



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
1-0019817

(51)⁷ **C10B 47/00, C10G 11/00**

(13) **B**

(21) 1-2013-04033

(22) 20.12.2013

(45) 25.09.2018 366

(43) 25.03.2015 324

(73) **TRUNG TÂM NGHIÊN CỨU VÀ PHÁT TRIỂN CHẾ BIẾN DẦU KHÍ (PVPRO)**
(VN)

Số 4 Nguyễn Thông, phường 7, quận 3, thành phố Hồ Chí Minh.

(72) **Đặng Thanh Tùng (VN), Nguyễn Thị Lê Nhon (VN), Trần Văn Trí (VN)**

(54) **QUY TRÌNH CRACKINH NHỰA THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP CRACKINH NHIỆT VÀ CRACKINH XÚC TÁC SỬ DỤNG CHẤT XÚC TÁC FCC THẢI TỪ CÁC NHÀ MÁY LỌC DẦU**

(57) Sáng chế đề xuất quy trình crackinh nhựa thải bằng chất xúc tác FCC thải từ nhà máy lọc dầu, trong đó nhựa thải được crackinh nhiệt sơ bộ để giảm độ nhớt, sau đó tiến hành crackinh xúc tác, nhờ vậy giảm được hiện tượng bít tắc chất xúc tác và hiện tượng cốc hóa trên bề mặt chất xúc tác gây ra bởi các phân tử polyme lớn. Ngoài ra, bằng cách crackinh xúc tác, hiệu suất thu hồi các phân đoạn lỏng được tăng lên. Đồng thời, quy trình theo sáng chế cũng tận dụng được một lượng lớn chất xúc tác FCC thải từ các nhà máy lọc dầu, đồng thời giảm chi phí sản xuất của quy trình.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình crackinh nhựa thải nhằm tận dụng chất xúc tác FCC thải (chất xúc tác của quá trình crackinh xúc tác tầng sôi) để chế biến nhựa thải bằng cách sử dụng kết hợp hai phương pháp crackinh nhiệt và crackinh xúc tác.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhựa là vật liệu quan trọng có tầm ứng dụng rộng rãi trong nhiều sản phẩm (Achilias, Roupakias et al. 2007; Butler, Devlin et al. 2011) và nhu cầu sử dụng nhựa ngày càng tăng trong các ngành công nghiệp và đời sống hàng ngày dẫn đến sự gia tăng số lượng và các thể hệ nhựa thải ra môi trường (Achilias, Roupakias et al. 2007; Butler, Devlin et al. 2011). Trong đó, polyolefin bao gồm HDPE, LDPE, LLDPE, PP là những loại phổ biến nhất và chiếm hơn 50% nhu cầu sử dụng. Từ năm 1950, lượng nhựa sản xuất và tiêu thụ trên thế giới tăng khoảng 9%/ năm với sản lượng từ 1,5 triệu tấn và đạt đến 245 triệu tấn trong năm 2008 (Shailendra Mudgal 2011). Năm 2011, cả thế giới ước tính tiêu thụ trên 13 tỉ bao túi nhựa, trung bình mỗi người sử dụng 220 túi (Shailendra Mudgal 2011). Ở Việt Nam, ngành nhựa là một trong những ngành công nghiệp hàng đầu của quốc gia (theo VPA - Vietnam Plastics Association). Ước tính hàng năm, lượng nhựa sản xuất tăng 15% và đều đặn trong 10 năm từ 2000 đến 2010 với mức tiêu thụ bình quân đầu người của Việt Nam là 40 kg/người trong năm 2010. Đặc biệt, năm 2010, nhà máy sản xuất polypropylen Dung Quất đi vào hoạt động đáp ứng thêm được nhu cầu nhựa xuất khẩu và tiêu dùng trong nước với công suất 10000 tấn/tháng. Chính vì vậy nên lượng phế thải từ nhựa cũng rất lớn. Nhựa là một sản phẩm khó phân hủy, thời gian phân hủy của nhựa có thể đến hàng trăm năm, nếu không xử lý sẽ gây ô nhiễm đến môi trường. Hiện nay có nhiều phương pháp xử

lý nhựa phế thải như chôn lấp, tái chế, đốt lấy nhiệt năng, nhiệt phân. Phương pháp thải bỏ ra bãi chừa ngày càng trở nên hạn chế do các quy định về lượng thải (lượng thải ra phải giảm 35% từ 1995 đến 2020), tăng chi phí, và nhựa phân hủy chậm. Theo đó, các phương pháp xử lý nhựa được nghiên cứu, và có thể chia thành bốn hướng chính: tái sinh cơ bản thường được dùng trong nhà máy, tái sinh các phế liệu của quá trình sản xuất; tái sinh cơ học, các polyme được tách khỏi tạp chất và được chế biến lại ở dạng chảy; tái sinh hóa học hoặc tái sinh nguyên liệu trong đó polyme bị phân hủy thành monome hoặc phân hủy một phần thành nguyên liệu khác có giá trị; hoặc thu hồi năng lượng là phương pháp hiệu quả để giảm thể tích nhựa bằng cách đốt (Aguado and Serrano 1999; Marcilla, Gómez-Siurana et al. 2008; Paul and Lydia 2011). Trong các phương pháp tái sinh, phương pháp đốt gặp nhiều vấn đề môi trường do sinh ra khí độc như dioxin ảnh hưởng đến môi trường và phương pháp cơ học chỉ có thể tiến hành với một loại nhựa thải (Aguado and Serrano 1999; Achilias 2012). Bên cạnh đó, phương pháp hiện nay được chú trọng phát triển là tái sinh hóa học hay tái chế nguyên liệu hay còn gọi là tái chế cấp ba (Aguado and Serrano 1999; Achilias 2012). Theo phương pháp này, nhựa thải được chuyển hóa thành monome ban đầu hoặc các hóa chất có giá trị khác (Aguado and Serrano 1999; Achilias 2012). Các sản phẩm của quá trình này có ứng dụng nhiều trong công nghiệp cũng như trong nhiên liệu vận chuyển (Aguado and Serrano 1999; Achilias 2012).

Nhiệt phân là một phương pháp tái sinh thay thế với nhiều hứa hẹn nhằm mục đích thu hồi nhiên liệu và nguyên liệu hydrocacbon, trong đó có quá trình crackinh nhiệt và crackinh xúc tác (Lee and Shin 2007; Marcilla, Gómez-Siurana et al. 2008). Ưu điểm của quá trình này là nhiệt phân có thể xử lý các hỗn hợp nhựa nhiệt dẻo bao gồm nhiều các loại nhựa khác nhau mà không cần tách loại hoặc sơ chế trước (Vasile, Pakdel et al. 2001). Quá trình nhiệt phân được thực hiện trong môi trường không có oxy (Scheirs and Kaminsky 2006; Lopez-Uriónabarrenechea 2012). Trong phương pháp nhiệt phân, các thành phần hữu cơ của vật liệu bị phân hủy thành sản phẩm lỏng và khí trong khi các thành phần vô

cơ (chất phủ, kim loại v.v) vẫn được giữ nguyên và tách ra khỏi vật liệu hữu cơ cho phép tách loại để thu hồi và tái sử dụng (Lopez-Uriónabarrenechea 2012). Ngoài ra, sản phẩm thu được từ phân hủy nhựa cho thấy tính chất và chất lượng tương đương với phương pháp thông thường (Aguado and Serrano 1999). Vì vậy, nhiệt phân là phương pháp thay thế tiềm năng và nhiều hứa hẹn để xử lý nhựa thải, góp phần giải quyết vấn đề môi trường với nhiều sản phẩm nhiên liệu hoặc hóa chất có giá trị.

Bên cạnh đó, hầu hết các quá trình chế biến trong các nhà máy lọc dầu đều sử dụng xúc tác và tổng lượng xúc tác dùng trong công nghiệp lọc dầu chiếm khoảng một phần ba lượng xúc tác sử dụng trên toàn thế giới. Sau một thời gian sử dụng, các loại xúc tác này sẽ mất dần hoạt tính phải thay thế và thải loại mang theo nguy cơ lớn về tính nguy hại môi trường và chi phí để xử lý, chôn lấp. Tuy nhiên, một số loại xúc tác thải loại hoạt tính vẫn còn cao, tính chất cơ lý tốt, có thể tận dụng để tái chế thành các vật liệu xúc tác mới để sử dụng cho các quá trình khác có yêu cầu ít nghiêm ngặt hơn.

Trong số các loại xúc tác sử dụng trong nhà máy lọc dầu thì xúc tác crackinh tầng sôi (Fluid Catalytic Crackinh, FCC) là loại xúc tác rắn được sử dụng nhiều nhất và có tần suất thải thường xuyên nhất. Xúc tác FCC công nghiệp thường được điều chế từ khoảng 10-50% (khối lượng) zeolit tinh thể loại USY (Ultrastable Y zeolite) trong một chất nền là aluminosilicat vô định hình và/hoặc khoáng sét (Scherzer 1991). Để đảm bảo chế độ làm việc ở trạng thái lưu thể trong dòng hơi hydrocacbon, kích thước hạt xúc tác nằm trong khoảng 20 – 100 μm .

Do đặc thù của chế độ vận hành của phân xưởng FCC, xúc tác liên tục được tái sinh và bổ sung xúc tác mới để duy trì độ chuyển hóa, bù đắp lượng xúc tác mất mát cũng như giới hạn hàm lượng kim loại V, Ni trên xúc tác. Trung bình một ngày thì một phân xưởng crackinh xúc tác thay thế khoảng 5-15 tấn xúc tác tùy theo loại nguyên liệu được chế biến. Xúc tác FCC thải ngoài thành phần như

xúc tác FCC còn có thêm các chất độc hại như một số kim loại như Ni, V. Như vậy, xúc tác FCC thải ở dạng rất mịn (khả năng gây bụi là rất lớn) đồng thời chứa nhiều thành phần có khả năng gây ô nhiễm. Tuy nhiên, xúc tác thải vẫn còn tính chất và hoạt tính crackinh, do đó tái chế và ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường là một trong những hướng xử lý tiềm năng của xúc tác FCC thải.

Các nghiên cứu về sử dụng xúc tác FCC thải của các nhà máy lọc dầu ở Việt Nam rất hạn chế do đây là loại chất thải mới xuất hiện tại nước ta kể từ khi nhà máy lọc dầu Dung Quất đi vào hoạt động. Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Chế biến Dầu khí (PVPro) đang thực hiện đề tài “Nghiên cứu phương án xử lý xúc tác RFCC thải cho nhà máy lọc dầu Dung Quất” theo hợp đồng số 4425-CBDK/2008/HĐ-NCKH được ký kết giữa Tập đoàn Dầu khí Việt Nam và Viện Dầu khí Việt Nam. Đề tài đang trong giai đoạn hoàn thiện tuy nhiên các nội dung nghiên cứu chính chỉ tập trung vào các phương án tận dụng xúc tác FCC thải để làm vật liệu xây dựng.

WO 2006/010324 A1 đề cập quá trình sản xuất nhiên liệu từ nhựa thải bằng quá trình crackinh xúc tác dưới áp suất khí quyển. Quy trình bao gồm bước gia nhiệt nguyên liệu, crackinh xúc tác và phân tách sản phẩm. Xúc tác được sử dụng trong quá trình là xúc tác zeolit Y. Sản phẩm dầu được thu hồi từ 60-85%, chất lượng xăng với chỉ số RON 90 và diesel với chỉ số xetan từ 0 – 20. Tương tự, US 7932424 B2 đề xuất phương pháp nhiệt phân xúc tác nhựa thải với hiệu suất chế biến hơn 50%. Trong đó, nguyên liệu nhựa thải được nhập liệu vào cùng với chất xúc tác FCC nghiền được gia nhiệt và phản ứng ở khoảng nhiệt độ từ 350°C đến 500°C.

Nhược điểm của quy trình trên bắt nguồn từ việc chất xúc tác nghiền mịn được trộn cùng với nhựa nguyên liệu và thực hiện phản ứng crackinh xúc tác ngay từ đầu. Chất xúc tác thường sẽ bị bít tắc các kênh mao quản do nhựa thải ở giai đoạn đầu của quá trình phân hủy có độ nhớt rất lớn.

Do đó vẫn có nhu cầu về một quy trình nhiệt phân nhựa thải, hạn chế được hiện tượng ngộ độc và giảm hoạt tính của chất xúc tác. Đồng thời, tận dụng được lượng lớn chất xúc tác thải FCC từ hoạt động của nhà máy lọc dầu.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế nhằm khắc phục các nhược điểm nêu trên của các giải pháp kỹ thuật đã biết, tức là đề xuất được quy trình nhiệt phân nhựa thải tận dụng được chất xúc tác FCC thải, đồng thời duy trì được hoạt tính của chất xúc tác do ngăn được hiện tượng ngộ độc chất xúc tác. Mục đích này đạt được bằng cách nhiệt phân hai giai đoạn nhựa thải, chất xúc tác FCC chỉ thực hiện phản ứng với sản phẩm đã nhiệt phân một phần, cụ thể là phản ứng với phần sáp có nhiệt độ chảy lỏng khoảng 80°C nên không có hiện tượng bít tắc kênh mao quản chất xúc tác do phân tử lớn của polyme. Cụ thể, sáng chế đề xuất:

[1] Quy trình crackinh nhựa thải có hiệu suất thu hồi phân đoạn lỏng cao, quy trình này bao gồm các bước:

(i) crackinh nhiệt nhựa thải trong lò nhiệt phân ở nhiệt độ từ 450 đến 550°C để nhiệt phân hoàn toàn nhựa thải để tạo ra khí nhiệt phân;

(ii) làm lạnh khí nhiệt phân bằng thiết bị ngưng tụ, sau đó cho đi qua bộ tách lỏng khí để tách phần lỏng ngưng tụ và phần hơi chủ yếu chứa phân đoạn C_1 - C_4 hydrocacbon;

(iii) chưng cất phần lỏng ngưng tụ thu được ở bước (ii) trong tháp chưng cất phân đoạn để thu hồi sản phẩm lỏng dưới dạng phân đoạn nhiệt độ sôi khác nhau và phần cặn sáp có nhiệt độ sôi $\geq 360^{\circ}\text{C}$;

(iv) tích trữ phần cặn sáp vào bồn chứa có gia nhiệt để chuẩn bị nạp vào lò crackinh xúc tác;

(v) chuẩn bị chất xúc tác dạng từ chất xúc tác FCC thải bằng cách:

- trộn khô chất xúc tác FCC thải với chất kết dính để tạo ra hỗn hợp đồng nhất;

- bổ sung thêm nước và khuấy trộn để tạo thành dạng bùn đặc quánh đồng nhất;
- tiến hành tạo viên chất xúc tác bằng cách sử dụng máy ép đùn;
- oxy hóa viên chất xúc tác bằng nhiệt để làm rắn viên xúc tác và khử cốc để tạo ra viên chất xúc tác FCC đã tái sinh;

(vi) crackinh xúc tác phân cận sáp bằng viên chất xúc tác FCC đã tái sinh ở bước (v) trong lò phản ứng tầng xúc tác cố định, trong đó WHSV (Weight Hourly Space Velocity, khối lượng dòng chất phản ứng trên lượng chất xúc tác trong một giờ) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5 giờ⁻¹;

(vii) ngưng tụ và tách hơi thu được ở bước (vi) thành hỗn hợp khí đốt, phần lỏng ngưng tụ được nhập vào dòng nguyên liệu ở bước (iii) để thực hiện chưng cất phân đoạn.

[2] Quy trình theo mục [1], trong đó chất kết dính được dùng ở bước (v) là cao lanh nghiền mịn với lượng nằm trong khoảng từ 7 đến 15% khối lượng của chất xúc tác FCC thải

[3] Quy trình theo mục [2], trong đó lượng của chất kết dính là 10% khối lượng của chất xúc tác FCC thải.

[4] Quy trình theo mục [2] hoặc [3], trong đó việc oxy hóa viên chất xúc tác được thực hiện bằng cách nung viên chất xúc tác ở nhiệt độ 540°C trong thời gian 3 giờ.

[5] Quy trình theo mục [1], trong đó WHSV nằm trong khoảng từ 2 đến 3 giờ⁻¹.

[6] Quy trình theo mục bất kỳ trong số các mục nêu trên, trong đó quy trình này là quy trình liên tục và nhiệt dùng trong quy trình được bổ sung từ việc đốt khí nhiệt phân không ngưng tụ.

[7] Quy trình theo mục bất kỳ trong số các mục nêu trên, trong đó khí N_2 được dùng để thổi vào lò nhiệt phân và lò phản ứng xúc tác tầng cố định để lôi kéo dòng hơi sản phẩm phản ứng.

[8] Quy trình theo mục bất kỳ trong số các mục nêu trên, trong đó nhiệt độ lò nhiệt phân là $500^{\circ}C$ với tốc độ gia nhiệt là $15^{\circ}C/phút$.

[9] Quy trình theo mục bất kỳ trong số các mục nêu trên, trong đó nhiệt độ lò phản ứng xúc tác tầng cố định nằm trong khoảng từ 400 đến $520^{\circ}C$ và nhiệt độ đầu vào của dòng sáp là $80^{\circ}C$ để đảm bảo dòng đầu vào là dòng lỏng.

[10] Quy trình theo mục [9], trong đó nhiệt độ lò phản ứng xúc tác tầng cố định là $420^{\circ}C$.

Mô tả chi tiết sáng chế

Nguyên liệu của quá trình là nhựa thải có thể thu hồi từ các nguồn phát thải từ hoạt động sản xuất và đời sống của con người. Để sử dụng trong sáng chế, nhựa thải cần được làm sạch và làm đồng đều kích thước, tốt nhất là nhựa thải có kích thước nhỏ hơn 10cm. Tốt hơn nữa là nhựa thải là hỗn hợp nhựa không có nhựa PVC để hạn chế việc phát thải khí và hợp chất clo gây ăn mòn thiết bị. Tốt nhất là nhựa thải là hỗn hợp nhựa của các nhựa polyetylen, polypropylen, PA (Polyamit), PS (polystyren), PET (Polyetylen terephthalat).

Chất xúc tác FCC thải được thu gom từ chất xúc thải FCC từ hoạt động của nhà máy lọc dầu Dung Quất.

Sản phẩm hơi không ngưng tụ thu được từ quá trình crackinh dưới dạng phân đoạn khí đốt được sử dụng để cung cấp một phần nhiệt năng dùng cho quy trình của sáng chế.

Trong một số trường hợp, khí đốt được xử lý qua hấp thụ amin trong tháp hấp thụ amin trước khi đốt.

Trong phương án ưu tiên của sáng chế, dòng khí mang tro N_2 được sử dụng để đẩy hơi sản phẩm nhiệt phân ra khỏi lò phản ứng, đồng thời tạo ra môi trường khí tro cho quá trình crackinh nhiệt.

Các sản phẩm lỏng ngưng tụ từ quy trình sau khi được phân tách trong tháp phân tách phân đoạn (fractionator) để thu được các phân đoạn lỏng có khoảng nhiệt độ sôi khác nhau, tốt nhất là thành các phân đoạn có nhiệt độ sôi tương ứng với phân đoạn xăng, phân đoạn diesel, phân đoạn dầu hỏa. Phân đoạn xăng và diesel có được được cung cấp cho các nhà máy lọc dầu dùng để pha trộn thành xăng và diesel thương phẩm. Phân đoạn dầu hỏa có thể được dùng trực tiếp làm dầu hỏa. Tháp phân tách phân đoạn có kết cấu hoạt động tương tự tháp chưng cất phân đoạn, khác biệt ở chỗ, hỗn hợp lỏng hơi được gia nhiệt đến nhiệt độ nhất định, thường là cao hơn nhiệt độ sôi của phân đoạn nặng nhất là bơm vào đáy của tháp phân tách phân đoạn, hơi hydrocacbon bay lên ngưng tụ tại các đĩa phía trên và được lấy ra ngoài tại các vị trí mong muốn. Hoạt động của tháp này đã được các chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật biết rõ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Ví dụ này trình bày nhằm làm rõ hiệu quả của việc sử dụng công nghệ xử lý nhựa thải kết hợp hai phương pháp crackinh nhiệt và crackinh xúc tác so với các phương pháp khác

Phản ứng nhiệt phân được tiến hành trong ống phản ứng đã được vệ sinh với một lượng là 500g polypropylen thải trong môi trường khí tro. Dòng nito được điều chỉnh liên tục qua hệ phản ứng với tốc độ 250 ml/phút cuốn theo sản phẩm nhiệt phân. Hệ phản ứng được tiến hành với tốc độ gia nhiệt $15^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ và áp suất vận hành là 1 atm. Lưu lượng khí đầu ra được kiểm soát bằng lưu lượng kế và khí được thu, phân tích bằng phương pháp sắc ký khí mỗi 8 phút/lần. Sản phẩm lỏng nhiệt phân được phân tích thành phần với phương pháp chưng cất theo tiêu chuẩn ASTM D2892 và D5236 nhằm tách các phân đoạn xăng (nhiệt độ sôi dầu – 190°C), KO (190°C - 250°C), DO (250°C – 360°C), và cặn (nhiệt độ sôi >

360°C). Sản phẩm xăng được đánh giá thông qua chỉ số RON bằng thiết bị phân tích sắc ký. Phản ứng được tiến hành trong thời gian tối đa là 120 phút. Thời gian phản ứng tối đa được chọn đủ để: i) trong trường hợp nhựa thải bị nhiệt phân hoàn toàn trong thời gian ngắn hơn, phản ứng sẽ được dừng, tiết kiệm được thời gian cũng như năng lượng cho phản ứng; ii) quan sát được lượng cặn còn lại có thể giảm gần về 0% khối lượng; iii) khảo sát thay đổi tính chất sản phẩm nhiệt phân nếu phản ứng thực hiện trong thời gian dài.

Điều kiện phản ứng crackinh nhiệt:

- Nhiệt độ 500 °C, áp suất 1 atm
- Khối lượng nhựa thải 500 g
- Thời gian phản ứng 90 phút

Bảng 1. Kết quả cơ cấu sản phẩm của quá trình crackinh nhiệt

Phân đoạn	Hiệu suất (% khối lượng)
C1 - C4	4,22
Xăng RON - 95,2 MON - 79,1	39,24
Parafin	12,99
Isoparafin	7,89
Olefin	70,23
Naphtalen	2,68
Thành phần thơm	6,22
KO (dầu hỏa) Chưng cất phân đoạn 10 % khối lượng - 192 °C EP (điểm sôi cuối) - 263 °C	9,94
DO (dầu diesel) Chỉ số xetan - 69 Chưng cất phân đoạn 90 % khối lượng - 352 °C	22,98
Sáp Chưng cất phân đoạn IP (điểm sôi đầu) - 356 °C 10 % khối lượng - 405 °C	23,60

Phân đoạn	Hiệu suất (% khối lượng)
50 % khối lượng - 460 °C 90 % khối lượng - 522 °C EP (điểm sôi cuối) - 263 °C	
Cặn còn lại	0,02
Độ thu hồi	99,2

Phần cặn sáp có hàm lượng parafin cao có tiềm năng làm nguyên liệu crackinh tốt trong quá trình FCC (FCC). Đồng thời, nghiên cứu cho thấy xúc tác sau khi tái chế có diện tích bề mặt tương đương với xúc tác cân bằng hoạt động trong nhà máy, các tính chất hóa lý khác cũng như cấu trúc ô mạng cơ sở không thay đổi. Do đó, cặn sáp được tiếp tục đem crackinh với quá trình xúc tác bằng hệ crackinh xúc tác tầng cố định.

Điều kiện phản ứng crackinh xúc tác:

- Nhiệt độ 420 °C, áp suất 1 atm
- Khối lượng sáp 1 g/phút
- Lượng dùng chất xúc tác: 60g
- Dòng khí lôi cuốn khí nitơ 30 ml/phút

Bảng 2. Kết quả cơ cấu sản phẩm của quá trình crackinh xúc tác

Độ chuyển hóa (% khối lượng)	86,99
Khí khô (% khối lượng)	0,20
C3= (% khối lượng)	3,07
LPG (% khối lượng)	8,94
Xăng (% khối lượng)	74,16
LCO (% khối lượng)	12,67
HCO (% khối lượng)	0,34
Cốc (% khối lượng)	3,69

Bảng 3. Chất lượng sản phẩm xăng crackinh xúc tác

Xăng	RON = 91,8	MON = 80	
------	------------	----------	--

Parafin	1,83 % khối lượng	1,91 v%	1,7 mol%
Isoparafin	37,6 % khối lượng	39,70 v%	36,2 mol%
Thành phần thơm	20,92 % khối lượng	16,95 v%	15,7 mol%
Naphaten	5,04 % khối lượng	4,67 v%	4,3 mol%
Olefin	34,6 % khối lượng	36,76 v%	42,0 mol%

Kết quả cho thấy xăng thu được có chỉ số RON cao 92, ở quá trình crackinh xúc tác, thành phần của xăng đáp ứng theo tiêu chuẩn TCVN 6776 : 2005, đồng thời các tính chất của KO, DO cũng đạt tính chất tốt về chỉ số cetan và thành phần chưng cất phân đoạn. Ngoài ra, độ chuyển hóa của nhựa thải hơn 90 % khối lượng, độ thu hồi đạt được cao hơn hẳn khi so sánh các công nghệ thông thường trong các bài báo và sáng chế hiện nay.

Ví dụ 2: Ví dụ này trình bày nhằm cho thấy khả năng tận dụng chất xúc tác FCC thải trong phản ứng crackinh xúc tác tầng cố định

Chất xúc tác FCC thải được cung cấp từ nhà máy lọc dầu Dung Quất. Chất xúc tác trước khi tiến hành phản ứng crackinh trải qua quá trình tạo viên và tái sinh như mô tả dưới đây. Tính chất của chất xúc tác thải, chất xúc tác thải sau khi tạo viên cũng như xúc tác cân bằng cùng thời điểm được thể hiện ở Bảng 4. Diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp của xúc tác thu được từ phân tích hấp phụ nitơ đẳng nhiệt (ASTM 1995 (reapproved 2001); ASTM 2003). Tổng diện tích bề mặt được xác định bằng phương pháp BET (Brunauer–Emmett–Teller theory) với áp suất tương đối từ 0,01 – 0,05, và sự phân biệt giữa cấu trúc lỗ xốp micro và meso được phân tích bằng phương pháp T-plot (ASTM 1995 (reapproved 2001); ASTM 2003). Kích cỡ hạt phân bố được xác định từ phương pháp tán xạ tia laser trong môi trường nước cất (ASTM 2000). Tính chất hóa lý của xúc tác thải cho thấy xúc tác vẫn còn hoạt tính, có khả năng tận dụng để crackinh cận sáp.

Bảng 4. Tính chất hóa lý của chất xúc tác FCC

	Chất xúc tác	Chất xúc	Chất xúc tác sau
--	--------------	----------	------------------

	cân bằng	tác thải	khí tái sinh
Diện tích bề mặt tổng, m ² /g	139	123	134
Diện tích bề mặt zeolit, m ² /g	95	86	96
Diện tích bề mặt chất nền, m ² /g	44	37	38
Tỷ số ZSA/MSA	2,2	2,3	2,5
Thể tích lỗ xốp, cc/g	0,13	0,12	0,13
Kích thước lỗ xốp trung bình, Å	88	85	83
0-20 µm, % khối lượng	0	0,8	1,01
0-40 µm, % khối lượng	5,5	2,8	3,64
0-80 µm, % khối lượng	58,5	39,6	47,2
Kích thước hạt trung bình, µm	79,5	94	87,63
Ni, ppm	3609	3421	3420
V, ppm	431	528	508
Na, % khối lượng	0,198	0,18	0,18
Đất hiếm, % khối lượng	2,039	2,35	2,255
Al ₂ O ₃ , % khối lượng	47,77	51,73	50,615

Xúc tác thải FCC trải qua quá trình ép đùn tạo viên để sử dụng cho hệ thống thiết bị crackinh xúc tác tầng cố định. Quy trình tạo viên ép đùn bao gồm các bước như sau:

Bước 1: Trộn khô hỗn hợp bao gồm FCC thải có kích thước khoảng 90µm và chất kết dính cho đến đạt độ đồng nhất tương đối.

Bước 2: Thêm nước và tiến hành nhào, trộn ướt đều hỗn hợp ở nhiệt độ phòng cho đến khi đạt được hỗn hợp có độ đồng nhất.

Bước 3: Thực hiện đùn hỗn hợp trong máy đùn, làm mát trực bằng nước giải nhiệt bên ngoài.

Bước 4: Sấy khô viên đèn, tăng nhiệt độ từ nhiệt độ lên đến giá trị tối đa 120 °C với tốc độ gia nhiệt khoảng 1 °C /phút và giảm độ ẩm (có thể sấy xong rồi cho vào trong desicator để tránh quá trình hút ẩm).

Bước 5: Tiến hành oxy hóa ở nhiệt độ cao, tăng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng lên đến giá trị 540°C trong 3 giờ với tốc độ gia nhiệt từ 4°C/phút.

Chất kết dính là cao lanh với lượng là 10% khối lượng của chất xúc tác thải FCC.

Bảng 5. Tính chất của xúc tác sau khi tạo viên

Chất kết dính	Tỷ lệ (% khối lượng)	Độ cứng (N/mm)	Diện tích bề mặt (m ² /g)
Cao lanh	10	1,5	123,8

Lợi ích của sáng chế

Quy trình theo sáng chế thực hiện hai bước crackinh, crackinh nhiệt và crackinh xúc tác, nhờ đó tạo ra được nhiều phân đoạn lỏng, hạn chế việc bít tắc chất xúc tác, cụ thể là:

- giai đoạn crackinh nhiệt giúp giảm độ nhớt của nhựa thải và tạo ra một phần phân đoạn lỏng, và phân đoạn sáp. Phân đoạn sáp không được tiếp tục crackinh nhiệt vì sẽ có xu hướng tạo ra nhiều khí hydrocacbon C1-C4;
- phân đoạn sáp phản ứng với chất xúc tác có độ nhớt vừa phải nên không gây tắc, bít chất xúc tác;
- tận dụng được nguồn chất xúc tác thải FCC.

Quá trình crackinh nhiệt chuyển hóa nhựa thải với hiệu suất lỏng hơn 90% và quá trình crackinh xúc tác chuyển hóa cặn sáp với độ chuyển hóa đến hơn 80%.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình crackinh nhựa thải có hiệu suất thu hồi phân đoạn lỏng cao, quy trình này bao gồm các bước:

(i) crackinh nhiệt nhựa thải trong lò nhiệt phân ở nhiệt độ từ 450 đến 550°C để nhiệt phân hoàn toàn nhựa thải để tạo ra khí nhiệt phân;

(ii) làm lạnh khí nhiệt phân bằng thiết bị ngưng tụ, sau đó cho đi qua bộ tách lỏng khí để tách phần lỏng ngưng tụ và phần hơi chủ yếu chứa phân đoạn C₁-C₄ hydrocacbon;

(iii) chưng cất phần lỏng ngưng tụ thu được ở bước (ii) trong tháp chưng cất phân đoạn để thu hồi sản phẩm lỏng dưới dạng phân đoạn nhiệt độ sôi khác nhau và phần cặn sáp có nhiệt độ sôi $\geq 360^{\circ}\text{C}$;

(iv) tích trữ phần cặn sáp vào bồn chứa có gia nhiệt để chuẩn bị nạp vào lò crackinh xúc tác;

(v) chuẩn bị chất xúc tác từ chất xúc tác FCC thải bằng cách:

- trộn khô chất xúc tác FCC thải với chất kết dính để tạo ra hỗn hợp đồng nhất;

- bổ sung thêm nước và khuấy trộn để tạo thành dạng bùn đặc quánh đồng nhất;

- tiến hành tạo viên chất xúc tác bằng cách sử dụng máy ép đùn;

- oxy hóa viên chất xúc tác bằng nhiệt để làm rắn viên xúc tác và khử cốc để tạo ra viên chất xúc tác FCC đã tái sinh;

(vi) crackinh xúc tác phần cặn sáp bằng viên chất xúc tác FCC đã tái sinh ở bước (v) trong lò phản ứng tầng xúc tác cố định, trong đó WHSV (Weight Hourly Space Velocity, lượng dòng chất phản ứng trên lượng chất xúc tác trong một giờ) nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5 giờ⁻¹;

(vii) ngưng tụ và tách hơi thu được ở bước (vi) thành hỗn hợp khí đốt, phần lỏng ngưng tụ được nhập vào dòng nguyên liệu ở bước (iii) để thực hiện chưng cất phân đoạn.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất kết dính được dùng ở bước (v) là cao lanh nghiền mịn với lượng nằm trong khoảng từ 7 đến 15% khối lượng của chất xúc tác FCC thải

3. Quy trình theo điểm 2, trong đó lượng của chất kết dính là 10% khối lượng của chất xúc tác FCC thải.

4. Quy trình theo điểm 2 hoặc 3, trong đó việc oxy hóa viên chất xúc tác được thực hiện bằng cách nung viên chất xúc tác ở nhiệt độ 540°C trong thời gian 3 giờ

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó WHSV nằm trong khoảng từ 2 đến 3 giờ⁻¹.

6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó quy trình này là quy trình liên tục và nhiệt dùng trong quy trình được bổ sung từ việc đốt khí nhiệt phân không ngưng tụ.

7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó khí N₂ được dùng để thổi vào lò nhiệt phân và lò phản ứng xúc tác tầng cố định để lôi kéo dòng hơi sản phẩm phản ứng.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nhiệt độ lò nhiệt phân là 500°C với tốc độ gia nhiệt là 15°C/phút.

9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nhiệt độ lò phản ứng xúc tác tầng cố định nằm trong khoảng từ 400 đến 520°C và nhiệt độ đầu vào của dòng sáp là 80°C để đảm bảo dòng đầu vào là dòng lỏng.

10. Quy trình theo điểm 9, trong đó nhiệt độ lò phản ứng xúc tác tầng cố định là 420°C.