

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG BENTONITE BÌNH THUẬN LÀM XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG CRACKING DẦU MỎ

Trần Khắc Chương - Phan Minh Tân

Mai Hữu Khiêm - Trịnh Thế Thiên

Trường Đại Học Kỹ Thuật

(*Bài nhận ngày 14/04/2000,*

hoàn chỉnh sửa chữa ngày 21/08/2000)

TÓM TẮT: *Đã nghiên cứu chế hóa Bentonite Bình Thuận bằng axit và chống bằng các cation La^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , đã nhận thấy có hiệu quả tốt cho phản ứng cracking.*

Đã nghiên cứu độ axit của các mẫu chế hóa và thấy có sự phụ thuộc đồng biến giữa độ axit và hoạt độ xúc tác.

1) NGHIÊN CỨU ĐIỀU KIỆN CHẾ HÓA BENTONITE BÌNH THUẬN VÀ CHỐNG BẰNG CÁC CATION La^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} LÀM CHẤT XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG CRACKING.

MỞ ĐẦU

Việt Nam có nguồn Bentonite vô cùng lớn ở Bình Thuận và chất lượng rất tốt. Đầu những năm 90 [1 – 12] các nhà hóa học Việt Nam đã bắt đầu nghiên cứu sử dụng Bentonite Bình Thuận vào nhiều lĩnh vực khoa học khác nhau trong đó có sử dụng Bentonite Bình Thuận được chống với các cation kim loại như Al^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , để làm chất xúc tác axit – baz rắn thay cho các xúc tác axit lỏng khó bảo quản, kỹ thuật phức tạp trong tổng hợp hữu cơ và các kết quả nghiên cứu đó cho thấy Bentonite Bình Thuận sử dụng làm xúc tác axit – baz là có rất nhiều triển vọng [6 – 10].

Đầu những năm 30 của thế kỷ 20, Bentonite đã được ứng dụng làm xúc tác cho quá trình cracking dầu mỏ. Nhưng việc sử dụng chỉ một mình Bentonite làm xúc tác cho quá trình cracking dù hiệu suất xăng có tăng lên, nhưng thành phần khí nhẹ rất nhiều. Sau đó, với việc chuyển sang dùng Aluminosilicate và Zeolite, hiệu suất xăng tăng lên rất nhiều. Từ đó Bentonite đã bị lãng quên. Nhưng những năm gần đây, do đặc điểm độ axit không cực cao của Bentonite, cộng với giá chế biến Bentonite không cao nên người ta đã bắt đầu quay trở lại dùng Bentonite làm chất mang cho Zeolite làm xúc tác cho quá trình chế biến dầu mỏ.

Nhằm sử dụng nguồn tài nguyên thiên nhiên quý giá của Việt Nam, và cũng phục vụ cho ngành dầu khí Việt Nam, mấy năm gần đây, khoa Công nghệ Hóa Học và Dầu Khí, Đại Học Kỹ Thuật – Đại Học Quốc Gia thành phố Hồ Chí Minh đã đặt vấn đề nghiên cứu sử dụng Bentonite Bình Thuận cho quá trình cracking dầu mỏ. Các kết quả bước đầu là khả quan.

Thực nghiệm

A/ Quy trình điều chế xúc tác Bentonite:

1) Bentonite nguyên khai được lấy từ mỏ Bình Thuận do Sở Khoa học Công nghệ và Môi trường Bình Thuận cung cấp. Mẫu Bentonite được nghiền với máy nghiền bi trong nhiều giờ, sau đó rây qua rây 100 Mesh. Tạo huyền phù 5% trong nước trong ống đong 2 lít và để yên qua đêm. Bỏ phần sa lắng, lấy phần trên và lọc hút qua bơm chân không, mẫu rắn trên lọc được làm khô ở 120°C.

2) Mẫu sau khi làm khô được xử lý bằng HCl 10%, với tỷ lệ rắn lỏng 1 : 4 ở 70°C trong 5 giờ. Sau đó lọc rửa đến hết Cl⁻.

Mẫu sau khi chế hóa axit, ký hiệu Ben-HH.

Lấy Ben-HH nung trong 8 giờ ở 500°C thu được Ben-H1.

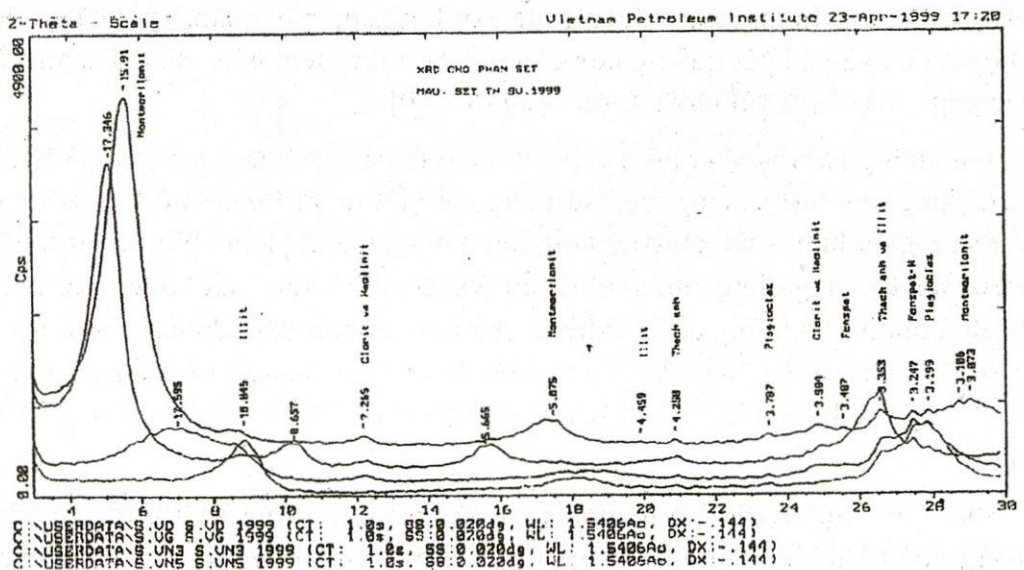
Lấy Ben-HH trao đổi với NH₄Cl 1N, tỉ lệ rắn lỏng 1 : 6 trong 4 giờ, lọc rửa đến hết Cl⁻ nung ở 500°C trong 8 giờ thu được Ben-H2.

3) Điều chế mẫu Bentonite chống bằng các polyoxocation.

Các Ben-HH được chống bằng các polyoxocation Al³⁺, Fe²⁺, Zn²⁺ và trao đổi trực tiếp La(NO₃)₃ được các mẫu Ben-H-Al, Ben-H-Fe, Ben-H-Zn, Ben-H-La.

B/ Nghiên cứu các đặc trưng hóa lý học của các mẫu Bentonite chế hóa:

1) Nghiên cứu cấu trúc của các mẫu Bentonite Ben-H1, Ben-H2, Ben-H-Al, Ben-H-Fe, Ben-H-Zn, Ben-H-La, được đo trên máy Rontgen, Siemen của Cộng hòa Liên Bang Đức với điều kiện: ống phát tia bằng Cu, bước sóng λ = 1,540 Å⁰, cường độ dòng ống phát 35 mA, điện áp 40 kV, tốc độ quét 1⁰/phút, góc quét 2θ = 3 – 65⁰, phím lọc Ni, máy đặt tại Viện Dầu khí thuộc Petro Việt Nam ở Thành phố Hồ Chí Minh. Các kết quả ghi ở hình 1.



Hình 1: Giảm đồ Rontgen của Bentonite Bình Thuận đã được chế hóa bằng axit

2) Đo độ lớn bề mặt bằng phương pháp hấp phụ N_2 ở nhiệt độ N_2 lỏng.

Chúng tôi tiến hành đo độ lớn bề mặt của hai mẫu Ben-H1 và Ben-H2 trên máy đo hấp phụ chembet 3000 của Quatachrome đặt tại Viện Công nghệ Hóa Học thuộc Trung tâm Khoa học và Công nghệ Quốc gia tại thành phố Hồ Chí Minh. Kết quả như sau:

Mẫu Ben-H1 : 202,95 m^2/g

Mẫu Ben-H2 : 208,47 m^2/g

3) Đo độ axit:

Chúng tôi tiến hành đo độ axit của các mẫu xúc tác axit rắn bằng phương pháp hấp phụ amoniac và xác định lượng amoniac giải hấp ở các nhiệt độ khác nhau bằng thuốc thử Nestle trên máy so màu Spectronic "GENESYS" 2PC. Các kết quả ghi bảng 2 và hình 2.

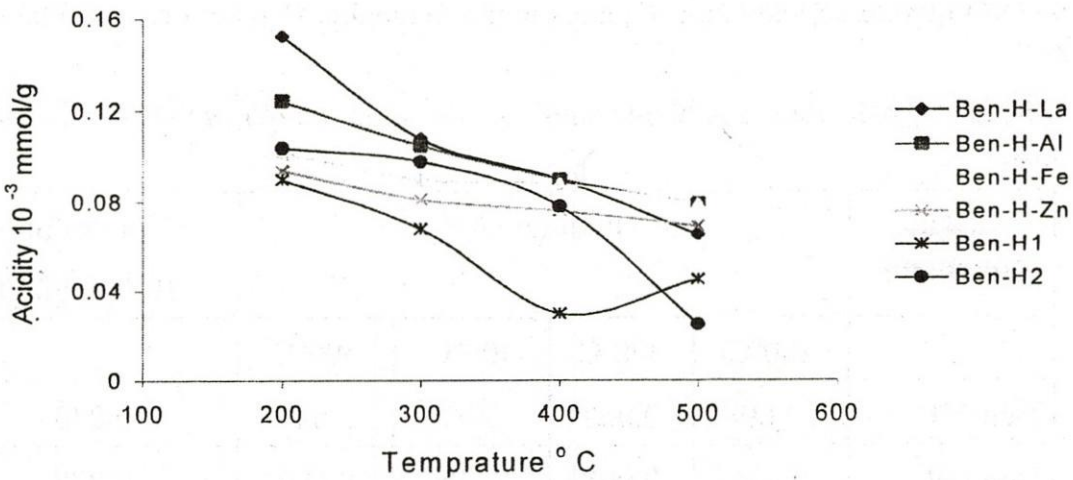


Fig. 2 Relationship between acidity of samples: Ben-H-La, Ben-H-Al, Ben-H-Fe, Ben-H-Zn, Ben-H1, Ben-H2 and reductive temperatures of NH_3

Hình 2: Đồ thị biểu diễn độ axit của các mẫu Ben-HLa, Ben-HAl, Ben-Hfe, Ben-HZn, Ben-H1, Ben-H2 theo từng nhiệt độ khử NH_3

4) Nghiên cứu hoạt tính xúc tác:

Các mẫu xúc tác đã điều chế được sử dụng cho các phản ứng theo cơ chế axit – baz như cracking iso-octane, cracking n-hexadecane trong bình phản ứng dòng thủy động và dòng vi lượng.

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

1) Từ nghiên cứu cấu trúc Rontgen của các mẫu Bentonite hoạt hóa với HCl 10% ở $70^\circ C$ trong 5 giờ cho ta thành phần Bentonite như sau.

Bảng 1: Thành phần các khoáng sét của mẫu đã chế hóa.

Tên khoáng sét	Chlorite/ Kaolinit	Tilinit	Mont	Quartz	FelsprK Felspar
%, khối lượng	0.3	0.7	98.5	0.2	0.3

Điều đó chứng tỏ với phương pháp chế hóa của chúng tôi với Bentonite Bình Thuận, thành phần Montmorillonit rất cao (98,5%), chứng tỏ khoáng sét Bình Thuận là loại đặc biệt tốt.

1) Về kết quả đo độ lớn bề mặt chứng tỏ bề mặt của Bentonite hoạt hóa có bề mặt khá lớn, khi chế hóa tiếp tục với NH_4Cl thì bề mặt của mẫu hoạt hóa cũng tăng lên ($202,95 \text{ m}^2/\text{g} \rightarrow 208,47 \text{ m}^2/\text{g}$).

2) Kết quả đo độ axit của các mẫu xúc tác Bentonite. Các kết quả ghi ở bảng 2 và hình 2.

Bảng 2: Độ axit của các mẫu Bentonite chế hóa được khử NH_3 hấp phụ ở các nhiệt độ khác nhau.

Mẫu Bentonite	Nhiệt độ khử				Độ axit tổng, 10^{-3} mmol/g
	200°C	300°C	400°C	500°C	
Ben-H1	0.09	0.068	0.03	0.045	0.233
Ben-H2	0.104	0.098	0.078	0.025	0.298
Ben-HLa	0.152	0.108	0.09	0.065	0.453
Ben-HAl	0.124	0.105	0.09	0.079	0.398
Ben-HFe	0.102	0.09	0.088	0.079	0.355
Ben-HZn	0.094	0.081	0.076	0.069	0.320

Từ kết quả đo độ axit ta có mấy nhận xét sau:

Khi chế hóa tiếp tục mẫu sau khi xử lý axit bằng NH_4Cl đã nâng cao độ axit của mẫu. Nguyên nhân có thể do sau khi chế hóa axit HCl vẫn còn một lượng Na^+ , nên khi xử lý tiếp với NH_4Cl thì ion NH_4^+ đã trao đổi với các ion Na^+ và khi xử lý nhiệt tiếp tục thì bề mặt của Bentonite đã proton hóa thêm một phần và điều đó là nguyên nhân nâng cao độ axit.

Độ axit của các mẫu chống bằng các cation kim loại được sắp xếp như sau:

Ben-H1 < Ben-H2 < Ben-H-Zn < Ben-H-Fe < Ben-H-Al < Ben-H-La

Quy luật này nói lên rằng khi chống bằng các cation như La^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} thì đã làm tăng độ axit theo thứ tự đã nêu.

1) Trong phản ứng mô hình hóa đầu tiên, chúng tôi chọn phản ứng cracking iso-octane.

Theo độ chuyển hóa cracking iso-octane trong điều kiện phản ứng của chúng tôi thì Ben-H1, Ben-H2, Ben-H-Fe, Ben-H-Zn hầu như không chuyển hóa còn Ben-H-La, Ben-H-Al được chuyển hóa theo đồ thị ghi trên hình 3.

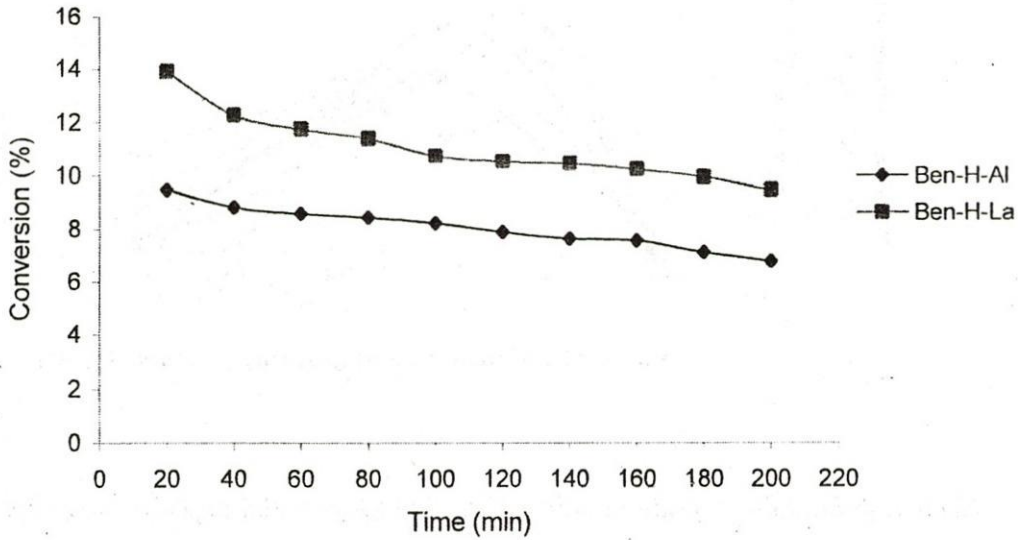


Fig. 3 The conversion of Ben-H-Al and Ben-H-La in iso-octane cracking

Hình 3: Đồ thị biểu diễn độ chuyển hóa của iso-octane theo thời gian trên các mẫu Be-HAl và Be-HLa trong phản ứng cracking iso-octane.

Điều này rất phù hợp với độ axit mà chúng tôi đã đo được, nghĩa là với độ axit từ $0,44 \cdot 10^{-3}$ mmol/g thì mới xảy ra phản ứng cracking iso-octane trong điều kiện phản ứng của chúng tôi.

Chúng tôi nhận thấy hoạt độ rất ổn định và độ chuyển hóa iso-octane của Ben-H-La cao hơn Ben-H-Al cũng giống như độ axit.

Thành phần dầu thô Việt Nam rất giàu n-paraffin cho nên nghiên cứu một hệ xúc tác cho phản ứng cracking dầu thô Việt nam là điều cần thiết. Chúng tôi chọn phản ứng cracking n-hexadecane nhằm hai mục đích vừa là phản ứng mô hình hóa cho quá trình cracking, vừa để sau này áp dụng các chất xúc tác đó cho quá trình cracking dầu mỏ Việt Nam.

Bảng 3: Hiệu suất cracking n-hexadecane

Mẫu	Ben-H1	Ben-H2	Ben-HZn	Ben-HFe	Ben-HAl	Ben-HLa
Hiệu suất chuyển hóa (%)	49.62	61.8	61.6	66	90	92

Từ bảng này nhận thấy hiệu suất chuyển hóa hexadecane của các mẫu xúc tác rất cao và tăng theo quy luật tỉ lệ thuận với độ axit.

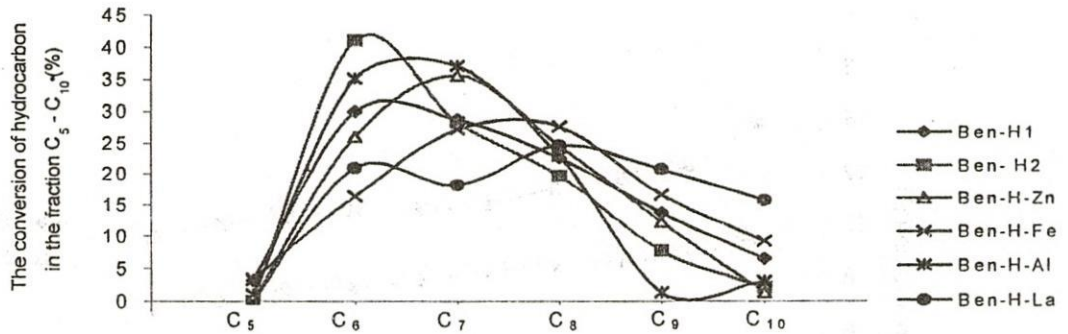


Fig. 4 The distribution of gasoline products C₅ -C₁₀

Hình 4: Biểu diễn sự phân bố sản phẩm phản ứng và thành phần xăng từ C₅ đến C₁₀.

Qua giản đồ ta thấy, trên các mẫu có độ axit không cao thì trong thành phần sản phẩm của quá trình cracking n-hexadecane là C₆ và C₇.

Quy luật này cũng rất phù hợp với việc cracking trên xúc tác có độ axit trung bình, theo đó sự phân bố sản phẩm tập trung ở C₆ và C₇.

KẾT LUẬN

- 1) Có thể sử dụng Bentonite Bình Thuận chế hóa bằng axit và chống với các cation kim loại để làm xúc tác cho phản ứng cracking dầu mỏ, nói đúng hơn là làm chất mang cho chất xúc tác cracking dầu mỏ, đặc biệt là dầu chứa n-paraffin.
- 2) Quy luật chống Bentonite bằng các cation thì hoạt độ xúc tác trong phản ứng cracking và độ axit được sắp xếp như sau:

$$\text{Ben-HLa} > \text{Ben-HAl} > \text{Ben-HFe} > \text{Ben-HZn} > \text{Ben-H2} > \text{Ben-H1}$$

- 3) Nếu dùng Bentonite chống thí dụ với La³⁺ hoặc Al³⁺ để làm chất mang thí dụ cho Zeolite thì hy vọng rằng thành phần sản phẩm sẽ tập trung ở thành phần xăng C₆, C₇ và đó là điều kiện tăng hiệu suất xăng và thành phần xăng có chất lượng tốt.

RESEARCH ON BINH THUAN BENTONITE TO PRODUCE CATALYST FOR CRACKING REACTION IN PETROLEUM

Tran Khắc Chương - Phan Minh Tân - Mai Hữu Khiem - Trinh The Thien

ABSTRACT : Binh Thuan Bentonite was treated using acid and pillaring with cations La^{+3} , Al^{+3} , Fe^{+2} , Zn^{+2} ; and it can be used as a catalyst in petroleum cracking to produce high-quality gasoline.

Experimental results show there is a linear relation between the acidity and activity of treated samples of catalyst.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Đặng Tuyết Phương – Luận án phó tiến sĩ khoa học – Viện khoa học Việt nam tại Hà Nội.
- [2] Ngô Thị Thuận – Tạp chí Hóa học, tập 35, số 2, trang 3 – 6, 1997.
- [3] Hồ Vương Bình, Phan Văn An – Báo cáo đánh giá về triển vọng sử dụng Bentonite Bình Thuận – Hà Nội năm 1990.
- [4] Trương Minh Lương – Tạp chí Hóa học tập 36, số 1, trang 46 – 50, 1998.
- [5] Nguyễn Đức Châu, Trương Minh Lương, Ngô Thị Thuận, tuyển tập các công trình khoa học toàn quốc, trang 245 – 248, 1997.
- [6] Ngô THị Thuận, Nguyễn Văn Bình, Hà Hữu Thu, tuyển tập các công trình khoa học toàn quốc, trang 222 – 225, 1997.
- [7] Ngô Thị Thuận – Tạp chí Hóa học tập 35, trang 70 – 74, 1997.
- [8] Ngô THị Thuận, Thông báo khoa học các trường đại học, trang 74 – 78, 1996.
- [9] Ngô Thị Thuận – Tạp chí Hóa học trang 59 – 60, 1995.
- [10] Tạp chí hóa học và Công nghệ hóa chất số 1, 1997.
- [11] Nguyễn Văn Tấn - Tạp chí hóa học và Công nghệ hóa chất số 6, 1997. Nghiên cứu chế hóa Bentonite tự nhiên.
- [12] Đặng Tuyết Phương, Nguyễn Hữu Phú – Xác định bề mặt riêng của Bentonite Bình Thuận – Tạp chí Hóa học số 2, 1997.