

Công nghệ Reforming xúc tác trong lọc dầu

Công nghệ Reforming xúc tác thường dùng nguyên liệu là phân đoạn (của quá trình chưng cất khí quyển hay của các quá trình chế biến thứ cấp khác) có chỉ số octane thấp, không đáp ứng tiêu chuẩn xăng thương phẩm dùng cho các động cơ có tỷ số nén được thiết kế ngày càng cao. Công nghệ Reforming dùng xúc tác đa chức năng: chức hydro-dehydro hóa do kim loại đảm nhiệm (chủ yếu là Pt), được mang trên chất mang acid (thông thường dùng là gama oxyt nhôm $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, để tăng tốc các phản ứng theo cơ chế ion cacboni như isomer hoá, vòng hóa, hydrocracking).

Với sự phát triển nhanh chóng của công nghiệp xe hơi trong những năm 30, nhu cầu về xăng tăng cao cả về chất lượng lẫn số lượng nên công nghệ reforming xúc tác đã ra đời thay thế cho công nghệ reforming nhiệt.

Công nghệ reforming xúc tác với lớp xúc tác cố định đầu tiên được áp dụng trong công nghiệp năm 1940 ở Mỹ và khi đó dùng xúc tác molipden $\text{MoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nhằm thu được xăng có RON bằng 80. Loại xúc tác này rẻ tiền, bền với lưu huỳnh, nhưng hoạt tính không cao nên quá trình reforming phải thực hiện ở chế độ cứng (vận tốc thể tích thấp vào khoảng 0,5h-1, nhiệt độ vận hành cao vào khoảng 3400C). Ở điều kiện này, các phản ứng hydrocracking xảy ra mạnh. Để tăng độ chọn lọc của quá trình phải duy trì áp suất thấp. Nhưng sự giảm áp suất lại thúc đẩy quá trình tạo cốc, do vậy tuổi thọ của xúc tác không dài. Vì thế quá trình này không được tiếp tục phát triển.

Trong thế chiến thứ hai, nhiều nước có hệ thống reforming xúc tác để thu hồi toluene sản xuất thuốc nổ. Trong những năm đầu của chiến tranh, nhu cầu về xăng máy bay, ô tô và toluene giảm đáng kể, sự phát triển reforming xúc tác có phần chững lại, sau đó do sự phát triển của công nghiệp xe hơi với tỷ số nén của động cơ ngày càng cao, nhu cầu về một loại xăng có chất lượng cao trở nên cấp thiết.

Năm 1949, hãng UOP (Mỹ) đưa vào sử dụng công nghệ reforming xúc tác (quá trình Platforming) với chất xúc tác là Pt trên chất mang là Al_2O_3 được clo hoá với hoạt tính xúc tác cao. Quá trình được tiến hành ở áp suất 70 bar, xúc tác được tái sinh trong thời gian vài tháng. Hàm lượng Pt trong xúc tác từ 0,2 - 0,6% m. Do độ acid của Al_2O_3 giảm dần nên cần phải tiến hành clo hoá để tăng độ acid. Quá trình này còn có tên gọi là Semi-Régénératif (SRRC). Có thể nói rằng công nghệ reforming UOP là dấu son khởi điểm cho những thiết bị reorming cùng kiểu ra đời tiếp theo.

Từ 1950 - 1960 có rất nhiều quá trình reforming xúc tác được phát triển từ xúc tác Pt, chất xúc tác sử dụng là Pt/silice alumine, được gọi là xúc tác một chức kim loại, đã giảm áp suất vận hành của thiết bị xuống còn 30 bar. Mục đích của việc thêm kim loại vào là để tăng hoạt tính cho xúc tác hoặc giảm giá thành xúc tác. Tất cả các quá trình reforming xúc tác trên đây đều sử dụng thiết bị phản ứng với lớp xúc tác cố định nên nó phải định kỳ dừng làm việc để tái sinh xúc tác bị cốc hoá. Một số quá trình sử dụng reactor có đường van song song để dễ tái sinh xúc tác ở từng reactor riêng biệt mà không cần phải dừng làm việc toàn bộ hệ thống (quá trình Power Former). Xúc tác hai chức kim loại (bimétallique) đã được cải tiến sau năm 1960 có độ bền cao, chống lại sự tạo cốc đã góp phần nâng cao chất lượng sản phẩm, đồng thời giảm áp suất vận hành của thiết bị còn 10 bar.

Đầu những năm 1970, một cải tiến nổi bật của quá trình reforming xúc tác đó là sự ra đời của quá trình có tái sinh liên tục xúc tác của UOP và tiếp theo là của IFP. Xúc tác bị cốc hoá được tháo ra liên tục khỏi thiết bị phản ứng (reactor) và được đưa quay trở lại thiết bị phản ứng sau khi đã được tái sinh trong thiết bị tái sinh riêng. Quá trình này được gọi là quá trình tái sinh liên tục xúc tác (CCR-Continuous Catalyst Regeneration, RRC-Régénératif). Nhờ khả năng tái sinh liên tục, xúc tác ít bị cốc hoá, và nhờ giảm áp mà hiệu suất thu hydrocarbon thơm và H_2 tăng lên đáng kể.

Năm 1988, UOP tiếp tục giới thiệu quá trình Platforming tái sinh xúc tác liên tục thế hệ thứ hai mà đặc điểm chính là thiết bị Lock Hopper không dùng van, hoạt động ở áp suất cao. Thiết bị thế hệ mới này cho phép phục hồi gần như hoàn toàn hoạt tính xúc tác chỉ hao hụt khoảng 0,02%/m, tăng cường khả năng sản xuất xăng và khí hydro.

Ngày nay, quá trình CCR với áp suất siêu thấp, có thể làm việc ở áp suất 3,5at. Hầu như tất cả các quá trình reforming xúc tác mới được xây dựng đều là quá trình CCR. Các hãng đi đầu trong quá trình này là UOP và IFP, đến năm 1996 UOP đã có 139 nhà máy và IFP có 48 nhà máy CCR.

Sau một thời gian dài phát triển, công nghiệp lọc hoá dầu đã thiết lập công nghệ mới có khả năng reforming chọn lọc khí hóa lỏng và naphtha nhẹ thành các cấu tử có chỉ số octane cao cho phép pha trộn tạo xăng có chất lượng cao và các sản phẩm hydrocarbon thơm. Khí hoá lỏng trở thành một vấn đề lớn của lọc dầu vì khí hoá lỏng đã vượt quá mức tiêu thụ và trở nên khó bán trên thị trường, naphtha nhẹ cũng thừa do số lượng trộn vào xăng có chỉ số octane cao ngày một giảm xuống do có trị số octane quá thấp.

Năm 1997, UOP cho ra đời “New Reforming”. Xúc tác sử dụng cho công nghệ mới của UOP là zeolit, xúc tác này có tính chọn lọc hình học cho quá trình vòng hoá. Tính chọn lọc hình học của zeolit làm hạn chế kích thước phân tử của các hợp chất sản phẩm trung gian và cho sản phẩm chủ yếu là hydrocarbon thơm một vòng. So với các phản ứng reforming bình thường khác, quá trình “New Reforming” tạo cốc bám trên xúc tác nhiều hơn do đó việc tái sinh xúc tác phải áp dụng công nghệ CCR hay sử dụng lò dự trữ. Hãng BP và UOP tập trung phát triển quá trình Cyclar với nguyên liệu là LPG và ở Arap Xêut đã xây dựng nhà máy “New Reforming” đầu tiên của Chiyoda (Nhật Bản) với năng suất đến 47.000 thùng/ngày. Hãng Chiyoda và Mitsubishi phát triển quá trình Z-former mà xúc tác là zeolit được chế tạo cùng với silicat kim loại và chất liên kết đặc biệt. Xúc tác có độ bền vật lý tuyệt vời, có thể tái sinh nhiều lần và cho năng suất cao với thời gian làm việc suốt cả năm. Với công nghệ này trong phân xưởng có thêm thiết bị phản

ứng đoạn nhiệt dự trữ để đốt cốc lắng trên xúc tác khi tái sinh, quá trình tái sinh đơn giản như quá trình tái sinh gián đoạn. Cũng dùng nguyên liệu là naphtha nhẹ, hãng CRC đã thiết kế quá trình Aromax ở Mỹ, Nhật, Ả-rập Xê-út. Tương tự hãng IFP cũng dùng nguyên liệu naphtha nhẹ thiết kế quá trình Aroforming. Hãng Mobil cũng đã đưa ra công nghệ cho quá trình Mz Forming mà nguyên liệu là naphtha nhẹ, naphtha nhiều olefin.

Bảng: Các hãng đi đầu trong quá trình reforming xúc tác.

Tên trình	quá thiết kế	Hãng	Loại Reactor	Loại xúc tác	Loại xúc sinh	Tái gián đoạn
PlatFormer		UOP	định	Xúc tác cố 0,75	R11-R12 Pt=0,375-sinh đoạn	Tái gián đoạn
PowerFormer		Exxon	định	Xúc tác cố BO (Pt, Re)	KX, RO, sinh đoạn	Tái gián đoạn
IFP Reformer		IFP	định	Xúc tác cố 0,6)	RG 400 Pt (0,2-sinh đoạn	Tái gián đoạn
Maona Former		Engelhard	định	Xúc tác cố (Pt=0,6)	RD.150 sinh đoạn E.500	Tái gián đoạn
Reni Former		CRC	định	Xúc tác cố	F (Pt, Re)sinh đoạn	Tái gián đoạn

CCR
Platformer

UOP

Xúc tác
chuyển động

R 16, 20
Pt, Re

Tái
liên
sinh
tục

Aromizer

IFP

Xúc tác
chuyển động

Pt, Re

Tái
liên
sinh
tục