

NHIÊN LIỆU BIODIESEL TỪ DẦU HẠT JATROPHA: TỔNG HỢP VÀ ĐÁNH GIÁ PHÁT THẢI TRÊN ĐỘNG CƠ DIESEL

Tôn Nữ Thanh Phương, Lê Viết Hải, Tô Thị Hiền

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

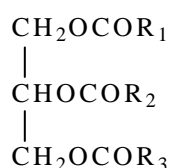
TÓM TẮT: Quy trình tổng hợp nhiên liệu sinh học (Biodiesel fuel- BDF) từ dầu hạt *Jatropha* được thực hiện bằng phương pháp nhiệt tác chất methanol, xúc tác KOH ở quy mô phòng thí nghiệm. Hạt *Jatropha* được ép dầu bằng phương pháp cơ học. Kết quả thí nghiệm cho thấy BDF được tổng hợp với các điều kiện tối ưu như sau: hàm lượng xúc tác KOH là 2.25% khối lượng dầu, tỉ lệ mol dầu và methanol là 1:6 tại 55°C trong 45 phút. Đo phát thải của hỗn hợp BDF từ dầu *Jatropha* và dầu DO trên động cơ diesel ở điều kiện không tải nhận thấy: phát thải khí CO, CO₂, SO₂, C_xH_y giảm khi thể tích BDF tăng trong hỗn hợp nhiên liệu. Trong khi đó, hàm lượng khí NO và NO₂ tăng.

Từ khóa: biodiesel, *Jatropha curcas.L*, phát thải của biodiesel

1. GIỚI THIỆU

Biodiesel hay còn gọi là “diesel sinh học” (viết tắt là BDF) là những monoalkil của các axit béo thu được từ dầu thực vật hoặc mỡ động vật. “Bio” chỉ nguồn gốc sinh học của nhiên liệu này, còn “diesel” nói lên công dụng của nó là sử dụng làm nhiên liệu cho động cơ diesel [1].

Thành phần cơ bản của BDF là các triglycerid của glycerol và các acid béo. Các triglycerid có công thức chung như sau:



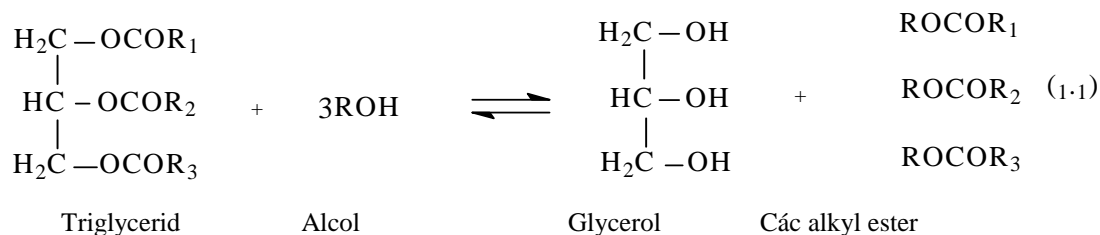
R₁, R₂, R₃ là các gốc hydrocarbon của các acid béo

Ngoài thành phần chính là các triglycerid và các acid béo tự do, trong dầu mỡ chưa xử lý

còn chứa các hợp chất của phospho, lưu huỳnh và nước...

Nhiên liệu BDF có thể được điều chế theo nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp sấy nóng, phương pháp pha loãng, phương pháp transester hóa.... Trong đó, phản ứng transester hóa là lựa chọn tối ưu do quá trình phản ứng tương đối đơn giản và tạo ra sản phẩm ester có tính chất vật lý gần giống dầu DO.

Phản ứng transester hóa là phản ứng thay thế một phân tử rượu từ ester bởi một phân tử rượu khác tạo ra sản phẩm là ba ester của acid béo và một glycerol. Đây là phản ứng thuận nghịch.



Hình 1. Phản ứng ester hóa dầu thực vật, mỡ động vật nói chung

Những yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng là nhiệt độ phản ứng, tỷ lệ mol alcol/dầu, xúc tác, hàm lượng xúc tác, thời gian phản ứng, tốc độ khuấy... Các alcol thường dùng trong phản ứng transester là methanol, ethanol...trong đó methanol thích hợp cho phản ứng transester hóa hơn.

Ở Việt Nam, BDF được điều chế từ nhiều nguyên liệu khác nhau như mỡ cá basa, dầu hạt bông vải, dầu mỡ đã qua sử dụng, dầu hạt Jatropha... Cây Jatropha là loài thực vật thân cỏ, có nguồn gốc Trung Mỹ; ở Việt Nam, tên thông thường của cây Jatropha là cây dầu mè, đậu cọc rào, dầu lai, vong đầu ngô... Theo đề án “Nghiên cứu, phát triển và sử dụng sản phẩm cây Cọc rào (*Jatropha curcas* L.) ở Việt Nam giai đoạn 2008-2015 và tầm nhìn đến 2025 thì dầu hạt cây *Jatropha Curcas*.L là nguồn nguyên liệu tiềm năng tổng hợp BDF [7]. Tuy nhiên, tại Việt Nam việc tổng hợp và đánh giá phát thải khí của BDF từ dầu hạt Jatropha vẫn chưa được quan tâm đúng mức. Nghiên cứu này trình bày một số kết quả về tổng hợp

và đánh giá phát thải của BDF từ dầu hạt Jatropha và hỗn hợp của nó với nhiên liệu dầu DO trên máy phát điện động cơ diesel ở điều kiện không tải.

2. THỰC NGHIỆM

Tiến hành khảo sát tổng hợp BDF từ dầu hạt Jatropha bằng phương pháp nhiệt, tác chất methanol, xúc tác KOH theo các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng. Độ chuyển hóa của phản ứng được đánh giá bằng phương pháp sắc ký bản mỏng; tiến hành đo phát thải của hỗn hợp BDF và dầu DO trên máy phát điện động cơ diesel ở điều kiện không tải.

2.1. Nguyên liệu

Cây Jatropha trồng ở tỉnh Bình Thuận được thu hái hạt bởi công ty TNHH Thành Bưởi. Hạt Jatropha được ép lấy dầu bằng máy ép dầu. Sau đó để lắng, lọc loại bỏ các tạp chất, cặn bã thu được dầu thô Jatropha và khô dầu. Khô dầu được xử lý làm phân bón. Dầu Jatropha được phân tích các thành phần hóa học và tiến hành tổng hợp BDF.

Bảng 1: Thành phần axit béo trong dầu hạt Jatropha [4]

Tên axit	Công thức hóa học	Tỉ lệ (%)
Palmitic	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	19.5±0.8
Stearic	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	6.8±0.6
Oleic	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	41.3±1.5
Linoleic	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	31.4±1.2

Axit béo no		26.3
Axit béo không no		72.7

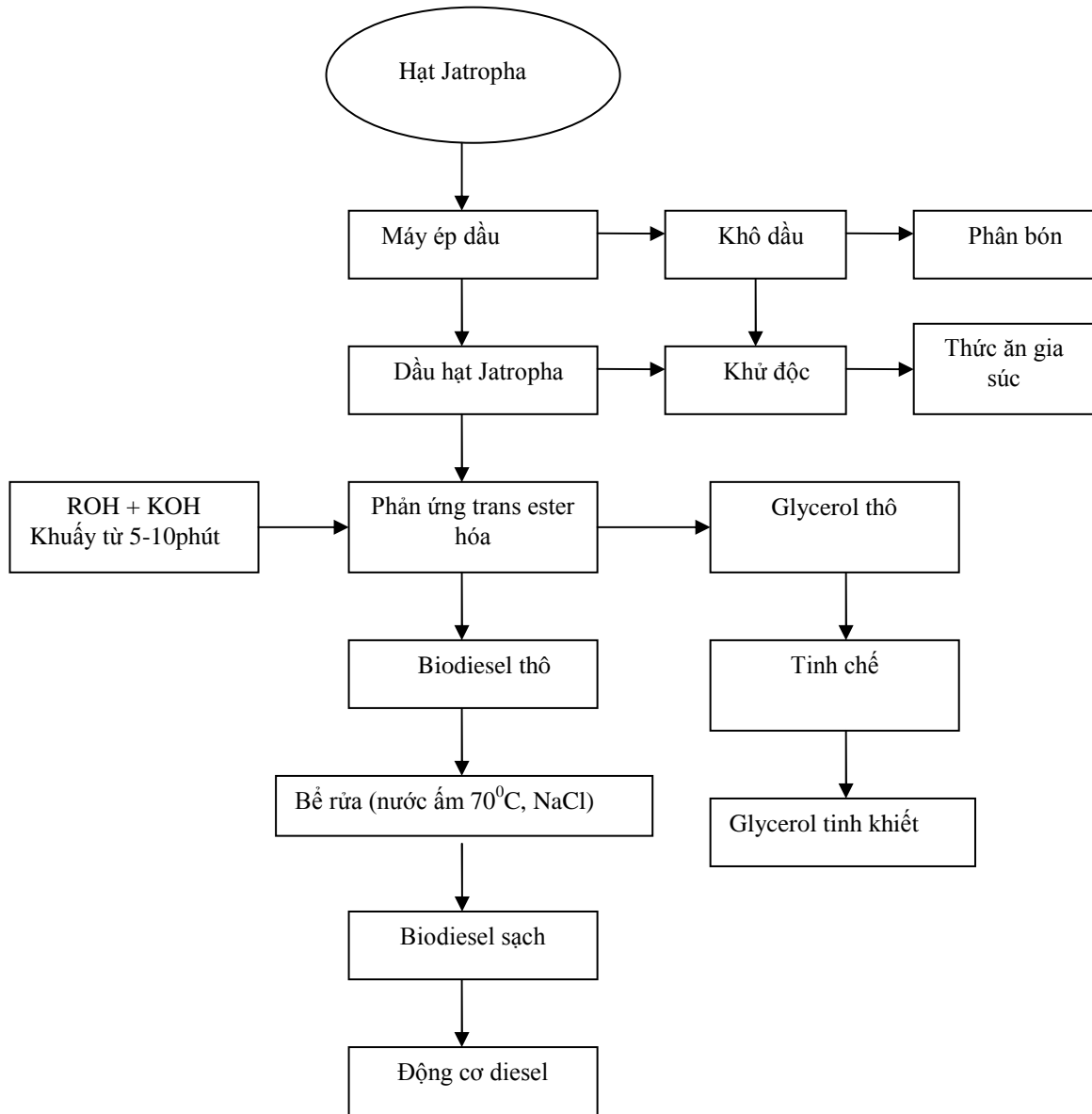
Bảng 2. Một số chỉ tiêu hóa lý của dầu hạt *Jatropha* ^[4]

Chỉ tiêu	Thông số
Màu sắc	Vàng nhạt
Axit béo tự do (mg/g)	1.76 ± 0.10
Chỉ số axit (mg KOH/g)	3.5 ± 0.1
Chỉ số xà phòng (mg KOH/g)	198.85 ± 1.40
Chỉ số Iod (mg I/g)	105.2 ± 0.7
Tỷ trọng (25 ⁰ C)	0.919
Độ nhớt (30 ⁰ C) cSt	17.1

2.2. Quy trình điều chế BDF

Dầu hạt *Jatropha* được trộn với hỗn hợp methanol và xúc tác KOH (đã được khuấy từ khoảng 5-10 phút). Thực hiện phản ứng transester hóa theo các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng như hàm lượng xúc tác KOH, tỉ lệ mol dầu/methanol, nhiệt độ và thời gian phản ứng. Sau phản ứng hỗn hợp được lắng qua đêm và tách thành 2 pha. Pha trên là BDF, pha ở

dưới là glycerin. Tách pha BDF chạy sắc ký bản mỏng để xác định độ chuyển hóa của phản ứng. Sau đó, rửa BDF bằng nước ấm (khoảng 70⁰C) để loại bỏ tạp chất và làm khan bằng muối Na₂SO₄ được BDF tinh khiết. Cân sản phẩm BDF tinh khiết và tính hiệu suất phản ứng. Độ tinh khiết của sản phẩm BDF được phân tích bằng phương pháp GC-MS.



Hình 2: Quy trình tổng hợp BDF từ dầu hạt Jatropha.

2.3. Mô hình đo phát thải của hỗn hợp BDF từ dầu Jatropha và dầu DO trên động cơ diesel

Phối trộn BDF và dầu DO ở các tỷ lệ: 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50% và 100% được nhiên liệu B0, B5, B10, B15, B20, B50, B100. Máy phát điện động cơ diesel (TYD2200BE) chạy bằng các loại nhiên liệu này ở điều kiện không tải. Phát thải của các nhiên liệu này (khí CO, CO₂, SO₂, NO, NO₂, C_xH_y) được đo bằng

máy Testo 360- model D9849 Lenzkirch, Đức trên phần mềm tự động Testo 360 với thời gian đo khí là 5 giây/ lần. Thời gian thử nghiệm là 10 phút. Độ lặp lại của thử nghiệm 3 lần.

Máy Testo 360- model D9849 Lenzkirch, Đức hoạt động dựa trên đầu dò của các điện cực. Khí CO, NO, NO₂, SO₂ trong khí thải được đo theo nguyên lý của đầu dò 3 điện cực. Khí CO₂ được đo bằng đầu dò hồng ngoại. Hợp chất C_xH_y được đo bằng đầu dò tín hiệu nhiệt.

Bảng 3. Tính chất hóa lý của dầu DO, BDF nguyên chất và các hệ phối trộn ^[5]

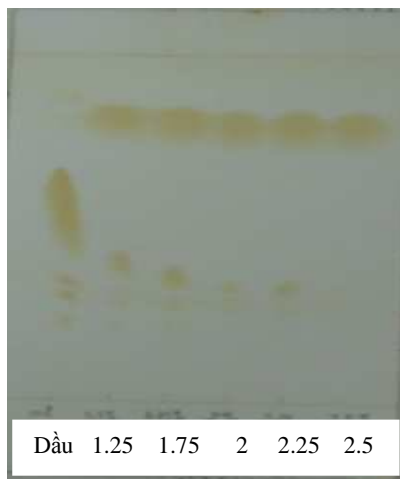
Tính chất	DO	B5	B20	B100
Điểm chớp cháy, °C	55 min ⁽¹⁾	55 min	100 min	130 min
Hàm lượng este, % khối lượng	-	-	-	96.5 min
Nhiệt độ chưng cất °C, 90% thể tích	360 max ⁽²⁾	360 max	338 max	360 max
Nước và cặn, % thể tích	0.020 max	0.020 max	0.050 max	0.050 max
Độ nhớt động học tại 40 °C, mm ² /s	2 – 4.5	2 – 4.5	1.9 – 6.0	1.9 – 6.0
Tính nhờn, μm	-	-	460 max	-
Hàm lượng tro, % khối lượng	0.01 max	0.01 max	0.01 max	-
Tro sulphat, % khối lượng	-	-	0.020 max	0.020 max
Trị số xetan	46 min	46 min	46 min	47 min
Trị số axit, mg KOH/g	-	-	0.80 max	0.50 max
Độ ổn định ôxy hoá, tại 110°C, giờ	-	-	6 min	6 min
Glycerol tự do, % khối lượng	-	-	0.020 max	0.020 max
Glycerol tổng, % khối lượng	-	-	0.240 max	0.240 max
Phospho, % khối lượng	-	-	0.001 max	0.001 max
Cặn cacbon 100% mẫu, % khối lượng	0.30 max	0.30 max	0.05 max	0.05 max
Tỷ trọng 15 ⁰ C, kg/m ³	820 - 860	820 - 860	-	860 - 900
Nhiệt trị, MJ/kg	45.7 min	45.7 min		
Hàm lượng lưu huỳnh, % khối lượng	0.050 – 0.250 max	0.05 – 0.25 max	0.0015 max	0.05 max

((1) min: giá trị nhỏ nhất, (2) max: giá trị lớn nhất)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu suất phản ứng tổng hợp BDF

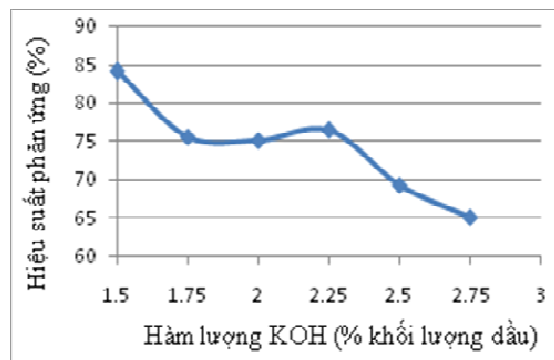
3.1.1. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác KOH



Hình 3: Bản sắc ký đánh giá độ chuyển hóa của phản ứng tổng hợp BDF theo hàm lượng KOH.

Kết quả chạy sắc ký bản mỏng cho thấy, tại hàm lượng KOH từ 0.5-1.25% khối lượng dầu vết este mờ, vết dầu đậm chứng tỏ độ chuyển hóa của phản ứng thấp. Mặc khác, hỗn hợp sản phẩm tách pha lâu (2 ngày) do đó không thu hồi được pha BDF. Tại hàm lượng KOH từ 1.5-2.75% khối lượng dầu, hỗn hợp sản phẩm tách pha nhanh (10 phút), chạy sắc ký bản mỏng pha BDF cho thấy vết dầu mờ dần, vết este đậm chứng tỏ độ chuyển hóa của phản ứng tăng theo hàm lượng xúc tác KOH. Tuy nhiên, ở hàm lượng KOH 1.5% khối lượng dầu hiệu suất phản ứng là cao nhất nhưng quan sát bản sắc ký thì vết dầu còn rõ chứng tỏ độ chuyển

Tiến hành chuỗi thí nghiệm với hàm lượng xúc tác KOH thay đổi 0.5-2.75% khối lượng dầu với các điều kiện thí nghiệm khác được cố định (khối lượng dầu 30g, tỷ lệ mol $n_{\text{oil/MeOH}} = 1:6$ tại 55°C trong 60 phút).

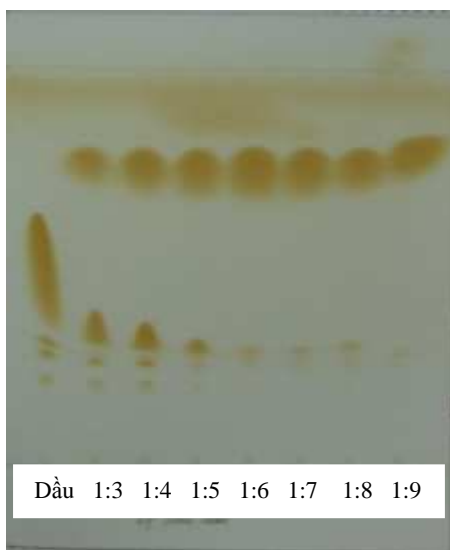


Hình 4: Sự thay đổi hiệu suất phản ứng tổng hợp BDF theo hàm lượng xúc tác KOH.

hóa của phản ứng chưa hoàn toàn. Ở hàm lượng KOH từ 1.75- 2.25%, hiệu suất phản ứng tăng và đạt cực đại ở 2.25% khối lượng dầu. Ở hàm lượng KOH từ 2.5%-2.75% khối lượng dầu, hiệu suất phản ứng giảm (Hình 3, 4). Do đó, hàm lượng KOH tối ưu của phản ứng là 2.25% khối lượng dầu.

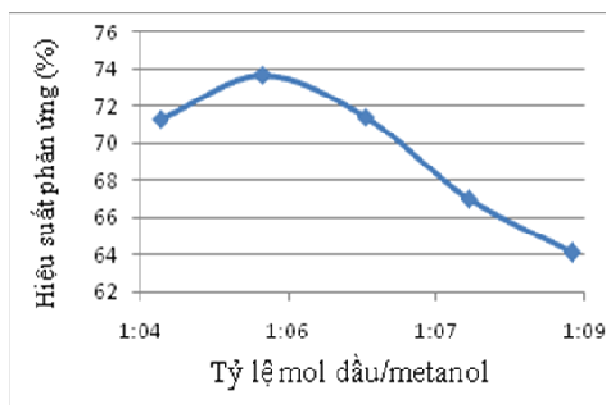
3.1.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol dầu/methanol

Tiến hành thí nghiệm với tỷ lệ mol thay đổi từ 1:3 đến 1:9, các điều kiện thí nghiệm khác được cố định (khối lượng dầu 30g, hàm lượng KOH 2.25% khối lượng dầu tại 55°C trong 60 phút).



Hình 5: Bản sắc ký đánh giá độ chuyển hóa của phản ứng theo tỷ lệ mol dầu/ methanol.

Ở tỷ lệ mol dầu/methanol 1:3 và 1:4 hỗn hợp sản phẩm không tách pha. Từ tỷ lệ mol 1:5 đến 1:9 sau phản ứng hiện tượng tách pha glycerin và pha BDF nhanh (khoảng 10 phút), khi chạy sắc ký bản mỏng nhận thấy vệt dầu mờ dần, vệt BDF đậm dần. Điều này chứng tỏ độ chuyển hóa của phản ứng tăng. Tại tỷ lệ mol 1:5 và 1:6 hiệu suất phản ứng tăng, cao nhất là ở tỷ lệ 1:6 (đạt 73.6%) (Hình 5, 6). Từ tỷ lệ mol dầu/methanol 1:7 đến 1:9 hiệu suất phản ứng giảm (đạt khoảng 65%- 71%). Hiện tượng này được giải thích như sau nếu lượng methanol tăng, độ nhớt của hệ phản ứng giảm, điều này giúp tăng số lần va chạm của các phân tử trong hệ tăng.

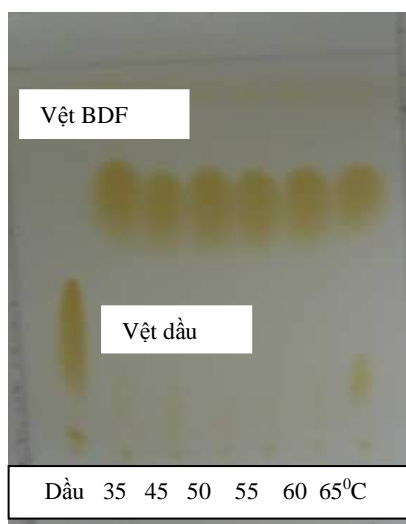


Hình 6: Sự thay đổi hiệu suất phản ứng theo tỷ lệ mol dầu/methanol.

Tuy nhiên, nếu tỷ lệ này quá cao thì sẽ ảnh hưởng đến quá trình phân tách glycerin ra khỏi hỗn hợp phản ứng bằng lực trọng trường do đó làm khối lượng pha BDF cũng như hiệu suất phản ứng giảm. Như vậy, tỷ lệ mol tối ưu của dầu/methanol là 1:6.

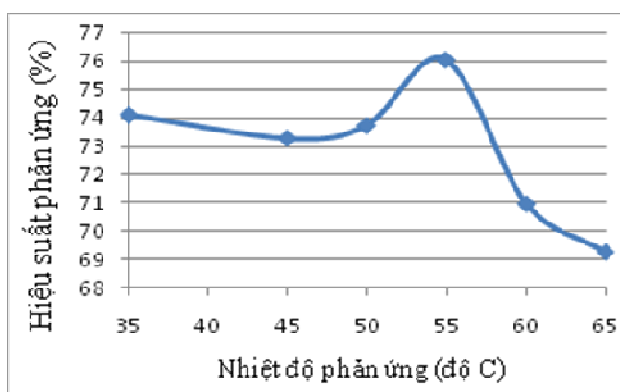
3.1.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Tiến hành chuỗi thí nghiệm với nhiệt độ phản ứng tăng từ nhiệt độ 35°C đến 65°C, các điều kiện phản ứng khác được cố định (khối lượng dầu 30g, hàm lượng xúc tác KOH 2.25% khối lượng dầu, tỷ lệ mol dầu/methanol 1:6, thời gian phản ứng 60 phút).



Hình 7. Bản sắc ký đánh giá độ chuyển hóa của phản ứng theo nhiệt độ.

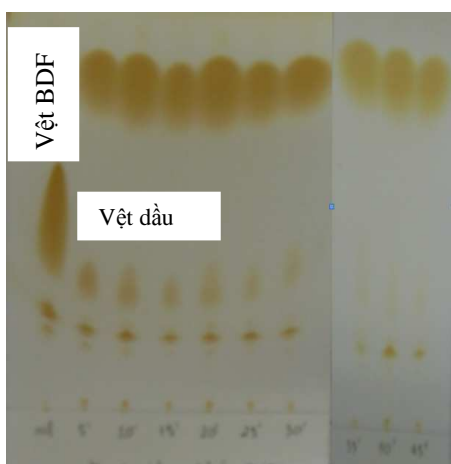
Khi tăng nhiệt độ từ 35^oC đến 60^oC hiệu suất phản ứng thay đổi đáng kể. Hiệu suất phản ứng ổn định trong khoảng 35^oC đến 45^oC (khoảng 74%). Tiếp tục tăng nhiệt độ (45^oC đến 55^oC) hiệu suất phản ứng tăng và đạt cực đại ở 55^oC. Ở nhiệt độ cao hơn 55^oC hiệu suất phản ứng giảm (Hình 7, 8).



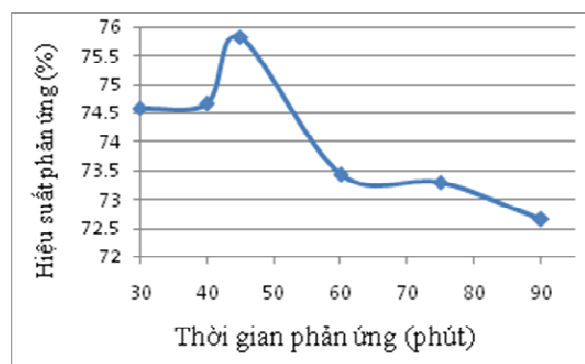
Hình 8. Sự thay đổi hiệu suất phản ứng theo nhiệt độ phản ứng.

3.1.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Tiến hành chuỗi thí nghiệm với thời gian phản ứng tăng từ 30 phút đến 90 phút, các điều kiện phản ứng khác được cố định (khối lượng dầu 30g, hàm lượng xúc tác KOH 2.25% khối lượng dầu, tỷ lệ mol dầu/methanol 1:6, nhiệt độ phản ứng 55^oC).

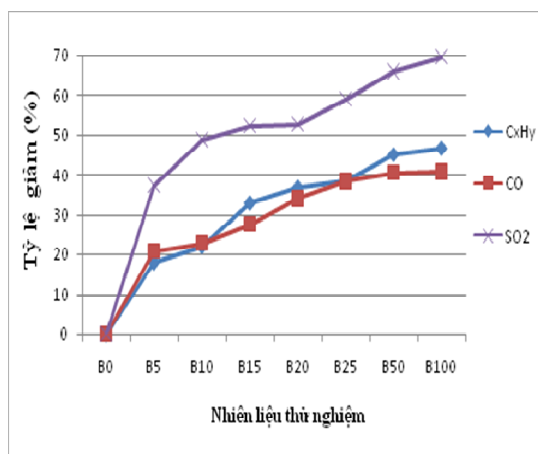


Hình 9: Bản sắc ký đánh giá độ chuyển hóa của phản ứng tổng hợp BDF theo thời gian (5phút/điểm).



Hình 10: Sự thay đổi hiệu suất phản ứng theo thời gian phản ứng.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng lên hiệu suất phản ứng cho thấy phản ứng đạt độ chuyển hóa 75% sau khoảng 30 phút. Tiếp tục tăng thời gian phản ứng, hiệu suất phản ứng tăng và phản ứng đạt độ chuyển hóa cao nhất ở thời gian 45 phút. Sau đó kéo dài thời gian phản ứng (lớn hơn 45 phút) sự chuyển hóa các chất tăng làm giảm hiệu suất phản ứng (Hình 9, 10).

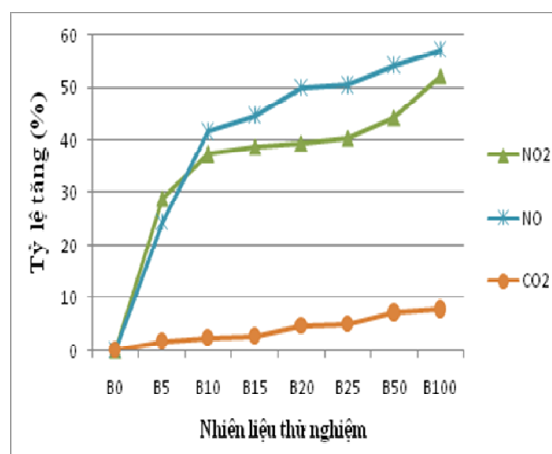


Hình 11. Tỷ lệ giảm (%) phát thải khí C_xH_y, CO, SO₂ của nhiên liệu B5, B10, B15, B20, B25, B50, B100 so với nhiên liệu B0 (dầu DO)

Tỷ lệ giảm phát thải khí CO, SO₂, hợp chất C_xH_y tỷ lệ thuận với tỷ lệ BDF trong hỗn hợp nhiên liệu, điều này được giải thích dựa vào thành phần cấu tạo của BDF với cấu trúc phân tử chứa nhiều oxy (oxy chiếm 10-11% khối lượng phân tử BDF), không chứa các hydrocarbon thơm và lưu huỳnh. So với dầu DO, nhiên liệu B20 giảm 34% phát thải khí CO, nhiên liệu B100 giảm 41% phát thải khí CO; nhiên liệu B20 có phát thải khí SO₂ giảm khoảng 53%, nhiên liệu B100 có phát thải khí SO₂ giảm khoảng 69%; phát thải C_xH_y giảm

3.1.5. Đánh giá phát thải của nhiên liệu B0, B5, B10, B15, B20, B25, B50, B100

Khi tỷ lệ BDF tăng trong hỗn hợp nhiên liệu với dầu DO thì phát thải khí CO, SO₂ và hợp chất C_xH_y giảm, ngược lại nồng độ các khí NO, NO₂ và CO₂ tăng (Hình 11, 12).



Hình 12. Tỷ lệ tăng (%) nồng độ khí NO, NO₂, CO₂ của nhiên liệu B5, B10, B15, B20, B25, B50, B100 so với dầu DO.

37% ở nhiên liệu B20 có, giảm 47% ở nhiên liệu B100.

Nhiên liệu biodiesel với cấu trúc phân tử chứa nhiều oxy do đó quá trình cháy của BDF diễn ra hoàn toàn và “sạch” hơn dầu DO. Vì vậy, các hỗn hợp BDF với dầu DO có phát thải khí CO₂ nhiều hơn dầu DO (Hình 12). So với dầu DO, nhiên liệu B20 có phát thải khí CO₂ tăng 5%, nhiên liệu B100 tăng 8%. Tuy nhiên, phát thải khí CO₂ khi đi vào khí quyển có thể giảm 78% thông vào chu trình carbon BDF^[3].

Phát thải khí NO_x (gồm khí NO và NO₂) tăng khi thể tích BDF tăng trong hỗn hợp nhiên liệu, cao nhất là ở B100. Do BDF có nguồn gốc hữu cơ (từ dầu thực vật) trong phân tử chứa nguyên tử nitơ nên khi đốt cháy tạo nhiều khí NO_x hơn dầu DO. So với dầu DO, nhiên liệu B20 có phát thải khí NO₂ tăng khoảng 37%, khí NO tăng khoảng 50%; nhiên liệu B100 có phát thải khí NO₂ tăng 52%, khí NO tăng 57%. Tuy nhiên, nồng độ khí NO_x có thể giảm xuống khi áp dụng hệ thống HOT EGR khi vận hành động cơ^[6].

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được BDF từ dầu hạt *Jatropha* ở quy mô phòng thí nghiệm với các tham số tối ưu như sau: hàm lượng xúc tác KOH là 2,25% khối lượng dầu, tỉ lệ mol dầu/methanol là 1:6, thời gian phản ứng là 45 phút, nhiệt độ phản ứng là 55⁰C. Thời gian tách pha 10- 15 phút.

Hiệu suất phản ứng đạt khoảng 76%. Sản phẩm có màu vàng sáng, trong.

Đo phát thải của nhiên liệu B0, B5, B10, B15, B20, B25, B250, B100 trên máy phát điện động cơ diesel cho thấy: khi tỷ lệ BDF tăng trong hỗn hợp nhiên liệu với dầu DO thì phát thải của khí CO, SO₂ và hợp chất C_xH_y giảm, ngược lại nồng độ các khí NO, NO₂ và CO₂ tăng. Điều này được giải thích do sự hiện diện của oxy và nitơ trong cấu trúc phân tử của BDF khiến quá trình cháy của BDF diễn ra hoàn toàn và “sạch” hơn.

Các hỗn hợp nhiên liệu BDF đều chạy tốt trên máy phát điện động cơ diesel.

BIODIESEL FROM JATROPHA SEED OIL: SYNTHESIS AND EVALUATE EMISSION FROM BIODIESEL FUEL IN DIESEL ENGINE

Ton Nu Thanh Phuong, Le Viet Hai, To Thi Hien

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT: *This research focused on BDF production from *Jatropha* seed oil and evaluation of its exhaust gas on the diesel engine in order to produce and confirm the environmental benefit of BDF. This report showed the results of research on BDF production from *Jatropha* seed oil and engine emissions from blend of diesel fuel and BDF from *Jatropha* oil. A maximum of 78% biodiesel yield was found at 2.25%w/w catalyst KOH, the optimum molar ratio of *Jatropha* oil to methanol of 1:6, at a reaction temperature of 55⁰C in 45 minutes.*

The use of BDF blends in conventional diesel engine results in substantial reduction in emission of hydrocarbon C_xH_y, carbon monoxide CO and sulfates SO₂, whereas NO_x emission increases a little.

The reason for reducing of C_xH_y , CO and SO_2 emission and increasing NO_x emission with biodiesel mixtures was mainly due to the presence of oxygen in their molecular structure.

Key words:

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Võ Định Tường, *Kết quả bước đầu nghiên cứu cây dầu mè (Jatropha Curcas. L) làm nguyên liệu sản xuất diesel sinh học và các sản phẩm đi kèm phủ xanh đất trống đồi trọc, chống sa mạc hóa ở Việt Nam*, Hội thảo khoa học lần thứ nhất về nhiên liệu có nguồn gốc sinh học (Biofuel & Biodiesel) ở Việt Nam, Viện khoa học vật liệu ứng dụng, tr 106-116.(2006).
- [2]. A.K. Agarwal, Biodiesels (alcohols and biodiesel) application as fuels for internal combustion engines. Prog in Energy and Combustion Sci, 33: 233-271, (2007).
- [3]. Joshua Tickell, From the fryer to the fuel tank, the completer guide to using vegetable oil as an alternative fuel, Tickell Energy Consulting (TEC), Tallahassee, USA, 35-53. (2000).
- [4]. E.T.Akintayo, Characteristics and composition of Parkia biglobbossa and Jatropha curcas oils and cakes, Fuel, 86, 2639–2644. (2005).
- [5]. Le Viet Hai, Nguyen Van Hien, Nguyen Mong Hoàng, Aspects of Biodiesel synthesis from Jatropha curcas seed oil in Viet Nam, Vietnam national university- Ho Chi Minh city.(2009).
- [6]. V. Pradeep, R.P. Sharma, Use of HOT EGR for NO_x control in a compression ignition engine fuelled with biodiesel from Jatropha oil, Renewable Energy, 32: 1136-1154.(2007).
- [7]. <http://www.huaf.edu.vn/diendan/viewtopic.php?f=115&t=1165>