

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH THU NHẬN DẦU THÔ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ÉP VÀ TRÍCH LY TỪ HẠT CÂY CAO SU NAM BỘ

Trần Bích Lam⁽¹⁾, Lê Xuân Hải⁽¹⁾, Nguyễn Thị Triều My⁽¹⁾, Lâm Quốc Trình⁽²⁾

(1) Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM

(2) Trường Cao đẳng Công nghiệp Cao su Bình Phước

(Bài nhận ngày 10 tháng 05 năm 2011, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 01 tháng 11 năm 2011)

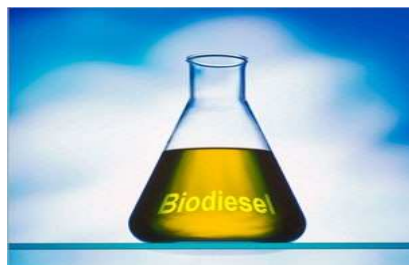
TÓM TẮT: Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu quá trình thu nhận dầu hạt cao su bằng các phương pháp ép cơ học, trích ly để tạo ra nguyên liệu đủ điều kiện sử dụng cho quá trình sản xuất biodiesel bằng phương pháp chuyển vị ester.

Từ khóa: thu nhận dầu hạt cao su, phương pháp ép cơ học.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Cây cao su có tên khoa học là *Hévéa brasiliensis* thuộc họ *Euphorbiaceae* (họ Thầu Dầu) gồm rất nhiều cây có múi dưới dạng cây đại mộc, cây bụi nhỏ và cây cỏ sống ở vùng

nhật đới và ôn đới. Về phương diện thực vật học, đặc điểm chung của họ *Euphorbiaceae* là có hoa đơn tính, quả gồm có ba nang, khi chín tự động nứt để tung hạt ra ngoài.



Cây cao su trưởng thành (6 –7 năm tuổi trở lên) hàng năm cho khối lượng hạt từ 200–300 kg/ha. Có những tài liệu còn cho biết năng suất hạt của một số loại cây cao su có thể đạt tới 500 kg/ha.năm [10]. Mỗi năm hạt cao su rụng 2

lần: vụ chính từ tháng 7 – 9 dương lịch và vụ phụ vào tháng 10 – 11 dương lịch. Theo số liệu thống kê của Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn, năm 2009 tổng diện tích cây cao su đạt 674.200 ha, tập trung chủ yếu ở vùng Đông

Nam Bộ (64%). Năm 2010 tổng diện tích cao su cả nước sẽ đạt mức 715.000 ha, và tới năm 2020 sẽ là 1.000.000 ha. Như vậy, ước tính tới năm 2020 nước ta có thể tận thu được 300.000 – 400.000 tấn hạt và tương ứng là 60.000 – 80.000 tấn dầu cao su mỗi năm.

Năm 2008, tại Việt Nam cây cao su đã được công nhận là cây đa mục đích theo quyết định số 2855/QĐ/BNN – KHCV của Bộ Nông Nghiệp và Phát triển nông thôn công bố ngày 17/9/2008. Theo đó, cây cao su có thể sử dụng cho cả mục đích nông nghiệp lẫn lâm nghiệp. Ngoài hai sản phẩm chính là mủ và gỗ cao su cho giá trị kinh tế cao thì nhân hạt cao su chứa hàm lượng dầu khá cao (trên 40%), nếu biết tận dụng khai thác và sử dụng thì sẽ đem lại giá trị kinh tế đáng kể.

Dầu hạt cao su được sử dụng trong các lĩnh vực sản xuất sơn, vecni, xà phòng, chất thuộc da, chất bôi trơn, keo dán gỗ... Đặc biệt, dầu cao su hiện đang được đánh giá là nguồn nguyên liệu tiềm năng cho lĩnh vực nhiên liệu sinh học dưới tên gọi là Biodiesel Fuel (BDF). Đây là loại nhiên liệu thân thiện với môi trường và được chế biến từ nguồn nguyên liệu tái tạo được. Trong vòng một thập kỷ vừa qua BDF đã xâm nhập ngày càng rõ nét hơn trên thị trường nhiên liệu thế giới. Theo báo cáo của IFQCC “Global Biofuels Center” trước năm 2004 có khoảng 50 nước và vùng lãnh thổ đã bắt đầu nghiên cứu, sản xuất và ứng dụng loại nhiên liệu có nguồn gốc sinh học này [1,2].

Ở Việt Nam, những nghiên cứu công nghệ sản xuất biodiesel bắt đầu được triển khai từ khoảng hơn hai chục năm trước đây. Bên cạnh

những thành công đã đạt được, kỳ vọng phát triển Biodiesel ở Việt Nam còn đang phải đối mặt với những thách thức lớn. Trong đó, trước hết và chủ yếu là câu hỏi về tìm kiếm những nguồn nguyên liệu tiềm năng, bền vững để đảm bảo hiệu quả thực cho sản xuất biodiesel. Với thực tế Việt Nam đang có một diện tích trồng cao su sẽ đạt tới triệu ha sau 2020 và hạt cao su chỉ là sản phẩm phụ nhưng lại chứa một lượng dầu béo đáng kể không ăn được, dầu cao su được đánh giá như một nguồn tài nguyên thiên nhiên đủ điều kiện tham gia vào nhóm cung cấp dầu béo thực vật làm nguyên liệu để phát triển biodiesel của nước ta. Do vậy, dầu hạt cao su đang được quan tâm nghiên cứu một cách toàn diện hơn ở nước ta cũng như ở những nước có diện tích canh tác cao su lớn [1, 2, 5-9, 11].

Trong khuôn khổ các Chương trình mục tiêu quốc gia về nhiên liệu sinh học giai đoạn 2007-2020, Chương trình năng lượng tái tạo và tiết kiệm năng lượng, bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu quá trình tận thu dầu hạt cao su bằng các phương pháp ép cơ khí, phương pháp trích ly để tạo ra nguyên liệu đủ điều kiện sử dụng cho quá trình sản xuất biodiesel bằng phương pháp chuyển vị ester.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu được sử dụng trong quá trình nghiên cứu là hạt cao su được thu mua từ các tỉnh Bình Thuận, Đồng Nai và Bình Phước (ký hiệu là các nhóm hạt A, B, C tương ứng).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp công nghệ

Quá trình lấy dầu từ hạt được thực hiện theo quy trình và thiết bị quy mô phòng thí nghiệm (sơ đồ hình 1). Hạt cao su được đập vỡ để tách lấy nhân đem nghiền để được nhóm hạt có kích thước vào khoảng từ 0.5 mm tới 1 mm (gọi một cách quy ước là bột nhân hạt).

Trong quy trình ép, bột nhân hạt được chưng sấy qua hai giai đoạn: làm ẩm bằng hơi nước sôi trong thời gian 30 phút, sấy trong tủ sấy ở 70 – 80°C. Bột nhân hạt sau giai đoạn này được ép bằng máy ép trực vít có đường kính lỗ thoát bã: 4 mm, tốc độ quay của trục vít: 32 vòng/phút. Bánh dầu thu được sau quá trình ép được nghiền lại, sấy và trích ly để tận thu dầu còn trong bã. Để lắng dầu trong khoảng 60 phút, sau đó cho qua lọc thô để tách bỏ hoàn toàn cặn thô còn lại sau quá trình lắng.

Trong quy trình trích ly, bột nhân hạt sau khi sấy khô được đưa vào hệ thống trích ly Soxhlet của phòng thí nghiệm hóa sinh. Dung môi sử dụng trong quá trình trích ly là diethyl ether. Sau quá trình trích ly, tiến hành cô quay chân

không để loại bỏ dung môi trong dầu và thu hồi dung môi để tái sử dụng cho lần trích ly sau.

Sử dụng máy ly tâm để tách bỏ cặn mịn, loại một phần nước có trong dầu, làm cho dầu có màu sáng hơn và chất lượng ổn định hơn.

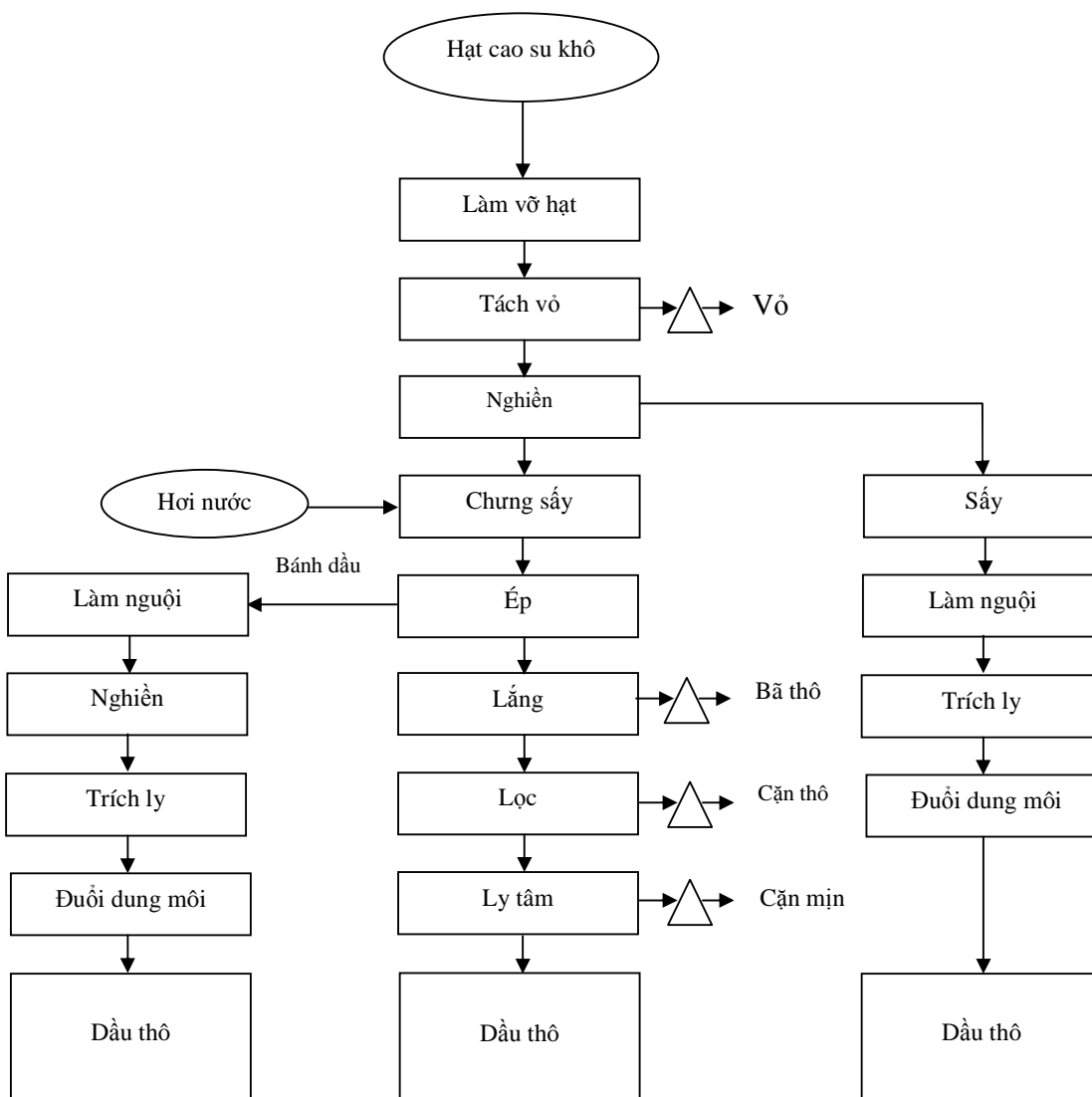
Quá trình chuyển hóa dầu cao su thành biodiesel được mô tả chi tiết hơn trong mục 3.6.

2.2.2. Phương pháp hóa học

Các chỉ số tính chất của dầu hạt cao su được xác định theo các phương pháp được quy định trong TCVN 6127:1996 (đối với chỉ số axit AV), TCVN 6126:1996 (đối với chỉ số xà phòng hóa SV), TCVN 6122:1996 (đối với chỉ số Iod IV), TCVN 6021:1996; ISO 3960:1997 (đối với chỉ số peroxit PV),

2.2.3. Phương pháp sắc ký

Sử dụng phương pháp sắc ký khí (GC – ISO/CD 5509:94) để xác định định tính và định lượng thành phần axit béo của dầu cao su thu được.



Hình 1. Quy trình thu nhận dầu từ hạt cây cao su

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các kết quả nghiên cứu tính chất của hạt cao su

Độ ẩm của hạt cao su và của nhân hạt được xác định nhờ thiết bị sấy thí nghiệm hồng ngoại IR35. Từ kết quả thực nghiệm thu được (bảng 3.1) có thể thấy rằng độ ẩm trung bình của hạt

cao su và độ ẩm trung bình của nhân hạt cao su chỉ chênh lệch với nhau ở mức không đáng kể (khoảng 1 – 2%). Thông thường khi mới rụng, hạt có thể có độ ẩm tới 36 – 38% [11]. Sự khác biệt về giá trị độ ẩm của các nhóm hạt A, B, C chứng tỏ rằng các nhóm hạt này đã trải qua quá trình bảo quản hạt khác nhau sau thu hoạch.

Lưu ý rằng ở độ ẩm cao các enzyme có trong thành phần hạt sẽ xúc tiến quá trình thủy phân làm cho dầu hạt cao su sẽ xuống cấp nhanh chóng: chỉ số axit tăng lên rất nhanh và dầu cao su bị chuyển từ màu vàng trong sang màu nâu tối.

Tỷ lệ khối lượng giữa nhân và hạt của hạt cao su được xác định vào khoảng từ 46 % tới

53 % phù hợp với các dữ liệu đã được công bố [5,9]. Hàm lượng dầu trong mẫu hạt cao su Đồng Nai đạt 41,4%, trong khi đó hàm lượng dầu ở các mẫu hạt cao su Bình Thuận và Bình Phước đạt mức trên 48 %. Tính theo hạt khô hàm lượng dầu trong hạt cao su Bình Thuận đạt 22,12%, hạt cao su Bình Phước đạt 26,1%.

Bảng 3.1. Một số thông số đặc trưng của hạt cao su

Tính chất	Hạt A	Hạt B	Hạt C
Độ ẩm hạt	16.14%	32.56%	21.49%
Độ ẩm nhân hạt	16.30%	32.8%	21.89%
Tỷ lệ khối lượng nhân/hạt	46.03%	-	53.05%
Hàm lượng lipid tổng/thành phần chất khô nhân hạt	48.06%	41.40%	48.79%

Những kết quả này khẳng định rằng tỷ lệ dầu có trong hạt cao su Nam Bộ khá cao. Tuy nhiên, tại những cơ sở thu gom chế biến dầu điển hình của Bình Phước như công ty Hòa Phước, hiệu quả thu dầu cao nhất mới đạt ở mức 12-13%. Như vậy hạt cao su sẽ là một nguồn cung cấp nguyên liệu dầu béo tiềm năng nếu được đầu tư thỏa đáng cho tất cả các công đoạn thu hoạch, bảo quản, xử lý chế biến.

3.2. Nghiên cứu ép và trích ly dầu từ hạt cao su

3.2.1. Chế độ ép thích hợp

Hạt cao su sau khi được nghiền thô, chung, sấy đến các độ ẩm khác nhau và được đưa vào máy ép trục vít IBG Monforts Oekotec (Type: CA – 59G). Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng với độ ẩm 5-7% nhân hạt khá dai, dầu khó tách

khỏi phần nhân hạt, quá trình ép đạt hiệu quả thấp. Tăng độ ẩm của nhân hạt nghiền hiệu quả ép được cải thiện và ở độ ẩm khoảng 12-12.5% đạt mức tốt nhất với 7.3-7.5 kg nhân hạt cho được khoảng 1 lít dầu. Vượt qua ngưỡng độ ẩm này hiệu quả ép dầu lại giảm đi do hiện tượng trơn trượt làm cho khối nhân hạt bị quay theo trục ép. Khi độ ẩm vượt quá ngưỡng 15-16% quá trình ép hầu như không còn tác dụng.

Hiệu quả quá trình ép cũng phụ thuộc vào đường kính lỗ tháo bã. Đã tiến hành thí nghiệm với các mặt bích tháo bã có các đường kính lỗ 3 – 5mm. Với đường kính 3mm bã thoát ra rất chậm (năng suất nhập liệu quá thấp). Trong khi đó với đường kính 5mm bã ra rất nhanh nhưng hiệu quả ép thấp, thu được rất ít dầu. Thực nghiệm chứng tỏ rằng với thiết bị ép IBG (Type: CA – 59G) đường kính lỗ tháo

bã 4mm là kích thước thích hợp nhất để tiến hành quá trình ép dầu từ nhân hạt cao su nghiền.

Trục ép của thiết bị ép trục vít làm việc với các tốc độ quay ứng với chế độ quy ước từ số 1 đến số 4. Từ quá trình thí nghiệm trên máy ép này đã xác định được chế độ quay số 2.5 ứng với tốc độ quay khoảng 32 vòng/phút cho đáp ứng khả quan nhất về năng suất nhập liệu và hiệu quả thu hồi dầu.

Tỷ lệ dầu thu được sau khi ép là 10 – 12% so với khối lượng bột nhân hạt. So sánh với kết quả công bố về hiệu suất ép hạt jatropha bằng máy ép 6YL58A-China (đạt 85% tổng lượng dầu có trong hạt) [3], hiệu suất thu hồi dầu bằng thiết bị ép trục vít IBG khá thấp và lượng dầu còn lại trong bã là khá lớn (chiếm khoảng 35% so với khối lượng bã). Do vậy cần phải trang bị bộ trục vít, bộ phụ tùng khác thích hợp hơn cho thiết bị ép IBG. Tuy nhiên với mọi quy trình khai thác dầu bằng các thiết bị ép cơ học thuần túy, việc tận thu dầu từ bánh dầu sau khi ép luôn là điều cần thiết phải được khảo sát đầy đủ.

3.2.2. Ảnh hưởng của chế độ trích ly

Quá trình trích ly được thực hiện khá hiệu quả đối với nhân hạt nghiền trích ly trực tiếp sau khi sấy cũng như đối với bã nhân thu hồi sau quá trình ép cơ học. Tốc độ trích ly càng nhanh khi kích thước bột nhân hạt càng mịn và nhiệt độ gia nhiệt cao. Kết quả thực nghiệm cho thấy, bộ Soxhlet có đèn gia nhiệt công suất 60W thời gian tuần hoàn của dung môi trong một chu kỳ là 45 – 50 phút. Trong khi đó với đèn gia nhiệt công suất 100W thời gian tuần

hoàn giảm xuống còn 30 phút. Như vậy, khi tăng nhiệt độ, độ nhớt của dầu trong nguyên liệu giảm quá trình khuếch tán dầu từ nhân hạt nghiền vào dung môi được tăng cường làm cho thời gian trích ly giảm đi. Ngoài ra nhiệt độ của nước làm lạnh cũng ảnh hưởng khá rõ tới chu kỳ hoàn lưu của dung môi. Khi được làm lạnh tốt, dung môi hoàn lưu nhanh hơn dẫn đến quá trình trích ly xảy ra nhanh hơn.

Với bộ Soxhlet quy mô phòng thí nghiệm, trong thời gian 8 giờ, sử dụng khoảng 1.3 – 1.4 lít dung môi có thể trích ly được 600g bột nhân hạt cao su. Lượng dầu thu được vào khoảng 41 – 49% tổng khối lượng chất khô của nhân.

Khảo sát quá trình trích ly bã dầu sau khi ép cho thấy hàm lượng dầu thu được từ bã khá cao (khoảng 40% tính trên hàm lượng bã khô). Với độ ẩm bã đo được trong khoảng 15% thì lượng dầu có trong bã sau khi ép vào khoảng 35%. Kết quả này phù hợp với hiệu suất ép dầu.

Như vậy, hiệu suất thu hồi dầu bằng phương pháp trích ly rất cao. Tuy nhiên phương pháp trích ly đòi hỏi phải sử dụng dung môi hữu cơ dễ bay hơi, thời gian trích ly lại kéo dài rất nhiều so với phương pháp ép. Những yếu tố này cần phải được tính toán kỹ lưỡng khi triển khai công đoạn khai thác dầu cao su ở quy mô công nghiệp.

3.3. Nghiên cứu tính chất của dầu thu được

Dầu cao su thu được sau khi ép có màu vàng cam nhưng hơi đục do còn lẫn các cặn bản trong quá trình ép và một số tạp chất có tính keo hòa tan trong dầu như: sáp, phospholipid, protein... Tuy nhiên, sau các quá trình lắng, lọc

thô, ly tâm thì dầu thô sạch hơn đồng thời màu cũng được cải thiện một phần. Quá trình ly tâm cũng giúp loại bỏ được một phần nước có trong dầu. So với dầu thu được bằng phương pháp ép

thì dầu trích ly sau khi đuổi dung môi trong hơn nhưng có màu sậm hơn.

Các chỉ số tính chất của dầu được trình bày trên các bảng 3.2.

Bảng 3.2.Tính chất của dầu hạt cao su thu được

Đại lượng	Giá trị						
	Dầu ép			Dầu trích ly			Dầu tham khảo
	Dầu A	Dầu B	Dầu C	Dầu A	Dầu B	Dầu C	Dầu cao su Nigeria
Chỉ số acid (mgKOH/g)	13.71	14.62	11.69	6.95	5.49	6.72	1.0
Chỉ số iode (gI ₂ /100g)	133.12	136.11	131.83	129.72	140.74	141.56	142.6
Chỉ số xà phòng hóa (mgKOH/g)	154.56	99.73	126.76	138.95	168.96	131.80	185.8
Chỉ số peroxide (mEq/kg)	2.30	2.43	1.83	11.87	5.60	4.59	1.0

Kết quả phân tích ở bảng 3.2 cho thấy dầu thu được có chỉ số iod khá cao (> 130) chứng tỏ dầu chứa một hàm lượng acid béo không bão hòa cao so với dầu cọ, dầu hạt ngô, dầu bông... Chỉ số AV cũng cho thấy hàm lượng acid béo tự do (FFA) trong dầu cao su cũng khá cao so với các dầu khác: khoảng 3 – 4% đối với dầu trích ly và 6 – 7% đối với dầu ép.

Kết quả cũng chỉ ra rằng dầu thu được bằng phương pháp trích ly có chỉ số acid thấp hơn (AV = 5.5 – 7) so với dầu thu được bằng phương pháp ép (AV = 11.7 – 14.6) do có sự khác biệt về cách sấy nhân hạt nghiền trước khi tách dầu. Để tăng hiệu quả của quá trình trích ly nhân hạt nghiền đã được sấy bằng tác nhân sấy khô và sấy tới độ ẩm thấp hơn. Trong khi đó để đảm bảo cho ép trực vít đạt hiệu quả

nhân hạt nghiền lại phải chung sấy (bằng hơi nước sôi ở áp suất khí quyển) tới độ ẩm cao hơn (độ ẩm bột nghiền khoảng 12 – 15%). Quá trình chung sấy bằng hơi nước tới độ ẩm còn khá cao đã làm cho quá trình thủy phân trong bột nhân hạt cao su tạo các axit béo xảy ra ở mức độ cao hơn làm cho dầu thu được bằng phương pháp ép có AV cao hơn.

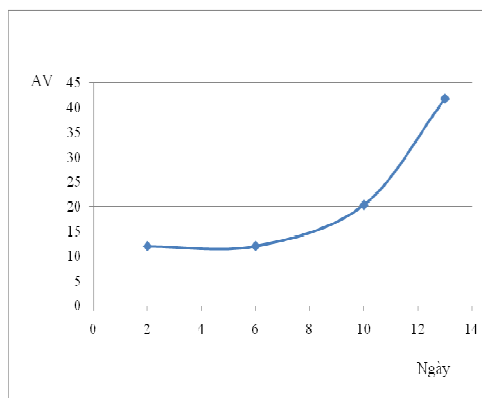
Quá trình trích ly được thực hiện theo chế độ gia nhiệt liên tục nên dưới tác dụng của nhiệt độ cao trong thời gian dài dầu bị oxy hóa. Do vậy chỉ số peroxide của dầu thu được trong quá trình trích ly cao hơn dầu thu được trong quá trình ép.

Như vậy, các chỉ số tính chất của dầu cao su phụ thuộc vào phương thức khai thác dầu. Ngoài ra, nếu được tinh luyện, nhiều chỉ số tính

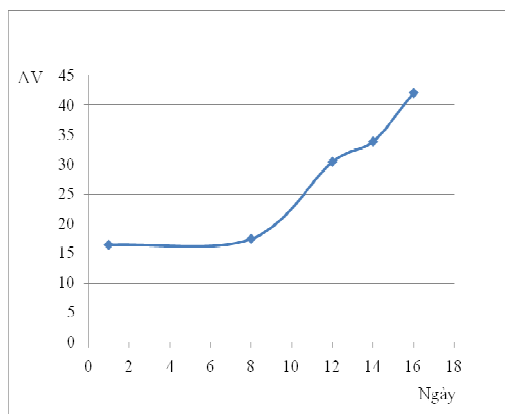
chất sẽ được cải thiện. Ví dụ như dầu cao su Nigeria sau khi tinh luyện [5] có chỉ số acid và chỉ số peroxide đều rất thấp (bảng 3.2). Ngược lại, trong quá trình bảo quản các chỉ số tính chất cũng bị biến động. Chỉ số acid có thể tăng tới giá trị 34 mgKOH/g (bảng 3.6 - dầu cao su Ấn Độ [9]) hoặc cao hơn nữa (số liệu nghiên cứu thực nghiệm trong mục 3.4).

3.4. Nghiên cứu sự biến đổi các tính chất đặc trưng của dầu cao su theo thời gian bảo quản hạt

Trên các hình 2 biểu diễn sự thay đổi của chỉ số acid (AV) của dầu theo thời gian bảo quản hạt. Các kết quả thực nghiệm cho thấy hàm lượng acid béo tự do (thể hiện qua chỉ số AV) của dầu tăng dần theo thời gian bảo quản hạt. Hạt cao su Bình Phước (C) được bảo quản phơi khô theo quy trình của cơ sở chế biến dầu hạt cao su Hòa Phước đạt tới độ ẩm 21.49% (bảng 3.1) và dầu cao su thu được bằng phương thức ép có AV khoảng 12%. Sau 6 ngày bảo quản tự do trong môi trường không khí ẩm tự nhiên AV bắt đầu tăng dần và sau 7 ngày tiếp theo đã đạt tới giá trị trên 41%. Nguyên nhân sự tăng hàm lượng acid béo tự do nói trên là do sự có mặt của enzyme lipase trong hạt cao su với hoạt tính tương đối mạnh. Trong trường hợp khi độ ẩm của hạt không được duy trì đúng mức trong quá trình bảo quản chính enzyme lipase đã xúc tác thúc đẩy quá trình thủy phân các glyceride thành các acid béo tự do làm cho hàm lượng acid béo tự do trong dầu tăng, chỉ số acid tăng và chất lượng dầu giảm dần.



Hạt cao su Bình Phước (C)



Hạt cao su Bình Thuận (A)

Hình 2. Chỉ số acid biến thiên theo thời gian bảo quản hạt cao su

Hiện tượng tương tự cũng được quan sát thấy ở hạt cao su Bình Thuận (A) khi trong vòng 12 ngày bảo quản tự do trong môi trường không khí ẩm tự nhiên AV của dầu cao su thu được từ các mẫu ép hạt cũng đã tăng từ 17.4% lên tới 42%. Xét theo điều kiện công nghệ để chuyển hóa dầu cao su thành biodiesel cần phải áp dụng các biện pháp cần thiết để giảm thấp nhất mức độ thủy phân trong quá trình bảo quản hạt.

3.5. Thành phần axit béo của dầu hạt cao su

Mẫu dầu cao su thu được từ nhóm hạt Bình Phước được phân tích trên thiết bị sắc ký và có

thành phần axit béo được trình bày trong bảng 3.7.

Bảng 3.7.Thành phần axit béo của một số loại dầu thực vật

Thành phần acid béo	Hàm lượng					
	Dầu CS Bình Phước	Dầu CS Ấn Độ	Dầu hướng dương	Dầu hạt cải	Dầu hạt bông	Dầu đậu nành
Axit Myristic C14:0	0.1	-	-	-	-	-
Axit Palmitic C16:0	8.89	10.2	6.8	3.49	11.67	11.75
AxitPalmitoleic C16:1	0.16	-	-	-	-	-
Axit Margaric C17:0	0.05	-	-	-	-	-
Axit Stearic C18:0	8.94	8.7	3.26	0.85	0.89	3.15
Axit Oleic C18:1	24.74	24.6	16.93	64.4	13.27	23.26
Axit Linoleic C18:2	39.76	39.6	73.73	22.3	57.51	55.53
Axit Linolenic C18:3	16.56	16.3	0	8.23	0	6.31
Axit Arachidic C20:0	0.36	-	-	-	-	-
Axit Eicosenoic C20:1	0.36	-	-	-	-	-
Axit Behenic C22:0	0.09					

Dầu cao su Bình Phước chứa 18.43% các acid béo no (gồm chủ yếu là axit palmitic – 8.89%, axit stearic – 8.94%) và 81.57% các acid béo không no (gồm chủ yếu là axit oleic - 24.74%, linoleic - 39.76%, linolenic - 16.56%). So sánh với một số dầu thực vật khác được giới thiệu trong bảng 3.7 [9], về khía cạnh thành phần dinh dưỡng, dầu cao su có thể được xem là dầu ăn được nếu như được tinh luyện và khử bỏ các độc tố. Tuy nhiên, do hoạt tính enzyme lipase cao nên càng để lâu thì chỉ số acid của dầu càng tăng, do lượng độc tố HCN khó có thể loại bỏ triệt để và do dầu hạt cao su có hàm lượng acid béo không bão hòa

cao dẫn đến dễ bị oxy hóa trong bảo quản cũng như xử lý tinh chế nên dầu cao su hầu như không được sử dụng trong việc chế biến để làm dầu thực phẩm. Như vậy, tổng hợp các sản phẩm thân thiện môi trường (như biodiesl) sẽ được đánh giá là định hướng nâng cao giá trị kinh tế của dầu hạt cao su.

3.6. Một số kết quả nghiên cứu quá trình chuyển vị ester

Thành phần hóa học của dầu cao su Bình Phước tương đồng gần như hoàn toàn với một loại dầu cao su Ấn Độ (bảng 3.7). Loại dầu này đã được nghiên cứu chuyển hóa thành biodiesel theo quy trình hai giai đoạn với tác nhân

methanol: giai đoạn xử lý axit béo tự do với xúc tác acid (vì dầu có AV vượt quá mức cho phép) và giai đoạn chuyển vị ester với xúc tác base [9]. Do vậy, có cơ sở để khẳng định rằng bằng cách thực hiện quy trình chuyển vị ester hai giai đoạn xúc tác tương tự, dầu cao su Bình Phước nói riêng và dầu cao su Nam bộ nói chung hoàn toàn có thể sử dụng được với vai trò là nguyên liệu để sản xuất biodiesel.

Nghiên cứu chuyển hóa biodiesel được thực hiện với dầu cao su ép từ một mẫu hạt nhóm C

có các chỉ số tính chất được trình bày trong bảng 3.8. Phản ứng chuyển hóa được thực hiện trong bình cầu ba cổ có lắp sinh hàn với (a) – lượng dầu cao su: 200g , lượng methanol: 48g , (b) – tỷ lệ xúc tác (axit sulfuric đậm đặc) : 1% so với khối lượng dầu, (c) - nhiệt độ phản ứng : $60^{\circ}\text{C} \pm 2$, (d) - thời gian phản ứng : 120 phút. Kết quả thực nghiệm cho thấy sản phẩm thu được sau khi tách pha có giá trị AV giảm xuống còn 1.25, độ nhớt giảm xuống còn 16.48 CSt.

Bảng 3.8. Một số tính chất của dầu thô trước khi phản ứng

Tỷ trọng (30°C)	0.9228	Chỉ số acid, mgKOH/g	25.81
Độ nhớt (30°C), CSt	43.1	Chỉ số iode, $\text{gI}_2/100\text{g}$	131.85
Độ ẩm, %	0.16	Chỉ số xà phòng hóa, mgKOH/g	133.86
Màu sắc	Vàng sáng	Chỉ số peroxide, mEq/kg	1.85

Trong giai đoạn xúc tác kiềm phản ứng chuyển vị ester được thực hiện theo chế độ: (a) - Tỷ lệ mol methanol / dầu cao su = 10/1; (b) – Tỷ lệ xúc tác KOH : 0.6 % ; (c) – Nhiệt độ phản ứng : 60°C ; Thời gian phản ứng : 60 phút.

Sau khi phản ứng kết thúc, sản phẩm được cho vào phễu chiết để tách làm 2 lớp: lớp dưới là glycerine có lẫn methanol được tách ra có khối lượng là 66.44g. Ester còn nằm lại phía trên được lấy đem ly tâm trong thời gian 20 phút để loại bỏ glycerine còn sót lại và các tạp chất, sau đó được rửa lại lần cuối cùng bằng nước nóng 80°C để loại bỏ hoàn toàn cặn xà phòng, xúc tác KOH. Đem gia nhiệt sản phẩm ở $60 - 65^{\circ}\text{C}$ trong vòng 30 phút để loại nước và methanol. Sản phẩm thu được sau khi tinh chế có các thông số: Tỷ trọng (30°C): 0.8802, Độ

nhớt (30°C): 5.28 CSt, chỉ số AV: 0.14. Khối lượng sản phẩm thu được sau khi tinh chế là 197.74g.

Các kết quả thu được khá tương đồng so với kết quả nghiên cứu đã đã công bố về chuyển hóa dầu cao su Ấn Độ thành biodiesel (tỷ trọng: 0.874; độ nhớt (40°C) : 5.81 CSt ; chỉ số axit : 0.118) [9].

4. KẾT LUẬN

Hạt cao su thu hoạch từ các tỉnh thuộc khu vực Đông Nam bộ có thể được đánh giá là nguồn nguyên liệu tiềm năng phục vụ cho công nghệ sản xuất nhiên liệu biodiesel. Để đảm bảo khai thác được dầu hạt cao su có chất lượng cao trước hết phải đặc biệt tuân thủ các quy định nghiêm ngặt về kỹ thuật thu gom, xử lý bảo quản hạt sau thu hoạch.

Khai thác dầu bằng phương pháp trích ly cho phép tận thu tối đa lượng dầu có trong hạt nhưng đòi hỏi phải trang bị hệ thống thiết bị kỹ thuật cao với quy trình trích ly hoàn thiện đảm bảo đáp ứng được các yêu cầu sử dụng tối ưu dung môi hữu cơ dễ bay hơi. So với phương pháp trích ly, phương pháp ép cơ khí không cần sử dụng dung môi, thời gian ép thu hồi dầu ngắn hơn nhiều nhưng khó thu hồi triệt để dầu có trong hạt và tỷ lệ cặn tạp chất thường cao hơn (đặc biệt là trong công nghệ ép cả vỏ như hiện đang được áp dụng ở các tỉnh miền Đông). Để có được một hệ thống thiết bị khai thác dầu từ hạt cao su phù hợp với điều kiện Việt Nam có thể tiếp tục nghiên cứu theo một vài định hướng sau đây: (a) – phối hợp ép cơ khí với trích ly tận thu dầu từ bã ép với dung môi thích hợp; (b) – xử lý thủy nhiệt nhân hạt cao su

bằng hơi nước bão hòa trước khi ép tách dầu bằng máy ép trục vít áp lực cao.

Quy trình chuyển vị ester qua hai giai đoạn xúc tác axit và xúc tác kiềm là phù hợp với dầu cao su thu được từ các vùng trồng cao su thuộc khu vực Nam bộ. Sản phẩm thu được sau khi chuyển hóa bằng tác nhân methanol có các thông số: Tỷ trọng (30°C): 0.8802, Độ nhớt (30°C): 5.28 CSt, chỉ số AV: 0.14 tương đồng với các thông số tương ứng của sản phẩm methyl ester khi chuyển hóa dầu cao su Ấn Độ thành biodiesel [9]. Quá trình nghiên cứu để đạt đến quy trình công nghệ hoàn thiện đã và đang được triển khai tiếp tục với sự chỉ đạo và tài trợ của Chương trình năng lượng tái tạo và tiết kiệm năng lượng của ĐHQG Tp. HCM. Các kết quả toàn diện hơn sẽ được công bố trong các bài báo tiếp theo.

THE EXPLOITATION OF THE CRUDE OIL FROM SOUTH VIETNAM RUBBER SEEDS BASED ON THE MECHANICAL CRUSH AND SOLVENT EXTRACTION

Tran Bich Lam ⁽¹⁾, Le Xuan Hai ⁽¹⁾, Nguyen Thi Trieu My ⁽¹⁾, Lam Quoc Trinh ⁽²⁾

(1) University of Technology, VNU-HCM; (2) Binh Phuoc College of Rubbery Industry

ABSTRACT: *This paper presents a study on the processing techniques such as mechanical crush, solvent extraction applied to exploitation of the crude oil from rubber seeds which can be used as suitable raw material for biodiesel fuel production based on the transesterification.*

Key words: *rubber seeds, solvent extraction.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Hồ Sơn Lâm và cộng sự, Nghiên cứu sử dụng dầu thực vật Việt Nam làm nhiên liệu biodiesel, *Hội thảo khoa học lần thứ nhất về nhiên liệu có nguồn gốc sinh học Biofuel & Biodiesel ở Việt Nam*, TP HCM 23/08/2006, tr 32.
- [2]. Hồ Sơn Lâm, Công nghệ sản xuất diesel sinh học của Việt Nam: những kết quả và những khó khăn – Kỹ yếu hội thảo khoa học Khai thác và sử dụng hợp lý các hợp chất thiên nhiên, TP HCM 2010.
- [3]. Nguyen Mong Hoang, Le Viet Hai, Nguyen Thi Phuong Thoa. Producing biodiesel from jatropha curcus seed oil by thermal-stirring method with alkaline catalyst NaOH. Proceedings of the 2009 IFOST, 56-60 (2009).
- [4]. Luong Huu Nguyen, Tan Minh Phan, Hai Xuan Le, Hung Duy Le – Acid treatment of rubber seed oil for Biodiesel synthesis – Proceedings of 2nd International Conference for Enviroment and Natural Resources, Bandung, Indonesia, 2009
- [5]. O.E. Ikwuagwu. I.C. Ononogbu, O.U.Njoku. Production of biodiesel using rubber [*Hevea brasiliensis* (Kunth. Muell.)] seed oil. Industrial Crops and Products 12(2000) 57 - 62
- [6]. K. Sthapitanonda, C. Vimolchalao, S. Mansakul, B. Undumaakdhi, Rubber seed oil for paints J.Nat.Res.Counc. Thái land 31(2), 27 – 42 (1981).
- [7]. O.U. Njoku, I.C. Ononogbu, J.I. Owusu, An investigation of oil of rubber (*Hevea brasiliensis*), J. of rubber Res Inst. Srilanka 78, 52 - 59 (1996)
- [8]. B. Hardjosuwito, A. Hoesnan, Rubber Seed oil Abstr 3 (7), 17 (1978)
- [9]. A.S Rawadhas, S.Jayaraj, C., Muraleedharan. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil Fuel 84 (2005) 335 – 340.
- [10]. Bo Gohl B, 1981, Tropical Feeds. FAO, Rome, – <http://www.fao.org/ag/AGA/AGAP/FRG/afris/default.htm>
- [11]. Đỗ Kim Thành, Dầu hạt cao su: Thành phần và công dụng, Thông tin khoa học – Công nghệ cao su thiên nhiên, Viện nghiên cứu cao su Việt Nam, tr.7