

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

TRƯƠNG THANH TÂM

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP, BIẾN TÍNH VẬT LIỆU
MAO QUẢN TRUNG BÌNH SBA-15 LÀM XÚC TÁC
CHO QUÁ TRÌNH CRACKING PHÂN ĐOẠN DẦU NẶNG**

Chuyên ngành: Kỹ thuật Hóa học

Mã số: 62520301

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

- 1. PGS.TS. LÊ VĂN HIẾU**
- 2. PGS.TS. VÕ VIỄN**

HÀ NỘI – 2014

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến PGS.TS Lê Văn Hiếu và PGS.TS Võ Viễn đã tận tình hướng dẫn và giúp đỡ tôi hoàn thành luận án này.

Tôi xin chân thành cảm ơn các Thầy, Cô giáo Bộ môn CN Hữu cơ – Hóa dầu, Viện Kỹ thuật Hóa học và các Thầy, Cô, bạn bè đồng nghiệp ở Phòng thí nghiệm Công nghệ lọc hoá dầu và Vật liệu xúc tác hấp phụ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin được cảm ơn Ban giám hiệu, Khoa Hóa học Trường Đại học Quy Nhơn đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt thời gian thực hiện đề tài nghiên cứu.

Cuối cùng, xin bày tỏ lòng cảm ơn sâu sắc tới gia đình, người thân và bạn bè đã giúp đỡ, động viên tôi trong quá trình nghiên cứu, thực hiện luận án.

TÁC GIẢ LUẬN ÁN
TRƯƠNG THANH TÂM

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi. Các số liệu và kết quả nêu trong luận án là trung thực, được các đồng tác giả cho phép sử dụng và chưa từng công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Hà Nội, ngày 18 tháng 6 năm 2014

TÁC GIẢ LUẬN ÁN

TRƯƠNG THANH TÂM

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	i
LỜI CAM ĐOAN	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT VÀ KÝ HIỆU	vii
DANH MỤC BẢNG BIỂU	ix
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ	xi
ĐẶT VẤN ĐỀ	1
Chương 1	4
TỔNG QUAN TÀI LIỆU	4
1.1. VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH TRẬT TỰ	4
1.1.1. Giới thiệu vật liệu MQTBTT	4
1.1.2. Phân loại vật liệu MQTBTT	5
1.1.3. Cơ chế hình thành vật liệu MQTBTT	6
1.2. VẬT LIỆU MQTBTT SBA-15	10
1.2.1. Giới thiệu vật liệu MQTBTT SBA-15	10
1.2.1.1. Tổng hợp và đặc trưng	10
1.2.1.2. Biến tính vật liệu mao quản trung bình	15
1.2.2. Ứng dụng của vật liệu MQTBTT SBA-15	18
1.2.2.1. Hấp phụ	18
1.2.2.2. Xúc tác	18
1.2.2.3. Điều chế vật liệu mới	19
1.3. TỔNG QUAN VỀ XÚC TÁC Al-SBA-15 VÀ SO ₄ ²⁻ /Zr-SBA-15 TRÊN THẾ GIỚI VÀ Ở VIỆT NAM.....	19
1.3.1. Trên thế giới	19
1.3.2. Ở Việt Nam	22
1.4. QUÁ TRÌNH CRACKING	23
1.4.1. Quá trình cracking xúc tác	23
1.4.1.1. Bản chất và cơ chế của quá trình cracking xúc tác.....	23
1.4.1.2. Xúc tác của quá trình cracking	28

1.4.2. Quá trình cracking oxy hóa	30
1.4.3. Tổng quan về xúc tác cho quá trình cracking dầu nặng trên thế giới và ở Việt Nam	31
1.4.3.1. Trên thế giới	31
1.4.3.2. Ở Việt Nam	32
Chương 2	34
THỰC NGHIỆM	34
2.1. TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ SBA-15	34
2.1.1. Hóa chất	34
2.1.2. Tổng hợp vật liệu	34
2.1.2.1. Tổng hợp vật liệu SBA-15	34
2.1.2.2. Tổng hợp xúc tác hệ Al-SBA-15	35
2.1.2.3. Tổng hợp xúc tác hệ $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$	37
2.1.2.4. Tổng hợp xúc tác hệ Zr-Fe-SBA-15 và Al-Zr-Fe-SBA-15	40
2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	41
2.2.1. Các phương pháp đặc trưng cấu trúc vật liệu	41
2.2.1.1. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD)	41
2.2.1.2. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp phụ N_2	41
2.2.1.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và phân tích năng lượng tán xạ tia X (EDX)	44
2.2.1.4. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	44
2.2.1.5. Phương pháp khử hấp phụ NH_3 theo chương trình nhiệt độ (TPD- NH_3)	45
2.2.1.6. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)	46
2.2.1.7. Phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại và khả kiến (UV-Vis)	46
2.2.1.8. Phương pháp phân tích nhiệt	47
2.2.1.9. Phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS)	48
2.2.2. Hệ thống nghiên cứu đánh giá hoạt tính xúc tác cracking MAT 5000 – Zeton – Canada	48
Chương 3	51
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	51
3.1. TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VẬT LIỆU XÚC TÁC	51

3.1. 1. Tổng hợp và đặc trưng cấu trúc vật liệu nền SBA-15	51
3.1.2. Tổng hợp và đặc trưng vật liệu MQTB Al-SBA-15	54
3.1.2.1. Ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp vật liệu (trực tiếp, gián tiếp) đến cấu trúc và tính axit của xúc tác	54
3.1.2.2. Ảnh hưởng của dung môi đến quá trình tổng hợp	59
3.1.2.3. Ảnh hưởng của thời gian thủy phân muối Al-iso	60
3.1.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu	61
3.1.2.5. Tổng hợp và đặc trưng vật liệu MQTB Al-SBA-15 với các tỷ lệ Al/Si khác nhau	62
3.1.2.6. Đánh giá hoạt tính xúc tác Al-SBA-15 tổng hợp gián tiếp trên phản ứng cracking cumen	67
3.1.3. Tổng hợp và đặc trưng vật liệu MQTB SZ-SBA-15	69
3.1.3.1. Ảnh hưởng của pH	69
3.1.3.2. Tổng hợp xúc tác Zr-SBA-15 bằng các chất điều chỉnh pH khác nhau ..	70
3.1.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu	71
3.1.3.4. Tổng hợp trực tiếp xúc tác SZ-SBA-15 với các tỷ lệ Zr/Si khác nhau ...	73
3.1.3.5. Tổng hợp gián tiếp xúc tác SZ-SBA-15 với các tỷ lệ Zr/Si khác nhau ...	78
3.1.3.6. Đánh giá hoạt tính xúc tác SZ-SBA-15-TT và SZ-SBA-15-GT bằng phản ứng cracking cumen	83
3.1.4. Tổng hợp và đặc trưng vật liệu MQTB Zr-Fe-SBA-15 và Al-Zr-Fe-SBA-15 ..	87
3.2. ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH VÀ ĐỘ CHỌN LỌC CỦA XÚC TÁC Al-SBA-15 VÀ SZ-SBA-15 BẰNG PHẢN ỨNG CRACKING PHÂN ĐOẠN DẦU NẶNG ...	95
3.2.1. Xúc tác Al-SBA-15	96
3.2.2. Xúc tác SZ-SBA-15	96
3.2.3. Xúc tác Al-Zr-Fe-SBA-15	98
3.3. ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH, ĐỘ CHỌN LỌC CỦA XÚC TÁC Al-Zr-Fe-SBA- 15 BẰNG PHẢN ỨNG CRACKING OXY HÓA PHÂN ĐOẠN DẦU NẶNG ...	100
3.3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình oxidative cracking trên xúc tác Al-Zr-Fe-SBA-15	101

3.3.1.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng	101
3.3.1.2. Ảnh hưởng của tốc độ không gian nạp liệu	102
3.3.1.3. Ảnh hưởng của lưu lượng hơi nước	103
3.3.1.4. Ảnh hưởng của hàm lượng Al_2O_3	104
3.3.2. Khảo sát độ bền của xúc tác tối ưu	107
KẾT LUẬN	110
ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN	112
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ	113
TÀI LIỆU THAM KHẢO	114
PHỤ LỤC	131

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT VÀ KÝ HIỆU

APTES	3-aminopropyltriethoxysilane
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Bruanuer – Emmett – Teller
BJH	Brunauer – Joyner – Halenda
BTX	Benzen-Toluen-Xylen
$C_n^=$	Hydrocacbon olefin có n cacbon trong mạch
DTA	Differential Thermal Analysis
ĐHCT	Định hướng cấu trúc
EDX	Energy – Dispersive A-ray spectroscopy
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FO	Fuel Oil
HCO	Heavy Cycle Oil
HDS	Hydrodesulfurization
HĐBM	Hoạt động bề mặt
IR	Infrared spectrum
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Hiệp hội hóa học cơ bản và ứng dụng quốc tế)
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LCO	Light Cycle Oil
M41S	Họ vật liệu mao quản trung bình gồm MCM-41, MCM-48, MCM-50
MAS NMR	Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy
MAT	Micro Activity Test (Đánh giá hoạt tính xúc tác ở quy mô phòng thí nghiệm)
MCM-41	Mobil Composition of Matter No.41
MPTMS	3-mercaptopropyl trimethoxysilane
MQTB	Mao quản trung bình
MQTBTT	Mao quản trung bình trật tự
NBB	Nanometric Building Block

NMR	Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy
P123	Chất định hướng cấu trúc (Poly(ethylen oxit)-poly(propylen oxit)-poly(ethylen oxit), Pluronic EO _y PO _x EO _y)
RFCC	Residue Fluid Catalytic Cracking
RGA	Refinery Gas Analysis
SBA-15	Santa Barbara Amorphous – 15
SEM	Scanning Electron Microscopy
SIMDIST	Simulated Distillation
TEM	Transmission Electron Microscopy
TEOS	Tetraethoxysilane
TGA	Thermogravimetric Analysis
TMOS	Tetramethoxysilane
TPD	Temperature Programmed Desorption
UV-Vis	Tử ngoại – Khả kiến
WHSV	Weight Hourly Space Velocity
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction
ZSM-5	Zeolit ZSM-5 có mã cấu trúc quốc tế là MFI

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1.	Một số tương tác giữa các cấu tử trong quá trình hình thành vật liệu MQTBTT	8
Bảng 1.2	Ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp (chất ĐHCT và nhiệt độ) đến sản phẩm tổng hợp	13
Bảng 2.1.	Các loại hóa chất sử dụng chính trong luận án	34
Bảng 2.2.	Ký hiệu các mẫu xúc tác hệ Al-SBA-15 bằng phương pháp gián tiếp ở các điều kiện khác nhau	37
Bảng 2.3.	Ký hiệu các mẫu xúc tác $SO_4^{2-}/Zr-SBA-15$ tổng hợp được	39
Bảng 2.4.	Các thông số kỹ thuật của nguyên liệu dầu phân đoạn nặng	49
Bảng 3.1.	Các thông số cấu trúc của vật liệu SBA-15	53
Bảng 3.2.	Một số tính chất bề mặt của vật liệu Al-SBA-15-TT và Al-SBA-15-GT	57
Bảng 3.3.	Số liệu TPD-NH ₃ của các mẫu Al-SBA-15TT và Al-SBA-15GT	58
Bảng 3.4.	Số liệu phân tích nguyên tố của các mẫu Al-SBA-15GT với các tỷ lệ Al/Si khác nhau	65
Bảng 3.5.	Một số tính chất bề mặt của các mẫu Al-SBA-15GT với các tỷ lệ Al/Si khác nhau	65
Bảng 3.6.	Số liệu TPD-NH ₃ của các xúc tác Al-SBA-15GT theo các tỷ lệ Al/Si khác nhau	66
Bảng 3.7.	Thông số cấu trúc của vật liệu SZ-SBA-15-TT1(x)	75
Bảng 3.8.	Số liệu TPD-NH ₃ của các mẫu xúc tác SZ-SBA-15-TT1(x), với x là tỷ lệ Zr/Si	78
Bảng 3.9.	Thông số cấu trúc của vật liệu SZ-SBA-15GT(x) tổng hợp bằng phương pháp gián tiếp	80
Bảng 3.10.	Số liệu TPD-NH ₃ của các mẫu xúc tác SZ-SBA-15-GT(x), với x là tỷ lệ Zr/Si	83
Bảng 3.11.	Quan hệ “lnr – 1/T” của mẫu xúc tác SZ-SBA-15-TT(0,2)	85
Bảng 3.12.	Quan hệ “lnr – 1/T” của mẫu xúc tác SZ-SBA-15-GT(0,1)	86
Bảng 3.13.	Thông số cấu trúc của Zr-Fe-SBA-15 và Al-Zr-Fe-SBA-15	90
Bảng 3.14.	Kết quả TPD-NH ₃ của Zr-Fe-SBA-15 và Al-Zr-Fe-SBA-15	92