

TỔNG HỢP VÀ ĐÁNH GIÁ CÁC CHỈ TIÊU CHẤT LƯỢNG CỦA BIODIESEL SẢN XUẤT TỪ MỠ CÁ PHẾ THẢI

SYNTHESIS AND EVALUATION OF QUALITY STANDARDS OF WASTE FAT FISH BIODIESEL

Nguyễn Thị Thanh Xuân^{1*}, Nguyễn Phước Thảo¹, Nguyễn Đình Thống²

¹Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng; *nttxuan@dut.udn.vn

²Phòng hóa nghiệm Công ty Xăng dầu khu vực V; thongnd.kv5@gmail.com

Tóm tắt - Bài báo nghiên cứu tổng hợp và đánh giá các chỉ tiêu kỹ thuật của biodiesel từ nguồn nguyên liệu mỡ cá thải, thu hồi từ quá trình sản xuất cá phile. Kết quả cho thấy biodiesel tổng hợp từ nguồn nguyên liệu này hoàn toàn thỏa mãn các chỉ tiêu kỹ thuật của biodiesel B100 theo QCVN. Một số tiêu chuẩn của loại nhiên liệu này, đặc biệt là trị số cetane rất cao cho thấy tiềm năng sử dụng loại nhiên liệu này trong việc phối trộn với diesel truyền thống. Phân tích thành phần FAME cho thấy thành phần chủ yếu của biodiesel này là C16:0 và C18:1, là hai cấu tử không chỉ cải thiện được tính năng cháy mà còn tăng độ ổn định oxy hóa và điểm chảy của nhiên liệu. Kết quả nghiên cứu cũng tìm ra quy trình tổng hợp biodiesel đơn giản dựa trên phản ứng chuyển ester hóa một giai đoạn với tác nhân là Methanol sử dụng xúc tác kiềm KOH. Hiệu quả thu hồi biodiesel đạt 87% mặc dù trị số acid của nguyên liệu mỡ cá thải tương đối cao, xấp xỉ 4mg KOH/g nguyên liệu.

Từ khóa - mỡ cá phế thải; sản xuất biodiesel; FAME; tiêu chuẩn kỹ thuật biodiesel

1. Giới thiệu

Theo báo cáo mới nhất của Hội đồng liên chính phủ về biến đổi khí hậu IPCC trong Hội nghị các bên về biến đổi khí hậu COP24 vừa qua, nhân loại hiện đang đối mặt với thách thức về vấn đề ấm lên toàn cầu dẫn đến biến đổi khí hậu ngày càng trầm trọng với nguyên nhân từ sự phát thải không ngừng khí hiệu ứng nhà kính CO₂ khi sử dụng nhiên liệu hóa thạch [1]. Cùng với đó là sự cạn kiệt nguồn nguyên liệu hóa thạch trong khi nhu cầu năng lượng trên toàn thế giới ngày một tăng cao [2]. Trong bối cảnh này, việc tìm kiếm một nguồn năng lượng thay thế có khả năng tái tạo và thân thiện với môi trường trở thành nhu cầu ngày càng cấp bách.

Nhiên liệu sinh học biodiesel, là hỗn hợp các mono-alkyl ester của axit béo mạch dài (từ C8 đến C24 trong đó phổ biến là từ C14 đến C18), có tính chất cháy tương tự và có thể thay thế một phần hay toàn bộ cho nhiên liệu diesel truyền thống có nguồn gốc dầu mỏ [3], đã thu hút sự quan tâm ngày càng tăng của toàn thế giới trong những năm gần đây. Biodiesel hầu như không chứa lưu huỳnh hoặc hydrocarbon thơm, nhờ đó làm giảm đáng kể sự phát thải các hydrocarbon không cháy cũng như CO và bồ hóng khi sử dụng biodiesel trong động cơ. Một nghiên cứu của Bộ Năng lượng Hoa Kỳ đã chỉ ra rằng, việc sản xuất và sử dụng dầu diesel sinh học, so với dầu diesel truyền thống, dẫn đến giảm phát thải CO₂ đến 78,5% [4]. Và đặc biệt là biodiesel có sự cân bằng năng lượng dương so với diesel từ dầu mỏ, nghĩa là chỉ cần sử dụng 1 đơn vị năng lượng hóa thạch có thể tạo ra 4,56 đơn vị năng lượng tương đương từ biodiesel tính trên toàn bộ chu kỳ sản xuất và tiêu thụ của nó [5].

Abstract - This paper presents research on synthesis and specifications evaluation of biodiesel from waste fish fat, recovered from the production processing of catfish. This is an abundant source of raw materials in the southern of Vietnam. The results show that the biodiesel synthesized from this material completely satisfies the technical specifications of biodiesel according to Vietnam standards QCVN1. Some standards of this fuel, especially the very high cetane values, show the potential of using this fuel in mixing with traditional diesel. Analysis of FAME component of this fuel also shows that the main components of biodiesel from waste fish fat are C16:0 and C18:1, which are very good components for diesel fuel, not only it does improve the combustion efficiency, but also the fuel's oxidation stability and pour point are improved. The results have also found a simple biodiesel synthesis process based on a one-stage transesterification reaction with a methanol reaction agent using an alkaline KOH as catalyst. The efficiency of biodiesel recovery is 87% although the acid value is relatively high, 4mg KOH/g oil.

Key words - waste fish fat; biodiesel production; FAME; biodiesel standards

Sở hữu những đặc tính ưu việt đặc biệt tốt cho môi trường trong bối cảnh nhận thức của nhân loại về các vấn đề môi trường ngày càng nâng cao đã và đang thúc đẩy sự tăng trưởng mạnh mẽ của thị trường biodiesel toàn cầu. Số liệu thống kê của cục thông tin năng lượng Hoa Kỳ EIA [6] cho thấy, xu hướng sản xuất và tiêu thụ biodiesel của thị trường Mỹ gia tăng liên tục gấp hơn 2000 lần từ năm 2001 đến nay. Tương tự, tại thị trường châu Âu, số liệu thống kê cũng cho thấy xu hướng sử dụng loại nhiên liệu tái tạo này đang ngày càng gia tăng với giá trị tiêu thụ tương đương thị trường Mỹ, ước tính trị giá 33.748 đô la Mỹ trong năm 2016 và dự kiến sẽ tăng trên 4% trong giai đoạn 2017 – 2026 [7]. Không chỉ ở Mỹ và châu Âu, Brazil, Argentina, và một số nước Đông Nam Á như Indonesia, Thái Lan cũng đang là một trong những quốc gia sản xuất và tiêu thụ biodiesel hàng đầu trên thế giới.

Thách thức hiện nay đối với việc phát triển loại nhiên liệu biodiesel nằm ở khâu chuẩn bị nguồn nguyên liệu. Nguồn nguyên liệu để sản xuất biodiesel cho đến nay đã được nghiên cứu trải qua ba thế hệ: Thế hệ thứ nhất đi từ dầu thực vật hay mỡ động vật sẵn có trong sản xuất nông nghiệp; Thế hệ thứ hai đi từ các nguồn sinh khối là phế phẩm và phụ phẩm nông nghiệp; Thế hệ thứ ba có nguồn gốc từ dầu vi tảo. Tuy vậy, nguồn nguyên liệu được thương mại hóa rộng rãi hiện nay chủ yếu đi từ dầu thực vật được chiết xuất từ đậu tương, hạt cải dầu, dầu cọ, dầu ngô (chiếm 70%) hoặc mỡ động vật đi từ thành phần chất béo thô chủ yếu có nguồn gốc từ gia súc, gia cầm, mỡ cá,... (chiếm 30%) [7]. Nguồn nguyên liệu này gặp phải nhiều chỉ trích do có nguồn gốc từ cây lương thực, lại cạnh tranh đất nông

ngiệp và có giá thành rất cao, góp phần làm tăng chi phí sản xuất biodiesel. Nhiều nghiên cứu hiện đang hướng đến nguồn nguyên liệu không ăn được [8, 9] có nguồn gốc từ cây jatropha [10], cây thầu dầu, cây cao su [11], cây xoài biển [12],...; Từ các nguồn nguyên liệu phế thải như dầu ăn đã qua sử dụng tại các nhà hàng, chuỗi cửa hàng thức ăn nhanh hay từ các đơn vị sản xuất sản phẩm thực phẩm [13], các loại dầu mỡ cá phế thải thu hồi trong quá trình chế biến sản phẩm thủy sản [14]; hoặc từ nguồn sinh khối vi tảo [15-17]. Hầu hết các nghiên cứu này đều chỉ ra tiềm năng rất lớn của các nguồn nguyên liệu này. Một phân tích mới đây của Greenea, một tổ chức tư vấn toàn cầu liên kết châu Âu và châu Á trong lĩnh vực nguyên liệu biodiesel, đã chỉ ra nhu cầu sản xuất biodiesel của châu Âu từ dầu/mỡ phế thải đã tăng lên đáng kể từ năm 2018 (1,7 triệu tấn) và dự kiến lên đến 4 triệu tấn vào năm 2020 [18].

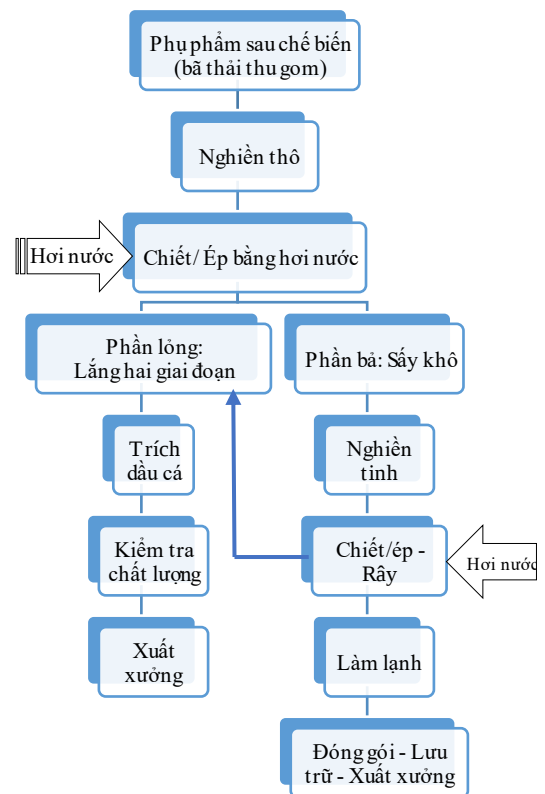
Tại Việt Nam, nhận thức rõ tầm quan trọng của nhiên liệu sinh học, Thủ tướng chính phủ đã ra quyết định số 177/2007/QĐ-TTg ngày 20/11/2007 chính thức phê duyệt “*Đề án phát triển nhiên liệu sinh học đến năm 2015, tầm nhìn đến 2025*” với mục đích nhanh chóng làm chủ công nghệ và đưa vào sử dụng nhiên liệu sinh học ở nước ta [19]. Đề án đặt mục tiêu đến năm 2025 sẽ phấn đấu đạt mục tiêu 1,8 triệu tấn/năm nhiên liệu sinh học hiện đại, đáp ứng 5% nhu cầu nhiên liệu của cả nước bằng các loại nhiên liệu xăng sinh học E5 (chứa 5% Ethanol) và diesel sinh học B5 (chứa 5% biodiesel). Theo xu hướng của thế giới, các nguồn nguyên liệu được xem là phù hợp cho việc sản xuất biodiesel hiện nay phải có nguồn gốc từ phế phẩm, phụ phẩm công/nông nghiệp như các loại dầu mỡ đã qua sử dụng hay được thu hồi từ quá trình chế biến công nghiệp thực phẩm. Việt Nam là quốc gia có sản lượng xuất khẩu cá tra/cá basa đạt xấp xỉ 1 triệu tấn/năm trong những năm gần đây với sản phẩm chính của các nhà máy chế biến thực phẩm từ cá là cá phi lê. Lượng chất béo thu hồi từ bã thải sau quá trình sản xuất cá phi lê là nguồn nguyên liệu rất tiềm năng cho việc sản xuất biodiesel trong điều kiện Việt Nam. Một dự án nghiên cứu của Tổng cục Vận tải và Năng lượng thuộc Ủy ban Châu Âu (EU-TREN) [20] đã chứng tỏ khả năng có thể thu hồi dầu thải từ quá trình sản xuất cá phi lê đến 22%, và nguồn này hoàn toàn phù hợp để sản xuất nhiên liệu.

Hiện tại khu vực phía Nam Việt Nam đang thu mua bã thải từ các cơ sở chế biến cá tra/ basa, sau đó xử lý để xuất khẩu sang Singapore làm nguyên liệu tổng hợp Biodiesel. Tại công ty xăng dầu Tây Nam Bộ ở Cần Thơ, đang lưu trữ 3 triệu tấn mỡ cá thải đã qua xử lý. Đây là một nguồn nguyên liệu tiềm năng để sản xuất Biodiesel ở nước ta trong tương lai. Nghiên cứu này hướng đến mục tiêu tận dụng nguồn dầu/mỡ cá phế phẩm thu hồi từ quá trình sản xuất cá phi lê để tổng hợp Biodiesel đồng thời đánh giá các chỉ tiêu kỹ thuật của loại nhiên liệu này theo quy chuẩn Việt Nam.

2. Nguyên vật liệu và phương pháp

2.1. Nguyên vật liệu

Dầu mỡ cá thu hồi từ bã thải cá tra/basa sau quá trình sản xuất được lấy từ bể chứa của công ty xăng dầu Tây Nam Bộ. Quy trình xử lý thu hồi dầu mỡ cá thải như sau:



Hình 1. Quy trình xử lý thu hồi dầu mỡ cá thải

2.2. Phương pháp thực nghiệm

2.2.1. Đánh giá đặc trưng nguyên liệu

• Xác định trị số acid của nguyên liệu

Trước khi thực hiện tổng hợp Biodiesel từ mỡ cá, ta cần xác định các trị số acid của nguyên liệu để biết được hàm lượng acid béo tự do trong nguyên liệu từ đó định hướng phương pháp tổng hợp phù hợp (một giai đoạn hay hai giai đoạn).

Trị số acid là số mg KOH cần thiết để trung hòa hết những acid tự do có trong 1 gam chất béo. Giá trị này cho biết hàm lượng acid béo tự do có trong mẫu nguyên liệu. Nếu trị số này lớn sẽ tạo ra phản ứng xà phòng hóa khi sử dụng xúc tác bazơ, làm giảm hiệu suất thu hồi Biodiesel. Để khắc phục điều này, đối với nguyên liệu có trị số acid cao cần tổng hợp Biodiesel theo phương pháp 2 giai đoạn [21]: Sử dụng xúc tác acid ở giai đoạn 1 nhằm chuyển hóa các acid béo tự do thành alkyl ester trước sau đó mới chuyển sang dùng xúc tác bazơ ở giai đoạn 2.

Tiến hành xác định trị số acid theo tiêu chuẩn Việt Nam “TCVN 6127: 2010 ISO 660:2009, Dầu mỡ động vật và thực vật - Xác định trị số acid và độ acid”.

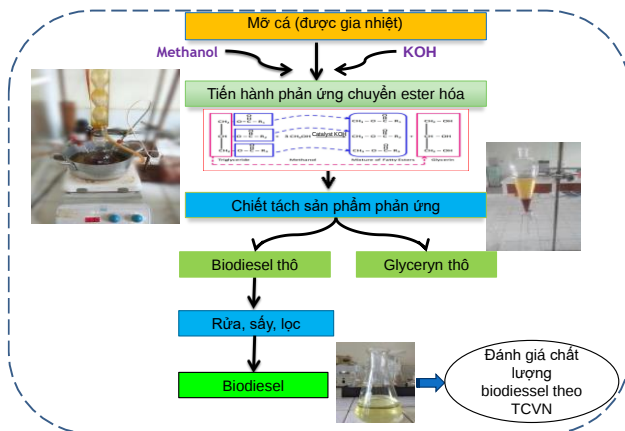
• Phân tích thành phần acid béo của nguyên liệu

Việc phân tích thành phần acid béo của nguyên liệu là một trong những cơ sở để xác định mỡ cá có phải là một nguyên liệu tốt cho sản xuất Biodiesel. Đồng thời thông qua phép phân tích này cũng cho phép chúng ta tính toán được một cách gần đúng khối lượng phân tử của nguyên liệu mỡ cá. Phân tích này được tiến hành dựa trên công cụ GC-MS tứ cực của hãng ThermoScientific™ ISQ™ LT Single Quadrupole. Việc xác định thành phần FAME dựa trên cơ sở dữ liệu từ thư viện NIST, NBS và Wiley

GC-MS. Các đỉnh pic riêng biệt của sắc ký đồ được phân tích thông qua cơ sở dữ liệu MS. Tỷ lệ phần trăm tương đối của các este của axit béo được tính toán dựa trên diện tích pic thu được của mỗi thành phần thông qua phép tích phân từ phần mềm thiết bị.

2.2.2. Tổng hợp Biodiesel và khảo sát yếu tố ảnh hưởng

Dựa trên trị số acid của nguyên liệu lựa chọn tổng hợp biodiesel theo phương pháp một giai đoạn với xúc tác kiềm KOH và tác nhân phản ứng là Methanol. Tất cả hóa chất sử dụng có độ tinh khiết đáp ứng tiêu chuẩn phân tích. Quy trình tổng hợp biodiesel có thể tóm tắt như sau:



Hình 2. Quy trình tổng hợp biodiesel

Các điều kiện khảo sát được tham khảo dựa trên quy trình tổng hợp của Zlatić và Biljana [22] đối với nguồn nguyên liệu dầu thải có hàm lượng acid béo tự do tương đương với hàm lượng acid béo tự do của nguyên liệu mỡ cá mà nhóm nghiên cứu sử dụng. Việc lựa chọn điều kiện tổng hợp tốt nhất trong phạm vi khảo sát của nghiên cứu này trước tiên dựa trên đánh giá chỉ số acid trong biodiesel tổng hợp được. Theo tiêu chuẩn của biodiesel giá trị này phải ở ngưỡng dưới 0,5mgKOH/g mẫu (theo QCVN 1:2015/BKHCN). Các yếu tố ảnh hưởng được khảo sát lần lượt là: (1) tỷ lệ mol methanol/nguyên liệu (với ba giá trị 4:1, 6:1 và 8:1); (2) nhiệt độ phản ứng (với ba giá trị 40°C, 60°C và 80°C); (3) lượng xúc tác KOH sử dụng (với các giá trị 1%, 1,2% và 1,4% kl so với mỡ cá).

Nếu các mẫu đã thỏa mãn chỉ tiêu này thì sẽ tiếp tục được phân tích HPLC để đánh giá hiệu quả chuyển hóa thông qua tín hiệu pic thu được đối với các thành phần triglyceride (TAGs), diglyceride (DAGs), monoglyceride (MAGs) và FAME.

Các chỉ tiêu chất lượng biodiesel sau đó tiếp tục được đánh giá theo tiêu chuẩn quy định TCVN [23]

• Phương pháp phân tích HPLC

Sử dụng phương pháp được mô tả trong nghiên cứu của Myller và các cộng sự [24], theo đó phép phân tích được tiến hành ở 40°C với pha động là gradient của methanol (MeOH) và hỗn hợp PrHex (2-propanol và hexane theo tỷ lệ thể tích 5:4) được cài đặt theo chế độ: 100% MeOH ở phút thứ 0, 50% MeOH và 50% PrHex ở phút thứ 10 sau đó duy trì thành phần isocratic này trong 10 phút. Thể tích tiêm mẫu 10µl và tốc độ 1 ml/phút.

Mức độ chuyển hóa của các glyceride trong nguyên liệu

mỡ cá thông qua phản ứng chuyển ester hóa được đánh giá dựa trên so sánh diện tích pic của các thành phần glyceride trên các sắc ký đồ, đặc biệt là đối với TAG.

• Đánh giá hiệu suất phản ứng

Hiệu suất thu hồi biodiesel hay hiệu suất phản ứng chuyển ester hóa nguyên liệu để tạo thành biodiesel được tính theo công thức (1) trong đó khối lượng biodiesel thu hồi thực tế trên lượng biodiesel theo lý thuyết tính từ phản ứng chuyển ester hóa [25].

$$H(\%) = \frac{m_{\text{biodiesel thu hồi thực tế}}}{m_{\text{biodiesel theo lý thuyết}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

2.2.3. Đánh giá chỉ tiêu chất lượng Biodiesel B100

Các chỉ tiêu chất lượng của biodiesel B100 được phân tích tại phòng hóa nghiệm công ty xăng dầu khu vực V theo TCVN dựa trên quy chuẩn QCVN 1:2015/BKHCN. Cụ thể như sau:

Bảng 1. Chỉ tiêu chất lượng cơ bản của nhiên liệu biodiesel

Tên chỉ tiêu	Ngưỡng cho phép	Phương pháp thử
Hàm lượng metyl este của acid béo (FAME), %kl, min	96,45	TCVN 7868 (EN 14103)
Nước và cặn, % tt, max	0,05	TCVN 7757 ASTM D2709
Độ nhớt động học tại 40°C, mm ² /s	1,9-6,0	TCVN 3171 (ASTM D445)
Tro sulfat, % kl, max	0,02	TCVN 2689 (ASTM D874)
Lưu huỳnh, % kl, max	0,005	TCVN 7760 (ASTM D5453)
Trị số Cetane, min	48	TCVN 7630 (ASTM D613)
Trị số acid, mg KOH/g, max	0,5	TCVN 6325 (ASTM D664)
Độ ổn định oxy hóa ở 110°C, min	6	TCVN 7895 (EN 14112)

Trị số Cetane của biodiesel có thể được tính từ thành phần FAME của nó theo công thức được đề nghị bởi Azam và các cộng sự [26]:

$$CI = 46,3 + \frac{5458}{Sv} - \frac{0,225}{Iv} \quad (2)$$

Trong đó, Sv và Iv lần lượt là chỉ số xà phòng hóa và chỉ số Iot, được tính như sau:

$$Sv = \sum \frac{560 \cdot A_i}{MW_i} \text{ và } Iv = \sum \frac{254D \cdot A_i}{MW_i}$$

với, A_i là %kl của các FAME có trong hỗn hợp và MW_i là khối lượng phân tử của chúng. D là số các liên kết bội trong công thức phân tử.

Ngoài các chỉ tiêu trên nhiệt trị cháy của mẫu B100 cũng được xác định nhằm đánh giá khả năng cháy của nhiên liệu so với diesel truyền thống.

3. Kết quả

3.1. Đặc trưng nguyên liệu

3.1.1. Trị số acid (AN) của nguyên liệu

Việc xác định trị số acid của mẫu nguyên liệu được tiến hành trước mỗi lần tổng hợp biodiesel. Bên cạnh đó giá trị này cũng được đánh giá lại sau thời gian bảo quản nguyên liệu kéo dài 8 tháng. Kết quả trung bình các lần phân tích

được trình bày trên Bảng 2.

Bảng 2. Kết quả xác định trị số acid của nguyên liệu mỡ cá

Trị số acid	Ban đầu	Sau 8 tháng lưu trữ
AN (mg KOH/g nguyên liệu)	3,71 ±0,026	4,16±0,072

Thành phần acid béo tự do (%FFA) có thể được xác định thông qua trị số acid theo công thức [27]:

$$\frac{AN}{56,1} = \frac{\%FFA}{28,2} \quad (3)$$

Với giá trị trị số acid xác định được, nhận thấy hàm lượng acid béo tự do trong nguyên liệu mỡ cá không quá cao (xấp xỉ ngưỡng 2%). Do đó, hoàn toàn có thể áp dụng phương pháp tổng hợp biodiesel một giai đoạn sử dụng xúc tác kiềm.

3.1.2. Thành phần ester của acid béo của nguyên liệu

Thành phần FAME của nguyên liệu mỡ cá thải được thể hiện trên Bảng 3

Bảng 3. Kết quả thành phần FAME của nguyên liệu mỡ cá

RT (min)	FAME	wt. %
16,496	Methyl myristate (C14:0)	2,69
22,345	Methyl palmitate (C16:0)	43,36
31,774	Methyl linoleate (C18:2)	2,07
32,216	Methyl oleate (C18:1)	43,96
33,949	Methyl stearate (C18:0)	6,13

Nhận thấy, Methyl palmitate (C16:0) và Methyl oleate (C18:1) là hai cấu tử chủ yếu có trong thành phần FAME của mỡ cá thải, chiếm đến trên 85%. Đây là cấu tử rất phù hợp để sản xuất biodiesel. Nghiên cứu của Gerhard Knothe [28] đã chỉ ra, Methyl palmitate cho giá trị chỉ số cetane rất cao (lên đến 85,9), độ ổn định oxy hóa cao; Methyl oleate thì có điểm chảy rất thấp (-20°C) giúp cải thiện đáng kể các đặc trưng ở nhiệt độ thấp của nhiên liệu. Đặc biệt cả hai cấu tử này đều có nhiệt trị cháy cao, giúp cải thiện được hiệu suất cháy của nhiên liệu đồng thời cho chỉ số phát thải ô nhiễm rất thấp đối với tất cả các chỉ tiêu PM, NO_x, HC, CO. Có thể nói rằng, mỡ cá thải thu hồi từ quá trình chế biến cá da trơn là một nguồn nguyên liệu tiềm năng cho việc sản xuất Biodiesel.

Dựa trên thành phần nguyên liệu có thể tính được khối lượng phân tử trung bình của nguyên liệu mỡ cá nếu xem như trong mỡ cá chứa thành phần chủ yếu là triglyceride với công thức tổng quát là (RCOO)₃C₃H₅, trong đó *R* là khối lượng phân tử trung bình của các gốc R có trong thành phần của mỡ cá thải. Kết quả cho ta một cách gần đúng khối lượng phân tử của mỡ cá thải M = 833 đvC. Giá trị này được sử dụng để xác định tỷ lệ mol Methanol/mỡ cá trong quá trình tổng hợp.

3.2. Kết quả tổng hợp biodiesel

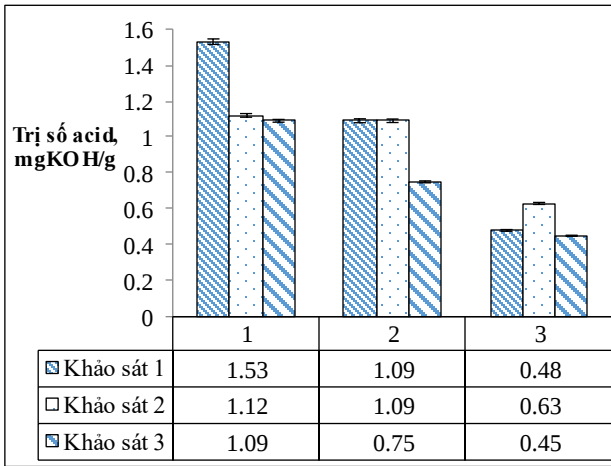
3.2.1. Kết quả khảo sát điều kiện tổng hợp biodiesel

Tiến hành khảo sát các điều kiện tổng hợp theo nguyên tắc giữ cố định các yếu tố và chỉ thay đổi một tham số ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm. Trị số acid là tiêu chí đầu tiên được xem xét nhằm đánh giá chất lượng biodiesel tổng hợp được [29].

Các điều kiện khảo sát trong nghiên cứu lần lượt là:

	Khảo sát 1	Khảo sát 2	Khảo sát 3
Yếu tố cố định	Tỷ lệ mol methanol/ mỡ cá: 6:1	Nhiệt độ phản ứng: 60°C	Nhiệt độ phản ứng: 60°C
	Xúc tác/ nguyên liệu: 1% kl	Xúc tác/ nguyên liệu: 1% kl	Tỷ lệ mol methanol/ mỡ cá: 6:1
Yếu tố khảo sát	Nhiệt độ phản ứng: 40°C; 60°C; 80°C	Tỷ lệ mol methanol/ mỡ cá: 4:1; 6:1; 8:1	Xúc tác/ nguyên liệu: 1%; 1,2%; 1,4% kl

Kết quả khảo sát được tổng hợp trên Hình 3.



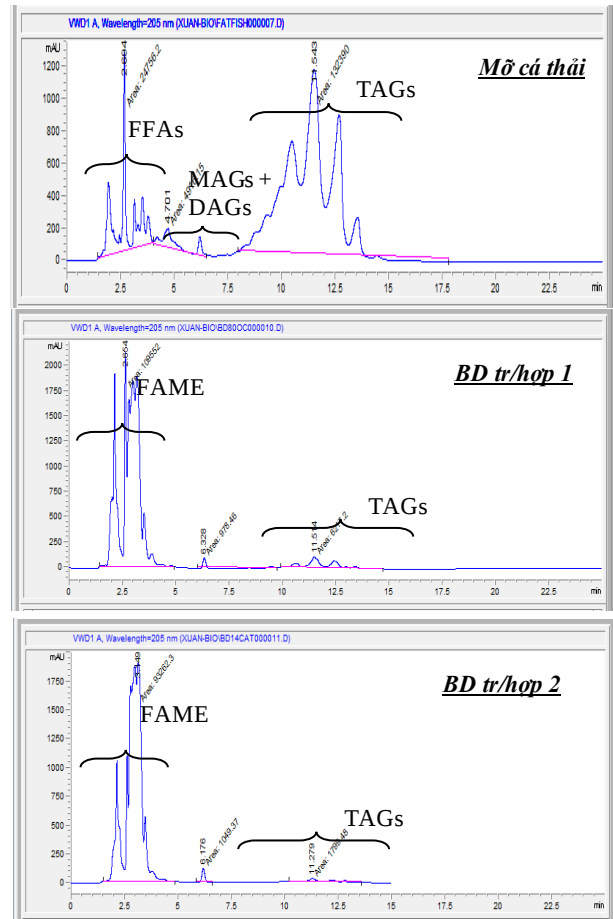
Hình 3. Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng biodiesel tổng hợp từ nguyên liệu mỡ cá thải

Theo quy định về tiêu chuẩn chất lượng biodiesel B100 (Bảng 1) thì trị số acid của biodiesel không được vượt quá giá trị 0,5mg KOH/g nguyên liệu. Kết quả khảo sát cho thấy, chỉ có 2 trường hợp cho kết quả thỏa mãn chỉ tiêu, tương ứng với điều kiện tổng hợp như sau:

Trường hợp 1	Trường hợp 1
Tỷ lệ mol methanol/mỡ cá: 6:1	Nhiệt độ phản ứng: 60°C
Xúc tác/nguyên liệu: 1% kl	Tỷ lệ mol methanol/mỡ cá: 6:1
Nhiệt độ phản ứng: 80°C	Xúc tác/nguyên liệu: 1,4% kl

Với hai trường hợp này, tiếp tục đánh giá độ chuyển hóa của các thành phần triglyceride sang alkyl ester từ phản ứng chuyển ester hóa dựa trên phân tích HPLC các mẫu mỡ cá thải nguyên liệu, các mẫu biodiesel thu được từ trường hợp 1 và trường hợp 2 ở trên. Kết quả phân tích trên Hình 4.

Theo kết quả trong nghiên cứu của Myller và các cộng sự [24], các nhóm pic tương ứng thu được trên sắc ký đồ HPLC lần lượt đặc trưng cho các nhóm (1) acid béo tự do (FFAs) trong nguyên liệu cũng như các methyl ester (FAME) trong sản phẩm biodiesel; (2) các mono (MAGs) hay diglyceride (DAGs); và (3) triglyceride (TAGs). Dựa trên diện tích pic của các nhóm đặc trưng này có thể xác định được thành phần của chúng trong hỗn hợp nguyên liệu hay sản phẩm phản ứng, từ đó có thể đánh giá mức độ chuyển hóa của nguyên liệu, đặc biệt thông qua giá trị của thành phần TAGs. Kết quả thể hiện trong Bảng 4.



Hình 4. Kết quả phân tích HPLC của các mẫu nguyên liệu mỡ cá thải và các mẫu biodiesel (BD) tổng hợp theo các điều kiện ở trường hợp 1 và trường hợp 2

Bảng 4. Độ chuyển hóa của nguyên liệu mỡ cá theo các điều kiện tổng hợp khác nhau

Mẫu	Thành phần	% khối lượng
Nguyên liệu mỡ cá thải	FFAs	15,276
	M-DAGs	3,033
	TAGs	81,691
Biodiesel theo trường hợp 1	FAMEs	93,837
	M-DAGs	0,838
	TAGs	5,325
Biodiesel theo trường hợp 2	FAMEs	97,036
	M-DAGs	1,092
	TAGs	1,872

Kết quả phân tích cho thấy với mẫu nguyên liệu mỡ cá ban đầu ứng với thành phần TAGs chiếm đến 81,691%, sau khi thực hiện phản ứng chuyển ester hóa với tác nhân MeOH và xúc tác kiềm KOH thì, đối với mẫu biodiesel tổng hợp được ở điều kiện của trường hợp 1 ứng với nhiệt độ phản ứng 80°C, lượng TAGs còn lại vẫn chiếm đến 5,325% trong khi đối với mẫu biodiesel được tổng hợp theo điều kiện của trường hợp 2 ứng với tỷ lệ xúc tác KOH/mỡ cá là 1,4% khối lượng, lượng TAGs còn lại chỉ còn 1,872%. Điều này cho thấy khả năng chuyển hóa TAGs trong điều kiện sử dụng lượng xúc tác nhiều hơn (1,4% so với 1%) sẽ tốt hơn là tổng hợp ở nhiệt độ cao hơn (80°C so với 60°C). Mặc khác xúc tác KOH tương đối rẻ tiền, việc tăng tỷ lệ

xúc tác/nguyên liệu lên 1,4% không làm thay đổi đáng kể chi phí sản xuất trong khi so với việc tăng nhiệt độ phản ứng từ 60°C lên 80°C trong thời gian dài phản ứng (120 phút) sẽ kéo theo một sự tiêu thụ năng lượng đáng kể. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Zlatica J. Predojevic và Biljana D. Skrbic [22].

Có thể kết luận điều kiện tổng hợp Biodiesel đối với nguyên liệu mỡ các thải là:

- + Tỷ lệ mol methanol/mỡ cá: 6:1.
- + Nhiệt độ phản ứng: 60°C.
- + Xúc tác KOH/nguyên liệu: 1,4% khối lượng
- + Thời gian phản ứng: 120 phút.

3.2.2. Đánh giá hiệu suất thu hồi biodiesel

Hiệu suất thu hồi biodiesel từ phản ứng chuyển ester hóa một giai đoạn với tác nhân MeOH và xúc tác kiềm KOH ứng với điều kiện tổng hợp được trình bày trên đây được xác định theo công thức (1). Kết quả như sau:

Bảng 5. Hiệu suất thu hồi Biodiesel

	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Trung bình
Biodiesel thực tế thu hồi (g)	42,87	44,21	43,73	
Nguyên liệu ban đầu (g)	50,05	50,12	50,08	
Biodiesel theo lý thuyết (g)	50,29	50,36	50,32	
Hiệu suất thu hồi (%)	85,25	87,79	86,90	86,64±0,01

So với các nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ các nguồn nguyên liệu là dầu thực vật, mỡ động vật hay các nguồn nguyên liệu dầu mỡ phế thải thì hiệu suất thu hồi biodiesel thường dao động trong khoảng 85 – 95% [30-32]. Tuy nhiên, giá trị này phụ thuộc rất nhiều vào trị số acid hay thành phần acid béo tự do FFA có trong nguyên liệu [30]. Giá trị này càng lớn thì hiệu suất thu hồi biodiesel sẽ giảm đáng kể do phản ứng xà phòng hóa giữa các FFA với tác nhân xúc tác kiềm. Chính vì vậy, đối với nguồn nguyên liệu có thành phần FFA trên 2% thì nên sử dụng quy trình tổng hợp hai giai đoạn. Đối với nguồn nguyên liệu mỡ cá thải, mặc dù được tổng hợp theo quy trình một giai đoạn, nhưng giá trị hiệu suất thu hồi biodiesel tương đối cao, xấp xỉ 87%. Điều này chứng tỏ mỡ cá phế thải là một nguồn nguyên liệu rất tiềm năng và hoàn toàn khả thi để tổng hợp Biodiesel có tính kinh tế trong tương lai.

3.3. Kết quả đánh giá chỉ tiêu chất lượng biodiesel B100

Kết quả phân tích một số chỉ tiêu chất lượng của biodiesel B100 theo quy chuẩn Việt Nam cũng như một số chỉ tiêu khác được thể hiện trong Bảng 6.

Bảng 6. Kết quả một số chỉ tiêu chất lượng của biodiesel B100 từ mỡ cá phế thải

Tên chỉ tiêu	Ngưỡng cho phép	Giá trị
Khối lượng riêng ở 15°C, g/cm³	0,86 - 0,9	0,883
Độ nhớt động học tại 40°C, mm²/s	1,9-6,0	4,92
Tro sulfat, % kl, max	0,02	0,001
Lưu huỳnh, % kl, max	0,005	0,003
Trị số Cetane, min	48	74,36
Trị số acid, mg KOH/g, max	0,5	0,45
Độ ổn định oxy hóa ở 110°C, h, min	6	11

Hàm lượng methyl este của acid béo (FAME), %kl, min	96,45	98,21
Nước và cặn, % tt, max	0,05	0,047
Nhiệt trị cháy, Kcal/kg		9218

Nhận thấy các chỉ tiêu chất lượng biodiesel B100 được phân tích đều thỏa mãn QCVN hiện hành.

Khối lượng riêng ở 15°C là một chỉ tiêu quan trọng liên quan đến quá trình phun nhiên liệu vào buồng cháy. Mặc dù cao hơn diesel truyền thống nhưng so với tiêu chuẩn B100 của châu Âu EN 14214 thì giá trị này của biodiesel từ mỡ cá thải hoàn toàn đáp ứng.

Tương tự như khối lượng riêng (hay tỷ trọng) độ nhớt động học ở 40°C cũng là một chỉ tiêu quan trọng liên quan đến quá trình cháy do ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình tán sương nhiên liệu khi phun vào buồng cháy. Giá trị này đối với B100 từ mỡ cá thải cũng nằm trong ngưỡng tiêu chuẩn có thể lưu hành trên thị trường.

Hàm lượng tro sulfat và hàm lượng lưu huỳnh của biodiesel từ mỡ cá thải rất thấp đáp ứng tiêu chuẩn như là một nguồn nhiên liệu sạch. Mặc khác với thành phần chủ yếu là C16:0 và C18:1 thì loại biodiesel này cũng có chỉ tiêu phát thải ô nhiễm rất thấp [28].

Trị số cetane tính toán được đối với biodiesel từ nguồn nguyên liệu mỡ cá thải đạt đến trên 74, chứng tỏ đây là loại nhiên liệu rất tiềm năng để phối trộn vào diesel, đảm bảo khả năng tự bắt cháy của nhiên liệu, làm giảm chu kỳ cầm ứng từ đó giảm phát thải NO_x, là một chỉ tiêu ô nhiễm quan trọng đối với động cơ diesel. Ngoài ra, nhiệt trị của Biodiesel được tổng hợp từ mỡ cá thải là 9218 Kcal/kg, không thấp hơn quá nhiều so với Diesel truyền thống (10888 Kcal/kg) cũng đảm bảo cho tính cháy tốt của nhiên liệu.

4. Kết luận

Với những kết quả thu được từ nghiên cứu này như đã phân tích ở các mục trên, có thể kết luận rằng:

- Mỡ cá thải thu hồi từ quá trình chế biến cá phile là một nguồn nguyên liệu tiềm năng để sản xuất biodiesel với thành phần acid béo rất tốt để cải thiện các tính năng cháy và phát thải của nhiên liệu

- Có thể tổng hợp biodiesel từ nguồn nguyên liệu này theo quy trình tổng hợp đơn giản một giai đoạn với tác nhân Methanol và xúc tác kiềm KOH với hiệu suất thu hồi biodiesel tương đối cao 87%. Điều kiện tổng hợp như sau

- + Tỷ lệ mol methanol/mỡ cá là 6:1.
- + Nhiệt độ phản ứng là 60°C.
- + %wt KOH/mỡ cá là 1,4%.
- + Thời gian phản ứng là 120 phút.
- + Tốc độ khuấy 600 vòng/phút.

- Chất lượng biodiesel B100 từ nguyên liệu mỡ cá thải được đánh giá theo quy chuẩn Việt Nam cho kết quả hoàn toàn trong ngưỡng cho phép đối với các chỉ tiêu. Riêng với trị số cetane, biodiesel loại này cho giá trị rất cao. Điều này chứng tỏ đây là nguồn nguyên liệu rất có tiềm năng cho việc sản xuất biodiesel.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng với đề tài có mã số T2019-02-31.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] IPCC, 2018, Global Warming of 1.5°C, Special report in the annual UN Climate Change Conference (COP24), [report.ipcc.ch/sr15/pdf/sr15spmfinal.pdf](https://www.ipcc.ch/sr15/pdf/sr15spmfinal.pdf)
- [2] <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>
- [3] ACEA, 2009. Biodiesel Guidelines, European Automobile Manufacturers Association, Brussels, Belgium, March 2009
- [4] National Biodiesel Board. Benefits of Biodiesel. National Biodiesel Board, 2009. *Biodiesel.org*. Oct. 2009. Web. 17 May 2010
- [5] USDA-United States Department of Agriculture, 2009, Energy Life-Cycle Assessment of Soybean Biodiesel,
- [6] U. S. Energy Information Administration / Monthly Energy Review, <http://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/#renewable>
- [7] Prudour Pvt. Ltd., Biodiesel Market By Type (Vegetable Oil, Animal Fat) By Application (Fuel, Power Generation, Others) and By Region - Global Forecast To 2026, <https://marketresearch.biz/report/biodiesel-market/>
- [8] Ivana B.Banković-Ilić, Olivera S.Stamenković, Vlada B.Veljković, Biodiesel production from non-edible plant oils, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 16, Issue 6, August 2012, Pages 3621-3647.
- [9] Gui, M.M., Lee, K.T., Bhatia, S., 2008. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy* 33, 1646–1653.
- [10] Hawash, S., Kamal, N., Zaher, F., Kenawi, O., Diwani, G.E., 2009. Biodiesel fuel from Jatropha oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification. *Fuel* 88, 579–582.
- [11] M. Satyanarayana, C. Muraleedharan, Methyl Ester Production from Rubber Seed oil Using Two-Step Pretreatment Process, *International Journal of Green Energy*, 7: 84–90, 2010, Taylor & Francis.
- [12] Kansedo, J., Lee, K.T., Bhatia, S., 2009. Cerbera odollam (sea mango) oil as a promising non-edible feedstock for biodiesel production. *Fuel* 88, 1148–1150.
- [13] Carlos Daniel Mandolesi de Araújo, Claudia Cristina de Andrade, Erika de Souza e Silva, Francisco Antonio Dupas, *Biodiesel production from used cooking oil: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27 (2013) 445–452.
- [14] J.F. Costa, M.F. Almeida, M.C.M. Alvim-Ferraz, J. M. Dias, Biodiesel production using oil from fish canning industry wastes, *Energy Conversion and Management* 74 (2013) 17–23.
- [15] Teresa M. Mata AAM, Nidia. S. Caetano. 2009. Microalgae for biodiesel production and other application: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 225–300.
- [16] Nagarajan, R., Jain, A., and Vora, K., "Biodiesel from Microalgae," SAE Technical Paper 2017-26-0077, 2017, <https://doi.org/10.4271/2017-26-0077>
- [17] M.Faried, M.Samer, E.Abdelsalam, R.S.Yousef, Y.A.Attia, A.S.Ali, Biodiesel production from microalgae: Processes, technologies and recent advancements, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 79, November 2017, Pages 893-913.
- [18] Greenea, Waste-based feedstock and biodiesel market in the EU: how new regulations may influence the market, 7th Annual Platts Geneva Biofuels Conference April 26, 2018, <https://www.greenea.com/wp-content/uploads/2018/04/Greenea-Platts-Geneva-2018.pdf>
- [19] <http://vanban.moet.gov.vn>
- [20] ENERFISH Integrated Renewable Energy Solutions for Seafood Processing Stations, Project number: 219008, 2009 – 2013.
- [21] J.A. Kinast Gas Technology Institute Des Plaines, Illinois, Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel/Diesel Blends, Report of NREL - National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-510-31460, 2013
- [22] Zlatica J. Predojevic, Biljana D. Skrbic, Alkali-catalyzed production of biodiesel from waste frying oils, *J. Serb. Chem. Soc.* 74 (8–9) 993–1007 (2009) JSCS–3894, doi: 10.2298/JSC0909993P
- [23] QCVN 1:2015/BKHCN, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về xăng

- nhiên liệu diesel và nhiên liệu sinh học, ban hành theo Thông tư số 22/2015/TT-BKHCHN ngày 11 tháng 11 năm 2015 của Bộ trưởng Bộ Khoa học và Công nghệ
- [24] Myller S. Carvalho, Marcio A. Mendonca, David M. M. Pinho, Ines S. Resck, Paulo A. Z. Suarez, Chromatographic analyses of fatty acid methyl ester by HPLC-UV and GC-FID, *J. Braz. Chem. Soc.* vol.23 no.4 São Paulo Apr. 2012 doi.org/10.1590/S0103-50532012000400023
- [25] A.C. Ahmia, F. Danane, R. Bessah and I. Boumesbah, Raw material for biodiesel production, *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 17 N°2 (2014) 335 – 343
- [26] Azam, M.M., Waris, A. and Nahar, N.M, Prospects and Potential of Fatty Acid Methyl esters of Some Non-Traditional Seed Oils for Use as Biodiesel in India. *Biomass and Bioenergy*, 29, 293-302, 2005.
- [27] doi./10.1016/j.biombioe.2005.05.001
- [28] J. Van Gerpen, B. Shanks, and R. Pruszko, D. Clements G. Knothe, Biodiesel Analytical Methods, Report NREL/SR-510-36240, 2004, <http://www.osti.gov/bridge>
- [29] Gerhard Knothe, “Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties, *Energy & Fuels* 2008, 22, 1358–1364 1358
- [30] H.C. Ong, A.S. Silitonga, H.H. Masjuki, T.M.I. Mahlia, W.T. Chong, M.H. Boosroh, Production and comparative fuel properties of biodiesel from non-edible oils: *Jatropha curcas*, *Sterculia foetida* and *Ceiba pentandra*, *Energy Conversion and Management* 73 (2013) 245–255
- [31] Anildo Cunha Junior, Marina Celant De Prá, Paulo Giovanni de Abreu, Jonas Irineu dos Santos Filho, Martha Mayumi Higashii, Mauro Sulenta and Arlei Coldebella, *Animal Fat Wastes for Biodiesel Production*, Embrapa Swine and Poultry, Brazil, www.intechopen.com
- [32] M.F. Elkady, Ahmed Zaatout, Ola Balbaa, Production of Biodiesel from Waste Vegetable Oil via KM Micromixer, *Journal of Chemistry* Volume 2015, Article ID 630168, doi.org/10.1155/2015/630168
- [33] Onyeka Stanislaus Okwundu, Ahmed H. El-Shazly, Marwa Elkady, Comparative effect of reaction time on biodiesel production from low free fatty acid beef tallow: a definition of product yield, *SN Applied Sciences* (2019) 1:140 | <https://doi.org/10.1007/s42452-018-0145-1>

(BBT nhận bài: 25/4/2020, hoàn tất thủ tục phản biện: 20/5/2020)