

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG HỆ XÚC TÁC HYDROTALCITE HAI THÀNH PHẦN Mg-Al CHO PHẢN ỨNG DECACBOXYL HÓA DẦU DỪA THU HYDROCARBON

Nguyễn Khánh Diệu Hồng<sup>1,\*</sup>, Hoàng Ngọc Dũng<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội

<sup>2</sup>Tập đoàn Xăng dầu Việt Nam

\*Email: dieuhong\_bk@yahoo.com

Đến Tòa soạn: 13/2/2014; Chấp nhận đăng: 9/10/2014

## TÓM TẮT

Bài báo này đề cập đến việc chế tạo 4 loại xúc tác trên cơ sở hydrotalcite với các tỉ lệ Mg/Al thay đổi từ 2/1 đến 6/1 theo phương pháp đồng kết tủa. Các hệ xúc tác được hoạt hóa tại 500 °C và kiểm tra hoạt tính đối với quá trình decacboxyl hóa dầu dừa. Hoạt tính của các xúc tác được đánh giá qua hiệu suất tạo sản phẩm lỏng có nhiệt độ sôi trong khoảng 180 - 300 °C – gần tương đương với phân đoạn kerosen khoáng. Các kết quả chỉ ra hệ xúc tác có tỉ lệ Mg/Al bằng 3/1 cho hoạt tính cao nhất với hiệu suất phân đoạn mong muốn đạt 25,2 % tính theo khối lượng dầu dừa đưa vào. Hệ xúc tác này có tính chất của một hệ oxit phức hợp giữa MgO và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, trong đó các kim loại phân bố đồng đều. Các đặc trưng của xúc tác được đánh giá theo các phương pháp như XRD, FT-IR, SEM và EDX.

*Từ khóa:* dầu dừa, decacboxyl hóa, hydrotalcite, đồng kết tủa.

## 1. MỞ ĐẦU

Các vật liệu dạng hydrotalcite đang ngày càng có nhiều ứng dụng do có nhiều tính chất đặc thù: cấu trúc đồng đều và có tính trật tự cao của các lớp kiểu brucite hay hỗn hợp oxit, tính axit-bazơ hay tính oxi hóa-khử có thể thay đổi dễ dàng bằng cách bổ sung hàm lượng các kim loại khác nhau, tính “nhớ” cấu trúc và tăng diện tích bề mặt riêng sau quá trình nung... [1 - 4]. Trong vai trò xúc tác, có nhiều nghiên cứu trên thế giới sử dụng loại vật liệu này cho các quá trình reforming hơi nước etanol, phân hủy N<sub>2</sub>O, trao đổi este các dầu mỡ động thực vật, dehydro hóa etyl benzene... [5 - 8]. Có một ứng dụng rất mới của vật liệu dạng hydrotalcite là làm xúc tác cho quá trình decacboxyl hóa và đã được công bố trên một số báo cáo trên thế giới [9 - 11]. Ưu điểm của loại vật liệu dạng hydrotalcite này là có các tâm hoạt tính bazơ thay vì sử dụng các tâm hoạt động có tính axit mạnh của các zeolit có thể làm gãy mạch do phản ứng cracking thứ cấp [11, 12]. Phản ứng decacboxyl hóa dầu mỡ động thực vật tạo ra những nguồn hydrocarbon xanh có thể ứng dụng làm nhiên liệu hoặc dung môi, do đó ứng dụng được các vật liệu dạng hydrotalcite với các tâm hoạt tính phù hợp sẽ là hướng đi mới hiệu quả và kinh tế, có thể ứng

dụng trong công nghiệp sản xuất. Phản ứng decarboxyl hóa có hai xu hướng chủ yếu là các quá trình decarboxyl hóa không có  $H_2$  và trong dòng  $H_2$ . Do có khả năng biến tính bằng cách bổ sung kim loại vào trong cấu trúc dạng hydrotalcite nên cả hai xu hướng trên đều có thể thực hiện được. Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng hệ xúc tác dạng hydrotalcite hai kim loại Mg-Al cho phản ứng decarboxyl hóa dầu dừa trong điều kiện không có  $H_2$  để tổng hợp các hydrocarbon lỏng nằm chủ yếu trong phân đoạn kerosen với mục đích pha chế với nhiên liệu phản lực thương mại. Một báo cáo trước đây của chúng tôi [13] đã thử nghiệm sơ bộ hoạt tính của hệ xúc tác dạng hydrotalcite này và cho kết quả tốt, bài báo này có mục đích tìm ra hệ xúc tác tối ưu với các đặc trưng hóa lý quan trọng của nó. Hydrocarbon tổng hợp được có thể gọi là hydrocarbon “xanh” do trong thành phần hầu như không có S, nhiệt trị rất cao có được từ cấu trúc mạch parafin thẳng của các gốc axit béo có trong nguyên liệu dầu dừa.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Tổng hợp xúc tác dạng hydrotalcite hai kim loại Mg-Al

Xúc tác dạng hydrotalcite được tổng hợp thông qua phương pháp đồng kết tủa giữa hai muối chứa hai kim loại thành phần là  $Mg(NO_3)_2$  và  $Al(NO_3)_3$  để tạo ra cấu trúc hydrotalcite: Đầu tiên, một lượng nhất định của hai muối  $Mg(NO_3)_2$  và  $Al(NO_3)_3$  được hòa tan vào 200 ml nước cất theo các tỉ lệ khác nhau của Mg/Al (2/1, 3/1, 4/1 và 6/1). Sau đó, dung dịch tạo thành được nhỏ từ từ với tốc độ 5 ml/phút vào 400 ml dung dịch chứa 400 mmol  $Na_2CO_3$ , đồng thời khuấy trộn mạnh hỗn hợp pha trộn. Sau đó, hỗn hợp được đưa vào trong bình kín và gia nhiệt lên 65 °C, làm già trong thời gian 18 giờ không có khuấy. Trong suốt quá trình, điều chỉnh pH = 10 bằng cách thêm từ từ từng giọt dung dịch NaOH 1M. Chất rắn kết tủa sau đó được lọc bằng phễu lọc và rửa bằng 750 ml nước cất nóng (chia làm 7 lần) và sấy khô tại 80 °C trong 16 giờ. Vật liệu sau khi sấy được nghiền mịn trước khi nung tại 500 °C trong thời gian 6 giờ để tạo thành xúc tác. Xúc tác sau đó được đem đi đặc trưng các tính chất hóa lý và thử hoạt tính để lựa chọn hệ xúc tác tối ưu nhất cho phản ứng decarboxyl hóa dầu dừa. Kí hiệu các mẫu xúc tác được đưa ra trong Bảng 1.

Bảng 1. Kí hiệu mẫu và tỉ lệ thành phần Mg, Al trong mẫu.

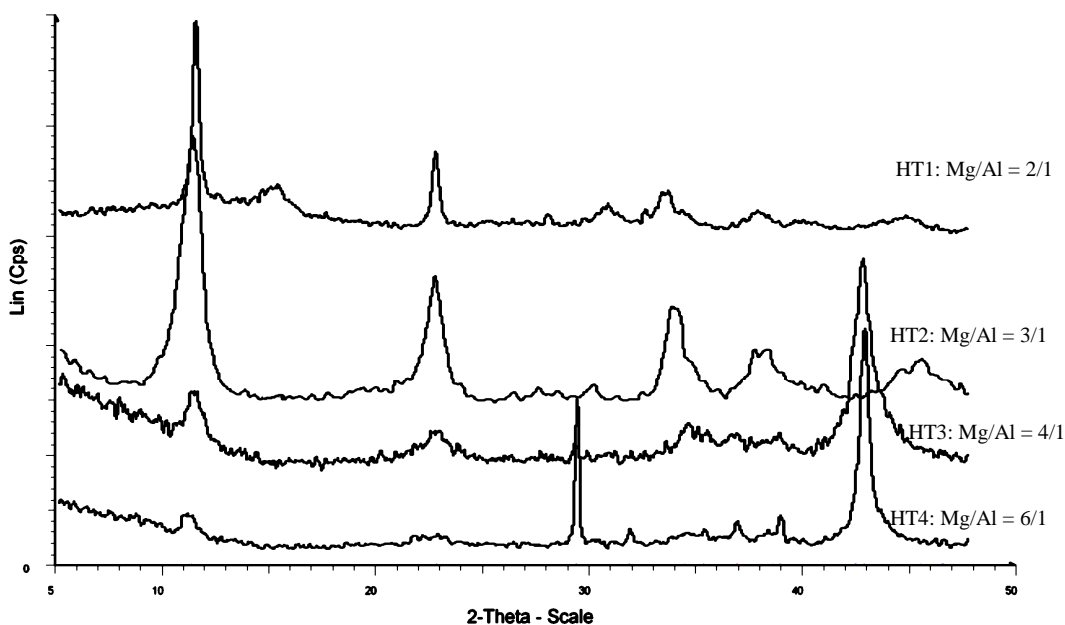
TT	Kí hiệu mẫu	Tỉ lệ Mg/Al trong mẫu
1	HT1	2/1
2	HT2	3/1
3	HT3	4/1
4	HT4	6/1

### 2.2. Thực hiện phản ứng decarboxyl hóa dầu dừa

Phản ứng được thực hiện trên các hệ xúc tác với các tỉ lệ Mg/Al khác nhau (từ 2/1 đến 6/1 như phần trên). Các điều kiện thực hiện được giữ không đổi như sau: Nhiệt độ 400 °C trong bình kín, thời gian 4 giờ, tốc độ khuấy 400 vòng/ phút, tỉ lệ khối lượng nguyên liệu/xúc tác là 20/1, lượng nguyên liệu dầu dừa là 200 g, áp suất tự sinh. Sau thời gian phản ứng, làm nguội hỗn hợp sản phẩm đồng thời để lắng xúc tác, sau đó gạn lọc sản phẩm, chưng cất để tách các phân đoạn. Hiệu quả của quá trình được đánh giá dựa trên khối lượng của phân đoạn nằm trong giới hạn nhiệt độ sôi của nhiên liệu phản lực thương phẩm Jet A1 theo TCVN (180-300 °C).

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Phổ XRD



Hình 1. Phổ XRD của xúc tác dạng hydrotalcite khi thay đổi tỉ lệ Mg/Al.

Hình 1 thể hiện phổ XRD của các mẫu xúc tác dạng hydrotalcit tổng hợp được với các tỉ lệ ban đầu của Mg/Al khác nhau (2/1, 3/1, 4/1 và 6/1), với các kí hiệu là HT1, HT2, HT3 và HT4 tương ứng. Các kết quả cho thấy hai mẫu đầu HT1 và HT2 (với tỉ lệ Mg/Al lần lượt là 2/1 và 3/1) xuất hiện đa số các pic đặc trưng cho vật liệu dạng hydrotalcite tinh khiết [6] có công thức hợp thức  $Mg_{0,667}Al_{0,333}(OH)_2(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$  tại các góc  $2\theta = 11,4^\circ; 23,2^\circ; 34,8^\circ; 39,1^\circ$  và  $41,3^\circ$  với cường độ pic đặc trưng cao, đường nền phổ thấp chứng tỏ hydrotalcite đã được tổng hợp thành công với độ tinh thể cao. Ngoài ra, trong phổ XRD của HT1 có xuất hiện pic đặc trưng của vật liệu Shelkovite [14], có công thức hợp thức  $Mg_7(CO_3)_5(OH)_4 \cdot 24H_2O$  tại các góc  $2\theta = 15,2^\circ$ ...tuy nhiên cường độ rất thấp so với cường độ pic đặc trưng của hydrotalcite, còn mẫu HT2 không thấy xuất hiện pha này. Các pic đặc trưng cho hydrotalcite của mẫu HT2 cũng có cường độ mạnh hơn so với mẫu HT1. Điều này chứng tỏ rằng pha hydrotalcite tạo ra khi tỉ lệ Mg/Al ban đầu bằng 3/1 lớn hơn và có độ tinh khiết cao hơn so với trường hợp tỉ lệ Mg/Al ban đầu chỉ là 2/1.

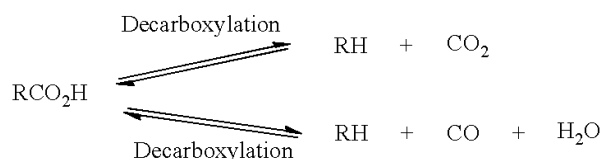
Phổ XRD của các mẫu HT3 và HT4 với các tỉ lệ Mg/Al ban đầu lần lượt là 4/1 và 6/1 lại thể hiện các kết quả khác. Trong cả hai phổ, các pic đặc trưng cho cấu trúc hydrotalcite có cường độ thấp và cường độ pic của mẫu HT4 thấp hơn so với mẫu HT3, chứng tỏ lượng pha hydrotalcite tinh khiết tạo ra với những tỉ lệ Mg/Al này kém. Mặt khác, Xuất hiện pic của MgO có cường độ nổi trội hơn so với pic của vật liệu mong muốn. Trong đó, pha Periclase [14], với công thức MgO xuất hiện và chiếm đa số ở cả hai vật liệu với các pic tại các góc  $2\theta = 36,9^\circ$  và  $42,9^\circ$ . Ngoài ra, còn xuất hiện pha  $NaNO_3$  tại các góc  $2\theta = 29,3^\circ; 31,9^\circ$ ...với cường độ của mẫu HT4 lớn hơn so với mẫu HT3.

Có thể giải thích các kết quả trên như sau: theo các tác giả [15-18], mặc dù các vật liệu có cấu trúc hydrotalcite có thể tồn tại khi giá trị x nằm trong khoảng 0,1 - 0,5 (công thức của hydrotalcite là  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2A_{x/n} \cdot mH_2O$ , trong đó x và m là các chỉ số còn n là hóa trị của anion A), nhiều chứng minh sau đó đã cho thấy [16-17], vật liệu dạng hydrotalcite tinh khiết chỉ có thể tạo ra khi x nằm trong khoảng 0,2-0,33, tức là tỉ lệ Mg/Al đạt từ 2 đến 4 - tỉ số này càng cao, khả năng đạt được pha hydrotalcite tinh khiết càng giảm. Điều này phù hợp với quy luật thu được của nhóm nghiên cứu khi đo phổ XRD cho các mẫu xúc tác dạng hydrotalcite đã tổng hợp. Khi tỉ lệ Mg/Al tăng dần, cường độ pic đặc trưng cho pha hydrotalcite giảm, đồng thời xuất hiện thêm các pha không mong muốn như đã trình bày trong phần trước. Đặc biệt khi tỉ lệ Mg/Al từ 4/1 đến 6/1, đã xuất hiện pha MgO với cường độ pic mạnh do dư Mg, và pha  $NaNO_3$  với cường độ tăng dần do dư ion  $NO_3^{2-}$  làm quá trình rửa sản phẩm trước khi sấy và nung không triệt để. Với mẫu xúc tác có tỉ lệ Mg/Al = 2/1, một lượng nhỏ pha tạp chất Shelkovite tạo thành do dư ion  $CO_3^{2-}$  (ít ion  $Mg^{2+}$ ) cũng làm giảm độ tinh khiết của xúc tác.

Như vậy, xúc tác HT2 với tỉ lệ Mg/Al = 3/1 là tỉ lệ thích hợp nhất để tạo ra pha hydrotalcite có độ tinh khiết cao, đó cũng chính là mục đích để tạo ra hệ xúc tác dạng hydrotalcite hai kim loại Mg-Al.

### 3.2. Lựa chọn xúc tác dạng hydrotalcite với tỉ lệ Mg/Al thích hợp

Để đánh giá hoạt tính xúc tác hydrotalcite, chúng tôi chọn phản ứng decarboxyl hóa triglyxerit trong dầu thực vật nhằm thu hydrocarbon với mục tiêu hướng tới là thu nhiều phân đoạn nằm trong giới hạn sôi của kerosen (180 - 250 °C). Phản ứng decarboxyl hóa có thể mô tả như sau:



Việc lựa chọn xúc tác dạng hydrotalcite thích hợp ngoài việc đánh giá độ tinh khiết, lượng tạo thành của pha hoạt tính hydrotalcite, còn cần phải dựa trên các số liệu thực nghiệm về quá trình decarboxyl hóa đối với mỗi loại xúc tác theo từng tỉ lệ Mg/Al khác nhau.

Bảng 2. Kết quả khảo sát sơ bộ hoạt tính xúc tác.

Các loại xúc tác	Hiệu suất các phân đoạn sản phẩm, % khối lượng			
	Khí	đến 180°C	180-300°C	>300°C
HT1 (Mg/Al = 2/1)	17,2	7,4	<b>32,6</b>	42,8
HT2 (Mg/Al = 3/1)	17,5	7,2	<b>35,2</b>	41,9
HT3 (Mg/Al = 4/1)	17,4	5,3	<b>29,6</b>	47,7
HT4 (Mg/Al = 6/1)	17,2	5,0	<b>26,8</b>	41,0

Các kết quả về thành phần sản phẩm cho thấy, xúc tác có lượng cũng như độ tinh khiết của pha hydrotalcite càng cao (HT1 và HT2) càng cho hiệu quả decarboxyl hóa tốt theo hướng tạo ra sản phẩm mong muốn nằm trong phân đoạn kerosen. Theo tác giả [19], xúc tác dạng hydrotalcite sau quá trình nung sẽ tạo ra hệ thống oxit phức hợp giữa Mg và Al chứa đồng thời các tâm axit và tâm bazơ, đặc biệt các tâm bazơ có hoạt độ mạnh là pha hoạt tính chính cho quá

trình cắt đứt các liên kết giữa các nhóm cacboxyl, cacbonyl với các gốc hydrocacbon để giải phóng CO<sub>2</sub> và hydrocacbon tương ứng. Với dầu dừa, các gốc hydrocacbon chủ yếu có mạch từ C<sub>7</sub> – C<sub>15</sub> (nhiều nhất là C<sub>13</sub>) nên rất phù hợp cho phân đoạn kerosen. Qua Bảng 2, có thể thấy, hiệu suất thu phân đoạn kerosen (180 – 250 °C) cao nhất khi sử dụng xúc tác HT2 (Mg/Al = 3/1). Xúc tác này cũng chính là xúc tác có pha hydrotalcite tinh khiết cao nhất. Một đặc điểm khác trong quá trình này là các phân đoạn nặng chiếm lượng lớn, đặc biệt là phân đoạn có điểm sôi từ trên 300 °C thuộc phân đoạn diesel và cặn (khoảng trên 40 %). Dựa vào thành phần cũng như cấu trúc các gốc axit béo có trong dầu dừa, có thể dự đoán các phân đoạn nặng này không chỉ chứa hydrocacbon mạch dài mà còn chứa nhiều các dẫn xuất hydrocacbon và cả nguyên liệu cũng như các sản phẩm trung gian chưa chuyển hóa hoàn toàn. Do đó, việc sử dụng các hệ xúc tác hydrotalcite hai thành phần Mg – Al có thể chưa đáp ứng tối đa yêu cầu tạo ra nhiều sản phẩm nằm trong phân đoạn kerosen, nên cần thiết phải đưa thêm vào hệ xúc tác các hợp phần có khả năng cải thiện tính chất axit – bazơ hoặc tính oxi hóa – khử để tăng hiệu quả của quá trình decarboxyl hóa.

Như vậy, bước đầu đã lựa chọn được hệ xúc tác dạng hydrotalcite hai thành phần Mg – Al tốt nhất cho quá trình decarboxyl hóa, đó là hệ xúc tác có tỉ lệ Mg/Al = 3/1. Việc tiếp theo, chúng tôi sẽ cải tiến hệ xúc tác này bằng cách đưa thêm một hợp phần kim loại để thay thế một phần Mg hoặc Al nhằm tiếp tục nâng cao hiệu quả của quá trình phản ứng.

### 3.3. Kết quả phân tích thành phần nguyên tố theo phổ EDX

Nhóm nghiên cứu đã ghi phổ EDX của xúc tác HT2 trước và sau khi nung tại 500°C để xác định tỉ lệ thực tế của các nguyên tố trong xúc tác. Các kết quả trên Bảng 3 thể hiện thành phần các nguyên tố chủ yếu cấu tạo nên vật liệu dạng hydrotalcite như C, O, Mg, Al, rất phù hợp theo tỉ lệ mol Mg/Al = 3/1.

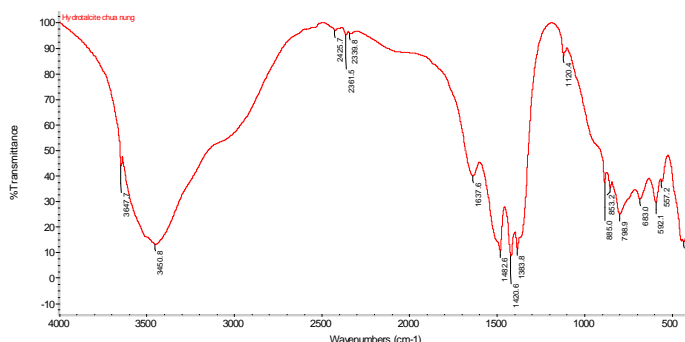
Bảng 3. Thành phần mol nguyên tố tính toán từ phổ EDX

Mẫu	Thành phần mol các nguyên tố, % mol					
	C	O	Mg	Al	Si	Cl
Xúc tác trước khi nung	10,48	64,88	18,07	6,29	0,17	0,10
Xúc tác sau khi nung ở 500°C	7,91	63,49	21,07	7,20	0,23	0,10

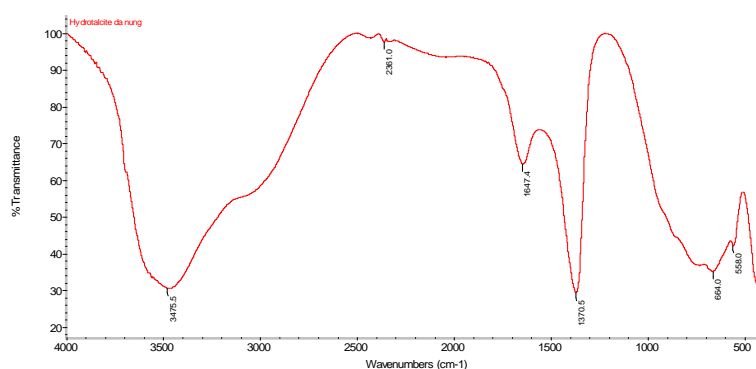
Sau khi nung tại 500 °C, do sự tách nước và phân hủy một phần CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> làm thay đổi thành phần nguyên tố có trong xúc tác, nhưng hầu như không làm thay đổi tỉ lệ mol của Mg/Al. Kết quả tính toán tỉ lệ rút ra từ bảng 3 cho biết tỉ lệ Mg/Al trước khi nung là 2,87 và sau khi nung là 2,93 (tương ứng với tỉ lệ 3/1). Các thành phần khác như Si và Cl là tạp chất lẫn trong hóa chất với hàm lượng không đáng kể nên có thể khẳng định hệ cấu trúc hydrotalcite và xúc tác dạng hydrotalcite sau khi nung đã được tổng hợp với độ tin cậy cao.

### 3.4. Phổ hồng ngoại FT-IR

Phân tích phổ hồng ngoại có thể thu được nhiều thông tin liên quan đến các anion ngoài giữa các lớp tinh thể trong mạng lưới kiểu brucite của các vật liệu dạng hydrotalcite. Bên cạnh đó, phổ IR còn cho biết các thông tin về loại liên kết tạo thành giữa các anion và sự định hướng của các anion. Hình 2 và Hình 3 là phổ hồng ngoại của vật liệu dạng hydrotalcite (mẫu HT2, Mg/Al = 3/1) trước và sau quá trình nung ở 500 °C.



Hình 2. Phổ FT-IR của xúc tác HT2 trước khi nung



Hình 3. Phổ FT-IR của xúc tác HT2 sau khi nung ở 500 °C

Phổ IR của cả vật liệu xúc tác HT2 trước và sau khi nung đều thể hiện các dao động đặc trưng cho các nhóm –OH có trong các lớp kiểu brucite. Với xúc tác sau nung, dao động này xuất hiện tại tần số  $3475,5\text{ cm}^{-1}$ , trong khi ở xúc tác trước khi nung là tại  $3450,8\text{ cm}^{-1}$ , điều này cho thấy có một sự dịch chuyển xanh (chuyển về tần số cao hơn) đối với dao động biến dạng đặc trưng của các liên kết H trong các nhóm –OH của các lớp brucite trong vật liệu. Theo tác giả Serna et al. [19], chuyển dịch xanh xuất hiện khi tỉ số Mg/Al tăng hoặc do sự thay đổi khoảng cách giữa các lớp kiểu brucite trong vật liệu. Với cùng một vật liệu HT2 có tỉ lệ ban đầu Mg/Al = 3/1 không đổi thì ảnh hưởng của tỉ lệ Mg/Al có thể bỏ qua, chứng tỏ quá trình nung xúc tác đã làm thay đổi khoảng cách giữa các lớp kiểu brucite. Cũng theo tác giả [19], độ rộng nửa pic của vật liệu HT2 sau nung hầu như tương đương so với trước khi nung chứng tỏ độ trật tự của cấu trúc kiểu brucite không bị giảm. Cả hai giản đồ FT-IR đều xuất hiện một vai dao động nhỏ tại khoảng  $3000\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của liên kết H tạo thành giữa  $\text{H}_2\text{O}$  với anion  $\text{CO}_3^{2-}$  xen kẽ giữa các lớp tinh thể, dao động biến dạng của nước cũng xuất hiện tại tần số  $1637,6\text{ cm}^{-1}$  (chưa nung) và  $1647,4$  (sau nung) cũng chứng minh điều này. Đặc biệt, vật liệu HT2 trước khi nung còn xuất hiện một vai pic nhỏ tại tần số  $3647,7\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của các nhóm –OH có trong  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [19]. Pic này biến mất sau quá trình nung do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  phân hủy thành MgO, tuy nhiên không thể phát hiện bằng phổ XRD do có hàm lượng quá nhỏ, dưới ngưỡng phát hiện.

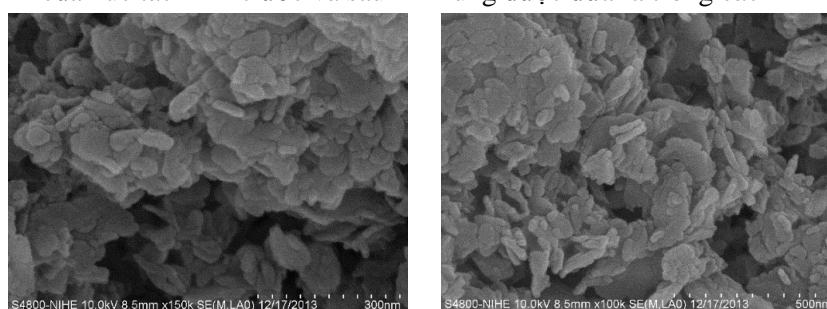
Các dải hấp thụ chính của các anion liên lớp xuất hiện trong vùng tần số từ 1000 đến  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Anion cacbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) có 3 dải hấp thụ tại  $1383,8\text{ cm}^{-1}$  (chưa nung) và  $1370,5\text{ cm}^{-1}$  (sau

nung), khoảng  $850\text{ cm}^{-1}$  (cả trước và sau nung),  $683,0\text{ cm}^{-1}$  (chưa nung) và  $664,0\text{ cm}^{-1}$  (đã nung), đặc trưng cho tính đối xứng phẳng  $D_{3h}$  trong môi trường đối xứng. Tuy nhiên, ở vật liệu HT2 chưa nung còn có các vai dao động tại khoảng  $1420\text{ cm}^{-1}$ , theo tác giả [20] đặc trưng cho sự giảm mức độ đối xứng của các ion cacbonat này.

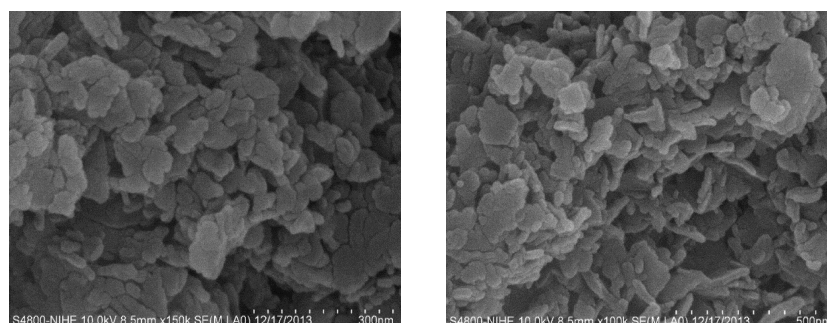
Qua các phân tích thu được từ phổ hồng ngoại, có thể thấy nhìn một cách tổng thể, vật liệu xúc tác dạng hydrotalcite sau khi nung và trước khi nung có sự tương đồng cao về mặt cấu trúc. Các anion  $\text{CO}_3^{2-}$  trong môi trường liên lớp đều xuất hiện tại cả hai vật liệu chứng tỏ quá trình nung chỉ làm phân hủy một phần các ion này. Các dữ liệu thu được từ phổ IR cũng chứng minh tính trật tự cao của hệ thống cấu trúc dạng hydrotalcite, đặc biệt vật liệu xúc tác sau nung lại trật tự hơn so với trước khi nung.

### 3.5. Ảnh SEM

Ảnh SEM của xúc tác HT2 trước và sau khi nung được đưa ra trong các Hình 4 và 5.



Hình 4. Ảnh SEM của vật liệu HT2 trước khi nung.



Hình 5. Ảnh SEM của vật liệu HT2 sau khi nung.

Ảnh SEM khẳng định trực quan hơn về cấu trúc lớp tinh thể của vật liệu xúc tác dạng hydrotalcite HT2 ( $\text{Mg}/\text{Al} = 3/1$ ). Trước và sau quá trình nung, hầu như không thể quan sát thấy sự biến đổi hình thái học của vật liệu. Các lớp tinh thể xuất hiện với kích thước không đồng đều (từ 30 nm cho đến khoảng 100 nm). Theo nhiều nghiên cứu trên thế giới thì đây chính là hình thái học đặc trưng cho vật liệu dạng hydrotalcite [6 - 8].

### 3.6. Diện tích bề mặt theo BET

Diện tích bề mặt của xúc tác HT2 trước và sau khi nung cũng được xác định. Theo các tác giả [14 - 18], trong quá trình nung, những phân tử H<sub>2</sub>O liên kết lỏng lẻo với khung brucite sẽ được giải phóng, đồng thời là quá trình phân hủy một phần các ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> để tạo ra CO<sub>2</sub>. Quá trình này làm tăng diện tích bề mặt của xúc tác dạng hydrotalcite. Các kết quả đo diện tích bề mặt riêng theo BET cũng chứng tỏ điều này: Diện tích bề mặt riêng của xúc tác HT2 trước khi nung: 82,9037 m<sup>2</sup>/g. Diện tích bề mặt riêng của xúc tác HT2 sau khi nung: 106,7398 m<sup>2</sup>/g. Như vậy, sau quá trình nung, diện tích bề mặt riêng của xúc tác đã tăng lên khoảng 28 % (từ 82,9 m<sup>2</sup>/g lên 106,7 m<sup>2</sup>/g).

#### 4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu chế tạo 4 hệ xúc tác dạng hydrotalcite hai thành phần kim loại Mg-Al theo các tỉ lệ mol Mg/Al khác nhau, từ tỉ lệ 2/1 đến 6/1. Trong đó, hệ xúc tác HT2 với tỉ lệ mol Mg/Al = 3/1 tính theo tỉ lệ mol kim loại trong các muối đầu vào cho xúc tác dạng hydrotalcite có độ tinh thể cao nhất. Các tỉ lệ Mg/Al = 2/1, 4/1 và 6/1 ngoài pha hydrotalcite còn xuất hiện các pha lạ. Đặc biệt khi tăng hàm lượng Mg, một phần ion Mg đã tách ra khỏi mạng tinh thể hydrotalcite để hình thành pha Periclase (MgO).

Khảo sát sơ bộ hoạt tính của từng loại xúc tác đối với phản ứng decarboxyl hóa dầu dừa để tìm ra xúc tác có hoạt tính tốt nhất, kết quả thu được như sau: xúc tác HT2 (Mg/Al = 3/1) vừa có pha tinh thể hydrotalcite tinh khiết nhất, lại vừa cho hoạt tính cao nhất đối với quá trình decarboxyl hóa dầu dừa để thu hydrocarbon có nhiệt độ sôi giống với phân đoạn kerosen khoáng (180 - 300 °C).

Các kết quả đặc trưng xúc tác HT2 (Mg/Al = 3/1) trước và sau nung cho biết sau quá trình nung, cấu trúc dạng hydrotalcite không những không thay đổi mà còn có xu hướng trật tự và đồng đều hơn so với trước khi nung. Quá trình nung cũng làm tăng diện tích bề mặt riêng của xúc tác lên 28%, và hầu như giữ nguyên tỉ lệ Mg/Al ban đầu.

Mặc dù vậy thì hiệu suất thu phân đoạn hydrocarbon lỏng vẫn chưa cao, do đó trong các bài báo tiếp theo chúng tôi sẽ đưa ra kết quả nghiên cứu cải tiến hệ xúc tác nhằm thu hiệu suất phân đoạn kerosen cao hơn.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Armor J. N., Braymer T. A., Farris T. S., Li Y., Petrocelli F. P., Weist E. L., Kannan S., Swamy C. S. - Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O in simulated process streams, *Applied Catalysis B: Environmental* **7** (1996) 397-406.
2. Stuart J. Mills, Pamela S. Whitfield, Anthony R. Kampf, Siobhan A. Wilson, Gregory M. Dipple, Mati Raudsepp, Georges Favreau - Contribution to the crystallography of hydrotalcites: the crystal structures of woodallite and takovite, *Journal of Geosciences* **57** (2012) 273-279.
3. Gongde Wu, Xiaoli Wang, Junping Li, Ning Zhao, Wei Wei, Yuhan Suna - Mesoporous calcined Mg-Al hydrotalcites as catalysts for synthesis of propylene glycol, *Studies in Surface Science and Catalysis* **165** (2007) 773-776.
4. Qiang Wang, Hui Huang Tay, Zhanhu Guo, Luwei Chen, Yan Liu, Jie Chang, Ziyi Zhong, Jizhong Luo, Armando Borgna - Morphology and composition controllable



- synthesis of Mg–Al–CO<sub>3</sub> hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO<sub>2</sub> capture capacity, *Applied Clay Science* **55** (2012) 18–26.
5. Yoshihiko Ohishi, Tomonori Kawabata, Tetsuya Shishido, Ken Takaki, Qinghong Zhang, Ye Wang, Kiyoshi Nomura, Katsuomi Takehira - Mg–Fe–Al mixed oxides with mesoporous properties prepared from hydrotalcite as precursors: Catalytic behavior in ethylbenzene dehydrogenation, *Applied Catalysis A: General* **288** (2005) 220–231.
  6. Jonggol Tantirungrotechai, Pannapat Chotmongkolsap, Manat Pohmakotr - Synthesis, characterization, and activity in transesterification of mesoporous Mg–Al mixed-metal oxides, *Microporous and Mesoporous Materials* **128** (2010) 41–47.
  7. Obalová L., Valásková M., Kovanda F., Lacný Z., Kolinová K. - Study of the Catalytic Activity of Calcined Ni/Mg/Al (Mn) Hydrotalcites for N<sub>2</sub>O Decomposition, *Chem. Pap.* **58** (1) (2004) 33–40.
  8. Alessandra Fonseca Lucrédio, Jorge David Alguier Bellido, Elisabete Moreira Assaf - Effects of adding la and ce to Ni/Mg/ Al hydrotalcite catalyst precursors on ethanol steam reforming reactions, *Applied Catalysis A* **388** (2010) 77–85.
  9. Chung-Hyun Ko et. al. - Method for making hydrocarbons by using a lipid derived from a biological organism and hydrotalcite, US 2012/0253091 A1, 2012.
  10. Jeong-Geol Na, Jun Kyu Han, You-Kwan Oh, Jong-Ho Park, Tae Sung Jung, Sang Sup Han, Hyung Chul Yoon, Soo Hyun Chung, Jong-Nam Kim, Chang Hyun Ko - Decarboxylation of microalgal oil without hydrogen into hydrocarbon for the production of transportation fuel, *Catalysis Today* **185**(1) (2012) 313 – 317.
  11. Kim Young Jin - Decarboxylation of fatty acid over Pd supported mesoporous carbon, *Catalysis Today* **150** (2010) 28–31.
  12. Mayra García Álvarez, Hydrotalcite-like compounds for the valorisation of renewable feedstocks, PhD Thesis, Universitat Rovira I Virgili, 2012.
  13. Hoàng Ngọc Dũng, Đinh Thị Ngọc - Nghiên cứu tổng hợp xúc tác dạng hydrotalxit, ứng dụng cho phản ứng decacboxyl hóa dầu dừa thu nhiên liệu kerosen sinh học, *Tạp chí Hóa học* **51** (4AB) (2013).
  14. Cavani F., Trifirb F., Vaccari A. - Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catalysis Today* **11** (1991) 173–301.
  15. Gastuche M. C., Brown G., Mortland M. - Mixed Magnesium-Aluminium Hydroxides, *Clay Minerals* **7** (1967) 177–192.
  16. Pausch I., Lohse H. H., Shtirmann K., Alhmann R. - Syntheses of Disordered and Al-rich Hydrotalcite-Like Compounds, *Clays and Clay Minerals* **34** (1986) 507–510.
  17. Mascolo G., Marino O. - A New Synthesis and Characterization of Magnesium-Aluminium Hydroxides, *Mineralogical Magazine* **43** (1980) 619–621.
  18. Doesburg E. B. M., Hoppener R. H., de Koning B., Xiaoding X., Scholten J. J. F., Delmonin B., Grange P., Jacobs P.A., Poncelet G. - Preparation of Catalysts IV, Elsevier, Amsterdam, 1987, pp. 767–783.
  19. Hernandez-Moreno M. J. H., Ulibarri M. A., Rendon J. L., Sema C. J. - IR characteristics of hydrotalcite-like compounds, *Physics and Chemistry of Minerals* **12** (1) (1985) 34–38.
  20. Bish D. L., Brindley G. W. - A reinvestigation oftakovite, a nickel aluminum hydroxy-carbonate of the pyroaurite group, *American Mineralogist* **62** (1977) 458–464.

**ABSTRACT**

**STUDY ON PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HYDROTALCITE LIKE  
COMPOUNDS FOR GREEN HYDROCARBON SYNTHESIS THROUGH  
DECARBOXYLATION PROCESS**

Nguyen Khanh Dieu Hong<sup>1, \*</sup>, Hoang Ngoc Dung<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet, Hanoi*

<sup>2</sup>*Vietnam National Petroleum Group*

\*Email: *dieuhong\_bk@yahoo.com*

Hydrotalcite liked structure catalysts were prepared through co-precipitation method with varying the molar ratio of Mg/Al in nitrate salts from 2/1 to 6/1. The catalysis activity of four as-synthesized catalysts were also tested in decarboxylation process of coconut oil to find out what is the most suitable catalyst aimed to maximize liquid product owning the boiling range within that of fossil kerosene. The results showed that the catalyst with Mg/Al molar ratio of 3/1 was the best catalyst. The percentage of the liquid product with boiling range from 180 to 300 °C was 25.2 % wt. For further characterizations of the chosen catalyst, FT-IR and EDX were used and indicated a very precise and homogeneous distributions of the element component and structure in the catalyst after calcination at 500 °C.

*Keywords:* coconut oil, decarboxylation, hydrotalcite, co-precipitation.