



TỔNG HỢP VÀ ĐÁNH GIÁ MỘT SỐ ĐẶC TÍNH HÓA - LÝ CỦA DẦU DIESEL SINH HỌC TỪ DẦU DỪA SÁP

Ông Thị Mỹ Hiền¹ và Nguyễn Văn Đạt²

¹ Lớp CNSHTT K39, Viện Nghiên cứu & Phát triển Công nghệ Sinh học, Trường Đại học Cần Thơ

² Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

Thông tin chung:

Ngày nhận: 17/08/2013

Ngày chấp nhận: 25/02/2014

Title:

The synthesis and evaluation of some physicochemical properties of biodiesel from Makapuno

Từ khóa:

Dầu diesel sinh học, Makapuno, MBDF

Keywords:

Biodiesel, Makapuno, MBDF

ABSTRACT

This work considered the use of Makapuno (also known as Macapuno) in the Mekong River Delta for the synthesis of renewable and environmentally friendly biodiesel fuel as an alternative to conventional diesel fuel. For this purpose, biodiesel was prepared from Makapuno through transesterification reaction by using 100 g Makapuno oil, 20% methanol (wt % with respect to Makapuno oil), 1% potassium hydroxide catalyst at temperature condition of 60°C, reaction time of 2 hours and agitation speed of 500 rpm (revolutions per minute). The experiment was carried out for three times and the average result was evaluated. The highest yield was found to be 86.5%. Moreover, the physicochemical properties of Makapuno oil as well as Makapuno biodiesel (MBDF) were evaluated by determination of important properties such as kinematic viscosity at 40°C, acid value and fatty acid profile. The results showed that MBDF exhibited fuel properties within the limits prescribed by the latest American Standards for Testing Material (ASTM), European standards (EN) and Japanese Industrial Standards. Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) analytical result showed that methyl laurate (C12:0) and methyl myristate (C14:0) were the two major components of MBDF. These obtained results demonstrated the potential of Makapuno as good feedstock for biodiesel production in the Mekong River Delta.

TÓM TẮT

Việc sử dụng dừa sáp tại vùng Đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL) để tổng hợp dầu diesel sinh học, một loại nhiên liệu thân thiện với môi trường đã được thực hiện trong nghiên cứu này. Để đạt được mục tiêu đã đề ra, dầu diesel sinh học từ dầu dừa sáp được tổng hợp thông qua phản ứng transester hóa 100 gam dầu dừa sáp, 20% methanol (so với khối lượng dầu), 1% potassium hydroxide (so với khối lượng dầu), trong 2 giờ thực hiện phản ứng với tốc độ khuấy trộn 500 rpm tại nhiệt độ 60°C. Thí nghiệm được thực hiện ba lần và lấy kết quả trung bình. Hiệu suất phản ứng transester hóa đạt được khá cao khoảng 86.5%. Bên cạnh đó, những tính chất hóa lý của dầu dừa sáp cũng như MBDF đã được đánh giá thông qua việc xác định độ nhớt động học tại 40°C và chỉ số acid. Hai đại lượng này đều đạt được yêu cầu của các tiêu chuẩn hiện hành ASTM, EN, JIS. Kết quả phân tích GC-MS cho thấy, methyl laurate (C12:0) và methyl myristate (C14:0) là hai thành phần chính của dầu diesel sinh học tổng hợp từ dầu dừa sáp. Từ kết quả này cho thấy, dừa sáp tại vùng ĐBSCL cũng là nguồn nguyên liệu thích hợp có thể xem xét để sản xuất dầu diesel sinh học.

1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Việc sử dụng nguồn nguyên liệu hóa thạch là nguyên nhân gây ra hiệu ứng nhà kính, biến đổi khí hậu toàn cầu. Chính vì vậy việc tìm ra nguồn nguyên liệu thân thiện môi trường để thay thế cho nguồn nguyên liệu truyền thống là điều hết sức cần thiết. Biodiesel đã được chứng minh là một trong những nguồn nhiên liệu có thể thay thế nhiên liệu hóa thạch.

Dừa sáp có xuất xứ từ Philippines và có tên khoa học Makapuno (hay Macapuno), là một dạng đột biến của dừa thường *Cocos nucifera*. Ở Việt Nam, dừa sáp được trồng chủ yếu tại huyện Cầu Kè, tỉnh Trà Vinh. Năng suất dừa sáp tại huyện Cầu Kè bình quân 12–24 trái/cây/năm (Trần Phạm Thanh Giang, 2012).

Dừa sáp có giá trị dinh dưỡng cao nên đã có nhiều công trình nghiên cứu sử dụng dừa sáp làm thực phẩm, được phẩm, mỹ phẩm. Tuy nhiên, hầu như chưa có thông tin về nghiên cứu tổng hợp dầu diesel sinh học từ dầu dừa sáp Việt Nam.

Bài báo này trình bày các kết quả về (1) Tổng hợp MBDF theo phương pháp khuấy từ gia nhiệt, sử dụng xúc tác base (KOH) (2) Đánh giá một số tính chất hóa – lý của dầu dừa sáp và MBDF.

2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Vật liệu

Dừa sáp nguyên liệu được mua tại huyện Cầu Kè, tỉnh Trà Vinh.

Hóa chất chính dùng trong tổng hợp và phân tích bao gồm KOH (Merck), methanol (Merck), hexane (Merck).

2.2 Phương pháp nghiên cứu

2.2.1 Ly trích dầu dừa sáp

Tán nhuyễn phần sáp dừa sau đó phơi nắng (khoảng 2 ngày) cho đến khi phần sáp dừa khô và có màu vàng thơm. Cân 30 gam cơm dừa sáp sau khi được làm khô dưới ánh sáng tự nhiên và cho vào một túi vải hình trụ, sau đó đặt vào trong thân hệ thống ly trích Soxhlet với dung môi hexane. Sau khi ly trích, hexane được tách ra khỏi dầu dừa sáp bằng hệ thống cô quay. Hàm lượng dầu trong cơm dừa sáp là 60%.

2.2.2 Phương pháp tổng hợp MBDF

Vì chỉ số acid của dầu dừa sáp khá nhỏ (3.5 mgKOH/g) nên biodiesel từ dầu dừa sáp được tổng hợp bằng phương pháp khuấy từ gia nhiệt sử dụng xúc tác base (KOH), qua một giai đoạn như

phương pháp tổng hợp biodiesel từ mỡ cá Tra, cá Basa (Nguyen Van Dat, 2009). Quá trình tổng hợp được tiến hành như sau: cân lượng methanol cần thiết cho vào bình tam giác 250 mL rồi cho vào đó xúc tác base (KOH) để tạo dung dịch KOH trong methanol, dầu được cân và cho vào bình phản ứng, sau đó, đặt lên máy khuấy từ, điều chỉnh nhiệt độ cần thiết. Rót từ từ dung dịch KOH trong methanol vào bình phản ứng trên, khuấy hỗn hợp phản ứng và theo dõi quá trình phản ứng. Sau khi phản ứng xong, hỗn hợp phản ứng được để ổn định trong tủ chiết và tách lớp. Sản phẩm biodiesel được tinh chế bằng cách rửa nhiều lần với nước ấm nhằm loại bỏ xúc tác, methanol và cuối cùng làm khan bằng Na_2SO_4 .

Dựa vào kết quả phân tích thành phần tính được $\overline{M}_{\text{MBDF}} = \frac{\sum M_i m_i}{\sum m_i}$ trong đó, M_i : khối lượng phân

từ methyl ester; m_i : phần trăm khối lượng methyl ester. Từ đó, tính được hiệu suất tổng hợp biodiesel. Hiệu suất phản ứng (kí hiệu H_{MBDF}) được

tính theo công thức sau: $H_{\text{MBDF}} = \frac{m_{\text{TT}}}{m_{\text{LT}}} \times 100$, với

$$m_{\text{LT}} = \overline{M}_{\text{MBDF}} \times 3n_{\text{dầu}}$$

2.2.3 Xác định độ nhớt động học tại 40°C và chỉ số acid

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. 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 dầu dừa sáp và MBDF. Độ nhớt động học là kết quả tính được từ thời gian chảy và hằng số tương ứng của nhớt kế Ostwald.

Chỉ số acid của dầu nguyên liệu cũng như biodiesel được xác định bằng phương pháp chuẩn độ thể tích.

2.2.4 Phân tích thành phần acid béo của MBDF

Sản phẩm MBDF được phân tích thành phần hóa học tại phòng thí nghiệm Hóa Sinh thuộc Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học Tự nhiên – Trường Đại học Cần Thơ bằng sắc ký khí ghép khối phổ GC-MS (Thermo scientific) với cột TG-SQC GC column $15\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$. Khí mang là He với tốc độ dòng 1.2 mL/phút. Chương trình nhiệt độ được sử dụng như sau: nhiệt độ đầu 60°C, tốc

độ gia nhiệt 10°C/phút đến 260°C và giữ tại nhiệt độ đó 1 phút.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Tổng hợp MBDF

Do dầu dừa sáp có chỉ số acid thấp (AV = 3.5 mg KOH/g) nên quá trình tổng hợp MBDF chỉ tiến hành một giai đoạn không cần phải qua giai đoạn xử lý làm hạ chỉ số acid. Phản ứng tổng hợp MBDF được nghiên cứu với các điều kiện thí nghiệm như sau: nhiệt độ (60°C), tốc độ khuấy (500 vòng/phút), thời gian (2 giờ), khối lượng methanol (20% khối lượng dầu), khối lượng KOH (1% khối lượng dầu). Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu suất tổng hợp MBDF đạt 86.5%.

3.2 Những tính chất hóa lý của dầu dừa sáp và MBDF

Chỉ số acid và độ nhớt động học ở 40°C của dầu dừa sáp được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1: Tính chất hóa lý của dầu dừa sáp

Tính chất hóa lý	Dầu dừa sáp	Dầu dừa thường	Dầu diesel
Chỉ số acid, mg KOH/g	3.50 ¹⁾	20.00 ²⁾	–
Độ nhớt động học ở 40°C, mm ² /s	24.05 ¹⁾	29.46 ³⁾	3.00

¹⁾ Thực nghiệm ²⁾ Bui Thi Buu Hue et al., 2010 ³⁾ Nguyen Van Dat, 2010

Dầu dừa : Coconut oil

Dầu dừa sáp : Makapuno oil

Độ nhớt động học phụ thuộc vào nhiều yếu tố trong đó thành phần hóa học, thời gian và cách bảo quản là ảnh hưởng đáng kể. Từ kết quả trên cho thấy, độ nhớt động học ở 40°C của dầu dừa sáp nhỏ hơn một ít so với dầu dừa. Sự khác nhau này có thể do (1) sự khác nhau về thành phần hóa học – thành phần hóa học của dầu chứa càng nhiều triester của các acid béo no thì độ nhớt càng cao, (2) thời gian và cách bảo quản dầu – thời gian bảo quản càng lâu cũng như dầu càng tiếp xúc nhiều với những tác nhân làm tăng quá trình oxi hóa (tiếp xúc với không khí, bảo quản ở nhiệt độ cao,...) thì sẽ làm tăng độ nhớt bởi vì khi dầu bị oxi hóa sẽ xảy ra phản ứng kết hợp giữa các gốc tự do tạo thành các sản phẩm polimer hóa làm tăng độ nhớt. Độ nhớt động học ở 40°C của dầu dừa sáp hay dầu dừa thường đều cao hơn diesel khoảng 8–10 lần so với dầu diesel nên không thể dùng chúng ở dạng nguyên chất cho động cơ diesel mà phải làm giảm độ nhớt của chúng trước khi đưa vào động cơ làm nhiên liệu. Trong nghiên cứu này, quá trình

transester hóa xúc tác base được sử dụng để làm giảm độ nhớt của dầu dừa sáp. Ngoài ra, chỉ số acid của dầu dừa sáp khá nhỏ nên chỉ cần tiến hành phản ứng transester hóa qua một giai đoạn, nghĩa là không cần qua giai đoạn làm hạ chỉ số acid (dầu dừa thường trong nghiên cứu của Bui Thi Buu Hue và ctv có chỉ số acid rất cao điều này có thể do thời gian tồn trữ dầu quá lâu).

Bảng 2: Tính chất hóa lý của MBDF

Tính chất hóa lý	MBDF ¹⁾	CME ²⁾
Chỉ số acid, mg KOH/g	0.31	0.29
Độ nhớt động học ở 40°C, mm ² /s	4.19	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)

CME : Coconut Methyl Esters (dầu diesel sinh học tổng hợp từ dầu dừa thường)

ASTM : American Society for Testing and Materials

EN : European Committee for Standardization

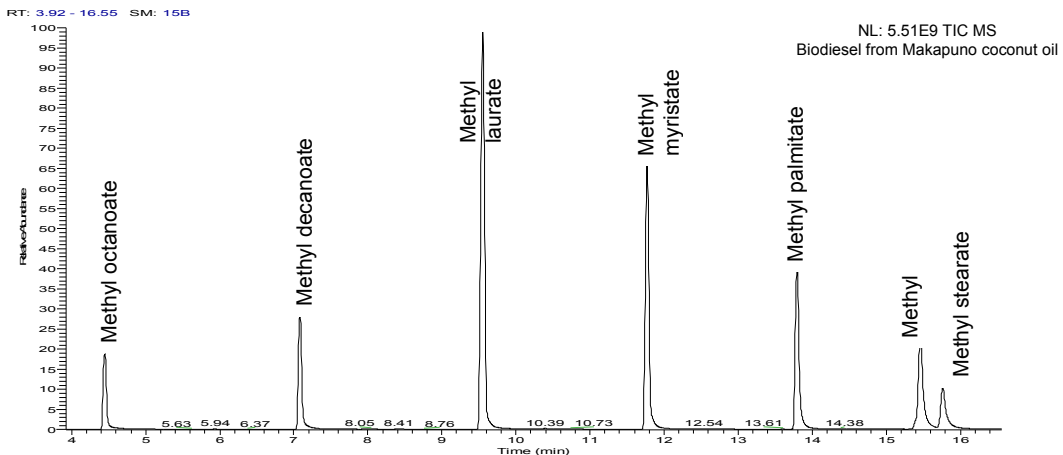
JIS : Japanese Industrial Standard

Từ kết quả ở Bảng 2 cho thấy, chỉ số acid và độ nhớt động học ở 40°C của MBDF đều nằm trong giới hạn của các tiêu chuẩn hiện hành về kiểm soát chất lượng của dầu diesel sinh học và giá trị của những đại lượng này cũng gần với giá trị của biodiesel từ dầu dừa thường.

3.3 Thành phần acid béo của MBDF

Kết quả phân tích GC-MS cho thấy thành phần acid béo của MBDF chủ yếu từ C8 đến C18. Thành phần C12:0 chiếm nhiều nhất (34.95%) tiếp đến là C14:0 (22.52%). Tổng hàm lượng của các ester no chiếm 90.96%, trong khi đó, hàm lượng ester của acid béo chưa no C18:1 chỉ chiếm một phần nhỏ 9.04%. So sánh với kết quả nghiên cứu của Bui Thi Buu Hue (2010) thì thấy rằng hàm lượng các acid béo của dừa sáp gần giống với dừa thường mà tác giả đã phân tích (C12:0) chiếm nhiều nhất (38.61%) tiếp đến là C14:0 (19.81%). Tổng hàm lượng của các ester no chiếm 85.68% và C18:1 chỉ chiếm một phần nhỏ (10.45%).

Do hàm lượng methyl ester của acid béo no chiếm hàm lượng lớn nên MBDF sẽ có những thuận lợi và bất lợi nhất định. Thuận lợi – MBDF sẽ có độ bền oxi hóa cao, đây là một tính chất rất quan trọng đối với động cơ diesel, đặc biệt là việc sử dụng loại nhiên liệu này ở những vùng có nhiệt độ trung bình cao như ở nước ta. Bất lợi – MBDF sẽ có nhiệt độ đông đặc cao điều này sẽ gây nhiều bất lợi cho việc sử dụng loại nhiên liệu này ở các vùng có khí hậu lạnh, nhiệt độ trung bình thấp.



Hình 1: Sản phẩm phản ứng của dầu dừa sáp và methanol

Bảng 3: Thành phần acid béo chính của MBDF và CME, %

Số C: Số C=C (Cx:n)	Thành phần (%)	
	MBDF ¹⁾	CME ²⁾
C8:0	6.13	5.62
(b) C10:0	9.14	5.19
(c) C12:0	34.95	38.61
(d) C14:0	22.52	19.81
(e) C16:0	14.11	12.65
(f) C18:0	4.11	3.54
(g) C20:0	–	0.13
(h) C22:0	–	0.04
(i) C24:0	–	0.09
⁽ⁱⁱ⁾ Σ(acid bão hòa)	90.96	85.68
(k) C18:1	9.04	10.45
⁽ⁱⁱⁱ⁾ Σ(acid chứa một liên kết C=C)	9.04	10.45
(l) C18:2	–	3.20
^(iv) Σ(acid chứa nhiều liên kết C=C)	–	3.20

¹⁾ Thục nghiệm ²⁾ Bui Thi Bui Hue et al., 2010

⁽ⁱ⁾ C8:0 methyl caprylate, C10:0 methyl caprate, C12:0 methyl laurate, C14:0 methyl myristate, C16:0 methyl palmitate, C18:0 methyl stearate, C18:1 methyl oleate, C18:2 methyl linoleate, C22:0 methyl docosanoate, C24:0 methyl tetracosanoate

⁽ⁱⁱ⁾ Σ(acid bão hòa) = C8:0 + C10:0 + C12:0 + C14:0 + C16:0 + C18:0 + C20:0 + C22:0 + C24:0

⁽ⁱⁱⁱ⁾ Σ(acid chứa một liên kết C=C) = C18:1

^(iv) Σ(acid chứa nhiều liên kết C=C) = C18:2

4 KẾT LUẬN

Đã ly trích được dầu dừa sáp từ com dừa sáp bằng phương pháp chiết Soxhlet với hàm lượng

dầu khoảng 60% khối lượng com dừa sáp. Bên cạnh đó, nghiên cứu cũng đã tổng hợp được MBDF với hiệu suất 86.5% bằng phương pháp khuấy từ gia nhiệt. Kết quả phân tích thành phần acid béo cho thấy những thành phần acid béo có trong MBDF tương tự với thành phần acid béo của CME.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Bui Thi Bui Hue, Nguyen Van Dat, Toshihiro Hirotsu and Shinichi Goto, 2011. Oxidation stability of Coconut based biodiesel. Journal of Applied Chemistry, Vietnam, ISSN 0866-7004, 4 (8).
- 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.
- 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.
- Trần Phạm Thanh Giang, 2012. Đánh giá chất lượng trái dừa sáp (Cocos_{sp.}) trên địa bàn huyện Cầu Kè, tỉnh Trà Vinh. Tạp san Khoa học & Giáo dục, số 2, trang 58.