



TỔNG HỢP DẦU DIESEL SINH HỌC TỪ DẦU HẠT BÀNG

Nguyễn Văn Đạt¹, Lưu Cẩm Lộc², Trần Thị Liễu¹, Danh Huỳnh Mỹ An¹, Võ Tấn Phát¹,
Nguyễn Quang Lương¹, Nguyễn Văn Thạnh¹ và Lê Văn Thức³

¹ Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

² Viện Công nghệ Hóa học tại Thành phố Hồ Chí Minh

³ Nevorie Crescent Maroubra, Australia

Thông tin chung:

Ngày nhận: 22/05/2013

Ngày chấp nhận: 29/10/2013

Title:

Synthesis of biodiesel from *Terminalia captappa* L.

Từ khóa:

Diesel sinh học, thành phần acid béo

Keywords:

Biodiesel, fatty acid profile

ABSTRACT

Objectives of the current work were to develop optimized protocol for the synthesis of biodiesel from *Terminalia captappa* L. (TC) and to evaluate the quality of the produced biodiesel. The results showed that the oil was obtained in around 49% (% mass) from the kernels of the fruit and the yield of transesterification procedure with methanol and potassium methoxide as a catalyst was found to be 72%. The fatty acid composition of the formed TC biodiesel was quite similar to that of conventional oils and kinematic viscosity at 40°C was in acceptable range for use as biodiesel in diesel engines.

TÓM TẮT

Mục tiêu của công trình nghiên cứu này xây dựng quy trình tổng hợp biodiesel từ dầu hạt Bàng (TC) và đánh giá chất lượng của dầu diesel sinh học tổng hợp được. Kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng dầu hạt Bàng chiếm khoảng 49% khối lượng nhân hạt Bàng và hiệu suất của quá trình transester hóa giữa dầu nguyên liệu và methanol với xúc tác potassium hydroxide (KOH) khoảng 72%. Bên cạnh đó, kết quả nghiên cứu cũng cho thấy thành phần acid béo của dầu hạt Bàng tương tự với thành phần acid béo của hầu hết các loại dầu thực vật truyền thống và độ nhớt động học tại 40°C của dầu diesel sinh học từ dầu hạt Bàng (TC biodiesel) nằm trong giới hạn cho phép của nhiên liệu dùng cho động cơ diesel.

1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Ngày nay, thế giới đang phải đối mặt sự thay đổi liên tục giá của nguồn nhiên liệu hóa thạch, đặc biệt là dầu mỏ do những nguồn năng lượng này ngày càng cạn kiệt và lượng tiêu thụ ngày càng tăng. Điều này đã dẫn đến việc phải tìm nguồn nhiên liệu để thay thế. Phản ứng giữa dầu thực vật hoặc mỡ động vật và một alcohol với sự có mặt của base mạnh tạo ra những hợp chất hóa học mới

gọi là biodiesel (Demirbas A., 2009). Một số đặc tính kỹ thuật của biodiesel được trình bày trong Bảng 1.

Với lợi thế là một nước nông nghiệp, việc nghiên cứu và sử dụng nhiên liệu sinh học chẳng những góp phần làm giảm thiểu sự phụ thuộc vào nguồn năng lượng nhập khẩu mà còn góp phần bảo vệ môi trường cũng như phát triển kinh tế bền vững.

Bảng 1: Một số đặc tính kỹ thuật của biodiesel

Tên thường	Bio-diesel hoặc biodiesel
Tên hóa học	Fatty acid (m) ethyl ester, FAME
Công thức hóa học	C ₁₄ – C ₂₄ methyl esters hoặc C ₁₅₋₂₅ H ₂₈₋₄₈ O ₂
Độ nhớt động học (mm ² /s, tại 40°C)	3.3-5.2
Khả năng tan trong nước	Không tan trong nước
Khả năng phân hủy sinh học	Khả năng phân hủy sinh học cao hơn dầu diesel
Hoạt tính	Bền, nhưng tránh tiếp xúc với các chất oxi hóa mạnh

Nguồn: Demirbas A., 2009

Bàng thuộc họ Trâm bầu (Combretaceae) và có tên khoa học là *Terminalia catappa* L. Cây Bàng có nguồn gốc từ các vùng nhiệt đới của châu Á, châu Phi và châu Úc. Ở Việt Nam, cây phân bố tự nhiên ở vùng ven biển từ Quảng Ninh tới Vũng Tàu, các đảo ở Vịnh Bắc Bộ và Đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL). Nhân hạt Bàng chứa khoảng 50% dầu (Đỗ Huy Bích, 2004; Yapo Thierry Monnet, 2012).

Trong công trình này, các nghiên cứu sau đã được thực hiện (1) Ly trích dầu từ nhân hạt Bàng, (2) Tổng hợp TC biodiesel phương pháp khuấy từ gia nhiệt, (3) Đánh giá một số tính chất hóa – lý của TC và TC biodiesel.

2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Vật liệu

Hạt Bàng được thu gom trong khuôn viên Khu II, Trường Đại học Cần Thơ.

Hóa chất dùng trong tổng hợp và phân tích có xuất xứ từ Merck, Đức.

2.2 Phương pháp nghiên cứu

2.2.1 Ly trích dầu hạt Bàng

20 gam hạt Bàng sau khi đã được làm khô tại nhiệt độ 105°C trong 24 giờ được cho vào một túi giấy hình trụ (cylindrical filter paper) và đặt vào hệ thống ly trích Soxhlet với dung môi hexane. Sau khi ly trích, hexane được tách ra khỏi dầu bằng hệ thống cô quay.

2.2.2 Phương pháp tổng hợp TC biodiesel

Biodiesel từ dầu hạt Bàng được tổng hợp bằng phương pháp khuấy từ gia nhiệt qua một giai đoạn (vì chỉ số acid của dầu hạt Bàng khá nhỏ) như phương pháp tổng hợp biodiesel từ mỡ cá Tra, cá Basa (Nguyen Van Dat, 2009).

2.2.3 Xác định độ nhớt động học tại 40°C

Độ nhớt động học (mm²/s) được xác định ở 40°C, bằng cách đo thời gian để một thể tích chất lỏng xác định chảy qua một mao quản thủy tinh

dưới tác dụng của trọng lực. Trong nghiên cứu này, thiết bị đo độ nhớt Viscosity Measuring unit ViscoClock (Schott Instrument) có chế độ tự động hiển thị thời gian được sử dụng để xác định độ nhớt động học của TC và TC biodiesel. Độ nhớt động học là kết quả tính được từ thời gian chảy và hằng số tương ứng của nhớt kế Ostwald.

2.2.4 Phân tích thành phần acid béo của TC biodiesel

Sản phẩm TC biodiesel được phân tích thành phần hóa học bằng sắc kí khí ghép khối phổ GC-MS tại phòng thí nghiệm Hóa sinh thuộc Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học Tự nhiên – Đại học Cần Thơ.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Ly trích dầu hạt Bàng

Kết quả ly trích dầu bằng phương pháp Soxhlet cho thấy hàm lượng dầu đạt 49% khối lượng nhân hạt Bàng. Hàm lượng dầu đạt được từ nghiên cứu này cũng tương tự với kết quả đã được trình bày trong nghiên cứu đã được thực hiện trước đó bởi I.C.F. dos Santos.

3.2 Tổng hợp TC biodiesel

TC biodiesel được tổng hợp theo phương pháp khuấy từ kết hợp gia nhiệt cổ điển và do dầu hạt Bàng có chỉ số acid thấp (AV = 0.65 mg KOH/g) nên quá trình tổng hợp chỉ tiến hành một giai đoạn không cần phải qua giai đoạn xử lý làm hạ chỉ số acid. Quy trình tổng hợp TC biodiesel được nghiên cứu bằng cách thay đổi các điều kiện thí nghiệm như sau: nhiệt độ 45°C-60°C, tốc độ khuấy cố định 500 vòng/phút, thời gian 30-120 phút, khối lượng methanol là 15-30% khối lượng dầu, khối lượng KOH là 0.5-1.5% khối lượng dầu. Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu suất tổng hợp TC biodiesel cao nhất khoảng 72% đạt được với các điều kiện thí nghiệm sau:

– Hàm lượng xúc tác KOH: 1% (so với khối lượng dầu)

- Hàm lượng methanol: 25% (so với khối lượng dầu)
- Nhiệt độ phản ứng: 60°C
- Tốc độ khuấy: 500 vòng/phút
- Thời gian thực hiện phản ứng: 120 phút.

3.3 Những tính chất hóa lý của TC và TC biodiesel

Chỉ số acid và độ nhớt động học ở 40°C của TC và TC biodiesel được trình bày trong Bảng 2 và Bảng 3.

Bảng 2: Tính chất hóa lý của TC có so sánh với một số nguồn biomass khác

Tính chất hóa lý	TC ¹⁾	RSO ²⁾	Coffee oil ²⁾	Catfish fat ²⁾	Coconut oil ²⁾	Castor oil ³⁾
Chỉ số acid, mg KOH/g	0.65	32.22	21.19	0.98	28.06	1.06
Độ nhớt động học ở 40°C, mm ² /s	29.05	36.88	39.40	38.86	29.46	165.10

¹⁾ Thực nghiệm ²⁾ Nguyen Van Dat, 2010 ³⁾ Nguyễn Văn Đạt, 2012

RSO (Rubber Seed Oil) – Dầu hạt cao su

Coffee oil – Dầu cà phê

Catfish fat – Mỡ Cá Tra, cá Basa

Coconut oil – Dầu dừa

Castor oil – Dầu Thầu dầu

Từ kết quả trên cho thấy, độ nhớt động học ở 40°C của hầu hết dầu thực vật và mỡ động vật rất gần nhau và cao hơn khoảng 10 lần so với dầu diesel (3.0 mm²/s). Độ nhớt động học tùy thuộc chủ yếu vào thành phần hóa học của dầu, nghĩa là dầu mỡ có hàm lượng ester của acid béo no càng lớn thì độ nhớt càng cao, cũng như độ tinh khiết của nguyên liệu. Giá trị độ nhớt động học ở 40°C của TC rất gần Coconut oil và cao hơn khoảng 10 lần so với dầu diesel. Độ nhớt động học ở 40°C của

Castor oil đặc biệt rất cao và cao hơn khoảng 50 lần so với dầu diesel, khoảng 6 lần so với TC. Điều này là do trong thành phần hóa học của Castor oil có một hàm lượng rất lớn ester của acid ricinoleic.

Chỉ số acid của nguyên liệu đầu quyết định đến phương pháp chuyển hóa chúng thành biodiesel. Chỉ số acid của TC khá thấp nên có thể chuyển hóa trực tiếp thành biodiesel mà không cần phải qua bước xử lý nguyên liệu đầu.

Bảng 3: Tính chất hóa lý của TC biodiesel có so sánh với biodiesel từ một số nguồn biomass khác

Tính chất hóa lý	TC biodiesel ¹⁾	Rubber oil biodiesel ²⁾	Coffee oil biodiesel ²⁾	Catfish fat biodiesel ²⁾	Coconut oil biodiesel ²⁾
Chỉ số acid, mg KOH/g	0.31	0.06	-	0.10	-
Độ nhớt động học ở 40°C, mm ² /s	4.19	4.75	4.64	4.62	3.12

¹⁾ Thực nghiệm, ²⁾ Nguyen Van Dat, 2010

Chỉ số acid, mg KOH/g : ASTM (0.5 max.), EN (0.5 max.), JIS (0.5 max.)

Độ nhớt động học ở 40°C, mm²/s : ASTM (1.9-5.0), EN (3.5-5.0), JIS (3.5-5.0)

ASTM : American Society for Testing and Materials

EN : European Committee for Standardization

JIS : Japanese Industrial Standard

Từ kết quả ở Bảng 3 cho thấy, giá trị chỉ số acid và độ nhớt động học ở 40°C của TC biodiesel cũng như một số nguồn biomass khác đều nằm trong giới hạn của các tiêu chuẩn hiện hành về kiểm soát chất lượng của dầu diesel sinh học.

3.4 Thành phần acid béo của TC biodiesel

Kết quả phân tích GC-MS cho thấy thành phần acid béo của TC biodiesel chủ yếu là C₁₆ đến C₁₈. Thành phần C_{16:0} chiếm nhiều nhất (33.79%) tiếp

đến là C_{16:1} (33.62%). Tổng hàm lượng của các ester có đa nối đôi chỉ chiếm 24.93%.

Từ kết quả nghiên cứu cũng cho thấy, thành phần acid béo của TC biodiesel về cơ bản giống với thành acid béo của biodiesel tổng hợp từ các nguồn biomass truyền thống khác. Bên cạnh đó, thành acid béo thu được trong công trình nghiên cứu này cũng khá giống với kết quả nghiên cứu I. C. F dos Santos và các cộng sự.

Bảng 4: Thành phần acid béo chính của TC biodiesel có so sánh với thành phần acid béo của biodiesel từ một số nguồn biomass khác, %

Fatty acid ^a	TC biodiesel ¹⁾	TC Biodiesel ³⁾	Coffee oil biodiesel ²⁾	Catfish fat biodiesel ²⁾	Rubber seed biodeisel ²⁾
C8:0	-	-	-	-	-
C10:0	-	-	2.23	-	-
C11:0	-	-	9.06	-	-
C14:0	-	-	19.18	4.30	13.14
C16:0	33.79	35.00	0.9	30.84	2.04
C17:0	-	-	-	-	17.95
C18:0	7.47	5.00	-	11.28	0.13
C18:1	33.62	32.00	19.13	39.11	23.07
C18:2	24.93	28.00	1.06	7.68	17.90
C20:0	-	-	-	0.25	0.19
C20:1	-	-	1.26	1.39	1.34
C20:2	-	-	0.15	0.68	-
C20:3	-	-	-	0.55	17.91
Thành phần khác	0.19	-	^b 47.03	3.92	6.33
ΣSat ^c	40.86	40.00	-	46.67	33.45
ΣMonounsat ^d	33.62	32.00	-	40.50	24.41
ΣPolyunsat ^e	24.93	28.00	-	8.91	35.81

¹⁾ Thực nghiệm ²⁾ Nguyen Van Dat, 2010 ³⁾ I.C.F. dos Santos et al., 2008

^a C10:0 methyl caprate, C11:0 methyl undecanoate, C14:0 methyl myristate, C16: 0 meythylpalmitate, C17:0 methyl decanoate, C18:0 methyl stearate, C18:1 methyl oleate, C18:2 methyl linoleate, C20:0 methyl arachidonate, C20:1 methyl eicosenoate, C20:2 methyl eicosadienoat, C20:3 methyl eicosatrienoate

^b 19.13 wt.% methyl octadecynoate; 8.32 wt.% methyl tridecanoate

^c ΣSat (Acid bão hòa) = C8:0 + C10:0+ C11:0 + C14:0 + C16:0 + C17:0 + C18:0 + C20:0

^d Σ Monounsat (Acid chưa bão hòa, một nối đôi C=C) = C18:1 + C20:1

^e ΣPolyunsat (Acid chưa bão hòa, nhiều nối đôi C=C) = C18:2 + C18:3 + C20:2 + C20:3

4 KẾT LUẬN

Đã ly trích được dầu hạt Bàng từ nhân hạt Bàng bằng phương pháp chiết Soxhlet với hàm lượng dầu khoảng 49% khối lượng. Bên cạnh đó, nghiên cứu cũng đã tổng hợp được TC biodiesel với hiệu suất 72% bằng phương pháp khuấy từ gia nhiệt. Kết quả phân tích thành phần acid béo cho thấy những thành phần acid béo có trong TC biodiesel tương tự với thành phần acid béo của biodiesel tổng hợp từ một số nguồn biomass truyền thống, đặc biệt thành phần và hàm lượng acid béo khá phù hợp với kết quả nghiên cứu của tác giả I. C. F. Dos Santos và cộng sự với nguồn biomass từ dầu hạt Bàng tại Brazil. TC biodiesel có độ nhớt động học tại 40°C trong khoảng giới hạn của các tiêu chuẩn hiện hành.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Demirbas A., 2009. Biofuels: Securing the Planet's Future Energy Needs. Springer
2. Đỗ Huy Bích, Đặng Quang Chung, Bùi Xuân Chương, Nguyễn Thượng Đông, Đỗ

Trung Đàm, Phạm Văn Hiền, Vũ Ngọc Lộ, Phạm Duy Mai, Phạm Kim Mãn, Đoàn Thị Nhu, Nguyễn Tập, Trần Toàn, 2004. Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam, NXB Khoa học Kỹ thuật, Tập 1.

3. I.C.F. dos Santos, S.H.V. de Carvalho, J.I. Solleti, W. Ferreira de La Salles, K.Teixeira da Silva de La Salles, S.M.P. Meneghetti, 2008. Studies of Terminalia catappa L. oil: Characterization and biodiesel production. Bioresource Technology 99: 6545–6549.
4. Nguyen Van Dat, 2009. A Study towards the Effect of Antioxidants on Vietnamese Catfish Fat Biodiesel. Collected Papers of Invited Research, Asia Biomass Energy Researchers Program 2009, New Energy Foundation, Japan.
5. Nguyen Van Dat, 2010. Potential of Utilizing Some Biomass Sources as a Feedstock for Biodiesel and Oxidation Stability of Biodiesel-Diesel Blends. Collected Papers of Invited Research, Asia

- Biomass Energy Researchers Program 2010, New Energy Foundation, Japan.
6. Nguyễn Văn Đạt, Lưu Cẩm Lộc, Bùi Thị Bửu Huệ, Dương Kim Hoàng Yến, Trần Phát Đạt, Phạm Văn Thanh, Nguyễn Văn Nhã, Lê Văn Thức 2012. Tổng hợp diesel sinh học từ dầu Thầu dầu. Tạp chí Khoa học, Trường Đại học Cần Thơ 2012: 24b 147-155.
 7. Yapo Thierry Monnet, Albarin Gbogouri, Pamphile Kouadio Bony Koffi, Lucien Patrice Kouamé. Chemical characterization of seeds and seed oils from mature Terminalia catappa fruits harvested in Côte d'Ivoire, 2012. International Journal of Biosciences, vol.2, p.110-124.