

# CHẾ BIẾN TRỰC TIẾP DẦU THÔ BẠCH HỔ BẰNG QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC NHIỆT ĐỘ CAO Ở QUY MÔ PHÒNG THÍ NGHIỆM

**Lê Phúc Nguyên, Trần Văn Trí, Ngô Thuý Phượng, Lương Ngọc Thủy, Phan Trung Tuấn**

Viện Dầu khí Việt Nam

Email: [nguyenlp.pvpro@vpi.pvn.vn](mailto:nguyenlp.pvpro@vpi.pvn.vn)

<https://doi.org/10.47800/PVJ.2022.09-04>

## Tóm tắt

Quá trình cracking trực tiếp dầu thô Bạch Hổ và cặn khí quyển (AR) trên chất xúc tác Ecat và Ecat kết hợp ZSM-5 được thực hiện ở nhiệt độ 520 - 650°C nhằm tăng năng suất tạo olefin nhẹ (olefin  $C_2 - C_4$ ). Khi tăng nhiệt độ từ 520 - 620°C, lượng olefin nhẹ tăng 8 - 9% khối lượng đối với cả 2 loại nguyên liệu dầu thô Bạch Hổ và cặn AR. Tại nhiệt độ 650°C, có thể thu được 24 - 26% lượng olefin nhẹ. Việc bổ sung thêm ZSM-5 hỗ trợ quá trình chuyển hóa gasoline thành olefin nhẹ, giúp tăng lượng olefin  $C_2 - C_4$  lên hơn 30% với 16% hiệu suất propylene. Tuy nhiên, nếu tăng nhiệt độ lên quá cao hoặc bổ sung thêm nhiều ZSM-5 sẽ sinh ra lượng lớn sản phẩm không mong muốn là khí khô.

**Từ khóa:** Cặn khí quyển (AR), cracking xúc tác, dầu thô Bạch Hổ, olefin nhẹ, SCT-MAT, ZSM-5.

## 1. Giới thiệu

Hiện nay trong tình hình xăng dầu truyền thống đang chịu sự cạnh tranh gay gắt từ các nguồn năng lượng thay thế như: điện, hydrogen, nhiên liệu sinh học thì không thể tránh khỏi việc giảm giá nhiên liệu trong tương lai. Việc tìm ra hướng đi mới, sản xuất trực tiếp các sản phẩm có lợi hơn xăng dầu từ dầu thô là yêu cầu cấp thiết. Các sản phẩm nguyên liệu cho hóa dầu (như các olefin nhẹ) vẫn được coi là dòng sản phẩm đứng sau xăng và diesel trong chuỗi sản phẩm dầu khí. Sự biến động giá cả và nhu cầu cho thấy các sản phẩm olefin nhẹ đang mang lại giá trị cao. Phát triển công nghệ để sản xuất trực tiếp các sản phẩm olefin nhẹ cho hóa dầu từ dầu thô và các phân đoạn cặn của nó càng trở nên cấp thiết [1, 2].

Al-Khattaf và cộng sự đã nghiên cứu quá trình cracking dầu thô parafinic nhẹ 51°API ở 550 - 650°C bằng cách sử dụng chất xúc tác cân bằng (Ecat), ZSM-5 và Ecat/ZSM-5 (50% ZSM-5). Hiệu suất olefin nhẹ thu được đạt 35%, tuy nhiên khi hoạt động ở nhiệt độ cao dẫn đến sản lượng khí khô cao (14% khối lượng) [3]. Xúc tác FCC chứa hợp phần matrix và zeolite Y, matrix chuyển hóa các hydrocarbon mạch dài từ nguyên liệu thành các dãy hydrocarbon HCO/

LCO, trong khi đó zeolite Y chuyển hóa LCO thành xăng [4, 5]. Sau đó, ZSM-5 chuyển hóa xăng thành propylene và các olefin nhẹ khác. Kích thước lỗ xốp của zeolite ZSM-5 quá nhỏ để thực hiện quá trình tiền cracking. Do đó, hàm lượng ZSM-5 cao trong chất xúc tác FCC/hỗn hợp ZSM-5 có thể làm giảm sự chuyển hóa nguyên liệu. Aitani và các cộng sự đã chỉ ra rằng cần phải tăng lượng chất xúc tác gấp đôi để đạt được cùng độ chuyển hóa nguyên liệu là 71% ở 600°C khi lượng ZSM-5 trong chất xúc tác FCC/hỗn hợp ZSM-5 tăng từ 0 - 20% [6]. Thông thường, hàm lượng ZSM-5 trong nhà máy lọc dầu nằm trong khoảng 5 - 20% trọng lượng [7].

Trong nghiên cứu này, quá trình cracking ở nhiệt độ cao được thực hiện trên 2 loại nguyên liệu là cặn AR và dầu thô Bạch Hổ, đang được sử dụng tại Nhà máy Lọc dầu Dung Quất. Trong đó, ZSM-5 được sử dụng với hàm lượng khoảng 5 - 10% và quá trình đánh giá hoạt tính được thực hiện trên hệ thiết bị tiên tiến SCT-MAT. Theo nghiên cứu của Xianghai Meng và cộng sự [8], khi khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ trong khoảng 600 - 716°C cho thấy hiệu suất tạo olefin nhẹ là tốt nhất khi nhiệt độ phản ứng trong khoảng 620 - 660°C. Để làm rõ ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất tạo olefin nhẹ, nghiên cứu này thực hiện đánh giá hoạt tính của hệ xúc tác ở các nhiệt độ 520 - 650°C.



Ngày nhận bài: 13/6/2022. Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 13/6 - 8/9/2022.

Ngày bài báo được duyệt đăng: 12/9/2022.

## 2. Các phương pháp thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất, nguyên vật liệu

Các xúc tác cân bằng Ecat và nguyên liệu được cung cấp từ Nhà máy Lọc dầu Dung Quất. Tính chất của Ecat, AR và dầu thô Bạch Hổ được trình bày tương ứng ở các Bảng 1 - 3.

### 2.2. Đánh giá hoạt tính và độ chọn lọc xúc tác trên hệ thiết bị MAT

#### 2.2.1. Đánh giá MAT

Phương pháp SCT-MAT (short contact time - microactivity test) dùng để xác định độ chuyển hóa và độ chọn lọc sản phẩm của quá trình cracking xúc tác (FCC) tại điều kiện nhiệt độ và tỷ lệ khối lượng xúc tác trên nguyên liệu (C/O) xác định với thời gian tiếp xúc giữa nguyên liệu với xúc tác 12 giây trong quy mô phòng thí nghiệm. Thí nghiệm được thực hiện trên thiết bị SR-SCT-MAT (single receiver - short contact time - microactivity test) của hãng Grace Davison dựa trên tiêu chuẩn ASTM D515.

Thiết bị SR-SCT-MAT là hệ thống phản ứng cracking với tầng xúc tác cố định. Một lượng cặn dầu cố định được bơm nguyên liệu bơm vào ống phản ứng và tiếp xúc trực tiếp với lớp xúc tác trong 12 giây tại nhiệt độ phản ứng 520 - 650°C. Ở điều kiện nhiệt độ cao, phản ứng cracking tạo ra các sản phẩm đều ở pha hơi. Sau đó hơi sản phẩm được làm lạnh, phân tách và thu hồi trong bộ phận thu sản phẩm nhờ tác nhân lạnh là dòng không khí ở 18°C. Sản phẩm sau phản ứng gồm pha hydrocarbon lỏng (C<sub>5+</sub>) và hydrocarbon khí (H<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>). Các sản phẩm này lần lượt được phân tích thành phần bằng các thiết bị phân tích sắc ký chưng cất mô phỏng theo tiêu chuẩn ASTM D2887 xác định tỷ lệ khối lượng các phân đoạn xăng, LCO (light cycle oil), HCO (heavy cycle oil) và thiết bị sắc ký khí hydrocarbon theo tiêu chuẩn ASTM D1945-3 xác định thành phần cấu tử C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>. Sau phản ứng, xúc tác mất hoạt tính do có một lượng cốc sinh ra và bám lên bề mặt xúc tác, lượng cốc này được thu hồi và phân tích xác định khối lượng bằng thiết bị hồng ngoại đo hàm lượng carbon theo tiêu chuẩn ASTM E1915.

Bảng 1. Tính chất Ecat được sử dụng trong nghiên cứu

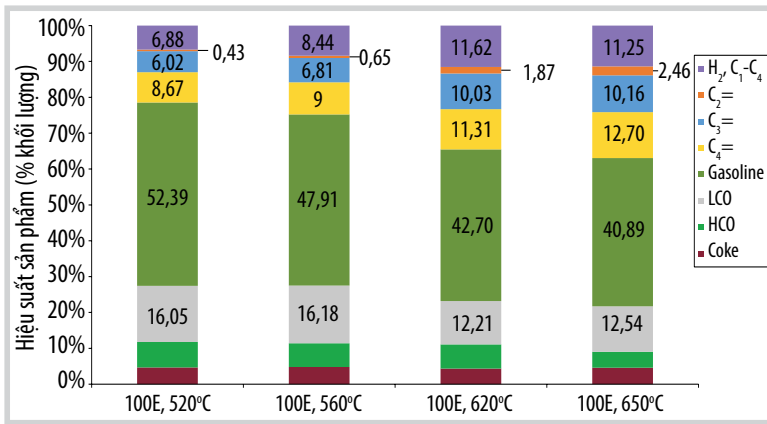
Tính chất	Ecat Dung Quất 7/2021
Diện tích bề mặt zeolite (m <sup>2</sup> /g)	57
Diện tích bề mặt matrix (m <sup>2</sup> /g)	78
Nickel (ppm)	8.328
Vanadium (ppm)	689
Na (% khối lượng)	0,22
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% khối lượng)	2,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% khối lượng)	57,8
Kích thước ụ mạng cơ sở (Å)	24,37
ABD - Tỷ trọng biểu kiến (g/cc)	0,79
0 - 20µ (% khối lượng)	0
0 - 40µ (% khối lượng)	8
0 - 80µ (% khối lượng)	68
Kích thước hạt trung bình (µm)	67

Bảng 2. Tính chất nguyên liệu AR được sử dụng trong nghiên cứu

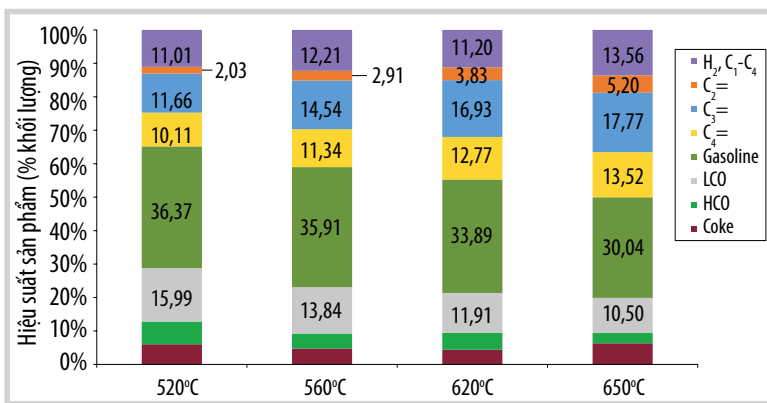
Tính chất	Phương pháp	AR 7/2021
Tỷ trọng ở nhiệt độ 15,4°C (kg/l)	ASTM D1298	0,887
Hàm lượng lưu huỳnh (% khối lượng)	ASTM D 4294-03	0,128
Hàm lượng CCR (% khối lượng)	ASTM D 189-01	2,76
Hàm lượng nitrogen tổng (ppm)	ASTM D5762	1500
Hàm lượng nickel (ppm)	ICP	7,2
Hàm lượng vanadium (ppm)	ICP	0,46
Hàm lượng Na (ppm)	ICP	0,68
Hàm lượng calcium (ppm)	ICP	1,6
Hàm lượng sắt (ppm)	ICP	3,1
Độ nhớt động học ở nhiệt độ 100°C (cSt)	ASTM D 445-04	8,9
Chung cất	ASTM D86	
Điểm sôi đầu - IBP (°C)		244
5% (°C)		306
10% (°C)		324
30% (°C)		396
50% (°C)		445
60% (°C)		476

Bảng 3. Tính chất dầu thô Bạch Hổ sử dụng trong nghiên cứu

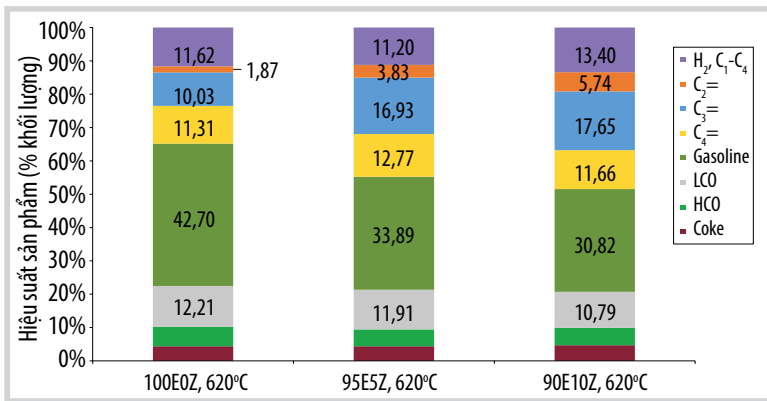
Đặc tính	Giá trị
Tỷ trọng ở nhiệt độ 15°C ( kg/l)	0,830
Tỷ trọng API (°API)	33,88
Hàm lượng asphatene (% khối lượng)	0,20
Hàm lượng carbon (% khối lượng)	86,00
Hàm lượng hydrogen (% khối lượng)	13,55
Độ nhớt động học ở nhiệt độ 50°C ( cSt)	8,885
Hàm lượng sắt (wtppm)	6,39
Hàm lượng nickel (wtppm)	4,56
Hàm lượng vanadium (wtppm)	0,248
Hàm lượng nitrogen (wtppm)	541
Hàm lượng lưu huỳnh (%mass)	0,0556
Hệ số K - UOP	12,56



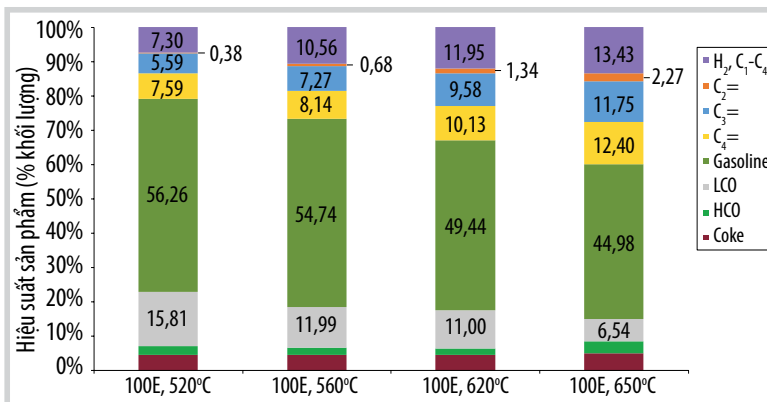
Hình 1. Kết quả MAT của Ecat trên nguyên liệu AR ở 520 - 650°C, C/O = 2,5.



Hình 2. Kết quả MAT của Ecat thêm 5%ZSM-5 trên nguyên liệu AR ở 520 - 650°C, C/O = 2,5.



Hình 3. Kết quả MAT trên nguyên liệu AR khi thay đổi lượng ZSM-5 từ 0 - 10%, C/O = 2,5, tại nhiệt độ 620°C.



Hình 4. Kết quả MAT Ecat trên nguyên liệu dầu thô Bạch Hồ (BH), C/O = 2,5, nhiệt độ 520 - 650°C.

### 2.2.2. Phân tích sản phẩm cracking

Phương pháp sắc ký chưng cất mô phỏng được áp dụng trong đề tài này với mục đích xác định dãy phân bố điểm sôi của các phân đoạn sản phẩm lỏng bằng phương pháp sắc ký khí. Thí nghiệm được thực hiện trên thiết bị GC-7890, phần mềm Chemstation Simdis của hãng Agilent và dựa trên tiêu chuẩn ASTM D2887.

Trong nghiên cứu này, phương pháp xác định thành phần khí cracking được áp dụng để phân tích tỷ lệ mol các khí hydrocarbon từ C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>+ và khí H<sub>2</sub> trong mẫu sản phẩm khí cracking dựa trên tiêu chuẩn ASTM D 1945 - 03.

Phương pháp đo hàm lượng carbon được áp dụng để xác định tỷ lệ khối lượng carbon trong xúc tác và phụ gia. Thí nghiệm được thực hiện trên thiết bị CS600 của hãng LECO và dựa trên tiêu chuẩn ASTM E1915.

Thiết bị GC-7890 của hãng Agilent được sử dụng để xác định thành phần chi tiết từng cấu tử và tính toán trị số RON, MON của hỗn hợp hydrocarbon từ C<sub>5</sub> - C<sub>15</sub> với khoảng nhiệt độ sôi dưới 225°C. Trong sản phẩm lỏng cracking là hỗn hợp C<sub>4</sub> - C<sub>44</sub>. Phần mềm nhận danh cấu tử hydrocarbon expert của hãng Separation System và phần mềm tính toán trị số octane G-Con của hãng Grace Davison và dựa trên tiêu chuẩn ASTM D6729.

## 3. Kết quả và thảo luận

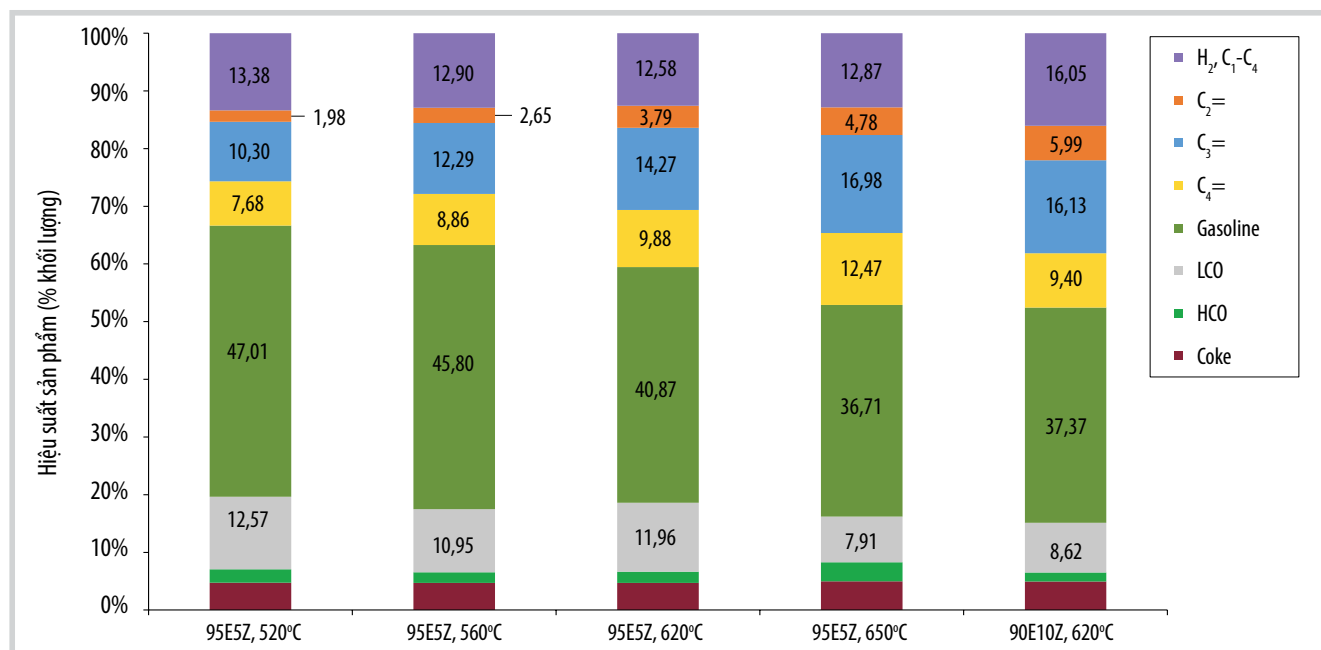
### 3.1. Kết quả cracking nhiệt độ cao với nguyên liệu AR

Nhằm làm rõ ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất tạo olefin nhẹ, nghiên cứu này thực hiện đánh giá hoạt tính của hệ xúc tác gồm 100% Ecat và Ecat bổ sung phụ gia ZSM-5 (0 - 10% khối lượng) ở các nhiệt độ 520 - 650°C. Kết quả cracking (MAT) trên nguyên liệu cận khí quyển AR được trình bày tại các Hình 1 - 3.

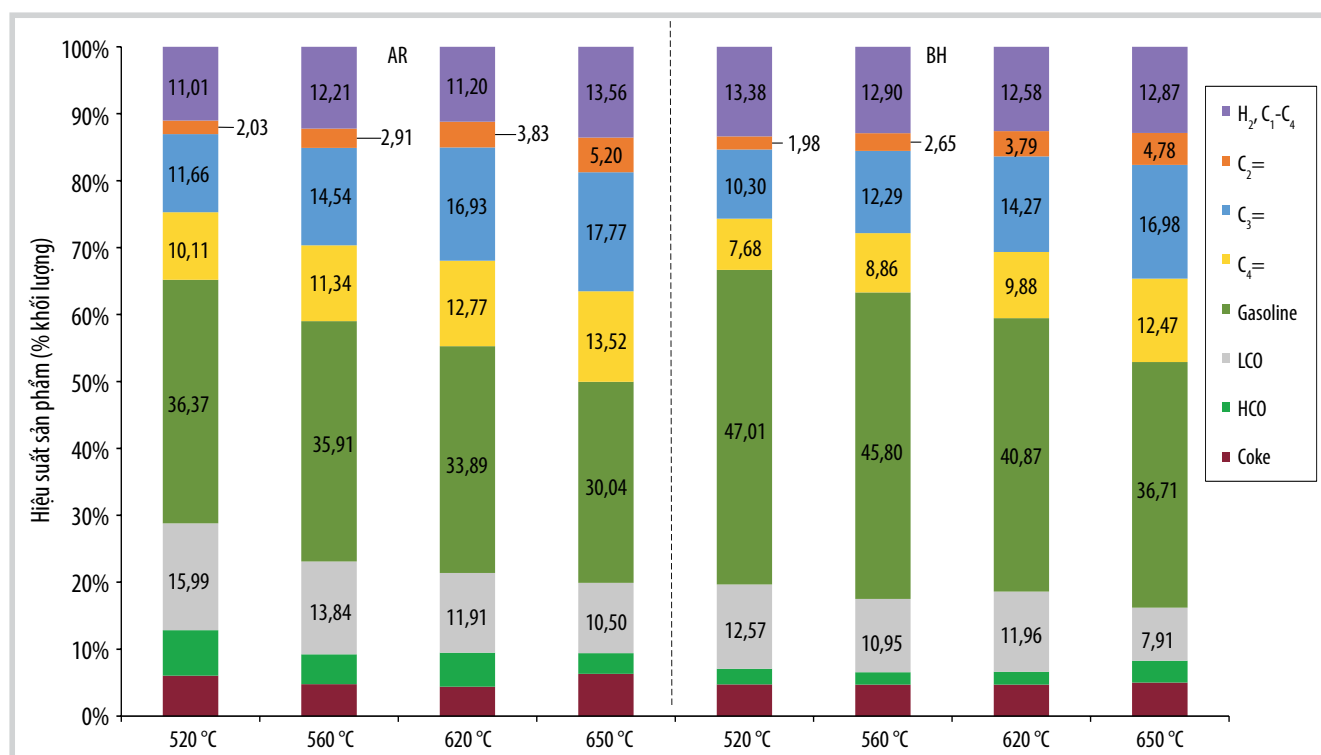
Hình 1 cho thấy khi tăng nhiệt độ từ 520 - 650°C thì hiệu suất tạo olefin nhẹ và khí khô tăng, đồng thời lượng xăng giảm đáng kể. Cụ thể, hiệu suất C<sub>3</sub>= tăng từ 6% lên 10% tương ứng với độ giảm xăng từ 52% xuống 40%.

Khi tăng nhiệt độ cracking sẽ làm tăng độ khuếch tán của các cấu tử lớn vào tâm acid của xúc tác, giúp các quá trình cracking xảy ra tốt hơn. Tuy nhiên, thực hiện phản ứng ở nhiệt độ cao sẽ tăng sự hình thành khí khô khi phản ứng cracking nhiệt được tăng cường. Kết quả trên khá tương đồng với khảo sát của Sulaiman Al-Khattaf và cộng sự [3] khi xu hướng tạo olefin nhẹ tăng thông qua việc tăng nhiệt độ phản ứng. Mặc dù sản lượng olefin

nhẹ tăng nhưng hiệu suất phân đoạn xăng giảm và khí khô tăng, nên đây là nhược điểm khi thực hiện phản ứng ở nhiệt độ quá cao. Việc tăng nhiệt độ từ 620°C lên 650°C không làm thay đổi đáng kể hiệu suất tạo olefin nhẹ. Lượng olefin nhẹ thu được nằm ở mức 23 - 24%. Như vậy, sử dụng Ecat không kết hợp với ZSM-5 sẽ không thể đạt hiệu suất tạo olefin nhẹ mong muốn nếu chỉ tăng nhiệt độ cracking. Bên cạnh đó, khi tăng nhiệt độ đơn thuần



Hình 5. Kết quả MAT Ecat kết hợp với 5% và 10% ZSM-5 trên nguyên liệu dầu thô Bạch Hổ (BH), C/O = 2,5, thay đổi nhiệt độ 520 - 650°C.



Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến thành phần sản phẩm trên nguyên liệu cận AR và dầu thô BH với xúc tác 95% Ecat - 5% ZSM-5, tỷ lệ C/O = 2,5.

dựa trên Ecat hiện hữu sẽ làm khí khô tăng trong khi sản lượng xăng giảm mạnh.

Kết quả MAT khi thêm 5% ZSM-5 vào Ecat được thể hiện như Hình 2. Ở nhiệt độ 520°C, sự có mặt của ZSM-5 đã giúp tăng rõ rệt sự chuyển hóa của phân đoạn xăng thành olefin. Cụ thể tổng lượng olefin nhẹ đã tăng khoảng 9% so với trường hợp chỉ sử dụng Ecat. Bên cạnh đó, hiệu suất xăng cũng giảm khoảng 16% so với trường hợp Ecat. Như vậy, sự có mặt của ZSM-5 cũng thúc đẩy quá trình cracking phân đoạn xăng thành các cấu tử nhẹ như  $H_2$ , paraffin  $C_1 - C_4$ . Khi tăng nhiệt độ từ 520 - 650°C, lượng olefin nhẹ được tạo ra tăng mạnh và lượng xăng giảm. Cụ thể, lượng olefin  $C_2 - C_4$  tăng từ 23% lên đến 36%. Điều này có thể giải thích qua hoạt tính của phụ gia ZSM-5 cho quá trình cracking các cấu tử trong xăng tạo olefin [9]. Tuy nhiên, thực hiện phản ứng ở nhiệt độ cao sẽ kèm theo sự hình thành các sản phẩm không mong muốn như lượng khí khô sẽ tăng lên đáng kể, cụ thể là 9,72%. Cũng giống như kết quả của Ecat với nguyên liệu AR, khi tăng nhiệt độ từ 620 - 650°C, lượng olefin nhẹ tạo ra thay đổi không đáng kể, chỉ 3%. Ngoài ra, còn thấy sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến sản phẩm lỏng của quá trình cracking cận AR, khi thực hiện ở nhiệt độ cao 650°C thì lượng xăng thấp hơn so với 6% ở nhiệt độ 520°C. Xu hướng tăng hiệu suất olefin nhẹ và giảm xăng này khá tương đồng với kết quả khảo sát của Akram A.Al. Abisi và cộng sự [10].

Bên cạnh đó, cần ghi nhận sự khác biệt về ảnh hưởng khi tăng nhiệt độ phản ứng lên cơ cấu sản phẩm khi thực hiện thí nghiệm với Ecat và Ecat bổ sung 5% ZSM-5 là đáng kể. Ví dụ trên Ecat: khi tăng nhiệt độ từ 520°C lên 620°C, hiệu suất ( $H_2$ ,  $C_1 - C_4$ ) tăng 5 đơn vị % và hiệu suất phân đoạn xăng giảm 10 đơn vị %. Tuy nhiên, trên Ecat thêm 5% ZSM-5 thì hiệu suất khí khô không đổi và hiệu suất phân đoạn xăng chỉ giảm 2,5 đơn vị % trong cùng khoảng tăng nhiệt độ. Đặc điểm này có thể liên quan đến quá trình khuếch tán của các cấu tử nguyên liệu trong hệ thống lỗ xốp của ZSM-5 ở nhiệt độ cao và sẽ được tiếp tục khảo sát làm rõ trong những nghiên cứu tiếp theo.

Hình 3 biểu diễn kết quả của khảo sát thực hiện với Ecat và Ecat kết hợp lẫn lượt với 5 - 10% ZSM-5 với nguồn nguyên liệu AR, ở nhiệt độ 620°C, tỷ lệ C/O = 2,5. Với 5% ZSM-5, lượng  $C_3$  olefin tăng từ 10% lên đến 16,93%, tuy nhiên khi tăng ZSM-5 lên 10% lượng propylene bị giới hạn tại khoảng 17%, trong khi đó lượng xăng giảm 3%, cho thấy rằng khi tăng thêm ZSM-5, các cấu tử xăng bị chuyển hóa thành các sản phẩm khí, tuy nhiên trong trường hợp này, lượng olefin nhẹ lại tăng thêm không đáng kể, dẫn đến việc tạo thành các sản phẩm không mong muốn là

khí khô (trên 10%). Kết quả này cho thấy giá trị  $C_3=$  ở mức lân cận 18% đã đạt đến giới hạn của cơ cấu nguyên liệu.

Kết quả trình bày trong [11] khi phân tích RON của phân đoạn xăng thu được qua quá trình cracking trực tiếp dầu thô Bạch Hổ tại 650°C cho thấy hàm lượng aromatic trong xăng đạt đến gần 80% (PIONA lần lượt là 8-8-79-4-2) nhưng hàm lượng  $C_3=$  cũng chỉ giới hạn ở mức 17 - 18% (tại 650°C). Như vậy, ứng với đối tượng là dầu thô Bạch Hổ, có thể thấy  $C_3=$  tối đa có thể đạt được là 17 - 18%. Việc tăng nhiệt độ cracking hơn 620°C hoặc hàm lượng ZSM-5 không làm tăng thêm được hiệu suất  $C_3=$ . Hàm lượng khí khô tăng cao hơn khi sử dụng 10% ZSM-5 còn có thể liên quan đến việc tăng thời gian lưu của phân đoạn xăng và  $C_4=$  trong hệ thống lỗ xốp của ZSM-5. Kết quả ở Hình 3 cũng cho thấy việc giảm của  $C_4=$  cùng với việc tăng  $C_2=$  và khí khô.

### 3.2. Cracking xúc tác ở nhiệt độ cao với nguyên liệu dầu thô Bạch Hổ

Hình 4 cho thấy ảnh hưởng của nhiệt độ đến sản phẩm của quá trình cracking trực tiếp dầu thô Bạch Hổ. Cụ thể khi tăng nhiệt độ từ 520°C lên 620°C thì các sản phẩm  $C_2=$ ,  $C_3=$  và  $C_4=$  tăng lần lượt 1%, 4% và 2,54%. Lượng propylene tăng lên đáng kể. Điều này có thể lý giải rằng khi thực hiện quá trình cracking ở nhiệt độ cao sẽ làm tăng độ khuếch tán của các cấu tử vào tâm acid của xúc tác. Khi tăng nhiệt độ lên 650°C, lượng propylene và olefin  $C_4$  tăng thêm được 2%. Tổng olefin nhẹ cao nhất có thể thu được trên Ecat là khoảng 26%. Lượng xăng của giảm xấp xỉ 5% khi tăng nhiệt độ từ 620 - 650°C. Tuy nhiên, việc thực hiện ở nhiệt độ cao sẽ làm tăng sự tạo thành các sản phẩm không mong muốn như khí khô. Điều này tương đồng với các kết quả khi thực hiện với nguyên liệu AR. Xu hướng tăng hiệu suất tạo olefin nhẹ và giảm xăng này khá tương đồng với kết quả của Akram A. Absi và cộng sự [10]. So với nguyên liệu cận AR, việc cracking trực tiếp dầu thô Bạch Hổ cho thành phần khí khô và xăng cao hơn. Kết quả này thu được bởi qua quá trình chưng cất, các phân đoạn nhẹ (khí, naphtha...) đã được loại khỏi thành phần nguyên liệu cho phân đoạn FCC. Nói cách khác, thành phần xăng và khí khô sẵn có trong nguyên liệu dầu thô Bạch Hổ sẽ dẫn đến việc tăng hiệu suất biểu kiến các phân đoạn này so với việc cracking nguyên liệu AR.

Hình 5 biểu diễn kết quả cracking trực tiếp dầu thô ở nhiệt độ 520 - 650°C trên hệ xúc tác Ecat kết hợp với 5% ZSM-5. Khi tăng nhiệt 520 - 650°C, hiệu suất tạo olefin nhẹ tăng xấp xỉ 13%, cụ thể propylene tăng đến 6%, đồng thời lượng xăng giảm 10%. Kết quả này thật sự hấp dẫn

khi dầu thô Bạch Hổ có thể được cracking trực tiếp và tạo hơn 30% olefin phục vụ làm nguyên liệu cho hóa dầu. Việc bỏ qua giai đoạn phân xưởng chưng cất (CDU) giúp giảm chi phí chế biến [12]. Hình 5 cũng biểu diễn kết quả thu được khi tăng lượng ZSM-5 lên 10%, ở 620°C. Mặc dù việc tăng ZSM-5 sẽ làm tăng lượng propylene thêm 2%, nhưng cũng sẽ làm giảm 3% xăng và tăng 3% khí khô.

Hình 6 so sánh hiệu quả của quá trình cracking trực tiếp dầu thô và nguyên liệu AR truyền thống sử dụng xúc tác 95% Ecat và 5% ZSM-5. Kết quả cho thấy ở 650°C, lượng olefin nhẹ trên 30% có thể đạt được trên cả 2 loại nguyên liệu. Hàm lượng propylene thu được ở điều kiện này là khoảng 17% cho cả 2 trường hợp. Hiệu suất xăng thu được trên quá trình cracking trực tiếp dầu thô Bạch Hổ cao hơn trên AR. Kết quả này có thể liên quan đến hàm lượng phân đoạn nhẹ  $C_5$  ở 340°C trong dầu thô Bạch Hổ rất cao, lên đến khoảng 43%. Khi cracking trực tiếp dầu thô, một phần phân đoạn naphtha trong nguyên liệu không bị cracking và hiện diện trong sản phẩm thu được, dẫn đến hiệu suất naphtha trong sản phẩm tăng biểu kiến. Việc sử dụng dầu thô cho quá trình cracking tạo olefin cho thấy tiềm năng gia tăng hiệu quả kinh tế so với việc sử dụng nguyên liệu AR.

#### 4. Kết luận

Quá trình cracking ở nhiệt độ cao các nguyên liệu AR và dầu thô Bạch Hổ trên Ecat hiện hữu có thể thu được 24 - 26% lượng olefin  $C_2 - C_4$  ở 650°C. Việc kết hợp ZSM-5 với Ecat giúp tăng lượng olefin  $C_2 - C_4$  lên đến hơn 30% với hơn 16% hiệu suất propylene. Kết quả này cho thấy khả năng thay đổi mạnh mẽ cơ cấu của sản phẩm của quá trình lọc dầu sang hướng tạo sản phẩm chính là nguyên liệu cho hóa dầu.

Tuy nhiên việc tăng nhiệt độ cracking quá cao hoặc sử dụng quá nhiều ZSM-5 cũng dẫn đến việc tăng mạnh khí khô và giảm hiệu suất xăng. Do đó, để tiếp tục tối ưu hiệu quả kinh tế thì việc xác định điều kiện vận hành phù hợp cũng như gia tăng hiệu quả của xúc tác theo hướng tối ưu hệ thống lỗ xốp để giảm thiểu sự hình thành khí khô là cần thiết.

Nghiên cứu cũng cho thấy tiềm năng rất lớn của quá trình cracking trực tiếp dầu thô Bạch Hổ ở nhiệt độ cao. So với nguyên liệu AR truyền thống thì quá trình cracking dầu thô cho thấy nhiều ưu điểm thể hiện qua hiệu suất của sản phẩm đồng thời tiết kiệm được năng lượng tiêu thụ do bỏ qua giai đoạn chưng cất dầu thô.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] Faisal M. Alotaibi, Sergio González-Cortés, Mohammed F. Alotibi, Tiancun Xiao, Hamid Al-Megren, Guidong Yang, and Peter P. Edwards, "Enhancing the production of light olefins from heavy crude oils: Turning challenges into opportunities", *Catalysis Today*, Vol. 317, No. 1, pp. 86 - 98, 2018. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.02.018.
- [2] Wang Xieqing, Xie Chaogang, Li Zaiting, and Zhu Genquan, "Catalytic processes for light olefin production", *Practical Advances in Petroleum Processing*. Springer, New York, 2006, pp. 149 - 168.
- [3] Sulaiman Al-Khattaf, Mian Rahat Saeed, Abdullah Aitani, and Michael T. Klein, "Catalytic cracking of light crude oil to light olefins and naphtha over E-Cat and MFI: Microactivity test versus advanced cracking evaluation and the effect of high reaction temperature", *Energy & Fuels*, Vol. 32, No. 5, pp. 6189 - 6199, 2018. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b00691.
- [4] Le Phuc Nguyen, Tran Van Tri, Ngo Thuy Phuong, Luong Ngoc Thuy, Vo Nguyen Xuan Phuong, and Dang Thanh Tung, "Modification of a ZSM-5 catalyst by La for use in fluid catalytic cracking", *Petroleum Science and Technology*, Vol. 37, No. 14, pp. 1713 - 1721, 2019. DOI: 10.1080/10916466.2019.1602643.
- [5] Sunil Mehla, Somanath Kukade, Pramod Kumar, P.V.C. Rao, G. Sriganesh, and R. Ravishankar, "Fine tuning H-transfer and  $\beta$ -scission reactions in VGO FCC using metal promoted dual functional ZSM-5", *Fuel*, Vol. 242, pp. 487 - 495, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.01.065.
- [6] A. Aitani, T. Yoshikawa, and T. Ino, "Maximization of FCC light olefins by high severity operation and ZSM-5 addition", *Catalysis Today*, Vol. 60, pp. 111 - 117, 2000. DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00322-9.
- [7] A. Farshi and H.R. Abri, "The addition of ZSM-5 to a fluid catalytic cracking catalyst for increasing olefins in fluid catalytic cracking light gas", *Petroleum Science and Technology*, Vol. 30, No. 12, pp. 1285 - 1295, 2012. DOI: 10.1080/10916466.2010.497789.
- [8] Xianghai Meng, Chunming Xu, Jinsen Gao, and Li Li, "Studies on catalytic pyrolysis of heavy oils: Reaction behaviors and mechanistic pathways", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 294, No. 2, pp. 168 - 176, 2005. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.07.033.
- [9] Yuanjun Che, Meng Yuan, Yingyun Qiao, Qin Liu, Jinhong Zhang, and Yuanyu Tian, "Fundamental study

of hierarchical millisecond gas-phase catalytic cracking process for enhancing the production of light olefins from vacuum residue”, *Fuel*, Vol. 237, pp. 1 - 9, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.09.088.

[10] Akram A. Al-Absi, Abdullah M. Aitani, and Sulaiman S. Al-Khattaf, “Thermal and catalytic cracking of whole crude oils at high severity”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 145, 2020. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.104705.

[11] Le Phuc Nguyen, Tran Van Tri, Phan Trung Tuan, Ngo Thuy Phuong, and Luong Ngoc Thuy,

“Efficient processing of crude oil using direct cracking at high temperatures over modified FCC catalysts”, *Petroleum Science and Technology*, 2022. DOI: 10.1080/10916466.2022.2116048.

[12] Avelino Corma, Elena Corresa, Yannick Mathieu, Laurent Sauvanaud, Saad Al-Bogami, Musaed Ghrami, and Abdennour Bourane, “Crude oil to chemicals: Light olefins from crude oil”, *Catalysis Science & Technology*, Vol. 7, No. 1, pp. 12 - 46, 2017. DOI: 10.1039/c6cy01886f.

---

## DIRECT PROCESSING OF BACH HO CRUDE OIL BY HIGH TEMPERATURE CATALYTIC CRACKING AT LABORATORY SCALE

**Le Phuc Nguyen, Tran Van Tri, Ngo Thuy Phuong, Luong Ngoc Thuy, Phan Trung Tuan**

Vietnam Petroleum Institute

Email: nguyentp.pvpro@vpi.pvn.vn

### Summary

The direct crackings of Bach Ho crude oil and atmosphere residue over equilibrium FCC catalyst (Ecat) and Ecat combined with ZSM-5 were carried out at 520 - 650 °C to increase light olefin yield (C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> olefins). When increasing the temperature from 520 - 620 °C, the yield of light olefin increased by 8 - 9%wt for both Bach Ho crude oil and atmosphere residue. At 650 °C, up to 24 - 26% light olefins can be obtained. The addition of ZSM-5 enhances the conversion of gasoline to light olefins, increasing the total yields of C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> olefins to 30% with 16% propylene. However, raising the temperature too high or adding ZSM-5 too much will produce a large amount of undesirable product, dry gas.

**Key words:** Atmosphere residue, Bach Ho crude oil, catalytic cracking, light olefins, SCT-MAT, ZSM-5.