



NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT KHÁNG OXY HÓA ĐẾN SỰ THAY ĐỔI THÀNH PHẦN DẦU DIESEL SINH HỌC TỔNG HỢP TỪ MỠ CÁ TRA, CÁ BASA

Nguyễn Văn Đạt¹, Toshihiro Hirotsu² và Shinichi Goto²

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

²Research Center for New Fuels and Vehicle Technology, AIST, Tsukuba, Japan

Thông tin chung:

Ngày nhận: 30/07/2012

Ngày chấp nhận: 25/03/2013

Title:

Study of some affecting factors on the change in fatty acid profile of Catfish fat based biodiesel

Từ khóa:

Diesel sinh học, thành phần acid béo

Keywords:

Biodiesel, fatty acid profile

ABSTRACT

The effects of two types of synthetic antioxidant (Ecotive™ and BHT) on the chemical compositions of Catfish fat based biodiesel (FAME) have been evaluated. Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) analytical results showed that the compositions of fatty acid methyl esters were not significantly changed by the used antioxidants during storage for one month at room temperature.

TÓM TẮT

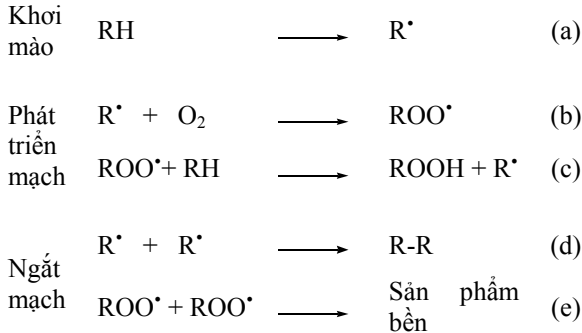
Ảnh hưởng của hai chất kháng oxy hóa tổng hợp (Ecotive™ và BHT) đến thành phần fatty acid methyl esters của biodiesel tổng hợp từ mỡ cá tra, cá basa (FAME) đã được đánh giá trong nghiên cứu này. Kết quả phân tích GC-MS cho thấy thành phần fatty acid methyl esters ít thay đổi khi có mặt hai chất kháng oxy hóa nghiên cứu sau một tháng tồn trữ FAME tại nhiệt độ phòng.

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 một loại hợp chất hóa học mới gọi là *biodiesel* (Ayhan Demirbas, 2009).

Tuy nhiên, một trong những bất lợi lớn nhất của việc dùng dầu diesel sinh học (biodiesel), là tính bền oxy hóa của loại nhiên liệu này kém hơn nhiều so với dầu diesel do hàm lượng

methyl esters chưa bão hòa cao. Đặc biệt là thành phần methyl esters chưa bão hòa với nhiều liên kết pi trong phân tử (poly-unsaturated methyl esters) chúng dễ dàng bị oxy hóa như methyl linoleate (C_{18:2}) và methyl linolenate (C_{18:3}) dẫn đến hình thành các acid, aldehyde, ester, ketone, peroxide và alcohol. Những chất này không những ảnh hưởng đến chất lượng của biodiesel mà còn gây ra nhiều tác hại cho động cơ (Monyem A, 2001). Cũng chính vì lý do này, nên việc dùng dầu diesel sinh học tại Việt Nam còn hạn chế bên cạnh một nguyên nhân khác là giá thành sản xuất cao của loại nhiên liệu này. Quá trình oxy hóa biodiesel được giải thích theo cơ chế như sau:

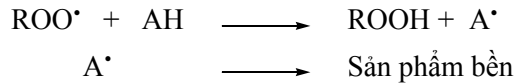


Sơ đồ 1: Cơ chế quá trình oxi hóa biodiesel

Sơ đồ 1 minh họa cơ chế quá trình oxi hóa biodiesel, trong đó, RH là phân tử FAME, R[•] là gốc tự do, ROO[•] là gốc tự do peroxide, ROOH là hydroperoxide, R-R là sản phẩm của quá trình oxi hóa. Trong quá trình oxi hóa, phân tử FAME hình thành gốc tự do (phản ứng a). Gốc tự do này ngay lập tức phản ứng với oxi hình thành gốc tự do peroxide (phản ứng b), gốc tự do này nhanh chóng tạo ra gốc tự do mới từ phân tử FAME (phản ứng c). Phản ứng sẽ tiếp tục cho đến khi các gốc tự do phản ứng với nhau (phản ứng d) hoặc các gốc tự do peroxide

(phản ứng e) phản ứng với nhau ở giai đoạn ngắt mạch. Kết thúc quá trình này sẽ hình thành acid, aldehyde, ketone,... làm cho những đặc tính lý hóa của biodiesel như: độ nhớt động học, chỉ số acid (AV) cũng như độ bền oxi hóa thay đổi.

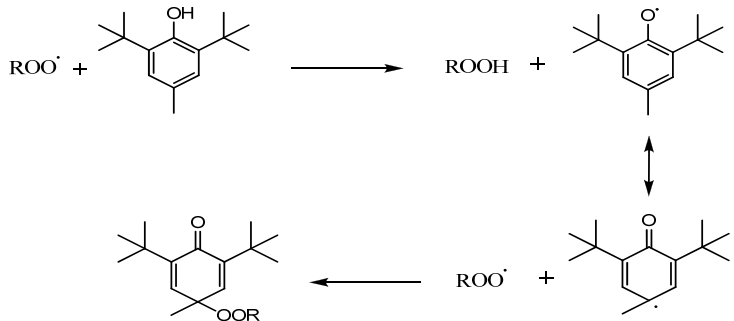
Chất kháng oxi hóa là những chất ức chế quá trình oxi hóa. Có hai kiểu chất kháng oxi hóa được biết (Pospisil, 1990): cắt mạch dây chuyền và phân hủy hydroperoxide. Chất kháng oxi hóa có vai trò cắt mạch dây chuyền thường có hai loại là phenolic và amine. Hầu hết những công trình nghiên cứu đều tập trung vào loại hợp chất kháng oxi hóa dạng phenolic. Cơ chế đề nghị cho loại chất kháng oxi hóa này như sau:



Từ cơ chế trên có thể thấy rằng, chất kháng oxi hóa chứa một nguyên tử H kém bền dễ bị lấy bởi gốc tự do. Cuối cùng chất kháng oxi hóa này sẽ hình thành dạng bền vững hoặc tiếp tục phản ứng để tạo thành sản phẩm bền.

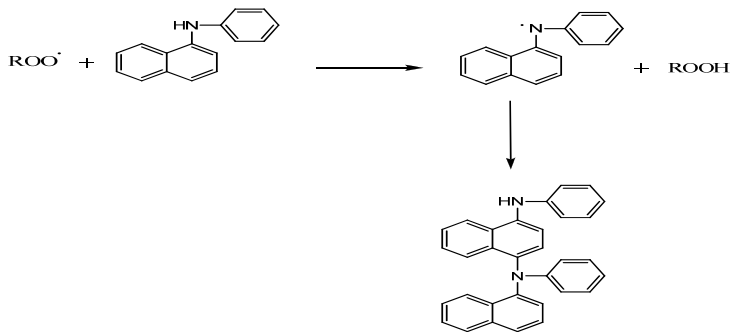
Hình 1: Minh họa cơ chế khử gốc tự do của chất kháng oxi hóa dạng phenolic

Nguồn: Sarin, (2007)



Hình 2: Minh họa cơ chế khử gốc tự do của chất kháng oxi hóa dạng amine

Nguồn: Sarin, (2007)



Mục tiêu của công trình này là nghiên cứu ảnh hưởng của hai chất kháng oxi hóa tổng hợp

là *EcotiveTM* và *BHT*, thời gian tồn trữ và nhiệt độ tồn trữ đến thành phần hóa học của dầu

diesel sinh học tổng hợp từ mỡ cá tra, cá basa, góp phần vào việc tìm ra những luận chứng khoa học về bản chất của quá trình oxi hóa dầu diesel sinh học.

2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Vật liệu

Mỡ cá tra, cá basa được mua từ Công ty cổ phần Kỹ Nguyên Xanh, khu công nghiệp Trà nóc, quận Ninh Kiều, thành phố Cần Thơ.

Hóa chất dùng trong tổng hợp và phân tích có xuất xứ từ Merck, Đức và Fluka, Nhật. 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-cresol (Butylated Hydroxy Toluene, BHT) và Ecotive™ được mua từ Seiko Company, Nhật Bản.

2.2 Phương pháp nghiên cứu

2.2.1 Phương pháp tổng hợp FAME từ mỡ cá tra, cá basa

Biodiesel được tổng hợp từ mỡ cá tra, cá basa bằng phương pháp khuấy từ gia nhiệt (Nguyen Van Dat, 2009).

2.2.2 Phân tích tính chất hóa lý của dầu nguyên liệu và biodiesel

Độ nhớt động học (mm^2/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. Độ nhớt động học là kết quả tính được từ thời gian chảy và hằng số tương ứng của nhớt kế Ostwald.

Hàm lượng nước (mg/kg) được xác định bằng cách dùng thiết bị 831 KF coulometer (Metrohm) theo tiêu chuẩn BS EN ISO 12937:2001.

Chỉ số acid (mg KOH/g) được xác định bằng cách dùng thiết bị chuẩn độ thể tự động GT-100 liên kết với hệ thống bơm mẫu tự động GT-07 (Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd., Japan) theo chuẩn JIS K 0070-1992.

Chỉ số iod ($\text{g I}_2 / 100\text{g}$) được xác định bằng phương pháp chuẩn độ thể tích dung dịch phản ứng của dầu hoặc nhiên liệu sinh học với dung dịch Wijs ($\text{Cl}_3\text{I}/\text{I}_2$ trong dung dịch acid acetic) theo tiêu chuẩn JIS K0070-1992.

Chỉ số peroxide (meq/kg) được xác định bằng cách dùng thiết bị chuẩn độ thể (Titrad

809, Metrohm) theo tiêu chuẩn BS ISO 27107:2008.

2.2.3 Nghiên cứu ảnh hưởng của chất kháng oxi hóa

FAME được trộn với các chất kháng oxi hóa BHT và Ecotive™ với nồng độ 1000 ppm. Mẫu được khảo sát độ bền oxi hóa ở nhiệt độ phòng sau một tháng tồn trữ. Mẫu được bảo quản trong các tủ ổn nhiệt IWAKI incubator (ASAHI TECHNO GLASS).

2.2.4 Phân tích thành phần acid béo của FAME

Phân tích thành phần FAME trên máy sắc ký ghép khối phổ (GC-MS 2010, Shimadzu, Co., Nhật Bản) với cột ($30\text{m} \times 250\mu\text{m} \times 0,25\mu\text{m}$). Lượng mẫu 1 μL được bơm tự động (OAL-20i, Shimadzu); nhiệt độ bơm mẫu 250°C; tốc độ dòng khí mang (He) 2 mL/phút, theo chương trình nhiệt phân tích mẫu dầu béo như sau: nhiệt độ đầu 50°C, gia nhiệt 5°C/phút cho đến 260°C, giữ 10 phút. Thành phần acid béo được xác định thông qua các đỉnh của phổ đồ tương ứng với khối lượng phân tử có trong dữ liệu đi kèm với hệ thống Shimadzu GC-MS.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Những tính chất hóa lý của mỡ cá nguyên liệu và sản phẩm FAME

Mỡ cá nguyên liệu và sản phẩm FAME được tiến hành đánh giá chất lượng thông qua một số chỉ tiêu hóa lý cơ bản như độ bền oxi hóa, chỉ số acid (AV), chỉ số peroxide (PV), chỉ số Iodine (IV), độ nhớt động học ở 40 °C và hàm lượng nước. Kết quả được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1: Tính chất hóa lý của mỡ cá nguyên liệu và FAME

Tính chất hóa lý	Mỡ cá	FAME
Độ bền oxi hóa theo Rancimat, giờ	7.33	5.40
Độ bền oxi hóa theo PetroOXY, giờ	1.07	-
Chỉ số acid (AV), mg KOH/g	0.98	0.10
Chỉ số peroxide (PV), meq/kg	1.10	10.20
Chỉ số iodine (IV), g $\text{I}_2/100\text{g}$	44.42	34.00
Độ nhớt động học ở 40°C, mm^2/s	38.86	4.62
Hàm lượng nước, ppm	1283.70	380.50
Hàm lượng HCOOH, ppm	-	1.40

Từ kết quả trên cho thấy độ bền oxy hóa của FAME (5.4 giờ) theo phương pháp Rancimat không thỏa tiêu chuẩn EN (≥ 6 giờ) hay JIS (≥ 10 giờ). Điều này cũng phù hợp với thành phần của FAME phân tích được với đa số là ester của những acid béo chưa no nên chúng dễ bị oxy hóa (Bảng 2). Các thông số về AV, IV, độ nhớt động học ở 40 °C, hàm lượng nước của FAME đều thỏa được các tiêu chuẩn hiện hành. Ngoài ra, kết quả phân tích HPLC (High-performance liquid chromatography) cũng cho thấy trong FAME có một hàm lượng nhỏ HCOOH, đây là acid mạch ngắn, sản phẩm của quá trình oxy hóa FAME.

3.2 Thành phần FAME

Kết quả phân tích GC-MS cho thấy thành phần acid béo của FAME chủ yếu là C₁₂ đến C₂₀. Thành phần C_{18:1} chiếm nhiều nhất (40.13%) tiếp đến là C_{16:0} (32.41%). Tổng hai thành phần này chiếm đến 72.54%. Tổng hàm lượng của các ester có đa nối đôi chỉ chiếm 7.29%.

Bảng 2: Thành phần acid béo chính của FAME, %

Tên acid	Số carbon: Số C=C	FAME
Acid lauric	12:0	0.12
Acid myristic	14:0	4.48
Acid palmitic	16:0	32.41
Acid palmitoleic	16:1	1.40
Acid stearic	18:0	11.29
Acid oleic	18:1	40.13
Acid linoleic	18:2	6.02
Acid eicosenoic	20:1	1.48
Acid eicosadienoic	20:2	0.49
Acid eicosatrienoic	20:3	0.55
Arachidonic acid	20:4	0.23
Acid béo bão hòa		48.30
Acid béo chứa một nối đôi C=C		41.61
Acid béo chứa nhiều nối đôi C=C		7.29
Thành phần khác		2.80

3.3 Ảnh hưởng của chất kháng oxy hóa đến thành phần FAME sau một tháng lưu trữ tại nhiệt độ phòng

Thành phần acid béo chính của hỗn hợp gồm FAME và chất kháng oxy hóa (FAME +

Ecotive™ 1000 ppm) và (FAME + BHT 1000 ppm) sau một tháng tồn trữ tại nhiệt độ phòng được trình bày tóm tắt ở Bảng 3.

Bảng 3: Thành phần acid béo chính của FAME, %

Tên acid	Số carbon: Số C=C	Ecotive™ 1000 ppm	BHT 1000 ppm
Acid tridecanoic	13:0	4.65	4.46
Acid palmitic	16:0	27.44	27.40
Acid Stearic	18:0	13.20	13.43
Acid oleic	18:1	34.80	34.09
Acid linoleic	18:2	9.00	8.73
Acid eicosenoic	20:1	0.02	1.69
Acid eicosadienoic	20:2	0.41	0.40
Acid eicosatrienoic	20:3	0.16	0.17
Arachidonic acid	20:4	0.17	0.16

Từ kết quả ở Bảng 3 cho thấy, bằng cách sử dụng hai chất kháng oxy hóa Ecotive™ và BHT ở nồng độ 1000 ppm, sau khoảng thời gian lưu trữ một tháng tại nhiệt độ phòng, hàm lượng (%) methyl ester của các acid béo chính của FAME hầu như thay đổi không đáng kể. Kết quả này cho thấy, việc sử dụng hai chất kháng oxy hóa Ecotive™ và BHT ở nồng độ 1000 ppm có thể giúp cải thiện độ bền oxy hóa của biodiesel tổng hợp từ mỡ cá tra, cá basa.

4 KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được dầu diesel sinh học từ mỡ cá tra, cá basa đạt được yêu cầu về chất lượng theo tiêu chuẩn của ASTM, EN và JIS. Tuy nhiên, độ bền oxy hóa chưa đạt được các yêu cầu của tiêu chuẩn EN và JIS. Việc sử dụng hai chất kháng oxy hóa Ecotive™ và BHT ở nồng độ 1000 ppm giúp duy trì khá tốt thành phần các methyl ester của các acid béo chính sau một tháng tồn trữ sản phẩm biodiesel tại nhiệt độ phòng. Kết quả này cho thấy hai chất kháng oxy hóa nghiên cứu có khả năng cải thiện độ bền oxy hóa của biodiesel tổng hợp từ mỡ cá tra, cá basa.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả chân thành cảm ơn Trung tâm nghiên cứu về kỹ thuật cơ giới và nhiên liệu mới (NFV), Viện AIST, Tsukuba, Nhật Bản thông qua sự hỗ trợ tài chính từ dự án nghiên cứu nhiên liệu sinh học do tổ chức NEF tài trợ đã cung cấp phương tiện và những điều kiện

nghiên cứu tốt nhất. Đặc biệt, chúng tôi xin chân thành cảm ơn các cộng sự của nhóm nghiên cứu (Tanaka, Kaitsuka) tại trung tâm nghiên cứu NFV đã giúp đỡ và hỗ trợ kỹ thuật phân tích để chúng tôi hoàn thành nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ayhan Demirbas, 2009. Biofuels: Securing the Planet's Future Energy Needs. Springer
2. Monyem A, Van Gerpen JH, 2001. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. Biomass Bioenergy 2001; 20:317–25.
3. 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.
4. Pospisil, J.;Klemchuk, P.P. (editors), 1990. Oxidation Inhibition in Organic Materials, Volume I, CRC Press.
5. Ramos, L.P., A.K. Domingos, E.B. Saad, W.W. D. Vechiatto and H. M. Wilhelmc, 2007. The Influence of BHA, BHT and TBHQ on the Oxidation Stability of Soybean Oil Ethyl Esters (Biodiesel). J. Braz. Chem. Soc. 18: 416-423.
6. Sarin, R., M. Sharma, S. Sinharay and R.K. Malhotra, 2007. Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. Fuel 86: 1365-1371.