

ĐIỀU CHẾ BIODIESEL BẰNG PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI ESTE TỪ DẦU CÁM GẠO TRÊN XÚC TÁC DỊ THỂ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$

NGUYỄN THỊ VIỆT NGÀ^a, PHẠM XUÂN NÚP^b,
NGUYỄN VĂN KIM^c, HOÀNG THỊ THANH HẢI^d

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, khi đời sống của con người càng được cải thiện thì nhu cầu sử dụng nhiên liệu để tạo ra năng lượng ngày càng cao. Tuy nhiên, nguồn nhiên liệu hóa thạch là có hạn và với tốc độ khai thác chúng như hiện nay thì sẽ dẫn đến sự cạn kiệt hoàn toàn. Trước thực tế đó, việc tìm ra những nguồn nhiên liệu lâu dài và có khả năng tái tạo để thay thế nguồn nhiên liệu hóa thạch là một nhiệm vụ cấp thiết. Trong đó, nhiên liệu sinh học mà đặc biệt là diesel sinh học (biodiesel) đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu của nhiều quốc gia trên thế giới. Bởi lẽ, nguồn nhiên liệu này không chỉ có tiềm năng lớn để sử dụng cho các động cơ, khắc phục tình trạng trữ lượng diesel khoáng ngày càng giảm mà còn đảm bảo vấn đề an ninh năng lượng, đáp ứng được các yêu cầu về môi trường.

Xu hướng hiện nay để sản xuất biodiesel là thực hiện quá trình trao đổi este từ dầu mỡ động thực vật với ancol trên xúc tác dị thể. Các xúc tác rắn đã và đang được nghiên cứu cho quá trình này là: silica mao quản trung bình SBA-15 [1], $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2], WO_3/ZrO_2 , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, MgO , ZnO ...[3].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu MCM-41 và biến tính MCM-41 bằng zirconia được sunfat hóa. Vật liệu được sử dụng làm xúc tác cho quá trình trao đổi este từ dầu cám gạo để tạo sản phẩm biodiesel.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu và khảo sát đặc trưng

2.1.1. Tổng hợp MCM-41

Hòa tan 3,7g cetyl trimetyl amoni bromua với 30ml nước cất, khuấy trong 40 phút đến khi thu được dung dịch đồng nhất. Đổ từ từ dung dịch thủy tinh lỏng vào và khuấy trong 3 giờ rồi để dung dịch thu được ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Hỗn hợp được trung hòa bằng axit axetic đến pH = 10, tiếp tục khuấy hỗn hợp trong 2 giờ, sau đó chuyển vào autoclave đặt trong tủ sấy ở 100°C trong 24 giờ. Lọc sản phẩm rắn thu được rồi rửa bằng nước cất đến pH = 7. Sấy khô mẫu ở 100°C và nung ở 550°C trong 4 giờ, sản phẩm thu được là MCM-41.

2.1.2. Tổng hợp $SO_4^{2-}/ZrO_2/MCM-41$

Hòa tan 5g $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ vào nước cất, tiếp tục cho từ từ 10g MCM-41 đã rây nhỏ vào và khuấy trong 8 giờ. Để lắng hỗn hợp trong 24 giờ tại nhiệt độ phòng. Sản phẩm được sấy khô ở $110^\circ C$ rồi nung ở $550^\circ C$ trong 12 giờ. Tiến hành sunfat hóa vật liệu tổng hợp bằng 3,5ml dung dịch H_2SO_4 1N. Tiếp tục để lắng hỗn hợp trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng rồi cho bay hơi nước từ từ ở $90^\circ C$. Sản phẩm được sấy qua đêm ở $110^\circ C$, và nung ở $550^\circ C$ sẽ thu được $SO_4^{2-}/ZrO_2/MCM-41$.

* Cấu trúc của vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp vật lý hiện đại như: nhiễu xạ Rơnghen (XRD), phổ hồng ngoại (IR), hấp phụ và giải hấp phụ amoniac (NH_3 -TPD).

2.2. Khảo sát hoạt tính xúc tác

Phản ứng trao đổi este giữa dầu cám gạo ($\bar{M} = 870 \text{ g/mol}$; $d = 0,92 \text{ g/cm}^3$) với metanol được thực hiện ở pha lỏng trong các điều kiện thực nghiệm xác định. Sau khi phản ứng kết thúc, tiến hành chưng cất để loại metanol rồi cho hỗn hợp vào phễu chiết để tách pha glixerol nằm phía dưới. Sau đó tiến hành rửa và làm khô sản phẩm metyleste. Độ chuyển hóa của dầu cám gạo được tính dựa vào thể tích glixerol thu được.

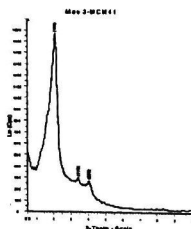
Sản phẩm phản ứng được xác định bằng phương pháp IR và GC-MS. Các chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm được đánh giá theo tiêu chuẩn ASTM.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu

3.1.1. Phổ nhiễu xạ Rơnghen (XRD)

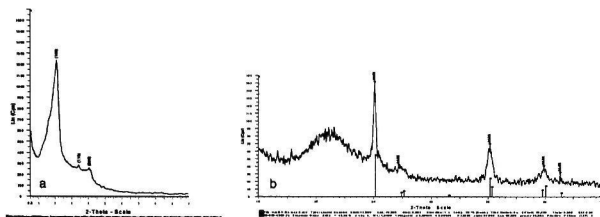
Kết quả phân tích nhiễu xạ Rơnghen của mẫu MCM-41 được biểu thị trên Hình 1.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ Rơnghen của mẫu MCM-41

Từ giản đồ XRD của mẫu MCM-41 tổng hợp có thể nhận thấy sự xuất hiện pic có cường độ mạnh ở góc $2\theta = 2^{\circ}$ - 3° , tương ứng với mặt (100). Các pic có cường độ thấp hơn ở khoảng $2\theta \sim 3,7^{\circ}$ và $4,2^{\circ}$ tương ứng với các mặt (110) và (200). Điều này khẳng định sự tồn tại cấu trúc mao quản trung bình với hệ thống mao quản đồng nhất và có độ trật tự cao của MCM-41 [4].

Giản đồ XRD của mẫu $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ (hình 2) cũng xuất hiện các pic đặc trưng cho mao quản trung bình ở góc hẹp $2\theta = 2$ - 5° . Bên cạnh đó còn có sự hiện diện các pic ở góc $2\theta = 30^{\circ}$, 36° , 50° , 60° đặc trưng cho cấu trúc của tinh thể ZrO_2 [5].

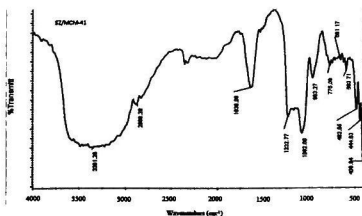


Hình 2. Giản đồ XRD ở góc hẹp (a) và góc rộng (b) của mẫu $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$

Như vậy, việc phân tán $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ trên chất mang MCM-41 không làm thay đổi cấu trúc mao quản của chất mang.

3.1.2. Phổ hồng ngoại (IR)

Mẫu vật liệu $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ được đặc trưng bằng IR. Kết quả được đưa ra ở Hình 3.



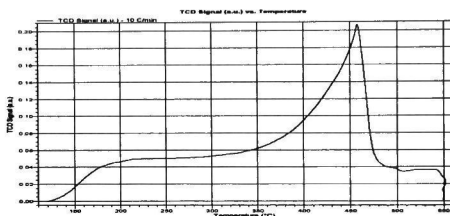
Hình 3. Phổ IR của mẫu $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$

Hình 3 cho thấy sự xuất hiện các pic ở 775cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Si-OH và pic 1082cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết Si-O-Si.

Đám phổ ở 3361cm^{-1} và 1638cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của nhóm hydroxyl của nước hấp phụ trên vật liệu [6].

3.1.3. Phương pháp NH_3 -TPD

Việc thực hiện quá trình giải hấp phụ NH_3 theo chương trình nhiệt độ sẽ nhận được các thông tin về lực axit của vật liệu.



Hình 4. Đường NH_3 -TPD của mẫu $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$

Hình 4 cho thấy sự có mặt của một pic nhọn với cường độ mạnh ở nhiệt độ giải hấp phụ $T_{\text{max}} = 460^\circ\text{C}$ và một pic ở khoảng nhiệt độ 490°C - 550°C . Cả hai pic đều có nhiệt độ $T_{\text{max}} > 400^\circ\text{C}$ nên đây là hai tâm axit mạnh. Ngoài ra, có thể nhận thấy sự xuất hiện vai giải hấp phụ NH_3 đặc trưng cho sự tồn tại của các tâm axit yếu (ở $T_{\text{max}} < 200^\circ\text{C}$). Tuy nhiên, diện tích pic giải hấp NH_3 của các tâm axit này bé hơn so với tâm axit mạnh.

Kết quả đạt được đã chứng tỏ việc phân tán $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ lên vật liệu mao quản trung bình MCM-41 đã tạo ra vật liệu có tính axit nhằm làm xúc tác cho quá trình trao đổi este.

3.2. Khảo sát hoạt tính của xúc tác $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ đối với phản ứng trao đổi este từ dầu cám gạo

3.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Yếu tố này được thực hiện ở điều kiện: tỉ lệ mol metanol/dầu: 7/1; thời gian phản ứng: 4 giờ; tốc độ khuấy trộn: 600 vòng/phút; lượng xúc tác: 2,5% so với khối lượng dầu. Nhiệt độ phản ứng thay đổi từ 50°C đến 70°C . Kết quả được thể hiện qua bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến độ chuyển hóa của dầu cám gạo

Kí hiệu mẫu	Nhiệt độ phản ứng (°C)	V _{glixerol} tách ra (ml)	Độ chuyển hóa (%)
M1	50	2,6	68,1
M2	55	2,9	76,0
M3	60	3,0	78,6
M4	65	2,9	76,0
M5	70	2,5	65,5

Qua kết quả khảo sát cho thấy khi tăng nhiệt độ thì tốc độ phản ứng tăng lên dẫn đến độ chuyển hóa của dầu tăng và đạt cực đại tại nhiệt độ 60°C. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ phản ứng thì độ chuyển hóa của dầu bắt đầu giảm. Đó là do ở nhiệt độ cao hơn, metanol sôi và bay hơi mạnh (nhiệt độ sôi của metanol là 64,7°C) đã làm giảm sự tiếp xúc giữa metanol với dầu, dẫn tới làm giảm độ chuyển hóa. Do đó, trong điều kiện nghiên cứu, nhiệt độ tối ưu cho quá trình chuyển hóa dầu cám gạo để tạo biodiesel là 60°C.

3.2.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol metanol/dầu

Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ mol metanol/dầu ở điều kiện: tốc độ khuấy trộn 600 vòng/phút; thời gian phản ứng 4 giờ; lượng xúc tác: 2,5% so với khối lượng dầu, nhiệt độ phản ứng 60°C. Tỷ lệ mol metanol/dầu thay đổi trong khoảng từ 5:1 đến 10:1. Kết quả được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol metanol/dầu đến độ chuyển hóa của dầu cám gạo

Kí hiệu mẫu	Tỷ lệ mol MeOH/dầu	V _{glixerol} tách ra (ml)	Độ chuyển hóa (%)
M6	5:1	1,6	41,9
M7	6:1	2,0	52,4
M3	7:1	3,0	78,6
M8	8:1	3,2	83,8
M9	9:1	3,3	86,4
M10	10:1	3,1	81,2

Tỉ lệ nguyên liệu đã có ảnh hưởng rất lớn đến khả năng chuyển hóa của dầu cám gạo. Theo phương trình phản ứng thì hệ số tỉ lệ tương ứng với tỉ lệ mol metanol/dầu là 3/1. Tuy nhiên, qua kết quả khảo sát có thể nhận thấy khi tăng tỉ lệ mol metanol/dầu thì độ chuyển hóa dầu cám gạo tăng. Điều này là do phản ứng trao đổi este là một phản ứng thuận nghịch. Khi lượng ancol tăng, cân bằng sẽ chuyển dịch sang phải và làm tăng khả năng chuyển hóa của dầu cám gạo. Độ chuyển hóa đạt cực đại khi tỉ lệ mol metanol/dầu là 9/1.

Việc tăng hàm lượng metanol lên nữa là không cần thiết vì khi tăng thì độ chuyển hóa hầu như không tăng mà metanol sẽ tan vào pha sản phẩm chứa chủ yếu là biodiesel và glixerol gây khó khăn và tốn kém cho quá trình tách sản phẩm.

3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Để đánh giá ảnh hưởng của yếu tố này, phản ứng được khảo sát ở các điều kiện: tỉ lệ mol metanol/dầu: 9/1; nhiệt độ phản ứng: 60°C; tốc độ khuấy trộn: 600 vòng/phút; lượng xúc tác: 2,5% so với khối lượng dầu. Thời gian phản ứng được thay đổi từ 1 - 6 giờ. Kết quả được thể hiện ở Bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến độ chuyển hóa của dầu cám gạo

Kí hiệu mẫu	Thời gian phản ứng (giờ)	V _{glixerol} tách ra (ml)	Độ chuyển hóa (%)
M11	1	2,4	62,9
M12	2	2,9	76,0
M13	3	3,1	81,2
M9	4	3,3	86,4
M14	5	3,2	83,8
M15	6	3,0	78,6

Ban đầu phản ứng diễn ra chậm vì dầu cám gạo có độ nhớt rất cao nên sự phân tán của metanol vào dầu khó khăn gây cản trở cho quá trình phản ứng. Trong khoảng thời gian từ 2 - 4 giờ, độ chuyển hóa tăng nhanh và đạt giá trị cực đại tại 4 giờ. Điều này được giải thích là do thời gian phản ứng kéo dài giúp cho sự tiếp xúc giữa các chất phản ứng tăng lên nên độ chuyển hóa dầu cám tăng. Trong khoảng thời gian sau 4 giờ, độ chuyển hóa không những không tăng mà còn có xu hướng giảm nhẹ. Kết quả này có thể là do thời gian phản ứng kéo dài đã làm cho xúc tác dần dần mất hoạt tính và còn xảy ra phản ứng este hóa chéo giữa glixerol và các metyl este.

Như vậy, việc khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu cám gạo có thể cho phép định hướng kết hợp giữa các điều kiện thực nghiệm để thu được sản phẩm mong muốn với hiệu suất cao.

Hình 6. Sắc ký đồ GC của biodiesel tổng hợp từ dầu cám gạo sử dụng xúc tác $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$

Kết quả cho thấy các este chủ yếu trong sản phẩm là: metyl panmitat (13,012%), metyl linoleat (17,311%), metyl oleat (41,235%), metyl stearat (6,568%) tương ứng với các pic ở thời gian lưu là: 12,36; 13,99; 14,05 và 14,28 phút. Ngoài ra, còn có rất nhiều các metyl este của các axit béo khác với hàm lượng nhỏ.

3.3.2. Đánh giá các chỉ tiêu kỹ thuật của biodiesel tổng hợp từ dầu cám gạo

Mẫu dầu cám gạo và mẫu metyl este tổng hợp từ dầu cám gạo được xác định các chỉ tiêu kỹ thuật tại Phòng nghiên cứu và phát triển - Viện Hóa công nghiệp Việt Nam. Các chỉ tiêu kỹ thuật được xác định theo tiêu chuẩn ASTM và được so sánh với biodiesel chuẩn (Bảng 4).

Bảng 4. Các chỉ tiêu đặc trưng của biodiesel tổng hợp từ dầu cám gạo

STT	Tên chỉ tiêu	Phương pháp phân tích	Biodiesel chuẩn	Dầu cám gạo	Metyl este từ dầu cám gạo
1	Tỷ trọng ở 30°C, g/cm ³	ASTM D 1298	0,8-0,9	0,920	0,877
2	Độ nhớt động học ở 40°C	ASTM D 445	1,9-6,0	43,52	5,29
3	Chỉ số Cetan	ASTM D 4737	> 47	50,1	63,8
4	Điểm đông đặc, °C	ASTM D 97		1	-2
5	Điểm chớp cháy cốc kín, °C	ASTM D 93	min 130	316	183
6	Điểm bắt cháy, °C	ASTM D 92	195	337	196
7	Nhiệt trị, MJ/kg	ASTM D 240	43,6	41,1	42,2
8	Chỉ số axit tổng (TAN), mgKOH/g	ASTM D 664	max 0,8	0,55	0,50

Kết quả cho thấy dầu cám gạo có một số đặc tính rất gần với những đặc tính quan trọng của diesel nhiên liệu cũng như biodiesel. Những giá trị này cho thấy dầu cám gạo rất có khả năng được sử dụng như một nhiên liệu. Tuy nhiên, dầu cám gạo có một số tính chất chưa thích hợp để dùng làm nhiên liệu như: độ nhớt động học, nhiệt độ chớp cháy cốc kín, điểm bắt cháy... Các giá trị này cao hơn nhiều so với biodiesel chuẩn. Đó chính là lý do cần phải có sự chuyển hóa dầu cám gạo thành metyl este cám gạo để đáp ứng được yêu cầu làm nhiên liệu.

Bảng 4 cho thấy tính chất của dầu cám gạo sau khi chuyển hóa thành metyl este đã được cải thiện tương thích với đặc tính của nhiên liệu diesel khoáng:

- Chỉ số cetan của metyl este đã tăng lên rõ rệt (từ 51 lên 58). Đây là một thông số rất quan trọng đối với diesel.

- Độ nhớt của metyl este cám gạo đã giảm đáng kể so với dầu cám gạo. Điều này làm cho khả năng bay hơi của metyl este cám gạo tăng lên và điểm chớp cháy giảm.

- Nhiệt trị của metyl este cám gạo (42,2 MJ/kg) bằng khoảng 96,8% giá trị nhiệt trị của biodiesel chuẩn (43,6 MJ/kg).

Như vậy, các chỉ tiêu quan trọng để đánh giá chất lượng biodiesel như chỉ số cetan, chỉ số axit, độ nhớt động học, nhiệt trị... của metyl este từ dầu cám gạo đều đáp ứng được yêu cầu của biodiesel chuẩn.

4. KẾT LUẬN

4.1. Đã tổng hợp được xúc tác $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ và khảo sát đặc trưng vật liệu bằng các phương pháp: XRD; IR; NH_3 -TPD.

4.2. Đã khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ trong phản ứng điều chế biodiesel từ dầu cám gạo bằng phản ứng trao đổi este với metanol. Việc phân tán các tâm axit $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ lên bề mặt MCM-41 đã tạo được xúc tác có hiệu quả cao trong quá trình chuyển hóa dầu cám gạo thành biodiesel.

4.3. Bằng các phương pháp phân tích hóa lý đã tiến hành xác định chỉ tiêu chất lượng của biodiesel. Biodiesel tổng hợp từ dầu cám gạo có chất lượng tương đương với biodiesel chuẩn, có thể trở thành nguồn nhiên liệu cho động cơ diesel.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T. T. N. Mai, G. T. P. Ly, N. X. Thiên, V. T. T. Hà, N. T. T. Hà, *Tổng hợp vật liệu mao quản trung bình silica-zirconia được sulfat hóa, ứng dụng cho phản ứng este hóa chéo sản xuất biodiesel và dung môi sinh học từ mỡ cá basa*, Tạp chí hóa học, T.48(4A), 77-82 (2010).
- [2] Park M., Lee W., *The heterogenous catalyst system for the continuous conversion of free acids in used vegetable oils for the production of biodiesel*, Catal. Today, 131, 238-243 (2008).
- [3] Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R.M., *Transesterification of vegetable oil*, review. J. Braz. Chem. Soc., 9, 199-210 (1998).
- [4] Choi J. S., Yoon S. S., Jang S. H Ahn W. S., *Phenol hydroxylation using Fe-MCM-41 catalysts*, Catalysis today, 111, 280 - 287 (2006).
- [5] Corma A., Fornes V., Juan-Rajadell M.I., Lopez Nieto J.M., *Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ superacid catalysts*, Appl.Catal., A: General, 116, 151-156 (1994).
- [6] Nakamoto K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination compounds*, John Wiley, New York, 98 (1970).

SUMMARY

PRODUCTION OF BIODIESEL BY TRANSESTERIFICATION
FROM RICE BRAN OIL OVER $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$
HETEROGENOUS CATALYST

*Nguyen Thi Viet Nga^a, Pham Xuan Nut^b,
Nguyen Van Kim^c, Hoang Thi Thanh Hai^d*

MCM-41 and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ materials have been successfully synthesized. The properties of materials were investigated by IR, XRD, SEM, NH_3 -TPD. The catalytic activity of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ was assessed by transesterification from rice bran oil with methanol. The experimental results showed that, the $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ catalyst favours the production of fatty acid methylester.

The characterization of the obtained product by IR, GC-MS and its quality assessment by ASTM showed that biodiesel from rice bran oil has good properties as commercial biodiesel.

^{a,c}Khoa Hóa học, Trường Đại học Quy Nhơn

^bKhoa Dầu khí, trường Đại học Mở - Địa chất - Hà Nội

^dTrường phổ thông trung học Nguyễn Thái Học - Quy Nhơn

Ngày nhận bài: 30/7/2012; Ngày nhận đăng: 31/8/2012.