

KHẢ NĂNG BẢO VỆ XÚC TÁC CRACKING TRƯỚC SỰ TÁC ĐỘNG CỦA KIM LOẠI NẶNG TRONG NGUYÊN LIỆU KHÍ SỬ DỤNG PHA NỀN HOẠT ĐỘNG LÀ KAOLIN VIỆT NAM BIẾN TÍNH

Đến Tòa soạn 31-7-2007

LÊ MẠNH HÙNG¹, VÕ THỊ LIÊN², HOÀNG TRỌNG YÊM³, PHẠM HÙNG CƯỜNG³

¹Vụ Dầu khí Văn phòng Chính phủ

²Tập đoàn Dầu khí Việt Nam

³Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

SUMMARY

Modern fluid catalytic cracking (FCC) catalysts are composed of crystalline zeolite Y which is surrounded and held together by an amorphous silicalumina matrix. Matrix contributes significantly to the overall performance of FCC catalysts. Catalyst matrix has many of the functions such as upgrading bottoms, reducing SOx emissions, and passivating catalyst poisons. The catalyst matrix plays an important role in trapping of the heavy metal contaminants (Ni, V) in the feedstock and inhibiting their adverse effects on both catalyst activity and selectivity. Vanadium, which deposits on catalyst particles in the riser as organometallic compounds, is converted to vanadium oxides in the regenerator. In the regenerator environment, vanadium can migrate to zeolite crystals and forms a low melting eutectic with the silica-alumina of the zeolite to destroy its crystal. Continued from [1, 3], this paper illustrates the ability to anti-poison of the cracking catalyst by these heavy metals of Vietnam modified kaolin matrix.

I - MỞ ĐẦU

Trong quá trình hoạt động, xúc tác cracking chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố, đặc biệt là các chất gây ngộ độc. Sự tấn công của các tạp chất lên xúc tác đều hướng vào pha zeolit, làm phá hủy cấu trúc và làm tê liệt tính chất xúc tác của nó. Niken thúc đẩy các phản ứng tạo khí hydro và cốc, V cũng làm tăng việc tạo cốc và khí.

Mỗi loại chất độc có ảnh hưởng khác nhau đến xúc tác FCC. Vanadi gây ra sự mất hoạt tính vĩnh viễn của xúc tác bởi vì phá hủy cấu trúc của pha zeolit, còn niken làm mất hoạt tính tạm thời của xúc tác do tạo ra cốc che phủ trên bề mặt xúc tác, có thể phục hồi lại sau khi tái sinh xúc tác. Niken làm mất ít hoặc không mất hoạt tính của xúc tác nhưng có hại đến độ chọn lọc

sản phẩm và làm tăng hiệu suất tạo cốc. Quá trình tác động của các tạp chất kim loại và nito lên xúc tác xảy ra theo những cơ chế khác nhau [7 - 9].

Khi trong nguyên liệu chứa kim loại vanadi, sau phản ứng vanadi sẽ tích tụ trên các hạt xúc tác ở dạng hợp chất hữu cơ kim loại và chuyển về dạng vanadi oxit trong quá trình tái sinh xúc tác. Trong môi trường của thiết bị tái sinh xúc tác V tương tác với hơi nước tạo hợp chất H_3VO_4 , di chuyển vào tinh thể zeolit tạo điểm otecti nóng chảy thấp với Si và Al của zeolit làm phá vỡ cấu trúc tinh thể và làm mất hoạt tính xúc tác [2, 5, 6].

Đối với Ni, khi có mặt trong nguyên liệu, sau quá trình xúc tác, Ni sẽ tích tụ trên bề mặt xúc tác, tạo ra các tâm kim loại xúc tác cho

phản ứng dehidro tạo ra nhiều hydrocarbon olefin, tăng hiệu suất cốc và khí, làm giảm độ chọn lọc của xúc tác

Tiếp theo các công trình [1, 3], trong công trình này chúng tôi nghiên cứu biến tính kaolin Việt Nam tạo pha nền hoạt động cho xúc tác cracking, đồng thời nghiên cứu khả năng chống lại tác động của các kim loại nặng đặc biệt là vanadi có trong nguyên liệu cracking đến xúc tác khi sử dụng pha nền hoạt động (active matrix) là kaolin Việt Nam biến tính.

II - PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Điều chế pha nền hoạt động từ kaolin Việt Nam

Kaolin sau khi làm giàu theo quy trình tương tự như trong [1], được nung trong không khí ở nhiệt độ 700°C, thời gian 3 giờ thu được metakaolin (MK). Sau đó, metakaolin được biến tính bằng các axit HCl, H₃PO₄, H₂SO₄ và axit axetic tại nhiệt độ 92 - 95°C, trong thời gian là 12 giờ trên thiết bị gia nhiệt kiểu nung quay của Mỹ. Hỗn hợp được làm khô tại nhiệt độ 120°C, thời gian 12 giờ.

Các mẫu kaolin biến tính (acid modified kaolin) ký hiệu là AMK được xác định tính chất axit bằng phương pháp hấp phụ - nhả hấp phụ theo chương trình nhiệt độ (Temperature - Programmed Desorption, TPD), xác định diện tích bề mặt riêng và phân bố lỗ xốp theo phương pháp hấp phụ BET (Brunauer-Emmett-Teller).

Kết quả xác định một số đặc trưng của pha nền cho thấy, pha nền được biến tính bằng axit H₃PO₄ có độ axit cao, diện tích bề mặt riêng lớn, có mẫu đạt tới 160 m²/g. Các sản phẩm biến tính này được chúng tôi sử dụng cho nghiên cứu ở các bước tiếp theo.

2. Phương pháp đánh giá tác động của kim loại nặng lên cấu trúc tinh thể zeolit Y trong xúc tác cracking

Để nghiên cứu khả năng bảo vệ xúc tác của pha nền AMK, trước hết chúng tôi tiến hành nghiên cứu sự phá hủy cấu trúc zeolit Y khi có mặt kim loại vanadi, trên cơ sở đó so sánh với trường hợp có mặt pha nền là kaolin Việt Nam biến tính.

Quy trình thí nghiệm được thực hiện như sau: Zeolit Y tổng hợp từ sol silic [4], được trao đổi với cation đất hiếm về dạng REY, sau đó mẫu được phối trộn với muối NH₄VO₃ sao cho hàm lượng V kim loại đạt 0,3 - 1% như trên bảng 1. Nung mẫu tại nhiệt độ 650°C trong thời gian 3 giờ, các mẫu zeolit Y + V sau khi nung được đưa đi chụp XRD, SEM, IR để quan sát sự phá hủy cấu trúc tinh thể.

Bảng 1: Tỷ lệ V trong mẫu zeolit Y khảo sát

TT	Mẫu (REY + V)	Tỷ lệ vanadi, %
1	VY1	0,3
2	VY2	0,5
3	VY3	0,7
4	VY4	0,75
5	VY5	0,8
6	VY6	1,0

Chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của V đến cấu trúc tinh thể zeolit Y trong xúc tác khi có mặt pha nền là kaolin Việt Nam biến tính AMK, với tỷ lệ pha nền chiếm 40 - 60%. Mẫu nghiên cứu được tạo lập từ xúc tác (hỗn hợp REY, kaolin Việt Nam biến tính AMK) và muối V sao cho tỷ lệ V trong xúc tác nghiên cứu từ 2 - 5% so với khối lượng xúc tác như trên bảng 2.

Bảng 2: Tỷ lệ V trong xúc tác Y + AMK

TT	Mẫu (AMK + REY + V)	Tỷ lệ vanadi, %
1	AYV1	2,0
2	AYV2	2,5
3	AYV3	3,0
4	AYV4	3,5
5	AYV5	4,0
6	AVY6	4,5
7	AVY7	5,0

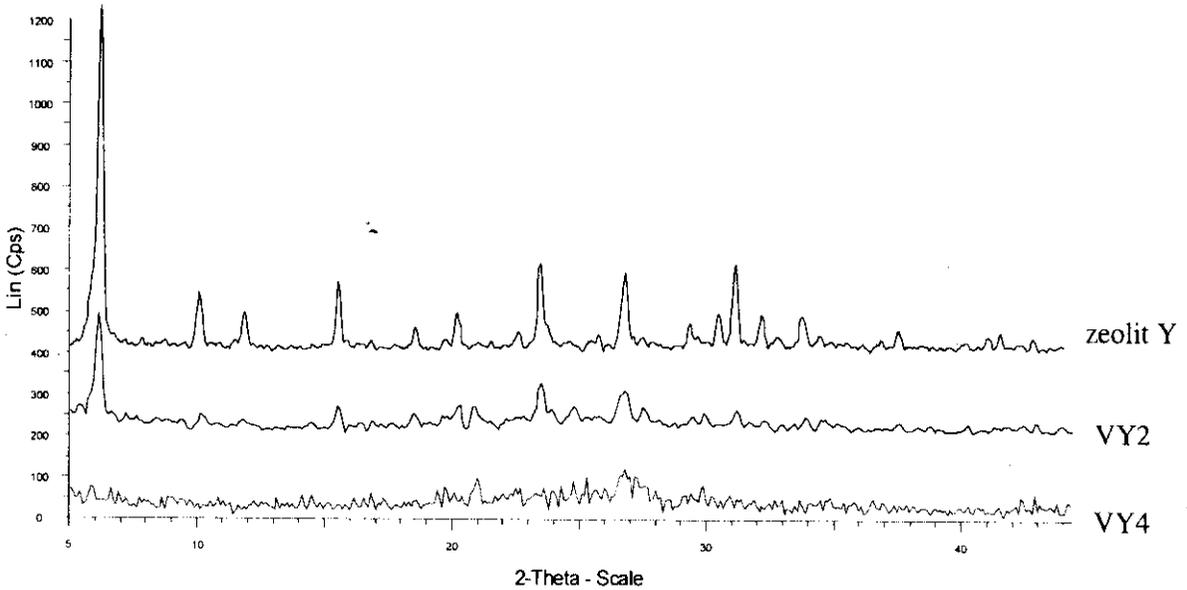
Tương tự như trường hợp trên, mẫu sau khi trộn lẫn V được nung ở 650°C trong thời gian 3 giờ, sử dụng phương pháp phổ XRD, SEM để xác định sự phá hủy cấu trúc tinh thể Y.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Tác động của Vanadium đến cấu trúc tinh thể zeolit Y

Trên hình 1, đưa ra kết quả nhiễu xạ tia X của một số mẫu VY_n , theo đó có thể thấy, khi hàm lượng V tăng lên, cấu trúc tinh thể của

zeolit Y bị phá hủy dần tại các mẫu $VY1$, $VY2$, điều này được thể hiện rất rõ bởi các pic đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của zeolit Y có cường độ giảm dần tại các mẫu $VY2$, $VY3$, đồng thời đường nền cao chứng tỏ xuất hiện nhiều phần vô định hình do zeolit Y bị phá vỡ cấu trúc.



Hình 1: Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu Y + V

Khi tỷ lệ V tăng đến 0,75%, cấu trúc tinh thể của zeolit Y bị phá hủy hoàn toàn, biểu hiện trên phổ XRD tại mẫu $VY4$ toàn bộ các pic đặc trưng biến mất. Như vậy có thể thấy rằng nếu không có tác nhân bảo vệ thì khi trong nguyên liệu có mặt kim loại nặng V sau một thời gian làm việc, V tích tụ lên zeolit Y đến hàm lượng 0,75% sẽ làm phá hủy hoàn toàn cấu trúc tinh thể của nó. Điều này đồng nghĩa với việc xúc tác bị tê liệt, mất hoạt tính vĩnh viễn.

Kết quả hiển vi điện tử quét hoàn toàn phù hợp với kết quả nhiễu xạ tia X, trên hình SEM của mẫu thấy rất rõ hình thái tinh thể của Y biến mất dần thay vào đó là các vô định hình do tinh thể Y bị phá vỡ cấu trúc.

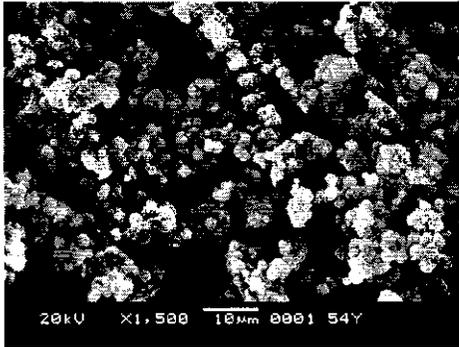
Trên phổ IR hình 3 cũng vậy, vùng dao động đặc trưng cho tinh thể zeolit Y với vòng

kép 6 cạnh có cường độ giảm dần và mất hẳn tại mẫu $VY4$.

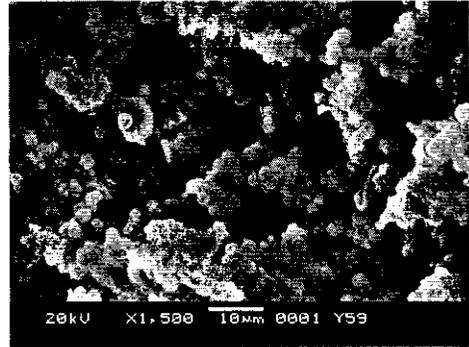
Như vậy đối với trường hợp xúc tác là zeolit Y không chứa pha nền hoạt động, tại nhiệt độ 650°C , cấu trúc tinh thể bị phá hủy hoàn toàn khi tỷ lệ V là 0,75%.

2. Khả năng bảo vệ tinh thể zeolit Y của pha nền là kaolin Việt Nam biến tính

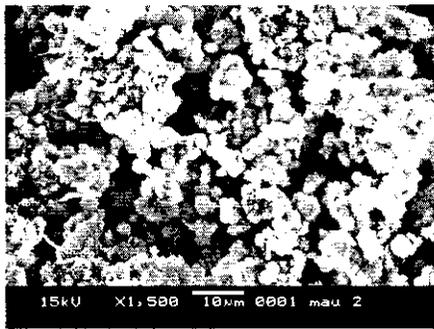
Kết quả nhiễu xạ tia X được thể hiện trên hình 4, theo đó khi tăng hàm lượng V trong xúc tác thì cường độ pic đặc trưng cho tinh thể zeolit Y giảm, chứng tỏ một phần tinh thể đã bị phá hủy, tuy nhiên tiếp tục tăng hàm lượng V, cường độ các pic đặc trưng cho zeolit Y giảm chậm, đặc biệt là so với trường hợp không chứa pha nền thì hàm lượng V rất cao, cấu trúc zeolit Y vẫn chưa bị phá hủy hoàn toàn.



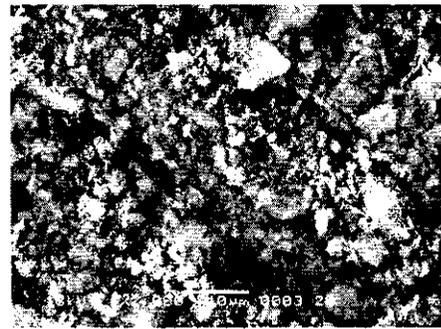
zeolit Y



VY1



VY3



VY4.

Hình 2: Hiển vi điện tử quét của các mẫu zeolit Y + V

Một điểm rất cần lưu ý là cùng với sự suy giảm cường độ pic đặc trưng cho pha tinh thể zeolit Y thì trên phổ nhiễu xạ tia X xuất hiện các pic của một pha lạ tại các giá trị $2\theta = 20 - 28$. Khi hàm lượng V đạt giá trị 2,5% các pic đặc trưng cho zeolit Y còn rất yếu, chứng tỏ rằng cấu trúc khung mạng của zeolit Y chưa bị phá hủy hết, ngược lại cường độ pic pha lạ xuất hiện ngày một mạnh. Kết quả này đã thể hiện một cách rất rõ ràng khả năng bảo vệ cấu trúc khung mạng zeolit Y của AMK. Khi hàm lượng V đạt 4,5% (mẫu AVY6) hầu như các pic đặc trưng cho zeolit Y biến mất, đến 5% thì các pic này đã mất hẳn thay vào đó là phân đường nền vô định hình, điều này đồng nghĩa với việc cấu trúc tinh thể của zeolit Y đã bị phá hủy hoàn toàn. Trên phổ nhiễu xạ tia X cũng cho thấy cùng với sự biến mất của pic đặc trưng cho tinh thể zeolit Y lại xuất hiện một lượng lớn pha mới, theo số liệu trong thư viện phổ XRD thì pha mới này có thể là dạng trimilit (một loại khoáng vật có thành phần chính là SiO_2).

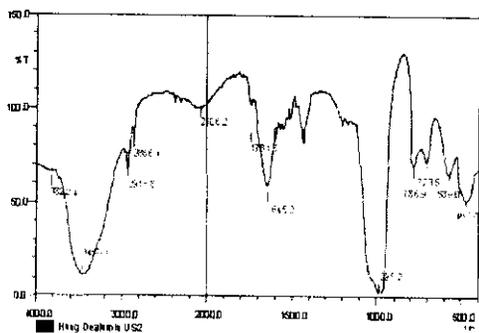
Nguyên nhân của sự phá hủy cấu trúc zeolit

Y khi có mặt V có thể do sự tương tác giữa RE trong zeolit Y với V tạo thành muối vanadat RE. Phổ nhiễu xạ tại $\theta = 24,0$ chỉ ra rằng, RE đã phản ứng với V_2O_5 tạo muối vanadat gây phá hủy cấu trúc khung mạng zeolit Y. Lượng vanadat tăng lên cùng với tỷ lệ V. Khi tăng V lên 2,5% xuất hiện một ít pha lạ và một ít cristobalit ($\theta = 21,9$). Kết quả này khẳng định rằng hydro-kaolin chỉ có thể phản ứng với V tạo thành pha mới sau khi V phản ứng với RE tạo muối vanadat, dẫn đến tinh thể zeolit bị phá hủy nghiêm trọng và như vậy khi pha nền là hydro kaolin thì sẽ không bảo vệ được xúc tác.

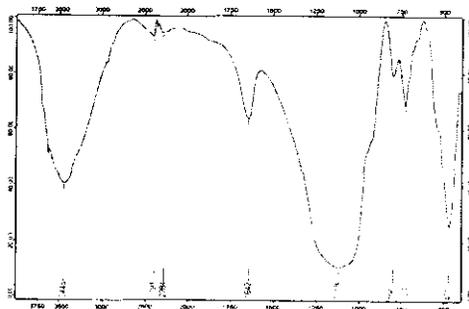
Đối với trường hợp sử dụng AMK làm pha nền, khi V = 2,5% vẫn còn pic của REY nhưng rất yếu, chứng tỏ rằng cấu trúc của zeolit Y vẫn chưa bị phá hủy hoàn toàn. Lượng pha lạ tăng lên đều đặn, nhưng lượng muối vanadat RE chưa quan sát thấy trên phổ XRD. Điều này chứng tỏ rằng, V đã phản ứng với AMK tạo pha lạ còn RE từ một phần xúc tác phá hủy không phản ứng ngay với V để tạo muối vanadat và cho phép kết luận AMK có khả năng bảo vệ cấu

trúc khung mạng của zeolit. Khi hàm lượng V = 4,5 - 5%, REY bị phá hủy hoàn toàn, kèm theo sự tạo thành một lượng lớn muối vanadat và

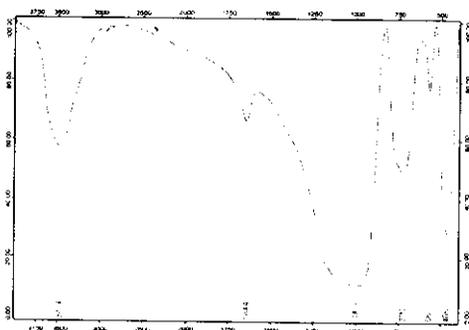
cristobalit. Phản ứng giữa AMK và V tạo thành pha mới có là nguyên nhân chính giữ ổn định cấu trúc tinh thể zeolit Y trong xúc tác cracking.



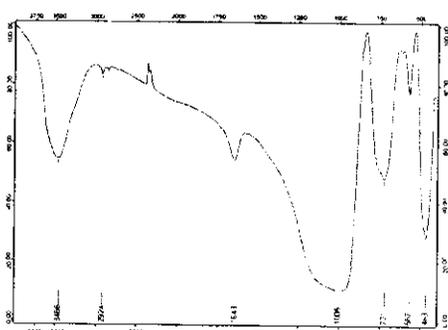
Mẫu zeolit Y



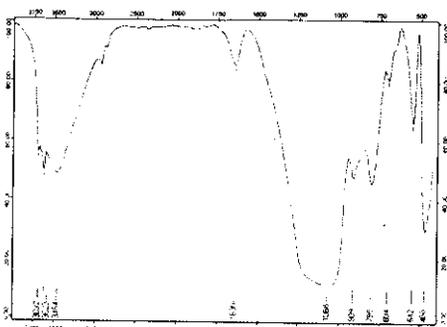
Mẫu VY2



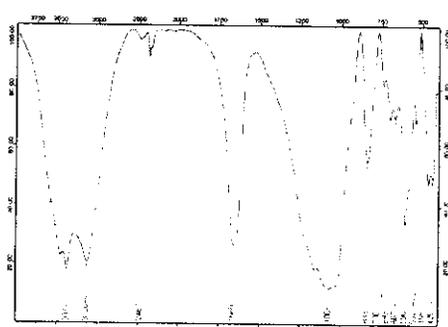
Mẫu VY3



Mẫu VY4

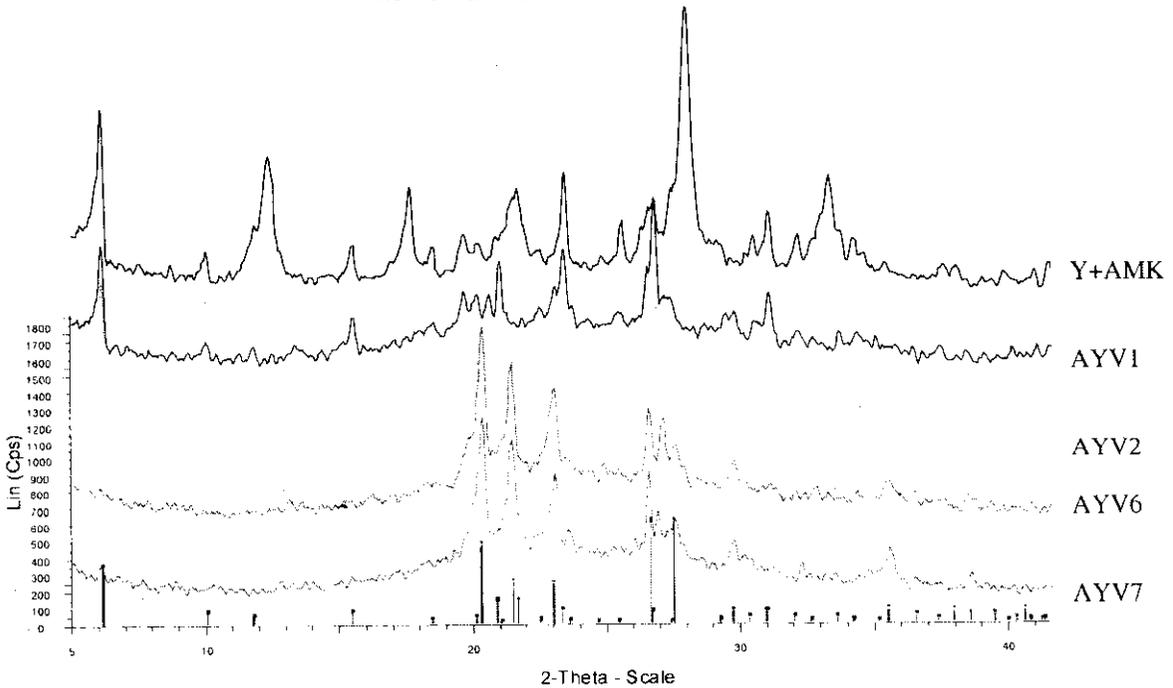


Mẫu VY5



Mẫu VY6

Hình 3: Phổ hấp thụ hồng ngoại IR của các mẫu VY_n



Hình 4: Phổ phối hợp của các mẫu V+REY+AMK

IV - KẾT LUẬN

Những kết quả nghiên cứu ở trên cho phép rút ra một số kết luận sau:

- Tinh thể zeolit Y bị phá hủy hoàn toàn một cách nhanh chóng khi hàm lượng kim loại nặng Vanadi trong hỗn hợp là 0,75%.

- Trường hợp sử dụng pha nền hoạt động là kaolin Việt Nam biến tính (AMK), tinh thể zeolit Y vẫn được bảo toàn ngay cả khi hàm lượng vanadi tăng cao, đến hàm lượng V = 4,5 - 5% tinh thể zeolit Y mới bị phá vỡ hoàn toàn. Điều này cho phép kết luận rằng pha nền hoạt động là kaolin Việt Nam biến tính đã đóng vai trò quan trọng trong việc bảo vệ cấu trúc tinh thể zeolit Y trong xúc tác cracking trước sự tấn công của các kim loại nặng có mặt trong nguyên liệu.

- Sự tương tác giữa pha nền AMK với kim loại nặng trong nguyên liệu đã hình thành một pha mới có cấu trúc trimilit, đây có thể là nguyên nhân chính giữ ổn định cấu trúc zeolit, tạo ra khả năng bảo vệ cấu trúc tinh thể pha

zeolit trước sự tấn công của V.

- Với kết quả đạt được, chúng tôi hy vọng rằng việc sử dụng pha nền hoạt động từ kaolin Việt Nam biến tính làm pha nền cho xúc tác cracking có thể là mở ra một hướng đi mới trong nghiên cứu sử dụng nguồn khoáng sét kaolin của Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Mạnh Hùng, Võ Thị Liên, Hoàng Trọng Yên. Tuyển tập các công trình kỷ niệm 50 năm thành lập Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (2006).
2. Lance D. Silverman, Steven Winkler, Anatol Witoshkin, Jack A. Tiethof (1986), Matrix effects in catalytic cracking, NPRA, Annual meeting, marth 23-25, Los Angeles California.
3. Lê Mạnh Hùng, Thân Văn Liên. Tạp chí Dầu khí, số 1 (2006).
4. Lê Mạnh Hùng. Luận văn Thạc sỹ Hóa học, Đại học Bách khoa Hà Nội (2002).

5. Lê Mạnh Hùng. Chất xúc tác cho quá trình cracking, Chuyên đề Tiến sĩ, ĐHBK Hà Nội (2007).
6. R. F. Worsbecher, A. W. Peter, and J. M. Maslli. *J. Catal.*, 100, 130 (1986).
7. S. -J. Yang, Y. -W. Chen, and C. Li. *Applied Catalysis*, 117, 109 (1994).
8. M. L. Occelli. Metal-Resistant Fluid Cracking Catalysts, *ACM Symp. Ser.*, 452, 343 (1991).
9. M. L. Occelli. Vanadium Resistant Fluid Cracking Catalysts, *Studies Surface Science and Catalysis*, 100, 27 (1996).
10. L. A. Pine. Vanadium-Catalyzed Destruction of USY Zeolites. *J. Catal.*, 125, 514 (1990).