

KHẢO SÁT QUÁ TRÌNH RỬA KHÔ DẦU DIESEL SINH HỌC TỪ DẦU ĂN ĐÃ SỬ DỤNG

Phạm Duy Thanh*, Phan Ly Na, Nguyễn Thị Duyên

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm Tp.HCM

*Email: *pdthanh@cntp.edu.vn*

Ngày gửi bài: 25/4/2016; Ngày chấp nhận đăng: 12/6/2016

TÓM TẮT

Dầu diesel sinh học được điều chế từ dầu thực vật hay mỡ động vật, có thể được dùng để thay thế dầu diesel. Dầu diesel sinh học là nhiên liệu có khả năng phân hủy sinh học và ít gây ô nhiễm môi trường. Dầu ăn đã sử dụng là một nguyên liệu tiềm năng để sản xuất dầu diesel sinh học. Trong quá trình điều chế nhiên liệu này, sau phản ứng chuyển este, glyceryl được loại bỏ nhờ quá trình lắng, tuy nhiên nhiên liệu thô bao gồm nhiều tạp chất như methanol, xà phòng, glyceryl, chất xúc tác. Công nghệ truyền thống sử dụng nước để loại bỏ các chất này phương pháp rửa ướt, có nhược điểm tạo ra nhiều nước thải cần phải xử lý và sự tạo bọt trong quá trình rửa cũng là trở ngại lớn làm giảm hiệu suất. Nghiên cứu này sử dụng phương pháp rửa khô, không dùng nước. Các vật liệu dùng lọc dầu diesel sinh học được thử nghiệm bao gồm nhựa trao đổi cation, silicagel và dăm bào. Kết quả cho thấy nhựa trao đổi cation và dăm bào loại A có khả năng loại hoàn toàn xà phòng trong dầu thô ở các lưu tốc khảo sát. Vật liệu lọc silicagel có khả năng làm giảm lượng xà phòng từ 629 ppm xuống dưới 50 ppm ở lưu tốc là 2 BV/h. Tuy nhiên, sử dụng nhựa trao đổi cation sẽ làm tăng trị số axit trong dầu sau lọc. Các thông số của dầu sinh học diesel cũng được phân tích. Kết quả về các chỉ tiêu như độ nhớt động học, tro sulphate, lưu huỳnh, phopho đều đạt theo QCVN 01:2009 của Bộ Khoa học và Công nghệ.

Từ khóa: Dầu ăn đã sử dụng, diesel sinh học, nhiên liệu sinh học, nhựa trao đổi ion, rửa khô.

1. MỞ ĐẦU

Sử dụng dầu diesel là một trong những nguyên nhân chính gây phát thải khí ô nhiễm NO_x, SO_x, CO và các hợp chất hữu cơ bay hơi. Những chất ô nhiễm này không những tác động xấu đến môi trường mà còn có những ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người. Biodiesel (BD) là nhiên liệu có khả năng thay thế dầu diesel. BD được sản xuất từ mỡ động vật hoặc dầu thực vật, có khả năng phân hủy sinh học, không độc, không chứa lưu huỳnh và các hợp chất thơm. Sử dụng BD ít phát thải chất ô nhiễm hơn so với dầu diesel và góp phần bảo vệ môi trường.

Trong quá trình sản xuất BD, rửa nhiên liệu sinh học là công đoạn quan trọng, ảnh hưởng lớn đến chất lượng của nhiên liệu thành phẩm. Mục đích của quá trình rửa BD nhằm loại bỏ các tạp chất bao gồm methanol, glycerin, chất xúc tác và xà phòng trong dầu thô. Trong sản xuất công nghiệp, nước thường được dùng để thực hiện quá trình rửa nhiên liệu. Ở phương pháp này, nước được cho vào dầu thô, các tạp chất sẽ hòa tan trong pha nước và lắng xuống đáy, BD sau đó được thu và chuyển sang công đoạn sấy khô và đánh bóng trước khi lưu trữ hoặc sử dụng.

Sử dụng phương pháp rửa nước có một số trở ngại như sử dụng nhiều nước, nước sau khi rửa chứa hàm lượng chất ô nhiễm cao cần phải xử lý trước khi thải ra môi trường. Bên cạnh đó, khi dùng phương pháp rửa nước sẽ làm giảm hiệu suất tạo BD. Ngoài ra, quá trình rửa này mất nhiều thời gian, sử dụng nhiều năng lượng và làm tăng chi phí sản xuất.

Đề tài này khảo sát quá trình rửa BD thô không sử dụng nước. Các vật liệu rửa khô được khảo sát trong nghiên cứu bao gồm dăm bào, nhựa cation và silicagel. Hiệu quả loại bỏ xà phòng của từng vật liệu lọc được đo đạc. Các chỉ tiêu của diesel sinh học như nhiệt lượng, độ nhớt động học, tro sulphate, lưu huỳnh, phopho, trị số axit cũng được phân tích trong nghiên cứu này.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

- Dầu ăn đã sử dụng: Dầu ăn đã sử dụng được lấy từ nhà hàng Venus, P. Tây Thạnh, Q. Tân Phú, Tp. HCM.
- Nhiên liệu diesel sinh học: Dầu diesel sinh học được điều chế từ phản ứng chuyển este giữa dầu thải với methanol và sử dụng chất xúc tác là NaOH [1- 4].



a. Dầu ăn đã sử dụng



b. Biodiesel và glyceryl



c. Biodiesel thô

Hình 1. Glyceryl và dầu sinh học diesel thô.

- Vật liệu lọc: Bốn loại vật liệu lọc được sử dụng trong đề tài này bao gồm hai loại dăm bào, silicagel và nhựa trao đổi cation H.

Dăm bào được lấy từ Công ty Cổ phần Thương mại sản xuất Nam Hoa, 71/4A Hiệp Thành 13, P. Hiệp Thành, Quận 12, Tp.HCM. Hai loại dăm bào được sử dụng trong thí nghiệm: Loại A và B được lấy từ các công đoạn khác nhau trong quá trình sản xuất bàn ghế, giường và tủ gỗ. Dăm bào loại A mỏng hơn dăm bào loại B. Chiều dày của dăm bào A dao động trong khoảng từ 0,02 – 0,5 mm, dăm bào B có chiều dày dao động trong khoảng 0,5 – 1,0 mm.

Nhựa trao đổi cation và silicagel từ công ty TNHH Sản xuất – Thương mại Lê Hà Việt, 19/4 Lam Sơn, P5, Q.Phú Nhuận, Tp.HCM.



a. Dăm bào loại A



b. Dăm bào loại B



c. Silicagel



d. Nhựa cation gốc H

Hình 2. Vật liệu lọc.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phân tích các thông số [5,6,7]

Xác định nhiệt lượng theo phương pháp ASTM D240 – 14.

Xác định độ nhớt động học tại 40°C theo phương pháp ASTM D 445 – 12.

Xác định tro sulphate theo phương pháp ASTM D 874 – 13a.

Xác định lưu huỳnh theo phương pháp ASTM D 4294 -10.

Xác định phospho theo phương pháp ASTM D 5185 – 13e.

Xác định xà phòng theo phương pháp chuẩn độ bằng HCl 0,01N với chỉ thị bromophenol.

Xác định trị số axit theo phương pháp chuẩn độ bằng dung dịch KOH 0.1N với chỉ thị phenolphthalein.

Các chỉ tiêu nhiệt lượng, độ nhớt động học, tro sulphate, lưu huỳnh, phospho được phân tích tại Trung tâm kỹ thuật tiêu chuẩn đo lường chất lượng 3, 49 Pasteur, Q.1, Tp.HCM.

Thông số trị số axit và hàm lượng xà phòng được phân tích tại Trung tâm Thí nghiệm Thực hành, trường ĐH Công nghiệp Thực phẩm Tp.HCM.

2.2.2. Mô hình thí nghiệm

a) Mô tả mô hình:

Mô hình gồm các cột lọc, mỗi cột có đường kính 90 mm và chiều cao là 900 mm, được làm bằng ống nhựa PVC. Thể tích làm việc của mỗi cột là 5,5 lít. Thể tích vật liệu lọc trong mỗi cột bằng nhau, có giá trị là 0,5 lít và chiếm 9% thể tích cột lọc.

Phía trên của cột lọc là một ống đầu vào và một ống chống tràn. Bơm tuần hoàn hiệu LIFETECH – AP 3500, công suất 60 W được sử dụng đảm bảo lượng dầu luôn đầy trong cột, giữ áp ổn định. Van lấy mẫu đặt ở đáy cột lọc, van này cho phép điều chỉnh lưu tốc dòng chảy tùy vào mỗi thí nghiệm, Hình 3.

b) Các mức lưu tốc khảo sát

Lưu tốc là tốc độ dòng chảy qua thể tích vật liệu lọc trong một đơn vị thời gian, có đơn vị BV/h (bed volume/hour). Trong thí nghiệm này, thể tích của mỗi vật liệu lọc (BV) được chọn là 0,5 lít. Các mức lưu tốc khảo sát bao gồm 2,5; 2 ; 1 ; 0,5 và 0,1 (BV/h). Một cách chi tiết, ở mức lưu tốc 2,5 BV/h, thì sau một giờ lượng dầu biodiesel chảy qua cột lọc là 1,25 lít.



a. Biodiesel thô



b. Mô hình thí nghiệm

Hình 3. Mô hình thí nghiệm.

Thí nghiệm được thực hiện theo chiều giảm dần lưu lượng từ cao nhất (2,5BV/h) xuống lưu lượng thấp nhất (0,1 BV/h). Trước khi lấy mẫu phân tích, 5 lít dầu thô sẽ cho chảy qua mỗi cột lọc và không sử dụng để đảm bảo sự ổn định của vật liệu lọc.

Đặc điểm dầu thô thử nghiệm: Toàn bộ lượng dầu sinh học trong các thí nghiệm là sản phẩm của cùng một mẻ phản ứng. Lượng xà phòng trong dầu thô có giá trị là 629 ppm.

Xử lý số liệu: Số liệu được xử lý bằng bảng tính Microsoft Excel Office 2007 và Statgraphics XV, version 15.1.02.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khả năng loại xà phòng trong dầu diesel sinh học

Lượng xà phòng trong diesel sinh học thô dao động trong khoảng 600-1200 ppm [8]. Lượng xà phòng có giá trị dưới 50 ppm sẽ đạt quy định của ASTM [8,11]. So với giá trị này, lượng xà phòng trong mẫu dầu thô thử nghiệm (629 ppm) cao gấp 12,6 lần.

Để loại bỏ xà phòng trong BD, các vật liệu lọc silicagel, dăm bảo và nhựa trao đổi cation đã được dùng để thí nghiệm. Kết quả loại xà phòng của các loại vật liệu được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Lượng xà phòng trong nhiên liệu sau lọc ở các lưu tốc (ppm).

	Lưu tốc (BV/h)	Mẫu	2.5	2.0	1.0	0.5	0.1
Vật liệu	Silicagel	629,33±18,48	51,20±3,20	40,53±1,85	21,33±1,85	18,13±1,85	0,00±0,00
	Dăm bảo A	629,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Dăm bảo B	629,33±18,48	309,33±62,41	204,80±17,82	169,60±20,98	87,47±32,05	33,07±24,02
	Nhựa cation	629,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

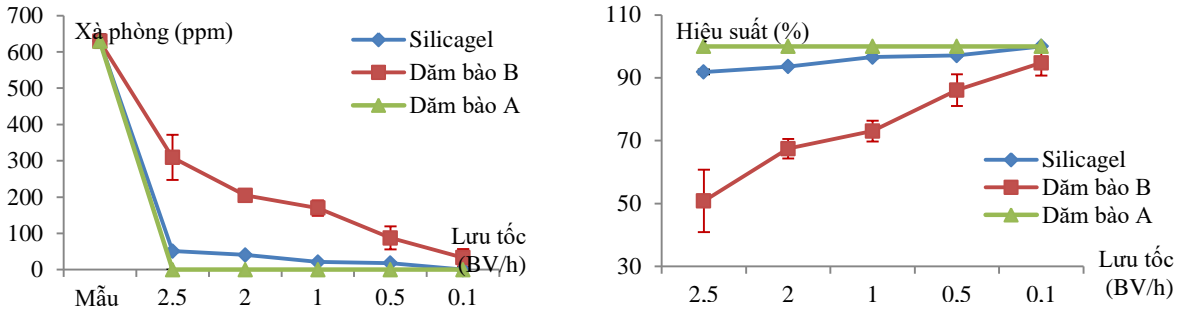
Kết quả cho thấy, với hai loại vật liệu dăm bảo A và nhựa cation H, hiệu suất loại bỏ xà phòng trong nhiên liệu là 100% ở tất cả các mức lưu tốc. Khi thử nghiệm với silicagel, ở mức lưu tốc lớn nhất 2,5 BV/h lượng xà phòng trong nhiên liệu sau lọc là 51,20 ppm, giá trị này giảm dần khi lưu tốc giảm. Ở mức lưu tốc thấp nhất (0,1 BV/h), xà phòng được loại bỏ hoàn toàn.

Cơ chế loại bỏ xà phòng của silicagel và dăm bảo là do quá trình lọc và hấp phụ [7]. Silicagel và các vật liệu lignocellulose như dăm bảo có cấu trúc nhiều lỗ xốp. Khả năng lọc biodiesel của dăm bảo cũng đã được một số tác giả khảo sát. Với dầu thô có lượng xà phòng là 2000 ppm và methanol chiếm 4%, 1 gam dăm bảo có thể lọc được 14,9 gam dầu diesel sinh học [9].

Trong nghiên cứu này, khả năng loại bỏ xà phòng của dăm bảo B thấp hơn dăm bảo A. Đối với dăm bảo B, ở lưu tốc 0,1 BV/h, lượng xà phòng trong nhiên liệu là 33,07 ppm. Với các mức lưu tốc còn lại, lượng xà phòng sau lọc đều cao hơn (50 ppm) so với quy định của ASTM. Sự khác nhau về hiệu suất khử xà phòng của hai loại dăm bảo này có thể do sự khác nhau về cấu trúc lỗ xốp, hệ thống các mao quản của từng loại dăm bảo.

Các vật liệu hấp phụ như silicagel, magnesium silicate (magnesol) cũng đã được một số tác giả thử nghiệm để khảo sát khả năng loại bỏ xà phòng, methanol và glycerin trong dầu diesel sinh học. Khi thêm 1% magnesol vào dầu thô và khuấy liên tục trong 10 phút, lượng xà phòng trong

2 mẫu ban đầu 909 ppm, 1204 ppm giảm xuống theo thứ tự là 250 ppm và 340 ppm. Hiệu suất khử xà phòng tương ứng đạt 72,49% và 72,58% [10]. Trong nghiên cứu này, khả năng loại xà phòng của silicagel ở mức lưu tốc cao nhất (2,5 BV/h) vẫn có kết quả tốt, đạt hiệu suất là 91,85%.

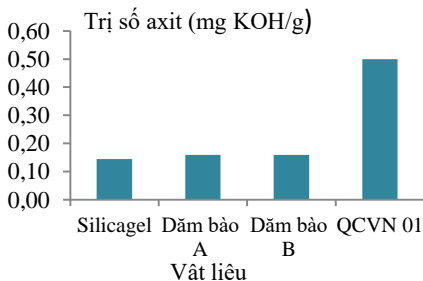


Hình 4.a. Biến động lượng xà phòng theo lưu tốc. Hình 4.b. Hiệu suất loại bỏ xà phòng của các vật liệu.

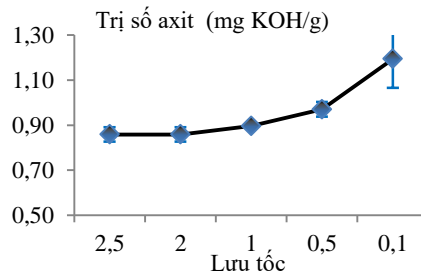
Khác với các vật liệu lọc dấm bảo và silicagel, sự khử xà phòng trong dầu thô của nhựa cation chủ yếu do quá trình trao đổi cation. Ion H trong nhựa sẽ trao đổi với ion Na hay K của xà phòng trong dầu diesel sinh học. Ion Na và K được hạt nhựa giữ lại đồng thời giải phóng ion H vào trong dầu. Kết quả nghiên cứu về nhựa cation hiệu Puro-lite và Rohm & Haas cho thấy trị số axit của nhiên liệu sau lọc tăng [7]. Trong nghiên cứu này, mặc dù hiệu suất khử xà phòng của nhựa cation loại 225 H đều đạt 100% ở các mức lưu tốc, tuy nhiên trị số axit trong nhiên liệu sau lọc thay đổi theo từng lưu tốc.

Trị số axit là số mg KOH cần thiết để trung hòa lượng acid béo tự do có trong 1 gam BD. Axit béo tự do còn có thể hình thành từ sự phân hủy của BD, sự oxy hóa BD trong quá trình lưu trữ dưới tác động của nhiệt độ và ánh sáng. Các axit béo này có thể dẫn đến sự hình thành cặn trong dầu và là tác nhân ăn mòn động cơ. Theo QCVN 01:2009, giá trị tối đa cho phép là 0,50 mg KOH/g. Nghiên cứu của Rice, Frohlich, Leonard và Korbitz (1997) cho thấy trị số axit của BD từ dầu ăn đã sử dụng của 22 mẻ thí nghiệm dao động trong khoảng từ 0,11 đến 0,35 mg KOH/g và có giá trị trung bình là 0,28 mg KOH/g. Trong khi đó trị số axit của BD khi dùng mỡ bò làm nguyên liệu trong 4 mẻ thử nghiệm có giá trị lần lượt là 0,061, 0,062, 0,112 và 0,51 mg KOH/g [4]. Ở cứu này trị số axit trung bình của BD là 0,16 mg KOH/g, giá trị này thay đổi khi thay đổi lưu tốc trong quá trình rửa khô BD bằng nhựa trao đổi cation.

Kết quả phân tích trị số axit của dầu sinh học được trình bày trong Hình 5.b. Trị số axit trong thí nghiệm giảm dần khi tăng lưu tốc. Ở mức lưu tốc 0,1 BV/h, trị số axit là 1,19 mg KOH/g; khi lưu tốc là 2,5 BV/h, trị số axit là 0,85 mg KOH/g. Đối với các loại vật liệu silicagel và dấm bảo A, B trị số axit của nhiên liệu sau lọc có giá trị tương ứng là 0,15; 0,16 và 0,16 mg KOH/g ở tất cả các mức lưu tốc (Bảng 4).



Hình 5.a. Trị số axit của nhiên liệu sau lọc.



Hình 5.b. Trị số axit của nhiên liệu sau lọc bằng cation.

3.2. Kết quả phân tích các chỉ tiêu biodiesel sau lọc

Như đã đề cập (mục 2.2.1), để tìm hiểu sự phù hợp của nhiên liệu diesel sinh học đối với quy định hiện hành của Việt Nam, các chỉ tiêu nhiệt lượng, độ nhớt động học, tro sulphate, lưu huỳnh, phospho đã được phân tích. Các thông số này được phân tích tại Trung tâm kỹ thuật tiêu chuẩn đo lường chất lượng 3, 49 Pasteur, Q.1, Tp.HCM. Kết quả của các chỉ tiêu được trình bày trong Bảng 4.

Bảng 4. Kết quả phân tích một số chỉ tiêu dầu biodiesel sau lọc.

STT	Tên chỉ tiêu	Biodiesel	QCVN 1: 2009/BKHCN	Ghi chú
1	Nhiệt lượng (MJ/kg)	39,59	- (*)	Không quy định
2	Hàm lượng tro sun phát (%)	KPH	0,020	
3	Hàm lượng phốt pho (mg/kg)	KPH	0,001	
4	Độ nhớt động học ở 40°C (mm ² /s)	4,9	1,9 – 6,0	
5	Hàm lượng lưu huỳnh (mg/kg)	0,01	0,05	
6	Trị số axit (mg KOH/g)	0,15	0,50	Silicagel
		0,16	0,50	Dấm bào A
		0,16	0,50	Dấm bào B

Nhiệt lượng của nhiên liệu là một thông số quan trọng. Nhiệt lượng của BD học thích hợp để sử dụng động cơ diesel. Nhiệt lượng của diesel khoáng là 45,62 – 46,48 MJ/kg, và của BD được điều chế từ dầu thải là 42,65 MJ/kg [10]. Trong đề tài này, giá trị nhiệt lượng biodiesel của là 39,59 MJ/kg, thấp hơn so với diesel khoáng.

Độ nhớt của nhiên liệu ảnh hưởng đến khả năng phun trộn nhiên liệu vào buồng đốt. Độ nhớt cũng ảnh hưởng lớn tới sự cháy của nhiên liệu. Dầu diesel khoáng có độ nhớt dao động trong khoảng 1,9 – 4,1 mm²/s, trong khi đó BD điều chế từ dầu ăn đã sử dụng có độ nhớt là 5,3 mm²/s [11]. Theo QCVN 1: 2009, độ nhớt động học tại 40°C của nhiên liệu diesel sinh học gốc là 1,9 – 6,0 mm²/s. Kết quả của nghiên cứu này cho thấy độ nhớt của nhiên liệu sinh học là 4,9mm²/s, cao hơn độ nhớt của diesel khoáng nhưng đạt tiêu chuẩn Việt Nam về nhiên liệu sinh học.

Trị số axit trong nhiên liệu đối với các trường hợp sử dụng vật liệu lọc silicagel và dấm bào có giá trị tương ứng là 0,15 và 0,16 mg KOH/g, đạt theo quy định QCVN 01:2009 của Bộ Khoa học và Công nghệ. Các chỉ tiêu về hàm lượng tro sun phát, phốt pho và hàm lượng lưu huỳnh của diesel sinh học trong nghiên cứu này đều đạt tiêu chuẩn của Việt Nam.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã thực hiện khảo sát hiệu quả của quá trình rửa khô BD được điều chế từ dầu ăn đã sử dụng. Các vật liệu lọc được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm hai loại dấm bào, silicagel và nhựa trao đổi cation gốc H. Loại dấm bào dày 0,02–0,5 mm và nhựa cation H có hiệu suất loại bỏ xà phòng trong diesel sinh học cao hơn silicagel. Tuy nhiên, khi sử dụng vật liệu rửa khô là nhựa cation sẽ làm tăng trị số axit của nhiên liệu. Các chỉ tiêu của dầu diesel sinh

học sau quá trình rửa khô như độ nhớt động học, tro sulphate, lưu huỳnh và phopho đều đạt theo QCVN 01:2009 của Bộ Khoa học và Công nghệ.

Hướng tiếp theo, chúng tôi sẽ tiến hành nghiên cứu tìm ra thời gian cần thiết phải thay mới vật liệu lọc đảm bảo khi rửa khô, nghiên cứu tìm mức lưu tốc phù hợp đối với nhựa cation, hiệu quả khử xạ phòng trong dầu diesel sinh học khi kết hợp các vật liệu lọc đồng thời xây dựng quy trình rửa khô dầu diesel sinh học.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hall M., và cs. (2008), Producing biodiesel for municipal vehicle fleets from recycled cooking oil, Center for bioenergy and Bioproducts, Natural Resources Management and Development Institute, and Alabama Cooperative Extension System. Auburn University.
2. Phạm Thị Trân Châu và cs., (1997), Thực hành hóa sinh học, NXB Giáo Dục.
3. Wall J., và cs., (2011), Soap and glycerin removal from biodiesel using waterless process, American society of Agricultural and biological Engineers., Vol. 54 (2): 535 – 541.
4. Rice B. và cs., (1997), Biodiesel production based on Waste cooking oil: Promotion of the establishment of an Industry in Ireland, Agriculture and Food Development Authority, TEAGASC, Ireland.
5. Chetri B. A., và cs., (2008), Waste cooking oil as an alternate feedstock for biodiesel production, Energies.
6. ElSolh M. E. N., (2011), The manufacture of biodiesel form the used vegetable oil, Faculty of Engineering, Kassel and Cairo University.
7. Wall J., (2009), Comparison of method for the purification of biodiesel, University of Idaho.
8. Lamers Anton (2010), The characterization of biodiesel wash water and the potential for microbial remediation. University of Guelph, Ontario, Canada.
9. Gupta Swati, (2014), Wet and dry washing purification method for biodiesel, ICARI, India.
10. Patil D. P., và cs., (2012), Biodiesel production from waste cooking oil using sulfuric acid and microwave irradiation process, Journal of environmental protection. Scientific Research.
11. Parker K. S., (2012), The small scale biodiesel test manual, Dickinson College.

ABSTRACT

THE CHARACTERIZATION OF BIODIESEL PRODUCED FROM USED COOKING OIL USING WATERLESS PROCESSES

Phạm Duy Thanh*, Phan Ly Na, Nguyễn Thị Duyên

Ho Chi Minh city University of Food Industry

*Email: *pdthanh@cntp.edu.vn*

Biodiesel is a fuel produced from plant oils or animal fats that can be substituted for petroleum diesel in many internal combustion engines. Biodiesel is biodegradable, cleaner burning alternative. Used cooking oil has significant potential as the raw material for biodiesel production. After glycerol separation, the obtained biodiesel contains impurities which may cause reduction in engine life time. Impurities which exist in raw biodiesel include: methanol, soap, glycerol and catalyst. Traditionally, all of these impurities are removed from the biodiesel by water washing. Water washing has several disadvantages, such as producing large amounts of waste water that requires treatment and causing plant operational problems such as emulsion formation. The objective of this study was to investigate the use of ion exchange resins, silicagel and sawdust to purify raw biodiesel without using water. It was found that complete soap removal was attained at each test point in biodiesel after dry washing with ion exchange resins and sawdust A. Silicagel can reduce soap levels from 629 ppm to below 50 ppm at a flow rate of 2 BV/h. Purification with the ion exchange resin caused the acid value of the purified biodiesel to increase. The analysis of biofuel properties was also conducted. Results indicate that the values of viscosity, acid value, phosphorus content and sulfur content were met the national technical regulation on biofuels.

Keywords: Used cooking oil, biodiesel, biofuel, ion exchange resin, dry wash.