

ĐIỀU CHẾ BIODIESEL TỪ MỠ CÁ TRA VỚI XÚC TÁC BAZ RẮN KOH/ γ -Al₂O₃

Lê Thị Thanh Hương¹, Phan Minh Tân², Trần Thị Việt Hoa³

¹ Trường Đại học Công nghiệp TP. Hồ Chí Minh

² Sở Khoa học và Công nghệ Tp. Hồ Chí Minh

³ Trường Đại học Bách khoa TP. Hồ Chí Minh

Đến Tòa soạn ngày 15/3/2009

1. GIỚI THIỆU

Để đảm bảo vấn đề an ninh lương thực và giảm giá thành sản xuất, giá rẻ và sẵn có là một trong những tiêu chí lựa chọn nguyên liệu dầu mỡ cho sản xuất biodiesel [1, 2]. Với tình hình Việt Nam hiện nay, mỡ cá tra của các tỉnh đồng bằng sông Cửu Long được đánh giá là một trong những nguyên liệu tiềm năng cho sản xuất biodiesel [3, 4]. Xúc tác kiềm đồng thể như KOH, NaOH hiện nay đang được sử dụng chủ yếu cho sản xuất biodiesel công nghiệp. Tuy nhiên tồn tại của phương pháp này là giai đoạn tách rửa sản phẩm khó khăn, lượng nước thải ra môi trường lớn và xúc tác không được thu hồi. Hướng nghiên cứu sản xuất biodiesel bằng xúc tác dị thể chủ yếu là xúc tác baz rắn đang được đặc biệt quan tâm nhằm giải quyết các vấn đề trên. Do đó mục tiêu của đề tài là nghiên cứu điều chế hệ xúc tác baz rắn K⁺/ γ -Al₂O₃ có hoạt tính cao, có khả năng tái sử dụng nhiều lần cho phản ứng metanol phân mỡ cá tra điều chế biodiesel.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Mỡ cá tra do Xí nghiệp đông lạnh thủy sản - Công ty Xuất nhập khẩu Nông sản thực phẩm An Giang (Afiex) cung cấp [5], Al(OH)₃, KOH 86% (Trung Quốc), MeOH 90% (công nghiệp). Các chất chuẩn và nội chuẩn sử dụng để phân tích metyleste (ME) của Sigma (Mỹ) và Fluka (Đan Mạch) [6].

2.2. Phương pháp nghiên cứu

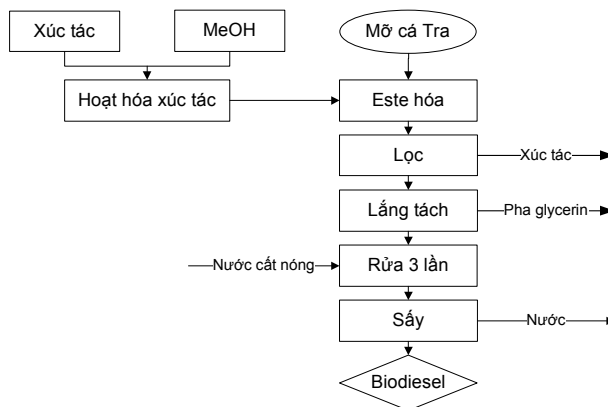
2.2.1. Điều chế xúc tác K⁺/ γ -Al₂O₃

Chất mang γ -Al₂O₃ thu được sau khi nung Al(OH)₃ ở 650°C trong 6 giờ, rây để chọn hạt có kích thước ≤ 90 μ m. Các hợp chất của kali (KOH và K₂CO₃) được mang lên chất nền γ -Al₂O₃ bằng phương pháp tẩm ướt trong 3 giờ [7, 8]. Sau khi sấy 120°C trong 12 giờ, xúc tác được hoạt hóa bằng phương pháp nhiệt. Các yếu tố được khảo sát gồm có hàm lượng K⁺ (mmol) tẩm trên 1 g chất mang γ -Al₂O₃ (mmol/g), nhiệt độ và thời gian nung. Hoạt tính xúc tác K⁺/ γ -Al₂O₃ được đánh giá qua thông qua hiệu suất biodiesel của phản ứng metanol phân thực hiện ở điều kiện cố

định: tỉ lệ mol 8/1 của MeOH/mỡ cá, 5% xúc tác, nhiệt độ phản ứng 60°C, thời gian phản ứng 90 phút.

2.2.2. Điều chế biodiesel sử dụng xúc tác $K^+/\gamma-Al_2O_3$

Xúc tác (tính trên khối lượng hỗn hợp phản ứng) được điều chế ở điều kiện tốt nhất theo phần 2.2.1, MeOH và mỡ cá tham gia phản ứng điều chế biodiesel theo quy trình ở hình 1. Các yếu tố được khảo sát là tỉ lệ mol của MeOH/mỡ cá, hàm lượng xúc tác, nhiệt độ và thời gian phản ứng.



Hình 1. Quy trình điều chế biodiesel xúc tác $K^+/\gamma-Al_2O_3$

2.2.3. Phân tích xúc tác $K^+/\gamma-Al_2O_3$ và biodiesel

$\gamma-Al_2O_3$, xúc tác $K^+/\gamma-Al_2O_3$ và được phân tích bằng phương pháp chụp ảnh SEM và phổ XRD. Độ mạnh baz của xúc tác $K^+/\gamma-Al_2O_3$ được xác định bằng phương pháp chỉ thị Hammett-acid benzoic [7, 8]. Các metyleste, glycerin tổng, glycerin tự do trong biodiesel sản phẩm được phân tích theo tiêu chuẩn ASTM D 6584 trên thiết bị HP 6890 đầu dò MSD 5973 [6, 9]. Hiệu suất biodiesel (H %) được tính như sau:

$$H (\%) = \frac{m_{\text{biodiesel}} \times C}{\frac{3m}{M} \times M_{\text{FAME}}} \times 100\%$$

C: hàm lượng các metyl este xác định bằng GC; $m_{\text{biodiesel}}$: khối lượng biodiesel; m: khối lượng mỡ cá tra; M và M_{FAME} : khối lượng phân tử trung bình của mỡ cá tra và của FAME.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Nghiên cứu điều kiện điều chế xúc tác $K^+/\gamma-Al_2O_3$

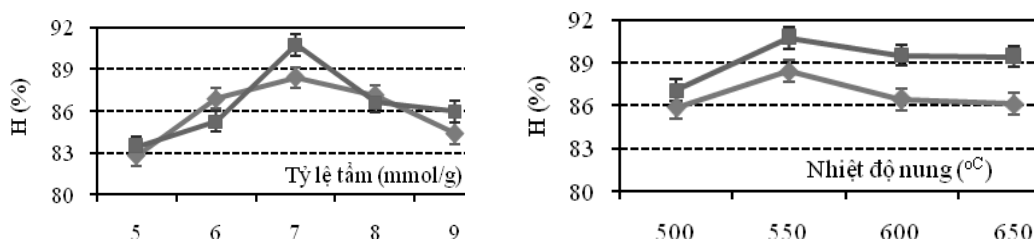
Xét về khía cạnh đồng thể, xúc tác K_2CO_3 lợi thế hơn xúc tác KOH vì không tạo ra xà phòng trong quá trình phản ứng trao đổi este. Ngược lại, K_2CO_3 là baz yếu hơn nên phải sử dụng nhiều hơn. Trong nghiên cứu này, K_2CO_3 và KOH đều được tẩm trên nền $\gamma-Al_2O_3$ với cùng một

điều kiện và phương pháp để dễ dàng so sánh, đánh giá, lựa chọn hệ xúc tác baz rắn có hoạt tính cao cho phản ứng metanol phân mỡ cá tra.

3.1.1. Ảnh hưởng của hàm lượng tâm K⁺

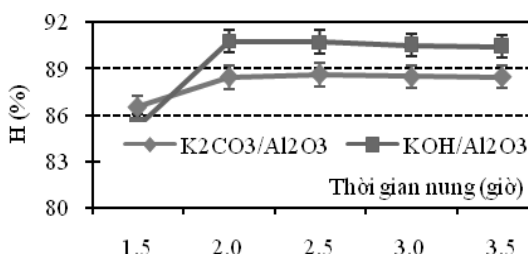
Xúc tác được nung cố định 2 giờ ở 550°C. Hàm lượng K⁺ tâm thay đổi từ 5 ÷ 9 (mmol/g). Ảnh hưởng hàm lượng tâm KOH và K₂CO₃ đến hoạt tính xúc tác K⁺/ γ -Al₂O₃ được trình bày trong hình 2a. Khi tăng lượng KOH và K₂CO₃ lên chất mang, hoạt tính xúc tác tăng làm tăng hiệu suất phản ứng. Tuy nhiên hiệu suất lại giảm sau khi đạt giá trị lớn nhất 90,74% đối với KOH/ γ -Al₂O₃ và 88,41% đối với K₂CO₃/ γ -Al₂O₃ ở cùng điều kiện tâm 7 mmol/g. Điều này có thể giải thích như sau: Chất mang γ -Al₂O₃ là một axit rắn có tâm Brønsted và Lewis. Khi KOH và K₂CO₃ được đưa lên chất mang với hàm lượng tăng dần, các tâm axit này đã bị trung hòa từng phần và trở thành xúc tác baz rắn. Khi hoạt tính xúc tác đạt giá trị cực đại tức là lúc đó KOH và K₂CO₃ đã lấp đầy các lỗ xốp của γ -Al₂O₃. Nếu tiếp tục tăng hàm lượng, KOH và K₂CO₃ bị dư và nằm lại trên bề mặt chất mang làm che phủ các tâm hoạt động của xúc tác do đó hoạt tính xúc tác giảm.

Ở điều kiện khuấy mạnh trong thời gian dài, nhiệt độ phản ứng cao, KOH và K₂CO₃ có thể bị bong ra làm giảm khả năng tiếp xúc của tác chất do đó làm giảm hiệu suất phản ứng. KOH còn tạo phản ứng xà phòng, gây khó khăn cho quá trình tinh chế sản phẩm. Trong khoảng khảo sát trên, xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ và K₂CO₃/ γ -Al₂O₃ đều có độ mạnh baz 9,8 < pH < 12 và hiệu suất biodiesel đạt được gần tương đương nhau. Mặc dù cùng một tỉ lệ tâm 7 mmol/g nhưng hàm lượng sử dụng của KOH (0,39 g/g) thấp hơn nhiều so với K₂CO₃ (0,97 g/g) vì khối lượng phân tử của KOH thấp hơn so với K₂CO₃.



a) Ảnh hưởng hàm lượng tâm (mmol/g)

b) Ảnh hưởng nhiệt độ nung (°C)



c) Ảnh hưởng hàm lượng tâm (mmol/g)

Hình 2. Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế xúc tác K⁺/ γ -Al₂O₃

3.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung xúc tác $K^+/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Xúc tác được điều chế cố định với hàm lượng tâm 7mmol/g, thời gian nung xúc tác 2 giờ. Nhiệt độ nung thay đổi từ $500 \div 650^\circ\text{C}$. Kết quả thực nghiệm ở hình 2b cho thấy nhiệt độ nung có ảnh hưởng quan trọng đến hoạt tính xúc tác. Khi tăng nhiệt độ nung từ 500°C đến 550°C , hiệu suất biodiesel tăng và đạt cực đại ở 550°C đối với cả $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (90,74%) và $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (88,41%). Tiếp tục nâng nhiệt độ nung, hiệu suất đối với cả hai loại xúc tác đều có xu hướng giảm. Có thể giải thích điều này như sau: ở nhiệt độ nung thấp, KOH và K_2CO_3 chưa bị phân hủy và thiêu kết hoàn toàn trên bề mặt của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do đó số lượng các tâm baz hoạt động không nhiều, hiệu suất biodiesel thấp. Ở nhiệt độ nung cao $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có thể chuyển thành $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ có bề mặt riêng nhỏ hơn làm giảm hoạt tính xúc tác. $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thể hiện hoạt tính xúc tác cao hơn so với $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có thể do nhiệt độ nóng chảy của KOH (420°C) thấp hơn của K_2CO_3 (891°C) nên ở nhiệt độ nung 550°C KOH bị nóng chảy và bị thiêu kết hoàn toàn tạo thành đơn lớp trên bề mặt chất mang. Với K_2CO_3 ở nhiệt độ nung cao hơn 550°C , chất này có thể thâm nhập vào bên trong lớp dưới bề mặt chất mang làm giảm hoạt tính xúc tác.

3.1.3. Ảnh hưởng của thời gian nung xúc tác $K^+/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Xúc tác được điều chế cố định với hàm lượng tâm 7 mmol/g và nhiệt độ nung 550°C . Thời gian nung thay đổi từ 1,5 ÷ 3,5 giờ. Kết quả ở hình 2c cho thấy 2,0 giờ là thời gian nung tốt nhất đối với xúc tác $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (90,74%) và 2 ÷ 2,5 giờ đối xúc tác $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (88,41% ÷ 88,58%). So sánh với thời gian nung 2,0 giờ (88,41%) của $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thì hiệu suất tăng không đáng kể do đó chúng tôi lựa chọn 2 giờ là thời gian nung thích hợp nhất với cả hai loại xúc tác. Khi thời gian nung quá ngắn không đủ để KOH và K_2CO_3 phân hủy và thiêu kết trên bề mặt chất mang, KOH và K_2CO_3 dễ bị bong ra nên hoạt tính xúc tác không cao. Sau khi hiệu suất biodiesel đạt cực đại, tiếp tục tăng thời gian nung, hiệu suất biodiesel hầu như không thay đổi. Như vậy xúc tác $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có điều kiện tốt nhất để điều chế xúc tác như nhau với hàm lượng tâm 7 mmol/g ở nhiệt độ nung 550°C trong thời gian nung 2 giờ.

3.1.4. So sánh hoạt tính của xúc tác $K^+/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

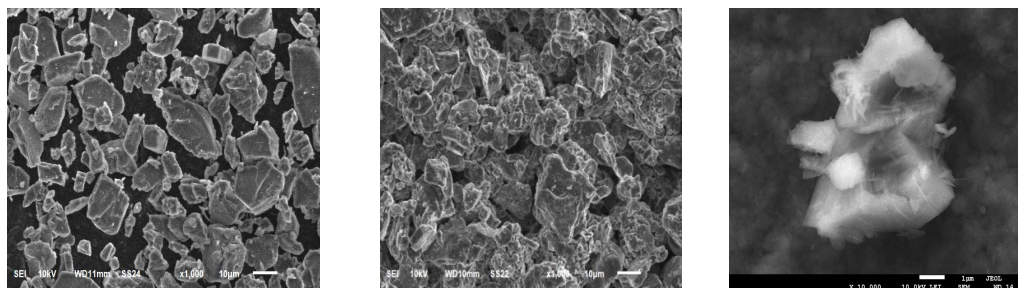
Tính dị thể của xúc tác $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được đánh giá thông qua độ bền của xúc tác dưới tác dụng khuấy trộn trong môi trường nước. Kết quả cho thấy lượng bong ra của KOH (0,208 mmol/g) thấp hơn so với K_2CO_3 (0,227 mmol/g). KOH ít bị bong hơn do ở 550°C KOH nóng chảy hoàn toàn hơn, thiêu kết tạo thành đơn lớp và bám dính tốt trên bề mặt chất mang. Xúc tác $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bền trong nước như vậy sẽ bền trong môi trường phản ứng vì metanol ít phân cực hơn nước. Thực hiện phản ứng điều chế biodiesel với hàm lượng xúc tác 0,022 g KOH và 0,049 g K_2CO_3 (tương đương với khối lượng KOH và K_2CO_3 bị bong ra ở trên) với cùng điều kiện 6/1 tỉ lệ mol của $\text{MeOH}/\text{mỡ}$, thời gian phản ứng 50 phút, nhiệt độ phản ứng 50°C . Kết quả cho thấy hiệu suất biodiesel đạt 0,92% (KOH) và 0,89% (K_2CO_3). Điều này chứng tỏ phần xúc tác đồng thể do KOH và K_2CO_3 bị bong ra khỏi bề mặt chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ đóng vai trò không đáng kể vào hiệu suất biodiesel của phản ứng.

Để so sánh hoạt tính xúc tác của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ chúng tôi thực hiện phản ứng metanol phân mỡ cá tra sử dụng cả ba loại xúc tác trên ở cùng điều kiện sau: 8/1 tỉ lệ mol của $\text{MeOH}/\text{mỡ}$, 5% xúc tác, nhiệt độ phản ứng 60°C , thời gian phản ứng 90 phút. Kết quả hiệu suất biodiesel đạt 90,74% với xúc tác $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và 88,41% với xúc tác $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Al_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có tính axit và không có tác dụng xúc tác cho phản ứng metanol phân. Kết quả này phù hợp với báo cáo gần đây của Boz và cộng sự khi khảo sát phản ứng metanol phân dầu canola sử dụng xúc tác $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10]. Hiệu suất biodiesel của xúc tác $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gần như tương đương nhưng khối lượng KOH (1,41 g) sử dụng để điều chế xúc tác (7 mmol/g) thấp hơn nhiều so với K_2CO_3 (2,46 g) vì khối lượng phân tử của KOH nhỏ hơn của K_2CO_3 .

3.2. Tính chất xúc tác $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Sự thay đổi cấu trúc bề mặt và hình dáng tinh thể của chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ trong được phân tích qua ảnh SEM trình bày ở hình 3. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có cấu trúc tinh thể hình que, khá đều, diện tích bề mặt riêng 100,384 m^2/g . Các khoảng trống giữa các tinh thể $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tạo điều kiện để tinh thể KOH bám dính khi bị thiêu kết, làm thay đổi cấu trúc bề mặt và diện tích bề mặt riêng của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Xúc tác $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có độ mạnh baz $9,8 < \text{pH} < 12$ và diện tích bề mặt riêng 14,296 m^2/g .

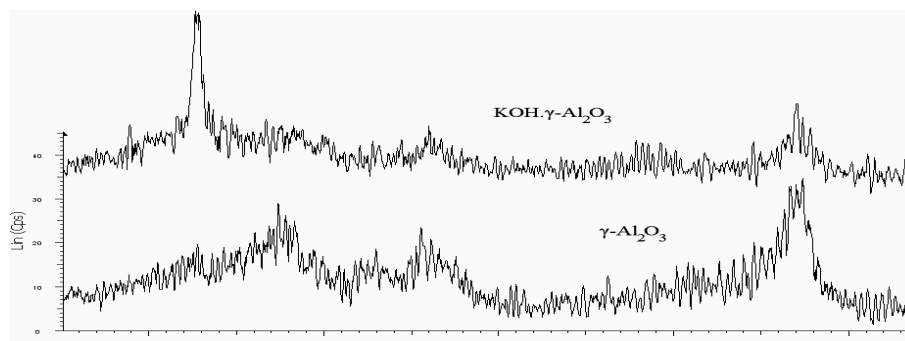


a. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

b. Bề mặt $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và tinh thể $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Hình 3. Ảnh SEM của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và xúc tác $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Kết quả phân tích XRD cho thấy xúc tác $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có những pic đặc trưng của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ với $2\theta = 37^\circ, 46^\circ, 67^\circ$. Như vậy dù được tẩm KOH và nung ở nhiệt độ cao 550°C , cấu trúc của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vẫn không bị biến đổi. Điều này chứng tỏ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bền với nhiệt độ cao do đó duy trì được bề mặt riêng lớn. Trên nhiễu xạ XRD xuất hiện các pic mới đặc trưng cho hợp chất kali polyaluminat $\text{K}_{12}\text{Al}_{21}\text{O}_{38}$ ở $2\theta = 33^\circ, 44^\circ, 66^\circ$, $\text{K}_6\text{Al}_2\text{O}_6$ ở $2\theta = 32^\circ, 38^\circ, 40^\circ, 43^\circ$ và KO_3 ở $2\theta = 33^\circ, 43^\circ, 62^\circ$. Sự xuất hiện các pha này là nguyên nhân tạo ra các tâm baz hoạt động làm cho xúc tác có hoạt tính cao đối với phản ứng metanol phân mỡ cá tra.



Hình 4. Nhiễu xạ XRD của xúc tác $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

3.3. Điều chế biodiesel từ mỡ cá tra xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃

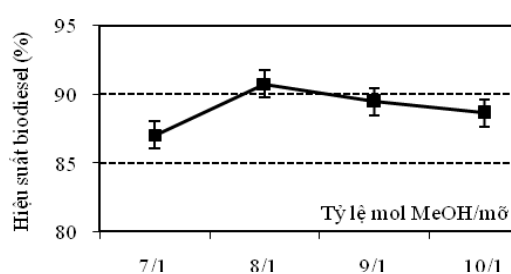
3.3.1. Ảnh hưởng tỉ lệ mol MeOH/mỡ cá

Phản ứng metanol phân mỡ cá tra xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ được thực hiện ở điều kiện cố định 5% xúc tác, nhiệt độ phản ứng 60°C, thời gian phản ứng 90 phút. Tỉ lệ mol MeOH/mỡ cá được thay đổi từ 5/1 ÷ 10/1. Kết quả được trình bày ở hình 5a. Phản ứng diễn ra trong hệ dị thể ba pha mỡ/MeOH/xúc tác. CH₃O⁻ sinh ra do sự hấp phụ của metanol trên bề mặt xúc tác rắn do đó khi tăng tỉ lệ MeOH/mỡ thì hàm lượng ion CH₃O⁻ tăng làm tăng hiệu suất của biodiesel. Ngoài ra tỉ lệ MeOH/mỡ tăng còn làm tăng khả năng tiếp xúc pha tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng xảy ra. Phản ứng đạt hiệu suất biodiesel cao nhất 90,7% khi sử dụng tỉ lệ 8/1 của MeOH/mỡ cá. Khi tỉ lệ này > 8/1, hiệu suất giảm vì lượng MeOH quá nhiều sẽ tạo nhũ tương trong hệ phản ứng gây khó khăn cho quá trình tách pha và rửa sản phẩm.

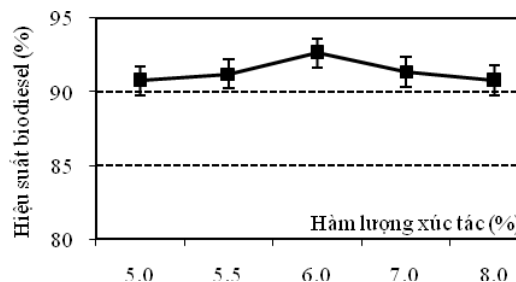
3.3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác

Phản ứng trao đổi este được thực hiện ở điều kiện cố định tỉ lệ mol 8/1 của MeOH/mỡ cá, nhiệt độ phản ứng 60°C, thời gian phản ứng 90 phút. Hàm lượng xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ được thay đổi từ 5 ÷ 8%. Ảnh hưởng quan trọng của xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ đến hiệu suất biodiesel được thể hiện rõ ở hình 5b. Khi tăng hàm lượng xúc tác từ 5 ÷ 6%, hiệu suất tăng từ 90,74 ÷ 92,63%. Khi hàm lượng xúc tác > 7%, hiệu suất lại giảm do lượng xúc tác rắn quá nhiều làm giảm quá trình truyền khối của hỗn hợp phản ứng. Ngoài ra một phần KOH bị hòa tan có thể tham gia phản ứng xà phòng hóa.

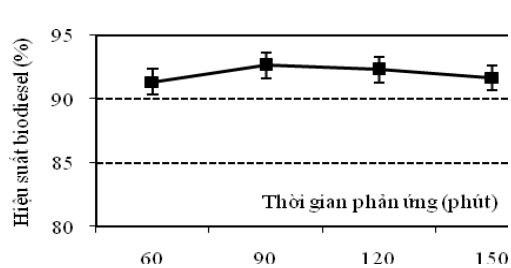
3.3.3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng



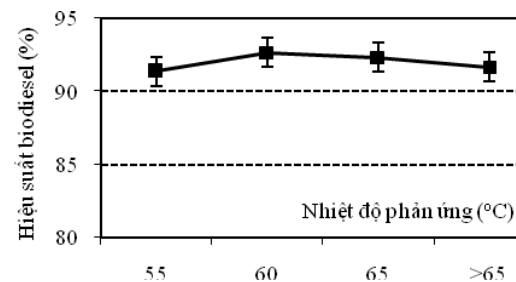
a. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol MeOH/mỡ



b. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác (%)



c. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng (phút)



d. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng (°C)

Hình 5. Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng metanol phân mỡ cá tra xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃

Phản ứng trao đổi este được thực hiện ở điều kiện cố định tỉ lệ mol 8/1 của MeOH/mỡ cá, 6% xúc tác, nhiệt độ phản ứng 60°C. Thời gian phản ứng được thay đổi từ 60 ÷ 150 phút. Kết quả ở hình 5c cho thấy độ chuyển hóa tăng khi tăng thời gian phản ứng và đạt đến giá trị cao nhất (92,63%) ở 90 phút. Khi thời gian phản ứng kéo dài hơn hiệu suất gần như không thay đổi vì lúc này phản ứng đã đạt trạng thái cân bằng.

3.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Phản ứng trao đổi este được thực hiện ở điều kiện cố định tỉ lệ mol 8/1 của MeOH/mỡ cá, 6% xúc tác, thời gian phản ứng 90 phút. Nhiệt độ phản ứng được thay đổi từ 55 ÷ >65°C. Kết quả ở hình 5d cho thấy nhiệt độ phản ứng tốt nhất ở 60°C với hiệu suất biodiesel cao nhất đạt 92,63%. Tăng nhiệt độ lên 65°C, hiệu suất hầu như không thay đổi vì phản ứng trao đổi este đã đạt đến trạng thái cân bằng. Lúc này quá trình tách pha và tinh chế sản phẩm nhanh và dễ dàng. Nếu tăng nhiệt độ phản ứng >65°C, hiệu suất có xu hướng giảm tuy không nhiều.

Tóm lại điều kiện tốt nhất để thực hiện phản ứng metanol phân mỡ cá tra với hiệu suất biodiesel 92,63% là: 8/1 tỉ lệ mol của MeOH/mỡ, 6% xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃, thời gian phản ứng 90 phút, nhiệt độ phản ứng 60°C.

3.4. Xác định tính chất hóa lí của biodiesel

Sản phẩm biodiesel điều chế từ mỡ cá tra với xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ là chất lỏng nhẹ, màu vàng sáng nhạt, các chỉ tiêu hóa lí đều đáp ứng tốt theo tiêu chuẩn ASTM D 6751 đặc biệt là không phát hiện được các ion kim loại K⁺, Al³⁺ trong biodiesel. Kết quả phân tích GC của biodiesel cho thấy không có sự khác nhau về thành phần acid béo tự do của mỡ cá nguyên liệu và biodiesel. Sử dụng xúc tác baz rắn KOH/ γ -Al₂O₃ làm cho quá trình tách rửa biodiesel đơn giản, nhanh chóng, tiết kiệm nước rửa, hạn chế nước thải gây ô nhiễm môi trường và có thể tái sử dụng nhiều lần.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã đạt được các kết quả sau:

Điều kiện điều chế xúc tác baz rắn KOH/ γ -Al₂O₃ có hoạt tính cao đối với phản ứng metanol phân mỡ cá tra: hàm lượng 7 mmol/g của KOH/ γ -Al₂O₃, nhiệt độ và thời gian nung xúc tác 550°C trong 2 giờ.

Phản ứng metanol phân điều chế biodiesel từ mỡ cá tra xúc tác KOH/ γ -Al₂O₃ đạt hiệu suất cao nhất 92,63% ở điều kiện: tỉ lệ mol 8/1 của MeOH/mỡ cá, 6% xúc tác, thời gian phản ứng 90 phút và nhiệt độ phản ứng 60°C.

Biodiesel điều chế với xúc tác baz rắn KOH/ γ -Al₂O₃ có các tính chất hóa lí đáp ứng được tiêu chuẩn ASTM D 6751 với quy trình đơn giản, hiệu suất cao, thân thiện với môi trường và có tính kinh tế do xúc tác có thể được tái sử dụng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, Review: Biodiesel fuel production by transesterification of oil, *Journal of Biodiesel and Bioengineering* **92** (2001) 405-416.

2. F. Ma, M. A. Hann - Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology* **70** (1999) 1-15.
3. Lê Thị Thanh Hương, Phan Minh Tân, Trần Thị Việt Hoa - Nguyên liệu và giải pháp công nghệ mới cho sản xuất biodiesel, *Khoa học và Công nghệ* **47** (6) (2009) 10-12.
4. Lê Thị Thanh Hương, Phan Minh Tân, Trần Thị Việt Hoa - Những điều chưa biết về nguyên liệu mỡ cá trong sản xuất biodiesel, *Khoa học và Công nghệ* **46** (1-2) (2008) 59-61.
5. Le Thi Thanh Huong, Phan Minh Tan, Tran Thi Viet Hoa - Biodiesel production from fat of tra catfish and basa catfish using alkaline catalysts, *Journal of the Korean Oil Chemists' Society (KOCS)* **25** (3) (2008) 299-312.
6. Trần Nguyễn An Sa, Lê Thị Thanh Hương, Nguyễn Thị Xuân Mai, Phan Minh Tân - Phân tích glycerin tổng và glycerin tự do trong biodiesel bằng phương pháp GC/FID, *Tạp chí Hóa học* **47** (2A) (2009) 447-452.
7. W. Xie, H. Peng, L. Cheng - Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Applied Catalyst* **300** (2006) 67-74.
8. H. J. Kim, B. S. Kang - Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst, *Catalysis today* **93-95** (2004) 315-320.
9. G. Knothe - Analyzing biodiesel: Standards and other methods, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **83** (2006) 823-833.
10. Boz. N, Degirmenbasi. N, Kalyon. D. M. - Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano γ -Al₂O₃ as catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* **89** (2009) 590-596.

SUMMARY

BIODIESEL PRODUCTION FROM FAT OF TRA CATFISH BY KOH/ γ -Al₂O₃ AS A SOLID-BASE CATALYST

The objective of the project is to research the production of biodiesel from fat of Tra Catfish and methanol using K⁺/ γ -Al₂O₃ as a solid-base catalyst. The results show that KOH/ γ -Al₂O₃ prepared by loading KOH of 7 mmol on Al(OH)₃ of 1 g, after being calcined at 550°C for 2 h, which can give the best catalytic activity for this reaction. The maximum conversion of 92,63% has been achieved after 90 minutes, at 60°C when the molar ratio of MeOH to tra fat is 8/1 and 6% KOH/ γ -Al₂O₃ catalyst. The produced biodiesel met the required ASTM D6751 standard.