

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO THAN SINH HỌC TỪ PHÉ PHẪM VỎ CAM ỨNG DỤNG LÀM CHẤT XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG TỔNG HỢP DẦU DIESEL SINH HỌC

ĐỖ QUÝ DIỄM, BUI DUY TUYẾN, NGUYỄN VĂN SƠN, VÕ THÀNH CÔNG*

Khoa Công Nghệ Hóa Học, Trường Đại Học Công Nghiệp Thành Phố Hồ Chí Minh

*Tác giả liên hệ: vothancong@iuh.edu.vn

DOIs: <https://doi.org/10.46242/jstiuh.v65i05.4956>

Tóm tắt. Trong nghiên cứu, phế phẩm vỏ cam được nhiệt hóa yếm khí tại nhiệt độ 450 °C, thời gian 60 phút để chế tạo than sinh học, ký hiệu là mẫu BCO. Sau đó, BCO được tẩm lần lượt với dung dịch KOH và K₂CO₃ nồng độ 2M thu được chất xúc tác, ký hiệu là mẫu BCO-K. Các đặc tính cấu trúc và thành phần của BCO và BCO-K được xác định lần lượt bằng phương pháp phân tích hiện đại như là nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), kính hiển vi điện tử quét (SEM), hấp phụ Bruner-Emmett-Teller (BET). Các kết quả phân tích đã chỉ ra rằng BCO-K có hoạt tính xúc tác cao hơn BCO. Do đó, BCO-K được sử dụng làm chất xúc tác cho phản ứng tổng hợp sản phẩm diesel sinh học. Kết quả đo đạc các chỉ tiêu của diesel sinh học trong nghiên cứu này phù hợp với tiêu chuẩn diesel sinh học thương phẩm ASTM-D6751 và dầu diesel khoáng TCVN 5689: 2005. Hơn nữa, tính toán kết quả hiệu suất của phản ứng thu được là 72,50 %. Những kết quả này cho thấy rằng chất xúc tác được nghiên cứu từ phế phẩm vỏ cam là một minh chứng tiềm năng đến quá trình tổng hợp sản phẩm diesel sinh học thay thế cho dầu diesel khoáng trong công nghiệp tương lai.

Từ khóa: phế phẩm vỏ cam, than sinh học, chất xúc tác, dầu diesel sinh học

1. GIỚI THIỆU

Theo số liệu tổng cục thống kê năm 2020, cả nước có trên 156,8 triệu tấn bao gồm 88,9 triệu tấn phụ phẩm sau thu hoạch từ chế biến nông sản của ngành trồng trọt [1, 2]. Riêng khu vực đồng bằng sông cửu long (ĐBSCL), phụ phẩm nông nghiệp chiếm hơn 39,4 triệu tấn. Lượng phụ phẩm như vỏ cam, vỏ bưởi, vỏ chuối, vỏ sầu riêng được thải bỏ [3, 4]... Những phụ phẩm này gọi là các sinh khối (biomass) gây lãng phí và ô nhiễm môi trường. Ở nghiên cứu này, phế phẩm vỏ cam được tận thu để chế tạo thành than sinh học, một trong những thành phần quan trọng để chế tạo chất xúc tác sử dụng cho phản ứng transesterification (TESR) trong tổng hợp sản phẩm dầu diesel sinh học (biodiesel).

Than sinh học (biochar) là sản phẩm được nhiệt hóa yếm khí từ sinh khối. Quá trình nhiệt phân phụ thuộc vào điều kiện nhiệt độ nhiệt hóa khác nhau sẽ tạo thành biochar có đặc tính bề mặt khác nhau. Khi nhiệt phân, mạch phân tử hữu cơ như: xenlulozơ, hemi-xenlulozơ và lignin bị mất dưới dạng chất hữu cơ bay hơi sẽ làm giảm khối lượng, vì vậy khả năng thu hồi biochar tương đối thấp [5]. Mặt khác, sau quá trình nhiệt hóa, cấu trúc của biochar sẽ chứa các nhóm chức mang ái lực điện tử làm tăng khả năng trao đổi ion trên bề mặt, kết quả là làm tăng khả năng hấp phụ và phản ứng bề mặt. Vì vậy biochar được ứng dụng nhiều trong lĩnh vực làm chất hấp phụ [6, 7], chất xúc tác [8] sinh học để thay thế cho chất hấp phụ, chất xúc tác kim loại hoặc oxyt kim loại có giá trị cao [9, 10]. Mặt khác, theo nghiên cứu trước đây, sử dụng chất xúc tác biochar trên phản ứng TESR thay thế cho chất xúc tác kim loại khác [11] mang nhiều hứa hẹn đã từng được thực hiện. Tuy nhiên, khả năng sử dụng xúc tác biochar còn hạn chế, đặc biệt việc sử dụng xúc tác biochar từ vỏ cam phế phẩm chưa được tìm thấy, mà đây là một trong những mục tiêu trong nghiên cứu của chúng tôi.

Dầu diesel sinh học (biodiesel) là nhiên liệu được tổng hợp từ dầu thực vật, thay thế cho nhiên liệu hóa thạch được tổng hợp từ dầu thô hoặc dầu mỏ đang dần cạn kiệt. Về mặt hóa học, biodiesel là một hợp chất của fatty acid methyl este (FAME) được tạo thành từ phản ứng TESR giữa dầu thực vật và rượu đơn chức khi có mặt của chất xúc tác [12, 13]. Hơn nữa, sử dụng sản phẩm biodiesel sẽ có nhiều vượt trội hơn so với dầu diesel khoáng về đặc tính khí thải CO₂, chỉ số cetan, điểm chớp cháy và độ bôi trơn [14]. Ở Việt Nam hiện nay có nhiều nguồn dầu thực vật có sẵn để làm nguyên liệu cho phản ứng tổng hợp biodiesel như: dầu hạt cải, dầu mè, dầu ô liu, dầu cám gạo, dầu cọ, dầu hạt bông, dầu đậu nành... Trong đó, dầu nành là nguyên

liệu sẵn có, chi phí thấp, thành phần hóa học của nguyên liệu chứa ít tạp chất [15, 16]. Vì vậy, dầu nành được chọn làm nguyên liệu trong tổng hợp biodiesel trong nghiên cứu này. Ngoài ra, một nguyên liệu khác trong thành phần xúc tác là KOH và NaOH, trong đó KOH được sử dụng nhiều bởi nó có tâm xúc tiến là kim loại kali (K), vì vậy nó cũng được chọn là nguyên liệu trong nghiên cứu [13]. Chất xúc tác cho phản ứng TESR ở dạng đồng thể hoặc dị thể phụ thuộc vào thành phần pha của KOH. Xúc tác đồng thể, sử dụng KOH dạng pha lỏng, có ưu điểm là hiệu suất tổng hợp biodiesel cao, hệ xúc tác này gặp phải nhược điểm như là khó lọc tách sản phẩm, khó hoàn lưu để thu hồi xúc tác, tiêu tốn chi phí để xử lý môi trường trong quá trình phản ứng [17, 18]. Trong khi, phản ứng xúc tác dị thể, KOH dạng pha rắn, sẽ khắc phục được những nhược điểm này, được thực hiện trong nghiên cứu. Ngoài ra, các nghiên cứu trước đây [19-21], CH₃OH là thành phần phản ứng của TESR được sử dụng mà cho hiệu quả chuyển hóa biodiesel tốt hơn so với C₂H₅OH, vì vậy nó cũng được sử dụng làm nguyên liệu cho phản ứng trong nghiên cứu.

Trên cơ sở dữ liệu khoa học đã trình bày, hiện nay nguồn khoáng sản dầu mỏ ngày càng cạn kiệt, sự ô nhiễm môi trường trước thực trạng phế thải nông nghiệp ngày càng tăng. Đặc biệt là khi chưa tìm thấy dữ liệu thực hiện quá trình tổng hợp biodiesel sản phẩm từ nguồn phụ phẩm vỏ cam. Nghiên cứu hiện tại thực hiện mang ý nghĩa vừa xử lý chất thải nông nghiệp, vừa tạo ra sản phẩm biodiesel được biết tới như nguồn nhiên liệu xanh, sạch, không gây ô nhiễm môi trường.

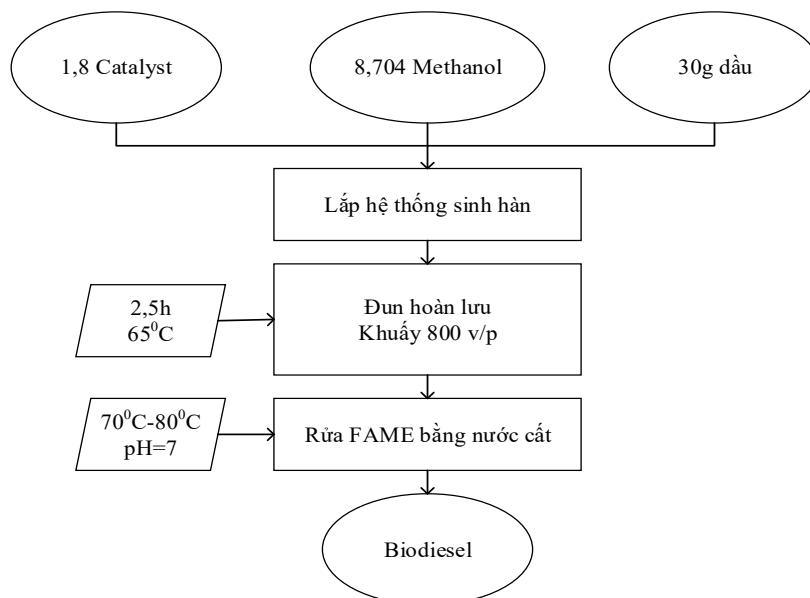
2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Mẫu phế phẩm vỏ cam được lấy từ nơi bán trái cây tại khu vực Thành phố Hồ Chí Minh để thí nghiệm tại phòng thí nghiệm thuộc Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam. Tại phòng thí nghiệm, mẫu vỏ cam được rửa bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ 105 °C, thời gian 45 phút. Mẫu sau đó được nghiền nhỏ đến kích thước trung bình 1 mm. Ngoài ra, nguyên liệu dầu nành được mua từ siêu thị cũng tại Thành Phố Hồ Chí Minh, KOH sử dụng hóa chất dạng công nghiệp.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Vỏ cam được nhiệt hóa yếm khí tại nhiệt độ nung 450 °C, thời gian 60 phút, thu được mẫu BCO. Sau đó, BCO được tẩm lần lượt trong dung dịch KOH và K₂CO₃ nồng độ 2M (mol/lit) để chế tạo chất xúc tác BCO-K. Quá trình tẩm được thực hiện bước 1 bao gồm: 5g mẫu BCO trộn trong 300 ml dung dịch KOH 2M, hỗn hợp được cho vào becher và khuấy liên tục với tốc độ 800 vòng/phút trong 120 phút tại nhiệt độ phòng (25-30 °C). Sau thời gian khuấy trộn, hỗn hợp được lọc qua máy bơm hút chân không. Mẫu tẩm được rửa sạch bằng nước cất, sau đó được sấy khô tại nhiệt độ 105 °C trong 120 phút. Tiếp tục thí nghiệm, lặp lại các bước thí nghiệm tương tự quá trình tẩm KOH trên BCO để thu được mẫu tẩm K₂CO₃ ở bước thứ 2. Chú ý rằng, mẫu tẩm tiếp tục trong dung dịch K₂CO₃ 2M là mẫu đã tẩm KOH, đây là mẫu xúc tác BCO-K trong nghiên cứu. Kết thúc thí nghiệm, mẫu BCO và BCO-K được định tính và định lượng để xác định các tính chất và cấu trúc như là xác định hình thái và kích thước hạt trung bình bằng phương pháp phân tích SEM, xác định cấu trúc và thành phần tinh thể pha có trong mẫu bằng phương pháp phân tích phổ FTIR kết hợp XRD, xác định diện tích bề mặt riêng bằng phương pháp phân tích BET [22]. Mặt khác, theo dữ liệu nghiên cứu trước đây [17, 19, 23, 24] cho thấy rằng mẫu BCO tẩm lần lượt KOH và K₂CO₃ (BCO-K) sẽ cho hiệu suất chuyển hóa biodiesel cao hơn so với mẫu chỉ tẩm KOH hoặc mẫu không tẩm (BCO). Vì vậy, để có dữ liệu khoa học so sánh với các nghiên cứu trước đây, cũng như để giới hạn trong nghiên cứu của phản ứng TESR, chúng tôi chỉ thực hiện phản ứng trên xúc tác BCO-K. Hơn nữa, các thông số và điều kiện tính toán như phương trình tính toán tỷ lệ phản ứng nguyên liệu giữa dầu nành và CH₃OH, lượng xúc tác sử dụng trong phản ứng TESR của nghiên cứu, chúng tôi chọn điều kiện phản ứng giống với nghiên cứu ở tài liệu [19]. Quy trình phản ứng TESR của nghiên cứu được thực hiện ở hình 1,



Hình 1. Quy trình phản ứng TESR để tổng hợp biodiesel sản phẩm

Quan sát hình 1 cho thấy sau khi tính toán phối trộn, TESR được thực hiện trong bình phản ứng hình cầu 3 cổ có lắp hệ thống sinh hàn và đun hoàn lưu tại nhiệt độ phản ứng 65 °C, thời gian 150 phút. Hệ thống được khuấy trộn liên tục, tốc độ khuấy 800 vòng/phút. Hỗn hợp sau phản ứng được tiến hành lọc hút chân không để thu dung dịch FAME (biodiesel) và chất xúc tác (bã lọc). Rửa FAME bằng nước cất ở 50 °C, dịch lọc được tách nước bằng phương pháp chiết, sản phẩm giữ lại trong phễu chiết trong 1440 phút (24 h) nhằm để bay hơi loại bỏ CH₃OH thừa. FAME thu được phân tích bằng phương pháp sắc ký GC/MS. Trong nghiên cứu, để tính toán hiệu suất chuyển hóa (Y) của phản ứng TESR trên xúc tác BCO-K, chúng tôi sử dụng phương trình theo phương trình (1) bên dưới[19, 23],

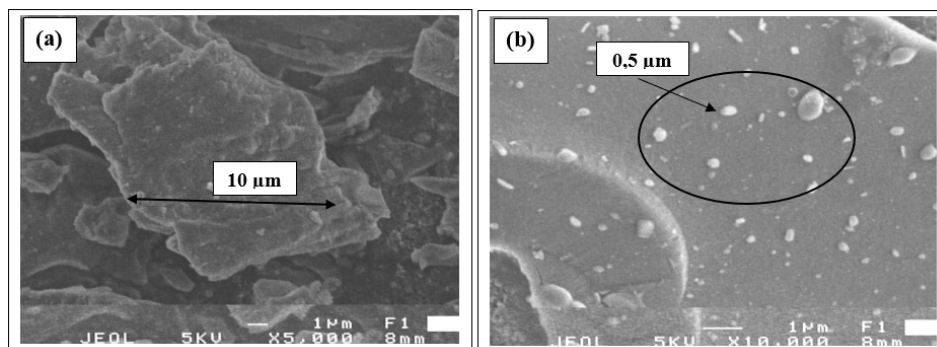
$$Y = \frac{M(\text{biodiesel}) \times C(\text{FAME})}{M(\text{oil})} \times 100\% \quad (1)$$

Trong đó, Y là hiệu suất của phản ứng TESR, đơn vị (%); M(biodiesel) là khối lượng mẫu biodiesel thu được sau phản ứng, đơn vị (g); M(oil) là khối lượng mẫu dầu thực vật (dầu nành) ban đầu cho phản ứng, đơn vị (g); C(FAME) là nồng độ FAME có trong mẫu sản phẩm (kết quả phân tích GC/MS) sau phản ứng, đơn vị (%). Ngoài ra, độ nhớt động học (μ_k) của sản phẩm biodiesel được xác định theo phương pháp ASTM_D445 bằng nhớt kế mao quản thủy tinh Cannon-Fenske Routine tại nhiệt độ thí nghiệm là 40 °C. Đồng thời, tỷ trọng của sản phẩm biodiesel (d_B) cũng được đo đạc bằng thiết bị tỷ trọng kế ở nhiệt độ thí nghiệm.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Kết quả phân tích SEM của mẫu BCO và xúc tác BCO-K

Đặc tính hình thái bề mặt của BCO và BCO-K được đo đạc bằng phương pháp phân tích SEM, cho kết quả hình ảnh SEM thể hiện ở hình 2,

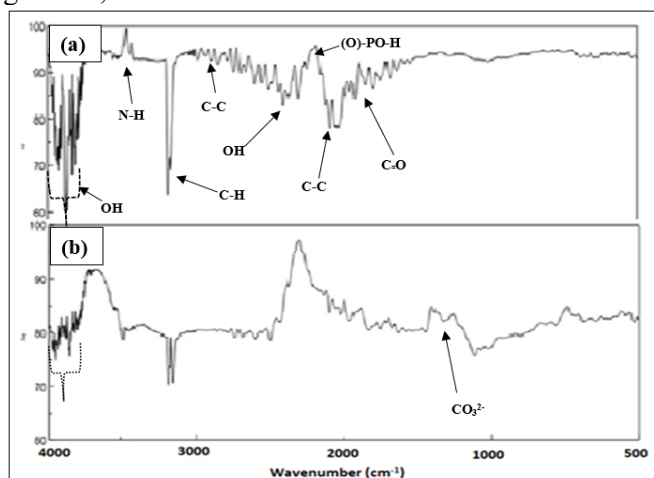


Hình 2. Kết quả SEM của BCO (a) và BCO-K (b)

Quan sát kết quả đo SEM của BCO được thể hiện qua hình 2(a) cho thấy các hạt tinh thể biochar tồn tại ở dạng phẳng, kích thước hạt trung bình 10 μm , các hạt phẳng tinh thể xếp chồng lên nhau tạo thành các khe rãnh, lỗ trống giữa các hạt tinh thể với nhau tạo điều kiện tốt cho quá trình tẩm KOH và K_2CO_3 trong quá trình tổng hợp xúc tác. Tiếp tục quan sát kết quả SEM của BCO-K ở hình 2(b), trên bề mặt BCO-K xuất hiện nhiều hạt tinh thể li ti dạng hình cầu nằm trên bề mặt tấm phẳng, các hạt cầu có kích thước hạt trung bình 0.5 μm . Điều này có thể nói rằng quá trình tẩm KOH và K_2CO_3 đã thực hiện thành công. Những hạt cầu nhỏ li ti này được thấy ở kết quả SEM là các hạt tinh thể kim loại của hợp chất kali (K) liên kết với mạch hydrocarbon trên nền bề mặt biochar.

3.2. Kết quả phân tích FTIR của mẫu BCO và BCO-K

Phân tích FTIR để xác định các nhóm chức đặc trưng trên bề mặt có trong mẫu BCO và BCO-K, kết quả phổ FTIR được thể hiện trong hình 3,



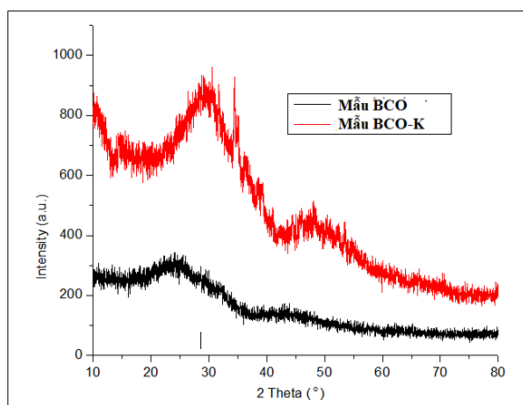
Hình 3. Kết quả phổ FTIR của BCO (a) và BCO-K (b)

Dựa trên kết quả phổ chuẩn FTIR [25, 26], quan sát kết quả phổ FTIR của BCO ở hình 3(a) thấy rằng peak dao động tại bước sóng 3800 cm^{-1} và 2350 cm^{-1} thể hiện lần lượt cho nhóm liên kết OH của hợp chất alcohol và OH của hợp chất carboxylic acid, tại bước sóng 3100 cm^{-1} là của nhóm liên kết C-H aromatic, tại 2050 cm^{-1} thể hiện cho nhóm C-C liên kết của hợp chất alkyne, tại 3050 cm^{-1} thể hiện cho nhóm C-H liên kết của hợp chất alkane, tại 2600 cm^{-1} thể hiện cho nhóm liên kết (O-) PO-H của hợp chất phosphoric acid, tại 1750 cm^{-1} thể hiện cho các nhóm C=O liên kết của hợp chất ester và tại 3500 cm^{-1} thể hiện cho nhóm N-H liên kết của hợp chất hydrocarbon có trong mẫu. Kết quả phổ FTIR chứng tỏ rằng cấu trúc bề mặt BCO được tổng hợp có đa dạng các nhóm liên kết chất hữu cơ mang ái lực, tiên đoán rằng bề mặt biochar có nhiều khả năng xảy ra phản ứng hấp phụ và xúc tác. Tiếp tục quan sát mẫu BCO-K ở hình 3(b) thấy rằng, cơ bản các nhóm liên kết mang ái lực là không thay đổi sau khi tẩm lần lượt KOH và K_2CO_3 . Tuy nhiên, có sự mở rộng rõ rệt về cường độ của peak, cụ thể là tần số dao động tại 3800 cm^{-1} diện tích peak đã tăng rõ rệt, điều này chứng tỏ rằng sau quá trình tẩm đã làm tăng đáng kể liên kết OH, và những nhóm này nằm

ở dạng hợp chất liên kết K-OH trên bề mặt mẫu biochar mà hình ảnh kết quả đo SEM đã thể hiện (hình 2b). Ngoài ra, mẫu BCO-K xuất hiện peak tại dao động 1350 cm^{-1} thể hiện cho nhóm CO_3^{2-} liên kết, nhóm này sẽ làm tăng thêm số tâm hoạt tính xúc tác, kết quả là làm tăng khả năng phản ứng TESR khi xúc tác tạo sản phẩm biodiesel.

3.3. Kết quả đo XRD của BCO và BCO-K

Thành phần và cấu trúc pha tinh thể có trong BCO và BCO-K được xác định bằng phương pháp phân tích XRD, cho kết quả phổ ở hình 4,



Hình 4. Phổ XRD của BCO (đường màu đen) và BCO-K (đường màu đỏ)

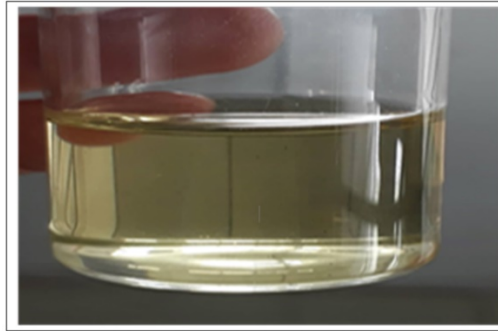
Quan sát XRD của BCO ở hình 4 (đường màu đen) cho thấy BCO có cấu trúc vô định hình, vì vậy không xác định được đỉnh peak khoáng do chưa hình thành pha kết tinh, lý do có thể là vì nhiệt độ nhiệt hóa của quá trình tổng hợp BCO còn thấp. Tuy nhiên, khi quan sát kết quả XRD của BCO xuất hiện peak có cường độ thấp tại góc nhiễu xạ $2\theta = 25^\circ$ mà thể hiện là của tinh thể carbon graphite, điều này chứng tỏ rằng có tồn tại một lượng carbon trong mẫu. Quan sát tiếp tục kết quả XRD của BCO-K ở hình 4 (đường màu đỏ) thấy rằng, cường độ nhiễu xạ cao hơn của peak tinh thể carbon graphite tại góc nhiễu xạ $2\theta = 28^\circ$, chứng tỏ BCO-K có nhiều carbon hơn BCO. Đồng thời, xuất hiện peak của tinh thể tại góc nhiễu xạ $2\theta = 35^\circ$ và $2\theta = 50^\circ$, chứng tỏ BCO-K đã được tẩm KOH và K_2CO_3 trong điều kiện tổng hợp. Kết quả phân tích XRD trong nghiên cứu này có nhiều tương đồng với nghiên cứu trước đây [27, 28], chứng tỏ phương pháp nghiên cứu này đang thực hiện là phù hợp.

3.4. Kết quả đo BET

Tính chất vật lý bề mặt của BCO và BCO-K được phân tích hấp phụ đa lớp BET, sử dụng điều kiện thí nghiệm chất bị hấp phụ là khí nitơ (N_2) tại nhiệt độ $77,35\text{ }^\circ\text{K}$ ($-195, 65\text{ }^\circ\text{C}$) để xác định diện tích bề mặt riêng. Kết quả diện tích bề mặt riêng đo đạc theo phân tích BET của BCO là $3.19\text{ m}^2/\text{g}$, trong khi diện tích bề mặt riêng của BCO-K là $2.41\text{ m}^2/\text{g}$. Dựa trên kết quả BET thấy rằng bề mặt riêng của BCO-K giảm mạnh so với BCO, lý do có thể là các mao quản bề mặt của BCO-K đã được bao phủ bởi hợp chất của K khi sau khi tẩm, làm cho mao quản của xúc tác bị sít chặt lại, làm giảm thể tích mao quản, kết quả là giảm bề mặt riêng của mẫu.

3.5. Kết quả phản ứng TESR trên xúc tác BCO-K

Thực nghiệm phản ứng TESR trên xúc tác BCO theo quy trình hình 1, kết quả mẫu sản phẩm biodiesel thu được ở dạng lỏng, màu vàng nhạt như ở hình ảnh 5,



Hình 5. Hình ảnh mẫu sản phẩm biodiesel được tổng hợp

Sản phẩm biodiesel có các chỉ tiêu được đo đạc bằng phương pháp phân tích sắc ký và bằng các thiết bị phòng thí nghiệm. Kết quả phân tích các chỉ tiêu của sản phẩm được trình bày ở bảng 1,

Bảng 1. Các chỉ tiêu của sản phẩm biodiesel

Chỉ tiêu (đơn vị)	Biodiesel (nghiên cứu)	Biodiesel thương phẩm ASTM_D6751	Dầu diesel khoáng TCVN 5689: 2005
d_B (g/cm ³)	0.88	0,87-0,89	0.81 - 0.89
μ_k (mm ² /S)	4.00	1.9 – 6.0	2.0 - 6.0
C(FAME) (%)	58.05	-	-
Y (%)	72.50	-	-

Quan sát kết quả ở bảng 1 cho thấy rằng sản phẩm biodiesel tổng hợp được trong nghiên cứu có tỷ trọng 0.88 (g/cm³), độ nhớt động học 4.00 (mm²/S), mà những chỉ tiêu này phù hợp biodiesel thương phẩm theo tiêu chuẩn ASTM_D6751 và dầu diesel khoáng theo tiêu chuẩn TCVN 5689: 2005, điều này chứng tỏ rằng xúc tác mà chúng tôi tổng hợp đã chuyển hóa được từ nguyên liệu dầu nành thành sản phẩm biodiesel. Hơn nữa, biodiesel nghiên cứu cũng cho kết quả đạt tiêu chuẩn để thay thế cho dầu diesel khoáng, ngụ ý rằng có nhiều tiềm năng sử dụng biodiesel rộng rãi trong công nghiệp thay thế cho các nhiên liệu dầu mỏ. Ngoài ra, kết quả sản phẩm biodiesel xác định được hàm lượng của FAME (biodiesel) là 58.05 %. Dựa trên kết quả này, phương trình (1) để tính toán hiệu suất của phản ứng TESR cho kết quả hiệu suất thu được là 72.50 %. Hiệu suất của phản ứng tổng hợp sản phẩm biodiesel trong nghiên cứu cho kết quả tương đối phù hợp với hiệu suất tổng hợp của những nghiên cứu trước đây [11, 19], chứng tỏ rằng điều kiện và phương pháp thí nghiệm trong nghiên cứu này là phù hợp.

4. KẾT LUẬN

Dựa trên các kết quả thực nghiệm, chúng tôi đưa ra một số kết luận như: (1) tổng hợp được BCO từ nguồn phế phẩm là vỏ cam tại nhiệt độ 450 °C, thời gian 60 phút; (2) trên nền BCO, chất xúc tác BCO-K được điều chế thành công bằng phương pháp tẩm lần lượt KOH và K₂CO₃; (3) xác định thành phần và cấu trúc của BCO và BCO-K cho kết quả trên BCO-K chứa nhiều các nhóm chức có ái lực hơn BCO. Đặc biệt, trên bề mặt BCO-K ngoài việc chứa nhóm hữu cơ mang ái lực, nó còn chứa hợp chất kim loại của K mà làm tăng thêm khả năng hoạt tính của xúc tác, hỗ trợ cho khả năng xúc tác tốt hơn; (3) tổng hợp thành công biodiesel sản phẩm từ dầu nành, với hiệu suất biodiesel sản phẩm thu được là 72,50 %. Các chỉ tiêu như là tỷ trọng và độ nhớt động học cũng được đo đạc cho kết quả phù hợp theo tiêu chuẩn của biodiesel thương phẩm và dầu diesel khoáng, những kết quả này cho thấy rằng có thể triển khai sản xuất sản phẩm biodiesel quy mô công nghiệp.

Nghiên cứu là bước đầu ứng dụng chất xúc tác biochar cho phản ứng TESR. Để hoàn thiện hơn trong nghiên cứu này, những nghiên cứu tiếp tục trong tương lai như là làm tăng hiệu suất phản ứng từ các nguồn sinh khối khác ngoài vỏ cam, hoặc sử dụng dầu thải thực vật để làm giảm chi phí giá thành sản xuất sản phẩm

biodiesel, hoặc nghiên cứu phương pháp để thu hồi và tái sử dụng xúc tác trong phản ứng tổng hợp sản phẩm biodiesel.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L. P. Tuấn, N.T. T. Phuong, “Nghiên cứu quản lý phụ phẩm nông nghiệp phụ phẩm hữu cơ sử dụng chế phẩm vi sinh tại xã Phú Thuận-Phổ Yên-Thái Nguyên,” *Tạp Chí Khoa Học Và Công Nghệ Lâm Nghiệp*, số 6, 2016.
- [2] T. T. Phá, N. T. Hào, H. V. Đảo, V. V. Anh, “Nghiên Cứu Sử Dụng Tinh Dầu Cam, Bưởi Xử Lý Rác Thái Xốp,” *Tạp chí Khoa Học & Công Nghệ*, số 128, tr.71-76, 2014.
- [3] G. Fontana, “The Orange Peel: An Outstanding Source of Chemical Resources, Citrus - Research,” *Development and Biotechnology*, 2021.
- [4] J.G. Sulekha Gotmare, “Orange Peel: A Potential Source of Phytochemical Compounds,” *International Journal of ChemTech Research*, vol. 11, pp. 240-243, 2018.
- [5] K.B.C. Kurt A. Spokas, Jeff rey M. Novak, David W. Archer, James A. Ippolito, Harold P. Collins, Akwasi A. Boateng, Isabel M. Lima, Marshall C. Lamb, Andrew J. McAloon, Rodrick D. Lentz, and Kristine A. Nichols, “Biochar: A Synthesis of Its Agronomic Impact beyond Carbon Sequestration,” *Journal of Environmental Quality, Special section*, 2011.
- [6] X.D. Hongbo Li, Evandro B. da Silva, Letuzia M. de Oliveira, Yanshan Chen, Lena Q. Ma, “Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications,” *Chemosphere*, vol. 178, pp. 466-478, 2017.
- [7] C.E. Brewer, *Biochar characterization and engineering, Graduate Theses and Dissertations*, Iowa State University, pp. 12284 (2012).
- [8] A.A.C.J. Easton, “Biocatalysis for the application of CO₂ as a chemical feedstock,” *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 11, pp. 2370–2387, 2015.
- [9] A.F.L. James, A. Bennett, “Catalytic applications of waste derived materials,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 3617–3637, 2016.
- [10] M.P.-G. Jorge Bedia, Almudena Gómez-Avilés, Juan J. Rodriguez and, C. Belver, “A Review on the Synthesis and Characterization of Biomass-Derived Carbons for Adsorption of Emerging Contaminants from Water,” *Journal of Carbon Research*, vol. 4, pp. 63, 2018.
- [11] K.-H.K. Jechan Lee, Eilhann E. Kwon, “Biochar as a Catalyst,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 77, pp. 70–79, 2017.
- [12] R.D. Saini, “Conversion of Waste Cooking Oil to Biodiesel,” *International Journal of Petroleum Science and Technology*, vol. 11, pp. 9-21, 2017.
- [13] V.R.M. Meda Chandra Sekhar, Dr K.Vijayakumar Reddy, Dr.G.Lakshmi Narayana Rao, “ Synthesis of Biodiesel,” *International Journal of Engineering Science and Technology*, vol. 2, pp. 3936-3941, 2010.
- [14] J.J.K. Lai Fatt Chuah, Awais Bokhari, Saira Asif, “A Review of Biodiesel Production from Renewable Resources: Chemical Reactions,” *Chemical Engineering Transactions*, vol. 88, pp. 943-948, 2021.
- [15] M.A.D. Y. Zhang, D.D. McLean, M. Kates, “Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment,” *Bioresource Technology*, vol. 89, pp. 1–16, 2003.
- [16] M.A. Zulqarnain 1, Mohd Hizami Mohd Yusoff, Muhammad Hamza Nazir, Imtisal Zahid, Mariam Ameen, Farooq Sher, Dita Floresyona and Eduardus Budi Nursanto, “A Comprehensive Review on Oil Extraction and Biodiesel Production Technologies,” *Sustainability*, vol. 13, pp. 788, 2021.
- [17] M.R. Hamza Belkhanchi, Maryama Hammi, Younes Ziat, Mohammed Chigr, “Synthesis of Biodiesel by Transesterification of Used Frying Oils (UFO) through Basic Homogeneous Catalysts (NaOH and KOH),” *Biointerface Research in Applied Chemistry*, vol. 11, pp. 12858-12868, 2021.
- [18] A.S. Kusmiyati, “Production of Biodiesel from Oleic Acid and Methanol by Reactive Distillation,” *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 5, pp. 1 - 6, 2010.
- [19] P.L. Che Zhao, Lingmei Yang, Shiyong Xing, Wen Luo, Zhongming Wang, “Biodiesel synthesis over biochar-based catalyst from biomass waste pomelo peel,” *Energy Conversion and Management*, vol. 160, pp. 477–485, 2018.
- [20] A.B.M.S. Hossain and M.A. Mazen, “Effects of catalyst types and concentrations on biodiesel production from waste soybean oil biomass as renewable energy and environmental recycling process,” *African Journal of Biotechnology*, vol. 4, pp. 550-555, 2010.
- [21] Z.S. Rismawati Rasyid, Ainun Pratiwi H, Rasdin Juradin, Rahmania Malik, “The Production Of Biodiesel From A Traditional Coconut Oil Using NaOH/ γ -Al₂O₃ Heterogeneous Catalyst,” *Earth and Environmental Science*, vol. 175, pp. 012025, 2018.
- [22] D. Dollimore and G. R. Heal, “Pore-Size Distribution in Typical Adsorbent Systems,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 88, pp. 4, 1970.

- [23] Adewale Johnson Folayan, Paul Apeye Lucky Anawe, "Synthesis and characterization of Argania spinosa (Argan oil) biodiesel by sodium hydroxide catalyzed transesterification reaction as alternative for petro-diesel in direct injection, compression ignition engines," *Heliyon*, vol. 5, no. 9, pp. e02427, 2019.
- [24] Beatrice Onyinye Ojiego, O.C.Onyia, F.W Abdulraman, Production Of Biodiesel From Used Vegetable Oil, *Global Journal of biology, agriculture & health sciences*, vol. 3, no. 1, pp. 274-277, 2014.
- [25] I.G. Adina Elena Segneanu, Anamaria Dabici, Paula Sfirloaga and Zoltan Szabadai, *Organic Compounds FT-IR Spectroscopy, Macro to Nano Spectroscopy*, ISBN: 9535106647 9789535106647, 2012.
- [26] J. Coates, *Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach*, In: R. A. Meyers, Ed., *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, pp. 10815-10837, 2000.
- [27] X.Z. Yali Liu, Jianli Li, Dan Ma, Runping Han, "Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption," *Desalination and Water Treatment*, vol. 46, pp. 115-123, 2012.
- [28] T.T. Tú, "Đặc Điểm Hóa Lý Của Than Sinh Học Điều Chế Từ Vỏ Trâu," *Tạp chí Khoa học – Đại học Huế*, vol. 120, pp. 233-247, 2016.

THE STUDIED MANUFACTURE OF BIOCHAR FROM WASTE ORANGE PEEL TO APPLY AS A CATALYST FOR THE SYNTHESIS REACTION OF BIODIESEL PRODUCTION

DO QUY DIEM, BUI DUY TUYEN, NGUYEN VAN SON, AND VO THANH CONG*

Faculty of Chemical Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City

**Corresponding Author's E-mail: vothanhcong@iuh.edu.vn*

Abstract. In this study, waste orange peel was calcined without oxygen at 450 °C for 60 minutes to manufacture biochar, denoted as BCO sample. Then, BCO was impregnated with KOH and K₂CO₃ solutions of 2M concentration respectively to obtain a catalyst, denoted as BCO-K sample. The structural and compositional properties of BCO and BCO-K were determined, respectively, by analytical methods such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Electron microscopy scanning (SEM), and Bruner-Emmett-Teller (BET) adsorption. The analytical results have shown that BCO-K has higher catalytic activity than BCO. Therefore, BCO-K was used as a catalyst for the synthesis of biodiesel production. The measurement results of biodiesel production in this study are agreement with the commercial biodiesel standards ASTM-D6751 and mineral diesel TCVN 5689: 2005. Moreover, the calculation of the yield result of the reaction was obtained as 72.50 %. These results were presented that the studied catalyst from orange peel waste has a potential demonstration for the synthesis of biodiesel production to replace mineral diesel in the future industry.

Key word: orange peel waste, biochar, catalyst, biodiesel

Ngày nhận bài: 23/08/2022

Ngày chấp nhận đăng: 03/03/2023