

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA**

**TRẦN THỊ HỒNG**

**NGHIÊN CỨU SẢN XUẤT DẦU GÓC SINH HỌC TỪ PHỤ PHẨM MỠ  
CÁ TRA, SỬ DỤNG KỸ THUẬT CAVITATION**

Ngành: Công Nghệ Hóa Dầu và Lọc Dầu  
Mã số ngành: 62527510

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ**

**TP. HỒ CHÍ MINH - NĂM 2022**

Công trình được hoàn thành tại **Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM**

Người hướng dẫn 1 PGS.TS. PHAN MINH TÂN

Người hướng dẫn 2: PGS.TS. HUỖNH QUYỀN

Phản biện độc lập:

Phản biện độc lập:

Phản biện:

Phản biện:

Phản biện:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án họp tại

.....

.....

vào lúc .....giờ ..... phút, ngày ..... tháng .....năm .....

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- Thư viện Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM
- Thư viện Đại học Quốc gia Tp.HCM
- Thư viện Khoa học Tổng hợp Tp.HCM

## DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

### Tạp chí quốc tế thuộc danh mục SCOPUS

1. Thi Hong Tran, Vinh Phuoc Truong and Minh Tan Phan, "Preparation bio-Lubricant from catfish fat," *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 13, no. 24, pp. 9707-9714, 2018.
2. Thi Hong Tran, Minh Tien Nguyen, Do Quy-Diem , Kim Trung Nguyen, Thi Kim Thoa Dao, MinhTan Phan, "Green Chemistry for the Preparation of Bio-Based Oil from Catfish Fat Using a Cavitation System," *Rasayan J. Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 2058-2064, 2019.
3. Thi Hong Tran, Minh Tien Nguyen, Quy-Diem Do, Thanh Nhan Cao, Minh Tan Phan, "Applying cavitation technique to optimize the synthesis of catfish epoxide oil, a biological compound with high chemical activity," *Rasayan J. Chem.*, vol. 14, no. 1, pp. 193-204, 2021.
4. Thi Hong Tran, Minh Tien Nguyen, Thanh Nhan Cao , Thi Thanh Nguyen Nguyen, Van Huong Pham , Thi Van Anh Nguyen, Phuong Linh Le , The Thong Tran, Minh Tan Phan, "Synthesis bio-based oil from catfish fat, blending bio-lubricant", *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 16, no. 8, pp. 837-844, 2021.

### Tạp chí quốc tế thuộc danh mục SCIE

1. Thi Hong Tran, Quyen Huynh and Minh Tan Phan, "Synthesis of biological base oils by a green process", *Green Processing and Synthesis*, vol.11, no.1, pp. 84–95, 2022.
2. Thi Hong Tran, Quy Diem-Do, Quyen Huynh and Minh Tan Phan , "A green approach in the biological base oil", *Green Processing and Synthesis*, vol. 11, no.2, pp. 604–616, 2022.



# MỞ ĐẦU

## I. Sự cần thiết, ý nghĩa khoa học và thực tiễn

Sản lượng thu hoạch cá tra năm 2021 đạt 1,525 triệu tấn và chế biến xuất khẩu thịt cá tra thu về hơn 1,5 tỷ đô la Mỹ. Dự báo ngành nuôi và chế biến cá tra xuất khẩu sẽ tăng trưởng mạnh trong thời gian tới. Từ cá tra nguyên liệu, sau khi chế biến sẽ có khoảng 30%(kl) phụ phẩm trong đó chủ yếu là mỡ cá. Như vậy hàng năm Việt Nam có một nguồn mỡ cá tra khoảng 400 nghìn tấn. Xử lý và tận dụng lượng mỡ cá này một cách hiệu quả mang lại lợi ích gia tăng đang là vấn đề chưa có đáp án thỏa đáng trong nhiều năm qua.

Nhằm góp phần giải quyết bài toán trên, luận án này đề xuất hướng nghiên cứu công nghệ sản xuất dầu gốc sinh học từ mỡ cá tra.

Do thành phần chính của mỡ cá tra là các chuỗi mạch este của triglyxerit nên mỡ cá tra có độ nhớt cao và các tính chất hóa lý tương tự các loại dầu gốc khoáng đang sử dụng để pha chế dầu nhờn. Vì vậy hướng nghiên cứu này không chỉ có ý nghĩa về mặt khoa học mà còn có tính khả thi cao. Mặt khác, từ một phụ phẩm của quá trình chế biến cá tra có nguy cơ gây ô nhiễm môi trường mà sau khi áp dụng công nghệ sản xuất thích hợp sẽ tạo ra sản phẩm dầu gốc sinh học thân thiện với môi trường, có giá trị kinh tế cao được xem như đóng góp có ý nghĩa trong phát triển kinh tế xanh đối với lĩnh vực nuôi trồng thủy sản ở nước ta.

Trong luận án này, toàn bộ các quá trình xử lý vật lý và chuyển hóa hóa học mỡ cá tra đều ứng dụng kỹ thuật cavitation. Kỹ thuật cavitation được xem là kỹ thuật hóa học xanh do có thể rút ngắn thời gian phản ứng rất đáng kể, đồng thời tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp và lượng hóa chất sử dụng thấp. Như vậy, khi ứng dụng kỹ thuật cavitation không chỉ tiết kiệm năng lượng, tiết kiệm hóa chất mà còn ngăn ngừa một số chuyển hóa phụ. Hay nói cách khác, ứng dụng kỹ thuật xanh thân thiện với môi trường tạo ra sản phẩm xanh từ phụ phẩm trong quá trình sản xuất nông nghiệp có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

## **II. Mục tiêu nghiên cứu**

Mục tiêu của luận án là xây dựng quy trình công nghệ xử lý tinh chế và chuyển hóa hóa học mỡ cá tra thành dầu gốc sinh học trên cơ sở ứng dụng kỹ thuật cavitation.

## **III. Nội dung nghiên cứu**

1. Thiết kế và chế tạo hệ thống thiết bị cavitation sử dụng trong công nghệ xử lý tinh chế và chuyển hóa hóa học mỡ cá tra thành dầu gốc sinh học.
2. Nghiên cứu các quá trình xử lý để tinh chế mỡ cá tra như tách các tạp chất háo nước, nhựa, tách sáp...bằng kỹ thuật cavitation (có so sánh với phương pháp cổ điển)
3. Nghiên cứu quá trình chuyển hóa hóa học mỡ cá tra bao gồm quá trình epoxy hóa nối đôi và mở vòng epoxy với các tác nhân khác nhau bằng kỹ thuật cavitation (có so sánh với phương pháp cổ điển)
4. Sử dụng dầu gốc sinh học sản xuất từ mỡ cá tra pha chế dầu nhờn sinh học trên cơ sở phối trộn với dầu gốc khoáng và phụ gia. Khảo sát các tính chất của các hỗn hợp pha chế dầu nhờn sinh học từ đó xác định tỉ lệ thành phần pha chế thích hợp nhất.

## **IV. Tính mới của luận án**

1. Luận án đã sử dụng mỡ cá tra làm nguyên liệu sản xuất dầu nhờn sinh học. Đây là một hướng đi hoàn toàn mới, mở ra khả năng sản xuất dầu nhờn sinh học với số lượng lớn không chỉ đáp ứng nhu cầu trong nước mà còn có thể xuất khẩu. Đã có nhiều công trình nghiên cứu về công nghệ sản xuất biodiesel từ mỡ cá tra và các kết quả nghiên cứu đã áp dụng trong sản xuất thực tế. Tuy nhiên do mỡ cá tra có giá thành tương đối cao, (khoảng 12.000 – 14.000 VND/kg) do vậy hướng đi này gặp trở ngại về khía cạnh kinh tế. Do vậy sử dụng mỡ cá tra sản xuất dầu nhờn sinh học sẽ mang lại hiệu quả kinh tế, tạo ra giá trị gia tăng cho ngành nuôi trồng và chế biến cá tra ở nước ta.

2. Luận án đã xây dựng quy trình công nghệ sản xuất dầu gốc sinh học từ mỡ cá tra gồm 2 công đoạn chính là xử lý, tinh chế và chuyển hóa hóa học. Bước đầu đã xác định được các thông số ảnh hưởng đến hiệu suất các quá trình như nhiệt độ, lượng tác chất phản ứng sử dụng, thời gian... thích hợp đạt được hiệu suất quá trình cao nhất và các tính chất của sản phẩm thu được đáp ứng yêu cầu sử dụng làm dầu gốc sinh học, pha chế dầu nhờn sinh học.

3. Luận án đã ứng dụng kỹ thuật cavitation trong công nghệ sản xuất dầu gốc sinh học từ mỡ cá tra. Các kết quả thu được thêm một lần nữa cho thấy sự ưu việt của kỹ thuật cavitation như giảm đáng kể thời gian phản ứng, giảm tiêu hao hóa chất, giảm nhiệt độ phản ứng nhưng vẫn đạt hiệu suất quá trình cao và đặc biệt sản phẩm dầu gốc sinh học thu được có độ đồng nhất về thành phần hóa học cao, độ bền oxy hóa được tăng cường, độ nhớt, chỉ số độ nhớt cao... và đã đáp ứng được theo tiêu chuẩn chất lượng của dầu gốc khoáng.

4. Luận án đã tạo ra dầu nhờn sinh học từ mỡ cá tra bằng cách phối trộn dầu gốc sinh học sản xuất từ mỡ cá tra với dầu gốc khoáng và phụ gia với tỉ lệ các hợp phần thích hợp. Dầu nhờn sinh học từ mỡ cá tra có các tính chất cơ bản như độ nhớt, chỉ số độ nhớt, nhiệt độ đông đặc, độ bền oxy hóa ... đã đáp ứng theo tiêu chuẩn TCVN đối với sản phẩm dầu nhờn khoáng.

### ***Bố cục của luận án:***

Mở đầu

Chương 1: Tổng quan

Chương 2: Phương pháp nghiên cứu

Chương 3: Kết quả và bàn luận

Kết luận và kiến nghị

Danh mục công trình đã công bố

Tài liệu tham khảo

Phụ lục

# CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN

## 1.1 Các phương pháp sản xuất dầu gốc sinh học từ dầu thực vật

### 1.1.1 *Quá trình xử lý, tinh chế*

Dầu thực vật được lọc tách các tạp chất cơ học, loại bỏ các tạp chất háo nước, nhựa, tách sáp, trung hòa, tẩy màu, mùi và làm khan. Sau đó có thể pha chế thêm với các loại phụ gia và sản phẩm được sử dụng trực tiếp như là dầu nhờn thành phẩm mà không cần phải qua các giai đoạn phản ứng chuyển đổi.

### 1.1.2 *Quá trình chuyển hóa hóa học*

Cấu trúc hóa học cơ bản của dầu thực vật là các chuỗi mạch este của triglyxerit với các mạch R dài chứa các liên kết đôi của các nguyên tử cacbon đã làm cho dầu mỡ có độ bền oxy hóa bị giới hạn. Vì lý do này, nhiều phương pháp điều chỉnh cấu trúc của dầu thực vật đã được đề xuất. Có 3 vị trí cơ bản của mạch triglyxerit mà các phản ứng có thể diễn ra dễ dàng, đó là các nhóm chức este, các  $\beta$ -hiđro và liên kết đôi của cacbon với cacbon. Một số phương pháp thường được sử dụng để cải thiện độ bền oxy hóa cho dầu thực vật bao gồm phương pháp hydro hóa chọn lọc, phương pháp ozon hóa cắt mạch, phương pháp este hóa cắt mạch và phương pháp epoxy hóa các liên kết đôi của các nguyên tử cacbon và mở vòng epoxy với các tác nhân ái nhân. Phương pháp epoxy hóa và mở vòng epoxy có ưu điểm là đơn giản, kinh tế, độ bền oxy hóa và khả năng làm việc tại nhiệt độ thấp của sản phẩm được tăng cường rõ rệt. Hơn nữa, các sản phẩm thu nhận từ quá trình còn được gọi là các hợp chất dễ phân hủy sinh học. Bên cạnh đó, các nguyên liệu, hóa chất và xúc tác dùng trong các phản ứng là các hóa chất thông dụng do đó khả năng áp dụng ở quy mô công nghiệp cao.

## 1.2 Kỹ thuật cavitation

### 1.2.1 *Phản ứng hóa học xảy ra trong thiết bị cavitation*

Sự chuyển hóa của phản ứng hóa học trong hệ thống thiết bị cavitation được định nghĩa bằng sự thay đổi của các bong bóng hơi. Trong suốt thời gian tồn tại, bong bóng tăng dần kích thước do lượng khí thẩm thấu vào nhiều hơn dẫn đến diện tích bề mặt tăng dần đồng thời áp suất bên ngoài giảm. Độ lớn của bong bóng có



thể tăng từ 3 đến 400 lần tùy thuộc vào kích thước ban đầu của bong bóng. Khi bong bóng di chuyển đến vùng chênh áp lớn, bong bóng sẽ vỡ và tạo ra một vùng áp suất cao và nhiệt độ cao cục bộ lên đến (1000 – 2000bar) và (4000 – 6000K). Điều này được lý giải bởi vì khí và hơi trong bong bóng được nén đoạn nhiệt sinh ra lượng nhiệt lớn và làm tăng tức thời nhiệt độ chất lỏng xung quanh, tạo ra một vùng nóng cục bộ. Mặc dù nhiệt độ của vùng này rất cao, nhưng diện tích của vùng khá nhỏ nên nhiệt cũng được phân tán rất nhanh. Tốc độ gia nhiệt và làm nguội trong vùng cavitation được ước tính lên đến 1 tỷ°C/giây. Do đó, tại bất cứ thời điểm nào, nhiệt độ toàn cục của chất lỏng luôn bằng nhiệt độ của môi trường.

### 1.2.2 *Thiết bị phản ứng cavitation thủy động lực học*

Thiết bị tạo cavitation theo nguyên tắc thủy động lực học đơn giản hơn rất nhiều so với kỹ thuật siêu âm, chi phí về thiết bị và năng lượng vận hành cũng thấp hơn, khả năng ứng dụng cho những quy trình công nghệ ở quy mô công nghiệp cũng khả quan hơn. Về mặt lý thuyết, kỹ thuật cavitation theo nguyên tắc thủy động lực học được mô tả tóm tắt là khi cho dòng chất lỏng chảy qua một khúc co hẹp đột ngột như ống ventury, van tiết lưu, đĩa lỗ... Tại phần co hẹp này, áp suất của chất lỏng giảm xuống một ngưỡng áp suất mà tại đó các bong bóng hơi được tạo ra trong lòng chất lỏng, các bong bóng hơi này phát triển, tăng kích thước rồi vỡ ra khi áp suất được phục hồi ở phần hạ lưu sau khúc co hẹp. Độ lớn của xung áp suất được tạo ra tại thời điểm vỡ của các bong bóng hơi được gọi là áp suất phá vỡ. Áp suất phá vỡ sẽ phụ thuộc vào thông số vận hành và cấu trúc hình học trong hệ thống thiết bị cavitation. Sự thay đổi trong áp suất phá vỡ theo các thông số vận hành là yếu tố cơ sở quan trọng cho các tính toán thiết kế một hệ thống thiết bị cavitation thủy động lực học. Ngoài ra, khi thực hiện phương pháp cavitation thủy động lực học cũng có nhiều ưu điểm như tạo ra một vùng phản ứng đồng nhất do hiệu quả khuấy trộn cao nên không có vấn đề về độ nhạy theo hướng, cavitation diễn ra tại tầng trượt của chất lỏng làm giảm khả năng bào mòn thành ống thép, năng suất và hiệu suất có thể điều chỉnh và chọn lựa dễ dàng.

### 1.2.3 *Nghiên cứu sử dụng dầu thực vật sản xuất dầu gốc sinh học*

Một số nghiên cứu đã tập trung theo hướng sử dụng trực tiếp dầu thực vật làm dầu gốc sinh học hoặc dầu nhớt sinh học. Shamsuddin cùng cộng sự đã pha chế dầu nhớt sinh học là hỗn hợp gồm 80%(kl) dầu ăn qua sử dụng tinh chế và 20%(kl) dầu hạt jatropha. Trên cơ sở công thức pha chế dầu nhớt khoáng SI-CF4, Hameed cùng cộng sự đã xây dựng dựng công thức pha chế dầu nhớt sinh học bằng việc bổ sung 6%(kl) hỗn hợp dầu thầu dầu và dầu ngô. Với mục đích tăng cường tính ổn định oxy hóa, khả năng hoạt động tại nhiệt độ thấp của dầu thực vật, phương pháp epoxy hóa và mở vòng epoxy với các tác nhân ái nhân đã được sử dụng trong nhiều nghiên cứu. Turco cùng đồng nghiệp đã tổng hợp dầu nhớt sinh học bằng cách chuyển hóa dầu đậu nành thành dầu polyol qua phản ứng epoxy hóa và mở vòng epoxy với các alcol. Tương tự, Nguyễn Thị Thùy cùng cộng sự thuộc Trung tâm Polyme, Đại học Bách khoa Hà Nội đã tổng hợp dầu nhớt sinh học họ polyol từ dầu đậu nành qua phản ứng epoxy hóa và mở vòng dầu epoxy với nước, xúc tác axit  $H_2SO_4$ . Sharma và cộng sự đã chuyển hóa dầu hạt cải qua phản ứng epoxy hóa và mở vòng dầu epoxy với anhydrit axetic. Sản phẩm dầu cải polyeste thu được có thể sử dụng làm dầu gốc sinh học bởi vì nó có độ ổn định nhiệt cao và khả năng bôi trơn cao, dầu polyeste hạt cải cũng được đánh giá là có khả năng phân hủy sinh học cao. Tương tự, Somidi cùng cộng sự đã thực hiện phản ứng epoxy hóa dầu hạt cải và phản ứng mở vòng dầu epoxy với tác nhân anhydrit axetic. Kết quả cho thấy so với nguyên liệu ban đầu, sản phẩm dầu hạt cải polyeste không những có độ bôi trơn cao hơn mà khả năng chống oxy hóa còn cao hơn nhiều.

Phương pháp sử dụng trực tiếp dầu thực vật làm dầu gốc sinh học đơn giản và dễ thực hiện. Tuy nhiên khả năng sử dụng thay thế cho dầu gốc khoáng của dầu thực vật còn thấp. Sau quá trình chuyển hóa hóa học, khả năng chống oxy hóa, đặc tính làm việc tại nhiệt độ thấp cũng như đặc tính bôi trơn của các sản phẩm dầu polyol hoặc dầu polyeste gốc dầu thực vật đã được cải thiện đáng kể. Tuy nhiên, do khối lượng phân tử lớn và độ nhớt cao của dầu thực vật có thể đã gây khó khăn cho sự khuếch tán của dầu thực vật vào pha các tác chất phản ứng. Trong

khi đó, các nghiên cứu trên lại thực hiện phản ứng dưới sự hỗ trợ của các loại máy khuấy hiệu năng thấp như bếp khuấy từ, máy khuấy cơ nên phản ứng đã sử dụng nhiều hóa chất, tiêu tốn nhiều năng lượng, thời gian phản ứng kéo dài nhiều giờ. Ngoài ra, khả năng khuấy trộn thấp có thể là nguyên nhân gây ra một số phản ứng phụ, gây khó khăn cho quá trình tinh chế sản phẩm, giảm hiệu suất phản ứng. Mặt khác, một số loại dầu thực vật như dầu cọ, dầu hướng dương, dầu lạc, dầu đậu nành... không chỉ giúp tăng thêm hương vị cho các món ăn mà còn mang lại rất nhiều lợi ích cho sức khỏe con người. Vì vậy việc sử dụng dầu thực vật làm nguyên liệu trong sản xuất dầu gốc sinh học có thể gây nên sự thiếu hụt về nguồn cung dầu thực vật trong việc đảm bảo nhu cầu về dinh dưỡng chất lượng bữa ăn của mọi gia đình. Trong khi Việt Nam là một trong những nước xuất khẩu thịt phi lê cá tra lớn trên thế giới. Trong quá trình chế biến cá tra, một lượng lớn phụ phẩm mỡ cá đã hình thành. Trước đây, lượng phụ phẩm mỡ cá tra thường dùng để sản xuất bột cá dùng trong chăn nuôi hoặc xuất khẩu thô nên giá trị kinh tế còn thấp. Do đó, cần phải tìm giải pháp chế biến sâu mỡ cá tra để tăng giá trị lợi nhuận cho con cá, góp phần ổn định đời sống cho người nuôi cá. Theo các tài liệu khoa học và các kết quả nghiên cứu thực nghiệm của nhóm chúng tôi đã cho thấy rằng, cấu trúc hóa học cũng như các chất hóa lý đặc trưng của mỡ cá tra tương tự như dầu thực vật. Vì vậy mỡ cá tra hoàn toàn phù hợp làm nguyên liệu cho quá trình sản xuất dầu gốc sinh học.

Quá trình xử lý, tinh chế và quá trình chuyển hóa hóa học mỡ cá tra bao gồm phản ứng epoxy và mở vòng epoxy đã được chọn làm nội dung nghiên cứu. Để đảm bảo bề mặt tiếp xúc pha cao cho nguyên liệu và các tác chất phản ứng, kỹ thuật cavitation đã được đề xuất áp dụng. Điều này có thể hứa hẹn mang lại những đột phá về công nghệ cũng như tính kinh tế của quá trình sản xuất dầu gốc sinh học từ mỡ cá tra.

## **CHƯƠNG 2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

### **2.1 Thiết kế hệ thống thiết bị cavitation**

#### **2.1.1 Tính toán thông số hình học của màng chắn**

Các thông số hình học của màng chắn được tính toán bao gồm đường kính ống và đường kính lỗ thất.

#### **2.1.2 Tính toán công suất bơm**

Công suất bơm được tính toán dựa trên giá trị áp suất vận hành của hệ thống thiết bị cavitation và các tổn thất áp suất của toàn bộ hệ thống.

#### **2.1.3 Sơ đồ hệ thống thiết bị cavitation và quy trình vận hành**

### **2.2 Ứng dụng kỹ thuật cavitation vào quá trình sản xuất dầu gốc sinh học từ mỡ cá tra**

#### **2.2.1 Nguyên vật liệu, hóa chất**

Nguyên liệu mỡ cá tra được mua từ Công ty AGIFISH. Dầu gốc khoáng SN150, SN500 và một số phụ gia được mua từ Công ty Hóa dầu Đông Á, Thành Phố Hồ Chí Minh. Các hóa chất thông dụng được sử dụng trong nghiên cứu thực nghiệm

#### **2.2.2 Phân tích các tính chất nguyên liệu mỡ cá tra**

#### **2.2.3 Quá trình xử lý, tinh chế**

##### **2.2.3.1 Tách các tạp chất háo nước, nhựa**

Quá trình tách các tạp chất háo nước và nhựa cho mỡ cá tra được thực hiện theo phương án máy khuấy cơ và thiết bị cavitation. Lượng nước sử dụng tại 2%(kl) mỡ cá. Các thông số khảo sát bao gồm tốc độ máy khuấy, nhiệt độ và thời gian.

##### **2.2.3.2 Tách sáp**

Quá trình tách sáp nguyên liệu dầu cá tra sau khi đã tách các tạp chất háo nước và nhựa tiến hành với tốc độ máy khuấy cài đặt tại 200(v/p). Các thông số được khảo sát bao gồm nhiệt độ và thời gian. Sau quá trình tách sáp, các sản phẩm dầu cá tra được sấy trong thiết bị sấy chân không để loại bỏ hoàn toàn nước, thu nhận dầu cá tra tinh chế.

## 2.2.4 *Quá trình chuyển hóa hóa học*

### 2.2.4.1 *Giai đoạn phản ứng epoxy hóa*

Phản ứng epoxy hóa mỡ cá tra thực hiện theo 2 phương án bấp khuấy từ và thiết bị cavitation. Lượng xúc tác axit  $H_2SO_4$  cố định tại 2%(kl) hỗn hợp  $H_2O_2$ , và  $CH_3COOH$ . Các thông số được khảo sát bao gồm áp suất đầu vào, tỷ lệ mol  $H_2O_2/CH_3COOH/C=C$ , nhiệt độ và thời gian phản ứng.

### 2.2.4.2 *Giai đoạn phản ứng mở vòng dầu epoxy cá tra với iso-propanol*

Phản ứng mở vòng epoxy dầu epoxy cá tra với tác nhân iso-propanol thực hiện theo 2 phương án bấp khuấy từ và thiết bị cavitation. Lượng xúc tác  $H_2SO_4$  cố định tại 2%(kl) vòng epoxy. Các thông số khảo sát bao gồm áp suất đầu vào, tỷ lệ mol của iso-propanol/vòng epoxy, nhiệt độ và thời gian phản ứng.

### 2.2.4.3 *Giai đoạn phản ứng mở vòng dầu epoxy cá tra với anhydrit acetic*

Phản ứng mở vòng epoxy dầu epoxy cá tra với tác nhân anhydrit axetic thực hiện theo 2 phương án bấp khuấy từ và thiết bị cavitation. Lượng xúc tác  $H_2SO_4$  cố định tại 2%(kl) vòng epoxy. Các thông số khảo sát bao gồm áp suất đầu vào, tỷ lệ mol của anhydrit axetic/vòng epoxy, nhiệt độ và thời gian phản ứng.

## 2.3 **Pha chế dầu nhờn sinh học**

Tiến hành phân tích các tính chất đặc trưng của dầu gốc khoáng và dầu gốc sinh học sản xuất từ mỡ cá tra. Trên cơ sở công thức pha chế dầu nhờn động cơ SAE20W-50, các công thức pha chế dầu nhờn sinh học được thiết lập.

## 2.4 **Phương pháp phân tích**

Thành phần axit béo của mỡ cá tra được xác định theo phương pháp GC-ISO/CD 5509:94. Các nhóm chức của nguyên liệu và sản phẩm được xác định bằng phương pháp phân tích FT-IR,  $^1H-NMR$ ,  $^{13}C-NMR$ . Độ bền oxy hóa được phân tích theo phương pháp TGA và Rancimat. Khả năng phân hủy sinh học được đánh giá qua giá trị COD và giá trị ( $BOD_5/COD$ ). Các tính chất của nguyên liệu và sản phẩm được xác định theo tiêu chuẩn TCVN và ASTM.

## CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

### 3.1 Thiết kế hệ thống thiết bị cavitation

#### 3.1.1 Thông số hình học của màng chắn

Từ các dữ liệu ban đầu của hệ thống thiết bị cavitation, các thông số hình học của màng chắn được tính như sau:

$$\text{Đường kính ống: } d_o = \sqrt{\frac{4A_1}{\pi}} = \sqrt{\frac{4Q}{\pi v_1}} = \sqrt{\frac{4.1}{3600 \times 3,14 \times 0,45}} = 0,02804 \text{ m} = 28,04\text{mm}$$

$$\text{Đường kính lỗ thất: } d_l = \sqrt{\frac{4A_1}{\pi}} = \sqrt{\frac{4Q}{\pi v_2}} = \sqrt{\frac{4 \times 1}{3600 \times 3,14 \times 55}} = 0,0025 \text{ m} = 2,5\text{mm}$$

Dựa trên kết quả tính toán, theo kết quả các nghiên cứu về hoạt động của hệ thống thiết bị cavitation thủy động lực học dạng tấm chắn đĩa lỗ [43,68,74] và theo kích thước đường kính ống tiêu chuẩn, các lựa chọn cho màng chắn như sau:

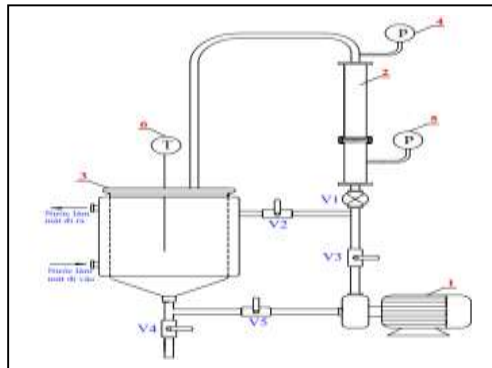
- Đường kính ống trước màng chắn:  $d_o = \phi 32 \times 2\text{mm}$
- Đường kính lỗ thất:  $d_l = 2\text{mm}$

#### 3.1.2 Thông số làm việc của bơm

Bơm có đường làm việc thỏa mãn:  $H = 90\text{m}$ ,  $Q = 1\text{m}^3/\text{h}$

### 3.2 Sơ đồ hệ thống thiết bị cavitation và quy trình vận hành

Sơ đồ cấu tạo hệ thống thiết bị cavitation trình bày trong Hình 3.2



Hình 3.2. Sơ đồ hệ thống thiết bị cavitation

Chú thích: 1- Bơm; 2- Bộ phận cavitation; 3- Thùng chứa; 4,5- Áp kế; 6- Thiết bị đo nhiệt độ.

Quy trình hoạt động của hệ thống thiết bị cavitation có thể mô tả như sau: Đầu tiên, kiểm tra toàn bộ hệ thống và các thiết bị đo để đảm bảo rằng hệ thống thiết bị sạch, khô và các thiết bị đo hoạt động tốt. Đóng tất cả các van. Sau đó, cho nguyên liệu và lần lượt các tác chất phản ứng vào thùng chứa. Tiếp theo, mở van V5, V3 và van V2 để hỗn hợp phản ứng được khuấy tuần hoàn. Đóng van V2 và đồng thời mở van V1 để hỗn hợp phản ứng được bơm vào vùng tạo cavitation. Theo dõi các giá trị nhiệt độ và áp suất qua màn hình hiển thị trên áp kế P và nhiệt kế T. Sau khi phản ứng kết thúc, mở van V4 để thu hỗn hợp sản phẩm thô. Tắt nguồn điện, nước và toàn bộ hệ thống cavitation.

### **3.3 Quá trình sản xuất dầu gốc sinh học từ mỡ cá tra, sử dụng kỹ thuật cavitation**

#### **3.3.1 Các tính chất cơ bản của nguyên liệu dầu cá tra**

Mỡ cá tra có độ nhớt, chỉ số độ nhớt và điểm chớp cháy cốc hở cao hơn so với dầu gốc khoáng SN500. Điều này cho thấy mỡ cá tra là một trong những nguyên liệu có tiềm năng cao sử dụng trong quá trình sản xuất dầu gốc. Tuy nhiên, nhiệt độ chảy mềm và trị số iốt và thành phần chưa bão hòa của mỡ cá cao. Vì vậy khả năng làm việc tại nhiệt độ thấp và độ bền oxy hóa của mỡ cá chưa đáp ứng được theo yêu cầu chất lượng của dầu gốc khoáng. Vì vậy cần thiết phải tiến hành quá trình xử lý, tinh chế và chuyển hóa hóa học để cải thiện các tính chất cho mỡ cá.

#### **3.3.2 Quá trình xử lý, tinh chế**

##### **3.3.2.1 Tách các tạp chất háo nước và nhựa**

Trong các trường hợp khảo sát, hiệu quả quá trình tách các tạp chất háo nước và nhựa thực hiện theo phương án máy khuấy cơ đạt hiệu quả cao nhất tại 55°C, 60 phút, tốc độ khuấy của máy khuấy cơ 800 vòng/phút và độ giảm trị số axit của sản phẩm đạt giá trị 0,51%. Với quá trình thực hiện theo phương án thiết bị cavitation đã đạt hiệu quả cao tại áp suất đầu vào 60psi, nhiệt độ 40°C trong thời gian chỉ 3 phút và độ giảm trị số axit của sản phẩm đạt giá trị 1,03%.

### 3.3.2.2 *Quá trình tách sáp*

Trong các trường hợp khảo sát, hiệu quả tách sáp với dầu cá tra đã tách các tạp chất háo nước, nhựa thực hiện theo phương án máy khuấy cơ học đạt hiệu quả cao nhất tại nhiệt độ làm lạnh 8°C trong thời gian làm lạnh 7 giờ và nhiệt độ rót chảy của dầu cá tra giảm xuống mức 9°C. Với nguyên liệu dầu cá tra thu nhận từ quá trình tách các tạp chất háo nước, nhựa thực hiện theo phương án thiết bị cavitation, hiệu quả tách sáp đạt cao nhất tại nhiệt độ làm lạnh 10°C trong thời gian 8 giờ và nhiệt độ rót chảy của dầu cá tra giảm xuống mức 9°C.

Dầu cá tra thu nhận sau quá trình tách sáp được sấy chân không tại áp suất 0,1atm trong 4 giờ để loại bỏ hoàn toàn lượng nước.

### 3.3.3 *Quá trình chuyển hóa hóa học*

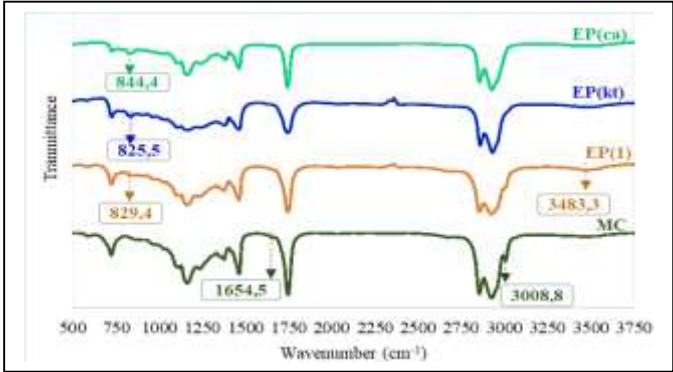
#### 3.3.3.1 *Giai đoạn phản ứng epoxy hóa*

Trong các trường hợp khảo sát, hiệu suất phản ứng epoxy hóa mỡ cá tra thực hiện theo phương án bếp khuấy từ đạt giá trị cao (91,2%) tại 50°C, tỷ lệ mol của H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH (Hy/Ac) là 4,5/1,5 trong thời gian 3 giờ. Hiệu suất phản ứng giảm đáng kể xuống mức 72.1% khi tăng thêm nhiệt độ đến 70°C và kéo dài thời gian phản ứng đến 5 giờ. Phản ứng thực hiện theo phương án thiết bị cavitation đạt hiệu suất cao (94,1%) tại áp suất 50psi, 45°C, tỷ lệ mol của H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH là 3,75/1,25 trong thời gian chỉ 5 phút. Các kết quả thu nhận trong giai đoạn phản ứng epoxy hóa được làm sáng tỏ qua kết quả phân tích FT-IR và <sup>1</sup>H-NMR và <sup>13</sup>C-NMR trình bày trong Hình 3.12, Hình 3.13 và Hình 3.14 với mã hóa mẫu nguyên liệu mỡ cá tra (MC), mẫu sản phẩm dầu epoxy cá tra thu nhận từ phản ứng epoxy theo phương án bếp khuấy từ thực hiện tại nhiệt độ cao (70°C) và thời gian phản ứng kéo dài (5 giờ) (EP(1)) và 2 mẫu sản phẩm dầu epoxy cá tra thu nhận từ phản ứng epoxy theo phương án bếp khuấy từ và phương án thiết bị cavitation tại các điều kiện phản ứng thích hợp (EP(kt), EP(ca)).

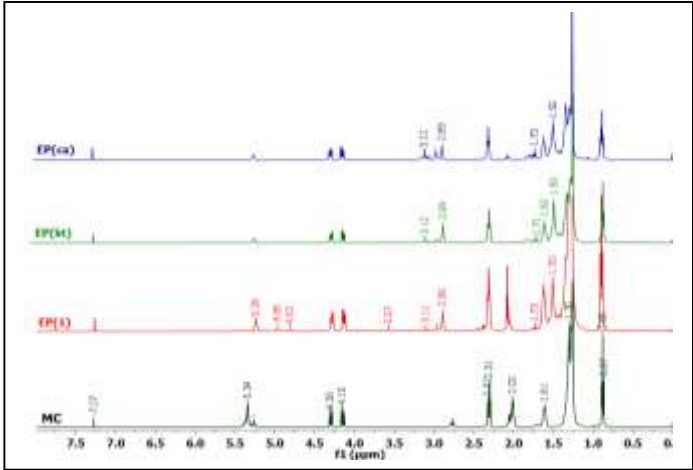
Trong Hình 3.12, phổ FT-IR của nguyên liệu mỡ cá tra (MC) mô tả các đỉnh đặc trưng cho các nhóm chức chính chứa trong mỡ cá. Các liên kết đôi của cacbon với cacbon có thể xác nhận qua các đỉnh xuất hiện tại 1654,5cm<sup>-1</sup> và 3008,8cm<sup>-1</sup>.



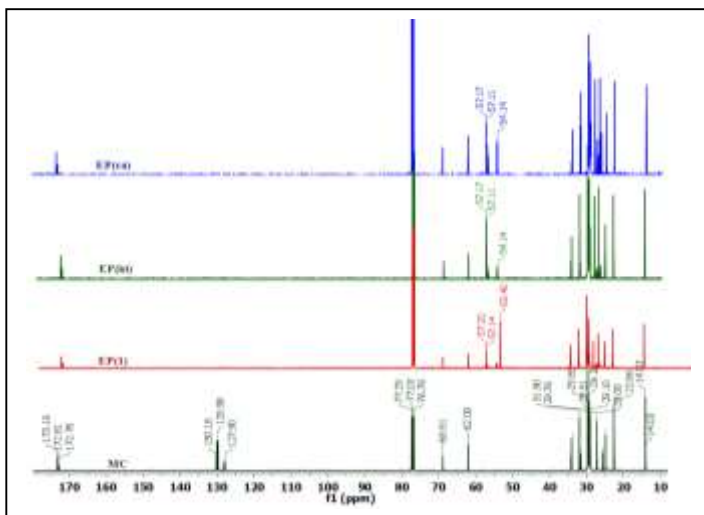
Trong phổ FT-IR của mẫu EP(1), các đỉnh đặc trưng cho các nhóm chức chính của nguyên liệu MC đều đã xuất hiện và sự xuất hiện đỉnh mới đặc trưng cho vòng epoxy tại  $829,4\text{cm}^{-1}$ . Tuy nhiên, vẫn có sự xuất hiện yếu của các đỉnh tại  $1654,5\text{cm}^{-1}$ ,  $3008,8\text{cm}^{-1}$  và  $3483,3\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho các liên kết đôi của carbon với carbon và nhóm hydroxyl (OH). Tương tự, hầu hết các đỉnh đặc trưng cho các nhóm chức chính chứa trong nguyên liệu MC đều xuất hiện trong phổ FT-IR của mẫu EP(kt) và EP(ca), ngoại trừ các đỉnh đặc trưng cho liên kết đôi của cacbon với cacbon và thay vào đó là sự xuất hiện của đỉnh mới tại  $825,5\text{cm}^{-1}$  và  $844,8\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho vòng epoxy (HCOCH).



Hình 3.12. Phổ FT-IR các mẫu giai đoạn phản ứng epoxy hóa



Hình 3.13. Phổ  $^1\text{H-NMR}$  của các mẫu giai đoạn phản ứng epoxy hóa



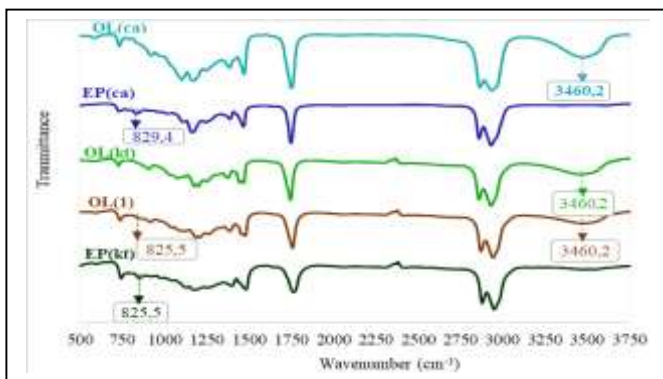
Hình 3.14. Phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR của các mẫu giai đoạn phản ứng epoxy hóa

Phổ  $^1\text{H}$ -NMR của MC trình bày trong Hình 3.13, đã xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho các proton của các nhóm chức chính của nó. Các tín hiệu xuất hiện tại (5,26 - 5,34ppm) đã xác nhận cho các proton đặc trưng của thành phần chưa bão hòa ( $\underline{\text{HC}} = \underline{\text{CH}}$ ) chứa trong MC. Trong phổ  $^1\text{H}$ -NMR của mẫu EP(1), các proton đặc trưng của các nhóm chức chính chứa trong MC đã xuất hiện và các đỉnh mới tại (2,89 - 3,11ppm), (1,5 - 1,60ppm), (1,62 - 1,73ppm) đặc trưng cho các proton của vòng epoxy ( $\underline{\text{HCOCH}}$ ) và các proton  $\beta$ - $\underline{\text{CH}}_2$ ,  $\alpha$ - $\underline{\text{CH}}_2$  liên kết với vòng epoxy. Tuy nhiên trong phổ  $^1\text{H}$ -NMR của EP(1) cũng cho thấy sự xuất hiện yếu của đỉnh tại 5,26 ppm đặc trưng cho proton của liên kết đôi ( $\underline{\text{HC}} = \underline{\text{CH}}$ ) và đỉnh đặc trưng cho proton của nhóm hydroxyl (OH) tại 3,57ppm, 4,83ppm và 4,99ppm. Tương tự, các proton đặc trưng của các nhóm chức chính chứa trong nguyên liệu MC đã xuất hiện trong phổ  $^1\text{H}$ -NMR của mẫu EP(kt) và EP(ca). Không tìm thấy sự xuất hiện của đỉnh proton đặc trưng cho liên kết đôi ( $\underline{\text{HC}} = \underline{\text{CH}}$ ) và thay vào là sự xuất hiện mạnh của các đỉnh mới tại (2,89 - 3,11ppm), (1,48 - 1,5ppm), (1,62 - 1,73ppm) đặc trưng cho các proton của vòng epoxy ( $\underline{\text{HCOCH}}$ ) và các proton  $\beta$ - $\underline{\text{CH}}_2$ ,  $\alpha$ - $\underline{\text{CH}}_2$  liên kết với vòng epoxy. Điều này cho thấy trong các trường hợp này, phản ứng epoxy dầu cá tra đã xảy ra mạnh mẽ.

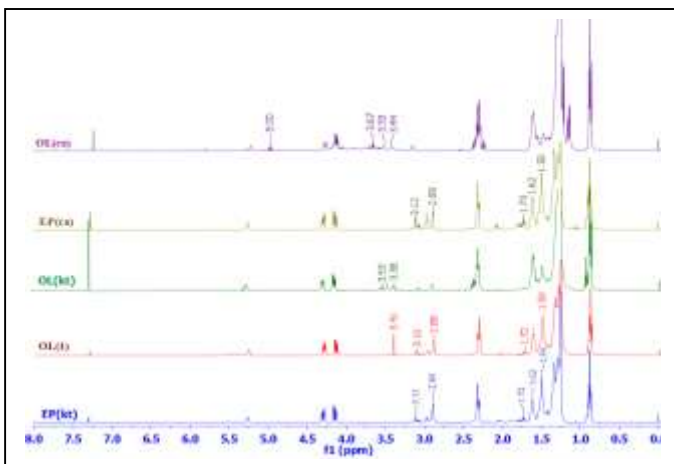
Trong Hình 3.14, các đỉnh tín hiệu đặc trưng cho các cacbon chứa trong các nhóm chức chính của nguyên liệu mỡ cá tra (MC) đã xuất hiện trong phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR của MC. Các tín hiệu xuất hiện tại (127,90 – 129,98ppm) đã xác nhận cho cacbon đặc trưng của thành phần chưa bão hòa ( $\text{HC}=\text{CH}$ ) chứa trong MC. Trong phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR của mẫu EP(1), các cacbon đặc trưng của các nhóm chức chính chứa trong MC đã xuất hiện và sự xuất hiện các đỉnh mới tại (54,17 – 57,20ppm) đặc trưng cho cacbon của vòng epoxy ( $\text{HCOCH}$ ). Tuy nhiên, phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR của mẫu EP(1) cũng đã xuất hiện đỉnh mới tại 53,4ppm đặc trưng cho cacbon liên kết với nhóm hydroxyl ( $\text{HC-OH}$ ). Tương tự, phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR của mẫu EP(kt) và EP(ca) đã xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho các cacbon của các nhóm chức chính chứa trong MC. Không tìm thấy sự xuất hiện của đỉnh đặc trưng cho cacbon của liên kết đôi ( $\text{HC}=\text{CH}$ ) và thay vào là sự xuất hiện mạnh của các đỉnh mới tại (54,14 – 57,17ppm) đặc trưng cho cacbon của vòng epoxy ( $\text{HCOCH}$ ).

### 3.3.3.2 Giai đoạn phản ứng mở vòng epoxy với tác nhân *iso*-propanol

Trong các trường hợp khảo sát, phản ứng mở vòng dầu epoxy cá tra thực hiện theo phương án bếp khuấy từ đạt hiệu suất cao nhất (86,1%) tại 85°C, tỷ lệ mol của *iso*-propanol/vòng epoxy là 2/1 trong thời gian 4 giờ. Tăng nhiệt độ đến 105°C và kéo dài thời gian phản ứng đến 6 giờ, hiệu suất phản ứng đã giảm đáng kể, xuống mức 73%. Phản ứng thực hiện theo phương án thiết bị cavitation đạt hiệu suất cao (91,3%) khi phản ứng thực hiện tại 75°C, tỷ lệ mol của *iso*-propanol/vòng epoxy là 1,5/1 trong thời gian chỉ 7 phút. Các kết quả thu nhận được từ quá trình mở vòng dầu epoxy với tác nhân *iso*-propanol được làm sáng tỏ qua kết quả phân tích FT-IR,  $^1\text{H}$ -NMR và  $^{13}\text{C}$ -NMR, trình bày chi tiết trong Hình 3.22, Hình 3.23 và Hình 3.24 với mã hóa 2 mẫu nguyên liệu dầu epoxy cá tra (EP(kt), EP(ca)), mẫu sản phẩm dầu polyol cá tra thu nhận từ phản ứng mở vòng epoxy theo phương án bếp khuấy từ thực hiện tại nhiệt độ cao (105°C) và thời gian phản ứng kéo dài đến 6 giờ (OL(1)) và 2 mẫu sản phẩm dầu polyol cá tra thu nhận từ phản ứng mở vòng epoxy theo phương án bếp khuấy từ và phương án thiết bị cavitation tại các điều kiện phản ứng thích hợp (OL(kt), OL(ca)).



Hình 3.22. Phổ FT-IR các mẫu giai đoạn mở vòng epoxy với *iso*-propanol

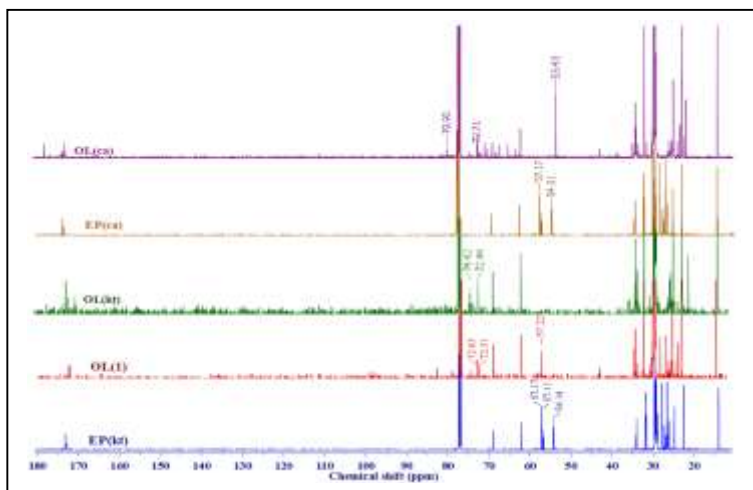


Hình 3.23. Phổ  $^1\text{H-NMR}$  các mẫu giai đoạn mở vòng epoxy với *iso*-propanol

Phổ FT-IR của mẫu EP(kl), EP(ca) trình bày trong Hình 3.22, đã xuất hiện các tín hiệu đặc trưng cho các nhóm chức chính chứa trong dầu epoxy cá tra. Phổ FT-IR của mẫu EP(kl) và EP(ca) xuất hiện rất rõ các đỉnh tại  $825,5\text{cm}^{-1}$  và  $829,4\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho vòng epoxy (HCOCH). Phổ FT-IR của mẫu OL(1) xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho các nhóm chức chính chứa trong dầu epoxy cá tra và sự xuất hiện đỉnh mới tại  $3460,2\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm chức hydroxyl. Tuy nhiên phổ FT-IR của mẫu OL(1) lại có sự xuất hiện yếu của đỉnh tại  $825,5\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho vòng epoxy. Tương tự, hầu hết các đỉnh đặc trưng cho các nhóm chức chính

chứa trong dầu epoxy cá tra đều xuất hiện trong phổ FT-IR của mẫu OL(kt) và OL(ca), ngoại trừ đỉnh đặc trưng cho vòng epoxy và thay vào đó là sự xuất hiện của đỉnh mới tại  $3460,2\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm chức hydroxyl (OH).

Trong Hình 3.23, các đỉnh đặc trưng cho các nhóm chức chính của dầu epoxy cá tra đã xuất hiện trong phổ  $^1\text{H-NMR}$  của mẫu EP(kt) và EP(ca). Sự xuất hiện rõ các tín hiệu tại (2,89 - 3,11ppm), (1,48 - 1,5ppm), (1,62 - 1,73ppm) đặc trưng cho các proton của vòng epoxy ( $\underline{\text{HCOCH}}$ ) và các proton  $\beta\text{-CH}_2$ ,  $\alpha\text{-CH}_2$  liên kết với vòng epoxy trong cấu trúc dầu epoxy cá tra. Phổ  $^1\text{H-NMR}$  của mẫu OL(1) đã xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho các proton của các nhóm chức chính chứa trong dầu epoxy cá tra và sự xuất hiện đỉnh mới tại 3,41ppm đặc trưng cho proton của nhóm chức hydroxyl. Tuy nhiên trong phổ  $^1\text{H-NMR}$  của OL(1) cũng thấy sự xuất hiện yếu của các đỉnh proton đặc trưng cho vòng epoxy. Tương tự, các đỉnh đặc trưng cho các proton của các nhóm chức chính chứa trong dầu epoxy cá tra đã xuất hiện trong phổ  $^1\text{H-NMR}$  của mẫu OL(kt) và OL(ca). Không tìm thấy sự xuất hiện của đỉnh đặc trưng cho proton của vòng epoxy và thay vào là sự xuất hiện mạnh của các đỉnh mới tại (3,39 – 3,69ppm), (4,99 – 5,01ppm) và (3,44 – 3,67ppm), 5,00ppm đặc trưng cho các proton của nhóm  $\text{CH-OH}$ ,  $\underline{\text{HCOCH}}(\text{CH}_3)_2$  và  $\underline{\text{CHOH}}$  trong cấu trúc của dầu polyol cá tra.



Hình 3.24. Phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  các mẫu giai đoạn mở vòng epoxy với *iso*-propanol

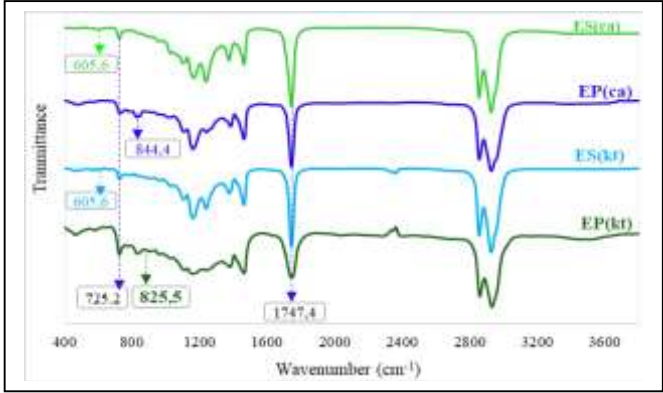
Trong Hình 3.24, các đỉnh tín hiệu đặc trưng cho các cacbon của các nhóm chức chính của dầu epoxy cá tra đã xuất hiện trong phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  của mẫu EP(kt) và EP(ca). Phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  của mẫu OL(1) đã xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho các cacbon của các nhóm chức chính chứa trong dầu epoxy cá tra và sự xuất hiện các đỉnh mới tại (72,31 – 72,83ppm) đặc trưng cho cacbon liên kết với nhóm chức hydroxyl ( $\text{HC-OH}$ ) trong cấu trúc dầu polyol cá tra. Tuy nhiên trong phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  của mẫu OL(1) cũng thấy sự xuất hiện yếu của đỉnh đặc trưng cho cacbon của vòng epoxy. Tương tự, các đỉnh đặc trưng cho các cacbon của các nhóm chức chính chứa trong dầu epoxy cá tra đã xuất hiện trong phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  của mẫu OL(kt) và OL(ca). Không tìm thấy sự xuất hiện của đỉnh đặc trưng cho cacbon của vòng epoxy và thay vào là sự xuất hiện mạnh của các đỉnh mới tại (72,53 - 74,42ppm) và (72,54 - 79,90ppm) đặc trưng cho cacbon liên kết với nhóm chức hydroxyl ( $\text{HC-OH}$ ) trong cấu trúc dầu polyol cá tra.

### 3.3.3.3 *Giai đoạn phản ứng mở vòng epoxy với tác nhân anhydrite acetic*

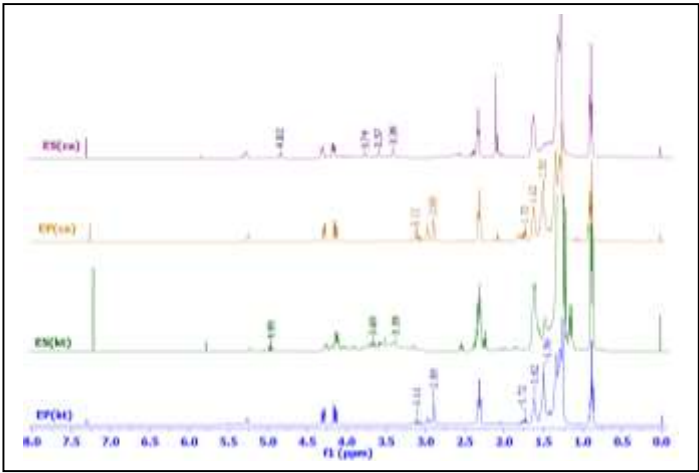
Trong các trường hợp khảo sát, hiệu suất phản ứng mở vòng dầu epoxy cá tra với tác nhân anhydrite acetic đạt giá trị cao (90,2 %) tại tỉ lệ mol của anhydrit axetic/vòng epoxy là 1,5, nhiệt độ  $90^\circ\text{C}$  trong thời gian 4,5 giờ. Phản ứng thực hiện theo phương án thiết bị cavitation, hiệu suất đạt giá trị cao (94,6%) tại áp suất 60psi,  $85^\circ\text{C}$ , tỉ lệ mol của anhydrit axetic/vòng epoxy là 1,25/1 trong thời gian 10 phút. Các kết quả này được chứng minh qua kết quả phân tích FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  và  $^{13}\text{C-NMR}$ , trình bày chi tiết trong Hình 3.32, Hình 3.33 và Hình 3.34 với mã hóa 2 mẫu nguyên liệu dầu epoxy cá tra (EP(kt), EP(ca)) và 2 mẫu sản phẩm dầu polyeste cá tra (ES(kt), ES(ca)).

Trong Hình 3.32, phổ FT-IR của mẫu EP(kt) và EP(ca) đã xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho các nhóm chức chính của dầu epoxy cá tra. Sự xuất hiện rõ các đỉnh tại  $825,5\text{cm}^{-1}$  và  $844,8\text{cm}^{-1}$  đã xác minh cho sự có mặt của vòng epoxy ( $\text{HCOCH}$ ) trong cấu trúc dầu epoxy cá tra. Phổ FT-IR của 2 mẫu ES(kt) và ES(ca) đã xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho các nhóm chức chính trong cấu trúc dầu epoxy cá tra. Không tìm thấy sự xuất hiện của đỉnh đặc trưng cho vòng epoxy và thay vào đó là sự xuất hiện mạnh của đỉnh mới tại  $605,6\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm chức

ester (COO-) và sự mạnh lên của các đỉnh tại  $725,2\text{cm}^{-1}$  và  $1747,4\text{cm}^{-1}$  chứng tỏ sự xuất hiện của nhóm metyleste ( $\text{CH}_3\text{COO-}$ ) trong cấu trúc dầu polyeste cá tra.



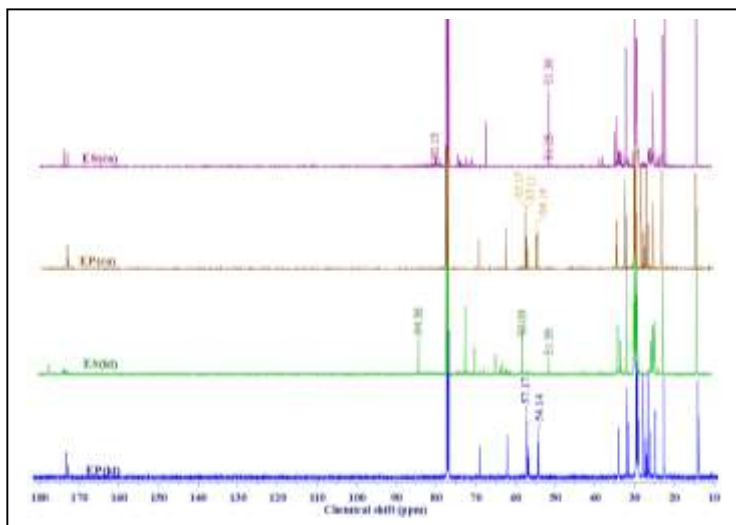
Hình 3.32. Phổ FT-IR các mẫu giai đoạn mở vòng epoxy với anhydrit axetic



Hình 3.33. Phổ  $^1\text{H-NMR}$  các mẫu giai đoạn mở vòng epoxy với anhydrit axetic

Trong Hình 3.33, các đỉnh đặc trưng cho các nhóm chức chính của dầu epoxy cá tra đã xuất hiện trong phổ  $^1\text{H-NMR}$  của mẫu EP(kt) và EP(ca). Phổ  $^1\text{H-NMR}$  của mẫu EP(kt) và EP(ca) đã xuất hiện rõ các tín hiệu tại (2,89 - 3,12ppm), (1,5 - 1,72ppm) đặc trưng cho các proton của vòng epoxy ( $\text{HCOCH}$ ) và các proton  $\beta\text{-CH}_2$ ,  $\alpha\text{-CH}_2$  liên kết với vòng epoxy trong cấu trúc dầu epoxy cá tra. Các đỉnh đặc trưng cho các proton của các nhóm chức chính chứa trong dầu epoxy cá tra

đã xuất hiện trong phổ  $^1\text{H-NMR}$  của mẫu ES(kt) và ES(ca). Không tìm thấy sự xuất hiện của đỉnh đặc trưng cho proton của vòng epoxy và thay vào là sự xuất hiện mạnh của các đỉnh mới tại (3,39 – 3,69ppm), 4,99ppm và (3,39 – 3,74ppm), 4,82ppm đặc trưng cho các proton của nhóm metyleste ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) và các proton liên kết với nhóm metyleste ( $\text{HC-COOCH}_3$ ) trong cấu trúc dầu polyeste cá tra.



Hình 3.34. Phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  các mẫu giai đoạn mở vòng epoxy với anhydrit axetic

Trong Hình 3.34, các đỉnh đặc trưng cho các cacbon của các nhóm chức chính của dầu epoxy cá tra đã xuất hiện trong phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  của mẫu EP(kt) và EP(ca). Các tín hiệu xuất hiện tại (54,14 – 57,17ppm) đã xác nhận cho sự có mặt của cacbon đặc trưng cho vòng epoxy ( $\text{HCOCH}$ ). Các đỉnh đặc trưng cho cacbon của các nhóm chức chính chứa trong dầu epoxy cá tra đã xuất hiện trong phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  của mẫu ES(kt) và ES(ca). Không tìm thấy sự xuất hiện của đỉnh đặc trưng cho cacbon của vòng epoxy và thay vào là sự xuất hiện mạnh của các đỉnh mới tại 51,33ppm, 58,06ppm, 84,32ppm và 51,38ppm, (79,87 – 80,20ppm) đặc trưng cho các cacbon của nhóm metylester ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) và cacbon liên kết với nhóm metyleste ( $\text{HC-COOCH}_3$ ) trong cấu trúc dầu polyeste cá tra.



### **3.4 Pha chế dầu nhờn sinh học**

#### **3.4.1 Các tính chất đặc trưng của dầu gốc khoáng và dầu gốc sinh học sản xuất từ mỡ cá tra**

Tất cả các mẫu dầu gốc sinh học sản xuất từ mỡ cá tra đều có điểm chớp cháy cao hơn so với dầu gốc khoáng, 289°C – 322°C so với 250°C. Các tính chất như độ nhớt động học tại 40°C, 100°C và chỉ số độ nhớt của các mẫu dầu gốc sinh học cũng cao hơn khi so sánh với dầu gốc khoáng, (94,48cst – 158,63cst), (11,95cst – 20,72cst) và (117,2 – 154,33) so với 96,03cst, 11,57cst và 109,07. Các mẫu dầu gốc sinh học có điểm rót chảy cao hơn và độ bền oxy hóa thấp hơn so với dầu gốc khoáng SN150, SN500. Tuy nhiên sự chênh lệch này giữa các mẫu dầu cá tra học polyol và polyeste và dầu gốc khoáng đã được rút ngắn lại. Tất cả các mẫu dầu gốc sinh học sản xuất từ mỡ cá tra có khả năng phân hủy sinh học cao hơn so với 2 mẫu dầu gốc khoáng SN150 và SN500.

#### **3.4.2 Pha chế dầu nhờn sinh học**

Trên cơ sở công thức pha chế dầu nhờn khoáng SAE20W50, cố định lượng phụ gia và thay thế hỗn hợp dầu gốc khoáng (%kl) với dầu cá tra tinh chế tại các giá trị là 10, 20 và 30; với dầu cá tra họ polyol và polyeste tại các giá trị là 10, 20, 30, 40 và 50. Từ các kết quả phân tích các tính chất đặc trưng và độ bền oxy hóa của các hỗn hợp phối trộn dầu nhờn sinh học và dầu nhờn khoáng SAE20W50, công thức pha chế dầu nhờn sinh học được xây dựng với sự thay thế của dầu cá tra tinh chế tại 10%kl, dầu polyol cá tra tại 30%kl và dầu polyeste cá tra tại 40%kl.

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Luận án đã nghiên cứu sử dụng mỡ cá tra làm nguyên liệu sản xuất dầu nhờn sinh học. Đây là hướng nghiên cứu có tính mới về khoa học và có giá trị thực tiễn, góp phần nâng cao giá trị kinh tế ngành nuôi trồng thủy sản tại Việt Nam. Luận án đã xây dựng quy trình sản xuất dầu gốc sinh học từ mỡ cá tra bao gồm các công đoạn chính sau:

- (i) Tinh chế mỡ cá tra
- (ii) Chuyển hóa mỡ cá tra qua các phản ứng epoxy hóa, mở vòng epoxy
- (iii) Phối trộn dầu nhờn sinh học.

1. Luận án đã thiết kế và gia công hệ thống thiết bị cavitation, xây dựng quy trình vận hành cho hệ thống thiết bị và đã ứng dụng thành công trong quá trình tinh chế và chuyển hóa hóa học mỡ cá tra sản xuất dầu gốc sinh học.

2. Luận án đã thực hiện tinh chế mỡ cá tra bằng kỹ thuật cavitation. Độ giảm trị số axit của sản phẩm dầu cá tra thu nhận từ quá trình tách các tạp chất háo nước và nhựa đạt mức 1,03% tại nhiệt độ 40°C trong thời gian chỉ 3 phút. Điểm rót chảy của dầu cá tra thu nhận sau quá trình tách sáp giảm từ 20°C xuống còn 9°C với thời gian làm lạnh 8 giờ và nhiệt độ làm lạnh 12°C. Sản phẩm dầu cá tra tinh chế có các tính chất vật lý tương tự dầu gốc khoáng SN150, SN500.

3. Nhằm nâng cao khả năng chịu nhiệt và độ bền oxy hóa cho mỡ cá tra, quá trình chuyển hóa bao gồm phản ứng epoxy hóa và phản ứng mở vòng epoxy đã được sử dụng để giảm thiểu tối đa lượng nối đôi C=C trong phân tử mỡ cá. Thực hiện các phản ứng dưới sự hỗ trợ của kỹ thuật cavitation đã thu được các kết quả khả quan. Hiệu suất phản ứng epoxy mỡ cá tra đạt mức 94,1% với tiêu hao hóa chất tương ứng với tỉ lệ mol của H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH/C=C là 3,75/1,25/1, nhiệt độ 45°C trong thời gian phản ứng chỉ 5 phút. Hiệu suất phản ứng mở vòng dầu epoxy với tác nhân *iso*-propanol đạt mức 91,3% với tiêu hao hóa chất tương ứng với tỉ lệ mol của *iso*-propanol/vòng epoxy là 1,5/1, nhiệt độ 75°C trong thời gian phản

ứng chỉ 7 phút. Tương tự như vậy, hiệu suất phản ứng mở vòng dầu epoxy với anhydrit axetic đạt mức 94,6% với tiêu hao hóa chất tương ứng với tỉ lệ mol của anhydrit axetic/vòng epoxy là 1,25/1, nhiệt độ 85°C trong thời gian phản ứng chỉ 10 phút. Sản phẩm dầu cá tra họ polyol và polyeste có thể đáp ứng theo các yêu cầu chất lượng của dầu gốc khoáng SN150, SN500.

4. Luận án đã thực hiện pha chế dầu nhờn sinh học từ các loại dầu gốc sinh học sản xuất từ mỡ cá tra bao gồm dầu cá tra tinh chế, dầu cá tra họ polyol và polyeste, dầu gốc khoáng SN150, SN500 và phụ gia theo tỷ lệ dầu gốc sinh học chiếm từ 10 - 50%kl. Kết quả phân tích cho thấy rằng, tất cả các mẫu dầu nhờn sinh học có giá trị về tỷ trọng, nhiệt độ chớp cháy, độ nhớt động học tại 40°C, 100°C và chỉ số độ nhớt đã đáp ứng được theo yêu cầu chất lượng của dầu nhờn khoáng SAE20W50. Khả năng làm việc tại nhiệt độ thấp và độ bền oxy hóa của các mẫu dầu nhờn sinh học với sự thay thế hỗn hợp dầu gốc khoáng bởi dầu cá tra tinh chế tại 10%(kl), dầu cá tra họ polyol tại 10%(kl), 20%(kl), 30%(kl) và dầu cá tra họ polyeste tại 10%(kl), 20%(kl), 30%(kl), 40%(kl) tương đương với dầu nhờn khoáng SAE20W50. Vì vậy công thức pha chế dầu nhờn sinh học đã được xây dựng với sự thay thế của dầu cá tra tinh chế, dầu cá tra họ polyol và dầu cá tra họ polyeste tại 10%(kl), 30%(kl) và 40%(kl) và các công thức phối trộn này có thể áp dụng trong thực tế quy mô sản xuất công nghiệp.

Tóm lại, các kết quả thu được từ luận án đã chứng minh tính khả thi về mặt khoa học cũng như ý nghĩa thực tiễn sử dụng mỡ cá tra làm nguyên liệu sản xuất dầu gốc sinh học. Hơn nữa khi áp dụng kỹ thuật cavitation vào quá trình sản xuất sẽ nâng cao hiệu quả kinh tế và bảo vệ môi trường, góp phần phát triển sản xuất xanh, phát triển kinh tế bền vững tại Việt Nam.

### **Kiến nghị**

- Cần tiếp tục nghiên cứu nhằm tối ưu hóa các thông số công nghệ của quá trình sản xuất dầu gốc sinh học từ mỡ cá tra.

- Nghiên cứu thử nghiệm đánh giá sự thay đổi chất lượng của các sản phẩm dầu nhớt sinh học gốc mỡ cá tra trong sử dụng thực tế trên các phương tiện giao thông làm cơ sở để thương mại hóa các kết quả của nghiên cứu.