

# NGHIÊN CỨU CHUYỂN HÓA DẦU THỰC VẬT CÓ CHỈ SỐ ACID CAO THÀNH NHIÊN LIỆU SINH HỌC TRÊN XÚC TÁC DỊ THỂ LƯỜNG CHỨC NĂNG THỂ HỆ MỚI

**ThS. Trần Mai Khôi**

*Viện Dầu khí Việt Nam*

**ThS. Nguyễn Đăng Toàn, KS. Nguyễn Chí Công**

**PGS.TS. Nguyễn Khánh Diệu Hồng**

*Đại học Bách khoa Hà Nội*

## Mở đầu

*Sản xuất biodiesel từ cặn béo thải và dầu hạt cao su đang được coi là một trong những hướng đi tiềm năng để phát triển nhiên liệu sinh học ở Việt Nam. Tuy nhiên, cặn béo thải thu được từ dây chuyền tinh luyện dầu ăn có 80 - 90% acid béo [12 - 16], dầu hạt cao su vừa có chỉ số acid cao, vừa chứa enzyme lipase có khả năng thủy phân các triglyceride, nên càng để lâu chỉ số acid càng tăng mạnh, có thể lên tới 40 - 50% [15]. Phương pháp tổng hợp biodiesel từ hai loại nguyên liệu này chủ yếu dựa vào quá trình 2 giai đoạn, tốn nhiều nước, năng lượng và thời gian phản ứng; thiết bị phức tạp... khiến chi phí vận hành tăng cao [3]. Bài viết giới thiệu quá trình chế tạo xúc tác dị thể lưỡng chức năng calcium silicate (CS) và mesoporous calcium silicate (MCS). Đây là loại xúc tác dị thể tiên tiến thế hệ mới dựa trên cơ sở silicalite, chứa cả 2 loại tâm hoạt tính acid và bazơ, xúc tiến cho phản ứng ester hóa và trao đổi ester. Xúc tác này được chế tạo thành công với quy trình đơn giản và đã được sử dụng hiệu quả để tổng hợp biodiesel từ các loại nguyên liệu có chỉ số acid cao, đặc biệt là cặn béo thải và dầu hạt cao su.*

## 1. Thục nghiệm

### 1.1. Chế tạo xúc tác dị thể CS và MCS bằng phản ứng đồng ngưng tụ

Xúc tác CS được chế tạo theo phương pháp đồng ngưng tụ trong môi trường kiềm với chất tạo môi trường là NaOH, các tiền chất sử dụng là TEOS và CaO với tỷ lệ CaO/SiO<sub>2</sub> thích hợp. Nhiệt độ phản ứng giữ tại 90°C trong 24 giờ. Xúc tác thu được đem đi lọc, rửa đến khi pH = 7 và sấy ở nhiệt độ 120°C trong 12 giờ, sau đó nung ở nhiệt độ 650°C trong 4 giờ.

Xúc tác MCS được chế tạo tương tự như xúc tác CS, chỉ khác là sử dụng thêm chất tạo cấu trúc mao quản trung bình CTAB cho quá trình hình thành mao dạng meso. Các điều kiện tổng hợp tương tự như CS, tuy nhiên nhiệt độ nung là 550°C trong 4 giờ để tách chất tạo cấu trúc.

Xúc tác sau khi phản ứng lần 1 được tái sử dụng bằng cách gạn lọc hết dung dịch sản phẩm, sau đó cho tiếp hỗn hợp phản ứng (dầu mỡ và ethanol) vào để thực hiện tiếp các phản ứng lần sau. Tái sinh CS và MCS bằng phương pháp rửa với dung môi là cồn công nghiệp, sấy khô ở nhiệt độ 120°C trong 2 giờ rồi nung tiếp ở nhiệt độ 550°C trong 3 giờ.

### 1.2. Chuyển hóa dầu hạt cao su và cặn béo thải thành biodiesel trong phản ứng 1 giai đoạn

Để thực hiện phản ứng trao đổi ester, thông thường



**Hình 1.** Sơ đồ thiết bị cao áp tổng hợp biodiesel

phải tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn so với nhiệt độ sôi của rượu. Nhóm tác giả đã sử dụng tác nhân rượu là ethanol, một loại rượu thân thiện môi trường nên nhiệt độ phản ứng không vượt quá 78°C. Đối với phản ứng trong pha lỏng, yếu tố khuếch tán đóng vai trò quan trọng, nên nhóm tác giả đã chế tạo thiết bị chịu được áp lực đến 5at và thực hiện quá trình trao đổi ester trong thiết bị đó. Phản ứng tổng hợp biodiesel được thực hiện trong thiết bị phản ứng cao áp có khuấy trộn. Nhiệt độ phản ứng được thay đổi từ 90 - 130°C, thời gian từ 1 - 4 giờ, tỷ lệ thể tích methanol/nguyên liệu thay đổi từ 0,5/1 đến 3/1, tốc độ khuấy 100 - 500 vòng/phút. Sản phẩm tạo thành sau khi lắng tách xúc tác được gạn lọc qua phễu chiết, rửa sản phẩm bằng nước nóng 80°C. Biodiesel sau đó được tách nước ở nhiệt độ 120°C, đo GC-MS để xác định các cấu tử thành phần và tính toán hiệu suất phản ứng.

### 1.3. Xác định một số chỉ tiêu quan trọng chính của nguyên liệu và sản phẩm

- Tỷ trọng được xác định bằng tỷ trọng kế (phù kế) theo ASTM D1298.

- Chỉ số acid được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 6325-1997, ASTM D664. Hòa tan mẫu thử trong một dung môi hỗn hợp, sau đó chuẩn độ acid béo với dung dịch KOH trong ethanol. Chỉ số acid xác định theo công thức:

$$X = \frac{56,1 \times V \times C}{m}$$

Trong đó:

V: Thể tích dung dịch KOH 0,1N đã dùng để chuẩn độ;

C: Nồng độ chính xác của dung dịch chuẩn KOH đã sử dụng (mol/l).

- Chỉ số iodine được xác định theo tiêu chuẩn ISO 3961 (TCVN 6122) và theo công thức sau:

$$I_d = \frac{(V_2 - V_1) \times C \times 12,69}{m}$$

Trong đó:

C: Nồng độ chính xác của dung dịch natri thiosulfate chuẩn đã sử dụng (mol/ml);

V<sub>1</sub>: Thể tích dung dịch natri thiosulfate chuẩn đã sử dụng cho mẫu trắng (ml);

V<sub>2</sub>: Thể tích dung dịch natri thiosulfate chuẩn đã sử dụng cho mẫu thử (ml);

m: Khối lượng mẫu thử (g).

- Chỉ số xà phòng được xác định theo tiêu chuẩn

ASTM D2896. Đun sôi mẫu thử với dung dịch KOH trong ethanol và cho hồi lưu bằng bộ sinh hàn, sau đó chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn HCl.

Lấy 2g dầu vi tảo cho vào bình nón 250ml. Dùng pipet lấy 25ml dung dịch KOH 0,1N trong ethanol cho vào bình nón chứa mẫu thử. Cho tiếp một ít chất trợ sôi. Nối bộ sinh hàn với dụng cụ đun nóng và đun sôi từ từ, khuấy nhẹ trong 1 - 2 giờ. Sau khi đun nóng để hỗn hợp về nhiệt độ phòng, cho thêm vào bình nón 3 - 5 giọt phenolphthalein và chuẩn độ với dung dịch HCl 0,1N đến khi màu hồng của chất chỉ thị biến mất.

Tiến hành chuẩn độ với dung môi trắng (khi không cho dầu vi tảo vào) với các bước như trên.

Chỉ số xà phòng được xác định theo công thức:

$$I_s = \frac{(V_0 - V_1) \times C \times 56,1}{m}$$

- Độ nhớt động học được xác định ở nhiệt độ 40°C theo phương pháp thử ASTM D445 hoặc TCVN 3171-1995.

Độ nhớt xác định theo công thức:  $\nu^o = k \times t$

Trong đó: k: Hằng số nhớt kế mao quản được xác định riêng cho từng nhớt kế;

t: Thời gian chảy của mặt cong của dầu (tính bằng giây) trong nhớt kế từ vạch 1 đến vạch 2 của bầu đo.

- Nhiệt độ chớp cháy được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D93.

- Hàm lượng nước và chất bay hơi trong dầu được xác định bằng cách sấy đến khối lượng không đổi .

$$N = \frac{(m_1 - m_2) \times 100\%}{m}$$

Trong đó:

m: Lượng mẫu thử (g);

m<sub>1</sub>: Khối lượng cốc và mẫu trước khi sấy (g);

m<sub>2</sub>: Khối lượng cốc và mẫu sau sấy (g).

- Hàm lượng ethyl ester được xác định thông qua phổ GC-MS tại Phòng thử nghiệm sắc ký - VILAS 335, Trung tâm Giáo dục và Phát triển Sắc ký, Đại học Bách khoa Hà Nội, bằng máy sắc ký khí GC 6890 MS5898 cột mao quản HT-5MS, chiều dài 30 × 0,25µm × 0,25µm, nhiệt độ detector là 290°C, tốc độ dòng 1,5ml/phút, khí mang là Heli (He), chất pha loãng là n-hexane.

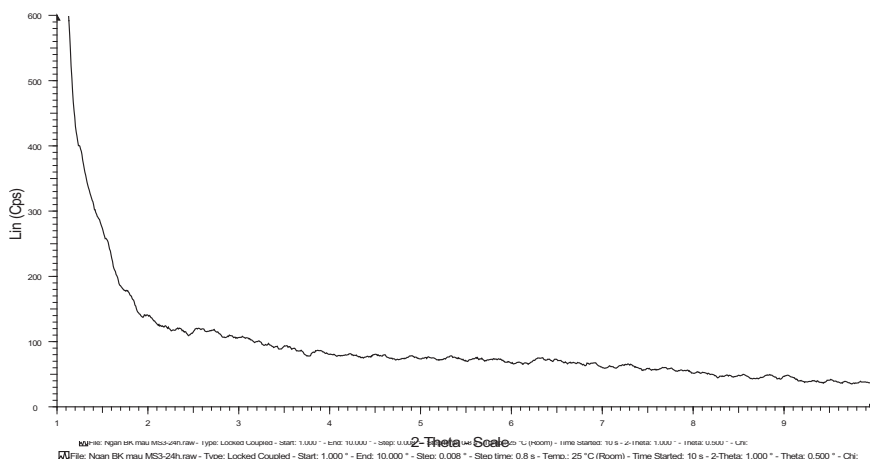
Các kết quả tổng hợp xúc tác, thực hiện phản ứng trao đổi ester và xác định các chỉ tiêu chất lượng của nguyên liệu và sản phẩm được đưa ra ở phần thảo luận và kết quả.

## 2. Kết quả và thảo luận

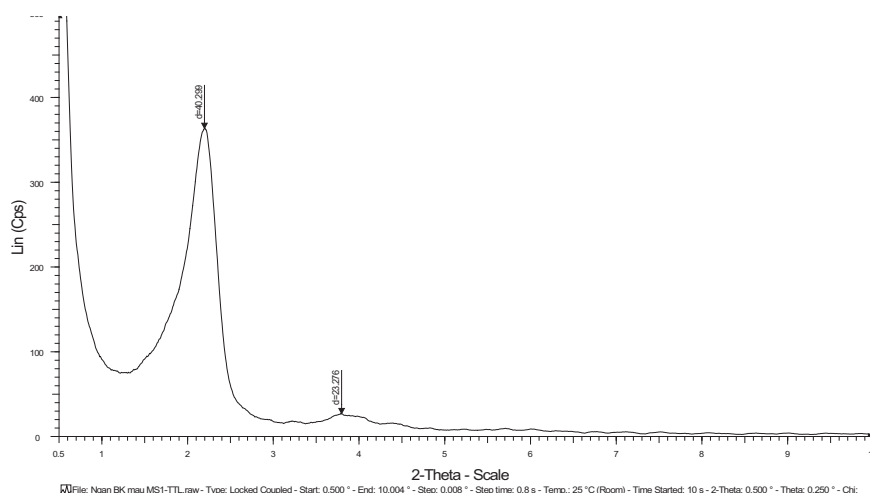
### 2.1. Đặc trưng của xúc tác

#### 2.1.1. Giảm độ nhiễu xạ tia X góc hẹp (SAXRD) của CS và MCS

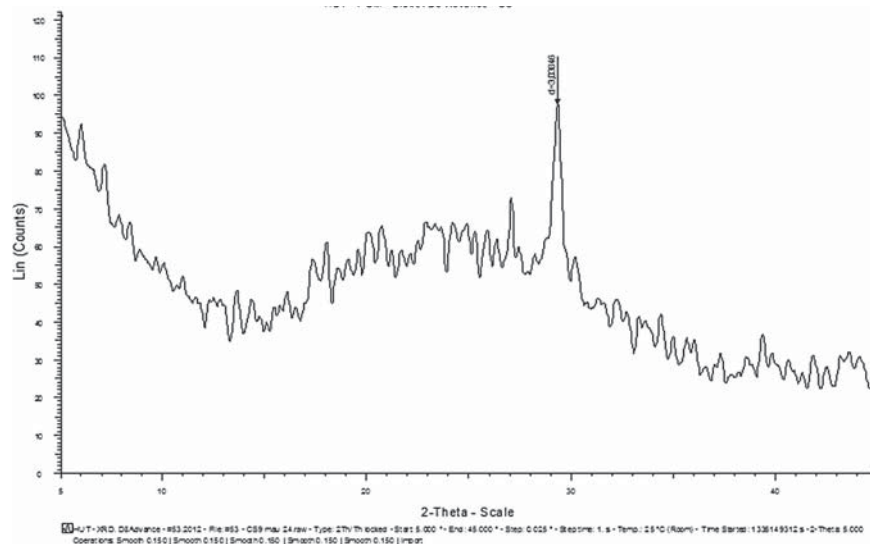
Giản đồ SAXRD trên Hình 2 và 3 chỉ rõ sự khác biệt về cấu trúc của 2 loại xúc tác. Trong khi xúc tác CS không



Hình 2. Giản đồ SAXRD của xúc tác CS



Hình 3. Giản đồ SAXRD của xúc tác MCS



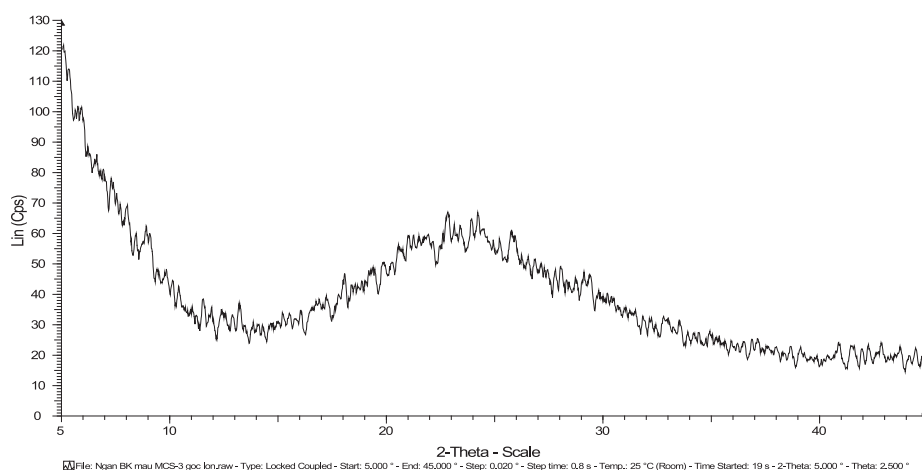
Hình 4. Giản đồ WAXRD của xúc tác CS

có tín hiệu cực đại nhiễu xạ ở mặt phản xạ (100) - peak đặc trưng nhất cho cấu trúc mao quản trung bình, xúc tác MCS lại xuất hiện 2 cực đại nhiễu xạ tại các góc  $2\theta = 2,2^\circ$  và  $3,8^\circ$  đặc trưng cho hai mặt phản xạ (100) và (110). Điều này chứng tỏ cấu trúc mao quản trung bình chỉ xuất hiện tại vật liệu MCS. Chất tạo cấu trúc mao quản trung bình CTAB đóng vai trò quan trọng nhất trong sự định hướng cấu trúc đó. Với cường độ nhiễu xạ cao và các peak tách bạch chứng tỏ mao quản trung bình tạo thành có cấu trúc trật tự.

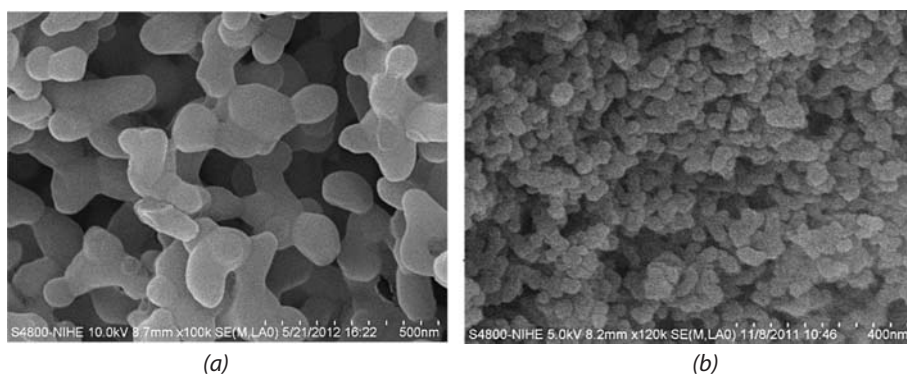
Cấu trúc mao quản trung bình làm cho xúc tác MCS có nhiều ưu điểm vượt trội: tăng khả năng khuếch tán của nguyên liệu đến các tâm hoạt tính tốt hơn; sự phân tán đồng đều của các tâm hoạt tính; hạn chế tối đa ngộ độc xúc tác sau các lần tái sử dụng. Do đó, MCS có hoạt tính, độ chọn lọc và số lần tái sử dụng rất cao. Xúc tác CS không có cấu trúc mao quản trung bình nên hoạt tính xúc tác chủ yếu phụ thuộc vào bề mặt ngoài và độ mạnh của các tâm hoạt tính acid, bazơ. Do không có cấu trúc mao quản với diện tích bề mặt lớn nên các tâm hoạt tính phân bố không đồng đều trên bề mặt, khiến khả năng tái sử dụng của xúc tác CS không cao bằng MCS.

#### 2.1.2. Giảm độ nhiễu xạ tia X góc rộng (WAXRD) của CS và MCS

Cả 2 giản đồ WAXRD cho thấy, xúc tác CS và MCS đều là các vật liệu vô định hình, không xuất hiện các pha tinh thể riêng rẽ của CaO hay CaSiO<sub>3</sub>. Mục đích của cả hai xúc tác là thay thế một phần Si trong mạng lưới liên kết SiO<sub>2</sub> bằng Ca để tạo ra hệ phức hợp chứa các liên kết Ca-O-Si. Do vậy, Ca đã thay thế thành công Si trong vật liệu ban đầu. Sự thay thế thành công này làm cho vật liệu từ chỗ có tính acid xấp xỉ với SiO<sub>2</sub>, tăng lên cao hơn nhiều nhờ hiệu ứng gần kề của Si và Ca thông qua cầu nối oxy [9], xúc tác hiệu quả cho quá trình chuyển hóa các loại dầu có chỉ số acid lớn.



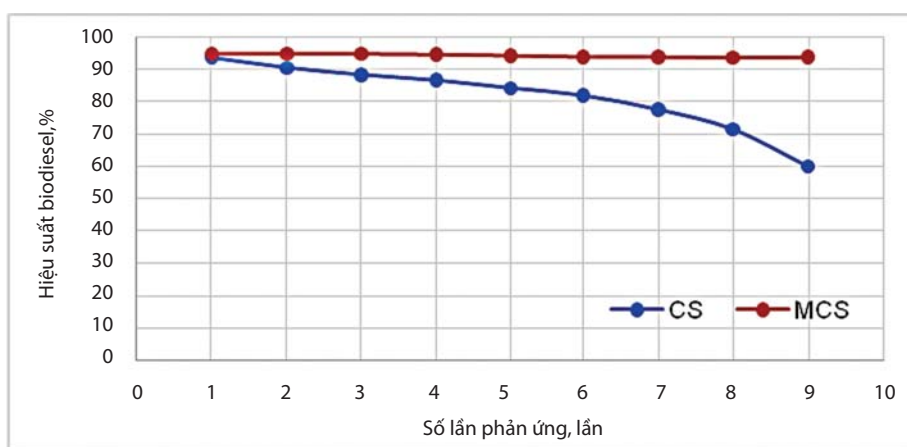
Hình 5. Giản đồ WAXRD của xúc tác MCS



Hình 6. Ảnh SEM của xúc tác CS (a) và MCS (b)

Bảng 1. Kết quả thử nghiệm hoạt tính và khả năng tái sử dụng của xúc tác CS và MCS

Xúc tác	Hiệu suất thu biodiesel qua các lần phản ứng, %								
	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Lần 4	Lần 5	Lần 6	Lần 7	Lần 8	Lần 9
CS	93,4	90,4	88,2	86,5	84,1	81,8	77,5	71,4	60,0
MCS	94,5	94,5	94,5	94,3	94,0	93,6	93,6	93,4	93,5



Hình 7. Hiệu suất thu biodiesel qua 9 lần phản ứng của xúc tác CS và MCS

Một số nghiên cứu chỉ ra cấu trúc vô định hình sẽ cho hoạt tính xúc tác cao nhất [1, 2]. Sự tạo thành các tinh thể  $CaSiO_3$  hoặc  $Ca_2SiO_4$  làm mất tính chất lưỡng tính của vật liệu, do đó mục tiêu của nghiên cứu là đưa xúc tác CS và

MCS về dạng vô định hình. Theo phổ XRD góc rộng, quá trình tổng hợp xúc tác đã thành công. Tuy nhiên cũng có một peak sắc nhọn thể hiện một phần nhỏ có cấu trúc tinh thể. Đây có thể là peak của CaO khi Ca chưa được liên kết vào trong mạng Ca-O-Si. Nhưng cấu trúc này không ảnh hưởng gì đến hiệu quả tổng hợp biodiesel.

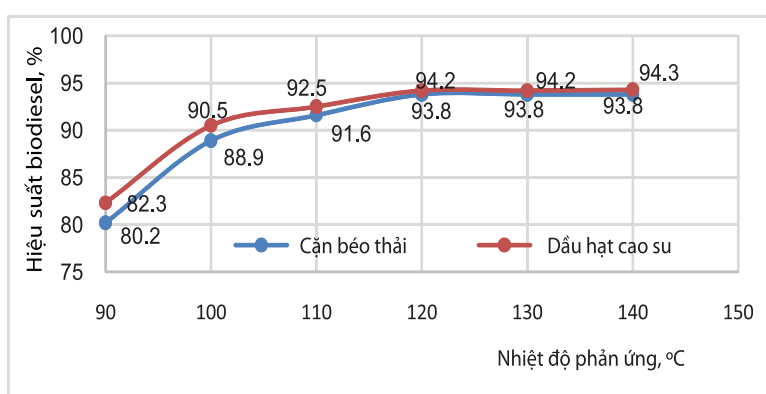
Hình 6 là ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của xúc tác CS và MCS. Về mặt hình thái học, hai loại xúc tác khá giống nhau với các hạt xúc tác dạng sâu đục [1, 2]. Tuy nhiên MCS có kích thước hạt nhỏ hơn (khoảng 30nm) so với CS (khoảng 100nm). Để tạo cấu trúc mao quản trung bình, các hạt được sắp xếp để hình thành dạng trật tự xa nên có kích thước nhỏ hơn. Xúc tác CS tuy không có cấu trúc mao quản đặc thù, nhưng kích thước hạt đạt khoảng 100nm, góp phần tăng diện tích bề mặt ngoài, đẩy nhanh tốc độ khuếch tán của nguyên liệu đến các tâm hoạt tính. Xúc tác MCS có kích thước hạt rất nhỏ, cấu trúc mao quản trung bình thông thoáng làm tăng mạnh bề mặt ngoài và bề mặt trong, tăng hoạt tính xúc tác và số lần tái sử dụng lên rất nhiều [2]. Nhóm tác giả đã thử nghiệm hoạt tính của xúc tác CS và MCS trong cùng điều kiện phản ứng, từ đó lựa chọn xúc tác thích hợp nhất để đa dạng nguồn nguyên liệu, nhất là các nguyên liệu có chỉ số acid cao như cặn béo thải và dầu hạt cao su.

**2.2. Thử nghiệm hoạt tính và lựa chọn xúc tác**

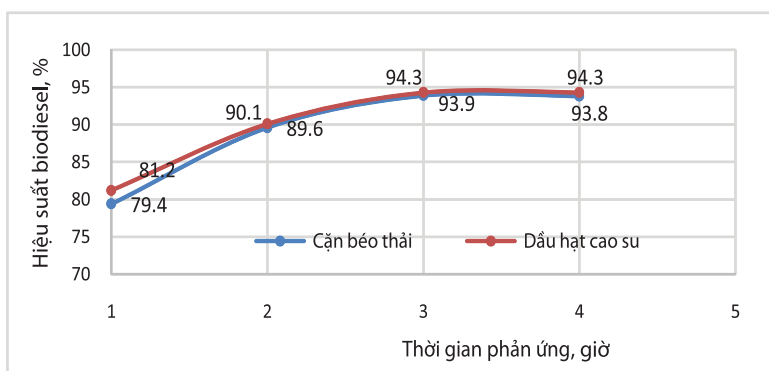
Quá trình phản ứng trong các thiết bị phản ứng áp suất khí quyển thường bị giới hạn bởi nhiệt độ sôi của methanol (khoảng 65°C). Nhiệt độ phản ứng không thể vượt qua nhiệt độ đó vì sẽ làm methanol bay hơi rất nhanh,

**Bảng 2.** Một số tính chất của cặn béo thải và dầu hạt cao su

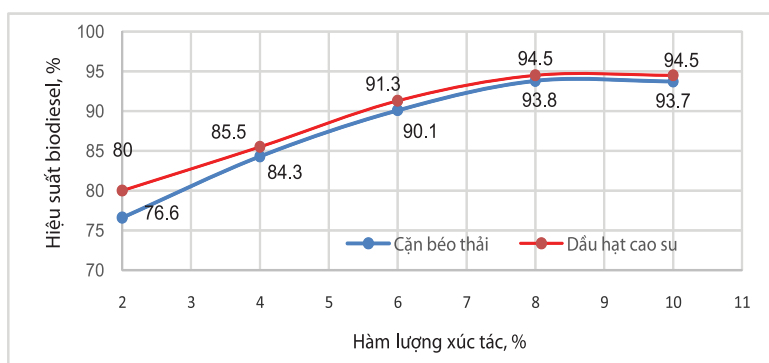
TT	Các chỉ tiêu	Phương pháp thử	Cặn béo thải	Dầu hạt cao su
1	Tỷ trọng tại 15,5°C	D 1.298	0,92	0,90
2	Điểm chảy (°C)	D 87	5	-15
3	Độ nhớt động học (cSt)	D 445	41,1	48,7
4	Chỉ số acid (mg KOH/g)	D 664	160	64
5	Chỉ số xà phòng (mg KOH/g)	D 464	193	198
6	Chỉ số iodine (g I <sub>2</sub> /100g)	pr EN 14111	60	132
7	Hàm lượng nước (mg/kg)	D 95	3.145	2.300
8	Màu (cảm quan)	-	Vàng sẫm	Nâu
9	Mùi (cảm quan)	-	Hôi	Đặc trưng



**Hình 8.** Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất tạo biodiesel



**Hình 9.** Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất tạo biodiesel

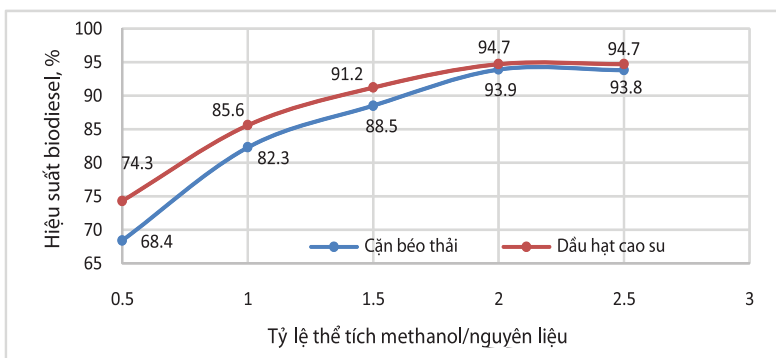


**Hình 10.** Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất tạo biodiesel

giảm mạnh hiệu suất phản ứng. Đặc điểm của xúc tác CS và MCS là cho hoạt tính không cao tại nhiệt độ thấp nên cần thời gian phản ứng khá dài cho quá trình chuyển hóa hoàn toàn nguyên liệu thành biodiesel (từ 24 - 30 giờ). Do đó, nhóm tác giả đã sử dụng thiết bị phản ứng cao áp, nâng nhiệt độ phản ứng lên 120°C. Với phương pháp này, phản ứng xảy ra chỉ sau 3 giờ, làm tăng hiệu suất thu biodiesel mà không tiêu tốn nhiều năng lượng.

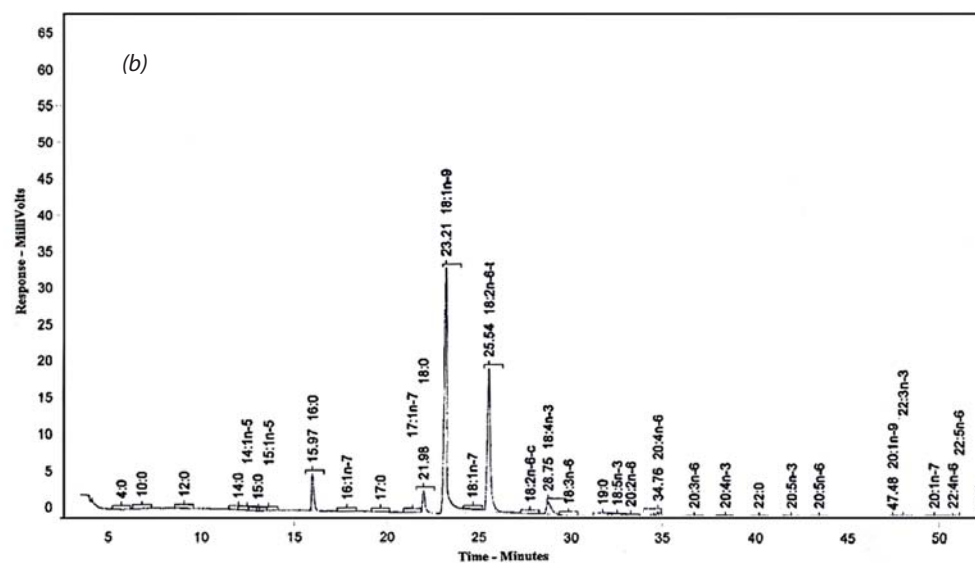
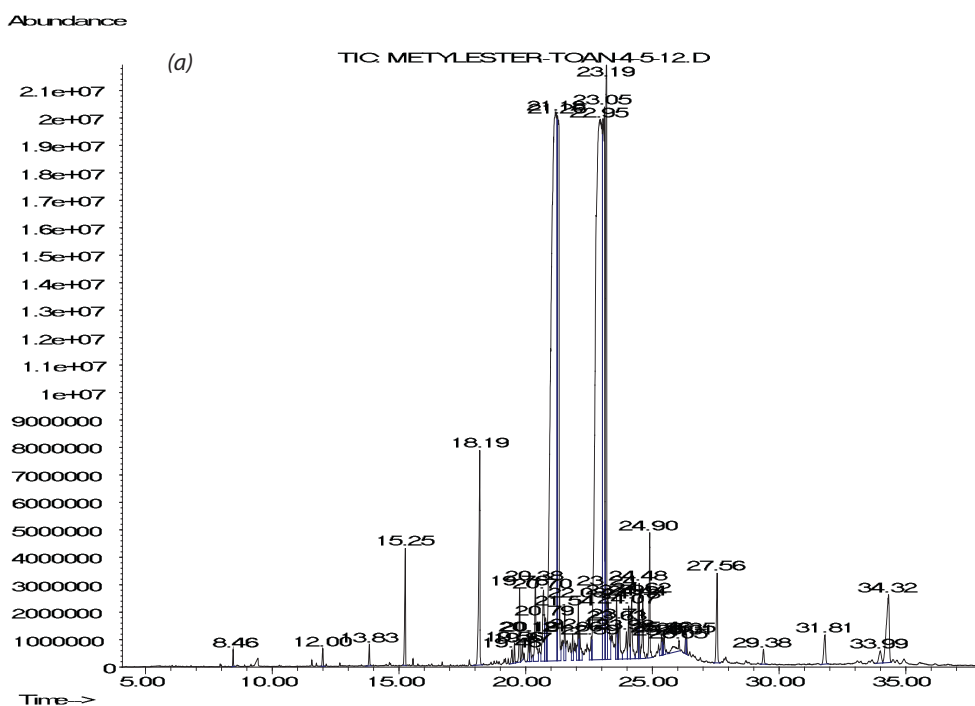
Cả hai xúc tác CS và MCS được thử nghiệm trong phản ứng chuyển hóa dầu hạt cao su thành biodiesel với cùng điều kiện phản ứng như sau: nhiệt độ 120°C, thời gian 3 giờ, tỷ lệ thể tích methanol/dầu là 2/1, tốc độ khuấy 500 vòng/phút, hàm lượng xúc tác 8% khối lượng dầu. Sau mỗi lần phản ứng, sản phẩm được gạn lọc giữ lại xúc tác trong bình chứa và đưa tiếp nguyên liệu để thực hiện phản ứng tiếp theo. Các thử nghiệm được thực hiện trong 9 lần phản ứng, trong đó 8 lần tái sử dụng. Kết quả thể hiện trong Bảng 1 và Hình 7.

Theo Bảng 1, hiệu suất thu biodiesel trong phản ứng lần 1 gần bằng nhau. Tuy nhiên, hiệu suất thu biodiesel của phản ứng sử dụng xúc tác CS giảm nhanh chóng khi được tái sử dụng trong các lần phản ứng tiếp theo. Trong khi đó, hiệu suất thu biodiesel của phản ứng sử dụng xúc tác bởi MCS gần như không thay đổi. Với cả 2 loại xúc tác, sự thất thoát tâm hoạt tính vào pha phản ứng hầu như không xảy ra do các trung tâm này xuất hiện tại chính các vị trí mắt xích liên kết trong xúc tác. Hiện tượng mất hoạt tính chỉ xảy ra khi ngộ độc xúc tác và thất thoát bột xúc tác vào pha phản ứng. Như



Hình 11. Ảnh hưởng của tỷ lệ thể tích methanol/nguyên liệu đến hiệu suất tạo biodiesel

phân tích ở trên, MCS có diện tích bề mặt riêng rất lớn (1.082m<sup>2</sup>/g) nên khả năng phân tán các pha hoạt tính, tính rửa trôi các cấu tử gây che phủ bề mặt xúc tác (như dầu hay glycerine... được tạo ra sau một lần phản ứng) lớn hơn nhiều so với CS không có hệ thống mao quản đặc thù. Vì thế, xúc tác CS dễ bị ngộ độc che phủ hơn và làm giảm khả năng tái sử dụng của xúc tác (mặc dù 8 lần tái sử dụng đã là con số rất lý tưởng cho các loại xúc tác dị thể khác).



Hình 12. Sắc ký đồ của biodiesel từ cặn béo thải (a) và dầu hạt cao su (b)

Xúc tác MCS đến lần phản ứng thứ 9 vẫn giữ nguyên hoạt tính. Theo khảo sát của nhóm nghiên cứu, MCS có thể tái sử dụng đến 20 lần mà vẫn đạt hiệu suất trên 80%, tăng hiệu quả kinh tế của xúc tác lên rất nhiều so với các xúc tác khác nghiên cứu cho quá trình này từ trước đến nay. Do đó, nhóm tác giả chọn MCS làm xúc tác cho quá trình tổng hợp biodiesel từ cặn béo thải và dầu hạt cao su.

### 2.3. Kết quả tổng hợp biodiesel từ cặn béo thải và dầu hạt cao su

#### 2.3.1. Đặc trưng nguyên liệu cặn béo thải và dầu hạt cao su

Theo Bảng 2, cặn béo thải và dầu hạt cao su đều có hàm lượng acid béo tự do và nước rất lớn. Tính chất này không phù hợp để sản xuất biodiesel sử dụng xúc tác kiềm hay xúc tác acid. Xúc tác lưỡng chức MCS đã khắc phục được nhược điểm của tất cả các loại xúc tác trước đó để chuyển hóa

thành công nguyên liệu này thành biodiesel chỉ trong một giai đoạn phản ứng.

2.3.2. *Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phản ứng*

\* Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng:

Từ kết quả trình bày trong Hình 8, nhóm tác giả rút ra nhận xét sau: khi nhiệt độ tăng lên, hiệu suất tạo biodiesel của phản ứng cũng tăng theo và đạt cực đại tại nhiệt độ 120°C với cả 2 nguyên liệu. Khi nhiệt độ tăng quá giá trị này, hiệu suất gần như không thay đổi. Hiện tượng này do các phản ứng trong thiết bị thông thường, khi nhiệt độ tăng lên, tốc độ phản ứng sẽ tăng theo cấp số mũ, làm tăng độ chuyển hóa của phản ứng nhanh chóng. Tuy nhiên, tác nhân methanol sẽ bay hơi mạnh nếu nhiệt độ phản ứng vượt quá điểm sôi (khoảng 65°C), làm thất thoát tác nhân phản ứng và nhanh chóng giảm tốc độ cũng như hiệu suất phản ứng.

Với thiết bị phản ứng cao áp, methanol không bị thất thoát, do đó hiệu suất gần như ổn định khi hệ thống đạt tới trạng thái cân bằng. Vì vậy, nhiệt độ tối ưu cho cả hai loại nguyên liệu đều là 120°C.

\* Ảnh hưởng của thời gian phản ứng:

Hình 9 cho thấy khi thời gian tăng, hiệu suất của phản ứng cũng tăng theo, đến một giá trị cực đại rồi không tăng nữa. Hiện tượng này do phản ứng trao đổi ester và ester hóa luôn thuận nghịch, trong đó chiều thuận chiếm ưu thế hơn so với chiều nghịch trong các điều kiện khảo sát; tốc độ phản ứng thuận (tạo các methyl ester) khi bắt đầu phản ứng rất lớn hơn tốc độ phản ứng nghịch, đặc trưng bằng độ dốc lớn của quãng thời gian này; càng về sau, tốc độ của hai chiều phản ứng càng gần nhau nên độ dốc của đồ thị cũng giảm theo. Tại thời điểm tiệm cận với trạng thái cân bằng sẽ cho độ chuyển hóa cao nhất, trên đồ thị là 3 giờ với cả hai nguyên liệu; đến thời điểm đó dù có tăng thời gian cũng không làm tăng hiệu suất biodiesel. Vậy thời gian phản ứng tối ưu để đạt hiệu suất phản ứng cao nhất là 3 giờ.

\* Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác:

Hàm lượng xúc tác có ảnh hưởng lớn đến độ chuyển hóa phản ứng: nếu quá ít xúc tác, lượng tâm hoạt tính chưa đủ nên tốc độ phản ứng chậm, độ chuyển hóa thấp. Ngược lại, nếu quá

nhiều xúc tác, quá trình khuấy trộn sẽ khó khăn do tạo ra hệ huyền phù đặc, giảm hiệu suất của phản ứng. Hình 10 chỉ rõ cả hai phản ứng của 2 nguyên liệu đều tồn tại một giá trị độ chuyển hóa cực đại tại 8% khối lượng xúc tác theo khối lượng dầu.

\* Ảnh hưởng của tỷ lệ thể tích methanol/nguyên liệu:

Cả hai loại nguyên liệu đều đạt hiệu suất cực đại khi tỷ lệ thể tích methanol/dầu là 2/1. Tại tỷ lệ này, trạng thái cân bằng của phản ứng xuất hiện nên dù có tăng methanol cũng không làm tăng hiệu suất biodiesel tạo thành, mà làm tăng năng lượng thu hồi sản phẩm sau phản ứng. Từ tỷ lệ thể tích này có thể tính ngược lại tỷ lệ mol methanol/dầu vào khoảng 40 - 50/1, rất cao nếu so sánh với các phản ứng sử dụng xúc tác thông thường. Nguyên nhân là xúc tác tồn tại cả hai hệ thống tâm acid và bazơ nên độ mạnh của hai loại tâm này không thể bằng độ mạnh của các xúc tác acid - bazơ riêng rẽ truyền thống. Điểm vượt trội của xúc tác thể hiện ở khả năng tái sử dụng rất nhiều lần, hơn nữa methanol không bị thất

**Bảng 3.** Hàm lượng các gốc acid béo có trong biodiesel từ cặn béo thải

TT	Tên gốc acid béo	Số C	Công thức	Hàm lượng, %
1	Octanoic	C8:0	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0,09
2	Decanoic	C10:0	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0,14
3	Dodecanoic	C12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	0,88
4	Tetradecanoic	C14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	2,07
5	Pentadecanoic	C15:0	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,13
6	Hexadecanoic	C16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	45,91
7	Heptadecanoic	C17:0	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,49
8	10, 13-octadecadiennoic	C18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	29,55
9	9-octadecenoic	C18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	9,28
10	Octadecanoic	C18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	6,19
11	9, 12-octadecadienoic	C18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,50
12	11-eicosenoic	C20:1	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0,63
13	Eicosanoic	C20:0	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0,97

**Bảng 4.** Hàm lượng các gốc acid béo có trong biodiesel từ dầu hạt cao su

TT	Tên gốc acid béo	Số C	Công thức	Hàm lượng, %
1	Hexadecanoic	C16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	5,61
2	Octadecanoic	C18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	4,22
3	Octadecenoic	C18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	50,81
4	Octadecadiennoic	C18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	32,05
5	Hexadecatrienoic			4,40
6	Hexadecanoic			1,75
7	Heptadecanoic			1,16

**Bảng 5.** Một số chỉ tiêu của biodiesel thu được khi so sánh với diesel khoáng

TT	Tính chất	Phương pháp thử	Biodiesel từ cặn béo thải	Biodiesel từ dầu hạt cao su	Tiêu chuẩn cho biodiesel B100
1	Tỷ trọng tại 15,5°C	D 1298	0,87	0,85	
2	Nhiệt độ chớp cháy (°C)	D 92	167,0	163,0	130 (min)
3	Độ nhớt động học (40°C, mm <sup>2</sup> /s)	D 445	5,4	5,3	1,9 - 6,0
4	Hàm lượng ester (% khối lượng)	Pr EN 14103d	96,8	98,5	96,5
5	Nhiệt độ chảy (°C)	-	10,3	-22,2	
6	Nhiệt độ vẫn đục (°C)	D 2500	14,0	-12,3	
7	Khoảng chưng cất (°C)				
	Nhiệt độ sôi đầu (°C)		307,1	303,3	360 (max)
	10%	D 86	325,7	322,1	
	50%		331,0	327,6	
	90%		343,0	340,5	
	Nhiệt độ sôi cuối (°C)		344,4	341,8	
8	Chỉ số cetane theo phương pháp tính		J 313	52,8	56,1
9	Chỉ số acid (mg KOH/g)	D 664	0,53	0,12	0,80 (max)
10	Chỉ số iodine (g I <sub>2</sub> /100g)	Pr EN 14111	10,6	130,4	120 (max)
11	Nhiệt trị (kJ/kg)	D 240	39,5	40,5	
12	Hàm lượng nước (mg/kg)	D 95	320,0	146,0	500 (max)

thoát và hoàn toàn có thể thu hồi để ứng dụng cho các giai đoạn phản ứng tiếp theo.

Như vậy, qua quá trình khảo sát, nhóm tác giả đã thu được một số thông số tối ưu cho phản ứng tổng hợp biodiesel từ 2 loại nguyên liệu cặn béo thải và dầu hạt cao su. Các thông số này giống nhau cho cả hai loại nguyên liệu: nhiệt độ 120°C, thời gian 3 giờ, tỷ lệ thể tích methanol/nguyên liệu là 2/1 và hàm lượng xúc tác 8%. Hiệu suất biodiesel trung bình đạt 93,8% cho cặn béo thải và 94,5% cho dầu hạt cao su. Tương quan hiệu suất này có thể giải thích dựa trên chỉ số acid của cặn béo thải lớn hơn nhiều so với dầu hạt cao su, làm giảm nhẹ hoạt tính xúc tác, kéo theo giảm nhẹ hiệu suất thu biodiesel.

\* Đánh giá một số chỉ tiêu của sản phẩm biodiesel theo tiêu chuẩn ASTM D6751:

Sản phẩm biodiesel từ dầu hạt cao su và cặn béo thải được xác định thành phần hóa học theo phương pháp GC-MS, kết quả thể hiện trong Hình 12.

Kết hợp với kết quả MS, đưa ra được thành phần các gốc acid béo có trong sản phẩm (Bảng 3).

Có thể thấy, thành phần hóa học của các cấu tử trong biodiesel khá tương đồng với những loại biodiesel đi từ các nguyên liệu khác. Nhóm tác giả cũng đã xác định một số chỉ tiêu kỹ thuật chính của biodiesel thu được (Bảng 5).

Kết quả một số chỉ tiêu của biodiesel thu được từ cặn béo thải và dầu hạt cao su trong Bảng 5 đều đáp ứng các

chỉ tiêu của biodiesel chuẩn B100. Trên cơ sở nghiên cứu này, nhóm tác giả sẽ tiếp tục công bố kết quả xác định độ acid (thông qua phương pháp TPD-NH<sub>3</sub>) và độ bazơ (thông qua phương pháp TPD-CO<sub>2</sub>) để chứng minh tính lưỡng tính của xúc tác CS, MCS và các ứng dụng hiệu quả khác của hệ xúc tác tiên tiến này ở các phản ứng trong lĩnh vực lọc hóa dầu.

### 3. Kết luận

1. Chế tạo thành công 2 xúc tác dị thể lưỡng chức năng silicate chứa calcium (CS và MCS) qua phản ứng đồng ngưng tụ, trong đó CS không có cấu trúc mao quản đặc thù và MCS có hệ thống mao quản trung bình thông thoáng, diện tích bề mặt riêng cao với tường thành mao quản là vô định hình có hình dạng sâu đục. Phản ứng đồng ngưng tụ của hai xúc tác có điều kiện giống nhau: nhiệt độ 90°C, thời gian 24 giờ. Nhiệt độ ngưng cho xúc tác CS là 650°C và xúc tác MCS là 550°C. Cả hai dạng xúc tác đều tồn tại dưới dạng các liên kết phức hợp Ca-O-Si, chứa cả tâm acid và bazơ nên có khả năng chuyển hóa hoàn toàn những loại nguyên liệu có chỉ số acid cao thành biodiesel chỉ trong phản ứng một giai đoạn.

2. Xác định được một số chỉ tiêu kỹ thuật của cặn béo thải và dầu hạt cao su, kết quả cho thấy hai nguyên liệu này có chỉ số acid và hàm lượng nước rất cao, không phù hợp cho các phản ứng sử dụng xúc tác acid hay bazơ truyền thống.

3. Lựa chọn xúc tác dị thể lưỡng chức năng MCS cho phản ứng tổng hợp biodiesel từ dầu hạt cao su và cặn béo thải do MCS có số lần tái sử dụng vượt trội. Chuyển hóa thành công cả hai loại nguyên liệu này thành biodiesel trong phản ứng pha lỏng một giai đoạn ở các điều kiện phản ứng giống nhau: 120°C, 3 giờ phản ứng, hàm lượng xúc tác 8% khối lượng, tỷ lệ thể tích methanol/nguyên liệu là 2/1. Hiệu suất thu biodiesel khi sử dụng cặn béo thải và dầu hạt cao su lần lượt là 93,8% và 94,5%. Kết quả này cho thấy hiệu quả rất cao khi sử dụng xúc tác dị thể lưỡng chức thể hệ mới MCS đối với nguyên liệu có hàm lượng acid béo tự do cao.

4. Mặc dù sử dụng hai loại nguyên liệu khác nhau, nhưng các chỉ tiêu kỹ thuật của biodiesel thu được từ cặn béo thải và dầu hạt cao su đều đáp ứng tiêu chuẩn biodiesel theo ASTM cho B100.

#### Tài liệu tham khảo

1. Tse-Ming Hsin, Senniang Chen, Enruo Guo, Chih-Hsiang Tsai, Marek Pruski, Victor S.Y.Lin. *Calcium containing silicate mixed oxide-based heterogeneous catalysts for biodiesel production*. Top Catal. 2010; 53: p. 746 - 754.
2. Victor Shang-Yi Lin et al. *Porous silica and metal oxide composite-based catalysts for conversion of fatty acids and oils to biodiesel*. US 7790651B2. 2010.
3. Isa K.Mbaraka and Brent H.Shanks. *Conversion of oils and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalysts*. JAOCS. 2006; 83: p. 79 - 91.
4. Brian G.Trewyn, Igor I.Slowing, Supratim Giri, Hung-Ting Chen, Victor S.Y.Lin. *Synthesis and functionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol-gel process and applications in controlled release*. Accounts of Chemical Research. 2007; 40(9): p. 846 - 853.
5. Senniang Chen. *Design and synthesis of mixed oxides nanoparticles for biofuel applications*. Iowa State University. 2010.
6. Amit Bandyopadhyay et al. *Mesoporous calcium silicate compositions and methods for synthesis of mesoporous calcium silicate for controlled release of bioactive agents*. US 2009/0068272A1. 2009.
7. Lin Lin, Zhou Cunshan, Saritporn Vittayapadung, Shen Xiangqian, Dong Mingdong. *Opportunities and challenges for biodiesel fuel*. Applied Energy. 2011; 88: p. 1020 - 1031.
8. Ngo, L.Helen; Zafiroopoulos, A.Nicholas; Fogila, A.Thomas; Samulski, T.Edward; Lin, Wenbin. *Mesoporous silica-supported diarylammonium catalysts for esterification of free fatty acids in greases*. Journal of the American Oil Chemists' Society. 2010; 87.
9. Jong Rack Sohnt, Eun Hee Parkt. *Acidic properties of CaO-SiO<sub>2</sub> binary oxide catalyst and activity for acid catalysis*. Korean Journal of Chemical Engineering. 1997; 14(3): p. 192 - 197.
10. A.P.Singh Chouhan, A.K.Sarma. *Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011; 15: p. 4378 - 4399.
11. F.Soragna. *Alternative routes to process low quality raw materials to produce biodiesel*. Biofuel, 3<sup>rd</sup> Annual meeting. 28 - 30/10/2008.
12. R.Verhé, V.Van Hoed, C.Echim, C.Stevens, W.De Greyt, M.Kellens. *Production of biofuel from lipids and alternative resources*. Biocatalysis and Bioenergy, John Wiley & Sons, Inc. 2008: p. 185 - 195.
13. S.Chongkhong, C.Tongurai, P.Chetpattananondh, C.Bunyakan. *Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate*. BiomAO and Bioenergy. 2007; 31: p. 563 - 568.
14. Facioli NL and Barrera-Arellano D. *Optimization of enzymatic esterification of soybean oil deodoriser distillate*. Journal of the Science of Food and Agriculture. 2001; 81: p. 1193 - 1198.
15. GK.Nagesha, B.Manohar, K.Udaya Sankar. *Enzymatic esterification of free fatty acids of hydrolyzed soy deodorizer distillate in supercritical carbon dioxide*. Journal of Supercritical Fluids. 2001; 32: p. 137 - 145.
16. MG.Kulkarni, R.Gopinath, LC.Meher, AK.Dalai. *Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification*. Green Chemistry. 2006; 8, p. 1056 - 1062.
17. S.Gangopadhyay, S.Nandi, S.Ghosh. *Biooxidation of fatty acid distillates to dibasic acids by a mutant of Candida tropicalis*. Journal of Oleo Science. 2007; 56: p. 13 - 17.
18. MJ.Haas, S.Bloomer, K.Scott. *Simple, high-efficiency synthesis of fatty acid methyl esters from soapstock*. Journal of the American Oil Chemists' Society. 2000; 77: p. 373 - 379.
19. JB.Worfel. *Alternatives for processing of soapstock*. Journal of the American Oil Chemists' Society. 1983; 60: p. 310 - 313.

20. M.J.Haas, K.Scott. *Combined nonenzymatic-enzymatic method for the synthesis of simple alkyl fatty acid esters from soapstock*. Journal of the American Oil Chemists' Society. 1996; 73: p. 1393 - 1401.
21. A.Keskin, M.Gürü, D.Altiparmak, K.Aydin. *Using of cotton oil soapstock biodiesel-diesel fuel blends as an alternative diesel fuel*. Renewable Energy. 2008; 33: p. 553 - 557.
22. M.J.Haas, P.J.Michalski, S.Runyon, A.Nunez, K.M.Scott. *Production of FAME from acid oil, a by-product of vegetable oil refining*. Journal of the American Oil Chemists' Society. 2003; 80: p. 97 - 102.

## Conversion of feedstocks with high free fatty acid content into biodiesel, using bifunctional heterogeneous catalyst

**Tran Mai Khoi**

*Vietnam Petroleum Institute*

**Nguyen Dang Toan, Nguyen Chi Cong**

**Nguyen Khanh Dieu Hong**

*Hanoi University of Science and Technology*

### Summary

***In this study, feedstocks with high free fatty acid content such as rubber seed oil and waste vegetable fat were converted into biodiesel through esterification and trans-esterification using bi-functional heterogeneous catalysts of the calcium containing silicate type. The catalysts were prepared by co-condensation method with precursors such as tetraethylorthosilicate TEOS and calcium oxide in an alkaline environment. There were two types of the as-synthesised catalysts: calcium silicate (CS) and mesoporous calcium silicate (MCS). The preparation of MCS was similar to that of CS but using a template (CTAB-cetyltrimethylammonium bromide) for mesoporous structure formation. The co-condensations were carried out at 90oC for 24 hours; then calcination took place at 650oC with CS and 550oC with MCS to get the highest activity. Rubber seed oil (acid number of 64) and vegetable oil deodoriser distillate (acid number of 160) were converted into biodiesel in a high pressure reactor with optimum conditions: 120oC, 3 hours, volume ratio of methanol/feedstock of 2/1, and agitating speed of 400 rpm. The reaction yield was above 92%, and several fuel characteristics were determined.***