

# CHẾ TẠO XÚC TÁC DỊ THỂ $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ DẠNG HẠT SỬ DỤNG CHO QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP BIODIESEL

ThS. Lê Thị Phương Nhung, TS. Hoàng Linh Lan, ThS. Nguyễn Ngọc Diệp  
ThS. Phạm Thị Hương, ThS. Nguyễn Đình Dũng  
Viện Dầu khí Việt Nam  
Email: nhungltp@vpi.pvn.vn

## Tóm tắt

**Xúc tác dị thể với ưu điểm vượt trội so xúc tác đồng thể: có hoạt tính và độ ổn định cao, có khả năng tái sinh, không gây ăn mòn thiết bị, hạn chế phản ứng xà phòng hóa, khiến quá trình phân tách sản phẩm dễ dàng hơn và không mất nhiều chi phí để xử lý môi trường, do đó sẽ nâng cao hiệu quả kinh tế của quá trình tổng hợp biodiesel. Trong bài báo này, nhóm tác giả giới thiệu xúc tác dị thể  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  dạng hạt sử dụng cho quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu ăn phế thải trên hệ thiết bị phản ứng quy mô pilot theo công nghệ liên tục. Kết quả đã chế tạo được hệ xúc tác dị thể đạt yêu cầu sử dụng cho quá trình tổng hợp biodiesel, với hiệu suất thu biodiesel 93,6%. Sản phẩm biodiesel đáp ứng được phần lớn các chỉ tiêu chất lượng cho B100 được quy định trong Tiêu chuẩn TCVN 7717:2007.**

**Từ khóa:** Xúc tác dị thể,  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ , biodiesel.

## 1. Giới thiệu

Trước đây, công nghệ truyền thống để sản xuất biodiesel là sử dụng phản ứng trao đổi ester giữa dầu/mỡ động thực vật và rượu mạch thẳng trên xúc tác đồng thể bazơ kiềm. Xúc tác đồng thể có ưu điểm cho hiệu suất thu biodiesel cao, thời gian phản ứng ngắn nhưng dễ xảy ra phản ứng xà phòng hóa, gây khó khăn cho việc thực hiện lọc tách và tinh chế sản phẩm, chi phí xử lý nước thải cao. Để khắc phục nhược điểm này, các nhà khoa học đã nghiên cứu chế tạo xúc tác bazơ rắn dị thể. Đây là loại xúc tác thể hệ mới có ưu điểm ít tạo phản ứng xà phòng hóa, có khả năng tái sinh nên hạn chế được chi phí xử lý nước thải, giảm giá thành và nâng cao hiệu quả kinh tế [1 - 3].

Các chất xúc tác thương mại cho quá trình sản xuất biodiesel được công bố hiện nay là xúc tác STR-111 được phát triển bởi Viện Dầu mỏ Pháp (IFP), xúc tác T300 của Catilin Inc., xúc tác SCRO-80 (Ireland-based Ceimici Novel Ltd.), KC 111 (Kairui Chemical Co.Ltd)... Đã có một số nước sử dụng công nghệ sản xuất biodiesel với xúc tác dị thể như Nhật Bản dùng xúc tác  $\text{K}_3\text{PO}_4$  đã được dị thể hóa, Thái Lan dùng xúc tác  $\text{NaOH}/\text{NaY}$ , Trung Quốc dùng xúc tác  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  [4, 5].

Ở Việt Nam, xúc tác dị thể sử dụng cho quá trình tổng hợp biodiesel mới chỉ được nghiên cứu ở quy mô phòng thí nghiệm. Năm 2009, Trung tâm Ứng dụng và Chuyển giao Công nghệ - Viện Dầu khí Việt Nam đã nghiên cứu chế tạo thành công 2 hệ xúc tác  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  và  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  sử dụng cho phản ứng tổng hợp biodiesel từ dầu hạt cao su, dầu bông và dầu ăn phế thải. Kết quả nghiên cứu

cho thấy, hệ xúc tác dị thể  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  có hoạt tính cao hơn, cho hiệu suất thu biodiesel đạt hơn 96% khi sử dụng nguyên liệu là dầu ăn phế thải, sản phẩm biodiesel đáp ứng các yêu cầu theo tiêu chuẩn kỹ thuật hiện hành [6]. Nhằm nghiên cứu thử nghiệm hệ xúc tác  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  ở quy mô lớn hơn, tiến tới đưa ra ứng dụng thực tế và tạo sản phẩm mang tính độc quyền của Viện Dầu khí Việt Nam, nhóm tác giả đã nghiên cứu hoàn thiện quy trình chế tạo hệ xúc tác dị thể  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  dạng hạt và tiến hành thử nghiệm sản xuất biodiesel từ dầu ăn phế thải trên hệ xúc tác này trong hệ thiết bị phản ứng quy mô pilot theo công nghệ liên tục. Trong bài báo này, nhóm tác giả giới thiệu một số kết quả nghiên cứu của quá trình chế tạo xúc tác  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  dạng hạt và các kết quả đánh giá đặc trưng xúc tác bằng các phương pháp hóa lý hiện đại. Hoạt tính xúc tác được đánh giá thông qua hiệu suất thu biodiesel của quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu ăn phế thải trên hệ thiết bị phản ứng quy mô pilot theo công nghệ liên tục.

## 2. Thử nghiệm

### 2.1. Chế tạo hệ xúc tác $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ dạng hạt

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  và  $\text{SiO}_2$  được nung riêng ở nhiệt độ 300°C trong 4 giờ để loại bỏ hơi nước và các tạp chất. Muối  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  được tẩm ướt lên chất mang  $\text{SiO}_2$  với khối lượng tỷ lệ 1:1. Hỗn hợp được bổ sung thêm chất kết dính và được tạo viên hình trụ với kích thước định trước, sau đó nung ở nhiệt độ và thời gian nhất định sẽ thu được xúc tác dị thể  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ .

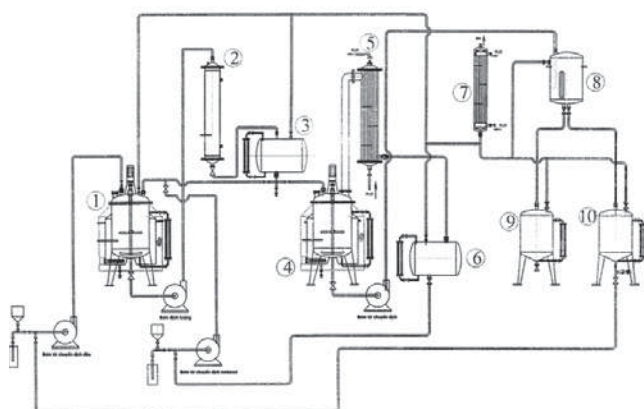
## 2.2. Xử lý nguyên liệu dầu ăn phế thải

Nguyên liệu được sử dụng trong quá trình tổng hợp biodiesel trên hệ xúc tác dị thể  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  dạng hạt là dầu ăn phế thải. Do dầu ăn phế thải thường có chỉ số acid cao, không đạt yêu cầu của nguyên liệu đầu vào cho quá trình tổng hợp biodiesel nên phải xử lý để giảm chỉ số acid xuống mức cho phép ( $< 2\text{mgKOH/g}$  dầu). Quá trình xử lý được tiến hành bằng phương pháp trung hòa với NaOH theo quy trình như sau:

Cho 2 lít dầu phế thải (đã được lọc bỏ các cặn bẩn và tạp chất rắn) vào cốc 5 lít, khuấy nhẹ và gia nhiệt đến  $60^\circ\text{C}$ . Dùng burette nhỏ từ từ 81ml dung dịch NaOH nồng độ 10%, khuấy nhẹ và duy trì phản ứng ở  $60^\circ\text{C}$  trong 15 phút. Khi kết thúc phản ứng, chuyển hỗn hợp dung dịch vào phễu chiết để hỗn hợp tách pha. Chiết lấy phần dung dịch phía trên và rửa dung dịch này bằng nước nóng  $80^\circ\text{C}$  để loại bỏ kiềm dư và xà phòng. Lọc bỏ phần kết tủa, tiếp tục rửa sản phẩm bằng nước nóng cho đến khi loại hết kiềm dư (dùng chất chỉ thị phenolphthalein để kiểm tra). Để tránh nước rửa bị nhũ hóa do lượng xà phòng còn lại, tiếp tục rửa sản phẩm từ 5 - 8 lần bằng dung dịch muối sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) nồng độ 5% cho đến khi nước rửa có môi trường trung tính. Tiếp tục rửa bằng nước nóng cho đến khi khử hết ion sulfate. Sau đó, tách nước đến nhiệt độ  $130^\circ\text{C}$  sẽ thu được dầu đạt yêu cầu.

## 2.3. Đánh giá chất lượng sản phẩm xúc tác

Xúc tác dị thể  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  được nghiên cứu các đặc trưng như độ bền cơ học, diện tích bề mặt riêng theo lý thuyết BET, thành phần pha tinh thể xúc tác (nhiều xạ tia X (XRD)), hình thái học mẫu xúc tác (kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)).



1. Bình trộn nguyên liệu
2. Cột phản ứng
3. Bình chứa trung gian
4. Bình chưng cất
5. Sinh hàn trao đổi nhiệt

6. Bình chứa dung môi thu hồi
7. Bẫy thu hồi dung môi
8. Bình phân ly
9. Bình chứa sản phẩm phụ
10. Bình chứa sản phẩm chính

Hình 1. Sơ đồ công nghệ hệ thiết bị phản ứng tổng hợp biodiesel theo công nghệ liên tục

Hoạt tính xúc tác được đánh giá thông qua hiệu suất thu biodiesel của quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu ăn phế thải trên hệ thiết bị phản ứng theo công nghệ liên tục quy mô pilot ở điều kiện nhiệt độ  $65^\circ\text{C}$ , tỷ lệ thể tích methanol/dầu là 3/1, tốc độ nạp liệu thể tích VVH  $0,48\text{h}^{-1}$ . Hình 1 là sơ đồ công nghệ hệ thiết bị tổng hợp biodiesel.

Dầu ăn phế thải đã được xử lý và methanol được bơm vào bình trộn nguyên liệu (1). Hỗn hợp dầu ăn phế thải và methanol theo một tỷ lệ xác định từ bình trộn nguyên liệu được bơm vào cột phản ứng (2) với tốc độ nạp liệu thể tích VVH theo ý đồ khảo sát. Tại bình phản ứng diễn ra quá trình tổng hợp biodiesel trên hệ xúc tác dị thể  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  đã được chế tạo. Hỗn hợp sản phẩm sau phản ứng được bơm vào bình chứa trung gian (3) sau đó được chuyển đến bình chưng cất (4) để thực hiện quá trình tách methanol dư ra khỏi hỗn hợp sản phẩm. Một phần lượng methanol dư được đưa qua sinh hàn trao đổi nhiệt (5) rồi chuyển về chứa trong bình chứa dung môi thu hồi (6). Phần methanol còn lại được bơm trực tiếp trở lại bình trộn nguyên liệu. Hỗn hợp sản phẩm phản ứng sau khi tách methanol dư được bơm vào bình phân ly (8) nhằm tách riêng sản phẩm biodiesel và glycerine. Sản phẩm biodiesel được bơm vào bình chứa sản phẩm chính (10) còn glycerine được bơm vào bình chứa sản phẩm phụ (9).

Sản phẩm chính biodiesel được tinh chế theo từng mẻ nhỏ bằng cách: Lấy methyl ester ra khỏi bình chứa (10), cho vào cốc 2 lít, rửa bằng nước cất nóng nhiệt độ  $70^\circ\text{C}$  (lượng nước rửa khoảng 80% thể tích methyl ester). Khuấy trộn nhẹ trong khoảng 15 phút, sau đó cho hỗn hợp sang bình chiết 500ml, để lắng cho đến khi phân tách thành hai pha rõ ràng (khoảng 30 phút). Chiết bỏ phần nước rửa ở phía dưới sau đó tiến hành lại quy trình trên. Quá trình rửa kết thúc sau 6 - 7 lần rửa đến khi methyl ester có môi trường trung tính (thử bằng giấy pH). Sau đó, chưng cất và dùng  $\text{CaCl}_2$  khan để hút nước và lọc để thu sản phẩm cuối cùng.

Hiệu suất thu biodiesel được xác định theo công thức:

$$H = (m_{\text{bio}}/m_{\text{dầu}})$$

Trong đó:  $m_{\text{bio}}$ : Khối lượng sản phẩm biodiesel thu được sau khi tinh chế (kg);

$m_{\text{dầu}}$ : Khối lượng dầu ăn phế thải đem phản ứng (kg).

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Đánh giá chất lượng nguyên liệu dầu ăn phế thải sau khi xử lý

Kết quả phân tích tính chất dầu ăn phế thải trước và sau khi xử lý được thể hiện trong Bảng 1.

**Bảng 1.** Một số chỉ tiêu phân tích tính chất dầu nguyên liệu trước và sau khi xử lý

TT	Tên chỉ tiêu	Phương pháp	Dầu nguyên liệu trước khi xử lý	Dầu nguyên liệu sau khi xử lý
1	Tỷ trọng ở 15°C	ASTM D1298	0,990	0,925
2	Độ nhớt ở 40°C (cSt)	TCVN 3171	41,73	43,04
3	Chỉ số acid (mgKOH/g dầu)	TCVN 6127	5,68	0,56
4	Chỉ số xà phòng hóa	TCVN 6126	221,59	201,41
5	Hàm lượng nước (% khối lượng)	TCVN 2631	0,56	0,02
6	Nhiệt độ chớp cháy (°C)	TCVN 2699	246	245
7	Hàm lượng cặn rắn (% khối lượng)	ASTM D2709	3,48	0,01
8	Chỉ số iodine, (g I <sub>2</sub> /100g dầu)	TCVN 6122	62,99	63,85

Như vậy, sau khi xử lý để làm giảm hàm lượng acid béo tự do, dầu ăn phế thải có chỉ số acid là 0,56mg KOH/g dầu. Có thể sử dụng dầu ăn phế thải sau khi xử lý làm nguyên liệu để tổng hợp biodiesel.

**3.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tạo hạt xúc tác Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>**

**3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ chất kết dính đến quá trình tạo hạt xúc tác**

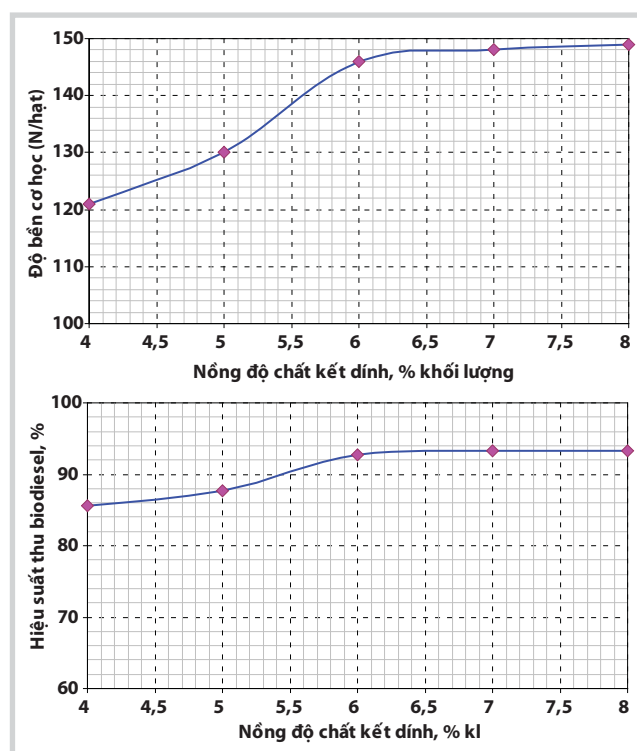
Nhóm tác giả bổ sung chất kết dính là hỗn hợp của thủy tinh lỏng và keo silica vào hệ xúc tác Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> với các nồng độ cần khảo sát (4%, 5%, 6%, 7%, 8% khối lượng) rồi đem nung ở nhiệt độ 800°C trong 4 giờ. Kết quả thu được như Hình 2.

Khi chất kết dính có nồng độ thấp hơn 6% khối lượng, độ đậm đặc của hệ phối trộn xúc tác - chất kết dính cao, khả năng khuếch tán của chất kết dính vào xúc tác thấp hơn, dẫn đến hiện tượng bám dính cục bộ làm độ bền cơ học của hệ xúc tác và hiệu suất thu biodiesel không cao. Khi tăng nồng độ chất kết dính lên trên 6% khối lượng, độ khuếch tán và bám dính của thủy tinh lỏng và keo silica vào hệ xúc tác đã ổn định, hiệu suất thu biodiesel và độ bền cơ học xúc tác thay đổi hầu như không đáng kể. Do đó, tỷ lệ chất kết dính thích hợp trong khoảng khảo sát là 6% khối lượng (3% khối lượng thủy tinh lỏng và 3% khối lượng keo silica).

**3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến quá trình tạo hạt xúc tác**

Hệ xúc tác Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> sau khi bổ sung chất kết dính (thủy tinh lỏng và keo silica) với nồng độ 6% khối lượng được đưa đi nung ở các nhiệt độ khác nhau (600°C, 700°C, 800°C, 900°C) trong 4 giờ. Kết quả khảo sát được thể hiện trên Bảng 2.

Khi nung ở nhiệt độ thấp (200 - 500°C), các tạp chất lẫn trong quá trình chế tạo xúc tác vẫn còn, độ bền cơ học



**Hình 2.** Ảnh hưởng của nồng độ chất kết dính đến độ bền cơ học xúc tác và hiệu suất thu biodiesel

xúc tác kém; pha hoạt tính bám dính không bền trên SiO<sub>2</sub> dễ bong khỏi bề mặt chất mang dẫn đến số lượng các tâm bazơ hoạt động không nhiều, hoạt tính xúc tác thấp. Độ bền cơ học và hoạt tính xúc tác tăng dần theo nhiệt độ. Tuy nhiên, khi nhiệt độ nung tăng đến 800°C, hiệu suất thu biodiesel bắt đầu không thay đổi, do các tạp chất kém bền nhiệt lẫn trong xúc tác đã thoát hết ra ngoài, phản ứng tạo ra Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> xảy ra hoàn toàn và cấu trúc vật liệu cũng đã ổn định, hoàn chỉnh. Do đó, nhiệt độ nung thích hợp của xúc tác trong khoảng khảo sát là 800°C.

**3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian nung đến quá trình tạo hạt xúc tác**

Nhóm tác giả bổ sung chất kết dính là hỗn hợp của thủy tinh lỏng và keo silica vào hệ xúc tác Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> với

nồng độ 6% khối lượng rồi nung ở nhiệt độ 800°C trong các khoảng thời gian: 1 giờ, 2 giờ, 3 giờ, 4 giờ, 5 giờ và 6 giờ.

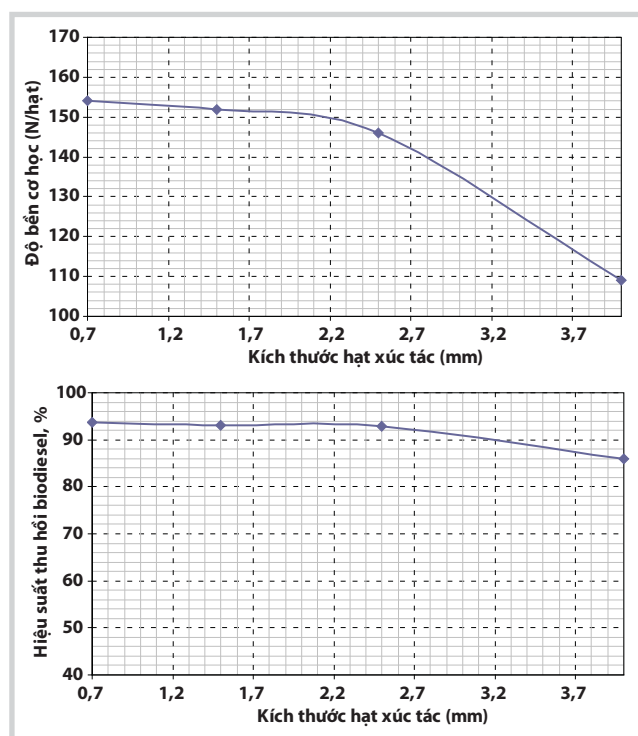
Kết quả ở Bảng 3 cho thấy khi thời gian nung quá ngắn (< 4 giờ) thì lượng nước trong các mao quản và các tạp chất chưa bay hơi hết, che phủ các tâm hoạt tính; phản ứng tạo thành  $Na_2SiO_3$  chưa xảy ra hoàn toàn nên xúc tác có hoạt tính thấp, độ bền cơ học xúc tác và hiệu suất thu biodiesel

**Bảng 2.** Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến độ bền cơ học xúc tác và hiệu suất thu biodiesel

Nhiệt độ nung (°C)	Độ bền cơ học (N/hạt)	Hiệu suất thu biodiesel (%)
200	22	-
300	27	-
400	49	-
500	65	-
600	81	45,9
700	98	82,6
<b>800</b>	<b>146</b>	<b>92,8</b>
900	148	92,8

**Bảng 3.** Ảnh hưởng của thời gian nung đến độ bền cơ học và hiệu suất thu biodiesel

Thời gian nung (giờ)	Độ bền cơ học (N/hạt)	Hiệu suất thu biodiesel (%)
1	87	-
2	116	70,3
3	130	84,6
<b>4</b>	<b>146</b>	<b>92,8</b>
5	146	92,8



**Hình 3.** Ảnh hưởng của kích thước hạt xúc tác đến độ bền cơ học xúc tác và hiệu suất thu biodiesel

biodiesel thấp. Sau 4 giờ nung, phản ứng tạo  $Na_2SiO_3$  đã xảy ra hoàn toàn và cấu trúc xúc tác đã ổn định nên độ bền cơ học xúc tác và hiệu suất thu biodiesel không đổi. Nếu tiếp tục tăng thời gian nung, hoạt tính xúc tác không thay đổi mà sẽ tiêu tốn nhiều năng lượng hơn. Do đó, thời gian nung thích hợp trong khoảng khảo sát là 4 giờ.

**3.2.4. Ảnh hưởng của kích thước hạt xúc tác đến quá trình tạo hạt xúc tác**

Hệ xúc tác  $Na_2CO_3/SiO_2$  được bổ sung chất kết dính đem tạo viên hình trụ với các kích thước khác nhau, sau đó nung ở nhiệt độ 800°C trong 4 giờ. Ảnh hưởng của kích thước hạt xúc tác đến độ bền cơ học xúc tác và hiệu suất thu biodiesel được thể hiện ở Hình 3.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của kích thước hạt xúc tác đối với hiệu suất thu biodiesel cho thấy: khi kích thước hạt tăng từ 0,7 - 2,5mm, độ bền cơ học và hiệu suất thu biodiesel giảm không đáng kể. Điều này có thể giải thích là do khi kích thước các hạt nhỏ, các hạt xúc tác xếp chặt kín khít hơn, làm tăng diện tích thiết bị phản ứng, dẫn đến hiệu suất thu biodiesel đạt được cao. Khi kích thước hạt tăng từ 2,5 - 4mm, độ bền cơ học và hiệu suất thu biodiesel giảm mạnh. Do đó, nhóm tác giả lựa chọn kích thước hạt xúc tác thích hợp trong khoảng khảo sát là 2,5mm.

Từ các kết quả khảo sát ở trên đã tìm ra điều kiện thích hợp cho quá trình chế tạo hệ xúc tác  $Na_2CO_3/SiO_2$  như sau:

- Chất kết dính cần bổ sung: hỗn hợp thủy tinh lỏng và keo silica;
- Nồng độ chất kết dính cần bổ sung: 6% khối lượng (3% khối lượng thủy tinh lỏng và 3% khối lượng keo silica);
- Nhiệt độ nung: 800°C;
- Thời gian nung: 4 giờ;
- Kích thước hạt xúc tác: 2,5mm.

**3.3. Nghiên cứu đặc trưng xúc tác  $Na_2CO_3/SiO_2$  chế tạo được**

**3.3.1. Xác định pha tinh thể xúc tác**

Để xác định thành phần pha của xúc tác, nhóm tác giả tiến hành đo nhiễu xạ tia X (XRD) mẫu xúc tác. Kết quả cho thấy, xúc tác có pha quartz của  $SiO_2$  đặc trưng bởi các đỉnh (peak) tại các góc  $2\theta$  là 21°, 27° và 50°. Ngoài ra, còn có pha  $Na_2SiO_3$  đặc trưng bởi các đỉnh (peak) tại các góc  $2\theta$  là 18°, 24° và 37° (Hình 4). Điều này cho thấy trong quá trình tổng hợp xúc tác vẫn còn một lượng  $SiO_2$  chưa phản ứng hết. Pha  $Na_2SiO_3$  được hình thành trong quá trình chế tạo xúc tác và  $Na_2CO_3$  đã phản ứng hết thể hiện qua việc không

có sự xuất hiện đỉnh (peak) của pha  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Như vậy, pha hoạt tính của xúc tác là  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  và quá trình chế tạo xúc tác khá hiệu quả.

3.3.2. Xác định bề mặt riêng xúc tác

Kết quả đo bề mặt riêng của xúc tác  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  và nguyên liệu  $\text{SiO}_2$  được thể hiện trong Bảng 4.

Như vậy,  $\text{SiO}_2$  có mao quản đủ lớn và diện tích bề mặt khá lớn nên thích hợp làm chất mang để chế tạo xúc tác  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  và diện tích của xúc tác tạo thành đã giảm nhiều so với nguyên liệu. Tuy nhiên, với diện tích bề mặt riêng 126,06 $\text{m}^2/\text{g}$  thì xúc tác vẫn đảm bảo có hoạt tính cao đối với phản ứng tổng hợp biodiesel.

3.3.3. Hình thái học mẫu xúc tác

Kết quả ảnh chụp TEM của nguyên liệu  $\text{SiO}_2$  cho thấy  $\text{SiO}_2$  có kích thước hạt nhỏ hơn 1 $\mu\text{m}$  và phân bố đồng đều, khoảng cách giữa các tinh thể lớn. Trong khi đó, từ kết quả ảnh TEM của xúc tác  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  cho thấy tinh thể  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  là một khối đặc, có kích thước lớn. Điều này phù hợp với nhận định của nhóm tác giả về việc  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  tạo thành đã bám dính chặt lên  $\text{SiO}_2$ , che phủ các tâm acid và làm giảm diện tích bề mặt riêng của  $\text{SiO}_2$ .

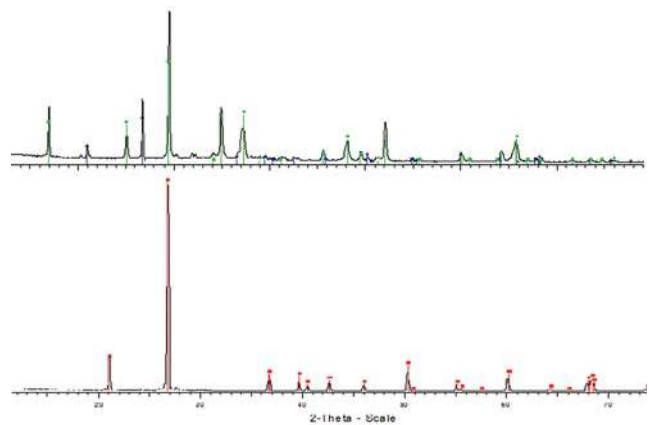
3.3.4. Xác định độ bền cơ học xúc tác

Hạt xúc tác sau quá trình chế tạo có độ cứng cao (độ bền cơ học khoảng 146 N/hạt). Hạt xúc tác sau quá trình thử nghiệm tổng hợp biodiesel không bị vỡ, mẻ. Như vậy, xúc tác đủ điều kiện để sử dụng trong quá trình tổng hợp biodiesel trên hệ thiết bị phản ứng theo công nghệ liên tục quy mô pilot.

3.4. Ứng dụng xúc tác  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  cho quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu ăn phế thải

Sản phẩm xúc tác  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  được sử dụng cho quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu ăn phế thải trên hệ thiết bị phản ứng theo công nghệ liên tục quy mô pilot.

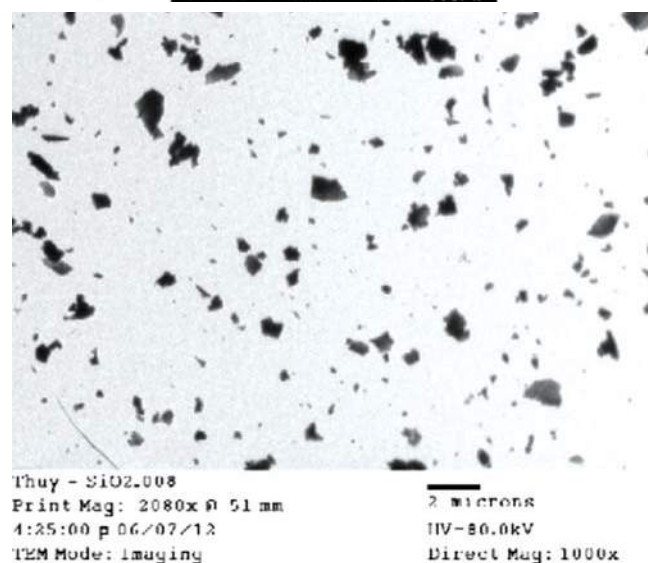
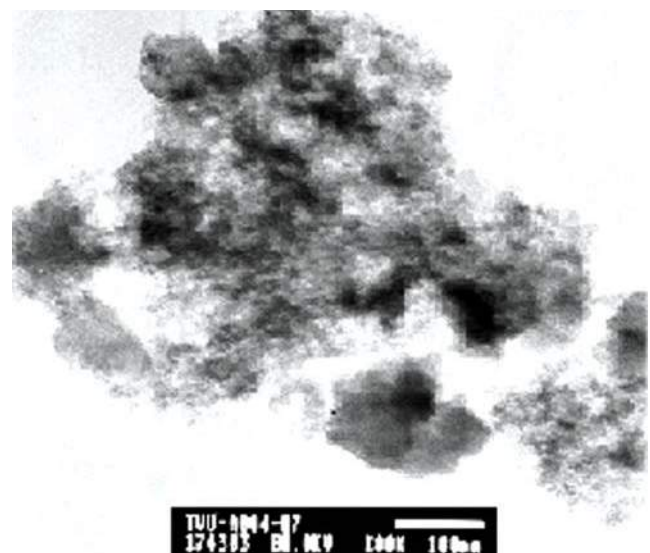
Để có thể đánh giá chất lượng xúc tác  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ , nhóm tác giả so sánh quá trình tổng hợp biodiesel trên hệ thiết bị theo công nghệ liên tục quy mô pilot, sử dụng hệ xúc tác  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  sản xuất được và sản phẩm xúc tác thương mại nhập ngoại (Mỹ). Xúc tác thương mại có các đặc điểm như: thành phần hóa học chủ yếu là C (93%),  $\text{Na} + \text{K} < 50\text{ppm}$ , chế độ vận hành mềm (nhiệt độ, áp suất thấp), không yêu cầu điều chỉnh pH của thành phần phản ứng, cho sản phẩm biodiesel và glycerine có chất lượng cao và chỉ sử dụng được với các nguồn dầu nguyên liệu có



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu xúc tác và nguyên liệu  $\text{SiO}_2$

Bảng 4. Diện tích bề mặt riêng của xúc tác và nguyên liệu

Vật liệu	Diện tích bề mặt riêng ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Đường kính lỗ xốp (Å)
Nguyên liệu $\text{SiO}_2$	250,77	48,0757
Xúc tác $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$	126,06	28,8575



Hình 5. Ảnh chụp TEM mẫu xúc tác  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  và nguyên liệu  $\text{SiO}_2$

**Bảng 5.** So sánh đặc điểm xúc tác  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  và xúc tác thương mại

Xúc tác	Thành phần hóa học	Điều kiện phản ứng	Đặc điểm nguyên liệu
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ (tỷ lệ 1:1 khối lượng)	Nhiệt độ thấp, áp suất thấp	Dầu có hàm lượng acid béo tự do thấp, không có nước
Xúc tác thương mại	C (93%), Na + K < 50ppm	Nhiệt độ thấp, áp suất thấp	Dầu có hàm lượng acid béo tự do thấp, không có nước

**Bảng 6.** Kết quả phân tích độ bền cơ học và hiệu suất tổng hợp biodiesel trên hệ xúc tác  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  và xúc tác thương mại

Xúc tác	Độ bền cơ học (N/hạt)	Hiệu suất thu biodiesel (%)
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$	146	93,6
Xúc tác thương mại	154	94,2

**Bảng 7.** Các chỉ tiêu chất lượng sản phẩm biodiesel khi sử dụng xúc tác  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  và xúc tác thương mại

TT	Tên chỉ tiêu	Yêu cầu theo TCVN 7717:2007 [11]	Phương pháp	Biodiesel trên hệ xúc tác $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$	Biodiesel trên hệ xúc tác thương mại
1	Hàm lượng methyl ester, (min, % khối lượng)	$\geq 96,5$	EN 14103	98,09	98,90
2	Khối lượng riêng tại 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	860 - 900	TCVN 6594 (ASTM D 1298)	880	876
3	Điểm chớp cháy cốc kín (min, °C)	$\geq 130$	TCVN 2693 (ASTM D 93)	145	148
4	Nước và cặn (max, mg/kg)	$\leq 0,05$	ASTM D2709	< 0,005	< 0,005
5	Độ nhớt động học tại 40°C, (mm <sup>2</sup> /s)	1,9 - 6,0	TCVN 3171 (ASTM 445)	4,52	4,13
6	Tro sulfate (max, % khối lượng)	$\leq 0,02$	ASTM D874	0,011	0,012
7	Ăn mòn mảnh đồng ở nhiệt độ 50°C, 3 giờ	Nº1	TCVN 2694 (ASTM D 130)	Nº1	Nº1
8	Hàm lượng lưu huỳnh (max, ppm)	$\leq 500$	TCVN 6701 (ASTM D 5453)	2,46	2,47
9	Trị số cetane (min)	$\geq 47$	TCVN 7630 (ASTM D 613)	59,9	59,0
10	Cặn carbon (max, % khối lượng)	$\leq 0,05$	ASTM D4530	0,045	0,047
11	Trị số acid (max, mgKOH/g)	$\leq 0,5$	TCVN 6325	0,25	0,22
12	Glycerine tự do (max, % khối lượng)	$\leq 0,02$	ASTM D6584	0,0058	0,0049
13	Glycerine tổng (max, % khối lượng)	$\leq 0,24$	ASTM D6584	0,064	0,060
14	Độ ổn định oxy hóa tại 110°C (min, giờ)	$\geq 6$	EN 14112	6,2	6,4
15	Điểm vẫn đục (°C)	Báo cáo	ASTM D2500	+12	+10

hàm lượng acid béo tự do thấp, không có nước và thường được sử dụng trong các quá trình tổng hợp biodiesel với quy mô công suất nhỏ.

Kết quả so sánh hệ xúc tác dị thể  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  và xúc tác thương mại về độ bền cơ học, hiệu suất tổng hợp biodiesel và chất lượng biodiesel thu được từ quá trình tổng hợp biodiesel từ nguyên liệu dầu ăn phế thải trên hệ thiết bị tổng hợp biodiesel theo công nghệ liên tục quy mô pilot được thể hiện trên Bảng 6 và 7.

Kết quả thử nghiệm cho thấy, độ bền cơ học và hiệu suất thu biodiesel từ quá trình tổng hợp biodiesel trên 2 hệ xúc tác sản xuất được và xúc tác thương mại gần tương đương nhau. Chất lượng sản phẩm biodiesel được tổng hợp trên 2 hệ xúc tác đáp ứng phần lớn các chỉ tiêu chất lượng cho B100 quy định trong TCVN 7717:2007. Như vậy, hệ xúc tác dị thể  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  chế tạo được có chất lượng và hoạt tính gần tương đương với hệ xúc tác thương mại nhập ngoại.

#### 4. Kết luận

Hệ xúc tác dị thể  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  dạng hạt được chế tạo thành công, sử dụng cho quá trình tổng hợp biodiesel và được đánh giá các đặc trưng xúc tác bằng các phương pháp hóa lý như BET, TEM và XRD. Hệ xúc tác chế tạo được có dạng viên hình trụ, kích thước 2,5mm, có thành phần pha chính là  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  và  $\text{SiO}_2$ , có độ bền cơ học 146 N/hạt, hoạt tính xúc tác cao, tương đương với xúc tác thương mại nhập ngoại.

Khi ứng dụng xúc tác  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  cho quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu ăn phế thải trên hệ thiết bị phản ứng theo công nghệ liên tục quy mô pilot cho hiệu suất thu biodiesel 93,6%. Kết quả xác định các chỉ tiêu kỹ thuật của biodiesel cho thấy, sản phẩm biodiesel thu được đáp ứng phần lớn các chỉ tiêu chất lượng cho B100 quy định trong TCVN 7717:2007.

Kết quả so sánh chất lượng sản phẩm xúc tác dị thể chế tạo được và xúc tác thương mại nhập ngoại cho thấy,

độ bền cơ học và hiệu suất thu biodiesel của 2 hệ xúc tác tương đương nhau. Chất lượng các sản phẩm biodiesel tổng hợp được đáp ứng phần lớn các chỉ tiêu chất lượng cho B100 quy định trong TCVN 7717:2007.

#### Tài liệu tham khảo

1. João F.Gomes, J.F.Puna, J.Carlos Bordado, M.Joana N.Coreia. *Development of heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 2008; 95(2): p. 273 – 279.
2. Martino Di Serio, Riccardo Tesser, Lu Pengmei, Elio Santacesaria. *Heterogeneous catalysts for biodiesel production*. Energy Fuels. 2008; 22(1): p. 207 - 217.
3. Surbhi Semwal, Ajay K.Arora, Rajendra P.Badoni, Deepak K.Tuli. *Biodiesel production using heterogeneous catalysts*. Bioresource Technology. 2011; 102 (3): p. 2151 - 2161.
4. Axens IFP Group Technologies. *STR 111*. www.axens.net.
5. David Sams, Albemarle Corporation. *Biodiesel production via heterogeneous transesterification*. www.albemarle.com.
6. Hoàng Linh Lan và nnk. *Nghiên cứu tổng hợp dầu diesel sinh học thân thiện với môi trường từ dầu thực vật phi thực phẩm và dầu phế thải trên hệ xúc tác dị thể*. Viện Dầu khí Việt Nam. 2011.
7. Đào Văn Tường. *Động học xúc tác*. Nhà xuất bản Đại học Bách khoa Hà Nội. 2006.
8. Hồ Sỹ Thoảng. *Giáo trình xúc tác dị thể*. Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh. 2007.
9. Nguyễn Thị Diệu Hằng. *Kỹ thuật xúc tác*. Nhà xuất bản Đại học Bách khoa Đà Nẵng. 2008.
10. Jens Hagen. *Industrial catalysis*. John Wiley & Sons Inc. 2005.
11. Bộ Khoa học và Công nghệ. *Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 7717:2007: Nhiên liệu diesel sinh học gốc (B100) - Yêu cầu kỹ thuật*. 2007.

## Preparation of heterogeneous catalyst $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ used for synthesis of biodiesel

Le Thi Phuong Nhung, Hoang Linh Lan, Nguyen Ngoc Diep  
Pham Thi Huong, Nguyen Dinh Dung  
Vietnam Petroleum Institute

#### Summary

**Compared to the homogeneous catalysts, heterogeneous catalysts have the following advantages: high activity and stability, easily reusable, and no corrosion of equipment. The use of heterogeneous catalysts does not lead to the formation of soap through neutralisation of FFAs or saponification of triglycerides, making the separation process easier and increasing the economic efficiency of the biodiesel production process. In this paper, the authors introduced the heterogeneous cylindrical-pellet catalyst  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ , which was prepared for the process of biodiesel synthesis from waste cooling oil in a pilot-scale continuous-flow fixed reactor. The prepared heterogeneous catalyst  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  meets the requirements for catalyst used in biodiesel production, with a biodiesel yield of 93.6%. The biodiesel product also meets most of the qualitative standards for B100 in the Vietnamese standard TCVN 7717:2007.**

**Key words:** Heterogeneous catalyst,  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ , biodiesel.