

## NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG CHUYỂN ESTE DẦU DỪA VÀ ETANOL TRONG ĐIỀU KIỆN SIÊU TỚI HẠN ĐỂ TỔNG HỢP BIODIEZEL

Đến Tòa soạn 8-8-2008

VŨ THỊ THU HÀ<sup>1</sup>, ĐỖ MẠNH HÙNG<sup>1</sup>, HỒ THỊ NHƯ THƯƠNG<sup>2</sup>, NGUYỄN ĐÌNH LÂM<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện Hoá học Công nghiệp Việt Nam

<sup>2</sup>Trường Đại học Bách khoa Đà Nẵng

### ABSTRACT

*Biodiesel have been investigated and used as an alternative fuel for replacing traditional diesel. There were some initial researches of biodiesel synthesis in Vietnam. This article presents the results of our investigation by the new method, transesterification in supercritical etanol environment.*

**Keywords:** *Supercritical etanol, Biodiesel, Transesterification, Alkyl esters.*

### I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Biodiezel là loại nhiên liệu thay thế diezel có nguồn gốc sinh học, được sản xuất nhờ quá trình este hoá chéo của dầu thực vật hoặc mỡ động vật với rượu. Quá trình sản xuất biodiezel truyền thống, sử dụng xúc tác bazơ đồng thể [1 - 5] đòi hỏi nguyên liệu phải có hàm lượng nước và axit béo tự do thấp, đồng thời, quá trình tiêu tốn nhiều thời gian và năng lượng do dầu thực vật không tan trong rượu và sản phẩm của quá trình cần phải làm sạch khỏi các tạp chất. Vì lý do đó, giá thành của biodiezel thường cao hơn giá thành nhiên liệu diezel [6]. Ngoài ra, sản phẩm phụ có giá trị cao là glyxerin không sạch do có lẫn nhiều tạp chất từ quá trình tổng hợp.

Quá trình tổng hợp biodiezel trong điều kiện siêu tới hạn của metanol khắc phục được hầu hết các nhược điểm trên [7]. Ở điều kiện thường, rượu không tan trong dầu thực vật nhưng ở trạng thái siêu tới hạn, tùy thuộc vào áp suất và nhiệt độ mà liên kết hydro liên phân tử giữa các phân tử metanol cũng như độ phân cực của chúng bị yếu đi cho phép dầu thực vật hòa tan một phần hoặc hoàn toàn vào metanol. Lúc này, metanol

trở thành một monome tự do trực tiếp tác dụng lên nguyên tử cacbon của nhóm cacbonyl của triglyxerit để thực hiện phản ứng este hoá chéo nên thời gian phản ứng rất ngắn [8]. Nước và axit béo tự do là các tác nhân có hại trong phương pháp xúc tác truyền thống nhưng trong phương pháp siêu tới hạn chúng là các tác nhân ảnh hưởng tích cực đến thời gian phản ứng và hiệu suất biodiezel. Phương pháp mới này cho hiệu suất biodiezel cao hơn đồng thời quá trình xử lý sản phẩm đơn giản hơn và đặc biệt glyxerin thu được có độ tinh khiết cao hơn rất nhiều so với phương pháp truyền thống [9].

Tuy nhiên, để quá trình trở nên thân thiện với môi trường hơn nữa, hiện nay người ta đang có xu hướng sử dụng tác nhân chuyển este hóa là etanol thay cho metanol. Như vậy, quá trình sử dụng 100% nguyên liệu có nguồn gốc tự nhiên. Trong công trình trước [10], chúng tôi đã công bố các kết quả nghiên cứu liên quan đến quá trình điều chỉnh biodiezel bằng phương pháp siêu tới hạn của metanol. Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng este hoá chéo dầu thực vật với tác nhân etanol ở điều kiện siêu tới hạn của

etanol. Ngoài ra, để so sánh chúng tôi cũng tiến hành phản ứng este hóa chéo dầu dừa với etanol ở điều kiện thường có sử dụng xúc tác đồng thể.

## II - THỰC NGHIỆM

Nguyên liệu dầu dừa tinh luyện được cung cấp bởi Công ty dầu Tường An. Etanol và các hoá chất khác được cung cấp bởi Sigma Aldrich. Sản phẩm phản ứng được phân tích trên sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC 1200 Agilent. Quá trình este hoá chéo với tác nhân etanol sử dụng xúc tác đồng thể được tiến hành như đã mô tả trong tài liệu [11].

Quá trình este hoá chéo trong môi trường siêu tới hạn được tiến hành trong thiết bị phản

ứng chịu áp ở 200 bars và 300°C (các giá trị tới hạn của etanol là  $P_c = 61,47$  bars,  $T_c = 240,9^{\circ}\text{C}$ ). Sau khi kết thúc phản ứng, làm nguội nhanh thiết bị và thu hồi hỗn hợp phản ứng để phân tích.

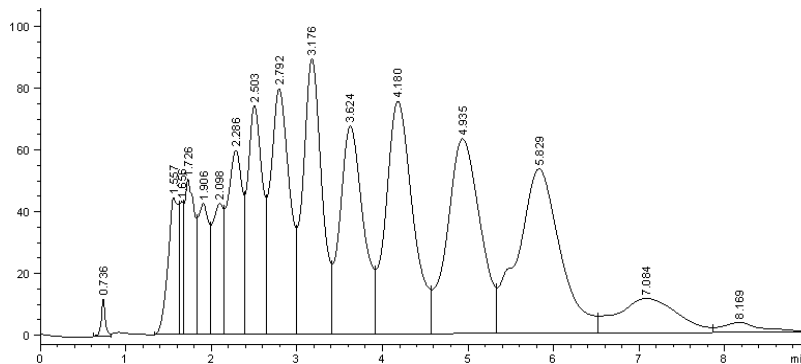
## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Khi tiến hành quá trình este hoá chéo trong môi trường siêu tới hạn, để xác định chính xác lượng chất phản ứng trong thiết bị phản ứng nhằm bảo đảm các giá trị nhiệt độ và áp suất của hệ đạt tới các giá trị tới hạn nêu trên (điều kiện đẳng tích), chúng tôi đã sử dụng mô hình nhiệt động SRK để tính toán. Bảng 1 đưa ra thành phần hỗn hợp phản ứng tại các tỷ lệ EtOH/dầu khác nhau với thể tích.

*Bảng 1:* Thành phần hỗn hợp phản ứng tại các tỷ lệ EtOH/dầu khác nhau (trong sự có mặt của 5% khối lượng nước so với dầu) thiết bị phản ứng là  $4,5\text{ cm}^3$

Tỷ lệ mol EtOH/dầu	EtOH, g	Dầu dừa, g	H <sub>2</sub> O, g
10/1	0,975	1,395	0,049
15/1	1,082	1,031	0,054
20/1	1,139	0,815	0,057
25/1	1,180	0,675	0,059
30/1	1,209	0,576	0,060
40/1	1,247	0,446	0,062

Ngoài ra, để so sánh, phổ HPLC của mẫu dầu dừa nguyên liệu đã được xác định (hình 1).



*Hình 1:* Sắc ký đồ của nguyên liệu dầu dừa

### 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol EtOH/dầu

Tỷ lệ mol EtOH/dầu là một trong những thông số quan trọng ảnh hưởng đến phản ứng

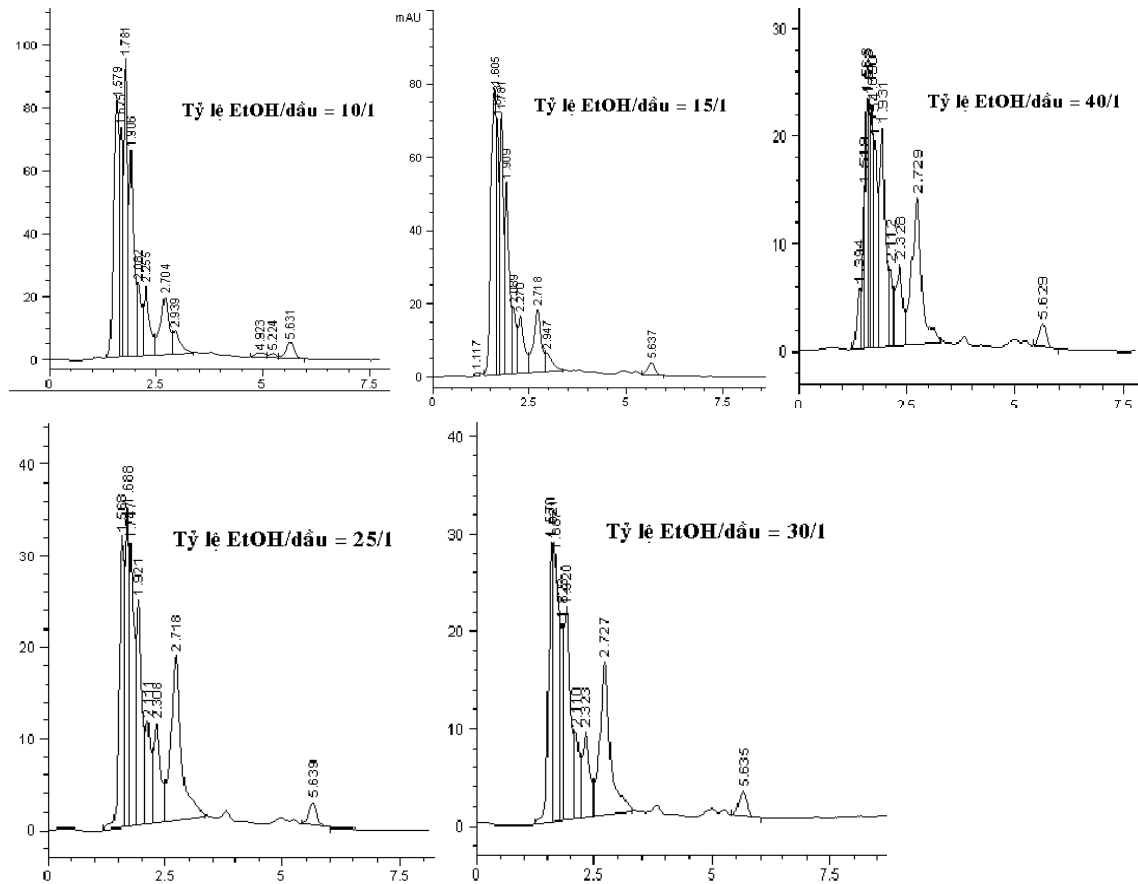
chuyển este vì nó làm chuyển dịch cân bằng về phía tạo sản phẩm.

Tuy nhiên, tỷ lệ mol quá cao đòi hỏi thiết bị

có thể tích lớn, quá trình tách pha khó khăn hơn và hiệu quả quá trình giảm đi. Trong công trình này, chúng tôi tiến hành khảo sát tỷ lệ mol EtOH/dầu tăng từ 10 - 40 trong điều kiện có mặt 5% nước ở nhiệt độ phản ứng 300°C với thời gian phản ứng là 2 giờ. Kết quả phân tích sản phẩm được trình bày trong hình 1. Từ các sắc ký đồ nhận thấy khi tỷ lệ mol EtOH/dầu = 10/1 đã có sự giảm đáng kể cường độ các pic triglyxerit của dầu dừa. Khi tỷ lệ mol EtOH/dầu tăng từ 15/1 đến 25/1, độ chuyển hóa tăng lên thể hiện qua việc các pic của triglyxerit giảm dần đến lúc không xuất hiện trên sắc ký đồ. Vượt qua giá trị 25/1 ảnh hưởng của tỷ lệ EtOH/dầu trở nên không đáng kể. Do tỷ lệ EtOH/dầu quyết định đến công suất của thiết bị đồng thời, quá trình thực nghiệm đã chứng tỏ rằng khi tỷ lệ này tăng lên, quá trình phân tách pha trở nên khó khăn hơn nên chúng tôi chọn tỷ lệ tối ưu là 25/1.

## 2. Ảnh hưởng của hàm lượng nước

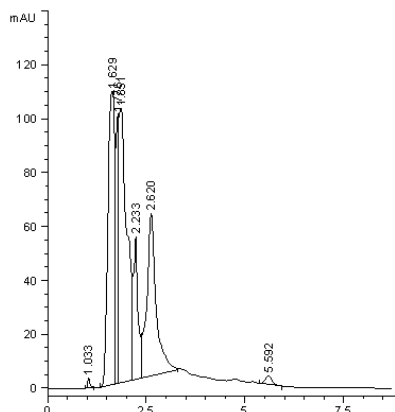
Quá trình khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng nước được tiến hành ở tỷ lệ EtOH/dầu = 25/1 với thời gian phản ứng là 2 giờ, nhiệt độ 300°C. Các kết quả nghiên cứu được trình bày trên hình 2 và 3. Các kết quả thực nghiệm cho thấy sự có mặt của nước đã có ảnh hưởng tích cực cho quá trình este hóa chéo ở điều kiện siêu tới hạn của etanol. Ở cùng điều kiện phản ứng, trong sự có mặt của nước, hầu hết triglyxerit được chuyển hóa thành sản phẩm trong khi không có mặt nước, vẫn còn thấy nhiều pic của triglyxerit có mặt trên sắc ký đồ. Sự có mặt của nước trong nguyên liệu đã tăng cường phản ứng thủy phân các triglyxerit tạo thành các axit béo mà các axit béo này sau đó lại tham gia vào phản ứng este hoá tạo ra các metyleste tương ứng.



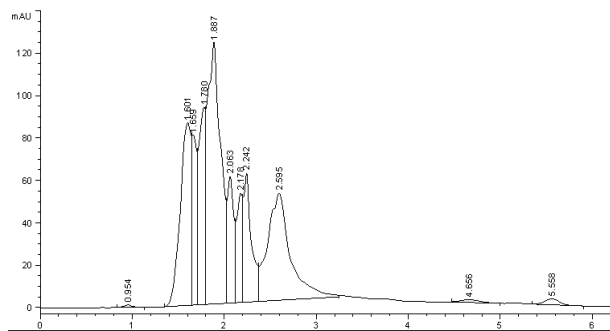
Hình 1: Các sắc ký đồ của sản phẩm ở các tỷ lệ mol EtOH/dầu khác nhau

### 3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

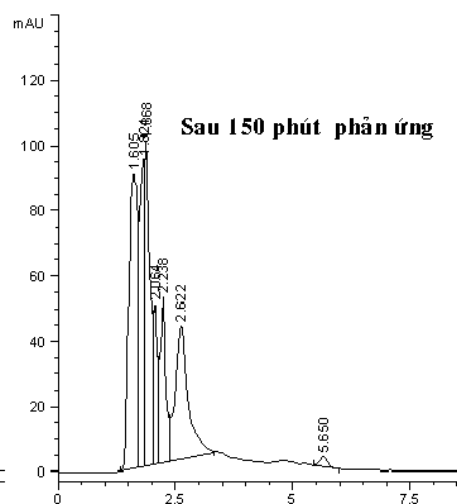
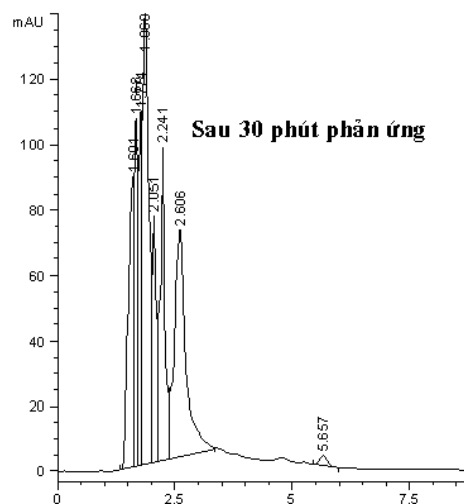
Quá trình khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng lên hiệu suất methyl este của sản phẩm được thực hiện trong điều kiện có mặt 5% trọng lượng nước, tỷ lệ EtOH/dầu bằng 25/1, nhiệt độ phản ứng là 300°C.



Hình 2: Mẫu sản phẩm phản ứng (có mặt 5% nước)



Hình 3: Mẫu sản phẩm phản ứng (không có mặt nước)



Hình 4: Sắc ký đồ của sản phẩm ở các thời gian phản ứng khác nhau

Hình 4 là các sắc ký đồ của sản phẩm phản ứng ở các thời gian phản ứng khác nhau. Sau 30 phút đầu tiên, phản ứng xảy ra không đáng kể, các pic chính trong nguyên liệu vẫn còn xuất hiện trên sắc ký đồ với cường độ khá lớn. Tăng thời gian phản ứng, độ chuyển hóa tăng lên và sau 150 phút độ chuyển hóa đạt giá trị cực đại. Tại thời gian này, không còn thấy sự xuất hiện

của các pic đặc trưng cho triglyxerit trong nguyên liệu nữa.

### 4. So sánh hai phương pháp sản xuất biodiesel

Quá trình este hóa chéo dầu dừa bằng tác nhân metanol tiến hành ở nhiệt độ thường sử dụng xúc tác đồng thể KOH cho độ chuyển hóa

hoàn toàn sau từ 90 đến 120 phút phản ứng. Khi thay thế metanol bằng etanol, quá trình phản ứng diễn ra khó khăn hơn rất nhiều. Các kết quả nghiên cứu cho thấy khi sử dụng xúc tác kiềm KOH, sau 8 giờ, vẫn còn thấy pic của triglyxerit. Kéo dài thời gian phản ứng, độ chuyển hóa không hề thay đổi. Trong trường hợp sử dụng xúc tác axit  $H_2SO_4$ , khả năng chuyển hóa tốt hơn những cần kéo dài thời gian phản ứng đến 96 giờ để thu được độ chuyển hóa cao (không đưa ra sắc ký đồ ở đây). Sử dụng phương pháp siêu tới hạn của etanol, chỉ sau 150 phút phản ứng, có thể thu được độ chuyển hóa hoàn toàn của dầu dừa. Ngoài ra, việc sử dụng phương pháp truyền thống đòi hỏi quá trình tinh chế sản phẩm rất phức tạp. Phương pháp siêu tới hạn bỏ qua được hầu hết các công đoạn này ngoại trừ công đoạn thu hồi rượu dư. Ngoài ra, glyxerin thu được từ quá trình siêu tới hạn có màu sáng, trong suốt, độ sạch cao, không bị nhiễm bẩn nên không cần quá trình tinh chế phức tạp.

#### IV - KẾT LUẬN

Chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu quá trình este hóa chéo dầu dừa với etanol trong môi trường siêu tới hạn và so sánh với quá trình truyền thống sử dụng xúc tác đồng thể. Kết quả cho thấy phương pháp siêu tới hạn có nhiều ưu điểm, ví dụ sự có mặt của nước không làm ảnh hưởng đến phản ứng, sản phẩm thu được có độ tinh khiết cao tránh được quá trình tinh chế phức tạp. Thêm vào đó, quá trình rất thân thiện với môi trường vì sử dụng 100% nguyên liệu có nguồn gốc sinh học. Các điều kiện thích hợp để tiến hành tổng hợp trong phòng thí nghiệm đã được chúng tôi khảo sát là: nhiệt độ  $300^\circ C$ , áp suất 200 atm, thời gian phản ứng 150 phút, tỷ lệ

mol EtOH/dầu = 25/1, có mặt 5% khối lượng nước so với dầu.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. Furuta, H. Matsuhashi, K. Arata. Catal. Commun (2004).
2. S. Hama, H. Yamaji, M. Kaieda, M. Oda, A. Kondo, H. Fukuda. Biochem. Eng. J. (2004).
3. M. Oda, M. Kaieda, S. Hama, H. Yamaji, A. Kondo, E. Izumoto, et al. Biochem. Eng. J. (2004).
4. C. J. Shieh, H. F. Liao, C. C. Lee. Bioresour. Technol., 88 (2003).
5. H. Nouredini, X. Gao, R. S. Philkana. Bioresour. Technol., 96 (2005).
6. S. Saka, D. Kusdiana. Fuel, 80, 225 (2001).
7. Ayhan Demirbas. Progress in Energy and Combustion Science 31 (2005) 475
8. Dadan Kusdiana, Shiro Saka. Bioresource Technology, 67, 6 (2003).
9. D. Kusdiana, S. Saka Grad. Biodiesel fuel for diesel fuel substitute prepared by a catalyst-free supercritical metanol (2004) 4.
10. Vũ Thị Thu Hà, Lê Đăng Khoa, Nguyễn Đình Lâm. Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, số 8 (68) (2007)
11. Vũ Thị Thu Hà và các cộng sự. Nghiên cứu công nghệ sản xuất một số dung môi công nghiệp có nguồn gốc thực vật ứng dụng trong lĩnh vực sơn, in, nhựa đường, tẩy dầu mỡ cho kim loại và xử lý chất thải công nghiệp, Báo cáo kết quả đề tài Bộ Công Thương (2006).