

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP BIODIEZEL TỪ DẦU ĐẬU NÀNH TRÊN XÚC TÁC NaOH/MgO

Đến Tòa soạn 3-7-2007

NGUYỄN VĂN THANH, BÙI CÔNG MẠNH, ĐINH THỊ NGỌ, ĐÀO VĂN TUỒNG

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

SUMMARY

There is an increasing interest in many countries to research suitable alternative fuels that are environmental friendly. Biodiesel is one of them. Biodiesel has been synthesized on MgO catalyst activated by NaOH. This catalyst system is prepared by loading NaOH on MgO in an identified ratio. After finding out the best catalyst sample, some parameters such as reaction time, reaction temperature etc. have been studied for optimizing the reaction.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Biodiezel là nhiên liệu sinh học nhằm thay thế cho nhiên liệu diesel khoáng đang ngày càng cạn kiệt.

Trước đây, người ta thường sản xuất biodiezel trên xúc tác đồng thể KOH, NaOH. Tuy nhiên, xúc tác này có nhược điểm lớn là không tái sử dụng được, tốn nhiều năng lượng trong quá trình tách sản phẩm, giảm hiệu quả kinh tế và gây ô nhiễm môi trường. Để khắc phục nhược điểm trên, chúng tôi đã tiến hành dị thể hóa xúc tác, bằng cách tạo ra loại xúc tác NaOH/MgO. Với xúc tác này cho hiệu suất tổng hợp biodiezel cao, có thể tái sử dụng và tái sinh xúc tác nhiều lần, dễ dàng lọc tách sản phẩm, cho hiệu quả kinh tế cao, hạn chế ô nhiễm môi trường.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tiến hành điều chế xúc tác NaOH/MgO

MgO điều chế từ các nguồn: $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$, $Mg(NO_3)_2$ được nung ở cùng $1000^\circ C$. Cách nung: lần lượt lấy 100 gam $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$, $Mg(NO_3)_2$ cho vào 3 bát sứ và đưa vào

lò nung. Sau đó, gia nhiệt lò nung từ từ đến $1000^\circ C$ và duy trì nhiệt độ này suốt trong quá trình nung. Sau 4 giờ, tắt lò nung, lấy bát nung ra và cho ngay vào bình hút ẩm để nguội. MgO thu được bằng các nguồn này là tốt nhất vì cho độ tinh khiết rất cao.

Xúc tác MgO có hoạt tính thấp, vì vậy, chúng tôi đã tiến hành hoạt hóa xúc tác MgO bằng NaOH: Lấy 20 g NaOH hoà tan trong 100 ml nước, tiếp tục hoà trộn đều với 80 g MgO, để trong 24 giờ. Sau đó cô cạn hỗn hợp đến hết nước và nung ở $400^\circ C$ trong thời gian 4 giờ ta thu được xúc tác NaOH/MgO.

2. Tổng hợp biodiezel trên xúc tác NaOH/MgO

Quá trình tổng hợp biodiezel được thực hiện trong bình cầu 3 cổ, dung tích 250 ml có sinh hàn hồi lưu. Hệ thống được đặt trên thiết bị gia nhiệt có khuấy từ. Cho xúc tác và dầu đậu nành vào bình phản ứng, gia nhiệt đến $40^\circ C$ tiếp tục cho metanol vào. Nâng nhiệt độ của bình phản ứng lên nhiệt độ phản ứng $60^\circ C$ và giữ trong suốt thời gian phản ứng.

Sau phản ứng thu sản phẩm bằng cách lọc tách xúc tác, metanol dư, glyxerin, dầu chưa phản ứng.

3. Tái sinh xúc tác

Xúc tác sau khi lọc tách khỏi sản phẩm, tiếp tục cho vào bình phản ứng và tiến hành phản ứng như trên. Tái sử dụng xúc tác đến khi hiệu suất tổng hợp biodiezel dưới 50% thì dừng.

Xúc tác sau khi tái sử dụng nhiều lần, hoạt tính giảm đi rất nhiều. Vì vậy, chúng tôi tái sinh bằng cách đưa thêm 5% NaOH về khối lượng và tiếp tục đem nung ở 400°C trong 4 giờ.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Ảnh hưởng của nguồn nguyên liệu điều chế MgO

Nhằm tìm ra MgO tốt nhất cho quá trình điều chế xúc tác NaOH/MgO. Chúng tôi đã tiến hành điều chế từ các nguồn khác nhau: $MgCO_3$, $Mg(NO_3)_2$, $Mg(OH)_2$, MgO có bán trên thị trường với độ tinh khiết trên 98%. Sau đó cùng được nung ở nhiệt độ 1000°C.

Đánh giá hoạt tính của MgO thông qua hiệu suất tổng hợp biodiezel với các điều kiện sau: dầu nành 100 ml, metanol 30 ml, lượng xúc tác 2 gam, nhiệt độ phản ứng 60°C, thời gian phản ứng 5 giờ. Kết quả được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nguồn nguyên liệu đến hiệu suất biodiezel

Nguồn điều chế MgO	Hiệu suất biodiezel, %
$MgCO_3$	10,3
$Mg(NO_3)_2$	10
$Mg(OH)_2$	11
MgO trên thị trường	9,7

Từ bảng số liệu ta nhận thấy MgO được điều chế từ $Mg(OH)_2$ có hoạt tính cao nhất, do vậy nguồn này được chọn làm nguyên liệu để điều chế xúc tác NaOH/MgO.

2. Ảnh hưởng của hàm lượng NaOH đến hiệu suất tổng hợp biodiezel

Chúng tôi đã đưa NaOH lên MgO theo các

hàm lượng khác nhau: 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, sau đó đem nung ở 400°C trong thời gian 4 giờ.

Kiểm tra hoạt tính xúc tác thông qua hiệu suất phản ứng tổng hợp biodiezel với điều kiện: 30 ml metanol, 100 ml dầu đậu nành, 2 g xúc tác, nhiệt độ phản ứng 60°C, tốc độ khuấy 600 vòng/phút, thời gian phản ứng 5 giờ. Kết quả được đưa ra ở bảng 2.

Bảng 2: Ảnh hưởng của hàm lượng NaOH đến hiệu suất biodiezel

Hàm lượng chất hoạt hóa (%NaOH)	Hiệu suất biodiezel, %
0	9
10	60
15	72
20	85
25	92
30	98

Từ bảng 2 nhận thấy, hàm lượng NaOH càng nhiều thì hiệu suất biodiezel thu được càng lớn, nồng độ tối ưu NaOH là 30%-đạt hiệu suất chuyển hóa 98%.

Đánh giá độ bám dính của NaOH trên MgO, chúng tôi đã tiến hành tái sử dụng xúc tác vừa sử dụng ở trên, số liệu đưa ra ở bảng 3.

Bảng 3: Ảnh hưởng hàm lượng NaOH tới chất lượng xúc tác khi tái sử dụng

Hàm lượng NaOH, %	Hiệu suất biodiezel, %
0	8
10	55
15	67
20	75
25	75
30	75

Như vậy mặc dù tăng hàm lượng NaOH lên MgO nhưng hiệu suất tổng hợp biodiesel khi tái sử dụng xúc tác không tăng, khi tăng hàm lượng NaOH thì một phần NaOH sẽ bị bong ra trong quá trình phản ứng, và như vậy hiệu suất tổng hợp biodiesel khi sử dụng xúc tác lần đầu tăng là do NaOH dư bám dính không bền trên bề mặt MgO, điều đó chứng tỏ hàm lượng NaOH tối ưu là 20%.

3. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung xúc tác đến hiệu suất biodiesel

Khi đưa 20% NaOH/MgO và đem đi nung ở các nhiệt độ khác nhau đã kiểm tra hoạt tính xúc tác bằng phản ứng tổng hợp biodiesel với điều kiện phản ứng như trên, kết quả thể hiện trên bảng 4.

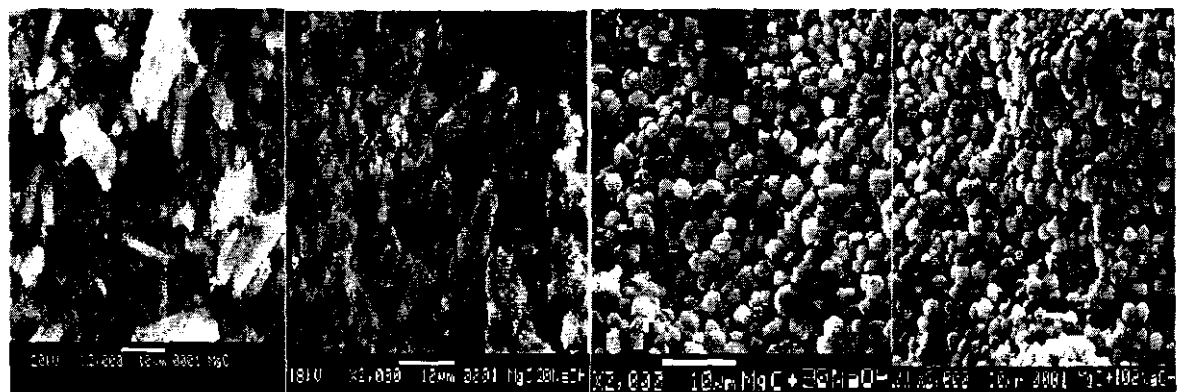
Từ bảng 4 nhận thấy, nhiệt độ nung tốt nhất

là 400°C. Tại nhiệt độ này hiệu suất biodiesel là cao nhất.

Để kiểm tra về sự tối ưu của xúc tác 20% NaOH/MgO chúng tôi đã chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (ảnh SEM) các xúc tác với hàm lượng NaOH khác nhau (hình 1).

Bảng 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung xúc tác đến hiệu suất biodiesel

Nhiệt độ nung, °C	Hiệu suất biodiesel, %
100	10
200	22
300	65
400	75
500	75



a-100%MgO b-20% NaOH/MgO c-30%NaOH/MgO d-100%NaOH

Hình 1: Ảnh SEM của các mẫu xúc tác khác nhau

Qua ảnh SEM ta nhận thấy, tinh thể MgO hình que (hình 4a). Khi đưa NaOH (với hàm lượng < 20%) lên trên MgO thì toàn bộ NaOH bị thiêu kết trên bề mặt MgO. Trên hình 4b ta thấy các tinh thể NaOH bám đều xung quanh tinh thể MgO, tăng hàm lượng NaOH lên trên 30% thì một phần tinh thể NaOH sẽ thiêu kết chồng lên nhau theo từng lớp (hình 4c) giống như ảnh của NaOH 100% (hình 4d) và các tinh thể NaOH này sẽ bị bong ra trong quá trình phản ứng và mất đi khi rửa sản phẩm lần 1, làm

giảm hoạt tính xúc tác khi tái sử dụng. Như vậy, hàm lượng NaOH đưa lên MgO 20% là tốt nhất.

Khi đưa 20% NaOH lên MgO và nung ở nhiệt độ 400°C thì toàn bộ NaOH bị chảy mềm và khi hạ nhiệt độ xuống thì hầu hết NaOH sẽ kết dính lên trên MgO bằng lực thiêu kết. Lực thiêu kết này rất bền vững và NaOH không bị rơi ra trong quá trình phản ứng.

4. Ảnh hưởng hàm lượng xúc tác

Lấy cùng một xúc tác 20% NaOH/MgO để

thực hiện phản ứng với lượng xúc tác khác nhau, các điều kiện phản ứng: 100 ml dầu nành, 30 ml metanol, thời gian phản ứng 5 giờ, tốc độ khuấy trộn 600 vòng/phút. Kết quả thu được thể hiện ở bảng 5.

Mặc dù tăng hàm lượng xúc tác nhưng hiệu suất biodiesel thu được hầu như không tăng, so sánh hiệu quả kinh tế mang lại chúng tôi thấy lượng xúc tác 2 g là tốt nhất.

Bảng 5: Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất biodiesel

Lượng xúc tác, g	Hiệu suất biodiesel, %
1,5	70
2	85
2,5	86
3	87,5

5. Ảnh hưởng thời gian phản ứng

Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất tổng hợp biodiesel, ta thực hiện phản ứng với các thời gian khác nhau. Các thông số khác giữ nguyên: 100 ml dầu nành, 30 ml metanol, nhiệt độ phản ứng 60°C, tốc độ khuấy trộn 600 vòng/phút, lượng xúc tác sử dụng 2 gam.

Bảng 6: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất biodiesel

Thời gian phản ứng, h	Hiệu suất biodiesel, %
2	60
3	72
4	80
5	85
6	86
7	87,5

Như vậy thời gian phản ứng tốt nhất 5 giờ.

6. Ảnh hưởng tốc độ khuấy đến hiệu suất biodiesel

Do phản ứng với xúc tác dị thể nên tốc độ khuấy trộn có ảnh hưởng rất lớn tới hiệu suất tổng hợp biodiesel. Thực hiện phản ứng với các tốc độ khuấy trộn khác nhau, các thông số khác giữ nguyên, thực nghiệm thu được như sau.

Như vậy tốc độ khuấy tối ưu là 600 v/phút.

Bảng 7: Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn đến hiệu suất biodiesel

Tốc độ khuấy trộn, vòng/phút	Hiệu suất biodiesel, %
200	60
400	73
500	79
600	85
700	85
800	85

7. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất biodiesel

Nhiệt độ phản ứng có ảnh hưởng lớn đến hiệu suất biodiesel. Nếu nhiệt độ thấp thì tốc độ phản ứng chậm dẫn đến hiệu suất biodiesel giảm, nếu nhiệt độ cao thì hiệu suất chuyển hóa lớn. Tuy nhiên, khi nhiệt độ cao sẽ thuận lợi cho phản ứng xà phòng hóa và tốc độ bay hơi của metanol tăng mạnh (nhiệt độ sôi của metanol là 64,7°C), điều này làm giảm tốc độ phản ứng và tổn năng lượng để hồi lưu metanol. Do vậy phải chọn được nhiệt độ phản ứng tối ưu. Kết quả khảo sát theo nhiệt độ được đưa ra ở bảng 8.

8. Nghiên cứu số lần tái sử dụng xúc tác

Lấy xúc tác 20% NaOH/MgO đã qua phản ứng và đem tái sử dụng lại nhiều lần. Điều kiện phản ứng được giữ nguyên ở các thông số tối ưu: 100 ml dầu nành, 30 ml metanol, nhiệt độ phản ứng 60°C, thời gian phản ứng 5 giờ. Kết quả được trình bày ở bảng 9.

Bảng 8: Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất biodiezel

Nhiệt độ phản ứng, °C	Hiệu suất biodiezel, %
40	50
50	65
60	85
70	83
80	78

Bảng 9: Nghiên cứu tái sử dụng xúc tác

Lần tái sử dụng	Lượng xúc tác, g	Hiệu suất biodiesel, %
0	2	85
1	2	75
2	2	70
3	2	62
4	2	45

Từ bảng kết quả trên ta thấy chỉ nên tái sử dụng xúc tác khoảng 3 lần, sau đó xúc tác đưa đi tái sinh để làm tăng hoạt tính.

9. Nghiên cứu tái sinh xúc tác

Xúc tác sau khi mất hoạt tính được rửa nhiều lần bằng dung môi *n*-hexan nhằm tách loại phần dầu bám trên bề mặt. Cho vào tủ sấy khô, tiếp tục hoạt hóa xúc tác này bằng một lượng nhỏ NaOH (5% khối lượng). Sau đó cho xúc tác vào nung ở 400°C trong 4 giờ.

Kiểm tra hoạt tính của xúc tác bằng phản ứng tổng hợp biodiezel, điều kiện phản ứng được giữ nguyên như trên.

Sau khi tái sinh xúc tác có thể sử dụng thêm 3 lần, vì sau 3 lần tái sinh thì hoạt tính của xúc tác giảm đi rất nhiều.

Bảng 10: Kết quả tái sinh xúc tác

Lần phản ứng	Hiệu suất biodiezel, %
1	83
2	79
3	74
4	62

IV - KẾT LUẬN

1. Đã điều chế được xúc tác NaOH/MgO từ nguyên liệu $Mg(OH)_2$ với các điều kiện sau:

+ Nhiệt độ nung: 1000°C.

+ Đưa NaOH lên MgO với tỷ lệ 20% về khối lượng, sau đó nung ở 400°C trong thời gian 4 giờ.

2. Tìm được điều kiện tối ưu cho phản ứng tổng hợp biodiesel: 100 ml dầu nành, 30 ml metanol, 2 g xúc tác, nhiệt độ phản ứng 60°C, tốc độ khuấy 600 vòng/phút, thời gian phản ứng 5 giờ.

3. Tổng hợp được biodiezel từ dầu nành trên xúc tác NaOH/MgO với các điều kiện tối ưu ở trên, hiệu suất đạt 85%.

4. Tái sử dụng xúc tác được 3 lần, sau đó hiệu suất giảm.

5. Đã tái sinh được xúc tác và thu được xúc tác có hoạt tính xấp xỉ ban đầu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. <http://www.biodiesel.org/pdf/files/emissions.PDF>.
2. J. A. Kinats. Production of biodiesel from multiple Feedstocks and properties of biodiesel and biodiesel/diesel blend: final report (PDF 1.1 MB) Report 1 in a series of 6.57 pp; NREL/SR -510-31460 (2-2003).
3. Hideki Fukuda et al. J. BioSci. Bioeng., 405 – 416 (2001).
4. Kirk-therm. Encyclopedia of chemical

technology; John Wiley and Sons, 3rd (ed), New York, Vol. 11, 921 (1980).

5. Christopher strong, Charlie Ericksonand, Peepak shukla. Evalution of Biodiesel Fuel, Western transportation instution College of

Engeering, Montana State University Bozeman (2004).

6. Staat. F. Vallet. Vegetable oil methyleste as a diesel substitule. Chem. Ind., 21, 863 - 865.