

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
VIỆN SINH THÁI VÀ TÀI NGUYÊN SINH VẬT
ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN

LƯƠNG HỒNG HẠNH

**NGHIÊN CỨU SẢN XUẤT DIESEL SINH HỌC TỪ VI
TẢO BIỂN *CHLORELLA VULGARIS* VÀ *TETRASELMIS
CONVOLUTAE* Ở QUY MÔ PHÒNG THÍ NGHIỆM**

LUẬN VĂN THẠC SỸ KHOA HỌC

Hà Nội, 2014

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
VIỆN SINH THÁI VÀ TÀI NGUYÊN SINH VẬT
ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN

LƯƠNG HỒNG HẠNH

NGHIÊN CỨU SẢN XUẤT DIESEL SINH HỌC TỪ VI
TẢO BIỂN *CHLORELLA VULGARIS* VÀ *TETRASELMIS*
CONVOLUTAE Ở QUY MÔ PHÒNG THÍ NGHIỆM

CHUYÊN NGÀNH: HÓA SINH THỰC NGHIỆM

MÃ SỐ : 60.42.30

Người hướng dẫn khoa học: PGS.Ts Đặng Diễm Hồng

Hà Nội, 2014

MỞ ĐẦU

Ô nhiễm môi trường và sự cạn kiệt nguồn nhiên liệu truyền thống đang là vấn đề mang tính toàn cầu, thu hút sự quan tâm của mọi quốc gia trên thế giới. Nguồn nhiên liệu hóa thạch đang cạn kiệt dần. Ngày nay, một số dạng năng lượng và nhiên liệu thay thế đã được sử dụng thực tế tại một số nước. Việc tìm kiếm các loại nhiên liệu, năng lượng sạch không những giải quyết được vấn đề ô nhiễm không khí mà còn có thể chủ động được các nguồn nhiên liệu, hạn chế sự phụ thuộc vào các biến động trên thế giới. Chính vì vậy, việc sử dụng nhiên liệu sinh học để thay thế nhiên liệu dầu mỏ là một vấn đề cấp thiết cần tập trung nghiên cứu và giải quyết; góp phần đa dạng hóa và tạo ra nguồn năng lượng sạch trong tương lai.

Theo dự báo của các chuyên gia trong lĩnh vực xăng dầu thì trong 10 đến 20 năm nữa, có ít nhất khoảng 60 % xe hơi trên thế giới sẽ vận hành bằng nhiên liệu sinh học thay cho xăng, dầu là các nguồn nhiên liệu không thể tái tạo đang cạn kiệt. Biodiesel có thể tạo ra từ các nguồn nguyên liệu khác nhau bao gồm dầu thực vật, chất béo động vật và dầu mỡ thải bỏ từ nhà hàng.

Những năm gần đây, các loài tảo đã thu hút sự chú ý ngày càng cao của các nhà khoa học - công nghệ và thương mại do những ưu thế của chúng so với các cây có dầu như: sự phát triển đơn giản; vòng đời ngắn; năng suất cao; hệ số sử dụng năng lượng ánh sáng cao; thành phần dầu dễ được điều khiển tùy theo điều kiện nuôi cấy và nhờ áp dụng các kỹ thuật di truyền; nuôi trồng đơn giản; thích hợp với quy mô sản xuất công nghiệp. Do đó, tiềm năng về việc sản xuất biodiesel từ nguồn nguyên liệu sinh khối tảo nhằm thay thế cho nhiên liệu truyền thống trong tương lai là rất lớn nhằm tạo ra nguồn năng lượng xanh, sạch đối với môi trường. Hiện tại, các nhà

ngiên cứu đang nuôi trồng thử nghiệm các giống tảo dành riêng cho công nghệ này và đã được một số cho kết quả ban đầu như hàm lượng dầu tảo đã tăng từ 6 % lên 10 %; một số giống tảo có hàm lượng dầu cao đã được nghiên cứu và cải tạo cho phù hợp với điều kiện tự nhiên, trong đó có tảo *Chlorella* và *Tetraselmis* đang được chú ý quan tâm đặc biệt do chúng có khả năng nuôi trồng trên quy mô lớn, thành phần axit béo rất phù hợp và dễ biến đổi dưới các điều kiện nuôi trồng khác nhau cũng như cho chuyển hóa biodiesel có hiệu suất cao.

Theo các nhà chuyên môn, Việt Nam có thuận lợi về khí hậu và địa lý với nguồn tảo rất đa dạng với nhiều loài mang tính đặc hữu rất tiềm năng cho làm nguyên liệu để sản xuất biodiesel. Song trở ngại chính của việc sử dụng biodiesel rộng rãi chính là giá thành sản phẩm. Cần có những nghiên cứu nhằm tìm ra được các phương thức để nuôi trồng đủ được sinh khối tảo đã được lựa chọn làm nguyên liệu cho sản xuất biodiesel với hiệu suất chuyển hóa biodiesel có hiệu quả cao.

Ở Việt Nam nguồn nguyên liệu tảo khá đa dạng và phong phú, chủ yếu được sử dụng làm thực phẩm chức năng cho người và động vật nuôi, làm thức ăn không thể thiếu cho một số đối tượng nuôi trồng thủy sản ở giai đoạn ấu trùng... Tuy nhiên, thông tin khoa học về sản xuất biodiesel từ tảo ở Việt Nam hiện chưa có nhiều. Do đó, chúng tôi mong muốn được tiến hành thực hiện đề tài “**Nghiên cứu sản xuất diesel sinh học từ vi tảo biển *Chlorella vulgaris* và *Tetraselmis convolutae* ở quy mô phòng thí nghiệm**” với mục tiêu là có được quy trình chuyển hóa diesel sinh học chất lượng cao từ sinh khối các loài vi tảo này dưới điều kiện phòng thí nghiệm nhằm có được các cơ sở khoa học cho việc sản xuất biodiesel xanh, sạch và thân thiện với môi trường trong tương lai ở Việt Nam.

Công việc được thực hiện tại phòng Công nghệ Tảo, Viện Công nghệ sinh học,
Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam.

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1. Nhiên liệu sinh học

Thuật ngữ nhiên liệu sinh học (NLSH; biofuel) được đưa ra vào cuối những năm 1980 để chỉ các loại nhiên liệu có khả năng tái tạo. Chúng không có nguồn gốc từ dầu mỏ, vì vậy chúng được coi là loại nhiên liệu thay thế dầu mỏ. NLSH thường được sản xuất từ sinh khối (biomass) chủ yếu là các sản phẩm của nông nghiệp. NLSH được coi là nguồn nhiên liệu thân thiện với môi trường và có tiềm năng thay thế cho nguồn nhiên liệu hóa thạch trong tương lai (Sudarsan and Anupama, 2006).

NLSH bao gồm cả nhiên liệu dạng khí và dạng lỏng. NLSH dạng lỏng bao gồm ethanol sinh học (bioethanol), methanol sinh học (biomethanol), diesel sinh học (diesel sinh học); dạng khí gồm hydro sinh học (biohydro) và methane sinh học (biomethane) (Đoàn Thị Thái Yên và cs., 2010).

1.1. Nhiên liệu sinh học thế hệ thứ nhất

NLSH thế hệ thứ nhất được sản xuất chủ yếu từ các loại cây lương thực, thực phẩm như đậu tương, hạt cải dầu, dầu cọ ... Nhược điểm của việc sử dụng các nguồn nguyên liệu này là làm giảm tính đa dạng sinh học, tiêu tốn nhiều nước và tăng khí thải nhà kính. Nhiều báo cáo khoa học đã công bố rằng, khi đốt cháy nhiên liệu thế hệ thứ nhất sẽ làm phát thải khí nitơ oxit gây ô nhiễm không khí. Ngoài ra, các kỹ thuật canh tác được áp dụng để trồng cây nguyên liệu cũng gây ra nhiều tác động xấu đến môi trường do sự sỏi mòn đất và dư lượng của thuốc trừ sâu, phân bón. Một vấn đề lớn khác mà việc sản xuất nhiên liệu sinh học thế hệ thứ nhất còn phải đối mặt đó là an ninh lương thực. Các loại cây lương thực được trồng với mục đích sản xuất nhiên liệu thay vì sản xuất thực phẩm cho con người. Kết quả dẫn đến sự cạnh tranh về sản

lượng, giá cả giữa nguồn nhiên liệu và lương thực. Chính vì vậy, với những nhược điểm nêu trên, việc sản xuất NLSH thế hệ thứ nhất ở quy mô lớn là chưa khả thi (Lang và cs., 2001).

1.2. Nhiên liệu sinh học thế hệ thứ hai

NLSH thế hệ thứ 2 sử dụng các nguồn nguyên liệu phế thải của nông nghiệp như gốc, lá và vỏ khô của các cây lương thực hay các cây nguyên liệu được trồng trên đất bạc màu, bỏ hoang (NLSH được sản xuất từ cellulose), ví dụ như cây cỏ ngọt (sweetgrass), cây cọc rào (jatropha)... (Naik và cs., 2010). Một số sản phẩm của NLSH thế hệ thứ 2 gồm bio-hydrogen, biomethanol, butanol và isobutanol, Fischer Tropsch ... Mặc dù nguyên liệu thô cho sản xuất NLSH thế hệ 2 rất phong phú và không đe dọa đến vấn đề an ninh lương thực nhưng hiện nay, việc sản xuất NLSH thế hệ thứ 2 vẫn chưa được thương mại hóa do quá trình chuyển hóa nhiên liệu có giá thành cao và phải đối mặt với nhiều thách thức về mặt kỹ thuật.

1.3. Nhiên liệu sinh học thế hệ thứ ba

NLSH thế hệ thứ 3 được sản xuất từ tảo. Vi tảo có tốc độ sinh trưởng cao (Rittmann, 2008), hàm lượng lipid có thể được điều chỉnh thông qua việc thay đổi điều kiện nuôi cấy (Naik và cs., 2006), sử dụng CO₂ trong khí quyển làm nguồn cacbon cho sinh trưởng (Schenk và cs., 2008), có thể nuôi thu sinh khối tảo quanh năm (Dismuskes và cs., 2008), có thể sản xuất một lượng dầu cao gấp 15-300 lần so với các loại cây lương thực trên cùng một đơn vị diện tích (Chisti, 2007), không cạnh tranh với quỹ đất nông nghiệp do chúng có thể được nuôi trồng bằng nước lợ, nước biển hoặc nước thải trên các vùng đất khô cằn (Sheehan và cs., 1998). Tuy nhiên, trở ngại lớn nhất hiện nay đối với NLSH thế hệ thứ ba là công nghệ sản xuất sinh khối

tảo có hàm lượng dầu cao với giá thành rẻ, cạnh tranh được với các nguồn nguyên liệu truyền thống khác cũng như giá thành của việc chuyển hóa dầu tảo thành diesel sinh học. Hiện nay, sản xuất NLSH từ tảo có chi phí cao hơn nhiều so với sản xuất từ dầu mỏ (Wen and Johnson, 2009).

2. Tình hình sản xuất và sử dụng nhiên liệu sinh học ở Việt Nam và trên thế giới

2.1. Tình hình sản xuất nhiên liệu sinh học ở Việt Nam

Trong xu thế chung của thế giới hiện nay coi NLSH là một giải pháp năng lượng sạch và an toàn cho giảm thiểu ô nhiễm, vấn đề NLSH ở Việt Nam cũng đang ngày càng được Nhà nước và các nhà khoa học quan tâm và đầu tư nghiên cứu. Ví dụ như, Chính phủ đã ban hành định hướng phát triển và sử dụng năng lượng giai đoạn 2006-2015 và tầm nhìn đến 2025, bao gồm phát triển điện, than, dầu khí, năng lượng nguyên tử, năng lượng tái tạo, NLSH... Ngày 20.11.2007, Thủ tướng Chính phủ đã ký Quyết định số 177/2007/QĐ- TTg phê duyệt “Đề án phát triển NLSH đến năm 2015, tầm nhìn 2025”, trong đó đưa ra mục tiêu đến năm 2010 sản xuất 100.000 tấn xăng E5/năm (pha khoảng 5% ethanol) và 50.000 tấn B5/năm (pha khoảng 5% diesel sinh học), bảo đảm 0,4% nhu cầu nhiên liệu cả nước và đến năm 2025 sẽ có sản lượng hai loại sản phẩm này đủ đáp ứng 5% nhu cầu thị trường nội địa. Tháng 6/2010, Quốc hội cũng đã thông qua Luật Sử dụng năng lượng tiết kiệm và hiệu quả, trong đó đề cập nhiều đến vấn đề sử dụng năng lượng tái tạo. Sự ra đời của đề án và đặc biệt việc ban hành Luật Sử dụng năng lượng tiết kiệm và hiệu quả là căn cứ pháp luật quan trọng để Việt Nam bước vào một hành trình mới về sản xuất và sử dụng nhiên liệu sinh học (<http://daibieunhandan.vn/default.aspx?tabid=148&NewsId=201888>).

Thủ tướng chính phủ vừa đưa ra quyết định từ ngày 1/12/2014 xăng được sản xuất, phối chế, kinh doanh để sử dụng cho phương tiện cơ giới đường bộ tiêu thụ trên địa bàn 7 tỉnh, thành phố: Hà Nội, Hồ Chí Minh, Hải Phòng, Đà Nẵng, Cần Thơ, Quảng Ngãi, Bà Rịa –Vũng Tàu là xăng E5. Trên toàn quốc, từ ngày 1/12/2015, xăng để sử dụng cho phương tiện cơ giới đường bộ tiêu thụ là xăng E5. Đối với xăng E10, từ

ngày 1/12/2016, xăng được sản xuất, phối chế, kinh doanh để sử dụng cho phương tiện cơ giới đường bộ tiêu thụ trên địa bàn 7 tỉnh, thành phố: Hà Nội, Hồ Chí Minh, Hải Phòng, Đà Nẵng, Cần Thơ, Quảng Ngãi, Bà Rịa – Vũng Tàu và từ ngày 1/12/2017 xăng E10 sẽ được sử dụng trên phạm vi toàn quốc (<https://www.pvoil.com.vn/vi-VN/cac-bai-viet-ve-xang-sinh-hoc-e5/tu-nam-2015-tieu-thu-xang-e5-tren-toan-quoc/284/708>).

2.2. Tình hình sản xuất nhiên liệu sinh học trên thế giới

Hiện nay nhiều quốc gia trên thế giới đang khai thác và sử dụng NLSH ở các mức độ khác nhau. Năm 2006, toàn thế giới đã sản xuất khoảng 50 tỷ lít ethanol (75% dùng làm nhiên liệu) so với năm 2003 là 38 tỷ lít, dự kiến cho năm 2012 là khoảng 80 tỷ lít.

Brasil: là quốc gia đầu tiên sử dụng ethanol làm nhiên liệu ở quy mô công nghiệp từ năm 1970, với loại xăng E25 (pha khoảng 25% ethanol), mỗi năm tiết kiệm được trên 2 tỷ USD. Và cũng là nước đi đầu trên thế giới trong việc sản xuất Bio-ethanol nhiên liệu từ mật rỉ. Trong năm 2004 đến năm 2007, Brasil đã sản xuất được 20,5 tỷ lít, chiếm 34% sản lượng bio-ethanol toàn thế giới. Nhóm các nước nhập khẩu bio-ethanol nhiên liệu từ Brasil là Mỹ, Ấn Độ, Hàn Quốc, Nhật Bản, Thụy Điển và Hà Lan.

Mỹ: hiện nay là quốc gia sản xuất ethanol lớn nhất trên thế giới (năm 2006 đạt gần 19 tỷ lít, trong đó 15 tỷ lít dùng làm nhiên liệu-chiếm khoảng 3% thị trường xăng). Theo chương trình phát triển năng lượng quốc gia, Mỹ sẽ sản xuất 25,7 tỷ lít bio-ethanol vào năm 2010. Năm 2012 sẽ cung cấp trên 28 tỷ lít ethanol và diesel sinh học, chiếm 3,5% lượng xăng dầu sử dụng.

EU: Năm 2006, sản lượng bio-ethanol của EU là 341.250.000 lit, trong đó Pháp là quốc gia sản xuất bio-ethanol nhiên liệu lớn nhất Châu Âu (114 triệu lit, chiếm 33%), Tây Ban Nha 47,8 triệu lit (chiếm 14%) và Đức 44,4 triệu lit (chiếm 13%).

Trung Quốc: Để đối phó với sự thiếu hụt năng lượng, Trung Quốc một mặt đầu tư lớn ra ngoài lãnh thổ để khai thác dầu mỏ, mặt khác tập trung khai thác, sử dụng năng lượng tái

tạo, đầu tư nghiên cứu về NLSH. Đầu năm 2003, xăng E10 (10% ethanol và 90% xăng) đã chính thức được sử dụng ở 5 thành phố lớn và sắp tới sẽ mở rộng thêm tại 9 tỉnh đông dân cư khác. Dự kiến, ethanol nhiên liệu sẽ tăng trên 2 tỷ lít vào năm 2010, khoảng 10 tỷ lít vào năm 2020 (năm 2005 là 1,2 tỷ lít).

Ấn Độ: là quốc gia đứng thứ 2 ở Châu Á về sản xuất bio-ethanol sau Trung Quốc. Năm 2005 sản lượng Bio-ethanol của Ấn Độ là 1,7 tỷ lít, trong đó 200 triệu lít là bio-ethanol nhiên liệu.

Thái Lan: là quốc gia Đông Nam Á đi tiên phong trong việc sản xuất bio-ethanol. Năm 2007, Thái Lan có 9 nhà máy sản xuất bio-ethanol nhiên liệu với tổng công suất lên tới 400 triệu lit/năm, trong khi đó chỉ có duy nhất nhà máy Thai Nguan sản xuất bioethanol từ sắn lát. Dự kiến đến năm 2011, Thái Lan sẽ sản xuất khoảng 1 tỷ lit bio-ethanol nhiên liệu.

Malaysia: đến năm 2015 sẽ có 5 nhà máy sản xuất diesel sinh học từ dầu cọ, với tổng công suất gần 1 triệu tấn để sử dụng trong nước và xuất khẩu sang Châu Âu (Kansedo và cs., 2009).

Indônêxia: phân đầu đến năm 2015 sẽ sử dụng B5 đại trà trong cả nước. Ngoài dầu cọ, sẽ đầu tư trồng 10 triệu ha cây cọc rào (*Jatropha curcas*) lấy dầu sản xuất diesel sinh học.

Côlômbia: đã ban hành đạo luật bắt buộc các đô thị trên 500.000 dân phải sử dụng E10.

Achentina: đã phê duyệt Luật NLSH (tháng 4/2006) và quy định năm 2010 các nhà máy lọc dầu pha 5% ethanol và 5% diesel sinh học trong xăng, dầu để bán trên thị trường. Costa Rica, Philippines và các quốc gia thuộc châu Âu... đều có lộ trình sử dụng diesel sinh học.

3. Các phương pháp sản xuất diesel sinh học

Một số phương pháp sản xuất diesel sinh học như nhiệt phân, microemulsion (vi nhũ hóa), chuyển vị ester, trong đó phản ứng chuyển vị ester là phương pháp phổ