

ĐIỀU CHẾ BIODIESEL TỪ MỠ CÁ BASA BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA SIÊU ÂM

Nguyễn Hồng Thanh, Nguyễn Trần Tú Nguyên, Nguyễn Thị Phương Thoa
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 03 tháng 09 năm 2008, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 02 tháng 01 năm 2009)

TÓM TẮT: Đã điều chế được biodiesel từ mỡ cá basa bằng phương pháp transester hóa với methanol và xúc tác kiềm. Việc sử dụng siêu âm ở tần số 35 kHz đã rút ngắn thời gian phản ứng, thời gian tách pha và tạo ít tạp chất trong sản phẩm hơn so với phương pháp hóa học thông thường. Các yếu tố như: bản chất và hàm lượng xúc tác, thời gian phản ứng, thời gian hòa tan xúc tác vào methanol, tỷ lệ mol tác chất, công suất siêu âm đã được khảo sát và đưa ra điều kiện tối ưu. Hiệu suất phản ứng trên 90% với sản phẩm biodiesel chứa trên 97% methyl este và bảo đảm các quy chuẩn của TCVN cho nhiên liệu diesel sinh học gốc (B100).

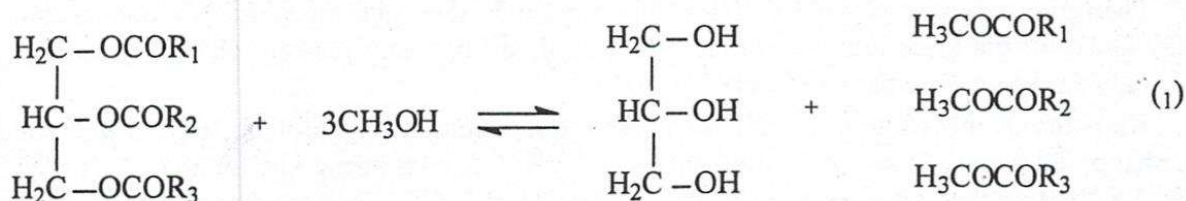
1. GIỚI THIỆU

Biodiesel hay diesel sinh học (biodiesel fuel, thường viết tắt là BDF) là thuật ngữ dùng để chỉ loại nhiên liệu dùng cho động cơ diesel được sản xuất từ dầu thực vật hay mỡ động vật. Thành phần chính của BDF là các alkyl este, thông dụng nhất là metyl este. Trong những năm gần đây, có rất nhiều nước trên thế giới nghiên cứu, sử dụng và phát triển sản xuất biodiesel để góp phần giải quyết an ninh năng lượng, thay thế nguồn nhiên liệu hóa thạch đang cạn dần, góp phần đa dạng hóa và tạo ra nguồn năng lượng sạch làm giảm ô nhiễm môi trường [1].

Nhiều phương pháp điều chế biodiesel từ dầu mỡ động thực vật đã được đưa ra như: sấy nóng, pha loãng, cracking, nhũ tương hóa, transester hóa, Trong số đó thông dụng nhất là phản ứng transester hóa do quá trình phản ứng tương đối đơn giản và tạo ra sản phẩm este có tính chất hóa lý gần giống nhiên liệu diesel. Hơn nữa, các este có thể được đốt cháy trực tiếp trong buồng đốt của động cơ và khả năng hình thành cặn thấp [2].

Phản ứng transester hóa là phản ứng giữa triglyceride (thành phần chính trong dầu thực vật hay mỡ động vật) và alcohol (phương trình 1). Sản phẩm biodiesel thu được là hỗn hợp mono-alkyl ester. Sự hiện diện của xúc tác (axít, kiềm...) sẽ thúc đẩy quá trình phản ứng. Để đạt hệ số chuyển đổi cao phải dùng lượng dư alcohol do phản ứng transester hóa là quá trình thuận nghịch.

Có nhiều kỹ thuật đã được áp dụng để thực hiện phản ứng transester hóa dầu mỡ động thực vật như khuấy gia nhiệt với nhiều loại xúc tác khác nhau [3-6], thực hiện phản ứng transester hóa trong môi trường alcohol siêu tới hạn [7,8], kỹ thuật siêu âm, vi sóng,... [9-12]. Theo các tài liệu [9-12] phương pháp siêu âm áp dụng cho phản ứng transester hóa dầu thực vật có ưu điểm là rút ngắn thời gian phản ứng, đồng thời độ chuyển hóa của phản ứng tương đối cao.



Việt Nam là quốc gia xuất khẩu cá basa mạnh trên thế giới. Năm 2007 sản lượng cá đạt trên 800.000 tấn/năm tương ứng với lượng mỡ cá trên 200.000 tấn/năm và dự kiến năm 2008 sẽ đạt hơn 1 triệu tấn/năm tương ứng với lượng mỡ cá khoảng 300.000 tấn/năm [13]. Trong

thời gian qua đã có nhiều cơ sở sản xuất BDF từ mỡ cá basa. Tuy nhiên, chưa có những nghiên cứu khoa học sâu về vấn đề này cũng như quy trình công nghệ chưa nghiêm ngặt, dẫn đến sản phẩm BDF chưa tinh khiết và không tuân thủ tiêu chuẩn quốc tế, gây hậu quả khi đưa vào sử dụng thực tế. Điều này dẫn đến một số nhận định sai lầm cho rằng BDF từ mỡ cá basa không thể pha trộn làm nhiên liệu thay thế cho động cơ diesel.

Trong công trình này chúng tôi nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến các quá trình điều chế BDF từ mỡ cá basa bằng phương pháp hóa siêu âm nhằm đưa ra quy trình công nghệ đơn giản, dễ thực hiện, ít tốn thời gian mà vẫn bảo đảm đầy đủ tiêu chuẩn của sản phẩm BDF.

2. THỰC NGHIỆM

Mỡ cá basa đã được xử lý sơ bộ do công ty TNHH Minh Tú cung cấp và các hóa chất khác được sử dụng là hóa chất tinh khiết thương mại.

Thành phần mỡ cá basa (Bảng 1) được phân tích trên máy sắc ký ghép khối phổ GC-MS hiệu Hewlett Packard (HP)-6890. Bảng 2 trình bày tính chất hóa lý của mỡ, xác định theo các tiêu chuẩn TCVN 6594:2007; TCVN 6325:2007; AOCS Cd 3-25 (1997); AOCS Cd 1-25 (1997).

Bảng 1. Thành phần axit béo trong mỡ cá basa

Tên axit	Hàm lượng, %
Axit Myristic (C14:0)	1,21
Axit Palmitic (C16:0)	28,66
Axit Stearic (C18:0)	6,49
Axit Arachidic (C20:0)	0,34
Axit Oleic (C18:1)	33,60
Axit Linoleic (C18:2)	12,63
Axit Linolenic (C18:3)	1,48
Axit Gadoleic (C20:1)	0,60
Axit Cetoleic (C22:1)	0,83
Axit Decosahexanoic (C22:6)	0,59

Bảng 2. Một số tính chất hóa lý của mỡ cá basa

Chỉ tiêu	Tiêu chuẩn	Giá trị
Tỷ khối ở 30°C	TCVN 6594	0,886
Chỉ số axit, mg KOH /g mẫu	TCVN 6325	6,6
Chỉ số xà phòng hóa, mg KOH /g mẫu	AOCS Cd 3-25 (1997)	187,7
Chỉ số Iốt, g I ₂ /100 g mẫu	AOCS Cd 1-25 (1997)	22,5

Phản ứng transeste hóa mỡ cá basa được thực hiện theo phương pháp hóa học sử dụng máy khuấy từ gia nhiệt Labinco, model L-80, Hà Lan hoặc theo phương pháp hóa âm trong bồn siêu âm Elma, Đức tần số 35 kHz và 130 kHz.

Khối lượng mỡ cá basa ở mỗi thí nghiệm được dùng không đổi là 30 g, khối lượng methanol lấy theo tỷ lệ mol mỡ : methanol từ 1:5 đến 1:9, hàm lượng xúc tác thay đổi từ 0,15 đến 1,85% (tính theo khối lượng mỡ). Xúc tác NaOH hoặc KOH hòa tan trong methanol bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trước khi cho vào bình phản ứng chứa mỡ. Thời gian hòa tan xúc tác vào methanol thay đổi từ 5 đến 30 phút.

Với phương pháp hóa âm, đặt bình chứa hỗn hợp phản ứng vào bồn siêu âm tần số 35 kHz hoặc 130 kHz và tiến hành phản ứng ở nhiệt độ phòng. Thời gian siêu âm thay đổi từ 5 đến 40 phút, công suất siêu âm từ 60 đến 100%. Với phương pháp hóa học hỗn hợp phản ứng được khuấy và gia nhiệt ở 80°C, thời gian phản ứng 45 phút.

Độ chuyển hóa của phản ứng được theo dõi bằng phương pháp sắc ký bản mỏng (TLC plate Merck, Kieselgel 60F₂₅₄, 250μg; dung dịch rửa giải gồm hỗn hợp CHCl₃ + eter dầu hòa).

Sau khi siêu âm, hỗn hợp phản ứng được để ổn định trong bình chiết và tách lớp. Sản phẩm BDF tách ra được rửa hai lần bằng nước nhằm loại bỏ xúc tác, methanol và mỡ dư; sấy nhẹ, cân sản phẩm khô và xác định hiệu suất phản ứng.

Phân tích sản phẩm BDF sạch trên máy GC-MS HP-6890 tại Phòng Thí nghiệm Phân tích Trung tâm, Trường ĐH KHTN, ĐHQG – HCM và phân tích chỉ tiêu nhiên liệu diesel tại Trung tâm nghiên cứu và phát triển chế biến dầu khí thuộc Tổng công ty Dầu khí Việt Nam.

Hiệu suất sơ bộ của phản ứng (kí hiệu là H_{BDF}) được tính theo công thức (2):

$$H_{BDF} (\%) = \frac{\text{Khối lượng BDF sạch thu được (g)}}{\text{Khối lượng BDF theo lý thuyết (g)}} \times 100\% \quad (2)$$

Khối lượng mol trung bình, M_{TB} , của mỡ cá basa được tính từ phân tử gam trung bình, M^* , của các axit chính trong thành phần triglyceride mỡ cá basa như sau:

$$M^* = \frac{\sum_{i=1}^n M_i m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad (3)$$

$$M_{TB} = 3M^* - 3 + 41 \quad (4)$$

với m là hàm lượng axit i trong mẫu (%).

Dựa vào công thức (3) và kết quả phân tích thành phần mỡ cá (Bảng 1) tính được:

$$M^* = 273,58. \text{ Suy ra: } M_{TB} = 273,58 \times 3 - 3 + 41 \approx 859 \text{ g}$$

Theo phương trình phản ứng (1), khi 1 mol mỡ cá M_{TB} (859 g) phản ứng với methanol, nếu chuyển hóa hoàn toàn thành BDF, thì cho 863 g methyl ester. Như vậy, hiệu suất chuyển hóa thành BDF tính cho 30 g mỡ cá basa là:

$$H_{BDF} (\%) = \frac{m_{BDF} * 859}{30 * 863} * 100 \%$$

hay
$$H_{BDF} (\%) = (m_{BDF} \times 3,32)\%$$

với m_{BDF} là khối lượng BDF sạch tạo thành sau khi tách pha, rửa sạch và đã loại nước.

Các thí nghiệm được lặp lại hai lần và lấy giá trị hiệu suất trung bình.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ảnh hưởng của bản chất xúc tác

Đã tiến hành hai chuỗi phản ứng với xúc tác NaOH và KOH, nồng độ xúc tác thay đổi từ 0,5 đến 1,70%, tỷ lệ mol methanol:mỡ là 6:1. Phản ứng được khảo sát tại nhiệt độ phòng, tần số siêu âm 35 kHz, cường độ sóng âm 100%, trong thời gian 15 phút. Kết quả được ghi nhận trong Bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của xúc tác NaOH và KOH đến quá trình điều chế BDF
($n_{\text{MeOH}}:n_{\text{mỡ}} = 6, 35 \text{ kHz}, 15 \text{ phút}$)

% KL xúc tác	NaOH		KOH	
	Mô tả sản phẩm BDF	$H_{\text{BDF}}, \%$	Mô tả sản phẩm BDF	$H_{\text{BDF}}, \%$
0,50	Không tách pha, nhiều xà phòng	0	BDF vàng đục, còn rất nhiều mỡ	8,0
1,00	Không tách pha, nhiều xà phòng	0	Tách pha chậm, BDF hơi đục do còn mỡ	54,0
1,25	Xà phòng nhiều, một khối đặc	0	Tách pha nhanh, BDF vàng đẹp	94,2
1,50	Không tạo BDF, hỗn hợp đông đặc	0	Tách pha nhanh, BDF vàng hơi đục, có xà phòng	88,6
1,70	Không tạo BDF, xà phòng rất nhiều, một khối đặc	0	BDF có màu đục, sản phẩm hết mỡ, xà phòng rất nhiều	83,7

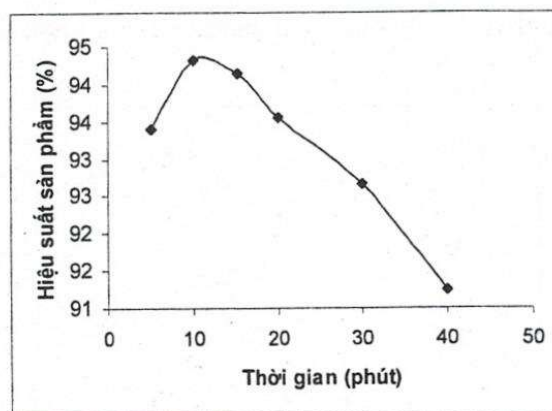
Các số liệu trong Bảng 3 cho thấy KOH thích hợp cho phản ứng metyl este hóa mỡ cá basa hơn NaOH trong điều kiện siêu âm. Phản ứng với xúc tác KOH có thời gian tách pha nhanh hơn, hiệu suất thu hồi BDF cao hơn và lượng xà phòng tạo thành thấp hơn nhiều lần so với dùng xúc tác NaOH. Do vậy trong các phần tiếp theo chúng tôi chỉ sử dụng xúc tác KOH.

Ảnh hưởng của thời gian siêu âm

Bảng 4 và Hình 1 trình bày kết quả chuỗi phản ứng với tỷ lệ mol methanol:mỡ là 6:1, nồng độ xúc tác KOH 1,25% (kết quả tốt nhất trong chuỗi phản ứng ở mục 3.1), tần số siêu âm 35 kHz, công suất siêu âm 100% với những thời gian siêu âm khác nhau.

Bảng 4. Kết quả thí nghiệm thay đổi thời gian phản ứng ($n_{\text{MeOH}}:n_{\text{mỡ}} = 6, 35 \text{ kHz}, \text{KOH } 1,25\%$)

Thời gian (phút)	$H_{\text{BDF}}, \%$	Mô tả sản phẩm
5	93,4	BDF vàng đục, còn nhiều mỡ
10	94,3	Tách lớp nhanh khoảng 10 phút, hết mỡ, BDF trong, vàng, đẹp
15	94,2	Tách lớp nhanh, hết mỡ, BDF trong, vàng, đẹp
20	93,6	Tách lớp nhanh, hết mỡ, BDF trong, vàng, đẹp, có ít xà phòng
30	92,7	BDF hơi đục, hết mỡ, có nhiều xà phòng
40	91,2	BDF đục, hết mỡ, có rất nhiều xà phòng



Hình 1. Ảnh hưởng của thời gian siêu âm đến hiệu suất BDF

Rõ ràng, thời gian 5 phút siêu âm không đủ để chuyển hóa hết mỡ ban đầu nên hiệu suất tạo thành BDF thấp. Tuy nhiên khi tăng thời gian siêu âm lên 20 – 40 phút thì hiệu suất giảm do phản ứng xà phòng hóa xảy ra và khối lượng sản phẩm phụ tăng. Thời gian siêu âm 10 - 15 phút cho hiệu suất tổng hợp BDF trong các điều kiện khảo sát là cao nhất. Ngoài ra với thời gian siêu âm này, quá trình tách pha cũng diễn ra nhanh và sản phẩm BDF không còn chứa mỡ. Do vậy trong các phần tiếp theo chúng tôi chỉ sử dụng thời gian siêu âm 10 phút.

Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác KOH

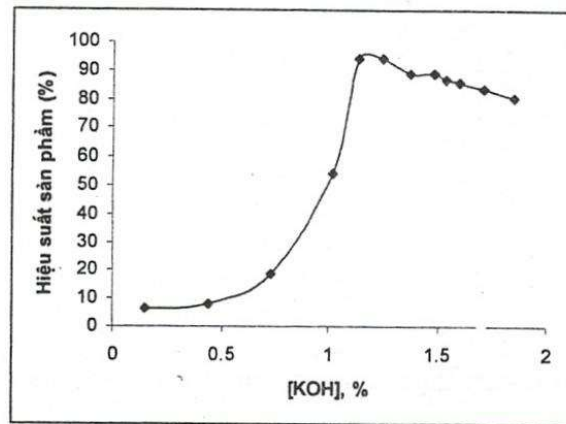
Thực hiện phản ứng với tỷ lệ mol methanol :mỡ là 6:1, thời gian siêu âm 10 phút, tần số siêu âm 35 kHz, công suất siêu âm 100% với những nồng độ xúc tác thay đổi từ 0,15 đến 1,85%. Kết quả được trình bày ở Bảng 5 và Hình 2.

Bảng 5. Kết quả thí nghiệm thay đổi hàm lượng xúc tác KOH ($n_{\text{MeOH}}:n_{\text{mỡ}} = 6, 35 \text{ kHz}, 10 \text{ phút}$)

[KOH], %	H_{BDF} , %	Mô tả sản phẩm
0,15	6,3	Sản phẩm vàng đục, còn rất nhiều mỡ
0,44	8,0	Sản phẩm vàng đục, còn rất nhiều mỡ
0,73	18,6	Sản phẩm vàng đục, còn rất nhiều mỡ
1,02	54,1	Tách pha chậm, sản phẩm hơi đục do còn mỡ
1,14	94,1	Tách pha nhanh khoảng 15 phút, sản phẩm còn ít mỡ
1,25	94,3	Tách pha nhanh khoảng 10 phút, sản phẩm màu vàng trong, hết mỡ.
1,37	88,6	Tách pha khoảng 10 phút, sản phẩm vàng trong, hết mỡ, có rất ít xà phòng
1,48	88,6	Tách pha khoảng 10 phút, sản phẩm vàng hơi đục, hết mỡ, có xà phòng
1,54	86,9	Sản phẩm màu đục, hết mỡ, xà phòng nhiều hơn
1,60	85,7	Sản phẩm màu vàng đục, hết mỡ, xà phòng nhiều
1,71	83,7	Sản phẩm đục, hết mỡ, xà phòng rất nhiều
1,85	80,5	Sản phẩm đục, hết mỡ, xà phòng rất nhiều

Bảng 5 và Hình 2 cho thấy với hàm lượng xúc tác dưới 1,14%, phản ứng xảy ra chậm nên độ chuyển hóa chưa cao khi siêu âm 10 phút. Khi nồng độ xúc tác tăng lên 1,25% sản phẩm BDF thu được rất tốt – màu vàng trong, độ nhớt giảm, hết mỡ và không tạo thành xà phòng. Tuy nhiên, tiếp tục tăng nồng độ KOH lên 1,4% thì xảy ra quá trình xà phòng hóa. Lượng xà phòng tạo thành tăng theo hàm lượng xúc tác làm cho quá trình tách pha chậm và khó khăn,

hiệu suất tổng hợp BDF giảm và bằng cảm quan cũng dễ dàng nhận thấy chất lượng BDF suy giảm.



Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác KOH đến hiệu suất BDF

Ảnh hưởng của thời gian hòa tan KOH vào methanol

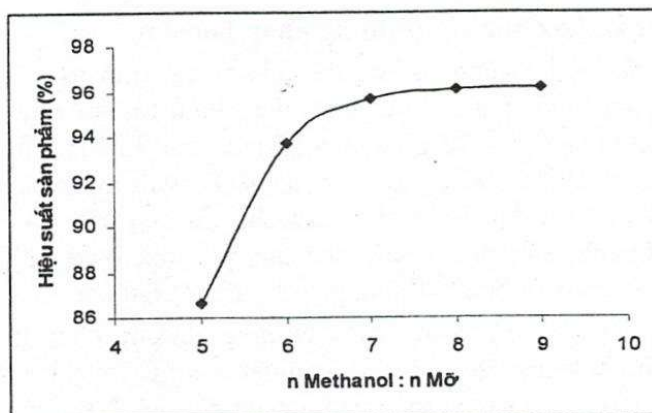
Quá trình hòa tan bazơ vào methanol sẽ tạo ra methoxide và methoxide có khả năng phản ứng với triglyceride. Chúng tôi đã thực hiện thí nghiệm thay đổi thời gian hòa tan KOH vào methanol từ 5 đến 30 phút ở tỷ lệ mol methanol : mỡ là 6:1, thời gian siêu âm 10 phút, tần số siêu âm 35 kHz, công suất siêu âm 100%, nồng độ xúc tác KOH 1,25%. Kết quả cho thấy thời gian hòa tan KOH vào methanol hầu như không ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng và chất lượng BDF. Tuy nhiên, nếu kéo dài thì hiệu suất tổng hợp BDF giảm nhẹ, và còn mỡ dư (tuy ít) trong sản phẩm, có thể là do methanol bay hơi một phần.

Ảnh hưởng của tỷ lệ mol methanol : mỡ đến hiệu suất tạo thành BDF

Theo phương trình (1) thì 1 mol mỡ phản ứng với 3 mol methanol, tuy nhiên do đây là phản ứng cân bằng nên để chuyển hóa hết mỡ cần phải lấy dư methanol, do vậy tỷ lệ mol methanol : mỡ cần lớn hơn 3. Thực hiện phản ứng với thời gian siêu âm 10 phút, tần số siêu âm 35 kHz, công suất siêu âm 100%, nồng độ xúc tác KOH 1,25%, thời gian hòa tan KOH vào methanol là 10 phút với những tỷ lệ mol methanol:mỡ khác nhau cho kết quả như trình bày trong Bảng 7 và Hình 3.

Bảng 7. Kết quả thí nghiệm thay đổi tỷ lệ mol methanol : mỡ

$n_{\text{MeOH}}:n_{\text{mỡ}}$	$H_{\text{BDF}}, \%$	Thời gian tách pha, phút	Mô tả sản phẩm
5	86,6	25	Màu vàng đục, còn rất nhiều mỡ.
6	93,7	8	Màu vàng, trong, hết mỡ
7	95,7	8	Màu vàng, trong, hết mỡ
8	96,1	10	Màu vàng, trong, hết mỡ
9	96,2	12	Màu vàng, trong, hết mỡ



Hình 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ $n_{\text{MeOH}}:n_{\text{mỡ}}$ đến hiệu suất BDF

Tỷ lệ mol methanol : mỡ bằng hoặc nhỏ hơn 5 thì lượng methanol dư trong hỗn hợp phản ứng không đủ để dịch chuyển cân bằng (1) nên sản phẩm sau siêu âm còn mỡ nhiều và hiệu suất tạo thành BDF thấp. Tăng tỉ lệ mol methanol : mỡ lên hơn 7 thì hiệu suất tạo thành BDF không tăng nhiều; do vậy nên thực hiện phản ứng ở tỷ lệ mol methanol : mỡ bằng 6-7.

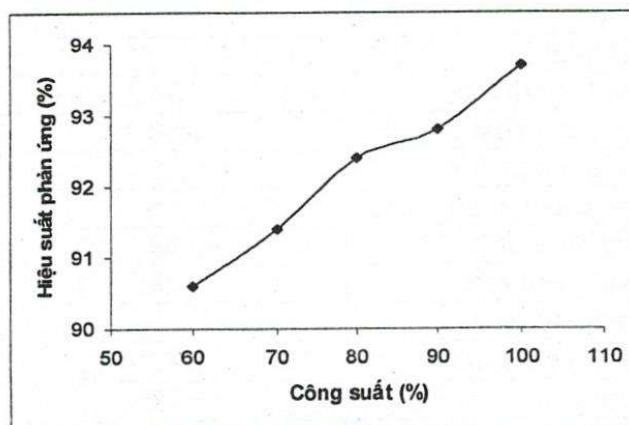
Ảnh hưởng của công suất siêu âm

Bảng 8 và Hình 5 cho biết kết quả thí nghiệm với tỷ lệ mol methanol : mỡ là 6:1, thời gian siêu âm 10 phút, tần số siêu âm 35 kHz, nồng độ xúc tác KOH 1,25%, thời gian hòa tan KOH vào methanol từ 5 - 10 phút với những công suất siêu âm khác nhau.

Bảng 8. Kết quả thí nghiệm thay đổi công suất siêu âm

Công suất (%)	H_{BDF} , %	Mô tả sản phẩm
60	90,6	BDF đục, còn nhiều mỡ
70	91,4	BDF đục, còn nhiều mỡ
80	92,4	BDF trong, vàng, còn nhiều mỡ
90	92,8	BDF trong, vàng đẹp, còn rất ít mỡ
100	93,7	BDF trong, vàng đẹp, hết mỡ

Dưới tác dụng của sóng âm 35 kHz và trong các điều kiện đã khảo sát nhận thấy hiệu suất tạo thành BDF hầu như tăng tuyến tính với công suất siêu âm trong khoảng từ 60 đến 100%.



Hình 4. Ảnh hưởng của công suất siêu âm đến hiệu suất BDF

So sánh phương pháp hóa học với phương pháp hóa âm

Sau khi khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng transeste hóa mỡ cá basa bằng phương pháp hóa siêu âm chúng tôi chọn được điều kiện tối ưu như sau: tỷ lệ mol mỡ : methanol là 1:6, thời gian siêu âm 10 phút, tần số siêu âm 35 kHz, nồng độ xúc tác KOH 1,25%, công suất siêu âm 100%, thời gian hòa tan KOH vào methanol 10 phút. Thực hiện phản ứng tại điều kiện trên thì đạt được hiệu suất chuyển hóa trên 94%, BDF có màu vàng sáng trong, tách pha nhanh, sản phẩm sau siêu âm hết mỡ, điều này cho thấy phản ứng transester hóa mỡ cá basa chuyển hóa tốt bằng phương pháp siêu âm.

Đồng thời thực hiện transeste hóa mỡ cá basa bằng phương pháp hóa học với cùng điều kiện như trên nhưng khuấy trong 45 phút và gia nhiệt ở 80°C thì thu được hiệu suất chuyển hóa trên 95%, BDF có màu vàng trong, tách pha nhanh, hết mỡ. Như vậy về mặt cảm quan thì sản phẩm BDF điều chế bằng hai phương pháp đều tốt như nhau. Tuy nhiên, phương pháp hóa siêu âm thì không cần gia nhiệt và thời gian phản ứng ở nhiệt độ phòng giảm hơn 3 lần so với phản ứng hóa học ở 80°C không sử dụng siêu âm. Nếu thực hiện phản ứng theo phương pháp hóa học ở nhiệt độ phòng với cùng các điều kiện khác như phương pháp siêu âm thì thời gian phản ứng kéo dài đến vài giờ.

Phân tích sản phẩm biodiesel từ mỡ cá basa

Phân tích sản phẩm BDF sạch (từ phương pháp hóa siêu âm và hóa học) trên máy sắc ký ghép khối phổ GC-MS HP-6890 với cột mao quản HP 5MS (30m x 250µm x 0,25µm); nhiệt độ bơm mẫu 250°C; tỷ lệ chia dòng 3:1; đầu dò khối phổ tứ cực (MSD); tốc độ dòng khí mang (He) 0,9 ml/phút, áp suất 6,9 psi theo chương trình nhiệt phân tích mẫu dầu béo. Kết quả được trình bày ở Bảng 9.

Bảng 9. Các thành phần chính trong pha BDF, %, tổng hợp bằng hai phương pháp

Thành phần chính	BDF hóa âm	BDF hóa học
9-Octadecenoic axit (Z)-, metil ester	27,59	25,61
Hexadecanoic axit, metil ester	21,04	22,60
Tetradecanoic axit, metil ester	9,28	8,40
Hexadecanoic axit, 14-metil, metil ester	2,95	-
Pentadecanoic axit, metil ester	2,24	1,96
Octadecatrienoic axit, metil ester	8,50	8,45
Octadecadienoic axit, metil ester	7,36	8,58
2,4-Decadienal	-	1,66
Metil arachidonate	-	6,5
Octadecanoic axit, metil ester	9,15	10,17
Docosanoic axit, metil ester	0,80	1,13
Tetracosanoic axit, metil ester	0,55	0,78
7, 10, 13-Eicosatrienoic axit, metil ester	7,05	-
9, 12-Octadecadienoic axit (Z, Z)	0,98	
Tricosanoic axit, metil ester	0,28	0,37
Octanoic axit, metil ester	-	0,47
Dodecanoic axit, metil ester	0,82	0,62
Axit tổng	0,98	6,5
Andehyde tổng	-	1,66
metil ester tổng	97,61	89,1

Kết quả phân tích mẫu BDF theo phương pháp siêu âm cho thấy tổng hàm lượng 13 methyl este chính trong pha BDF chiếm 97,61%, axit 0,98%, không còn andehit. Kết quả phân tích mẫu BDF (theo phương pháp hóa học) cho thấy tổng hàm lượng 13 metil ester trong pha BDF chiếm trên 89%, andehit chiếm 1,66%, và hàm lượng axit tổng lên đến 6,5%. Rõ ràng chất lượng BDF thu được bằng phương pháp hóa âm tinh khiết hơn so với sản phẩm của phương pháp hóa học.

Bảng 10 cho biết các chỉ tiêu hóa lý của sản phẩm BDF tổng hợp từ mỡ cá basa được xác định theo các quy chuẩn của Mỹ và so sánh với Bộ Tiêu chuẩn Việt Nam mới ban hành cho dầu diesel sinh học (TCVN 7717 : 2007, [14]).

BDF từ mỡ cá basa có các tính chất hóa lý nằm trong giới hạn cho phép của BDF gốc (B100) TCVN 7717:2007, cụ thể như sau:

Độ nhớt nằm trong giới hạn cho phép của BDF gốc (B100) TCVN 7717:2007, do đó sẽ không ảnh hưởng đến khả năng bơm và phun nhiên liệu vào buồng đốt.

Hàm lượng tro nằm trong giới hạn cho phép của BDF gốc (B100) TCVN 7717:2007, điều này cho thấy ít tạo cặn trong động cơ.

Hàm lượng nước và tạp chất cũng nằm trong giới hạn cho phép của BDF gốc (B100) TCVN 7717:2007 nên không ảnh hưởng đến chỉ tiêu kỹ thuật của động cơ.

Hàm lượng este cũng nằm trong giới hạn cho phép của BDF gốc (B100) TCVN 7717:2007.

Hàm lượng glycerin tự do, 0,013% kl nằm trong giới hạn cho phép của BDF gốc (B100) TCVN 7717:2007 (0,020 max). Đây là chỉ tiêu rất quan trọng vì nếu thành phần glycerin tự do vượt giới hạn cho phép thì không chỉ ảnh hưởng đến việc kích nổ, mà bản thân nó là một chất gây nổ (đồng thời khi nổ sẽ sinh nhiệt rất lớn), thậm chí không kiểm soát được, máy nóng hơn bình thường dẫn đến phá hỏng máy. Thực tế đã từng có trường hợp bang Minnesota (Mỹ) năm 2006 phải tạm ngừng sử dụng nhiên liệu B5 (dầu diesel +5% BDF) một thời gian do một số sản phẩm BDF từ dầu thực vật chứa hàm lượng glycerin vượt quá tiêu chuẩn.

Bảng 10. Các tính chất hóa lý của BDF từ mỡ cá basa và BDF gốc (B100) [14]

STT	Chỉ tiêu phân tích	BDF từ mỡ cá	BDF gốc (B100) TCVN 7717 : 2007	BDF gốc (B100) của Hoa Kỳ
1	Hàm lượng lưu huỳnh, %kl	0,0003	-	0,50 max
2	Ăn mòn tấm đồng, 50°C, 3h	1a	-	No. 3 max
3	Tỷ trọng ở 15°C, g/ml	0,8813	-	
4	Độ nhớt 40°C, cSt	4,744	1,9 - 6,0	1,9 - 6,0
5	Nhiệt độ bắt cháy cốc kín, °C	216	-	
6	Điểm cháy, °C	9	-	
7	Hàm lượng nước và tạp chất, %kl	0	0,050 max	0,050 max
8	Màu ASTM	L0,5	-	
9	Thành phần cát IP	307,4	-	
10	Hàm lượng glycerin tự do, %kl	0,013	0,020 max	0,020 max
11	Glycerit tổng, %kl		0,240 max	0,240 max

12	Hàm lượng tro sunfat, %kl	0,005	0,020 max	0,020 max
13	Trị số xêtan		47 min	47 min
14	Cặn cacbon, 100% mẫu thử, %kl			0,50 max
15	Điểm chớp cháy, °C			130 min
16	Hàm lượng photphat, %kl		0,001 max	0,001 max
17	Nhiệt độ chưng cất, °C			360 max
18	Hàm lượng este, % kl	97,61	96,5 min	
19	Trị số axit, mg KOH/g		0,50 max	
20	Độ ổn định oxy hoá tại 110 °C, giờ		6 min	

5. KẾT LUẬN

Đã điều chế được dầu biodiesel từ mỡ cá basa bằng phương pháp hóa âm, với kết quả rút ngắn thời gian phản ứng và thời gian tách pha. Sản phẩm BDF tạo thành tinh khiết hơn so với sản phẩm của phương pháp hóa học, bảo đảm mọi chỉ tiêu theo tiêu chuẩn biodiesel của Việt Nam và quốc tế.

Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng transester mỡ cá basa bằng phương pháp hóa âm với tác chất là methanol và xúc tác KOH. Trong phạm vi nghiên cứu đã xác định điều kiện tối ưu cho phản ứng như sau:

- Tỷ lệ mol methanol:mỡ là 6:1
- Thời gian hòa tan KOH vào methanol: 5 - 10 phút.
- Hàm lượng xúc tác KOH: 1,25% (tính theo mỡ).
- Tần số 35 kHz; công suất siêu âm 100%.
- Thời gian siêu âm: 10 phút.

SONOCHEMICAL SYNTHESIS OF BIODIESEL FROM CATFISH FAT

Nguyen Hong Thanh, Nguyen Tran Tu Nguyen, Nguyen Thi Phuong Thoa
University of Natural Sciences, VNU-HCM

ABSTRACT: Biodiesel was prepared from catfish fat by alkaline-catalyzed transesterification with methanol. Using ultrasonic irradiation considerably sped up the transesterification and the phase separation as well as reduced by-product formation in the product in comparison with the heat-chemical method. The basis factors, such as content of catalysts, reaction time, dissolved time of catalyst in methanol, mol ratio of reactants, ultrasonic power, etc. were investigated and optimized. Biodiesel yield was more than 90%. Obtained biodiesel fuel was up to the Vietnamese standard for biodiesel fuel blend stock (B100).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Thị Phương Thoa, *Tình hình sản xuất và sử dụng biodiesel trên thế giới và khả năng tại Việt Nam*. Hội thảo Khoa học lần thứ nhất về nhiên liệu có nguồn gốc sinh học biofuel & biodiesel ở Việt Nam, Tp. Hồ Chí Minh. Báo cáo toàn văn, (2006).
- [2] Nhiều tác giả, Toàn văn báo cáo Hội thảo quốc tế “*Nhiên liệu sinh học và vấn đề năng lượng*” (6/12/2007), Hà Nội (2007).
- [3] Joshua Tickell. *From the Fryer to the Fuel Tank: The Complete Guide to Using Vegetable Oil as an Alternative Fuel*. Tallahassee, Tickell Energy Consulting (TEC), Tallahassee, USA (2001).
- [4] Phan Minh Tân, Phan Ngọc Anh, *Nghiên cứu công nghệ sản xuất biodiesel từ dầu ăn phế thải*, Hội nghị Hóa học Toàn quốc lần 4, Hà Nội (10/2003). Tuyển tập tóm tắt báo cáo khoa học, tr. 63 (2003).
- [5] Đoàn Ngọc Đan Thanh, Lê Ngọc Thạch, *Tổng hợp Biodiesel từ mỡ cá tra*, Ngày Hội Hóa học TP-Hồ Chí Minh lần 5, Tp. Hồ Chí Minh (10/2007), Toàn văn báo cáo, 73-77 (2007).
- [6] Trần Thị Việt Hoa, Lê Thị Thanh Hương, Phan Minh Tân, Trương Vũ Thanh, *Điều chế Biodiesel từ mỡ cá basa bằng xúc tác p-toluen sunfonic*, Hội nghị khoa học và công nghệ Hoá học Hữu cơ Toàn quốc lần 4, Hà nội, (12/2007) Tuyển tập công trình, 834-839 (2007).
- [7] Y. Warabi, D. Kusdiana, S. Saka, Reactivity of triglycerites and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols, *Bioresource Tech.* 91 (3) 283-287 (2004).
- [8] D. Kusdiana, S. Saka, Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Bioresource Tech.*, 91 (3), pp 289-295 (2004).
- [9] Carmen Stavarache, M. Vinatoru, Y. Maeda, Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol, *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 380-386 (2007).
- [10] Carmen Stavarache, M. Vinatoru, Y. Maeda, H. Bandow, Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification, *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 413-417 (2007).
- [11] Mandar A. Kelkar, Parag R. Gogate and Aniruddha B. Pandit, Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel using acoustic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (3) 188-194 (2008).
- [12] Nguyễn Thị Phương Thoa, Nguyễn Thị Thanh Nhanh, Võ Đông Phong, Nguyễn Thị Mai Thanh, Lê Việt Hải, Nguyễn Nhị Trữ, *Điều chế biodiesel từ dầu thực vật thải bằng phương pháp hóa âm*. Hội thảo Khoa học lần thứ Nhất về nhiên liệu có nguồn gốc sinh học biofuel & biodiesel ở Việt Nam, 23/8/2006, Tp. Hồ Chí Minh. Báo cáo toàn văn, 63-75 (2006).
- [13] <http://www.vietnamnet.vn/kinhte/2008/07/793496/>
- [14] TCVN 7717 : 2007, Nhiên liệu diesel sinh học gốc (B100) – Yêu cầu kỹ thuật.