

# NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH TRÍCH LY SINH KHỐI VI TẢO, NHIỆT PHÂN BÃ TẢO, PHÂN TÍCH DẦU VI TẢO VÀ DẦU SINH HỌC BIO-OIL

PGS.TS. Nguyễn Khánh Diệu Hồng<sup>1</sup>, ThS. Trần Mai Khôi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Dầu khí Việt Nam

Email: dieuhong\_bk@yahoo.com

## Tóm tắt

**Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu quá trình trích ly dầu vi tảo từ sinh khối vi tảo *Botryococcus sp.*, nhiệt phân chậm bã vi tảo sau trích ly để thu dầu sinh học (bio-oil), phân tích các sản phẩm dầu vi tảo và bio-oil thu được theo phương pháp sắc ký khí - khối phổ (GC-MS). Thành phần của dầu vi tảo ngoài các acid béo tự do và triglyceride còn chứa một lượng lớn hydrocarbon chủ yếu là  $C_{17}H_{36}$  - một thành phần quý nằm trong phân đoạn nhiên liệu diesel, có trị số cetane cao; bio-oil chứa khá nhiều dị nguyên tố nên có nhiệt trị thấp, cần tách oxygen (O) và nitrogen (N) bằng các phản ứng như hydrodeoxygenation (HDO), hydrodenitrogenation (HDN) hóa để tổng hợp các loại nhiên liệu sinh học khác.**

**Từ khóa:** Dầu vi tảo, bio-oil, sinh khối vi tảo, trích ly, nhiệt phân chậm.

## 1. Giới thiệu

Sinh khối vi tảo được xem là nguyên liệu thế hệ thứ III điển hình cho sản xuất nhiên liệu sinh học, với tiềm năng lớn và có khả năng cạnh tranh với nhiên liệu truyền thống [1 - 3]. Một quy trình sản xuất nhiên liệu sinh học biodiesel điển hình từ sinh khối vi tảo gồm các bước sau: nuôi cấy, thu hoạch, ép, sấy để thu vi tảo khô; trích ly lấy dầu bằng dung môi; tổng hợp biodiesel từ dầu vi tảo trích ly được [4]. Bã vi tảo sau quá trình trích ly (có thể chiếm tới trên 70% khối lượng vi tảo ban đầu) thường dùng trong chăn nuôi hoặc làm phân bón [4]. Theo kết quả nghiên cứu [5 - 7], bã vi tảo có thể tiếp tục tạo ra nhiên liệu qua quá trình nhiệt phân tạo dầu nhiệt phân hoặc dầu sinh học (pyrolysis oil hoặc bio-oil), sau đó tách O và N bằng các phản ứng HDO, HDN hóa. Do đó, quá trình sản xuất nhiên liệu sinh học từ sinh khối vi tảo sẽ tận dụng được tối đa lượng nguyên liệu ban đầu.

Nhiệt phân là quá trình bẻ gãy mạch carbon của lignocellulose bằng nhiệt (cracking nhiệt). Sản phẩm thu được gồm cả 3 dạng: rắn, lỏng và khí. Tùy thuộc vào điều kiện nhiệt phân như nhiệt độ, tốc độ gia nhiệt, môi trường, tốc độ dòng khí mang, kích thước nguyên liệu... mà hiệu suất thu được và sự phân bố sản phẩm khác nhau. Có thể chia nhiệt phân thành 3 loại: nhiệt phân chậm, nhiệt phân nhanh và nhiệt phân flash [9, 10].

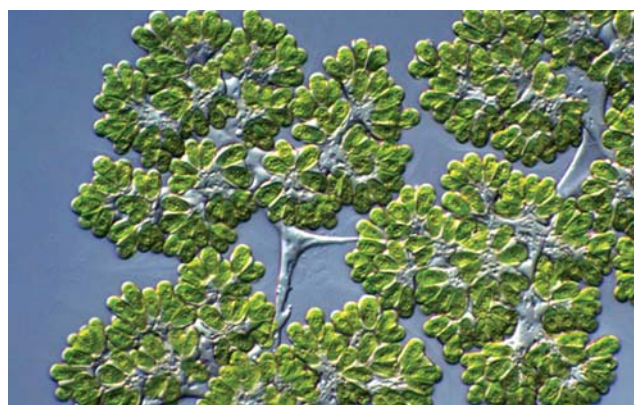
- Nhiệt phân chậm: Tốc độ gia nhiệt chậm, nhiệt độ nhiệt phân tối đa khoảng 500°C. Thời gian lưu của hơi nhiệt phân từ 5 - 30 phút nên sẽ tiếp tục phản ứng với các chất khác tạo ra than hoặc một số sản phẩm lỏng. Nhiệt

phân chậm có nhược điểm là hiệu suất tạo than cao, hiệu suất tạo dầu và khí thấp.

- Nhiệt phân nhanh: Tốc độ gia nhiệt lớn, nhiệt độ nhiệt phân khoảng 500 - 650°C, thời gian lưu ngắn, khoảng 0,5 - 5 giây. Do quá trình phân hủy xảy ra nhanh, ở nhiệt độ rất cao nên sản phẩm tạo thành chủ yếu là khí. Các khí này khi được làm lạnh một phần sẽ ngưng tụ tạo thành sản phẩm lỏng (bio-oil).

- Nhiệt phân flash: Tốc độ gia nhiệt rất nhanh (khoảng 5.000°C/phút) và thời gian lưu rất ngắn (dưới 1 giây). Vì vậy, hiệu suất tạo than giảm, hiệu suất tạo dầu và khí tăng. Đây là phương pháp ưu việt nhất để chuyển rơm rạ thành nhiên liệu. Tuy nhiên, công nghệ này phức tạp và có chi phí cao.

Bài báo giới thiệu quá trình trích ly, phân tích dầu vi tảo từ sinh khối vi tảo khô *Botryococcus sp.* và quá trình nhiệt phân bã vi tảo và phân tích dầu sinh học (bio-oil) thu



Hình ảnh vi tảo họ Botryococcus

được từ quá trình đó. Dầu vi tảo và bio-oil có tiềm năng làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp biodiesel và cho quá trình HDO và HDN hóa để tạo ra các loại nhiên liệu sinh học khác.

**2. Thực nghiệm**

**2.1. Trích ly dầu vi tảo từ sinh khối vi tảo khô *Botryococcus sp.***

Dùng cốc đong 400ml dung môi hỗn hợp ethanol/n-hexan theo các tỷ lệ khác nhau vào bình cầu 3 cổ, sau đó cho từ từ 50g sinh khối vi tảo khô vào bình, bật khuấy từ với tốc độ 500 vòng/phút, lắp sinh hàn ngược, nhiệt kế vào nhánh của bình cầu, nhánh còn lại đậy kín để tránh thất thoát dung môi. Bật bếp gia nhiệt từ từ cho hỗn hợp tới nhiệt độ cần đạt, duy trì nhiệt độ và tốc độ khuấy đó trong suốt thời gian trích ly. Nhiệt độ được theo dõi bằng nhiệt kế và điều chỉnh bằng cách tăng/giảm chức năng gia nhiệt của bếp điện. Sau khi hoàn thành quá trình trích ly, để nguội hỗn hợp tảo và dung môi rồi lọc hỗn hợp này bằng máy lọc hút chân không để tách dịch chiết ra khỏi bã tảo. Dịch chiết được đưa đi chưng tách để loại dung môi. Dung môi dễ bay hơi được ngưng tụ nhờ sinh hàn làm lạnh bằng nước và thu hồi vào bình chứa để tái sử dụng. Lượng dầu béo thu được đem cân để xác định khối lượng. Khối lượng tảo khô: 50g, lượng dung môi: 400ml. Hiệu suất tách dầu tính theo khối lượng tảo khô (%) =  $(m_{\text{dầu}}/50) \times 100$ . Hiệu suất này xác định lượng dầu được tách ra so với lượng sinh khối vi tảo ban đầu.

Các điều kiện khảo sát cho quá trình trích ly như sau:

- Nhiệt độ: 40, 50, 60 và 70°C; giữ nguyên thời gian trích ly 10 giờ, tỷ lệ thể tích n-hexan/ethanol là 1,5/1.
- Thời gian: 4, 6, 8, 10 và 12 giờ; giữ nguyên nhiệt độ trích ly 60°C, tỷ lệ thể tích n-hexan/ethanol là 1,5/1.
- Tỷ lệ thể tích n-hexan/ethanol: 3/1; 2,5/1; 2/1; 1,5/1 và 1/1; nhiệt độ trích ly 60°C, thời gian trích ly 10 giờ.

**2.2. Nhiệt phân bã vi tảo theo quy trình nhiệt phân chậm**

Quy trình trích ly sinh khối vi tảo thu dầu béo được nghiên cứu chi tiết trong bài báo [8]. Sau khi tách hết dầu, phần rắn còn lại gọi là bã tảo. Quá trình nhiệt phân bã vi tảo được thực hiện trong thiết bị nhiệt phân chậm, gián đoạn trong môi trường khí quyển N<sub>2</sub> với các điều kiện thích hợp (sẽ được khảo sát trong phần thảo luận kết quả). Quy trình cụ thể được mô tả như sau:

Bã vi tảo được cân với lượng như trên trộn đều với 100g cát khô sạch rồi đưa vào bình nhiệt phân. Sau khi

đóng kín bình, khí N<sub>2</sub> với lưu lượng 120ml/phút được thổi vào để hút hết không khí trong bình ra và cố định lưu lượng này trong suốt quá trình nhiệt phân. Sau thời gian 30 phút thổi khí, bật công tắc gia nhiệt và đặt nhiệt độ nhiệt phân. Quá trình nhiệt phân xảy ra tạo sản phẩm dạng hơi được ngưng tụ bằng sinh hàn nước để lấy ra ngoài. Thời gian nhiệt phân tính từ khi nhiệt độ đạt nhiệt độ khảo sát. Sản phẩm lỏng thu được đem chưng cất để tách nước sinh ra trong quá trình nhiệt phân. Sau đó, sản phẩm được chuyển từ ống lường sang 3 cốc đựng sản phẩm: cốc 1 (sản phẩm nhẹ) khi nhiệt độ đạt 95°C; cốc 2 (chủ yếu là nước) khi nhiệt độ đạt từ 95 - 110°C; cốc 3 khi nhiệt độ đạt trên 110°C và kết thúc quá trình chưng cất (không còn chất lỏng chảy ra). Trộn lẫn cốc đựng sản phẩm 1 và cốc đựng sản phẩm 3 thu được dầu sinh học đã tách nước. Sản phẩm dầu sinh học này được chưng cất lại theo tiêu chuẩn ASTM D 86 để xác định thành phần cất.

**2.3. Xác định các chỉ tiêu kỹ thuật của bã vi tảo và dầu sinh học**

Các tính chất hóa lý của bã vi tảo và dầu sinh học đều được xác định tại Viện Kỹ thuật Xăng dầu, Bộ Quốc phòng theo các tiêu chuẩn quốc tế. Thành phần hóa học của dầu vi tảo và dầu sinh học được xác định theo phương pháp GC-MS tại Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, bằng máy sắc ký khí GC 6890 MS5898, cột mao quản HT-5MS. Chương trình nhiệt độ: tăng nhiệt độ từ 45°C lên 290°C, giữ nhiệt độ 45°C trong 5 phút, sau đó tăng nhiệt độ với tốc độ 50°C/phút đến nhiệt độ 290°C và giữ ở nhiệt độ này trong 10 phút. Dầu vi tảo được xác định theo 2 lần đo GC-MS: trước methyl hóa và sau khi methyl hóa, thực hiện tại Trung tâm Giáo dục và Phát triển Sắc ký, Đại học Bách khoa Hà Nội theo các quy trình của quy chuẩn quốc tế.

**3. Kết quả và thảo luận**

**3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện trong quá trình trích ly dầu vi tảo từ sinh khối vi tảo khô *Botryococcus sp.***

**3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly**

*Bảng 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly tới hiệu quả tách dầu*

Nhiệt độ	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
Khối lượng dầu (g)	13,75	15,70	16,20	11,56	10,62
Hiệu suất (%)	27,50	30,14	32,40	23,12	21,24

Kết quả Bảng 1 cho thấy khi tăng nhiệt độ trích ly từ 40°C lên 60°C thì hiệu suất tách dầu tăng lên đáng kể vì khi nhiệt độ tăng sẽ thúc đẩy quá trình thẩm thấu của dung

môi vào bên trong tế bào và nâng cao khả năng hòa tan của các chất trong dung môi, tăng tốc độ hòa tan, từ đó tăng hiệu quả của quá trình trích ly. Khi nhiệt độ tăng tới 70 - 80°C thì hiệu suất tách dầu lại giảm xuống bởi ở các nhiệt độ này dung môi đã sôi và bay hơi rất mạnh, dù có sinh hàn ngược hồi lưu nhưng vẫn thất thoát một lượng dung môi đáng kể và không đảm bảo hiệu suất của quá trình trích ly. Do đó, nhiệt độ trích ly được chọn là 60°C.

3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian trích ly

**Bảng 2.** Ảnh hưởng của thời gian trích ly tới hiệu quả tách dầu

Thời gian	4 giờ	6 giờ	8 giờ	10 giờ	12 giờ
Khối lượng dầu (g)	9,36	11,16	15,06	16,20	16,20
Hiệu suất (%)	18,72	22,31	30,12	32,40	32,40

Khi tăng thời gian trích ly, hiệu quả của quá trình tách dầu tăng dần lên. Trong khoảng thời gian từ 4 - 8 giờ, hiệu suất của quá trình tách dầu tăng nhanh do nồng độ các chất trong dung môi thấp, tốc độ hòa tan các chất vào trong dung môi cao, hiệu suất tách dầu tương ứng tăng từ 18,72% lên 22,31% và 30,12%. Sau 8 - 10 giờ chiết, nồng độ các chất trong dung môi cao, tốc độ hòa tan chậm, hiệu suất tách dầu tăng từ 30,12% lên 32,4%. Khi thời gian tách là 12 giờ thì hiệu suất tách dầu không tăng lên nữa do đã đạt đến trạng thái cân bằng. Do đó, nhóm tác giả chọn thời gian trích ly là 10 giờ.

3.1.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ dung môi chiết hexan/ethanol

**Bảng 3.** Ảnh hưởng của tỷ lệ hexan/ethanol tới hiệu suất tách dầu

Tỷ lệ	3/1	2,5/1	<b>2/1</b>	1,5/1	1/1
Hexan/ethanol					
Khối lượng dầu (g)	9,17	11,58	<b>18,68</b>	16,20	14,10
Hiệu suất tách (%)	18,34	23,16	<b>37,36</b>	32,40	28,20

Kết quả khảo sát cho thấy, khi lượng hexan/ethanol cao (3/1; 2,5/1) thì hiệu suất tách dầu tương đối thấp. Điều này được giải thích là do lượng ethanol trong hỗn hợp ít nên khó tách triệt để các hợp chất không phân cực. Ngược lại, khi lượng ethanol nhiều hơn, hexan thấp hơn thì khó tách triệt để các chất không hoặc ít phân cực. Thực tế nghiên cứu cho thấy tỷ lệ dung môi thích hợp để có thể tách đồng thời các hydrocarbon cũng như các acid béo, các triglyceride trong dầu vi tảo *Botryococcus sp.* là 2/1.

Từ kết quả nghiên cứu, nhóm tác giả đã chọn điều kiện cho quá trình trích ly dầu vi tảo từ sinh khối vi tảo khô *Botryococcus sp.*, nhóm tác giả đã chọn điều kiện cho quá trình trích ly: nhiệt độ 60°C, thời gian 10 giờ, tỷ lệ thể tích n-hexan/ethanol 2/1. Với điều kiện này, lượng dầu tách ra đạt 37,36% so với khối lượng sinh khối vi tảo khô.

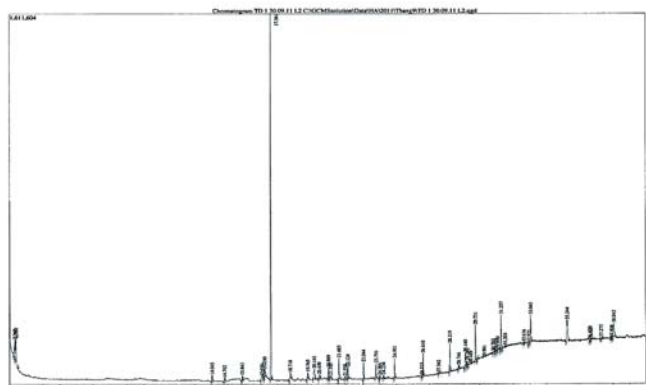
3.2. Xác định thành phần hóa học trong dầu vi tảo

Dầu vi tảo được phân tích theo phương pháp GC-MS ở 2 điều kiện: (1) trước khi methyl hóa để xác định thành phần các chất có độ bay hơi thấp hơn triglyceride và các acid béo tự do; (2) sau khi methyl hóa nhằm xác định các thành phần còn lại gồm: các triglyceride và các acid béo tự do. Sắc ký đồ được thể hiện trong Hình 1 và 2, kết quả định tính và định lượng thành phần các chất được thể hiện trong Bảng 4.

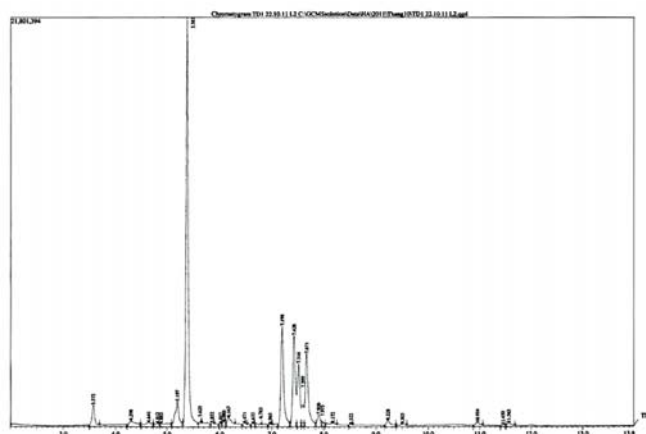
Dầu vi tảo ngoài các thành phần chính là acid béo tự do và triglyceride còn chứa một lượng lớn hydrocarbon chủ yếu là C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>. Đây là hydrocarbon nằm trong phân đoạn nhiên liệu diesel và có trị số cetane là 100, nên sau khi tách khỏi dầu có thể sử dụng làm nhiên liệu hoặc các ứng dụng khác, những phần acid béo tự do và triglyceride có thể chuyển hóa thành các methyl ester (biodiesel-B100). Thành phần của dầu vi tảo *Botryococcus sp.* mà nhóm tác giả xác định được (Bảng 4) phù hợp với kết quả nghiên cứu của Dayananda [5].

3.3. Kết quả xác định các tính chất hóa lý đặc trưng của bã vi tảo và dầu sinh học

Quá trình chiết tách dầu từ sinh khối vi tảo đã loại



**Hình 1.** Sắc ký đồ của dầu vi tảo trước khi methyl hóa



**Hình 2.** Sắc ký đồ của dầu vi tảo sau khi methyl hóa

**Bảng 4.** Thành phần các chất và các gốc acid béo trong dầu vi tảo *Botryococcus sp.*

TT	Thời gian lưu (phút)	Tên hợp chất	Công thức	Thành phần, % khối lượng
1	2,308	Methyl isobutyl keton	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	1,70
2	2,383	n-butyl methyl cacbinol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	2,24
3	14,042	3, 7 - Dimethyl nonane	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	0,81
4	14,783	Dihydroactinidiolide	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0,25
5	17,025	1-hexyl-3-methyl cyclopentane	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,86
6	17,192	n-undecanol	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O	0,95
<b>7</b>	<b>17,558</b>	<b>n-heptadecane</b>	<b>C<sub>17</sub>H<sub>36</sub></b>	<b>26,49</b>
8	19,767	Neophyltadiene	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	0,65
9	20,142	Isobutylphtalate	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	1,49
10	20,442	Octadecanol DB5-2896	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O	0,62
11	21,608	1,2-benzene dicarboxylic acid, 2-butoxy-2-oxoethyl butyl ester	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	2,21
12	23,792	Phytol	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	1,28
13	28,750	Heneicosane<N->(C21)DB5-2931	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,37
14	29,142	Bis(2-ethylhexyl) phtalate	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub>	1,36
15	29,242	Triphenylphosphine oxide	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> OP	0,65
16	5,200	Palmitoleic, ester	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	3,41
<b>17</b>	<b>5,383</b>	<b>Hexadecanoic, ester</b>	<b>C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>30,68</b>
18	6,017	3,6-octadecadienoic, ester	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,03
19	6,467	Hexadecanoic, 14-methyl-, ester	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0,17
20	7,200	6,9,12-octadecatrienoic, ester	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	9,34
21	7,425	9,12-octadecadienoic(Z, Z), ester	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	8,37
22	7,517	9-octadecenoic(Z), ester	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	5,62
23	7,600	16-Octadecenoic, ester	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	1,65
24	7,900	Octadecanoic, ester	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0,99
25	9,508	10-nonadecenoic, ester	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0,12
26	10,958	7,10,13-eicosatrienoic, ester	C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0,33

**Bảng 5.** Một số tính chất của bã tảo

TT	Các chỉ tiêu	Phương pháp xác định	Giá trị
1	Tỷ trọng tại 15,5°C	ASTM D 1298	0,25
2	Hàm lượng lipid (%)	TCVN 7083:2002	0,3
3	Hàm lượng protein (%)	TCVN 4328:2001	40,2
4	Hàm lượng carbohydrate (%)	ASTM E 1821	48,3
5	Hàm lượng khác (%)	Còn lại	11,2
6	Độ ẩm (%)	ASTM D 2216	2,86
7	Chất bốc (%)	ASTM D 3175	79,1
8	Carbon cố định (%)	ASTM D 3172	15,54
9	Tro (%)	EN 14111	2,5
10	Màu	-	Vàng sẫm
11	Mùi	-	Hôi

được các triglyceride, acid béo tự do. Do đó, bã vi tảo chỉ còn các thành phần chủ yếu như carbohydrate (trong tinh bột hoặc cellulose), protein. Hàm lượng chất bốc có trong thành phần sinh khối vi tảo hay bã vi tảo đều cao (khoảng 75 - 80%), nhiệt trị của sinh khối bã vi tảo khoảng 21MJ/kg - gần bằng nhiệt trị của các sinh khối lignocellulose. Thành phần dinh dưỡng của sinh khối bã vi tảo có một

**Bảng 6.** Một số tính chất của bio-oil sau khi tách nước

TT	Tính chất	Phương pháp thử	Giá trị
1	Tỷ trọng tại 15,5°C	ASTM D 1298	0,96
2	Nhiệt độ chớp cháy (°C)	ASTM D 92	-
3	Độ nhớt động học (40°C, mm <sup>2</sup> /s)	ASTM D 445	0,8
4	Điểm chảy (°C)	ASTM D 127	-35,2
5	Thành phần cất (°C)	ASTM D 86	
	Nhiệt độ sôi đầu (°C)		160
	10%		183
	50%		265
	90%		330
	Nhiệt độ sôi cuối (°C)		335
6	Chỉ số acid (mg KOH/g)	ASTM D 664	0,53
7	Nhiệt trị (MJ/kg)	ASTM D 240	29,6
8	Hàm lượng nước (mg/kg)	ASTM D 95	18

lượng lớn protein (chiếm từ 35 - 40%) khiến hàm lượng N có trong sinh khối cũng như các sản phẩm nhiệt phân khá cao. Các tính chất hóa lý của dầu sinh học được thể hiện trong Bảng 6.

Kết quả Bảng 6 cho thấy, dầu sinh học thu được có độ nhớt rất thấp (0,8mm<sup>2</sup>/s), tỷ trọng khá cao (0,96), có nhiệt độ sôi đầu đạt 160°C và nhiệt trị không cao (29,6MJ/kg), chúng tỏ dầu chứa hàm lượng dị nguyên tố (O và N) cao, cần phải thực hiện các phản ứng tách loại O, N (nâng cấp nhiên liệu) mới thu được nhiên liệu hydrocarbon. Thành phần hóa học của dầu sinh học được xác định theo phương pháp GC-MS.

**3.4. Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình nhiệt phân chậm**

**3.4.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng**

Thời gian, tốc độ khuấy tỷ lệ cát/bã vi tảo được cố định để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất thu sản phẩm lỏng (hiệu suất lỏng ở đây là hiệu suất lỏng thu được sau khi đã tách nước). Qua khảo sát sơ bộ, quá trình nhiệt phân xảy ra trong khoảng 250 - 450°C, trong đó phản ứng diễn ra mạnh nhất ở 350 - 450°C.

Tiến hành nhiệt phân bã vi tảo ở các nhiệt độ khác nhau: 250°C, 300°C, 350°C, 450°C được khống chế bằng role tự ngắt. Quá trình nhiệt phân tiến hành trong thời gian phản ứng là 1,5 giờ, với lượng bã vi tảo là 100g, và tỷ lệ cát/bã vi tảo = 1/2.

Hình 3 cho thấy hiệu suất thu sản phẩm lỏng đạt cực đại là 50,3%, ở nhiệt độ 400°C. Khi tăng nhiệt độ nhiệt phân từ 250 - 400°C thì hiệu suất thu sản phẩm lỏng tăng do khi ở nhiệt độ thấp, nhiệt độ chưa đủ để thúc đẩy quá trình bẻ gãy mạch phân tử. Khi tăng nhiệt độ nhiệt phân từ 400°C lên 450°C thì hiệu suất lỏng giảm do quá trình nhiệt phân xảy ra mạnh hơn, sâu và tạo nhiều sản phẩm khí. Như vậy, nhiệt độ thích hợp để nhiệt phân bã vi tảo là 400°C.

**3.4.2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng**

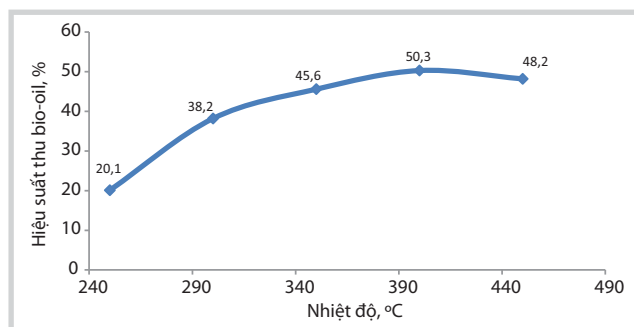
Sau khi xác định được nhiệt độ cracking tối ưu, nhóm tác giả xác định thời gian phản ứng tối ưu. Lượng nguyên liệu bã tảo, nhiệt độ phản ứng, tỷ lệ cát/bã vi tảo được giữ cố định để khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất thu lỏng của quá trình. Nhóm tác giả khảo sát phản ứng ở cùng các điều kiện: nguyên liệu bã vi tảo (100g), nhiệt độ phản ứng (400°C), tỷ lệ cát/bã vi tảo = 1/2, trong các khoảng thời gian khác nhau (Hình 4).

Hình 4 cho thấy thời gian phản ứng thu được nhiều sản phẩm nhất là 2 giờ, với hiệu suất thu bio-oil đạt 53,4%. Khi tăng thời gian phản ứng lên 2,5 giờ, phản ứng bẻ gãy mạch đạt trạng thái cân bằng tại nhiệt độ 400°C nên hiệu suất không tăng, dẫn đến sự tiêu tốn năng lượng không cần thiết. Như vậy, nhóm tác giả chọn thời gian thích hợp cho quá trình nhiệt phân là 2 giờ.

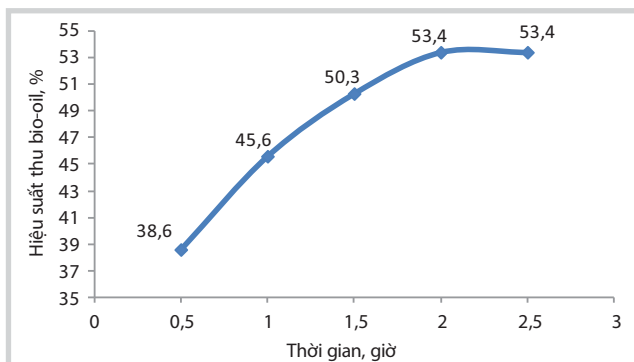
**3.4.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng cát/bã vi tảo**

Nhóm tác giả khảo sát sự ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng cát/bã vi tảo đến hiệu suất thu bio-oil với lượng nguyên liệu bã vi tảo là 100g, nhiệt độ phản ứng 400°C và thời gian phản ứng 2 giờ (Hình 5).

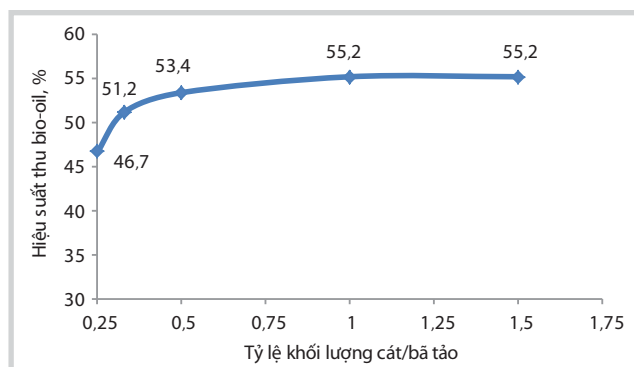
Khi tăng tỷ lệ khối lượng cát/bã vi tảo từ 1/4 đến 1/1 thì hiệu suất thu sản phẩm lỏng tăng do sự có mặt của cát giúp quá trình phân bố nhiệt đồng đều hơn cho bã vi tảo. Nếu cho tỷ lệ khối lượng cát vào ít quá sẽ xảy ra hiện tượng quá nhiệt cục bộ. Ngược lại, tỷ lệ khối lượng



Hình 3. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới hiệu suất thu bio-oil



Hình 4. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu suất thu bio-oil



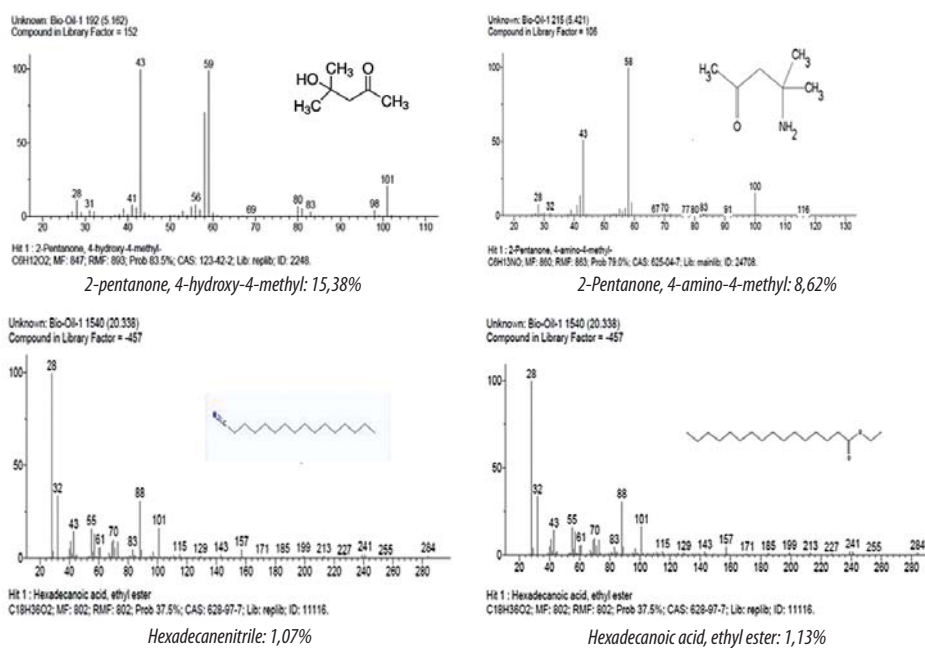
Hình 5. Đồ thị ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng cát/bã vi tảo đến hiệu suất thu bio-oil

Bảng 7. Tổng hợp các điều kiện tối ưu cho quá trình nhiệt phân bã vi tảo thu bio-oil

Thông số công nghệ	Giá trị tối ưu
Nhiệt độ nhiệt phân (°C)	400
Thời gian nhiệt phân (giờ)	2
Tỷ lệ khối lượng cát/bã vi tảo (g/g)	1/1

**Bảng 8.** Thành phần hóa học trong mẫu dầu sinh học

TT	Thời gian lưu (phút)	Tên hợp chất	Công thức	Thành phần, % khối lượng
1	5,162	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	15,38
2	5,421	2-Pentanone, 4-amino-4-methyl	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO	8,62
3	7,177	2,2,5,5-tetramethyl-4-ethyl-3-imidazoline-1-oxyl	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O	30,51
4	8,089	(2R)-Bomane-10,2-sultam	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	1,70
5	8,539	2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO	17,68
6	9,282	Octadecan, 6-methyl	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	2,63
7	10,341	Heptadecan, 2,6,10,14-tetramethyl	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	1,75
8	12,817	Pentadecane	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	4,35
9	14,247	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	5,60
10	15,520	2-Methyl-E-7-hexadecene	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	3,11
11	15,475	Cholestan-3-ol, 2-methylene-, (3β,5α)	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O	1,67
12	15,767	Octadecane	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	3,34
13	20,338	Hexadecanoic acid, ethyl ester	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	1,13
14	18,920	Hexadecanenitrile	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub>	1,07
15	21,757	E-11-Hexadecenal	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	0,39
16	29,199	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane	C <sub>24</sub> H <sub>72</sub> O <sub>12</sub> Si <sub>12</sub>	3,87



**Hình 6.** Khối phổ của một số chất có trong thành phần bio-oil

cát quá nhiều thì hiệu suất không tăng và tiêu tốn năng lượng. Như vậy, tỷ lệ khối lượng cát/bã vi tảo tối ưu là 1/1.

Từ kết quả khảo sát 3 yếu tố ảnh hưởng đến quá trình nhiệt phân chậm, nhóm tác giả xác định được bộ thông số thích hợp cho quá trình nhiệt phân bã vi tảo thu dầu sinh học như Bảng 7.

**3.5. Kết quả xác định thành phần hóa học của dầu sinh học bằng phương pháp GC-MS**

Nhóm tác giả đã phân tích thành phần các chất trong dầu sinh học bằng phương pháp GC-MS (Bảng 8 và Hình 6).

Theo Bảng 8, thành phần của dầu sinh học chủ yếu

gồm: 2,2,5,5-tetramethyl-4-ethyl-3-imidazoline-1-oxyl (30,51%); 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone (17,68%) và 2-pentanone, 4-hydroxy-4-methyl (15,38%). Sự có mặt của Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane do sự rửa giải của vật liệu làm cột nên không tính đến. Hàm lượng O và N trong dầu sinh học tương đối lớn, hàm lượng lưu huỳnh rất thấp nên là nguyên liệu thích hợp cho các quá trình HDO và HDN hóa.

**4. Kết luận**

Nhóm tác giả đã khảo sát các điều kiện tối ưu cho quá trình trích ly dầu vi tảo từ sinh khối vi tảo *Botryococcus sp.*, gồm: nhiệt

độ 60°C, thời gian 10 giờ, tỷ lệ thể tích n-hexan/ethanol là 2/1. Với điều kiện này, lượng dầu tách ra được đạt 37,36% so với khối lượng sinh khối vi tảo khô. Kết quả phân tích thành phần của dầu vi tảo cho thấy ngoài acid béo tự do và triglyceride, còn có chứa một lượng lớn hydrocarbon C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>, thành phần tốt cho việc pha chế nhiên liệu diesel do có trị số cetane lên tới 100.

Khảo sát quá trình nhiệt phân bã vi tảo thu bio-oil, nhóm tác giả đã xác định các thông số thích hợp: nhiệt độ nhiệt phân 400°C, thời gian 2 giờ, tỷ lệ khối lượng cát/bã vi tảo là 1/1. Với điều kiện này, hiệu suất thu bio-oil đạt 55,2% so với khối lượng bã vi tảo.

Kết quả xác định tính chất hóa lý, thành phần hóa học của bio-oil thu được sau quá trình nhiệt phân cho thấy: dầu có độ nhớt thấp, nhiệt trị không cao, thành phần chủ yếu gồm các hợp chất chứa O, N khiến nhiệt trị của dầu thấp. Do đó, bio-oil thu được phải qua quá trình nâng cấp nhiên liệu bằng các phản ứng HDO và HDN để tách loại các dị nguyên tố này, tạo các hydrocarbon nằm trong giới hạn sử dụng của nhiên liệu.

#### Tài liệu tham khảo

1. P.M.Mortensen, J.-D.Grunwaldt, P.A.Jensen, K.G.Knudsen, A.D.Jensen. *A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels*. Applied Catalysis A: General. 2011; 407(1 - 2): p. 1 - 19.
2. Chang Hyun Ko, Sung Hoon Park, Jong-Ki Jeon, Dong Jin Suh, Kwang-Eun Jeong, Young-Kwon Park. *Upgrading of biofuel by the catalytic deoxygenation of biomass*. Korean Journal of Chemical Engineering. 2012; 29(12): p. 1657 - 1665.
3. Fan Shi, Ping Wang, Yuhua Duan, Dirk Linka, Bryan Morreale. *Recent developments in the production of liquid fuels via catalytic conversion of microalgae: Experiments and simulations*. RSC Advances. 2012; 2: p. 9727 - 9747.
4. Yusuf Chisti. *Biodiesel from microalgae*. Biotechnology Advances. 2007; 25: p. 294 - 306.
5. M.E.Alzate, R.Muñoz, F.Rogalla, F.Fdz-Polanco, S.I.Pérez-Elvira. *Biochemical methane potential of microalgae biomass after lipid extraction*. Chemical Engineering Journal. 2014; 243: p. 405 - 410.
6. Min-Tian Gao, Takashi Shimamura, Nobuhiro Ishida, Haruo Takahashi. *Investigation of utilization of the algal biomass residue after oil extraction to lower the total production cost of biodiesel*. Journal of Bioscience and Bioengineering. 2012; 114(3): p. 330 - 333.
7. Scott Grierson, Vladimir Strezov, Jonas Bengtsson. *Life cycle assessment of a microalgae biomass cultivation, bio-oil extraction and pyrolysis processing regime*. Algal Research. 2013; 2: p. 299 - 311.
8. Nguyễn Khánh Diệu Hồng, Nguyễn Đăng Toàn, Lê Thị Hồng Ngân, Nguyễn Trung Thành, Đinh Thị Ngọc. *Xác định các chỉ tiêu kỹ thuật và phân tích thành phần hóa học dầu vi tảo họ Botryococcus sp. làm nguyên liệu cho biodiesel*. Tạp chí Hóa học. 2013.
9. Kyung-Hae Lee, Bo-Seung Kang, Young-Kwon Park, Joo-Sik Kim. *Influence of reaction temperature, pretreatment, and a char removal system on the production of bio-oil from rice straw by fast pyrolysis, using a fluidized bed*. Energy & Fuels. 2005; 19(5): p. 2179 - 2184.
10. Ersan Putun, Funda Ates, Ayse Putun. *Catalytic pyrolysis of biomass in inert and steam atmospheres*. Fuel. 2008; 87(6): p. 815 - 824.

## Study on extraction of microalgal biomass, pyrolysis of post-extraction biomass and analysis of post-extraction oil and bio-oil

Nguyen Khanh Dieu Hong<sup>1</sup>, Tran Mai Khoi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Hanoi University of Science and Technology

<sup>2</sup>Vietnam Petroleum Institute

Email: dieuhong\_bk@yahoo.com

#### Summary

**An extraction process of microalgal oil *Botryococcus* with solvent combined of n-hexane and ethanol in various volume ratios was studied. Parameters for the extraction were controlled for optimising the process, and the obtained microalgal oil was analysed by GC-MS techniques. The waste microalgal biomass after oil extraction was also pyrolysed through a slow heat treatment process. The products of this process consisted of a liquid phase called pyrolysis oil or bio-oil and a black colour solid phase. The pyrolysis oil could be refined to become many kinds of bio-fuels such as gasoline, kerosene or diesel. The bio-oil was also analysed by GC-MS to determine its chemical composition which includes a lot of oxygenates. Therefore, the bio-oil surely needs to be upgraded in a hydrodeoxygenation process to improve the hydrocarbon composition.**

**Key words:** Pyrolysis, bio-oil, microalgae, biomass, extraction, microalgal oil.