

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP BIODIESEL TỪ NGUYÊN LIỆU DẦU VI TẢO BẰNG PHẢN ỨNG Ở ÁP SUẤT CAO, SỬ DỤNG XÚC TÁC AXIT

Nguyễn Trung Thành*, Lê Quang Diễn, Nguyễn Khánh Diệu Hồng

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến Tòa soạn 29-10-2015; Chấp nhận đăng 10-6-2016

Abstract

This paper presents the results of study on synthesis of biodiesel from microalgae oil typed *Botryococcus* by one-stage reaction, with using acid catalysis system $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. The maximum yield of biodiesel was 94.5 % at the optimal reaction conditions which have been established as follows: catalytic dosage of 3 % of oil, methanol:oil ratio of 2:1, reaction temperature of 110 °C, reaction time of 180 mins. The chemical composition of obtained biodiesel was analyzed by GC-MS, which showed the identified methyl esters of obtained biodiesel were original from fatty acid radicals of microalgae oil. The physicochemical properties and specifications of synthetic biodiesel were compared with the national standard parameters for B100 biodiesel. The synthetic biodiesel can be used to blend with mineral diesel to create a diesel fuel.

Keywords. Biodiesel, acid catalyst, microalgae oil, *Botryococcus*.

1. MỞ ĐẦU

Trong các công bố trước đây [1, 2], đã trình bày kết quả tổng hợp thành công hai hệ xúc tác axit và bazơ rắn dị thể có hoạt tính cao là $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ và CaO/SiO_2 . Các điều kiện tối ưu cho phản ứng chuyển hóa dầu vi tảo thành biodiesel, bằng phản ứng hai giai đoạn sử dụng hệ xúc tác axit - bazơ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ và CaO/SiO_2 đã được tìm ra và công bố [3]. Phản ứng hai giai đoạn có ưu điểm rất lớn, là có thể thực hiện được ở nhiệt độ thấp (60 °C), cho hiệu suất tạo biodiesel cao (94 %), tuy nhiên tổng thời gian phản ứng vẫn còn kéo dài (tới 12 giờ).

Như đã biết, một trong những biện pháp để rút ngắn thời gian chuyển hóa dầu vi tảo thành biodiesel là sử dụng phương pháp tổng hợp một giai đoạn [4-6]. Dp dầu vi tảo họ *botryococcus* có chỉ số axit cao (58,2) [7], nên quá trình chuyển hóa loại nguyên liệu này thành biodiesel theo phương pháp một giai đoạn không thể sử dụng xúc tác bazơ, còn nếu sử dụng xúc tác axit rắn, với điều kiện thực hiện phản ứng ở nhiệt độ thấp (khoảng nhiệt độ sôi của metanol), tương tự như quá trình một giai đoạn, thì thời gian phản ứng thường kéo dài với hiệu suất không cao [8, 9].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi thực hiện phản ứng chuyển hóa dầu vi tảo thành biodiesel bằng phương pháp một giai đoạn, sử dụng xúc tác axit $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ở điều kiện nhiệt độ cao (110 °C,

lúc này áp suất tự sinh khoảng 5 atm). Các điều kiện khác của phản ứng, như mức sử dụng xúc tác, tỉ lệ metanol/dầu, tốc độ khuấy được giữ nguyên như đối với phản ứng giai đoạn một của quá trình tổng hợp biodiesel bằng phương pháp hai giai đoạn đã được công bố [3].

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Dầu vi tảo họ *Botryococcus* sử dụng cho nghiên cứu có chỉ số axit là 58,2 [7], được đưa vào bình phản ứng kín có khuấy từ, có bộ gia nhiệt và nhiệt kế. Mức sử dụng xúc tác $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ là 3 % (so với khối lượng dầu). Metanol được bổ sung với tỉ lệ thể tích (metanol/dầu) là 2/1. Tốc độ khuấy thích hợp 500 vòng/phút [3]. Phản ứng được tiến hành ở 110 °C trong thời gian từ 1,5 đến 3,5 giờ.

Sau khi kết thúc phản ứng, ngừng gia nhiệt và khuấy, gạn lọc và thu sản phẩm. Sau đó cho hỗn hợp sản phẩm vào phễu chiết và tiến hành rửa bằng nước nóng, cuối cùng là sấy khô ở 120 °C để thu biodiesel.

Hiệu suất phản ứng được tính theo công thức:

$$H = m_{\text{ME}} \times (C_{\text{ME}}/M_{\text{ME}}) \times (3M_{\text{dầu}}/m_{\text{dầu}}) \times 100\% \quad [3].$$

Trong đó m_{ME} , $m_{\text{dầu}}$ là khối lượng sản phẩm và khối lượng nguyên liệu, gam; C_{ME} là hàm lượng metyl este có trong sản phẩm; M_{ME} , $M_{\text{dầu}}$ là khối lượng phân tử trung bình của metyl este và của dầu; hệ số 3 đặc trưng cho mỗi phân tử glyxerit tạo ra 3 phân tử metyl este.

Thành phần các gốc axit béo có trong methyl este trong sản phẩm biodiesel được xác định bằng phương pháp GS-MS, máy sắc ký khí GC6890-MS5898 cột mao quản HT-5MS, nhiệt độ detector là 290 °C, tốc độ dòng 1,5 ml/phút, khí mang là heli (He), chất pha loãng là *n*-hexan. Chương trình nhiệt độ từ 45 °C lên 290 °C: giữ nhiệt độ 45 °C trong 5 phút, sau đó tăng nhiệt độ với tốc độ 5 °/phút đến nhiệt độ 290 °C và giữ ở nhiệt độ này trong 10 phút. Các chỉ tiêu kỹ thuật khác của biodiesel được xác định bằng các phương pháp tiêu chuẩn hóa.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp và đặc trưng tính axit của xúc tác $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

Như đã biết, xúc tác sử dụng cho phản ứng chuyển hóa dầu vi tảo thành biodiesel, cần có tính axit cao, được thể hiện qua số tâm axit mạnh có trong xúc tác.

Giải đồ TPD-NH₃ cho thấy, trong xúc tác $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ tồn tại hai dạng tâm axit, là các tâm trung bình yếu và tâm axit mạnh với số lượng cao. Cụ thể, các tâm axit trung bình yếu có đỉnh giải hấp phụ là 202,9 °C, giải phóng ra một lượng NH₃ lên tới 54,8 cm³/g, còn các tâm axit mạnh có đỉnh giải hấp phụ tại nhiệt độ 506,9 °C và cũng có một lượng NH₃ đáng kể lên tới 11,5 cm³/g được giải phóng.

Từ các giá trị thể tích NH₃ và giải hấp phụ quy chuẩn, có thể định lượng được từng loại tâm axit có trong xúc tác (bảng 1).

Bảng 1: Số tâm axit của xúc tác $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2(\text{g}^{-1})$

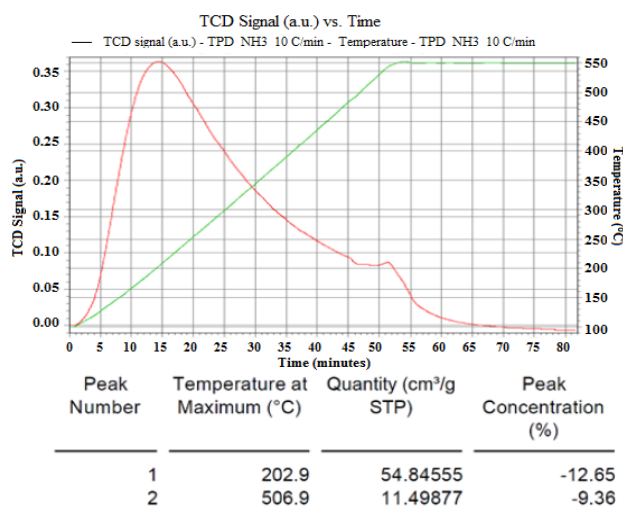
Trung bình yếu	$14,75 \times 10^{20}$
Trung bình mạnh	-
Mạnh	$30,92 \times 10^{19}$

Kết quả bảng 1 cho thấy, xúc tác $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ tổng hợp được có nhiều tâm axit mạnh, mang đặc trưng của xúc tác siêu axit. Cùng với các kết quả đã công bố [1], có thể khẳng định xúc tác $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ phù hợp cho phản ứng tổng hợp biodiesel từ dầu vi tảo họ *Botryococcus* bằng phương pháp một giai đoạn.

3.2. Phản ứng chuyển hóa dầu vi tảo thành biodiesel sử dụng xúc tác siêu axit $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ở nhiệt độ cao

Kết quả tiến hành phản ứng (bảng 2) cho thấy,

bằng cách nâng nhiệt độ phản ứng lên 110 °C, thời gian phản ứng không những được rút ngắn xuống chỉ còn 3 giờ, mà sản phẩm không phải qua phản ứng ở giai đoạn hai vẫn đáp ứng được hiệu suất cao. Điều này có ý nghĩa quan trọng, bởi nhờ đó mà tiết kiệm năng lượng lớn so với phản ứng hai giai đoạn và còn tăng được hiệu suất phản ứng. Kết quả này mở ra một hướng nghiên cứu tiếp tục để nâng cao hiệu suất thu nhận biodiesel.



Hình 1: Giải đồ TPD-NH₃ của xúc tác $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

Bảng 2: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất phản ứng

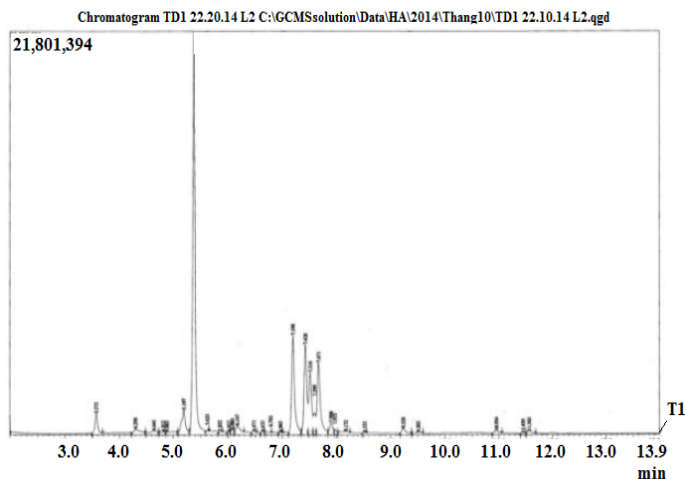
Thời gian phản ứng (h)	Hiệu suất (%)
1,5	78,6
2,0	84,2
2,5	89,5
3,0	94,5
3,5	94,5

3.3. Chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm

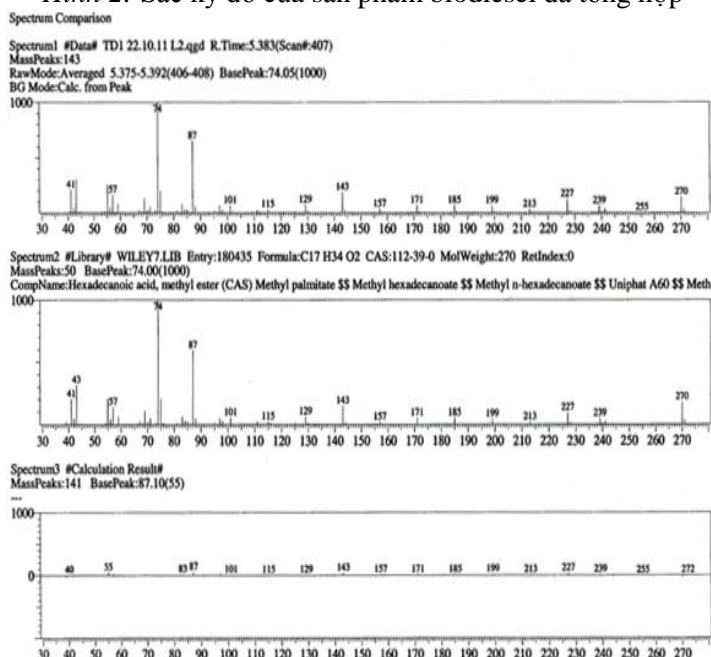
3.3.1. Thành phần của biodiesel tổng hợp được

Kết quả phân tích thành phần biodiesel (hình 2 và hình 3) cho thấy, trên phổ GC-MS xuất hiện các pic có thời gian lưu đặc trưng cho các methyl este của các loại gốc axit béo trong thành phần dầu vi tảo, như methyl hexadecanoat (51,13 %), methyl 6,9,12-octadecatrienoat (15,56 %), ... So sánh với phổ khối chuẩn có thể thấy, độ trùng lặp của các pic (mẫu biodiesel tổng hợp được và mẫu chuẩn) đạt 96-99 %. Điều này chứng tỏ thành phần của methyl este thu được đúng là methyl este của các gốc axit béo có trong dầu vi tảo.

Thành phần các axit béo trong sản phẩm biodiesel được trình bày trên bảng 3.



Hình 2: Sắc ký đồ của sản phẩm biodiesel đã tổng hợp



Hình 3: Sắc ký đồ GC-MS của methyl hexadecanoat trong biodiesel và mẫu chuẩn methyl hexadecanoat

Bảng 3: Thành phần các axit béo trong sản phẩm biodiesel

Thời gian lưu (phút)	Số C	Tên gọi	Công thức hóa học	Hàm lượng tương đối (%)
5,200	C16:1	Palmitoleic	$C_{16}H_{30}O_2$	4,35
5,383	C16:0	Hexadecanoic	$C_{16}H_{32}O_2$	51,13
6,017	C18:2	3,6-octadecadienoic	$C_{18}H_{32}O_2$	0,05
6,467	C17:0	14-methylhexadecanoic	$C_{17}H_{34}O_2$	0,14
7,200	C18:3	6,9,12-octadecatrienoic, este	$C_{18}H_{30}O_2$	15,56
7,425	C18:2	9,12-ctadecadienoic(Z,Z), este	$C_{18}H_{32}O_2$	13,94
7,517	C18:1	9-octadecenoic(Z), este	$C_{18}H_{34}O_2$	9,69
7,600	C18:1	16-Octadecenoic, este	$C_{18}H_{34}O_2$	2,75
7,900	C18:1	Octadecenoic, este	$C_{18}H_{34}O_2$	1,65
9,508	C19:1	10-nonadecenoic, este	$C_{19}H_{36}O_2$	0,19
10,958	C20:3	7,10,13-eicosatrienoic, este	$C_{20}H_{34}O_2$	0,55

Hàm lượng các axit béo no: 51,27 %; Hàm lượng các axit béo không no: 48,73 %.

3.3.2. Tính chất của biodiesel thu được

Kết quả phân tích tính chất của biodiesel (bảng 4) cho thấy, các tính chất hóa lý và chỉ tiêu kỹ thuật đều đáp ứng tiêu chuẩn cho biodiesel B100 theo tiêu chuẩn ASTM 6751-12. Phân đoạn biodiesel tổng hợp này có thể sử dụng để pha chế với diesel khoáng tạo nhiên liệu cho động cơ diesel.

Bảng 4: So sánh tính chất của biodiesel với tiêu chuẩn cho biodiesel B100 theo ASTM 6751-12

Tính chất	Phương pháp thử	Biodiesel từ dầu vi tảo	Tiêu chuẩn biodiesel B100 (ASTM6751-12)
Tỷ trọng tại 15,5 °C	D 1298	0,868	
Nhiệt độ chớp cháy (°C)	D 92	158	130 min
Độ nhớt động học (40 °C, mm ² /s)	D 445	5,67	1,9-6,0
Hàm lượng este (% khối lượng)	Pr EN 14103d	96,8	96,5
Nhiệt độ chảy (°C)	-	2,3	
Nhiệt độ vẫn đục (°C)	D 2500	5,6	
Chỉ số xêtan theo phương pháp tính	J 313	55,2	47 min
Chỉ số axit (mg KOH/g)	D 664	0,15	0,50 max
Chỉ số iot (g I ₂ /100 g)	Pr EN 14111	39,8	120 max
Nhiệt trị (kJ/kg)	D 240	41,4	
Hàm lượng nước (mg/kg)	D 95	120	500 max

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được xúc tác zirconi sunfat hóa có độ axit cao, độ axit này được xác định bằng phương pháp TPD-NH₃.

2. Điều kiện thích hợp của phản ứng tổng hợp biodiesel một giai đoạn, sử dụng xúc tác siêu axit

rắn SO₄²⁻/ZrO₂: nhiệt độ 110 °C; thời gian 3 giờ; mức sử dụng xúc tác 3 % tính theo khối lượng dầu vi tảo; tỉ lệ thể tích metanol/dầu là 2/1; tốc độ khuấy trộn 500 vòng/phút. Hiệu suất biodiesel thu được đạt 94,5 %.

3. Sản phẩm biodiesel chứa metyl este của các gốc axit béo có trong dầu vi tảo họ *Botryococcus*.

4. Các tính chất hóa lý và chỉ tiêu kỹ thuật của biodiesel tổng hợp được, đáp ứng các tiêu chuẩn cho biodiesel B100, có thể sử dụng để pha trộn với diesel khoáng tạo nhiên liệu cho động cơ diesel.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Nguyễn Trung Thành, Đinh Thị Ngọc. *Nghiên cứu chế tạo xúc tác SO₄²⁻/ZrO₂, ứng dụng cho quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu vi tảo*, Tạp chí Hóa học, **51(4A)**, 187-192 (2013).
- Nguyễn Trung Thành, Lê Quang Diễn, Nguyễn Thế Hòa, Đinh Thị Ngọc. *Nghiên cứu chế tạo xúc tác Ca(NO₃)₂/SiO₂, ứng dụng cho phản ứng giai đoạn hai trong quá trình tổng hợp biodiesel từ nguyên liệu dầu vi tảo*, Tạp chí Hóa học, **51(6ABC)**, 399-404 (2013).
- Nguyễn Trung Thành, Nguyễn Khánh Diệu Hồng, Đinh Thị Ngọc. *Nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ nguyên liệu dầu vi tảo bằng quá trình hai giai đoạn sử dụng hệ xúc tác axit-bazơ rắn*, Tạp chí Hóa học, **52(4)**, 484-489 (2014).
- A. P. Singh Chouhan, A. K. Sarma. *Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **15(9)**, 4378-4399 (2011).
- Garcia C. M., Teixeira, S., Marciniuk, L. L., Schuchardt, U. *Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia*, Bioresour. Technol., **99(14)**, 6608-6613 (2008).
- Carma Jr., A. C., de Souza, L. K. C., da Costa, C. E. F., Longo, E., Zamian, J. R., da Rocha Filho. *Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41*, G.N., Fuel, **88(3)**, 461-468 (2009).
- Nguyễn Khánh Diệu Hồng, Nguyễn Đăng Toàn, Nguyễn Trung Thành, Lê Thị Hồng Ngân, Đinh Thị Ngọc. *Xác định các chỉ tiêu kỹ thuật và phân tích thành phần hóa học dầu vi tảo họ botryococcus sp. làm nguyên liệu cho sản xuất biodiesel*, Tạp chí Hóa học, **50(4A)**, 375-378, (2012).
- M. Di Serio, M. Cozzolino, M. Giordano, R. Tesser, P. Patrono and E. Santacesaria. *From homogeneous to heterogeneous catalysts in biodiesel production*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **46(20)**, 6379-6384 (2007).
- M. Di Serio, R. Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarota, M. Nastasi and E. Santacesaria. *Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **239(1)**, 111-115 (2005).

Liên hệ: Nguyễn Trung Thành

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

E-mail: thanh.nguyentruong@hust.edu.vn; Điện thoại: 0913467588.

