

# NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG SỬ DỤNG SHORTENING PHÉ THẢI LÀM NHIÊN LIỆU BIODIESEL

Đặng Ngọc Lương, Nguyễn Hữu Lương, Trần Bình Trọng  
Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG - HCM

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay, nguồn nhiên liệu hóa thạch đang dần cạn kiệt. Theo dự đoán, trữ lượng dầu thô trên toàn thế giới chỉ có thể đáp ứng nhu cầu năng lượng trong vòng vài chục năm nữa với tốc độ tăng trưởng kinh tế như hiện nay [1]. Do đó, việc nghiên cứu tìm kiếm những nguồn nhiên liệu thay thế đã và đang được tích cực thực hiện [3,4]. Trong những thập kỷ gần đây, dầu thực vật được quan tâm nghiên cứu làm nhiên liệu thay thế nhiên liệu Diesel, được gọi là Biodiesel hay diesel sinh học [7]. Biodiesel là loại nhiên liệu dùng cho động cơ Diesel, được làm từ dầu thực vật hay ester của dầu thực vật, mỡ động vật, mỡ cá và sau đó được pha trộn với diesel truyền thống [1]. Đây là nguồn nhiên liệu có thể tái tạo được và chúng ta hoàn toàn có thể chủ động về nguồn nguyên liệu. Ngoài ra, khi sử dụng dầu thực vật làm nhiên liệu, chúng ta còn có khả năng góp phần giải quyết một số vấn đề liên quan đến biến đổi khí hậu như hiệu ứng nhà kính, hiện tượng mưa axit, vấn đề khí thải và ô nhiễm môi trường do giao thông vận tải ở các thành phố lớn [1]. Hơn nữa, việc sử dụng dầu thực vật làm nhiên liệu sẽ góp phần khai thác và tận dụng các sản phẩm nông nghiệp, thúc đẩy nền sản xuất nông nghiệp và nền kinh tế quốc gia.

## 2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Nguyên liệu chính

Nguồn nguyên liệu chính được sử dụng cho quá trình chuyển hóa nhằm thu Biodiesel trong nghiên cứu này là Shortening đã qua sử dụng và Methanol. Shortening là chất béo dạng bán rắn, có các tính chất hoá lý tương tự như dầu thực vật, mỡ động vật, mỡ cá (xem Bảng 1 và Bảng 2). Hiện nay, Shortening đang được sử dụng rộng rãi trong các nhà máy sản xuất mì ăn liền và chế biến thực phẩm ở nước ta. Vì vậy, đây sẽ là một nguồn nguyên liệu quan trọng để sản xuất nhiên liệu Biodiesel từ các nguồn dầu mỡ đã qua sử dụng.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

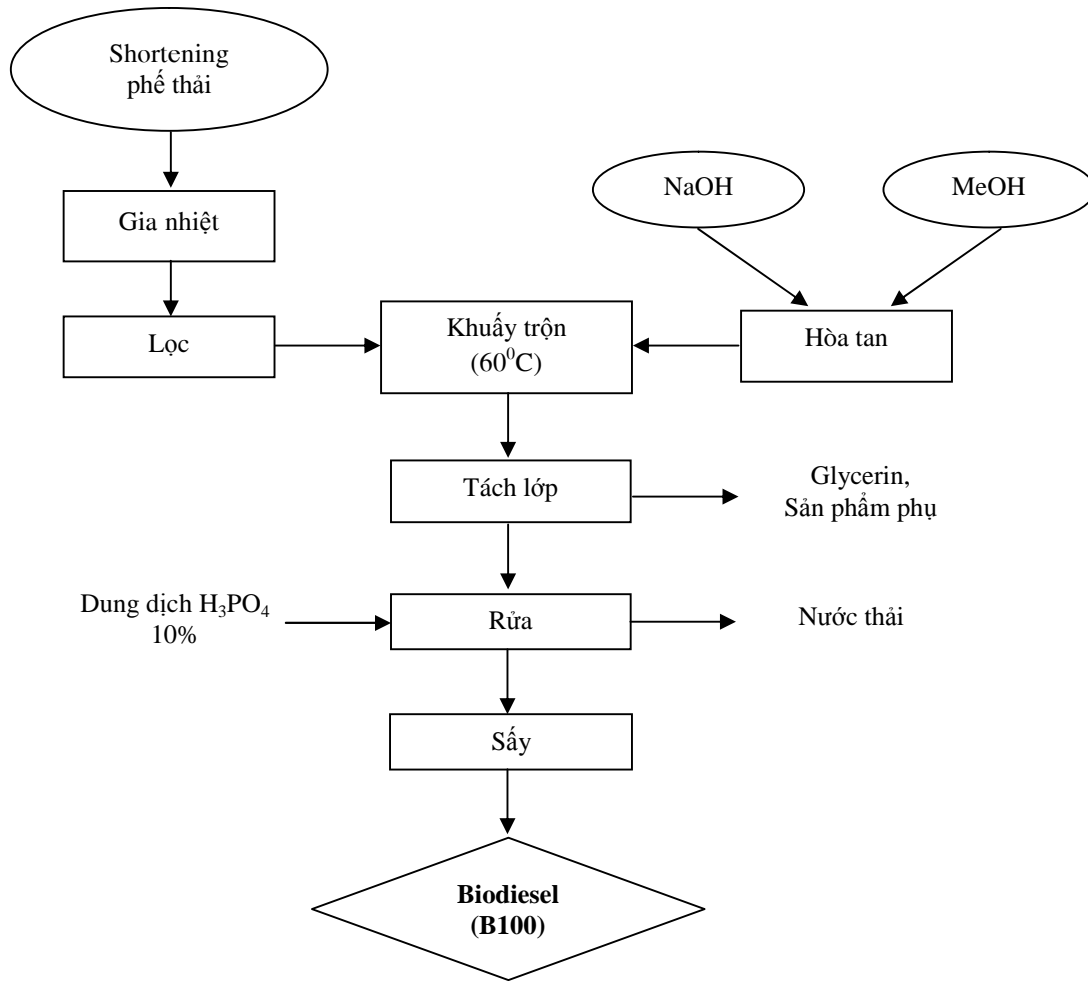
Biodiesel được sản xuất theo phương pháp biến tính hóa học chất béo (Shortening). Quá trình được thực hiện thông qua phản ứng chuyển methyl ester hóa của các Triglycerit có trong dầu mỡ thành các ester béo với mạch ngắn hơn (mạch methyl ester) với xúc tác NaOH (xem hình 1). Quy trình sản xuất này cũng có thể áp dụng cho việc sản xuất nhiên liệu Biodiesel từ các loại dầu mỡ khác đang được sử dụng ở nước ta.

## 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

### 3.1. Khảo sát nguyên liệu

Thành phần acid béo của mẫu nguyên liệu Shortening thải khảo sát được trình bày trong Bảng 1.

Từ Bảng 1 ta thấy rằng thành phần acid béo chủ yếu có trong mẫu Shortening thải thuộc loại no do Shortening đã được hydro hóa một phần trước khi đưa vào sử dụng. Đây là một lợi thế của Shortening so với các loại dầu khác về tính ổn định oxy hóa của sản phẩm Biodiesel.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp nhiên liệu Biodiesel từ Shortening phế thải

Bảng 1. Thành phần acid béo của mẫu nguyên liệu Shortening phế thải

Chỉ tiêu kiểm nghiệm	Đơn vị tính	Kết quả	Phương pháp
Thành phần acid béo	% kl		GC-ISO/CD 5509:94
C12:0		0,26	
C14:0		1,27	
C15:0		0,07	
C16:0		56,93	
C16:1		0,12	
C17:0		0,13	
C18:0		5,28	
C18:1		28,93	
C18:2		6,26	
C18:3		0,08	
C20:0		0,38	
C20:1		0,15	
C22:0		0,07	
C22:1		0,09	

Một số tính chất hóa lý của mẫu Shortening phế thải được đo tại trường Đại học Bách Khoa Tp. Hồ Chí Minh và trình bày trong Bảng 2. Từ Bảng 2, ta thấy ở 43°C dầu đã bị vẩn đục. Đây là một đặc điểm riêng của Shortening so với dầu lỏng. Nó sẽ gây khó khăn cho việc cải thiện độ nhớt của sản phẩm methyl ester. Ngoài ra, điểm vẩn đục và điểm chảy của shortening cũng rất cao. Đây cũng là một khó khăn nữa cho việc khảo sát các điều kiện phản ứng để đạt được điểm chảy và điểm vẩn đục theo yêu cầu của sản phẩm nhiên liệu Biodiesel. Mặt khác, các chỉ tiêu như tỷ trọng và lượng cặn Carbon cũng cần phải được cải thiện để có thể phù hợp với mục đích làm nhiên liệu cho động cơ Diesel. Trong nghiên cứu này, quá trình chuyển methyl ester hóa được sử dụng như là phương pháp để khắc phục những nhược điểm nói trên của Shortening phế thải. Một điểm cần lưu ý là chỉ số acid của mẫu Shortening khảo sát tương đối thấp cho thấy hàm lượng các acid béo tự do có trong Shortening không nhiều và quá trình chuyển methyl ester hóa có thể được thực hiện trực tiếp với xúc tác NaOH mà không cần qua giai đoạn tiền xử lý acid.

**Bảng 2.** Các chỉ tiêu hóa lý của Shortening phế thải

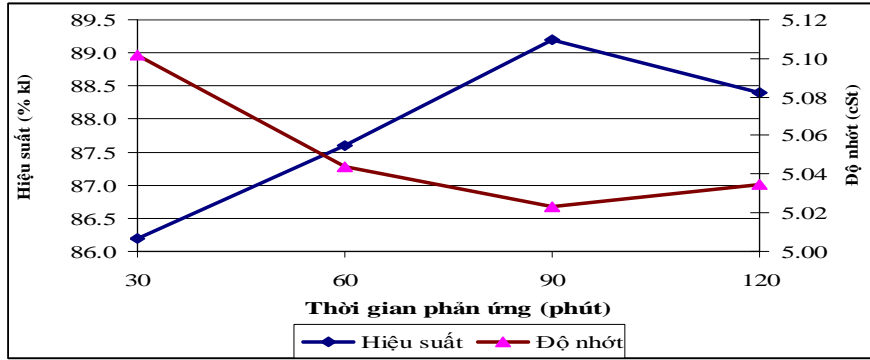
Tính chất	Đơn vị	Shortening phế thải
Tỷ trọng	-	0,9208
Độ nhớt 40°C	cSt	(Đông đặc)
Chỉ số acid	mgKOH/g mẫu	1,8
Chỉ số iod	mgI <sub>2</sub> /100g mẫu	20,8
Điểm chớp cháy	°C	285
Điểm vẩn đục	°C	43
Điểm chảy	°C	35
Hàm lượng nước	%tt	Vết
Cặn carbon	%kl	0,31

### 3.2. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng chuyển methyl ester hóa Shortening phế thải

Theo tác giả Phan Ngọc Anh [8], quá trình chuyển Methyl ester hóa sẽ thuận lợi khi nhiệt độ phản ứng tăng, nhưng khi nhiệt độ vượt quá 60°C thì hiệu suất thu Biodiesel lại bắt đầu giảm do bị giới hạn bởi nhiệt độ sôi của Methanol. Vì vậy, trong điều kiện thực hiện phản ứng ở áp suất khí quyển, nhiệt độ phản ứng tối ưu cho quá trình là 60°C [1, 6, 8]. Trong nghiên cứu này, nhiệt độ phản ứng sử dụng là 60°C và các yếu tố có ảnh hưởng đến phản ứng được khảo sát bao gồm thời gian phản ứng, tỷ lệ mol Shortening: Methanol, và hàm lượng xúc tác.

#### 3.2.1. Thời gian phản ứng

Phản ứng chuyển methyl ester hóa được thực hiện ở 60°C, tỷ lệ mol Methanol: Shortening là 6:1, hàm lượng xúc tác NaOH là 0,75% khối lượng Shortening. Kết quả khảo sát hiệu suất thu Biodiesel và độ nhớt ở 40°C của hỗn hợp sản phẩm theo thời gian phản ứng được trình bày trong hình 2.

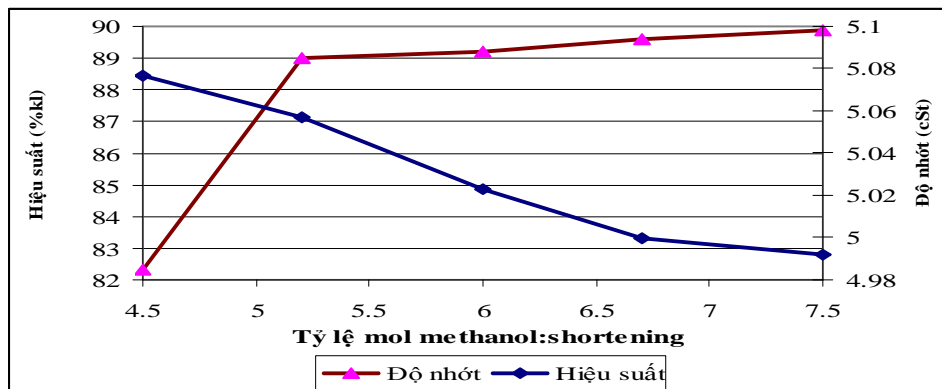


**Hình 2.** Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất thu Biodiesel và độ nhớt ở 40°C của sản phẩm.

Từ hình 2, ta thấy rằng thời gian phản ứng có ảnh hưởng đến hiệu suất thu Biodiesel. Trong phạm vi thời gian khảo sát từ 30 – 120 phút, hiệu suất tăng theo thời gian phản ứng và đạt giá trị cao nhất ở 90 phút. Khi thời gian phản ứng kéo dài trên 90 phút thì hiệu suất lại hơi giảm do những phản ứng phụ như xà phòng hóa hoặc thủy phân ester bắt đầu diễn ra mạnh hơn. Ngoài ra, giá trị của khoảng độ nhớt sản phẩm Biodiesel đo được cho thấy sản phẩm chứa gần 100% là methyl ester [1,6,8] và thỏa mãn chỉ tiêu chất lượng về độ nhớt của sản phẩm Biodiesel B100 theo ASTM D6751 [2].

### 3.2.2. Tỷ lệ mol Methanol: Shortening

Phản ứng chuyển methyl ester hóa được thực hiện ở 60°C, thời gian phản ứng là 90 phút, hàm lượng xúc tác NaOH là 0,75% khối lượng Shortening. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ mol methanol:Shortening đến hiệu suất thu Biodiesel được trình bày trong hình 3.

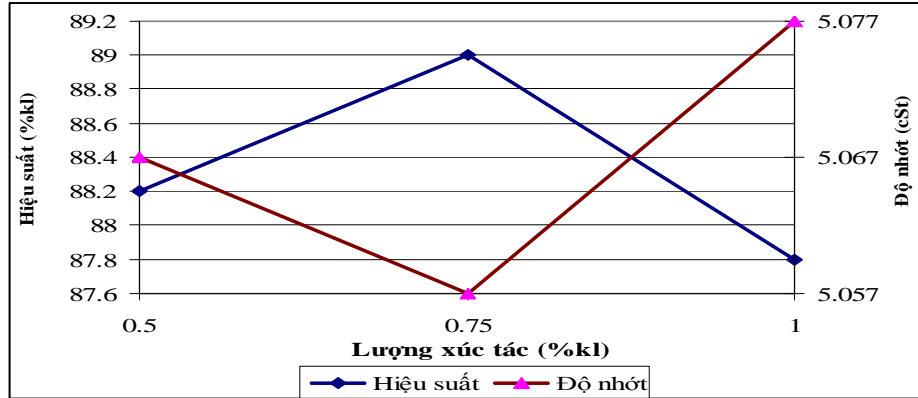


**Hình 3.** Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ mol methanol: shortening đến hiệu suất thu Biodiesel và độ nhớt sản phẩm.

Từ hình 3, ta thấy khi thay đổi tỷ lệ mol methanol: Shortening, hiệu suất thu Biodiesel ban đầu tăng nhanh khi lượng Methanol sử dụng cho phản ứng tăng nhưng sau đó thì tăng chậm lại. Điều này có thể giải thích là vì ban đầu lượng Methanol dư có 2 vai trò: thứ nhất, phản ứng ester hóa là phản ứng thuận nghịch nên với lượng tác chất càng dư thì phản ứng sẽ càng thuận lợi theo chiều hướng tạo sản phẩm; vai trò thứ hai là làm giảm độ nhớt của hệ giúp cho khả năng đảo trộn và tiếp xúc pha giữa các thành phần tác chất phản ứng tốt hơn. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng lượng Methanol lên quá nhiều, vai trò thứ hai không còn quan trọng nữa do độ nhớt của hệ rất khó được cải thiện thêm. Mặt khác, ta cũng thấy rằng độ nhớt của sản phẩm methyl ester thay đổi không đáng kể trong phạm vi khảo sát, và giá trị của khoảng độ nhớt sản phẩm Biodiesel đo được cho thấy sản phẩm chứa gần 100% methyl ester [1, 6, 8]. Với mục đích khảo sát để tìm ra tỷ lệ mol giữa Methanol và Shortening phù hợp với lợi ích kinh tế và chất lượng, chúng tôi chọn tỷ lệ mol methanol: Shortening là 5,2: 1.

### 3.2.3. Hàm lượng xúc tác NaOH

Để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất tạo methyl ester, chúng tôi tiến hành thực hiện phản ứng với điều kiện như sau: nhiệt độ phản ứng ở 600C, thời gian phản ứng là 90 phút, tỷ lệ mol Methanol: Shortening là 5,2:1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng hàm lượng xúc tác đến hiệu suất thu Biodiesel và độ nhớt 40oC của sản phẩm được trình bày trong hình 4.



**Hình 4.** Khảo sát ảnh hưởng hàm lượng xúc tác đến hiệu suất thu biodiesel và độ nhớt sản phẩm.

Từ hình 4, ta thấy khi thay đổi lượng xúc tác từ 0,5% – 1,0% khối lượng thì độ nhớt của hỗn hợp sản phẩm không thay đổi nhiều và hiệu suất thu biodiesel đạt cao nhất ở hàm lượng xúc tác 0,75% k.l. Hàm lượng xúc tác quá cao sẽ dẫn đến hạ thấp hiệu suất thu biodiesel do sự thúc đẩy phản ứng phụ và phòng hóa.

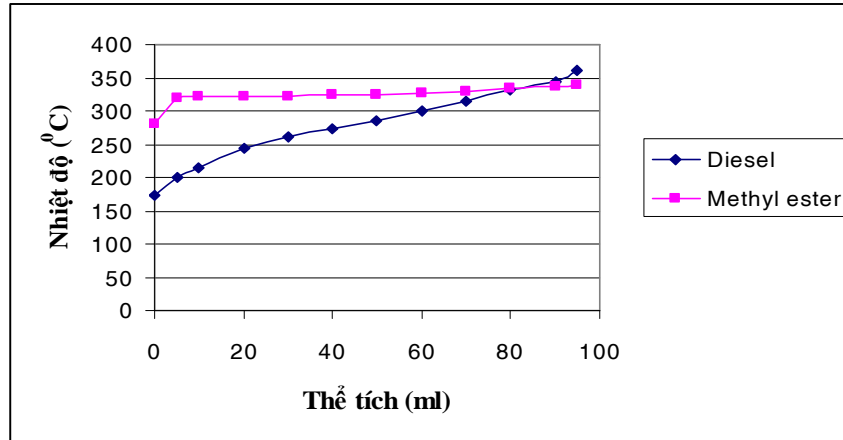
Như vậy, điều kiện tối ưu cho phản ứng chuyển methyl ester hóa Shortening phế thải trong khoảng điều kiện khảo sát là:

- Tỷ lệ mol Methanol: Shortening là 5,2:1.
- Hàm lượng xúc tác là 0.75% khối lượng Shortening.
- Thời gian phản ứng là 90 phút.
- Nhiệt độ phản ứng là 600C.
- Hiệu suất thu Biodiesel đạt 89%.

### 3.3. Khảo sát khả năng sử dụng hỗn hợp sản phẩm methyl ester làm nhiên liệu Biodiesel

#### 3.3.1. So sánh một số chỉ tiêu chất lượng giữa methyl ester (MEWCO) và Diesel (DO)

Một trong những đặc tính của nhiên liệu dùng cho động cơ là nó phải có độ bay hơi và khả năng tạo cặn thích hợp, được đặc trưng bởi chỉ tiêu đường chưng cất ASTM D86. Các kết quả phân tích đường chưng cất ASTM D86 của hỗn hợp sản phẩm methyl ester thu được (MEWCO) và nhiên liệu Diesel (DO) được so sánh trên hình 5. Có thể thấy rằng MEWCO chứa ít thành phần có nhiệt độ sôi thấp hơn so với DO. Do đó, nếu MEWCO được sử dụng trực tiếp làm nhiên liệu cho động cơ thì sẽ gặp khó khăn trong quá trình khởi động máy. Một số tính chất khác của MEWCO và DO cũng được trình bày trong bảng 3.



Hình 5. Đường chưng cất ASTM D86 của B0 và B100.

Bảng 3. Một số tính chất của MEWCO và DO

Chỉ tiêu	MEWCO	DO	Phương pháp đo
Tỷ trọng $d_{4}^{20}$	0,8717	0,8389	Picnometer
Độ nhớt, cSt (40°C)	5,057	3,551	ASTM D445
Điểm vẫn đục (°C)	22	0	ASTM D2500
Điểm chảy (°C)	17	-12	ASTM D2500
Hàm lượng nước (%tt)	Vết	Vết	ASTM D95
Điểm chớp cháy cốc hở (°C)	181	96	ASTM D92
Chỉ số acid (mg KOH/g mẫu)	0,312	0,111	TCVN 992 - 70
Cặn carbon Condrason (%kl)	0,058	0,0575	ASTM D189
Ăn mòn miếng đồng, 3h/50°C, max	1A	N - 1	TCVN 2694 - 95 / ASTM D130

Kết quả từ bảng 3 cho thấy độ nhớt của MEWCO giảm rất rõ rệt so với mẫu Shortening. Như vậy, nó đã khắc phục được nhược điểm lớn nhất của Shortening là không còn ở dạng bán rắn ở nhiệt độ môi trường nên có thể ứng dụng làm nhiên liệu cho động cơ. Ngoài ra, các thông số về chỉ số acid, điểm chảy, điểm vẫn đục cũng đã được cải thiện đáng kể so với nguyên liệu Shortening phế thải ban đầu. Cần chú ý rằng điểm đông đặc của MEWCO vẫn còn cao hơn so với nhiên liệu DO, do đó trong quá trình đưa vào sử dụng ta cần phải phối trộn MEWCO với DO theo tỷ lệ nhất định để cải thiện chỉ tiêu này. Mặt khác, điểm chớp cháy của MEWCO cao hơn rất nhiều so với nhiên liệu DO. Nhiệt độ chớp cháy này cho thấy khả năng an toàn về mặt tồn trữ và vận chuyển của MEWCO tốt hơn so với DO.

### 3.3.2. Khảo sát các tính chất hoá lý của các hỗn hợp phối trộn MEWCO và DO

Do nhiệt độ đông đặc của MEWCO đang khảo sát cao hơn so với tiêu chuẩn Diesel, chúng tôi tiến hành phối trộn MEWCO với DO theo các tỷ lệ thể tích khác nhau. Kết quả phân tích các chỉ tiêu hoá lý của các mẫu hỗn hợp nhiên liệu Biodiesel được trình bày trong bảng 4.

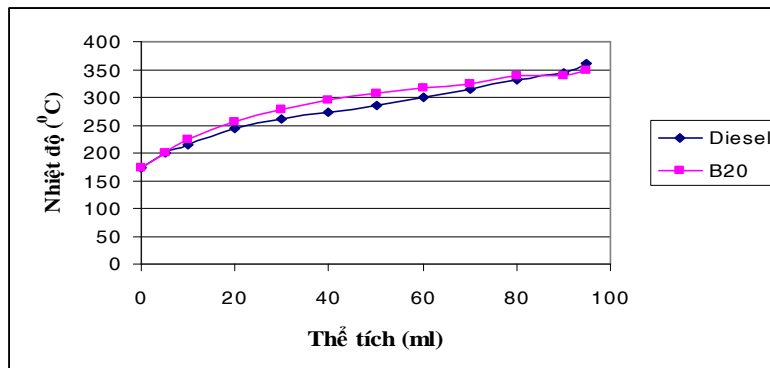
Bảng 4. Tính chất hoá lý của các mẫu hỗn hợp phối trộn (chỉ số đi kèm ký hiệu B cho biết phần trăm thể tích của MEWCO có trong mẫu).

Chỉ tiêu	Phương pháp đo	B0	B10	B20	B30	B40	B50	B100
Tỷ trọng $d_{4}^{15}$	Picnometer	0,839	0,848	0,852	0,855	0,857	0,860	0,875
Độ nhớt (40°C)	ASTM D 445	3,551	4,001	4,115	4,221	4,353	4,591	5,057
Điểm vẫn đục (°C)	ASTM D 2500	0	3	4	6	10	15	22
Điểm chảy (°C)	ASTM D97	< 0	< 0	< 0	0	6	10	17
Điểm chớp cháy cốc hở (°C)	ASTM D 92	96	105	107	109	111	113	181
Chỉ số acid (mgKOH/g)	TCVN 992 - 70	0,11	0,16	0,20	0,24	0,27	0,29	0,322
Hàm lượng nước (%tt)	ASTM D 95	Vết	Vết	Vết	Vết	Vết	Vết	Vết
Cặn carbon (%kl)	ASTM D 189	0,010	0,012	0,015	0,020	0,023	0,030	0,046

Kết quả khảo sát trình bày trong bảng 4 cho thấy các mẫu B10, B20, B30 đều thỏa mãn các chỉ tiêu chất lượng theo tiêu chuẩn dầu diesel của Việt Nam (xem bảng 5) và có thể ứng dụng làm nhiên liệu cho động cơ. Qua tham khảo việc sử dụng biodiesel của một số nước trên thế giới, chúng tôi chọn B20 (20% MEWCO và 80% DO) là hỗn hợp nhiên liệu phối trộn sử dụng cho động cơ.

### 3.3.3. So sánh các chỉ tiêu chất lượng của mẫu B20 với tiêu chuẩn của Diesel Việt Nam

Các chỉ tiêu chất lượng của mẫu B20 và tiêu chuẩn của nhiên liệu Diesel Việt Nam được trình bày trong bảng 5. Kết quả phân tích cho thấy mẫu nhiên liệu Biodiesel B20 hoàn toàn đáp ứng các tiêu chuẩn chất lượng của tiêu chuẩn dầu Diesel Việt Nam. Ngoài ra, đường chưng cất ASTM D86 của mẫu B20 và mẫu DO cho thấy sự tương đồng về các thành phần nhẹ, trung bình và nặng có trong hai mẫu (xem hình 6). Như vậy, chúng ta hoàn toàn có thể ứng dụng mẫu B20 làm nhiên liệu cho động cơ.



Hình 6. Đường chưng cất ASTM D86 của mẫu B20.

Cần lưu ý rằng, chỉ tiêu chỉ số Cetane trình bày trong bảng 5 đối với mẫu nhiên liệu Biodiesel khảo sát B20 được đo theo phương pháp thử nghiệm ASTM D976 chỉ có tính chất tham khảo. Những thử nghiệm thêm trên động cơ đối với mẫu Biodiesel B20 đang được tiến hành và sẽ được trình bày trong các bài báo sau.

**Bảng 5.** So sánh các chỉ tiêu chất lượng của mẫu B20 với tiêu chuẩn của diesel Việt Nam  
5689:2005

Chỉ tiêu	Phương pháp thử	Đơn vị	Mức quy định (TCVN)	B20
			DO 0,05% S	
Chỉ số cetane, min	ASTM D 976	-	46	54,5
Hàm lượng lưu huỳnh, max	TCVN 6701	mg/kg	500	-
Nhiệt độ cắt 90% v/v, max	TCVN 2698	<sup>0</sup> C	360	336
Điểm chớp cháy cốc kín, min	TCVN 6608	<sup>0</sup> C	55	70
Độ nhớt động học, 40 <sup>0</sup> C	TCVN 3171	cSt	2,0 – 4,5	4,115
Cặn carbon, 10% cặn chung cát, max	TCVN 6324	%kl	0,3	0,015
Điểm đông đặc, max	TCVN 3753	<sup>0</sup> C	+6	<0
Hàm lượng tro, max	TCVN2690	%kl	0,01	-
Hàm lượng nước, max	ASTM D 2709	%tt	0,02	Vết
Tạp chất dạng hạt, max	ASTM D 2276	mg/lit	10	-
Ăn mòn miếng đồng ở 3h/50 <sup>0</sup> C, max	TCVN 2694	-	1	1A
Ngoại quan	ASTM D 4176	-	Sạch, trong	Sạch, trong

#### 4. KẾT LUẬN

Quá trình chuyển hóa Shortening phế thải thành nhiên liệu Biodiesel với tác nhân ester hóa là Methanol và xúc tác sử dụng là NaOH đã được nghiên cứu. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chuyển hóa, bao gồm thời gian phản ứng, tỷ lệ mol methanol: shortening và hàm lượng xúc tác đã được khảo sát. Trong khoảng điều kiện khảo sát, hiệu suất thu Biodiesel đạt 89%. Kết quả khảo sát cho thấy có thể sử dụng Shortening phế thải làm nguyên liệu để sản xuất nhiên liệu Biodiesel. Mẫu nhiên liệu phối trộn gồm 20% methyl ester và 80% Diesel (B20) hoàn toàn đáp ứng các tiêu chuẩn nhiên liệu Diesel Việt Nam và có thể ứng dụng làm nhiên liệu cho động cơ Diesel.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Đào Đức Phú, *Nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ dầu thực vật với xúc tác rắn*, Luận văn tốt nghiệp trường Đại học Bách Khoa Tp. Hồ Chí Minh, (2006).
- [2]. EMA European Office, *Test specifications for Biodiesel Fuel*, (2006).
- [3]. Guo, Y., Leung, Y.C. and Koo, C.P, *A Clean Biodiesel Fuel Produced from Recycled Oils and Grease Trap Oils*, Department of Mechanical Engineering, (2002).
- [4]. Hồ Sơn Lâm, Lê Thị Hòa, Phạm Thanh Hà, *Nghiên cứu sử dụng dầu thực vật Việt Nam làm nhiên liệu Biodiesel*, Hội thảo khoa học lần thứ nhất về nhiên liệu có nguồn gốc sinh học (Biofuel & Biodiesel) ở Việt Nam, Tp.HCM, 23/8/2006.
- [5]. Nguyễn Đức Minh, *Nghiên cứu khả năng thay thế nhiên liệu diesel bằng nhiên liệu mới tạo ra từ dầu thực vật*, Luận án PTS KHKT Hà Nội, (1996).
- [6]. Nguyễn Thị Hồng Nơ, *Nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ dầu thực vật với xúc tác rắn*, Luận văn tốt nghiệp trường Đại học Bách Khoa Tp. Hồ Chí Minh, (2005).

- [7]. Nguyễn Thị Phương Thoa, *Tình hình sản xuất và sử dụng Biodiesel trên thế giới và khả năng tại Việt Nam*, Hội thảo khoa học lần thứ nhất về nhiên liệu có nguồn gốc sinh học (Biofuel & Biodiesel) ở Việt Nam, Tp.HCM, 23/8/2006.
- [8]. Phan Ngọc Anh, *Nghiên cứu công nghệ sản xuất biodiesel từ dầu ăn phế thải*, Luận văn cao học trường Đại học Bách Khoa Tp. Hồ Chí Minh, (2002).
- [9]. Philip Aiken, *The outlook to 2025*, Global energy, (2004).
- [10]. Trương Quốc Vương, *Khảo sát khả năng pha trộn dầu thực vật và dầu diesel để thay thế dầu diesel*, Luận văn tốt nghiệp trường Đại học Bách Khoa Tp. Hồ Chí Minh, (2005).