

Nghiên cứu sản phẩm nhiệt phân nhanh vỏ cà phê và xenlulo, lignin tách từ vỏ cà phê

Trần Ngọc Thắng^{1,2*}, Lê Thị Thanh Hương¹, Hồ Sơn Lâm³

¹Trường Đại học Công nghiệp TP Hồ Chí Minh

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng

Ngày nhận bài 18/10/2016, ngày chuyển phản biện 20/10/2016, ngày nhận phản biện 18/11/2016, ngày chấp nhận đăng 22/11/2016

Bài báo mô tả cấu trúc sản phẩm nhiệt phân của: vỏ cà phê và xenlulo, lignin tách ra từ vỏ cà phê. Các cấu tử trong sản phẩm được phân loại thành 6 nhóm: khí tổng hợp, hydrocarbon, hợp chất chứa oxy, hợp chất chứa ni tơ, nước, than. Cơ chế hình thành các sản phẩm này cũng được đề cập, phân tích dựa trên cấu trúc của nguyên liệu nhiệt phân.

Từ khóa: dầu sinh học, lignin, nhiệt phân, vỏ cà phê, xenlulo.

Chỉ số phân loại 2.4

A research on fast pyrolysis products of cellulose, lignin obtained from coffee husk

Summary

This paper focuses on the pyrolysis product's structure of coffee husk and parted components of coffee husk: cellulose, lignin. The product's chemical constituents are classified into six groups: synthetic gas, hydrocarbons, oxygen contained compounds, nitrogen contained compounds, water, and char, and these products' formation pathways are also mentioned, analyzed based on the structure of starting materials.

Keywords: bio-oil, cellulose, coffee husks, lignin, pyrolysis.

Classification number 2.4

Đặt vấn đề

Cuộc cách mạng công nghiệp đầu thế kỷ XXI tại Mỹ và châu Âu cũng chính là khởi điểm của cuộc cách mạng năng lượng. Khởi đầu là việc khai thác các nguồn năng lượng đầy sức mạnh, giải phóng con người khỏi sự lệ thuộc vào năng lượng cơ bắp đơn thuần, và cho đến nay than, dầu, khí thiên nhiên đã trở nên không thể thiếu trong các ngành công nghiệp và đời sống con người. Tuy nhiên, đặc điểm chung của những nhiên liệu này là không thể tái tạo. Điều đó đặt ra câu hỏi là xã hội sẽ như thế nào nếu như nguồn nhiên liệu hóa thạch trở nên cạn kiệt?

Việc tìm ra những nhiên liệu mới có tính chất gần giống nhiên liệu hóa thạch là một giải pháp hợp lý nhất và có thể coi là một cuộc cách mạng ngược của thế kỷ XXI, giảm sự phụ thuộc vào nhiên liệu truyền thống này. Dầu sinh học thu được từ quá trình nhiệt phân sinh khối được xem như là nhiên liệu thay thế tiềm năng nhất do đi từ nguồn nguyên liệu phong phú, dồi dào [1]. Đã có rất nhiều công trình nghiên cứu nhằm tìm ra phương pháp tối ưu cho sản phẩm này được công bố trên thế giới [2-5]. Tuy nhiên, khả năng ứng dụng vào thực tế sản xuất của một nguồn nhiên liệu mới phụ thuộc rất nhiều vào tính chất, thành phần của nó. Mỗi nguồn sinh khối khác nhau sẽ cho ra một loại dầu sinh học khác nhau.

Với đặc thù nền kinh tế truyền thống sản xuất nông nghiệp, Việt Nam là nước xuất khẩu gạo và cà phê lớn

*Tác giả liên hệ: Tel: 0983175684; Email: thangcnhh@gmail.com

thứ 2 trên thế giới [6], đi kèm với đó là lượng phế phụ phẩm nông nghiệp dồi dào, do đó việc tận dụng các phế phụ phẩm nông nghiệp này để sản xuất nhiên liệu, năng lượng đang là hướng đi tiềm năng, giúp giải quyết vấn đề môi trường cũng như bổ sung một nguồn năng lượng mới, đặc biệt là việc sử dụng vỏ cà phê và vỏ trấu [7]. Do vậy, việc nghiên cứu thành phần và cơ chế tạo thành sản phẩm là bước đi quan trọng để hiện thực hóa nhiệm vụ tạo ra nguồn nhiên liệu thay thế này.

Thực nghiệm

Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất được sử dụng là hóa chất tinh khiết dùng cho tổng hợp, phân tích trong phòng thí nghiệm: etanol (99,8%, Sigma-Aldrich), natri sunphat khan (Trung Quốc), nước sử dụng trong thí nghiệm là nước đã qua một lần chưng cất.

Nguyên liệu trong nghiên cứu này được lấy ở huyện Di Linh, tỉnh Lâm Đồng. Vỏ cà phê sau khi thu gom từ hòng xả của máy xay xát sẽ được loại ẩm bằng cách đặt trong tủ sấy ở nhiệt độ 110°C cho đến khi khối lượng không thay đổi. Nguyên liệu này tiếp tục được đem nghiền bằng máy nghiền dao với kích thước lỗ sàng 1 mm [7].

Các phương pháp phân tích sử dụng gồm: việc phân tích thành phần sản phẩm lỏng, khí được thực hiện trên máy sắc ký khối phổ GC-MS Agilent 6890-5973 sử dụng cột mao quản phân cực 122-1334 DB624 (30 m x 0,25 mm). Đối với pha khí, ngoài việc phân tích thành phần hợp chất hữu cơ (HCHC), hàm lượng H_2 , CO , CH_4 cũng được xác định bằng máy GC-MS Agilent 6890-5973 nhưng sử dụng cột MS-5A và đầu dò TCD.

Hàm lượng nước trong sản phẩm lỏng được phân tích theo phương pháp chuẩn độ thể tích trên máy Karl Fischer 803 Titrino Plus (Metrohm - Thụy Sĩ). Thành phần nguyên tố của nguyên liệu và sản phẩm than được phân tích tại Trung tâm Phân tích phân loại hàng hóa xuất nhập khẩu chi nhánh TP Hồ Chí Minh.

Nguyên liệu xenlulo, lignin sau khi phân tách từ vỏ cà phê được kiểm chứng bằng phương pháp phân tích FT-IR thực hiện trên máy FT-IR của hãng Thermo Electron Corporation.

Thành phần nguyên liệu

Thành phần xenlulo: thành phần xenlulo trong vỏ cà phê được xác định bằng phương pháp Kurschner - Hanack và Updegraff [8], cơ sở của phương pháp là dựa vào tính chất không tan trong nước và tính trở đối với dung dịch axit, bazơ loãng của xenlulo.

Bã vỏ cà phê sau khi đã loại bỏ các HCHC với thành phần chủ yếu gồm xenlulo, hemi xenlulo, lignin và tro được thủy giải trong dung dịch axit axetic và axit nitric để lại thành phần xenlulo không tan. Từ đó ta có thể xác định hàm lượng xenlulo trong vỏ cà phê. Phương pháp này cũng được sử dụng để tách xenlulo làm nguyên liệu cho những nghiên cứu tiếp theo.

Thành phần lignin: hàm lượng lignin trong vỏ cà phê được xác định theo phương pháp Klason (GT/T 2677.8-94) [9]. Theo đó, vỏ cà phê sau khi đã loại các HCHC sẽ được chiết tách bằng dung dịch H_2SO_4 72%. Hỗn hợp được ngâm khuấy trộn ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ, sau đó được pha loãng thành dung dịch axit 4% bằng nước cất và phản ứng trong 4 giờ ở nhiệt độ sôi của dung dịch, lignin không tan sẽ được lọc rửa cho đến khi pH đạt 7 thì sẽ được cân và xác định hiệu suất.

Tro: hàm lượng tro trong vỏ cà phê được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D1762-84 [10]. Trong đó, mẫu vỏ cà phê được đốt trong tủ nung ở 750°C để phân hủy các thành phần hữu cơ, phần còn lại là lượng tro trong vỏ cà phê.

Độ ẩm của nguyên liệu: độ ẩm của vỏ cà phê nguyên liệu ban đầu được xác định theo phương pháp sấy khô TCVN 1867:2001 [11]. Mẫu được sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ $105 \pm 2^\circ C$ cho đến khi khối lượng không thay đổi. Khi đó, độ giảm khối lượng của mẫu chính là độ ẩm của nguyên liệu.

Quy trình nhiệt phân

Thiết bị nhiệt phân là ống inox hình trụ có đường kính 60, dài 200 mm với đáy hình nón, phần đặt trong lò gia nhiệt dài 100 mm có kết nối với bộ phận điều khiển nhiệt độ PID. Bộ phận ngưng tụ dạng ống với lòng ống được làm mát bằng hỗn hợp đá, muối NaCl. Khí mang (N_2) qua bộ phận điều khiển lưu lượng trước khi đi vào thiết bị nhiệt phân theo hướng từ dưới lên. Bộ phận nạp liệu liên tục được dẫn động bởi mô tơ công suất 60 W với tốc độ quay được điều khiển để có thể thay đổi vận tốc nạp liệu theo yêu cầu.



Hình 1: sơ đồ nhiệt phân

Điều kiện nhiệt phân nhanh không xúc tác căn cứ vào kết quả nghiên cứu tối ưu hóa thực nghiệm với giá trị tối ưu (tại $H = 36,59\%$). Trong đó, nhiệt độ 450°C , lưu lượng khí mang 4 lít/phút, kích thước nguyên liệu 1 mm, thời gian lưu 4,2 giây [7].

Sản phẩm khí thoát ra từ quá trình nhiệt phân được lấy gián đoạn bằng bộ lấy khí nhằm ngăn chặn sự xâm nhập của không khí bên ngoài và phân tích thành phần bằng máy GC-MS.

Sản phẩm lỏng thu được sau quá trình ngưng tụ được phân tích hàm lượng nước trước khi tiến hành loại nước bằng Na_2SO_4 khan, sau đó phân tích thành phần chất lỏng bằng máy GC-MS theo phương pháp phân tích của D.K. Shen và cs [12]. Than của quá trình nhiệt phân được xác định thành phần nguyên tố trên máy Horiba EMGA 930.

Kết quả và thảo luận

Thành phần nguyên liệu

Thành phần các chất trong vỏ cà phê được thể hiện trong bảng 1.

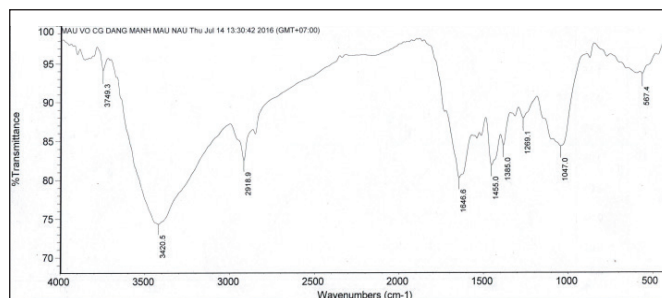
Bảng 1: thành phần vỏ cà phê

STT	Thành phần ligno - xenlulo	Hàm lượng (%)
1	Độ ẩm	8,00
2	Các HCHC chiết xuất	5,20
3	Xenlulo	27,00
4	Hemi-xenlulo	25,30 ^(*)
5	Lignin	26,46
6	Tro	8,04
	Tổng	100

Ghi chú: (*): hàm lượng hemi-xenlulo được tính toán dựa trên số liệu đã biết của các thành phần còn lại

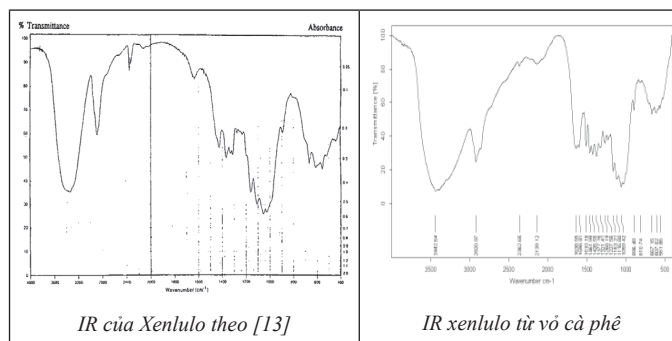
Xenlulo và lignin cô lập từ vỏ cà phê được phân tích phổ hồng ngoại IR. Kết quả IR của vỏ cà phê trước

khí phân tách thành các thành phần riêng biệt được thể hiện trong hình 2.



Hình 2: phổ IR của vỏ cà phê sau khi đã loại các HCHC

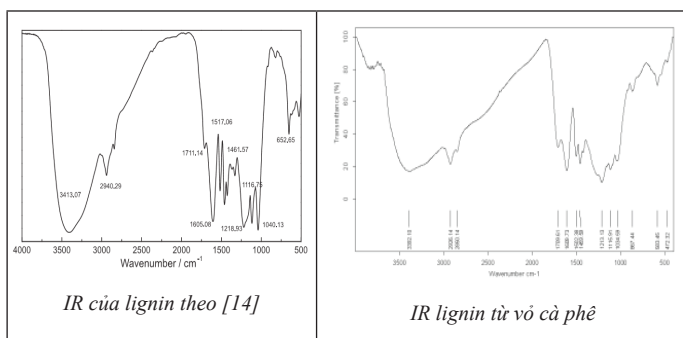
Kết quả IR của mẫu xenlulo tổng hợp ở phòng thí nghiệm (hình 3) cho thấy, hấp thụ ở số sóng 3.442 cm^{-1} thể hiện dao động của nhóm O-H, hấp thụ ở 2.920 cm^{-1} thể hiện dao động giãn C-H nhóm methylene và methyl. Trong vùng đặc trưng, dao động của methylene và nhóm methyl (dao động uốn và kéo cắt) được biểu diễn bởi hấp thụ 1.462 cm^{-1} và 1.426 cm^{-1} , hấp thụ ở số sóng 896 cm^{-1} mô tả dao động của liên kết C-O-C ở cầu nối $\beta(1-4)$ glycosidic đặc trưng trong phân tử xenlulo. Ngoài ra dao động của liên kết C-O-C trong kết cấu của pyrano cũng được biểu diễn bởi hấp thụ 1.163 cm^{-1} và 1.059 cm^{-1} . Từ đó ta có thể thấy mẫu tổng hợp mang đầy đủ đặc trưng của xenlulo.



Hình 3: phổ IR của xenlulo từ vỏ cà phê

Với lignin, pic hấp thụ ở 1.609 cm^{-1} và 1.502 cm^{-1} mô tả cho dao động dẫn của nối đôi $\text{C}=\text{C}$ trong khung benzen. Hấp thụ ở 3.392 cm^{-1} biểu diễn cho nhóm OH, mũi hấp thụ ở 2.926 cm^{-1} thể hiện dao động giãn C-H nhóm methylene và methyl, hấp thụ ở số sóng 2.850 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm methoxy gắn liền với vòng thơm, hấp thụ 1.709 cm^{-1} là mô tả dao động $\text{C}=\text{O}$ trong aldehyde hoặc keton, carbonyl. Trong vùng đặc trưng, dao động của methylene và nhóm methyl (dao động uốn và kéo cắt) được biểu diễn bởi hấp thụ 1.459 cm^{-1} và 1.425 cm^{-1} , dao động của C-H trong vòng benzen thể hiện ở hấp thụ số sóng 867 cm^{-1} . Liên kết C-O

trong cấu trúc phenol thể hiện ở bước hấp thụ 1.213 cm^{-1} (hình 4).



Hình 4: phổ IR của lignin từ vỏ cà phê

Nhiệt phân từng thành phần của vỏ cà phê

Kết quả nghiên cứu nhiệt phân vỏ cà phê, xenlulo, lignin tách từ vỏ cà phê được tổng hợp trong bảng 2.

Bảng 2: cơ cấu sản phẩm nhiệt phân không xúc tác

Nguyên liệu ban đầu		Xenlulo tách từ vỏ cà phê	Lignin tách từ vỏ cà phê	Vỏ cà phê đã loại HCHC
STT	Sản phẩm	% Khối lượng	% Khối lượng	% Khối lượng
1	(H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄)	20,33	15,20	21,63
2	Hydrocarbon	12,47	4,16	8,50
3	HCHC chứa ni tơ	3,30	3,50	5,59
4	HCHC chứa oxy	20,61	33,48	10,62
5	H ₂ O	25,09	28,86	19,56
6	Than	18,20	14,80	34,10
Tổng		100	100	100

Sản phẩm thể hiện trong bảng 2 cho thấy, sự phù hợp giữa các thành phần với nguyên liệu đầu vào. Tỷ lệ tạo thành khí tổng hợp của cả 3 loại nguyên liệu tương đối cân bằng, chứng tỏ cơ chế phản ứng gốc mạch hoạt động một cách thống nhất và tương đồng, không phụ thuộc nhiều vào nguồn gốc nguyên liệu. Giá trị này ở lignin có giảm hơn vì bản chất cấu trúc của nó có đặc thù riêng, được giới thiệu ở phần sau đây:

Tỷ lệ hydrocarbon giữa xenlulo, lignin và vỏ cà phê có sự khác biệt rõ. Trong khi xenlulo cho hàm lượng hydrocarbon là 12,47% thì lignin chỉ dưới 5,00%.

Tỷ lệ HCHC chứa oxy của lignin đạt 33,48% so với 20,61% và 10,61% của xenlulo và vỏ cà phê tương ứng, phù hợp với cơ chế cắt mạch của các nguyên liệu này.

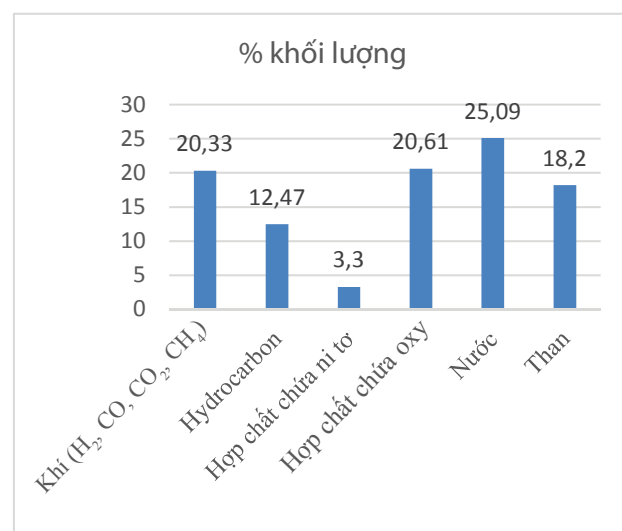
Các hợp chất chứa ni tơ chủ yếu nằm trong cấu trúc của vỏ cà phê, nên hợp chất chứa ni tơ trong sản phẩm nhiệt phân xenlulo và lignin là kết quả của sự phân tách không hoàn toàn nguyên liệu.

Sự hình thành nước trong sản phẩm là quá trình kết hợp giữa gốc tự do H[•] và HO[•] cộng với lượng nước trong nguyên liệu (khoảng 8,00%).

Than tạo thành sau phản ứng của vỏ cà phê nhiều nhất và chiếm khoảng 34% vì quá trình polyme hóa xảy ra trong phản ứng nhiệt phân. Mặt khác, trong vỏ có một lượng nhựa và polyme tự nhiên nên hàm lượng than của nguyên liệu này cao hơn so với xenlulo và lignin tách ra từ nó.

Cơ cấu, cơ chế hình thành sản phẩm từ những nguyên liệu khác nhau được thể hiện như sau:

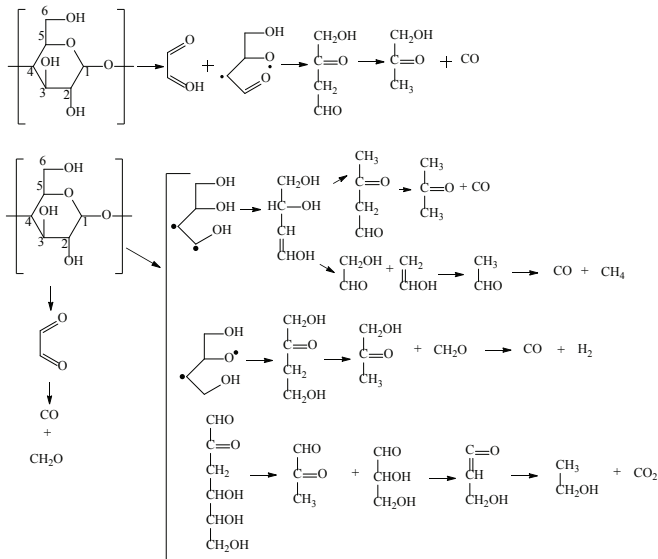
Nhiệt phân xenlulo: kết quả phân bố sản phẩm của quá trình nhiệt phân xenlulo tách từ vỏ cà phê được thể hiện trên hình 5.



Hình 5: cấu trúc sản phẩm khi nhiệt phân xenlulo

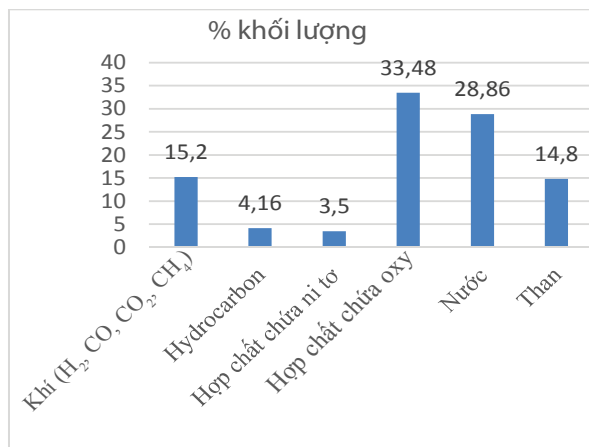
Hàm lượng nước chiếm 25,1% trong tổng sản phẩm có thể được giải thích do xenlulo được cấu tạo từ các mắt xích β -D-Glucose liên kết với nhau bằng liên kết 1.4 glucocid. Với thành phần oxy chiếm 46,25% trong thành phần nguyên liệu và đa phần ở dạng nhóm chức -OH nên quá trình dehydrate diễn ra mạnh mẽ.

Tỷ lệ và sự hình thành các sản phẩm khi nhiệt phân xenlulo có thể giải thích bởi cấu trúc của mạch xenlulo-hemixenulo tạo thuận lợi cho việc cắt mạch C₆ để tạo thành các gốc tự do $\cdot\text{CH}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{CO}\dots$ Các gốc tự do này nhanh chóng tái cấu trúc để tạo thành các sản phẩm như CH₄, H₂O, H₂, CO và CO₂. Quá trình cắt mạch có thể được biểu diễn theo hình 6.



Hình 6: cơ chế hình thành sản phẩm của quá trình nhiệt phân xenlulo

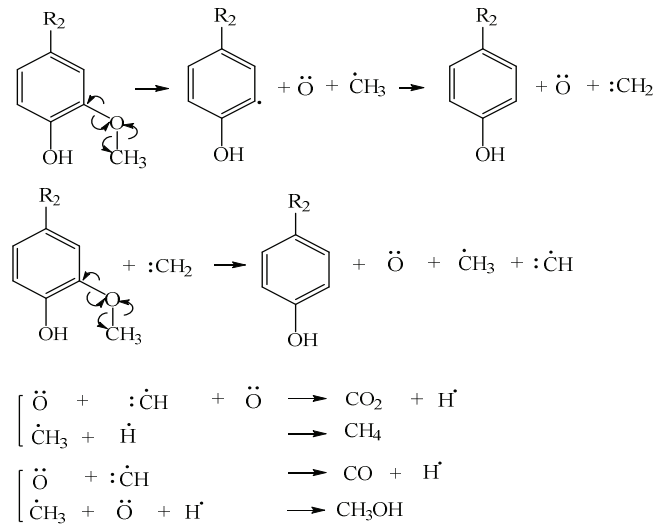
Nhiệt phân lignin: kết quả phân bố sản phẩm của quá trình nhiệt phân lignin tách ra từ vỏ cà phê được thể hiện trong hình 7.



Hình 7: cấu trúc sản phẩm khi nhiệt phân lignin

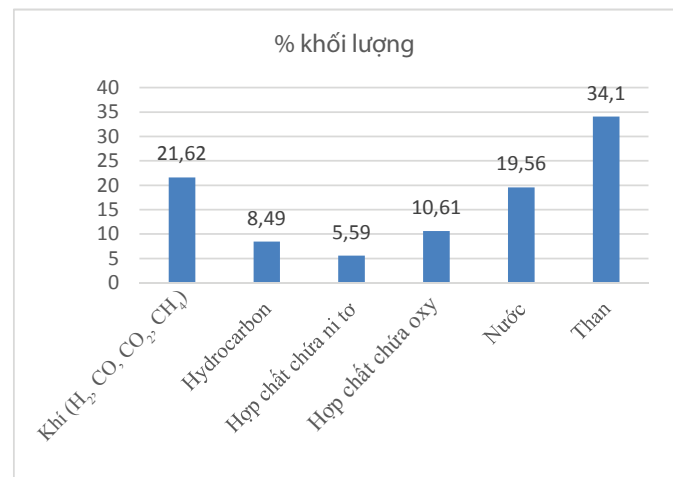
Cấu trúc của lignin chủ yếu là hydrocarbon có nhân benzen được kết nối với nhau theo nhiều dạng liên kết, các phân tử, đơn vị trong lignin cũng không đồng nhất mà bao gồm nhiều loại như: synapylancol, spirodienone, coniferylalcol, phenylcoumaran..., quá trình nhiệt phân các liên kết bị bẻ gãy tại các cầu nối

C-O tạo ra các tiền chất lignin alcohol và các sản phẩm nhẹ như formadehyde, metanol, metan... (hình 8).



Hình 8: cơ chế hình thành sản phẩm của quá trình nhiệt phân lignin

Nhiệt phân vỏ cà phê: kết quả phân bố sản phẩm của quá trình nhiệt phân vỏ cà phê thể hiện trong hình 9.



Hình 9: cấu trúc sản phẩm khi nhiệt phân vỏ cà phê

Vỏ cà phê là hỗn hợp của xenlulo-hemixenlulo và lignin cộng thêm một lượng lớn nhựa và polyme nên cơ chế của quá trình nhiệt phân vỏ để hình thành các sản phẩm tương tự như cơ chế của lignin và xenlulo tách ra từ nó. Điểm khác biệt lớn nhất là sự hình thành than là sản phẩm polyme hóa của phản ứng nhiệt phân và polymer tự nhiên tồn tại trong chính nó.

Kết luận

Với mục đích nghiên cứu sử dụng vỏ cà phê để tạo giá trị gia tăng cho sản phẩm chủ lực của vùng

Tây Nguyên là cây cà phê, trong công trình này chúng tôi đã tách xenlulo và lignin từ vỏ cà phê và sử dụng phương pháp nhiệt phân nhanh không xúc tác để khảo sát cơ cấu sản phẩm hình thành sau phản ứng và so sánh với kết quả nhiệt phân vỏ cà phê để từ đó xây dựng quy trình chế biến vỏ cà phê. Kết quả nghiên cứu cho thấy:

Sự hình thành các sản phẩm khi nhiệt phân không xúc tác xenlulo, lignin tách từ vỏ cà phê hoàn toàn phù hợp về cơ chế và cấu trúc sản phẩm của các công trình nghiên cứu đã công bố về nhiệt phân nhanh xenlulo và lignin sạch.

Một lượng lớn khí tổng hợp (H_2 , CO, CO_2 , CH_4) hình thành trong quá trình nhiệt phân nhanh vỏ cà phê cũng như xenlulo và lignin tách ra từ nó, chứng tỏ quá trình này cũng tuân theo cơ chế gốc mạch như nhiệt phân hydrocacbon trong hóa dầu.

Vỏ cà phê với độ ẩm 8% có thể thực hiện phản ứng nhiệt phân nhanh không xúc tác ở nhiệt độ 450°C, lưu lượng khí mang 4 lít/phút, kích thước nguyên liệu 1 mm, thời gian lưu 4,2 giây để nhận một số sản phẩm có giá trị như khí tổng hợp (21,62%), hydrocarbon (8,49%), các HCHC chứa oxy (10,61%) và than (34,10%).

Tài liệu tham khảo

[1] Dinesh Mohan, Charles U. Pittman, Philip H. Steele (2006), "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review", *Energy Fuels*, **20**, pp.848-889.

[2] T.A. Ngo, Jinsoo Kim, Seung-Soo Kim (2013), "Fast pyrolysis of palm kernel cake using a fluidized bed reactor: Design of experiment and characteristics of bio-oil", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19(1)**, pp.137-143.

[3] D.A. Granadosa, F. Chejne, P. Basub (2016), "A two dimensional model for torrefaction of large biomass particles", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **120**, pp.1-14.

[4] Maider Amutio, Gartzzen Lopez, Jon Alvarez, Rui Moreira, Gustavo Duarte, Joao Nunes, Martin Olazar, Javier Bilbao (2013), "Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the BioREFINA-Ter project", *Bioresource Technology*, **129**, pp.512-518.

[5] Somsak Sirijanusorn, Keartisaak Sriprateep, Adisak Pittiya (2013), "Pyrolysis of cassava rhizome in a counter-rotating twin screw reactor unit", *Bioresource Technology*, **139**, pp.343-348.

[6] Tổng cục Thống kê, *Niên giám thống kê 2014*.

[7] Trần Ngọc Thắng, Lê Thị Thanh Hương, Hồ Sơn Lâm (2015), "Nghiên cứu quá trình nhiệt phân vỏ hạt cà phê Lâm Đồng để nhận dầu sinh học", *Tạp chí Hóa học*, **53(4e3)**, tr.40-43.

[8] D.M. Updegraff (1969), "Semimicro determination of cellulose in biological materials", *Anal Biochem*, **32(3)**, pp.420.

[9] Shen Yao, Guofen Wu, Mian Xing, Shuke Zhou, Junwen Pu (2010), "Determination of lignin content in acacia spp. Using near-infrared reflectance spectroscopy", *Bioresources*, **5(2)**, pp.556-562.

[10] ASTM D 1762-84 (1990), *Standard method for chemical analysis of wood charcoal*, reapproved.

[11] TCVN 1867:2001, *Giấy và các tông - xác định độ ẩm - phương pháp sấy khô*.

[12] D.K. Shen, S. Gu (2009) "The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products", *Bioresource Technology*, **100(24)**, pp.6496-6504.

[13] C.Y. Liang, R. Marchessault (1959), "Infrared spectra of crystalline polysaccharides II. Native xenlulos in the region from 640 to 1700 cm^{-1} ", *Journal of Polymer Science*, **39(135)**, pp.269-278.

[14] L. Zhili, G. Yuanyuan (2011), "Extraction of lignin from sugar cane bagasse and its modification into a high performance dispersant for pesticide formulations", *Journal of Brazilian Chemical society*, **22(10)**, pp.1827-1840.