

TỔNG HỢP BIODIESEL TỪ DẦU NÀNH TRÊN XÚC TÁC DỊ THỂ Na_2CO_3 MANG TRÊN $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Đến Tòa soạn 11-10-2007

NGUYỄN VĂN THANH¹, NGUYỄN HỮU BẰNG¹, ĐINH THỊ NGỌ¹, LÊ ĐÌNH CHIẾN²

¹Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

²Trường Đại học Mở địa chất

ABSTRACT

Biodiesel, consisting of methyl esters of long chain fatty acids produced by transesterification of vegetable oils or animal fats with methanol, is a promising alternative diesel fuel regarding the environmental concerns and the limited recourses of fossil fuels. In this article, an environmentally benign process for the transesterification of soybean oil to biodiesel using Na_2CO_3 loaded on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a solid-base catalyst was developed. The catalyst loaded Na_2CO_3 of 40 wt.% on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, after being calcined at 300°C for 4 h, was found to be the optimum catalyst, which can give the best catalytic activity for this reaction. The effects of various reaction variables such as the catalyst loading, oil to methanol ratio, reaction time and temperature on the conversion of soybean oil were investigated. The catalysts were characterized by means of XRD, TPD- NH_3 and SEM method. The results indicated that the catalysts consist two phases: the activity phase Na_2CO_3 distributes in the pores of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Biodiesel là nhiên liệu thân thiện với môi trường, được thế giới quan tâm trong nhiều năm nay. Ở Việt Nam mới bắt đầu nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ dầu thực vật như: dầu nành, dầu dừa..., và xúc tác thường sử dụng xúc tác đồng thể bazơ kiềm [1]. Xúc tác này cho hiệu suất cao nhưng có nhược điểm là có xu hướng tạo nước và xà phòng trong hệ, tạo nhũ tương làm tăng các bước xử lý cuối cùng.

Để hạn chế nhược điểm này chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo được xúc tác dị thể $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Xúc tác này vừa tận dụng được tính bazơ của Na_2CO_3 lại tận dụng được bề mặt riêng lớn của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, xúc tác dị thể chế tạo được cho hiệu suất biodiesel gần bằng Na_2CO_3 nhưng có ưu điểm hơn so với xúc tác bazơ kiềm là không tạo nước, xà phòng và nhũ tương. Vì

vậy sản phẩm được lọc tách dễ dàng, xúc tác có thể tái sử dụng nhiều lần vì vậy hạn chế số lần xử lý môi trường.

II - THỰC NGHIỆM

1. Điều chế xúc tác

Phèn nhôm công nghiệp đập nhỏ, cân lượng chính xác rồi hòa tan vào nước, cho thêm 4 - 5 ml dung dịch chất oxy hóa H_2O_2 để oxy hóa hết tạp chất. Sau đó kết tủa bằng dung dịch NaOH 25%, khống chế pH = 7 - 8, nhiệt độ kết tủa từ $70 - 80^\circ\text{C}$, tiếp tục khuấy trong vòng 15 phút sau khi kết tủa. Lọc kết tủa bằng nước nóng ở nhiệt độ $70 - 85^\circ\text{C}$ trên máy hút chân không cho đến khi hết ion SO_4^{2-} bằng cách thử trên dung dịch BaCl_2 . Đem kết tủa sấy ở 120°C trong vòng 4h và đem nung kết tủa ở 480°C trong thời gian 7h.

Tiến hành ngâm tẩm Na_2CO_3 lên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

như sau: Cân lượng cân chính xác $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và Na_2CO_3 theo tỉ lệ phần trăm khối lượng đã được định trước, trộn đều Na_2CO_3 và $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sau đó hòa tan hỗn hợp này bằng nước cất và để khô tự nhiên qua đêm. Sấy hỗn hợp thu được ở 120°C trong vòng 4 giờ sau đó đem nung ở 300°C trong thời gian 4 giờ.

2. Xác định các đặc trưng xúc tác

Phương pháp XRD được sử dụng để xác định các pha tinh thể của mẫu xúc tác. Các mẫu xúc tác được đo trên máy Bruker-Germany, sử dụng nguồn bức xạ Cu-W, trên khoảng góc quét 2θ từ $10 - 70^\circ$ với bước nhảy $0,03^\circ$ ở tốc độ quét $1,8^\circ/\text{phút}$.

Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM được xác định trên máy JMS-5410-Japan.

Phương pháp giải hấp NH_3 theo chương trình nhiệt độ (TPD- NH_3) được xác định trên

máy Micromeritics-USA.

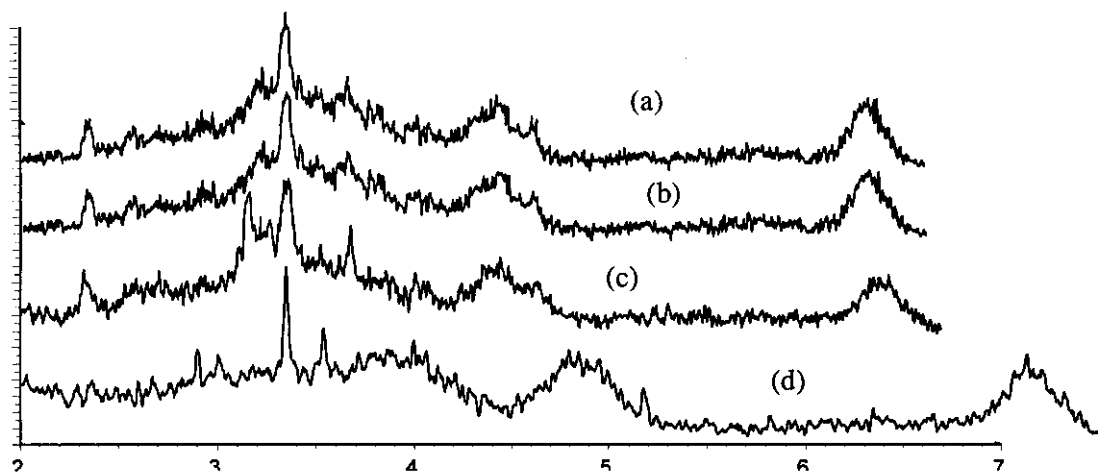
3. Phản ứng tổng hợp biodiesel

Lấy 100 ml dầu nành, 4 g xúc tác cho vào bình phản ứng, lắp sơ đồ phản ứng, gia nhiệt và khuấy từ từ đến 40°C . Đong 30 ml metanol cho vào bình phản ứng, duy trì nhiệt độ phản ứng khoảng 60°C trong khoảng thời gian là 4 h. Hỗn hợp sau phản ứng để lắng tách pha, chiết tách lấy phần nhẹ đem rửa bằng nước cất nóng 3 lần sau đó cho chất hút ẩm vào. Este nhận được mang đi phân tích.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Chế tạo và nghiên cứu đặc trưng xúc tác

Hình 1 chỉ ra các phổ XRD của mẫu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và các mẫu xúc tác Na_2CO_3 mang trên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ở các nhiệt độ nung mẫu khác nhau.

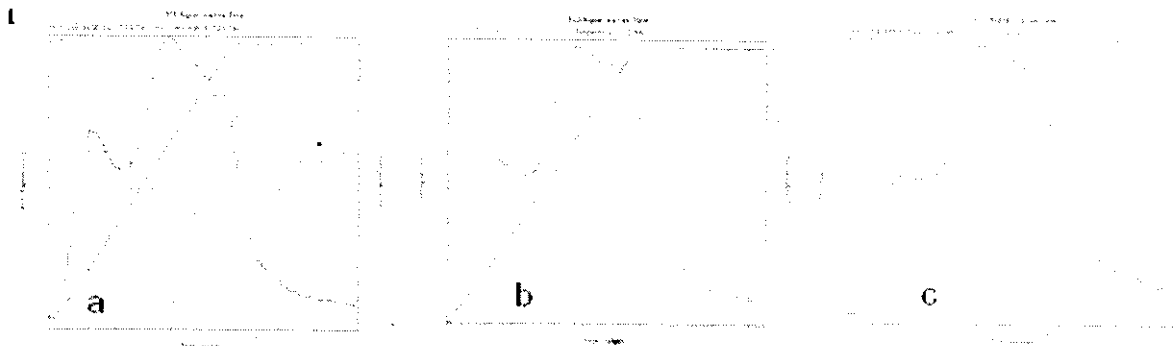


Hình 1: Phổ XRD xúc tác $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ chưa hoạt hóa và đã hoạt hóa Na_2CO_3 nung ở 300°C và 500°C
 a- 40% $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – nung 700°C
 b- 40% $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – nung 500°C
 c- 40% $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – nung 300°C
 d- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Từ các kết quả phổ XRD của các mẫu xúc tác có nhiệt độ nung khác nhau ở trên ta thấy khi hoạt hóa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bằng Na_2CO_3 và nung ở các nhiệt độ khác nhau, xúc tác vẫn giữ nguyên được cấu trúc của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Các kết quả phổ cũng chỉ ra khi nung Na_2CO_3 đến 700°C nó vẫn chưa bị phân hủy, điều này thể hiện độ bền nhiệt của xúc tác. Như vậy từ các kết quả trên chúng tôi đã điều chế thành công xúc tác

Na_2CO_3 mang trên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Phương pháp giải hấp theo chương trình nhiệt độ (TPD- NH_3) đã được thực hiện để xác định số tâm và lực axit trên xúc tác. Có thể các tâm axit của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sẽ bị trung hòa một phần khi mang Na_2CO_3 lên đó. Vì vậy chúng tôi đã tiến hành đo TPD của các mẫu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hoạt hóa 3% Na_2CO_3 , và 5% Na_2CO_3 theo khối lượng. Kết quả được đưa ra ở hình 2.

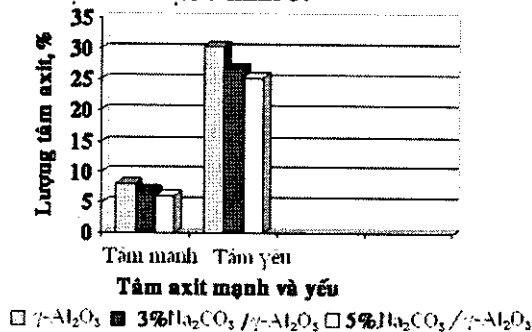


Hình 2: Đồ thị TPD-NH₃ của các mẫu xúc tác
 a) Mẫu γ -Al₂O₃ b) Mẫu γ -Al₂O₃ hoạt hóa 3% Na₂CO₃ c) Mẫu γ -Al₂O₃ hoạt hóa 5% Na₂CO₃

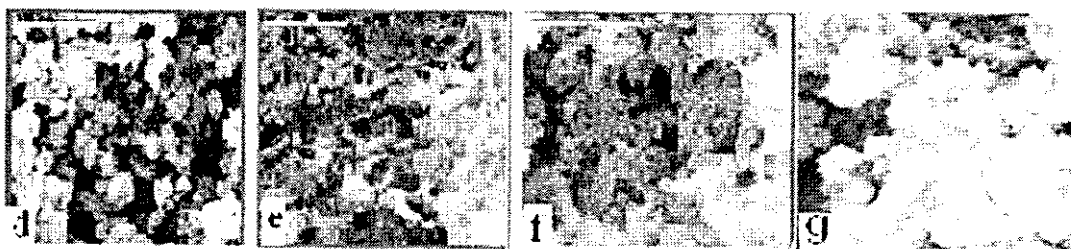
Từ kết quả trên ta thấy mẫu γ -Al₂O₃ có 3 khoảng giải hấp ở nhiệt độ 199,3°C ứng với các tâm axit yếu, 375,7°C ứng với các tâm axit trung bình và 488,7°C ứng với tâm axit mạnh. Mẫu γ -Al₂O₃ hoạt hóa 3% Na₂CO₃ có 3 khoảng giải hấp ở nhiệt độ 209°C ứng với tâm axit yếu, 387,1°C ứng với tâm axit trung bình và 492,1 ứng với tâm axit mạnh. Mẫu γ -Al₂O₃ hoạt hóa 5% Na₂CO₃ có 3 khoảng giải hấp ở nhiệt độ 217,6°C ứng với tâm axit yếu, 389°C ứng với tâm axit trung bình và 492,3°C ứng với tâm axit mạnh. Trên cơ sở diện tích pic, có thể kết luận rằng một phần các tâm axit của γ -Al₂O₃ đã bị trung hòa bởi Na₂CO₃.

Các tâm axit từ yếu đến mạnh đều bị trung hòa, điều này dẫn đến tổng số tâm axit của γ -Al₂O₃ bị giảm. Điều này sẽ được chứng minh

khi nghiên cứu hoạt tính của xúc tác ở phần sau. Kết quả sự giảm tâm axit của các mẫu xúc tác được thể hiện ở hình 3.



Hình 3: Biểu đồ biểu diễn tỉ lệ các tâm axit trong xúc tác trước và sau khi hoạt hóa bằng Na₂CO₃



Hình 4: Ảnh SEM của các mẫu xúc tác
 (d) Mẫu γ -Al₂O₃ (e) Mẫu γ -Al₂O₃ hoạt hóa 40% Na₂CO₃ nung ở 300°C
 (f) Mẫu γ -Al₂O₃ hoạt hóa 40% Na₂CO₃ nung ở 700°C
 (g) Mẫu γ -Al₂O₃ hoạt hóa 60% Na₂CO₃ nung ở 300°C

Từ hình ảnh SEM (hình 4) ta thấy khi hoạt hóa γ -Al₂O₃ bằng Na₂CO₃ với tỉ lệ đến 40% khối lượng thì Na₂CO₃ phân bố đều trên bề mặt của

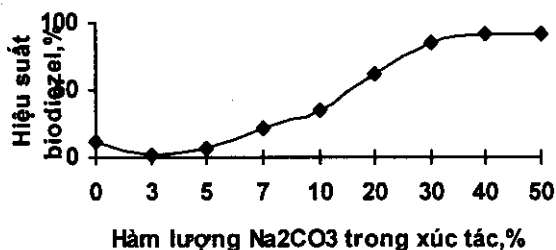
γ -Al₂O₃, không có hiện tượng co cụm của Na₂CO₃ trên bề mặt của γ -Al₂O₃. Nhưng khi lượng Na₂CO₃ đưa lên γ -Al₂O₃ chiếm 60% khối

lượng (hình 7 g) thì Na_2CO_3 co cụm thành đám lớn dẫn đến xúc tác dễ bị bong ra khi khuấy trộn mà không làm tăng hiệu suất biodiesel. Như vậy, đưa Na_2CO_3 lên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ theo tỉ lệ 40% khối lượng là tối ưu.

2. Nghiên cứu tổng hợp biodiesel

a) Ảnh hưởng hàm lượng Na_2CO_3 trong xúc tác đến hiệu suất biodiesel

Từ kết quả ở hình 5 ta thấy nếu chỉ có pha $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hiệu suất phản ứng thấp, chỉ đạt 11%. Khi đưa Na_2CO_3 lên bề mặt $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ với lượng nhỏ hiệu suất biodiesel giảm dần và đạt cực tiểu 1,53% tại hàm lượng 3% Na_2CO_3 . Nếu tiếp tục tăng lượng Na_2CO_3 hiệu suất biodiesel tăng dần. Điều này được giải thích như sau: Phản ứng trao đổi este có thể xảy ra khi xúc tác là axit, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cũng là một axit rắn có tâm Bronsted và tâm Lewis. Tuy nhiên, đó thường là các tâm axit yếu nên cho hiệu suất tạo biodiesel thấp (11%). Khi cho một lượng nhỏ Na_2CO_3 (3%) vào $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nó trung hòa một phần các tâm axit trên xúc tác $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (đã chỉ ra trên phổ TPD- NH_3) dẫn đến xúc tác hầu như trở thành một chất trơ.



Hình 5: Ảnh hưởng của hàm lượng Na_2CO_3 trong xúc tác đến hiệu suất tạo biodiesel

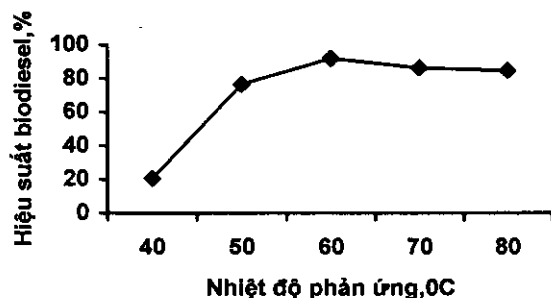
Khi đưa thêm lượng Na_2CO_3 lên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hiệu suất phản ứng tăng dần do lúc này xúc tác trở thành xúc tác bazơ, mà xúc tác bazơ có hoạt tính đối với phản ứng trao đổi este cao hơn xúc tác axit. Khi tăng dần lượng Na_2CO_3 trên xúc tác $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hiệu suất phản ứng tăng lên và đạt cực đại 91,8% do lúc này độ bazơ đạt cao nhất. Vì vậy, chỉ nên đưa vào 40% Na_2CO_3 lên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

b) Ảnh hưởng nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất biodiesel

Chúng tôi đã sử dụng xúc tác 40%

$\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ để khảo sát yếu tố đầu tiên ảnh hưởng đến hiệu suất biodiesel là nhiệt độ phản ứng (hình 6).

Khi nhiệt độ phản ứng thấp chưa đủ năng lượng để hoạt hóa phản ứng. Khi tăng nhiệt độ hiệu suất phản ứng tăng lên và đạt cực đại ở 60°C. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ phản ứng thì hiệu suất phản ứng giảm, do trong dầu có các liên kết đôi nên ở nhiệt độ cao, có thể cho rằng các liên kết đôi bị trùng hợp tạo nhựa dẫn đến hiệu suất phản ứng mong muốn tạo biodiesel giảm xuống.



Hình 6: Ảnh hưởng nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất tạo biodiesel

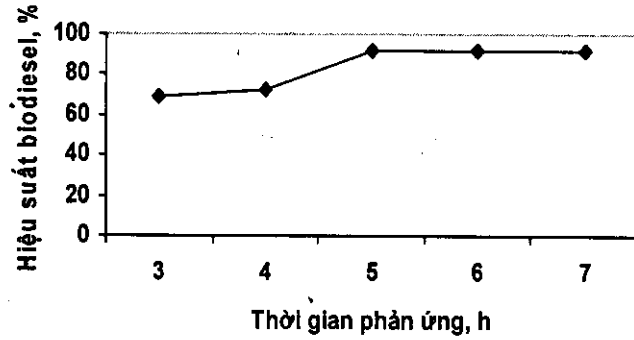
c) Ảnh hưởng thời gian phản ứng đến hiệu suất biodiesel

Chúng tôi đã cố định nhiệt độ ở 60°C để nghiên cứu ảnh hưởng thời gian phản ứng đến hiệu suất biodiesel. Kết quả đưa ra (hình 7) thời gian phản ứng tối ưu là 5 h. Nếu thời gian phản ứng dưới 5 h, chưa đủ thời gian để các chất phản ứng và xúc tác va chạm, tiếp xúc với nhau. Nếu thời gian phản ứng kéo dài hơn 5h, có thể cho rằng đã xảy ra phản ứng trùng hợp hoặc oxy hoá tạo nhựa làm giảm hiệu suất phản ứng.

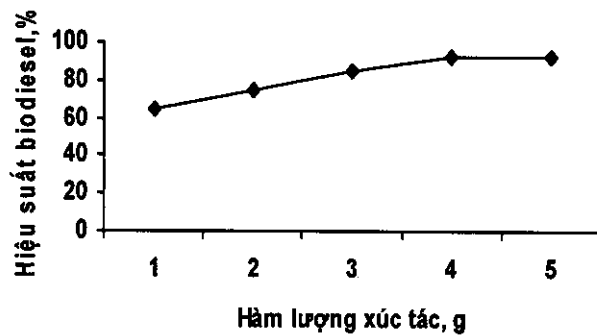
d) Ảnh hưởng của lượng xúc tác đến hiệu suất biodiesel

Chúng tôi đã cố định nhiệt độ phản ứng ở 60°C, tiến hành phản ứng trong 5h, để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất biodiesel (hình 8).

Lượng xúc tác tối ưu là 4 g xúc tác/100 ml dầu nành. Khi dùng lượng xúc tác ít hơn 4 g thì dầu chưa bị chuyển hóa nhiều nên hiệu suất không cao, do thiếu tâm hoạt tính. Nếu dùng nhiều xúc tác hiệu suất phản ứng cũng không tăng do số tâm bazơ đã bão hòa, mặt khác lại gây khó khăn cho quá trình khuấy trộn.



Hình 7: Ảnh hưởng thời gian phản ứng đến hiệu suất tạo biodiesel

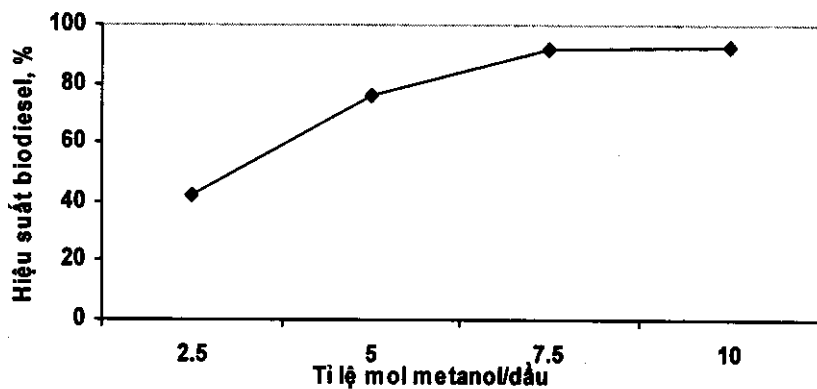


Hình 8: Ảnh hưởng hàm lượng xúc tác đến hiệu suất tạo biodiesel

e) Ảnh hưởng của tỉ lệ mol metanol trên thể tích dầu đến hiệu suất biodiesel

Chúng tôi đã giữ nguyên các điều kiện tối ưu ở trên như: nhiệt độ phản ứng 60°C, thời gian phản ứng 5 h, lượng xúc tác 4 g, để nghiên cứu ảnh hưởng tỉ lệ mol metanol/dầu (hình 9).

Theo phương trình phản ứng tỉ lệ mol metanol trên mol dầu là 3:1 thì phản ứng xảy ra hoàn toàn.



Hình 9: Ảnh hưởng tỉ lệ mol metanol/dầu đến hiệu suất tạo biodiesel

Nhưng thực tế do phản ứng là phản ứng thuận nghịch nên khi sử dụng lượng rượu càng dư nhiều thì cân bằng càng dịch chuyển sang

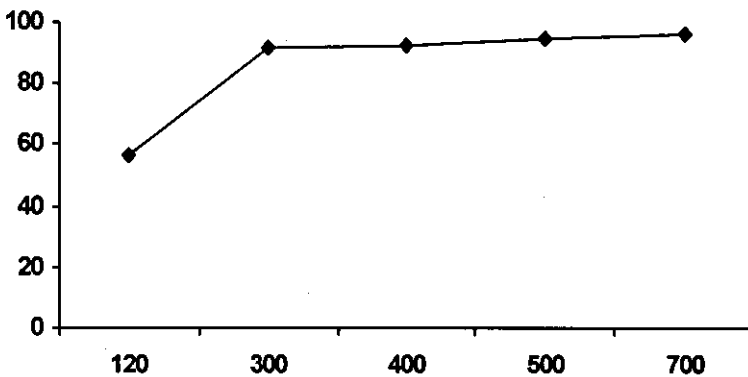
phải dẫn đến tăng hiệu suất. Mặt khác metanol nếu dùng dư nhiều nó sẽ tan vào pha sản phẩm chủ yếu là biodiesel và glycerin gây khó khăn

và tốn kém cho quá trình lọc tách sản phẩm. Chúng tôi đã khảo sát và nhận thấy tỉ lệ mol metanol/dầu tối ưu là 7,5/1 ứng với thể tích metanol/thể tích dầu là 3/10.

e) Ảnh hưởng của nhiệt độ nung xúc tác đến hiệu suất biodiesel

Chúng tôi đã tiến hành các phản ứng ở 60°C trong thời gian 5 h với tỉ lệ mol metanol/dầu là 7,5/1 và lượng xúc tác sử dụng 4 g, để khảo sát ảnh hưởng nhiệt độ nung xúc tác đến hiệu suất biodiesel.

Qua đồ thị (hình 10) ta thấy nhiệt độ nung



Hình 10: Ảnh hưởng nhiệt độ nung đến hiệu suất tạo biodiesel

IV - KẾT LUẬN

1. Điều chế được $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ từ phèn nhôm công nghiệp và chế tạo xúc tác $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ở điều kiện:

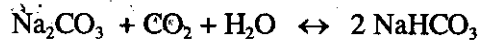
- Hàm lượng tấm tối ưu Na_2CO_3 là 40% khối lượng.
- Nhiệt độ nung tối ưu ở 300°C.

2. Bằng phương pháp hiện đại như XRD, SEM, TPD-NH₃ đã xác định được các đặc trưng của xúc tác.

3. Đã tổng hợp được biodiesel hiệu suất 90,8% trên xúc tác với điều kiện tối ưu sau:

- Nhiệt độ phản ứng 60°C.
- Thời gian phản ứng 5 h.
- Tỉ lệ mol metanol/dầu 7,5/1.

cho hiệu suất biodiesel tối ưu là ở 300°C. Có thể giải thích rằng khi hòa tan Na_2CO_3 vào nước do trong không khí luôn sẵn có khí CO_2 nên xảy ra phản ứng:



Trong khi đó, NaHCO_3 là một tâm xúc tác yếu cho phản ứng tạo biodiesel [4] nên làm giảm mạnh hiệu suất tạo biodiesel. Khi nâng nhiệt độ nung lên trên 300°C thì NaHCO_3 bị phân hủy thành Na_2CO_3 hoàn nguyên hoạt tính cho xúc tác nên hiệu suất tạo biodiesel tăng cao. Nếu tiếp tục nâng nhiệt độ nung lên nữa, hiệu suất của biodiesel hầu như không tăng, do đã hết NaHCO_3 . Vì vậy, nhiệt độ tối ưu là 300°C.

- Lượng xúc tác sử dụng 4 g/100 ml dầu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. www.MOI.gov.vn – Trang tin tức của bộ công nghiệp.
2. Sukumar Puan, N. Vedaraman, Boppana. V. B. Ram,...; Mahua oil methyl ester as biodiesel -preparation and emission characteristics, Elsevier (2006).
3. Gerhard Knothe, John Van Gerpen, Jergen Krahl. Biodiesel handbook, Germany (2005).
4. G. R. Peterson, W. P. Scarrah. Rapeseed Oil transesterification by heterogeneous catalysis; Montana State University, Bozeman (2005).