

**ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG
QUỸ PHÁT TRIỂN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

BÁO CÁO TỔNG KẾT

**ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
CẤP ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG**

TÊN ĐỀ TÀI:

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HỆ XÚC TÁC RẮN LƯỠNG
CHỨC AXIT-BAZƠ TRÊN CƠ SỞ γ - Al_2O_3 BIẾN TÍNH
BẰNG MỘT SỐ NGUYÊN TỐ NHƯ Ti, S, Mg... ĐỂ XÚC
TÁC CHO PHẢN ỨNG METYL ESTE CHÉO HÓA DẦU
JATROPHA TẠO BIODIESEL**

MÃ SỐ: Đ2015-03-77

Chủ nhiệm đề tài: ThS Ngô Minh Đức

Đà Nẵng tháng 5– 2016

DANH SÁCH CÁC THÀNH VIÊN THAM GIA ĐỀ TÀI VÀ ĐƠN VỊ PHỐI HỢP CHÍNH

1. NHỮNG THÀNH VIÊN THAM GIA NGHIÊN CỨU ĐỀ TÀI		
Họ và tên	Đơn vị công tác và lĩnh vực chuyên môn	Nội dung nghiên cứu cụ thể được giao
1. Ngô Minh Đức	Khoa Hóa học- ĐHSP- ĐHĐN	Tổng hợp vật liệu, thực hiện phản ứng, viết báo
2. Nguyễn Bá Trung	Phòng Khoa học và hợp tác quốc tế- ĐHSP	Tổng hợp số liệu, viết bài báo
3. Nguyễn Văn Din	Khoa Hóa học – ĐHSP-ĐHĐN	Chế tạo vật liệu
2. ĐƠN VỊ PHỐI HỢP CHÍNH		
Tên đơn vị trong và ngoài nước	Nội dung phối hợp nghiên cứu	Họ và tên người đại diện đơn vị
1. Đại học Bách Khoa Hà Nội	Đo XRD, BET, TPD-NH ₃ , TPD-CO ₂	Nguyễn Hà Hạnh
2. Trung tâm hóa dầu, Đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQGHN	Đo GCMS	Trần Thị Như Mai

1. Mở đầu

Năng lượng là vấn đề sống còn của toàn nhân loại. Con người đang khai thác đến mức cao nhất các nguồn năng lượng hóa thạch (dầu mỏ, khí thiên nhiên, than đá...). Bên cạnh đó, nhu cầu bảo vệ môi trường sống trên trái đất được trong sạch dài lâu cũng như cần phát triển kinh tế với một tốc độ cao trên quy mô rộng làm cho an ninh năng lượng toàn cầu ngày càng bị đe dọa nghiêm trọng. Do đó, nhiệm vụ tìm kiếm nguồn thay thế cho nhiên liệu hóa thạch đã được đặt ra trong gần nửa thế kỷ qua và ngày càng trở nên cấp thiết. Hy vọng rất nhiều của con người vào các nguồn năng lượng mới thay thế sạch hơn, thân thiện môi trường, an toàn hơn và có khả năng tái tạo như: quang năng, phong năng, thủy năng, địa năng, năng lượng hạt nhân và đặc biệt năng lượng từ sinh khối là nguồn năng lượng gần với năng lượng hóa thạch nhất, sớm hiện thực nhất. Nhiều nước đã đưa ra quy định bắt buộc tăng cường sử dụng năng lượng từ sinh khối, ở Việt Nam, tại quyết định số 177/2007/QĐ-TTg ngày 20/11/2007, Thủ tướng Chính phủ đã ký quyết định phê duyệt “Đề án phát triển nhiên liệu sinh học đến năm 2015, tầm nhìn 2025”. Trong đó đưa ra mục tiêu đến năm 2025 sẽ có sản lượng E5 và B5 đủ đáp ứng 5% nhu cầu thị trường trong nước. Hiện nay xăng sinh học E5 đã hiện thực hóa tuy nhiên việc sản xuất biodiesel chưa đạt kết quả mong muốn, để đạt mục tiêu đáp ứng đủ 5% nhiên liệu sinh học trong nước vào năm 2025, ngay bây giờ phải lựa chọn công nghệ để sản xuất biodiesel phù hợp với nguồn nguyên liệu sẵn có. Công nghệ sản xuất biodiesel trong nước hiện nay chủ yếu sử dụng xúc tác kiềm, gián đoạn, đòi hỏi chất lượng nguyên liệu rất nghiêm ngặt, chỉ số axit nhỏ hơn 2 và không lẫn vết nước. Hiện nay, công nghệ liên tục, xúc tác dị thể thân thiện môi trường là xu thế tất yếu để

phát triển bền vững. Các hệ xúc tác dị thể thế hệ mới được nghiên cứu và đưa vào sử dụng như ZrO_2/SO_4^{2-} , spinel Zn-Al, hydrotanxit Mg-Al, axit dị đa.... Vấn đề lớn liên quan đến xúc tác dị thể là sự hình thành ba pha giữa xúc tác với ancol và dầu, dẫn tới những giới hạn khuếch tán, do đó làm giảm tốc độ phản ứng. Phương án để thúc đẩy các quá trình chuyển khối liên quan tới xúc tác dị thể là phân tán các tâm xúc tác trên chất mang để có thể tạo ra hệ xúc tác với diện tích bề mặt riêng lớn và nhiều lỗ xốp hơn, thúc đẩy khả năng thu hút, tập trung chất phản ứng là các phân tử triglycerit có kích thước lớn khuếch tán vào trong các lỗ xốp chứa các tâm xúc tác từ đó tăng tốc độ phản ứng. Đề tài “*Nghiên cứu chế tạo hệ xúc tác lưỡng chức axit-bazơ trên cơ sở $\gamma-Al_2O_3$ biến tính bằng một số nguyên tố như Ti, S, Mg... để xúc tác cho phản ứng methyl este chéo hóa dầu jatropha tạo biodiesel*” mục tiêu nghiên cứu chế tạo $\gamma-Al_2O_3$ trực tiếp hoặc dùng template để định hướng lỗ xốp. $\gamma-Al_2O_3$ có khả năng phân tán được các cấu tử hoạt tính xúc tác. Đánh giá tính chất xúc tác cho phản ứng este hóa chéo triglycerit bằng metanol, nghiên cứu độ bền hoạt tính của hệ xúc tác.

2. Đối tượng và nhiệm vụ của đề tài

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Chế tạo $\gamma-Al_2O_3$ trực tiếp hoặc dùng template để định hướng lỗ xốp. $\gamma-Al_2O_3$ có khả năng phân tán được các cấu tử hoạt tính xúc tác ở dạng tinh thể TiO_2 , hydrotanxit Mg-Al.

Nghiên cứu tích hợp TiO_2 , MgO trên nền $\gamma-Al_2O_3$ nhằm tăng cường lực axit, bazơ để chế tạo hệ xúc tác lưỡng chức có khả năng xúc tác cho phản ứng este hóa chéo dầu jatropha có chỉ số axit 3,33 và độ bền hoạt tính cao.

Nghiên cứu chế tạo hydrotanxit Mg-Al riêng biệt, trên cơ sở đó tiến hành tích hợp hydrotanxit Mg-Al trên bề mặt và trong lỗ xốp của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ để chế hệ xúc tác bazơ rắn bền cấu trúc, bền nhiệt và có khả năng xúc tác cho phản ứng este hóa chéo dầu đậu jatropha có chỉ số axit 3,33

2.2. Nhiệm vụ của đề tài

Nghiên cứu tổng hợp $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ từ tiền chất $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Bình, sử dụng chất hoạt động bề mặt là natriaginat, bohemit được ngâm để ổn định trong cồn 96°

Nghiên cứu tích hợp TiO_2 , MgO trên nền $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Nghiên cứu phản ứng este hóa chéo dầu jatropha có chỉ số axit tự do là 3,33 trên hệ xúc tác $\text{MgO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$

Nghiên cứu tích hợp hydrotanxit trên bề mặt và trong lỗ xốp của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thu được vật liệu kí hiệu HtMg-Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Nghiên cứu phản ứng este hóa chéo dầu jatropha có chỉ số axit tự do là 3,33 trên hệ xúc tác HtMg-Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và hệ xúc tác hydrotanxit riêng biệt

3. Phương pháp nghiên cứu:

Chế tạo vật liệu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp sol-gel

Chế tạo vật liệu spinel ZnAl_2O_4 , spinel Zn-Al tích hợp trên nền $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và biến tính bởi La_2O_3 , hydrotanxit Mg-Al, hydrotanxit Mg-Al tích hợp trên nền $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp đồng kết tủa

Đặc trưng tính chất của các vật liệu tổng hợp được bằng phương pháp XRD, IR, TG/DTA, BET, TPD- NH_3 , TPD- CO_2 , EDX.

Sản phẩm biodiesel được xác định thành phần bằng phương pháp GC-MS và đo độ nhớt

4. Đóng góp mới của đề tài :

1. Đã tổng hợp hệ xúc tác hydrotanxit Mg-Al tích hợp trên bề mặt và trong lỗ xốp của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (HtMg-Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Kết quả phân tích nhiệt TG/DTA cho thấy hệ xúc tác HtMg-Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phân hủy tạo CO_2 ở nhiệt độ 470°C trong khi nhiệt độ phân hủy của hydrotanxit Mg-Al riêng biệt là 364°C , điều này chứng tỏ HtMg-Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bền nhiệt, bền cấu trúc hơn so với hydrotanxit Mg-Al riêng biệt

5. Bố cục của đề tài

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Tổng quan gồm các vấn đề như: Năng lượng tái tạo và biodiesel, sự phát triển các thể hệ xúc tác cho tổng hợp biodiesel, xúc tác trên cơ sở hydrotanxit Mg-Al, xúc tác trên cơ sở spinel ZnAl_2O_4 . Giới thiệu một số công nghệ xúc tác dị thể thương mại cho quá trình tổng hợp biodiesel đã và đang được sử dụng trên thế giới. Tình hình nghiên cứu và sử dụng xúc tác dị thể cho quá trình tổng hợp biodiesel hiện nay ở Việt Nam

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

Các quy trình điều chế xúc tác, các phương pháp đặc trưng tính chất của xúc tác, các phương pháp đánh giá hiệu suất phản ứng, xác định thành phần biodiesel

2.1.6. Quy trình tổng hợp hệ xúc $\text{MgO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$

Cho 1 ml $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ vào 60 ml etanol thu được dung dịch A. Trộn 20 ml etanol với 20 ml HNO_3 10 % thu được dung dịch B. Cho 10 gam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vào dung dịch A, tiếp tục cho từ từ dung dịch B vào, khuấy đều. Cho tiếp NH_3 vào đến khi pH dung dịch bằng 5. Gia nhiệt, khuấy hỗn hợp 24 giờ trong autoclave. Lọc xấy chất rắn ở 80°C trong 12 giờ, nung ở 450°C trong 4 giờ thu được vật liệu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Cho $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ vào dung dịch

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 M, khuấy trong 2 giờ, lọc lấy kết tủa nung ở 450°C trong 3 giờ thu được vật liệu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$. Cho $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ vào 1 lít dung dịch hỗn hợp chứa Mg^{2+} 0,003M và Al^{3+} 0,001M. Cho tiếp dung dịch hỗn hợp chứa NaOH 0,0084 M, Na_2CO_3 0,0025 M đến khi pH của dung dịch bằng 9 lọc lấy kết tủa, rửa, nung ở 450°C trong 5 giờ thu được vật liệu $\text{MgO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$.

2.1.7. Quy trình tổng hợp hệ xúc tác tích hợp hydrotanxit Mg-Al trên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Cho $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vào 0,5 lít nước khuấy mạnh, thêm dung dịch A chứa $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ có tỷ lệ mol tương ứng là 3:1, khuấy đều. Tiếp tục nhỏ từ từ dung dịch chứa hỗn hợp Na_2CO_3 0,025M, NaOH 0,084M vào dung dịch A đến khi pH của dung dịch hỗn hợp phản ứng là 8,5-9. Sau khi phản ứng xong, tiếp tục khuấy đều trong 1 giờ, già hóa hỗn hợp phản ứng ở 65°C trong vòng 24 giờ. Lọc, rửa kết tủa bằng nước cho tới khi pH dung dịch bằng 7, sấy khô kết tủa ở 110°C trong 4 giờ. Nghiên cứu chế độ nung ở 300°C và 500°C . Nghiên cứu tích hợp hydrotanxit với hàm lượng 6, 9, 12, 15, 18 %

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

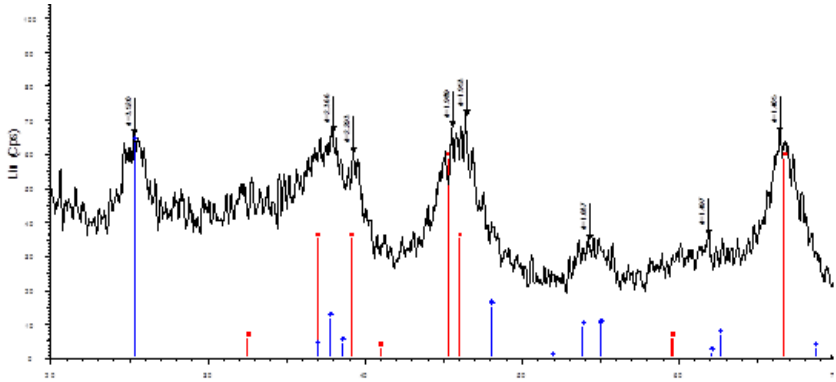
Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng vật liệu, thử hoạt tính xúc tác cho phản ứng este hóa chéo dầu jatropha của các vật liệu tổng hợp được. Kết quả cho thấy $\text{SpAl-Zn-(La)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $12\text{HtMg-Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ là 2 vật liệu có khả năng xúc tác cho phản ứng este hóa chéo và có độ bền hoạt tính cao

3.1. Đặc trưng của $\text{SpAl-Zn-(La)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $12\text{HtMg-Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

3.1.1. Đặc trưng của vật liệu $\text{MgO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$

3.1.1.1. Đặc trưng XRD của $\text{MgO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$

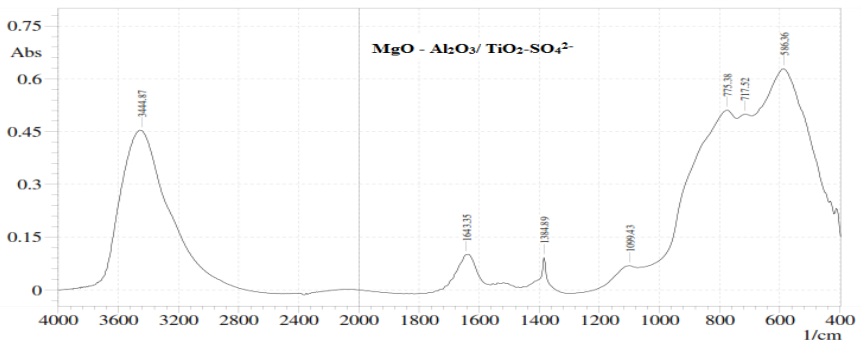
Nhiễu xạ tia X của $\text{MgO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ được trình bày ở hình 3.3



Hình 3. 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của $\text{MgO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$

Giản đồ nhiễu xạ tia X ở hình 3.3 cho thấy có các đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta \sim 38,5^\circ, 46^\circ$ và 67° , tương ứng với các mặt mạng (311), (400),(440) đặc trưng cho pha $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta \sim 25,4^\circ, 37,8^\circ, 48,05^\circ$ and $53,91^\circ$ ứng với các mặt nhiễu xạ (101), (004), (200), and (105) đặc trưng cho pha TiO_2 ở dạng anatase

3.1.1.2.Đặc trưng hồng ngoại của $\text{MgO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$



Hình 3. 2. Đặc trưng hồng ngoại của $\text{MgO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$

Đặc trưng hồng ngoại của $\text{MgO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ ở hình 3.4 thấy có dao động với cường độ lớn trải dài trên vùng số sóng từ $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị (dao động giãn) của nhóm OH trên bề mặt vật liệu khi hấp thụ nước. Dao động với cường độ lớn có số sóng trong vùng 1643 cm^{-1} là dao động biến dạng của nhóm OH trên bề mặt vật liệu. Xuất hiện dao động có số sóng quanh vùng 1384 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết S=O đặc trưng cho nhóm SO_4^{2-} . Đặc biệt có xuất hiện dao động với số sóng quanh vùng 586 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết Mg-O trong pha MgO

3.1.1.3. Hấp phụ và giải hấp N_2 của $\text{MgO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$

Đặc trưng hấp phụ và giải hấp N_2 trình bày bảng 3.3 cho thấy $\text{MgO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ có diện tích bề mặt lớn đạt $261\text{ m}^2/\text{g}$. Đường kính lỗ tập trung trong vùng 6-10 nm.

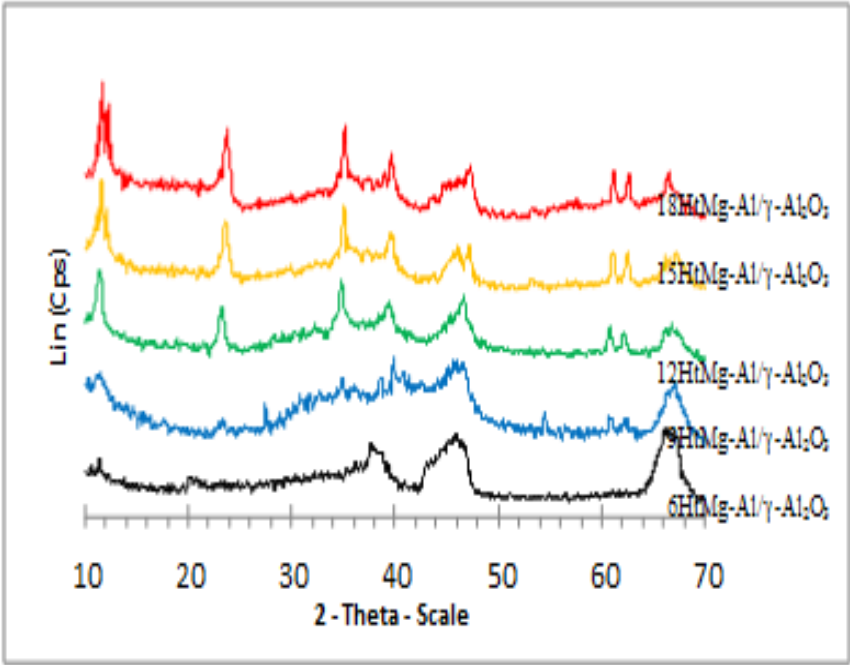
Bảng 3. 1. Đặc trưng hấp phụ và giải hấp N_2 của $\text{MgO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$

Diện tích bề mặt theo BET	261,8 m^2/g
Đường kính lỗ tập trung chủ yếu ở vùng	6-10 nm

3.1.2. Đặc trưng của hydrotanxit Mg-Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nung 300°C

3.1.2.1. Nhiều xạ tia X của hydrotanxit Mg-Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nung 300°C (HtMg-Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Đặc trưng nhiễu xạ tia X của 5 mẫu HtMg-Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có thành phần hydrotanxit biến đổi từ 6% đến 18% được trình bày ở hình 3.17



Hình 3.17. Đặc trưng nhiễu xạ tia X của các mẫu HtMg-Al/ γ - Al_2O_3

Hình 3.17 cho thấy cả 5 mẫu đều có các đỉnh nhiễu xạ tại 2θ là $38,5^\circ$, 46° và 67° đặc trưng cho pha nền là γ - Al_2O_3 . Đồng thời cả 5 mẫu đều có các đỉnh nhiễu xạ tại 2θ là $11,57^\circ$; $23,45^\circ$; $34,86^\circ$; $47,1^\circ$; $60,9^\circ$; $62,3^\circ$ ứng với các mặt nhiễu xạ (003); (006); (012); (018); (110); (113). Đây là các mặt nhiễu xạ đặc trưng cho hydrotanxit. Mẫu 6HtMg-Al/ γ - Al_2O_3 , mẫu 9HtMg-Al/ γ - Al_2O_3 có sự hình thành pha hydrotanxit không rõ ràng có thể là do hàm lượng hydrotanxit thấp, dưới giới hạn phát hiện của phương pháp nhiễu xạ tia X. Mẫu 12HtMg-Al/ γ - Al_2O_3 , 15HtMg-Al/ γ - Al_2O_3 , 18HtMg-Al/ γ - Al_2O_3 có sự hình thành pha hydrotanxit rõ ràng

3.1.2.2. Đặc trưng hồng ngoại của 5 mẫu HtMg-Al/ γ -Al₂O₃

Bảng 3.14. Đặc trưng phổ hồng ngoại của 5 mẫu HtMg-Al/ γ -Al₂O₃

Xúc tác	Đặc trưng (cm ⁻¹)					
	I	II	III	IV	V	VI
6 HtMg-Al/ γ -Al ₂ O ₃	3600-3200	3050-2950	850-820	1510-1490	590-560	460-420
9HtMg-Al/ γ -Al ₂ O ₃	3600-3200	3050-2950	850-820	1510-1490	590-560	460-420
12 HtMg-Al/ γ -Al ₂ O ₃	3600-3200	3050-2950	850-820	1510-1490	590-560	460-420
15 HtMg-Al/ γ -Al ₂ O ₃	3600-3200	3050-2950	850-820	1510-1490	590-560	460-420
18 HtMg-Al/ γ -Al ₂ O ₃	3600-3200	3050-2950	850-820	1510-1490	590-560	460-420

I: Dao động hóa trị (dao động giãn) của nhóm OH trên bề mặt vật liệu khi hấp thụ nước

II. Dao động biến dạng của nước xen giữa các lớp trong hydrotanxit

III: Dao động biến dạng của ion cacbonat xen giữa các lớp trong hydrotanxit

IV: Dao động hóa trị nhóm cacbonat

V: Dao động biến dạng và dao động hóa trị của Mg-OAl

VI: Dao động biến dạng của Mg-OH

Đặc trưng phổ hồng ngoại ở hình 3.19 và ở bảng 3.14 cho thấy sự hình thành pha hydrotanxit trên nền γ -Al₂O₃, khi hàm lượng hydrotanxit càng lớn thì cường độ các dao động đặc trưng cho pha hydrotanxit càng lớn.

3.1.2.3.Đặc trưng hấp phụ và giải hấp N₂ của γ -Al₂O₃ và 5 mẫu HtMg-Al/ γ -Al₂O₃

Đặc trưng hấp phụ và giải hấp N₂ của mẫu γ -Al₂O₃ và 5 mẫu HtMg-Al/ γ -Al₂O₃ cho thấy cả 6 mẫu có xuất hiện vòng trễ ngưng tụ mao quản thuộc kiểu V, thuộc một trong sáu kiểu đường hấp phụ đẳng nhiệt theo phân loại của IUPAC, 1985. Diện tích bề mặt, đường kính lỗ cho ở bảng 3.15 cho thấy đường kính lỗ của γ -Al₂O₃ giảm dần khi tăng đều đặn hàm lượng hydrotanxit từ 6% đến 18%. Đường kính lỗ giảm dần một cách đều đặn có thể dự đoán phần lớn hydrotanxit đã đi vào trong mao quản và được “neo” trên thành mao quản.

Bảng 3.15. Đặc trưng hấp phụ và giải hấp N₂ của: γ -Al₂O₃ và 5 mẫu HtMg-Al/ γ -Al₂O₃

	Diện tích bề mặt theo BET	Đường kính lỗ tập trung chủ yếu ở vùng từ
γ -Al ₂ O ₃	316,12 m ² /g	14-16 nm
6HtMg-Al/ γ -Al ₂ O ₃	301,03 m ² /g	9-10 nm
9HtMg-Al/ γ -Al ₂ O ₃	270,80 m ² /g	7-8 nm
12HtMg-Al/ γ -Al ₂ O ₃	239,10 m ² /g	5-6 nm
15HtMg-Al/ γ -Al ₂ O ₃	208,97 m ² /g	3-4 nm
18HtMg-Al/ γ -Al ₂ O ₃	103,29m ² /g	2-3 nm

3.1.2.4. Đặc trưng EDX của các mẫu HtMg-Al/ γ -Al₂O₃

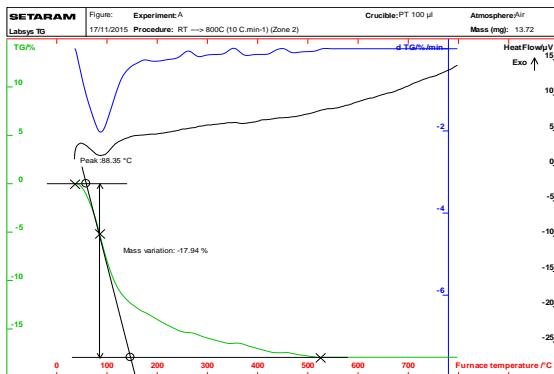
Để xác định hàm lượng các nguyên tố phân tán trên nền γ -Al₂O₃ sử dụng phương pháp tán sắc năng lượng tia X (EDX). Mỗi hệ xúc tác được chụp ở 3 điểm khác nhau. Phổ EDX của các mẫu HtMg-Al/ γ -Al₂O₃ ở bảng 3.16 cho thấy đối với mẫu 6HtMg-Al/ γ -Al₂O₃, 9HtMg-Al/ γ -Al₂O₃, 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃, 15HtMg-Al/ γ -Al₂O₃ thì hàm lượng Mg phân tán tương đối đồng đều trên nền γ -Al₂O₃, riêng mẫu 18HtMg-Al/ γ -Al₂O₃ thì hàm lượng có sự khác biệt giữa các điểm phân tích chứng tỏ sự phân tán của mẫu 18 HtMg-Al/ γ -Al₂O₃ không tốt lắm.

Bảng 3.16. Đặc trưng EDX xác định độ phân tán của các mẫu HtMg-Al/ γ -Al₂O₃

Mẫu xúc tác	Trung bình hàm lượng các nguyên tố				
	C	Mg	O	Al	S, Ca, Na, Si...
6 HtMg-Al/ γ -Al ₂ O ₃	10,48	1,24	49,40	38,54	0,34
9 HtMg-Al/ γ -Al ₂ O ₃	11,22	2,19	48,33	37,81	0,45
12 HtMg-Al/ γ -Al ₂ O ₃	12,03	3,42	47,88	36,21	0,46
15 HtMg-Al/ γ -Al ₂ O ₃	13,06	4,46	46,32	35,34	0,62
18 HtMg-Al/ γ -Al ₂ O ₃	15,80	5,86	44,33	33,20	0,81

3.1.2.5. Kết quả phân tích nhiệt TG/DTA của 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃

Mẫu chứa 12% hydrotanxit trên nền $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sau khi được già hóa ở 65°C , được tiến hành phân tích nhiệt. Giảm đồ phân tích nhiệt TG/DTA cho ở hình 3.21

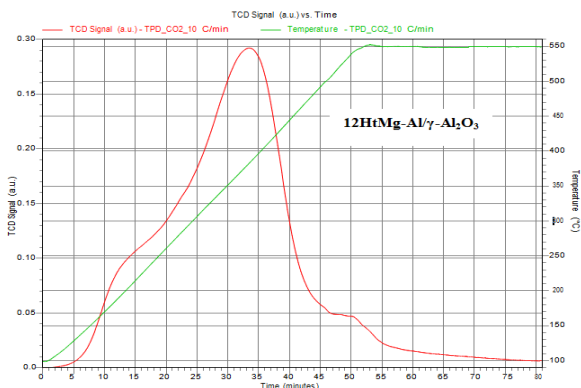


Hình 3.21. Giảm đồ phân tích nhiệt của 12HtMg-Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Kết quả cho thấy có pic giảm khối lượng mạnh ở $88,35^\circ\text{C}$, đặc trưng cho sự mất nước vật lý. Có pic giảm khối lượng nhỏ tại vùng nhiệt độ khoảng 400°C có thể do mất nước trong lớp kép của hydrotanxit. Đặc biệt pic giảm khối lượng nhỏ tại vùng nhiệt độ 470°C khả năng là do hydrotanxit phân hủy và CO_2 thoát ra.

Kết quả phân tích nhiệt của mẫu hydrotanxit riêng biệt, cho thấy nó đã bị phân hủy mạnh ở nhiệt độ 364°C và đến 400°C khối lượng không đổi khi gia nhiệt, vậy có thể kết luận hydrotanxit đã bị phân hủy hoàn toàn ở 400°C . Đối với mẫu tích hợp 12% hydrotanxit trên nền $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cho thấy sự phân hủy ở khoảng 470°C và kết thúc giảm khối lượng ở 500°C . Điều này chứng tỏ sau khi tích hợp lên nền $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thì nó bền cấu trúc, khó bị phân hủy bởi nhiệt hơn so với hydrotanxit riêng biệt.

3.1.2.6. Đặc trưng TPD- CO_2 của 12HtMg-Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Hình 3.22. Giảm đồ TPD-CO₂ của 12HtMg-Al/γ-Al₂O₃

Bảng 3.17. Đặc trưng TPD-CO₂ của 12HtMg-Al/γ-Al₂O₃

Loại xúc tác	Nhiệt độ giải hấp	Loại tâm bazơ	Số ml CO ₂ /gam xúc tác
12HtMg-Al/γ-Al ₂ O ₃	198,3	Yếu	9,84
	375,2	Trung bình	7,99
	550,1	Mạnh	5,24

Đặc trưng hấp phụ và giải hấp CO₂ theo chương trình nhiệt độ của mẫu 12HtMg-Al/γ-Al₂O₃ cho ở hình 3.22 và bảng 3.17. Bảng 3.17 cho thấy 12HtMg-Al/γ-Al₂O₃ có 3 loại tâm bazơ: yếu trung bình và mạnh ứng với nhiệt độ giải hấp là 198,3; 375,2; và 550,1°C tương ứng với thể tích CO₂ giải hấp là 9,84; 7,99; 5,24 ml/g

3.2. Nghiên cứu phản ứng este hóa chéo dầu jatropha với metanol trên hệ xúc tác MgO-γ-Al₂O₃/TiO₂-SO₄²⁻ và 12HtMg-Al/γ-Al₂O₃

3.2.1.1. Nghiên cứu phản ứng este hóa chéo trên hệ xúc tác MgO-γ-Al₂O₃/TiO₂-SO₄²⁻

Thực hiện phản ứng trong điều kiện: Nhiệt độ phản ứng 120°C, thể tích dầu là 25ml, tỉ lệ thể tích metanol/dầu là 1/1, thời gian phản ứng 4 giờ, khối lượng xúc tác 20% so với dầu. Kết quả cho thấy hiệu suất phản ứng đạt 98,1%. Tuy nhiên sau khi phản ứng xong, lọc thu hồi xúc tác tiếp tục thực hiện phản ứng. Kết quả cho thấy vật liệu khả năng tái sử dụng thấp, lần phản ứng thứ 2 hiệu suất đạt khoảng 70%

3.2. 2. Nghiên cứu phản ứng este hóa chéo triglicerit với metanol trên xúc tác 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃

3.2.2.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác

Thực hiện phản ứng este hóa chéo dầu jatropha có chỉ số axit 3,33, cố định các điều kiện: Thể tích dầu là 25 ml, tỉ lệ thể tích của metanol/dầu là 2/1, nhiệt độ phản ứng là 120°C, thời gian phản ứng 4 giờ. Nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng xúc tác là 2; 3; 4 gam (tương ứng khoảng 10, 15, 20% theo khối lượng so với dầu). Sản phẩm phản ứng được đánh giá qua thể tích metyl este nhận được và kết hợp với đo thời gian chảy qua nhớt kế ubbelohde. Kết quả trình bày ở bảng 3.26

Bảng 3.26. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến phản ứng este hóa chéo dầu jatropha

Đánh giá hiệu suất phản ứng	% khối lượng xúc tác		
	10	15	20
Thể tích biodisel (ml)	23,8	24,7	24,7
Thời gian chảy qua cột mao quản trong nhớt kế (giây)	116,3	105,4	105,1
Hiệu suất phản ứng (%)	93,8	98,8	98,8

Từ bảng 3.26 thấy khối lượng xúc tác là 15%, 20% thì hiệu suất tương đương nhau. Chọn giá trị khối lượng xúc tác là 15% so với dầu để nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tiếp theo.

3.2.2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến phản ứng este hóa chéo dầu jatropha trên xúc tác 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃

Thực hiện phản ứng este hóa chéo dầu jatropha có chỉ số axit bằng 3,33 với metanol, xúc tác bởi 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃ trong cùng điều kiện: Tỷ lệ thể tích của methanol: dầu là 2:1, khối lượng xúc tác so với dầu là 15%, nhiệt độ phản ứng là 120°C, nghiên cứu thời gian phản ứng là 3,5; 4 và 5 giờ. Sản phẩm phản ứng được đánh giá qua thể tích metyl este nhận được và kết hợp với đo thời gian chảy qua nhớt kế ubbelohde, kết quả trình bày ở bảng 3.27

Bảng 3.27. Ảnh hưởng của thời gian đến phản ứng este hóa chéo

Đánh giá hiệu suất phản ứng	Thời gian phản ứng (giờ)		
	3,5	4*	5
Thể tích biodisel (ml)	24,0	24,7	24,7
Thời gian chảy qua cột mao quản trong nhớt kế (giây)	110,2	105,4	105,3
Hiệu suất phản ứng (%)	95,4	98,8	98,8

* Nhận kết quả từ khảo sát hàm lượng xúc tác

Từ bảng 3.27 cho thấy thời gian phản ứng là 4 giờ, hiệu suất phản ứng đạt 98,8%.

3.2.2.3. Nghiên cứu khả năng tái sử dụng của hệ xúc tác 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃ cho phản ứng este hóa chéo dầu jatropha

Nhận thấy mẫu 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃ có khả năng xúc tác tốt cho phản ứng metyl este hóa chéo dầu jatropha, tiếp tục lấy mẫu 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃ thực hiện xúc tác cho các vòng phản ứng tiếp

theo trong cùng điều kiện: Tỷ lệ thể tích của methanol/dầu là 2/1, khối lượng xúc tác 15% so với dầu, nhiệt độ 120°C, thời gian phản ứng 4 giờ. Sản phẩm phản ứng được đánh giá qua thể tích methyl este nhận được và kết hợp với đo thời gian chảy qua nhớt kế ubbelohde. Kết quả trình bày ở bảng 3.28.

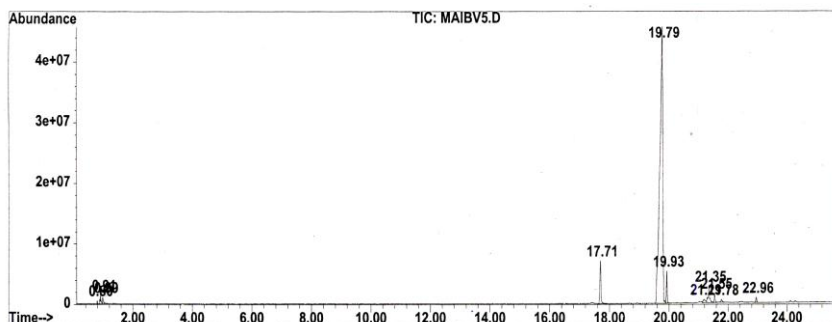
Bảng 3.28. Nghiên cứu khả năng tái sử dụng của 12HtMg-Al/ γ - Al_2O_3

Vòng phản ứng	1	2	3	4	5
Hiệu suất phản ứng (%)	98,8	98,8	98,8	98,6	98,9
Vòng phản ứng	6	7	8	9	10
Hiệu suất phản ứng (%)	98,7	98,7	98,9	98,8	98,8

Bảng 3.28 cho thấy hệ xúc tác 12HtMg-Al/ γ - Al_2O_3 có độ bền hoạt tính rất cao, sau khi nghiên cứu 10 vòng phản ứng thấy hiệu suất không thay đổi. Giá trị sau dầu “phẩy” có lúc tăng lúc giảm có thể là do sai số trong quá trình thao tác.

3.2.2.4. Xác định thành phần biodiesel thu từ dầu jatropha trên xúc tác HtMg-Al/ γ - Al_2O_3

Thành phần biodiesel được xác định bằng cách đo GC-MS. Kết quả trình bày ở hình 3.24, bảng 3.29.



Hình 3. 3. Giải đồ GC của mẫu biodiesel từ dầu jatropha

Bảng 3. 2. Kết quả phân tích GC-MS mẫu biodiesel từ dầu jatropha

Thời gian lưu	% diện tích pic	Chất
17,72	5,09	Hexadecanoic acid, methyl ester
19,79	85,3	9-Octadecenoic acid (Z), methyl ester
19,93	2,74	Octadecanoic acid, methyl ester
23,06	2.62	11-Eicosenoic acid, methyl ester
22,96	0.51	Docosanoic acid, methyl ester

Từ kết quả GC-MS cho thấy trong thành phần biodiesel chứa chủ yếu là hexadecanoic, metyl este; octadecanoic, metyl este, 9-Octadecenoic, methyl este với hàm lượng lớn. Từ nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng este hóa chéo trên cơ sở xúc tác 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃ rút ra được điều kiện tối ưu cho phản ứng ở bảng 3.36

Bảng 3.36. Tổng hợp tính chất xúc tác của 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃

Tỉ lệ thể tích metanol:dầu	2:1
Khối lượng xúc tác	15% so với khối lượng dầu
Chỉ số axit của nguyên liệu	3,33
Nhiệt độ phản ứng	120 °C
Thời gian phản ứng	4 giờ
Hiệu suất phản ứng	99%
Khả năng tái sử dụng	10 lần hiệu suất chưa thay đổi

Đặc trưng phân tích nhiệt của mẫu hydrotanxit riêng biệt và hydrotanxit tích hợp trên nền γ -Al₂O₃ cho thấy, đối với mẫu hydrotanxit riêng biệt thì sự phân hủy xảy ra ở khoảng 364°C và kết thúc sự phân hủy cấu trúc hydrotanxit ở 400°C, điều này phù

hợp với kết quả nhiễu xạ tia X. Tuy nhiên đối với mẫu 12% hydrotanxit tích hợp trên nền $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thì nhiệt độ phân hủy ở nhiệt độ khoảng 470°C và kết thúc sự phân hủy ở khoảng 500°C . Điều này cho thấy khi tích hợp trên nền $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thì cấu trúc hydrotanxit được bền nhiệt hơn, bền cấu trúc hơn, do đó có thể xúc tác tốt cho phản ứng este hóa chéo dầu jatropa có chỉ số axit cao, và có độ bền hoạt tính rất cao

THẢO LUẬN CHUNG

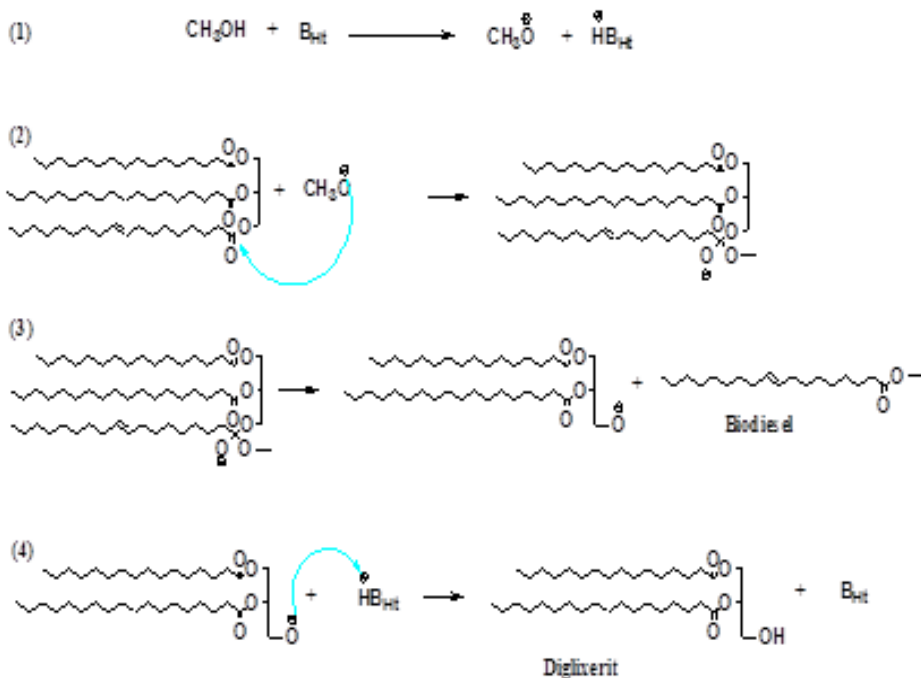
Nghiên cứu tổng hợp $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ từ tiền chất $\text{Al}(\text{OH})_3$, sử dụng chất hoạt động bề mặt là natriaginat, H_2SO_4 được sử dụng để kết tủa bohemit từ aluminat. Bohemit được ổn định trong cồn 96° với thời gian 12 giờ, lọc rồi nung $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thu được có diện tích bề mặt $316,2 \text{ m}^2/\text{g}$, đường kính lỗ xốp tương đối tập trung trong vùng 14-16 nm. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ chứa nhiều lỗ xốp có khả năng phân tán được các cấu tử hoạt tính xúc tác chứa Mg, Zn, La ở dạng pha tinh thể hydrotanxit hoặc spinel, chúng làm thay đổi tính chất axit, bazơ của xúc tác.

Nghiên cứu tích hợp trên hydrotanxit Mg-Al trên bề mặt và trong lỗ của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, vật liệu chứa 12% hydrotanxit Mg-Al phân tán trên nền $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($12\text{HtMg-Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Đặc trưng bằng các phương pháp vật lý cho những thông tin quan trọng về sự phân tán của hydrotanxit Mg-Al trên bề mặt và trong lỗ xốp của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. XRD đã cho đặc trưng của cấu trúc hydrotanxit Mg-Al và $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. EDX cho thấy Mg được phân tán đồng đều trên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Hấp phụ và giải hấp N_2 cho thấy diện tích bề mặt $239,1 \text{ cm}^3/\text{g}$, thể tích lỗ xốp $0,77 \text{ cm}^3/\text{g}$ đường kính lỗ tập trung trong vùng 5-6nm. Hệ xúc tác tích hợp $12\text{HtMg-Al}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ đã cải thiện tính chất bề mặt, thể tích lỗ xốp so với vật liệu hydrotanxit Mg-Al riêng biệt với diện tích bề mặt $88,5 \text{ m}^2/\text{g}$, thể tích lỗ xốp $0,41$

m^2/g đường kính lỗ tập trung trong vùng 2-4nm. TPD- CO_2 cho thấy rằng vật liệu tích hợp 12HtMg-Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ chứa tâm bazơ mạnh ứng với nhiệt độ giải hấp $550,1^\circ\text{C}$ tương ứng với thể tích CO_2 giải hấp là 5,24 ml/g tâm bazơ xuất hiện ở đây có thể do pha hydrotanxit Mg-Al vì vậy kí hiệu tâm bazơ để giải thích cơ chế phản ứng là B_{Ht} . Đặc trưng phân tích nhiệt TG/DTA của mẫu hydrotanxit Mg-Al và 12HtMg-Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cho thấy mẫu hydrotanxit Mg-Al xảy ra phân hủy ở khoảng 364°C và phân hủy hoàn toàn ở 400°C . Đối với mẫu 12% hydrotanxit Mg-Al tích hợp trên nền $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thì nhiệt độ phân hủy ở khoảng 470°C và kết thúc sự phân hủy ở khoảng 500°C . Điều này cho thấy khi tích hợp trên nền $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thì cấu trúc hydrotanxit Mg-Al được bền nhiệt hơn, bền cấu trúc hơn, do đó có thể xúc tác tốt cho phản ứng este hóa chéo dầu jatropha có chỉ số axit cao, và có độ bền hoạt tính rất cao. Trong điều kiện phản ứng: Nhiệt độ phản ứng 120°C , tỉ lệ thể tích metanol/dầu là 2/1, khối lượng xúc tác 15% so với dầu, thời gian phản ứng 4 giờ hiệu suất phản ứng đạt khoảng 98,8%. Hệ xúc tác tái sử dụng 10 lần mà hiệu suất phản ứng chưa thay đổi. Ngược lại trên hệ xúc tác hydrotanxit Mg-Al riêng biệt, phản ứng thực hiện trong điều kiện tương tự, hiệu suất đạt 96,4 %. Hoạt tính giảm mạnh ở lần phản ứng thứ 2, hiệu suất chỉ đạt 89,0 %. 12HtMg-Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dễ chế tạo, giá thành thấp, khả năng thương mại hóa cao, nó thích hợp xúc tác cho các loại dầu nguyên liệu như dầu jatropha có chỉ số axit cao. Với độ bền hoạt tính cao 12HtMg-Al/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hứa hẹn khả năng chế tạo xúc tác dị thể thực hiện trên công nghệ liên tục, dây chuyền tự động hóa hoàn toàn, thích hợp với nhiều loại nguyên liệu khác nhau kể cả nguyên liệu có chỉ số axit cao.

Giải thích phản ứng este hóa chéo dầu jatropha trên cơ sở 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃ được trình bày ở hình 3.42

Este hóa chéo



Hình 3.26. Giải thích phản ứng este hóa chéo triglycerit trên xúc tác 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃

KẾT LUẬN

1. Đã chế tạo hệ xúc tác tích hợp MgO và TiO₂ trên nền γ -Al₂O₃ rồi sunfat hóa thu được vật liệu MgO- γ -Al₂O₃/TiO₂-SO₄²⁻ có diện tích bề mặt 261 m²/g, đường kính mao quản tập trung trong vùng 6-9 nm. Phản ứng este hóa chéo dầu jatropha có chỉ số axit tự do là 3,33 và dầu jatropha có chỉ số axit tự do là 3,3 trên hệ xúc tác MgO- γ -Al₂O₃/TiO₂-SO₄²⁻ ở nhiệt độ 120°C hiệu suất phản ứng đạt 98,1%. Tuy nhiên hệ xúc tác MgO- γ -Al₂O₃/TiO₂-SO₄²⁻ không có khả năng tái sử dụng, xúc tác cho lần phản ứng thứ 2 hiệu suất đạt khoảng 70%.

2. Đã chế tạo hệ xúc tác hydrotanxit Mg-Al tích hợp trên bề mặt và trong lỗ xốp của γ -Al₂O₃ thu được vật liệu kí hiệu là 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃ có đường kính lỗ xốp tương đối tập trung trong vùng 5-6nm. Hệ xúc tác tích hợp 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃ đã cải thiện đường kính lỗ xốp so với vật liệu hydrotanxit Mg-Al riêng biệt là 2-4nm. TPD-CO₂ cho thấy rằng vật liệu tích hợp 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃ chứa tâm bazơ mạnh (nhiệt độ giải hấp CO₂ 550,1°C) có lực bazơ lớn hơn tâm bazơ mạnh của hydrotanxit Mg-Al (nhiệt độ giải hấp CO₂ 516°C). Kết quả phân tích nhiệt TG/DTA cho thấy hệ xúc tác 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃ phân hủy tạo CO₂ ở nhiệt độ 470°C trong khi nhiệt độ phân hủy của hydrotanxit Mg-Al riêng biệt là 364°C, điều này chứng tỏ 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃ bền cấu trúc, bền nhiệt hơn so với hydrotanxit Mg-Al riêng biệt.

3. Phản ứng este hóa chéo dầu có chỉ số axit tự do là 3,33 trên hệ xúc tác 12HtMg-Al/ γ -Al₂O₃ ở nhiệt độ 120°C, hiệu suất phản ứng đạt 98,8%. Hệ xúc tác tái sử dụng 10 lần mà hiệu suất chưa thay đổi. Trong khi đó xúc tác hydrotalcite Mg-Al riêng biệt thực hiện phản ứng trong điều kiện khác tương tự, hiệu suất đạt 96,4

%. Xúc tác giảm hoạt tính mạnh ở lần phản ứng thứ 2, hiệu suất chỉ đạt 89,0 %.