

TỔNG HỢP DIESEL SINH HỌC TỪ DẦU HẠT CAO SU

Nguyễn Văn Đạt¹, Bùi Thị Bửu Huệ¹, Ngô Kim Liên¹, Đỗ Võ Anh Khoa¹, Quách Quang Huy¹, Phạm Quốc Nhiên¹, Nguyễn Thị Anh Hồng¹, Huỳnh Hữu Trí¹ và Lê Văn Thức²

ABSTRACT

The present work examined biodiesel production from a non-edible oil, namely rubber seed oil (RSO). Crude rubber seed oil (CRSO) contains high free fatty acid contents and impurities. For these reasons, a three-stage process viz., pre-treatment with methanol, acid catalyzed esterification and alkali catalyzed transesterification was developed to convert CRSO to mono-esters. The major factors concerning to the conversion efficiency of the process were molar ratio (methanol/oil), amount of catalyst, reaction temperature and reaction duration. The quality of biodiesel was evaluated by the determination of important properties such as density at 15°C, kinematic viscosity at 40°C, acid value (AV), iodine value (IV), peroxide value (PV), fatty acid composition, the oxidation stability (OS), fatty acid methyl esters content, copper strip corrosion (50°C, 3 h), cetane number (CN), free glycerin, total glycerin and methanol content. The results indicated that RSO may be considered as a promising biomass source for biodiesel production.

Keywords: *biodiesel, rubber seed oil, oxidation stability*

Title: *Biodiesel production from rubber seed oil*

TÓM TẮT

Mục tiêu của nghiên cứu này là tổng hợp diesel sinh học từ một loại dầu thực vật không ăn được đó là dầu hạt cao su (RSO). Dầu hạt cao su dạng thô thường chứa nhiều chất bẩn và có hàm lượng acid béo tự do cao. Vì vậy, một quá trình gồm ba giai đoạn xử lý sơ bộ dầu thô với methanol, ester hóa xúc tác acid và transester hóa xúc tác base đã được nghiên cứu để chuyển CRSO thành những mono-ester. Những yếu tố chính ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng như tỷ lệ mol (methanol/dầu), hàm lượng xúc tác, nhiệt độ và thời gian phản ứng đã được khảo sát. Chất lượng của biodiesel được đánh giá thông qua việc xác định những tính chất quan trọng như: tỷ trọng tại 15°C, độ nhớt động học tại 40°C, chỉ số acid (AV), chỉ số iot (IV), thành phần acid béo, độ bền oxy hóa (OS), hàm lượng methyl ester, ăn mòn lá đồng (50°C, 3h), chỉ số cetane (CN), hàm lượng glycerin tự do, hàm lượng glycerin tổng và hàm lượng methanol.

Từ khóa: *diesel sinh học, dầu hạt cao su, độ bền oxy hóa*

1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm gần đây, vấn đề liên quan đến giá nhiên liệu, môi trường và sự suy giảm của những nguồn nhiên liệu hóa thạch đã tạo một động lực quan trọng cho các nhà khoa học hướng tới việc tìm một nguồn nguyên liệu thay thế nguồn nhiên liệu hóa thạch. Diesel sinh học được sản xuất từ dầu thực vật và mỡ động vật có thể thay thế nguồn nhiên liệu hóa thạch, vì tính chất của nó gần giống như nhiên liệu hóa thạch. Ở nhiều nước, diesel sinh học được sản xuất từ những cây có dầu ăn được như: dầu hướng dương, dầu dừa, dầu đậu nành. Giá của dầu ăn được cao gấp nhiều lần so với dầu không ăn được. Dầu không ăn được cũng là một tiềm

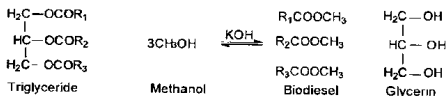
¹ Khoa KHTN, Trường Đại học Cần Thơ

² Nevorie Crescent Maroubra, Australia

năng sản xuất diesel sinh học. Dầu diesel sinh học sản xuất từ dầu không ăn được sẽ làm giảm giá thành sản phẩm và nguồn cung cấp khá dồi dào.

Cây cao su có nguồn gốc từ vùng rừng mưa nhiệt đới Amazon (Brazil). Ngày nay, cây cao su hiện diện ở nhiều nơi thế giới, trong đó, nhiều nhất là vùng Đông Nam Á và một số vùng có khí hậu nhiệt đới ở Phi châu. Cây cao su trưởng thành có thể cao đến 30 m. Đời sống của mỗi cây cao su kéo dài từ 30-40 năm. Cây cao su bắt đầu cho trái sau bốn năm. Mỗi năm cây cho trái hai lần và mỗi trái chứa từ 3-4 hạt, khi chín chúng rơi xuống đất và hạt được tách ra. Dầu được ly trích từ hạt. Hàm lượng dầu có trong hạt tùy thuộc vào vùng khí hậu, thổ nhưỡng của từng nơi mà chúng sống, tuy nhiên, trung bình hạt chứa khoảng 40% dầu (T. P. Hilditch, 1951). Theo tập đoàn cao su Việt Nam, nước ta hiện có hơn 500.000 hecta diện tích trồng cây cao su. Nếu tính cả diện tích đất mà tập đoàn này thuê cho việc trồng cây cao su tại Lào và Campuchia thì tổng diện tích trồng cây cao su có thể hơn một triệu hecta, tương ứng mỗi năm tập đoàn này có thể có 17.600-330.000 tấn dầu hạt cao su.

Biodiesel hay diesel sinh học 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 biodiesel là các alkyl ester, thông dụng nhất là methyl ester, thường được sản xuất bằng phản ứng transester hóa. Phản ứng transester hóa là phản ứng giữa triglyceride (thành phần chính trong dầu thực vật hay mỡ động vật) và alcohol (Hình 1). Sự hiện diện của xúc tác (acid, base,...) 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 (Demirbas, Ayhan, 2009).



Hình 1: Phản ứng transester hóa tổng hợp biodiesel

Trong công trình này chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu tổng hợp dầu diesel sinh học từ dầu hạt cao su (RBDF) ở quy mô phòng thí nghiệm bằng một quá trình gồm ba giai đoạn: (1) xử lý sơ bộ dầu cao su với methanol nhằm loại bỏ các tạp chất, (2) ester hóa xúc tác acid mục đích làm hạ chỉ số acid về giá trị thích hợp để thực hiện giai đoạn transester hóa, (3) transester hóa xúc tác base điều chế RBDF. RBDF được đánh giá chất lượng thông qua việc phân tích thành phần acid béo cũng như xác định các đặc tính hóa lý.

2 VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Vật liệu

- Dầu hạt cao su được mua từ khu công nghiệp Biên Hòa, Đồng Nai.
- Tất cả các hóa chất được sử dụng là các hóa chất tinh khiết thương mại.

2.2 Phương pháp nghiên cứu

2.2.1 Xử lý sơ bộ CRSO

Hỗn hợp methanol và CRSO theo tỷ lệ thể tích 1:6 được lắc thật kỹ, để lắng sau một đêm, loại bỏ phần cặn bên dưới. Mục đích của việc này là nhằm loại bỏ những thành phần tạp chất như protein, nhựa,...còn lại trong dầu sau khi ép.

Dầu đã qua xử lý có thể tiến hành phản ứng giai đoạn 1.

2.2.2 Ester hóa xúc tác acid

Giai đoạn này, các điều kiện phản ứng được cố định như sau: nhiệt độ 60°C, thời gian phản ứng là 2 giờ, phần trăm thể tích methanol so với dầu là 40%, phần trăm khối lượng acid sulfuric so với dầu là 0,75%, tốc độ khuấy là 500 vòng/phút và khối lượng CRSO (AV = 32,22 mg KOH/g) ở mỗi thí nghiệm được dùng không đổi là 200 g.

2.2.3 Transester hóa xúc tác kiềm

Trong giai đoạn transester hóa, khối lượng CRSO thu được sau giai đoạn ester hóa ở mỗi thí nghiệm được dùng không đổi là 100 g, khối lượng methanol lấy theo tỷ lệ mol methanol/dầu từ 6:1 đến 14:1, hàm lượng xúc tác thay đổi từ 0,5 đến 1,5% (tính theo khối lượng dầu). Xúc tác KOH hòa tan trong methanol bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trước khi cho vào bình phản ứng chứa dầu đã được gia nhiệt trước đến nhiệt độ thí nghiệm.

Hỗn hợp phản ứng được để ổn định trong bể chiết và tách lớp. Sản phẩm RBDF được tinh chế bằng cách rửa hai lần với nước ấm nhằm loại bỏ xúc tác, methanol. Làm khan bằng Na_2SO_4 , cân sản phẩm và xác định hiệu suất phản ứng.

2.2.4 Phân tích tính chất hóa lý và thành phần methyl ester RBDF

Sản phẩm biodiesel được phân tích thành phần hóa học bằng sắc ký khí ghép khối phổ GC-MS, AV, IV, OS (theo hai phương pháp Rancimat và PetroOXY), PV tại phòng thí nghiệm phân tích biodiesel thuộc trung tâm nghiên cứu NFV, Viện AIST, Nhật Bản.

Bên cạnh đó, một số chỉ tiêu hóa lý khác của sản phẩm như: hàm lượng methyl ester của acid béo, ăn mòn lá đồng (50°C, 3 h), CN, hàm lượng glycerin tự do, hàm lượng glycerin tổng, hàm lượng methanol cũng được phân tích tại Trung tâm Đo lường Kỹ thuật 3, thành phố Hồ Chí Minh.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Những tính chất hóa lý của CRSO

CRSO được đánh giá chất lượng thông qua một số chỉ tiêu hóa lý cơ bản. Kết quả được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1: Tính chất hóa lý của CRSO

Thông số	CRSO	Diesel
Tỷ trọng tại 15°C (g/cm^3)	0,93	0,84
Độ nhớt động học ở 40°C (mm^2/s)	36,88	3,07
Hàm lượng nước (mg/kg)	1.100	-
AV (mg KOH/g)	32,22	0,14
IV ($\text{g I}_2/100\text{g}$)	125,43	-

Từ đây cho thấy độ nhớt động học của CRSO cao hơn khoảng 12 lần so với dầu diesel. Đây là một trong những lý do chính làm cho CRSO nổi tiếng hay dầu thực vật và mỡ động vật nói chung không thể dùng trực tiếp như dầu diesel. Độ nhớt không đạt chuẩn sẽ ảnh hưởng đến khả năng bơm và phun nhiên liệu vào buồng đốt. Do đó, quá trình chuyển chúng thành dạng ester có những tính chất tương tự dầu diesel là cần thiết.

Phản ứng ester hóa và phản ứng transester hóa đều là những phản ứng cân bằng, và nước là một trong những yếu tố ảnh hưởng bất lợi đến sự dịch chuyển cân bằng của các phản ứng này. Từ kết quả phân tích trên cho thấy, hàm lượng nước trong CRSO khá lớn (1100 mg/kg), nên trước khi tiến hành phản ứng việc làm khan nước là cần thiết giúp phản ứng đạt hiệu suất cao.

Khi hạt cao su rơi xuống đất, nếu đúng vào thời điểm mùa mưa thì hạt bị phân hủy rất nhanh do tác dụng của độ ẩm. Điều này có thể quan sát màu sắc của CRSO, nếu dầu có màu vàng hơi nhạt thì AV khoảng 10 mg KOH/g, ngược lại, nếu CRSO có màu nâu sẫm thì AV từ 20 đến 80 mg KOH/g (Armugam Sakunthalai Ramadhas, Simon Jayaraj, and Chandrashekar, 2008). Ngoài ra, AV còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố như thời gian và cách bảo quản vì dầu rất dễ bị oxy hóa cũng như quá trình thủy phân xảy ra do sự hiện diện của các phân tử nước trong dầu. Trong nghiên cứu của chúng tôi, CRSO có màu nâu sẫm và AV khoảng 32 mg KOH/g. AV càng cao thì phản ứng transester hóa càng khó thực hiện vì acid béo tự do sẽ phản ứng với xúc tác kiềm hình thành xà phòng và như vậy không tách được RBDF ra khỏi glycerin. Ngoài ra, như đã đề cập ở phần trước, CRSO chứa nhiều tạp chất, chủ yếu là những tạp chất còn lại trong dầu sau khi ép. Do đó, quá trình tổng hợp RBDF phải qua ba giai đoạn: (1) xử lý sơ bộ dầu cao su với methanol nhằm loại bỏ các tạp chất, (2) ester hóa xúc tác acid mục đích làm hạ chỉ số acid về một trị số thích hợp cho giai đoạn transester hóa, (3) transester hóa xúc tác base điều chế RBDF.

3.2 Xử lý sơ bộ dầu cao su với methanol

Dầu thô sau khi ngâm với methanol sẽ tách là hai lớp: lớp trên là dầu và methanol thừa, lớp dưới là những chất rắn tương tự như nhựa. Có thể khi ngâm trong methanol, do sự cạnh tranh về lượng dung môi, nên độ tan của chúng chất trong dầu như protein, nhựa sẽ giảm và chúng sẽ được tách ra. Lớp trên có màu sáng hơn và được sử dụng tiếp tục cho giai đoạn ester hóa xúc tác acid.

3.3 Ester hóa xúc tác acid

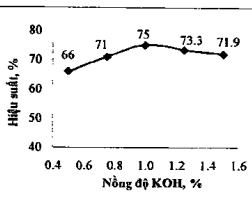
Kết quả chúng tôi thu được RBDF có chỉ số acid là 1.36 mgKOH/gam, thích hợp để tiến hành giai đoạn transester hóa.

3.4 Những yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng transester hóa

3.4.1 3.4.1 Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác KOH đến hiệu suất phản ứng transester hóa

Để khảo sát ảnh hưởng của lượng xúc tác, chúng tôi tiến hành các thí nghiệm với nồng độ xúc tác KOH thay đổi từ 0,5 đến 1,5% (so với khối lượng dầu) và cố định các yếu tố còn lại như sau: tỷ lệ mol methanol/dầu là 8:1, nhiệt độ là 60°C, tốc độ khuấy là 500 vòng/phút, thời gian phản ứng là 2 giờ.

Kết quả được biểu diễn bằng đồ thị Hình 2. Hiệu suất phản ứng cao nhất khi hàm lượng xúc tác KOH là 1%. Ở nồng độ KOH nhỏ hơn 1%, lượng xúc tác không đủ để phản ứng hoàn tất. Ngược lại, khi nồng độ KOH lớn hơn 1%, hiệu suất phản ứng có khuynh hướng giảm bởi vì khi tăng lượng xúc tác thì



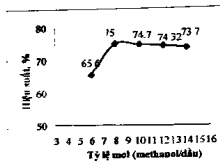
Hình 2: Ảnh hưởng của KOH đến hiệu suất Biodiesel

làm tăng lượng xà phòng tạo thành, từ đó hiệu suất thu sản phẩm giảm.

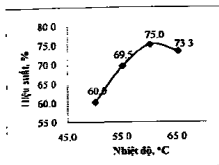
3.4.2 Ảnh hưởng của tỉ lệ mol methanol/dầu đến hiệu suất phản ứng transester hóa

Tỷ lệ mol methanol/dầu là một trong những yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã thực hiện một chuỗi các thí nghiệm có tỉ lệ mol methanol/dầu thay đổi từ 6:1 đến 14:1.

Hình 3. cho thấy ảnh hưởng của tỷ lệ methanol/dầu đến hiệu suất tạo RBDF. Theo chiều hướng tăng tỷ lệ mol thì hiệu suất cũng tăng. Tỷ lệ mol càng cao hơn tỷ lệ mol trong phản ứng transester hóa giữa methanol và dầu (3:1) thì tốc độ hình thành ester càng nhanh (Hideki Fukuda, Akihiko Kondo and Hideo Noda, 2001). Khi tỷ lệ mol là 8:1 thì hiệu suất đạt cao nhất. Tuy nhiên, nếu tỷ lệ mol cao hơn 8:1 thì hiệu suất có khuynh hướng giảm, điều này do methanol có nhóm OH phân cực đóng vai trò như một chất nhũ hóa (Umer Rashid, Farooq Anwar, 2008), làm tăng khả năng hòa tan của glycerin trong dung dịch phản ứng. Khi glycerin còn lại trong dung dịch phản ứng sẽ làm cho cân bằng chuyển dịch theo chiều ngược lại với hướng tạo mono ester, hiệu suất sẽ giảm. Một nguyên nhân khác nữa là do methanol hòa tan được cả glycerin và alkyl ester, nên một lượng alkyl ester sẽ theo methanol vào trong pha glycerin và do đó làm giảm hiệu suất.



Hình 3: Ảnh hưởng của tỷ lệ mol (methanol/dầu) đến hiệu suất biodiesel



Hình 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất biodiesel

3.4.3 Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất phản ứng transester hóa

Phản ứng transester hóa xúc tác thường được nghiên cứu trong khoảng nhiệt độ gần với nhiệt độ sôi của methanol (Srivastava A, Prasad R, 2000). Vì vậy, các thí nghiệm được tiến hành ở bốn nhiệt độ khác nhau 50, 55, 60 và 65°C với việc cố định các yếu tố như: nồng độ xúc tác KOH là 1% (theo khối lượng dầu), tỷ lệ mol methanol/dầu là 8:1, tốc độ khuấy là 500 vòng/phút, thời gian phản ứng là 2 giờ. Hiệu suất phản ứng tại các nhiệt độ khác nhau được trình bày ở đồ thị Hình 4. Hiệu suất cao nhất đạt tại 60°C. Khi tăng nhiệt độ hiệu suất phản ứng tạo RBDF tăng. Tuy nhiên, khi nhiệt độ tăng cao hơn 60°C, thì hiệu suất phản ứng có khuynh hướng giảm, điều này có thể do phản ứng xà phòng hóa dầu đã xảy ra trước khi hoàn tất phản ứng transester hóa. Mặt khác, nhiệt độ cao dẫn đến thất thoát methanol một phần làm giảm hiệu suất.

Vậy chúng tôi đã tìm được điều kiện tối ưu cho phản ứng transester hóa như sau:

- Hàm lượng xúc tác KOH: 1% (so với khối lượng dầu)
- Tỷ lệ mol (metanol/dầu): 8:1
- Nhiệt độ phản ứng: 60°C
- Thời gian phản ứng: 2 giờ

3.5 Thành phần acid béo của RBDF

Thành phần acid béo (FAME) của RBDF được phân tích bằng sắc ký khí ghép khối phổ. Kết quả được tóm tắt trong Bảng 2.

Bảng 2. Thành phần acid béo của RBDF

Công thức	Tên	Kl. phân tử	Phần trăm, %
C ₁₅ H ₃₀ O ₂	Methyl tetradecanoate	242,40	0,08
C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Hexadecanoic acid, methyl ester	270,45	9,09
C ₁₇ H ₃₂ O ₂	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	268,43	0,16
C ₁₉ H ₃₈ O ₂	Methyl stearate	298,51	9,56
C ₁₉ H ₃₆ O ₂	11-Octadecenoic acid, methyl ester	296,49	1,22
C ₁₉ H ₃₆ O ₂	11-Octadecenoic acid, methyl ester	296,49	2,64
C ₁₈ H ₃₂ O ₂	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	280,45	37,6
C ₂₁ H ₃₆ O ₂	11,14,17-eicosatrienoic acid methyl ester	320,51	16,98
C ₁₅ H ₃₄ O ₂	Hexadecanoic acid, 15-methyl-, methyl ester	284,27	0,39
C ₂₁ H ₄₀ O ₂	11-Eicosenoic acid, methyl ester	324,54	0,20
C ₂₃ H ₄₆ O ₂	Docosanoic acid, methyl ester	354,61	0,08

Thành phần FAME của RBDF chủ yếu là C15 đến C23. Thành phần C18 chiếm nhiều nhất (37,6%) tiếp đến là C19 (24,64%) và C21(16,98%). Tổng hai thành phần này chiếm đến 86% và những thành phần còn lại chỉ tồn tại ở dạng lượng vết. Hàm lượng methyl ester chứa đa nối đôi chiếm phần lớn, do đó, độ bền oxy hóa của RBDF kém

3.6 Những tính chất hóa lý của biodiesel điều chế từ CRSO

Bảng 3: Những tính chất hóa lý của RBDF

Các thông số phân tích	Phương pháp thử	ASTM	Dầu Diesel	RBDF
Hàm lượng methyl ester tổng (%)	EN 14103	96,5		96,800
Tỷ trọng tại 15°C (g/cm ³)	ASTM D 1298	0,875-0,900	0,850	0,890
Trị số cetane	ASTM D 613	47 min	45,00	49,9
Độ bền oxy hóa Rancimat (h)	ASTM D 2274	3 min	6,00	2,720
PetroOXY (h)				6
Ăn mòn lá đồng (50 °C, 3h)	ASTM D 130	N°1	1a	1a
Chỉ số Iodine (g I ₂ /100g)	EN 14111	130max		126,130
Chỉ số Peroxide (meq/kg)		-		38,400
Hàm lượng glycerin tự do (%)	ASTM D 6584	0,02 max		0,002
Hàm lượng glycerin tổng (%)	ASTM D 6584	0,24 max		0,039
Hàm lượng methanol (%)	EN 14110	0,20 max		<0,010
Chỉ số acid (mg KOH/g)	ASTM D 974	0,5 max		0,060
Độ nhớt động học ở 40 °C (mm ² /s)	ASTM D 445	1,9 – 5,0	3,2	4,750

Theo tiêu chuẩn ASTM, giới hạn thấp nhất của hàm lượng ester (tỷ lệ với hiệu suất biodiesel) của biodiesel là 96,5%, từ kết quả ở bảng 3. Hàm lượng ester của RBDF là 96,8%, điều này cho thấy hầu như toàn bộ CRSO đã chuyển hóa thành ester. Tuy nhiên, hiệu suất vẫn có thể đạt cao hơn nếu đầu thô ban đầu được tinh chế, khử màu, khử mùi (O'Brien, R.D., W.E., Farr and P.J. Wan, 2000)

Tỷ trọng của RBDF rất gần tỷ trọng của dầu diesel cũng như nằm trong vùng giới hạn cho phép của ASTM. Từ đây có thể thấy rằng RBDF có những đặc tính về các điều kiện tồn trữ, vận chuyển cũng như tính chất cháy giống với dầu diesel.

Sự khác biệt duy nhất giữa động cơ xăng và động cơ diesel là cơ chế đánh lửa. Trong khi động cơ xăng cần có thiết bị đánh lửa để kích hoạt quá trình cháy nổ của hỗn hợp khí nén xăng-không khí thì động cơ diesel lại hoạt động theo nguyên lý tự nổ. Khi hòa khí diesel-không khí được nén ở áp suất cao (tỷ số nén lớn), nhiệt sinh ra sẽ kích hoạt quá trình tự cháy nổ. Chính đặc điểm này làm động cơ diesel có hiệu suất sử dụng nhiên liệu cao. Chỉ tiêu của nhiên liệu diesel cũng khác với xăng. Trong khi xăng sử dụng chỉ số chống kích nổ octan thì diesel sử dụng chỉ số kích nổ cetane, nghĩa là loại diesel nào càng dễ kích nổ càng tốt. Chỉ số cetane là một đại lượng đặc trưng cho khả năng tự bốc cháy của dầu diesel hoặc dầu diesel sinh học trong động cơ đốt trong. Chỉ số cetane càng cao thì thời gian trì hoãn ngắn và nhiên liệu cháy tốt. Chỉ số cetane càng thấp thì động cơ càng khó khởi động, gây ra tiếng ồn và tạo ra nhiều khí thải. Tuy nhiên, động cơ diesel sẽ vận hành tốt đối với nhiên liệu có chỉ số cetane lớn hơn 50. Trong nghiên cứu của chúng tôi, chỉ số

cetane đạt được yêu cầu của ASTM và cao hơn chỉ số cetane của dầu diesel. Điều này có nghĩa là đặc tính cháy của RBDF tốt hơn của diesel.

Hầu hết biodiesel đều chế được từ dầu thực vật và mỡ động vật đều không thỏa được tiêu chuẩn về độ bền oxy hóa. Đây là một trong những bất lợi lớn nhất của việc dùng biodiesel. Chúng rất nhạy đối với các tác nhân oxy hóa như: không khí, ánh sáng, nhiệt độ, vết kim loại,... bản chất biodiesel là những ester của những acid béo, trong đó, acid béo chưa no chiếm đa số, chúng dễ bị tác động bởi những tác nhân oxy hóa để hình thành gốc tự do và tiếp đến là hình thành các peroxide, aldehyde và cuối cùng acid (chủ yếu là những acid mạch ngắn). Việc hình thành các acid này là nguyên nhân chính gây ra những tác động ăn mòn động cơ (Dunn Robert O., 2008). Độ bền oxy hóa của RBDF cũng không là ngoại lệ. Có nhiều cách để diesel sinh học đạt được yêu cầu về độ bền oxy hóa, trong số đó, sử dụng một chất kháng oxy để làm tăng độ bền oxy hóa là cách đơn giản nhất.

Ăn mòn kim loại là một vấn đề rất được quan tâm, vì nó làm hỏng động cơ diesel. Dưới ảnh hưởng của điều kiện nhiệt độ cao (Việt Nam hay các nước Đông Nam Á nói chung) quá trình oxy hóa diesel sinh học được tăng tốc, kết quả của quá trình này là hình thành các acid hữu cơ mạch ngắn, trong đó, acid formic, acid axetic, acid propionic và acid caproic chiếm đa số. Đồng là một trong những kim loại rất dễ bị ăn mòn bởi những acid này. Kết thúc quá trình phản ứng sẽ hình thành các muối kim loại của những acid này, chúng tích lũy dần thành cặn gây ra những vấn đề nghiêm trọng với vòi phun.

IV phụ thuộc vào thành phần methyl ester của các acid béo (FAME), FAME chưa no càng nhiều thì trị số IV càng cao và FAME càng kém bền oxy hóa. Trị số IV của RBDF (126.13 g I₂/100g) vẫn nằm trong tiêu chuẩn cho phép của ASTM, tuy nhiên, trị số này rất cao liên quan đến hàm lượng cao các methyl ester chưa bão hòa có trong thành phần của RBDF.

Mặc dù PV không có trong các tiêu chuẩn hiện hành, nhưng đây cũng là một trong những thông số rất được quan tâm. Sở dĩ như vậy là vì PV có liên quan đến CN, một thông số quan trọng có liên quan đến tiêu chuẩn của nhiên liệu (Dunn Robert O., 2005). Nhiên liệu càng kém bền oxy hóa thì chỉ số PV càng cao. Từ kết quả nghiên cứu cho thấy giá trị PV của RBDF khá cao. Điều này, một lần nữa khẳng định độ bền oxy hóa của kém của RBDF.

Sự hiện diện của glycerin tự do trong RBDF hay dầu diesel sinh học nói chung là do quá trình tinh chế chưa đạt được độ tinh khiết cao, tuy nhiên, giá trị này vẫn nằm trong giới hạn của ASTM.

Hàm lượng glycerin tổng bằng tổng hàm lượng glycerin tự do và glycerin ở dạng liên kết (monoacylglycerin, diacylglycerin và triacylglycerin). Hàm lượng glycerin tự do và hàm lượng glycerin tổng được xem là nguyên nhân góp phần tạo cặn trong động cơ. Ngoài ra, monoacylglycerin và diacylglycerin là những chất có hoạt tính như những chất hoạt động bề mặt gây ra những ảnh hưởng xấu cho động cơ vì chúng có thể tạo bọt. Kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng glycerin tự do và hàm lượng glycerin tổng đều nằm trong giới hạn của ASTM.

Hàm lượng methanol tự do còn lại trong dầu diesel sinh học là do sự tinh chế chưa tốt sau phản ứng transester hóa. Methanol còn lại trong dầu diesel sinh học một

mặt sẽ làm giảm điểm chớp cháy cũng như methanol có thể gây ăn mòn kim loại trong động cơ, đặc biệt là nhôm. Kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng methanol nằm trong giới hạn của ASTM. Ngoài ra, các thông số như: độ nhớt động học ở 40°C, chỉ số acid cũng đạt được chuẩn ASTM.

Từ những đặc tính hóa lý như đã trình bày ở bảng 3 cho thấy CRSO là một nguồn sinh khối tiềm năng để sản xuất diesel sinh học. Về độ bền oxy hóa không đạt yêu cầu của ASTM, điều này có thể giải quyết dễ dàng bằng cách thêm một chất kháng oxy hóa thích hợp.

4 KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được RBDF từ CRSO với hiệu suất 75% ở quy mô phòng thí nghiệm. Nhiều đặc tính hóa lý của sản phẩm RBDF đạt được yêu cầu về chất lượng theo tiêu chuẩn của ASTM. Tuy nhiên, cũng như nhiều loại biodiesel khác có nguồn gốc từ dầu thực vật và mỡ động vật, RBDF không thỏa được tiêu chuẩn về độ bền oxy hóa, một tiêu chuẩn quan trọng đảm bảo sự an toàn cho động cơ diesel. Do đó, để có thể thương mại hóa sản phẩm biodiesel cần phải có những nghiên cứu tiếp theo về việc gia tăng độ bền oxy hóa của RBDF.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Armugam Sakunthalai Ramadhas, Simon Jayaraj, and Chandrashekaran, (2008). *Handbook of Plant-Based Biofuels*. CRC Press: 281-291
- Demirbas, Ayhan (2009). *Biofuels: Securing the Planet's Future Energy Needs*. Springer
- Dunn Robert O. Effect of temperature on the oil stability index (OSI) of biodiesel, (2008). *Energy & Fuels* 22(1):657-662.
- Dunn Robert O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel), (2005). *Fuel Process Technol* 86: 1071- 1085
- Hideki Fukuda, Akihiko Kondo and Hideo Noda, (2001). Biodiesel fuel production by transesterification of oils: review. *Bioscience and Bioengineering* 92(5): 405-416.
- O'Brien, R.D., W.E., Farr and P.J. Wan. 2000. *Introduction to fats and oils technology*. AOCs Press, Champaign, IL, USA.
- Srivastava A, Prasad R, (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 4: 11 -33.
- T. P. Hilditch (1951). Variations in composition of some linolenic-rich seed oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2, 543-547.
- Umer Rashid, Farooq Anwar, (2008). Production of biodiesel through optimized alkaline - catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel* 87: 265-273