

# Nghiên cứu chế tạo axit rắn $ZrO_2$ biến tính bằng Zn và S làm xúc tác cho quá trình chế tạo diesel sinh học từ dầu thực vật phi thực phẩm.

Lê Văn Quyền

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên; Khoa Hóa học

Chuyên ngành: Hóa dầu và xúc tác hữu cơ

Mã số: 60.44.35

Người hướng dẫn: PGS.TS. Trần Thị Như Mai.

Năm bảo vệ: 2011

**Abstract.** Tổng quan về chế tạo axit rắn  $ZrO_2$  biến tính bằng Zn và S làm xúc tác cho quá trình chế tạo Diesel sinh học từ dầu thực vật phi thực phẩm: Tìm kiếm nguồn năng lượng cho tương lai; Ứng dụng dầu, mỡ động thực vật trong sản xuất nhiên liệu; Xúc tác cho phản ứng este hóa chéo tổng hợp Biodiesel; Vật liệu mao quản trung bình cấu trúc trật tự. Tiến hành thực nghiệm: Hoá chất và thiết bị; Các phương pháp vật lý đặc trưng xúc tác; Xác định các chỉ số cơ bản của dầu *Jatropha*; Phương pháp đánh giá sản phẩm. Trình bày kết quả và thảo luận: Đặc trưng tính chất vật liệu; Khảo sát hoạt tính xúc tác đối với phản ứng este hóa chéo dầu; Đánh giá thành phần và kiểm tra tính chất sản phẩm.

**Keywords.** Hóa dầu; Hóa hữu cơ; Axit rắn; Dầu thực vật; Diesel sinh học

## Content

### Tóm tắt kết quả của luận văn:

- An ninh năng lượng, an ninh lương thực và biến đổi khí hậu đang là vấn đề sống còn của toàn cầu, trong đó có nước ta.
- Năng lượng có vai trò động lực để phát triển kinh tế - xã hội. An ninh năng lượng cũng gắn liền với an ninh quốc gia, an ninh kinh tế.

- Việc tìm kiếm những nguồn năng lượng dài hạn và thân thiện với môi trường để dần thay thế cho năng lượng hóa thạch đang là một nhiệm vụ cấp thiết đối với nhân loại hiện nay.
- Việc phát triển từ các nguồn nguyên liệu có khả năng tái tạo là con đường tất yếu để phát triển bền vững.
- Một trong những phương án được xem là khả thi nhất để giải quyết bài toán tìm kiếm nguồn nhiên liệu thay thế cho năng lượng hóa thạch đó là sử dụng các nhiên liệu Sinh học, đặc biệt là các alkyl este của axit béo hay còn được gọi là biodiesel được sản xuất từ dầu, mỡ động thực vật qua phản ứng este hóa chéo.
- Ở Việt Nam thì biodiesel đang được quan tâm nghiên cứu rất nhiều, nhưng vẫn chưa tìm được một xúc tác tối ưu. Chính vì vậy trong đề tài này tôi đã chọn đề tài này:
- Nghiên cứu chế tạo axit  $ZrO_2$  biến tính bằng Zn và S làm xúc tác cho quá trình chế tạo diesel sinh học từ dầu phi thực phẩm.
- Xúc tác chế tạo ra đã được đặc trưng bằng các phương pháp vật lý như : TPD- $NH_3$ , giải hấp và hấp phụ  $N_2$ , X-Ray, EDX, ... và đã tiến hành đánh giá sản phẩm

### **Summary of the findings of the thesis**

- Energy security, food security and climate change is a matter of global survival, in which our country
  - Energy as driving force for economic development - society. Of security grill is also associated with national security, economic security
- The search for long-term energy sources and environmentally friendly to replace fossil fuels is an urgent task for humanity today.
- The development of the material is capable of reproducing the essential way to sustainable development.
- One of the options considered most feasible to solve the search for alternative fuel sources of energy such as fossil fuel use biology, especially the alkyl esters of fatty acids or known as biodiesel made from oil, grease plant through cross-esterification reaction.

- In Vietnam, the biodiesel is a lot of research interest, but has yet to find an optimal catalyst. So in this topic I chose this topic:

- Study the manufacture of ZrO<sub>2</sub> acid denaturation by Zn and S as a catalyst for the process of manufacturing biodiesel from non-food oil.

- Created a catalyst has been characterized by physical methods such as TPD-NH<sub>3</sub>, adsorption and desorption N<sub>2</sub>, X-Ray, EDX, ... and have evaluated the product.

### References.

1. Nguyễn Hữu Phú (2007). *Vật liệu mao quản: Hiện trạng, thách thức và triển vọng*. Hội nghị xúc tác và hấp phụ toàn quốc, lần thứ IV, tr. 77-82.
2. Ngô Thị Thuận, Phạm Xuân Núi, Đặng Thị Thu Hằng (2004). Nghiên cứu hoạt tính của hệ xúc tác Ni/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> trong phản ứng đồng phân hóa *n*-hexan, Tạp chí Khoa học ĐHQG HN; Khoa học Tự nhiên và Công nghệ. T.XX, Số 1AP, tr.32-37.
3. Trần Thị Như Mai, Giang Thị Phương Ly, Trần Vũ Hùng, Hoàng Văn Hoan, Vũ Thị Thu Hà, Đỗ Thanh Hà (2009). *Nghiên cứu điều chế và đánh giá tính chất sản phẩm của quá trình trao đổi este từ mỡ cá basa Việt Nam ứng dụng làm biodiesel và dung môi sinh học*. Tạp chí phân tích Hóa - Lí - Sinh học.
4. Trần Thị Như Mai, Ngô Thị Thuận, Nguyễn Thị Minh Thư, Nguyễn Anh Tuấn (2007). *Tính chất sản phẩm của phản ứng oxi hoá glucozo trên hệ xúc tác Me/MCM-41 (Me: V, Pt)*. Tuyển tập các công trình khoa học Hội nghị khoa học và công nghệ Hoá Hữu cơ toàn quốc lần thứ IV, Hà nội, tr. 736-742.
5. Trần Thị Như Mai, Giang Thị Phương Ly, Trần Vũ Hùng, Hoàng Văn Hoan, Vũ Thị Thu Hà, Đỗ Thanh Hà (2010). *Tổng hợp và đánh giá tính chất*

của xúc tác axit rắn  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  trong phản ứng este chéo hóa dầu thực vật thải ứng dụng.

6. Vũ Thị Thu Hà (2006). Tạp chí Công nghiệp Hóa chất.
7. Avelino Corma (1997). *From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis*. Chem. Rev., 97 (6), pp 2373–2420.
8. Akira Taguchi, Ferdi Schuth (2005). *Ordered mesoporous materials in catalysis*. Microporous and Mesoporous Materials 77, p. 1–45.
9. A.K. Dalai, M.G. Kulkarni, L.C. Meher (2006). *Biodiesel productions from vegetable oils using heterogeneous catalysts and their applications as lubricity additives*. IEEE EIC Climate Change Technology Conference EICCCC art 4057358, Pages 1-8.
10. Ayhan Demirbas (2009). *Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review*. Applied Energy 86: S108–S117.
11. B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts (1984). *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*. Journal of the American Oil Chemists Society 61, Pages 1638 - 1643
12. C. Morterra, G. Cerrato, V. Bion (1993). *Lewis and Bronsted acidity at surface of sulfate-doped  $\text{ZrO}_2$  catalysts*. Catal. Today.17, p. 505-515.
12. Cherng-Yuan Lin, Hsiu-An Lin, Lang-Bang Hung (2006). *Fuel structure and properties of biodiesel produced by the peroxidation process*. Fuel, Volume 85, Issues 12-13, Pages 1743-1749.
13. C. Samart, P. Sreetongkittikul, C. Sookman (2009). *Heterogeneous catalysis of transesterification of soybean oil using KI/ mesoporous silica*. Fuel Processing Technology, Volume 90, Issues 7-8, Pages 922-925.

14. Dadan Kusdiana, Shiro Saka (2004). *Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment*. Bioresource Technology, Volume 91, Issue 3, Pages 289-295.
15. David D. Evanoff Jr., George Chumanov (2005). *Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays*. Minireviews, Phys.Chem 6, p. 1221-1231.
16. Dora E. López, James G. Goodwin, Jr., David A. Bruce and Edgar Lotero (2005). *Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts*. Applied Catalysis A: General, Volume 295, Issue 2, Pages 97-105.
17. Dora E. López, Kaewta Suwannakarn, David A. Bruce and James G. Goodwin Jr (2007). *Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature*. Journal of Catalysis, Volume 247, Issue 1, Pages 43-50.
18. Dora E. López, James G. Goodwin Jr., David A. Bruce, Satoshi Furuta (2008). *Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts*. Applied Catalysis A: General, Volume 339, Issue 1, Pages 76-83.
19. Dennis Y.C. Leung, Xuan Wu, M.K.H. Leung (2010). *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. Applied Energy, Volume 87, Issue 4, Pages 1083-1095.
20. *Environmental Protection Agency*. Draft Technical Report. A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, EPA420-P-02-001, 2002; [www.epa.gov/OMS/models/biodsl.htm](http://www.epa.gov/OMS/models/biodsl.htm).
21. E. Lotero, Y. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, J.G. Goodwin (2005). *Synthesis of biodiesel via acid catalysis*. Industrial & Engineering Chemistry Research 44, p. 5353–5363.

22. Freedman B, Pryde EH, Mounts TL (1984). *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*. J Am Oil Chem Soc; 23: p. 1638–1643.
24. F.R. Abreu, D.G. Lima, E.H. Hamy, S. Einloft, J.C. Rubim, P.A.Z. Suarez (2006). *New metal catalysts for soybean oil transesterification*. JAOCS Journal of the American Oil Chemists' Society 80, Pages 601-604.
25. G. Vicente, M. Martónez, J. Aracil (2007). *Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield*. Bioresource Technology, Volume 98, Issue 9, Pages 1724-1733.
26. G. Centi, S. Perathoner (2008). *Catalysis by layered materials: A review*. Microporous and Mesoporous Materials, Volume 107, Issue 1-2, Pages 3-15.
27. <http://www.hanoi.diplo.de/>
28. <http://www.hvacr.vn/>
29. <http://www.vngas.vn>
30. M.P. Dorado, E. Ballesteros, J.M. Arnal, J. Gúmez, F.J. Lúpez (2003). *Exhaust emissions from a diesel engine fueled with transesterified waste olive oil*. Fuel, Volume 82, Issue 11, Pages 1311-1315.
31. M. Di Serio, R. Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarota, M. Nastasi, E. Santacesaria (2005). *Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 239, Issues 1-2, Pages 111-115.
32. M.A. Dubô, A.Y. Tremblay, J. Liu (2007). *Biodiesel production using a membrane reactor*. Bioresource Technology 98, p. 639–647.
33. M.A. Dubô, A.Y. Tremblay, J. Liu (2007). *Biodiesel production using a membrane reactor*. Bioresource Technology, Volume 98, Issue 3, Pages 639-647.

34. Martijn A. Zwijnenburg and Robert G. Bell (2008). *Absence of Limitations on the Framework Density and Pore Size of High-Silica Zeolites*. Chem. Mater. 20, 3008-3014.
35. M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria (2008). *Heterogeneous catalysts for biodiesel production*. Energy Fuels 22, p. 207–217.
36. Masoud Zabeti, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Mohamed Kheireddine Aroua (2009). *Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review*. Fuel Processing Technology, Volume 90, Issue 6, Pages 770-777.
37. N. Dizge, C. Aydiner, D.Y. Imer, M. Bayramoglu, A. Tanriseven, B. Keskinler (2009). *Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer*. Bioresource Technology 100, p. 1983–1991.
38. Nestor U. Soriano Jr., Richard Venditti, Dimitris S. Argyropoulos (2009). *Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification*. Fuel, Volume 88, Issue 3, Pages 560-565.
39. National Renewable Energy Laboratory (2009). *Biodiesel Handling and Use Guide*. NREL/TP-540-43672, Revised.
40. Qing Shu, Qiang Zhang, Guanghui Xu, Zeeshan Nawaz, Dezheng Wang, Jinfu Wang (2009). *Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid acid catalyst*. Fuel Processing Technology 90, p. 1002 - 1008.
41. T.A. Volk, L.P. Abrahamson, E.H. White, E. Neuhauser, E. Gray, C. Demeter, C. Lindsey, J. Jarnefeld, D.J. Aneshansley, R. Pellerin and S. Edick (2000). *Developing a Willow Biomass Crop Enterprise for Bioenergy and Bioproducts in the United States*. Proceedings of Bioenergy 2000.

42. T.F. Dossin, M.-F. Reyniers, R.J. Berger, G.B. Marin (2006). *Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production*. Applied Catalysis B 67, Pages 136-148.
43. Xiao-Rong Chen, Yi-Hsu Ju, and Chung-Yuan Mou (2007). *Direct Synthesis of Mesoporous Sulfated Silica-Zirconia Catalysts with High Catalytic Activity for Biodiesel via Esterification*. J. Phys. Chem. C, 111 (50), pp 18731–18737.
44. Xuejun Liu, Huayang He, Yujun Wang, Shenlin Zhu (2007). *Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst*. Catalysis Communications, Volume 8, Issue 7, Pages 1107-1111.
45. Xuejun Liu, Huayang He, Yujun Wang, Shenlin Zhu, Xianglan Piao (2008). *Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst*. Fuel, Volume 87, Issue 2, Pages 216-221.
46. Xuejun Liu, Xianglan Piao, Yujun Wang, Shenlin Zhu, Huayang He (2008). *Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol*. Fuel, Volume 87, Issue 7, Pages 1076-1082.
47. Y. Sun, S. Ma, L. Yuan, S. Wang, J. Yang, F. Deng, F-S. Xino (2005). *Solvent-free preparation of nanosized sulfated zirconia with Bronsted acidic sites from a simple calcination*. J. Phys. Chem. B. 109, p. 2567-2572.
48. Young-Moo Park, Joon Yeob Lee, Sang-Ho Chung, In Seon Park, Seung-Yeon Lee, Deog-Keun Kim, Jin-Suk Lee, Kwan-Young Lee (2010). *Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous  $WO_3/ZrO_2$  catalyst for production of biodiesel*. Bioresource Technology, Volume 101, Issue 1, Supplement 1, Pages S59-S61.



49. Ulf Schuchardt, Ricardo Sercheli, and Rogério Matheus Vargas (1997). *Transesterification of Vegetable Oils: A Review*. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, No. 1, Pages 199-210.
50. I.C.P. Fortes, P.J. Baugh (2004). *Pyrolysis-GC/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 72, p. 103–111.
51. V. Sivozhelezova, D. Bruzzeseb, L. Pastorinoa, E. Pechkova, C. Nicolini (2004). *Increase of catalytic activity of lipase towards olive oil by Langmuir-film immobilization of lipase*. Enzyme and Microbial Technology 44, p. 72–76.
52. I.K. Mbaraka, B.H. Shanks (2006). *Conversion of oils and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalysts*. JAOCS Journal of the American Oil Chemists' Society 83, p. 79–91.
53. J.P. Szybist, J. Song, M. Alam, A.L. Boehman (2007). *Biodiesel combustion, emissions and emission control*. Fuel Processing Technology 88, p. 679–691.
54. Jung-Hui Wang, Chung-Yuan Mou (2008). *Catalytic behavior of nanostructured sulfated zirconia promoted by alumina: Butane isomerization*. Catalysis Today 13, p. 162–172.
55. X. M. Song, A. Sayari (1996). *Sulfated Zirconia - Base catalysts: Recent Progress*. Catal. Rev. Sci. Eng. 38, p. 329-412.
56. S.M. Najmul Hoque, Md. Shazib Uddin, Md. Nurun Nabi and Md. Mostafizur Rahman (2008). *Biodiesel from non-edible renewable Karamja seed oil and its effect on diesel engine combustion*. Proceedings of the 4th BSME-ASME International Conference on Thermal Engineering, Dhaka, Bangladesh.

57. K.D. Maher, D.C. Bressler (2007). *Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals*. *Bioresource Technology* 98, p. 2351–2368.
58. Eugena Li and Victor Rudolph (2008). *Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel over MgO-Functionalized Mesoporous Catalysts*. *Energy Fuels*, 22 (1), pp 145–149.
59. Victor Varela Guerrero and Daniel F. Shantz (2009). *Amine-Functionalized Ordered Mesoporous Silica Transesterification Catalysts*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (23), pp 10375–10380.
60. Joël Barrault, Sôbastien Bancquart and Yannick Pouilloux (2004). *Selective glycerol transesterification over mesoporous basic catalysts*. *Comptes Rendus Chimie* Volume 7, Issues 6-7, Pages 593-599.
61. Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim (2009). *Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review*. *Fuel Processing Technology*, Volume 90, Issue 12, Pages 1502-1514.
62. James P. Szybist, Juhun Song, Mahabubul Alam, Andrô L. Boehman (2007). *Biodiesel combustion, emissions and emission control*. *Fuel Processing Technology*, Volume 88, Issue 7, Pages 679-691.
63. W. Xie, Z. Yang (2007). *Ba-ZnO catalysts for soybean oil transesterification*. *Catalysis Letters*, 117, Pages 159-165.