

Nghiên cứu khả năng phối trộn biodiesel tổng hợp từ dầu mỡ cá thải tại các cơ sở chế biến thủy sản vào nhiên liệu diesel thỏa mãn tiêu chuẩn Việt Nam

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

¹Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng

²Phòng Hóa nghiệm, Công ty xăng dầu khu vực V

Ngày nhận bài 29/4/2020; ngày chuyển phản biện 4/5/2020; ngày nhận phản biện 29/5/2020; ngày chấp nhận đăng 8/6/2020

Tóm tắt:

Biodiesel được xem là một trong những loại nhiên liệu lý tưởng để thay thế nguồn nhiên liệu hóa thạch truyền thống. Báo cáo này giúp thấy rõ hơn vai trò của biodiesel thông qua nghiên cứu khả năng phối trộn của biodiesel được tổng hợp từ dầu/mỡ cá phế thải tại các cơ sở chế biến thủy sản vào nhiên liệu diesel thỏa mãn các chỉ tiêu kỹ thuật và môi trường theo TCVN 5689:2013 và QCVN 1:2015/BKHCN đối với nhiên liệu và nhiên liệu sinh học. Kết quả cho thấy dầu/mỡ cá thải thu hồi từ quá trình chế biến cá phile là một nguồn nguyên liệu tiềm năng để sản xuất biodiesel. Thông qua việc kiểm tra tính chất của các mẫu nhiên liệu gốc B0 (diesel), B100 và các mẫu nhiên liệu phối trộn B2, B4, B6, B8, B10, B12 nhận thấy, khi tăng tỷ lệ phối trộn sẽ cải thiện các tính chất cháy của nhiên liệu, đặc biệt làm tăng đáng kể trị số cetane, là một chỉ tiêu quan trọng làm tăng khả năng tự bắt cháy của nhiên liệu, giúp động cơ chạy êm và khói thải chứa ít thành phần độc hại hơn. Việc phối trộn biodiesel cũng làm giảm đáng kể hàm lượng lưu huỳnh, đây là chỉ tiêu môi trường quan trọng liên quan đến tiêu chuẩn phát thải các hạt ô nhiễm cần được quan tâm, đặc biệt trong bối cảnh Việt Nam đang hướng đến sử dụng tiêu chuẩn phát thải EURO 5. Các tiêu chuẩn khác liên quan đến lưu trữ cũng cho thấy việc phối trộn biodiesel cải thiện được sự an toàn cháy nổ cũng như việc sử dụng nhiên liệu trong điều kiện nhiệt độ thấp.

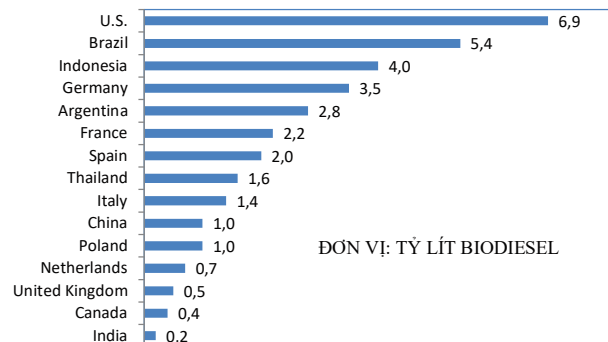
Từ khóa: dầu mỡ cá thải, sản xuất nhiên liệu sinh học, tiêu chuẩn biodiesel, tính chất.

Chỉ số phân loại: 2.4

Giới thiệu chung

Được biết đến như một loại năng lượng tái tạo, thân thiện với môi trường, nhiên liệu sinh học biodiesel đã và đang chiếm thị phần ngày càng tăng trên thị trường năng lượng toàn cầu và là chủ đề nghiên cứu đang rất được quan tâm, đặc biệt tại những nước đang phát triển. Số liệu thống kê của Cục Thông tin năng lượng Mỹ EIA [1] cho thấy xu hướng sản xuất và tiêu thụ biodiesel của thị trường Mỹ gia tăng liên tục, gấp hơn 2.000 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. Thị trường biodiesel toàn cầu ước tính trị giá 33.748 USD trong năm 2016 và dự kiến sẽ tăng trên 4% trong giai đoạn 2017-2026 [2]. Không chỉ ở Mỹ và châu Âu, Brazil, Argentina và một số nước Đông Nam Á như Indonesia, Thái Lan cũng đang là những quốc gia sản xuất và tiêu thụ biodiesel hàng đầu trên thế giới (hình 1) [3].

Việc sản xuất và tiêu thụ biodiesel, mặc dù ghi nhận sự phát triển vượt bậc trong hơn hai thập niên qua, nhưng vẫn đang phải đối mặt với nhiều thách thức, đặc biệt liên quan đến nguồn nguyên liệu ban đầu cũng như khả năng phối trộn biodiesel vào nhiên liệu



Hình 1. Các nước sản xuất và tiêu thụ biodiesel hàng đầu thế giới năm 2018.

diesel truyền thống để đáp ứng chỉ tiêu kỹ thuật môi trường của mỗi khu vực và quốc gia. Nhiều nghiên cứu [4, 5] đã chỉ ra chìa khóa chiến lược trong việc thương mại hóa thành công loại nhiên liệu này đến từ việc tận dụng các nguồn phụ phẩm và phế phẩm trong quá trình sản xuất công/nông nghiệp, chẳng hạn từ dầu thực vật không ăn được như dầu thầu dầu, cao su [6], từ dầu ăn đã qua sử dụng tại các nhà hàng, chuỗi cửa hàng thức ăn nhanh hay từ các

* Tác giả liên hệ: Email: nttxuan@dut.udn.vn

Evaluation of properties of the biodiesel synthesised from waste fish fat/oil in seafood processing facilities and ability of biodiesel blending with diesel fuel satisfying Vietnamese National Standards

Thi Thanh Xuan Nguyen^{1*}, Dinh Thong Nguyen²

¹University of Science and Technology, University of Danang
²Petroleum Laboratory, Petroleum Company Zone V, Co Ltd. VILAS 027

Received 29 April 2020; accepted 8 June 2020

Abstract:

Biodiesel is considered as one of the ideal fuels to replace traditional fossil fuel sources. This report exhibited the role of biodiesel through the mixing ability of biodiesel synthesised from oil/fat of fish waste in seafood processing facilities into diesel satisfying technical and environmental indicators according to TCVN 5689:2013 and QCVN 1:2015/BKHCN for diesel fuels and biofuels. The result showed that oil/fat of fish waste recovered from catfish processing is a potential source for biodiesel production. The result of examining the properties of the original fuel B0 (diesel), B100, and the blending samples B2, B4, B6, B8, B10, B12 revealed that increasing mixing rates will improve the burning properties of fuels, in particular dramatically increase the cetane number, which is an important indicator that increases the autoinflammation of fuel, keeps running smoothly and its exhaust contains fewer hazardous components. The blending of biodiesel significantly reduced the sulfur content, which is an important environmental target relating to the emission standards, needs special attention in the context of Vietnam is following the Euro 5 emission standards. Other standards relating to fuel storage also showed that the blending with biodiesel improved fire safety as well as the use of fuel in low-temperature conditions.

Keywords: biodiesel production, biodiesel properties, biodiesel standard, waste fish fat/oil.

Classification number: 2.4

đơn vị sản xuất sản phẩm thực phẩm [7], từ các loại dầu mỡ cá phế thải thu hồi trong quá trình chế biến [8]... Một nghiên cứu gần đây của Tổ chức Tư vấn toàn cầu liên kết Á - Âu trong lĩnh vực nhiên liệu sinh học (Greena) 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), dự kiến lên đến 4 triệu tấn vào năm 2020 [9], và nguồn nguyên liệu này chủ yếu đến từ các nước đang phát triển. Tại Việt Nam, việc nghiên cứu về nhiên liệu sinh học, đặc biệt là biodiesel đã đạt được những thành công nhất định [10], phù hợp với xu hướng phát triển của thế giới cũng như cam kết phát triển bền vững của Việt Nam trong bối cảnh vấn đề ô nhiễm môi trường và biến đổi khí hậu ngày càng nghiêm trọng. Việc làm chủ nguồn nguyên liệu cũng như công nghệ sản xuất và sử dụng sẽ giúp Việt Nam từng bước hiện thực hóa “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 Việt Nam do Thủ tướng Chính phủ ban hành năm 2007 [11].

Theo xu hướng của thế giới, Việt Nam rất có tiềm năng để phát triển các nguồn nguyên liệu được xem là phù hợp cho việc sản xuất biodiesel 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. Là quốc gia có sản lượng xuất khẩu cá tra/basa đạt xấp xỉ 1 triệu tấn/năm trong những năm gần đây với sản phẩm chính từ các nhà máy chế biến thủy sản 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 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) [12] 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. Đây là một nguồn nguyên liệu tiềm năng để sản xuất biodiesel ở nước ta trong tương lai. Tại Việt Nam, nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ nguồn nguyên liệu mỡ cá đã có nhiều công trình công bố từ hơn 10 năm nay [13-15]. Gần đây đã có một số nghiên cứu được công bố liên quan đến việc sử dụng loại nhiên liệu này trên một số phương tiện cơ giới [16, 17], chủ yếu nhằm khảo sát ảnh hưởng của nhiên liệu biodiesel đến tính năng kinh tế kỹ thuật và phát thải của các động cơ này. Tuy nhiên, theo hiểu biết của nhóm tác giả thì chưa có công bố nào liên quan đến việc khảo sát khả năng phối trộn loại nhiên liệu biodiesel này vào diesel dầu mỏ nhằm xem xét giới hạn tỷ lệ phối trộn phù hợp với bộ quy chuẩn và tiêu chuẩn kỹ thuật của Việt Nam. Các đặc tính kỹ thuật của biodiesel phụ thuộc nhiều vào thành phần acid béo của nguyên liệu sản xuất, từ đó ảnh hưởng lớn đến tỷ lệ phối trộn vào dầu diesel. Chính vì vậy, 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, đánh giá các chỉ tiêu kỹ thuật của loại nhiên liệu này, đồng thời nghiên cứu khả năng phối trộn vào diesel truyền thống để thỏa mãn các chỉ tiêu kỹ thuật và môi trường theo tiêu chuẩn Việt Nam.

Thực nghiệm

Tổng hợp biodiesel

Nguyên vật liệu ban đầu: 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. Tác nhân phản ứng là Methanol (MeOH) cùng xúc tác KOH và các hóa chất sử dụng có độ tinh khiết đáp ứng tiêu chuẩn phân tích.

Xác định các đặc trưng của nguyên liệu mỡ cá phế thải: để định hướng quy trình tổng hợp biodiesel cần xác định hàm lượng acid béo tự do (FFA) có trong mỡ cá dựa trên trị số acid (AN) xác định theo TCVN 6127:2010 ISO 660:2009 theo công thức sau [18]:

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

Thành phần acid béo của nguyên liệu cũng được đánh giá dựa trên phương pháp GC-MS để xem xét khả năng phù hợp của nguyên liệu trong việc sản xuất biodiesel, đồng thời giúp tính toán khối lượng phân tử của nguyên liệu.

Quá trình tổng hợp: thực hiện phản ứng chuyển ester hóa với tác nhân phản ứng là MeOH và xúc tác KOH: cân chính xác 50 g mỡ cá, gia nhiệt cho mỡ cá tan ra, sau đó cho vào bình cầu 3 cổ. Cho một lượng methanol phù hợp tương ứng với tỷ lệ mol MeOH/nguyên liệu = 6:1 cùng với KOH rắn với tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu là 1,4% kl vào cốc thủy tinh, lắc đều để KOH tan hết trong MeOH, sau đó cho dung dịch này vào bình phản ứng cùng với nguyên liệu đã được chuẩn bị. Lắp đặt hệ thống phản ứng và tiến hành phản ứng trong 120 h. Sau khi phản ứng xong, cho toàn bộ hỗn hợp vào bình chiết, thu được 2 pha, pha nhẹ ở trên là biodiesel thô, pha nặng bên dưới là glycerol thô. Tiến hành thu pha nhẹ bên trên đem đi xử lý bằng cách rửa nhiều lần bằng nước cất ở 60°C để loại bỏ hết xúc tác kiềm và MeOH (kiểm tra pH của hỗn hợp). Tiến hành sấy ở 100°C trong 3 h để loại bỏ nước rồi đem lọc thu biodiesel thành phẩm.

Đánh giá chỉ tiêu chất lượng biodiesel

Các chỉ tiêu chất lượng của biodiesel B100 được phân tích tại Phòng Hóa nghiệm, Công ty xăng dầu khu vực V dựa trên quy chuẩn QCVN 1:2015/BKHCN. Riêng đối với giá trị chỉ số cetane của B100 trong nghiên cứu này được tính từ thành phần FAME của nó theo công thức được đề nghị bởi Azam và các cộng sự [19]:

$$CI = 46,3 + \frac{5,458}{Sv} - \frac{0,225}{Iv} \quad (2)$$

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

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

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

Nghiên cứu phối trộn biodiesel vào diesel truyền thống

Lần lượt phối trộn biodiesel tổng hợp được vào mẫu diesel thương phẩm theo các tỷ lệ thể tích khác nhau và kiểm tra tất cả các

chỉ tiêu quy định đối với nhiên liệu sinh học theo QCVN 1:2015/BKHCN (bảng 1) cũng như tiêu chuẩn đối với nhiên liệu diesel theo TCVN 5689:2013. Các tỷ lệ phối trộn lần lượt là B2, B4, B6, B8, B10, B12 tương ứng với phần trăm thể tích của biodiesel được phối trộn vào nhiên liệu diesel.

Bảng 1. Chỉ tiêu chất lượng cơ bản của nhiên liệu diesel B5 QCVN 1:2015/BKHCN.

Tên chỉ tiêu	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Phương pháp thử
Khối lượng riêng ở 15°C, g/ml	820-860	820-860	820-850	TCVN 6594 (ASTM D1298) TCVN 8314 (ASTM D4052)
Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg, max	500	350	50	TCVN 6701 (ASTM D2622) TCVN 7760 (ASTM D5453) TCVN 3172 (ASTM D4294)
Trị số cetane, min	46	48	48	TCVN 7630 (ASTM D613)
Nhiệt độ cất tại 90% thể tích thu hồi, °C, min	360	360	355	TCVN 2698 (ASTM D86)
Điểm chớp cháy cốc kín, °C, min	55	55	55	TCVN 2693 (ASTM D93)
Độ nhớt động học tại 40°C, mm ² /s	2,0-4,5	2,0-4,5	2,0-4,5	TCVN 3171 (ASTM D445)
Điểm đông đặc, °C, max	+6	+6	+6	ASTM 3753 (ASTM D97)
Hàm lượng nước, mg/kg, max	200	200	200	TCVN 3182 (ASTM D6304)
Hàm lượng chất thơm đa vòng (PAH), % kl, max	-	11	11	ASTM D5186, ASTM D6591)
Hàm lượng methyl este acid béo (FAME), % tt	4-5	4-5	4-5	TCVN D8147 (EN14078)
Độ ổn định oxy hóa, mg/100 ml, max	25	25	25	ASTM D7462 ASTM D7545

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng nguyên liệu và sản phẩm biodiesel

Một số đặc trưng hóa lý của nguyên liệu mỡ cá thải được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Đặc trưng hóa lý của nguyên liệu mỡ cá thải.

Khối lượng riêng ở 15°C, g/cm ³	0,967±0,002
Độ nhớt động học ở 40°C, mm ² /s	44,85±0,007
Trị số acid, mg KOH/g nguyên liệu	3,71±0,0026
Thành phần acid béo, % kl	
Methyl myristate (C14:0)	2,69
Methyl palmitate (C16:0)	43,36
Methyl linoleate (C18:2)	2,07
Methyl oleate (C18:1)	43,96
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 của mỡ cá thải, chiếm đến trên 85%. Đây là cấu tử rất phù hợp để sản xuất biodiesel nhờ có trị số cetane rất cao (lên đến 85,9 đối với C16:0), điểm cháy rất thấp (-20°C đối với C18:1) và độ ổn định oxy hóa cũng như nhiệt trị cháy cao, giúp cải thiện được đặc tính 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 [20]. 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 sản xuất biodiesel.

Với trị số acid xác định được, tương ứng với hàm lượng acid

béo tự do trong nguyên liệu mỡ cá không quá cao (ở mức 2% kl), cho phép áp dụng phương pháp tổng hợp biodiesel một giai đoạn sử dụng xúc tác kiềm mà không làm mất mát quá lớn biodiesel do phản ứng xà phòng hóa của các acid béo tự do [21]. Với điều kiện tổng hợp mô tả như trên thì hiệu suất thu hồi biodiesel đạt 87%. Với phương pháp tổng hợp một giai đoạn đơn giản bằng xúc tác kiềm, giá trị hiệu suất thu hồi này một lần nữa 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.

Đánh giá chỉ tiêu chất lượng của biodiesel B100

Đánh giá các chỉ tiêu chất lượng của B100 tổng hợp từ mỡ cá thải cho kết quả tổng hợp ở bảng 3.

Bảng 3. Kết quả một số chỉ tiêu chất lượng của biodiesel B100 từ mỡ cá phế thải.

Tên chỉ tiêu	Mức	Phương pháp đo	Giá trị
Hàm lượng methyl este của acid béo (FAME), % kl, min	96,45	TCVN 7868 (EN 14103)	98,21
Nước và cặn, % tt, max	0,05	TCVN 7757 ASTM D2709	0,047
Độ nhớt động học tại 40°C, mm ² /s	1,9-6,0	TCVN 3171 (ASTM D445)	4,92
Khối lượng riêng ở 15°C, g/ml	0,86-0,9	TCVN 6594 (ASTM D1298)	0,883
Tro sulfat, % kl, max	0,02	TCVN 2689 (ASTM D874)	0,001
Lưu huỳnh, % kl, max	0,005	TCVN 7760 (ASTM D5453)	0,003
Chỉ số cetane, min	48	Tính toán	74,36
Trị số acid, mg KOH/g, max	0,5	TCVN 6325 (ASTM D664)	0,45
Độ ổn định oxy hóa ở 110°C, min	6	TCVN 7895 (EN 14112)	11

Nhận thấy các chỉ tiêu chất lượng biodiesel B100 được phân tích đều thỏa mãn QCVN 1:2015/BKHCN. Độ nhớt động học ở 40°C cao hơn so với diesel truyền thống, nhưng vẫn trong ngưỡng tiêu chuẩn cho phép của nhiên liệu sinh học B100. Cùng với đó hàm lượng tro sulfat và hàm lượng lưu huỳnh rất thấp cho thấy đây là loại nhiên liệu đáp ứng chỉ tiêu của một nguồn nhiên liệu sạch. Đặc biệt chỉ số cetane tính toán được đối với biodiesel từ nguồn nguyên liệu mỡ cá thải đạt đến trên 74,36. Theo kết quả phân tích GC-MS của nguồn nguyên liệu mỡ cá thì 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%. Theo nghiên cứu của Gerhard Knothe [20], chỉ số cetane của Methyl palmitate đạt đến 85,9 và của Methyl oleate là 56,55. Vì vậy kết quả chỉ số cetane của biodiesel B100 tính toán được trong nghiên cứu này hoàn toàn tương thích với thành phần ester của nó. Nếu tính cộng phần mol theo công thức được đề xuất trong nghiên cứu của L.F. Ramirez-Verduzco và cộng sự [22] thì giá trị thu được cũng tương tự. Với giá trị chỉ số cetane thu được chứng tỏ biodiesel từ mỡ cá thải là nhiên liệu rất tiềm năng để phối trộn vào diesel, đảm bảo khả năng tự bắt cháy của nhiên liệu, làm giảm chu kỳ cảm ứng, từ đó giảm phát thải NO_x, là một chỉ tiêu ô nhiễm quan trọng đối với động cơ diesel. Đối với giá trị điểm đông, từ nghiên cứu của Gerhard Knothe [20], giá trị điểm đông của Methyl palmitate và Methyl oleate là 30 và -20°C. Điều này cho thấy khi phối trộn nguồn biodiesel này vào diesel theo các tỷ lệ khác nhau thì không làm thay đổi đáng kể nhiệt độ điểm đông của diesel ban đầu. Ngoài ra,

nhiệt trị của biodiesel được tổng hợp từ mỡ cá thải là 9.218 kcal/kg, không thấp hơn quá nhiều so với diesel truyền thống (10.888 kcal/kg) cũng đảm bảo cho tính cháy tốt của nhiên liệu.

Đánh giá nhiên liệu sau khi phối trộn biodiesel vào diesel truyền thống

Bảng 4 tổng hợp các chỉ tiêu chất lượng của các mẫu phối trộn biodiesel từ mỡ cá thải vào diesel thương phẩm hiện hành thỏa mãn tiêu chuẩn Euro 3 theo các tỷ lệ thể tích biodiesel được trộn vào từ 2 đến 12% tt.

Bảng 4. Kết quả một số chỉ tiêu chất lượng của các mẫu phối trộn.

Tên chỉ tiêu	DO (B0)	B2	B4	B6	B8	B10	B12
% tt biodiesel	0	2	4	6	8	10	12
Khối lượng riêng ở 15°C, g/ml	0,8384	0,8387	0,8391	0,8401	0,8412	0,8421	0,8437
Độ nhớt động học ở 40°C, mm ² /s	2,753	2,758	2,793	2,831	2,876	2,912	3,104
Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg, max	259,1	243,83	242,06	237,06	232,06	225,83	225,83
Trị số cetane	50	50	51	51	52	53	53
Nhiệt độ cất tại 90% thể tích thu hồi, °C, max	330,9	328,6	329	330,1	332,3	333,2	333,2
Điểm chớp cháy cốc kín, °C, min	79	79	80	82	82	83	84
Hàm lượng nước, ppm, max	94,5	104,5	104,8	128,6	157,7	178,7	178,7
Điểm đông đặc, °C, max	-12	-12	-12	-12	-12	-12	-12
Nhiệt trị, kcal/kg	10.888	10.877	10.835	10.807	10.777	10.721	10.721

Đối với nhiên liệu cho động cơ diesel, khối lượng riêng và độ nhớt là các chỉ tiêu quan trọng liên quan đến quá trình phun nhiên liệu vào buồng cháy. Quá trình cháy trong động cơ diesel là quá trình cháy khuếch tán, diễn ra tốt và cháy hoàn toàn khi nhiên liệu được tán sương mịn khi phun vào buồng cháy, giúp cho sự bay hơi và khuếch tán thuận lợi. Mặc dù biodiesel tinh khiết B100 từ mỡ cá thải có giá trị các chỉ tiêu này khá cao (bảng 3) nhưng khi phối trộn với diesel thì vẫn đảm bảo nằm trong ngưỡng cho phép của nhiên liệu (bảng 2) dù tỷ lệ phối trộn đạt đến 12% thể tích.

Với các chỉ tiêu trực tiếp liên quan đến quá trình cháy như trị số cetane, việc phối trộn nhiên liệu biodiesel vào làm tăng giá trị này, tạo thuận lợi cho sự khởi động của động cơ, động cơ chạy êm và khí thải chứa ít thành phần độc hại hơn. Do biodiesel chứa thành phần là các alkyl ester của acid béo nên có nhiệt độ sôi cao dẫn đến khi phối trộn làm tăng giá trị nhiệt độ cất tại 90% thể tích chưng cất. Tuy nhiên khác với diesel, giá trị này không làm tăng khả năng cháy không hoàn toàn của nhiên liệu, vì đây là những thành phần dễ bị oxy hóa hơn các hydrocarbon thơm. Hơn nữa giá trị này vẫn trong phạm vi cho phép của tiêu chuẩn hiện hành. Việc pha biodiesel làm giảm nhiệt trị cháy của nhiên liệu vì trong nhiên liệu sinh học nói chung đều có thành phần nguyên tử oxy. Tuy nhiên với biodiesel từ mỡ cá thải thì sự giảm này không đáng kể do bản thân loại nhiên liệu này đã có nhiệt trị cháy tương đối cao.

Với các chỉ tiêu liên quan đến môi trường, đặc biệt là hàm lượng lưu huỳnh, hiển nhiên rằng việc phối trộn biodiesel vào diesel dầu mỏ làm giảm đáng kể giá trị này. Đây là một tiêu chí quan trọng cần xem xét khi sử dụng biodiesel, vì hàm lượng lưu huỳnh cao trong nhiên liệu gây ra rất nhiều tác hại nghiêm trọng, đặc biệt là sự hình thành các hạt ô nhiễm có kích thước nanomet đi sâu vào hệ hô hấp của con người, gây ra nhiều tác hại đối với sức khỏe [23].

Liên quan đến vấn đề lưu trữ nhiên liệu, rõ ràng khi phối trộn biodiesel vào diesel dầu mỏ, giá trị điểm chớp cháy đã tăng lên, đảm bảo tính an toàn trong tồn chứa nhiên liệu. Giá trị điểm đông đặc cũng được cải thiện, giúp cho việc lưu trữ và sử dụng biodiesel trong điều kiện nhiệt độ thấp được dễ dàng hơn.

Kết luận

Kết quả thu được từ nghiên cứu này cho thấy, 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. Nguồn nguyên liệu này cũng đặc trưng bởi giá trị hàm lượng acid béo tự do không quá cao nên hoàn toàn có thể áp dụng quy trình tổng hợp một giai đoạn bằng xúc tác kiềm, rẻ tiền, đơn giản nhưng cho hiệu suất chuyển hóa cao (87%).

Chất lượng biodiesel B100 từ nguyên liệu mỡ cá thải, cũng như chất lượng tất cả các mẫu biodiesel được phối trộn theo tỷ lệ thể tích khác nhau từ 2 đến 12% với dầu diesel truyền thống (tương ứng B2 đến B12) được đánh giá theo quy chuẩn và tiêu chuẩn Việt Nam cho kết quả hoàn toàn trong ngưỡng cho phép đối với mọi chỉ tiêu. Riêng với trị số cetane, biodiesel loại này cho giá trị rất cao, giúp cải thiện đáng kể quá trình cháy của nhiên liệu, giảm phát thải ô nhiễm môi trường. Hàm lượng lưu huỳnh trong biodiesel (B100) rất thấp nên cũng góp phần làm giảm đáng kể hàm lượng lưu huỳnh trong các mẫu phối trộn, từ đó đảm bảo tiêu chuẩn phát thải của động cơ, đặc biệt trong điều kiện Việt Nam khi hướng đến sử dụng bộ tiêu chuẩn phát thải EURO 5 thì tiêu chuẩn hàm lượng lưu huỳnh thấp là một chỉ tiêu cần đặc biệt lưu tâm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] U.S. Energy Information Administration (EIA), *The Monthly Energy Review*, 2019, <http://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/#renewable>.
- [2] 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/>.
- [3] REN21, *Renewables 2019 global status report, 2019*, ISBN 978-3-9818911-7-1, <https://marketresearch.biz/report/biodiesel-market/>.
- [4] T. Thamsiriroj, J.D. Murphy (2011), "A critical review of the applicability of biodiesel and grass biomethane as biofuels to satisfy both biofuel targets and sustainability criteria", *Applied Energy*, **88**(4), pp.1008-1019.
- [5] R. Estevez, L.A. Deblas, F.M.M. Bautista, D. Luna, C. Luna, J. Calero, A. Posadillo, A.A. Romero (2019), "Biodiesel at the crossroads: a critical review", *Catalysts*, **9**(12), DOI:10.3390/catal9121033.
- [6] M. Satyanarayana, C. Muraleedharan (2010), "Methyl ester production from

rubber seed oil using two-step pretreatment process", *International Journal of Green Energy*, **7**, pp.84-90.

- [7] Carlos Daniel Mandolesi de Araújo, Claudia Cristina de Andrade, Erika de Souza de Silva, Francisco Antonio Dupas (2013), "Biodiesel production from used cooking oil: a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **27**, pp.445-452.
- [8] J.F. Costa, M.F. Almeida, M.C.M. Alvim-Ferraz, J.M. Dias (2013), "Biodiesel production using oil from fish canning industry wastes", *Energy Conversion and Management*, **74**, pp.17-23.
- [9] Greena (2018), "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.greena.com/wp-content/uploads/2018/04/Greena-Platts-Geneva-2018.pdf>.
- [10] L.V. Boi, P.N. Lan, Y. Maeda (2011), "The current and perspective of biodiesel development in Vietnam", *International Workshop: "The establishment of Clean Technology for the Production of Biodiesel Fuel from Waste Fish Oil and others"*, July 20th and 21st 2011, Organization for Industry, University and Government, Osaka Prefecture University, Japan, pp.1-6.
- [11] <http://vanban.moet.gov.vn>.
- [12] ENERFISH, *Integrated Renewable Energy Solutions for Seafood Processing Stations*, Project number: 219008, 2009-2013.
- [13] Trần Kiều Oanh, Bùi Thị Bửu Huệ (2008), "Nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ mỡ cá basa", *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, **10**, tr.1-5.
- [14] Nguyễn Hồng Thanh, Nguyễn Trần Tú Nguyên, Nguyễn Thị Phương Thoa (2009), "Điều chế biodiesel từ mỡ cá basa bằng phương pháp hóa siêu âm", *Tạp chí Phát triển KH&CN*, **12**(3), tr.51-61.
- [15] Lê Thị Thanh Hương (2011), *Nghiên cứu tổng hợp biodiesel bằng phản ứng Ancol phân từ mỡ cá da trơn ở Đồng bằng sông Cửu Long trên xúc tác acid và bazơ: xúc tác đồng thể và dị thể, sử dụng vi sóng và sóng siêu âm*, Luận án Tiến sĩ kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh.
- [16] Vũ Ngọc Khiêm (2017), "Khảo sát đặc tính và điều chỉnh thời điểm phun nhiên liệu của động cơ diesel trên các máy nông nghiệp khi sử dụng nhiên liệu biodiesel từ mỡ cá basa", *Tạp chí Giao thông Vận tải*, **6**, tr.112-116.
- [17] Hồ Trung Phước (2019), *Nghiên cứu sử dụng dầu diesel sinh học từ mỡ cá da trơn cho động cơ của phương tiện khai thác thủy sản*, Luận án Tiến sĩ, Trường Đại học Nha Trang.
- [18] Z.J. Predojevic, B.D. Skrbic (2009), "Alkali-catalyzed production of biodiesel from waste frying oils", *J. Serb. Chem. Soc.*, **74**(8-9), DOI: 10.2298/JSC0909939P.
- [19] M.M. Azam, A. Waris, N.M. Nahar (2005), "Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India", *Biomass and Bioenergy*, **29**(4), pp.293-302.
- [20] Gerhard Knothe (2008), "“Designer” biodiesel: optimizing fatty ester composition to improve fuel properties", *Energy & Fuels*, **22**, pp.1358-1364.
- [21] J.A. Kinast (2003), *Production of biodiesels from multiple feedstocks and properties of biodiesels and biodiesel/diesel blends*, Report of National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-510-31460.
- [22] Luis Felipe Ramirez-Verduzco, Javier Esteban Rodriguez-Rodriguez, Alicia del Rayo Jaramillo-Jacob (2012), "Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition", *Fuel*, **91**(1), pp.102-111.
- [23] Anne Jaecker-Voirol, X. Montagne, P. Mirabel, T.X. Nguyen Thi (2006), "Modelling particle formation: a helpful tool to interpret measurement results", *Environment & Transport, Actes INRETS*, pp.321-331.