

TỔNG HỢP VÀ ĐÁNH GIÁ TÍNH CHẤT CỦA HỆ XÚC TÁC La, Zn/ZrO₂-Al₂O₃-SO₄²⁻ TRONG PHẢN ỨNG ESTER CHÉO HÓA DẦU JATROPHA ỨNG DỤNG LÀM BIODIESEL

PGS. TS. Trần Thị Như Mai, CN. Đặng Trần Chiến, PGS. TS. Trần Thị Hồng, PGS. TS. Nguyễn Văn Nội

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

TS. Đặng Thanh Tùng, TS. Nguyễn Hữu Lương, ThS. Hoàng Linh Lan, ThS. Lê Thái Sơn

Viện Dầu khí Việt Nam

ThS. Giang Thị Phương Ly

Đại học Bách khoa Hà Nội

Tóm tắt

Bài viết giới thiệu quy trình tổng hợp hệ vật liệu xúc tác La, Zn/ZrO₂-Al₂O₃-SO₄²⁻ quy mô 0,5kg/mẻ bằng các phương pháp hiện đại như nhiễu xạ tia X, giải hấp phụ NH₃, CO₂ theo chương trình nhiệt độ, hấp phụ và giải hấp N₂. Trong hệ xúc tác, sự có mặt của Al, Zr và S làm xuất hiện tâm acid mạnh tương ứng với nhiệt độ giải hấp NH₃ ở 513°C và sự có mặt của K, Mg làm xuất hiện tâm bazơ mạnh tương ứng với nhiệt độ giải hấp CO₂ ở 490°C. Sự biến tính thành công này đã tạo ra hệ xúc tác acid - bazơ. Ngoài ra, quy trình chế tạo biodiesel công nghệ gián đoạn quy mô 0,5l dầu jatropha/mẻ cũng được xây dựng. Tính chất của sản phẩm đạt 10/11 chỉ tiêu quy định cho B100 theo TCVN 7717-2007 (riêng chỉ tiêu độ ổn định oxy hóa cần bổ sung phụ gia chống oxy hóa).

1. Mở đầu

Trong số các nhóm nhiên liệu sinh học, biodiesel được sản xuất từ nguồn dầu thực vật phi thực phẩm và mỡ động vật phế thải qua phản ứng ester chéo hóa, được xem là nhiên liệu tái sinh nhanh nhất và là xu thế tất yếu trong tương lai gần [1, 2, 5]. Hệ xúc tác rắn dị thể được dùng phổ biến trong quá trình ester chéo hóa do có nhiều ưu điểm: xúc tác bền cơ - nhiệt, không phân hủy, không ăn mòn thiết bị, quá trình thực hiện liên tục và đặc biệt không gây ô nhiễm môi trường. Các nghiên cứu mới tập trung chủ yếu chế tạo các hệ xúc tác rắn trên cơ sở đa oxide kim loại và tăng cường các phi kim loại nhằm cải biến lực acid hoặc bazơ để tăng tốc độ cả phản ứng thủy phân và cả phản ứng ester hóa, đồng thời tăng độ chọn lọc của phản ứng ở nhiệt độ thấp tránh các phản ứng phụ [3 - 6].

Tuy nhiên, sự hình thành 3 pha giữa xúc tác với methanol và dầu hoặc mỡ dẫn tới những giới hạn khuếch tán, do đó làm giảm tốc độ phản ứng [1]. Một phương án khác để thúc đẩy các quá trình chuyển khối liên quan tới xúc tác dị thể là sử dụng các chất hoạt hóa cấu trúc (structure promoter) hoặc các xúc tác phân tán trên chất mang để có thể tạo ra diện tích bề mặt riêng lớn hơn và nhiều mao quản hơn, thúc đẩy khả năng thu hút hay tập trung chất phản ứng là các phân tử triglyceride có kích

thước lớn trong các mao quản chứa các tâm xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng. Các xúc tác acid rắn đơn kim loại kiểu ZrO₂, TiO₂ và Al₂O₃ thường chỉ sử dụng làm pha nền, để đạt được lực acid cao thích hợp cho các quá trình ester chéo hóa còn phải đưa thêm những pha hoạt tính là các kim loại như S, N, Zn, La và Mg làm thay đổi lực acid - bazơ cho phù hợp với phản ứng mới đáp ứng được tính chất của xúc tác thương mại. Chẳng hạn như xúc tác trên cơ sở zirconium (Zr) biến tính bởi các kim loại và phi kim hiện đang được chú ý [1, 2, 3]. Từ năm 2001 đến nay trên thế giới có hơn 1.500 công trình nghiên cứu liên quan đến xúc tác này cho quá trình ester chéo hóa.

Ở Việt Nam hiện đang có hệ pilot chế tạo B100 công suất 200 tấn/năm theo công nghệ của Hàn Quốc sử dụng xúc tác rắn dị thể, công nghệ liên tục thực hiện ở nhiệt độ 200°C, áp suất 40 bar. Với công nghệ này có thể thực hiện phản ứng với dầu có chỉ số acid tự do rất cao, có thể tới 180mg KOH/100g dầu [7].

Do đó, việc nghiên cứu tìm kiếm, chế tạo các hệ xúc tác đa kim loại và phi kim thích hợp cho công nghệ chế tạo biodiesel từ các nguồn nguyên liệu có chỉ số acid tự do cao, thực hiện một giai đoạn, hạn chế được các phản ứng phụ như phản ứng dehydrate methanol tạo ether, ethylene, polymer hóa, phản ứng tạo cặn, cốc... rất cần thiết. Nhóm tác giả đã tổng hợp hệ xúc tác acid rắn đa

oxide La, Zn/ZrO₂-Al₂O₃-SO₄²⁻ và được biến tính tiếp tục bằng K, Mg, xây dựng quy trình công nghệ sản xuất B100 từ nguyên liệu dầu jatropha có chỉ số acid tự do > 3mg KOH/g và nghiên cứu tính chất xúc tác cho phản ứng ester chéo hóa dầu jatropha có chỉ số acid tự do cao để sản xuất biodiesel.

2. Thục nghiệm

- Xây dựng quy trình tổng hợp γ-Al₂O₃ (0,1kg/mẻ);
- Xây dựng quy trình tổng hợp hệ vật liệu xúc tác K, La, Zn/ZrO₂-Al₂O₃-SO₄²⁻ quy mô 0,5kg/mẻ.

2.1. Đặc trưng tính chất vật liệu

Hệ xúc tác được đặc trưng tính chất bởi các phương pháp như nhiễu xạ Rơnghen (XRD), ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) để xác định thành phần các nguyên tố trong vật liệu, hấp phụ và giải hấp phụ N₂ để xác định diện tích bề mặt và sự phân bố mao quản, TPD-NH₃ để xác định lực acid và nồng độ tâm acid, TPD-CO₂ để xác định lực bazơ và nồng độ tâm bazơ.

2.2. Phân tích sản phẩm của phản ứng ester chéo hóa dầu jatropha với methanol

Tiến hành các ester chéo hóa dầu với mẫu xúc tác tổng hợp. Các phản ứng được tiến hành ở những điều kiện khác nhau để nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới phản ứng ester chéo hóa.

Sản phẩm của phản ứng được thực hiện trong điều kiện tối ưu phân tích trên máy GC-MS System - Hewlett HP 6800, Mass selective detector - Hewlett HP 5973 và cột tách HP - 5 MS crosslinked PH 5% PE Siloxane, 30m x 0,32µm tại Trung tâm Hóa dầu, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội. Tính chất của sản phẩm được đánh giá các chỉ tiêu theo TCVN 7717-2007 tại Trung tâm Tiêu chuẩn đo lường chất lượng 1 - Tổng cục Tiêu chuẩn đo lường chất lượng.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Quy trình tổng hợp γ-Al₂O₃ (0,1kg/mẻ)

Hòa tan 500g Al(NO₃)₃.9H₂O trong 650ml nước, khuấy liên tục bằng khuấy từ. Cho tiếp vào dung dịch trên 5g PEG và 20g alginate. Dung dịch urea ((CON₂H₄)/NH₃ - tỷ lệ thể tích urea: NH₃ đặc là 1:1, urea được pha theo tỷ lệ 150g/100ml H₂O) được thêm từ từ vào hỗn

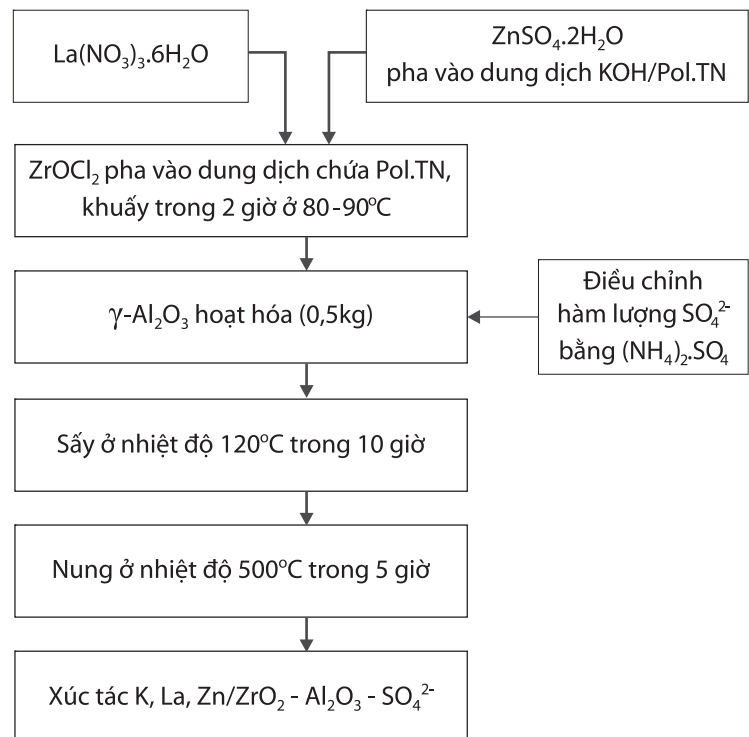
hợp trên. Dung dịch ban đầu có pH khoảng 2,0 và tăng dần lên 6,0. Lúc này sol alumina bắt đầu hình thành. Khi pH đạt khoảng 8,0 thu được sol hoàn chỉnh. Dừng việc thêm (CON₂H₄)/NH₃ và khuấy tiếp trong 1 giờ, rồi để yên 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp được già hóa ở nhiệt độ 100°C trong autoclave (dung tích 1,5l) trong 2 giờ. Lọc, rửa chất rắn và đem sấy ở nhiệt độ 120°C. Tiếp tục nung ở nhiệt độ 500°C để thu được bột γ-Al₂O₃. Quá trình nung được thực hiện theo chương trình nhiệt độ: nhiệt độ phòng đến 300°C tăng 5°C/phút - giữ trong 30 phút, từ 300 - 500°C tăng 10°C/phút và giữ tại nhiệt độ này trong 3 giờ.

Việc đưa PEG và alginate như một chất định hướng cấu trúc mao quản nhằm mục đích điều chỉnh kích thước mao quản của γ-Al₂O₃ tập trung trong vùng khoảng 10nm. Quá trình nung theo chương trình nhiệt độ vừa để hình thành γ-Al₂O₃ đồng thời cũng để phân hủy các chất hữu cơ.

3.2. Quy trình tổng hợp hệ vật liệu xúc tác K, La, Zn/ZrO₂-Al₂O₃-SO₄²⁻ quy mô 0,5kg/mẻ (Hình 1)

3.3. Quy trình tổng hợp hệ vật liệu xúc tác La, Zn/ZrO₂-Al₂O₃-SO₄²⁻ quy mô 0,5kg/mẻ

Hòa tan hoàn toàn 10g Zn(NO₃)₂.4H₂O trong 1l nước cất. Thêm từ từ KOH vào thấy xuất hiện kết tủa, tiếp tục



Hình 1. Sơ đồ quy trình tổng hợp hệ vật liệu xúc tác K, La, Zn/ZrO₂-Al₂O₃-SO₄²⁻ quy mô 0,5kg/mẻ

cho KOH vào đến khi kết tủa tan hoàn toàn. Sau đó thêm vào dung dịch trên 5g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 20g alginate (polymer thiên nhiên, ký hiệu Pol.TN). Hòa tan tiếp 15g ZrOCl_2 vào dung dịch trên. Hỗn hợp được lắc trên máy lắc, vừa lắc vừa cho từ từ 0,5kg bột $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Khi cho hết $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tiếp tục lắc, đồng thời nhỏ từ từ dung dịch NH_3 đặc vào cho đến khi pH = 9, tiếp tục lắc trên máy lắc 2 giờ. Thêm từ từ vào hỗn hợp dung dịch chứa 5g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ và 5g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, tiếp tục lắc mạnh trong 2 giờ. Lọc tách phần kết tủa, sấy ở nhiệt độ 120°C trong 5 giờ rồi nung ở nhiệt độ 500°C trong 5 giờ.

Thực hiện quá trình trao đổi lượng chất rắn thu được ở trên với 1l dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2M trên máy lắc trong 5 giờ, lọc tách phần kết tủa đem nung ở nhiệt độ 500°C trong 5 giờ thu được hệ xúc tác $\text{La, Zn/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$ có chứa một lượng nhỏ K và Mg.

3.4. Kết quả đặc trưng tính chất vật liệu

3.4.1. Nhiễu xạ tia X

Giản đồ nhiễu xạ tia X góc rộng ($2\theta = 20 - 80^\circ$) của hệ xúc tác K, La, $\text{Zn/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$ cho các tín hiệu rất đặc trưng của cấu trúc của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ở giá trị $2\theta \sim 38,5^\circ$ và $66,5^\circ$. Ngoài ra, cũng xuất hiện một số tín hiệu nhiễu, có khả năng hình thành pha spinel ZnAl_2O_4 trên chất mang nhôm oxide tại giá trị $2\theta \sim 31^\circ, 37^\circ$ và $55,5^\circ$, các đỉnh (peak) $2\theta = 28^\circ, 30^\circ, 50^\circ, 60^\circ$ của ZrO_2 ở dạng monoclinic và orthorhombic. Việc đưa ZrO_2 nhằm tăng lực acid cho hệ xúc tác [4].

3.4.2. Hấp phụ và giải hấp N_2 xác định diện tích bề mặt và phân bố mao quản

Đường hấp phụ - giải hấp đẳng nhiệt N_2 của 2 hệ vật liệu xúc tác $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và K, La, $\text{Zn/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$. Tổng diện tích bề mặt theo phương pháp BET của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ là $316\text{m}^2/\text{g}$ và kích thước mao quản tập trung ở vùng 12nm. Tổng diện tích bề mặt theo phương pháp BET của của K, La, $\text{Zn/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$ là $235\text{m}^2/\text{g}$ và kích thước mao quản tập trung ở vùng 11nm.

3.4.3. Hấp phụ và giải hấp NH_3 theo chương trình nhiệt độ (TPD- NH_3)

Giản đồ giải hấp phụ NH_3 theo chương trình nhiệt độ TPD - NH_3 xuất hiện 3 peak tương ứng với quá trình giải hấp NH_3 xảy ra ở các nhiệt độ: 206°C; 379°C; 513°C chứng tỏ vật liệu có cả 3 loại tâm acid mạnh, trung bình và yếu với nồng độ khá lớn.

Bảng 1 cho thấy mẫu xúc tác chứa chủ yếu tâm có lực acid trung bình và mạnh.

3.4.4. Hấp phụ và giải hấp CO_2 theo chương trình nhiệt độ (TPD- CO_2)

Giản đồ giải hấp phụ CO_2 theo chương trình nhiệt độ TPD- CO_2 xuất hiện 3 đỉnh tương ứng với quá trình giải hấp CO_2 ở các nhiệt độ: 220°C; 382°C và 490°C. Vật liệu chứa chủ yếu tâm bazơ mạnh và trung bình.

Sự có mặt Al, Zr, S trong hệ xúc tác vừa làm xuất hiện tâm acid mạnh tương ứng với nhiệt độ giải hấp NH_3 ở 513°C, vừa tăng lực của tâm Lewis và Bronsted. Mặt khác, sự có mặt của K và Mg (Bảng 2) làm xuất hiện tâm bazơ mạnh tương ứng với nhiệt độ giải hấp CO_2 ở 490°C đã tạo ra được hệ xúc tác acid - bazơ. Sự phù hợp của lực acid - bazơ còn được kiểm chứng bằng tính chất của chúng trong phản ứng ester hóa chéo dầu mỡ động thực vật trong điều kiện êm dịu [3].

Bảng 1. Dữ liệu TPD- NH_3 của xúc tác $\text{La, Zn/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$

Nhiệt độ cao nhất (°C)	Thể tích NH_3 (mL/g)	Lực acid
206	14,95	Yếu
379	99,79	Trung bình
513	15,03	Mạnh

Bảng 2. Dữ liệu TPD- CO_2 của xúc tác $\text{La, Zn/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$

Nhiệt độ cao nhất (°C)	Thể tích CO_2 (mL/g)	Lực bazơ
220	37,88	Yếu
382	80,67	Trung bình
490	17,20	Mạnh

Bảng 3. Kết quả phân tích phổ EDX của mẫu $\text{La, Zn/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$

Số lần	Thành phần các nguyên tố (%)									Tổng (%) khối lượng
	O	Mg	Al	S	N	K	Zn	Zr	La	
1	51,66	0,73	38,94	0,96	0,74	1,34	1,39	4,08	0,16	100
2	51,71	0,69	39,14	0,90	0,89	1,34	1,21	4,01	0,11	100
3	50,70	0,82	40,34	0,93	0,84	1,39	1,14	3,72	0,12	100
4	51,61	0,64	38,36	1,10	1,02	1,38	1,01	4,76	0,12	100

3.5. Phản ứng ester chéo hóa dầu jatropha

3.5.1. Xác định chỉ số acid tự do

Chỉ số acid tự do của các mẫu dầu jatropha được xác định bằng phương pháp chuẩn độ sử dụng KOH trong ethanol, với chỉ thị phenolphthalein. Các mẫu được tiến hành 3 lần để lấy kết quả trung bình. Kết quả cho thấy, mẫu jatropha có chỉ số acid tự do cao 3,08mg KOH/1g dầu. Thành phần các acid béo được xác định qua thành phần methyl ester bằng GC-MS, trong đó: tetradecanoic acid: 0,91%; 9-hexadecenoic acid: 1,36%; hexadecanoic acid: 18,25%; 9,12 - octa decadienoic acid: 23,37%; 9 - octadecenoic acid: 46,8% và octadecanoic acid: 9,31%.

3.5.2. Xây dựng quy trình chế tạo biodiesel công nghệ gián đoạn quy mô 0,5l/mẻ

- Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình ester chéo hóa:

Phản ứng ester chéo hóa dầu jatropha sử dụng hệ xúc tác chế tạo được thực hiện trong bình phản ứng bằng inox dung tích 3l có hệ gia nhiệt và bảo ôn nhiệt. Hệ phản ứng kèm theo khuấy cơ và sinh hàn để thực hiện phản ứng ở áp suất khí quyển. Mỗi mẫu phản ứng được tiến hành với tỷ lệ thể tích dầu jatropha/methanol là 1:3 và 1:4 tương ứng với tỷ lệ mol là 1:75 và 1:100 (hay 0,5l dầu/1,5l methanol và 0,5l dầu/2,0l methanol). Lượng xúc tác được lấy theo tỷ lệ khối lượng là 1:5 so với khối lượng của dầu. Nhiệt độ phản ứng là 65°C. Sản phẩm phản ứng sau khi tinh chế được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí - khối phổ (GC-MS) để đánh giá độ tinh khiết. Hiệu suất phản ứng được đánh giá bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) và đánh giá nhanh bằng thể tích hỗn hợp methyl ester thu được. Kết quả nghiên cứu thể hiện ở Bảng 5 và 6.

Các mẫu sản phẩm được phân tích thành phần sản phẩm methyl ester bằng phương pháp GC-MS. Các mẫu

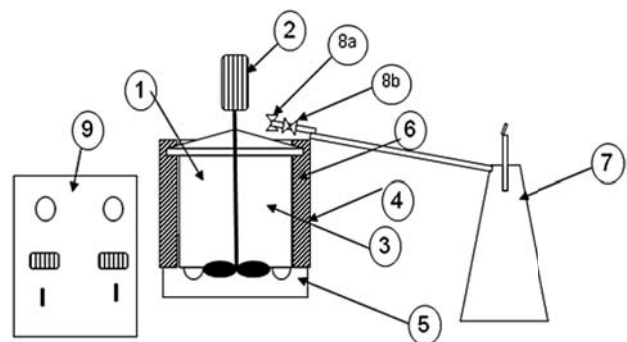
Bảng 5. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol methanol/dầu jatropha (thời gian phản ứng là 4 giờ)

Ký hiệu	Tỷ lệ thể tích methanol/dầu	V _{methyl ester} (l)	Hiệu suất chuyển hóa (%)
MJ1	3 : 1	0,44	96,9
MJ2	4 : 1	0,45	99,1 (theo phương pháp HPLC)

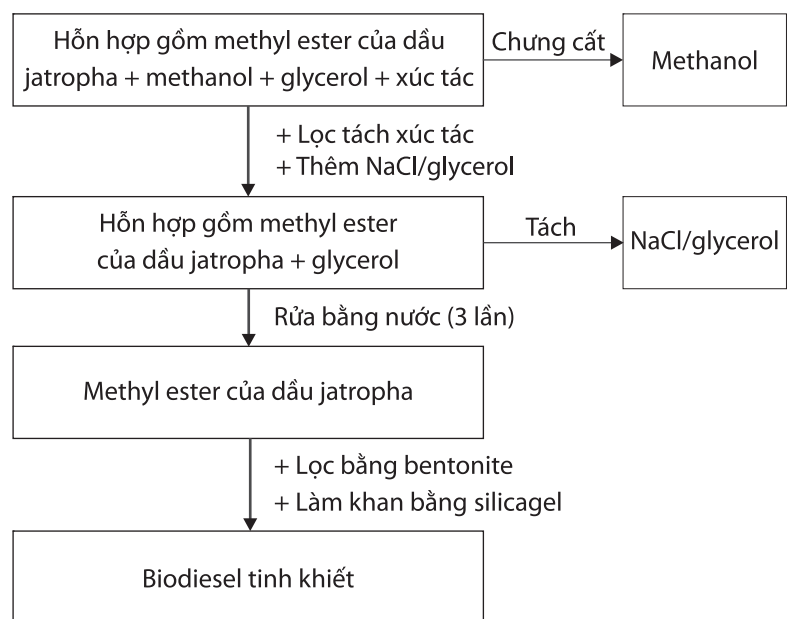
Bảng 6. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng ester chéo hóa

Ký hiệu	Thời gian phản ứng	V _{methyl ester} (l)	Hiệu suất chuyển hóa (%)
MJ21	3 giờ	0,41	90,3
MJ22	4 giờ	0,45	99,1
MJ23	5 giờ	0,45	99,1

- 1: Thiết bị phản ứng
- 2: Mô tơ khuấy
- 3: Trục cánh khuấy
- 4: Vỏ gia nhiệt
- 5: Bếp từ có gia nhiệt
- 6: Sinh hàn nước
- 7: Bình thu hồi sản phẩm
- 8: Van
- 9: Tủ điều khiển nhiệt độ



Hình 2. Sơ đồ quy trình công nghệ gián đoạn chế tạo B100 từ nguyên liệu dầu jatropha



Hình 3. Sơ đồ quy trình xử lý sản phẩm

có hiệu suất 99,1%, sản phẩm methyl ester của các acid béo trong dầu đạt tinh khiết hóa học, sắc ký đồ GC-MS có đường nền phẳng, thành phần methyl ester của acid béo chứa nối đôi khoảng gần 70% gồm methyl oleate và methyl linoleate. Các mẫu có hiệu suất 90,3% và 96,9% có chứa các monoglyceride và acid béo.

- Quy trình chế tạo biodiesel công nghệ gián đoạn quy mô 0,5l nguyên liệu dầu jatropha/mẻ:

Bảng 7. Kết quả phân tích nhiên liệu sinh học B100 từ dầu jatropha

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp thử	Mức tiêu chuẩn	Kết quả
1	Hàm lượng ester methyl acid béo (FAME)	% khối lượng	TCVN 7686 (EN14103)	96,5 (min)	
2	Hàm lượng nước và cặn	% thể tích	TCVN 7757	0,05 max)	< 0,05
3	Độ nhớt động học 40°C	mm ² /s	TCVN 3171	1,9 - 6,0	4,4
4	Hàm lượng tro sulfate	% khối lượng	TCVN 2689	0,02 max)	0,002
5	Hàm lượng lưu huỳnh	% khối lượng	TCVN 7760	0,05 max)	< 0,005
6	Trị số cetan	-	TCVN 7603	47 (min)	61,3
7	Trị số acid	mgKOH/g	TCVN 6325	0,5 (max)	< 0,05
8*	Độ ổn định oxy hóa tại 110°C	giờ	TCVN 7895	6 (min)	5,61
9	Nhiệt độ cất 90% thu hồi	°C	ASTM D 1160	360 (max)	314,3
10	Điểm vẫn đục	°C	ASTM D 2500	Báo cáo	19
11	Chỉ số iodine	g iodine/100g	TCVN 6122	120 (max)	48

Ghi chú: (*) Kết quả xác định chỉ tiêu độ ổn định oxy hóa là của B100 chưa có phụ gia chống oxy hóa

Phản ứng ester chéo hóa dầu jatropha sử dụng hệ xúc tác chế tạo được thực hiện trong bình phản ứng bằng inox dung tích 3l có hệ gia nhiệt và bảo ôn nhiệt. Hệ phản ứng kèm theo khuấy cơ học và sinh hàn để thực hiện phản ứng ở áp suất khí quyển (Hình 2).

- Quy trình phản ứng:

Nạp vào thiết bị phản ứng (1) 0,5l dầu, 2,0l methanol và 85g xúc tác, lắp sinh hàn hồi lưu (8a), bật máy khuấy (2). Gia nhiệt đến nhiệt độ 65°C (4) và (5). Thực hiện phản ứng trong 4 giờ. Sau đó xử lý sản phẩm.

- Quy trình xử lý sản phẩm:

Khi kết thúc phản ứng, đóng van của sinh hàn hồi lưu (8a) và mở van của sinh hàn thẳng (8b), tiến hành chưng cất thu hồi methanol vào bình (7). Hỗn hợp còn lại được lọc để tách xúc tác. Sản phẩm lỏng còn lại được chuyển vào phễu chiết 1l, đưa thêm 10ml glycerol đã được pha muối bão hòa để thay đổi tỉ trọng của glycerol, để yên trong 5 giờ, sau đó tách glycerol nằm ở dưới. Rửa sản phẩm 3 lần, mỗi lần bằng 200ml nước. Sản phẩm cuối được lọc và làm khan bằng bentonite hoạt hóa và silicagel (Hình 3).

Lượng methanol và glycerol được tập hợp lại và tiến hành cất đơn để thu hồi methanol sử dụng quay vòng cho các phản ứng tiếp theo.

3.5.3. Phân tích tính chất của B100

Kết quả phân tích sản phẩm B100 theo 11 chỉ tiêu thể hiện trong Bảng 7. Việc phân tích được thực hiện tại Trung tâm Tiêu chuẩn đo lường chất lượng 1 - Tổng cục Tiêu chuẩn đo lường chất lượng.

Kết quả cho thấy sản phẩm đạt 10/11 tiêu chuẩn B100 theo TCVN 7717-2007. Riêng chỉ tiêu độ ổn định oxy hóa đạt được là 5,61 giờ so với quy định là 6 giờ nên sẽ cần bổ sung phụ gia chống oxy hóa.

4. Kết luận

1. Đã xây dựng thành công quy trình tổng hợp hệ vật liệu xúc tác La, Zn/ZrO₂-Al₂O₃-SO₄²⁻ quy mô 0,5kg/mẻ;

2. Sự có mặt Al, Zr, S trong hệ xúc tác làm xuất hiện tâm acid mạnh tương ứng với nhiệt độ giải hấp NH₃ ở 513°C và sự có mặt của K và Mg làm xuất hiện tâm bazơ mạnh tương ứng với nhiệt độ giải hấp CO₂ ở 490°C là một minh chứng cho sự biến tính thành công đã tạo ra được hệ xúc tác acid - bazơ. Hệ vật liệu có mao quản tập trung ở 11nm;

3. Quy trình tổng hợp biodiesel một giai đoạn với mẫu dầu jatropha có chỉ số acid tự do 3,08mg KOH/g theo công nghệ gián đoạn quy mô 0,5l dầu jatropha/mẻ đã được xây dựng thành công. Sản phẩm được đánh giá tại Trung tâm Tiêu chuẩn đo lường chất lượng 1 - Tổng cục Tiêu chuẩn đo lường chất lượng. Kết quả cho thấy biodiesel đạt 10/11 tiêu chuẩn B100 theo TCVN 7717-2007, trừ chỉ tiêu độ ổn định oxy hóa đạt 5,61 giờ, thấp hơn so với tiêu chuẩn của B100 (6 giờ) nên sẽ cần bổ sung phụ gia chống oxy hóa.

Tài liệu tham khảo

1. Masoud Zabeti, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Mohamed Kheireddine Aroua. *Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review*. Fuel Processing Technology. June 2009; 90 (6): p. 770 - 777.

2. Dennis Y.C. Leung, Xuan Wu, M.K.H. Leung. *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. Applied Energy. 2010; 87(4): p. 1083 - 1095.
3. Camila Martins Garcia, Sergio Teixeira, Letícia Ledo Marciniuk and Ulf Schuchardt. *Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia*. Bioresource Technology. 2008; 99(14): p. 6608 - 6613.
4. N. Dizge, C. Aydiner, D.Y. Imer, M. Bayramoglu, A. Tanriseven, B. Keskinler. *Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer*. Bioresource Technology. 2009; 100(6): p. 1983 - 1991.
5. Masoud Zabeti, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Mohamed Kheireddine Aroua. *Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review*. Fuel Processing Technology. 2009; 90(6): p. 770 - 777.
6. Xuejun Liu, Huayang He, Yujun Wang, Shenlin Zhu (2007). *Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst*. Catalysis Communications. 2007; 8(7): p. 1107 - 1111.
7. Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam. *Hoàn thiện công nghệ sản xuất dầu diesel sinh học gốc (B100) từ nguồn dầu mỡ động thực vật Việt Nam bằng xúc tác dị thể trên hệ dây chuyền Pilot công suất 200 tấn/năm*. Dự án sản xuất thử nghiệm - Bộ Khoa học Công nghệ. 2012.

Preparation and characterisation of La, Zn/ZrO₂-Al₂O₃-SO₄²⁻ solid acid catalyst for transesterification of Jatropha oil for biodiesel production

Tran Thi Nhu Mai, Dang Tran Chien, Tran Thi Hong, Nguyen Van Noi
University of Science - Vietnam National University, Ha Noi

Dang Thanh Tung, Nguyen Huu Luong, Hoang Linh Lan, Le Thai Son
Vietnam Petroleum Institute

Giang Thi Phuong Ly
Ha Noi University of Science and Technology

Summary

In this research, we have successfully established a synthesis procedure for La, Zn/ZrO₂-Al₂O₃-SO₄²⁻ multi-component catalyst with the capacity of 0.5 kg/batch. The catalyst structure is characterised by advanced physical and physicochemical methods, including XRD, TPD-NH₃, TPD-CO₂, and N₂ adsorption - desorption. The presence of Al, Zr, and S creates acidic sites while that of K and Mg creates basic sites corresponding to the desorption of NH₃ at 513°C and CO₂ at 490°C. This is a clear evidence of successful preparation of acid-base catalyst. On the other hand, a batch biodiesel production process with the capacity of 0.5 l of Jatropha oil/batch has been built. The biodiesel product was shown to satisfy 10/11 specifications of B100 according to the TCVN 7717-2007 standard (The antioxidant additives should be applied to meet the requirement for oxidation stability).