

ĐIỀU CHẾ BIODIESEL BẰNG PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI ESTE TỪ DẦU JATROPHA TRÊN XÚC TÁC DỊ THỂ $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

NGUYỄN THỊ VIỆT NGÀ*, PHẠM XUÂN NÚP,
THẦN THI MỸ HƯƠNG[†], HOÀNG NỮ THUY LIÊN[‡]

I. MỞ ĐẦU

Ngày nay, nhiên liệu sinh học đang được nhiều quốc gia chú ý đến như một giải pháp khả thi, để thay thế một phần xăng dầu nhằm khắc phục tình trạng khủng hoảng năng lượng. Xu hướng hiện nay để sản xuất diesel sinh học là chuyển hóa dầu mỡ động thực vật, để tạo metyleste của axit béo (biodiesel). Các sản phẩm này không chỉ có những tính chất tương đồng với diesel khoáng, mà còn có nhiều ưu điểm vượt trội về mặt kỹ thuật cũng như những yêu cầu nghiêm ngặt về môi trường.

Quá trình trao đổi este từ chất béo để sản xuất biodiesel thường sử dụng 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], WO_3/ZrO_2 , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, MgO , ZnO ,... [2, 3].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được mang KNO_3 lên bề mặt. Vật liệu được sử dụng làm xúc tác cho quá trình trao đổi este từ dầu của hạt cây Jatropha. Loại hạt này không thể dùng để ép dầu ăn và cây Jatropha, có thể mọc trên những vùng đất khô cằn, nên giá thành để sản xuất biodiesel từ hạt Jatropha sẽ thấp hơn so với các loại hạt có dầu truyền thống khác.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu và nghiên cứu đặc trưng

2.1.1. Tổng hợp $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Cho 85 gam urotrophin vào 780ml dung dịch AlCl_3 1M, gia nhiệt đến 80°C đồng thời khuấy đều cho tới khi urotrophin tan hết, giữ ổn định trạng thái này trong khoảng 6 giờ. Sau đó ngừng gia nhiệt nhưng vẫn tiếp tục khuấy cho đến khi nhiệt độ hỗn hợp cân bằng với nhiệt độ phòng, thì nhỏ từ từ dung dịch NH_3 28% vào cho đến khi kết tủa (dạng gel) hình thành. Để già hóa kết tủa trong khoảng 48 giờ. Lọc kết tủa và rửa sạch đến khi hết ion Cl^- . Sấy khô kết tủa ở 120°C trong 8 giờ rồi tiếp tục nung ở 500°C trong 5 giờ để thu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.1.2. Tổng hợp $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Nhỏ từ từ 10 gam dung dịch KNO_3 35% vào 10 gam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ đã được nghiền nhỏ.

Trộn đều hỗn hợp rồi để khô tự nhiên qua đêm. Sau đó tiến hành sấy ở 120°C trong 6 giờ rồi đem nung ở 500°C trong 4 giờ. Mẫu xúc tác sản phẩm được ký hiệu là 35% $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

* Cấu trúc của vật liệu sau tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp vật lý hiện đại như: nhiễu xạ Röntgen (XRD), phổ hồng ngoại (IR), hiển vi điện tử quét (SEM).

2.2. Khảo sát hoạt tính xúc tác

Phản ứng trao đổi este giữa dầu tách ra từ hạt *Jatropha* 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 được tính dựa vào thể tích glixerol thu được.

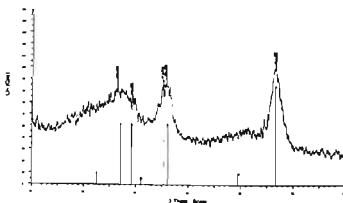
Sản phẩm phản ứng được xác định bằng phương pháp phổ hồng ngoại và sắc kí khí khối phổ. Các chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm được đánh giá theo tiêu chuẩn ASTM.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

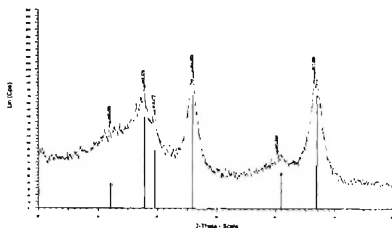
3.1. Đặc trưng vật liệu

3.1.1. Phổ nhiễu xạ Röntgen (XRD)

Kết quả kiểm tra cấu trúc vật liệu bằng phương pháp nhiễu xạ Röntgen đã xác nhận sự bảo toàn cấu trúc của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sau khi mang KNO_3 lên bề mặt (Hình 1 và Hình 2).



Hình 1. Giản đồ XRD của mẫu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



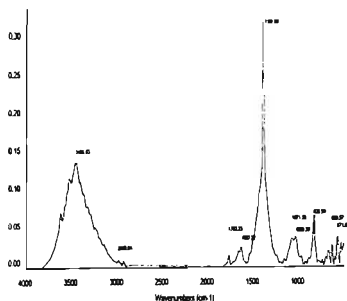
Hình 2. Giảm đồ XRD của mẫu 35% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$

Từ các giảm đồ trên có thể nhận thấy các cực đại nhiều xạ đặc trưng cho $\gamma-Al_2O_3$ đều có mặt trong vùng góc $2\theta = 37^\circ; 46^\circ; 66,7^\circ$ [4]. Đồng thời, trên Hình 2 ngoài các pic đặc trưng cho $\gamma-Al_2O_3$, còn xuất hiện các pic đặc trưng cho K_2O ($2\theta = 40^\circ; 61^\circ$).

3.1.2. Phổ hồng ngoại (IR)

Qua phổ hồng ngoại của mẫu xúc tác 35% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ (Hình 3), nhận thấy một dải rộng với cường độ mạnh xuất hiện ở 3455 cm^{-1} đặc trưng cho dao động ν_{OH} của nhóm hydroxyl liên kết với Al_2O_3 . Ngoài ra, một pic hấp thụ nhỏ xuất hiện ở $1627,52\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho kiểu dao động δ_{OH} của các phân tử nước được hấp phụ từ không khí [5].

Bên cạnh đó có hai pic xuất hiện tại $1763,25\text{ cm}^{-1}$ và $1382,69\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động ν của nhóm NO_3^- .

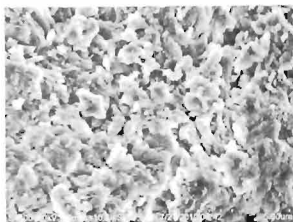


Hình 3. Phổ IR của mẫu 35% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$

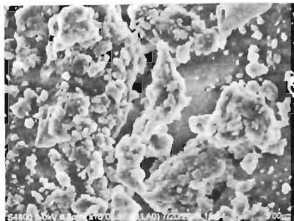
Như vậy, sự xuất hiện các pic đặc trưng đã xác nhận sự có mặt của KNO_3 trên chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.1.3. Phương pháp SEM

Từ ảnh SEM của mẫu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Hình 4) và mẫu xúc tác 35% $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Hình 5), có thể nhận thấy hình thái bề mặt của vật liệu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sau khi được tẩm KNO_3 có sự khác biệt không nhiều so với ban đầu. Điều đó cho thấy sự phân tán tốt của KNO_3 trên bề mặt của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Hình 4. Ảnh SEM của mẫu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Hình 5. Ảnh SEM của mẫu 35% $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

3.2. Khảo sát hoạt tính của xúc tác 35% $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ trong phản ứng trao đổi este từ dầu Jatropha

3.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Phản ứng trao đổi este giữa dầu Jatropha với metanol được thực hiện tại các điều kiện: tỉ lệ mol metanol/dầu: 12/1; thời gian phản ứng: 6 giờ; tốc độ khuấy trộn: 600 vòng/phút; lượng xúc tác: khoảng 6% so với khối lượng dầu. Nhiệt độ phản ứng được thay đổi từ 55°C đến 75°C. Kết quả được thể hiện qua Bảng 1.

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

Kí hiệu mẫu	Nhiệt độ phản ứng (°C)	V_{glixerol} tách ra (ml)	Độ chuyển hóa (%)
M1	55	1,5	39,3
M2	60	2,1	55,0
M3	65	2,5	65,5
M4	70	3,2	83,8
M5	75	2,8	73,3

Như vậy, nhiệt độ phản ứng đã có ảnh hưởng đến độ chuyển hóa của dầu Jatropha. Nếu nhiệt độ thấp thì tốc độ phản ứng chậm dẫn đến độ chuyển hóa giảm. Khi nhiệt độ tăng thì độ chuyển hóa tăng lên.

Tuy nhiên, nếu nhiệt độ tăng cao sẽ thuận lợi cho phản ứng xà phòng hóa xảy ra và tốc độ bay hơi của metanol tăng mạnh (nhiệt độ sôi của metanol là 64,7°C). Điều này làm giảm hàm lượng tác nhân dẫn đến làm giảm sự tiếp xúc giữa dầu và metanol nên tốc độ phản ứng giảm. Do đó trong điều kiện nghiên cứu, nhiệt độ tối ưu cho quá trình chuyển hóa dầu Jatropha để tạo biodiesel là 70°C.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Tiến hành tổng hợp biodiesel từ dầu Jatropha ở điều kiện phản ứng: tỉ lệ mol metanol/dầu: 12/1; nhiệt độ phản ứng: 70°C; tốc độ khuấy trộn: 600 vòng/phút; lượng xúc tác: khoảng 6% so với khối lượng dầu. Thời gian phản ứng được thay đổi từ 3-7 giờ. Kết quả được thể hiện ở Bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến độ chuyển hóa của dầu Jatropha

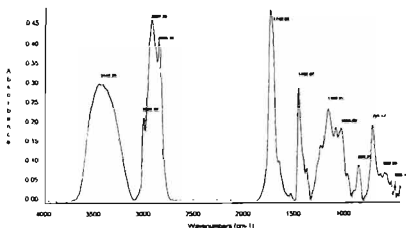
Kí hiệu mẫu	Thời gian phản ứng (h)	V _{glixerol} tách ra (ml)	Độ chuyển hóa (%)
M6	3	2,2	57,7
M7	4	2,8	73,4
M8	5	3,3	86,5
M4	6	3,2	83,8
M9	7	3,0	81,2

Ban đầu, độ chuyển hóa của dầu thấp là do sự phân tán của metanol vào dầu chưa cao vì dầu Jatropha có độ nhớt tương đối lớn. Trong khoảng thời gian từ 4-5 giờ, tốc độ phản ứng tăng lên và độ chuyển hóa đạt giá trị cực đại tại 5 giờ. Nếu tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng, thì độ chuyển hóa không tăng mà có xu hướng giảm nhẹ, vì lúc này xúc tác đã mất hoạt tính và còn có thể xảy ra phản ứng este hóa chéo giữa glixerol và các metyleste.

3.3. Đánh giá chất lượng sản phẩm biodiesel

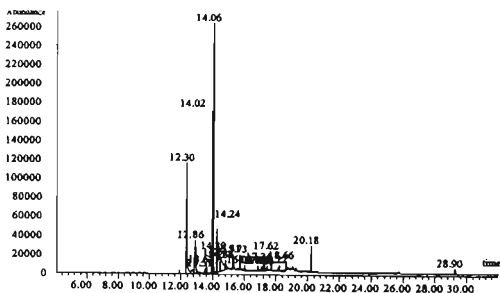
3.3.1. Xác định thành phần sản phẩm

Để minh chứng cho sự có mặt của metyleste tạo thành từ quá trình trao đổi este giữa dầu Jatropha với metanol, sản phẩm của phản ứng sau khi tinh chế (mẫu M4) được tiến hành đo IR (Hình 6).



Hình 6. Phổ hồng ngoại của biodiesel tổng hợp từ dầu Jatropha

Từ phổ hồng ngoại có thể nhận thấy sự xuất hiện các tín hiệu ở pic 2937,28 cm^{-1} đặc trưng cho gốc methyl và pic 1742,96 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm chức este. Như vậy, trong sản phẩm của quá trình phản ứng giữa dầu Jatropha và metanol có mặt metyleste. Thành phần của các metyleste được xác định bằng phương pháp GC-MS (Hình 7).



Hình 7. Sắc ký đồ GC của biodiesel tổng hợp từ dầu Jatropha sử dụng xúc tác 35% KNO_3 - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Kết quả cho thấy các este chủ yếu trong sản phẩm là: methyl panmitat (13,33%), methyl linoleat (16,03%), methyl oleat (20,42%) và methyl stearat (4,42%) tương ứng với các pic ở thời gian lưu là: 12,30; 14,02; 14,06 và 14,24 phút. Ngoài ra, còn có rất nhiều các metyleste 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 Jatropha

Mẫu biodiesel tổng hợp từ dầu Jatropha 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. Kết quả được thể hiện ở Bảng 4.

Bảng 4. Các chỉ tiêu kỹ thuật của biodiesel tổng hợp từ dầu Jatropha

TT	Tên chỉ tiêu	Phương pháp phân tích	Biodiesel chuẩn	Metyleste Jatropha
1	Tỷ trọng ở 30°C	ASTM D 1298	0,8 - 0,9	0,877
2	Độ nhớt động học ở 40°C	ASTM D 445	1,9 - 6,0	3,6
3	Chỉ số Cetan	ASTM D 4737	> 47	58
4	Điểm sương °C	ASTM D 97		1
5	Điểm đông đặc °C	ASTM D 97		-2
6	Cốc kín chớp cháy °C	ASTM D 93	min 130	183
7	Điểm bắt cháy °C	ASTM D 92	195	196
8	Nhiệt trị MJ/kg	ASTM D 240	43,6	42,2
9	Chỉ số axit mgKOH/g	ASTM D 664	max 0,8	0,6

Từ Bảng 4 nhận thấy, biodiesel tổng hợp từ dầu Jatropha có sự tương thích với đặc tính của nhiên liệu biodiesel chuẩn. Các chỉ tiêu quan trọng của biodiesel như chỉ số cetan, chỉ số axit, độ nhớt động học, nhiệt trị,... của metyleste Jatropha đều đáp ứng được những yêu cầu kỹ thuật của nhiên liệu diesel. Bên cạnh đó, chỉ số cetan và nhiệt trị của biodiesel tổng hợp từ dầu Jatropha còn cao hơn các giá trị tương ứng của biodiesel đi từ các nguồn thực vật khác như: dầu nành, dầu hướng dương, dầu lạc,... Nhiệt trị của metyleste Jatropha (42,2 MJ/kg) bằng khoảng 96,8% nhiệt trị của biodiesel chuẩn (43,6 MJ/kg). Đây là một đơn vị đo lường xác định năng suất tỏa nhiệt của nhiên liệu và là một trong những đặc tính rất quan trọng của biodiesel.

Như vậy, sản phẩm biodiesel tổng hợp được từ dầu Jatropha hoàn toàn đạt tiêu chuẩn chất lượng so với biodiesel chuẩn. Do đó, biodiesel từ dầu Jatropha có thể trở thành một nguồn thay thế cho nhiên liệu diesel truyền thống đang dần cạn kiệt và không thể tái sinh.

4. KẾT LUẬN

4.1. Đã tổng hợp được xúc tác $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và khảo sát đặc trưng vật liệu bằng các phương pháp: XRD; IR; SEM.

4.2. Đã khảo sát hoạt tính của xúc tác dị thể $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ trong phản ứng trao đổi este từ dầu *Jatropha* với metanol để điều chế biodiesel. Việc mang KNO_3 lên bề mặt $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ đã tạo được xúc tác có hiệu quả cao trong quá trình chuyển hóa dầu *Jatropha* 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 *Jatropha* có chất lượng tương đương với biodiesel chuẩn, có thể sử dụng làm nhiên liệu cho động cơ diesel.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trần Thị Như Mai, Giang Thị Phương Ly, Nguyễn Xuân Thiên, Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Thị Thu 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, (2010), tr.48 (4A), tr.77-82.
- [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, (2008), pp. 238-243.
- [3] Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R.M., *Transesterification of vegetable oil*, review, J. Braz. Chem. Soc, 9, (1998), pp.199-210.
- [4] Qian Liu, Aiqin Wang, Xuehai Wang, Peng Gao, Xiaodong Wang, Tao Zhang, *Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous gamma-alumina from boehmite sol*, Microporous and mesoporous material 50, (2007), pp. 234-141.
- [5] Nakamoto K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination compounds*, John Wiley, New York, (1970), pp. 98.

SUMMARY

PRODUCTION OF BIODIESEL BY TRANSESTERIFICATION FROM JATROPHA OIL OVER $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ HETEROGENOUS CATALYST

*Nguyen Thi Viet Nga, Pham Xuan Nui,
Than Thi My Huong, Hoang Nu Thuy Lien*

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ materials have been successfully synthesized. The properties of materials were investigated by IR, XRD, SEM. The catalytic activity of $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was assessed by transesterification from jatropha oil with methanol. The experimental results showed that the $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst favours the production of fatty acid methylester. The obtained characterization by IR, GC-MS and the quality assessment by ASTM showed that biodiesel from jatropha oil have good properties as commercial biodiesel.

^aKhoa Hóa học, Trường Đại học Quy Nhơn

^bKhoa Dầu khí, Trường Đại học Mô-Đĩa chất-Hà Nội

^cTrường phổ thông trung học Trần Cao Vân-TP. Quy Nhơn

Ngày nhận bài: 21/10/2011; Ngày nhận đăng: 04/01/2012.