

ĐIỀU CHẾ BIODIESEL TỪ DẦU ĂN PHẾ THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT HỢP SÓNG VIBA VỚI XÚC TÁC KIỀM

PREPARATION OF BIODIESEL FROM COOKED OIL WASTE CATALYZED BY SODIUM HYDRATE AND MICROWAVE

Nguyễn Vũ Lâm¹, Hsiao Ming Chien²

¹Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TPHCM, Việt Nam

²Kun Shan University, Taiwan

Ngày tòa soạn nhận bài 3/12/2014, ngày phản biện đánh giá 11/12/2014, ngày chấp nhận đăng 3/12/2015

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, dầu ăn phế thải với chỉ số acid cao được dùng làm nguyên liệu đầu vào cho phản ứng tổng hợp biodiesel. Phản ứng này được thúc đẩy đồng thời bởi xúc tác NaOH và sóng viba. Kết quả cho thấy, nhờ sự tác động của sóng viba, phản ứng đạt mức hiệu suất tối ưu là 98,1% với các thông số của điều kiện phản ứng bao gồm: tỷ lệ methanol:dầu 12:1; nồng độ khối lượng NaOH 0,8%; nhiệt độ phản ứng 65°C; thời gian phản ứng 02 phút và công suất sóng viba 600W. Đây là một hiệu suất phản ứng cao đạt được trong một khoảng thời gian ngắn (02 phút), đồng thời đảm bảo vượt mức hiệu suất chuẩn yêu cầu 96,5% theo tiêu chuẩn quốc gia của Đài Loan (CNS-15072). Ngoài ra, hằng số tốc độ phản ứng tăng từ 0,635[1/phút] đến 2,369[1/phút] tương ứng với mức tăng nhiệt độ phản ứng từ 55°C đến 65°C. Năng lượng kích hoạt cần thiết cho phản ứng tính được là 123,14kJ/mol.

Từ khóa: Dầu ăn phế thải; Biodiesel; Sóng viba; Xúc tác kiềm hòa tan;

ABSTRACT

In this paper, cooked oil waste with high acid value was used for transesterification reaction to produce biodiesel. The reaction was enhanced simultaneously by NaOH catalyst and microwave power. Results shown that under the effect of the microwave, the conversion rate reached to an optimal value of 98.1% when reaction conditions were: methanol:oil ratio 12:1; weight concentration of NaOH catalyst 0.8%; reaction system temperature 65°C; reaction period 02 minutes and microwave power 600W. This was a significantly high conversion yield although it was obtained within only 02 minutes. Also, the yield was high enough to satisfy the required conversion rate of 96.5% (National Taiwan standard, CNS-15072). Besides, the reaction rate constant increased from 0.635[min^{-1}] to 2.369[min^{-1}] when reaction temperature increased from 55°C to 65°C, respectively. The calculated activation energy for the transesterification reaction was 123.14kJ/mol.

Key words: Cooked oil waste; Biodiesel; Microwave; Alkaline catalyst.

1. GIỚI THIỆU CHUNG

Biodiesel là một dạng ester của axit béo có thể được tạo ra bởi quá trình chuyển hóa và tổng hợp từ dầu thực vật và dầu ăn phế thải. Một trong những cách thức điều chế sản phẩm này là chuyển hóa dầu thực vật và các thực phẩm tương đương có chứa thành phần triglycerides (TGs) và các axit béo tự do (FFAs) thành biodiesel [1]. Mặc dù các quá trình tổng hợp biodiesel sử dụng chất xúc tác kiềm tính

hòa tan có lợi điểm là tốc độ phản ứng nhanh và hiệu suất chuyển hóa cao, nhưng cũng có một số nhược điểm chủ yếu sau: (i) các quy trình phản ứng bị hạn chế ở khả năng xử lý nguyên liệu một cách liên tục; (ii) chất xúc tác hòa tan không thể tái sử dụng được và cần một quá trình trung hòa sau phản ứng trước khi thải ra môi trường; (iii) việc loại bỏ các chất xúc tác này thường gặp khó khăn về mặt

kỹ thuật; (iv) quá trình xử lý sản phẩm sau phản ứng sinh ra một lượng lớn nước thải cho việc tách lọc sản phẩm và rửa trôi chất xúc tác và (v) quá trình phản ứng cũng phụ thuộc rất nhiều vào nồng độ FFAs và độ tinh khiết của các chất tham gia phản ứng. Do vậy, các quá trình này đòi hỏi các nguyên liệu có chất lượng cao (ví dụ dầu thực vật đã được tinh lọc...) để tránh những sản phẩm của phản ứng phụ xuất hiện (ví dụ sản phẩm xà phòng hóa...) hoặc tránh việc phải thực hiện thêm một số phản ứng phụ để tinh giảm lượng FFAs trong hỗn hợp phản ứng chính [1-3]. Tuy nhiên, tổng chi phí của quá trình tổng hợp biodiesel như vậy là khá cao, chủ yếu là khoản phí cho nguyên liệu đầu vào là dầu thực vật tinh luyện. Để tránh điều này, giải pháp được đưa ra là tận dụng nguồn dầu ăn phế thải miễn phí, vốn là chất thải không những khó biến đổi mà còn đòi hỏi các cơ sở hoặc người sử dụng phải tìm cách thải loại phù hợp theo tiêu chuẩn bảo vệ môi trường, để sản xuất biodiesel. Rõ ràng, việc tận dụng nguồn phế thải này sẽ tiết kiệm các khoản chi phí xử lý cho người tiêu dùng và cũng góp phần đảm bảo ngăn chặn được tác động của chất thải này đến môi trường, nguồn nước, vãn vân... [4,5].

Chất xúc tác kiềm tính hòa tan giúp đem lại tốc độ phản ứng và hiệu suất cao cho phản ứng tổng hợp biodiesel trong khoảng từ 30 đến 60 phút. Tuy nhiên, chỉ khi dầu thực vật tinh luyện với chỉ số axit dưới mức 2 KOHmg/g đóng vai trò là chất phản ứng chính thì mới cho ra kết quả này. Trong thực tế, dầu ăn phế thải và các chất béo có giá trị thấp đều thuộc nhóm nguyên liệu thô có chứa hàm lượng FFAs cao. Các nguyên liệu này dễ dàng gây ra sự xà phòng hóa với chất xúc tác kiềm tính và sản phẩm xà phòng đó gây khó khăn lớn trong việc phân tách biodiesel khỏi thành phần glycerin trong hỗn hợp phản ứng. Sự cố này có thể tránh được bằng cách sử dụng thêm chất xúc tác có tính axit để làm gia tăng quá trình chuyển hóa axit béo thành các methyl ester và do đó nâng cao hiệu suất hình thành biodiesel.

Tuy vậy, theo [6,7], khi phải sử dụng thêm bước phản ứng với chất xúc tác có tính axit thì tổng thời gian của quá trình điều chế biodiesel bị tăng lên đáng kể, vì riêng bước phản ứng phụ này đã tiêu tốn khoảng 9 giờ ngay cả khi được hỗ trợ bằng cách khuấy đều methanol trong dung dịch hỗn hợp. Ngoài ra, nó cũng đòi hỏi tỷ lệ methanol:dầu rất cao (khoảng 40:1) và nồng độ khối lượng của chất xúc tác axit lên tới 5% để có thể đạt được hiệu suất phản ứng khoảng 97% ở nhiệt độ phản ứng 95°C.

Bức xạ vi sóng là một phương pháp hiệu quả trong việc hoạt hóa các phân tử và ion phân cực. Vì vậy, dưới tác dụng của sóng viba, các phân tử dầu thực vật, methanol và NaOH, vốn là các phân tử chứa các ion phân cực, sẽ hấp thụ năng lượng và chuyển động mạnh. Chuyển động này sinh nhiệt do ma sát của các phân tử. Do đó, theo [8-11], sóng viba sẽ hỗ trợ tích cực vào quá trình phản ứng hóa học hình thành biodiesel và giúp nâng cao hiệu suất của phản ứng.

Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng, các nhân tố sau đây sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất chung của phản ứng điều chế biodiesel từ dầu ăn phế thải: tỷ lệ mole methanol:dầu [10-18]; lượng chất xúc tác và nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng [12-16,18,19] và thời gian tiến hành phản ứng [12,13,19]. Do đó, việc khảo sát sự tác động của các yếu tố nêu trên lên hiệu suất phản ứng cũng được tiến hành trong nghiên cứu này. Kết quả phân tích cũng nhấn mạnh việc sử dụng một lượng vừa đủ chất xúc tác kiềm tính cho phản ứng giúp giảm thiểu khả năng xảy ra quá trình xà phòng hóa. Một mô hình động học phản ứng cũng được xây dựng ứng với các mức nhiệt độ và thời gian tiến hành phản ứng khác nhau.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu và thiết bị thí nghiệm

Nghiên cứu này sử dụng dầu ăn phế thải có tỷ lệ FFAs khoảng 4,81% khối lượng. Rượu và chất xúc tác kiềm tính được sử dụng

tương ứng là methanol (mua từ công ty Shimakyu Co. Ltd. của Nhật Bản) và NaOH (mua từ công ty Mallinckrodt Co. Ltd. của Hoa Kỳ) với độ tinh khiết của methanol là 99,8% và của NaOH là 98%. Các hợp chất dùng làm mẫu chuẩn độ Methyl laurate và Acetate được mua từ công ty Fluka Co. Ltd. của Hoa Kỳ.

Hệ phản ứng được đặt trong thiết bị tạo sóng viba Milestone ETHOS 900. Thiết bị này bao gồm một hệ thống tạo sóng viba liên tục với tần số 2,54GHz, công suất đầu ra nằm trong khoảng từ 0 đến 900W và bộ phận thiết đặt/điều chỉnh các giá trị nhiệt độ và thời gian phản ứng. Mẫu vật phẩm thí nghiệm sau quá trình phản ứng được phân tích bởi máy phân tích phổ Perkin Elmer GC Clarus 600 trang bị sẵn các bộ ống nghiệm để chứa vật phẩm cần phân tích (SPBTM-WAX, 30m×0,75m×1µm) và một đầu dò ion.

2.2. Quy trình thực nghiệm

Triglyceride ban đầu được chuyển hóa thành các ester bằng phản ứng với methanol trong môi trường xúc tác NaOH và được hoạt hóa bởi hiệu ứng sóng viba. Bình chứa hỗn hợp phản ứng 3 châu hình cầu với dung tích 250ml được bổ sung thêm một bộ ống dẫn ngưng tụ được làm lạnh bằng nước đá chảy xung quanh thành ống. Khoảng 100g mẫu dầu ăn phế thải được nạp vào bình cầu và trộn đều với methanol và chất xúc tác theo tỷ lệ vừa phải. Thiết bị khuấy trộn có tốc độ quay 350 vòng/phút và toàn bộ hệ hỗn hợp phản ứng cũng được hoạt hóa bởi sóng viba với công suất 600W. Hệ hỗn hợp phản ứng được duy trì quá trình phản ứng ở 5 mức thời gian (1; 1,5; 2; 2,5; và 3 phút), ở 6 mức tỷ lệ mol methanol:dầu (3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 và 18:1), ở 5 mức tỷ lệ khối lượng chất xúc tác (0,2; 0,4; 0,6; 0,8 và 1,0% khối lượng dầu trong hỗn hợp) và ở 3 mức nhiệt độ 55°C, 60°C và 65°C.

2.3. Phương pháp phân tích

Chỉ số axit [KOHmg/g] và chỉ số xà phòng [KOHmg/g] của mẫu dầu ăn phế thải đều được xác định bằng phương pháp chuẩn độ theo tiêu chuẩn của Hiệp hội Hóa dầu Hoa

Kỳ. Từ đó suy ra khối lượng phân tử của mẫu dầu phế thải.

Sau khi tiến hành phản ứng với sự hỗ trợ của xúc tác kiềm tính hòa tan và sóng viba, hỗn hợp sản phẩm được tách lọc để thu được sản phẩm thô. Một lượng thích hợp chất phụ gia Methyl laurate được đưa vào hỗn hợp sản phẩm thô để làm mức chuẩn cho việc đối chiếu các giá trị chỉ số đo được của mẫu. Sau đó, hỗn hợp mẫu này được bơm vào hệ thống phân tích với các điều kiện tương ứng như sau: môi chất khí làm việc là N₂; nhiệt độ hỗn hợp khi bơm vào máy đo là 280°C; tỷ lệ thành phần chia tách 1:20; nhiệt độ đầu đo là 300°C. Nhiệt độ nồi phản ứng được tăng từng mức: bắt đầu từ 210°C trong 02 phút đầu, sau đó tăng dần 4°C/phút cho đến khi đạt đến 240°C và cuối cùng duy trì ở mức nhiệt độ này trong 8 phút. Hiệu suất phản ứng h được xác định theo công thức (1) dưới đây:

$$\eta = \frac{A_{\text{FAME}}}{A_{\text{ML}}} \times \frac{M_{\text{ML}}}{M_{\text{B}}} \quad (1)$$

Trong đó, A_B là tổng diện tích phần phổ tạo bởi sản phẩm thô; A_{ML} là tổng diện tích phần phổ của thành phần chuẩn; M_B là khối lượng tổng của hỗn hợp sản phẩm thô và M_{ML} là khối lượng tổng của thành phần chuẩn.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thông số kỹ thuật của mẫu dầu ăn phế thải

Kết quả chuẩn độ chỉ số axit và chỉ số xà phòng hóa của mẫu dầu ăn phế thải theo tiêu chuẩn của Hiệp hội Hóa dầu Hoa Kỳ tương ứng là 4,81KOHmg/g và 220,61KOHmg/g. Trên cơ sở đó, kết quả tính toán phân tử khối của mẫu dầu ăn phế thải là 763,02g/mol.

3.2. Kết quả thực nghiệm của các phản ứng điều chế biodiesel

Hình 1 biểu diễn quan hệ của hiệu suất h so với sự biến động của tỷ lệ mol methanol:dầu và hàm lượng chất xúc tác NaOH, với các điều kiện phản ứng bao gồm: tỷ lệ mol methanol:dầu biến thiên theo các mức từ 3:1, 6:1,... đến 18:1; tỷ lệ khối lượng NaOH từ 0,8 đến 1,0%; nhiệt độ phản ứng là

65°C; công suất sóng viba là 600W; thời gian phản ứng là 02 phút. Kết quả thu được cho thấy hiệu suất tối đa phụ thuộc chặt chẽ vào tỷ lệ lượng methanol:dầu và tỷ lệ lượng xúc tác NaOH trong hỗn hợp phản ứng.

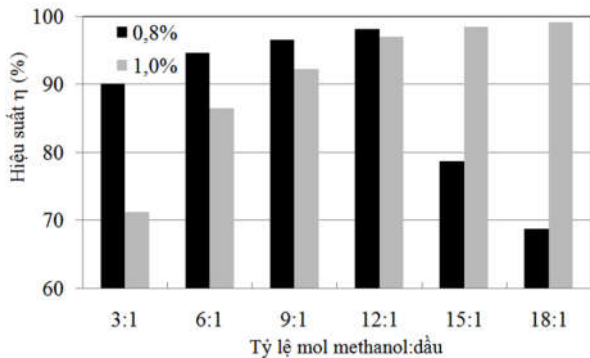
Ở các mức tỷ lệ mol methanol:dầu thấp hơn hoặc bằng 12:1, nói chung khi hàm lượng NaOH tăng dần (từ 0 đến 1,0%) thì ban đầu hiệu suất tăng lên, chứng tỏ vai trò xúc tác của xút đã phát huy tác dụng kích thích quá trình phản ứng này. Tuy nhiên, điểm đặc biệt là hiệu suất đạt cao nhất khi tỷ lệ khối lượng chất xúc tác là 0,8% chứ không phải là 1,0%. Điều này cho thấy ở điều kiện phản ứng như vậy, không nhất thiết phản ứng sẽ xảy ra tốt hơn nếu lượng chất xúc tác NaOH cao quá mức 0,8%. Do hiệu ứng xà phòng hóa, ở tỷ lệ methanol:dầu khoảng 3:1 chẳng hạn và tỷ lệ khối lượng xúc tác là 1,0% thì hiệu suất chỉ đạt được mức 71,2%. Thử nghiệm đã cho thấy, khi giảm nhẹ nồng độ chất xúc tác NaOH từ 1,0% xuống còn 0,8% thì hiệu suất lại đạt đến 90,1%. Đó là do việc giảm mật độ xút đã dẫn đến sự cản trở và khiến phản ứng xà phòng hóa bị suy giảm đáng kể và do đó có lợi cho quá trình tổng hợp biodiesel. Các thử nghiệm tương tự cũng được tiến hành với các hỗn hợp phản ứng ở tỷ lệ methanol:dầu là 6:1, 9:1 và 12:1 và cho ra kết quả theo cùng quy luật. Nhưng điểm đáng chú ý là giá trị hiệu suất phản ứng với hàm lượng NaOH 0,8% và 1,0% có xu hướng tiến đến gần nhau và cùng gần đạt giá trị cực đại khi tỷ lệ methanol:dầu tăng đến 12:1. Hình 2 thể hiện mức độ ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác NaOH lên hiệu suất phản ứng với tỷ lệ mol methanol:dầu 12:1 khi các điều kiện khác về công suất sóng viba, nhiệt độ phản ứng, thời gian phản ứng đều được giữ nguyên so với điều kiện phản ứng ở các mức tỷ lệ mol methanol:dầu khác. Kết quả chỉ ra rằng khi hàm lượng NaOH tăng từ 0,2% lên 0,4%, do cơ hội tiếp xúc giữa chất xúc tác với các chất phản ứng tăng lên đáng kể, hiệu suất phản ứng cũng theo đó tăng mạnh từ 26,3% lên 90,2%. Tiếp tục tăng lượng NaOH

thì hiệu suất biến đổi tăng nhưng chậm hơn và đạt 98,1% khi lượng NaOH là 0,8% nhưng lại giảm về 95,5% khi lượng NaOH tăng đến 1,0%. Nguyên nhân là do lượng methanol ở tỷ lệ 12:1 đủ nhiều để hòa tan đều lượng xút xúc tác và do đó gần như không còn (với trường hợp 0,8%) hoặc giảm thiểu đáng kể (với trường hợp 1,0%) phản ứng xà phòng hóa.

Ở các mức tỷ lệ mol methanol:dầu cao hơn 12:1 thì quy luật trên có sự thay đổi. Khi tỷ lệ mol này là 15:1 và 18:1 thì hàm lượng 1,0% xút xúc tác lại cho hiệu suất cao hơn mức 0,8%, và tăng cao hơn so với giá trị h đạt được ở tỷ lệ mol methanol:dầu 12:1 nêu trên. Hiện tượng này diễn ra là do khi lượng methanol trong dung dịch vượt trên tỷ lệ 12:1 sẽ làm loãng quá mức mật độ chất xúc tác và do đó làm suy giảm hiệu quả hỗ trợ phản ứng của NaOH. Vì vậy hàm lượng 0,8% NaOH trở nên không còn phù hợp nữa mà phải tăng lên thành 1,0% NaOH để duy trì hiệu suất phản ứng ở mức cao. Tuy nhiên, nếu tăng lượng NaOH lên thêm nữa thì biểu hiện của phản ứng lại diễn ra tương tự trường hợp tỷ lệ mol methanol dầu dưới mức 12:1 như đã trình bày ở trên. Ngoài ra, do yếu tố kinh tế của quá trình điều chế biodiesel, nếu tăng tỷ lệ mol methanol:dầu lên cao hơn 18:1 là không hợp lý vì sẽ lãng phí một lượng lớn rượu và quy trình xử lý sản phẩm sau phản ứng cũng tốn kém hơn. Vì vậy, các phản ứng điều chế thực tế có tỷ lệ methanol:dầu chỉ nằm trong vùng giá trị đã đề cập và khảo sát ở trên.

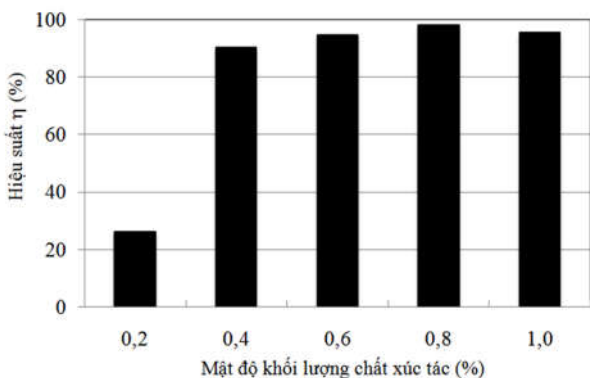
Như vậy, mật độ chất xúc tác NaOH giao động trong khoảng từ 0,8% đến 1,0% là đủ để duy trì hiệu suất thành phẩm ở mức trên 95% trong dải tỷ lệ mol methanol:dầu từ 3:1 đến 18:1. Ngoài ra, do góc độ kinh tế của quy trình điều chế nên mặc dù hiệu suất có thể đạt cao nhất là khoảng 99,2% ở tỷ lệ 18:1, khoảng 98,5% ở tỷ lệ 15:1 và khoảng 98,1% ở tỷ lệ 12:1 (với các điều kiện phản ứng khác nêu trên và lưu ý thời gian phản ứng là 2 phút), sự tăng hiệu suất phản ứng thêm khoảng 1,1% không đủ bù lại những chi phí phát sinh cho

việc sử dụng quá nhiều rượu và các động tác tách lọc thành phẩm sau phản ứng về mặt kinh tế. Vì vậy, tỷ lệ mol methanol:dầu 12:1 là giá trị tốt nhất cho nghiên cứu này. Điều này dẫn đến, như đã lập luận ở trên, giá trị hàm lượng chất xúc tác NaOH nên dùng là 0,8%.



Hình 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol methanol:dầu và hàm lượng xúc tác NaOH lên hiệu suất phản ứng điều chế biodiesel.

(Điều kiện phản ứng: tỷ lệ mol methanol:dầu từ 3:1 đến 18:1; hàm lượng xúc tác NaOH là 0,8% và 1,0%; công suất sóng viba 600W; nhiệt độ phản ứng 65°C; thời gian phản ứng 2 phút)



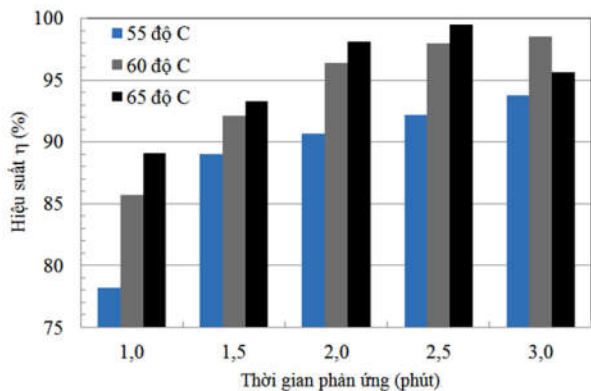
Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác NaOH lên hiệu suất phản ứng khi tỷ lệ mol methanol:dầu ở mức 12:1.

(Điều kiện phản ứng: tỷ lệ mol methanol:dầu 12:1; hàm lượng xúc tác NaOH biến thiên từ 0,2% đến 1,0%; công suất sóng viba 600W; nhiệt độ phản ứng 65°C; thời gian phản ứng 2 phút)

Sự tác động của thời gian phản ứng và nhiệt độ diễn ra phản ứng cũng được khảo sát trong nghiên cứu này nhằm mục đích chỉ ra giá trị tối ưu cho các thông số đó. Kết quả của

khảo sát được thể hiện trên Hình 3. Các thí nghiệm được tiến hành với 3 mức nhiệt độ phản ứng là 55°, 60° và 65°C trong các khoảng thời gian kéo dài từ 1 đến 3 phút. Hỗn hợp phản ứng chứa tỷ lệ mol methanol:dầu 12:1; lượng NaOH xúc tác 0,8% và công suất sóng viba 600W. Nghiên cứu đã phát hiện ra rằng ở 2 mức nhiệt độ 55°C và 60°C, khi thời gian phản ứng càng kéo dài thì hiệu suất phản ứng càng tăng nhưng tăng chậm dần. Tuy nhiên riêng ở trường hợp nhiệt độ phản ứng 65°C thì hiệu suất đạt 98,1% sau 2 phút, đạt cực đại là 99,5% sau thời gian 2,5 phút và giảm xuống khi thời gian phản ứng tiếp tục tăng. Mức 99,5% cũng là hiệu suất cao nhất trong tất cả các trường hợp thí nghiệm. Tuy nhiên, vì mục đích nghiên cứu này là tìm ra một phương pháp điều chế có thể giảm chi phí và rút ngắn thời gian phản ứng nhất có thể trong khi vẫn đảm bảo thỏa mãn mức tiêu chuẩn về hiệu suất điều chế 96,5% của Đài Loan (Taiwan CNS 15072), thời gian phản ứng 2 phút là hoàn toàn phù hợp với hiệu suất rất cao (98,1%) dầu rằng hiệu suất này thấp hơn hiệu suất tối đa khoảng 1,4%. Nguyên nhân của sự biến thiên của hiệu suất theo nhiệt độ và thời gian phản ứng như trên là do giá trị nhiệt độ 65°C chính là điểm bay hơi của methanol. Chính sự tới hạn về trạng thái này đã tạo nên một hiệu ứng hỗn loạn trong lòng hỗn hợp phản ứng và do đó thúc đẩy sự hòa trộn và tiếp xúc giữa các hợp chất phản ứng, tạo điều kiện thuận lợi thêm cho phản ứng diễn ra. Không những thế, sự góp mặt của sóng viba càng làm cho quá trình trộn lẫn này xảy ra “cộng hưởng” một cách mạnh mẽ hơn nhiều so với cùng công suất sóng viba nhưng hệ phản ứng ở nhiệt độ thấp hơn. Đây cũng là lý giải cho hiệu quả của việc đưa sóng viba vào hỗ trợ hệ phản ứng. Khi thời gian phản ứng của hệ ở 65°C được kéo dài từ 2,5 phút thành 3 phút thì hiệu suất lại giảm xuống là do trong khoảng thời gian kéo dài thêm 0,5 phút đó, một lượng đáng kể methanol bị bốc hơi khỏi hỗn hợp phản ứng, khiến tỷ lệ methanol trong hỗn hợp bị giảm và tạo nên một trạng thái cân bằng mới của

hệ phản ứng. Ngoài ra, khi nhiệt độ phản ứng cao hơn 65°C, dễ thấy rằng methanol sẽ bay hơi khỏi hỗn hợp nhanh hơn và do đó hiệu suất phản ứng không thể đạt giá trị cao. Đây rõ ràng không phải là điều kiện phản ứng thực tế về cả khía cạnh công nghệ và kinh tế. Tóm lại, nhiệt độ phản ứng phù hợp nhất là 65°C và nếu các điều kiện phản ứng khác gồm tỷ lệ mol methanol:dầu là 12:1; hàm lượng xúc tác NaOH là 0,8% và công suất sóng viba là 600W thì 2 phút là thời gian phản ứng ngắn nhất để phản ứng đạt hiệu suất vượt tiêu chuẩn đã đề ra.



Hình 3. Tác động của thời gian và nhiệt độ phản ứng lên hiệu suất của phản ứng điều chế biodiesel.

(Điều kiện phản ứng: tỷ lệ mol methanol:dầu 12:1; hàm lượng xúc tác NaOH 0,8%; công suất sóng viba 600W; nhiệt độ phản ứng 55°, 60°, 65°C; thời gian phản ứng từ 1 đến 3 phút)

Trong nghiên cứu này, phản ứng điều chế chính có dạng như sau:



với: TG là Triglyceride

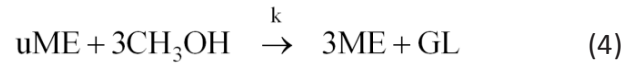
GL là Glycerol

Hằng số phản ứng k được tính theo phương trình (3) như sau:

$$-\frac{d[TG]}{dt} = k[TG] \quad (3)$$

Trong thực tế, phản ứng diễn ra phức tạp hơn và hệ hỗn hợp phản ứng thường chứa 4 nhóm thành phần chính là methanol, methyl ester (ME), glycerol (GL) và các thành phần chưa phản ứng (uME) (bao gồm các hợp chất

trung gian và các chất chưa phản ứng như Triglyceride chưa phản ứng, Diglyceride, Glyceride và các FFA). Vì vậy, phản ứng có thể được viết hiệu chỉnh lại như ở phương trình (4) dưới đây:



Phương trình (3) do đó có thể được viết lại thành:

$$-\frac{d[uME]}{dt} = k[uME] \quad (5)$$

Tích phân 2 vế phương trình (5) ta thu được:

$$\ln[uME, 0] - \ln[uME, t] = kt \quad (6)$$

Trong đó, $[uME,0]$ là nồng độ dầu ăn phế thải ban đầu và $[uME,t]$ là nồng độ dầu ăn phế thải ở thời điểm t. Phương trình (6) được dùng để xác định sự biến thiên của nồng độ dầu ăn phế thải trong hỗn hợp phản ứng tính theo thời gian. Hình 4 phản ánh kết quả thực nghiệm và giá trị nội suy của đường thẳng của phương trình (6) ở các điều kiện phản ứng khác nhau. Qua đó có thể xác định được giá trị hằng số phản ứng k tương ứng của hệ như trong Bảng 1.

Dữ liệu từ Bảng 1 cho thấy khi nhiệt độ phản ứng tăng thì hằng số tốc độ phản ứng k cũng tăng. Giá trị của k đạt thấp nhất (0,635 [1/phút]) ở nhiệt độ phản ứng 55°C và cao nhất (2,396 [1/phút]) ở nhiệt độ phản ứng 65°C. Nguyên nhân chủ yếu của sự biến thiên này là do động năng trung bình của các phân tử tăng khi nhiệt độ phản ứng tăng, dẫn đến việc các phân tử chuyển động mạnh hơn, có nhiều cơ hội va chạm và do đó thúc đẩy phản ứng tốt hơn. Theo phương trình Arrhenius, hằng số tốc độ phản ứng có mối quan hệ với nhiệt độ phản ứng như sau:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (7)$$

Lấy logarith tự nhiên 2 vế phương trình (7) ta có:

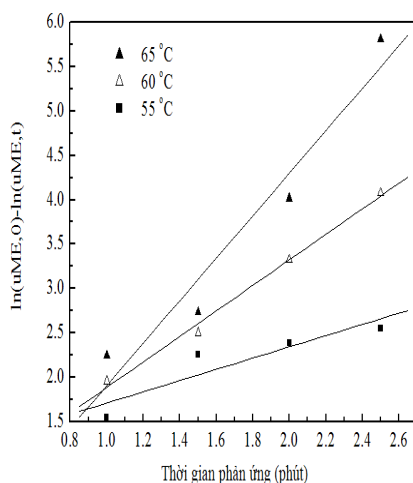
$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (8)$$

Phương trình (8) có thể được dùng để ước lượng mức năng lượng cần thiết để kích hoạt phản ứng tổng hợp biodiesel diễn ra. Nội suy các giá trị trong Bảng 1 ta rút ra được mối quan hệ giữa $\ln k$ và $1/T$ có dạng đường thẳng như trên Hình 5. Hệ số góc của đường thẳng này chính là $-E_a/R$ và nhận giá trị là $-14811,47K$. Từ đó có thể rút ra giá trị năng lượng hoạt hóa phản ứng tổng hợp biodiesel (với điều kiện phản ứng gồm: tỷ lệ mol methanol:dầu 12:1; hàm lượng NaOH xúc tác 0,8%; thời gian phản ứng 2 phút) là 123,14kJ/mol.

Bảng 1. Hằng số tốc độ phản ứng tại các nhiệt độ phản ứng khác nhau

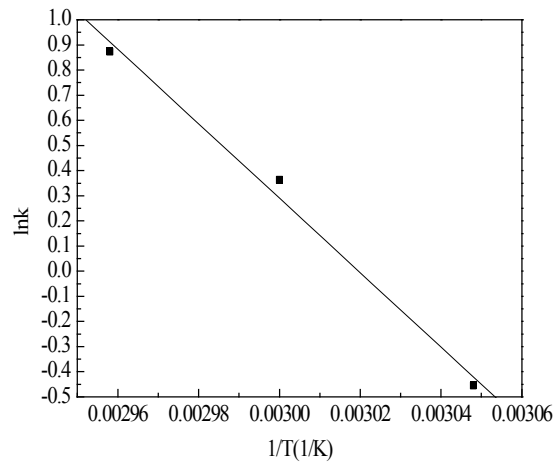
Nhiệt độ phản ứng (°C)	Hằng số tốc độ phản ứng k (1/phút)
55	0.635
60	1.438
65	2.396

(Điều kiện phản ứng: tỷ lệ mol methanol:dầu 12:1; hàm lượng xúc tác NaOH 0,8%; công suất sóng viba 600W; nhiệt độ phản ứng 55°, 60°, 65°C; thời gian phản ứng từ 1 đến 3 phút)



Hình 4. Sự biến thiên của nồng độ dầu ăn phế thải trong hỗn hợp phản ứng theo thời gian ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau.

(Điều kiện phản ứng: tỷ lệ mol methanol:dầu 12:1; hàm lượng xúc tác NaOH 0,8%; công suất sóng viba 600W; nhiệt độ phản ứng 55°, 60°, 65°C; thời gian phản ứng từ 1 đến 3 phút)



Hình 5. Hằng số tốc độ phản ứng bậc nhất theo Arrhenius của dầu ăn phế thải trong phản ứng điều chế biodiesel.

(Điều kiện phản ứng: tỷ lệ mol methanol:dầu 12:1; hàm lượng xúc tác NaOH 0,8%; công suất sóng viba 600W; thời gian phản ứng từ 2 phút)

5. KẾT LUẬN VÀ ĐỀ NGHỊ

Trong giải pháp này, dầu ăn phế thải với chỉ số axit ở mức cao được dùng làm nguyên liệu điều chế trực tiếp để tạo ra biodiesel. Quá trình điều chế được hỗ trợ bởi chất xúc tác kiềm tính hòa tan NaOH và tác động của sóng viba. Nghiên cứu đã rút ra được một bộ điều kiện phản ứng tối ưu như sau: tỷ lệ mol methanol:dầu 12:1; hàm lượng chất xúc tác NaOH trong hỗn hợp phản ứng 0,8%; nhiệt độ phản ứng 65°C; thời gian phản ứng 2 phút và công suất sóng viba 600W. Với bộ điều kiện này, hệ thống phản ứng đã đạt được hiệu suất ở mức 98,1%, thỏa mãn và vượt mức hiệu suất yêu cầu theo tiêu chuẩn của Đài Loan (Taiwan CNS 15072) trong khoảng thời gian chỉ 2 phút. Ngoài ra, mức năng lượng hoạt hóa phản ứng ở mức 123,14kJ/mol. Giải pháp này cũng góp phần mang lại hiệu quả kinh tế vì có thể tận dụng lại nguồn nguyên liệu miễn phí là dầu ăn phế thải, đồng thời giúp giảm thiểu được một lượng đáng kể chất phế thải khó xử lý này vào môi trường. Điều này gián tiếp đem lại thêm sự tiết kiệm cho xã hội và góp phần làm trong sạch môi trường sinh hoạt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lopez DE, Goodwin JG, Bruce DA, “Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 295: 97-105, (2005).
- [2] Xie W, Huang X, Li H, “Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 98: 936-939, (2007).
- [3] Reddy C.R.V., Oshel R., Verkade J.G., “Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides”, *Energy & Fuel*, 20:1310-1314, (2006).
- [4] Y. Zhang, M. A. Dube, D. D. McLean, and M. Kates, “Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment”, *Bioresource Technology*, 89: 1–16, (2003).
- [5] J. M. Marchetti, V. U. Miguel, and A. F. Errazu, “Heterogeneous Esterification of Oil with High Amount of Free Fatty Acids”, *Fuel*, 86: 906–910, (2005).
- [6] K. J. Harrington, and C. D’Arey-Evans, “Transesterification in Situ of Sunflower Seed Oil,” *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 24: 314-318, 1985).
- [7] M. Charoenchaitrakool, and J. Thienmethangkoon, “Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process”, *Fuel Processing Technology*, 92: 112–118, (2011).
- [8] [N. Azcan, and A. Danisman, “Alkali Catalyzed Transesterification of Cottonseed Oil by Microwave Irradiation”, *Fuel*, 86: 2639–2644, (2007).
- [9] J. Hernando, P. Leton, M. P. Matia, J. L. Novella, and J. Alvarez-Builla, “Biodiesel and FAME Synthesis Assisted by Microwaves: Homogeneous Batch and Flow Processes”, *Fuel*, 86: 1641–1644, (2007).
- [10] Barnard, T. M., Leadbeater, N. E., Boucher, M. B., Stencel, L. M., Wilhite, B. A. (2007), “Continuous-Flow Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating”, *Energy Fuels*, 21: 1777-1781, (2007).
- [11] Leadbeater, N. E., Stencel, L. M., “Fast, Easy Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating”, *Energy Fuels*, 20: 2281-2283, (2006).
- [12] Hsiao MC, Lin CC, Chang YH, Chen LC, “Ultrasonic mixing and closed microwave irradiation-assisted transesterification of soybean oil”, *Fuel*, 89:3618-3622, (2010).
- [13] Hsiao MC, Lin CC, Chang YH, “Microwave irradiation-assisted transesterification of soybean oil to biodiesel catalyzed by nanopowder calcium oxide, *Fuel*, 90: 1963-1967, (2011).
- [14] Hanh HD, Dong NT, Okitsu K, Nishimura R, Maeda Y, “Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field”, *Renewable Energy*, 34 (3): 766-768, (2009).
- [15] Colucci JA, Borrero EE, Alape F., “Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing”, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 82: 525-530, (2005).
- [16] Hanh HD, Dong NT, Starvarache C, Okitsu K, Maeda Y, Nishimura R., “Methanolysis of triolein by low frequency ultrasonic irradiation”, *Energy Conversion and Management*, 49: 276-280, (2008).

- [17] Tan KT, Lee KT, “Production of FAME by palm oil transesterification via supercritical methanol technology”, *Biomass Bioenergy*, 33: 1096-1099, (2009).
- [18] Satyanarayana M, Muraleedharan C, “A comparative study of vegetable oil methyl esters (Biodiesels)”, *Energy*, 36: 2129-2137, (2011).
- [19] Koc AB, “Ultrasonic monitoring of glycerol settling during transesterification of soybean oil”, *Bioresource Technology*, 100: 19-24, (2009).
- [20] Chen YH, Tang TC, Chiang TH, Huang BY, Chang CY, Chiang PC, Shie JL, Matthias F and Chen LY, “A Complementary Biodiesel Blend from Soapnut Oil and Free Fatty Acids”, *Energies* 5: 3137-3148, (2012).