 M để tách chọn lọc Si, hình thành các kênh mao quản trung bình. Sản phẩm zeolite Y đa mao quản có bề mặt mao quản trung bình đạt 140 m²/g, phân bố mao quản trung bình tập trung khoảng 14 nm, tính chất acid được tăng cường (2.474 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$). Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác cho thấy, xúc tác DMQ-Y chế tạo trên cơ sở zeolite Y đa mao quản giúp nâng cao khả năng cracking phân đoạn cặn nặng nhờ sự có mặt của mao quản trung bình và tính chất acid được cải thiện. Đồng thời, sự có mặt của mao quản trung bình cũng giúp hạn chế các phản ứng thứ cấp không mong muốn, giúp nâng cao hiệu suất propylene. Độ chuyển hóa sau khi giảm hoạt tính đạt khoảng 74% khối lượng, hiệu suất sản phẩm có lợi như xăng và propylene đạt lần lượt là 48% khối lượng và 7% khối lượng. So với dòng xúc tác FCC cùng loại như GRX-3, xúc tác DMQ-Y giúp tăng hiệu suất propylene thêm khoảng 2% khối lượng. Kết quả này cho thấy zeolite Y đa mao quản là loại vật liệu tiềm năng để chế tạo xúc tác cracking công nghiệp nhằm nâng cao hiệu quả cracking nguyên liệu cặn dầu nặng của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ thông qua nhiệm vụ theo Nghị định thư với Cộng hòa Liên bang Đức, Mã số: NĐT.43.GER/18.

Tài liệu tham khảo

[1] E.T.C. Vogt and B.M. Weckhuysen, "Fluid catalytic cracking: Recent developments on the grand old lady

of zeolite catalysis", *Chemical Society Reviews*, Vol. 44, pp. 7342 - 7370, 2015. DOI: 10.1039/C5CS00376H.

[2] Rui Feng, Ke Qiao, You-he Wang, and Zi-feng Yan, "Perspective on FCC catalyst in China", *Applied Petrochemical Research*, Vol. 3, pp. 63 - 70, 2013. DOI: 10.1007/s13203-013-0030-1.

[3] Danny Verboekend, Nicolas Nuttens, Roel Locus, Joost Van Aelst, P. Verolme, Johan Groen, Javier Pérez-Ramírez, and Bert F. Sels, "Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: Milestones, challenges, and future directions", *Chemical Society Reviews*, Vol. 45, No. 12, pp. 3331 - 3352, 2016. DOI: 10.1039/c5cs00520e.

[4] Kunhao Li, Julia Valla, and Javier Garcia-Martinez, "Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: New opportunities in catalytic cracking", *ChemCatChem*, Vol. 6, No. 1, pp. 46 - 66, 2014. DOI: 10.1002/cctc.201300345.

[5] Javier García-Martínez, Marvin Johnson, Julia Valla, Kunhao Li, and Jackie Y. Ying, "Mesoporous zeolite Y-high hydrothermal stability and superior FCC catalytic

performance", *Catalysis Science and Technology*, Vol. 2, No. 5, pp. 987 - 994, 2012. DOI: 10.1039/C2CY00309K.

[6] Xuan Hoan Vu, Mathias S. Marschall, Van Tri Tran, Thuy Phuong Ngo, Thanh Tung Dang, Duc Manh Dinh, Thi Kim Thoa Dao, Oliver Busse, and Jan J. Weigand, "Enhanced thermal stability of hierarchical Y zeolites obtained by acid and subsequent base treatments", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 152, No. 2, 2021. DOI: 10.1016/j.jpcc.2021.109962.

[7] Koichi Sato, Yoichi Nishimura, Nobuyuki Matsubayashi, Motoyasu Imamura, and Hiromichi Shimada, "Structural changes of Y zeolites during ion exchange treatment: Effects of Si/Al ratio of the starting NaY", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 59, No. 2 - 3, pp. 133 - 146, 2003. DOI: 10.1016/S1387-1811(03)00305-6.

[8] Javier García-Martínez, Kunhao Li, and Gautham Krishnaiah, "A mesostructured Y zeolite as a superior FCC catalyst - from lab to refinery", *Chemical Communication*, Vol. 48, No. 97, pp. 11841 - 11843, 2012. DOI: 10.1039/c2cc35659g.

PREPARATION OF HIERARCHICAL Y ZEOLITE CATALYSTS FOR IMPROVED PERFORMANCE IN THE FLUID CATALYTIC CRACKING OF RESIDUES

**Vu Xuan Hoan¹, Ngo Thuy Phuong¹, Tran Van Tri¹, Dinh Duc Manh², Dang Thanh Tung²
Vu Duy Hung³, Tran Thi Nhu Mai⁴, Oliver Busse⁵, Jan J. Weigand⁵**

¹Vietnam Petroleum Institute

²Vietnam National Oil and Gas Group

³Binh Son Refining and Petrochemical JSC

⁴Hanoi University of Science, Vietnam National University of Hanoi

⁵Technical University of Dresden

Email: hoanvx@vpi.pvn.vn

Summary

The results of preparation and catalytic evaluation of hierarchical Y zeolite catalysts in the catalytic cracking of residues from Dung Quat refinery were reported in this paper. The hierarchical Y zeolite prepared by optimised acid-base treatments (0,1 M EDTA and 0,1 M NaOH) and stabilised by ion exchange with lanthanum and ammonium ions exhibited a large mesoporous surface area of ca. 140 m²/g, pore size distribution centred at ca. 14 nm and improved acidity (2,474 μmol NH₃/g). A prototype industrial cracking catalyst (DMQ-Y) was formulated from the hierarchical Y zeolite, and its performance was assessed on a SCT-MAT (short-contact-time microactivity test) unit licensed by Grace. The steamed DMQ-Y catalyst exhibited a conversion of ca. 74 wt.% and yields of gasoline and propylene of ca. 48 wt.% and ca. 7 wt.% respectively. Compared to the commercial, analogous FCC catalyst (GRX-3, Grace), DMQ-Y increased the yield of propylene by 2 wt.%. These findings suggested that the presence of mesoporosity in the hierarchical Y zeolite on the one hand enhanced the cracking of bottoms into valuable products, on the other hand it suppressed undesired secondary transformation of formed products, enabling a superior yield of propylene.

Key words: Cracking catalyst, hierarchical zeolite, FCC, gasoline, Dung Quat refinery.