



ĐIỀU CHẾ XÚC TÁC DỊ THỂ CAO TỪ NGUỒN NGUYÊN LIỆU PHẾ PHẨM VÀ ỨNG DỤNG LÀM XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG TỔNG HỢP NHIÊN LIỆU SINH HỌC (BIODIESEL)

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã nghiên cứu điều chế thành công xúc tác Canxi oxit (CaO) từ nguồn nguyên liệu phế phẩm như: vỏ trứng gà, vỏ sò, san hô, xương heo và được sử dụng như một chất xúc tác dị thể cho phản ứng chuyển vị ester tạo ra Biodiesel từ dầu ăn đã qua sử dụng và methanol. Kết quả cho thấy hiệu suất thu hồi sản phẩm Biodiesel (B.O) của vỏ trứng gà là 90%, vỏ sò là 88%, san hô là 85%, xương heo là 75%. Với CaO được điều chế từ vỏ trứng gà cho hiệu suất thu hồi B.O cao nhất. Sản phẩm B.O được tổng hợp trong nghiên cứu này có đặc tính kỹ thuật tương tự như dầu Diesel (DO) và nhiên liệu sinh học B.O đã được thương mại hóa.

Từ khóa: biodiesel, nhiên liệu sinh học, xúc tác dị thể, nguyên liệu phế thải, phản ứng chuyển vị ester.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Biodiesel là nguồn năng lượng sinh học đang có tiềm năng phát triển rất lớn có thể thay thế cho nguồn nhiên liệu hóa thạch (dầu mỏ, than, khí đốt,...) đang ngày một cạn kiệt dần. Trên thế giới và cả Việt Nam đã có nhiều nghiên cứu về tổng hợp, sản xuất biodiesel từ nguồn nguyên liệu có sẵn như: dầu đậu nành, dầu hạt cao su, mỡ cá,... sử dụng các hệ xúc tác khác nhau và đã thu được kết quả khá tốt^[1,3,4]. Việc tận dụng nguồn dầu ăn đã qua sử dụng làm nguyên liệu và các loại phế phẩm như vỏ trứng gà, vỏ sò, san hô, xương heo,... làm xúc tác cho phản ứng tổng hợp biodiesel là có ý nghĩa thực tế rất lớn, không những đem lại hiệu quả kinh tế cao do nguồn nguyên liệu có trữ lượng tương đối lớn, chi phí đầu tư thấp; mà còn góp

|| Võ Nhị Kiều

|| Lê Thúy Vân

|| Tống Thị Minh Thu

Viện Kỹ thuật – Kinh tế biển, Trường Đại học BR-VT

phần giải quyết vấn đề ô nhiễm môi trường gây ra từ nguyên liệu này sau khi sử dụng. Đặc biệt, Thành phố Vũng Tàu có nhiều nhà hàng, quán ăn có thể dễ dàng tìm thấy nguồn nguyên liệu này.

II. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên vật liệu

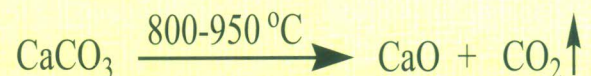
- Nguyên liệu: Dầu ăn phế thải thu mua từ các nhà hàng, quán ăn ở thành phố Vũng Tàu.

- Chất xúc tác CaO được nung từ nguồn nguyên liệu phế phẩm được thu mua từ các nhà hàng, quán ăn ở thành phố Vũng Tàu.

- Các hóa chất: Methanol 95%, Etyl Acetat 95%, Hexan 95%, Petroleum ether 60-90, Clorofom 95%, Aceton công nghiệp, TLC Silicagel 60 F254, silicagel60 (0,063-0,2 mm).

2.2. Điều chế xúc tác CaO từ CaCO₃ từ nguồn nguyên liệu phế phẩm

Xúc tác rắn CaO được điều chế từ nguồn nguyên liệu phế phẩm như: vỏ trứng gà, vỏ sò, san hô, xương heo,... bằng cách rửa sạch các loại vỏ bằng nước để loại bỏ các chất bẩn bám trên vỏ. Sau đó sấy khô hết nước và đem đi nung ở nhiệt độ 800 - 950°C, với nhiệt độ này các dioxit cacbon sẽ được loại bỏ theo phản ứng hóa học không thuận nghịch như sau:



Nung xong tiến hành nghiền nát sản phẩm để thuận lợi cho quá trình transester hóa tạo ra biodiesel. Sản phẩm xúc tác CaO được kiểm tra tính chất hóa lý bằng các phương pháp như: SEM, BET, XRD, IR.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát nhiệt độ nung của vỏ trứng gà

Tiến hành phản ứng với điều kiện như sau: Tỷ lệ mol methanol/nguyên liệu là 10/1, hàm lượng xúc tác 10% nguyên liệu, nhiệt độ 60°C, thời gian phản ứng 6 giờ. Kết quả khảo sát nhiệt độ nung của vỏ trứng được trình bày trong bảng 1. Kết quả cho thấy ở nhiệt độ nung 950°C trong 3 giờ thì hiệu suất của phản ứng tổng hợp B.O là cao nhất (90%). Do đó chúng tôi chọn nhiệt độ này để điều chế xúc tác cho phản ứng biodiesel.

Bảng 1: Kết quả khảo sát nhiệt độ nung của vỏ trứng

STT	Mẫu xúc tác	Hiệu suất (%)
1	Vỏ trứng - 750	78
2	Vỏ trứng - 850	82
3	Vỏ trứng - 900	85
4	Vỏ trứng - 950	90



Hình 1: Hình ảnh vỏ trứng nung từ 750°C - 950°C

3.2. Khảo sát khả năng xúc tác từ các nguồn nguyên liệu phế phẩm khác

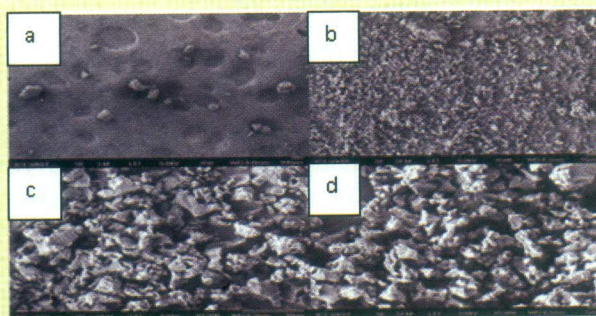
Để kiểm tra khả năng xúc tác của các nguồn nguyên liệu phế phẩm khác như: vỏ sò, san hô, xương heo,... chúng tôi tiến hành nung các mẫu vỏ sò, san hô và xương heo cùng ở mức nhiệt độ là 950°C và cho tất cả bốn mẫu chạy phản ứng ở cùng

điều kiện như sau: Tỷ lệ mol methanol/nguyên liệu là 10/1, hàm lượng xúc tác 10%, thời gian phản ứng 6 giờ, nhiệt độ phản ứng 60°C. Kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Phản ứng tổng hợp B.O sử dụng các mẫu xúc tác khác nhau đều cho hiệu suất cao (75 - 90%). Theo kết quả thu được ở bảng 2 thì khi sử dụng mẫu xúc tác từ vỏ trứng gà, hiệu suất thu hồi B.O đạt cao nhất (90%) so với tất cả các mẫu xúc tác còn lại ở cùng một điều kiện. Từ đó cho thấy tính hiệu quả của việc sử dụng mẫu xúc tác này là hoàn toàn thuyết phục so với các mẫu xúc tác còn lại. Vì vậy, chúng tôi quyết định chọn nguồn phế phẩm vỏ trứng gà để điều chế xúc tác CaO cho phản ứng tổng hợp B.O, xúc tác được nung ở 950°C trong 3 giờ.

Bảng 2: Khảo sát khả năng xúc tác của các mẫu ở cùng nhiệt độ 950°C

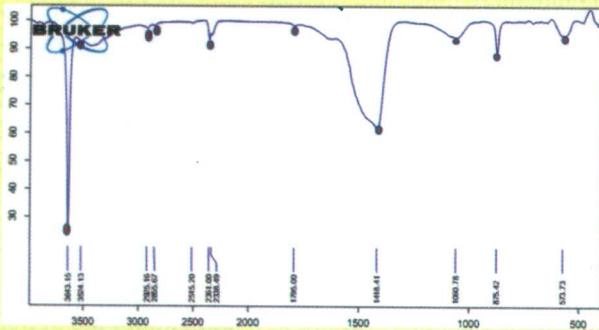
STT	Mẫu xúc tác	Hiệu suất (%)
1	Vỏ trứng	90
2	Vỏ sò	88
3	San hô	85
4	Xương heo	75



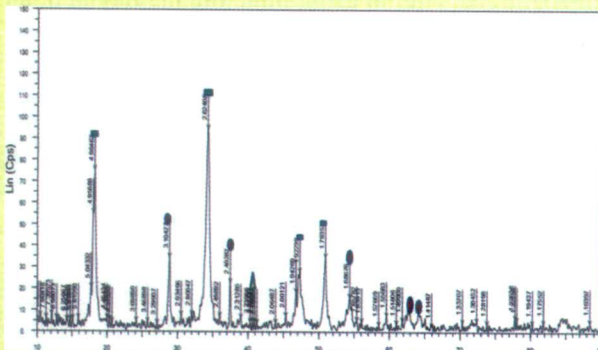
Hình 2: Ảnh SEM của mẫu xúc tác được điều chế (a, b, c, d) tương ứng với độ phóng đại: 50, 500, 2500, 5000 lần

Các tính chất hóa lý của xúc tác đã tổng hợp được kiểm tra bằng các phương pháp như: SEM (hình 2), BET, XRD (hình 3), IR (hình 4).

Dựa vào hình ảnh chụp SEM của mẫu vỏ trứng ở hình 2 ta có thể thấy kích thước trung bình của các hạt trong mẫu vào khoảng 1.5 - 2µm và kích thước các lỗ xốp vào khoảng 1 - 2µm tuy không đồng đều với nhau tuy nhiên không có sự chênh lệch về kích thước giữa các lỗ quá lớn. Với kích thước thì xúc tác CaO đã điều chế có kích thước tương tự như kích thước của CaO thương mại^[4], và có thể



Hình 3: Phổ XRD của mẫu xúc tác CaO



Hình 4: Hình ảnh phổ IR của mẫu xúc tác CaO

đáp ứng được vai trò xúc tác trong phản ứng tổng hợp Biodiesel.

Kết quả đo BET của mẫu xúc tác nung từ vỏ trứng ở 950°C cho kết quả diện tích bề mặt là 4.361 m²/g. Với diện tích bề mặt lớn hơn so với diện tích bề mặt của mẫu CaO thương mại trên thị trường là 3.0022 m²/g, thì mẫu xúc tác CaO nung từ vỏ trứng ở nhiệt độ 950°C trong 3 giờ có khả năng xúc tác rất tốt cho phản ứng tổng hợp Biodiesel.^[3]

Phổ XRD sau khi chụp của mẫu CaO điều chế từ vỏ trứng được thể hiện qua hình 3. Theo như kết quả trên phổ XRD của mẫu vỏ trứng thì thành phần chủ yếu gồm có CaO, Ca(OH)₂ và CaCO₃. Các peak đặc trưng của CaO lần lượt xuất hiện trên hình với kí hiệu là hình elip, cụ thể peak xuất hiện ở vị trí: 28°, 32°, 38°, 54°, 63°, 64°^{[7],[2]}. Ca(OH)₂ xuất hiện là do trong môi trường bảo quản bị ẩm, còn sự xuất hiện của peak CaCO₃ là do sự nhiệt phân chưa diễn ra hoàn toàn hoặc CaO hấp phụ CO₂ trong không khí tạo thành CaCO₃ nhưng chỉ chiếm một phần rất nhỏ. Qua kết quả của các nhóm chức xuất hiện trong phổ thì ta có thể thấy mẫu xúc tác CaO nung từ vỏ trứng gà có độ sạch cao và thành phần chính chủ yếu đó là CaO^{[7],[4]}.

Phổ hồng ngoại IR của xúc tác CaO được thể

hiện qua hình 4 ở trên. Quan sát trên hình ta có thể thấy ở peak 3643.15 cm⁻¹ đây là peak đặc trưng cho sự xuất hiện của Ca(OH)₂^[3]. Có thể trong quá trình bảo quản mẫu, hơi nước trong không khí tác dụng với CaO nên xuất hiện peak của Ca(OH)₂ ở vị trí này. Peak ở vị trí 1418.41, 1060.78 cm⁻¹ là peak đặc trưng của CaCO₃^{[7],[5]}. Nguyên nhân hình thành CaCO₃ có thể một phần là do mẫu CaO bị vôi hóa, một phần cũng có thể CaCO₃ trong vỏ trứng chưa nhiệt phân hoàn toàn nên mới xuất hiện peak ở vị trí này. Tại peak 875.42 cm⁻¹ xuất hiện peak đặc trưng của CaO do CaCO₃ trong vỏ trứng gà nhiệt phân tạo thành^{[4],[5]}.

3.3. Khảo sát các điều kiện ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng tổng hợp Biodiesel

Sau khi đã điều chế và kiểm tra các tính chất của xúc tác, chúng tôi tiến hành khảo sát các điều kiện ảnh hưởng đến phản ứng tổng hợp B.O ở các điều kiện như sau: Khối lượng dầu ăn phế thải đã qua xử lý là 10 g; Tỷ lệ methanol/nguyên liệu được khảo sát từ 3/1 đến 15/1; Hàm lượng xúc tác sử dụng cho phản ứng được khảo sát từ 3%, 5%, 7%, 10%, 12%, 15%; Thời gian phản ứng được khảo sát ở các khoảng từ 3 giờ đến 8 giờ; Thời gian chầm mẫu được khảo sát từ 30 phút, 60 phút, 90 phút và 120 phút. Kết quả cho thấy hiệu suất thu hồi B.O cao nhất là 87% ở điều kiện tỷ lệ mol methanol/nguyên liệu 10/1, hàm lượng xúc tác 7% nguyên liệu, thời gian phản ứng 5 giờ, nhiệt độ 60°C, thời gian chầm mẫu 2 giờ.

3.4. So sánh sản phẩm B.O khi sử dụng xúc tác CaO nung từ vỏ trứng gà với xúc tác CaO thương mại

Sau khi chọn được điều kiện tối ưu, chúng tôi tiến hành khảo sát lại bằng cách cho chạy phản ứng sử dụng xúc tác CaO thương mại và sử dụng nguyên liệu dầu ăn thương mại và đạt được kết quả như trong bảng 3.

Bảng 3: Bảng so sánh kết quả

STT	Nguyên liệu	Xúc tác	Hiệu suất (%)
1	Dầu ăn thải	Vỏ trứng nung 950°C	87
2	Dầu ăn thương mại	CaO thương mại	86
3	Dầu ăn thương mại	Vỏ trứng nung 950°C	87

Theo kết quả ở bảng trên, thì hiệu suất của việc xử lý dầu ăn thải với sử dụng mẫu xúc tác là vỏ trứng nung cho hiệu suất là 87% gần tương đồng và có phần cao hơn so với sử dụng nguyên liệu và xúc tác thương mại trên thị trường. Kết quả cho thấy quy trình xử lý nguyên liệu và phương pháp điều chế xúc tác CaO từ vỏ trứng gà ở điều kiện nung 950°C là rất hiệu quả.

Sản phẩm B.O tổng hợp được ở nghiên cứu này đã được kiểm tra một vài thông số hóa lý và so sánh với DO và B.O 100 đã được thương mại hóa (bảng 4), kết quả cho thấy sản phẩm B.O được tổng hợp có các đặc tính phù hợp với tiêu chuẩn của nhiên liệu sinh học đã quy định.

Bảng 4: Bảng so sánh tính chất của sản phẩm B.O và Diesel

Chỉ số	B.O được tổng hợp	Biodiesel B100 ^[6]	Diesel ^[1]
Tỷ trọng (kg/cm ³)	0.85	0.87 - 0.89	0.82 - 0.86
Độ nhớt động học (cSt)	4.5	1.9 - 6.0	1,9 - 6,0
Điểm chớp cháy (°C)	95	130	55
Độ ăn mòn tấm đồng	Loại 1	Loại 1	Loại 1
Hàm lượng nước (%V)	<0.05	<0.05	<0.05

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. QCVN 1: 2009/BKHCN, Quy chuẩn Kỹ thuật Quốc gia về Xăng, Nhiên liệu Điêzen và Nhiên liệu Sinh học.
- [2]. Vikramjit Singh, Neeraj Mehta (2012), Synthesis of Nano Crystalline Hydroxyapatite from Egg Shells by Combustion Method, International Journal of Science and Engineering Investigations, 3, 92-94.
- [3]. Subramaniapillai Niju, Kader Mohamed Meera Sheriffa Begum, and Narayanan Anantharaman (2014), Preparation of Biodiesel from Waste Frying Oil Using a Green and Renewable Solid Catalyst Derived from Egg Shell, Environmental Progress & Sustainable Energy, 1, 248-254.
- [4]. Supriya B. Chavan, Rajendra R. Kumbhar, D. Madhu, Bhaskar Singh and Yogesh C. Sharma (2015), Synthesis of biodiesel from Jatropha curcas oil using waste eggshell and study of its fuel properties, Royal Society of Chemistry, 5, 63598 - 63599.
- [5]. Nitin Verma, Vivek Kumar, Mukesh C. Bansal (2012), Utilization of Egg Shell Waste in Cellulose Production by Neurospora crassa under Wheat Bran-Based Solid State Fermentation. Pol. J. Environ, 2, 495 - 496.
- [6]. Specification for Biodiesel (B100), (2007), ASTM D6751-07b.
- [7]. Fangling Qin, Mei Meng, Feiqin Chang, Ayodeji Jeje & Ying Tang (2016), Application of modified CaO as an efficient heterogeneous catalyst for biodiesel Production, 24, 192-197.

IV. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã nghiên cứu điều chế thành công xúc tác CaO từ các nguồn phế phẩm trong tự nhiên và áp dụng làm xúc tác cho phản ứng tổng hợp Biodiesel. Hiệu suất phản ứng tổng hợp nhiên liệu sinh học Biodiesel đạt được là 87% ở các điều kiện tối ưu khi sử dụng xúc tác là CaO được nung từ vỏ trứng gà ở 950°C trong 3 giờ. Kết quả cho thấy sản phẩm B.O tổng hợp được có những đặc tính tương tự như Diesel và B.O đã được thương mại hóa. Kết quả của nghiên cứu này có thể được xem xét ứng dụng thực tiễn trong sản xuất nhiên liệu sinh học B.O và canxi oxit (CaO) thương mại từ các nguồn phế phẩm.

Đây là đề tài đạt giải ba Cuộc thi Ý tưởng Khoa học tỉnh Bà Rịa – Vũng Tàu lần thứ II năm 2016 – 2017 theo quyết định số: 343/QĐ-BTC ngày 18 tháng 12 năm 2017 của Sở Khoa học và Công nghệ tỉnh Bà Rịa – Vũng Tàu.

V.N.K, L.T.V, T.T.M.T