

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ DIESEL SINH HỌC TỪ DẦU HẠT CÂY LAI (*Aleurites moluccana* (L.) Willd)

Lương Văn Tiến, Hoàng Văn Thành, Vũ Hoàng Phương

Viện Khoa học Lâm nghiệp Việt Nam

TÓM TẮT

Từ khóa: Biodiesel, dầu hạt cây Lai, cây Lai, este hóa, chuyển đổi este.

Biodiesel có thể được sản xuất từ nhiều nguồn nguyên liệu, chủ yếu là dầu thực vật, mỡ động vật, dầu ăn đã qua sử dụng. Kết quả nghiên cứu cho thấy, dầu hạt cây Lai có tiềm năng trong việc sản xuất biodiesel ở Việt Nam. Để điều chế biodiesel đã sử dụng công nghệ 2 giai đoạn bao gồm: Giai đoạn I là este hoá a xít béo tự do bằng methanol với xúc tác axit sulfuric. Giai đoạn II là phản ứng chuyển hóa este từ triglycerit thành các metyl este của axit béo tự do (FAME), chính là dầu diesel sinh học.

Kết quả phân tích cho thấy chất lượng của biodiesel thu được từ dầu hạt cây Lai đã đáp ứng cơ bản Tiêu chuẩn dầu diesel (tiêu chuẩn EN 590) và Tiêu chuẩn dầu biodiesel (tiêu chuẩn EN 14214 và ASTM D6751) và có thể sử dụng làm nhiên liệu cho động cơ diesel.

Kết quả thử nghiệm xác định hàm lượng khí thoát ra từ động cơ diesel của máy phát điện chạy bằng diesel dầu mỏ và biodiesel từ dầu hạt cây Lai cho thấy việc sử dụng biodiesel thân thiện hơn với môi trường rất nhiều: (i) Hàm lượng khí CO₂ giảm 30%; (ii) Hàm lượng khí CO giảm 50% và (iii) Hợp chất hydrocarbon giảm hơn 20%.

A study on biodiesel produced from the seed of *Aleurites moluccana* (L.) Willd

Key words: Biodiesel, *Aleurites moluccana* seed oil, *Aleurites moluccana* (L.) Willd, esterification, transesterification

Biodiesel could be produced from different kinds of fatty material, mostly from vegetable oils, animal fat oils, recycled cooking oils. The results of the study presented in this article showed that the seed oil of *Aleurites moluccana* has the potential as raw materials for biodiesel production. The biodiesel technological manufacturing includes two stages: First stage: esterification of fatty acids with methanol in the presence of sulfuric acid used as catalyst. Second stage: triglycerit converted into methyl ester of fatty acid (FAME), that is biodiesel.

The analysis results show that the quality of biodiesel from *Aleurites moluccana* seed oil satisfied diesel standard (EN 590) and biodiesel standard (EN 14214 and ASTM D6751) in general. It could be used as fuel for diesel engine.

Analysis results of the gas released from the generator with using biodiesel from *Aleurites moluccana* seed oil shows that the content of toxic components decreased as following: (i) CO₂ content by 30%; (ii) CO content by 50% and (iii) Hydrocarbon content by 20%.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm gần đây, biến đổi khí hậu với các hậu quả của vấn đề hiệu ứng nhà kính ngày càng trở nên nghiêm trọng, dẫn tới một yêu cầu cấp thiết là tìm ra loại nhiên liệu mới thay thế hoặc bổ sung cho các loại nhiên liệu truyền thống từ dầu mỏ. Biodiesel, các metyl este của các axit béo tự do, là loại nhiên liệu mới, một loại năng lượng tái tạo có tính chất tương tự diesel từ dầu mỏ và thân thiện với môi trường. Biodiesel có thể được sản xuất từ nhiều nguồn nguyên liệu, chủ yếu là dầu thực vật, mỡ động vật, dầu ăn đã qua sử dụng. Dầu hạt cây Lai là dầu thực vật rừng, có tiềm năng trong việc sử dụng để sản xuất biodiesel ở Việt Nam.

Cây Lai (*Aleurites moluccana* (L.) Willd) là loài thực vật thân gỗ thuộc họ Thầu dầu (Euphorbiaceae). Trên thế giới cây Lai phân bố nhiều ở các nước như Trung Quốc, Ấn Độ, Mỹ, Brasil, Nhật Bản, Malaixia, Indonesia, Philippin, Thái Lan, Mianma, Lào, Campuchia, Úc. Ở Việt Nam, cây Lai được trồng hoặc mọc tự nhiên ở nhiều tỉnh thuộc vùng Đông Bắc Bộ (Cao Bằng, Lạng Sơn, Bắc Giang, Quảng Ninh), vùng Trung tâm Bắc Bộ (Tuyên Quang, Yên Bái, Hà Giang, Lào Cai), vùng Bắc Trung Bộ (Thanh Hóa, Nghệ An, Quảng Bình, Quảng Trị, Thừa Thiên - Huế) và vùng Tây nguyên (Gia Lai và Đắk Lắk).

Cây Lai (*Aleurites moluccana* (L.) Willd) là một trong những loài cây rừng đa mục đích, cung cấp lâm sản ngoài gỗ, trong đó sản phẩm chính của cây Lai là cho quả. Dầu hạt cây Lai được sử dụng trong dược phẩm, thực phẩm, hóa mỹ phẩm và sử dụng làm dầu công nghiệp. Gỗ được dùng làm nhà, đóng đồ mộc.

Cây Lai trồng 4 - 5 năm sẽ cho quả bói. Tại Indonesia, trồng 1ha Lai từ năm thứ 30 sẽ cung cấp 2.400kg dầu/ha/năm. Đối với cây 6 tuổi và 15 tuổi sản lượng hạt và dầu có thể tính tương ứng 30% và 50% giá trị này. Sản lượng dầu/ha/năm của rừng trồng thương mại

tại Hawaii - USA từ năm thứ 20 đạt khoảng 1.700 kg/ha/năm.

Đề tài cấp Bộ “Nghiên cứu chọn giống và kỹ thuật trồng cây Lai (*Aleurites moluccana*) ở Tây Nguyên, Bắc Trung Bộ và Đông Bắc theo hướng lấy quả” được thực hiện trong giai đoạn 2010 - 2014 do TSKH. Lương Văn Tiến, Viện Khoa học Lâm nghiệp Việt Nam chủ trì đã xác định được các biện pháp gây trồng phù hợp và xác định các xuất xứ Lai có năng suất quả, hàm lượng và chất lượng dầu cao, đồng thời đề tài cũng đã nghiên cứu điều chế dầu diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai, góp phần thực hiện Quyết định số 177/2007/QĐ-TTg ngày 20 tháng 11 năm 2007 của Thủ tướng Chính phủ về việc phê duyệt “Đề án phát triển nhiên liệu sinh học đến năm 2015, tầm nhìn đến năm 2025”.

II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Hạt được lấy từ quả chín của cây Lai 20 - 22 tuổi, ở 2 tỉnh Lạng Sơn và Bắc Kạn (thu hái vào tháng 9 - 10). Hạt cây Lai sau khi xử lý sơ bộ (loại bỏ tạp chất cơ học), được rửa sạch, phơi khô hết nước và đập vỡ vỏ cứng, tách lấy nhân hạt sau đó ép nhân lấy dầu trên máy ép dầu chuyên dụng.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

a. Phân tích, xác định các chỉ tiêu hóa, lý của dầu hạt cây Lai: Sử dụng phương pháp đo như trong bảng 1.

Bảng 1. Phương pháp đo xác định các chỉ tiêu hóa, lý của dầu hạt cây Lai

Chỉ tiêu	Phương pháp đo
Hàm lượng dầu	TCVN 9611:2013
Tỷ trọng	ASTM - D4052 - 96
Độ nhớt động học	ASTM - D445
Chỉ số axit	ASTM - D664 - 11a
Chỉ số iod	ASTM - D5768
Chỉ số xà phòng	ASTM D5558 - 95
Hàm lượng FFA	ASTM - D664 - 11a

b. Điều chế dầu diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai

Do dầu hạt cây Lai có hàm lượng axit béo tự do (FFA) tương đối cao, khoảng 10%, nên việc điều chế dầu diesel sinh học phải sử dụng công nghệ hai giai đoạn:

- Giai đoạn 1: Este hóa axit béo tự do cho đến hàm lượng giảm dưới 2%.

- Giai đoạn 2: Chuyển đổi este thành các metyleste của axit béo tự do (FAME), chính là dầu biodiesel.

(i). *Giai đoạn 1*: Este hóa axit béo tự do. Mục đích của giai đoạn này là làm giảm hàm lượng axit béo tự do xuống thấp hơn 2%.

- Hóa chất: Dầu hạt cây Lai, metanol và axit sulfuric.

- Quy trình phản ứng: Xúc tác axit sulfuric hòa tan trong methanol vào một cái cốc. Trong bình cầu 3 cốc, có khuấy từ, nhiệt kế, sinh hàn ngược, cho dầu Lai vào (Tỷ lệ mol methanol/dầu = 3 - 12/1), lượng xúc tác 1 - 3%. Cho hỗn hợp methanol vào bình phản ứng, trong lúc khuấy mạnh. Nhiệt độ được nâng lên đến 65°C. Thời gian phản ứng 6h. Sau khi phản ứng kết thúc, hỗn hợp phản ứng chuyển vào phễu tách. Để yên trong 30 phút, tách thành 2 lớp, lớp trên là methanol dư, xúc tác được loại bỏ, lớp dưới là sản phẩm được giữ lại để thực hiện phản ứng giai đoạn 2.

(ii). *Giai đoạn 2*: Chuyển đổi este

- Hóa chất: Dầu - sản phẩm của giai đoạn 1; NaOH và metanol.

- Quy trình phản ứng: NaOH, hàm lượng 1 - 1,5% hòa tan trong methanol trong một cái cốc. Dung dịch NaOH trong methanol nồng độ 1 - 1,5%. Hàm lượng methanol so với dầu là 3 - 9mol methanol cho 1 mol dầu. Cho sản phẩm giai đoạn 1 vào bình phản ứng, cho tiếp methanol chứa NaOH vào. Khuấy và nâng nhiệt độ lên đến 60°C và duy trì trong 4h. Kết

thúc phản ứng, cho hỗn hợp phản ứng vào một phễu chiết, để yên trong 60 phút. Lớp dưới là glycerin được loại bỏ, phần còn lại rửa bằng nước máy 3 lần cho đến khi pH đạt 6,5. Sau đó cất loại bỏ vết nước trong chân không, nhiệt độ cuối cùng của chưng cất là 95°C. Thu được biodiesel trong suốt, màu vàng sáng đến vàng hơi đậm.

c. Xác định các chỉ tiêu chất lượng của dầu diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai
Phương pháp đo các chỉ tiêu chất lượng của diesel sinh học theo TCVN 7717: 2007, nhiên liệu diesel sinh học gốc (B100) - Yêu cầu kỹ thuật như sau:

Bảng 2. Phương pháp xác định các chỉ tiêu chất lượng của diesel sinh học

TT	Chỉ tiêu	Phương pháp đo
1	Hàm lượng este	EN 14103
2	Khối lượng riêng tại 15°C	TCVN 6594 (ASTM D 1298)
3	Điểm chớp cháy (cốc kín)	TCVN 2693 (ASTM D 93)
4	Độ nhớt động học tại 40°C	TCVN 3171 (ASTM 445)
5	Lưu huỳnh	ASTM D 5453/ TCVN 6701 (ASTM D 2622)
7	Trị số xêtan	TCVN 7630 (ASTM D 613)
10	Chỉ số iốt	EN 14111/ TCVN 6122 (ISO 3961)
12	Glycerin tự do	ASTM D 6584
13	Glycerin tổng	ASTM D 6584
14	Nhiệt độ đông đặc	ASTM D6371

Ngoài ra, phân tích chất lượng biodiesel: Độ chuyển hóa dầu hạt cây Lai bằng máy UFLC.

d. Phân tích lượng khí thải từ động cơ diesel chạy bằng diesel dầu mỏ và biodiesel dầu hạt cây Lai.

Hàm lượng các loại khí thải được phân tích bằng máy Testo 350 Portable Emission Analyzer của Mỹ.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả xác định các chỉ tiêu hoá lý của dầu hạt cây Lai được tổng hợp trong bảng 3.

3.1. Tính chất các chỉ tiêu hóa lý của dầu hạt cây Lai

Bảng 3. Tính chất chỉ tiêu hóa, lý của dầu hạt cây Lai

Đặc tính	Đơn vị	Giá trị	
		Mẫu thu từ Lạng Sơn	Mẫu thu từ Bắc Kạn
Trạng thái vật lý		Lỏng, vàng sáng	Lỏng, vàng sáng
Tỷ trọng	g/mL	0,9145	0,9146
Độ nhớt	cSt	24,8938	24,8940
Chỉ số axit	meqKOH/g	2,0556	2,0555
Chỉ số iod	g/100g	138	135
Hàm lượng axits béo tự do (FFA)	%	10,0	11,0
Chỉ số xà phòng	mgKOH/g	4,3556	4,3549

3.2. Điều chế và tính chất dầu diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai

3.2.2. Tính chất dầu diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai

3.2.1. Hiệu suất dầu diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai

Dầu diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai được phân tích các chỉ tiêu chủ yếu. Bảng 4 tổng hợp so sánh các tính chất của biodiesel từ dầu cây Lai với các chỉ tiêu của diesel dầu mỏ. Diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai đạt độ chuyển hóa rất cao 99,0%, vượt hơn tiêu chuẩn dầu diesel dầu mỏ của Mỹ và châu Âu (95,6%). Điều này bảo đảm chắc chắn cho động cơ hoạt động. Đặc biệt, dầu diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai không chứa hợp chất vòng thơm, rất độc hại cho sức khỏe, trong khi đó, diesel dầu mỏ chứa hàm lượng này rất cao (34Vo%). Dầu diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai có nhiệt độ đông đặc cao hơn diesel dầu mỏ (13°C). Điều này cần chú ý, khi sử dụng dầu diesel sinh học vào mùa lạnh cần thêm phụ gia chống đông.

Hiệu suất dầu diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai thu được trong phòng thí nghiệm đạt 92 - 95%. Trên cơ sở này có thể dự tính trong thực tế sản xuất cứ 100kg dầu hạt cây Lai chế tạo được 98 - 99 lít dầu biodiesel.



Hình 1. Dầu Diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai

Bảng 4. So sánh các chỉ tiêu chất lượng của biodiesel từ dầu hạt cây Lai và diesel dầu hỏa

TT	Tính chất	Đơn vị	Biodiesel từ dầu hạt cây lai	Diesel dầu mỏ EN590
1	Độ chuyển hóa	%	99,0	
2	Tỷ trọng, 15°C	Kg/m ³	880	820 - 845
3	Độ nhớt động học, 40°F	mm ² /s	4,5	2,0 - 4,5
4	Điểm chớp cháy	°C, min	55	130
5	Nhiệt độ đông đặc	°C	13	- 12
6	Lưu huỳnh	Mg/kg,max	24	50
7	Chỉ số cetane	min	51	44
8	Hợp chất vòng thơm	%Vo	0	34

Kết quả phân tích lượng khí thải từ động cơ diesel chạy bằng diesel dầu mỏ và biodiesel từ dầu hạt cây Lai được trình bày trong bảng 5.

Bảng 5. Hàm lượng khí thoát ra khỏi động cơ diesel của máy phát điện

Loại khí thoát ra	Từ biodiesel từ dầu hạt cây Lai	Từ diesel dầu mỏ
CO ₂ , V0%	5,6	8,0
CO, Vo%	0,06	0,12
NOx, ppm	140	132
Hợp chất hydrocacbon, Vo%	5.0	26.0

Nhận xét: So với diesel dầu mỏ, loại khí thoát ra từ biodiesel từ dầu hạt cây Lai:

- (i) Hàm lượng Khí CO₂ giảm 30%.
- (ii) Hàm lượng khí CO giảm 50%.
- (iii) Hợp chất hydrocacbon giảm 21% giá trị Vo%.
- (iv) Chỉ có hàm lượng hợp chất NOx có tăng nhẹ.

Như vậy, so với diesel dầu mỏ, sử dụng biodiesel từ dầu hạt cây Lai thân thiện hơn với môi trường rất nhiều.

Kết quả so sánh các chỉ tiêu của biodiesel từ dầu hạt cây Lai với các chỉ tiêu biodiesel của châu Âu và Mỹ (EN14214 và ASTM -D 6751) và của Việt Nam (TCVN 7717: 2007) được tổng hợp như trong bảng 6.

Bảng 6. So sánh các tính chất của biodiesel từ dầu hạt cây Lai với các chỉ tiêu của Biodiesel gốc (B100) trong tiêu chuẩn quốc tế và tiêu chuẩn Việt Nam

Chỉ tiêu	Biodiesel EN14214	Biodiesel ASTM - D6751	TCVN 7717: 2007 Biodiesel gốc (B100)	Biodiesel từ dầu hạt cây Lai
Tỷ trọng ở 15°C, kg/m ³	860 - 900	-	860 - 900	880
Độ nhớt ở 40°C, mm ² /s	3,5 - 5,0	1,9 - 6,0	1,9 - 6,0	4,5
Điểm chớp cháy, °C, min	120	130	130,0	130
Lưu huỳnh, mg/kg, max	10	15		24
Chỉ số Cetane, min	51	45	47	44
Chỉ số iod, g/100g, max			120	150,3
Nước, mg/kg, max	500	500		460
Este, % khối lượng, min	96,5	-	96,5	99
Metanol, % khối lượng, max	0,2	-		0,1
Glycerin tự do, % khối lượng, max	0,02	0,02	0,02	0,02
Tổng lượng glycerin, % khối lượng, max	0,25	0,24	0,24	0,24

Như vậy, dầu diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai đáp ứng cơ bản yêu cầu kỹ thuật và đạt 8/11 chỉ tiêu của biodiesel gốc (B100) theo tiêu chuẩn Việt Nam và tiêu chuẩn quốc tế. Một số nhược điểm của dầu diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai có thể khắc phục thông qua việc sử dụng các sản phẩm diesel pha chế theo tỷ lệ: B5, B10 và B20.

IV. KẾT LUẬN

- Tính chất hóa, lý của dầu hạt cây Lai đáp ứng yêu cầu kỹ thuật để điều chế dầu diesel sinh học.
- Để điều chế dầu diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai đã sử dụng công nghệ 2 giai đoạn. Giai đoạn I là este hoá a - xít béo tự do bằng methanol với xúc tác axit sulfuric. Giai đoạn II là phản ứng chuyển đổi este, từ triglycerit

thành các metyl este của axit béo tự do (FAME), đây chính là dầu diesel sinh học.

- Hiệu suất điều chế dầu diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai thu được phòng thí nghiệm đạt 92 - 95%.
- Kết quả phân tích cho thấy chất lượng của dầu diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai đã đáp ứng cơ bản Tiêu chuẩn dầu diesel (tiêu chuẩn EN 590) và Tiêu chuẩn dầu biodiesel (tiêu chuẩn EN 14214 và ASTM D6751) và có thể sử dụng làm nhiên liệu cho động cơ diesel.
- Kết quả thử nghiệm hàm lượng khí thoát ra từ động cơ diesel của máy phát điện chạy bằng diesel dầu mỏ và dầu diesel sinh học từ dầu hạt cây Lai chỉ rõ sử dụng biodiesel thân thiện hơn với môi trường rất nhiều.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Thủ tướng Chính phủ: Quyết định số 177/2007/QĐ-TTg ngày 20/11/2007 của Thủ tướng Chính phủ phê duyệt “Đề án phát triển nhiên liệu sinh học đến năm 2015, tầm nhìn đến năm 2025”.
2. Tiêu chuẩn Quốc gia: TCVN 7597: 2007, Dầu thực vật, *Vegetable oil*.
3. Tiêu chuẩn Quốc gia: TCVN 7717: 2007, Nhiên liệu deizel sinh học gốc (B100). Yêu cầu kỹ thuật.
4. ASTM - D6751 Biodiesel.
5. EN590 Diesel.
6. EN14214 Biodiesel.

Người thẩm định: PGS.TS. Hà Chu Chử