

# MỞ ĐẦU

## 1. Lý do lựa chọn đề tài

Nhiên liệu sinh học Biodiesel với thành phần hóa học là este của acid béo với rượu mạch ngắn, đã và đang thu hút được sự quan tâm đặc biệt. Đây là một loại nhiên liệu lỏng có tính năng tương tự và có thể sử dụng thay thế cho loại dầu diesel truyền thống. Theo thống kê, trên thế giới nói chung và Việt Nam nói riêng, tỷ trọng sử dụng nhiên liệu diesel chiếm tới 60 % và có xu hướng ngày càng tăng. Vì thế, nhu cầu về biodiesel trên thế giới, trong đó có Việt Nam, là rất lớn.

Biodiesel được tổng hợp từ dầu, mỡ động, thực vật thông qua phản ứng transeste hóa triglycerid và este hóa acid béo. Xu hướng sử dụng các nguồn nguyên liệu phi thực phẩm, phế thải (như dầu jatropha, dầu vi tảo, mỡ bò, mỡ cá, hỗn hợp acid béo phụ phẩm từ các quá trình tinh luyện dầu thực vật và dầu mỡ đã qua sử dụng ...) có hàm lượng acid béo cao trong tổng hợp biodiesel đã thúc đẩy các nghiên cứu cải tiến quá trình xúc tác, đặc biệt là các quá trình sử dụng xúc tác có hiệu quả cao đối với cả hai phản ứng este hóa và transeste hóa.

Đầu thế kỷ 21, một thế hệ xúc tác mới trên cơ sở chất lỏng ion (IL-ion liquid) đã được tập trung nghiên cứu. Thế hệ xúc tác này sở hữu nhiều ưu điểm của xúc tác đồng thể cũng như dị thể rắn. Chúng có mật độ tâm hoạt tính lớn nên có thể cho hiệu suất chuyển hóa cao ở điều kiện êm dịu. Mặt khác, do IL thường có tỷ trọng lớn hơn so với các chất tham gia phản ứng nên có thể dễ tách IL ra khỏi hỗn hợp phản ứng, thu hồi và tái sử dụng. Một số IL có khả năng xúc tác một cách hiệu quả cho cả 2 phản ứng este hóa và transeste hóa.

Ở Việt Nam, trong những năm gần đây, việc nghiên cứu tổng hợp biodiesel sử dụng xúc tác dị thể đã đạt được nhiều kết quả triển vọng. Bên cạnh đó, hướng nghiên cứu liên quan đến tổng hợp và ứng dụng IL với vai trò dung môi, xúc tác... cũng được quan tâm. Tuy nhiên, hướng nghiên cứu về tổng hợp và ứng dụng IL với vai trò xúc tác cho tổng hợp biodiesel hiện vẫn còn đang bỏ ngõ, mặc dù đây là hướng nghiên cứu có nhiều triển vọng.

## 2. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu

Luận án đã lựa chọn mục tiêu *Nghiên cứu tổng hợp xúc tác chất lỏng ion trên cơ sở imidazolium cho quá trình tổng hợp biodiesel.*

Để đạt được mục tiêu đặt ra, Luận án đã thực hiện các nội dung nghiên cứu chính sau đây:

1. Nghiên cứu tổng hợp một số IL;
2. Đặc trưng cấu trúc và tính chất của sản phẩm IL bằng các phương pháp phân tích hiện đại như NMR, MS, IR, TG-TDA, DSC, ...;
3. Đánh giá hoạt tính xúc tác của các IL đã tổng hợp cho phản ứng este hóa acid oleic và transeste hóa triolein, từ đó lựa chọn ra xúc tác IL có hoạt tính tốt nhất.
4. Nghiên cứu phản ứng este hóa nguyên liệu model chỉ chứa acid béo sử dụng xúc tác IL có hoạt tính cao đã lựa chọn.
5. Nghiên cứu phản ứng transeste hóa nguyên liệu model chỉ chứa triglycerid sử dụng xúc tác IL có hoạt tính cao đã lựa chọn.
6. Nghiên cứu một số quá trình chuyển hóa nguyên liệu thực chứa cả acid béo và triglycerid sử dụng xúc tác IL có hoạt tính cao đã lựa chọn.

## 3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của Luận án

Luận án đã nghiên cứu tổng hợp một cách hệ thống 13 IL trên cơ sở imidazolium, đặc trưng tính chất và thử nghiệm hoạt tính của chúng cho phản ứng este hóa acid oleic và transeste hóa triolein. Xác định được các xúc tác IL có hoạt tính cao cho phản ứng este hóa acid béo và transeste hóa triglycerid.

Xúc tác IL có hoạt tính cao được sử dụng để nghiên cứu phản ứng este nguyên liệu acid béo “model” (acid oleic) transeste hóa nguyên liệu triglycerid “model” (dầu dừa tinh luyện). Từ đó nghiên cứu ứng dụng các xúc tác IL này cho quá trình chuyển hóa nguyên liệu thực thuộc nhóm nguyên liệu thế hệ thứ hai (hỗn hợp acid béo phế thải của quá trình tinh luyện dầu cọ-PFAD) và thứ ba (dầu jatropha).

Quá trình sử dụng xúc tác IL có các ưu điểm như: hoạt tính xúc tác cao, quá trình tách-tinh chế sản phẩm đơn giản, tách-thu hồi-tinh chế xúc tác đơn giản, xúc tác có khả năng tái sử dụng nhiều lần.

#### 4. Những điểm mới của luận án

- Nghiên cứu tổng hợp 13 IL trên cơ sở imidazolium với sự khác nhau về anion và độ dài mạch alkyl trong cation, đặc trưng tính chất và khảo sát hoạt tính xúc tác của chúng cho phản ứng este hóa acid oleic và transeste hóa triolein. Xác định được các IL  $C_{10}mimHSO_4$  và  $mimC_4H_8SO_3H.CH_3SO_3$  là xúc tác thích hợp cho phản ứng este hóa acid béo và transeste hóa triglycerid.
- Nghiên cứu phản ứng este hóa acid béo “model” (acid oleic) trong sự có mặt của xúc tác  $C_{10}mimHSO_4$ . Xác định được điều kiện thích hợp cho phản ứng và các thông số động học cơ bản là bậc phản ứng, hằng số tốc độ và năng lượng hoạt hóa của phản ứng.
- Nghiên cứu phản ứng transeste hóa triglyceride “model” (dầu dừa tinh luyện) trong sự có mặt của xúc tác  $mimC_4H_8SO_3H.CH_3SO_3$  và xác định được điều kiện thích hợp cho phản ứng.
- Nghiên cứu sử dụng xúc tác  $C_{10}mimHSO_4$  và  $mimC_4H_8SO_3H.CH_3SO_3$  cho quá trình chuyển hóa nguyên liệu thế hệ thứ hai (PFAD) và thứ ba (dầu jatropha) thành biodiesel. Xác định được điều kiện phản ứng thích hợp cho các quá trình này. Các xúc tác  $C_{10}mimHSO_4$  và  $mimC_4H_8SO_3H.CH_3SO_3$  có thể xúc tác có hiệu quả đồng thời cho cả 2 phản ứng este hóa và transeste hóa. Quá trình tách, tinh chế sản phẩm nhìn chung đơn giản. Xúc tác có thể thu hồi, tinh chế và tái sử dụng nhiều lần với hoạt tính giảm không đáng kể.

#### 5. Bố cục của Luận án

Luận án gồm 146 trang: Mở đầu (03 tr); Tổng quan (37 tr), Thực nghiệm (18 tr), Kết quả và thảo luận (64 tr), Kết luận (03 tr); Các điểm mới của Luận án (01 tr); Danh mục các công trình đã công bố liên quan đến Luận án (01 tr); Tài liệu tham khảo gồm 135 tài liệu (16 tr); Phụ lục (35 tr). Luận án có 25 bảng, 64 hình và đồ thị.

## Chương 1: TỔNG QUAN

- 1.1. CHẤT LỎNG ION
- 1.2. NHIÊN LIỆU SINH HỌC BIODIESEL
- 1.3. XÚC TÁC ACID TRÊN CƠ SỞ CHẤT LỎNG ION
- 1.4. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG NƯỚC
- 1.5. ĐỊNH HƯỚNG NGHIÊN CỨU

## Chương 2: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Tổng hợp xúc tác IL

#### 2.1.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Các hóa chất 1-methylimidazole 99 %, 1-bromobutan 99 %, 1-bromohexan 99 %, 1-bromooctan 99 %, 1-bromodecan 99 % và 1,4-butanediol 99 %, HBF<sub>4</sub> 48 %, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H 40 %, NaBF<sub>4</sub> 98 % và NaPF<sub>6</sub> 98 % có nguồn gốc từ Sigma-Aldrich.

Các hóa chất NaHSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O 98 %, HCl 38 %, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 % có nguồn gốc từ Trung Quốc.

#### 2.1.2. Nhóm IL chứa cation 1-methylimidazolium

#### 2.1.3. Nhóm IL trung gian 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide

#### 2.1.4. Nhóm IL chứa cation 1-butyl-3-methylimidazolium

#### 2.1.5. Nhóm IL 1-alkyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfat

#### 2.1.6. IL chứa cation 1-(4-sulfonat)butyl-3-methylimidazolium

#### 2.1.7. Xác định hiệu suất các phản ứng tổng hợp và độ tinh khiết của sản phẩm

### 2.2. Các phương pháp đặc trưng xúc tác

Xúc tác được đặc trưng cấu trúc bằng phương pháp phổ NMR, MS(ESI) và IR

Tính chất của xúc tác được bằng các phương pháp TG-DTA, DSC.

Các tính chất khác được đặc trưng bao gồm độ acid, tỷ trọng, độ nhớt và độ dẫn điện.

### 2.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác

#### 2.3.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Các hóa chất acid oleic 98 %; triolein 98 %; methanol 99,5 % có nguồn gốc từ Trung Quốc.

Nguyên liệu dầu dừa tinh luyện được cung cấp bởi Công ty Dầu thực vật Tường An. Nguyên liệu PFAD với hàm lượng acid béo và triglycerid tương ứng là 85,49 % và 14,3 % kl được cung cấp bởi Công ty Dầu thực vật Cái Lân. Nguyên liệu dầu jatropha với hàm lượng acid béo và triglycerid tương ứng là 16,99 % và 80,7 % kl được cung cấp bởi VHHCNVN.

### **2.3.2. Tổng hợp biodiesel**

Trước tiên, hỗn hợp gồm nguyên liệu (oleic, triolein, dầu dừa tinh luyện, PFAD hoặc dầu jatropha) và methanol được đưa vào bình cầu 3 cổ có lắp sinh hàn, nhiệt kế và khuấy từ. Nhiệt độ phản ứng được giữ ổn định bằng nồi dầu. Gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng trong điều kiện khuấy. Khi đạt nhiệt độ, dung dịch xúc tác hòa tan trong methanol được đưa thêm vào bình phản ứng. Lượng methanol được tính toán sao cho tổng lượng methanol đưa vào ban đầu và lượng methanol dùng để hòa tan xúc tác đúng bằng lượng methanol cần dùng cho phản ứng.

Mẫu được lấy định kỳ theo thời gian và xử lý để phân tích chỉ số acid, độ nhớt hoặc hàm lượng methyl este.

### **2.3.3. Tinh chế sản phẩm sau phản ứng**

Hỗn hợp sau phản ứng được làm lạnh nhanh về nhiệt độ phòng và để lắng trong 2 giờ. Sau đó tách riêng các pha. Rửa pha chứa sản phẩm sau phản ứng este hóa bằng nước cất nóng và pha chứa sản phẩm sau phản ứng transeste hóa bằng nước muối nóng 10 %. Sấy đuổi nước ở 110°C trong 8 giờ. Cân sản phẩm thu được.

### **2.3.4. Thu hồi và tinh chế xúc tác**

Pha chứa xúc tác được chưng cất ở 65°C để loại methanol dư, chưng cất ở 100°C dưới chân không để loại nước và ở 200°C dưới chân không để loại glycerol. Cân phân cặn còn lại sau chưng cất giàu xúc tác, bổ xung thêm xúc tác mới với lượng cần thiết và quay vòng tái sử dụng cho phản ứng ở điều kiện thích hợp để đánh giá độ bền hoạt tính.

### **2.3.5. Phân tích và đánh giá chất lượng sản phẩm**

2.3.5.1. Chỉ số acid

2.3.5.2. Độ nhớt động học ở 40°C

2.3.5.3. Hàm lượng methyl este (FAME)

2.3.5.4. Đánh giá chất lượng sản phẩm Biodiesel

## Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

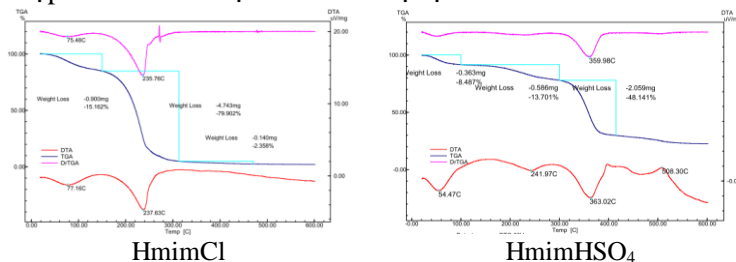
### 3.1. TỔNG HỢP VÀ XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC XÚC TÁC IL

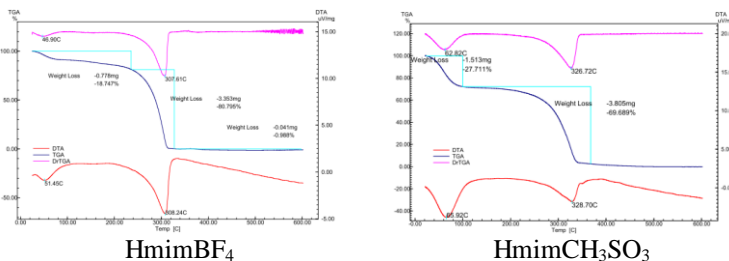
#### 3.1.1. IL chứa cation 1-methylimidazolium

Hiệu suất tổng hợp các IL HmimCl, HmimBF<sub>4</sub>, HmimHSO<sub>4</sub> và HmimCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> đều đạt trên 99 % cho thấy các điều kiện tổng hợp đã lựa chọn là thích hợp. Kết quả xác định cấu trúc bằng phổ <sup>1</sup>H và <sup>13</sup>C NMR và đặc trưng tính chất nhiệt bằng TG-DTA của các sản phẩm HmimX thu được như sau:

- *HmimCl*: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 3,889 (s,3H); 7,406 (s,2H); 8,624 (s,1H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 35,517; 119,522; 123,030; 135,029. Nhiệt độ phân hủy: 235,76 °C.
- *HmimBF<sub>4</sub>*: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 3,906 (s,3H); 7,413 (s,2H); 8,602 (s,1H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 35,607; 119,656; 123,186; 135,194. Nhiệt độ phân hủy: 307,61 °C
- *HmimHSO<sub>4</sub>*: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 3,791 (s, 3H); 7,308 (s, 2H); 8,525 (s,1H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 35,582; 119,609; 123,092; 135,131. Nhiệt độ phân hủy: 359,98 °C.
- *HmimCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>*: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 2,759 (s, 3H); 3,893 (s, 3H); 7,410 (s, 2H); 8,623 (s,1H) ); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 35,628; 38,648; 119,644; 123,161; 135,137. Nhiệt độ phân hủy: 326,72 °C.

Kết quả phân tích đặc trưng cho thấy các sản phẩm có cấu trúc phù hợp với cấu trúc dự kiến và có độ sạch cao.





HmimBF<sub>4</sub> HmimCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

**Hình 3.2: Giải đồ TG-DTA mẫu HmimX**

### 3.1.2. IL trung gian 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide

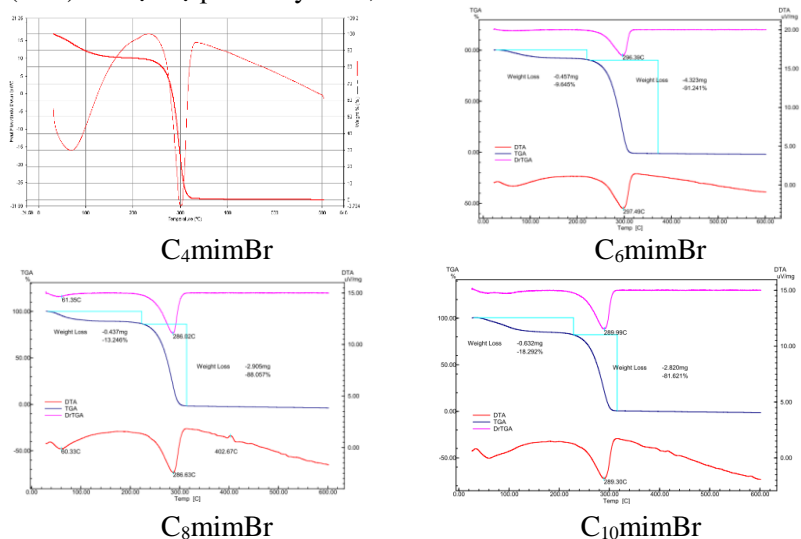
Kết quả phân tích phổ NMR cho thấy cấu trúc của sản phẩm phù hợp với cấu trúc dự kiến và phù hợp với kết quả đã công bố trong một số tài liệu. Trên phổ NMR của C<sub>4</sub>mimBr và C<sub>8</sub>mimBr vẫn quan sát thấy sự xuất hiện của một số pic khác với cường độ thấp chứng tỏ trong các mẫu này còn lẫn một lượng nhỏ tạp chất.

- **C<sub>4</sub>mimBr:** <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 0,79-0,85 (t, 3H); 1,21-1,24 (m, 2H); 1,77 (m, 2H); 3,83 (s, 3H); 4,10-4,16 (t, 2H); 7,38-7,44 (m, 2H); 8,69 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (62,9 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 12,75 (CH<sub>3</sub>); 18,83(CH<sub>2</sub>); 31,38 (CH<sub>2</sub>); 35,96(N-CH<sub>3</sub>); 49,40(NCH<sub>2</sub>); 122,21(NCH); 123,61 (NCH); 135,96 (N(H)CN). IR (ν, cm<sup>-1</sup>): 3143 (=C-H vòng); 3075 (=C-H vòng); 2960 (C-H<sub>3</sub> alkyl); 2872 (C-H<sub>2</sub> alkyl); 1569 (C=N); 1463 (vòng); 1167 (C-C vòng); 753 (C-N); 623 (C-C). Nhiệt độ phân hủy: 300 °C.

- **C<sub>6</sub>mimBr:** <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,86-0,89 (t, 3H); 1,31-1,95 (m, 8H); 4,14- 4,17 (s, 3H); 4,33- 4,36 (t, 2H); 7,38 -7,72 (s, 2H); 10,28 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13,68 (CH<sub>3</sub>); 22,11 (CH<sub>2</sub>); 25,60 (CH<sub>2</sub>); 30,00 (CH<sub>2</sub>); 30,80 (CH<sub>2</sub>); 36,48 (NCH<sub>3</sub>); 49,84 (NCH<sub>2</sub>); 121,89 (NCH); 123,61 (NCH); 136,91 (N(H)CN). IR (ν, cm<sup>-1</sup>): 3143 (=C-H (vòng)), 3081(=C-H (vòng)), 2931(C-H<sub>3</sub> (alkyl)), 2859 (C-H<sub>2</sub> (alkyl)), 1571 (C=N), 1466 (dao động vòng), 1168 (C-C (vòng)), 761 (C-N), 622 (C-C). Nhiệt độ phân hủy: 297,5 °C.

- **C<sub>8</sub>mimBr:** <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =0,85- 0,88 (t, 3H); 1,23-1,94 (m, 12H); 4,12-4,14(s, 3H); 4,32-4,35 (t, 2H); 7,55-7,73 (s, 2H) ; 10,25(s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13,99 (CH<sub>3</sub>); 22,48 (CH<sub>2</sub>); 26,16 (CH<sub>2</sub>); 28,86 (CH<sub>2</sub>); 28,93 (CH<sub>2</sub>); 30,26 (CH<sub>2</sub>); 31,58 (CH<sub>2</sub>); 36,68 (NCH<sub>3</sub>); 50,04 (NCH<sub>2</sub>); 122,08 (NCH); 123,84 (NCH); 137,05 (N(H)CN). IR (ν,cm<sup>-1</sup>): 3144 (=C-H (vòng)),

3081(=C-H (vòng)), 2927 (C-H<sub>3</sub> (alkyl)), 2856 (C-H<sub>2</sub> (alkyl)), 1572 (C=N), 1466 (dao động vòng), 1168 (C-C (vòng)), 760 (C-N), 623 (C-C). Nhiệt độ phân hủy: 286,6 °C.



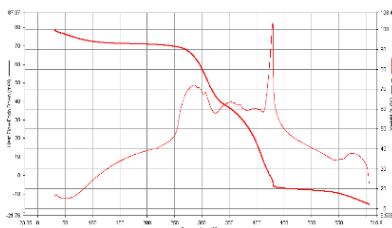
**Hình 3.10: Giải đồ TG-DTA mẫu C<sub>n</sub>mimBr**

- *C*<sub>10</sub>*mimBr*: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,84-0,89 (t,3H); 1,22-1,92(m,16H); 4,09- 4,14 (s, 3H); 4,29- 4,35 (t, 2H); 7,51(s,1H); 7,69 (s,1H); 10,30 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13,89 (CH<sub>3</sub>); 22,43 (CH<sub>2</sub>); 26,04(CH<sub>2</sub>); 28,78(CH<sub>2</sub>); 29,01(CH<sub>2</sub>); 29,15(CH<sub>2</sub>); 29,23(CH<sub>2</sub>); 30,13(CH<sub>2</sub>); 31,61(CH<sub>2</sub>); 36,54 (NCH<sub>3</sub>); 49,93 (NCH<sub>2</sub>); 121,86 (NCH); 123,64(NCH); 137,04 (N(H)CN). IR (ν,cm<sup>-1</sup>): 3145 (=C-H (vòng)), 3082(=C-H (vòng)), 2925 (C-H<sub>3</sub>(alkyl)), 2856 (C-H<sub>2</sub>(alkyl)), 1572 (C=N), 1466 (dao động vòng), 1169 (C-C (vòng)), 753(C-N), 622 (C-C). Nhiệt độ phân hủy: 289,3 °C.

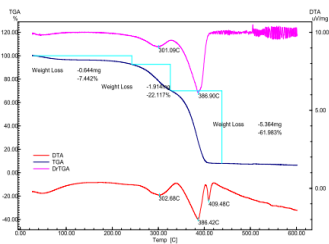
### 3.1.3. Nhóm IL chứa cation 1-butyl-3-methylimidazolium

Kết quả phân tích giải đồ TG-DTA cho thấy C<sub>4</sub>mimBF<sub>4</sub> phân hủy trong khoảng nhiệt độ 250÷450°C với 2 pic tại 270°C and 425°C (hình.3.11); C<sub>4</sub>mimPF<sub>6</sub> phân hủy tại 386,90°C (hình.3.12).





Hình 3.11: Giải đồ TG-DTA mẫu  $C_4mimBF_4$

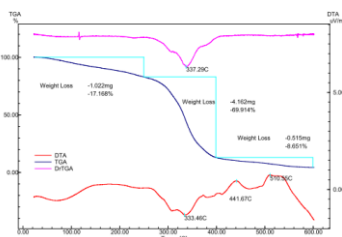


Hình 3.12: Giải đồ TG-DTA mẫu  $C_4mimPF_6$

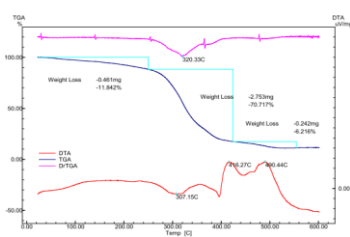
### 3.1.4. Nhóm IL 1-alkyl-3-methylimidazolium hydrogensulfat

Kết quả phân tích phổ NMR và giải đồ TG-DTA của nhóm  $C_nmimHSO_4$  thu được như sau:

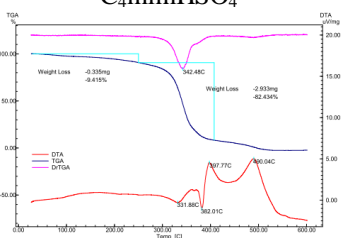
- $C_4mimHSO_4$ :  $^1H$  NMR (250 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta = 0,91(t, 3H)$ ;  $1,29-1,32(m, 2H)$ ;  $1,85(m, 2H)$ ;  $3,89(s, 3H)$ ;  $4,20(t, 2H)$ ;  $7,45-7,50(s, 2H)$ ;  $8,74(s, 1H)$ . Nhiệt độ phân hủy:  $337,29^\circ C$ .
- $C_6mimHSO_4$ :  $^1H$  NMR (500 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta = 0,76-0,79(t, 3H)$ ;  $1,22(s, 6H)$ ;  $1,77-1,80(t, 2H)$ ;  $3,81-3,86(s, 2H)$ ;  $4,09-4,13(t, 3H)$ ;  $7,35-7,40(m, 2H)$ ;  $8,62(s, 1H)$ . Nhiệt độ phân hủy:  $320,33^\circ C$ .



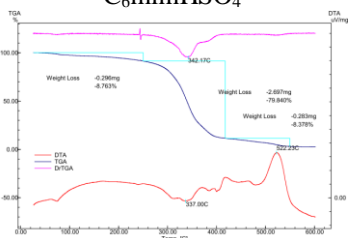
$C_4mimHSO_4$



$C_6mimHSO_4$



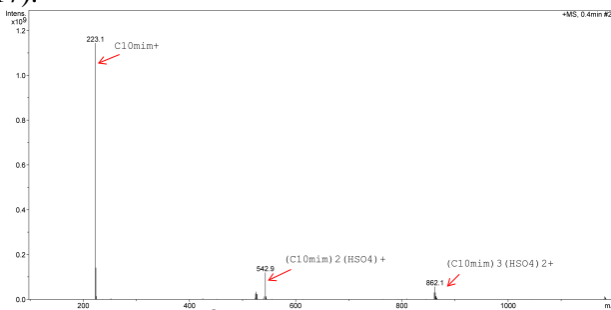
$C_8mimHSO_4$



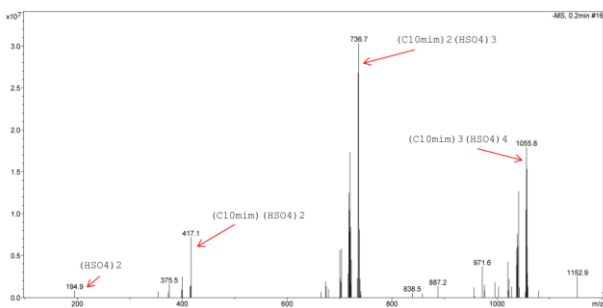
$C_{10}mimHSO_4$

Hình 3.15: Giải đồ TG-DTA mẫu  $C_nmimHSO_4$  ( $n = 4, 6, 8, 10$ )

- $C_8mimHSO_4$ :  $^1H$  NMR (500 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta = 0,76-0,78$  (t, 3H); 1,17-1,22 (m, 10H); 1,77-1,80 (t, 2H); 3,81 (s, 3H); 4,09-4,12 (t, 2H); 7,35 (s, 1H); 7,39 (s, 1H); 8,62 (s, 1H). Nhiệt độ phân hủy: 342,48°C.
- $C_{10}mimHSO_4$ :  $^1H$  NMR (500 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta = 0,74-0,76$  (t, 3H); 1,16-1,22 (m, 14H); 1,78 (s, 2H); 3,83-3,85 (m, 3H); 4,11-4,14 (t, 2H); 7,39 (s, 2H); 8,69 (s, 1H). Nhiệt độ phân hủy: 342,17°C. MS(ESI): +m/z: 223,1 (pic cơ bản); 542,9; 862,1(hình 3.16). MS(ESI): -m/z 194,9; 417,1; 736,7 (pic cơ bản); 1055,8; 1152,9 (hình 3.17).



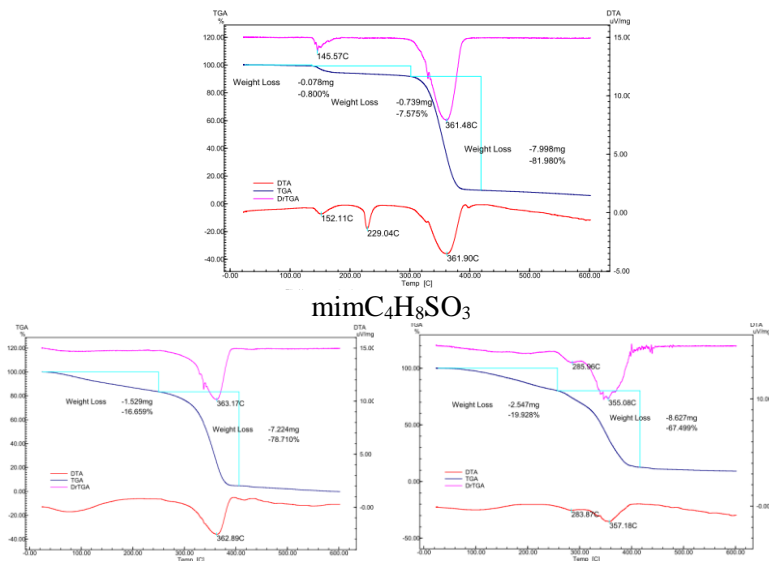
Hình 3.16: Phổ MS (+ESI) mẫu  $C_{10}mimHSO_4$



Hình 3.17: Phổ MS (-ESI) mẫu  $C_{10}mimHSO_4$

### 3.1.5. Nhóm IL chứa cation 1-(4-sulfonat)butyl-3-methylimidazolium

Sản phẩm trung gian  $mimC_4H_8SO_3$  và 2 sản phẩm chính  $mimC_4H_8SO_3H.CH_3SO_3$ ,  $mimC_4H_8SO_3H.HSO_4$  được đặc trưng bằng phương pháp  $^1H$  NMR và TG-DTA. Kết quả thu được như sau:



mimC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>.H.CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

mimC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>.H.HSO<sub>4</sub>

**Hình 3.23: Giải đồ TG-DTA các mẫu mimC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>, mimC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>.H.CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> và mimC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>.H.HSO<sub>4</sub>**

- Sản phẩm trung gian mimC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>: <sup>1</sup>H NMR(500 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 9,242(s,1H); 7,543(m,1H); 7,407(m,1H); 4,289 (m,2H); 3,193 (s,3H); 2,868 (m,2H); 2,068(m,2H); 1,822(m,2H). <sup>13</sup>C NMR (125MHz, D<sub>2</sub>O): 20,919; 28,121; 35,462; 48,792 ; 49,644; 121,915; 122,852; 136,393. Trên giản đồ TG-DTA của mimC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub> xuất hiện 3 pic chính ở các nhiệt độ 152,11 °C đặc trưng cho quá trình chuyển pha rắn→lỏng và quá trình phân hủy của mimC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub> xảy ra với 2 điểm mất khối lớn là 229,04°C và 361,48°C.
- mimC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>.H.CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O): 1,772-1,889 (m, 6H); 2,831(m, 8H); 8,078 (m, 2H); 9,194 (s,1H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 21,499; 23,619; 28,586; 36,286; 39,369; 49,313; 122,530; 123,570; 137,056. Nhiệt độ phân hủy: 363,17°C.
- mimC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>.H.HSO<sub>4</sub>: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 1,618-1,754 (m, 2H); 1,897-2,103 (m, 2H); 2,817-3,215 (t,2H); 3,802 (s,3H); 4,119 (t,2H); 7,316-7,369 (d,2H); 8,597 (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR

(125 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 21,051; 28,208; 35,795; 49,036; 50,194; 122,291; 123,792; 136,063. Nhiệt độ phân hủy: 350,16°C.

### 3.2. ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH VÀ LỰA CHỌN XÚC TÁC IL THÍCH HỢP

#### 3.2.1. Phản ứng este hóa acid oleic

Kết quả về độ chuyển hóa acid được trình bày trong bảng 3.11 cùng với giá trị pH của dung dịch IL tương ứng trong nước với nồng độ 0,1M.

**Bảng 3.11: Độ chuyển hóa acid oleic của phản ứng este hóa acid oleic và giá trị pH dung dịch IL 0,1M**

STT	Xúc tác	Độ chuyển hóa (%)	pH
1	HmimCl	7,62	4,78
2	HmimBF <sub>4</sub>	16,50	2,30
3	HmimCH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	22,67	1,52
4	HmimHSO <sub>4</sub>	19,65	1,61
5	C <sub>4</sub> mimBr	7,82	6,58
6	C <sub>4</sub> mimBF <sub>4</sub>	10,35	5,89
7	C <sub>4</sub> mimPF <sub>6</sub>	13,71	1,57
8	C <sub>4</sub> mimHSO <sub>4</sub>	43,59	1,49
9	C <sub>6</sub> mimHSO <sub>4</sub>	56,20	1,47
10	C <sub>8</sub> mimHSO <sub>4</sub>	72,35	1,43
11	C <sub>10</sub> mimHSO <sub>4</sub>	78,96	1,28
12	mimC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> SO <sub>3</sub> H.CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	79,05	1,22
13	mimC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> SO <sub>3</sub> H.HSO <sub>4</sub>	52,43	1,29

Các kết quả thử nghiệm hoạt tính xúc tác của 13 IL thuộc các nhóm khác nhau đã cho thấy sự ảnh hưởng của anion và cation đến bản chất của IL, từ đó làm thay đổi hoạt tính xúc tác của chúng. Trong số 13 IL kể trên, C<sub>10</sub>mimHSO<sub>4</sub> và mimC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>H.CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> đã thể hiện hoạt tính xúc tác tốt nhất đối với phản ứng este hóa acid béo. Độ chuyển hóa acid của phản ứng sử dụng 2 xúc tác này khác nhau không đáng kể, cho thấy hoạt tính của các xúc tác gần như tương đương. Tuy nhiên, chi phí hóa chất để tổng hợp C<sub>10</sub>mimHSO<sub>4</sub> thấp hơn nhiều so với mimC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>H.CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Do đó, C<sub>10</sub>mimHSO<sub>4</sub> được lựa chọn làm xúc tác cho phản ứng este hóa acid béo.

#### 3.2.2. Phản ứng transeste hóa triolein

Kết quả phân tích hàm lượng FAME của các sản phẩm sau phản ứng transeste hóa triolein được trình bày trong bảng 3.12.

Nhìn chung, hoạt tính của các xúc tác trong phản ứng transeste hóa triolein cũng có xu hướng tương tự như đối với phản ứng este hóa. Trong số 13 IL khảo sát,  $\text{mimC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H.CH}_3\text{SO}_3$  có hoạt tính xúc tác cao nhất trong phản ứng transeste hóa. Xúc tác IL  $\text{mimC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H.CH}_3\text{SO}_3$  do đó được lựa chọn là xúc tác thích hợp cho phản ứng transeste hóa triglycerid.

**Bảng 3.12: Hàm lượng FAME của sản phẩm sau phản ứng transeste hóa triolein**

STT	Xúc tác sử dụng	Hàm lượng FAME (%)
1	HmimCl	1,47
2	HmimBF <sub>4</sub>	2,73
3	HmimCH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	1,58
4	HmimHSO <sub>4</sub>	1,56
5	C <sub>4</sub> mimBF <sub>4</sub>	2,35
6	C <sub>4</sub> mimPF <sub>6</sub>	3,69
7	C <sub>4</sub> mimBr	1,68
8	C <sub>4</sub> mimHSO <sub>4</sub>	7,50
9	C <sub>6</sub> mimHSO <sub>4</sub>	9,78
10	C <sub>8</sub> mimHSO <sub>4</sub>	11,35
11	C <sub>10</sub> mimHSO <sub>4</sub>	15,24
12	$\text{mimC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H.HSO}_4$	23,16
13	<b><math>\text{mimC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H.CH}_3\text{SO}_3</math></b>	<b>26,95</b>

*Kết luận:*

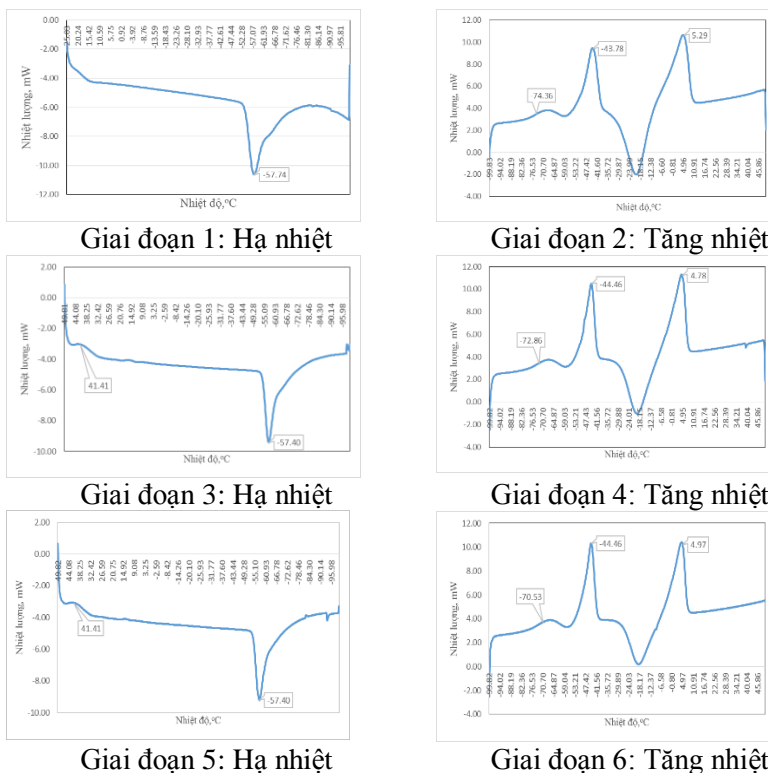
Trong 13 IL đã tổng hợp, IL  $\text{C}_{10}\text{mimHSO}_4$  là xúc tác thích hợp cho phản ứng este hóa acid béo và IL  $\text{mimC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H.CH}_3\text{SO}_3$  là xúc tác thích hợp cho phản ứng transeste hóa triglycerid.

### 3.3. ĐẶC TRƯNG CÁC TÍNH CHẤT CỦA XÚC TÁC IL ĐƯỢC LỰA CHỌN

#### 3.3.1 Tính chất nhiệt

Xúc tác  $\text{C}_{10}\text{mimHSO}_4$

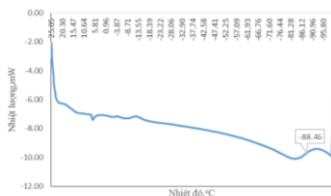
Phân tích giản đồ *in situ* DSC của xúc tác  $\text{C}_{10}\text{mimHSO}_4$  đo trong khoảng nhiệt độ  $-100 \rightarrow 50$  °C, ta thu được nhiệt độ thủy tinh hóa và nhiệt độ nóng chảy của  $\text{C}_{10}\text{mimHSO}_4$  là  $-72,58$  °C và  $5,01$  °C. Một số tài liệu nghiên cứu về tính chất vật lý của các IL chứa cation 1-alkyl-3-methylimidazolium cũng cho thấy nhiệt độ thủy tinh hóa của chúng nằm gần các giá trị nhiệt độ tìm được.



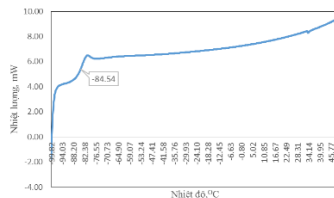
**Hình 3.26: Giảm đồ *in situ* DSC của xúc tác  $C_{10}mimHSO_4$  (khoảng đo  $-100 \div 50$  °C)**

**Xúc tác  $mim_4H_8SO_3.H.CH_3SO_3$**

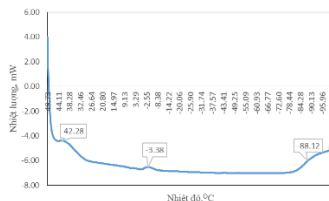
Phân tích giảm đồ DSC của mẫu (khoảng đo  $-100 \div 50$  °C) ta thu được giá trị nhiệt độ thủy tinh hóa là  $-85,94$  °C. Trong khoảng nhiệt độ phân tích không xảy ra quá trình đông tụ, kết tinh và nóng chảy. Vì lý do này, mẫu  $mim_4H_8SO_3.H.CH_3SO_3$  được đo thêm DSC ở khoảng nhiệt độ mở rộng hơn, từ  $-150$  °C đến  $200$  °C. Trên giảm đồ nhiệt chỉ xuất hiện vai pic ở giai đoạn thủy tinh hóa và 1 pic ở khoảng  $110$  °C, tương ứng với sự bay hơi của nước hấp phụ trong mẫu. Tóm lại, đối với IL  $mim_4H_8SO_3.H.CH_3SO_3$  nhiệt độ thủy tinh hóa được xác định  $-85,94$  °C và không xảy ra quá trình nóng chảy.



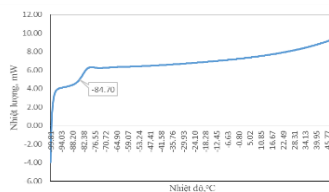
Giai đoạn 1 : Hạ nhiệt



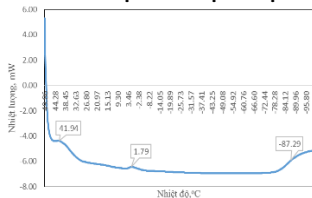
Giai đoạn 2: Tăng nhiệt



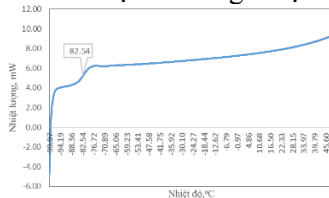
Giai đoạn 3: Hạ nhiệt



Giai đoạn 4: Tăng nhiệt



Giai đoạn 5: Hạ nhiệt



Giai đoạn 6: Tăng nhiệt

Hình 3.27: Giản đồ DSC mẫu  $mimC_4H_8SO_3H.CH_3SO_3$  (khoảng đo  $-100 \div 50^\circ C$ )

### 3.3.2. Tỷ trọng

Tỷ trọng của  $C_{10}mimHSO_4$  và  $mimC_4H_8SO_3H.CH_3SO_3$  được xác định theo TCVN 3731-82 có giá trị lần lượt là  $1,101 \text{ g/cm}^3$  và  $1,29 \text{ g/cm}^3$ .

### 3.3.3. Độ nhớt

Độ nhớt động học và độ nhớt động lực của IL  $C_{10}mimHSO_4$  ở nhiệt độ  $100^\circ C$  có giá trị tương ứng là  $37,5 \text{ cSt}$  và  $412,5 \text{ cP}$ .

Độ nhớt động học và độ nhớt động lực của IL  $mimC_4H_8SO_3H.CH_3SO_3$  ở nhiệt độ  $50^\circ C$  có giá trị tương ứng là  $24,7 \text{ cSt}$  và  $319 \text{ cP}$ .

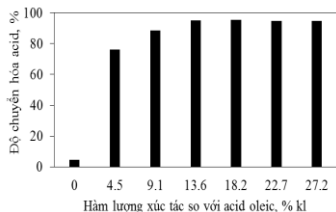
### 3.3.4. Độ dẫn điện

Ở nhiệt độ  $25^\circ C$ , dung dịch  $C_{10}mimHSO_4$   $0,01 \text{ M}$  và dung dịch  $mimC_4H_8SO_3H.CH_3SO_3$   $0,01 \text{ M}$  có độ dẫn điện lần lượt là  $0,145 \text{ mS/cm}$  và  $0,174 \text{ mS/cm}$ .

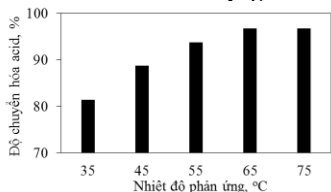
### 3.4. NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG ESTE HÓA TRÊN XÚC TÁC IL ĐƯỢC LỰA CHỌN

#### 3.4.1. Phản ứng este hóa acid oleic

Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác, tỷ lệ mol methanol/acid, nhiệt độ và thời gian phản ứng được khảo sát và mô tả như trên các đồ thị 3.30-3.33.



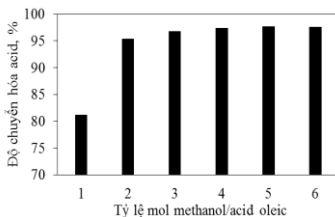
Hình 3.30: Sự phụ thuộc độ chuyển hóa acid vào hàm lượng xúc tác



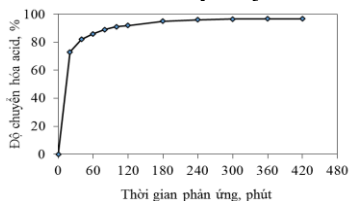
Hình 3.32: Sự phụ thuộc độ chuyển hóa acid vào nhiệt độ

Trên cơ sở các kết quả thực nghiệm thu được qua quá trình khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng este hóa acid oleic sử dụng xúc tác  $C_{10}mimHSO_4$ , có thể đưa ra điều kiện thích hợp cho phản ứng là:  $65\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 giờ, tỷ lệ mol methanol/oleic = 3, hàm lượng xúc tác = 13,6 % kl acid oleic. Ở điều kiện này, độ chuyển hóa acid oleic đạt 96,73 %.

Kết quả nghiên cứu động học biểu kiến của phản ứng ở điều kiện tỷ lệ mol methanol/oleic = 3, hàm lượng xúc tác = 13,6 % kl acid oleic cho thấy phản ứng có bậc là 2, giá trị  $E_a$  xác định được là  $32,17\text{ KJ.mol}^{-1}$ .

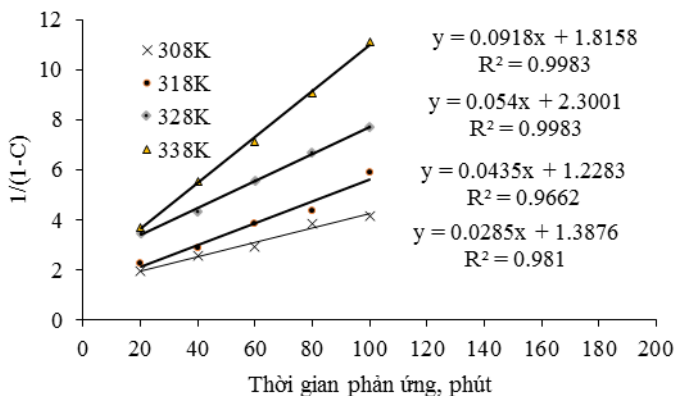


Hình 3.31: Ảnh hưởng của tỷ lệ mol methanol/oleic đến độ chuyển hóa acid

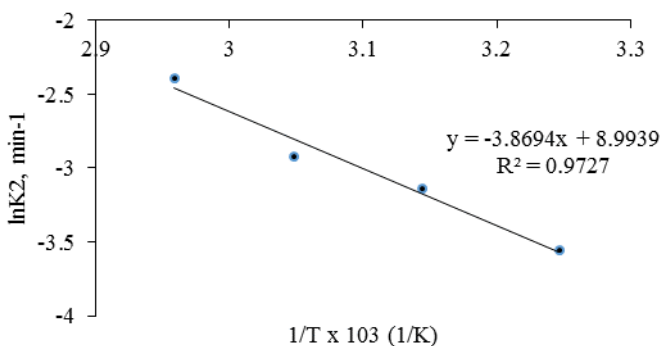


Hình 3.33: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến độ chuyển hóa acid





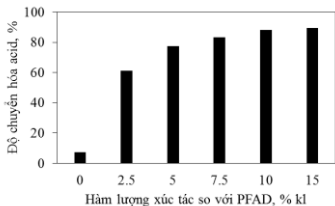
Hình 3.34: Đồ thị hàm số  $1/(1-C)$  theo thời gian



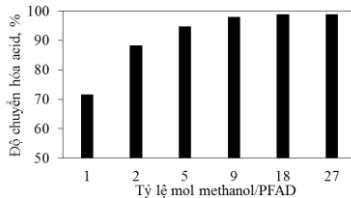
Hình 3.35: Đồ thị hàm số  $\ln K_2 = f(1/T)$

### 3.4.2. Phản ứng este hóa PFAD

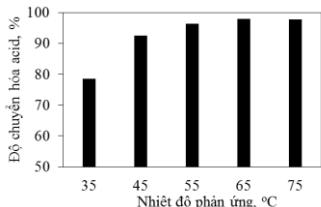
Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác, tỷ lệ mol methanol/acid, nhiệt độ và thời gian phản ứng được khảo sát và mô tả như trên các đồ thị 3.36-3.39.



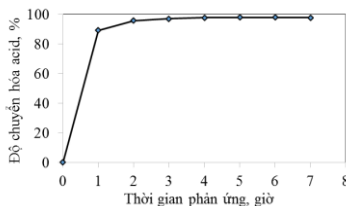
**Hình 3.36: Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến phản ứng**



**Hình 3.37: Ảnh hưởng tỷ lệ mol methanol/PFAD đến phản ứng**



**Hình 3.38: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng**



**Hình 3.39: Ảnh hưởng của thời gian đến phản ứng**

Từ các kết quả khảo sát, có thể lựa chọn điều kiện thích hợp để tổng hợp FAME từ PFAD trên xúc tác  $C_{10}mimHSO_4$  như sau:

*Nhiệt độ phản ứng 65°C, thời gian phản ứng 4 giờ, hàm lượng xúc tác = 10 % khối lượng PFAD, tỷ lệ mol methanol/PFAD = 9.*

Ở điều kiện này, kết quả phân tích hàm lượng FAME trong sản phẩm cho thấy độ chuyển hóa tổng của hai phản ứng (este hóa acid béo tự do và transeste hóa triglycerid) đạt 93,87 %.

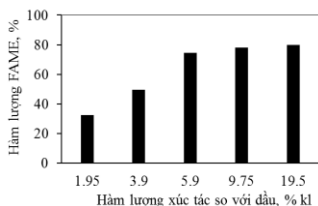
Kết quả thử nghiệm khả năng tái sử dụng xúc tác cho thấy, sau 6 lần sử dụng xúc tác cho quá trình chuyển hóa PFAD ở điều kiện nhiệt độ 65°C, tỷ lệ mol methanol/PFAD = 9, thời gian 4 giờ, hiệu suất chuyển hóa giảm không đáng kể (khoảng 4,35 %). Như vậy, xúc tác bền trong môi trường phản ứng và bền với nhiệt độ, có thể thu hồi và tái sử dụng khoảng 5 lần với hiệu suất chuyển hóa vẫn đạt trên 90 %.

### 3.5. NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG TRANSESTE HÓA TRÊN XÚC TÁC IL ĐƯỢC LỰA CHỌN

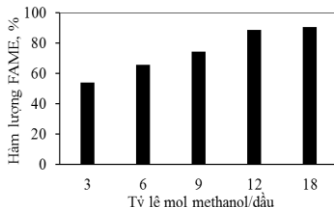
#### 3.5.1. Phản ứng transeste hóa dầu dừa tinh luyện

Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng transeste hóa dầu dừa tinh luyện được mô tả trên các đồ thị 3.42-3.45. Từ các kết quả khảo sát, có thể lựa chọn điều kiện thích hợp cho phản ứng transeste hóa dầu dừa tinh luyện, sử dụng xúc tác

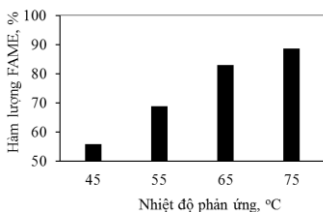
mimC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>H.CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> như sau: 75°C, 8 giờ, hàm lượng xúc tác = 9,75 % kl dầu, tỷ lệ mol methanol/dầu = 12. Ở điều kiện này, hiệu suất chuyển hóa đạt trên 88 %.



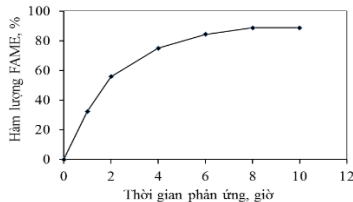
**Hình 3.42: Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến phản ứng**



**Hình 3.43: Ảnh hưởng của tỷ lệ mol methanol/dầu đến phản ứng**



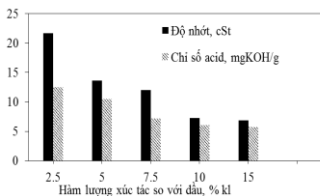
**Hình 3.44: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng**



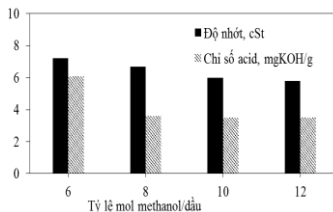
**Hình 3.45: Ảnh hưởng của thời gian đến phản ứng**

### 3.5.2. Phản ứng transeste hóa dầu jatropha

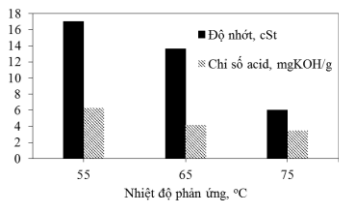
Các yếu tố ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác, tỷ lệ mol methanol/acid, nhiệt độ và thời gian phản ứng được khảo sát và mô tả như trên các đồ thị 3.46-3.49.



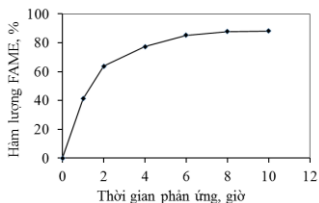
**Hình 3.46: Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến phản ứng**



**Hình 3.47: Ảnh hưởng tỷ lệ mol methanol/dầu jatropha đến phản ứng**



**Hình 3.48: Ảnh hưởng nhiệt độ đến phản ứng**



**Hình 3.49: Ảnh hưởng của thời gian đến phản ứng**

Từ các kết quả thực nghiệm thu được, có thể đưa ra điều kiện thích hợp cho phản ứng tổng hợp FAME từ dầu jatropha, sử dụng xúc tác  $\text{mimC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_3\text{SO}_3$  như sau:  $75^\circ\text{C}$ , 8 giờ, hàm lượng xúc tác = 10 % kl dầu, tỷ lệ mol methanol/dầu = 10. Ở điều kiện này, hiệu suất chuyển hóa dầu đạt giá trị 87,76 %.

Kết quả thử nghiệm khả năng tái sử dụng xúc tác cho thấy sau 6 mẻ phản ứng sử dụng liên tục xúc tác, hàm lượng FAME trong sản phẩm vẫn đạt trên 80 %. Như vậy, xúc tác bền trong môi trường phản ứng, có thể thu hồi và tái sử dụng 6 lần.

### 3.6. TỔNG HỢP THỬ NGHIỆM BIODIESEL TỪ PFAD

Các thực nghiệm tổng hợp FAME từ PFAD trên xúc tác  $\text{C}_{10}\text{mimHSO}_4$  ở điều kiện thích hợp cho thấy: sau 2 vòng phản ứng ở  $65^\circ\text{C}$  trong 4 giờ, chỉ số acid của sản phẩm nằm trong khoảng  $1 \div 1,5$  mgKOH/g.

Kết quả phân tích chỉ số acid và hàm lượng FAME của các sản phẩm sau chuyển hóa và sau chưng cất được trình bày trong bảng 3.22.

**Bảng 3.22: Chất lượng sản phẩm biodiesel từ PFAD**

Chỉ tiêu phân tích	Sản phẩm	
	Sau chuyển hóa	Sau chưng cất
Chỉ số acid, mgKOH/g	1,1	0,32
Hàm lượng FAME, %	93,87	98,72

Có thể thấy, sản phẩm sau chưng cất có chỉ số acid giảm và hàm lượng FAME tăng lên đáng kể so với trước chưng cất, đạt các giá trị tương ứng là 0,32 mgKOH/g và 98,72 %. Như vậy, quá trình tổng hợp biodiesel sử dụng xúc tác  $\text{C}_{10}\text{mimHSO}_4$  có nhiều ưu điểm như: hiệu quả chuyển hóa cao ở điều kiện phản ứng êm dịu ( $65^\circ\text{C}$ , 4 giờ), quá trình tách-tinh chế sản phẩm đơn giản, sản phẩm không bị lẫn xúc tác, glycerol hoặc xà phòng, quá trình tách-tinh chế xúc tác đơn

giản, xúc tác có thể tái sử dụng nhiều lần. Sản phẩm biodiesel có chất lượng tốt với các chỉ tiêu quan trọng là hàm lượng FAME và chỉ số acid đạt yêu cầu của Tiêu chuẩn TCVN 7717-07.

### 3.7. ĐÁNH GIÁ TỔNG THỂ CHẤT LƯỢNG SẢN PHẨM BIODIESEL THEO TCVN 7717-07

Để đánh giá một cách toàn diện các tính chất, sản phẩm biodiesel thu được sau khi chưng cất dưới áp suất thấp được phân tích theo 20 chỉ tiêu chất lượng qui định trong TCVN 7717-07. Kết quả được trình bày trong bảng 3.24.

**Bảng 3.24: Kết quả phân tích sản phẩm biodiesel theo TCVN 7717-07**

Tên chỉ tiêu	Phương pháp đo	Kết quả	TCVN 7717 - 2007
1. Hàm lượng methyl este acid béo, % kl	TCVN 7868	98,86	min 96,5
2. Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg	TCVN 7760	175	max 500
3. Nhiệt độ cất ở áp suất thấp, 90 % tt, °C	ASTM D 1160	317,9	max 360
4. Điểm chớp cháy cốc kín, °C	TCVN 2693	213,5	min 130,0
5. Độ nhớt động học tại 40 °C, mm <sup>2</sup> /s	TCVN 3171	4,5	1,9– 6,0
6. Cặn cacbon, % kl	TCVN 7865	0,0158	max 0,050
7. Ăn mòn mảnh đồng ở 50°C	TCVN 2694	1a	N°1
8. Khối lượng riêng ở 15°C, kg/m <sup>3</sup>	TCVN 6594	874,2	860 - 900
9. Độ ổn định oxy hóa ở 110 °C, giờ	TCVN 7895	6,1	min 6
10. Hàm lượng nước và cặn, % tt	TCVN 7757	< 0,05	max 0,050
11. Chỉ số acid, mg KOH/g	ASTM D 974	0,5	max 0,50
12. Ngoại quan	TCVN 7759	Màu vàng, sạch trong, không có tạp chất lơ lửng	Không có nước tự do, cặn và tạp chất lơ lửng
13. Trị số xêtan	ASTM D 613-10a	62,0	min 47

14. Điểm rắn đục, °C	ASTM D 2500	16	Báo cáo <sup>D</sup>
15. Hàm lượng tro sulphat, % kl	ASTM D 874-13	0,002	max 0,020
16. Hàm lượng photpho, % kl	ASTM D 1091-11	0,0004	max 0,001
17. Chỉ số iot, g iot/100g	TCVN 6122-07	56	max 120
18. Hàm lượng Na & K, mg/kg	EN 14108	3,9	max 5,0
19. Glyxerin tự do, % kl	ASTM D 6584	Không phát hiện	max 0,020
20. Glyxerin tổng, % kl	ASTM D 6584	Không phát hiện	max 0,240

Kết quả cho thấy sản phẩm có chất lượng tốt, đạt được hầu hết các chỉ tiêu qui định trong TCVN 7717-07. Đặc biệt, sản phẩm có hàm lượng FAME cao, hàm lượng lưu huỳnh và cặn carbon thấp, không phát hiện thấy glycerol. Kết quả chỉ số acid thu được hơi cao hơn so với kết quả thu được ở bảng 3.22. Điều này được giải thích là do mẫu (sau hơn 1 tháng bảo quản ở điều kiện thường), mặc dù đã được cho thêm phụ gia chống oxy hóa (kể thừa chứ không nghiên cứu trong Luận án) nhưng có thể vẫn xảy ra sự oxy hóa do có mặt hơi ẩm và không khí trong mẫu. Trong công nghiệp, có thể có giải pháp khác để bảo quản tốt hơn, ví dụ như bảo quản trong thùng kín trong môi trường nitơ.

## KẾT LUẬN

Với mục tiêu nghiên cứu tổng hợp xúc tác IL trên cơ sở imidazolium thích hợp cho phản ứng tổng hợp biodiesel, Luận án đã thu được những kết quả có ý nghĩa khoa học và thực tiễn sau:

1. Đã nghiên cứu tổng hợp thành công 13 IL acid Brønsted trên cơ sở imidazolium thuộc 4 nhóm:
  - Nhóm 1: chứa cation 1-methylimidazolium (HmimCl, HmimBF<sub>4</sub>, HmimHSO<sub>4</sub> và HmimCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>);
  - Nhóm 2: chứa cation 1-butyl-3-methylimidazolium (C<sub>4</sub>mimBr, C<sub>4</sub>mimBF<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>mimPF<sub>6</sub> và C<sub>4</sub>mimHSO<sub>4</sub>);
  - Nhóm 3: 1-alkyl-3-methylimidazolium hydrogensulfat C<sub>n</sub>mimHSO<sub>4</sub> với  $n = 4, 6, 8$  và  $10$ ;
  - Nhóm 4: chứa cation được chức hóa bởi nhóm SO<sub>3</sub>H (mimC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>H.CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> và mimC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>H.HSO<sub>4</sub>).

Các sản phẩm IL có cấu trúc phù hợp với dự kiến và có độ sạch cao. Độ acid của các IL thay đổi trong khoảng rộng (pH các dung dịch IL 0,1 M trong nước có giá trị từ 1,22 ÷ 6,59). Nhiệt độ phân hủy của các IL hầu hết đều trên 300°C (trừ HmimCl phân hủy ở 235,76°C).

2. Trong số 13 sản phẩm IL, đã xác định được C<sub>10</sub>mimHSO<sub>4</sub> và mimC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>H.CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> có hoạt tính xúc tác cao nhất cho phản ứng este hóa acid béo và transeste hóa triglycerid. Các IL này đều có độ bền nhiệt cao, nhiệt độ phân hủy của chúng lần lượt là 342,17°C và 363,17°C. Từ kết quả phân tích tính chất nhiệt bằng phương pháp DSC *in situ*, đã xác định được C<sub>10</sub>mimHSO<sub>4</sub> có 5 điểm chuyển trạng thái trong khoảng nhiệt độ (100)÷50°C là: thủy tinh hóa (-72,58°C), đông đặc (-57,51°C), chuyển pha rắn-rắn (-44,23°C), kết tinh (-18,6°C) và nóng chảy. Cũng ở khoảng nhiệt độ này, IL mimC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>H.CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> chỉ có 1 điểm chuyển trạng thái là điểm thủy tinh hóa (-85,94°C).
3. Đã nghiên cứu phản ứng este hóa nguyên liệu “model” chỉ chứa acid béo (acid oleic) sử dụng xúc tác C<sub>10</sub>mimHSO<sub>4</sub> và xác định được điều kiện thích hợp cho phản ứng là: 65°C, 4 giờ, tỷ lệ mol methanol/acid=3, hàm lượng xúc tác 13,6 % kl acid. Ngoài ra, còn xác định được các thông số động học cơ bản của phản ứng này (bậc phản ứng: 2, năng lượng hoạt hóa E<sub>a</sub> =32,4 KJ/mol, hệ số trước lũy thừa A=8,054.10<sup>3</sup>)

4. Đã nghiên cứu phản ứng transeste hóa nguyên liệu “model” chỉ chứa triglyceride (dầu dừa tinh luyện) sử dụng xúc tác  $\text{mimC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H}.\text{CH}_3\text{SO}_3$  và xác định được điều kiện thích hợp cho phản ứng là:  $75^\circ\text{C}$ , 8 giờ, tỷ lệ mol methanol/dầu = 12, hàm lượng xúc tác = 9,75 % kl dầu.
5. Đã nghiên cứu ứng dụng các xúc tác  $\text{C}_{10}\text{mimHSO}_4$  và  $\text{mimC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H}.\text{CH}_3\text{SO}_3$  cho quá trình chuyển hóa nguyên liệu thực thuộc nhóm nguyên liệu thế hệ thứ hai (PFAD) và thứ ba (dầu jatropha) và xác định được bộ thông số thích hợp cho các quá trình này. Cụ thể:
  - Quá trình chuyển hóa PFAD:  $65^\circ\text{C}$ , 4 giờ, tỷ lệ mol methanol/acid=9, hàm lượng xúc tác 10 % kl acid.
  - Quá trình chuyển hóa dầu jatropha:  $75^\circ\text{C}$ , 8 giờ, tỷ lệ mol methanol/dầu = 10, hàm lượng xúc tác = 10 % kl dầu.
  - Kết quả nghiên cứu cho thấy IL  $\text{C}_{10}\text{mimHSO}_4$  và  $\text{mimC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H}.\text{CH}_3\text{SO}_3$  có khả năng xúc tác có hiệu quả đồng thời cho cả hai phản ứng este hóa và transeste hóa.

Các quá trình sử dụng xúc tác IL cho thấy nhiều ưu điểm như: hiệu quả chuyển hóa cao ở điều kiện êm dịu, các quá trình tách-tinh chế sản phẩm và tách-thu hồi-tinh chế xúc tác nhìn chung đơn giản, xúc tác bền trong môi trường phản ứng và có thể tái sử dụng nhiều lần.

6. Đã tiến hành tổng hợp thử nghiệm biodiesel từ PFAD sử dụng xúc tác  $\text{C}_{10}\text{mimHSO}_4$  ở điều kiện thích hợp. Kết quả cho thấy chỉ số acid giảm từ 178 mgKOH/g xuống còn  $1\div 1,5$  mgKOH/g sau 2 vòng phản ứng.
7. Thành phẩm biodiesel thu được có chất lượng tốt, đạt tiêu chuẩn TCVN 7717-07 qui định cho nhiên liệu sinh học.



## DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

1. Phạm Thị Nam Bình, Nguyễn Thị Hà, Đặng Thị Thúy Hạnh, Vũ Thị Thu Hà, *Tổng hợp và thử nghiệm hoạt tính xúc tác của một số chất lỏng ion trên cơ sở 1-butyl-3-methylimidazolium trong phản ứng este hóa acid béo*, Tạp chí xúc tác và hấp phụ, T3 (N<sup>o</sup>3) 2014, Tr.34-39
2. Phạm Thị Nam Bình, Đặng Thị Thúy Hạnh, Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Mạnh Hà, *Nghiên cứu chuyển hóa acid béo phế thải thành methyl este sử dụng xúc tác 1-decyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfat*, Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, Số 2(30)/2015, Tr.12-14
3. Phạm Thị Nam Bình, Đặng Thị Thúy Hạnh, Vũ Thị Thu Hà, Mai Tuyên, *Hoạt tính xúc tác của các chất lỏng ion trên cơ sở imidazolium trong phản ứng este hóa acid béo*, Tạp chí Hóa học, T. 53, số 1 – 2015, Tr. 62-68.
4. Phạm Thị Nam Bình, Đặng Thị Thúy Hạnh, Vũ Thị Thu Hà, Đỗ Thanh Hải, Trần Văn Hiếu, *Nghiên cứu phản ứng transester hóa trong sự có mặt của xúc tác chất lỏng ion*, Tạp chí Hóa học, T. 53, số 3 – 2015, Tr. 322-327.
5. Phạm Thị Nam Bình, Nguyễn Thị Hà, Đặng Thị Thúy Hạnh, Vũ Thị Thu Hà, *Tổng hợp và ứng dụng xúc tác 1-(4-sulfonic acid)butyl-3-methylimidazolium methanesulfonat cho quá trình tổng hợp FAME từ dầu jatropha qua 1 giai đoạn*, Tạp chí xúc tác và hấp phụ, T4.(N<sup>o</sup>2), Tr.167-173, 2015
6. Phạm Thị Nam Bình, Mai Tuyên, Đặng Thị Thúy Hạnh, Vũ Thị Thu Hà, *Highly Efficient Esterification of Oleic Acid Catalysed by Acidic Ionic Liquids*, Catalysis letters, đang phân biện.
7. Đặng Thị Thúy Hạnh, Phạm Thị Nam Bình, Đỗ Thanh Hải, Nguyễn Văn Chúc. *Giải pháp hữu ích “Hệ thiết bị và quy trình công nghệ sản xuất liên tục methyl este của các acid béo (FAME) trên sử dụng xúc tác chất lỏng ion”*, số đơn 2-2015-00125 ngày nộp đơn 14/5/2015, quyết định chấp nhận đơn hợp lệ số 58752/QĐ-SHTT, ngày 24/09/2015.
8. Phạm Thị Nam Bình, Vũ Thị Thu Hà, Mai Tuyên. *Động học phản ứng este hóa acid oleic sử dụng xúc tác chất lỏng ion*. Tạp chí hóa học, 2015.