

Tạp chí Khoa học và Công nghệ **53** (3) (2015) 355-364

DOI: 10.15625/0866-708X/53/3/5102

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH CARBON HÓA KHÔNG HOÀN TOÀN NGUỒN TINH BỘT NHẪM CHẾ TẠO XÚC TÁC ĐỂ TỔNG HỢP BIODIESEL TỪ DẦU HẠT CAO SU

Nguyễn Khánh Diệu Hồng^{1,*}, Vũ Đình Duy², Hoàng Lê An¹,
Nguyễn Thị Diệu Linh¹

¹Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội

²Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: dieuhong_bk@yahoo.com

Đến Tòa soạn: 22/10/2014; Chấp nhận đăng: 8/2/2015

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi công bố các kết quả nghiên cứu quá trình chế tạo xúc tác cacbon hóa đi từ nguyên liệu tinh bột – gọi là xúc tác cacbon hóa tinh bột, ứng dụng để chuyển hóa dầu hạt cao su thành biodiesel. Xúc tác được chế tạo theo hai giai đoạn: Cacbon hóa không hoàn toàn tinh bột tại nhiệt độ 400 °C trong thời gian 90 phút để tạo “bột đen”; sau đó sunfo hóa bột đen này bằng axit sunfuric đặc để chế tạo xúc tác. Xúc tác được thử nghiệm hoạt tính trong quá trình chuyển hóa dầu hạt cao su thành biodiesel trong các điều kiện: Nhiệt độ 120 °C, thời gian 5 giờ, tỉ lệ thể tích metanol/dầu là 1/1 và hàm lượng xúc tác là 10 % tính theo khối lượng dầu. Hiệu suất phản ứng rất cao, lên tới 95,8 % đã minh chứng rõ nét hoạt tính mạnh mẽ của xúc tác. Nghiên cứu sử dụng một số phương pháp phân tích hóa lý phổ biến để đặc trưng xúc tác và sản phẩm như FT-IR, TPD-NH₃ và GC-MS.

Từ khóa: cacbon hóa, xúc tác nền cacbon, biodiesel, dầu hạt cao su.

1. GIỚI THIỆU

Xúc tác acid rắn trên cơ sở carbon hóa một phần glucose được Toda và các cộng sự [1] lần đầu tiên phát kiến năm 2005 đã mở ra một thế hệ xúc tác mới đi từ nguồn nguyên liệu sinh học, đặc biệt là những nguồn nguyên liệu carbohydrat. Đó là những hệ xúc tác có tính acid mạnh, rẻ tiền, dễ kiếm, quá trình điều chế dễ dàng và có nhiều ứng dụng quan trọng [2]. Trong lĩnh vực nghiên cứu tổng hợp nhiên liệu sinh học biodiesel, việc tìm ra một loại xúc tác acid rắn có hoạt tính cao trong điều kiện phản ứng không khắc nghiệt, có tính ổn định cao mang một ý nghĩa rất lớn. Nguyên nhân là loại xúc tác này có thể giúp chuyển hóa tất cả các loại nguyên liệu dầu mỡ động thực vật thành các alkyl ester chỉ trong một giai đoạn phản ứng mà không bị ảnh hưởng bởi quá trình xà phòng hóa. Đã có nhiều hệ xúc tác acid rắn được đề xuất, điển hình là các hệ polyacid dị thể, các xúc tác trên cơ sở zirconium [3 - 5]. Tuy nhiên, dù được chứng minh là các siêu acid, những hệ xúc tác này vẫn đòi hỏi các điều kiện phản ứng khá khắc nghiệt như nhiệt độ, áp suất cao. Hơn nữa, giá thành của chúng thường đắt đỏ, nhanh mất hoạt tính, làm hạn chế đáng kể

khả năng ứng dụng trong công nghiệp. Xúc tác acid rắn trên cơ sở carbon hóa một phần nguồn carbohydrat được chế tạo dựa trên hai quá trình nối tiếp nhau: carbon hóa một phần nguồn carbohydrat tạo ra dạng “bột đen”; sulfo hóa bột đen bằng các tác nhân khác nhau để gắn các nhóm $-SO_3H$ lên bề mặt. Cũng theo Toda [1], trong quá trình sulfo hóa xảy ra sự ngưng tụ giữa tác nhân sulfo hóa và các nhóm $-OH$ bề mặt gắn với vòng thơm của bột đen, tạo liên kết mới giữa nguyên tử O của các vòng thơm đó với nhóm $-SO_3H$. Quá trình này làm cho nhóm $-SO_3H$ liên kết chặt chẽ với bề mặt xúc tác và không bị tách ra trong môi trường phản ứng, dẫn đến tăng số lần tái sử dụng của xúc tác.

Trong nghiên cứu này, xúc tác trên cơ sở carbon hóa được chế tạo từ nguồn tinh bột sắn (gọi là xúc tác carbon hóa tinh bột), trải qua các quá trình cơ bản đã nêu ở trên, ứng dụng cho phản ứng chuyển hóa dầu hạt cao su – một loại dầu có chỉ số acid rất cao, thành biodiesel trong phản ứng một giai đoạn.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo xúc tác thông qua quá trình carbon hóa tinh bột

Tinh bột sắn mua trên thị trường, được đưa luôn vào qui trình chế tạo xúc tác mà không cần qua bước tinh chế thêm. Quá trình chế tạo xúc tác được thực hiện trong hai giai đoạn:

- Giai đoạn 1: Quá trình carbon hóa không hoàn toàn tinh bột, được thực hiện trong thiết bị nhiệt phân chậm gián đoạn trong môi trường khí quyển N_2 (lưu lượng dòng 100 mL/phút). Tinh bột với lượng 50 g được đưa vào trong bình nhiệt phân. Sau khi đóng kín bình, khí N_2 với lưu lượng 100 mL/phút được thổi vào bình để đuổi hết không khí trong bình ra. Sau thời gian 30 phút thổi khí, bắt đầu gia nhiệt và thực hiện quá trình carbon hóa một phần tại 300 °C, 400 °C và 500 °C (cùng thời gian nhiệt phân 2 giờ). Phần rắn được lấy ra, rửa 5 lần bằng nước nóng 80 °C, sau đó sấy khô tại 110 °C trong thời gian 12 giờ thu được bột đen. Cơ sở để đánh giá hiệu quả của quá trình carbon hóa không hoàn toàn là hoạt tính của xúc tác sau khi sulfo hóa. Quá trình sulfo hóa được thực hiện trong các điều kiện cố định như sau.

- Giai đoạn 2: Sulfo hóa: Lấy 100 mL dung dịch H_2SO_4 đậm đặc (nồng độ 98 %) cho vào bình cầu dung tích 500 mL. Cân 10 g bột đen cho từ từ vào bình đựng dung dịch H_2SO_4 đậm đặc, khuấy mạnh và gia nhiệt. Bình cầu được lắp thêm sinh hàn nước. Nhiệt độ tăng đến 230 °C và duy trì thời gian sulfo hóa trong 15 giờ. Sau khi kết thúc giai đoạn sulfo hóa, hỗn hợp sản phẩm được pha loãng với 5 lít nước bằng cách đổ từ từ sản phẩm vào bình đựng nước, đợi khoảng 15 phút cho kết tủa đen lắng xuống đáy rồi gạn lọc lấy phần rắn. Phần rắn này được lọc chân không và rửa bằng nước đến pH = 7, sau đó được sấy tại 110 °C trong 12 giờ, thu được vật liệu làm chất xúc tác.

Các tính chất của tinh bột được xác định theo các tiêu chuẩn ASTM D 87, D 6683, D 542, D482, D 4891, D 4442, D 2766 tại Viện Kỹ thuật Xăng dầu, Bộ Quốc phòng. Các phương pháp FT-IR và TPD-NH₃ được sử dụng để đặc trưng bột đen và chất xúc tác.

2.2. Đánh giá hoạt tính xúc tác trong phản ứng chuyển hóa dầu hạt cao su thành biodiesel

Phản ứng chuyển hóa dầu hạt cao su thành biodiesel được thực hiện trong thiết bị phản ứng kín, áp suất tự sinh (autoclave), có khuấy từ. Dầu hạt cao su với lượng 100 g, methanol 150 g và 10 g xúc tác được đưa vào trong thiết bị. Đặt hệ phản ứng lên bếp gia nhiệt, đặt nhiệt độ phản ứng là 120 °C, thời gian phản ứng 5 giờ, tốc độ khuấy trộn 500 vòng/phút. Sau phản ứng, đợi nhiệt độ hạ thấp và xúc tác lắng xuống đáy bình, gạn lọc sản phẩm lỏng đưa sang phễu chiết.

Đưa nước nóng 80 °C vào khối chất lỏng trong phễu chiết sẽ tạo được hai pha: pha trên chứa chủ yếu các methyl este còn pha dưới là nước có hòa tan methanol dư, glycerin. Phần methyl ester sẽ được chưng tách nước tại 120 °C trong thời gian 40 phút. Hiệu suất của phản ứng (độ chuyển hóa dầu hạt cao su) được đánh giá qua độ nhớt động học của sản phẩm biodiesel tại 40 °C như mô tả trong bài báo [6] theo công thức

$$Y = -5,10X + 111,81$$

Y là hiệu suất %, X là độ nhớt động học của dầu biodiesel tại 40 °C, cSt.

Các tính chất lý-hóa của dầu hạt cao su và sản phẩm biodiesel được đánh giá theo các tiêu chuẩn ASTM D 1298, D 445, D 97, D 464, D 664, EN 1411, D 93, D 95, EN 12622, D 189, D 2015, E 2583.. tại Viện Kỹ thuật Xăng dầu, Bộ Quốc phòng. Thành phần hóa học của biodiesel được xác định bằng phương pháp GC-MS tại khoa Hóa, trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, trên máy sắc ký khí GC6890-MS5898, cột mao quản HT-5MS.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Chế tạo chất xúc tác

Một số tính chất lý - hóa của tinh bột sản được đưa ra trong Bảng 1.

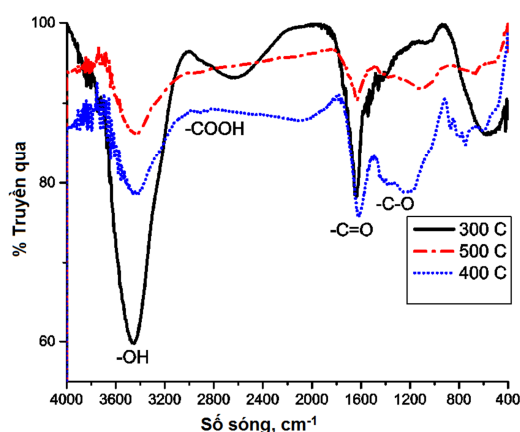
Bảng 1. Một số tính chất lý - hóa của tinh bột sản.

STT	Các tính chất	Phương pháp xác định	Giá trị
1	Công thức phân tử	-	$(C_6H_{10}O_5)_n$
2	Khối lượng phân tử	-	n = 300 - 600
3	Nhiệt độ nóng chảy, °C	D 87	Phân hủy
4	Khối lượng riêng, kg/m ³	D 6683	1500
5	Chiết suất	D 542	-
6	Độ tan trong nước tại 20 °C, g/100 mL	-	Không tan
8	Độ tro, %	D482	0,56
9	Nhiệt trị, kJ/kg	D 4891	17,02
10	Độ ẩm, %	D 4442	13,5 %
12	Nhiệt dung riêng tại 25 °C, kJ/kgK	D 2766	1,75

Quá trình carbon hóa không hoàn toàn tinh bột ảnh hưởng lớn đến hoạt tính của chất xúc tác sau khi sulfo hóa. Theo tác giả [1], trong quá trình này, sự hình thành các nhóm –OH bề mặt quyết định đến hiệu quả của giai đoạn sulfo hóa. Nếu quá trình carbon hóa quá sâu, mật độ các nhóm –OH bề mặt thấp do quá trình ngưng tụ mạnh, làm vật liệu bột đen có cấu trúc giống carbon hơn, hệ quả là mật độ các nhóm –SO₃H đưa lên bề mặt giảm và giảm lượng tâm acid cũng như hoạt tính xúc tác. Ngược lại, nếu quá trình carbon hóa quá nông dẫn đến nhiều mắt xích piranose của carbohydrat ban đầu vẫn còn tồn tại, trong quá trình sulfo hóa tiếp tục bị tách nước với acid sulfuric đặc, làm giảm hiệu quả sulfo hóa và tiêu tốn nhiều acid. Các yếu tố ảnh hưởng lớn nhất đến mức độ của giai đoạn carbon hóa không hoàn toàn là nhiệt độ và thời gian,

có thể được quan sát trên phổ FT-IR của các mẫu được chế tạo tại 300, 400 và 500 °C trong Hình 1. Có thể thấy, các đỉnh đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm –OH dạng phenolic (gắn vào vòng thơm) tại tần số khoảng 3500 cm⁻¹ có cường độ giảm dần theo nhiệt độ nung; các đỉnh đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm –OH của acid carboxylic tại tần số trong khoảng 2500-2800 cm⁻¹ xuất hiện tại hai nhiệt độ carbon hóa là 300 và 400 °C và biến mất khi nhiệt độ lên tới 500 °C; các dao động hóa trị của nhóm –C=O và –C–O tại tần số khoảng 1680 cm⁻¹ và 1200 cm⁻¹ có cường độ giảm dần khi tăng nhiệt độ carbon hóa [7,8]. Điều này có thể giải thích như sau: trong quá trình carbon hóa, các mắt xích piranose và các nhóm –OH gắn trên nó dần dần ngưng tụ với nhau và tách nước để hình thành những hệ thống đa vòng thơm ngưng tụ; nhiệt độ carbon hóa càng tăng, khả năng ngưng tụ càng lớn, làm hệ thống vòng thơm ngưng tụ xuất hiện càng nhiều, còn số lượng các nhóm –OH giảm mạnh; các nhóm –OH bề mặt khi đó chủ yếu liên kết với các vòng thơm nên gọi là các nhóm –OH dạng phenolic. Trong quá trình này, các nhóm –COOH cũng hình thành nhờ phản ứng ngưng tụ tách nước và khi nhiệt độ carbon hóa tăng, số lượng các nhóm này cũng giảm do phản ứng decarboxyl hóa một phần.

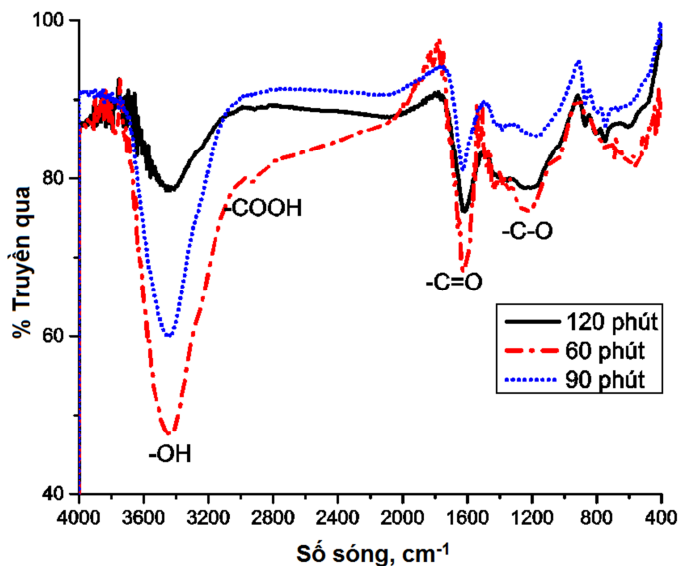
Kết quả đánh giá hoạt tính của chất xúc tác cho thấy, hiệu suất chuyển hóa dầu hạt cao su trên các xúc tác được chế tạo từ 3 loại bột đen ở các nhiệt độ nung 300, 400 và 500 °C lần lượt là 82, 3%, 92,1 % và 86,3 %. Như vậy, nhiệt độ carbon hóa tại 400 °C có thể coi là phù hợp để tạo ra vật liệu bột đen làm tiền chất để chế tạo chất xúc tác. Sự lựa chọn này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của các tác giả [1]. Chúng tôi quyết định chọn nhiệt độ 400 °C để khảo sát ảnh hưởng của thời gian carbon hóa.



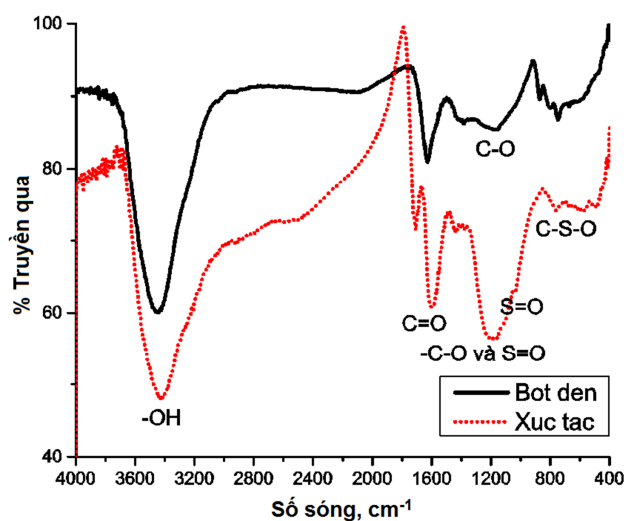
Hình 1. Phổ FT-IR của các mẫu bột đen được chế tạo tại các nhiệt độ khác nhau.

Phổ FT-IR của các mẫu bột đen được carbon hóa 60 phút, 90 phút và 120 phút ở nhiệt độ 400 °C được trình bày trên Hình 2 cho thấy, đỉnh đặc trưng cho dao động của nhóm –OH phenolic tại tần số khoảng 3500 cm⁻¹ và đỉnh đặc trưng cho dao động của nhóm –OH của acid carboxylic tại tần số khoảng 2900 cm⁻¹ có cường độ giảm dần khi thời gian carbon hóa tăng lên; các đỉnh đặc trưng cho dao động của nhóm –C=O và C-O trong nhóm –COOH tại các tần số 1680 cm⁻¹ và 1190 cm⁻¹ cũng có xu hướng giảm dần cường độ khi thời gian carbon hóa tăng. Điều này có thể được giải thích là khi thời gian carbon hóa tăng lên, độ sâu của quá trình ngưng tụ tạo vòng thơm, tách nước và decarboxyl hóa cũng tăng theo, làm giảm số lượng nhóm –OH phenolic cũng như nhóm –COOH [7, 8]. Kết hợp với quá trình đánh giá hoạt tính xúc tác cho thấy, hiệu suất phản ứng đối với xúc tác thu được từ các loại bột đen có thời gian carbon hóa 60, 90 và 120 phút lần lượt là 90 %, 95,8 % và 92,1 %. Theo các tác giả [8, 9], quá trình carbon hóa nên thực hiện trong thời gian từ 1 đến 2 giờ. Có thể thấy, quá trình carbon hóa kéo dài cũng

không có lợi vì làm giảm mạnh mật độ các nhóm $-OH$ bề mặt, đồng nghĩa với việc giảm mật độ nhóm $-SO_3H$ có thể đưa vào sau này, hệ quả là làm giảm độ acid và hoạt tính của xúc tác. Như vậy, có thể chọn điều kiện thích hợp cho quá trình carbon hóa là nhiệt độ $400\text{ }^\circ\text{C}$ và thời gian 90 phút.



Hình 2. Phổ FT-IR của các mẫu bột đen theo thời gian cacbon hóa.



Hình 3. Phổ FT-IR của bột đen và chất xúc tác carbon hóa tinh bột.

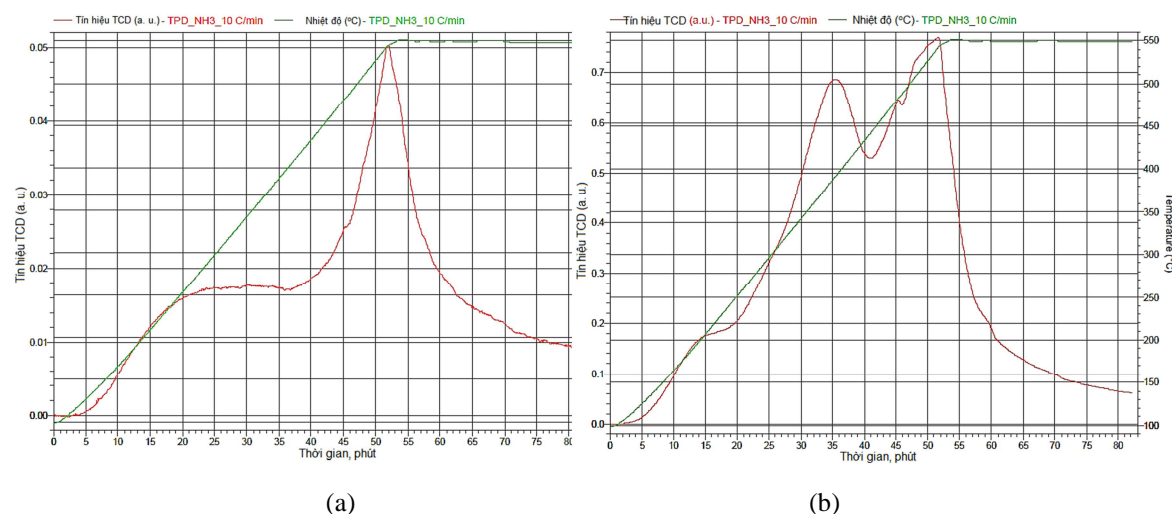
Phổ FT-IR của bột đen và của chất xúc tác được chế tạo theo các điều kiện trên đây được trình bày trên Hình 3. Hình 3 cho thấy, ngoài các dao động đặc trưng cho các nhóm $-OH$ phenolic tại tần số 3500 cm^{-1} , dao động của nhóm $C=O$ tại 1680 cm^{-1} , dao động của nhóm $-C-O$ tại khoảng 1200 cm^{-1} , phổ FT-IR của xúc tác còn xuất hiện dao động hóa trị của các nhóm $S=O$ và $C-S-O$ tại các tần số 1040 , 1160 và 810 cm^{-1} [7, 8], chứng tỏ có sự xuất hiện của nhóm $-OSO_3H$ trong cấu trúc xúc tác. Dao động của nhóm $S=O$ có tần số trùng với dao động của nhóm $C-O$ nhưng có cường độ mạnh hơn nhiều nên có lẽ đỉnh này che phủ toàn bộ đỉnh đặc trưng cho

dao động nhóm C-O. Như vậy, trên cơ sở phổ FT-IR, có thể tin là quá trình sulfo hóa đã đưa được nhóm $-SO_3H$ lên bề mặt xúc tác dưới dạng các liên kết cộng hóa trị khá bền vững. Nhóm này có tính acid rất cao, thuộc loại Brensted, nên có khả năng thể hiện hoạt tính tốt đối với cả hai phản ứng ester hóa và trao đổi ester trong quá trình chuyển hóa dầu hạt cao su thành biodiesel. Cả bột đen và chất xúc tác đều có cấu trúc vô định hình và đã được chứng minh trong công trình [9]. Tính acid của bột đen và của chất xúc tác được xác định theo phương pháp TPD- NH_3 và trình bày trên hình 4 và trong Bảng 2. Các số liệu Bảng 2 và Hình 4 cho thấy, có thể dựa vào nhiệt độ giải hấp trong điều kiện thí nghiệm để quy ước là trên bề mặt cả hai mẫu vật liệu đều tồn tại hai loại tâm acid: các tâm trung bình và các tâm mạnh, tuy nhiên, độ acid của bột đen quá nhỏ so với vật liệu xúc tác.

Bảng 2. Các thông số về độ acid của bột đen thu được qua phương pháp TPD- NH_3 .

Vật liệu	Loại tâm acid	Nhiệt độ giải hấp, °C	Lượng NH_3 giải hấp, mL NH_3/g STP	Tỉ lệ tâm acid trong vật liệu tính theo V_{NH_3} , %	Số mol NH_3 hấp phụ, mol NH_3/g xúc tác	Số tâm acid tính toán, số tâm/g xúc tác
Bột đen	Trung bình	301,9	24,68	65,76	$1,10 \times 10^{-3}$	$6,62 \times 10^{20}$
	Mạnh	544,2	12,85	34,24	$0,57 \times 10^{-3}$	$3,43 \times 10^{20}$
Xúc tác	Trung bình	385,9	184,59	73,94	$8,24 \times 10^{-3}$	$49,62 \times 10^{20}$
	Mạnh	426,5 và 534,6	$21,20 + 43,87 = 65,07$	26,06	$2,90 \times 10^{-3}$	$17,46 \times 10^{20}$

STP: Điều kiện tiêu chuẩn



Hình 4. Giản đồ TPD- NH_3 của bột đen (a) và chất xúc tác (b).

Như vậy, sau quá trình sulfo hóa, tính acid của chất xúc tác tăng lên rất nhiều, số tâm acid trung bình tăng 7,5 lần còn số tâm acid mạnh tăng 5 lần. Nếu so sánh phổ hồng ngoại của hai mẫu vật liệu trước và sau khi sulfo hóa có thể thấy, ở vùng 3400 cm^{-1} đỉnh đặc trưng của nhóm $-OH$ có cường độ khác nhau không nhiều, tuy nhiên, rõ ràng là độ acid của vật liệu xúc tác lớn hơn nhiều nhờ sự xuất hiện nhóm $-SO_3H$. Như vậy, có thể cho rằng, các nhóm $-OH$ phenolic có

tính acid rất yếu hoặc không có tính acid, tuy nhiên, trên bề mặt bột đen vẫn có một số tâm acid mạnh và trung bình nhưng với nồng độ các tâm acid rất nhỏ.

3.2. Khảo sát thành phần hóa học của sản phẩm biodiesel

Một số tính chất của dầu hạt cao su được đưa ra trong Bảng 3. Có thể nhận xét, đây là loại nguyên liệu có chỉ số acid rất cao (67), tức là có trên 30 % dầu là các acid béo tự do. Đặc tính này làm cho xúc tác base truyền thống không phù hợp cho việc chuyển hóa dầu cao su thành biodiesel do quá trình xà phòng hóa xảy ra rất mạnh. Trên xúc tác acid, ở dạng lỏng cũng như dạng rắn, phản ứng xà phòng hóa không xảy ra nên các xúc tác này phù hợp cho quá trình tổng hợp biodiesel từ loại dầu có chỉ số acid cao.

Bảng 3. Một số chỉ tiêu kỹ thuật của dầu hạt cao su.

Tính chất	Phương pháp	Giá trị
Tỉ trọng (25 °C)	D 1298	0,925
Độ nhớt tại 40 °C, cSt	D 445	60
Điểm chảy, °C	D 97	-20
Chỉ số xà phòng hóa, mg KOH/g	D 464	198
Chỉ số acid, mg KOH/g	D 664	67
Chỉ số iod, g I ₂ /100g	EN 1411	142,8
Điểm chớp cháy, °C	D 93	220,2
Hàm lượng nước, mg/kg	D 95	253
Tạp chất cơ học, mg/kg	EN 12622	245
Hàm lượng cặn carbon, mg/kg	D 189	19
Nhiệt trị, kJ/kg	D 2015	35,3
Chỉ số khúc xạ	E 2583	1,4712
Màu	Cảm quan	Nâu đậm, trong
Mùi	Cảm quan	Đặc trưng

Mặc dù có các nhóm hydroxyl bề mặt (xem phổ IR trên các Hình 1 và 2), bột đen có lượng tâm axit mạnh thấp hơn rất nhiều so với xúc tác và cho hoạt tính thấp trong phản ứng chuyển hóa dầu hạt cao su thành biodiesel. Xúc tác được chế tạo thông qua quá trình sulfo hóa vật liệu này đã thể hiện hoạt tính rất cao. Thành phần hóa học của sản phẩm biodiesel thu được từ quá trình chuyển hóa dầu cao su được xác định bằng phương pháp GC-MS. Các kết quả phân tích cho thấy, hàm lượng chủ yếu thuộc về các methyl ester của acid octadecenoic (50,8 %) và acid octadecadienoic (32,0 %); tiếp theo là ester của các acid hexadecanoic (5,6%), octadecatetraenoic (4,4 %), octadecanoic (4,2 %), eicosatetraenoic (1,7 %), eicosenoic (1,2 %). So sánh với phổ khối chuẩn trong máy đo GC-MS có thể thấy các đỉnh của mẫu biodiesel tổng hợp được từ dầu cao su có độ trùng lặp so với mẫu chuẩn đạt khoảng 96 – 99 %, chứng tỏ độ chính xác kết quả nhận được đáng tin cậy. Một số chỉ tiêu của sản phẩm biodiesel cũng được đối chiếu

với các tiêu chuẩn quốc tế và đều đáp ứng các tiêu chuẩn theo ASTM D 6751 dùng cho B100 (Bảng 4).

Bảng 4. Các chỉ tiêu kỹ thuật chính của biodiesel so với tiêu chuẩn ASTM D 6751.

Tính chất	Phương pháp thử	Biodiesel từ dầu hạt cao su	Tiêu chuẩn cho B100 (ASTM D 6751)
Tỉ trọng tại 15.5 °C	D 1298	0,85	Báo cáo
Nhiệt độ chớp cháy (°C)	D 92	163	130 min
Độ nhớt động học (40 °C, mm ² /s)	D 445	5,3	1,9-6,0
Hàm lượng ester (% khối lượng)	EN 14103d	98,5	96,5
Nhiệt độ chảy (°C)	D 87	-22,2	
Nhiệt độ rắn đục (°C)	D 2500	-12,3	
Khoảng chung cất (°C)			
Nhiệt độ sôi đầu (°C)		303,3	
10%	D 86	322,1	Báo cáo
50%		327,6	
90%		340,5	
Nhiệt độ sôi cuối (°C)		341,8	
Chỉ số xetan theo phương pháp tính	J 313	56,1	47 min
Chỉ số acid (mg KOH/g)	D 664	0,12	0,80 max
Chỉ số iod (g I ₂ /100 g)	Pr EN 14111	130,4	120 max
Nhiệt trị (kJ/kg)	D 240	40,5	Báo cáo
Hàm lượng nước (mg/kg)	D 95	146	500 max

4. KẾT LUẬN

Đã thực hiện quá trình carbon hóa không hoàn toàn tinh bột để chế tạo bột đen làm vật liệu chế tạo chất xúc tác cho quá trình chuyển hóa dầu hạt cao su thành biodiesel. Nhiệt độ 400 °C và thời gian nhiệt phân 90 phút được coi là những thông số tối ưu.

Đã thực hiện quá trình sulfo hóa bột đen nhận được để tạo ra acid rắn là loại xúc tác có tính acid tương đối mạnh do gắn được các nhóm -SO₃H lên bề mặt để tạo liên kết -O-SO₃H thông qua quá trình ngưng tụ giữa tác nhân sulfo hóa (H₂SO₄ đặc) với các nhóm -OH bề mặt của bột đen. Xúc tác thể hiện hoạt tính tốt đối với quá trình chuyển hóa dầu hạt cao su thành biodiesel; độ chuyển hóa có thể đạt 95,8 %.

Sản phẩm biodiesel tạo thành sau phản ứng chuyển hóa dầu hạt cao su trên xúc tác carbon hóa tinh bột có hàm lượng methyl ester rất cao. Các chỉ tiêu lí - hóa của biodiesel thu được đều đáp ứng các chỉ tiêu của B100 theo tiêu chuẩn ASTM D 6751.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Masakazu Toda, Atsushi Takagaki, Mai Okamura, Junko N. Kondo, Shigenobu Hayashi, Kazunari Domen, Michikazu Hara - Green Chemistry: Biodiesel made with sugar catalyst, *Nature* **438** (2005) 178.
2. Kiyotaka Nakajima, Michikazu Hara, Shigenobu Hayashi - Environmentally benign production of chemicals and energy using a carbon-based strong solid acid, *Journal of the American Ceramic Society* **90** (2007) 3725-3734.
3. Manhoe Kim, Craig DiMaggio, Steven O. Salley, K.Y. Simon Ng - A new generation of zirconia supported metal oxide catalysts for converting low grade renewable feedstocks to biodiesel, *Bioresource Technology* **118** (2012) 37-42.
4. Camila Martins Garcia, Sergio Teixeira, Leticia Ledo Marciniuk, Ulf Schuchardt - Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia, *Bioresource Technology* **99** (2008) 6608-6613.
5. Shuli Yan, Craig DiMaggio, Siddharth Mohan, Manhoe Kim, Steven O. Salley, K. Y. Simon Ng - Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis, *Top Catal* **53** (2010) 721-736.
6. Nguyễn Khánh Diệu Hồng, Nguyễn Đăng Toàn, Nguyễn Trung Thành, Bùi Trọng Quý, Nguyễn Thị Hà, Vũ Đình Duy - Nghiên cứu sự phụ thuộc hiệu suất tạo methyl ester vào độ nhớt của hỗn hợp sản phẩm trong phản ứng tổng hợp methyl ester từ một số loại nguyên liệu điển hình, *Tạp chí Dầu khí* **4** (2014) 50-59.
7. Xue-li Song, Xiao-bo Fu, Cheng-wu Zhang, Wei-ya Huang, Yi Zhu, Jun Yang, Yuan-ming Zhang - Preparation of a Novel Carbon Based Solid Acid Catalyst for Biodiesel Production via a Sustainable Route, *Catal. Lett.* **142** (2012) 869-874.
8. Feng Guo, Zhi-Long Xiu, Zhi-Xia Liang - Synthesis of biodiesel from acidified soybean soapstock using a lignin-derived carbonaceous catalyst, *Applied Energy* **98** (2012) 47-52.
9. Michikazu Hara - Biodiesel Production by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH and Phenolic OH Groups, a Solid Bronsted Acid Catalyst, *Top Catal.* **53** (2010) 805-810.
10. Vũ Đình Duy, Vương Hoàng Linh, Bùi Anh Tuấn, Bùi Đình Mạnh, Đặng Thị Tuyết Anh, Nguyễn Khánh Diệu Hồng - Nghiên cứu tổng hợp xúc tác axit rắn từ nguồn saccarozơ và thăm dò hoạt tính đối với quá trình chuyển hóa dầu hạt cao su thành biodiesel, *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng* **1** (29) (2015) 20-24.

ABSTRACT

STUDY ON PARTIAL CARBONIZATION OF STARCH FOR PREPARING CARBON BASED CATALYST USED IN RUBBER SEED OIL METHANOLYSIS

Hong Khanh Dieu Nguyen^{1, *}, Duy Dinh Vu², An Le Hoang¹, Linh Thi Dieu Nguyen¹

¹*Hanoi University of Science and Technology, No. 1 Dai Co Viet street, Hanoi*

²*Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology,
No. 18 Hoang Quoc Viet Street, Cau Giay, Hanoi*

*Email: dieuhong_bk@yahoo.com

Carbon based catalyst was prepared through partial carbonization of starch followed by sulfonation of product called “black powder” after the carbonization. The synthesized catalyst possessed very strong acid sites classified as a typical superacid assigned for $-\text{SO}_3\text{H}$ groups located by valence bonds on the catalyst surface. Some parameters such as temperature and time of carbonization were controlled for optimizing the black powder properties and the catalyst activity. The catalyst was tested with rubber seed oil methanolysis in a batch process with reaction parameters such as temperature of $120\text{ }^\circ\text{C}$, time of 5 hours, methanol/oil volume ratio of 1/1 and catalyst dosage of 10 % oil weight. Conditions for the process of partial carbonization have been optimized as follow: temperature $400\text{ }^\circ\text{C}$, carbonization time 90 min. The yield of methyl esters after methanolysis was 95.8 % proving favourable catalyst activity.

Keywords: carbonization, carbon based catalyst, biodiesel, rubber seed oil.