

**ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG CRACKING XÚC TÁC CẶN CHUNG CÁT DẦU THỎ SỪ TỬ ĐEN-VIỆT NAM**  
**EVALUATION OF FCC PRODUCT YIELDS USING BLACK LION OIL RESIDUE**

**Nguyễn Anh Vũ, Nguyễn Thị Minh Hiền, Lê Văn Hiếu, Tống Văn Hà**  
 Phòng thí nghiệm Công nghệ Lọc Hóa dầu và Vật liệu Xúc tác  
 Khoa CNHH – ĐHBK Hà Nội  
[Navu-pcm@mail.hut.edu.vn](mailto:Navu-pcm@mail.hut.edu.vn)

**TÓM TẮT**

Cracking xúc tác sử dụng nguồn nguyên liệu cặn chưng cất khí quyển là quá trình quan trọng tạo ra các sản phẩm có giá trị kinh tế cao như xăng, diesel và một số olefin như propylen, iso-butylen... dùng làm nguyên liệu cho ngành tổng hợp Hóa Dầu. Tiến hành nghiên cứu khả năng cracking xúc tác phân đoạn trên 360°C dầu thô Sừ Tử Đen-Việt Nam trên hai hệ xúc tác ECAT-A, ECAT-B của hãng Albemarle-Mỹ, nhận thấy rằng, đối với 2 mẫu xúc tác này đều có hoạt tính tốt và phù hợp với nguồn dầu thô Việt Nam.

**ABSTRACT**

FCC using distilled residue which create high value products as gasoline, diesel and Olefins. The aim of our test program is to evaluate FCC of distilled residue of Black Lion (>360dC) on two Albemarle catalysts, catalytic activity and suitable ability for Vietnam crude oil indicated.

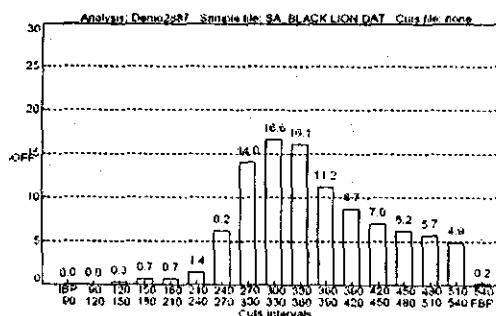
**I. MỞ ĐẦU**

Quá trình cracking xúc tác đóng vai trò rất quan trọng trong nhà máy lọc dầu. Đây là quá trình nhằm biến đổi các phân đoạn dầu mỏ nặng có nhiệt độ sôi cao (hay có khối lượng phân tử cao) như phân đoạn nặng của quá trình chưng cất ở áp suất khí quyển, phân đoạn Gasoil của chưng cất chân không có nhiệt độ sôi khoảng 350-500°C (đây là phân đoạn dầu mỏ có giá trị kinh tế thấp) thành các sản phẩm nhẹ hơn có giá trị kinh tế cao hơn như nhiên liệu xăng, diesel và một số olefin thấp như propylen, iso-butylen... dùng làm nguyên liệu cho tổng hợp hữu cơ-hoá dầu.

**II. THỰC NGHIỆM**

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng nguyên liệu cracking là phần cặn của chưng cất khí quyển của dầu thô từ mỏ Sừ Tử Đen - Việt Nam.

Phân tích phân bố điểm sôi thực của nguyên liệu bằng phương pháp chưng cất mô phỏng SIMDIST theo tiêu chuẩn ASTM D2887. Kết quả được đưa ra ở hình 1.



Hình 1. Phân bố thành phần cặn dầu thô Sừ Tử Đen.

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy phần cặn của chưng cất khí quyển của dầu thô Sừ Tử Đen có phân bố điểm sôi thực tập trung chủ yếu tại khoảng nhiệt độ từ 240 đến hơn 500dC.

Sản phẩm thu được sau quá trình cracking được đánh giá bằng các phương pháp tiêu chuẩn. Sản phẩm khí được phân tích bằng phương pháp RGA (Refinery Gas Analyser) theo tiêu chuẩn ASTM D3710. Sản phẩm lỏng được phân tích bằng phương pháp chưng cất mô phỏng SIMDIST theo tiêu chuẩn ASTM D2887.

Quá trình cracking được đánh giá qua hai yếu tố quan trọng là độ chuyển hóa và độ chọn lọc.

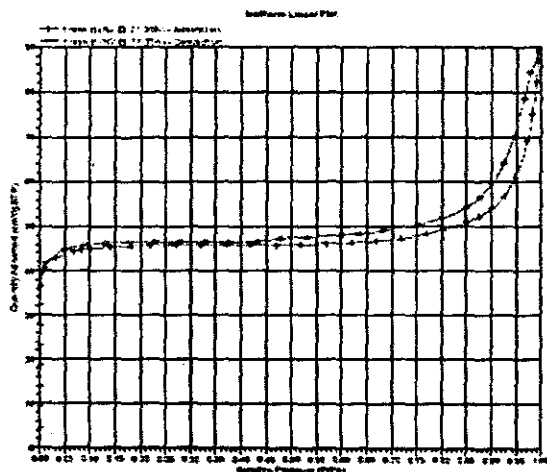
## II. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.

### II.1. Đặc trưng của xúc tác.

Xúc tác trước khi nghiên cứu được già hóa ở 600°C trong hơi nước với thời gian 6 giờ để thu được xúc tác cân bằng (E-CAT).

#### 1. Diện tích bề mặt riêng.

Bề mặt riêng của xúc tác được xác định bằng trên cơ sở đường đẳng nhiệt hấp phụ (1)



Hình 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhà hấp phụ của các mẫu xúc tác.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ có hình dạng theo kiểu đường số 1 theo bảng phân loại của IUPAC cho thấy đây vật liệu có kích thước mao quản dạng micropore. Tuy nhiên sự xuất hiện của vòng trễ nhỏ nhưng trải dài từ khoảng P/P<sub>0</sub> từ 0,4 đến 1 cho thấy sự xuất hiện của cả dạng mao quản trung bình trong hệ xúc tác này. Từ đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhà hấp phụ, kết hợp với tính toán theo các phương trình, kết quả nhận được trong bảng 1.

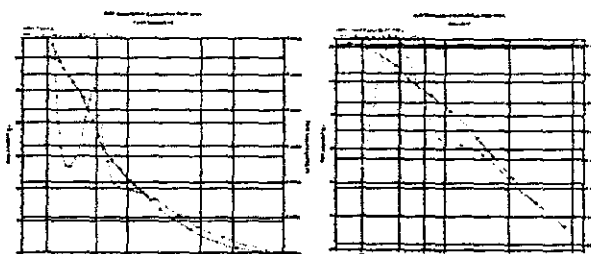
Bảng 1. Các đặc trưng của xúc tác

Xúc tác	ECAT-A	ECAT-B
Diện tích bề mặt theo BET (a) m <sup>2</sup> /g	155	182
Diện tích bề mặt chất nền (a) m <sup>2</sup> /g	32	55
Diện tích bề mặt zeolit (a) m <sup>2</sup> /g	118	127
Thể tích Micropore cm <sup>3</sup> /g	0,055	0,057
Đường kính trung bình micropore, (Å)	6,01	5,98
Diện tích bề mặt Mesopore (b), m <sup>2</sup> /g	40	70
Thể tích mesopore (b), cm <sup>3</sup> /g	0,087	0,072

Ghi chú: (a) Tính theo đường hấp phụ  
(b) Tính theo đường nhà hấp phụ

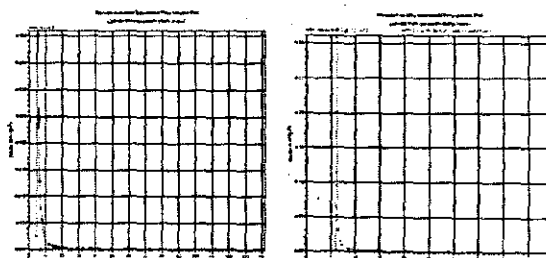
#### 2. Phân bố kích thước mao quản

Phân bố kích thước mesopore (mao quản trung bình)



Hình 3. Phân bố mesopore của mẫu xúc tác ECAT-A, ECAT-B

Phân bố kích thước micropore (vi mao quản)



Hình 4. Phân bố micropore của mẫu xúc tác ECAT-A, ECAT-B

Sử dụng số liệu đường nhà hấp phụ và áp dụng phương trình BJH xác định phân bố mesopore của hai mẫu xúc tác với đường kính tập trung trong khoảng 48Å (ECAT-A) và 58Å (ECAT-B).

Phân bố micropore đối với mẫu xúc tác ECAT-A, ECAT-B trong khoảng 5-7 Å,

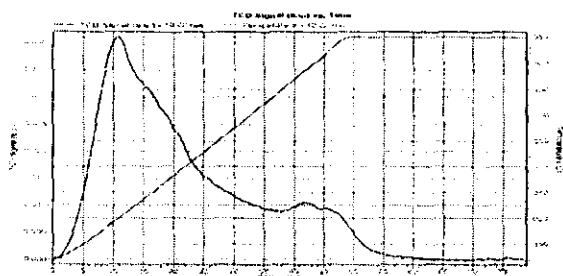
tính toán theo phương trình Horvath-Kawazoe. Nhận thấy rằng: phân bố micropore đối với hai mẫu xúc tác là tương đương nhau.

**3. Khảo sát tính axit bề mặt.**

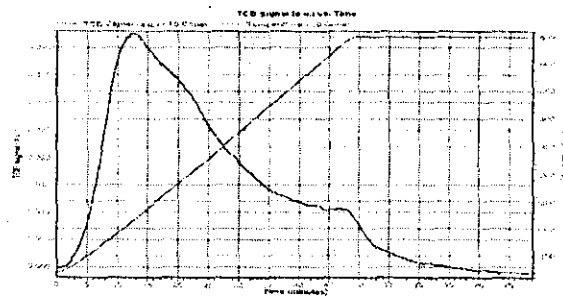
Nghiên cứu đặc tính nhả hấp phụ NH<sub>3</sub> theo chương trình nhiệt độ (TPD-NH<sub>3</sub>) của xúc tác được thực hiện trên thiết bị AutoChem 29020 II (Micromeritics-Mỹ).

*Bảng 2. Các peak nhả hấp phụ đặc trưng và lượng khí hấp phụ.*

Xúc tác	ECAT-A		ECAT-B	
	Axit yếu	Axit mạnh	Axit yếu	Axit mạnh
Phân bố tâm axit				
Nhiệt độ nhả hấp phụ (°C)	198,2	528,7	221,7	525,9
Lượng NH <sub>3</sub> nhả hấp phụ cm <sup>3</sup> /g (STP)	0,90226	0,053	0,7	0,105



*Hình 5. Giản đồ TPD-NH<sub>3</sub> của xúc tác ECAT-A*



*Hình 6. Giản đồ TPD-NH<sub>3</sub> của xúc tác ECAT-B*

Giản đồ TPD-NH<sub>3</sub> của hai mẫu xúc tác, cho thấy sự xuất hiện tâm axit với độ mạnh yếu khác nhau, số tâm được phân bố thành hai vùng rõ rệt: vùng axit mạnh và vùng axit yếu, trong đó tập trung chủ yếu tại vùng axit yếu.

**II.2. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH CRACKING.**

Quá trình cracking xúc tác chịu ảnh hưởng của rất nhiều yếu tố. Trong nghiên cứu này chúng tôi tập trung nghiên cứu hai yếu tố quan trọng đó là: ảnh hưởng của tốc độ không gian và nhiệt độ tiến hành cracking.

**1. Ảnh hưởng của tốc độ không gian.**

Tốc độ không gian, theo tiêu chuẩn ASTM 5154 và ASTM 3907 áp dụng để tính toán đối với quá trình cracking xúc tác với lớp xúc tác cố định, được xác định như sau:

$$\text{Vận tốc thể tích (W)} = \frac{3600}{\text{Cat/Oil} \cdot \tau} \text{ (h}^{-1}\text{); (1)}$$

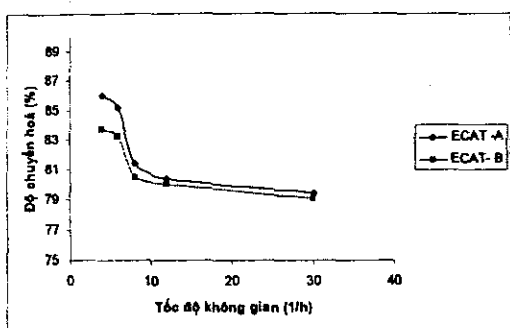
Trong đó: Cat/Oil-tỷ lệ xúc tác / nguyên liệu.

$\tau$  - thời gian đưa nguyên liệu vào

Để khảo sát ảnh hưởng của tốc độ không gian đến quá trình cracking, chúng tôi tiến hành phản ứng tại 482°C với các tốc độ nạp liệu khác nhau. Kết quả đưa ra trong bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của tốc độ không gian đến độ chuyển hoá của quá trình, tại nhiệt độ 482°C, xúc tác 4g, tỷ lệ Cat/Oil=4.

Tốc độ không gian (h <sup>-1</sup> )	Độ chuyển hoá	
	ECAT-A	ECAT-B
4	85,983	83,758
6	85,161	83,230
8	81,408	80,497
12	80,408	80,038
30	79,445	79,106



Đồ thị 1. Ảnh hưởng của tốc độ không gian đến độ chuyển hoá.

Khi tiến hành cracking phân đoạn dầu mỏ với tốc độ không gian của nguyên liệu trong lò phản ứng thay đổi, độ chuyển hoá thay đổi và hiệu suất của các sản phẩm thay đổi.

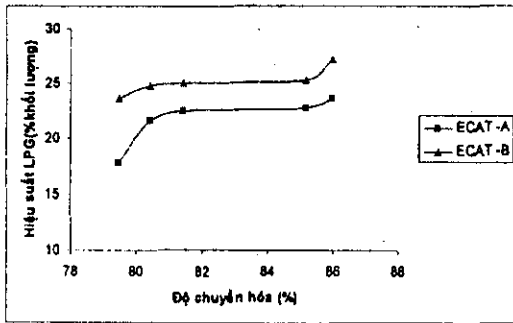
Từ bảng 3 và đồ thị 1 cho thấy ảnh hưởng của tốc độ không gian đến độ chuyển hoá của quá trình. Ở tốc độ không gian còn nhỏ (<10) thì độ chuyển hoá giảm

nhanh đối với cả hai mẫu xúc tác và sự giảm này là tương tự nhau. Khi tốc độ không gian lớn hơn 10h<sup>-1</sup> thì độ chuyển hoá giảm không đáng kể.

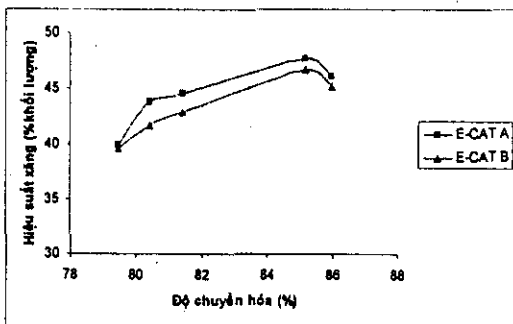
Xúc tác cho quá trình cracking nặng là một hệ xúc tác đặc biệt với sự kết hợp của nhiều loại vật liệu có kích thước pore khác nhau. Đối với phần nặng, chúng sẽ được cracking trên bề mặt chất nền của xúc tác trong các pore có kích thước lớn, thậm chí quá trình cracking tại đây xảy ra ngay khi nguyên liệu vẫn còn trong trạng thái chưa hóa hơi hoàn toàn. Tiếp theo là cracking trên bề mặt các mao quản trung bình và nhỏ để tạo thành các mạch HC ngắn. khi tăng tốc độ không gian, dẫn đến giảm thời gian lưu của nguyên liệu trong phản ứng, giảm độ chuyển hóa của HC trên bề mặt các vi mao quản.

Bảng 4. Kết quả tiến hành phản ứng trên mẫu xúc tác ECAT-A, ECAT-B tại 482°C, khối lượng xúc tác 6g, tỷ lệ Cat/Oil=4.

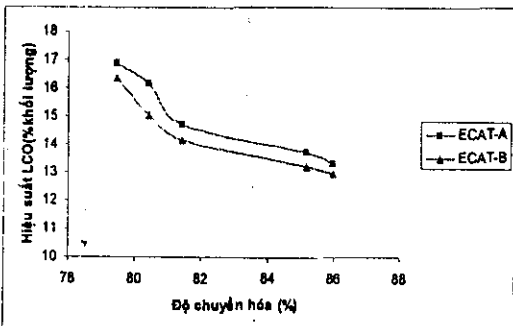
Xúc tác	Tốc độ không gian (h <sup>-1</sup> )	Cốc	LPG	Xăng	LCO	HCO
ECAT-A	4	15,022	23,652	46,10	13,30	2,319
	6	13,343	22,849	47,665	13,74	2,365
	8	12,80	22,521	44,504	14,664	2,446
	12	12,338	21,621	43,786	16,164	2,721
	30	12,183	17,771	39,933	16,871	2,838
ECAT-B	4	16,16	27,322	45,16	12,975	2,432
	6	13,74	25,357	46,696	13,206	2,497
	8	13,09	25,097	42,751	14,17	2,80
	12	12,802	24,796	41,694	15,033	3,15
	30	12,716	23,559	39,559	16,372	3,403



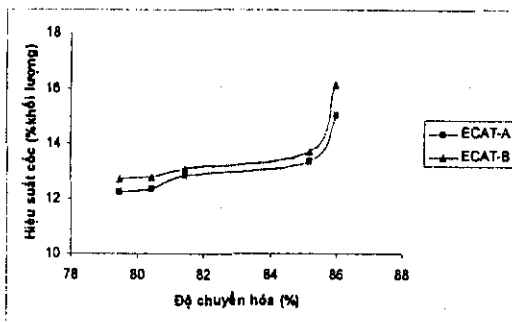
Đồ thị 2. Mối quan hệ giữa độ chuyển hoá và hiệu suất LPG



Đồ thị 3. Mối quan hệ giữa độ chuyển hoá và hiệu suất xăng



Đồ thị 4. Mối quan hệ giữa độ chuyển hoá và hiệu suất tạo LCO.



Đồ thị 5. Mối quan hệ giữa độ chuyển hoá và hiệu suất tạo cốc

Khi độ chuyển hoá tăng, hiệu suất sản phẩm thay đổi khác nhau: hiệu suất cốc, LPG, xăng tăng đối với cả hai mẫu xúc tác. Hiệu suất xăng tăng đến một giá trị cực đại sau đó lại giảm vì xảy ra hiện tượng cracking sâu. Xúc tác ECAT-B với bề mặt chất nền là ( $55 \text{ m}^2/\text{g}$ ) là chất nền hoạt động kết hợp với tâm axit mạnh, xúc tác trở nên có hoạt tính cao gây bất lợi là tạo ra hàm lượng cốc và khí nhiều từ đó làm giảm độ chọn lọc của xăng. Còn đối với xúc tác ECAT-A bề mặt chất nền nhỏ hơn ( $32 \text{ m}^2/\text{g}$ ) kém hoạt động hơn với tâm axit mạnh yếu hơn tạo ra ít khí và cốc hơn, lượng xăng tạo ra nhiều hơn đối với mẫu xúc tác ECAT-B.

Khả năng tạo thành khí và cốc thấp nên mẫu xúc tác ECAT-A có thể làm việc được trong những điều kiện khắc nghiệt hơn và do đó có thể làm tăng độ chuyển hoá và cải thiện trị số octan của xăng lên rất nhiều

Nhận thấy rằng khi độ chuyển hoá tăng thì hiệu suất LCO, HCO lại giảm là một điều tốt vì trên thực tế người ta mong muốn các sản phẩm này sẽ chuyển hoá thành xăng, đồng thời lại phải hạn chế được hiện tượng tạo khí và cốc nhiều. Khi tốc độ không gian nhỏ dẫn đến thời gian lưu lớn hơn, ở trong vùng nhiệt độ cao càng lâu, xác suất xảy ra các phản ứng bậc hai lớn, Nghĩa là tạo điều kiện thuận lợi xảy ra các phản ứng cracking tiếp tục các sản phẩm vừa tạo thành.

Khi tiến hành khảo sát về giá trị tốc độ không gian khác nhau nhận thấy ở giá trị  $6 \text{ h}^{-1}$ , hiệu suất xăng thu được với cả hai mẫu xúc tác là cao nhất ECAT-A (47,665 %khối lượng), ECAT-B (46,696 %khối lượng), độ chuyển hoá tương đối cao ECAT-A (85,161%), ECAT-B (83,230 %). Trên cơ sở đó sẽ chọn giá trị này để nghiên cứu tiếp tục sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình cracking.

## 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tiến hành cracking.

Thực hiện khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình cracking trong khoảng nhiệt độ từ  $482\text{-}530^\circ\text{C}$ . Phản ứng

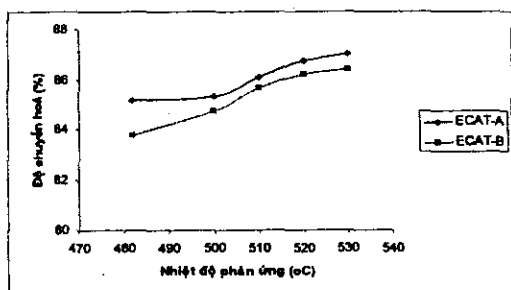
được tiến hành trên 2 mẫu xúc tác ECAT-A, ECAT-B, với tốc độ không gian cố định là  $6h^{-1}$ .

Từ bảng số liệu và đồ thị cho thấy ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hoá của quá trình. Tại nhiệt độ thấp  $482^{\circ}C$ , độ chuyển hoá của xúc tác ECAT-A cao hơn so với xúc tác ECAT-B.

Khi tăng nhiệt độ cracking, độ chuyển hoá tăng liên tục, với tốc độ tăng đáng kể. Đối với cả hai mẫu xúc tác quy luật thay đổi này là như nhau. Ở vùng nhiệt độ cao độ chuyển hoá có tính ổn định hơn ở vùng nhiệt độ thấp. Như vậy, nhiệt độ cracking đóng vai trò quan trọng trong việc chuyển hoá cặn dầu thành các sản phẩm khác nhau.

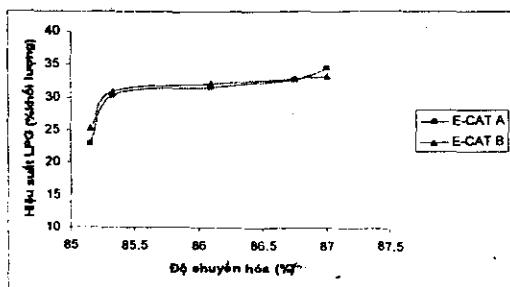
Bảng 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ cracking đến độ chuyển hoá với tốc độ không gian của nguyên liệu bằng  $6h^{-1}$ , khối lượng xúc tác=4g, tỷ lệ Cat/Oil=4.

Xúc tác	Nhiệt độ	Độ Chuyển hoá (%)	Cốc	LPG	Xăng	LCO	HCO
ECAT-A	482	85,161	12,299	25,357	37,933	13,74	2,365
	500	85,328	12,802	30,947	43,0	13,148	2,351
	510	86,103	13,01	32,156	44,80	12,27	2,217
	520	86,756	13,047	32,892	46,696	11,901	2,113
	530	87,01	13,343	33,373	44,135	11,372	1,836
ECAT-B	482	83,79	10,597	22,849	39,393	13,206	2,49
	500	84,72	11,173	30,414	44,145	12,565	2,162
	510	85,67	11,428	31,58	45,8	11,249	1,9
	520	86,2	12,19	32,52	47,665	10,598	1,736
	530	86,4	13,74	33,0	46,31	10,057	1,336

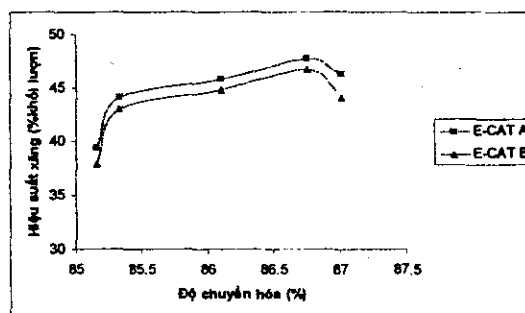


Đồ thị 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ cracking đến độ chuyển hoá

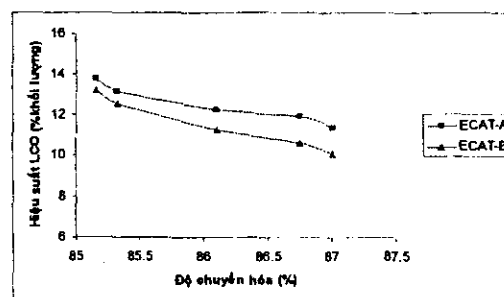
Do phản ứng cracking xúc tác là phản ứng thu nhiệt điển hình nên chỉ nhiệt độ cao phản ứng dễ dàng xảy ra, các tâm axit trên bề mặt xúc tác trở nên hoạt động mạnh, dẫn đến một loạt các phản ứng phụ hoặc nối tiếp xảy ra làm tăng độ chuyển hoá của nguyên liệu.



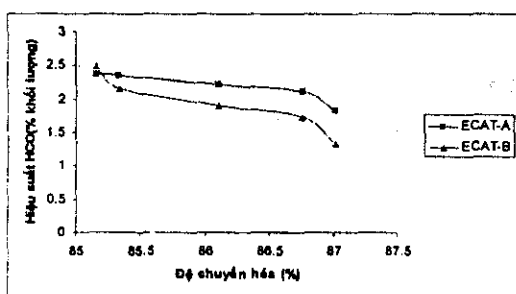
Đồ thị 7. Mối quan hệ giữa độ chuyển hoá và hiệu suất LPG.



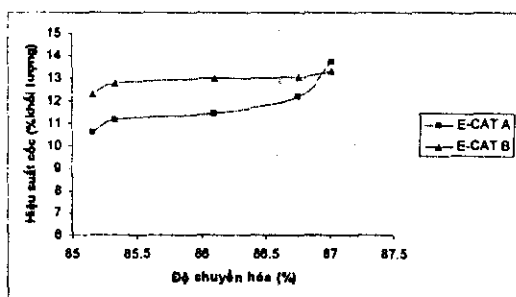
Đồ thị 8. Mối quan hệ giữa độ chuyển hoá và hiệu suất xăng



Đồ thị 9. Mối quan hệ giữa độ chuyển hoá và hiệu suất LCO



Đồ thị 10. Mối quan hệ giữa độ chuyển hoá và hiệu suất HCO



Đồ thị 11. Mối quan hệ giữa độ chuyển hoá và hiệu suất cốc

Khi nhiệt độ tăng, độ chuyển hoá tăng. Theo chiều hướng lúc đầu sản phẩm xăng tăng và đạt cực đại. Đến một mức độ nào đó rồi giảm xuống. Sự phân bố các sản phẩm khí, lỏng, cốc diễn biến khác nhau. Lượng sản phẩm khí tăng liên tục. Điều này cho thấy rằng nhiệt độ góp phần làm cho sự chuyển hoá cận dầu được thuận lợi tạo ra nhiều sản phẩm khí và cốc nhưng không thuận lợi cho sự tạo thành sản phẩm xăng. Ở nhiệt độ cao các tâm axit mạnh chiếm ưu thế dẫn đến quá trình chuyển hóa sâu, làm tăng độ chọn lọc sản phẩm khí. Tuy nhiên, khi nhiệt độ tăng các phản ứng bậc hai như dehydro hoá cũng tăng, làm tăng hiệu suất hydrocarbon thơm và olefin trong sản phẩm làm tăng trị số octan của xăng.

Với mẫu xúc tác ECAT-B với bề mặt riêng lớn ( $182\text{m}^2/\text{g}$ ) làm tăng khả năng hấp phụ hydrocarbon và có thể dẫn đến quá trình cracking sâu, cracking thứ cấp tạo nhiều sản

phẩm khí và cốc. Do đó, lựa chọn chất nền có bề mặt riêng vừa phải là tốt hơn cả.

Từ số liệu thực nghiệm nhận thấy rằng hiệu suất xăng bắt đầu giảm nhanh ở nhiệt độ cao ( $>530^\circ\text{C}$ ). Do ở nhiệt độ cao một phần xăng vừa tạo thành lại bị cracking tiếp tạo sản phẩm khí. Hiệu suất LCO, HCO giảm trong vùng nhiệt độ cao, LCO và HCO được tạo ra ngay lập tức tham gia vào các phản ứng tiếp theo tạo thành các sản phẩm nhẹ và có thể ngưng tụ một phần tạo cốc. Chính điều này góp phần làm cho hiệu suất sản phẩm khí và cốc tăng lên.

Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình cracking cho thấy ở nhiệt độ  $520^\circ\text{C}$  cho hiệu suất xăng cao nhất với mẫu xúc tác ECAT-A (55,937%; độ chuyển hoá 86,756%) mẫu xúc tác ECAT-B (54,60%, độ chuyển hoá 86,20%).

### III. KẾT LUẬN

Từ kết quả thực nghiệm đưa ra một số kết luận sau:

- Với mẫu xúc tác công nghiệp của hãng Albemarle-Mỹ, đã tiến hành nghiên cứu một số đặc trưng của xúc tác như tổng diện tích bề mặt riêng theo BET, diện tích bề mặt chất nền, diện tích bề mặt của zeolit, nghiên cứu khả năng nhả hấp phụ  $\text{NH}_3$  theo chương trình nhiệt độ, qua đó xác định phân bố tâm axit và lực axit.
- Đã tiến hành đánh giá hoạt tính của xúc tác trên hệ thống MAT-5000 theo các tiêu chuẩn ASTM D5154 và ASTM D3907, kết quả thu được có độ chính xác cao, tin cậy.
- Đã tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng của tốc độ không gian, nhiệt độ cracking trên 2 mẫu xúc tác, kết quả như sau:

- \* Ở tốc độ không gian tối ưu  $6h^{-1}$ : đối với mẫu xúc tác ECAT-A độ chuyển hoá là 85,161%, với hiệu suất xăng thu được là 47,665%; còn đối với mẫu xúc tác ECAT-B độ chuyển hoá là 83,23%, hiệu suất xăng là 46,696%.
- \* Nhiệt độ tối ưu là  $520^{\circ}C$ : xúc tác ECAT-A là 86,756, hiệu suất xăng là 55,873%; Xúc tác ECAT-B độ chuyển hoá là 86,2%, hiệu suất xăng là 54,60%.

Qua quá trình nghiên cứu có thể sơ bộ nhận thấy rằng cả hai hệ xúc tác đều có hoạt tính hoàn toàn phù hợp với nguồn nguyên liệu là dầu thô Sư tử Đen.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. W. L. Nelson. Petroleum Refinery Engineering. New York (1949).
2. Tiêu chuẩn ASTM D5154-03, *Standard test method for determining activity and selectivity of FCC catalysts by Microactivity Test.*
3. Tiêu chuẩn ASTM D3907-03, *Standard test method for testing FCC catalysts by Microactivity Test.*
4. Tiêu chuẩn ASTM D2887-04a, *Standard test method boiling range distribution of petroleum fractions by Microactivity Test.*
5. Sok M. Yui, Siau H. Ng. *Hydrotreating of a Bitume –Derived Coker HGO and Evaluation of Hydrotreated HGOs as Potential FCC Feeds Using Microactivity Test Unit.* Energy & Fuels, 9, 665-672 (1995)
6. Robert A. Meyers. *Handbook of Petroleum Refining Processes.* Mc Graw-Hill Book Company, INC (1997).
7. Reza Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic Cracking Handbook,* Crulf Publishing Company Houston, Texas (2000).
8. Siau Ng, Yuxia Zhu, Sok Yui, et al, *FCC study of Canadian Oil-Sand derived Vacuum Gas Oils, 1. Feed and Catalyst effects on yield structure.* Energy & Fuels, 16, 1196-1208 (2002).
9. Ng. S. H, Wang. J, Zhu. Y. X, Zheng. L, Ding. F; Yang. L, *A new approach to determining product selectivity in Gas Oil cracking using Four- Lump kinetic model.* Energy Fuels, 16, 593-600 (2002).