

TỐI ƯU HÓA QUY TRÌNH TỔNG HỢP BIODIESEL TỪ DẦU NHÂN HẠT ĐIỀU BẰNG PHƯƠNG PHÁP BỀ MẶT ĐÁP ỨNG

Takeo Matsubara¹, Trương Chí Thành¹, Yasuaki Maeda², Bùi Thị Bửu Huệ³ và Nguyễn Văn Đạt³

¹ Viện Nghiên cứu Nông Nghiệp Yanmar tại Việt Nam

² Osaka Prefecture University

³ Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

Thông tin chung:

Ngày nhận: 13/08/2014

Ngày chấp nhận: 29/12/2014

Title:

Optimization of biodiesel production from cashew kernel oil using response surface methodology

Từ khóa:

Biodiesel, dầu nhân hạt Điều, phương pháp bề mặt đáp ứng

Keywords:

Biodiesel, Cashew kernel oil, RSM

ABSTRACT

The objective of the current work is to study an optimized protocol for the synthesis of biodiesel from cashew kernel oil (CKO) and to evaluate the quality of the produced biodiesel. Response surface methodology (RSM) with central composite design (CCD) was applied for the determination of optimum conditions of the transesterification step. The physicochemical properties in terms of acid value, kinematic viscosity at 40°C, cetane number; ester content, pour point, flash point, distillation range and density at 15°C of the prepared CKO biodiesel were in acceptable range for use as biodiesel in diesel engines.

TÓM TẮT

Mục tiêu của công trình này là nghiên cứu quy trình tối ưu cho tổng hợp biodiesel từ dầu nhân hạt điều và đánh giá chất lượng của biodiesel tổng hợp được. Phương pháp bề mặt đáp ứng (RSM) kết hợp với mô hình tâm phức hợp (CCD) được sử dụng để tìm điều kiện tối ưu cho giai đoạn transester hóa. Biodiesel tổng hợp được từ các điều kiện tối ưu theo phương pháp RSM có những tính chất hóa – lý như chỉ số acid, độ nhớt động học ở 40°C, chỉ số cetane, hàm lượng methyl ester, điểm chảy, điểm chớp cháy, thành phần cất và khối lượng riêng ở 15°C đạt được yêu cầu về tính chất của nhiên liệu dùng cho động cơ diesel.

1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Ngày nay, thế giới đang phải đối mặt sự thay đổi liên tục giá của nguồn nhiên liệu hóa thạch, đặc biệt là dầu mỏ do những nguồn năng lượng này ngày càng cạn kiệt và lượng tiêu thụ ngày càng tăng. Điều này đã dẫn đến việc phải tìm nguồn nhiên liệu để thay thế. Phản ứng giữa dầu thực vật hoặc mỡ động vật và một alcohol với sự có mặt của base mạnh tạo ra những hợp chất hóa học mới gọi là *biodiesel* (Demirbas A., 2009).

Biodiesel có thể thay thế được dầu diesel. Thứ nhất, một đặc điểm rất quan trọng quyết định cho việc có thể dùng biodiesel thay thế dầu diesel là chỉ

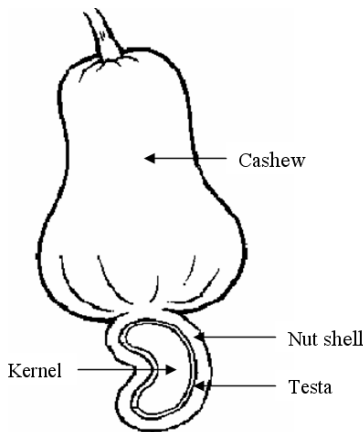
số cetane (Gerpen *et al.*, 2004). Chỉ số cetane càng cao thì nhiên liệu càng thích hợp cho động cơ diesel. Chỉ số cetane của biodiesel cao hơn dầu diesel¹. Thứ hai, chênh lệch hàm lượng năng lượng của biodiesel so với dầu diesel không đáng kể khoảng 8–10%)². Cũng chính đặc điểm này mà khi

¹ Biodiesel từ *Moriga Oleifera* L. có chỉ số cetane bằng 67, lớn nhất được biết cho đến nay (Rashid U., 2008)

² Theo tính toán của VITO (Flemish Institute for Technological Research) để chạy được quãng đường 100 km với cùng một chiếc xe thì phải dùng 6.3 kg biodiesel trong khi đó chỉ cần 5.7 kg dầu diesel (Spirinckx C., 1996)

dùng biodiesel không cần phải thay thế thùng chứa nhiên liệu. Việc sử dụng biodiesel có sẽ làm giảm ô nhiễm môi trường. Thứ nhất, biodiesel có độ nhớt tốt hơn dầu diesel, chính vì thế khi pha trộn biodiesel với dầu diesel sẽ làm tăng tính nhờn của hỗn hợp nhiên liệu pha trộn. Hơn nữa, việc sử dụng biodiesel hoặc hỗn hợp pha trộn biodiesel/diesel đồng nghĩa với việc giảm mức độ ô nhiễm (giảm được hàm lượng lưu huỳnh)³. Thứ hai, hàm lượng O trong biodiesel nguyên chất chiếm 10–12% trong khi dầu diesel không chứa O. Sự hiện diện của O giúp cho biodiesel cháy triệt để hơn diesel điều này sẽ giúp làm giảm hàm lượng hydrocarbon (HC), carbon monoxide (CO) và chất rắn lơ lửng (PM – particulate matter). Tuy nhiên, khi hàm lượng O tăng thì việc đốt cháy làm tăng hàm lượng NO_x (Lay L., 2009).

Với lợi thế là một nước nông nghiệp, việc nghiên cứu và sử dụng nhiên liệu sinh học chẳng những góp phần làm giảm thiểu sự phụ thuộc vào nguồn năng lượng nhập khẩu mà còn góp phần bảo vệ môi trường cũng như phát triển kinh tế bền vững.



Hình 1: Quả Điều cắt ngang

Cây Điều hay còn gọi là đào lộn hột có tên khoa học là *Anacardium Occidentale* L. Cây Điều được trồng nhiều ở các tỉnh miền Đông Nam Bộ (Tây Ninh, Bình Phước, Bình Dương, Đồng Nai) và các địa phương lân cận. Theo Hiệp hội Điều Việt Nam (VINACAS), Việt Nam hiện là quốc gia xuất khẩu hạt Điều hàng đầu thế giới. Trong quá trình chế biến nhân hạt Điều xuất khẩu có một

³ Theo cơ quan bảo vệ môi trường của Mỹ EPA (Environmental Protection Agency) tiêu chuẩn về hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel ULSD (Ultra Low Sulfur Diesel) phải thấp hơn 15 ppm (API 2006 – American Petroleum Institute)

lượng lớn hạt không đạt tiêu chuẩn chất lượng (defective cashew kernel hay unhealthy cashew kernel). Chúng được ép thành dầu, tuy nhiên, dầu này không ăn được do chỉ số acid khá cao. Nhằm tận dụng nguồn biomass phong phú này cũng như làm tăng giá trị sử dụng của nó, dầu nhân hạt Điều đã được chọn để sản xuất biodiesel trong nghiên cứu này.

Quá trình transester hóa tổng hợp biodiesel hầu hết được thực hiện trên cơ sở thay đổi một yếu tố và cố định các yếu tố còn lại phương pháp này được gọi là tối ưu hóa một yếu tố (one-factor optimization hay one-variable-at-a-time) (Marcos Almeida Bezerra *et al.*, 2008). Tuy nhiên, cách tiếp cận này bộc lộ nhiều hạn chế bởi vì phản ứng transester hóa bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố như hàm lượng methanol, thời gian phản ứng và xúc tác (Xingzhong Yuan *et al.*, 2008). Một giải pháp cho vấn đề này là sử dụng phương pháp RSM kết hợp với mô hình CCD để tối ưu hóa quá trình tổng hợp (Silva *et al.*, 2006; Jeong *et al.*, 2009; Vicente *et al.*, 1998; Shaw *et al.*, 2003; Huong L. T. T., 2011).

Trong nghiên cứu này, các thí nghiệm được thực hiện theo mô hình CCD và RSM với năm mức và ba yếu tố để tối ưu hóa quá trình transester hóa tổng hợp biodiesel từ CKO biodiesel. Bên cạnh đó, các tính chất hóa-lý của CKO biodiesel cũng được phân tích đánh giá theo các tiêu chuẩn ASTM (American Society for Testing and Materials), JIS (Japanese Industrial Standard) và EN (European Norm).

2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Vật liệu

Dầu nhân hạt Điều được mua tại khu Công nghiệp Biên Hòa, Đồng Nai.

Một số tính chất hóa-lý và thành phần của CKO được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1: Thành phần acid béo và một số tính chất hóa – lý của CKO

Tính chất	CKO
Thành phần acid béo, %	
Palmitic acid	8.54
Stearic acid	6.77
Oleic acid	66.84
Linoleic acid	17.37
Eicosanoic acid	0.28
Khối lượng phân tử trung bình của CKO	875.26
Độ nhớt động học ở 40°C, mm ² /s	32.46
Hàm lượng acid béo tự do (FFA), %	17.42

Theo một số công trình đã được công bố, việc sử dụng KOH làm xúc tác trong phản ứng transester hóa sẽ thu được biodiesel có những đặc tính tốt của nhiên liệu (Thanh L. T. *et al.*, 2008; Freedman B. *et al.*, 1984) vì thế trong nghiên cứu này KOH được sử dụng.

MeOH là alcohol được chọn trong nghiên cứu này vì đây là alcohol có nhiệt độ sôi thấp nên dễ thu hồi sau phản ứng, mặt khác, đây cũng là alcohol có hoạt tính mạnh vì mạch ngăn carbon ngắn nhất và cũng là alcohol phân cực nhất.

Tất cả các hóa chất được sử dụng là các hóa chất tinh khiết thương mại có xuất xứ Đức hoặc Trung Quốc.

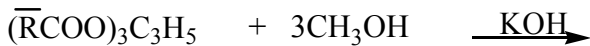
2.2 Phương pháp nghiên cứu

2.2.1 Ester hóa xúc tác acid

Giai đoạn này, các điều kiện phản ứng được cố định như sau: nhiệt độ 65°C, thời gian phản ứng là 2 giờ, phần trăm thể tích methanol so với dầu là 50%, phần trăm khối lượng acid sulfuric so với dầu là 1%, tốc độ khuấy là 600 vòng/phút và khối lượng dầu hạt nhân hạt Điều (FFA = 17.42) ở mỗi thí nghiệm được dùng không đổi là 50g.

2.2.2 Transester hóa xúc tác base

Sau giai đoạn 1, dầu nhân hạt Điều thu được có FFA = 1.15 thích hợp để thực hiện phản ứng transester hóa. Trong mỗi thí nghiệm lượng CKO



Từ khối lượng CKO đã biết, \overline{M}_{CKO} đã biết tính được số mol của CKO tham gia phản ứng. Do trong thí nghiệm, lượng CH₃OH được dùng dư, nên hiệu suất phản ứng sẽ được tính theo CKO tham gia phản ứng, từ đó tính được số mol biodiesel theo pu (*).

Hiệu suất phản ứng (kí hiệu $H_{CKO \text{ biodiesel}}$) được tính theo công thức sau: $H_{CKO \text{ biodiesel}} = \frac{m_{TT}}{m_{LT}} \times 100$,

với $m_{LT} = \overline{M}_{CKO \text{ biodiesel}} \times 3n \text{ dầu}$. (CKO biodiesel: biodiesel tổng hợp từ CKO)

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

Độ nhớt động học (mm²/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,

được dùng không đổi là 50g, khối lượng methanol từ 13.18 đến 46.82% (tính theo khối lượng dầu), hàm lượng xúc tác thay đổi từ 0.16 đến 1.84% (tính theo khối lượng dầu), thời gian khảo sát từ 69.55 đến 170.45 phút. Xúc tác KOH hòa tan trong methanol bằng máy khuấy từ trước khi cho vào bình phản ứng chứa hỗn hợp dầu và acetone (lượng acetone được lấy không đổi là 10% so với khối lượng dầu) tại nhiệt độ phòng.

Hỗn hợp sau phản ứng được để ổn định trong bình chiết và tách lớp. Tách lấy lớp trên, cho thêm petroleum ether vào lắc mạnh, sau đó cho tiếp một lượng vừa đủ methanol vào. Lúc này biodiesel sẽ tan trong methanol, còn dầu thừa sẽ tan trong petroleum ether. Tách lấy phần tan trong methanol thu được biodiesel. Rửa hỗn hợp với 30% thể tích nước ấm khoảng 60°C và làm khan bằng cách đun 110°C khoảng 20 phút. Cân sản phẩm và xác định hiệu suất phản ứng.

Dựa vào kết quả phân tích thành phần như đã trình bày ở Bảng 1 tính được $\overline{M}_{CKO \text{ biodiesel}}$ = $\frac{\sum M_i m_i}{\sum m_i}$ trong đó, M_i: khối lượng phân tử trung

bình của hỗn hợp methyl ester; m_i: phần trăm khối lượng methyl ester. Từ đó, tính được hiệu suất tổng hợp biodiesel. Phản ứng transester hóa diễn ra như sau:



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 CKO cũng như CKO biodiesel. 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 Xác định thành phần hỗn hợp methyl ester

Thành phần methyl ester của acid béo được phân tích bằng GC/MS (Thermo scientific), với cột TG-SQC GC (15m×0.25mm×0.25um). He được sử dụng làm khí mang với tốc độ dòng 1.2 mL/min. Chương trình nhiệt độ như sau: Nhiệt độ đầu 60°C, tốc độ gia nhiệt 10°C/min đến 260°C và giữ 1 phút. Thành phần acid béo được xác định thông qua các đỉnh của phổ đồ tương ứng với khối lượng phân tử có trong dữ liệu đi kèm với hệ thống GC/MS.

2.2.5 Các bước thực hiện bài toán quy hoạch theo RSM kết hợp với mô hình CCD

Lựa chọn nhân tố độc lập ảnh hưởng đến hàm mục tiêu Y (hiệu suất tổng hợp biodiesel)

Phần trăm khối lượng methanol so với dầu (X₁), phần trăm khối lượng xúc tác so với dầu (X₂) và thời gian phản ứng (X₃).

Số thí nghiệm

Số thí nghiệm N= 2k + 2k + 6 (N = 20 với k =3). Trong đó, k là số biến số độc lập và 2k số thí nghiệm bổ sung tại điểm sao. Khoảng cách từ tâm đến điểm sao α = 2k/4 (α = 1.68 với k =3). Tất cả

các nghiên cứu được thực hiện ở năm mức (-α, -1, 0, +1, +α). Như vậy, trong nghiên cứu này 20 thí nghiệm sẽ được thực hiện với 23 số thí nghiệm của quy hoạch toàn phần, 6 thí nghiệm lặp lại tại tâm để đánh giá sai số và 6 thí nghiệm bổ sung tại điểm sao nằm cách vị trí tâm thực nghiệm một khoảng ±α.

Trong nghiên cứu này, miền khảo sát như sau: hàm lượng methanol từ 13.18 đến 46.82% (tính theo khối lượng dầu), hàm lượng xúc tác thay đổi từ 0.16 đến 1.84% (tính theo khối lượng dầu), thời gian khảo sát từ 69.55 đến 170.45 phút.

Bảng 2: Xác định giới hạn phạm vi và mức biến đổi của các nhân tố

Biến thực	Biến mã hóa	Đơn vị	Mức nghiên cứu				
			-1.68(-α)	-1	0	+1	+1.68(+α)
Hàm lượng methanol	X ₁	%	13.18	20	30	40	46.82
Hàm lượng xúc tác	X ₂	%	0.16	0.5	1	1.5	1.84
Thời gian phản ứng	X ₃	phút	69.55	90	120	150	170.45

Phân tích thống kê

Mô hình thống kê biểu diễn sự phụ thuộc của

hiệu suất biodiesel vào các nhân tố được mã hóa là một phương trình đa thức bậc hai có dạng:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i X_i + \sum_{i=1}^3 b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 b_{ij} X_i X_j \tag{1}$$

Y hiệu suất dự đoán tạo thành biodiesel (%).

b₀ hệ số hồi quy bậc 0.

X_i nhân tố độc lập thứ i ảnh hưởng đến hàm mục tiêu Y.

b_i hệ số hồi quy bậc 1 mô tả ảnh hưởng của nhân tố X_i với Y.

b_{ii} hệ số hồi quy tương tác mô tả ảnh hưởng của yếu tố X_i với Y.

b_{ij} hệ số hồi quy tương tác mô tả ảnh hưởng đồng thời X_i và X_j với Y.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Xác định điều kiện tối ưu của phản ứng transester hóa CKO bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm theo RSM kết hợp với mô hình CCD

Bài toán tối ưu được lập dựa trên phương trình hồi quy xác định bằng phương pháp quy hoạch

thực nghiệm là hàm mô tả sự phụ thuộc của hiệu suất biodiesel vào các nhân tố hàm lượng methanol, hàm lượng xúc tác và thời gian phản ứng của phản ứng transester hóa. Điều kiện ràng buộc là giới hạn của vùng nghiên cứu. Phần mềm Design-Expert 6.0.8 được sử dụng để phân tích, xây dựng phương trình hồi quy và giải bài toán tối ưu.

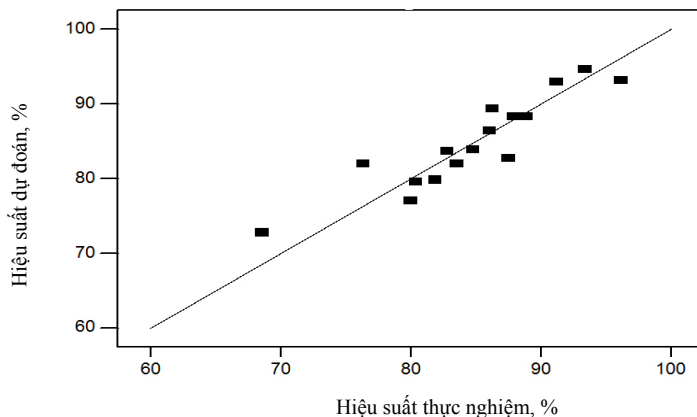
Bảng 3: Ma trận kế hoạch thực nghiệm và kết quả thực nghiệm

STT	Giá trị thực			Hàm mục tiêu (Y)	
	X ₁ , Methanol	X ₂ , Xúc tác	X ₃ , Thời gian	Thực nghiệm	Tính toán
1	20	0.5	90	86.07	86.38
2	40	0.5	90	93.4	94.6
3	20	1.5	90	87.52	82.67
4	40	1.5	90	84.77	83.84
5	20	0.5	150	80.39	79.52
6	40	0.5	150	86.28	89.33
7	20	1.5	150	80	77.01
8	40	1.5	150	81.88	79.77
9	13	1	120	68.58	72.71
10	47	1	120	83.53	81.94
11	30	0.16	120	96.18	93.12
12	30	1.84	120	76.36	81.96
13	30	1	70	91.2	92.87
14	30	1	170	82.8	83.67
15	30	1	120	88.86	88.26
16	30	1	120	88.32	88.26
17	30	1	120	88.45	88.26
18	30	1	120	88.1	88.26
19	30	1	120	87.9	88.26
20	30	1	120	88.37	88.26

Mô hình toán học mô tả mối quan hệ giữa hiệu suất phản ứng tổng hợp biodiesel với các biến mã hóa như sau:

$$Y = +88.26 + 2.75*X_1 - 3.32*X_2 - 2.73*X_3 - 1.76*X_1*X_2 + 0.40*X_1*X_3 + 0.30*X_2*X_3 - 3.87*X_1^2 - 0.26*X_2^2 + 0.0028*X_3^2 \quad (2)$$

Kết quả so sánh hiệu suất biodiesel thu được từ thực nghiệm với giá trị dự đoán dựa trên mô hình vừa xây dựng thể hiện ở Hình 2. Hệ số tương quan (coefficient of correlation) r cao (r = 0.9168) cho thấy có thể sử dụng mô hình để tiên đoán thực nghiệm và ngược lại. Điều này phương trình hồi quy đã mô tả chính xác các số liệu thực nghiệm.



Hình 2: So sánh hiệu suất biodiesel từ thực nghiệm và từ mô hình được xây dựng, r = 0.9168

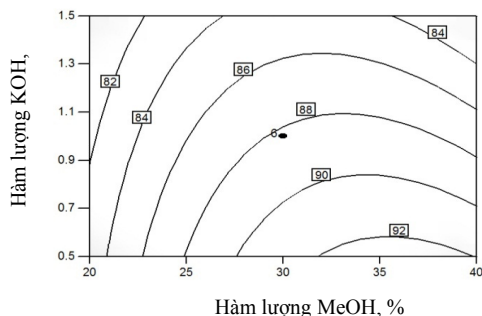
Bảng 4: Kết quả phân tích phương sai cho mô hình đa thức bậc hai

Nguồn biến thiên	Tổng bình phương	Bậc tự do	Trung bình bình phương	Giá trị F	Giá trị P
Mô hình	599.88	9	66.65	5.86	0.0054
X ₁	102.93	1	102.93	9.05	0.0132
X ₂	150.28	1	150.28	13.21	0.0046
X ₃	102.08	1	102.08	8.97	0.0134
X ₁ ²	215.48	1	215.48	18.94	0.0014
X ₂ ²	0.94	1	0.94	0.083	0.7797
X ₃ ²	1.17E-04	1	1.17E-04	1.03E-05	0.9975
X ₁ X ₂	24.82	1	24.82	2.18	0.1704
X ₁ X ₃	1.27	1	1.27	0.11	0.745
X ₂ X ₃	0.71	1	0.71	0.063	0.8072
Phần dư	113.74	10	11.37		
Sai số của mô hình	113.21	5	22.64	211.71	< 0.0001
Sai số ngẫu nhiên	0.53	5	0.11		
Tổng số	713.62	19			

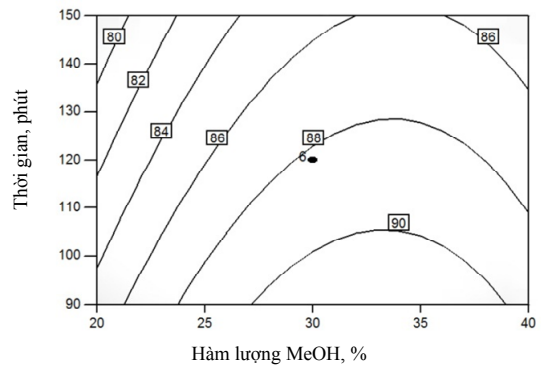
C.V = 3.95%, R² = 0.8406

Giá trị P liên quan đến kiểm định F của mô hình (F-test hay kiểm định Fisher) ở Bảng 4 có giá trị nhỏ hơn 0.05 (P = 0.0054) cho thấy độ tương thích của phương trình hồi quy với thực nghiệm từ đó cho thấy độ tin cậy thống kê. Hệ số xác định R² (coefficient of determination) cho biết 84.06% sự biến đổi của hiệu suất biodiesel là do ảnh hưởng của các biến độc lập như hàm lượng methanol, hàm lượng xúc tác và thời gian phản ứng, chỉ có 15.94% sự thay đổi là do các yếu tố không xác định được gây ra (sai số ngẫu nhiên). Bên cạnh đó, hệ số biến thiên CV (coefficient of variation) thấp chứng tỏ rằng các thí nghiệm được thực hiện chính xác và độ lặp lại cao (Box GEP *et al.*, 1978).

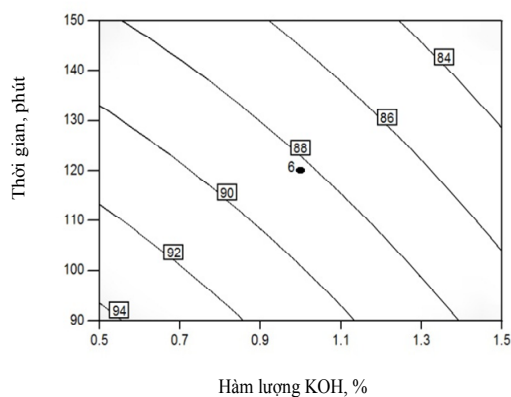
Trong vùng khảo sát, phương trình hồi quy cho thấy hiệu suất biodiesel chịu ảnh hưởng bậc 1, bậc 2 của cả ba nhân tố nghiên cứu X₁, X₂, X₃ và chịu ảnh hưởng đồng thời của các cặp nhân tố hàm lượng methanol–hàm lượng xúc tác (X₁*X₂), hàm lượng methanol–thời gian phản ứng (X₁*X₃), hàm lượng xúc tác–thời gian phản ứng (X₂*X₃).



Hình 3: Đồ thị cho biết ảnh hưởng của cặp yếu tố hàm lượng KOH–MeOH đến hiệu suất tạo biodiesel



Hình 4: Đồ thị cho biết ảnh hưởng của cặp yếu tố thời gian–hàm lượng MeOH đến hiệu suất tạo biodiesel



Hình 5: Đồ thị cho biết ảnh hưởng của cặp yếu tố thời gian–hàm lượng KOH đến hiệu suất tạo biodiesel

Ảnh hưởng của các yếu tố độc lập có thể được giải thích dựa vào phương trình hồi quy (2).

Hàm lượng xúc tác có ảnh hưởng tiêu cực bậc một lớn nhất đối với hiệu suất phản ứng tổng hợp. Điều này có thể được giải thích là do khi sử dụng KOH làm xúc tác ngoài phản ứng transester hóa còn có một phản ứng khác cũng xảy ra đồng thời đó là phản ứng xà phòng hóa triglyceride. Theo nghiên cứu của Leung và Gue thì hầu như tất cả các phân tử triglyceride tham gia phản ứng dưới tác dụng của KOH nhưng không phải tất cả chúng đều thực hiện phản ứng transester hóa mà chỉ có khoảng 97% phân tử glyceride hình thành biodiesel còn lại khoảng 3% tham gia phản ứng xà phòng hóa (Leung D. và Guo Y., 2006). Xà phòng tạo

thành sẽ làm tăng độ nhớt của hỗn hợp phản ứng và làm giảm hiệu suất phản ứng tạo biodiesel (ảnh hưởng tiêu cực). Thời gian phản ứng ảnh hưởng tiêu cực bậc một điều này có nghĩa là khi phản ứng gần như hoàn tất việc kéo dài thời gian phản ứng sẽ không có ý

3.2 Những tính chất hóa–lý của CKO biodiesel

Những tính chất hóa–lý của CKO biodiesel được trình bày ở **Bảng 5**. Hầu hết các tính chất như: chỉ số acid, độ nhớt động học ở 40°C, chỉ số cetane, hàm lượng methyl ester, điểm chảy, điểm chớp cháy, thành phần cất và khối lượng riêng ở 15°C của CKO biodiesel đều nằm trong giới hạn của các tiêu chuẩn ASTM, JIS và EN.

Bảng 5: Những tính chất hóa–lý của CKO biodiesel

Tính chất hóa – lý	Các tiêu chuẩn			CKO biodiesel
	JIS	ASTM	EN	
(1) Chỉ số acid, mg KOH/g	0.5 max	0.5 max	0.5 max	0.48
(1) Độ nhớt động học ở 40 °C, mm ² /s	3.5–5.0	1.9–6.0	3.5–5.0	4.77
(2) Số cetane, phút	51 min	47 min	51 min	57.53
(2) Hàm lượng methyl ester, %	96.5 min	96.5 min	96.5 min	99.04
(2) Điểm chảy, °C	(–15)–(+10)	(–15)–(+10)	(–15)–(+10)	3
(2) Điểm chớp cháy, °C	120 min	130 min	120 min	166
(2) Thành phần cất, °C				
10% vol, °C				332
50% vol, °C	360 max	360 max	360 max	336
90% vol, °C				344
(2) Khối lượng riêng ở 15°C, Kg/L	0.86–0.90	0.57–0.90	0.86–0.90	0.88

(1) Phân tích tại Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học Tự nhiên, ĐHTC

(2) Phân tích tại Trung tâm Kỹ thuật & Ứng dụng Công nghệ, Tp. Cần Thơ

4 KẾT LUẬN

Những yếu tố ảnh hưởng đến quá trình transester hóa tổng hợp biodiesel từ CKO như hàm lượng methanol, hàm lượng xúc tác và thời gian phản ứng đã được phân tích thống kê theo mô hình tâm phức hợp (CCD) và phương pháp bề mặt đáp ứng (RSM). Hiệu suất tối ưu đạt được 95.45% tương ứng với các điều kiện sau: hàm lượng methanol 35.32% so với lượng dầu, nồng độ xúc tác 0.5% so với khối lượng dầu, sau 90 phút thực hiện phản ứng. Các chỉ tiêu về chất lượng như chỉ số acid, độ nhớt động học ở 40°C, chỉ số cetane, hàm lượng methyl ester, điểm chảy, điểm chớp cháy, thành phần cất và khối lượng riêng ở 15°C của CKO biodiesel đều nằm trong giới hạn của các tiêu chuẩn ASTM, JIS và EN. Điều này cũng cho thấy CKO là một nguồn biomass tiềm năng có thể khai thác để sản xuất biodiesel tại Việt Nam trong tương lai.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi YARI (Yanmar Agriculture Research Institute) tại Cần Thơ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. API (2006) <http://www.api.org/aboutoilgas/diesel/index.cfm>. Accessed July 31, 2014
2. Box G. E. P, Hunter W.G., Hunter J.S., 1978. Statistics for experimenters. New York: Wiley; p. 291–334.
3. Demirbas A., 2009. Biofuels: Securing the Planet's Future Energy Needs. Springer.
4. Freedman B., E. H. Pryde, T. L. Mounts, 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. J. Am. Oil chem. Soc. 61, 1638–1643.

5. Gerpen J., Shanks B., Pruszko R., 2004. Biodiesel production technology. Subcontractor Report, NREL/SR-510-36244.
6. Huong L. T. T., 2011. Nghiên cứu tổng hợp biodiesel bằng phản ứng ancol phân tử mỡ cá da trơn ở Đồng bằng sông Cửu Long trên xúc tác acid và base, 2011. Luận án tiến sĩ, Thành phố Hồ Chí Minh.
7. Jeong G. T., Yang H. S., & Park D. H., 2009. *Bioresource Technology*, 100, 25–30.
8. Knothe G., Steidley K.R., 2005. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel* 84, 1059–1065.
9. Lay L., Myint, Mahmoud M., El-Halwagi, 2009. Process analysis and optimization of biodiesel production from soybean oil. *Clean Techn Environ Policy* 11:263–276.
10. Leung D, Guo Y, 2006. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production, *Fuel Processing Technology*, 87, 883–890.
11. Mangesh G. Kulkarni and Ajay K. Dalai, 2006. Waste Cooking Oil – An Economical Source for Biodiesel: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (9), pp 2901–2913.
12. Marcos Almeida Bezerra, Ricardo Erthal Santellia, Eliane Padua Oliveira, Leonardo Silveira Villara, Luciane Amelia Escalera, 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 76, 965–977
13. Mittelbach, M., Remschmidt, C., 2004. Biodiesel – A Comprehensive Handbook. Martin Mittelbach, Graz.
14. Moser B.R., 2009a. Biodiesel production, properties, and feedstocks. In *vitro Cell. Waste Cooking Oil – An Economical Source for Biodiesel: A Review*. *Dev. Biol.-Plant* 45, 229–266.
15. Shaw, J. F., Wu, H. Z., & Shieh, C. J., 2003. *Food Chemistry*, 81, 91–96.
16. Silva N. D. L. D., Maciel M. R. W. M., Batistella C. B., & Filho R. M., 2006. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 129–132, 405–414.
17. Spirinckx C., Ceuterick D., 1996: Biodiesel and Fossil Diesel Fuel: Comparative Life Cycle Assessment. *Int J LCA* 1 (3) 127–132.
18. Thanh L. T., K. Okitsu, Y. Sadanaga, N. Takenaka, Y. Maeda and H. Bandow, 2008. Biodiesel production from virgin oil and waste oils using ultrasonic reactor in pilot scale. *Proc. Symp. Ultrason. Electron.* 29, 395–396.
19. U. Rashid, F. Anwar, B. R. Moser and G. Knothe, 2008. *Bioresour. Technol.*, 99, 8175.
20. Vicente, G., Coteron, M., Martinez, M., & Aracil, J., 1998. *Industrial Crops and Products*, 8, 29–35.
21. Xingzhong Yuan, Jia Liu, Guangming Zeng, Jingang Shi, Jingyi Tong, Guohe Huang. Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology, 2008. *Renewable Energy* 33, 1678–1684.