

## ĐIỀU CHẾ BIODIESEL TỪ MÀC BÀSA BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA SIÊU ÂM

Nguyễn H. Thanh, Nguyễn Tr. Tú Nguyên, Nguyễn Th. Ph. ng 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 biodiesel từ macbasa bằng phương pháp transester hóa với methanol và xúc tác kiềm. Với sóng siêu âm tần số 35 kHz đã rút ngắn thời gian phản ứng, thời gian tách pha và tổng thể tích trong sản phẩm hơn so với phương pháp hóa học thông thường. Các yếu tố như: nồng độ và hàm lượng xúc tác, thời gian phản ứng, thời gian hòa tan xúc tác vào methanol, tổng lượng 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 bỏ đi các quy chuẩn của TCVN cho nhiên liệu diesel sinh học (B100).

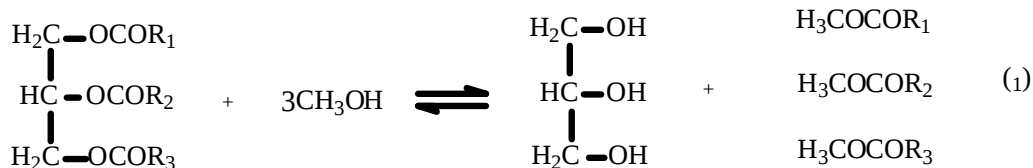
### 1. GIỚI THIỆU

Biodiesel hay diesel sinh học (biodiesel fuel, thông viết tắt là BDF) là thu được dùng để cho loại nhiên liệu dùng cho động cơ diesel để sản xuất dầu thực vật hay mỡ động vật. Thành phần chính của BDF là các alkyl este, thông dụng nhất là methyl este. Trong những năm gần đây, có rất nhiều nghiên cứu, sản xuất và phát triển sản xuất biodiesel để góp phần giảm nguy cơ an ninh năng lượng, thay thế nguồn nhiên liệu hóa thạch đang cạn kiệt, 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 thuận nghịch 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 (phản ứng trình 1). Sản phẩm biodiesel thu được là hỗn hợp mono-alkyl ester. Sản phẩm của phản ứng (axít, kiềm...) sẽ thúc đẩy quá trình phản ứng. Để đạt hiệu suất chuyển đổi cao phải dùng lượng alcohol do phản ứng transester hóa là quá trình thuận nghịch.

Có nhiều kỹ thuật đã được áp dụng để thúc đẩy phản ứng transester hóa từ dầu thực vật như khuấy gia nhiệt với nhiệt độ khác nhau [3-6], thúc đẩy 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 dễ dàng chuyển hóa các phản ứng thuận nghịch.



Viet Nam là quốc gia xuất khẩu cá basa mạnh trên thế giới. Năm 2007 sản lượng cá đã đạt trên 800.000 tấn/năm trong đó cá basa chiếm trên 200.000 tấn/năm và đến năm 2008 sản lượng cá basa đạt trên 300.000 tấn/năm [13]. Trong

thời gian qua đã có nhiều sản phẩm BDF từ cá basa. Tuy nhiên, chưa có nhiều nghiên cứu khoa học sâu sắc về vấn đề này cũng như quy trình công nghệ chế biến nghiêm ngặt, để sản phẩm BDF chế biến khi cần và không tuân thủ tiêu chuẩn quốc tế, gây hậu quả khi đưa vào sử dụng thực tế. Điều này dẫn đến nhiều sai lầm cho ngành BDF từ cá basa không thể phát triển 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 đi u chế BDF từ cá basa bằng phương pháp hóa siêu âm nhằm đưa ra quy trình công nghệ để nâng cao chất lượng, ít tốn thời gian mà vẫn bảo đảm được yêu cầu tiêu chuẩn của sản phẩm BDF.

## 2. THỰC NGHIỆM

M 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 thông thường.

Thành phần m cá basa (Bảng 1) đã phân tích trên máy sắc ký ghép khối phổ GC-MS bởi Hewlett Packard (HP)-6890. Bảng 2 trình bày tính chất hóa lý của m cá basa, 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 m 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 m cá basa

| Chỉ tiêu                                | Tiêu chuẩn          | Giá trị |
|-----------------------------------------|---------------------|---------|
| Điểm nóng chảy, °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 Iod, g I <sub>2</sub> /100 g mẫu | AOCS Cd 1-25 (1997) | 22,5    |

Phản ứng transester hóa m 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 bình siêu âm Elma, công suất 35 kHz và 130 kHz.

Khối lượng m cá basa thí nghiệm được dùng không đổi là 30 g, khối lượng methanol lý thuyết 1 mol m: methanol 1:5 đến 1:9, hàm lượng xúc tác thay đổi từ 0,15 đến 1,85% (tính theo khối lượng). Xúc tác NaOH hoặc KOH hòa tan trong methanol bằng máy khuấy từ gia nhiệt phòng thí nghiệm cho vào bình phản ứng chế biến. Thời gian hòa tan xúc tác vào methanol thay đổi từ 5 đến 30 phút.

Vì phạm pháp hóa âm, để bình chuẩn hóa phản ứng vào bình siêu âm tần số 35 kHz hoặc 130 kHz và tiến hành phản ứng nhiệt độ phòng. Thời gian siêu âm thay đổi từ 5 đến 40 phút, công suất siêu âm từ 60 đến 100%. Vì phạm pháp hóa hợp chất phản ứng đặc khuỷu và gia nhiệt 80°C, thời gian phản ứng 45 phút.

Đ chuyển hóa các phản ứng đặc theo dõi bằng phương pháp sắc ký bản mỏng (TLC plate Merck, Kieselgel 60F<sub>254</sub>, 250µg; dung dịch rửa gột i g m h n h p CHCl<sub>3</sub> + eter dầu a).

Sau khi siêu âm, hợp chất phản ứng đặc được nhúng trong bình chiết và tách lớp. Sản phẩm BDF tách ra được rửa hai lần bằng nước muối i b xúc tác, methanol và muối; sấy khô, cân sản phẩm khô và xác định hiệu suất phản ứng.

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

Hiệu suất sản phẩm phản ứng (kí hiệu là  $H_{BDF}$ ) được tính theo công thức (2):

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

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

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

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

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

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

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

Theo phản ứng trình phản ứng (1), khi 1 mol mẫu 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 mẫu cá béo là:

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

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

vì  $m_{BDF}$  là khối lượng BDF sắc thu được sau khi tách pha, rửa sạch và đã loại nước.

Các thí nghiệm để kiểm tra hai lần và lấy giá trị hiệu suất trung bình.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### nh hình ảnh của phản ứng 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%, tỉ lệ mol methanol:m là 6:1. Phản ứng được khảo sát tỉ mỉ ở phòng, tần số siêu âm 35 kHz, công suất sóng âm 100%, trong thời gian 15 phút. Kết quả được ghi nhận trong Bảng 3.

**Bảng 3.** nh hình ảnh của xúc tác NaOH và KOH để quá trình đi u ch BDF  
( $n_{\text{MeOH}}:n_m = 6, 35 \text{ kHz}, 15 \text{ phút}$ )

| % KL<br>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, nhũ xà phòng                     | 0                    | BDF vàng đục, còn rất nhũ m                          | 8,0                  |
| 1,00            | Không tách pha, nhũ xà phòng                     | 0                    | Tách pha chậm, BDF h i<br>đ c do còn m               | 54,0                 |
| 1,25            | Xà phòng nhũ, m t kh i<br>đ c                    | 0                    | Tách pha nhanh, BDF vàng<br>đ p                      | 94,2                 |
| 1,50            | Không t o BDF, h n h p<br>đồng đ c               | 0                    | Tách pha nhanh, BDF vàng<br>h i đ c, có xà phòng     | 88,6                 |
| 1,70            | Không t o BDF, xà phòng<br>r t nhũ, m t kh i đ c | 0                    | BDF có màu đ c, s n ph m<br>h t m , xà phòng r t nhũ | 83,7                 |

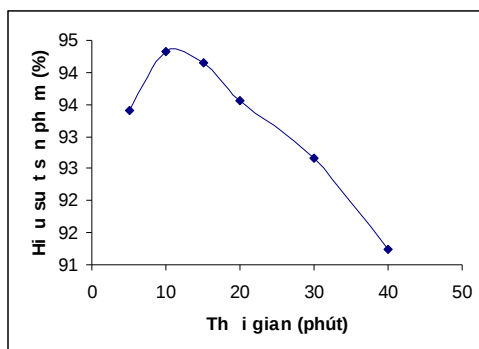
Các số liệu trong Bảng 3 cho thấy KOH thích hợp cho phản ứng methyl este hóa các basa h n NaOH trong đi u ki n siêu âm. Phản ứng với xúc tác KOH có thời gian tách pha nhanh hơn, nhũ su t thu h i BDF cao hơn và lượng xà phòng t o thành th p h n nhũ l n so v i dùng xúc tác NaOH. Do vậy trong các phản ứng tiếp theo chúng tôi chỉ sử dụng xúc tác KOH.

#### nh hình ảnh của thí nghiệm siêu âm

Bảng 4 và Hình 1 trình bày kết quả chuỗi phản ứng với tỉ lệ mol methanol:m là 6:1, nồng độ xúc tác KOH 1,25% (kết quả tổng hợp trong chuỗi phản ứng m c 3.1), tần số siêu âm 35 kHz, công suất siêu âm 100% và nh hình ảnh thí nghiệm siêu âm khác nhau.

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

| Thời gian (phút) | $H_{\text{BDF}}, \%$ | Mô tả sản phẩm                                               |
|------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------|
| 5                | 93,4                 | BDF vàng đục, còn nhũ m                                      |
| 10               | 94,3                 | Tách l p nhanh khoảng 10 phút, h t m , BDF trong, vàng, đ p  |
| 15               | 94,2                 | Tách l p nhanh, h t m , BDF trong, vàng, đ p                 |
| 20               | 93,6                 | Tách l p nhanh, h t m , BDF trong, vàng, đ p, có ít xà phòng |
| 30               | 92,7                 | BDF h i đ c, h t m , có nhũ xà phòng                         |
| 40               | 91,2                 | BDF đ c, h t m , có r t nhũ 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 mẫu 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 khi lượng sản phẩm giảm. Thời gian siêu âm 10 - 15 phút cho hiệu suất tổng hợp BDF trong các điều kiện khảo sát là cao nhất. Ngoài ra về thời gian siêu âm này, quá trình tách pha cũng diễn ra nhanh và sản phẩm BDF không còn chứa mẫu. Do vậy trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chỉ sử dụng thời gian siêu âm 10 phút.

#### Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác KOH

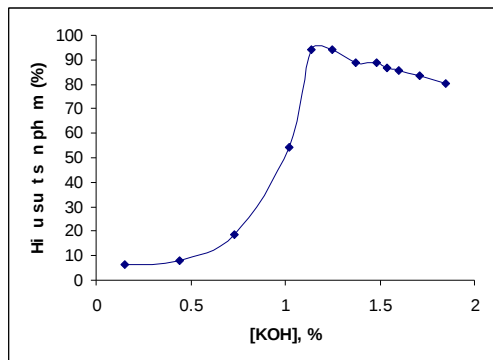
Thi nghiệm phản ứng với 1 mol methanol:m là 6:1, thời gian siêu âm 10 phút, tần số siêu âm 35 kHz, công suất siêu âm 100% và nồng độ xúc tác thay đổi từ 0,15 đến 1,85%. Kết quả được trình bày Bảng 5 và Hình 2.

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

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

Bảng 5 và Hình 2 cho thấy về hàm lượng xúc tác đổi 1,14%, phản ứng xảy ra chậm nên để chuyển hóa chất 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, dễ nhận biết, hết mẫu 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 chứng quan cũng đáng nh như 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

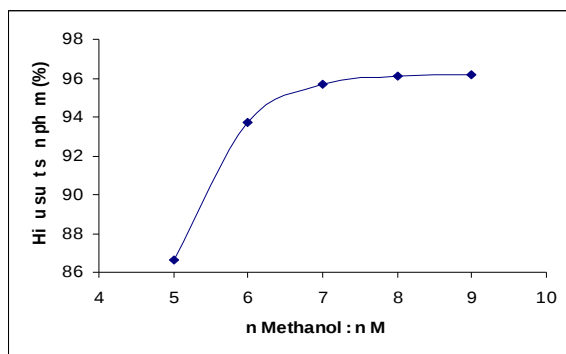
Quá trình hòa tan bazơ vào methanol sẽ tạo ra methoxide và methoxide có khả năng phản ứng với triglyceride. Chúng tôi đã thực hiện thí nghiệm thay đổi thời gian hòa tan KOH vào methanol từ 5 đến 30 phút với 1 mol methanol : m là 6:1, thời gian siêu âm 10 phút, tần số siêu âm 35 kHz, công suất siêu âm 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, và còn mất (tuy ít) trong sản phẩm, có thể là do methanol bay hơi mất phần.

#### Ảnh hưởng của tỉ lệ mol methanol : m đến hiệu suất tạo thành BDF

Theo phương trình (1) thì 1 mol methanol phản ứng với 3 mol methanol, tuy nhiên do đây là phản ứng cân bằng nên để chuyển hóa hết các phân tử methanol, do vậy tỉ lệ mol methanol : m 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 tỉ lệ mol methanol:m khác nhau cho kết quả như trình bày trong Bảng 7 và Hình 3.

**Bảng 7.** Kết quả thí nghiệm thay đổi tỉ lệ mol methanol : m

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



**Hình 3.** Ảnh hưởng của tỉ lệ  $n_{\text{MeOH}}:n_m$  đến hiệu suất BDF

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

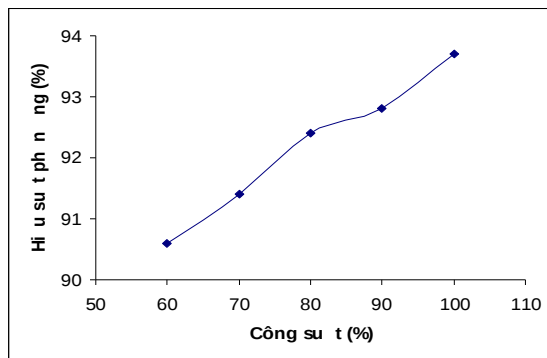
#### Ảnh hưởng của công suất siêu âm

Bảng 8 và Hình 5 cho biết kết quả thí nghiệm với tỉ lệ 1 mol methanol : m 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 ảnh hưởng công suất siêu âm khác nhau.

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

| Công suất (%) | $H_{\text{BDF}}$ , % | Mô tả sản phẩm                    |
|---------------|----------------------|-----------------------------------|
| 60            | 90,6                 | BDF đục, còn nhiều m              |
| 70            | 91,4                 | BDF đục, còn nhiều m              |
| 80            | 92,4                 | BDF trong, vàng, còn nhiều m      |
| 90            | 92,8                 | BDF trong, vàng đậm, còn rất ít m |
| 100           | 93,7                 | BDF trong, vàng đậm, hết m        |

Điốt tác động 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

### Số sánh ph ng pháp hóa h c v i ph ng pháp hóa âm

Sau khi kh o sát các y u t nh h ng đ n ph n ng transeste hóa m cá basa b ng ph ng pháp hóa siêu âm chúng tôi ch n đ c đi u ki n t i u nh sau: t l mol m : methanol là 1:6, th i gian siêu âm 10 phút, t n s siêu âm 35 kHz, n ng đ xúc tác KOH 1,25%, công su t siêu âm 100%, th i gian hòa tan KOH vào methanol 10 phút. Th c hi n ph n ng t i đi u ki n trên thì đ t đ c hi u su t chuy n hóa trên 94%, BDF có màu vàng sáng trong, tách pha nhanh, s n ph m sau siêu âm h t m , đi u này cho th y ph n ng transester hóa m cá basa chuy n hóa t t b ng ph ng pháp siêu âm.

Đ ng th i th c hi n transeste hóa m cá basa b ng ph ng pháp hóa h c v i cùng đi u ki n nh trên nh ng khu y trong 45 phút và gia nhi t 80°C thì thu đ c hi u su t chuy n hóa trên 95%, BDF có màu vàng trong, tách pha nhanh, h t m . Nh v y v m t c m quan thì s n ph m BDF đi u ch b ng hai ph ng pháp đ u t t nh nhau. Tuy nhiên, ph ng pháp hóa siêu âm thì không c n gia nhi t và th i gian ph n ng nhi t đ phòng gi m h n 3 l n so v i ph n ng hóa h c 80°C không s đ ng siêu âm. N u th c hi n ph n ng theo ph ng pháp hóa h c nhi t đ phòng v i cùng các đi u ki n khác nh ph ng pháp siêu âm thì th i gian ph n ng kéo dài đ n vài gi .

### Phân tích s n ph m biodiesel t m cá basa

Phân tích s n ph m BDF s ch (t ph ng pháp hóa siêu âm và hóa h c) trên máy s c ký ghép kh i ph GC-MS HP-6890 v i c t mao qu n HP 5MS (30m x 250µm x 0,25µm); nhi t đ b m m u 250°C; t l chia dòng 3:1; đ u dò kh i ph t c c (MSD); t c đ dòng khí mang (He) 0,9 ml/phút, áp su t 6,9 psi theo ch ng trình nhi t phân tích m u d u béo. K t qu đ c trình bày B ng 9.

**B ng 9.** Các thành ph n chính trong pha BDF, %, t ng h p b ng hai ph ng pháp

| Thành ph n chính                           | BDF hóa âm | BDF hóa h c |
|--------------------------------------------|------------|-------------|
| 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        |
| Axít t ng                                  | 0,98       | 6,5         |
| Andehyde t ng                              | -          | 1,66        |
| metil ester t ng                           | 97,61      | 89,1        |

Kết quả phân tích mẫu BDF theo phương pháp siêu âm cho thấy tỷ lệ hàm lượng methyl este chính trong pha BDF chỉ 97,61%, axit 0,98%, không còn andehit. Kết quả phân tích mẫu BDF (theo phương pháp hóa học) cho thấy tỷ lệ hàm lượng 13 metil ester trong pha BDF chỉ 89%, andehit chỉ 1,66%, và hàm lượng axit tăng 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 các cơ sở xác định theo các quy chuẩn của Mỹ và so sánh với B. Tiêu chuẩn Việt Nam mới ban hành cho dầu diesel sinh học (TCVN 7717 : 2007, [14]).

BDF từ các cơ sở 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 động học trong giới hạn cho phép của BDF gốc (B100) TCVN 7717:2007, do đó 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 tồn đọng 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 kết tủa 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% khối lượng 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 ăn mòn (đặc biệt khi sản phẩm 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 ngưng sử dụng nhiên liệu B5 (dầu diesel +5% BDF) một thời gian do mức độ 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 các cơ sở và BDF gốc (B100) [14]

| STT | Chỉ tiêu phân tích              | BDF<br>từ các cơ sở | BDF gốc (B100)<br>TCVN<br>7717 : 2007 | BDF gốc (B100)<br>cơ sở Hoa Kỳ |
|-----|---------------------------------|---------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| 1   | Hàm lượng lưu huỳnh, %kl        | 0,0003              | -                                     | 0,50 max                       |
| 2   | Án môn động, 50°C, 3h           | 1a                  | -                                     | No. 3 max                      |
| 3   | Trọng lượng, 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 chớp 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 cặn IP               | 307,4               | -                                     |                                |
| 10  | Hàm lượng glycerin tự do, %kl   | 0,013               | 0,020 max                             | 0,020 max                      |
| 11  | Glycerin tự do, %kl             |                     | 0,240 max                             | 0,240 max                      |

|    |                                      |       |           |           |
|----|--------------------------------------|-------|-----------|-----------|
| 12 | Hàm l ợng tro sunfat, %kl            | 0,005 | 0,020 max | 0,020 max |
| 13 | Tr ợ s ợ x ợtan                      |       | 47 min    | 47 min    |
| 14 | C ợn cacbon, 100% m ợu th ợ, %kl     |       |           | 0,50 max  |
| 15 | Đi ợm ch ợp ch ợy, ợC                |       |           | 130 min   |
| 16 | Hàm l ợng photphat, %kl              |       | 0,001 max | 0,001 max |
| 17 | Nhi ợt đ ợ ch ợng c ợt, ợC           |       |           | 360 max   |
| 18 | Hàm l ợng este, % kl                 | 97,61 | 96,5 min  |           |
| 19 | Tr ợ s ợ axit, mg KOH/g              |       | 0,50 max  |           |
| 20 | Đ ợn đ ợnh ôxy hoá t ợ i 110 ợC, g ợ |       | 6 min     |           |

## 5.K T L U N

Đ ợa đ ợi u ch ợ đ ợ c đ ợu biodiesel t ợ m ợ cá basa b ợng ph ợng pháp hóa âm, v ợ i k ợt qu ợ rút n ợng n ợ th ợ i gian ph ợn ợng và th ợ i gian tách pha. S ợ n ph ợ m BDF t ợ o thành t ợnh khi t ợ h ợn s ợo v ợ i s ợ n ph ợ m c ợa ph ợng pháp hóa h ợc, b ợ o đ ợ m m ợ i ch ợ tiêu theo tiêu chu ợn biodiesel c ợa V ợt Nam và qu ợc t ợ.

Đ ợa kh ợ o s ợt các y ợ u t ợ nh ợ h ợng đ ợ n ph ợn ợng transester m ợ cá basa b ợng ph ợng pháp hóa âm v ợ i tác ch ợt là methanol và xúc tác KOH. Trong ph ợ m v ợi nghi ợn c ợu đ ợa xác đ ợnh đ ợi u k ợi n ợt i ợu cho ph ợn ợng nh ợ sau:

- T ợl mol methanol:m ợ là 6:1
- Th ợ i gian hòa tan KOH vào methanol: 5 - 10 phút.
- Hàm l ợng xúc tác KOH: 1,25% (t ợnh theo m ợ).
- T ợn s ợ 35 kHz; công su ợt siêu âm 100%.
- Th ợ i 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 Phụng 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 Việt Nam, Tp. Hồ Chí Minh. Báo cáo toàn văn, (2006).
- [2] Nguyễn tác giả, Toàn văn báo cáo Hội thảo quốc tế “Nhiên liệu sinh học và vận tải 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*. Tallessmalia, 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 Hằng, Phan Minh Tân, Trần Vũ Thanh, *Điêu chế Biodiesel từ mỡ cá basa bằng xúc tác p-toluen sunfonic*, Hội nghị khoa học và công nghệ Hóa học Học Toàn quốc lần 4, Hà Nội, (12/2007) Tuyển tập công trình, 834-839 (2007).
- [7] Y. Warabi, D. Kusdiana, S. Saka, Reactivity of triglycerides 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 Phụng Thoa, Nguyễn Thị Thanh Nhanh, Võ Đông Phong, Nguyễn Thị Mai Thanh, Lê Việt Hùng, Nguyễn Nhàn Trâm, *Điêu 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 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 (B100) – Yêu cầu kỹ thuật.