

## NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP BIODIESEL TỪ DẦU ĂN PHẾ THẢI TRÊN XÚC TÁC DỊ THỂ $MgSiO_3$

Đến Tòa soạn 15-02-2010

NGUYỄN TRUNG SƠN<sup>1</sup>, ĐỖ THỊ DIỄM THÚY<sup>2</sup>, ĐINH THỊ NGỌ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>2</sup>Khoa Hóa học, Đại học Quy Nhơn

### ABSTRACT

Currently, biodiesel was manufactured mainly from edible oils having high price, on homogeneous catalysts, un-regeneration, difficult separation, lesser effective economics and polluted environment. Therefore, the cheap new raw material such as waste oil and heterogeneous catalysts has been found to get over the above disadvantages. On advance works gived out methods of waste oil treatment. This news, searched to synthesize biodiesel from waste oil treated, on catalysis  $MgSiO_3$ .

### I - ĐẶT VẤN ĐỀ

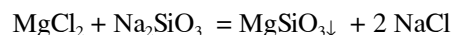
Hiện nay, nhiên liệu sinh học biodiesel được sản xuất từ nguyên liệu chủ yếu là dầu thực vật ăn được có giá thành cao, sử dụng xúc tác đồng thể, không tái sử dụng được, khó tách rửa, giảm hiệu quả kinh tế và gây ô nhiễm môi trường. Do đó, chúng tôi tìm nguồn nguyên liệu mới rẻ tiền (dầu ăn phế thải) và xúc tác dị thể, nhằm khắc phục những nhược điểm trên. Trong các công trình trước đã đưa ra phương pháp xử lý dầu ăn thải. Bài báo này, nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ dầu ăn phế thải đã xử lý trên xúc tác  $MgSiO_3$ .

### II - THỰC NGHIỆM

#### 1. Chế tạo xúc tác dị thể $MgSiO_3$

Cân một lượng chính xác  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  và  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  theo tỷ lệ số mol 1:1. Hòa tan  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  với một lượng nước vừa đủ. Đồng thời cũng hòa tan  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  vào nước (có gia nhiệt nhẹ và khuấy trộn để có thể hòa tan hoàn toàn vì  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  rất ít tan ở nhiệt độ thường). Rót từ từ dung dịch  $MgCl_2$  vào dung dịch  $Na_2SiO_3$  và khuấy nhẹ nhàng. Không nên

khuấy nhanh vì kích thước hạt tạo thành sẽ nhỏ.  $MgSiO_3$  được tạo thành theo phản ứng:



Sau khoảng 1 giờ để phản ứng xảy ra hoàn toàn ta tiến hành lọc lấy kết tủa. Sau khi lọc, kết tủa được rửa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ hết các muối tan chưa phản ứng hết. Kết tủa sau khi lọc được cho vào bát thạch anh, sấy khô dưới nước tự do trên bếp điện. Tiếp đó cho bát chứa xúc tác vào lò nung, nung ở  $900^\circ C$  trong 3h.

#### 2. Tổng hợp biodiesel từ dầu ăn phế thải trên xúc tác dị thể $MgSiO_3$

Phản ứng tổng hợp biodiesel được thực hiện trong bình cầu 3 cổ, dung tích 250 ml có sinh hàn hồi lưu. Hệ thống được đặt trên máy khuấy từ có gia nhiệt. Cho xúc tác và dầu ăn phế thải đã xử lý vào bình phản ứng, gia nhiệt lên  $40^\circ C$  rồi tiếp tục cho metanol vào. Nâng nhiệt độ lên  $60^\circ C$  và duy trì trong suốt thời gian phản ứng. Sau phản ứng thu sản phẩm bằng cách lọc tách xúc tác, metanol dư và glycerin.

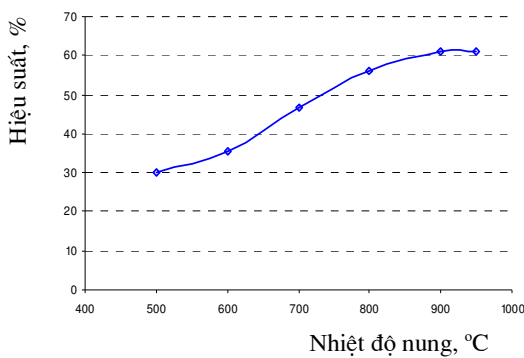
#### 3. Xác định chỉ tiêu chất lượng của biodiesel tổng hợp được

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Nghiên cứu chế tạo xúc tác $MgSiO_3$

##### a) Ảnh hưởng của nhiệt độ nung xúc tác đến hiệu suất tổng hợp biodiesel

Sau khi tổng hợp được biodiesel từ dầu ăn phế thải trên xúc tác dị thể  $MgSiO_3$ , chúng tôi tiến hành xác định các chỉ tiêu chất lượng của nhiên liệu thu được theo tiêu chuẩn ASTM.



Hình 1: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hiệu suất biodiesel

Xúc tác nung ở những nhiệt độ khác nhau thì có những sự thay đổi về lượng tạp chất, cũng như có thể có những thay đổi về cấu trúc xúc tác. Do đó, chúng tôi đã tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hoạt tính xúc tác (thông qua hiệu suất thu biodiesel).

Qua đồ thị hình 1 thấy rằng, khi tăng nhiệt độ nung xúc tác thì hiệu suất tạo biodiesel cũng tăng theo, nhưng nếu tăng nhiệt độ lên trên 900°C thì hiệu suất không tăng nữa. Vậy nhiệt độ tối ưu để nung xúc tác  $MgSiO_3$  là 900°C.

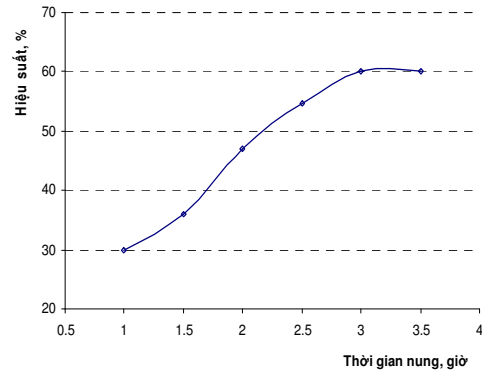
##### b) Ảnh hưởng của thời gian nung xúc tác đến hiệu suất tổng hợp biodiesel

Thời gian nung xúc tác cũng quyết định đến hoạt tính của xúc tác. Nếu thời gian nung xúc tác ngắn quá thì lượng nước trong các mao quản và các tạp chất chưa bay hơi hết, che phủ các tâm hoạt tính của xúc tác nên xúc tác có hoạt tính thấp. Nung lâu quá thì tổn năng lượng. Do

vậy cần khảo sát thời gian nung để lựa chọn thời gian nung thích hợp.

Kết quả thực nghiệm trên đồ thị hình 2 cho thấy khi nung xúc tác từ 1 đến 3 giờ thì hiệu suất tạo biodiesel tăng. Thời gian nung hơn 3 giờ thì hiệu suất biodiesel không tăng nhưng tốn nhiều năng lượng.

Vì thế chọn thời gian nung xúc tác tối ưu là 3 giờ.



Hình 2: Ảnh hưởng của thời gian nung đến hiệu suất biodiesel

#### 2. Các đặc trưng của xúc tác $MgSiO_3$

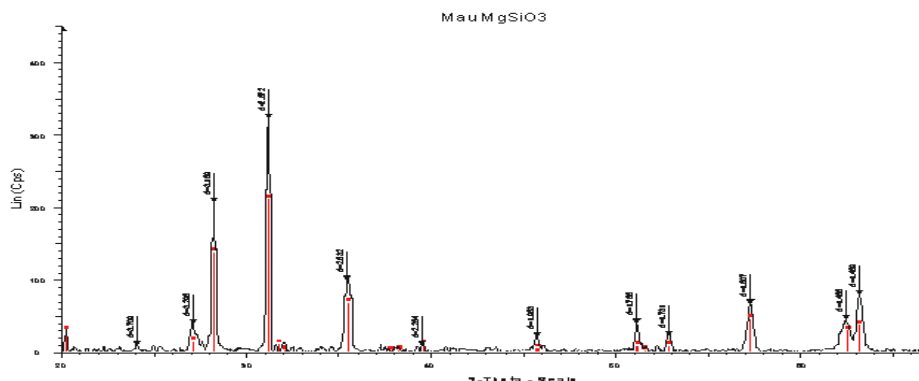
##### a) Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Xúc tác điều chế được nung ở 900°C, trong 3 giờ, đem khảo sát đặc trưng thông qua phổ XRD (hình 3).

Kết quả trên phổ đồ cho thấy các pic có cường độ lớn, ứng với  $d = 3,169$ ;  $d = 2,872$ ;  $d = 2,532$ ; là các pic đặc trưng của  $MgSiO_3$ . Trên phổ hầu như không xuất hiện pic đặc trưng của hợp chất nào khác. Điều này chứng tỏ chúng tôi đã điều chế được xúc tác  $MgSiO_3$  với độ tinh khiết cao. Chính xúc tác này khi sử dụng cho phản ứng este hóa trên dầu thải thì cho hiệu suất khoảng 60%. Từ đó có thể cho rằng  $MgSiO_3$  là pha hoạt tính chính của xúc tác.

##### b) Ảnh SEM của xúc tác $MgSiO_3$ đã chế tạo

Xúc tác  $MgSiO_3$  sau khi nung ở 900°C 3h, đem chụp ảnh SEM và cho kết quả như hình 4. Kết quả ảnh SEM cho thấy mẫu xúc tác thu



Hình 3: Phổ XRD của mẫu MgSiO<sub>3</sub>

được có dạng hình ống, với kích thước khá đồng đều và không bị xen lẫn các hình dạng tinh thể khác. Theo tài liệu [3] thì đây đúng là hình dạng của MgSiO<sub>3</sub>.

Như vậy, các kết quả phân tích trên là phù hợp và cho thấy mẫu xúc tác điều chế được đúng là MgSiO<sub>3</sub>.

Ngoài ra chúng tôi còn khảo sát thêm một số tính chất khác của xúc tác MgSiO<sub>3</sub> chế tạo được, và thu được kết quả trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Một số tính chất của xúc tác

| Các tính chất  | Kết quả |
|--|---------|
| Độ bền cơ (bền nén), MPa/cm <sup>2</sup>             | 198     |
| Độ hòa tan trong nước, %                             | 0       |
| Hoạt tính xúc tác (thông qua hiệu suất biodiesel), % | 64,5    |
| Số lần tái sử dụng                                   | 6       |

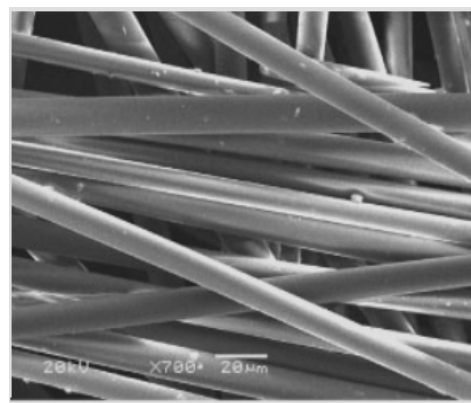
Như vậy, xúc tác này có độ bền cơ rất tốt, không hòa tan, tái sử dụng nhiều lần, nên là một xúc tác dị thể tốt.

### 3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng tổng hợp biodiesel từ dầu ăn thải trên xúc tác dị thể MgSiO<sub>3</sub>

#### a) Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất biodiesel

Tiến hành phản ứng với thời gian khác nhau,

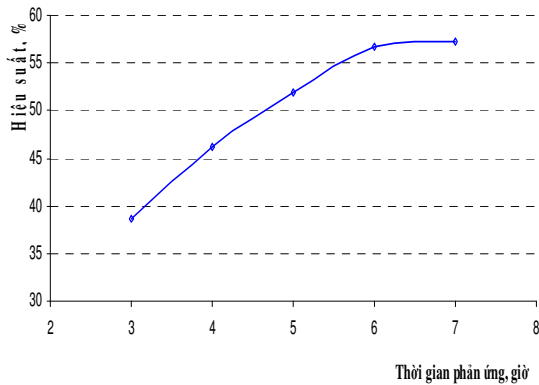
với cùng các điều kiện phản ứng: 100ml dầu ăn phế thải, lượng xúc tác: 7g, nhiệt độ phản ứng: 60°C, tỷ lệ metanol/dầu: 0,4 v/v, tốc độ khuấy trộn: 600 vòng/phút, thu được kết quả như hình 5.



Hình 4: Ảnh SEM của xúc tác MgSiO<sub>3</sub> đã chế tạo

Qua bảng số liệu thu được từ thực nghiệm và đồ thị ta thấy khi thời gian phản ứng tăng từ 3 đến 6 giờ thì hiệu suất phản ứng tăng nhanh.

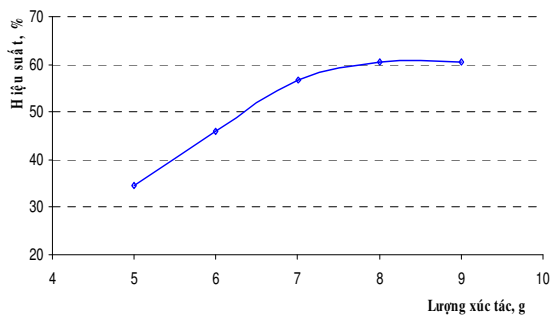
Tuy nhiên, khi thời gian phản ứng là 6 giờ và 7 giờ thì hiệu suất phản ứng chênh lệch nhau không nhiều. Vì thế ta chọn thời gian phản ứng tối ưu là 6 giờ.



Hình 5: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất biodiesel

b) Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất tạo biodiesel

Phản ứng tổng hợp biodiesel được thực hiện trong điều kiện: lượng dầu ăn phế thải: 100 ml, lượng metanol: 40 ml, thời gian phản ứng: 6 giờ, nhiệt độ phản ứng: 60°C, tốc độ khuấy: 600 vòng/phút. Thay đổi hàm lượng xúc tác, kết quả thu được thể hiện trên hình 6.



Hình 6: Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất biodiesel

Dựa vào đồ thị ta thấy với hàm lượng xúc tác nhỏ thì hiệu suất tạo biodiesel thấp, và hiệu suất có chiều hướng tăng theo lượng xúc tác. Nhưng khi lượng xúc tác quá nhiều thì hiệu suất phản ứng tăng không đáng kể. Điều này có thể giải thích: với lượng xúc tác ít thì số tâm hoạt tính cũng ít nên hiệu suất thấp, do đó khi tăng

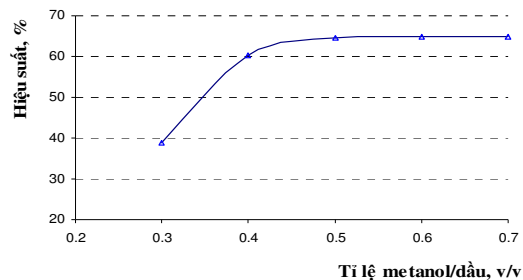
dẫn lượng xúc tác thì hiệu suất tăng. Tuy nhiên, khi lượng xúc tác quá nhiều (hơn 8g) thì có lẽ số tâm hoạt tính quá nhiều đến mức tác nhân phản ứng không kịp sử dụng hết, hay độ chuyển hóa của xúc tác đã xấp xỉ đạt cực đại, nên hiệu suất hầu như không tăng nữa.

Vậy lượng lượng xúc tác tối ưu là 8 g.

c) Ảnh hưởng của tỷ lệ metanol/dầu (theo thể tích) đến hiệu suất biodiesel

Phản ứng được tiến hành với tỷ lệ thể tích giữa metanol/dầu khác nhau, cùng điều kiện phản ứng: 100 ml dầu ăn phế thải, 8g xúc tác, nhiệt độ phản ứng: 60°C, thời gian phản ứng: 6 giờ, tốc độ khuấy: 600 vòng/phút. Kết quả thể hiện trên hình 7.

Qua đồ thị ta thấy tỷ lệ metanol/dầu càng cao thì hiệu suất tạo biodiesel càng lớn, vì phản ứng tổng hợp biodiesel là phản ứng thuận nghịch nên cho metanol càng dư thì phản ứng sẽ hướng theo chiều tăng biodiesel. Tuy nhiên nếu cho dư quá nhiều metanol thì hiệu suất biodiesel tăng không đáng kể (nhưng mất nhiều chi phí thu hồi xử lý metanol dư), có lẽ vì phản ứng đã đạt đến trạng thái cân bằng. Tỷ lệ metanol/dầu thích hợp là 0,5 theo thể tích (v/v).



Hình 7: Ảnh hưởng của tỷ lệ metanol/dầu đến hiệu suất biodiesel

d) Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất biodiesel

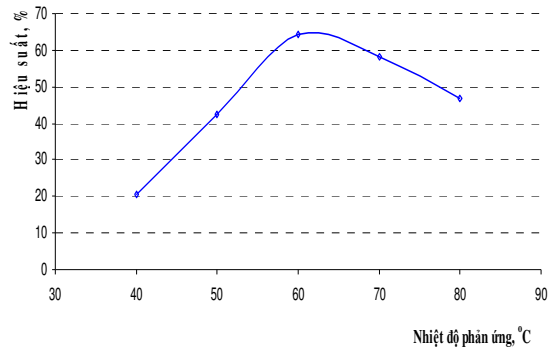
Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ ta tiến hành phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau, giữ các điều kiện phản ứng như sau: 100 ml dầu, 50 ml metanol, lượng xúc tác: 8 g, thời gian phản ứng: 6 giờ, nhiệt độ phản ứng: 60°C, tốc độ khuấy

trộn 600 vòng/phút. Kết quả thu được trên hình 8.

Nhiệt độ phản ứng tăng thì hiệu suất tạo biodiesel tăng. Qua đồ thị ta thấy nhiệt độ phản ứng thích hợp là 60°C. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ thì hiệu suất không tăng do metanol sôi và bay hơi mạnh làm giảm lượng metanol trong bình phản ứng.

#### 4. Xác định chỉ tiêu chất lượng của biodiesel tổng hợp được từ dầu ăn phế thải

Để đánh giá chất lượng biodiesel từ trên xúc tác dị thể  $MgSiO_3$  chúng tôi xác định các chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm, kết quả thử nghiệm được thể hiện ở bảng 2.



Hình 8: Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất biodiesel

Bảng 2: Chỉ tiêu chất lượng biodiesel thu được từ dầu ăn phế thải

| Chỉ tiêu phân tích                 | Phương pháp | Biodiesel chuẩn ASTM 6751-02 | Biodiesel từ dầu ăn phế thải |
|------------------------------------|-------------|------------------------------|------------------------------|
| Tỷ trọng                           | ASTM D4052  | 0,82 - 0,9                   | 0,88                         |
| Nhiệt trị, MJ/kg                   | ASTM D240   | -                            | 40,00                        |
| Độ nhớt, mm <sup>2</sup> /s ở 40°C | ASTM D445   | 1,9 - 6,0                    | 5,5                          |
| Nhiệt độ chớp cháy, °C             | ASTM D93    | Min. 130                     | 140                          |
| Điểm vẫn đục, °C                   | ASTM D2500  | -3 đến 12                    | 4                            |
| Điểm chảy, °C                      | ASTM D97    | -15 đến 10                   | -8                           |
| Chỉ số axit, mg KOH/g dầu          | ASTM D974   | 0,8                          | 0,20                         |

Số liệu từ bảng 2 cho thấy, biodiesel tổng hợp có các chỉ tiêu chất lượng tương đương với biodiesel chuẩn.

#### IV - KẾT LUẬN

1. Chế tạo được xúc tác dị thể mới  $MgSiO_3$  và khảo sát các đặc trưng hoá lý của xúc tác thấy rằng,  $MgSiO_3$  là pha hoạt tính của xúc tác, có độ dị thể cao, thời gian làm việc dài, tuy nhiên hiệu suất tạo biodiesel chưa cao vì đây chỉ là một muối có tính bazơ trung bình.

2. Đã tổng hợp được biodiesel từ dầu ăn phế thải với hiệu suất cao nhất là 64,5% trên xúc tác dị thể  $MgSiO_3$  với các điều kiện sau: Thời gian phản ứng 6 giờ, hàm lượng xúc tác 8% (theo

khối lượng dầu), nhiệt độ phản ứng 60°C, tỷ lệ metanol/dầu 0,5 theo thể tích(v/v), tốc độ khuấy trộn 600 vòng/phút.

3. Xác định các chỉ tiêu chất lượng của biodiesel thu được, thấy rằng biodiesel thu được đạt tiêu chuẩn theo ASTM.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Gerhard Knothe, John Van Gerpen, Jergen Karl. The biodiesel handbook. AOCS Press, Champaign (2005).
- J. Van Gerpen, B. Shanks R. Pruszko - Iowa State University Biodiesel Production Technology. August 2002 - January 2004.

3. James G. Speight. Chemical and process design handbook. Mc Graw-Hill (2002).
4. Hideki Fukuda et al. Biodiesel fuel production by tranesterification of oils J.Biosci., Bioeng. (2001).
5. J.A Kinast. Production of biodiesel from multiple Feedstocks and properties of biodiesel and biodeiesel/diszel blends: Final repprt (PDF 1.1MB). Report 1 in a series of 6.57pp; NREL/SR-510-31460 (2-2003).
6. <http://vi.wikipedia.org>.
7. <http://yersin.edu.vn/modules.php?name=News&op=viewst&sid=11>.

*Liên hệ:* **Nguyễn Trung Sơn**  
Khoa Công nghệ Hóa học  
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội  
Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội.