

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

PGS.TS. Nguyễn Khánh Diệu Hồng¹, ThS. Nguyễn Đăng Toàn¹
ThS. Nguyễn Trung Thành¹, KS. Bùi Trọng Quý¹
ThS. Nguyễn Thị Hà², ThS. Vũ Đình Duy³

¹Đại học Bách khoa Hà Nội

²Đại học Công nghiệp Tp. Hồ Chí Minh

³Công ty CP Hóa dầu và Xơ sợi Dầu khí

Tóm tắt

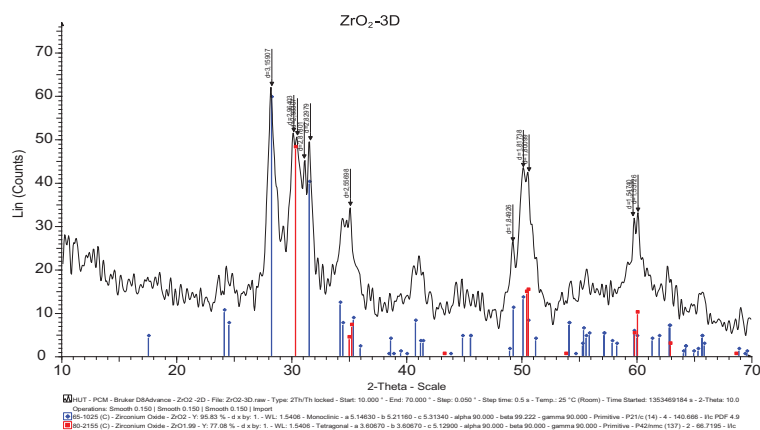
Bài báo giới thiệu phương pháp tính toán nhanh hiệu suất của phản ứng tổng hợp methyl ester từ các nguyên liệu khác nhau mà không cần sử dụng phương pháp sắc ký khí - khối phổ (GC-MS) và công thức tính toán truyền thống. Các phản ứng tổng hợp methyl ester từ 8 nguyên liệu (dầu đậu nành, dầu dừa, dầu hạt cải, dầu tảo, mỡ cá, mỡ bò và cặn béo thải) được nhóm tác giả tiến hành với xúc tác siêu acid rắn SO_4^{2-}/ZrO_2 theo quy trình tổng hợp [1], nhiệt độ phản ứng $130^\circ C$ dưới áp suất tự sinh, tỷ lệ methanol/nguyên liệu là 2/1, hàm lượng xúc tác 5%. Sau khi xác định hiệu suất của phản ứng, nhóm tác giả đã thiết lập đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa hiệu suất và độ nhớt của sản phẩm cuối cùng (sau khi đã tách hết sản phẩm phụ). Từ đó, xác định hệ số góc và phương trình đường thẳng để tính toán nhanh hiệu suất của phản ứng thông qua độ nhớt của sản phẩm tạo thành, giúp kịp thời điều chỉnh thông số vận hành, góp phần nâng cao hiệu suất, chất lượng sản phẩm methyl ester trong thực nghiệm và thực tế sản xuất.

Từ khóa: Độ nhớt, methyl ester, hiệu suất.

1. Mở đầu

Tính toán xác định hiệu suất là vấn đề quan trọng trong phản ứng tổng hợp các methyl ester ứng dụng cho các lĩnh vực nhiên liệu và dung môi sinh học [2 - 5]. Trên thực tế, các thực nghiệm đánh giá hiệu suất tạo methyl ester thường chỉ ở giai đoạn hoàn thành phản ứng (tức là khi dự đoán hiệu suất phản ứng đạt tối ưu) thông qua phương pháp GC-MS kết hợp với công thức tính toán khá phức tạp [6 - 10]. Các quá trình phản ứng trung gian thường không được xác định do tính chất phức tạp và mất nhiều thời gian, gây khó khăn khi thay đổi nguyên liệu hoặc các thông số công nghệ khác do phải thiết lập lại từ đầu các điều kiện tối ưu cho phản ứng [11 - 13]. Do đó, việc tìm ra một phương pháp mới xác định hiệu suất một cách đơn giản, nhanh chóng, thường xuyên trong quá trình phản ứng với độ chính xác cao là cần thiết.

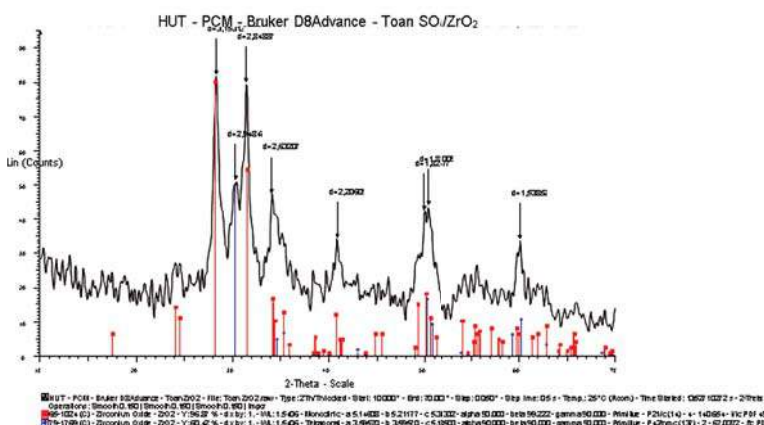
Khi nghiên cứu quá trình tổng hợp methyl ester từ các loại nguyên liệu khác nhau, nhóm tác giả nhận thấy hiệu suất tạo methyl ester càng cao, độ nhớt của sản phẩm sau khi tinh chế (rửa, chưng tách nước) càng thấp và nếu hiệu suất đủ cao thì sự phụ thuộc này gần như



Hình 1. Giản đồ XRD của ZrO_2 trước khi ngâm tẩm H_2SO_4

tuyến tính. Nhóm tác giả đã tiến hành xác định mối quan hệ hiệu suất - độ nhớt này để tính toán nhanh hiệu suất thu methyl ester tại các thời điểm khác nhau trong quá trình phản ứng. Nguyên lý chung của phương pháp là mối quan hệ giữa hiệu suất - độ nhớt phụ thuộc chủ yếu vào bản chất của nguyên liệu của quá trình methyl hóa [14] nên có thể ứng dụng nguyên lý trên vào tất cả các phản ứng tổng hợp methyl ester với nhiều hệ xúc tác khác nhau.

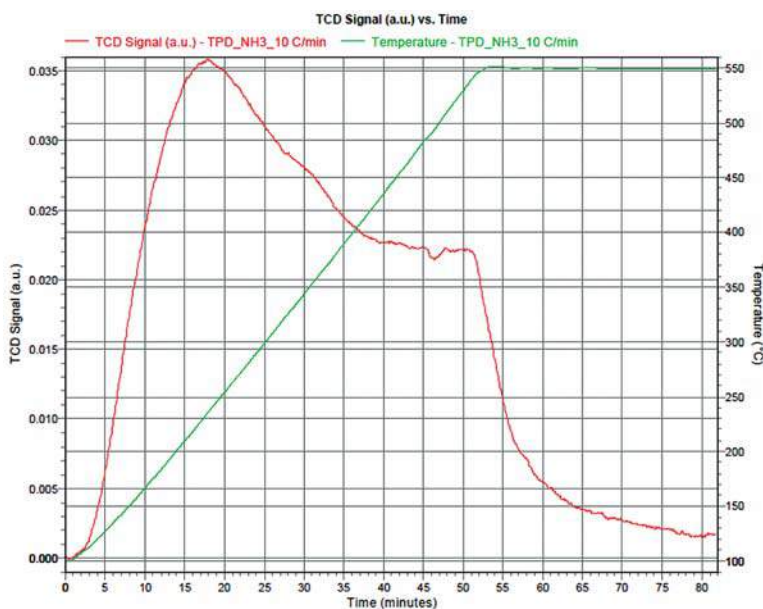
Trong nghiên cứu này, xúc tác siêu acid rắn SO_4^{2-}/ZrO_2 được sử dụng do tính đa năng phù hợp cho mọi



Hình 2. Giản đồ XRD của xúc tác SO₄²⁻/ZrO₂

TT	Nhiệt độ cực đại (°C)	Nhiệt độ bắt đầu (°C)	Nhiệt độ kết thúc (°C)	Tốc độ tăng nhiệt (°C/phút)
1	223,1	102,5	549,9	7
2	426,7	102,5	549,9	7
3	536,7	102,5	549,9	7

TT	Nhiệt độ cực đại (°C)	Lượng hấp thụ (cm ³ g/STP)	Nồng độ peak (%)
1	223,1	8,63692	-9,12
2	426,7	3,59549	-8,90
3	536,7	0,99160	-8,89



Hình 3. Giản đồ TPD-NH₃ của chất mang ZrO₂ và các thông số thu được từ phổ TPD-NH₃

loại nguyên liệu; phản ứng diễn ra trong thiết bị kín chịu áp suất (autoclave) ở nhiệt độ 130°C, hàm lượng xúc tác 5% khối lượng, tỷ lệ methanol/nguyên liệu là 2/1 theo thể tích để đảm bảo các yếu tố động học cho tất cả các

phản ứng, chỉ thay đổi thời gian phản ứng bằng cách lấy mẫu theo các khoảng thời gian nhất định. Các nghiên cứu chỉ ra sự phụ thuộc giữa hiệu suất và độ nhớt được tiến hành trên các mẫu lấy ra sau nhiều khoảng thời gian phản ứng đó.

2. Thục nghiệm

Xúc tác siêu acid rắn SO₄²⁻/ZrO₂ [1] được đặc trưng về cấu trúc tinh thể và tính acid theo phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và phương pháp giải hấp NH₃ theo chương trình nhiệt độ (TPD-NH₃).

Các nguyên liệu được sử dụng trong nghiên cứu này gồm dầu đậu nành, dầu dừa, dầu hạt cải, dầu vi tảo họ Botryococcus, dầu ăn thải, mỡ bò, mỡ cá và cặn béo thải. Các phản ứng tổng hợp methyl ester đều được thực hiện trong hệ thống bình kín chịu áp suất có khuấy trộn. Điều kiện phản ứng: nhiệt độ 130°C, hàm lượng xúc tác 5% khối lượng, tỷ lệ methanol/nguyên liệu là 2/1 theo thể tích.

Hiệu suất phản ứng đạt được khi lấy mẫu tại các thời điểm phản ứng khác nhau. Quá trình lấy mẫu được thực hiện liên tục sau 5, 10, 20, 30, 40, 50... phút. Các mẫu sản phẩm được rửa bằng nước nóng 80°C để loại bỏ rượu dư, glycerine tạo thành và huyền phù xúc tác, sau đó được sấy tách nước tại nhiệt độ 120°C trong 2 giờ và xác định hàm lượng methyl ester bằng phương pháp GC-MS.

Khi có kết quả xác định hàm lượng methyl ester bằng phương pháp GC-MS, hiệu suất tạo methyl ester được tính toán theo công thức sau:

$$H\% = \frac{m_{\text{methyl ester}}}{3 \times \frac{m_{\text{dầu, mỡ}}}{M_{\text{dầu, mỡ}}} \times M_{\text{methyl ester}}} \times 100\% \quad (1)$$

Trong đó:

$m_{\text{methyl ester}}$: Khối lượng các methyl ester tạo thành được tính toán thông qua hàm lượng methyl ester theo GC-MS và khối lượng

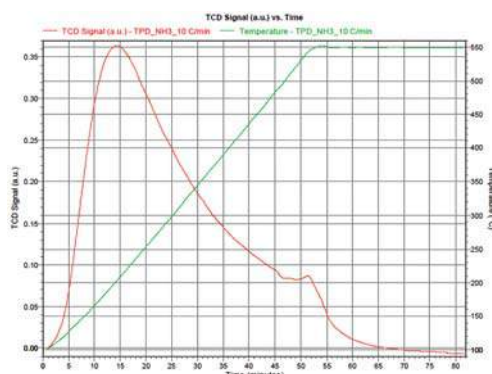
sản phẩm tạo thành;

$m_{\text{dầu, mỡ}}$: Khối lượng nguyên liệu;

$M_{\text{methyl ester}}$ và $M_{\text{dầu, mỡ}}$: Khối lượng phân tử trung bình của từng thành phần tương ứng.

TT	Nhiệt độ cực đại (°C)	Nhiệt độ bắt đầu (°C)	Nhiệt độ kết thúc (°C)	Tốc độ tăng nhiệt (°C/phút)
1	202,9	102,5	550,0	7,4
2	506,9	102,5	550,0	7,4

TT	Nhiệt độ cực đại (°C)	Lượng hấp thụ (cm ³ /g/STP)	Nồng độ peak (%)
1	202,9	54,84555	-12,65
2	506,9	11,49877	-9,36



Hình 4. Giản đồ TPD-NH₃ của xúc tác SO₄²⁻/ZrO₂ và các thông số thu được từ phổ TPD-NH₃

Bảng 1. Tổng hợp các kết quả thu được từ phổ TPD-NH₃ của ZrO₂ và xúc tác SO₄²⁻/ZrO₂

Loại vật liệu	Nhiệt độ giải hấp (°C)			Lượng NH ₃ giải hấp (cm ³ /g)			Số tâm acid (g ⁻¹)		
	Trung bình - yếu	Trung bình - mạnh	Mạnh	Trung bình - yếu	Trung bình - mạnh	Mạnh	Trung bình - yếu	Trung bình - mạnh	Mạnh
ZrO ₂	223,1	426,7	536,7	8,63	3,59	0,99	2,32.10 ²⁰	9,68.10 ¹⁹	2,66.10 ¹⁹
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	202,9	-	506,9	54,84	-	11,49	14,75.10 ²⁰	-	30,92.10 ¹⁹

Bảng 2. Một số chỉ tiêu đặc trưng cho 8 loại nguyên liệu đầu vào

TT	Các chỉ tiêu	Phương pháp	Dầu đậu nành	Dầu dừa	Dầu hạt cải	Dầu vi tảo họ Botryococcus	Dầu ăn thải	Mỡ bò	Mỡ cá	Cặn béo thải
1	Tỷ trọng tại 15,5°C	D1298	0,91	0,93	0,90	0,9127	0,92	0,91	0,91	0,92
2	Điểm chảy (°C)	D97	-5	25	-15	10,2	5	44	29	5
3	Chỉ số acid (mg KOH/g)	D664	1,36	3,88	1,1	58,2	7,8	6,3	5,4	124
4	Chỉ số xà phòng (mg KOH/g)	D464	202,4	200	190,8	190,2	193	191	198,8	193
5	Chỉ số iodine (g I ₂ /100 g)	Pr EN 14111	124,4	10	140	89	133	40,5	78,5	6,28
6	Độ nhớt động học ở 40°C (cSt)	D445	36,5	28,3	35,3	46,9	54,2	56,5	54	41,1
7	Hàm lượng nước (mg/kg)	D95	130	100	118	147	370	303	450	670
8	Tạp chất cơ học (mg/kg)	EN12662	120	50	93	167	430	428	338	452

Bảng 3. Hiệu suất của phản ứng tổng hợp methyl ester từ dầu đậu nành theo độ nhớt

Hiệu suất (%)	67,6	75,6	82,3	87,2	92,2	93,9	97,5
Độ nhớt (cSt)	7,5	6,1	5,55	5,15	4,75	4,6	4,3

Bảng 4. Hiệu suất của phản ứng tổng hợp methyl ester từ dầu dừa theo độ nhớt

Hiệu suất (%)	78,88	79,02	79,31	79,63	80,84	81,82	83,26	84,22	85,83	87,85	89,72	90,81	91,92	93,26	94,75
Độ nhớt (cSt)	7,17	6,43	5,77	5,42	5,01	4,76	4,46	4,31	4,02	3,68	3,36	3,19	3	2,75	2,53

Bảng 5. Hiệu suất của phản ứng tổng hợp methyl ester từ dầu hạt cải theo độ nhớt

Hiệu suất (%)	74,66	75,33	77,23	79,42	81,2	85	86,88	88,6	92,57	96,43
Độ nhớt (cSt)	7,86	7,14	6,01	5,58	5,26	4,99	4,87	4,76	4,5	4,26

Bảng 6. Hiệu suất của phản ứng tổng hợp methyl ester từ dầu ăn thải theo độ nhớt

Hiệu suất (%)	72	75	80,3	85,6	90,8	93,2	95	98,83
Độ nhớt (cSt)	7	6,48	5,95	5,48	5,02	4,81	4,65	4,36

Bảng 7. Hiệu suất của phản ứng tổng hợp methyl ester từ dầu vi tảo họ Botryococcus theo độ nhớt

Hiệu suất (%)	74,92	75	76,3	81,37	83,99	85,83	88,77	91,83	98
Độ nhớt (cSt)	9,22	8,74	8,41	7,48	7	6,66	6,12	5,56	4,4

Sau khi xác định được hiệu suất theo công thức (1) và đo độ nhớt động học của sản phẩm theo tiêu chuẩn ASTM D 445, nhóm tác giả lập đồ thị biểu diễn mối liên hệ giữa

hiệu suất và độ nhớt của các sản phẩm tạo thành. Từ đó, có thể tính toán nhanh hiệu suất của các quá trình phản ứng methyl hóa khác có sử dụng các loại nguyên liệu trên.

Bảng 8. Hiệu suất của phản ứng tổng hợp methyl ester từ mỡ bò theo độ nhớt

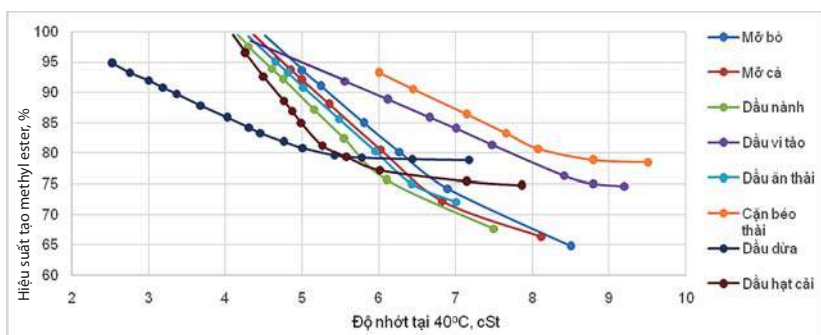
Hiệu suất (%)	64,7	74,2	80,2	84,9	91,0	93,6	99
Độ nhớt (cSt)	8,5	6,9	6,27	5,8	5,24	5,00	4,49

Bảng 9. Hiệu suất của phản ứng tổng hợp methyl ester từ mỡ cá theo độ nhớt

Hiệu suất (%)	66,3	72,1	80,6	88,0	92,0	93,8	99,12
Độ nhớt (cSt)	8,12	6,83	6,02	5,35	5,0	4,85	4,35

Bảng 10. Hiệu suất của phản ứng tổng hợp methyl ester từ cặn béo thải theo độ nhớt

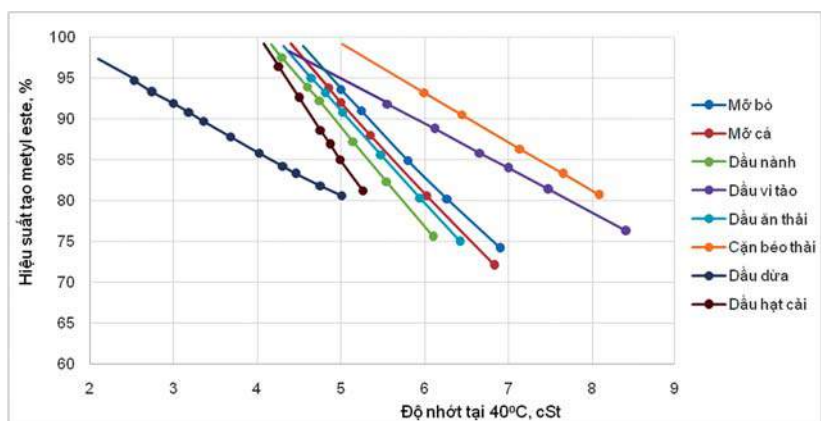
Hiệu suất (%)	78	78,45	80,69	83,27	86,34	90,5	93,2
Độ nhớt (cSt)	9,48	8,78	8,08	7,65	7,14	6,44	6



Hình 5. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa hiệu suất - độ nhớt của sản phẩm methyl ester

Bảng 11. Bảng kết quả thu được từ thực nghiệm xác định hiệu suất

TT	Nguyên liệu	Khoảng tuyến tính		Hệ số góc (tga)	Phương trình đường thẳng
		Độ nhớt (cSt)	Hiệu suất (%)		
1	Mỡ bò	< 6,90	> 74,2	-10,24	$Y_{\text{mỡ bò}} = -10,24X + 144,61$
2	Mỡ cá	< 6,83	> 72,1	-10,95	$Y_{\text{mỡ cá}} = -10,95X + 146,73$
3	Dầu đậu nành	< 6,10	> 75,6	-12,20	$Y_{\text{dầu đậu nành}} = -12,20X + 150,03$
4	Dầu vi tảo	< 8,41	> 76,3	-5,45	$Y_{\text{dầu vi tảo}} = -5,45X + 122,11$
5	Dầu ăn thải	< 6,42	> 75,0	-11,30	$Y_{\text{dầu ăn thải}} = -11,30X + 147,55$
6	Cặn béo thải	< 8,08	> 80,69	-6,00	$Y_{\text{cặn béo thải}} = -6,00X + 129,20$
7	Dầu dừa	< 5,01	> 80,6	-5,75	$Y_{\text{dầu dừa}} = -5,75X + 109,12$
8	Dầu hạt cải	< 5,26	> 81,2	-15,28	$Y_{\text{dầu hạt cải}} = -15,28X + 161,40$



Hình 6. Đồ thị biểu thị mối quan hệ tuyến tính giữa hiệu suất tạo methyl ester và độ nhớt

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Xác định một số đặc trưng của xúc tác SO_4^{2-}/ZrO_2

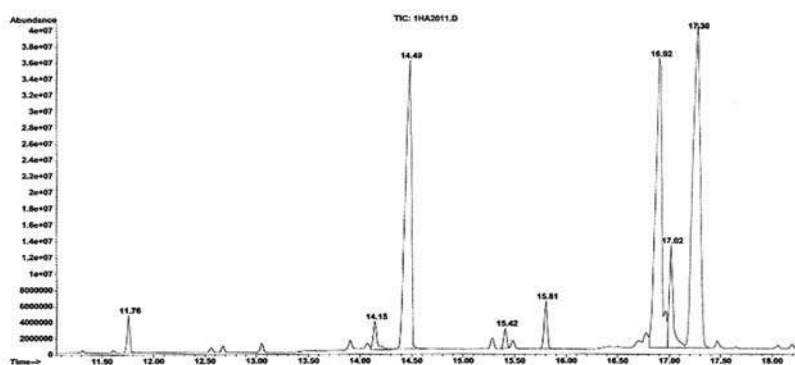
3.1.1. Phổ nhiễu xạ tia X

Sau quá trình ngâm tẩm chất mang và xúc tác với H_2SO_4 1M, xúc tác được đo bằng phương pháp XRD để xác định pha tinh thể của chất mang có bị biến đổi hay không. Kết quả thể hiện trên Hình 1 và 2.

Kết quả XRD cho thấy, xúc tác chế tạo được có cấu trúc gần như đồng nhất với chất mang ban đầu, pha tứ diện (tetragonal) không bị thay đổi tại các góc $2\theta = 30,3^\circ; 34,8^\circ; 35,2^\circ...$ chứng tỏ quá trình ngâm tẩm H_2SO_4 không làm thay đổi cấu trúc chất mang. Xúc tác chứa các tâm siêu acid có độ acid rất cao nên hoàn toàn có khả năng xúc tiến quá trình ester hóa các acid béo tự do trong nguyên liệu dầu vi tảo. Để chứng minh tính acid của xúc tác, tiến hành đo TPD- NH_3 của cả chất mang trước khi ngâm tẩm và xúc tác sau khi đã tẩm H_2SO_4 1M.

3.1.2. Giảm đồ TPD- NH_3

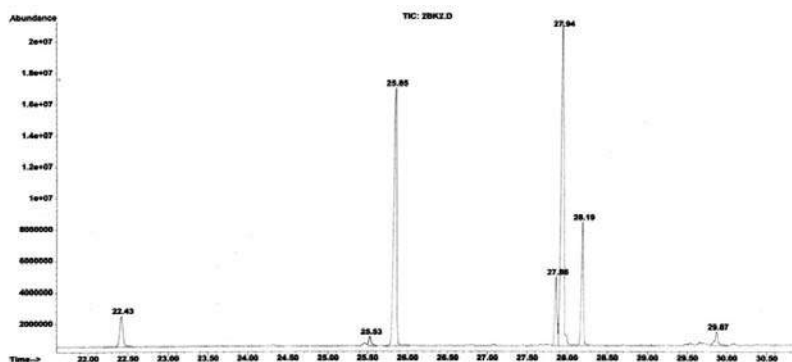
Qua 2 giản đồ TPD- NH_3 của chất mang ZrO_2 và xúc tác SO_4^{2-}/ZrO_2 có thể thấy, sau quá trình ngâm tẩm H_2SO_4 và xử lý nung tại nhiệt độ $500^\circ C$, các tâm acid trở nên mạnh hơn rất nhiều so với trước khi nung. Với chất mang ZrO_2 , mặc dù xuất hiện cả 3 loại tâm acid (tâm acid trung bình - yếu tại nhiệt độ giải hấp $223,1^\circ C$, tâm acid trung bình - mạnh tại nhiệt độ giải hấp $426,7^\circ C$ và tâm acid



Hình 7. Sắc ký đồ của methyl ester tổng hợp từ mỡ bò

Bảng 12. Kết quả GC-MS của methyl ester từ mỡ bò

TT	Thời gian lưu (phút)	Số C	Tên acid	Công thức	Thành phần (%)
1	11.760	C14:0	Miristic	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	1,195
2	13.056	C15:0	Pentadecanoic	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0,823
3	14.151	C16:1	Palmitoleic	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	1,339
4	14.487	C16:0	Palmitic	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	24,360
5	15.807	C17:0	Heptadecanoic	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	2,122
6	16.783	C18:2	Linoleic	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	1,063
7	16.920	C18:1	Oleic(cis)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	27,034
8	17.022	C18:1	Elaidic(trans)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	6,033
9	17.303	C18:0	Stearic	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	34,520
10	19.931	C20:0	Arachidic	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0,511



Hình 8. Sắc ký đồ của methyl ester tổng hợp từ mỡ cá

Bảng 13. Kết quả GC-MS của methyl ester từ mỡ cá

TT	Acid	Tên thông dụng	Tên hóa học	Công thức	Thời gian lưu (phút)	Thành phần (%)
1	C14:0	Tetradecanoic	Myristic	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	22,43	4,70
2	C16:0	Hexadecanoic	Palmitic	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	25,85	34,20
3	C16:1	9-Hexadecenoic		C ₁₆ H ₃₀ O ₂	25,53	1,18
4	C18:0	Octadecanoic	Stearic	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	28,19	10,60
5	C18:1	9-Octadecenoic	Oleic	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	27,94	40,05
6	C18:2	9-12 Octadecadienoic	Linoleic	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	27,86	6,65

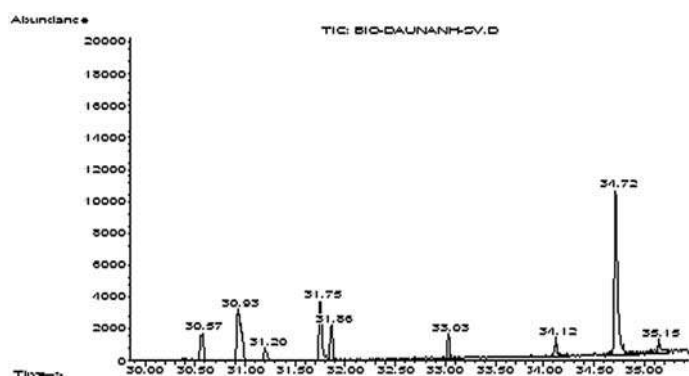
mạnh tại nhiệt độ giải hấp 536,7°C), nhưng số lượng các tâm hoạt tính này không nhiều, thể hiện qua số liệu về lượng NH₃ giải hấp quy chuẩn tại các tâm acid đó. Cụ thể,

các tâm acid trung bình - yếu chiếm đa số với lượng NH₃ giải hấp theo quy chuẩn là 8,63cm³/g, sau đó đến các tâm acid trung bình - mạnh là 3,59cm³/g, các tâm acid mạnh có lượng rất ít thể hiện qua lượng NH₃ giải hấp chỉ là 0,99cm³/g (Hình 3). Với xúc tác SO₄²⁻/ZrO₂, chỉ tồn tại 2 loại tâm acid (tâm acid trung bình - yếu và tâm acid mạnh) nhưng với số lượng cao hơn rất nhiều. Cụ thể, các tâm acid trung bình - yếu có đỉnh giải hấp là 202,9°C giải phóng ra một lượng NH₃ lên tới 54,84cm³/g, các tâm acid mạnh có đỉnh giải hấp phụ tại nhiệt độ 506,9°C cũng có một lượng NH₃ giải hấp rất đáng kể là 11,49cm³/g (Hình 4).

Như vậy, nếu chỉ xét riêng các tâm acid mạnh, đặc trưng cho các siêu acid rắn, lượng NH₃ giải phóng ra trong quá trình đo phổ TPD của xúc tác SO₄²⁻/ZrO₂ gấp hơn 11 lần so với chất mang ZrO₂. Tỷ lệ này cũng chính là tỷ lệ giữa số lượng tâm acid mạnh trên xúc tác so với số tâm acid mạnh của chất mang do hai đại lượng này tỷ lệ thuận. Từ các giá trị thể tích NH₃ giải hấp quy chuẩn, nhóm tác giả định lượng số tâm acid có trong chất mang và xúc tác (Bảng 1).

Quá trình ngâm tẩm với H₂SO₄ 1M đã cải thiện rất tốt lực acid của xúc tác. ZrO₂ là một acid rắn, trong đó có một lượng tâm acid mạnh do ZrO₂ có tồn tại pha tứ diện (tetragonal). Theo nghiên cứu, pha tứ diện là pha cho tính acid cao nhất và cũng là pha tinh thể có khả năng lưu giữ gốc SO₄²⁻ tốt nhất [15 - 20] do tính chất đồng hình của cấu trúc tứ diện trong các tinh thể ZrO₂ và ion SO₄²⁻ (S lai hóa sp³). Chất mang ZrO₂ không bao gồm hoàn toàn là các pha tinh thể tứ diện mà có những tinh thể đơn nghiêng (monoclinic), tuy nhiên khả năng lưu giữ pha hoạt tính lên chất mang vẫn rất tốt. Với hệ xúc tác này, nhóm tác giả thực hiện phản ứng tổng hợp methyl ester từ 8 nguyên liệu và dựa vào kết quả xác định hiệu suất mẫu lấy ra tại từng thời

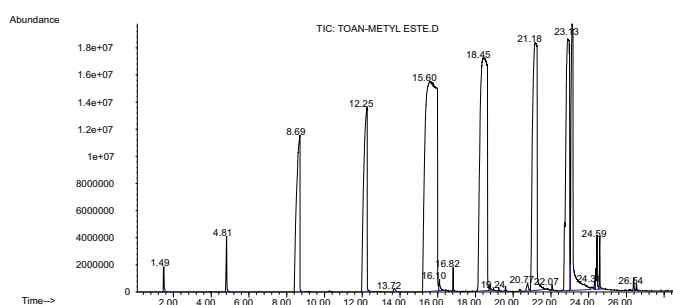
điểm để xây dựng đồ thị phụ thuộc giữa hiệu suất và độ nhớt của các sản phẩm thu được.



Hình 9. Sắc ký đồ của methyl ester từ dầu đậu nành

Bảng 14. Kết quả GC-MS của methyl ester từ dầu đậu nành

TT	Acid	Tên thông dụng	Tên hóa học	Công thức	Thời gian lưu (phút)	Thành phần (%)
1	C14:0	Tetradecanoic	Myristic	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	30,57	6,383
2	C16:0	Hexadecanoic	Palmitic	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	30,93	17,007
3	C16:1	9-Hexadecenoic		C ₁₆ H ₃₀ O ₂	31,204	2,904
4	C18:0	Octadecanoic	Stearic	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	35,148	5,306
5	C18:1	9-Octadecenoic	Oleic	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	31,753	12,285
6	C18:2	Octadecadienoic	Linoleic	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	34,719	38,079
7	C18:3	Octadecatrienoic	Linolenic	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	34,125	4,019
8	C18:1	9-Octadecenoic	Elaidic	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	31,862	6,341
9	C18:3	Octadecatrienoic	Eleostearic	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	33,033	7,675



Hình 10. Sắc ký đồ của methyl ester từ dầu dừa

Bảng 15. Kết quả GC-MS của methyl ester từ dầu dừa

TT	Thời gian lưu (phút)	Cấu trúc	Tên acid	Công thức	Thành phần (%)
1	4,81	C6:0	Hexanoic	C ₆ H ₁₂ O ₂	0,51
2	8,69	C8:0	Caprylic	C ₈ H ₁₆ O ₂	6,54
3	12,25	C10:0	Capric	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	7,72
4	13,72	C11:0	Undecanoic	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	0,08
5	15,60	C12:0	Lauric	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	30,01
6	16,82	C13:0	Tridecanoic	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	0,14
7	18,46	C14:0	Myristic	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	20,37
8	19,60	C15:0	Pentadecanoic	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0,04
9	21,18	C16:0	Palmitic	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	13,76
10	22,07	C17:0	Heptadecanoic	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,03
11	22,90	C18:1	Oleic	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	11,45
12	23,13	C18:0	Stearic	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	7,73
13	24,44	C14:0	Tetradecanoic, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl) methyl este	C ₁₆ H ₃₂ O ₄	0,61
14	24,59	C20:0	Eicosanoic	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0,35
15	26,39	C16:0	Hexadecanoic, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl) methyl este	C ₁₈ H ₃₆ O ₄	0,12
16	26,54	C22:0	Docosanoic	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	0,06

3.2. Đặc trưng nguyên liệu dầu mỡ động thực vật đầu vào

Các tính chất chính của 8 loại nguyên liệu đầu vào thể hiện trong Bảng 2.

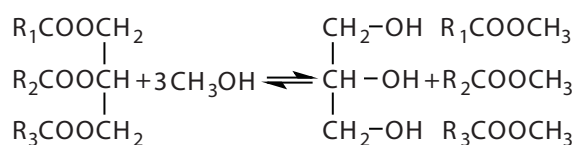
Theo Bảng 2, chỉ số acid của 8 loại nguyên liệu trên thay đổi từ rất thấp (dầu dừa, dầu nành, dầu hạt cải) đến rất cao (cặn béo thải, lên đến 124). Do quá trình phản ứng sử dụng xúc tác acid, nên không gây ra phản ứng xà phòng hóa, vì vậy cả 8 nguyên liệu đều có thể tham gia phản ứng tổng hợp các methyl ester. Các nguyên liệu đều được xử lý lắng, lọc tạp chất cơ học, sấy tách nước nên hàm lượng nước cũng như tạp chất cơ học đều thấp dưới mức cho phép, không ảnh hưởng tới hoạt tính của xúc tác.

3.3. Kết quả xác định mối quan hệ giữa hiệu suất methyl ester và độ nhớt

3.3.1. Phương pháp xác định hiệu suất qua độ nhớt

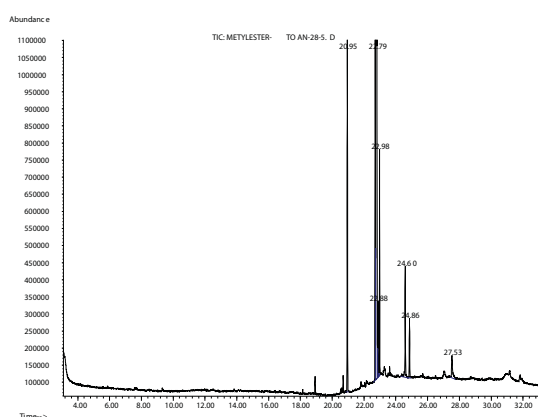
Trong công thức (1), để xác định khối lượng của sản phẩm alkyl ester thu được (m) cần thực hiện quy trình tinh chế sản phẩm rất phức tạp như phân tách glycerine, sấy tách cặn dư, rửa xà phòng và sản phẩm phụ, sau đó đem sản phẩm sau tinh chế đi đo GC - MS để xác định thành phần alkyl ester. Từ thành phần đó, xác định được khối lượng phân tử trung bình (M_{alkyl ester}) và khối lượng phân tử trung bình của dầu mỡ (M_{mỡ}). Do đó sử dụng phương pháp này sẽ mất nhiều thời gian và tốn kém, đồng thời quá trình tinh chế rất phức tạp nên không thể thường xuyên kiểm tra hiệu suất các mẫu trung gian nhằm điều chỉnh quá trình phản ứng. Trong quá trình thực nghiệm, nhóm tác giả đã rút ra quy luật hiệu suất methyl ester thu được càng cao thì độ nhớt càng thấp. Vì vậy phương pháp có thể xác định nhanh hiệu suất tạo methyl ester với độ chính xác đáng tin cậy là phương pháp xác định hiệu suất thông qua độ nhớt của sản phẩm.

Phản ứng trao đổi ester để tổng hợp methyl ester như sau:



Trong hỗn hợp các sản phẩm thu được sau phản ứng tổng hợp methyl ester chưa toàn lượng có rượu dư, glycerine tạo thành, nước và các thành phần nguyên liệu chưa phản ứng và các sản phẩm trung gian như: triglyceride, các acid béo tự do, các di- và mono-glyceride, hoặc có thể có xà phòng nếu sử dụng các hệ xúc tác kiềm. Trong đó, các thành phần có thể làm sai lệch kết quả đánh giá mối liên hệ giữa hiệu suất và độ nhớt (như rượu dư, nước và glycerine) đã được loại bỏ thông qua quá trình rửa mẫu sau phản ứng bằng nước nóng và sấy khô sản phẩm; xà phòng không tạo thành trong phản ứng xúc tác acid, hoặc nếu sử dụng xúc tác kiềm thì có thể dễ dàng loại bỏ xà phòng qua giai đoạn tinh chế. Sau khi loại bỏ các thành phần ảnh hưởng đến độ nhớt, nhìn vào phản ứng có thể thấy ban đầu triglyceride trong dầu mỡ động thực vật có độ nhớt rất cao; sau khi cắt mạch để tạo methyl ester thì độ nhớt giảm và giảm mạnh nhất khi chuyển hóa hoàn toàn.

Với mỗi loại nguyên liệu, mối liên hệ này không phụ thuộc vào loại xúc tác được sử dụng mà chỉ phụ thuộc vào



Hình 11. Sắc ký đồ của methyl ester từ dầu hạt cải

Bảng 16. Kết quả GC-MS của methyl ester từ dầu hạt cải

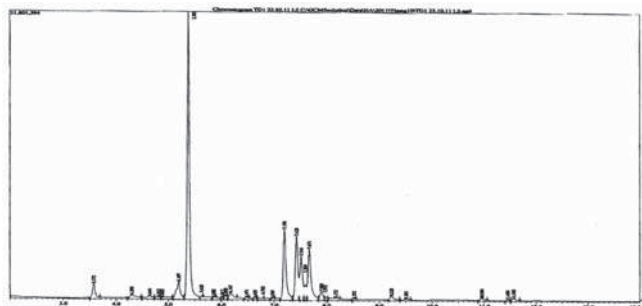
TT	Tên gốc acid béo	Số C	Công thức	Hàm lượng (%)
1	Pentadecanoic	C15:0	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	4,55
2	Octadecadienoic	C18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	18,50
3	Octadecenoic	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	70,75
4	Octadecatrienoic	C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	1,16
5	Octadecanoic	C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2,36
6	Eicosenoic	C20:1	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	1,77
7	Eicosanoic	C20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0,91

thành phần và bản chất nguyên liệu. Do đó, nếu đánh giá được sự phụ thuộc của hiệu suất phản ứng vào độ nhớt sản phẩm thì có thể ứng dụng mối liên hệ này vào tất cả các quá trình tổng hợp alkyl ester cho từng loại nguyên liệu bất kể sử dụng xúc tác nào. Để xây dựng đường chuẩn hiệu suất - độ nhớt, nhóm tác giả đã xác định từng hiệu suất của các mẫu sản phẩm lấy ra sau các giai đoạn phản ứng, tinh chế và đo GC-MS, từ đó, tính toán hiệu suất tạo alkyl ester theo công thức truyền thống. Khi xây dựng xong đường chuẩn, việc xác định giá trị hiệu suất sẽ được tính toán ngay trên đồ thị mà không cần sử dụng phương pháp GC-MS nữa.

3.3.2. Kết quả khảo sát trên các loại nguyên liệu

Để đơn giản hóa nhằm tìm ra đường chuẩn, phản ứng trao đổi ester được thực hiện với methanol. Sau khi thực hiện các thí nghiệm xác định hiệu suất và độ nhớt của sản phẩm sau phản ứng tổng hợp methyl ester từ các loại nguyên liệu tương ứng, kết quả thu được thể hiện trong các Bảng 3 - 10.

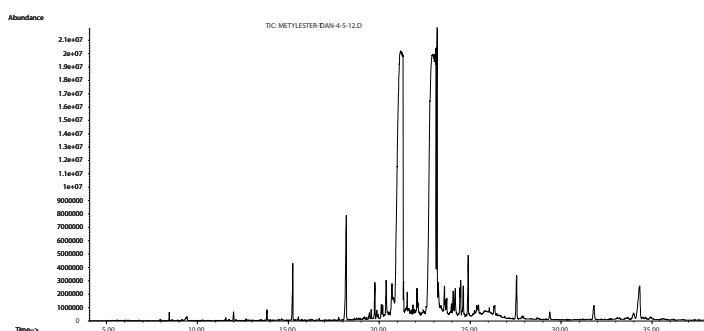
Từ đó, nhóm tác giả thiết lập đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa độ nhớt và hiệu suất tạo methyl ester từ 8 loại nguyên liệu (Hình 5).



Hình 12. Sắc ký đồ của methyl ester từ dầu vi tảo

Bảng 17. Kết quả GC-MS của methyl ester từ dầu vi tảo

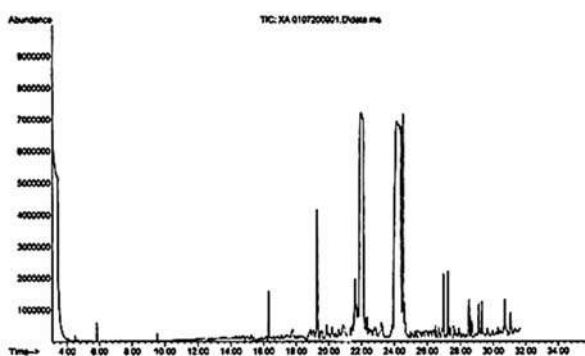
TT	Thời gian lưu (phút)	Tên hợp chất hay tên acid béo	Công thức	Thành phần (%kl)
1	5,200	Palmitoleic, ester	C ₁₇ H ₃₂ O ₆	4,36
2	5,383	Hexadecanoic, ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	51,14
3	6,017	3,6-octadecadienoic, ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	0,05
4	6,467	Hexadecanoic, 14-methyl-, ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,29
5	7,200	6,9,12-Octadecatrienoic, ester	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	15,56
6	7,425	9,12-Octadecadienoic(Z,Z), ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	13,95
7	7,517	9-Octadecenoic(Z), ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	9,36
8	7,600	16-Octadecenoic, ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	2,75
9	7,900	Octadecanoic, ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	1,65
10	9,508	10-Nonadecenoic, ester	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	0,19
11	10,958	7,10,13-eicosatrienoic, ester	C ₂₁ H ₃₆ O ₂	0,55



Hình 13. Sắc ký đồ của methyl ester từ cặn béo thải

Bảng 18. Kết quả GC-MS của methyl ester từ cặn béo thải

TT	Tên acid béo	Số C	Công thức	Thời gian lưu (phút)	Hàm lượng (%)
1	Octanoic	C8:0	C ₈ H ₁₆ O ₂	8,46	0,09
2	Decanoic	C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	11,99	0,14
3	Dodecanoic	C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	15,25	0,88
4	Tetradecanoic	C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	18,19	2,07
5	Pentadecanoic	C15:0	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	19,56	0,13
6	Hexadecanoic	C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	21,18	35,91
7	Heptadecanoic	C17:0	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	22,08	0,49
8	10,13-Octadecadienoic	C18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	22,95	29,55
9	9-Octadecenoic	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	23,05	9,28
10	Octadecanoic	C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	23,19	6,19
11	9, 12-Octadecadienoic	C18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	23,59	0,50
12	11-Eicosenoic	C20:1	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	24,62	0,63
13	Eicosanoic	C20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	24,89	0,97



Hình 14. Sắc ký đồ của methyl ester từ dầu ăn thải

Bảng 19. Kết quả GC-MS của methyl ester từ dầu ăn thải

TT	Acid	Tên thông dụng	Tên hóa học	Công thức	Thời gian lưu (phút)	Thành phần (%)
1	C20:0	Eicosanoic	Arachidic	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	27,5	4,63
2	C22:1	cis-13-docosenoic	Erucic	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	16,75	7,8
3	C14:0	Tetradecanoic	Myristic	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	19,42	6,06
4	C18:0	Octadecanoic	Stearic	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	24,45	60,11
5	C16:0	Hexadecanoic	Palmitic	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	22,05	21,56

Kết quả cho thấy, trong khoảng độ nhớt từ dưới 6,9cSt (74,2%) với mỡ bò, 6,83cSt (72,1%) với mỡ cá, 6,1cSt (75,6%) với dầu đậu nành, 8,41cSt (76,3%) với dầu vi tảo, 6,42cSt (75%) với dầu ăn thải, 8,08cSt (80,69%) với cặn béo thải, 5,01cSt (80,6%) với dầu dừa và dưới 5,26cSt (81,2%) với dầu

hạt cải, các đồ thị tương ứng gần như là một đường thẳng. Điều này cho thấy mối quan hệ giữa độ nhớt và hiệu suất gần như là tuyến tính. Với hiệu suất thấp hơn các giá trị giới hạn đó, đồ thị sẽ không còn tuyến tính nữa. Từ đó, nhóm tác giả cho rằng, có thể xác định hiệu suất thông qua độ nhớt trong khoảng thấp hơn độ nhớt giới hạn phi tuyến với độ chính xác đáng tin cậy.

Trong thực tế sản xuất methyl ester sử dụng làm nhiên liệu hoặc dung môi sinh học cần các quá trình chuyển hóa với hiệu suất cao. Trên cơ sở đó, nhóm tác giả đã loại bỏ phần không tuyến tính của đồ thị, chỉ giữ lại phần đồ thị tuyến tính để phục vụ tính toán hiệu suất tổng hợp methyl ester (Hình 6). Từ đồ thị tuyến tính thu được, nhóm tác giả xác định được hệ số góc và phương trình đường thẳng tính toán hiệu suất methyl ester (Bảng 11).

Từ phương trình đường thẳng đã thiết lập, sẽ tính toán được hiệu suất tạo methyl ester (Y) tương ứng với mỗi giá trị độ nhớt đo được (X). Bảng 11 áp dụng cho tất cả các phản ứng tổng hợp methyl ester với 8 loại nguyên liệu đã nghiên cứu.

3.3.3. Kiểm chứng độ tin cậy của phương pháp

Để kiểm chứng tính chính xác của phương pháp, nhóm tác giả đã sử dụng phương pháp GC-MS để xác định hiệu suất tạo methyl ester theo công thức (1) và so sánh với phương pháp xác định nhanh hiệu suất dựa vào độ nhớt. Sắc ký đồ và kết quả GC-MS của methyl ester từ 8 loại nguyên liệu được thể hiện trên Hình 8 - 14 và Bảng 13 - 19. Kết quả tính toán hiệu suất tạo methyl ester theo phương pháp truyền thống và phương pháp độ nhớt

Nhóm tác giả đã tổng hợp methyl ester từ các nguồn nguyên liệu trên và kiểm tra mẫu sản phẩm tại thời điểm cuối cùng. Sau đó, so sánh phương pháp xác định hiệu suất theo công thức truyền thống và phương pháp xác định nhanh hiệu suất theo độ nhớt

để chứng minh độ tin cậy của phương pháp mới.

Bảng 20 cho thấy sai số tính toán giữa hai phép đo thấp (dưới 1%). Do đó, phương pháp xác định nhanh hiệu suất thông qua độ nhớt của sản phẩm là tin cậy, có thể sử dụng

Bảng 20. Kết quả so sánh hiệu suất của phản ứng tổng hợp methyl ester theo phương pháp truyền thống và theo độ nhớt

Nguyên liệu	Độ nhớt (cSt)	Hiệu suất tính theo độ nhớt, (%)	Hiệu suất theo phương pháp truyền thống (%)	Sai số (%)
Mỡ bò	5,24	90,95	91,04	0,098
Mỡ cá	5,14	90,45	90,81	0,396
Dầu nành	4,52	95,15	94,54	0,645
Dầu vi tảo	5,86	90,17	90,84	0,738
Dầu ăn thải	5,67	83,48	82,80	0,821
Cặn béo thải	6,00	93,20	92,86	0,366
Dầu dừa	2,75	93,31	92,68	0,679
Dầu hạt cải	4,65	90,35	90,65	0,320

như là một phương pháp thay thế phương pháp tính toán theo công thức truyền thống (1) trong một số phản ứng ester hóa cụ thể theo nghiên cứu của nhóm tác giả. Đây là phương pháp có ý nghĩa rất lớn trong thực tiễn nhờ khả năng xác định nhanh hiệu suất để kịp thời điều chỉnh thông số vận hành, góp phần nâng cao hiệu suất, chất lượng sản phẩm methyl ester trong thực nghiệm và thực tế sản xuất.

4. Kết luận

- Đặc trưng xúc tác SO_4^{2-}/ZrO_2 cho thấy đây là một loại siêu acid rắn điển hình với tính acid tăng rất mạnh sau quá trình ngâm tẩm với H_2SO_4 ; kết quả tính toán số lượng tâm acid cho biết lượng tâm acid mạnh trong xúc tác gấp hơn 11 lần so với chất mang trước khi ngâm tẩm. Pha tinh thể tồn tại trong xúc tác ngoài thành phần đơn nghiêng (monoclinic) còn xuất hiện pha tứ diện (tetragonal) và chính pha tứ diện này góp phần làm tăng tính acid cho xúc tác.

- Xác định được các tính chất chính đặc trưng cho nguyên liệu đầu vào theo các tiêu chuẩn hiện hành, qua đó thấy rằng cả 8 loại nguyên liệu sử dụng đều có tính chất (hàm lượng nước, tạp chất cơ học thấp dưới mức cho phép) rất phù hợp cho phản ứng trao đổi ester tạo methyl ester. Mặc dù một số nguyên liệu có chỉ số acid cao (như dầu ăn thải, mỡ bò, dầu vi tảo họ *Botryococcus* hay cặn béo thải) nhưng không ảnh hưởng đến quá trình phản ứng vì xúc tác sử dụng là acid rắn, không gây ra phản ứng xà phòng hóa.

- Tiến hành phản ứng tổng hợp methyl ester từ nhiều nguồn nguyên liệu khác nhau như đậu nành, dầu dừa, dầu hạt cải, dầu vi tảo, dầu ăn thải, mỡ bò, mỡ cá và cặn béo thải ở cùng các điều kiện phản ứng như nhau trong thiết bị phản ứng kín cao áp: nhiệt độ 130°C, áp suất tự sinh, tỷ lệ thể tích methanol/nguyên liệu 2/1, hàm lượng xúc tác acid rắn SO_4^{2-}/ZrO_2 5% khối lượng. Các sản phẩm trung gian tạo thành được lấy mẫu theo từng thời điểm trong quá trình thực hiện phản ứng để xác định mối tương quan hiệu suất - độ nhớt.

- Mối quan hệ hiệu suất - độ nhớt trên đồ thị là mối quan hệ phi tuyến. Tuy nhiên trong một khoảng hiệu suất đủ cao (giới hạn này phụ thuộc bản chất nguyên liệu), hiệu suất sẽ phụ thuộc gần như tuyến tính vào độ nhớt. Do thực tế chỉ làm việc với các khoảng hiệu suất cao hơn giới hạn tuyến tính, nghiên cứu đã tuyến tính hóa đồ thị và đưa ra các phương trình đường thẳng tương ứng với từng nguyên liệu. Từ phương trình đó có thể xác định gần chính xác hiệu suất phản ứng thông qua độ nhớt của sản phẩm tạo thành.

- Kiểm chứng độ chính xác của phương pháp hiệu suất - độ nhớt so với phương pháp truyền thống cho kết quả sai số rất nhỏ. Do đó có thể sử dụng phương pháp đồ thị này để xác định hiệu suất trong quá trình tổng hợp methyl ester. Đây là phương pháp có thể xác định nhanh hiệu suất và đặc biệt với chi phí rất thấp, đem lại hiệu quả cao cho quá trình sản xuất biodiesel.

Tài liệu tham khảo

1. Nguyễn Trung Thành, Đinh Thị Ngo. *Nghiên cứu chế tạo xúc tác SO_4^{2-}/ZrO_2 ứng dụng cho quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu vi tảo*. Tạp chí Hóa học. 2013; 52.
2. Anastasia Macario, Girolamo Giordano, Barbara Onida, Donato Cocina, Antonio Tagarelli, Angelo Maria Giuffrè. *Biodiesel production process by homogeneous/heterogeneous catalytic system using an acid-base catalyst*. Applied Catalysis A: General. 2010; 378(2): p. 160 - 168.
3. Xiaowei Zhang, Wei Huang. *Biodiesel fuel production through transesterification of Chinese Tallow Kernel Oil using KNO_3/MgO catalyst*. Procedia Environmental Sciences. 2011; 11(B): p. 757 - 762.
4. Grisel Corro, Nallely Telleza, Teresita Jimenez, Armando Tapia, Fortino Banuelos, Odilón Vazquez-Cuchillo. *Biodiesel from waste frying oil. Two step process using acidified SiO_2 for esterification step*. Catalysis Today. 2011; 166(1): p. 116 - 122.
5. Palligarnai T. Vasudevan, Michael Briggs. *Biodiesel production-current state of the art and challenges*. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology. 2008; 35(5): p. 421 - 430.
6. J.K. Heydarzadeh et al. *Esterification of free fatty acids by heterogeneous gamma-alumina-zirconia catalysts for biodiesel synthesis*. World Applied Sciences Journal. 2010; 19: p. 1306 - 1312.
7. Pengmei Lu, Zhenhong Yuan, Lianhua Li, Zhongming Wang, Wen Luo. *Biodiesel from different oil using fixed-bed and plug-flow reactors*. Renewable Energy. 2010; 35(1): p. 283 - 287.

8. Giulio Santori, Giovanni Di Nicola, Matteo Moglie, Fabio Polonara. *A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining*. Applied Energy. 2012; 92: p. 109 - 132.
9. Shuli Yan, Craig DiMaggio, Siddharth Mohan, Manhoe Kim, Steven O.Salley, K.Y.Simon Ng. *Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis*. Top Catal. 2010; 53: p. 721 - 736.
10. M.Berrios, J.Siles, M.A.Martín, A.Martín. *A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil*. Fuel. 2007; 86(15): p. 2383 - 2388.
11. Dennis Y.C.Leung, Xuan Wu, M.K.H.Leung. *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. Applied Energy. 2010; 87(4): p. 1083 - 1095.
12. Daming Huang, Haining Zhou, Lin Lin. *Biodiesel: an alternative to conventional fuel*. Energy Procedia. 2012; 16(C): p. 1874 - 1885.
13. Lin Lin, Zhou Cunshan, Saritporn Vittayapadung, Shen Xiangqian, Dong Mingdong. *Opportunities and challenges for biodiesel fuel*. Applied Energy. 2011; 88(4): p. 1020 - 1031.
14. Gerhard Knothe, Jon Van Gerpen, Jürgen Krahl. *The biodiesel handbook*. AOCS Press. 2005.
15. A.P.Singh Chouhan, A.K.Sarma. *Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011; 15(9): p. 4378 - 4399.
16. Benjaram M.Reddy, Pavani M.Sreekanth, Pandian Lakshmanan. *Sulfated zirconia as an efficient catalyst for organic synthesis and transformation reactions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2005; 237(1 - 2): p. 93 - 100.
17. P.Mongkolbovornkij, V.Champreda, W.Sutthisripok, N.Laosiripojana. *Esterification of industrial-grade palm fatty acid distillate over modified ZrO₂ (with WO₃, SO₄ and TiO₂): Effects of co-solvent adding and water removal*. Fuel Processing Technology. 2010; 91(11): p. 1510 - 1516.
18. Jong Rack Sohn, Tae-Dong Kwon, Sang-Bock Kim. *Characterization of zirconium sulfate supported on zirconia and activity for acid catalysis*. Bulletin Korean Chemical Society. 2001; 22(12): p. 1309 - 1315.
19. Chang-Lin Chen, Tao Li, Soofin Cheng, Hong-Pin Lin, Chetan J.Bhongale, Chung-Yuan Mou. *Direct impregnation method for preparing sulfated zirconia supported on mesoporous silica*. Microporous and Mesoporous Materials. 2001; 50(2 - 3): p. 201 - 208.
20. Edgar Lotero, Yijun Liu, Dora E.Lopez, Kaewta Suwannakarn, David A.Bruce, James G.Goodwin Jr. *Synthesis of biodiesel via acid catalysis*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2005; 44(14): p. 5353 - 5363.

Study on the relation between conversion reaction yield and final products' viscosity in methanolysis from various feedstocks

Nguyen Khanh Dieu Hong¹, Nguyen Dang Toan¹,
Nguyen Trung Thanh¹, Bui Trong Qui¹, Nguyen Thi Ha², Vu Dinh Duy³

¹Hanoi University of Science and Technology

²Ho Chi Minh University of Industry

³Petrovietnam Petrochemical and Textile Fiber Joint Stock Company

Summary

This paper presents a new method to quickly calculate the performance of methyl ester synthesis process without using GC-MS and the traditional equation. Many feedstocks were converted to methyl esters including soybean oil, coconut oil, rapeseed oil, microalgae oil, beef tallow, catfish oil and deodoriser distillate from vegetable oil refinery. The reactions were established on the same solid super acid catalyst system SO₄²⁻/ZrO₂ [1]. All the reagents were kept in an autoclave supported stirring system under the same conditions such as temperature of 130°C under autogenous pressure, methanol/feedstock volume ratio of 2/1, and catalyst dosage of 5%. The performance tests were established continuously by withdrawing product samples after many reaction times, for examples after 5, 10, 20, 30, and 40, etc. minutes. Using the results derived from GC-MS to calculate the reaction yield, we reached a range of performance values. Then, the methyl ester yield - viscosity relations were described on diagram to estimate their linear limitations. Applying these relations on any methanolysis process with the same feedstock, we could quickly and precisely determine the reaction yield without using GC-MS and the traditional calculations.

Key words: Methanolysis, viscosity, conversion, methyl ester