

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP BIODIESEL TỪ MỠ CÁ BASA

Trần Kiều Oanh và Bùi Thị Bửu Huệ<sup>1</sup>

## ABSTRACT

*Biodiesel is a renewable fuel, made by a refinery chemical transesterification of an alcohol and vegetable or animal oils, fats. Biodiesel is one of several alternative fuels that have a place in the development of a balanced energy policy. This paper presents initial research results on the synthesis of biodiesel from catfish fat, a raw material which is plentifully available in the Mekong Delta. The synthesis made use of ethanol instead of highly toxic methanol.*

**Keywords:** *transesterification, fatty acids, biodiesel*

**Title:** *Studies toward the Synthesis of Biodiesel from Catfish Fat*

## TÓM TẮT

*Biodiesel (diesel sinh học) là loại nhiên liệu có thể tái sinh, được tổng hợp thông qua phản ứng chuyển hóa ester giữa dầu thực vật, mỡ động vật và một alcohol (methanol, ethanol, ...). Biodiesel được xem là một trong những loại nhiên liệu thay thế nguồn nhiên liệu truyền thống, có vai trò quan trọng trong chiến lược phát triển và đảm bảo an ninh năng lượng. Bài báo này trình bày những kết quả nghiên cứu ban đầu về tổng hợp biodiesel từ mỡ cá basa, một loại nguyên liệu phong phú và rẻ tiền ở Đồng Bằng Sông Cửu Long. Quy trình tổng hợp sử dụng ethanol thay thế cho methanol có độc tính cao.*

**Từ khóa:** *phản ứng transester hóa, acid béo, biodiesel*

## 1 ĐẶT VẤN ĐỀ

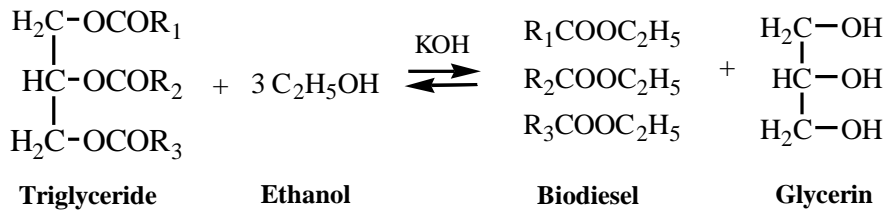
Biodiesel là loại nhiên liệu có thể tái sinh, có tính chất gần giống với diesel truyền thống nhưng không phải xuất phát từ nguyên liệu hóa thạch mà có nguồn gốc từ sinh vật. Loại nhiên liệu này có ưu điểm là ít gây ô nhiễm môi trường và có thể được sản xuất từ nhiều nguồn nguyên liệu như dầu thực vật, mỡ cá tra, cá basa,...

Đã có một số công trình nghiên cứu tổng hợp thành công biodiesel từ mỡ cá tra, cá basa. Tuy nhiên, hầu hết các công trình này đều sử dụng một lượng lớn methanol trong quy trình tổng hợp. Đây là loại hóa chất đã được khuyến cáo hạn chế sử dụng do độc tính của nó. Nhằm hướng tới thiết lập một quy trình tổng hợp biodiesel sạch và thân thiện với môi trường hơn, chúng tôi đã nghiên cứu sử dụng ethanol thay cho methanol trong quy trình tổng hợp biodiesel từ mỡ cá basa.

Về phương diện hóa học, biodiesel là một hỗn hợp các mono-alkyl ester của các acid béo có trong dầu thực vật, mỡ động vật. Quá trình tổng hợp dựa trên phản ứng chuyển đổi ester giữa các triglyceride có trong mỡ cá basa và một alcohol (methanol, ethanol), sử dụng một chất xúc tác thích hợp như acid, base, zeolite, enzyme<sup>[2,3]</sup>,... Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng xúc tác kiềm (KOH) do đây là loại xúc tác rẻ tiền và hiệu quả.

<sup>1</sup> Khoa Khoa học, Trường Đại học Cần Thơ

Phản ứng chuyển đổi ester giữa các triglyceride có trong mỡ cá basa với ethanol, xúc tác KOH được trình bày như sau:



( $R_1, R_2, R_3$ : Các gốc hydrocarbon của các acid béo)

Các yếu tố có thể ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển đổi ester như lượng KOH, lượng ethanol, nhiệt độ, thời gian phản ứng được tập trung khảo sát.

## 2 THỰC NGHIỆM

Nguyên liệu mỡ cá basa được cung cấp bởi xưởng thu mua phế phẩm Thủy Sản Trà Nóc (thành phố Cần Thơ). Ethanol, methanol, KOH tinh khiết, xuất xứ Trung Quốc.

Dầu thực vật, mỡ động vật có đặc điểm là có chỉ số acid tăng theo thời gian tồn trữ làm ảnh hưởng đến chất lượng dầu mỡ. Khi sử dụng một loại dầu thực vật hay mỡ động vật để tổng hợp biodiesel thì chỉ số acid của nguyên liệu là yếu tố quan trọng nhất quyết định mức độ thành công của quy trình tổng hợp.

Nguyên liệu mỡ cá basa sử dụng có chỉ số acid IA = 0,2 – 0,35. Quá trình tổng hợp biodiesel dùng xúc tác KOH được thực hiện như sau: dung dịch KOH trong ethanol được cho vào bình phản ứng đã chứa sẵn mỡ nguyên liệu. Tiến hành khuấy (400 vòng/phút) ở nhiệt độ thích hợp (máy khuấy từ IKA, Đức: RH Basic KTC, kèm bộ điều khiển nhiệt độ). Hỗn hợp sau phản ứng được cho vào phễu chiết để tách 2 pha biodiesel và glycerin. Lốp biodiesel được rửa lần lượt bằng acid acetic 5% và nước, sau đó làm khô bằng  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  và lọc thu được sản phẩm biodiesel tinh khiết.

## 3 KẾT QUẢ THẢO LUẬN

Các yếu tố quan trọng có thể ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển đổi ester là lượng xúc tác KOH, lượng ethanol, nhiệt độ phản ứng và thời gian phản ứng.

### 3.1 Ảnh hưởng của lượng xúc tác

Để khảo sát ảnh hưởng của lượng xúc tác (tính theo % KOH đối với lượng mỡ nguyên liệu) đến hiệu suất phản ứng chúng tôi thực hiện như sau: cố định lượng ethanol là 25% so với lượng nguyên liệu mỡ; thời gian phản ứng là 2 giờ và nhiệt độ phản ứng là 40°C. Thực hiện phản ứng transester hóa ở những nồng độ KOH khác nhau. Kết quả thu được được trình bày trong bảng 1 và đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc được minh họa bằng hình 1.

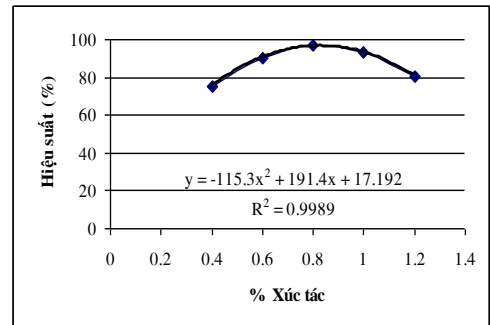
Từ đây cho thấy hàm lượng xúc tác có ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất phản ứng. Hàm lượng xúc tác thấp không đủ xúc tác cho sự chuyển hóa của triglyceride nên

hiệu suất phản ứng thấp. Hàm lượng xúc tác quá cao tạo điều kiện cho phản ứng tạo xà phòng gây khó khăn cho quá trình rửa và thu sản phẩm, từ đó làm giảm hiệu suất phản ứng. Ứng với lượng xúc tác từ 0,8% đến 1% thì quá trình chuyển đổi ester gần như đạt đến trạng thái cân bằng (được phản ánh một phần qua sự ổn định về giá trị tỷ trọng của sản phẩm). Hiệu suất biodiesel đạt được cao nhất (96,7%) ứng với hàm lượng KOH là 0,8%. Dùng phương pháp đạo hàm chúng tôi xác định được hàm lượng xúc tác tốt nhất cho phản ứng là 0,83%.

**Bảng 1: Ảnh hưởng của % KOH đến hiệu suất và tỷ trọng của biodiesel**

% KOH	Hiệu suất Biodiesel (%)	Tỷ trọng ở 30°C
0,2	-	-
0,4	75,50	0,870
0,6	92,07	0,863
<b>0,8</b>	<b>96,70</b>	<b>0,861</b>
1,0	93,50	0,861
1,2	80,70	0,865

**Hình 1: Ảnh hưởng của % KOH đến hiệu suất phản ứng**



**3.2 Ảnh hưởng của hàm lượng ethanol**

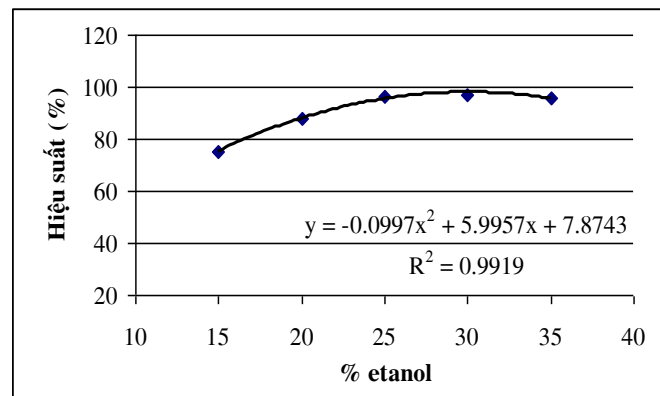
Bố trí thí nghiệm tương tự: thực hiện phản ứng ở nhiệt độ 40°C, thời gian phản ứng là 2 giờ, hàm lượng xúc tác sử dụng là 0,83% so với nguyên liệu, thay đổi hàm lượng ethanol từ 10 đến 35% (so với nguyên liệu).

Kết quả thu được trình bày trong bảng 2 và hình 2.

**Bảng 2: Ảnh hưởng lượng ethanol đến hiệu suất và tỉ trọng biodiesel**

C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH %	Hiệu suất Biodiesel (%)	Tỷ trọng ở 30 °C
10	-	-
15	75,3	0,8680
20	87,7	0,8650
25	96,5	0,8630
<b>30</b>	<b>96,8</b>	<b>0,8627</b>
35	96,0	0,8630

**Hình 2: Ảnh hưởng của lượng ethanol đến hiệu suất phản ứng**



Kết quả trên cho thấy lượng ethanol ảnh hưởng mạnh đến độ chuyển hóa của phản ứng. Tuy nhiên, do ethanol có khả năng hòa tan tốt trong cả hai pha của hỗn hợp sau phản ứng (glycerin và biodiesel) nên khi lượng ethanol dư sẽ gây khó khăn cho quá trình tách chiết thu hồi sản phẩm, từ đó là giảm hiệu suất phản ứng. Dùng phương pháp đạo hàm chúng tôi xác định được lượng xúc tác tốt nhất cho phản ứng là 30%.

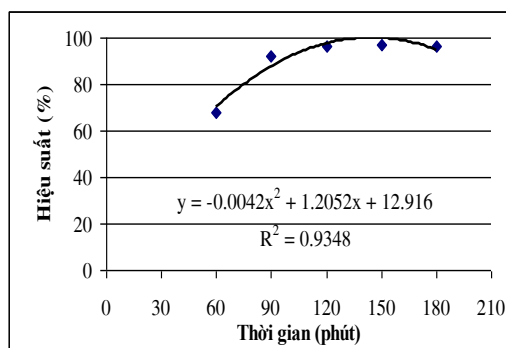
### 3.3 Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Tương tự, khi thực hiện phản ứng với lượng ethanol là 30% và hàm lượng xúc tác KOH là 0,83% (so với nguyên liệu), ở nhiệt độ 40°C và ở những khoảng thời gian khác nhau chúng tôi tìm được thời gian tốt nhất cho quá trình chuyển hóa ester là 145 phút (bảng 3 và hình 3).

**Bảng 3: Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất và tỷ trọng biodiesel**

Thời gian (phút)	Hiệu suất Biodiesel (%)	Tỷ trọng ở 30 °C
60	68,10	0,8710
90	92,21	0,8740
<b>120</b>	<b>96,50</b>	<b>0,8636</b>
150	96,70	0,8638
180	96,60	0,8635

**Hình 3: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất phản ứng**



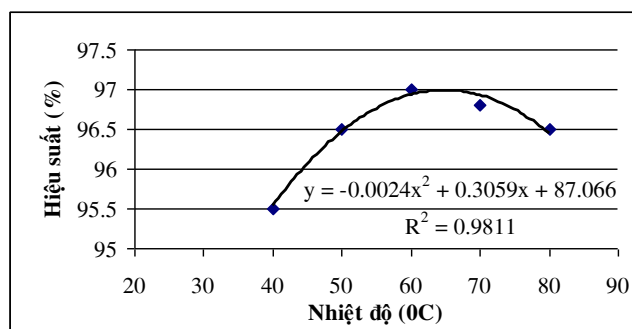
### 3.4 Ảnh hưởng của nhiệt độ

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất tổng hợp biodiesel, chúng tôi bố trí thí nghiệm như sau: sử dụng 25% ethanol và 1,2% KOH so với nguyên liệu, thời gian phản ứng là 145 phút và thay đổi nhiệt độ phản ứng từ 40 đến 80°C. Kết quả chúng tôi tìm được khoảng nhiệt độ tốt nhất cho quá trình chuyển đổi ester là 65°C (bảng 4 và hình 4).

**Bảng 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất và tỷ trọng biodiesel**

Nhiệt độ (°C)	Hiệu suất Biodiesel (%)	Tỷ trọng ở 30 °C
40	95,5	0,8630
50	96,5	0,8640
60	97,0	0,8663
<b>70</b>	<b>96,8</b>	<b>0,8738</b>
80	96,5	0,8735

**Hình 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng**



Tóm lại, đối với trường hợp nguyên liệu mỡ cá basa có chỉ số axit từ 0,2 đến 0,35 chúng tôi đã tìm được điều kiện tổng hợp biodiesel là: Lượng xúc tác KOH: 0,83% (so với lượng mỡ nguyên liệu); lượng rượu ethanol: 30% (so với lượng mỡ nguyên liệu); nhiệt độ phản ứng: 65°C; thời gian phản ứng: 145 phút; tốc độ khuấy: 400 vòng/phút; Hiệu suất biodiesel: 97%.

Kết quả phân tích GC-MS (Viện Công Nghệ Hóa Học, TP HCM) cho thấy sản phẩm biodiesel có thành phần hóa học bao gồm các ethyl ester của các acid béo,

chủ yếu là acid oleic (49,30%), hexadecanoic (24,00%), octadecanoic (12,20%), tridecanoic (5,04%) và *E*-11-hexadecenoic (1,52%).

Chất lượng sản phẩm biodiesel cũng được đánh giá qua một số chỉ tiêu hóa lý (Trung tâm Dịch vụ và Phân tích thí nghiệm, số 2 Nguyễn Văn Thủ, Quận 1, Thành phố Hồ Chí Minh) như nhiệt độ chớp cháy, độ nhớt động học, hàm lượng cặn carbon, hàm lượng lưu huỳnh, hàm lượng tro, hàm lượng nước, ăn mòn lá đồng,...(bảng 5).

**Bảng 5: Đánh giá chất lượng sản phẩm biodiesel**

TT	Tên chỉ tiêu	Phương pháp	Kết quả
1	Hàm lượng lưu huỳnh (S), mg/kg	ASTM 4294-99	54
2	Nhiệt độ chớp cháy cốc kín, °C	ASTM 93-02a	65
3	Độ nhớt động học ở 40 °C, mm <sup>2</sup> /s	ASTM 445-03	4,939
4	Hàm lượng cặn carbon của 10% cặn chung cất tính theo khối lượng, %	ASTM 4530-03 (Phương pháp micro)	1,56
5	Nhiệt độ đông đặc, °C	ASTM 97-05a	+6
6	Hàm lượng tro tính (% khối lượng)	ASTM 482-03	<0,001
7	Hàm lượng nước (% khối lượng)	ASTM 6304-00	0,190
8	Ăn mòn lá đồng (50 °C, 3h)	ASTM 130-94	1a
9	Khối lượng riêng ở 15 °C, kg/L	ASTM 4052-96	0,8746
10	Ngoại quan	ASTM 4176-02	sạch, trong

#### 4 KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã đạt được một số kết quả cụ thể như sau:

- Xác định được điều kiện tốt nhất để tổng hợp biodiesel từ mỡ cá basa bằng phương pháp khuấy gia nhiệt thông thường, sử dụng xúc tác KOH và rượu ethanol. Hiệu suất tổng hợp đạt 97%.
- Các chỉ tiêu hóa lý của sản phẩm biodiesel thỏa tiêu chuẩn ASTM 6751.
- Quy hoạch hóa thực nghiệm nhằm tối ưu hóa quy trình tổng hợp cũng như thử nghiệm sản phẩm biodiesel trên động cơ diesel đang được tiếp tục nghiên cứu.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- S. Ramadhas, *Renewable Energy*, **2005**, 30, 1789-1800.  
 Robian Yunus, A Fakhru'l-razi, *Journal of Palm Research*, **2003**, 15, 42-49.  
 Ulf Schuchardt, R. Sercheli, R. M. Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.*, **1998**, Vol. 9, No. 1, 199-210.  
 G. Knothe, J. van Gerpen, J. Krahl, *The Biodiesel Handbook*, **2005**, AOCS Press, USA.