



CALCIUM ETHOXIDE: TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VÀ HOẠT XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG TẠO BIODIESEL TỪ DẦU ĂN ĐÃ QUA SỬ DỤNG VÀ HỖN HỢP ETHANOL/METHANOL

Biện Công Trung¹, Dương Thị Bích Tuyền² và Nguyễn Quang Long²

¹ Khoa Công nghệ Lương thực Thực phẩm, Trường Cao đẳng Cộng đồng Vĩnh Long

² Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Thành phố Hồ Chí Minh

Thông tin chung:

Ngày nhận: 19/03/2015

Ngày chấp nhận: 17/08/2015

Title:

Calcium ethoxide: Preparation, characterization and catalytic activity for biodiesel production from waste cooking oil and mixture of ethanol/methanol

Từ khóa:

Calcium ethoxide, biodiesel, ethanol, dầu ăn đã qua sử dụng, xúc tác base rắn

Keywords:

Calcium ethoxide, biodiesel, ethanol, waste cooking oil, solid base catalyst

ABSTRACT

In this study, calcium ethoxide has been prepared from calcium crystals and ethanol. The materials were used as base catalyst for biodiesel synthesis reaction from waste cooking oil. The effects of calcium ethoxide preparation conditions and reaction parameters of biodiesel formation such as catalytic amount, reaction temperature, alcohol-to-oil ratio and reaction time on the quality of biodiesel product were investigated.

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, calcium ethoxide ($\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) được tổng hợp từ calcium tinh thể và ethanol. Vật liệu được sử dụng như một chất xúc tác base cho phản ứng transester hóa tạo biodiesel từ dầu ăn đã qua sử dụng và hỗn hợp rượu ethanol/methanol. Ảnh hưởng của các yếu tố trong quá trình phản ứng như: hàm lượng xúc tác, nhiệt độ phản ứng, tỷ lệ mol alcohol/dầu, thời gian phản ứng đến độ chuyển hóa và chất lượng của sản phẩm được đánh giá trong nghiên cứu này.

1 GIỚI THIỆU

Vào đầu thế kỷ XX, Rudolf Diesel đã dùng dầu lạc làm nhiên liệu cho động cơ diesel mà ông phát minh ra. Tuy nhiên, lúc này nguồn nhiên liệu từ dầu mỏ rất rẻ và trữ lượng dồi dào, nên không ai quan tâm đến nguồn nhiên liệu từ dầu thực vật. Gần một thế kỷ trôi qua, tình hình dân số thế giới ngày càng tăng nhanh, tốc độ phát triển kinh tế - xã hội cũng ngày càng tăng mạnh, kéo theo nhu cầu sử dụng nhiên liệu ngày càng nhiều, để phục vụ cho các lĩnh vực khác nhau. Điều này dẫn đến tình trạng nguồn nhiên liệu hóa thạch vốn có hạn, đang ngày càng cạn kiệt, giá dầu mỏ ngày càng đắt đỏ. Hơn nữa, khi kinh tế - xã hội phát triển, người ta bắt đầu chú ý nhiều hơn đến môi trường, cũng như

sức khỏe của con người, và ngày càng có nhiều quy định khắt khe hơn về mức độ an toàn cho môi trường đối với các loại nhiên liệu. Chính những điều này đã đặt ra vấn đề cho các nhà khoa học, là phải nỗ lực tìm nguồn nhiên liệu thay thế, nguồn nhiên liệu thân thiện với môi trường và nhiên liệu sinh học đã thật sự lên ngôi.

Nhiên liệu sinh học đã thu hút được sự quan tâm đặc biệt của nhiều nhà khoa học trên cả thế giới, bởi nó đem lại nhiều lợi ích như bảo đảm an ninh năng lượng và đáp ứng được các yêu cầu về môi trường. Trong số các nhiên liệu sinh học, thì diesel sinh học (biodiesel) được quan tâm hơn cả, do xu hướng diesel hóa động cơ và giá diesel khoáng ngày càng tăng cao. Hơn nữa, biodiesel

được xem là loại phụ gia rất tốt cho nhiên liệu diesel khoáng, làm giảm đáng kể lượng khí thải độc hại và nó là nguồn nhiên liệu có thể tái tạo được.

Việt Nam đã có nhiều đề tài nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ các nguồn nguyên liệu sẵn có trong nước như dầu đậu nành, dầu hạt cải, dầu cao su, mỡ cá,... và đã thu được kết quả khá tốt. Tuy nhiên, nền công nghiệp sản xuất dầu mỡ nước ta còn khá non trẻ, chưa đáp ứng được nguồn nguyên liệu cho sản xuất biodiesel ở quy mô lớn. Ngoài ra, nếu sản xuất biodiesel từ dầu ăn tinh chế thì giá thành khá cao và còn ảnh hưởng đến an ninh lương thực. Do đó, việc tìm kiếm nguồn nguyên liệu rẻ tiền, phù hợp với điều kiện của đất nước vẫn đang được tiếp tục nghiên cứu. Với mục đích đó, việc tận dụng nguồn dầu ăn đã qua sử dụng làm nguyên liệu cho tổng hợp biodiesel là có ý nghĩa thực tế rất lớn. Bởi đây là nguồn nguyên liệu có trữ lượng tương đối lớn, lại rẻ tiền, đem lại hiệu quả kinh tế cao. Việc tận dụng nguồn nguyên liệu này còn góp phần bảo vệ môi trường và sức khỏe người dân. Ở nước ta ethanol và calcium rất phổ biến, nên có thể tận dụng được nguồn nguyên liệu có sẵn này để tổng hợp xúc tác rắn ứng dụng cho tổng hợp biodiesel. Ngoài ra, nghiên cứu cũng hướng tới điểm mới sử dụng ethanol pha trộn với methanol với một tỉ lệ nhất định làm nguyên liệu tổng hợp biodiesel, hạn chế sử dụng methanol độc hại.

2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

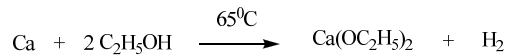
2.1 Nguyên vật liệu

Các hóa chất ethanol 99,5%, methanol 99,5% và calcium kim loại 99% xuất xứ từ Trung Quốc được mua từ Công ty Châu Thịnh Phát, phường Hưng Lợi, quận Ninh Kiều, thành Phố Cần Thơ. Tất cả các hóa chất còn lại được sử dụng là các hóa chất thương mại. Dầu ăn đã qua sử dụng được mua từ Tiệm cơm Giàu, Phường 1, thành Phố Vĩnh Long, tỉnh Vĩnh Long.

2.2 Tổng hợp chất xúc tác base rắn $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

Xúc tác base rắn calcium ethoxide được tổng hợp bằng phản ứng giữa calcium và ethanol trong điều kiện nhiệt độ 65°C dựa theo các công bố của G. Anastopoulos (2013) và Xuejun Liu (2008). Cụ thể, cân 10 g calcium tinh thể và 500 mL ethanol cho vào bình cầu, đun cách thủy trên máy khuấy từ và gia nhiệt, phía trên có đặt hệ thống hoàn lưu. Gia nhiệt ở nhiệt độ 65°C , với tốc độ khuấy 800 vòng/phút, trong thời gian 8 giờ. Sản phẩm được hút chân không, lấy phần chất rắn đem sấy ở 105°C

trong 1 giờ, thu được xúc tác $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Phương trình phản ứng xảy ra như sau:



Sản phẩm xúc tác base rắn $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ được phân tích các đặc trưng của xúc tác bằng các phương pháp: xác định số tâm base theo Brönsted theo quy trình được đề xuất bởi Ayumu Onda và ctv. (2008), xác định số ion Ca^{2+} theo TCVN 5851 - 2001, phương pháp phổ hồng ngoại (IR), phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM).

2.3 Khảo sát phản ứng tạo biodiesel từ dầu ăn đã qua sử dụng

2.3.1 Sơ chế dầu ăn đã qua sử dụng

Dầu ăn đã qua sử dụng được xử lý sơ bộ trước khi tiến hành phản ứng tạo biodiesel. Lấy hỗn hợp gồm 500 mL dầu ăn đã qua sử dụng, 200 mL dung dịch NaOH 1N và 50 mL dung dịch NaCl 4% cho vào cốc 1000 mL. Sản phẩm trong cốc 1000 mL được khuấy khoảng 5 – 10 phút, sau đó sản phẩm được lắng tạo thành 3 lớp. Tách lấy lớp trên rửa với nước cất nóng ở 70°C , rửa đến khi nước rửa không làm đổi màu quỳ tím. Sản phẩm dầu được sấy ở 105°C trong 1 giờ để đuổi hết nước, thu được sản phẩm dầu sau xử lý, tiến hành xác định lại hai chỉ tiêu là chỉ số acid và độ nhớt của dầu trước khi cho phản ứng tổng hợp biodiesel.

2.3.2 Tổng hợp biodiesel

Thiết bị phản ứng gồm bình phản ứng hình cầu được khuấy và gia nhiệt bằng máy khuấy từ gia nhiệt. Máy này có điều chỉnh được tốc độ khuấy và nhiệt độ, có rơle ngắt nhiệt nên có thể giữ nhiệt độ, cũng như tốc độ khuấy ổn định. Xúc tác sau khi điều chế được sử dụng cho phản ứng tổng hợp biodiesel qua một giai đoạn với các điều kiện sử dụng cho phản ứng tổng hợp biodiesel như sau:

- Khối lượng dầu ăn đã qua sử dụng sau xử lý sử dụng cho tất cả các phản ứng là 44 gam.
- Tốc độ khuấy được cố định 400 vòng/phút.
- Tỷ lệ % khối lượng xúc tác/dầu được khảo sát từ 2,5% đến 4,0%
- Thực hiện phản ứng tại các nhiệt độ khác nhau: 65, 70, 75, 80°C .
- Tỷ lệ mol alcohol/dầu khảo sát từ 6/1 đến 15/1 (Trong đó: alcohol là hỗn hợp của ethanol và methanol được pha trộn với tỷ lệ mol ethanol/methanol là 2/1).
- Thực hiện phản ứng ở các khoảng thời gian lần lượt là 1, 2, 3, 4 giờ.

Hỗn hợp sản phẩm sau khi đã tách xúc tác, được cho vào phễu chiết dung tích 200 mL, để hỗn hợp lắng trong bình chiết càng lâu càng tốt, nhưng thực tế thời gian lắng khoảng 6 – 8 giờ. Hỗn hợp phản ứng được phân tách thành hai pha: pha nhẹ gồm chủ yếu là các methyl ester, ethyl ester có tỷ trọng thấp hơn ($d = 0,895 - 0,900$) ở trên, pha này có lẫn một ít methanol dư, ethanol dư. Pha nặng chứa chủ yếu là glycerin và các chất khác như xà phòng,... có tỷ trọng lớn hơn ($d_{gly} = 1,261$) ở dưới. Chiết phần glycerin ở dưới còn phần methyl ester, ethyl ester đưa đi xử lý tiếp. Có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân tách pha như: lượng methanol, ethanol, hiệu suất phản ứng.

Sau khi tách, biodiesel còn lẫn tạp chất như methanol, ethanol, glycerin,... nên ta tiến hành rửa methyl ester, ethyl ester để tách hết các tạp chất này. Hầu hết các tạp chất này đều phân cực và tan hoàn toàn trong nước, do vậy có thể rửa sản phẩm bằng nước nóng. Cho sản phẩm vào cốc 500 mL và rửa bằng nước cất 70°C, lượng nước rửa bằng khoảng 80% thể tích methyl ester, ethyl ester. Tiến hành khuấy trộn nhẹ khoảng 15 phút, sau đó hỗn hợp cho vào bình chiết 500 mL để lắng cho đến khi phân tách thành hai pha rõ ràng. Chiết bỏ phần nước rửa ở phía dưới và tiến hành lại như trên, rửa

3 lần là được. Sản phẩm sau khi rửa được sấy ở 120°C nhằm tách lượng nước bị lẫn vào khi rửa.

Các sản phẩm của phản ứng tổng hợp biodiesel được đem đi phân tích xác định các chỉ tiêu của biodiesel về: độ nhớt theo ASTM D 445, chỉ số acid theo TCVN 6127 – 1996 và xác định hiệu suất

phản ứng theo $H = \frac{m_{bio}}{m_{dau}} \times 100$ (với: m_{bio} : khối lượng biodiesel thu được, m_{dau} : khối lượng dầu ăn đã qua sử dụng sau xử lý đem phản ứng).

lượng biodiesel thu được, m_{dau} : khối lượng dầu ăn đã qua sử dụng sau xử lý đem phản ứng).

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Kết quả phân tích các đặc trưng của xúc tác

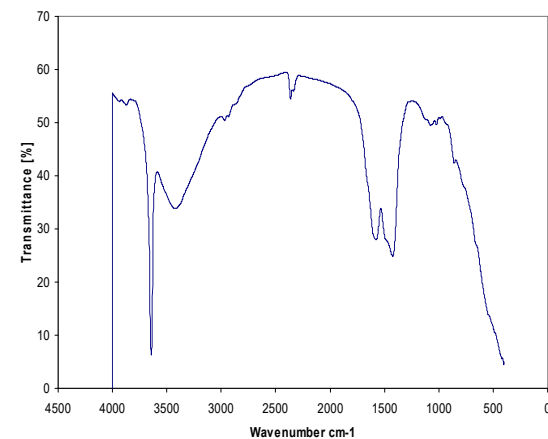
Kết quả xác định số tâm base theo Brønsted các loại mẫu xúc tác được trình bày trong Bảng 1, kết quả xác định số ion Ca^{2+} các mẫu xúc tác đo tại Trung tâm kỹ thuật tiêu chuẩn đo lường chất lượng 3 và được trình bày trong Bảng 2. Bảng 1 và 2 cho thấy, mẫu xúc tác khuấy và gia nhiệt trong 8 giờ có nồng độ OH/1 gam mẫu xúc tác và % số ion Ca^{2+} là lớn nhất. Do đó tính base của xúc tác $Ca(OC_2H_5)_2$ -8h là mạnh nhất trong nghiên cứu này, nên chúng tôi chọn xúc tác này để thực hiện các phản ứng tổng hợp biodiesel.

Bảng 1: Kết quả phương pháp chuẩn độ

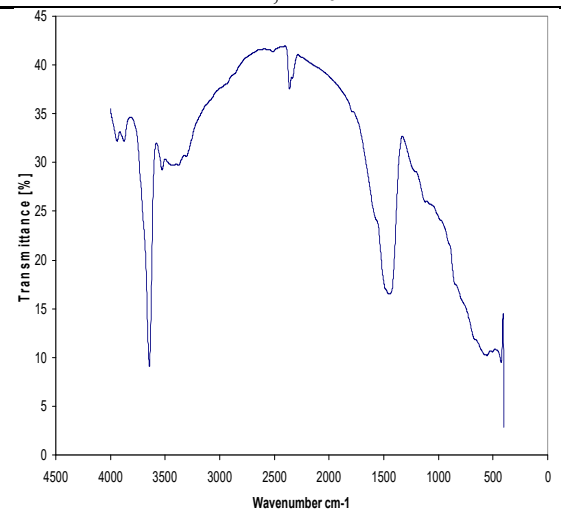
Mẫu	Nồng độ OH/1gam mẫu xúc tác (mol/g)
Calcium (Ca)	$9,96 \cdot 10^{-3}$
$Ca(OC_2H_5)_2$ -8h (Thời gian khuấy và gia nhiệt 8 giờ)	$1,28 \cdot 10^{-2}$
$Ca(OC_2H_5)_2$ -29h (Thời gian khuấy và gia nhiệt 29 giờ)	$1,24 \cdot 10^{-2}$

Bảng 2: Kết quả xác định số ion Ca^{2+}

Mẫu	Số ion Ca^{2+} (%)
$Ca(OC_2H_5)_2$ -8h	63,39
$Ca(OC_2H_5)_2$ -29h	62,32

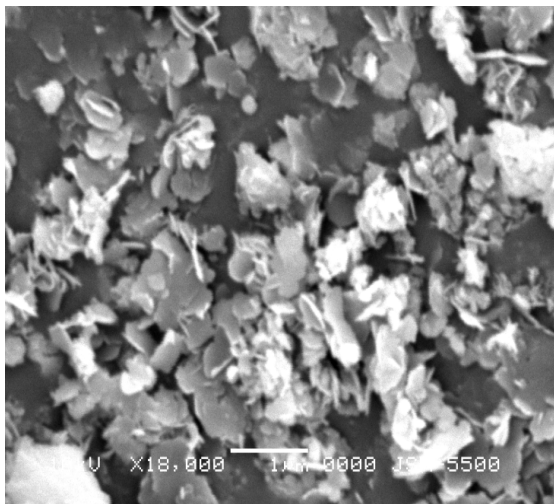


Hình 1: Kết quả đo IR mẫu xúc tác $Ca(OC_2H_5)_2$ -8h

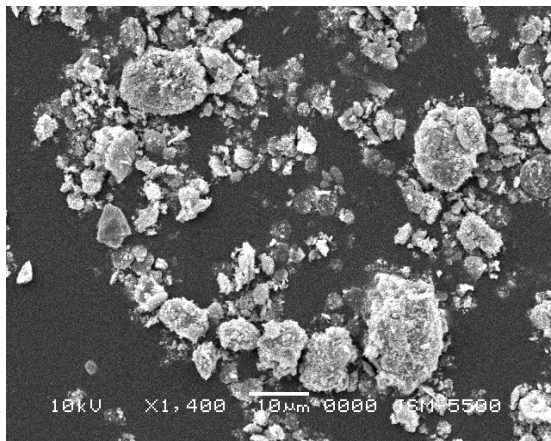


Hình 2: Kết quả đo IR mẫu xúc tác $Ca(OC_2H_5)_2$ -29h

Hình ảnh IR các mẫu xúc tác được đo tại Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ được trình bày trong các Hình 1 và 2. Dựa vào Hình 1 và 2 ta thấy, các mẫu $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ có các mũi đặc trưng cho liên kết C-H xuất hiện từ bước sóng khoảng 2800 – 3000 cm^{-1} , nhóm -C-H alkane có bước sóng khoảng 1460 cm^{-1} , mạch rượy chính -C-O có bước sóng khoảng 1050 – 1085 cm^{-1} và các mũi ở bước sóng ở 1500 – 2000 cm^{-1} chính là mũi đặc trưng cho dao động nhóm C=O vì bề mặt chất xúc tác hấp phụ CO_2 theo Xuejun Liu *et al.* (2008). Điều này chứng tỏ rằng có sự hiện diện của $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ trong cấu trúc của xúc tác. Vậy quá trình tổng hợp $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ từ ethanol và canxi tinh thể bằng phương pháp khuấy và gia nhiệt đã thành công. Trong đó, hình ảnh IR của mẫu $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -8h là rõ ràng nhất.



Hình 3: Kết quả SEM mẫu $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -8h



Hình 4: Kết quả SEM mẫu $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -29h

Kết quả chụp ảnh SEM của mẫu xúc tác $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ tại Phòng thí nghiệm chuyên sâu Trường Đại học Cần Thơ trên máy hiển vi điện tử quét được trình bày trong các Hình 3 và 4. Kết quả này cho thấy vật liệu xúc tác base rắn thu được có dạng tấm mỏng với chiều dày khoảng 100 nm tạo nên vật liệu rắn có độ xốp cao. Hình thái vật liệu từ kết quả SEM cho thấy vật liệu có khả năng ứng dụng làm chất xúc tác, đặc biệt cho phản ứng pha lỏng.

3.2 Kết quả phản ứng tổng hợp biodiesel trên xúc tác base rắn $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

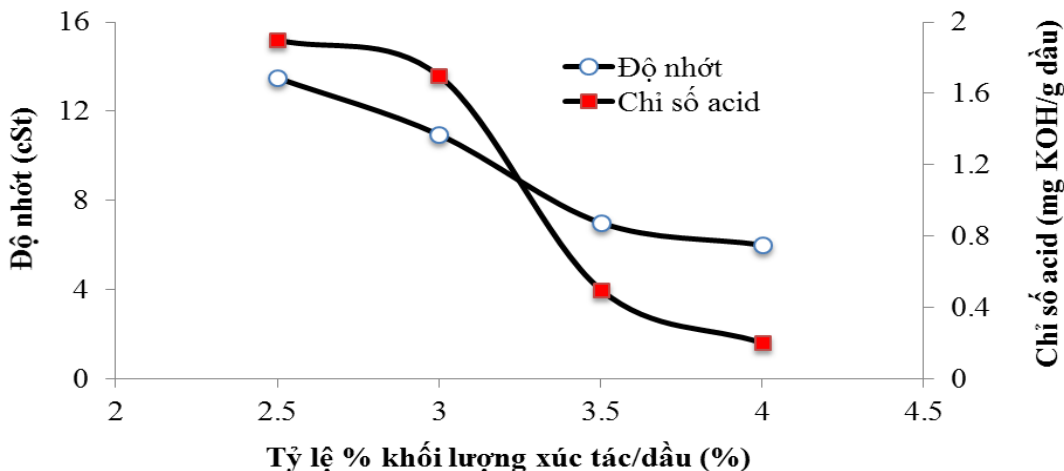
Bảng 3 trình bày các chỉ tiêu trước và sau khi xử lý sơ bộ của dầu ăn đã qua sử dụng. Từ kết quả ở Bảng 3 cho thấy, chỉ số acid của dầu ăn đã qua sử dụng sau khi xử lý là rất thấp (1,2 mg KOH/g dầu). Do đó, với nguyên liệu này dùng xúc tác base sẽ thuận lợi cho phản ứng tổng hợp biodiesel.

Bảng 3: Kết quả khảo sát các chỉ tiêu hóa lý của nguyên liệu dầu ăn đã qua sử dụng

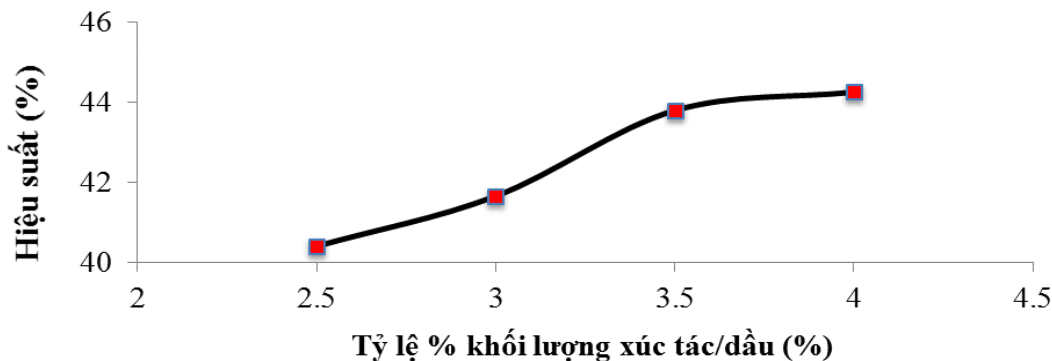
Chỉ tiêu	Dầu ăn đã qua sử dụng chưa xử lý	Dầu ăn đã qua sử dụng sau khi xử lý sơ bộ
Độ nhớt ở 40°C (cSt)	81	43,2
Chỉ số acid (mg KOH/g dầu)	4,3	1,2

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ % khối lượng xúc tác/dầu đến hoạt tính xúc tác được trình bày trong Hình 5 và Hình 6. Kết quả cho thấy rằng khi tăng hàm lượng xúc tác thì hiệu suất phản ứng tăng. Độ nhớt và chỉ số acid của dầu cũng giảm dần. Khi tăng lượng xúc tác lên thì số tâm hoạt tính càng nhiều, tăng hoạt tính xúc tác cho quá trình nên hiệu suất phản ứng cũng tăng theo. Tuy nhiên, hoạt tính xúc tác là có giới hạn, khi tăng đến điểm cực đại thì độ chuyển hóa không thể tăng nữa, nên dù tăng lượng xúc tác thì hiệu suất cũng không tăng.

Sản phẩm đạt tốt nhất tại tỷ lệ % khối lượng xúc tác/dầu là 4% với hiệu suất phản ứng đạt 44,26%, độ nhớt ở 40°C là 6,0 cSt và chỉ số acid là 0,2 mg KOH/g dầu. Sản phẩm biodiesel thu được này đạt được hai chỉ tiêu về độ nhớt và chỉ số acid của biodiesel chuẩn theo tiêu chuẩn ASTM 6751-02 về độ nhớt ở 40°C (1,9 – 6,0 cSt) và chỉ số acid (Max 0,8 mg KOH/g dầu). Do vậy, tỷ lệ % khối lượng xúc tác/dầu 4% được chọn để khảo sát các phản ứng tiếp theo.



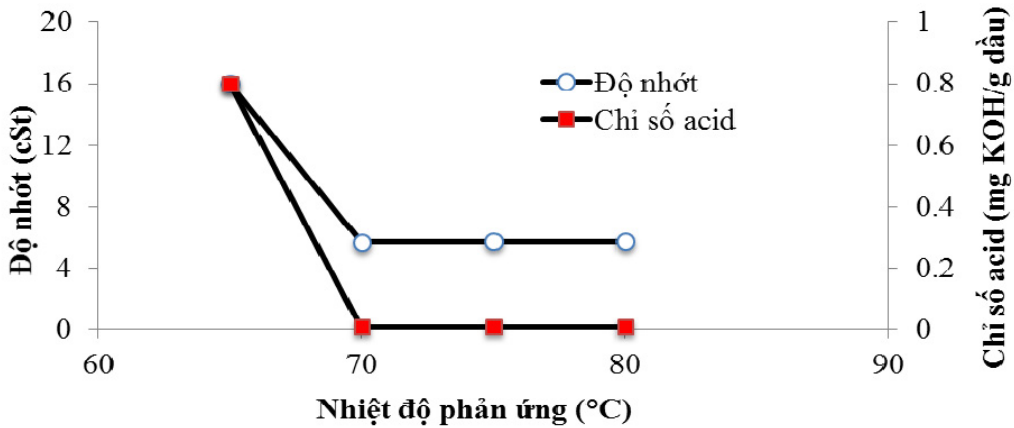
Hình 5: Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng xúc tác/dầu đến độ nhớt, chỉ số acid của sản phẩm



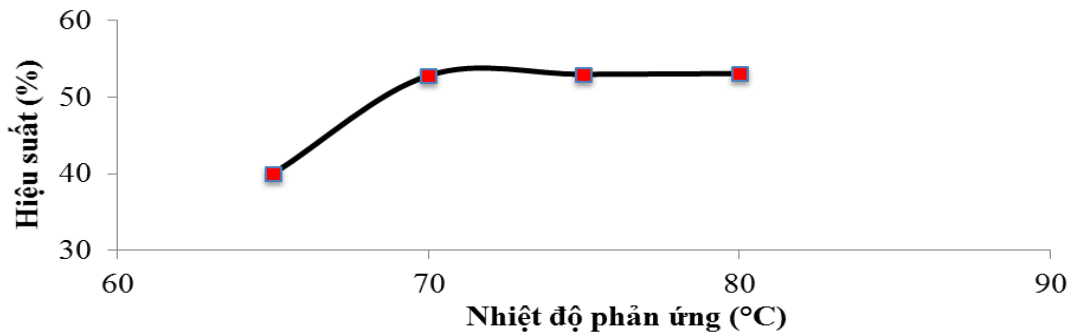
Hình 6: Ảnh hưởng của tỷ lệ % khối lượng xúc tác/dầu đến hiệu suất phản ứng

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng được trình bày trong Hình 7 và Hình 8. Dựa vào kết quả khảo sát trong Hình 7 và 8, nhiệt độ phản ứng tăng thì tốc độ phản ứng tăng do khi nhiệt độ phản ứng thấp (nhỏ hơn 70°C), sự chuyển động nhiệt của các phân tử phản ứng còn chậm, tốc độ phản ứng chậm, dẫn đến hiệu suất tạo biodiesel thấp. Tăng nhiệt độ thì tốc độ phản ứng tăng nhanh, tuy nhiên chỉ trong một giới hạn nhất định. Nếu nhiệt độ phản ứng quá cao (lớn hơn 70°C) sẽ thuận lợi cho quá trình xà phòng hóa, đồng thời tốc độ bay hơi của methanol, ethanol tăng mạnh (nhiệt độ sôi của methanol là 64,70°C, của ethanol là

78,37°C), làm giảm tốc độ phản ứng thuận. Hai yếu tố này làm hiệu suất tạo biodiesel giảm. Độ nhớt và chỉ số acid cũng giảm theo chiều tăng của nhiệt độ. Nhưng khi nhiệt độ phản ứng lớn hơn 70°C thì độ nhớt và chỉ số acid cũng không giảm. Do vậy, nhiệt độ 70°C được chọn để thực hiện các phản ứng tiếp theo. Sản phẩm thu được tại 70°C có hiệu suất phản ứng đạt 52,84%, độ nhớt ở 40°C là 5,7 cSt và chỉ số acid là 0,01 mg KOH/g dầu. Sản phẩm biodiesel thu được này đạt được hai chỉ tiêu về độ nhớt và chỉ số acid của biodiesel chuẩn theo tiêu chuẩn ASTM 6751-02 về độ nhớt ở 40°C và chỉ số acid.



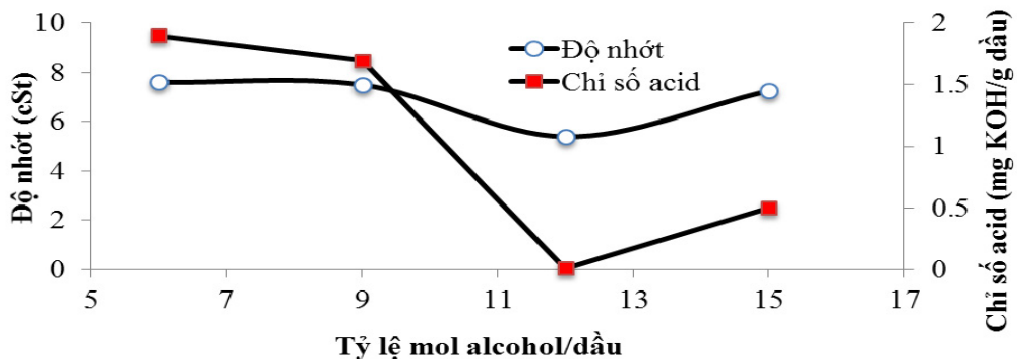
Hình 7: Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến độ nhớt, chỉ số acid của sản phẩm



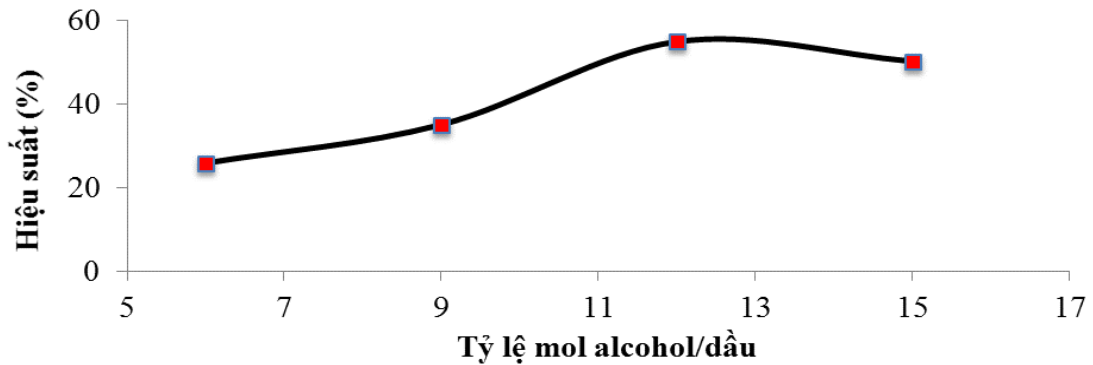
Hình 8: Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất phản ứng

Hình 9 và Hình 10 trình bày kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ mol alcohol/dầu. Dựa vào kết quả khảo sát trong Hình 9 - 10, khi tăng tỷ lệ mol alcohol/dầu thì độ nhớt, chỉ số acid của sản phẩm dầu giảm, hiệu suất phản ứng tăng. Nhưng khi đến tỷ lệ mol 15/1 thì hiệu suất phản ứng giảm nhẹ, chỉ số acid và độ nhớt tăng nhẹ, có thể vì phản ứng đã đạt đến trạng thái cân bằng. Do vậy, tỷ lệ mol alcohol/dầu là 12/1 được chọn để khảo sát các phản ứng tiếp theo (Xuejun Liu *et al.*, 2008). Nếu dư

nhiều methanol, ethanol thì hiệu suất thu biodiesel không tăng, mà còn tốn nhiều năng lượng để thu hồi lượng methanol dư, ethanol dư, hơn nữa methanol lại rất độc hại. Sản phẩm thu được tại tỷ lệ mol alcohol/dầu là 12/1 có hiệu suất phản ứng đạt 55,03%, độ nhớt ở 40°C là 5,4 cSt và chỉ số acid là 0,01 mg KOH/g dầu. Sản phẩm biodiesel thu được này đạt được hai chỉ tiêu về độ nhớt và chỉ số acid của biodiesel chuẩn theo tiêu chuẩn ASTM 6751-02 về độ nhớt ở 40°C và chỉ số acid.



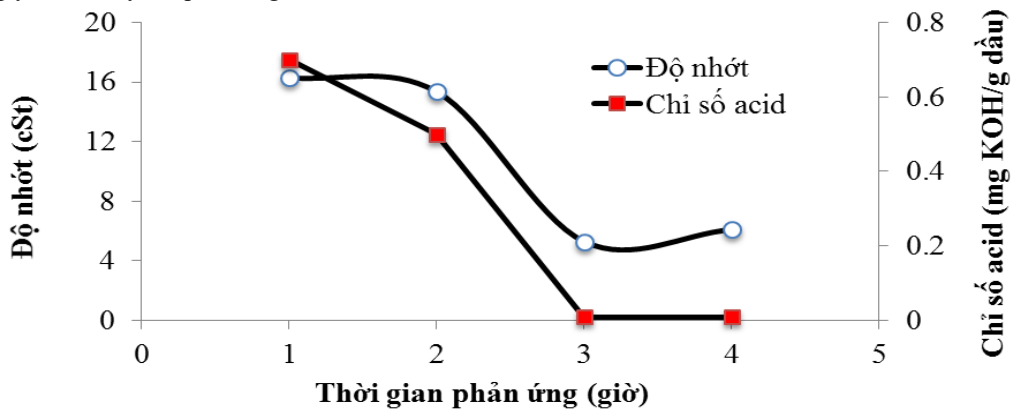
Hình 9: Ảnh hưởng của tỷ lệ mol alcohol/dầu đến độ nhớt, chỉ số acid của sản phẩm



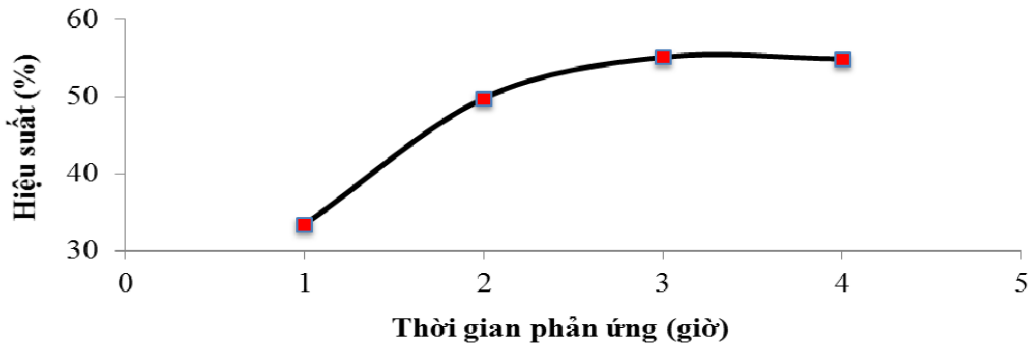
Hình 10: Ảnh hưởng của tỷ lệ mol alcohol/dầu đến hiệu suất phản ứng

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng được báo cáo trong Hình 11 – 12. Kết quả cho thấy khi thời gian phản ứng tăng thì hiệu suất phản ứng cũng tăng lên, độ nhớt giảm dần, chỉ số acid cũng giảm, đạt tốt nhất ở thời gian phản ứng 3 giờ và 4 giờ. Nhưng khi thời gian phản ứng hơn 3 giờ thì độ nhớt tăng nhẹ lên và hiệu suất phản ứng cũng giảm nhẹ. Điều này được lý giải là do dầu nguyên liệu và methyl ester, ethyl ester không tan lẫn vào nhau nên dễ xảy ra phản ứng một cách mạnh mẽ, cần phải khuấy trộn và cần có thời gian để các phân tử triglyceride và methanol, ethanol tiếp xúc với nhau. Mặt khác, quá trình transester hóa triglyceride xảy ra qua các giai đoạn tạo thành

diglyceride và monoglyceride nên cần có thời gian đủ dài (3 giờ) mới thu được hiệu suất cao. Tuy nhiên, nếu thời gian phản ứng dài quá (lớn hơn 3 giờ) thì phản ứng đã gần đạt đến điểm dừng, nên hiệu suất tăng không đáng kể, thậm chí còn có thể giảm do tạo sản phẩm phụ, hay phân hủy sản phẩm chính và gây tổn nhiều năng lượng. Vì vậy, thời gian phản ứng tốt nhất và được chọn là tại 3 giờ. Sản phẩm thu được tại 3 giờ có hiệu suất phản ứng đạt 55,1%, độ nhớt ở 40°C là 5,3 cSt và chỉ số acid là 0,01 mg KOH/g dầu. Sản phẩm biodiesel thu được này đạt được hai chỉ tiêu về độ nhớt và chỉ số acid của biodiesel chuẩn theo tiêu chuẩn ASTM 6751-02 về độ nhớt ở 40°C và chỉ số acid.



Hình 11: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến độ nhớt, chỉ số acid của sản phẩm



Hình 12: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất phản ứng

4 KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, xúc tác base rắn $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ đã được tổng hợp thành công từ nguyên liệu phổ biến và phương pháp tổng hợp đơn giản và ứng dụng để tổng hợp biodiesel. Phản ứng tổng hợp biodiesel từ dầu ăn đã qua sử dụng qua một giai đoạn bằng xúc tác $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ được thực hiện thành công trong nghiên cứu với hiệu suất phản ứng đạt 55,1%, độ nhớt ở 40°C là 5,3 cSt và chỉ số acid là 0,01 mg KOH/g dầu. Sản phẩm biodiesel thu được này đạt được hai chỉ tiêu về độ nhớt và chỉ số acid của biodiesel chuẩn theo tiêu chuẩn ASTM 6751-02 về độ nhớt ở 40°C và chỉ số acid. Điều kiện phản ứng thích hợp như sau: Tốc độ khuấy được cố định 400 vòng/phút, tỷ lệ % khối lượng xúc tác/dầu là 4%, thực hiện phản ứng ở nhiệt độ 70°C , tỷ lệ mol alcohol/dầu là 12/1 (Trong đó: alcohol là hỗn hợp của ethanol và methanol được pha trộn với tỷ lệ mol ethanol/methanol là 2/1), thời gian phản ứng là 3 giờ. Chúng tôi đã phối trộn thành công ethanol và methanol để làm nguyên liệu tổng hợp biodiesel, thay thế dần methanol trong tổng hợp, giảm độc hại và hạn chế ô nhiễm môi trường.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn Phòng thí nghiệm chuyên sâu và Khoa Khoa học Tự nhiên của Trường Đại học Cần Thơ đã hỗ trợ chúng tôi chụp ảnh SEM, phân tích phổ IR mẫu vật. Cảm ơn Trung tâm Kỹ thuật tiêu chuẩn đo lường chất lượng 3 đã xác định số ion tâm các mẫu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G. Anastopoulos, G. S. Dodos, S. Kalligeros and F. Zannikos, 2013. Biodiesel production by ethanolysis of various vegetable oils using calcium methoxide as a solid base catalyst. *International Journal of Green Energy*. 10: 468–481.
2. Xuejun Liu, Xianglan Piao, Yujun Wang and Shenlin Zhu, 2008. Calcium Ethoxide as a Solid Base Catalyst for the Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel. *Energy & Fuels*. 22: 1313-1317.
3. Ayumu Onda, Takafumi Ochi and Kazumichi Y, 2008. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. *Green Chem*. 10: 1033–1037.