

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP HỆ XÚC TÁC Mg – Al hidrotanxit/ γ -Al₂O₃ CHO PHẢN ỨNG ESTE CHÉO HOÁ MỠ ĐỘNG VẬT TẠO BIODIESEL

Đến tòa soạn 21-11-2022

Trần Thị Phương, Đặng Ngọc Định*, Hoàng Ngọc Dũng

Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

* Email: dangngocdinh36@gmail.com

SUMMARY

STUDY ON SYNTHETIC Mg–Al hydrotanxit/ γ -Al₂O₃ CATALYSED SYSTEM FOR THE CROSS-REACTION OF ANIMAL ESTE FAT TO GENERATE BIODIESEL

In this paper, presenting the results of study the integrated catalyst system Mg-Al hydrotetan on the basis of γ -Al₂O₃ by co-precipitation method. The synthesized products were structurally determined by X-ray energy dispersive spectroscopy. XRD results show that Mg-Al hydrotanoxide has been successfully integrated on the γ -Al₂O₃ platform with a uniform degree of size grain, the peaks characterize the product clearly. The synthesized hydrotanxit/ γ -Al₂O₃ product was used as a catalyst for the cross-esterification of the treated beef fat to produce biodiesel, at 65°C within 8 hours for the amount of biodiesel to be obtained with high efficiency. The biodiesel composition after the reaction was determined by GC-MS spectroscopy, showing that the biodiesel composition is mainly methyl esters of specific fatty acids and contains few impurities.

Keywords: catalysis, ester reaction, co-precipitation

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay nhu cầu sử dụng năng lượng trên thế giới ngày càng gia tăng. Việc sử dụng nguồn nhiên liệu hoá thạch là năng lượng không tái tạo gây ra những áp lực lên nền kinh tế và chính trị của các quốc gia. Đồng thời, sử dụng nhiên liệu hoá thạch đã và đang gây ra những vấn đề về ô nhiễm môi trường nghiêm trọng. Trước tình hình đó, việc tìm nguồn năng lượng thay thế nhiên liệu hoá thạch là vấn đề được quan tâm hàng đầu của các nước.

Một trong những hướng đi được nghiên cứu là sản xuất biodiesel từ dầu mỡ động thực vật thải bằng phản ứng este hoá chéo. Tuy nhiên, để phản ứng este chéo hoá dầu mỡ động thực vật thải có hiệu suất tạo biodiesel cao cần có những hệ xúc tác phù hợp.

Trong đó hệ xúc tác bazơ hidrotanxit đang được rất nhiều nhà bác học quan tâm nghiên cứu.

Hidrotanxit là khoáng sét tự nhiên hay tổng hợp có cấu trúc lớp và công thức của tế bào nguyên tố là $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Cấu trúc tinh thể của hidrotanxit được xem như cấu trúc khoáng tương tự của brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Trong đó Mg^{2+} liên kết phối trí với 6 nhóm hydroxyl. Khi các ion Al^{3+} thay thế cho một số ion Mg^{2+} trong mạng lưới để tạo thành hidrotanxit, thì trên các lớp có dư điện tích dương. Điện tích dương đó được bù bằng các anion, thông thường là CO_3^{2-} . Giữa các lớp được lấp đầy bằng các anion và nước [1-2].

Nhận thấy hệ xúc tác bazơ hidrotanxit phù hợp cho quá trình este chéo hoá dầu mỡ thải tạo biodiesel. Trong nghiên cứu này chúng tôi trình bày “Phương pháp tổng hợp Mg-Al hidrotanxit tích hợp lên nền vật liệu γ -Al₂O₃ ứng dụng chế tạo biodiesel từ phản ứng este chéo hóa mỡ động vật thải”.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Điều chế hidrotanxit bằng phương pháp đồng kết tủa

- Điều chế mẫu 1 (nung ở 450°C)

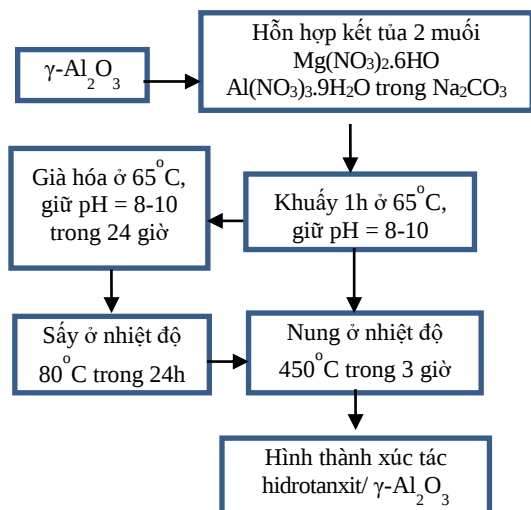
Cân 5,18 g Mg^{2+} và 3,18 g Al^{3+} pha loãng hỗn hợp trong 150 mL nước cất. Cân 4 g NaOH pha loãng trong 150 mL nước cất và 0,795 g Na_2CO_3 pha loãng trong 25 mL nước cất. Cho dung dịch Na_2CO_3 vào cốc 500 mL, khuấy gia nhiệt ở 65°C. Dùng 2 pipet, 1 pipet chứa NaOH, 1 pipet chứa hỗn hợp 2 muối đồng thời nhỏ từ từ vào dung dịch Na_2CO_3 trên, giữ pH cố định trong khoảng 8-9, nhiệt độ không đổi giữ ở 65°C. Giã hóa ở 65°C trong 24 giờ. Lọc rửa bằng nước nóng nhiều lần đến pH=7. Sấy ở 80°C trong vòng 24 giờ. Nghiền mịn, sau đó nung ở 450°C trong vòng 4 giờ.

- Điều chế mẫu 2 (nung ở 200°C)

Điều chế tương tự mẫu 1, nhưng sản phẩm sau khi sấy ở 80°C trong vòng 24h. Nghiền mịn, sau đó nung ở 200°C trong vòng 4h.

2.2. Điều chế Hidrotanxit/ $\gamma-Al_2O_3$

Cho lượng $\gamma-Al_2O_3$ vào giai đoạn hình thành kết tủa 2 muối trên. Lượng hidrotanxit được sử dụng bằng 5% lượng $\gamma-Al_2O_3$. Giã hóa hỗn hợp, giữ pH khoảng 8-10, nhiệt độ 65°C trong 24h. Rửa hỗn hợp đến pH=7, sấy 80°C trong vòng 24h. Nghiền mịn. Đem nung ở nhiệt độ 450°C, trong vòng 3 giờ. Sơ đồ quy trình Hình 1[2].



Hình 1. Sơ đồ quy trình điều chế hidrotanxit / $\gamma-Al_2O_3$

2.3. Phản ứng este hóa chéo mỡ bò thải tạo biodiesel

Nguyên liệu cho phản ứng este chéo hóa là mỡ bò thải có chỉ số axit tự do là 5,3. Đã loại cặn bằng phương pháp lọc và hút ẩm bằng silica gel. Lắp hệ thống thiết bị phản ứng este chéo hóa. Cho xúc tác và metanol vào bình cầu, khuấy đều trong khoảng 15 phút. Cho từ từ mỡ vào, khuấy đều hỗn hợp phản ứng và duy trì nhiệt độ trong khoảng 65°C trong vòng 8 h. Sau đó chưng cất metanol ra khỏi hỗn hợp sản phẩm sẽ tách pha. Lọc trên gạc y tế để loại xúc tác, hỗn hợp sau phản ứng được chuyển sang phễu chiết 500 mL, để lắng trong 8-12 giờ. Lúc này hỗn hợp phản ứng tách thành 3 pha: Pha nhẹ chủ yếu là metyl este, có lẫn metanol dư và một ít sản phẩm glycerin. Pha nặng chủ yếu là glycerin và hỗn hợp mỡ bò chưa phản ứng [3]. Khi hỗn hợp phản ứng đã tách lớp thì rửa bằng nước nóng nhiều lần để tách metyl este. Sản phẩm sau khi rửa được cho vào cốc thủy tinh và sấy ở khoảng 100°C để loại nước. Sau cùng, đem hấp phụ bằng silicagel để loại hết phần nước dư còn lại. Để khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ xúc tác đối với phản ứng este hóa chéo mỡ bò thải ta giữ cố định một số thông số sau đây: Thể tích mỡ bò thải: 30 mL, hàm lượng xúc tác với 3 tỷ lệ khối lượng xúc tác/mỡ là 1/4, 1/5, 1/6 trong metanol, nhiệt độ phản ứng ở 65°C, tỷ lệ $V(\text{metanol})/V(\text{mL là mỡ bò})$ là 18/1, tốc độ khuấy 750 vòng/phút.

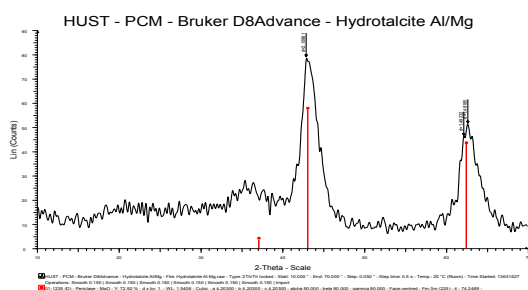
2.4 Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng cấu trúc vật liệu

Vật liệu sau khi tổng hợp xong được xác định các đặc trưng cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) để xác định thành phần pha, kích thước trung bình của tinh thể. Lượng biodiesel điều chế được đặc trưng thành phần bằng phương pháp phổ GC-MS.

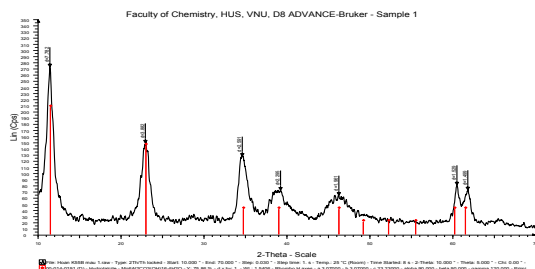
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu sự hình thành pha xúc tác hidrotanxit

Kết quả chụp phổ XRD của hidrotanxit tổng hợp đem nung ở 450°C và 200°C như sau:



Hình 2. Kết quả hidrotanxit nung ở 200°C



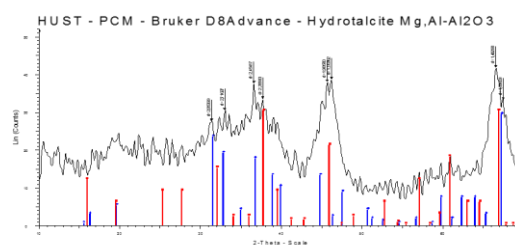
Hình 3. Kết quả hidrotanxit nung ở 450°C

Kết quả chụp phổ nhiễu xạ tia X góc rộng ($2\theta = 10\div 80^\circ$) của các mẫu cho thấy, trên phổ đồ xuất hiện các tín hiệu đặc trưng cho cấu trúc của hidrotanxit ở giá trị $2\theta \sim 11,5^\circ$ và 23° , $34,5^\circ$ đây là những đỉnh peak đặc trưng cho nhóm hợp chất kiểu hidrotanxit. Các tín hiệu nhiễu xạ của mẫu hidrotanxit đã nung ở 200°C không rõ ràng như đối với phổ nhiễu xạ tia X của mẫu hydrotalcite nung ở nhiệt độ 450°C . Điều này là do khi nung ở 200°C thì các phân tử nước và CO_3^{2-} ở lớp xen giữa 2 lớp hydroxit vẫn còn. Nung ở nhiệt độ cao hơn thì hỗn hợp hidrotanxit đã tạo thành MgO tinh thể và spinel đồng thời nước sẽ bị mất đầu tiên sau đó là dehidro hóa và phân huỷ CO_3^{2-} tạo thành CO_2 khiến cấu trúc xóp, diện tích bề mặt tăng lên.

Như vậy, qua phổ đồ nhiễu xạ XRD cho thấy đã chế tạo thành công xúc tác hidrotanxit. Đồng thời, kết quả cũng chỉ ra rằng mẫu nung ở 450°C cho đỉnh peak rõ nét hơn nên độ đồng đều vật liệu cao hơn, cấu trúc bề mặt xóp và diện tích bề mặt cao hơn.

3.2 Đặc trưng cấu trúc vật liệu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{hidrotanxit}$

XRD của hidrotanxit/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ với 2 mẫu xúc tác nung ở 450°C .



Hình 4. XRD của hydrotalcite/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nung ở 450°C

Quan sát phổ chụp XRD của mẫu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{hidrotanxit}$ được nung ở 450°C cho thấy các đỉnh peak xuất hiện rõ ràng và các đỉnh nhiễu xạ tại 2θ là $38,5^\circ$, 46° , 67° đặc trưng cho pha nền của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ngoài ra, cũng xuất hiện một số tín hiệu đặc trưng cho pha spinel hình thành trên chất mang nhôm oxit tại giá trị $2\theta \sim 31^\circ$, 37° và $55,5^\circ$ (so sánh với JCPDS của Trung tâm dữ liệu nhiễu xạ Quốc tế) và các tín hiệu đặc trưng cho sự hình thành của hidrotanoxit ở giá trị $2\theta \sim 11,5^\circ$ và 23° , $34,5^\circ$. Đây có thể là nguyên nhân dẫn tới sự giảm độ tinh thể của vật liệu nền $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Như vậy, Mg có thể tồn tại ở dạng vô định hình trên thành cấu trúc tinh thể $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hoặc cũng có thể tồn tại ở dạng spinel MgAl_2O_4 trên nền nhôm oxit. Một số nguyên tử Mg, (bán kính ion lớn hơn Al^{3+}) đã thay thế các nguyên tử nhôm, làm thay đổi độ đồng đều của cấu trúc mạng tinh thể, thậm chí phá vỡ một phần cấu trúc mạng tinh thể. Như vậy hidrotanoxit đã tích hợp thành công trên nền vật liệu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4,5].

Vật liệu *hidrotanxit*/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nung ở 450°C sẽ được sử dụng làm xúc tác cho quá trình este chéo hoá dầu mỡ thải để tạo biodiesel.

Thực hiện 3 phản ứng este chéo hóa dầu thải bằng xúc tác hidrotanxit/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nung ở 450°C theo các thời gian phản ứng khác nhau. Mỗi mẫu phản ứng được tiến hành với tỷ lệ thể tích metanol/mỡ bò $\approx 16:1$ (30 mL mỡ, $\rho_D \approx 0,85$ g/mL và 500 mL metanol, $\rho_M \approx 0,8$ g/mL), hàm lượng xúc tác thay đổi so với khối lượng dầu; nhiệt độ phản ứng trong khoảng 65°C . Hiệu suất phản ứng có thể được đánh giá thông qua khối lượng metyl este sau xử lý và hiện tượng tạo nhũ khi rửa.

3.3. Kết quả sau khi thực hiện phản ứng este hóa chéo

3.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của hoạt tính xúc tác đối với phản ứng este hóa chéo

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ xúc tác/dầu đến lượng glycerin thu được và hiện tượng tạo nhũ được thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ xúc tác/mỡ

Mẫu	Tỉ lệ khối lượng xúc tác/mỡ	Lượng glycerin thu được(ml)	Hiện tượng tạo nhũ
M1	1/4	3,5	Tạo nhũ nhiều
M2	1/5	4,1	Hầu như không tạo nhũ
M3	1/6	3,8	Hầu như không tạo nhũ

Dựa vào lượng glycerin thu được và hiện tượng tạo nhũ, ta thấy ở tỷ lệ xúc tác/mỡ là 1:5, thời gian phản ứng là 8 giờ là tỷ lệ tối ưu cho phản ứng tạo biodiesel với hiện tượng tạo nhũ ít nhất.

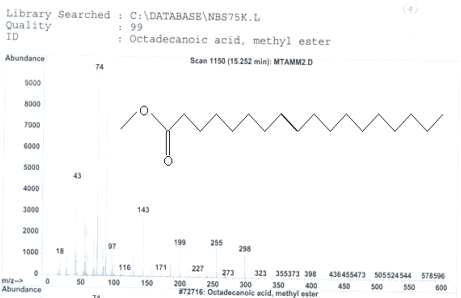
Hiện tượng tạo nhũ có thể do mỡ thải sau xử lý vẫn không khan hoàn toàn, vẫn còn lẫn một lượng nước, dưới tác dụng của xúc tác bazơ sẽ thúc đẩy phản ứng thủy phân triglyxerit thành axit béo và diglyxerit, khi rửa bằng nước thì có hiện tượng tạo nhũ nhiều. Đây là nguyên nhân làm giảm hiệu suất phản ứng tạo metyl este. Ngoài ra, các mono- và diglyxerit là những chất có khối lượng phân tử tương đối lớn, khó bay hơi. Chính vì vậy nếu phân tích bằng GC các sản phẩm này sẽ rất dễ nằm lại trong cột sắc kí, làm ảnh hưởng tới kết quả phân tích. Nguyên nhân có thể là do phản ứng đã đạt tới cân bằng, và tiến hành phản ứng quá dài có thể tạo ra các sản phẩm của phản ứng nghịch (mono và diglyxerit) hoặc xảy ra các phản ứng phụ (oxi hóa, thơm hóa, decarboxyl hóa...) dưới tác dụng của nhiệt độ cao. Có thể sự tiếp xúc của xúc tác và phân tử mỡ bò chưa hòa toàn, do sự cản trở của việc phân tách pha do hệ thống khuấy chưa liên tục. Kết quả là ta thu được sản phẩm có

hiệu suất không cao. Thành phần metyl este trong mẫu sản phẩm với tỉ lệ phản ứng xúc tác/dầu 1/5 với độ chọn lọc sản phẩm cao, được xác định bằng phương pháp GC-MS.

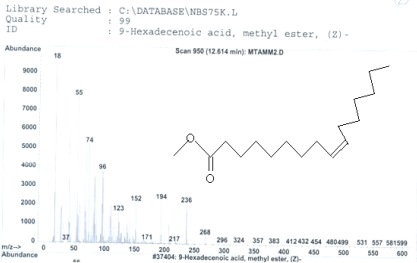
Bảng 2. Thành phần các metyl este trong mẫu biodisel thu được

Chất	Tỷ lệ (%)
9-octadecenoic acid (Z), methyl ester	38,69
Hexadecenoic acid, methyl ester	1,68
8,11 – Octadecenoic acid, methyl ester	14,17
9,12 - Octadecenoic acid, methyl ester	
10,13 – Octadecenoic acid, methyl ester	19,06
Octadecanoic acid, methyl ester	
Tetradecanoic acid, methyl ester	1,5
Pentadecanoic acid, metyl ester	22,89
11-eicosenoic acid, metyl ester	1,2
Octadecenoic acid, metyl ester	1,5

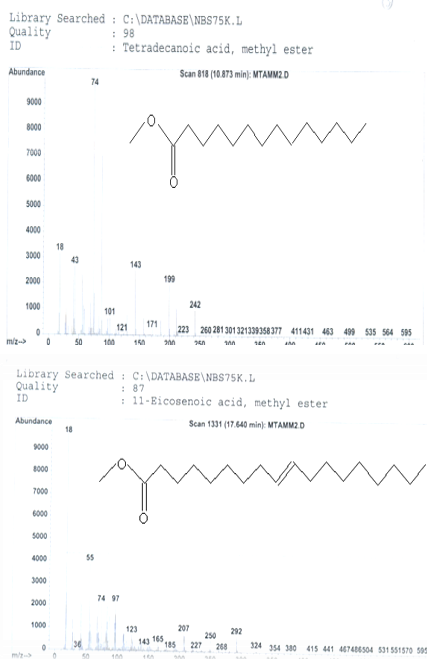
Các este chiếm hàm lượng cao nhất trong sản phẩm là methyl ester của 9-octadecenoic acid (Z) (38,69%), methyl este của Octadecanoic acid (14,17%), methyl este của Octadecanoic acid (19,06%), methyl este của Pentadecanoic acid (22,89%). Phổ khối lượng có độ tin cậy cao từ 96-99%.



(1)



(2)



Hình 6. Phổ khối lượng

(1): của sản phẩm metyl ester của axit octadecanoic; (2): của metyl ester của axit 9-hexadecenoic; (3): của metyl ester của axit tetradecanoic; (4): của metyl ester của axit 11-eicosenoic.

Sắc ký đồ có đường nền phẳng, các pic sắc nhọn, chứng tỏ sản phẩm sạch và có rất ít các sản phẩm phụ (monoglyxerit, axit...). Các thành phần chính của sản phẩm được xác định bằng phổ MS với độ tin cậy cao.

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công hệ xúc tác hidrotanxit tích hợp trên nền $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được nung ở nhiệt độ thích hợp là 450°C . Sản phẩm tổng hợp đã được đặc trưng cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ XRD cho thấy sự xuất hiện của các

(3) pha hidrotanxit trên nền mẫu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, kích thước cỡ hạt nano với độ đồng đều cao. Điều chế thành công biodiesel dựa vào phản ứng este chéo hoá mỡ động vật thực vật thải với hiệu suất cao với tỉ lệ xúc tác/ dầu = 1/5. Biodiesel thu được đặc trưng bằng phương pháp phổ khối GC-MS cho thấy thành phần chủ yếu là các metyl este của các axit béo đặc trưng và có độ tinh khiết cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- (4)
- [1] Dennis Y.C. Leung, Xuan Wu, M.K.H. Leung, (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, **87**(4), 1083-1095.
- [2] Che Ming Yang, Minh Viet Huynh, (2021), Metal-organic framework-derived Mg-Zn hybrid nanocatalyst for biodiesel production. *Advanced Powder Technology*, **33**(2), 103365.
- [3] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim, (2009). Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*, **90**(12), 1502-1514.
- [4] Eliane Dahdah, Jane Estephane, (2021). The role of rehydration in enhancing the basic properties of Mg-Al hydrotalcites for biodiesel production. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, **22**, 100487.
- [5] Janusz Nowicki, Jozef Lach, Maria Organrk, Ewa Sabura, (2016). Transesterification of rapeseed oil to biodiesel over Zr-doped Mg/Al hydrotalcites. *Applied Catalysis A: General*, **524**, 17-24.