

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO XÚC TÁC $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ CHO PHẢN ỨNG TỔNG HỢP METHYL ESTER, LÀM THÀNH PHẦN PHA CHẾ NHIÊN LIỆU SINH HỌC BIOKEROSENE

ThS. Vũ Đình Duy¹, ThS. Nguyễn Thị Hà², KS. Đỗ Thị Diễm Thúy³
KS. Nguyễn Thị Thanh Hải³, PGS.TS. Nguyễn Khánh Diệu Hồng³

¹Công ty CP Hóa dầu và Xơ sợi Dầu khí

²Trường Đại học Công nghiệp Tp. Hồ Chí Minh

³Đại học Bách khoa Hà Nội

Tóm tắt

Xúc tác KNO_3 mang trên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được tổng hợp bằng phương pháp ngâm tẩm, sau đó được hoạt hóa ở nhiệt độ từ 500 - 800°C. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X và phổ tán sắc năng lượng tia X cho thấy sau khi nung xúc tác, pha $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ chuyển thành $\text{K}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và đạt độ kiểm lớn nhất tại nhiệt độ 750°C. Xúc tác sau khi được dị thể hóa và hoạt hóa sẽ được sử dụng cho quá trình tổng hợp methyl ester từ dầu dừa, làm thành phần để pha chế nhiên liệu phân lực sinh học biokerosene. Bài viết phân tích các kết quả về điều kiện tối ưu cho quá trình tổng hợp.

1. Đặt vấn đề

Biokerosene được tổng hợp từ một số loại dầu thực vật vừa có tính chất tương tự như kerosene khoáng vừa giảm lượng khí phát thải gây ô nhiễm môi trường, phối trộn tốt với nhiên liệu phân lực khoáng, sẽ là nguồn thay thế cho nhiên liệu phân lực trong tương lai. Biokerosene có thể được tổng hợp qua phản ứng trao đổi ester để tạo ra các methyl ester cho nhiên liệu máy bay (có độ linh động cao tại nhiệt độ thấp và nhiệt độ sôi gần với phân đoạn kerosene). Do vậy, dầu thực vật nguyên liệu phải có mạch carbon ngắn, nhẹ (dầu dừa) hoặc nhiều liên kết bội (dầu lanh, dầu hạt cải)... Xúc tác cho quá trình trao đổi ester có thể sử dụng xúc tác đồng thể hay dị thể.

Trong quá trình tổng hợp nhiên liệu sinh học, xúc tác đồng dị thể có một số nhược điểm: quá trình tách loại xúc tác để tinh chế nhiên liệu sinh học và glycerine thu được trong quá trình phản ứng rất khó khăn, yêu cầu sử dụng nhiều nước nên sinh ra một lượng lớn nước thải độc hại cho môi trường và sinh quyển. Do đó, các xúc tác dị thể được tập trung nghiên cứu để giải quyết vấn đề này. CaCO_3 đã được sử dụng cho quá trình trao đổi ester [2], tuy nhiên hoạt tính của xúc tác thấp, để đạt hiệu suất trên 95% đòi hỏi nhiệt độ của phản ứng rất cao, gây tổn hao năng lượng. Xúc tác CaO cũng được sử dụng cho quá trình này [3] do khả năng hòa tan kém trong rượu, nhưng có nhược điểm là tính kiềm không mạnh bằng các oxide hay hydroxide của các kim loại kiềm, mặt khác CaO dù tan ít nhưng cũng gây tiêu tốn một phần xúc tác và gây khó khăn cho quá trình tinh chế sản phẩm sau phản ứng.

Để khắc phục tình trạng trên, nhóm tác giả đã tập trung lựa chọn và nghiên cứu xúc tác $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, một xúc tác dị thể có tính bazơ rất mạnh sau khi xử lý bằng quá trình nung xúc tác do hình thành dạng oxide của K. Dạng oxide này bám chắc trên bề mặt của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, không bị bong trong quá trình trao đổi ester, làm tăng khả năng tái sử dụng của xúc tác. Trạng thái pha tinh thể của xúc tác sau quá trình nung được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD), thành phần các nguyên tố được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Xúc tác sau điều chế được thử hoạt tính với dầu dừa và xác định một số điều kiện tối ưu cho quá trình tổng hợp.

2. Thực nghiệm

KNO_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CH_3OH (hãng Merck), dầu dừa được thu mua từ các cơ sở chế biến trong nước, nước cất tự sản xuất tại phòng thí nghiệm.

2.1. Tổng hợp và đặc trưng xúc tác

2.1.1. Tổng hợp xúc tác $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Xúc tác $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được tổng hợp theo phương pháp ngâm tẩm và xử lý nung để hoạt hóa.

Cần một lượng thích hợp $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ đưa vào cốc chứa. Sau đó, hòa tan KNO_3 với một lượng nước thích hợp (lượng KNO_3 được tính toán để đạt 30% khối lượng của xúc tác sau ngâm tẩm) và đưa dung dịch KNO_3 này vào cốc chứa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Hỗn hợp được khuấy đều trong 5 phút và đậy kín để trong 24 giờ. Sau quá trình ngâm tẩm, hỗn hợp

được tách nước trên bếp điện, sau đó sấy khô tại nhiệt độ 120°C trong 6 giờ và đưa vào tủ nung tại các nhiệt độ khác nhau từ 500 - 800°C trong 4 giờ. Xúc tác sau quá trình nung được đem đi đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như: XRD, SEM, EDX.

Các xúc tác khác như $\text{NaNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cũng được tổng hợp theo các điều kiện tối ưu (nung ở nhiệt độ 750°C với $\text{NaNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và nhiệt độ 450°C với $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ như trong tài liệu) để so sánh hoạt tính với xúc tác $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

2.1.2. Phương pháp phân tích đặc trưng của xúc tác

- Xác định pha tinh thể xúc tác bằng phương pháp XRD: Các mẫu được chụp phổ XRD dưới dạng bột. Phổ XRD của các mẫu nghiên cứu được ghi trên máy D8 Advance - Bruker (Liên bang Đức) tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội. Chế độ phân tích: ống phát tia X bằng Cu với bước sóng $\lambda = 1,5406\text{Å}$, điện áp 40kV, cường độ dòng điện 30mA, nhiệt độ 25°C, góc quét $2\theta = 5 - 45^\circ$, tốc độ góc quét 0,1 độ/phút.

- Nghiên cứu hình thái học xúc tác qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM): Kỹ thuật chuẩn bị mẫu để ghi ảnh SEM gồm: phân tán mẫu bằng ethanol, sấy khô, phủ một lớp mẫu lên giá đựng mẫu, tiếp theo phủ một lớp vàng rất mỏng lên bề mặt mẫu.

- Xác định thành phần pha hoạt tính của xúc tác bằng phương pháp EDX: Phổ EDX được đo trên máy Field Emission Scanning Electron Microscope S - 4800 tại Trung tâm Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Trước khi chụp, các mẫu được phân tán trong ethanol rồi nhỏ lên một mạng lưới (mắt lưới nhỏ) đường kính 2mm. Sau đó, được đặt vào nơi khô ráo hoặc sấy khô cho bay hơi hết ethanol. Mẫu được phủ một lớp rất mỏng carbon lên bề mặt đã phân tán để tăng độ tương phản. Sau đó quan sát kết quả dưới kính hiển vi.

- Xác định chế độ nung xúc tác bằng phương pháp TG/DTA: Phép đo TG-DTA được thực hiện trên máy NETZSCH STA 409 PC/PG, với tốc độ gia nhiệt 5°/phút. Mẫu được thử nghiệm trong khoảng từ nhiệt độ thường đến 1.000°C.

2.2. Nghiên cứu tạo hạt cho xúc tác

Xúc tác được tạo hạt bằng thủy tinh lỏng với hàm lượng thủy tinh lỏng là 7% tổng khối lượng. Sau khi tạo hạt, xúc tác được ép thành khuôn rồi cắt theo kích thước 1 x 1mm, để khô tự nhiên và sấy tại nhiệt độ 120°C trong 12 giờ.

2.3. Đánh giá hoạt tính của xúc tác và khảo sát các điều kiện phản ứng tối ưu

Hoạt tính xúc tác được đánh giá qua phản ứng trao đổi ester với nguyên liệu là dầu dừa để thu methyl ester. Quá trình chuyển hóa được thực hiện trong thiết bị pha lỏng gián đoạn (bình cầu ba cổ), nhiệt độ phản ứng 60°C, áp suất thường, thời gian phản ứng 6 giờ, tỷ lệ mol methanol/dầu = 15/1, hàm lượng xúc tác chiếm 5% khối lượng dầu. Trong bình ba cổ, một cổ dùng để cấm nhiệt kế để theo dõi nhiệt độ, một cổ cấm sinh hàn để hơi methanol bay lên ngưng tụ trở lại thiết bị phản ứng, cổ còn lại để nạp xúc tác, methanol, nguyên liệu dầu dừa. Sau đó, cân chính xác khối lượng xúc tác cho vào bình phản ứng, cho thêm methanol vào bình, đậy kín cổ bình để tránh hơi methanol bay ra ngoài. Tiến hành khuấy trộn gia nhiệt 10 phút để hoạt hóa xúc tác, cho 100ml dầu dừa đã xử lý vào bình phản ứng, nâng nhiệt độ lên nhiệt độ cần khảo sát và bắt đầu tính thời gian phản ứng.

Sau phản ứng, để nguội hỗn hợp, lọc tách xúc tác. Đưa toàn bộ hỗn hợp sang phễu chiết và phân thành hai lớp: lớp trên chủ yếu là methyl ester; lớp dưới chứa glycerine tạo ra trong phản ứng ester hóa, methanol dư sau phản ứng, xà phòng tạo ra trong quá trình phản ứng, một ít methyl ester bị cuốn theo. Lớp trên được lọc rửa bằng nước ấm (50 - 70°C). Nếu trong quá trình rửa có sự hình thành nhũ bền giữa methyl ester và nước thì phá nhũ bằng dung dịch nước muối (NaCl) nóng 10%. Sau đó tách nước ở nhiệt độ 120°C, sử dụng cân phân tích để xác định lượng methyl ester thu được. Lớp dưới đem chưng ở nhiệt độ 80°C để thu lượng methanol dư. Hỗn hợp sau chưng để nguội được tách làm 2 lớp và đưa vào phễu chiết. Lớp trên chủ yếu là methyl ester bị cuốn theo. Lớp dưới là glycerine. Tách lớp dưới thu hồi glycerine, do có lẫn một phần xà phòng tạo ra trong phản ứng nên glycerine được trung hòa bằng acid. Sau đó dùng thiết bị tách pha để tách các acid béo tạo thành và pha glycerine. Dung dịch chứa glycerine được chưng cất trong tháp chưng tại nhiệt độ 120°C để đạt được glycerine có độ tinh khiết cao.

Độ chuyển hóa của phản ứng theo hàm lượng methyl ester được tính theo công thức sau:

$$C = \frac{m_{ME} \times C_{ME} \times m_{dầu}}{M_{ME} \times M_{dầu} \times 3}$$

Trong đó:

m_{ME} , $m_{dầu}$: Khối lượng sản phẩm và khối lượng nguyên liệu, g;

C_{ME} : Hàm lượng methyl ester có trong sản phẩm;

M_{ME} , $M_{dầu}$: Khối lượng phân tử trung bình của methyl ester và của dầu;

Hệ số 3 xuất hiện trong phương trình vì mỗi phân tử glycerite tạo ra 3 phân tử methyl ester.

Độ chuyển hóa của phản ứng theo lượng glycerine tạo thành được tính theo công thức sau:

$$C = \frac{m_{gly} \times M_{dầu}}{92 \times m_{dầu}}$$

Trong đó:

$m_{dầu}$: Khối lượng dầu đem đi phản ứng, g;

$M_{dầu}$: Khối lượng phân tử trung bình của dầu thực vật;

m_{gly} : Khối lượng glycerine thu được;

92: Khối lượng phân tử của glycerine.

2.4. Nghiên cứu tái sử dụng và tái sinh xúc tác

Quy trình tái sinh xúc tác được thực hiện như sau: Lọc tách xúc tác ra khỏi hệ phản ứng, sau đó rửa sạch bằng nước cất rồi bằng cồn công nghiệp. Sấy xúc tác ở nhiệt độ 120°C trong 5 giờ và nung tại nhiệt độ 600°C trong 3 giờ để đốt cháy hoàn toàn các tạp chất hữu cơ bám dính trên bề mặt xúc tác. Xúc tác sau khi tái sinh được tiếp tục thử hoạt tính với các điều kiện tương tự như các phản ứng tổng hợp ban đầu.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu lựa chọn xúc tác

Trên thế giới, đã có nghiên cứu chế tạo xúc tác bazơ rắn đi từ các tiền chất là các muối dễ phân hủy ở nhiệt độ cao như các hợp chất muối nitrate của kim loại kiềm, kiềm thổ... [1]. Các muối này sau quá trình phân hủy ở nhiệt độ cao sẽ tạo thành các dạng oxide bazơ kiềm (Na_2O , K_2O ...), mang tính bazơ rất mạnh nên có khả năng xúc tác rất tốt cho quá trình trao đổi ester. Các xúc tác dạng này được di thể hóa bằng cách mang trên chất mang Al_2O_3 . Sau quá trình nung hoạt hóa, tâm bazơ tạo thành sẽ bám dính trên bề mặt chất mang, để không bị bong trong quá trình phản ứng. Ngoài ra, Al_2O_3 có cấu trúc mao quản thông thoáng nên khuếch tán tốt các cấu tử cổng kênh như các phân tử dầu, tăng diện tích tiếp xúc giữa nguyên liệu và xúc tác, thúc đẩy phản ứng xảy ra nhanh hơn. Nhóm tác giả đã chọn các muối nitrate kim loại như $NaNO_3$, KNO_3 , $Ca(NO_3)_2$ được chế tạo và hoạt hóa, sau đó thử hoạt tính với phản ứng trao đổi ester để chọn ra loại xúc tác ưu việt nhất cho quá trình tổng hợp.

Khảo sát hiệu suất tổng hợp methyl ester từ dầu dừa trên 3 loại xúc tác $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$, $NaNO_3/\gamma-Al_2O_3$, $Ca(NO_3)_2/\gamma-Al_2O_3$ để tìm ra loại xúc tác tốt nhất cho phản ứng trao đổi ester. Điều kiện phản ứng như sau: nhiệt độ phản ứng 60°C, thời gian phản ứng 6 giờ, tỷ lệ methanol/dầu = 15/1. Kết quả thu được thể hiện trong Bảng 1.

Kết quả cho thấy xúc tác $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ cho hoạt tính tổng hợp methyl ester cao nhất trong cùng điều kiện phản ứng do dựa vào lực bazơ của pha hoạt tính tạo thành sau quá trình nung. Lực bazơ sắp xếp theo thứ tự sau: $K_2O > Na_2O > CaO$ đúng với thứ tự lực bazơ các oxide của các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn. Tâm hoạt tính có lực bazơ càng cao, khả năng xúc tiến phản ứng trao đổi ester càng lớn, do vậy nhóm tác giả đã chọn xúc tác $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ cho phản ứng tổng hợp methyl ester để pha chế tạo nhiên liệu sinh học biokerosen từ dầu dừa.

Sự lựa chọn trên phù hợp với kết quả về độ bazơ bằng chất chỉ thị Hammett của các xúc tác (Bảng 2).

Nhóm tác giả cũng khảo sát hàm lượng KNO_3 tối ưu mang trên xúc tác. Nghiên cứu được thực hiện với các điều kiện phản ứng như trên, các xúc tác có hàm lượng KNO_3 là 20%, 25%, 30% và 35% mang trên chất mang với cùng nhiệt độ nung 750°C (Bảng 3).

Kết quả cho thấy, khi hàm lượng KNO_3 tăng dần, hàm lượng pha hoạt tính cũng tăng theo làm đẩy nhanh tốc độ và độ chuyển hóa phản ứng (đến 30%). Tuy nhiên, nếu hàm lượng KNO_3 tiếp tục tăng cao sẽ khiến các mao quản của $\gamma-Al_2O_3$ không còn đủ không gian để chứa các tâm hoạt tính. Do vậy, pha này có xu hướng nằm trên bề mặt tạo thành đa lớp và sau lần phản ứng đầu tiên, pha này bị bong ra và tan vào hỗn hợp sản phẩm xảy ra quá trình xà phòng hóa, gây khó khăn cho khuấy trộn và giảm mạnh hiệu suất tổng hợp trong lần tái sử dụng sau đó. Kết quả thực nghiệm cho thấy với xúc tác nhận định có bong pha hoạt tính nhóm tác giả thấy có vẩn đục do xảy ra phản ứng xà phòng hóa.

Do vậy, nhóm tác giả đã chọn xúc tác có hàm lượng 30% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ để khảo sát các đặc trưng hóa lý và sử dụng cho phản ứng trao đổi ester.

Bảng 1. Hiệu suất thu methyl ester với các loại xúc tác khác nhau

Xúc tác	Độ nhớt sản phẩm tại 40°C (cSt)	Hiệu suất methyl ester (%)	Nhận xét về pha hoạt tính
$KNO_3/\gamma-Al_2O_3$	2,75	93,0	K_2O
$NaNO_3/\gamma-Al_2O_3$	3,36	89,8	Na_2O
$Ca(NO_3)_2/\gamma-Al_2O_3$	4,02	85,5	CaO

Bảng 2. Kết quả đo độ bazơ của các xúc tác nitrate kim loại mang trên chất mang Al_2O_3 (đã nung ở $450^\circ C$) khi sử dụng các chất chỉ thị Hammet

Xúc tác sau xử lý nung	Chất chỉ thị (khoảng đổi màu)	Độ bazơ đo được	Kết luận về tính bazơ
Al_2O_3	Bromothymol xanh (< 7,2)	$H_+ < 7,2$	Hầu như không có
$NaNO_3/Al_2O_3$	2,4-Dinitroaniline (15) và 4-Nitroaniline (18,4)	$15 < H_+ < 18,4$	Mạnh (hoạt tính cao)
KNO_3/Al_2O_3	2,4-Dinitroaniline (15) và 4-Nitroaniline (18,4)	$15 < H_+ < 18,4$	Rất mạnh (hoạt tính rất cao)
$Ca(NO_3)_2/Al_2O_3$	Phenolphthalein (9,3) và 2,4-Dinitroaniline (15)	$9,3 < H_+ < 15$	Trung bình

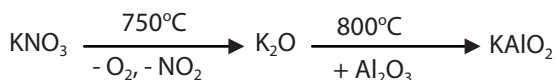
3.2. Nghiên cứu sự biến đổi pha hoạt tính của xúc tác 30% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$

3.2.1. Nghiên cứu thành phần pha bằng phổ XRD

Để xác định pha hoạt tính của xúc tác sau khi nung, nhóm tác giả đã sử dụng phương pháp XRD. Giản đồ XRD của xúc tác được đo với các mẫu trước và sau khi nung tại các nhiệt độ khác nhau (Hình 1).

Kết quả trên Hình 1 cho thấy, mẫu xúc tác $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ trước khi nung xuất hiện các peak (đỉnh) đặc trưng cho KNO_3 tại các góc $2\theta = 23,9^\circ, 29,5^\circ, 34,0^\circ \dots$ và các peak đặc trưng cho $\gamma-Al_2O_3$ tại các góc $2\theta = 33,2^\circ, 39,4^\circ \dots$. Tuy nhiên, sau quá trình nung ở nhiệt độ $750^\circ C$, mẫu xúc tác chỉ còn giữ các peak đặc trưng cho $\gamma-Al_2O_3$ và không còn các peak đặc trưng cho KNO_3 . Thay vào đó là các peak đặc trưng cho pha tinh thể của K_2O tại các góc $2\theta = 34,5^\circ, 38,5^\circ, 49,2^\circ \dots$. Chính pha tinh thể của K_2O có tính bazơ rất cao là pha hoạt tính cho quá trình trao đổi ester [1]. Tăng nhiệt độ nung lên $800^\circ C$ làm cho cấu trúc xúc tác tiếp tục bị thay đổi do quá trình phản ứng giữa K_2O và chất mang $\gamma-Al_2O_3$ tạo ra $KAlO_2$ với các peak đặc trưng tại các góc $2\theta = 32,5^\circ, 38,1^\circ \dots$ [1].

Sự tạo thành K_2O và $KAlO_2$ trong quá trình nung xúc tác như sau:

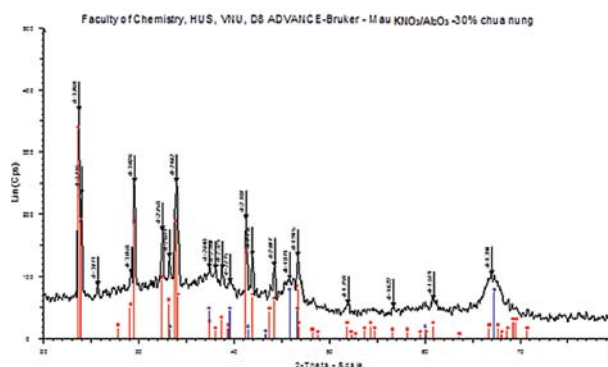


Như vậy, quá trình nung có thể tạo ra nhiều pha tinh thể khác nhau như K_2O hay $KAlO_2$ tùy vào nhiệt độ nung. Tại nhiệt độ nung từ $800^\circ C$ trở lên, pha aluminate chiếm ưu thế do K_2O có khả năng phản ứng với chính chất mang. $KAlO_2$ cũng là một chất có tính bazơ tương đối mạnh (yếu hơn K_2O) và quá trình tạo thành aluminate làm cho cấu trúc của chất mang bị sập khung.

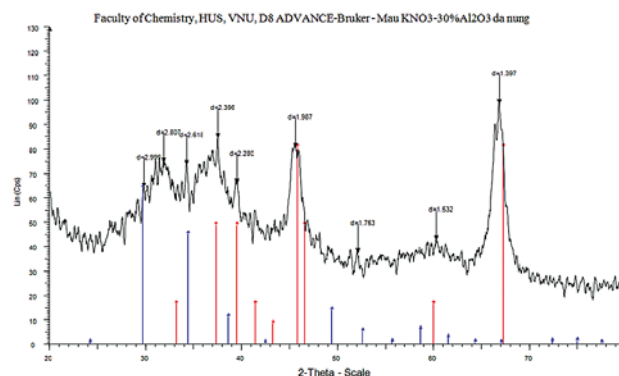
Hình 3 cho thấy chỉ còn một số peak đặc trưng cho pha $KAlO_2$, còn lại gần như vô định hình. $KAlO_2$ trong quá trình phản ứng có xu hướng hòa tan vào hỗn hợp phản ứng để hoạt động như một xúc tác đồng thể [1]. Chỉ tại nhiệt độ nung $750^\circ C$, pha hoạt tính K_2O tạo thành mà không phá hủy cấu trúc mao quản chất mang, nên có khả năng bám

Bảng 3. Khảo sát hàm lượng pha hoạt tính tối ưu của xúc tác

Xúc tác	Độ nhớt sản phẩm lần đầu tại $40^\circ C$ (cSt)	Hiệu suất methyl ester lần đầu (%)	Hiệu suất methyl ester lần sau (%)
20% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$	3,52	88,2	84,3
25% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$	3,12	91,6	87,5
30% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$	2,75	93,0	90,3
35% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$	3,00	92,0	80,2



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của xúc tác $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ trước khi nung



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của xúc tác $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ sau khi nung ở nhiệt độ $750^\circ C$

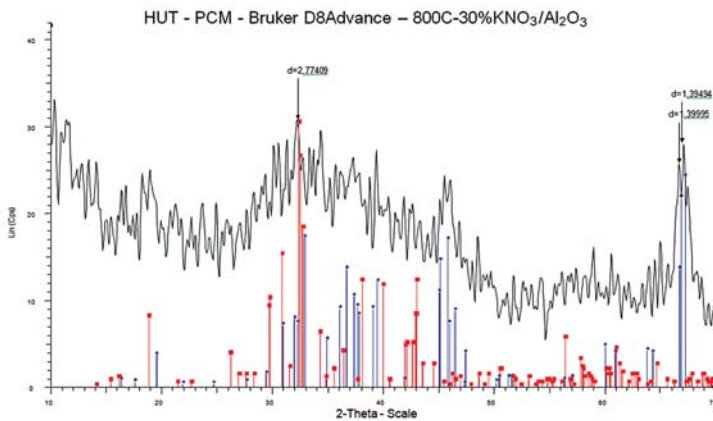
đính chắc trên thành mao quản trong cũng như bề mặt ngoài của chất mang, không bị bong trong quá trình phản ứng. Do đó, nhiệt độ nung tốt nhất của xúc tác là $750^\circ C$, hiệu suất thu methyl ester đạt trên 90%. Sự biến đổi pha hoạt tính theo nhiệt độ nung xúc tác được chứng minh rõ hơn trên giản đồ phân tích nhiệt TG/TGA [7].

3.2.2. Xác định nhiệt độ nung xúc tác thích hợp bằng giản đồ phân tích nhiệt TG/TGA

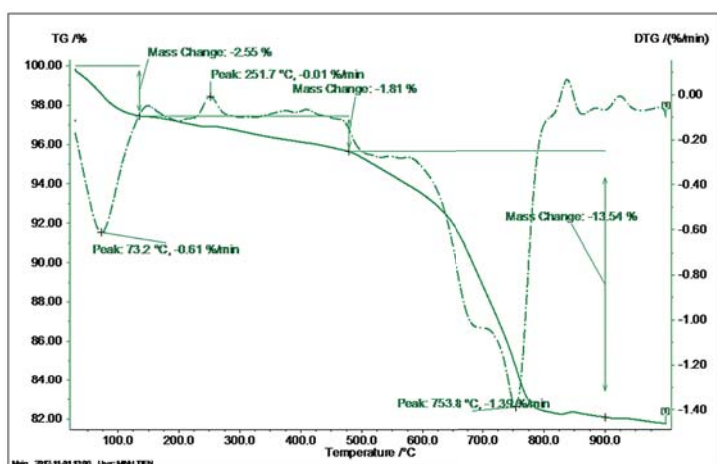
Giản đồ phân tích nhiệt của xúc tác 30% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ được thể hiện trên Hình 4.

Kết quả phân tích nhiệt cho thấy, ở khoảng nhiệt độ thấp (dưới 125°C) đặc trưng cho quá trình mất nước vật lý của vật liệu với khối lượng vật liệu giảm 2,55% cùng với sự thu nhiệt của đường DTG. Trong khoảng nhiệt độ từ 125°C - 500°C, khối lượng của vật liệu giảm nhẹ, do quá

trình phân hủy muối nitrate (KNO_3) thành muối nitrite (KNO_2) nhưng tốc độ phân hủy chậm (chỉ giảm khoảng 1,81% khối lượng). Trong khoảng nhiệt độ cao (từ 500°C đến gần 800°C) diễn ra quá trình phân hủy đặc biệt để tạo pha hoạt tính K_2O với tốc độ rất nhanh, đặc trưng là đường thu nhiệt rất mạnh và độ giảm khối lượng lớn (13,54%) có đỉnh tại nhiệt độ 753,8°C. Tuy nhiên, khi nhiệt độ nung tăng lên trên 800°C, khối lượng mẫu gần như không thay đổi nhưng vẫn có hiệu ứng tỏa nhiệt nhỏ có đỉnh tại nhiệt độ 830°C, đặc trưng cho phản ứng giữa K_2O và $\gamma-Al_2O_3$ tạo thành $KAlO_2$. Vì vậy, để giảm thiểu khả năng tạo thành $KAlO_2$ và tạo được nhiều pha hoạt tính K_2O nhất có thể, nhiệt độ nung thích hợp được xác định là 750°C (gần với đỉnh thu nhiệt nhất).



Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X của xúc tác $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ được nung ở nhiệt độ 800°C

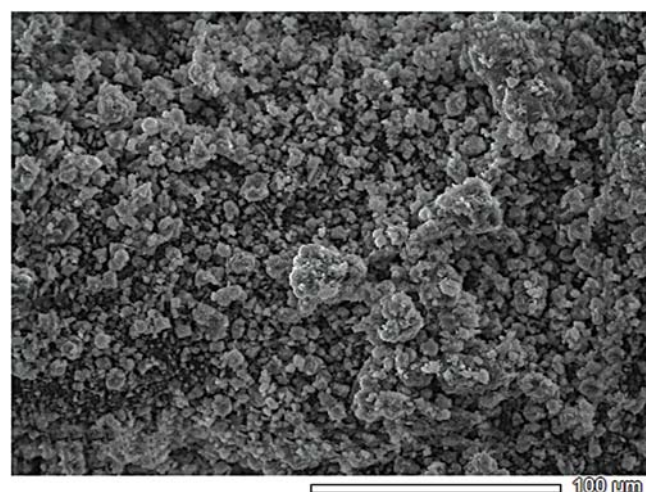
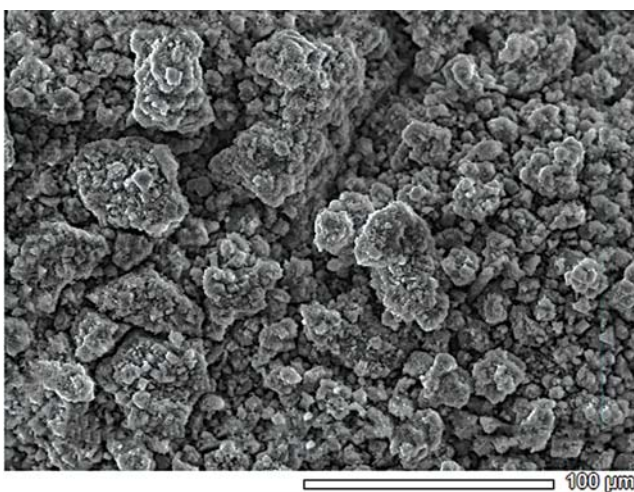


Hình 4. Giản đồ phân tích nhiệt TG/TGA của xúc tác 30% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$

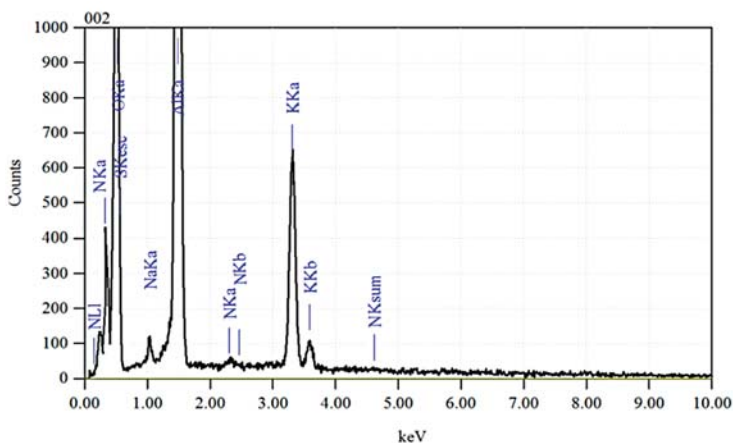
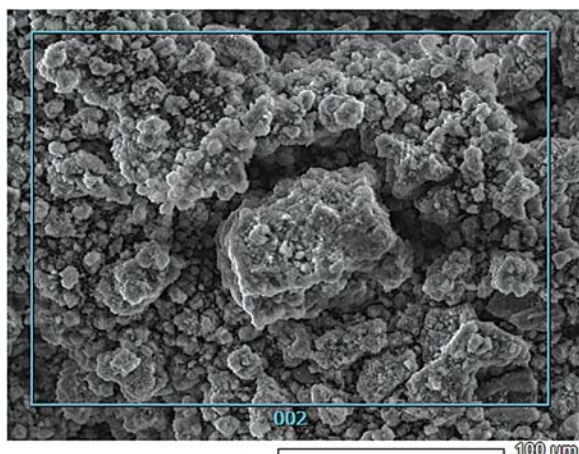
3.2.3. Khảo sát hình thái học của xúc tác qua ảnh SEM trước và sau khi nung

Theo kết quả nhiễu xạ tia X, xúc tác trước và sau quá trình nung có sự biến đổi về pha hoạt tính. Ảnh SEM thể hiện sự biến đổi hình thái học của xúc tác trước và sau quá trình nung.

Kết quả trên ảnh SEM cho thấy: với mẫu xúc tác $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ chưa nung, các tinh thể KNO_3 có kích thước khá lớn (hạt to nhất cỡ khoảng 40µm) và không đồng đều bám trên bề mặt chất mang $\gamma-Al_2O_3$. Sau khi nung tại nhiệt độ 750°C, quá trình phân hủy xảy ra hoàn toàn, để lại các đám hạt K_2O trên bề mặt chất mang. Các hạt tinh thể này có kích thước nhỏ và đồng đều hơn nhiều so với KNO_3 ban đầu, đồng thời phân tán tốt trên bề mặt $\gamma-Al_2O_3$. Hiện tượng này do sau khi nung, hoạt tính của xúc tác tăng và các tâm hoạt tính bazơ mạnh



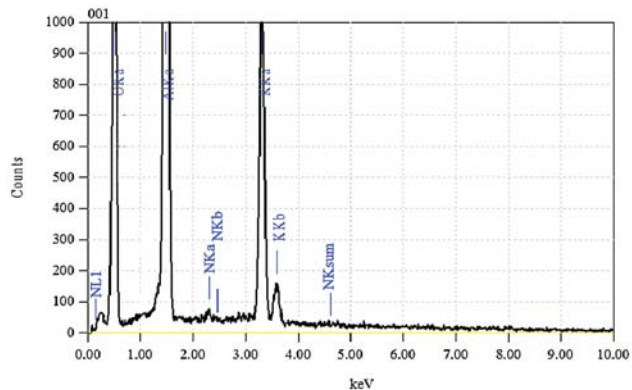
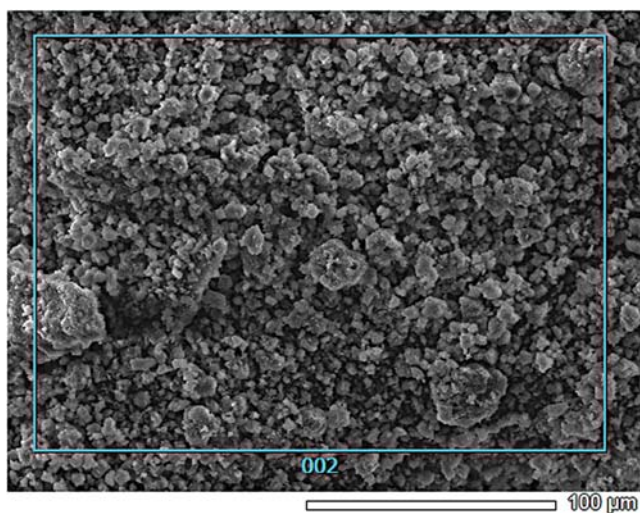
Hình 5. Ảnh SEM của xúc tác 30% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ trước (a) và sau (b) khi nung tại nhiệt độ 750°C



Hình 6. Ảnh SEM và phổ EDX của xúc tác 30% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ khi chưa nung

Bảng 4. Kết quả EDX mẫu 30% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ chưa nung tại các vùng khác nhau

Số lần	Thành phần các nguyên tố (%)				Tổng (% khối lượng)
	O	N	Al	K	
1	48,73	3,91	36,37	10,99	100
2	47,35	4,15	36,83	11,67	100
3	47,95	4,21	36,61	11,23	100
4	46,96	4,16	37,32	11,56	100



Hình 7. Ảnh SEM và phổ EDX của xúc tác 30% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ sau khi nung tại nhiệt độ 750°C

bám dính chặt trên bề mặt chất mang, hạn chế hiện tượng hòa tan các tâm hoạt tính vào trong môi trường phản ứng nên tăng số lần tái sử dụng của xúc tác.

3.2.4. Xác định thành phần nguyên tố trong xúc tác bằng phổ EDX

Phương pháp EDX đã được nhóm tác giả sử dụng để nghiên cứu thành phần nguyên tố có trong xúc tác, từ đó chứng minh sự phân hủy KNO_3 trong quá trình nung và xác định chính xác hàm lượng muối ngậm tẩm trên xúc tác. Kết quả ảnh SEM và phổ EDX thể hiện trong các Hình 6, 7 và Bảng 4, 5, 6.

Từ các kết quả ở Bảng 4 có thể tính toán ngược lại hàm lượng pha hoạt tính theo thành phần nguyên tố.

Theo kết quả EDX, xúc tác khi chưa nung mang 30% KNO_3 trên chất mang thì thu được 29,43%, giảm không đáng kể so với hàm lượng ban đầu. Sau khi nung xúc tác, hàm lượng N còn lại rất nhỏ so với trước khi nung. Điều này chứng tỏ KNO_3 đã chuyển hầu hết sang K_2O và chỉ còn 1,37% hàm lượng tồn tại ở dạng KNO_2 . Hàm lượng K có trong xúc tác gần như phù hợp với hàm lượng KNO_3 cần tẩm lên chất mang. Kết quả đo tại các vùng khác nhau cho thấy pha hoạt tính tạo thành trên chất mang với độ đồng đều cao, phân tán tốt.

Kết quả đo EDX, SEM tại các vùng khác nhau cũng cho thấy pha hoạt tính tạo thành trên chất mang có kích thước hạt nhỏ với độ đồng đều cao, phân tán tốt, khác hẳn so với xúc tác chưa nung.

3.3. Khảo sát sơ bộ hoạt tính của xúc tác 30% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$

Xúc tác $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ được thử hoạt tính trước và sau khi nung với nguyên liệu cho phản ứng là dầu dừa được đánh giá qua sự giảm độ nhớt. Kết quả thể hiện trong Bảng 7.

Kết quả thử hoạt tính chỉ ra rằng, xúc tác $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ chưa nung hoàn toàn không có hoạt tính với phản ứng trao đổi ester. Do KNO_3 là muối trung tính (không có tính bazơ hay acid) nên không có khả năng xúc tác cho phản ứng, còn $\gamma-Al_2O_3$ có tính acid rất yếu nên cũng không có khả năng thúc đẩy phản ứng trao đổi ester. Xúc tác chưa nung không có hoạt tính và trong quá trình phản ứng còn tạo hệ huyền phù với dầu nguyên liệu nên rất khó lắng tách và tinh chế. Hiện tượng này do độ nhớt của sản phẩm cao hơn chút ít so với nguyên liệu ban đầu. Với xúc tác được nung tại nhiệt độ $500^\circ C$, do KNO_3 chưa phân hủy hết thành K_2O mà vẫn còn một lượng KNO_3 chưa phân hủy nên làm giảm số lượng các tâm hoạt tính có hiệu quả của quá trình trao đổi ester, dẫn đến hiệu suất chuyển hóa không cao.

Khi nung tới nhiệt độ $800^\circ C$, tuy KNO_3 đã phân hủy hoàn toàn nhưng lại tạo thành pha $KAlO_2$. Pha này tuy cũng có hoạt tính cao nhưng lại tan ngay trong hệ phản ứng làm hiệu suất tái sử dụng giảm rõ rệt mặc dù hiệu suất lần đầu phản ứng rất cao. Chỉ với xúc tác được nung tại $750^\circ C$ là nhiệt độ thích hợp cho quá trình phân hủy gần như hoàn toàn KNO_3 tạo thành K_2O (chỉ còn lại một lượng nhỏ KNO_2 vẫn chưa tạo $KAlO_2$), cho hoạt tính cao nhất, K_2O bám dính chặt trên bề mặt chất mang nên hiệu suất tái sử dụng giảm không đáng kể. Vậy xúc tác $30\% KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ sau khi nung tại nhiệt độ $750^\circ C$ là xúc tác phù hợp nhất cho quá trình

tổng hợp methyl ester từ dầu dừa, làm cơ sở cho quá trình pha chế tạo nhiên liệu phản lực sinh học biokerosene.

3.4. Khảo sát quá trình phản ứng và phân tích tính chất sản phẩm biokerosene

Một số tính chất của nguyên liệu được nêu trong Bảng 8.

Dầu dừa có chỉ số acid thấp (3,88) hoàn toàn phù hợp cho phản ứng trao đổi ester với xúc tác bazơ rắn dị thể. Ngoài ra, nguyên liệu này có thành phần chủ yếu là các gốc acid béo mạch ngắn nên thuận lợi cho việc pha chế nhiên liệu phản lực do có nhiệt trị cao, độ nhớt thấp. Nhóm tác giả đã tiến hành khảo sát các hoạt tính để rút ra các điều kiện tối ưu cho phản ứng.

Sản phẩm biokerosene tổng hợp từ dầu dừa được đem đi đặc trưng bằng phương pháp sắc ký khí - khối phổ (GC - MS) để xác định thành phần các gốc acid béo trong sản phẩm, từ đó xác định được tổng hàm lượng methyl ester có trong hỗn hợp. Kết quả GC - MS cho thấy có sự xuất hiện rất nhiều peak có thời gian lưu đặc trưng cho các methyl ester của các loại acid béo có trong dầu dừa. Trong đó, các peak đặc trưng cho các ester có hàm lượng lớn nhất là: methyl caprylate tại thời gian lưu 8,69 phút (6,54%), methyl caprate tại thời gian lưu 12,25 phút (7,72%), methyl laurate tại thời gian lưu 15,6 phút (30,01%), methyl myristate tại thời gian lưu 18,46 phút (20,37%), methyl palmitate tại thời gian lưu 21,18 phút (13,76%), methyl oleate tại thời gian lưu 22,90 phút (11,45%), methyl stearate tại thời gian lưu 23,13 phút (7,73%), một ester của acid béo mạch rất ngắn như methyl hexanonate (0,51%), ngoài ra còn nhiều methyl ester khác với hàm lượng nhỏ. So sánh với phổ khối chuẩn trong thư viện của máy sắc ký - khối phổ cho thấy các peak của methyl ester tổng hợp được từ dầu dừa có độ trùng lặp so với mẫu chuẩn từ 91 - 99%. Điều này chứng tỏ quá trình tổng hợp biokerosene là rất đáng tin cậy.

Theo Bảng 11, tổng hàm lượng các methyl ester trong sản phẩm biokerosene từ dầu dừa là 99,52%. Trong đó, thành phần của các methyl ester có một dải rộng từ các ester có mạch carbon rất ngắn (như C_8, C_{10}), mạch carbon trung bình (như C_{14}, C_{16}, C_{18}), đến các ester có mạch

Bảng 5. Kết quả EDX mẫu $30\% KNO_3/Al_2O_3$ sau khi nung tại nhiệt độ $750^\circ C$ tại các vùng khác nhau

Số lần	Thành phần các nguyên tố (%)				Tổng (% khối lượng)
	O	N	Al	K	
1	43,36	0,23	43,29	13,12	100
2	42,31	0,25	44,35	13,09	100
3	43,13	0,21	43,68	12,98	100

Bảng 6. Hàm lượng pha hoạt tính của mẫu $30\% KNO_3/Al_2O_3$ theo phổ EDX

Xúc tác khi chưa nung	
Hàm lượng KNO_3 (%)	29,43
Xúc tác sau khi nung ở nhiệt độ $750^\circ C$	
Hàm lượng KNO_3 (%)	0
Hàm lượng KNO_2 (%)	1,37
Hàm lượng K_2O (%)	15,77

Bảng 7. Kết quả khảo sát hoạt tính của xúc tác $30\% KNO_3/\gamma-Al_2O_3$

Nhiệt độ nung xúc tác	Độ nhớt của nguyên liệu tại $40^\circ C$ (cSt)	Độ nhớt lần đầu của methyl ester thu được tại $40^\circ C$ (cSt)	Hiệu suất methyl ester (%)	Nhận xét về pha hoạt tính chính
Chưa nung	28,34	29,02	0	KNO_3
$500^\circ C$	28,34	5,03	80	KNO_3 và K_2O
$750^\circ C$	28,34	2,75	93	K_2O
$800^\circ C$	28,34	3,70	87	$KAlO_2$

Bảng 8. Các tính chất đặc trưng của dầu dừa

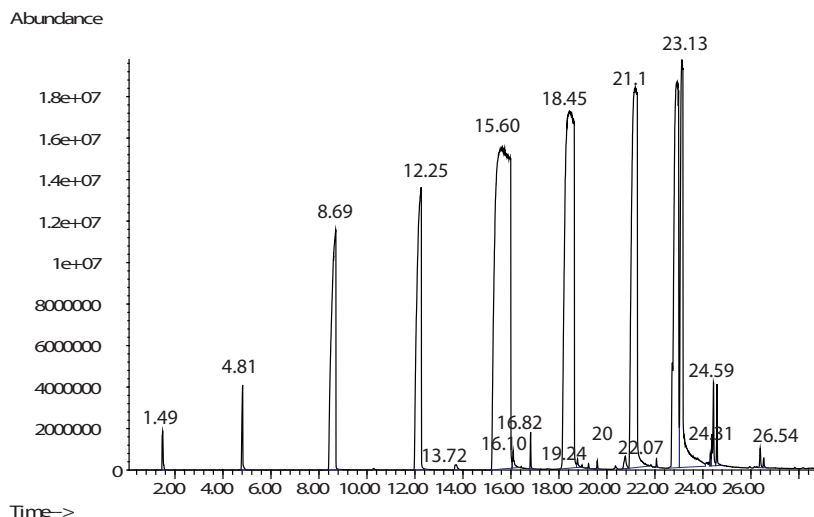
TT	Các chỉ tiêu	Phương pháp đo	Dầu dừa
1	Tỷ trọng	ASTM D1298	0,9263
2	Chỉ số acid (mg KOH/g)	ASTM D664	3,88
3	Chỉ số iodine (g I ₂ /100mg)	prEN-14111	10
4	Độ nhớt tại 40°C (cSt)	ASTM D445	28,34
5	Chỉ số xà phòng (mg KOH/g)	ASTM D464	250
6	Peroxide, meq/kg		3
7	Nhiệt độ chảy (°C)		25
8	Độ ẩm (%)		0,05
9	Tạp chất bay hơi tại 105°C		0,15
10	Màu		Trắng đục
11	Mùi		Đặc trưng

Bảng 9. Kết quả khảo sát các điều kiện tổng hợp methyl ester từ dầu dừa

Nhiệt độ (°C)	Giá trị	40	50	60	64	70
	Hiệu suất (%)		68,9	79,8	87,6	93
Thời gian (giờ)	Giá trị	4	6	8	10	12
	Hiệu suất (%)	64,4	79,8	90,5	93	92,5
Hàm lượng xúc tác (%)	Giá trị	3	4	5	6	3
	Hiệu suất (%)	87,9	92,7	93	92,5	87,9
Tốc độ khuấy (vòng/phút)	300	400	500	600	700	300
	69,7	82,8	92,1	93	93,35	69,7
Tỷ lệ mol methanol/dầu	Giá trị	6/1	7/1	10/1	15/1	
	Hiệu suất (%)	70,8	78,89	93	93,34	

Bảng 10. Tổng hợp các điều kiện tối ưu cho quá trình tổng hợp methyl ester

Chỉ tiêu kỹ thuật	Thông số
Hàm lượng KNO ₃ trong xúc tác tối ưu (%)	30
Lượng dầu (ml)	100
Hàm lượng xúc tác (% khối lượng dầu)	5
Thời gian phản ứng (giờ)	10
Tốc độ khuấy trộn (vòng/phút)	600
Tỷ lệ mol methanol/dầu dừa	10/1
Nhiệt độ phản ứng (°C)	64
Nhiệt độ nung xúc tác (°C)	750



Hình 8. Sắc ký đồ của sản phẩm biokerosene từ dầu dừa

carbon cao (như C₂₀, C₂₂ với hàm lượng rất nhỏ). Thành phần gốc acid này phù hợp với thành phần các gốc acid trong dầu dừa. Với những loại dầu thực vật khác, số nguyên tử carbon trong gốc acid thường lớn hơn 16, làm cho độ nhớt của các methyl ester thu được khá cao (4 - 6cSt tại nhiệt độ 40°C). Độ nhớt này đáp ứng tốt các chỉ tiêu kỹ thuật cho nhiên liệu diesel. Tuy nhiên, nhiên liệu phản lực cần phải có độ nhớt thấp hơn nhiều. Chính các methyl ester có mạch carbon thấp làm cho nhiên liệu biokerosene thu được cho độ nhớt rất thấp, đáp ứng được các chỉ tiêu kỹ thuật khi pha chế với kerosene khoáng làm nhiên liệu phản lực.

Kết quả trên cho thấy biokerosene tổng hợp được gần đạt tiêu chuẩn kerosene khoáng (nhiệt trị thấp hơn). Do vậy, cần được pha trộn với kerosene khoáng và một số phụ gia để đảm bảo chất lượng nhiên liệu.

3.5. Nghiên cứu tạo hạt và tái sử dụng xúc tác

Xúc tác dạng bột có hoạt tính cao đối với phản ứng trao đổi ester nhưng có nhược điểm: pha hoạt tính K₂O chưa thật sự bám dính chặt trên bề mặt chất mang, vì vậy sau một số lần tái sử dụng sẽ giảm mạnh hoạt tính do quá trình rửa trôi; độ bền cơ học của xúc tác không cao, dễ bị vỡ nhỏ trong quá trình khuấy trộn. Hơn nữa trong phản ứng, một phần xúc tác không lắng được gây thất thoát, khó lọc rửa sản phẩm. Do đó, cần phải tạo hạt cho xúc tác.

Trong các tác nhân có thể tạo hạt, thủy tinh lỏng là một chất kết dính rất tốt và có tính bazơ nên vừa không gây giảm hoạt tính xúc tác, vừa tăng độ bền cơ học cho xúc tác, tăng số lần tái sử dụng nên tăng hiệu quả sử dụng xúc tác. Quá trình nghiên cứu tạo hạt được thực hiện với nhiều hàm lượng thủy tinh lỏng và kích thước hạt khác nhau và sau ép đùn, sấy khô tạo hạt dạng viên cốm hình trụ. Kết quả thu được thể hiện trong các Bảng 13, 14.

Bảng 11. Thành phần acid béo trong hỗn hợp methyl ester từ dầu dừa theo kết quả GC - MS

TT	Thời gian lưu, phút	Cấu trúc	Tên acid	Công thức	Thành phần %
1	4,81	C6:0	Hexanoic	C ₆ H ₁₂ O ₂	0,51
2	8,69	C8:0	Caprylic	C ₈ H ₁₆ O ₂	6,54
3	12,25	C10:0	Capric	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	7,72
4	13,72	C11:0	Undecanoic	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	0,08
5	15,60	C12:0	Lauric	C₁₂H₂₂O₂	30,01
6	16,82	C13:0	Tridecanoic	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	0,14
7	18,46	C14:0	Myristic	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	20,37
8	19,60	C15:0	Pentadecanoic	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0,04
9	21,18	C16:0	Palmitic	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	13,76
10	22,07	C17:0	Heptadecanoic	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,03
11	22,90	C18:1	Oleic	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	11,45
12	23,13	C18:0	Stearic	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	7,73
13	24,44	C14:0	Tetradecanoic, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl) methylester	C ₁₆ H ₃₂ O ₄	0,61
14	24,59	C20:0	Eicosanoic	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0,35
15	26,39	C16:0	Hexadecanoic, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl) methylester	C ₁₈ H ₃₆ O ₄	0,12
16	26,54	C22:0	Docosanoic	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	0,06

Bảng 12. Đánh giá các chỉ tiêu chính của methyl ester và kerosene Jet-A1

Chỉ tiêu kỹ thuật	Phương pháp kiểm tra	Methyl ester	Kerosene khoáng
Nhiệt trị (MJ/kg)	ASTM D2015	40,342	43,124
Chiều cao ngọn lửa không khói (mm)	ASTM D 1322	76	≥ 25
Chỉ số acid (mg KOH/g)	ASTM D664	0,3	
Chỉ số iodine (g I ₂ /100mg)	Pr EN-14111	25	
Độ nhớt (cSt)	ASTM D445	2,75	≤ 6
Nhiệt độ chớp cháy (°C)	ASTM D93-94	130	≥ 38
Ăn mòn tấm đồng, loại	ASTM D130	1a	≤ 1
Cặn carbon (% khối lượng)	ASTM D4530	0,02	
Tổng hàm lượng ester (%)		99,52	

Có thể thấy, hàm lượng thủy tinh lỏng và kích thước hạt có ảnh hưởng lớn đến hoạt tính của xúc tác sau quá trình tạo hạt. Khi hàm lượng thủy tinh lỏng quá nhỏ, hỗn hợp chưa đạt được độ dẻo cần thiết cho quá trình ép đùn, các tâm hoạt tính chưa có đủ chất kết dính để liên kết với chất mang thì dù hiệu suất phản ứng cao cũng không thích hợp cho quá trình chế tạo xúc tác do tính đồng đều kém. Tuy nhiên, khi hàm lượng thủy tinh lỏng quá cao (lên đến 10%) làm cho hỗn hợp quá nhão, các hạt xúc tác sau khi tạo thành bị biến dạng trong quá trình bay hơi nước tự nhiên.

Chất kết dính quá nhiều sẽ che phủ một phần bề mặt tiếp xúc giữa các tâm bazơ và nguyên liệu làm giảm hoạt tính của xúc tác. Nhóm tác giả xác định với hàm lượng thủy tinh lỏng thích hợp là 8%, hoạt tính của xúc tác sau tạo hạt gần như tương đương với xúc tác bột, nhưng có ưu điểm vượt trội là tăng khả năng tái sử dụng và tái sinh, dễ lọc rửa và tách xúc tác ra khỏi khối phản ứng.

Khi kích thước hạt xúc tác quá nhỏ, tuy hiệu suất của phản ứng không giảm nhiều nhưng rất khó cho quá trình tạo hạt đồng đều. Vì vậy, mục đích của quá trình tạo kích thước cho hạt là tạo được kích thước lớn nhất mà vẫn không làm giảm hiệu suất của phản ứng. Với kích thước hạt xúc tác quá lớn, quá trình tiếp xúc giữa các tâm hoạt tính với chất phản ứng không tốt do bề mặt riêng giảm nên giảm hiệu suất quá trình. Khảo sát đã đưa ra kích thước hạt tốt nhất là 1 × 1 mm (hình trụ).

Trên cơ sở đó, nhóm tác giả đã đưa ra các kết quả để so sánh hiệu quả của xúc tác trước và sau quá trình tạo hạt.

Kết quả Bảng 15 cho thấy, xúc tác sau khi tạo hạt cho số lần tái sử dụng rất lớn (7 lần), hơn hẳn so với xúc tác trước khi tạo hạt (3 lần). Kết quả này chứng minh khi cho thêm thủy tinh lỏng vào xúc tác, khả năng kết dính của pha hoạt tính với chất mang và với chính mạng lưới của chất kết dính tăng lên đáng kể. Điều này làm giảm thất thoát pha hoạt tính sau mỗi lần tái sử dụng nên duy trì

hoạt tính của xúc tác trong thời gian dài. Ngoài ra, thủy tinh lỏng có tính kiềm, nên sau khi tạo hạt cũng phần nào tăng tính kiềm cho xúc tác dị thể.

Từ các kết quả thu được, nhóm tác giả đã lựa chọn hệ xúc tác 30% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ (16% $K_2O/\gamma-Al_2O_3$), hàm lượng chất kết dính thủy tinh lỏng 8% khối lượng, kích thước hạt xúc tác hình trụ kích thước 1 x 1mm để làm xúc tác cho quá trình trao đổi ester tạo nhiên liệu sinh học biokerosene từ dầu dừa.

3.6. Kết quả tái sử dụng xúc tác

Quá trình tái sử dụng chỉ có thể thực hiện đến một số lần nhất định, sau đó xúc tác sẽ giảm mạnh hoạt tính nên không còn thích hợp cho quá trình tổng hợp. Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến sự giảm hoạt tính của xúc tác, trong đó nguyên nhân quan trọng nhất là do dầu thực vật, các mono, diglyceride chưa chuyển hóa bám dính lên bề mặt xúc tác, che phủ các tâm hoạt tính. Khi số lần tái sử dụng ít, methanol đưa vào có thể rửa trôi phần lớn các loại chất che phủ này, nhưng khi chúng tích tụ nhiều thì methanol cũng không thể rửa sạch được. Đó là lúc xúc tác cần phải tái sinh để khôi phục hoạt tính. Khảo sát quá trình tái sinh xúc tác đưa ra các kết quả như trong Bảng 16 và Hình 9.

Như vậy có thể thấy, xúc tác sau tái sinh vẫn có hoạt tính cao đối với quá trình trao đổi ester, số lần tái sử dụng nhiều chứng tỏ khả năng lưu giữ pha hoạt tính khi tạo hạt bằng thủy tinh lỏng rất tốt.

4. Kết luận

1. Xúc tác $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ đã được tổng hợp bằng phương pháp ngâm tẩm, đồng thời xác định được đặc trưng của xúc tác bằng các phương pháp XRD, SEM, EDX, TG-DTG. Qua đó chứng minh trong quá trình nung xúc tác đã xảy ra hiện tượng biến đổi pha hoạt tính mang trên chất mang từ KNO_3 thành các dạng như KNO_2 , K_2O hay $KAlO_2$ tùy vào nhiệt độ nung. Xác định được nhiệt độ nung tối ưu là 750°C, hầu hết tạo ra pha hoạt tính là K_2O có khả năng xúc tác rất tốt cho quá trình trao đổi ester. Xúc tác sau khi nung không những cho hoạt tính cao mà còn có độ phân tán rất tốt.

2. Hoạt tính của xúc tác đã được đánh giá qua quá trình trao đổi ester tại các nhiệt độ khác nhau, sử dụng nguyên liệu dầu dừa, cho kết quả tốt nhất đối với mẫu xúc tác 30% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ (tức 16% $K_2O/\gamma-Al_2O_3$) tại nhiệt độ nung 750°C. Khảo sát tìm ra được các điều kiện tối ưu cho phản ứng tổng hợp biokerosene là: nhiệt độ 64°C, thời gian phản ứng 10 giờ, hàm lượng xúc tác 5% khối lượng, tỷ lệ mol methanol/dầu là 10/1 và tốc độ khuấy trộn là 600 vòng/phút. Hiệu suất phản ứng đạt tới 93%, hàm lượng methyl ester có trong sản phẩm lên tới trên 99% chứng tỏ độ tin cậy cao của phương pháp tổng hợp. Thành phần các gốc acid béo có trong nguyên liệu cũng như sản phẩm đã chứng minh dầu dừa và biokerosene gồm chủ yếu là các methyl ester có gốc acid mạch ngắn, thuận lợi cho việc pha chế tạo nhiên liệu phản lực do có nhiệt trị cao và độ nhớt thấp.

Bảng 13. Ảnh hưởng của hàm lượng thủy tinh lỏng đến quá trình tạo hạt xúc tác

Hàm lượng thủy tinh lỏng (%)	Hiệu suất methyl ester (%)	Khả năng tạo hạt
2	91,8	Hỗn hợp rất cứng, khó ép đùn, hạt không đồng đều
4	91,9	Hỗn hợp rất cứng, khó ép đùn, hạt không đồng đều
6	92,3	Hỗn hợp vẫn cứng, hạt không đều
8	92,1	Ép đùn rất tốt, hạt đồng đều
10	90,1	Hỗn hợp quá nhão, tạo hạt không tốt

Bảng 14. Ảnh hưởng của kích thước hạt hình trụ đến hiệu suất tạo methyl ester

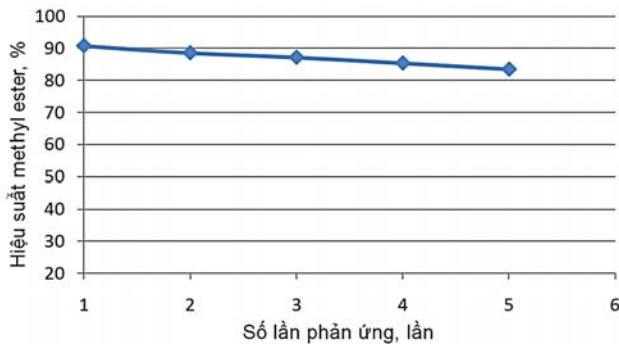
Kích thước hạt (mm cao x mm đường kính)	Hiệu suất methyl ester (%)	Cảm quan về khả năng tách và lọc rửa
0,4 x 0,4	91,8	Lâu lắng, lắng không hết, hạt xúc tác vụn, không đồng đều
0,6 x 0,6	91,9	Lâu lắng, lắng không hết, hạt xúc tác vụn, không đồng đều
0,8 x 0,8	92,3	Hạt xúc tác không đồng đều
1 x 1	92,1	Dễ lọc rửa, hạt xúc tác bền, rất đồng đều
1,2 x 1,2	90,1	Dễ lọc rửa, hạt xúc tác bị bào mòn một phần

Bảng 15. So sánh hiệu quả của xúc tác 30% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ dạng bột và dạng hạt

TT	Số lần phản ứng	Hiệu suất tạo methyl ester của xúc tác dạng bột (%)	Hiệu suất tạo methyl ester của xúc tác dạng hạt (%)
1	Lần 1	93	92,1
2	Lần 2	90,3	91,2
3	Lần cuối	82,1 (lần 3)	84,6 (lần 7)

Bảng 16. Kết quả thử hoạt tính và tái sử dụng xúc tác

TT	Số lần phản ứng	Hiệu suất methyl ester (xúc tác tái sinh), (%)
1	Lần 1	90,8
2	Lần 2	88,6
3	Lần cuối	83,5 (lần 5)



Hình 9. Hiệu suất tạo methyl ester theo số lần phản ứng

3. Xúc tác 30% $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ đã được tạo hạt bằng chất kết dính thủy tinh lỏng 8%, xúc tác sau tạo hạt cho hoạt tính tương đương với xúc tác bột chưa tạo hạt nhưng lại có khả năng tái sử dụng nhiều hơn xúc tác dạng bột. Ngoài ra, xúc tác sau tạo hạt có độ bền cơ học và tỷ trọng cao, dễ dàng lắng tách khỏi hỗn hợp sản phẩm sau phản ứng.

4. Xúc tác được tái sinh bằng phương pháp rửa với dung môi công nghiệp và nung tại nhiệt độ 600°C, xúc tác sau tái sinh vẫn cho hoạt tính rất cao với khả năng tái sử dụng tốt.

Tài liệu tham khảo

1. Sita Benjapornkulaphong, Chawalit Ngamcharussrivichai, Kunchana Bunyakiat. Al_2O_3 - supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. Chemical Engineering Journal. 2009; 145: p. 468 - 474.
2. G.J.Suppes, K.Bockwinkel, S.Lucas, J.B.Botts, M.H.Mason, J.A.Heppert. Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils. Journal of the America Oil Chemists' Society. 2001; 78: p. 139 - 146.
3. S.Gryglewicz. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. Bioresource Technology 1999; 70: p. 249 - 253.
4. Pham Xuan Phuong, John Olsen, John Page. An experimental strategy for the manufacture of aviation fuel. The University of New South Wales. 2010.
5. Colin J.Campbell. The coming oil crisis. Multi-Science Publishing Company and Petroconsultants S.A. Brentwood. 1997.
6. U.S. Geological Surveys. USGS reassesses potential world petroleum resources: oil estimates up, gas down. 119 National Centre. 2000.
7. Eli S.Freeman. The kinetics of the thermal decomposition of sodium nitrate and of the reaction between sodium nitrite and oxygen. The Journal of Physical Chemistry. 1956; 60(11): p. 1487 - 1493.

Study on preparation of $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ catalyst for the synthesis of methyl ester used as a component for biokerosene blend

**Vu Dinh Duy¹, Nguyen Thi Ha², Do Thi Diem Thuy³,
Nguyen Thi Thanh Hai³, Nguyen Khanh Dieu Hong³**

¹Petrovietnam Petrochemical and Textile Fiber Joint Stock Company

²Industrial University of Ho Chi Minh City

³Ha Noi University of Science and Technology

Summary

Gamma aluminum oxide ($\gamma-Al_2O_3$) supported potassium nitrate (KNO_3) was synthesised through impregnation method to form a solid catalyst. The material was then calcined at 500 - 800°C to study the decomposition of KNO_3 on its surface. X-ray Diffraction (XRD) and Energy Dispersive X-ray (EDX) were applied to determine phase type of the catalyst which showed that there was a transformation from $KNO_3/\gamma-Al_2O_3$ phase to $K_2O/\gamma-Al_2O_3$ phase with an extreme increase in basic strength at 750°C. This heterogeneous catalyst was used to synthesise biofuel from coconut oil. Optimal conditions for trans-esterification reaction were also studied.