

NGHIÊN CỨU CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP BIODIESEL TỪ DẦU ĂN PHÉ THẢI TRÊN HỆ XÚC TÁC DỊ THỂ CaO

Lê Thanh Thanh

Trường Đại học Thủ Dầu Một

TÓM TẮT

Với mục tiêu giảm thiểu ô nhiễm môi trường do sử dụng nhiên liệu có nguồn gốc hoá thạch như dầu mỏ, than đá, tìm kiếm nguồn năng lượng mới, năng lượng tái tạo để đảm bảo cho sự phát triển bền vững, từ hơn 10 năm trở lại đây, sản xuất và ứng dụng nhiên liệu sinh học trong đó có Biodiesel (BDF) trở thành mục tiêu nghiên cứu cho nhiều quốc gia trên thế giới. Dầu ăn phế thải là một trong những nguồn nguyên liệu đầy tiềm năng cho sản xuất biodiesel sinh học. Trong nghiên cứu này, quá trình tổng hợp BDF từ dầu ăn phế thải được thực hiện qua hai giai đoạn: giai đoạn tiền xử lý và transester hóa bằng xúc tác dị thể Canxi oxit để chuyển dầu ăn phế thải thành những mono-ester. Phản ứng được thực hiện dưới sự thay đổi các thông số như: tỷ lệ mol methanol: dầu (5:1 ÷ 11:1), hàm lượng xúc tác (3 ÷ 8%), thời gian phản ứng đã được khảo sát từ (60 ÷ 180 phút). Chất lượng của biodiesel được đánh giá thông qua việc xác định những tính chất quan trọng như: tỷ trọng, độ nhớt động học tại 40°C, nhiệt độ chớp cháy cốc hở, cặn carbon, ăn mòn lá đồng.

Từ khóa: diesel sinh học, dầu ăn phế thải, ester hóa

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

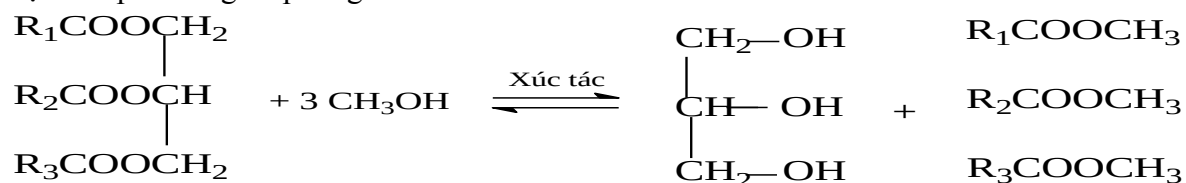
Trong giai đoạn hiện nay và tương lai, thế giới đang phải đối mặt với vấn đề thiếu hụt năng lượng và sự ô nhiễm môi trường từ việc sử dụng năng lượng có nguồn gốc hoá thạch như dầu mỏ và than đá... Tìm kiếm nguồn năng lượng mới, năng lượng tái tạo trở thành một trong những mục tiêu nghiên cứu quan trọng. Dầu ăn phế thải là nguồn nguyên liệu đầy tiềm năng cho sản xuất biodiesel do có trữ lượng tương đối lớn, lại rẻ tiền, bên cạnh đó, việc sử dụng dầu ăn phế thải để sản xuất biodiesel còn góp phần bảo vệ môi trường và sức khỏe người dân. Hiện nay, lượng dầu ăn thải từ các hộ dân, nhà hàng ngày càng tăng do mức tiêu thụ dầu ăn của con người tăng. Riêng thành phố Hồ Chí Minh, theo số liệu thống kê sơ bộ, nguồn dầu ăn phế thải thu được khoảng 6–7 tấn mỗi ngày, mỗi nhà hàng trung bình mỗi ngày thải ra 20–30kg dầu ăn [8]. Nên việc nghiên cứu tận dụng nguồn dầu ăn thải để tổng hợp nhiên liệu biodiesel có tính cấp thiết cao.

Phản ứng transester hóa là phản ứng giữa triglycerit (thành phần chính trong dầu thực vật hay mỡ động vật) và alcol. Sản phẩm biodiesel thu được là hỗn hợp mono-alkyl este. Sự hiện diện của xúc tác (axít, kiềm...) sẽ thúc đẩy quá trình phản ứng. Để đạt hệ số chuyển đổi cao phải dùng lượng dư alcol do phản ứng transester hóa là quá trình thuận nghịch [1],[2].

Đã có nhiều công trình nghiên cứu về phương pháp tổng hợp biodiesel từ dầu mỡ động, thực vật theo phương pháp transester hoá, trong đó có dầu ăn phế thải [7], [5], và phương pháp sử dụng phổ biến là xúc tác đồng thể trên cơ sở KOH và NaOH [4]. Nhược điểm của việc sử dụng xúc tác đồng thể là khả năng tái sinh và thu hồi xúc tác rất khó khăn, do vậy giá thành sản xuất cao, khả năng triển khai vào thực tiễn thấp. Bên cạnh đó, việc sử dụng xúc tác đồng thể gây ô nhiễm môi trường, ảnh hưởng đến chất lượng của sản phẩm biodiesel. Trong những năm gần đây, nghiên cứu sử dụng xúc tác rắn nhằm cải thiện công nghệ cũng như giải quyết vấn đề môi trường và đặc biệt sử dụng xúc tác rẻ tiền nhằm giảm giá thành sản phẩm biodiesel đang trở thành mục tiêu được các nhà nghiên cứu quan tâm thực hiện.

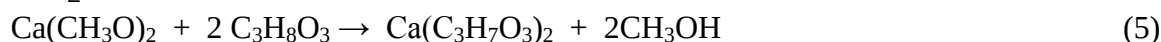
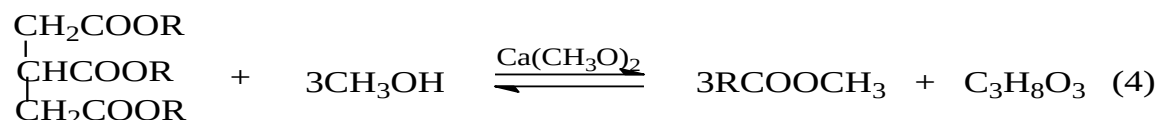
Một số nghiên cứu tiêu biểu, như nghiên cứu sử dụng xúc tác $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$, cho thấy rằng, hiệu suất thu hồi biodiesel còn thấp, bên cạnh đó, một điểm quan trọng là giá thành xúc tác cao [3]. Nghiên cứu gần đây cho thấy, xúc tác dị thể trên cơ sở CaO là một loại xúc tác đầy tiềm năng cho việc tổng hợp biodiesel do hiệu suất thu hồi biodiesel cao, đặc biệt giá thành thấp do quá trình chuẩn bị xúc tác đơn giản. Nghiên cứu về cơ chế cho phản ứng transester hoá dầu thực vật để tổng hợp biodiesel cho thấy rằng, giai đoạn đầu, một lượng nhỏ CaO phản ứng với nước trong không khí hoặc tác chất tạo thành Ca(OH)_2 . Sau đó CaO và Ca(OH)_2 phản ứng với methanol tạo thành $\text{Ca(CH}_3\text{O)}_2$ có hoạt tính cao hơn và xúc tác cho phản ứng trao đổi este tạo thành glycerin và metyl este [6]. Giai đoạn này phản ứng xảy ra chậm hiệu suất thấp. Khi glycerin sinh ra sẽ phản ứng với CaO hoặc $\text{Ca(CH}_3\text{O)}_2$ tạo thành $\text{Ca(C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$. Giai đoạn tiếp theo, $\text{Ca(C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ phản ứng với methanol tạo ra CH_3O^- đẩy nhanh phản ứng tạo thành metyl este và diglycerin và được tái tạo sau phản ứng. Quá trình này được lặp lại cho đến khi metyl este và glycerin được tạo thành.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi thử nghiệm tổng hợp biodiesel với nguồn nguyên liệu là dầu ăn phế thải. Xúc tác được sử dụng trong nghiên cứu là CaO. Mục tiêu nghiên cứu là tập trung vào khảo sát các điều kiện tối ưu cho việc hình thành cơ sở cho quá trình xây dựng công nghệ tổng hợp biodiesel từ dầu ăn phế thải có khả năng ứng dụng và thực tiễn cao. Điểm mới của nghiên cứu là sử dụng xúc tác dị thể trên cơ sở Canxi oxit cho hiệu suất thu hồi biodiesel cao hơn so với xúc tác rắn $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$ đã nghiên cứu trước, đồng thời xúc tác chỉ cần nung lên là sử dụng được không cần qua các quá trình tổng hợp phức tạp; thời gian phản ứng thấp, tỷ lệ mol methanol:dầu, hàm lượng xúc tác cũng sử dụng ít hơn. Ngoài ra, khi sử dụng xúc tác rắn CaO thay thế cho các xúc tác khác, ta còn có một số ưu điểm như: giá thành rẻ do tái sử dụng và tái sinh được xúc tác, tách lọc sản phẩm dễ hơn, hạn chế phản ứng xà phòng hóa.

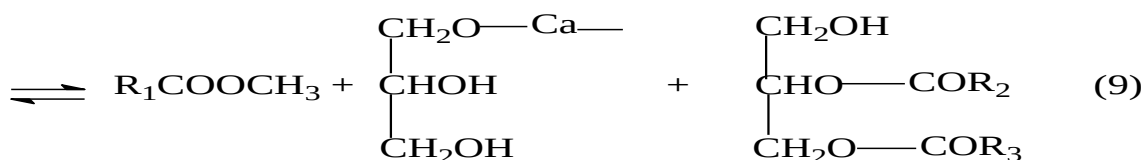
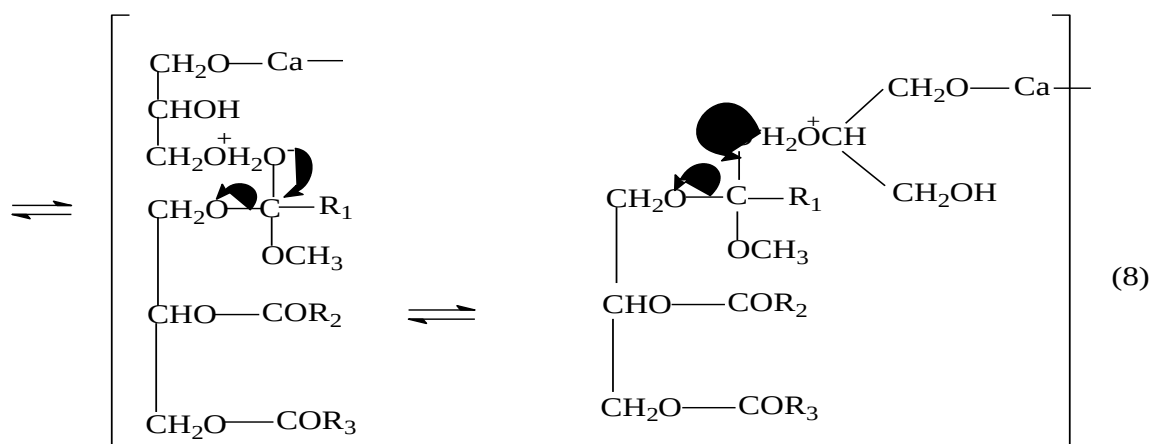
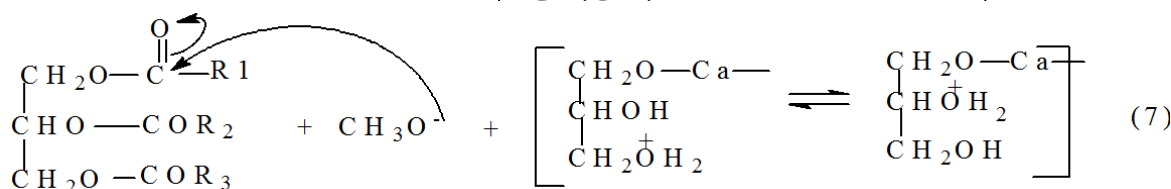
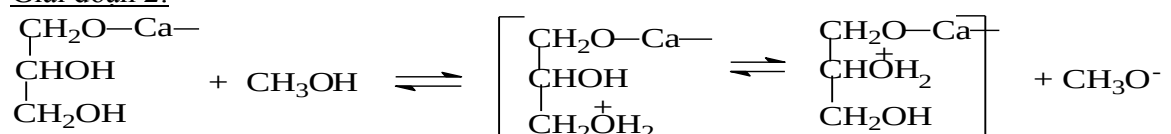


Giai đoạn 1:





Giai đoạn 2:



Cơ chế phản ứng transester với xúc tác rắn CaO.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Dầu ăn thải được lấy từ nhà hàng Cô Nền, Bãi Trước, thành phố Vũng Tàu. Các hóa chất được sử dụng: CaO công nghiệp, CH₃OH, NaOH, NaCl, H₃PO₄, C₂H₅OC₂H₅, nước cất.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Xử lý sơ bộ dầu ăn thải

Dầu thải sau khi xác định chỉ tiêu kỹ thuật được tiến hành lắng, lọc cặn và đem đi trung hòa bằng NaOH 4%, khuấy nhẹ khoảng 30 phút, để lắng cặn. Sau đó, tiến hành lọc lấy dầu và rửa lại bằng nước nóng khoảng 70°C rồi đem đi sấy ở 120°C trong 1 giờ, cho muối hút

âm vào. Mục đích của quá trình này là hạ chỉ số axit (hàm lượng axit béo tự do) trong dầu xuống dưới 2 mgKOH/g dầu.

2.2.2. Transester hóa với xúc tác canxi oxit

Khối lượng dầu thải sau khi được xử lý ở mỗi thí nghiệm được dùng không đổi 100 ml dầu đã xử lý, xúc tác được đun nóng 1000°C trong 4–5 giờ, lượng methanol lấy theo tỷ lệ mol (methanol: dầu) từ 3:1 đến 10:1, hàm lượng xúc tác thay đổi 3–8% (tính theo khối lượng dầu).

Quá trình tiến hành như sau: lấy lượng methanol cần dùng cùng với xúc tác cho vào bình cầu ba cổ, đậy kín rồi tiến hành khuấy gia nhiệt khoảng 15 phút để hoạt hóa xúc tác. Lấy khối lượng dầu cho vào bình phản ứng, nâng nhiệt độ tới nhiệt độ khảo sát 60°C và theo dõi quá trình phản ứng. Sau khi phản ứng xong, hỗn hợp phản ứng được để ổn định trong phễu chiết và tách lớp. Sản phẩm biodiesel được tinh chế bằng cách hút chân không nhằm loại bỏ xúc tác, rửa metyl este để tách glycerin, methanol, rửa sản phẩm bằng nước nóng 70°C, cho hexan vào, đem sản phẩm đi sấy ở 120°C trong 1 giờ, cho chất hút ẩm vào để loại bỏ hơi nước hoàn toàn.

2.2.3. Phân tích tính chất hóa lý và thành phần của metyl este

Sản phẩm biodiesel được đem đi phân tích thành phần tại Công ty Cổ phần dịch vụ Khoa học và Công nghệ Sắc ký Hải Đăng, 79 Trương Định, quận 1, thành phố Hồ Chí Minh bằng sắc ký GC.



Hình 1. Dầu ăn thải trước và sau khi xử lý

Bên cạnh đó, một số chỉ tiêu hóa lý khác của sản phẩm như: tỷ trọng, độ nhớt động học tại 40°C, điểm chớp cháy cốc hở, hàm lượng cặn carbon, ăn mòn tấm đồng được phân tích tại phòng thí nghiệm hóa dầu Trường Đại học Bà Rịa – Vũng Tàu.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Những tính chất hóa lý của dầu ăn phế thải

Bảng 1. Tính chất hóa lý của dầu ăn phế thải

Chỉ tiêu chất lượng	Dầu ăn thải
Chỉ số axit, mg KOH/g	2,33
Độ nhớt động học ở 40°C, cSt	33,70
Hàm lượng nước, % tt	0,18

Kết quả bảng 1 cho thấy việc sử dụng trực tiếp dầu ăn phế thải làm nguyên liệu tổng hợp biodiesel sẽ gặp khó khăn do chỉ số axit lớn hơn 2% và có lẫn nước. Dầu ăn thải có lẫn nước và chỉ số axit cao trong quá trình phản ứng sẽ gây ra phản ứng thủy phân, xà phòng hóa tạo ra xà phòng, gây kết khối phản ứng, làm giảm khả năng tiếp xúc giữa rượu và triglycerit nên giảm hiệu suất phản ứng.

3.2. Xử lý sơ bộ dầu thải nguyên liệu

Bảng 2. Tính chất hóa lý của dầu ăn thải sau xử lý

Chỉ tiêu chất lượng	Dầu ăn thải
Chỉ số axit, mg KOH/g	0,34
Độ nhớt động học ở 40°C, cSt	33,60
Hàm lượng nước, % tt	0

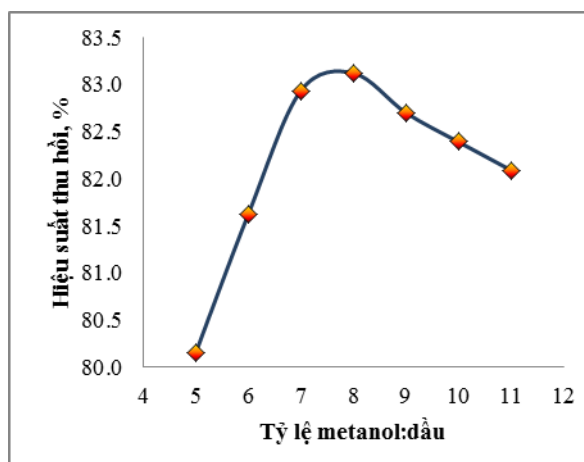
Dầu thải nguyên liệu ban đầu có màu vàng sẫm sau khi qua xử lý bằng NaOH 4% hàm lượng axit béo giảm và màu dầu trở nên sáng hơn, đồng thời sau khi sấy ở 120°C trong 1 giờ hàm lượng nước không còn. Như vậy nguyên liệu đã đủ điều kiện để đem đi phản ứng.

3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng transester hóa xúc tác canxi oxit

3.3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol metanol:dầu

Tỷ lệ mol methanol:dầu là một trong những yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi biodiesel. Trong nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu đã thay đổi tỷ lệ mol methanol:dầu từ 5:1 đến 11:1 và cố định các thông số: hàm lượng xúc tác CaO 6% (% kl nguyên liệu), nhiệt độ phản ứng 60°C, thời gian phản ứng 100 phút để khảo sát hiệu suất thu hồi biodiesel. Kết quả được biểu diễn bằng đồ thị hình 2.

Hình 2. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol methanol:dầu đến hiệu suất thu hồi biodiesel

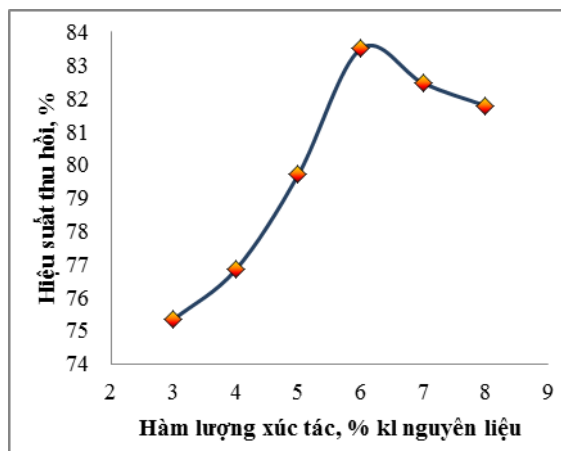


Qua đồ thị hình 2 ta thấy khi tỷ lệ mol methanol:dầu là 8:1 thì cho hiệu suất thu biodiesel cao nhất. Điều này có thể giải thích do phản ứng este hóa là phản ứng thuận nghịch nên khi ta tăng lượng methanol thì phản ứng sẽ dịch chuyển theo chiều làm giảm lượng methanol, tức là phản ứng xảy ra theo chiều thuận, lượng este tạo thành càng nhiều, hiệu suất càng tăng. Tuy nhiên, nếu tỷ lệ mol cao hơn 8:1 thì hiệu suất có khuynh hướng giảm, điều này do methanol có nhóm OH phân cực đóng vai trò như một chất nhũ hóa, làm tăng khả năng hòa tan của glycerin trong dung dịch phản ứng. Khi glycerin còn lại trong dung dịch phản ứng sẽ làm cho cân bằng chuyển dịch theo chiều ngược lại với hướng tạo mono ester, hiệu suất sẽ giảm. Nguyên nhân khác nữa là do methanol hòa tan được cả glycerin và alkyl ester, nên một lượng alkyl ester sẽ theo methanol vào trong pha glycerin và do đó làm giảm hiệu suất. Kết quả nghiên cứu này phù hợp với kết quả từ nghiên cứu của TS. Lê Thị Lan Hương trong “Nghiên cứu tổng hợp biodiesel bằng phản ứng ancol phân từ mỡ cá da trơn ở Đồng Bằng Sông Cửu Long trên xúc tác axit và bazơ”.

3.3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác

Sau khi xác định tỷ lệ mol methanol:dầu tối ưu là 8:1 ta tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác từ 3% đến 8% (% kl nguyên liệu) và cố định các yếu tố còn lại như sau: nhiệt độ 60°C, thời gian 100 phút. Kết quả thu được ở hình 3.

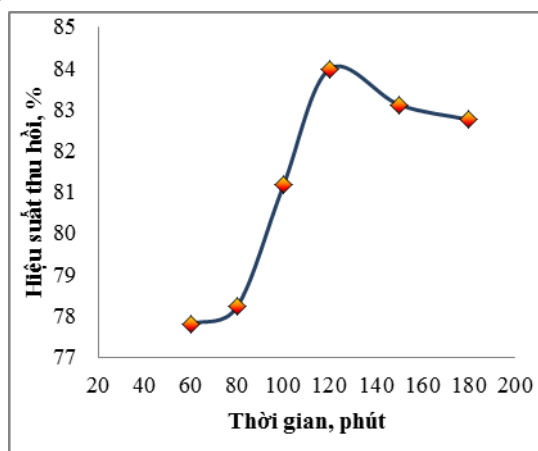
Hình 3. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất biodiesel



Nhìn vào đồ thị hình 3 ta thấy, lượng xúc tác 6% (% kl nguyên liệu) hiệu suất thu hồi biodiesel cao nhất. Lượng xúc tác CaO nhỏ hơn 6% không đủ cho phản ứng hoàn tất. Ngược lại, khi tăng hàm lượng xúc tác quá cao làm lượng glycerin tạo ra quá nhiều và glycerin này bám lên bề mặt xúc tác, che phủ tâm hoạt tính làm mất hoạt tính xúc tác, ngoài ra còn gây khó khăn cho quá trình khuấy trộn, tinh chế sản phẩm. Vì vậy ta cần phải chọn hàm lượng xúc tác tối ưu nhất là 6% (% kl nguyên liệu)

3.3.3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Hình 4. Ảnh hưởng thời gian phản ứng đến hiệu suất biodiesel



Sau khi khảo sát các thông số tối ưu với tỷ lệ mol methanol:dầu là 8:1, hàm lượng xúc tác là 6% (% kl nguyên liệu), ta tiếp tục khảo sát thời gian phản ứng thay đổi từ 60 đến 180 phút với nhiệt độ phản ứng là 60°C. Khi thay đổi thời gian phản ứng ta thu được kết quả như ở hình 4.

Theo đồ thị hình 4 hiệu suất đạt cao nhất ở thời gian 120 phút, để phản ứng xảy ra mạnh mẽ thì cần phải có thời gian khuấy trộn, để các phân tử triglycerit và methanol tiếp xúc với nhau. Do quá trình este hóa triglycerit xảy ra qua các giai đoạn tạo thành diglycerit và monoglycerit cuối cùng là glycerin nên cần phải có thời gian đủ dài thì hiệu suất thu

được mới cao. Tiếp tục kéo dài thời gian sẽ không làm tăng hiệu suất phản ứng do lượng methanol bay hơi lên nhiều (nhiệt độ sôi của methanol là $64,7^{\circ}\text{C}$), đồng thời tạo ra sản phẩm phụ nhiều hơn và gây tổn nhiều năng lượng cho quá trình phản ứng, hiệu suất phản ứng có khuynh hướng giảm.

3.4. Các tính chất hóa lý của biodiesel thành phẩm

Kết quả khảo sát cho thấy sản phẩm thu được có thành phần và một số tính chất hóa lý đạt theo tiêu chuẩn của biodiesel thương phẩm theo tiêu chuẩn ASTM D6751 như trong bảng 3, 4.

Bảng 3. So sánh chỉ tiêu chất lượng của biodiesel sản phẩm với biodiesel tiêu chuẩn

Chỉ tiêu chất lượng	Biodiesel thành phẩm	Biodiesel chuẩn ASTM D6751
Tỷ trọng	0,86	$0,82 \div 0,9$
Độ nhớt 40°C , cSt	4,66	$1,9 \div 6$
Nhiệt độ chớp cháy cốc hở, $^{\circ}\text{C}$	178	181 max
Cặn carbon, % kl	0,02	0,05 max
Ăn mòn tấm đồng	No.1a	No.3 max

3.5. Thành phần của sản phẩm biodiesel

Bảng 4. Thành phần của sản phẩm biodiesel

Thành phần	Hàm lượng, %
Octanoic axit, metyl este C8:0	0,015
Decanoic axit, metyl este C10:0	0,011
Dodecanoic axit, metyl este C12:0	0,200
Tetradecanoic axit, metyl este C14:0	0,910
Hexadecanoic axit, metyl este C16:0	38,510
Cis-Hexadecanoic axit, metyl este C16:1	0,260
Octadecanoic axit, metyl este C18:0	3,900
Cis-9-Octadecenoic axit, metyl este C18:1	44,000
Cis-9,12-Octadecadienoic axit, metyl este C18:2	11,500
Octadecatrienoic axit, metyl este C18:3	0,190
Eicosanoic axit, metyl este C20:0	0,330
Cis-11-Eicosenoate axit, metyl este C20:1	0,130
Docosahexanoic, metyl este C22:6	0,010

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ dầu ăn phế thải với việc sử dụng xúc tác rắn Cao đã được thực hiện. Khi tiến hành phản ứng transester hóa thu hồi biodiesel từ dầu ăn thải theo nghiên cứu của chúng tôi được tiến hành với tỷ lệ mol methanol:dầu là 8:1, hàm lượng xúc tác là 6% (khối lượng dầu nguyên liệu), thời gian phản ứng 120 phút thì hiệu suất thu hồi biodiesel cực đại có thể đạt được là 84%. Nhóm nghiên cứu cũng đã khảo sát một số đặc tính hóa lý của sản phẩm biodiesel thu được đạt yêu cầu theo tiêu chuẩn ASTM D6751. Kết quả nghiên cứu có thể là cơ sở khoa học cho việc tiếp tục nghiên cứu xây dựng công nghệ tổng hợp biodiesel bằng việc sử dụng xúc tác rắn trên cơ sở CaO để ứng dụng vào thực tiễn tại Việt Nam.

SYNTHESIS OF BIODIESEL FROM WASTE COOKING OIL IN THE PRESENCE OF CALCIUM OXIDE CATALYST

Le Thanh Thanh

ABSTRACT

With the objective of minimizing environmental pollution by using fuel derived fossil oil, coal; seeking new sources of energy; renewable energy to ensure sustainable development, more than 10 recent years, production and biofuel application including biodiesel (BDF) became the target for many national researches in the world. Waste cooking oil is one of the promising materials for biodiesel production. In this study, BDF is prepared from waste cooking oil through two stages to convert waste cooking oil into the mono-ester: pretreatment and transesterification. The transesterification catalyzed by calcium oxide as heterogeneous catalyst. The reaction was carried out under a change of parameters such as molar ratio methanol:oil (5:1 ÷ 11:1), catalytic amount (3 to 8 %), reaction time were examined from (60 ÷ 180 mins). The quality of biodiesel is evaluated through the identification of important properties such as density, kinematic viscosity at 40°C, flashpoint temperature, carbon residue and copper plate corrosion.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Đặng Ngọc Lương, Nguyễn Hữu Lương, Trần Bình Trọng, *Nghiên cứu khả năng sử dụng shortening phế thải làm nhiên liệu biodiesel*, Tạp chí Phát triển Khoa học công nghệ, tập 11, số 08-2008, (2008).
- [2] Nguyễn Đình Thành, Phạm Hữu Thiện, Võ Thanh Thọ, Lê Trần Duy Quang, *Tổng hợp biodiesel từ dầu mỡ phế thải bằng xúc tác zeolit*, Báo cáo nghiên cứu Khoa học Viện khoa học vật liệu ứng dụng, (2006).
- [3] Đỗ Thị Diễm Thúy, *Nghiên cứu chuyển hóa dầu ăn phế thải và mỡ cá thành biodiesel trên xúc tác dị thể $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgO}$* , Luận văn Thạc sĩ trường Đại Học Bách Khoa Hà Nội, (2009), tr 43-72.
- [4] A.Carlos,F.Guerrero,Andres Guerrero- Romero and Fabio E. Seirra, *Biodiesel production from waste cooking oil*, Nationaly University of Colombia, Colombia. page 23-44.
- [5] Darwin sebayang, EGI Acustian, Achamad Praptijanto, *Transesterification of Biodiesel from waste cooking oil using ultrasomic technique*, University Tun Hussen Onn Malaysia, (2010).
- [6] Huaping. Zhu, Zonabio. Wu, Chen Yuangxiang Chen, *Preparation of biodiesel catalyst by solid super base of calcium oxide and its refining process*, Chinese Journal of catalysis, (2009), page 391-396
- [7] Y. Zhang, M.A. Dubé, D.D. McLean, M. Kates, *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*, Department of Chemical Engineering, University of Ottawa, Ottawa, Ont., Canada K1N 6N5,(21/1/2003).
- [8] <http://petrotimes.vn/news/vn/nang-luong-xanh/trien-vong-nhien-lieu-sinh-hoc-tu-dau-phe-thai.html>

• Ngày nhận bài: 15/6/2016

• Chấp nhận đăng: 20/9/2016

Liên hệ: **Lê Thanh Thanh**

Trường Đại học Thủ Dầu Một

Email: thanhht@tdmu.edu.vn