

NGUYỄN KHÁNH DIỆU HỒNG

# NHIÊN LIỆU SẠCH



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TS. NGUYỄN KHÁNH DIỆU HỒNG

# NHIÊN LIỆU SẠCH

*Giáo trình dùng cho hệ Đại học và Cao học  
Đại học Bách khoa Hà Nội và các trường khác*



**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT  
HÀ NỘI**

## LỜI NÓI ĐẦU

Ngày nay, nhu cầu sử dụng nhiên liệu và sản phẩm dầu mỏ phát triển mạnh dẫn đến phát sinh nhiều vấn đề cần được quan tâm giải quyết như: Nhiên liệu ngày càng cạn kiệt, ngày càng phải sử dụng nguyên liệu kém chất lượng để chế biến, nhưng lại mong muốn thu được sản phẩm dầu ngày càng có chất lượng tốt hơn, nạn ô nhiễm môi trường ngày càng tăng do khí thải động cơ, các lò đốt công nghiệp, các cơ sở sản xuất và tồn chứa sản phẩm dầu; sự hao tổn công suất, tuổi thọ động cơ... Tất cả các điều này đang đòi hỏi các nhà khoa học phải nghiên cứu tìm ra các biện pháp nhằm góp phần giải quyết các vấn đề còn tồn tại trong lĩnh vực sản xuất và sử dụng nhiên liệu.

Một trong các hướng nâng cao chất lượng sử dụng các sản phẩm dầu mỏ là phải tìm ra các loại phụ gia phù hợp để thúc đẩy quá trình cháy tốt hơn, hoàn toàn hơn cho nhiên liệu, tăng cường và bổ sung các tính chất của sản phẩm phi nhiên liệu như dầu nhờn, mỡ bôi trơn; sự hoàn thiện đó sẽ dẫn đến tiết kiệm nhiên liệu, an toàn cho con người, cho môi trường và bảo vệ động cơ.

Nhiên liệu sinh học ngoài chức năng như một phụ gia, tăng cường oxy cho quá trình cháy, nó còn có thể thay thế nhiên liệu khoáng đang ngày càng cạn kiệt, bởi đây là nhiên liệu có thể tái sinh và nuôi trồng được. Việt Nam nằm trong vùng nhiệt đới, với hàng trăm loại động thực vật khác nhau sẽ là nguồn cung cấp nguyên liệu vô tận cho quá trình sản xuất nhiên liệu như biodiesel, etanol sinh học, dimetyl ete, metanol...

Hiện nay, khi bối cảnh bảo vệ môi trường được đặt ra khắt khe cho các quốc gia thì tiêu chuẩn về khí thải động cơ ngày càng nghiêm ngặt, nhất là đối với nhiên liệu giao thông. Nhiên liệu sạch thân thiện môi trường, hay còn gọi là nhiên liệu mới, nhiên liệu sinh học có vai trò rất lớn, đáp ứng được tiêu chuẩn về môi trường trong cả tương lai gần và xa do giảm thiểu được các khí thải độc hại như  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , hydrocarbon trong sản phẩm cháy. Điều này dẫn đến bảo vệ môi trường

trong sạch và đảm bảo cho sức khoẻ cộng đồng. Nguyên nhân giảm hiệu ứng khí thải là do nhiên liệu sinh học chứa một lượng oxy đáng kể, khi đưa vào nhiên liệu khoáng, nó sẽ xúc tiến cho quá trình cháy xảy ra hoàn toàn nên hạn chế tối thiểu các khí chưa cháy hết như CO, RH.

Có thể sử dụng nhiên liệu sinh học dạng 100% hay pha trộn vào nhiên liệu khoáng như một phụ gia. Chẳng hạn, trên thế giới thường sử dụng B5 (5% biodiesel pha với 95% diesel khoáng) hoặc E5 (5% etanol và 95% xăng). Với các hỗn hợp này, không phải thay đổi cơ cấu động cơ diesel và động cơ xăng, nhưng lại hạn chế tối thiểu sự phát khí thải độc hại. Các nước chế tạo ra động cơ đốt trong mới thì có thể sử dụng hỗn hợp với hàm lượng nhiên liệu sinh học cao hơn, chẳng hạn E85 ở Mỹ và Brazil.

Trên thế giới, các nước tiên tiến đã và đang sử dụng nhiên liệu sinh học với một khối lượng rất lớn như Brazil, Mỹ, Anh, Pháp, Nhật, Hàn Quốc... Ở Việt Nam, việc nghiên cứu nhiên liệu này mới chỉ bắt đầu. Tuy nhiên Chính phủ cũng đã dành sự quan tâm đặc biệt tới dạng năng lượng này, và đã có nghị định đưa nhiên liệu sinh học vào sử dụng tại các thành phố lớn của nước ta vào năm 2015, tiến tới trong toàn quốc.

Tài liệu cũng giới thiệu với bạn đọc một số nét cơ bản của năng lượng tái tạo như: Năng lượng nước, năng lượng gió, năng lượng mặt trời. Đây là các nguồn sinh năng lượng vô tận và thân thiện môi trường, là loại năng lượng không phát thải khí CO<sub>2</sub> (gọi là không phát thải cacbon) mà thế giới đang hướng tới trong tương lai.

Với mục đích thiết thực và mang ý nghĩa thời sự, tài liệu này mong muốn mang đến cho sinh viên đại học và sau đại học chuyên ngành Hữu cơ Hoá dầu kiến thức tổng quát hơn, sâu hơn về sản xuất và sử dụng nhiên liệu sạch thân thiện môi trường ngày nay. Trên cơ sở hiểu biết về đặc trưng của sản phẩm dầu mỏ mà có kiến thức lựa chọn phương pháp sản xuất sạch, loại nhiên liệu, loại phụ gia, hàm lượng phụ gia cho phù hợp. Xã hội càng phát triển thì việc sử dụng các sản phẩm thân thiện môi trường càng tăng trưởng theo. Mọi người nói chung và các cán bộ trong ngành dầu khí nói riêng phải am hiểu về loại nhiên liệu mới này và biết

cách làm cho môi trường sản xuất dầu khí ngày càng trở nên trong sạch hơn, đó cũng là thông điệp của cuốn sách. Sách này là giáo trình giảng dạy cho đại học và cao học của trường Đại học Bách khoa Hà Nội và các trường khác.

*Nội dung của cuốn sách này gồm các chương sau:*

Chương 1: Tầm quan trọng của nhiên liệu mới thân thiện môi trường

Chương 2: Các phương pháp sản xuất nhiên liệu sạch

Chương 3: Phụ gia dầu mỏ để pha chế tạo ra nhiên liệu sạch

Chương 4: Nhiên liệu nhũ hoá Aqualine

Chương 5: Nhiên liệu sinh học biodiesel

Chương 6: Nhiên liệu sinh học xăng etanol

Chương 7: Nhiên liệu sinh khối biomas

Chương 8: Nhiên liệu hydro

Chương 9: Giới thiệu về năng lượng tái tạo

Tác giả xin chân thành cảm ơn mọi sự quan tâm tìm đọc, sử dụng tài liệu và góp ý của các nhà khoa học, các nhà chuyên môn, các đồng nghiệp gần xa, các em sinh viên đại học, cao học, sau đại học chuyên ngành Công nghệ hữu cơ hoá dầu, nhiên liệu, kể cả các chuyên ngành khác... về nội dung và hình thức của cuốn sách để hướng tới sự hoàn thiện hơn, có ích hơn cho tài liệu này trong các lần tái bản tiếp theo.

*Tác giả*

## CÁC CHỮ VIẾT TẮT SỬ DỤNG TRONG TÀI LIỆU

MTBE	Phụ gia metyl- <i>tert</i> -butyl ete
ETBE	Phụ gia etyl- <i>tert</i> -butyl ete
TBA	Phụ gia metyl- <i>tert</i> -butyl alcol
TAME	Phụ gia <i>tert</i> -amylmetyl ete
KO	Dầu hoả
DO	Nhiên liệu diezel
FO	Nhiên liệu đốt lò
LNG, LPG	Khí tự nhiên, khí dầu mỏ hoá lỏng
TML	Phụ gia tetrametyl chì
TEL	Phụ gia tetraetyl chì
RON	Trị số octan theo phương pháp nghiên cứu
MON	Trị số octan theo phương pháp mô-tơ
DME	Phụ gia dimetyl ete
FM	Phụ gia biến tính giảm ma sát
RVP	Áp suất hơi bão hoà
MMT	Phụ gia metylxyclopentadien tricacbonyl
CCD	Cặn buồng đốt
VSR	Phụ gia chống ăn mòn xupap
HDS	Hydrodesunfua hoá
HDN	Hydrodenitơ hoá
FCC	Công nghệ cracking xúc tác tầng sôi
VOC	Các chất dễ bay hơi
LCO	Dầu nhẹ
IR	Phổ hồng ngoại
GC	Sắc ký khí
XRD	Phổ Röntgen

TPD	Phân tích nhiệt
B5; B20	Hỗn hợp nhiên liệu có pha 5% và 20% biodiesel, còn lại là diesel khoáng
%TT	Phần trăm thể tích
%TL	Phần trăm trọng lượng
COD, BOD	Nhu cầu oxy hoá học và nhu cầu oxy sinh học
ASTM	Tiêu chuẩn theo Hiệp hội ô tô Mỹ
TCVN	Tiêu chuẩn Việt Nam
NLSK	Nhiên liệu sinh khối
KSH	Khí sinh học
HDBM	Chất hoạt động bề mặt

# TẦM QUAN TRỌNG CỦA NHIÊN LIỆU MỚI THÂN THIỆN MÔI TRƯỜNG

Nhiên liệu mới còn được hiểu là nhiên liệu sạch thân thiện môi trường đang chiếm một vị trí quan trọng trong ngành giao thông vận tải trên thế giới và ở nước ta. Trong bối cảnh sự ô nhiễm môi trường ngày càng trở nên nghiêm trọng trên toàn cầu, buộc các nhà khoa học, các chính phủ của các quốc gia phải đặt ra tiêu chuẩn về nhiên liệu và khối thải động cơ để giảm thiểu tác động có hại đến môi trường và con người.

Vậy các nhà khoa học, nhất là các chuyên gia trong lĩnh vực hoá học và môi trường phải làm gì để hướng ứng chương trình cắt giảm khí thải cacbon trên toàn cầu? Để thực hiện nhiệm vụ này, cần phải bắt đầu từ khâu sản xuất nhiên liệu, sau đó là cải tiến động cơ.

- Phải tạo ra các dạng nhiên liệu mới vừa đáp ứng yêu cầu của động cơ, vừa có sự phát khí thải độc hại là nhỏ nhất

- Chủ động nguồn nguyên liệu để ít phải phụ thuộc vào nhiên liệu khoáng là dầu mỏ và than đá như: nuôi trồng động thực vật, khai thác các nguồn phế thải của nông lâm nghiệp, khai thác sinh vật biển, nâng cao năng suất cây trồng chứa dầu.

- Phát triển xúc tác mới và hoàn thiện công nghệ để nâng cao hiệu quả chế biến nguyên liệu động thực vật thành dầu nhiên liệu.

- Cải tiến động cơ để tiết kiệm nhiên liệu và hạn thiểu sự cháy kích nổ.

Trong số các biện pháp nêu trên, nghiên cứu tổng hợp nhiên liệu mới, nhiên liệu sạch thân thiện môi trường là một hướng đi rất triển vọng và mang lại hiệu quả cao, vì đây là nhiên liệu bảo vệ môi trường.

Muốn hiểu biết về các tính năng của nhiên liệu mới bảo vệ môi trường, từ đó có những giải pháp để tạo ra các loại nhiên liệu tiên tiến,



cần phải biết được tác hại của những thành phần trong khói thải của các loại động cơ.

### 1.1. KHÍ THẢI ĐỘC HẠI TỪ ĐỘNG CƠ XĂNG

Nhiên liệu sử dụng cho động cơ xăng là xăng, được sản xuất từ phân xưởng reforming hoặc các quá trình chế biến khác như cracking, hydrocracking, isome hoá, alkyl hoá, polyme hoá... Thành phần của xăng chính là các hydrocacbon khác nhau. Phản ứng cháy lý tưởng được mô tả như sau:



Như vậy, sản phẩm cháy là  $CO_2$ , hơi nước. Có thể coi như các thành phần này không gây ô nhiễm môi trường.

Tuy nhiên, hầu như không có sự cháy lý tưởng như trên, mà trong sản phẩm cháy luôn tạo thành hỗn hợp các khí độc hại theo các phản ứng sau đây:



$C_xH_y$  bay hơi.



Như vậy, trong khói thải động cơ luôn có mặt các khí  $CO$ ,  $SO_x$ ,  $NO_x$ ,  $C_xH_y$  bay hơi, nhất là nhiên liệu nhẹ như xăng, tốc độ bay hơi rất lớn. Các hydrocacbon, đặc biệt là các hydrocacbon thơm như benzen gây ung thư và bệnh đường hô hấp, các phụ gia chứa oxy bay hơi như ete, rượu. Chưa kể đến nếu ở đâu đó còn sử dụng xăng chì thì trong khói thải còn có  $PbBr_2$  là chất rất độc hại, gây ung thư và bệnh đần độn ở trẻ em. Ngoài ra, còn hàng loạt các chất độc hại khác với hàm lượng ít.

Đến nay, đã có nhiều tiêu chuẩn nhằm hạn chế sự ô nhiễm do khói thải gây nên như cấm sử dụng xăng chứa chì, hạn chế hàm lượng benzen xuống dưới 1% ở các nước phát triển, không chế hàm lượng lưu huỳnh trong tương lai gần dưới 100 ppm trong xăng và diesel... Việc hạn chế hydrocacbon thơm ở xăng tuy có mang lại lợi ích về môi trường, nhưng

lại làm giảm trị số octan, một chỉ tiêu quan trọng chính của xăng động cơ. Mặc dù đã hết sức cố gắng, nhưng các biện pháp đó vẫn chưa thể đẩy lùi được sự ô nhiễm môi trường ngày càng gia tăng ở khắp nơi trên trái đất. Tình hình đó buộc các nhà khoa học phải có biện pháp khác, đó là sản xuất nhiên liệu mới, nhiên liệu sinh học để thay thế, tính chất và sự tiện ích của loại nhiên liệu này sẽ được trình bày ở phần sau.

## 1.2. KHÍ THẢI ĐỘC HẠI TỪ ĐỘNG CƠ DIEZEL

Động cơ diesel có nguyên lý làm việc khác so với động cơ xăng: Đó là nguyên lý tự bốc cháy mà không cần có tia lửa điện như động cơ xăng. Khi nhiên liệu được phun vào xylanh gặp không khí đã được nén đến nhiệt độ cao, sẽ tự bốc cháy. Như vậy sẽ không có sự trộn đều nhiên liệu với oxy không khí như ở động cơ xăng, từ đó dẫn đến trong không gian xylanh sẽ có chỗ đủ oxy, có chỗ thiếu oxy phụ thuộc vào tốc độ phun của dòng nhiên liệu, tỷ trọng của nhiên liệu và kích thước của vòi phun. Những chỗ thiếu oxy sẽ xảy ra phản ứng phân hủy tạo cacbon tự do, gọi là khói thải đen. Khói thải đen là nhược điểm lớn nhất của động cơ diesel. Như vậy trong khói thải của các phương tiện sử dụng động cơ diesel, ngoài các khí như của động cơ xăng như  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ , có một lượng đáng kể các hạt rắn, chính là cacbon tự do gây ô nhiễm không khí trầm trọng.

Tùy theo chất lượng của động cơ (mới, cũ, tỷ số nén cao hay thấp) và chất lượng nhiên liệu (trị số xetan cao hay thấp) mà lượng khói thải đen đó nhiều hay ít hơn, nhưng nhìn chung nhiều hơn gấp nhiều lần so với động cơ xăng.

Trong khói thải động cơ diesel, khí  $\text{NO}_x$  cũng nhiều hơn, nguyên nhân như sau: Nhiệt độ trong động cơ diesel khi cháy rất cao, khoảng  $300 \div 400^\circ\text{C}$ . Nếu xảy ra cháy kích nổ, nhiệt độ có thể tăng tới  $400 \div 500^\circ\text{C}$ . Ở điều kiện đó, nitơ trong không khí và oxy (trong không gian xylanh) sẽ tác dụng với nhau mạnh hơn để tạo ra  $\text{NO}_x$ . Do nhiên liệu nặng hơn xăng nên trong nhiên liệu diesel, hàm lượng lưu huỳnh nhiều hơn xăng, đó cũng là nguyên nhân trong khói thải chứa nhiều  $\text{SO}_x$ . Các khí này cho đến nay chưa xử lý được bằng bộ chuyển đổi xúc tác. Biện

pháp duy nhất để giảm thiểu loại khí này là loại bỏ lưu huỳnh ngay từ khâu sản xuất nhiên liệu.

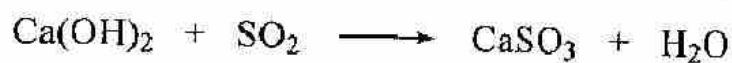
Đến nay, trên thế giới đã sản xuất được nhiên liệu diesel với hàm lượng lưu huỳnh theo tiêu chuẩn là 100 ppm. Ở nước ta, TCVN vẫn qui định hàm lượng S cho nhiên liệu diesel giao thông đường bộ là 500 ppm, còn diesel cho tàu biển là 2500 ppm. Đó là nhiên liệu chứa nhiều lưu huỳnh, gây ô nhiễm  $SO_x$  như gây mưa axit, hiệu ứng nhà kính...

Vậy làm thế nào để giảm thiểu tác động của khói thải độc hại đó? Đó là các biện pháp: tối ưu hoá thành phần cốt của nhiên liệu, giảm thiểu lượng muối rắn trong nhiên liệu, giảm thiểu hydrocarbon thơm, giảm thiểu lưu huỳnh, cải tiến động cơ, tăng tỷ số nén của động cơ. Biện pháp có hiệu quả hơn cả là đưa oxy vào nhiên liệu để xúc tiến cho quá trình cháy xảy ra hoàn toàn hơn, từ đó ta có nhiên liệu nhũ hoá khi đưa nước vào, nhiên liệu sinh học biodiesel để thay thế một phần nhiên liệu diesel khoáng; B5, B10...

### 1.3. KHÍ THẢI ĐỘC HẠI TỪ NHIÊN LIỆU ĐỐT TRONG CÁC NHÀ MÁY

Trong các nhà máy công nghiệp, trước đây sử dụng nhiên liệu đốt là than, ngày nay là dầu đốt lò FO. Các loại nhiên liệu đó chứa rất nhiều lưu huỳnh nên khí thải chứa lượng lớn  $SO_x$ . Biểu hiện là ống khói của các nhà máy đều có màu vàng lục. Các khí này lại nặng hơn không khí nên sẽ lắng đọng xuống dưới mặt đất và gây ô nhiễm. Từ trước tới nay, các khí thải này rất ít được chú ý, thông thường chúng theo ống khói thải ra môi trường. Ngày nay, trước việc bảo vệ môi trường đặt ra gắt gao nên tất cả các khí thải và chất thải lỏng, thải rắn đều phải được xử lý.

Thành phần khí thải nhà máy bao gồm tất cả các khí như trên, ngoài ra còn các tạp chất cơ học, hơi các chất vô cơ như HCl,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ... Để xử lý các chất này, người ta thường cho qua các bể hoá chất, ví dụ để loại bỏ các khí  $SO_x$ , cho qua bể nước vôi, sẽ xảy ra các phản ứng sau:



Như vậy, toàn bộ khí  $SO_x$  sẽ được loại bỏ. Các hỗn hợp khí hydro-cacbon được sử dụng để đốt cháy thứ cấp tạo năng lượng cho các quá trình nhiệt trong nhà máy.

Tuy nhiên, hiện nay, phần lớn các nhà máy hoá chất, các nhà máy sử dụng nhiên liệu đốt như nhà máy xi măng, gốm sứ, thủy tinh, thực phẩm... đều không xử lý các khí thải đó mà cho thải tự do ra môi trường. Điều này dẫn đến ô nhiễm trầm trọng bầu khí quyển. Các khí trong khói thải phần lớn lại nặng hơn không khí nên chúng sẽ bay là xuống và lắng đọng trên mặt đất, gây ảnh hưởng đến sức khoẻ của con người. Từ đó cho thấy cần phải có các biện pháp để làm giảm thiểu các tác động đó. Một trong các biện pháp hữu hiệu là chế tạo ra nhiên liệu sạch thay thế nhiên liệu chứa nhiều lưu huỳnh như trước đây.

#### **1.4. TÁC ĐỘNG TÍCH CỰC CỦA NHIÊN LIỆU SẠCH**

Sử dụng nhiên liệu sạch sẽ có tác động trực tiếp đến môi trường và sức khoẻ cộng đồng. Có rất nhiều các hội thảo, hội nghị của các Nguyên thủ quốc gia, của các Nhà khoa học bàn luận về sự cần thiết phải cắt giảm cacbon trong khí thải để bảo vệ toàn cầu. Sự cắt giảm này liên quan đến sử dụng nhiên liệu sạch. Nhiên liệu sạch được hiểu là các dạng sau:

##### **1.4.1. Nhiên liệu khoáng nhưng được làm sạch các chất độc hại đến giới hạn cho phép**

Nhiên liệu khoáng hay được sử dụng là xăng (cho động cơ xăng), nhiên liệu phản lực (cho máy bay phản lực), nhiên liệu diesel (cho động cơ diesel), nhiên liệu đốt lò (cho các lò công nghiệp). Các nhiên liệu này chủ yếu nhận được khi chưng cất dầu mỏ và qua một số quá trình chế biến và làm sạch. Tuy nhiên các nhiên liệu đó vẫn còn một số nhược điểm sau:

- Thành phần hoá học đôi khi chưa phù hợp, chẳng hạn như ít các cấu tử cần thiết, nhiều các cấu tử không cần thiết.

- Một lượng các chất độc hại như lưu huỳnh, nitơ, kim loại nặng... vẫn còn tồn tại trong các sản phẩm này.

Để nâng cao hiệu quả sử dụng, người ta thường phải xử lý làm sạch. Mức độ làm sạch phụ thuộc vào tiêu chuẩn về môi trường của từng quốc gia và trong từng thời kỳ, ví dụ, trước đây, thế giới đưa ra hàm lượng lưu huỳnh trong diesel là 500 ppm, sau đó 200 ppm, ngày nay 100 ppm, và trong tương lai gần, phải không có lưu huỳnh trong nhiên liệu này (<10 ppm thì coi như không có S). Sử dụng nhiên liệu như vậy sẽ giảm thiểu được tác hại do ăn mòn thiết bị, mưa axit, hiệu ứng nhà kính.

Một giải pháp khác là pha thêm phụ gia vào nhiên liệu. Sự pha phụ gia sẽ làm tăng tính chất tốt của nhiên liệu, dẫn đến tính chất cháy sẽ tốt hơn, hạn chế được ô nhiễm môi trường. Ví dụ, khi pha thêm phụ gia chứa oxy vào xăng, sẽ làm tăng tính chống kích nổ (làm tăng trị số octan), dẫn đến nhiên liệu cháy bình thường trong buồng đốt, hiệu quả là bảo vệ được động cơ, giảm thiểu khí thải độc hại do nhiên liệu không bị cháy kích nổ trong động cơ. Vì các lý do trên, việc nghiên cứu tính năng của các phụ gia, thay đổi phụ gia, đưa phụ gia chứa oxy vào sản phẩm dầu mỏ cũng là một nhiệm vụ quan trọng trong quá trình sản xuất nhiên liệu sạch. Các chủng loại phụ gia và tính năng của chúng được đưa ra ở chương 3.

#### **1.4.2. Nhiên liệu sinh học**

Đây là loại hình nhiên liệu mới điển hình. Nhiên liệu sinh học có các ưu nhược điểm sau:

- Nguồn nguyên liệu có thể tái tạo, nếu biết qui hoạch và phát triển thì có thể coi như vô tận;
- Không chứa lưu huỳnh;
- Rất ít các chất độc hại trong khói thải động cơ do quá trình cháy xảy ra hoàn toàn hơn;
- Nhiệt độ chớp cháy cao dẫn đến giảm thiểu bay hơi;
- Nhiệt trị thấp hơn so với nhiên liệu dầu khoáng.

Tuy nhiên nếu nhiên liệu sinh học chế tạo theo phương pháp hydro-cracking sẽ có nhiệt trị gần tương đương với nhiên liệu khoáng.

Các loại nhiên liệu sinh học hay được sử dụng là biodiezel, etanol, sinh khối biomass. Tác động đầu tiên và quan trọng của nhiên liệu sinh học là bảo vệ môi trường và sức khỏe cho con người.

#### **1.4.3. Hỗn hợp nhiên liệu sinh học với nhiên liệu khoáng**

Có thể sử dụng hỗn hợp nhiên liệu khoáng và nhiên liệu sinh học, đó là loại hình pha chế một lượng nhất định nhiên liệu sinh học vào nhiên liệu khoáng. Thế giới thường sử dụng hỗn hợp B5 (5% biodiezel, 95% diezel khoáng), B10 (10% biodiezel, 90% diezel khoáng), B20 (20% biodiezel, 80% diezel khoáng), E5 (5% etanol, 95% xăng), E85 (85% etanol, 15% xăng)... Loại nhiên liệu này có thể giảm thiểu được các thành phần khí độc hại trong khói thải như CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, RH. Nguyên tắc chung khi hàm lượng nhiên liệu sinh học cao thì lượng khí độc hại càng ít, nhưng nhiệt trị cũng giảm, đó là điều không mong muốn. Tuy nhiên trong bối cảnh thế giới vẫn còn nhiều động cơ đời cũ (chế tạo cho nhiên liệu dầu khoáng) nên vẫn cần những hỗn hợp như trên để vừa đảm bảo nhiệt cháy để không phải thay đổi cơ cấu động cơ, vừa đảm bảo tiêu chuẩn về môi trường. Nếu sử dụng nhiên liệu sinh học 100% hoặc gần 100% như E85 thì nhất định phải chế tạo động cơ mới. Một số nước phát triển (Mỹ, Brazil, Nhật...) cũng đã bắt đầu sử dụng nhiên liệu sinh học 100% với những xe chế tạo mới thích hợp cho loại hình nhiên liệu này.

#### **1.4.4. Các loại nhiên liệu khác không sinh khí thải độc hại**

Đó là nhiên liệu hydro. Đây là loại hình nhiên liệu khi đốt cháy chỉ tạo ra H<sub>2</sub>O.



Sản phẩm cháy chỉ là nước, không gây bất kỳ tác động có hại nào. Nguồn thu khí hydro lại rất dồi dào: Lấy từ khí thiên nhiên CH<sub>4</sub>, từ khí sinh ra trong quá trình reforming xúc tác và một loạt các quá trình chế biến dầu khác. Mặt khác, khi đốt cháy khí hydro, nhiệt cháy rất cao.

Có thể tham khảo và so sánh nhiệt trị của các loại nhiên liệu khác nhau qua các số liệu ở bảng 1.1.

**Bảng 1.1. Nhiệt cháy của các loại nhiên liệu khác nhau**

STT	Nhiên liệu, năng lượng	Nhiệt lượng có ích (kcal/kg)	Nhiệt lượng toàn phần (kcal/kg)
1	Propan	11.000	11.900
2	Butan	10.900	11.800
3	Axetylen	11.530	11.950
4	Hydro	28.800	34.000
5	Dầu FO	9.880	10.500
6	Dầu DO	10.250	10.900
7	Dầu hoả	10.400	11.100
8	Xăng	10.500	11.300
9	Than củi	7.900	8.050
10	Than	4.200	4.400
		8.100	8.300
11	Than cốc	5.800	5.850
12	Cùi	1.800	2.200
		400	4.700
13	Điện	860 kcal/kW.h	

Từ bảng trên cho thấy, nhiệt trị của nhiên liệu hydro (34.000 kcal/kg), cao gấp khoảng 3 lần so với xăng và dầu hỏa (khoảng 11.000 kcal/kg). Như vậy, nếu việc sử dụng nhiên liệu hydro trở thành hiện thực thì thế giới sẽ có nguồn năng lượng rất dồi dào và giải quyết được tận gốc sự ô nhiễm môi trường do khói thải động cơ và nhà máy gây nên. Với nhiệt trị cao như vậy, hydro được sử dụng trong thành phần của nhiên liệu tên lửa và nhiên liệu cho tàu vũ trụ có tốc độ siêu lớn.

### **1.5. SỰ RA ĐỜI TẤT YẾU CỦA LOẠI HÌNH NHIÊN LIỆU MỚI**

Với sự phân tích và diễn giải ở trên, cộng với sự thực là trữ lượng dầu mỏ ngày càng giảm dần buộc chúng ta phải sản xuất và sử dụng nhiên liệu mới. Có thể nói nguồn nguyên liệu để sản xuất ra nhiên liệu

sinh học là vô tận: Cây trồng, phế thải nông nghiệp, chăn nuôi, lâm nghiệp, tài nguyên rừng, rong rêu tảo ngoài biển... tất cả các dạng đó đều có thể tái tạo. Sự phát triển này khiến chúng ta sẽ ít bị phụ thuộc vào nguồn dầu mỏ và than đá đang dần cạn kiệt.

Song song với sự ra đời và phát triển nhiên liệu sinh học, một hướng khác có hiệu quả cao đó là tạo nhiên liệu chứa nước dạng nhũ hoá (Aqualine). Với từ 15 ÷ 30% nước đưa vào, nhiên liệu Aqualine có giá thành rẻ hơn nhiều so với nhiên liệu sinh học. Lượng nước có trong nhiên liệu sẽ cung cấp khoảng 10 ÷ 15% oxy trộn đều trong nhiên liệu, khiến cho sự cháy xảy ra hoàn toàn và triệt để, là nguyên nhân làm giảm khí CO, RH, NO<sub>x</sub>. Với các ưu thế của nhiên liệu Aqualine như vậy mà không ít các nhà khoa học lạc quan cho rằng, sau này có thể lấy nước thải sau súc rửa bồn bể chứa của các kho xăng dầu, pha phụ gia chống tách lớp là có thể thu nhiên liệu.

Để chế tạo được nhiên liệu nhũ hoá, cần các loại phụ gia đặc biệt, đó là phụ gia tạo nhũ dầu- nước và phụ gia chống phân tách lớp. Cho đến hiện nay, các loại phụ gia này vẫn còn là bí mật của các hãng sản xuất nhiên liệu của Nhật Bản và một vài nước phát triển khác. Tuy nhiên với tốc độ phát triển khoa học kỹ thuật, nhất là trong lĩnh vực hoá học như hiện tại thì việc phổ biến các loại phụ gia trên chỉ là sớm muộn.

Ngoài các loại nhiên liệu mới như nhiên liệu nhũ hoá, nhiên liệu sinh học, nhiên liệu sinh khối, nhiên liệu hydro..., các dạng năng lượng khác có hiệu quả cao (năng lượng tái tạo) như năng lượng nước, năng lượng gió, năng lượng mặt trời... cũng đang phát triển rất mạnh trên thế giới và bắt đầu khởi sắc ở Việt Nam.

Trong giáo trình này, các tác giả chỉ mong muốn đưa ra các kiến thức về NHIÊN LIỆU MỚI mà thôi. Các dạng năng lượng tái tạo chỉ mang tính chất giới thiệu. Các nội dung trong cuốn sách cũng là nhiệm vụ khoa học của ngành hoá dầu, các cơ sở đào tạo về công nghệ Lọc – Hoá dầu, công nghệ hoá hữu cơ của nước ta, trong đó có trường Đại học Bách khoa Hà Nội.



# SẢN XUẤT NHIÊN LIỆU SẠCH

Xăng và diesel là hai loại nhiên liệu chính sử dụng trong giao thông vận tải. Lượng khí thải độc hại phát ra từ quá trình cháy của các nhiên liệu này đã và đang gây bức xúc cho toàn thế giới. Để đảm bảo an toàn cho con người và môi trường, cần phải sản xuất ra xăng và diesel có độ sạch cao, giảm thiểu các tạp chất có hại như nitơ, lưu huỳnh, benzen và các thành phần khác. Đây là nhiệm vụ đầu tiên trong lĩnh vực nhiên liệu sạch thân thiện môi trường.

## 2.1. SẢN XUẤT XĂNG SẠCH

### 2.1.1. Sự cần thiết phải sử dụng xăng sạch

Hiện nay, trước tình trạng ô nhiễm từ các khí thải động cơ và các lò đốt công nghiệp ngày càng trở nên trầm trọng, việc sử dụng nhiên liệu sạch là rất cần thiết và mang tính thời sự cao. Khái niệm về nhiên liệu sạch được hiểu là trong đó không chứa hoặc chứa rất ít các thành phần có ảnh hưởng tới môi trường và sức khỏe con người. Trong số nhiên liệu động cơ, xăng và diesel là hai loại quan trọng phổ biến, được sử dụng rộng rãi trên toàn cầu. Việc sản xuất ra xăng sạch, diesel sạch có ý nghĩa rất to lớn trong việc bảo vệ môi trường sinh thái và nâng cao sức khỏe cộng đồng. Hiện nay, đa số các nước đều thống nhất kiểm soát bốn nhân tố chủ yếu trong nhiên liệu xăng gây ảnh hưởng đến ô nhiễm môi trường như sau:

- \* Hàm lượng chì;
- \* Áp suất hơi bão hoà;
- \* Hàm lượng benzen;
- \* Hàm lượng CO trong khí thải.

Để sản xuất xăng sạch cần phải có biện pháp để làm giảm ảnh hưởng của 4 nhân tố cơ bản này và một số yếu tố khác. Biện pháp làm giảm ảnh hưởng của 4 nhân tố cơ bản này và tình trạng hiện nay xem ở bảng 2.1.

**Bảng 2.1. Tình trạng ảnh hưởng về môi trường và cách khắc phục**

TT	Các nhân tố	Chất gây ô nhiễm	Quy định ở từng vùng	Biện pháp chống
1	Hàm lượng chì	Chì trong xăng và khí thải	Mỹ: Không chì từ 1984	* Bỏ xăng chì * Thêm phụ gia chứa oxy * Dùng xăng alkyl, isome hoá
2	Áp suất hơi bão hoà	Hydrocacbon bay hơi	* Mỹ: < 55 kPa * Nhật Bản: 45 ÷ 95 kPa	* Giảm P bão hoà * Dùng xăng polyme hoá
3	Hàm lượng benzen	Benzen rất độc	* Mỹ: < 1% từ 1995 * Các nước khác: 1 ÷ 5% * Việt Nam: < 5%	* Dùng các công nghệ khử benzen trong xăng
4	Hàm lượng CO trong khí thải	CO trong khí thải rất độc	* Mỹ: Hàm lượng oxy trong xăng > 2%	* Dùng các chất chứa oxy pha vào xăng

#### **a. Hàm lượng chì**

Chì có mặt trong xăng bởi hai lý do: Do nguồn gốc của dầu mỏ có chứa các thành phần kim loại nặng và do việc sử dụng phụ gia chì cho xăng nhằm làm tăng trị số octan.

Chì từ khí thải động cơ phát tán vào không khí và các khu vực lân cận đường giao thông. Chì là kim loại độc đặc biệt với trẻ em, xâm nhập vào cơ thể qua đường hô hấp, nó sẽ tích trữ trong cơ thể và rất có hại cho hệ thần kinh ngay với lượng tiếp xúc rất nhỏ, ví dụ như làm giảm chỉ số IQ và gây các biểu hiện rối loạn suy nghĩ (IQ sẽ giảm 6,9 điểm nếu lượng chì trong máu là 30  $\mu\text{g}/\text{dL}$  máu).

Các loại phụ gia sử dụng chì đã bị cấm ở rất nhiều quốc gia vì những tác động nguy hiểm trên môi trường và sức khoẻ con người. Một tác hại nữa của chì trong xăng là nó dễ dàng làm ngộ độc xúc tác trong các quá trình hấp phụ để làm giảm các loại khí độc hại khác.

Chì trong xăng và trong khí thải gây ô nhiễm môi trường và tổn hại đến sức khoẻ con người: gây ung thư, gây bệnh đần độn ở trẻ em, gây giảm trí nhớ; vì vậy xu hướng giảm và loại bỏ chì trong xăng đã được thống nhất ở nhiều quốc gia từ những năm 1970. Ở Mỹ, từ 1994 đã không dùng xăng pha chì. Ở Bắc Âu giảm lượng chì từ những năm 1980 và 1990 đã không sử dụng xăng pha chì. Nhật Bản không sử dụng xăng chì từ 1980, còn ở Việt Nam, từ 1-7-2001 đã có pháp lệnh không dùng xăng chì. Để khắc phục trị số octan do không sử dụng chì, người ta đã thay thế bằng các loại phụ gia khác, hoặc sử dụng các quá trình lọc dầu tiên tiến để nâng cao chất lượng của xăng.

### ***b. Áp suất hơi bão hoà***

Áp suất hơi bão hoà là chỉ tiêu của xăng khi nói đến vấn đề ô nhiễm môi trường vì nó liên quan đến tính bay hơi của xăng. Sự bay hơi của xăng diễn ra trong quá trình bảo quản, tồn chứa hay sử dụng. Trong thực tế, những vùng có nhiệt độ cao thì tỷ lệ hao hụt xăng tăng mạnh từ số lượng cho đến chất lượng. Sự bay hơi không những gây thất thoát một lượng xăng lớn mà còn làm ô nhiễm không khí, là nguyên nhân tiềm ẩn của sự cháy nổ. Do vậy cần phải tối ưu hoá áp suất hơi bão hoà.

### ***c. Hàm lượng benzen***

Benzen gây ung thư nên cần được khống chế. Hầu hết ở các nước, hàm lượng benzen đều thống nhất phải nhỏ hơn từ 1 đến 5%. Các biện pháp giảm benzen sẽ được xem xét ở phần sau. Benzen và một số loại

hydrocacbon khác trong khói thải xe cộ được coi là nguyên nhân gây ra một số bệnh nguy hiểm như ung thư, hiện tượng thiếu xương, tủy xương bị phá hủy dẫn đến thiếu máu, máu trắng.

Ngoài sự có mặt trong nguồn khí thải xe cộ, benzen còn thoát ra ngoài môi trường trong các hoạt động lọc hoá dầu, tồn chứa, bảo quản và vận chuyển. Ngày nay chỉ tiêu về hàm lượng benzen là một chỉ tiêu quan trọng, được xếp hàng đầu về mức độ nguy hiểm.

#### **d. Giảm hàm lượng CO trong khí thải**

CO được tạo ra do quá trình cháy không hoàn toàn của nhiên liệu. CO rất độc hại đối với con người, gây khó thở, tổn thương đường hô hấp, nếu hàm lượng cao có thể gây chết người. Để giảm thiểu lượng CO, cần đưa vào xăng một lượng nhất định oxy ở dạng phụ gia để xúc tiến cho quá trình đốt cháy hoàn toàn.

Như vậy, xăng chất lượng cao ngày nay phải được hiểu là xăng không những đáp ứng đầy đủ yêu cầu về các chỉ tiêu kỹ thuật, đặc biệt có trị số octan cao, mà còn đáp ứng các chỉ tiêu về môi trường, gọi là xăng sạch. Sản xuất xăng sạch là xu hướng phát triển ngày nay và trong tương lai.

#### **e. Giảm $NO_x$**

Dưới điều kiện áp suất và nhiệt độ cao của buồng đốt động cơ, khí nitơ và oxy sẽ kết hợp với nhau tạo thành các oxit nitơ, gọi tắt là  $NO_x$ . Các khí này khi thải ra ngoài khí quyển sẽ là nguyên nhân gây ra hiện tượng mưa axit. Hiện nay các khí  $NO_x$  đã có thể được xử lý bằng bộ chuyển đổi xúc tác gắn sau động cơ của xe ô tô.

#### **f. Giảm lưu huỳnh**

Lưu huỳnh tồn tại trong xăng dưới các dạng chính: Lưu huỳnh tự do (S,  $H_2S$ ), mercaptan R-S-H, disulfua, thiophen.

Lưu huỳnh là nguyên nhân chính dẫn tới sự ăn mòn của động cơ và là chất gây ngộ độc làm hỏng bộ chuyển đổi xúc tác gắn trong các loại xe. Bản thân khí  $SO_2$  khi thoát ra ngoài môi trường cũng là tác nhân nguy hiểm làm ô nhiễm môi trường, gây mưa axit, ảnh hưởng tới sức khỏe con người.

Tiêu chuẩn về xăng sạch qua các thời gian được thể hiện qua các số liệu ở bảng 2.2.

**Bảng 2.2. Tiêu chuẩn về xăng sạch**

Xăng (giá trị lớn nhất)	EU 2000	EU 2005	EU 2009	USA 2004	USA 2004
Lưu huỳnh	150 ppm	50 ppm	10 ppm	120 ppm	30 ppm
Thơm	42%	35%			
Benzen	1%	1%			
Olefin	18%	18%			
Chi	0,005g/l	0,005g/l			
Oxy	2,7%	2,7%			
MTBE	15%	15%			
TAME	15%	15%			
IPA	10%	10%			
TBA	7%	7%			
Etanol	5%	5%			
Metanol	3%	3%			

### 2.1.2. Các phương pháp sản xuất xăng sạch

#### a. Giảm hàm lượng lưu huỳnh

Lưu huỳnh có rất nhiều tác hại. Sự có mặt của nó là nguyên nhân dẫn đến tạo cặn trong động cơ, gây mài mòn hệ thống pittông - xylanh. Lưu huỳnh dạng hoạt tính ( $H_2S$ , mercaptan) gây ăn mòn trực tiếp các chi tiết kim loại màu trong động cơ. Mặt khác, khi đốt cháy, tất cả các chất chứa S đều tạo ra  $SO_2$ ,  $SO_3$  gây mưa axit, là tác nhân rất độc hại với môi trường. Các khí thải độc hại này đến nay vẫn chưa có biện pháp xử lý. Chính vì vậy mà biện pháp hữu hiệu nhất là khử để loại bỏ chúng ngay từ nguyên liệu ban đầu bằng phương pháp hydrodesulfua hoá.



Hàm lượng S cho phép trong xăng động cơ phải dưới 0,1%. Trong tương lai, tiến tới 0,01% hoặc cỡ ppm và càng ít càng tốt.

Loại lưu huỳnh bằng phương pháp HDS thường bị kèm theo các phản ứng hydro hoá làm no hoá các nối đôi của olefin, phản ứng này đặc biệt không mong muốn đối với xăng của quá trình FCC - phân đoạn có nhiều olefin. Việc làm bão hoà olefin sẽ dẫn đến giảm trị số octan trong xăng. Để bù lại octan mất đi, có nhiều công nghệ được đề xuất, điển hình là các công nghệ dưới đây:

*\* Thơm hoá xăng cracking trước khi xử lý HDS*

Quá trình này được gọi là Công nghệ Phillip – Petroleum. Bằng phương pháp này, hàm lượng S được giảm từ 300 ppm xuống còn 10 ppm, còn trị số octan lại tăng từ 89 lên 100. Trong phản ứng HDS, mặc dù hầu hết các olefin bị bão hoà, nhưng lại tăng hàm lượng thơm. Tuy nhiên hàm lượng thơm quá cao trong sản phẩm cuối làm cho công nghệ này ít được ứng dụng do luật bảo vệ môi trường yêu cầu giới hạn hàm lượng chất thơm trong xăng phải dưới 30%.

*\* Công nghệ ISAL (Isomerization và Salazar)*

Công nghệ này được sử dụng riêng cho quá trình xử lý lưu huỳnh của nhiên liệu FCC. Cũng giống như các quá trình xử lý hydro thông thường, nó làm bão hoà các olefin trong nguyên liệu, nhưng bù lại bằng các phản ứng tạo ra các cấu tử cao octan như vòng hoá olefin, tạo alkyl naphthen, tạo iso-parafin... Hiệu quả của quá trình quyết định bởi xúc tác sử dụng: Đó là xúc tác CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và GaCr/H-ZSM-5 với thiết bị xúc tác cố định được phân chia thành nhiều tầng. Bằng phương pháp này có thể giảm lưu huỳnh từ 1450 ppm xuống còn 10 ppm trong sản phẩm cuối mà hầu như không giảm trị số octan.

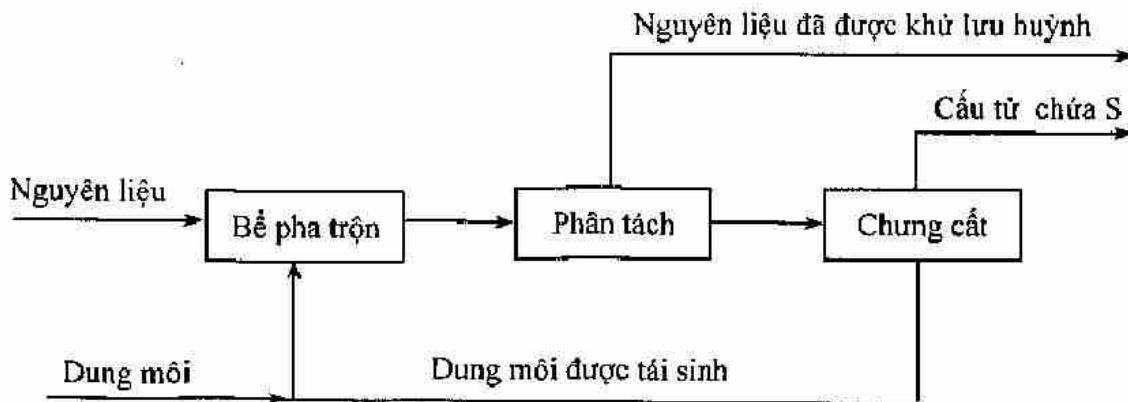
*\* Tổ hợp quá trình chưng cất - xúc tác*

Bản chất của phương pháp là tiến hành chưng cất phân đoạn trước khi thực hiện quá trình HDS sâu. Khi chưng cất phân đoạn, ta thu được một khoảng cát hẹp, sau đó mỗi phân đoạn được khử S trong điều kiện riêng biệt. Sự lựa chọn này rất hiệu quả vì đa số các chất olefin tập trung ở phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp, trong khi đó các chất chứa lưu huỳnh lại nằm ở phân đoạn có nhiệt độ sôi cao. Như vậy, khi xử lý HDS phần nhiệt độ sôi cao thì hầu như vẫn giữ nguyên được lượng olefin có trong

xăng FCC ở phân sôi thấp, và như vậy bảo toàn được octan (octan chỉ giảm chưa đến 1 đơn vị). Quá trình này gọi là công nghệ CD Tech. Công nghệ này rẻ hơn 25% so với quá trình HDS hiện hành.

*\* Khử lưu huỳnh bằng phương pháp chiết tách*

Nguyên tắc của phương pháp dựa trên đặc tính của các hợp chất chứa lưu huỳnh sẽ dễ dàng bị hoà tan hơn các hydrocarbon trong một số dung môi thích hợp. Hình 2.1 là quy trình của một hệ thống khử lưu huỳnh bằng chiết tách.



**Hình 2.1. Sơ đồ hệ thống khử lưu huỳnh bằng dung môi chiết**

Trong bể pha trộn, các hợp chất chứa lưu huỳnh sẽ hoà tan vào trong dung môi, sau đó hỗn hợp sẽ được chuyển vào thiết bị phân tách. Tại đó, các hydrocarbon sẽ được tách ra, được pha trộn vào xăng thành phẩm hoặc chuyển qua các công đoạn tổng hợp hữu cơ khác. Các hợp chất hữu cơ có chứa lưu huỳnh sẽ được đem đi xử lý tiếp.

Ưu điểm lớn nhất của phương pháp này là có thể tiến hành khử lưu huỳnh ở nhiệt độ và áp suất thấp hơn các phương pháp khác. Do đó, công nghệ này sẽ không làm ảnh hưởng đến cấu trúc hoá học của các cầu tử trong xăng. Mặt khác, cấu tạo thiết bị không phải hoạt động dưới các điều kiện nghiêm ngặt nên có thể dễ dàng liên kết với hệ thống chế biến dầu mỏ. Tuy nhiên, để phương pháp đạt được hiệu quả cao thì dung môi phải được lựa chọn chính xác. Dung môi sử dụng phải đạt được một số điều kiện như: khả năng hoà tan hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh phải

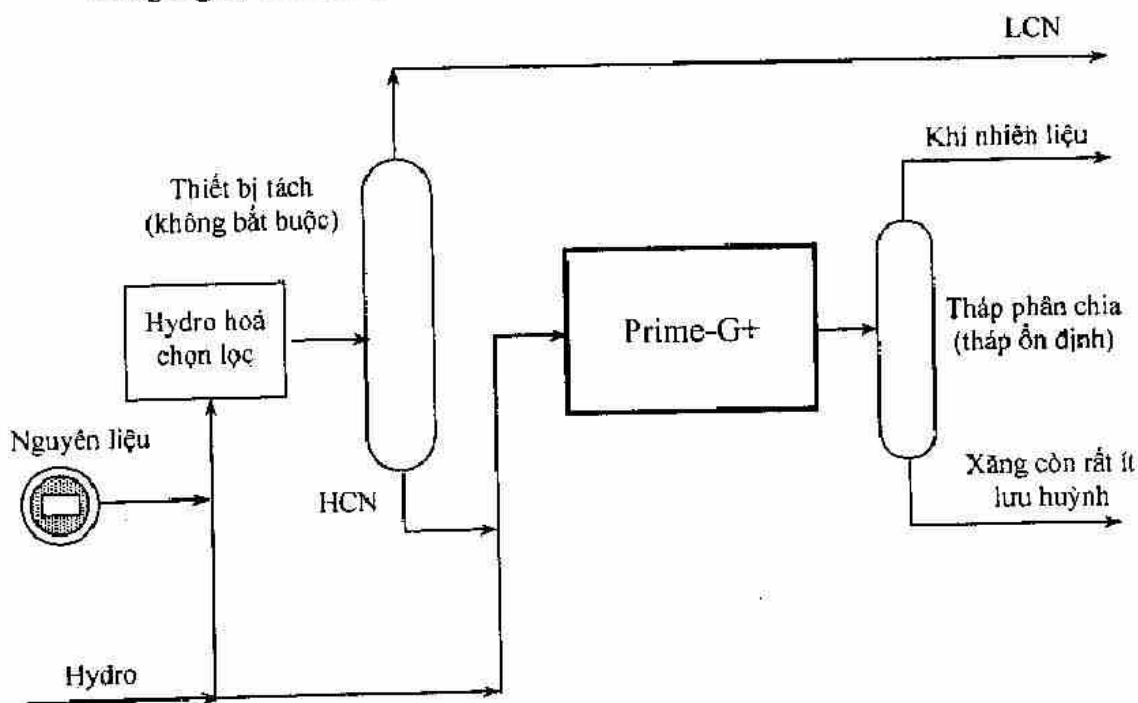
tốt, nhiệt độ sôi phải khác với các cấu tử trong nguyên liệu, chi phí phải kinh tế.

Các dung môi có thể sử dụng như axeton, etanol, polyetylen glycol và một số dung môi hữu cơ khác. Độ khử lưu huỳnh có thể đạt từ 50% đến 90% tùy vào mức độ hồi lưu.

*\* Phương pháp tiên tiến sản xuất xăng ít lưu huỳnh*

Phương pháp tiên tiến để sản xuất ra xăng chứa ít lưu huỳnh, vẫn đảm bảo trị số octan cao là giải pháp được lựa chọn ngày nay

- Công nghệ Prime G



**Hình 2.2. Sơ đồ công nghệ Prime G**

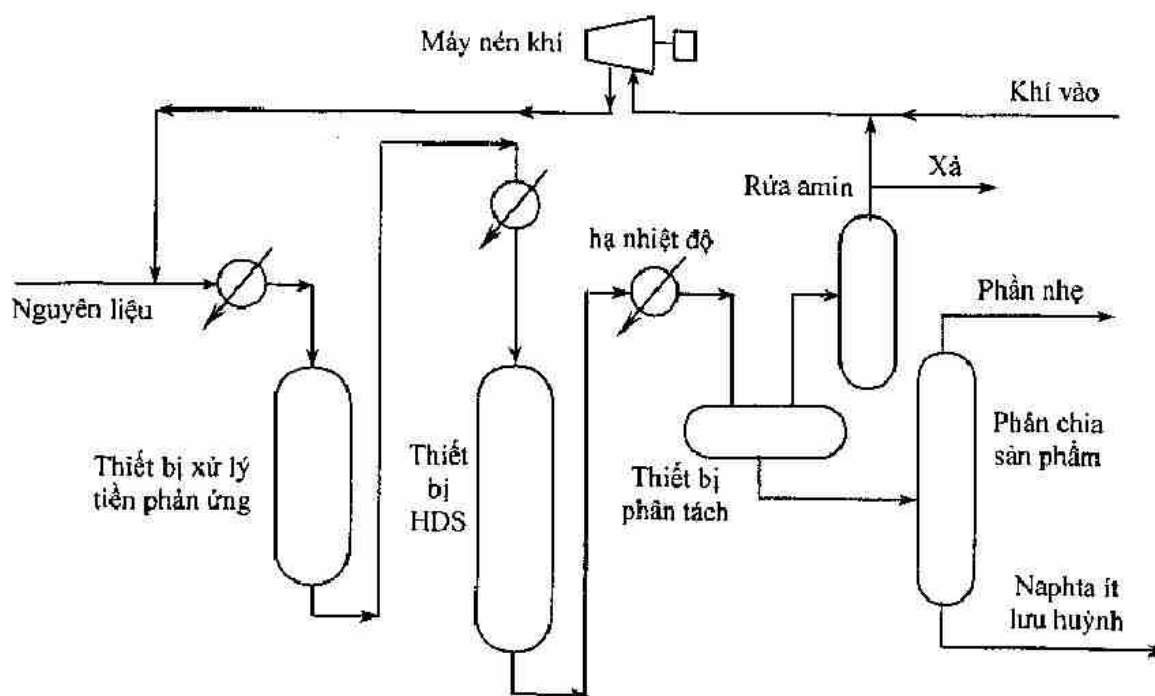
Hệ thống bao gồm 3 phần chính: bộ phận hydro hoá chọn lọc (SHU), thiết bị phân tách phần nhẹ, phần trung bình và nặng, bộ phận xử lý HDS cho phần trung bình và nặng đã được tách ra trước đó.

Tại SHU có 3 phản ứng chính xảy ra: (i) phản ứng hydro hoá chọn lọc các olefin; (ii) phản ứng isome hoá olefin; (iii) phản ứng chuyển hoá mercaptan và sunfua nhẹ thành các hợp chất nặng hơn. Trong đó, phản ứng thứ 3 giúp tập trung các hợp chất chứa lưu huỳnh vào phân đoạn trung bình và phân đoạn nặng.



Phân đoạn nhẹ sau khi đi ra khỏi thiết bị phân tách sẽ chỉ còn chứa một lượng nhỏ các hợp chất chứa lưu huỳnh nhẹ (như mercaptan) và có thể dễ dàng xử lý bằng kiềm. Phân đoạn trung bình và nặng là nơi tập trung chủ yếu lượng lưu huỳnh của nguyên liệu và chỉ 2 thành phần này cần phải qua xử lý HDS. Do đó, thể tích thiết bị xử lý HDS sẽ được giảm bớt. Ngoài ra, các olefin rất có giá trị đối với trị số octan của xăng trong phân nhẹ sẽ được bảo toàn ở mức độ tối đa, nhờ đó trị số octan mất đi sẽ là ít nhất. Tóm lại với công nghệ này, xăng thu được chứa rất ít lưu huỳnh và trị số octan thu được cao.

- Công nghệ SCANfining của ExxonMobil



**Hình 2.3. Sơ đồ công nghệ SCANfining của ExxonMobil để sản xuất xăng chứa ít lưu huỳnh**

Hình 2.3 là sơ đồ công nghệ SCANfining của hãng ExxonMobil. Nguyên liệu đầu tiên được trộn với hydro để xử lý diolefin. Sau đó được gia nhiệt, xử lý ban đầu rồi đưa vào thiết bị HDS. Tại đây, nguyên liệu sẽ được xử lý lưu huỳnh với mức độ nhẹ để giảm thiểu sự no hoá olefin. Cũng giống như quá trình Prime G, công nghệ của hãng ExxonMobil cũng được trang bị một hệ thống phân tách phân đoạn nhẹ với phân đoạn

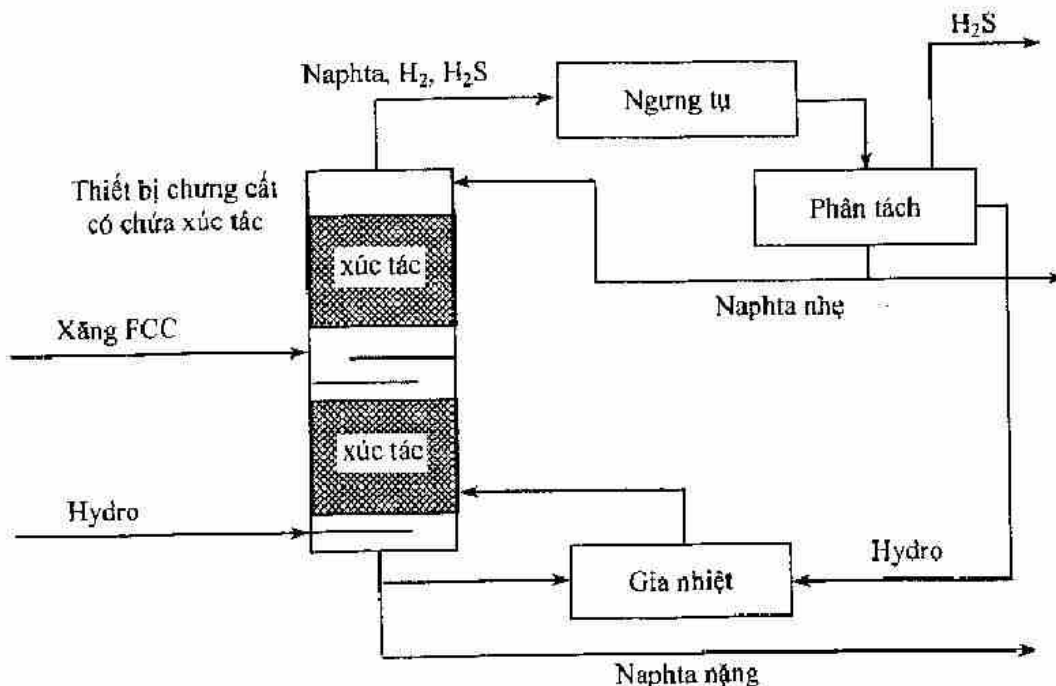
nặng và trung bình. Phân đoạn nhẹ sẽ được đưa đi xử lý kiểm vì lúc này lượng lưu huỳnh còn lại là không đáng kể và rất dễ tách ra. Nhờ đó các olefin trong xăng không bị ảnh hưởng, đảm bảo được trị số octan.

Công nghệ này có thể tiến hành khử lưu huỳnh với tỷ lệ khá cao nhưng lượng olefin bị no hoá thấp hơn hẳn so với phương pháp HDS truyền thống.

- Công nghệ chưng cất có xúc tác (CDTech)

Thiết bị chưng cất xúc tác của hãng CDTech cấu tạo như một tháp chưng cất bình thường kèm theo các khoang chứa xúc tác HDS nằm xen kẽ.

Nồng độ olefin cũng như các hợp chất chứa lưu huỳnh phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ sôi của từng phân đoạn. Olefin thường tập trung ở phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp, trong khi lưu huỳnh lại tập trung chủ yếu ở các phân đoạn có nhiệt độ sôi cao hơn. Mặt khác, các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh khác nhau đòi hỏi điều kiện phản ứng khác nhau để có thể tách loại hoàn toàn chúng khỏi nguyên liệu. Việc kết hợp xúc tác HDS vào trong tháp chưng cất giúp xử lý lưu huỳnh ở từng phân đoạn với điều kiện thích hợp nhất cùng một lúc nhưng lại giữ được các olefin cần thiết.



Hình 2.4. Sơ đồ công nghệ chưng cất có xúc tác (CDTech)

### ***b. Giảm áp suất hơi bão hoà***

Áp suất hơi bão hoà thấp quá thì động cơ sẽ không khởi động được; nhưng cao quá thì xăng bay hơi mạnh, tạo nút khí trong hệ thống dẫn liệu của động cơ. Việc bay hơi xăng vừa gây lãng phí, vừa làm ô nhiễm môi trường. Vậy cần phải khảo sát để tìm ra hàm lượng nhẹ tối ưu (bằng cách giảm áp suất hơi bão hoà, giảm nhiệt độ sôi đầu, sôi 10% thể tích) đến mức cho phép nhằm tránh bay hơi phần nhẹ.

### ***c. Giảm hàm lượng CO trong khí thải***

CO là khí rất độc hại trong khói thải, nó tác động lên hệ thống hô hấp và làm suy giảm khả năng hô hấp của con người. CO còn gây ra các bệnh về tim và phổi. Sự tạo thành CO là do thành phần hydrocacbon thơm trong xăng quá lớn (lên tới 50%) trong buồng đốt thiếu oxy, do động cơ quá cũ kỹ...

Để giảm được lượng CO, có các biện pháp sau đây:

- Giảm hàm lượng hydrocacbon thơm tới dưới 35% khối lượng.
- Đưa các hợp chất chứa oxy vào xăng để vừa tăng trị số octan, vừa xúc tiến cho sự cháy xảy ra hoàn toàn, dẫn đến giảm thiểu lượng CO. Theo một số tài liệu, nếu sử dụng xăng pha 10% etanol thì sẽ giảm được 10% CO; 10% hydrocacbon chưa cháy hết.

### ***d. Không dùng phụ gia chì***

Chì là loại phụ gia tăng mạnh trị số octan nhưng rất độc hại; là nguyên nhân gây ung thư, gây bệnh đần độn ở trẻ em. Ngày nay, hầu hết các nước trên thế giới đã bỏ phụ gia chì, và thay thế vào đó là sản xuất ra các thành phần cao octan cho xăng như: isomerat, alkylat, polymerat... Ngoài ra, sử dụng phụ gia chứa oxy như etanol, metanol, MTBE. Ở Việt Nam, ngày 29/5/1995, Chính phủ đã ra nghị định số 36/CP cấm sử dụng xăng pha chì. Đây là một biện pháp rất mạnh để bảo vệ môi trường và sức khoẻ cho con người. Kể từ ngày 1/7/2000 chính thức triển khai sử dụng xăng không pha chì tại Việt Nam.

### ***e. Giảm hàm lượng benzen trong xăng***

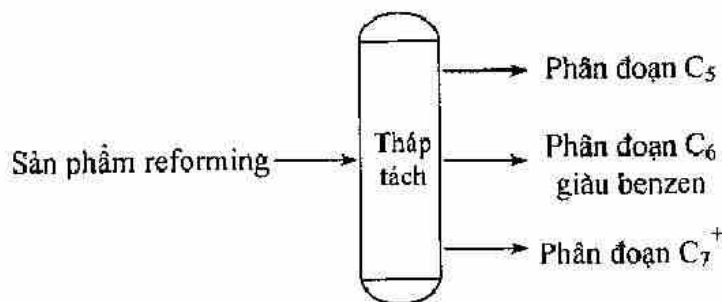
Benzen là thành phần cao octan trong xăng, nhưng gần đây đã phát

hiện benzen là chất rất độc, có thể gây ung thư; do vậy để sản xuất xăng sạch, nhất định phải giảm lượng benzen. Hiện nay, TCVN quy định hàm lượng benzen dưới 5%, còn các nước tiên tiến như Mỹ, Nhật Bản, Canada... chỉ cho phép lượng benzen trong xăng nhỏ hơn 1%.

Có nhiều biện pháp để loại benzen khỏi xăng động cơ; trong tài liệu này đề cập tới một số phương pháp chính dưới đây:

*\* Trích ly benzen trong xăng*

Xăng có chứa hydrocacbon thơm, trong đó benzen nhiều hơn cả là xăng reforming xúc tác. Để loại benzen, người ta thực hiện chưng cất. Phần  $C_5$  tách ra ở đỉnh tháp. Phần  $C_6$  giàu benzen lấy ra ở giữa tháp rồi đưa vào bộ phận trích ly bằng dung môi chọn lọc. Bằng phương pháp này có thể giảm hàm lượng benzen xuống còn dưới 1%. Nhược điểm của phương pháp là giảm hiệu suất và trị số octan của xăng.



*Hình 2.5. Nguyên lý trích ly benzen trong xăng*

Phương pháp này sử dụng dung môi phân cực (như glycol) để chiết tách benzen. Chúng hầu như không tan lẫn vào parafin, naphten.

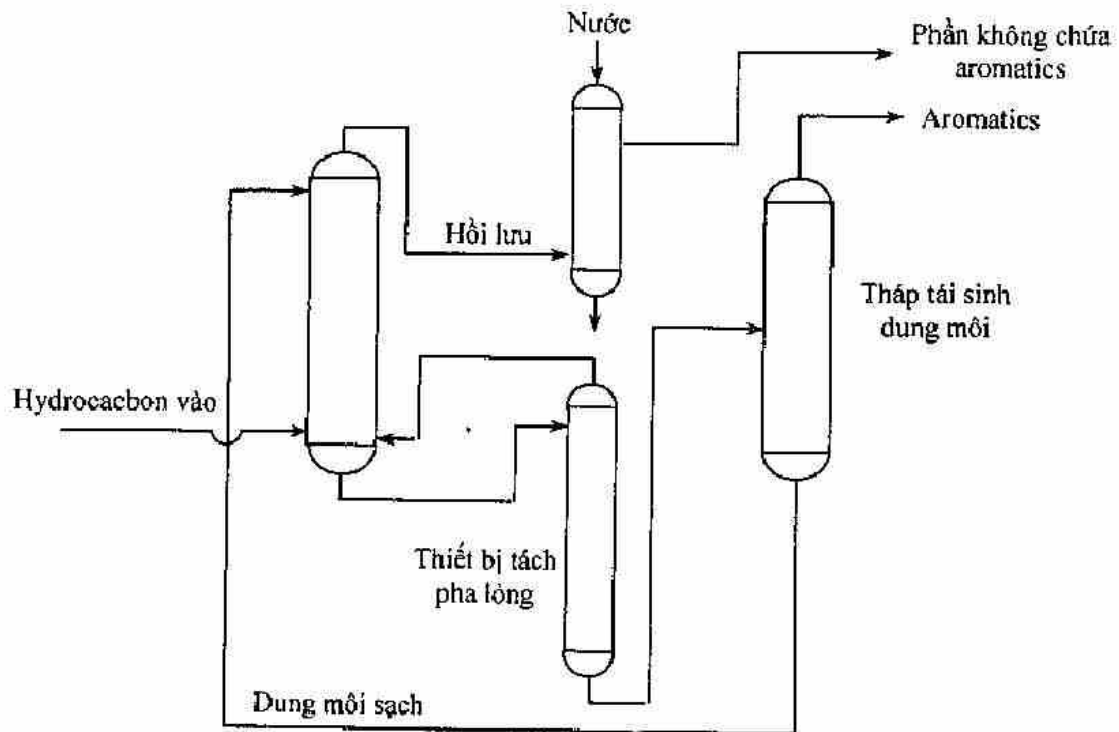
Ưu điểm của phương pháp: Benzen được thu lại như một sản phẩm có giá trị. Dung môi glycol sẵn có ngoài thị trường và có giá thành rẻ. Nếu sử dụng dung môi chuyên biệt sẽ làm tăng hiệu quả của quá trình. Thiết bị sẵn có, dễ chế tạo.

Nhược điểm: Dung môi mua sẵn ngoài thị trường cho chất lượng không cao. Dùng dung môi chuyên biệt cần phải có chế độ nhiệt cao hơn. Đòi hỏi công việc bảo quản, tồn chứa benzen.

Nếu dung môi sử dụng có độ phân cực cao thì sự hoà tan sẽ tốt và độ

chọn lọc cao, tỷ lệ dung môi/ hydrocacbon thấp, giảm kích thước thiết bị và năng lượng cần để tiêu tốn. Nhưng sẽ khó khăn trong việc tách riêng dung môi và sản phẩm.

Nếu dung môi sử dụng ít phân cực thì thiết bị không bị ăn mòn mạnh, cần nhiệt độ thấp hơn để tách riêng sản phẩm, giá thành rẻ hơn.



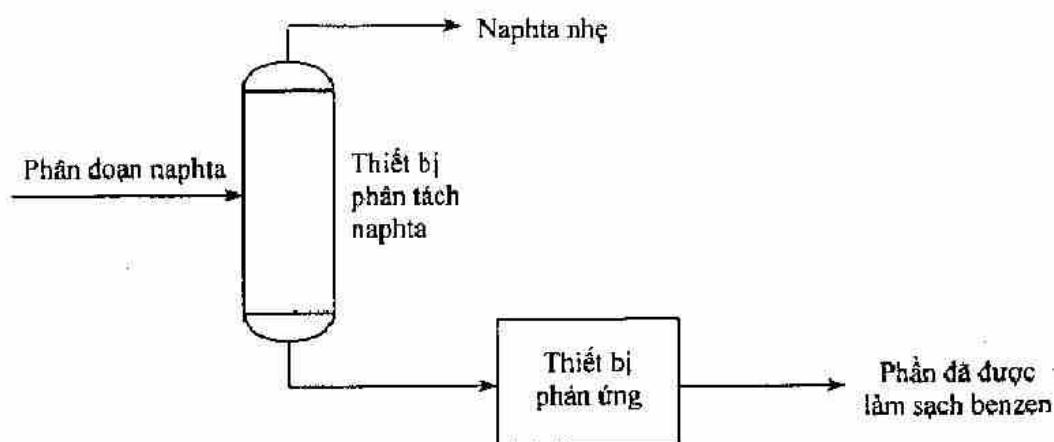
**Hình 2.6. Sơ đồ công nghệ chiết tách bằng dung môi**

*\* Tách phân đoạn  $C_6$  ra khỏi nguyên liệu trước khi thực hiện reforming xúc tác*

Hydrocacbon  $C_6$  ( $C_6H_{14}$ ) là các cấu tử chính tạo ra benzen trong xăng reforming xúc tác. Do vậy người ta chưng cất nguyên liệu reforming để tách phân đoạn  $C_6$ , sau đó mới đưa nguyên liệu này vào quá trình reforming. Phương pháp này làm giảm lượng benzen thu được trong xăng reforming xuống bằng hoặc nhỏ hơn 1%. Tuy nhiên phương pháp này có nhược điểm là dẫn đến giảm hiệu suất thu khí  $H_2$  của quá trình. Phản ứng ở mức độ cao hơn có thể loại bỏ benzen và một vài parafin  $C_7$  nên không thích hợp với các thiết bị isome hoá thông thường. Còn một lượng nhỏ benzen trong sản phẩm reforming vì xảy ra phản ứng dealkyl hoá.

Ưu điểm của phương pháp: Đơn giản, hiệu suất reforming được nâng cao nếu trong nguyên liệu có C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>.

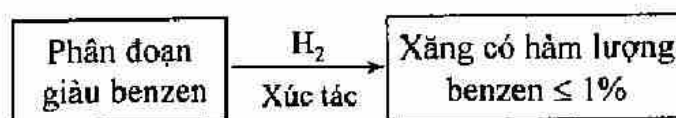
Nhược điểm: Benzen còn lại trong sản phẩm khó có thể đạt được mức dưới 0,62% thể tích.



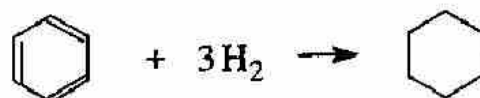
**Hình 2.7. Công nghệ loại bỏ tiền chất tạo benzen**

**\* Hydro hoá benzen trong xăng**

Bản chất của phương pháp là thực hiện hydro hoá phân đoạn giàu benzen bằng H<sub>2</sub> có xúc tác, sẽ thu được xăng có chứa benzen bằng hoặc nhỏ hơn 1%.



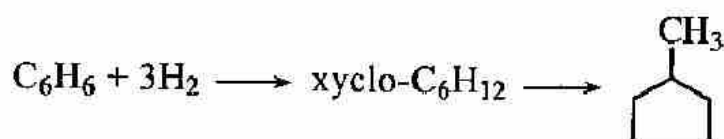
Phương pháp này làm giảm trị số octan của xăng, do vậy trị số octan theo RON chỉ đạt ≈90. Nguyên nhân dẫn đến giảm trị số octan là do benzen bị hydro hoá đến cyclohexan là cấu tử có trị số octan thấp.



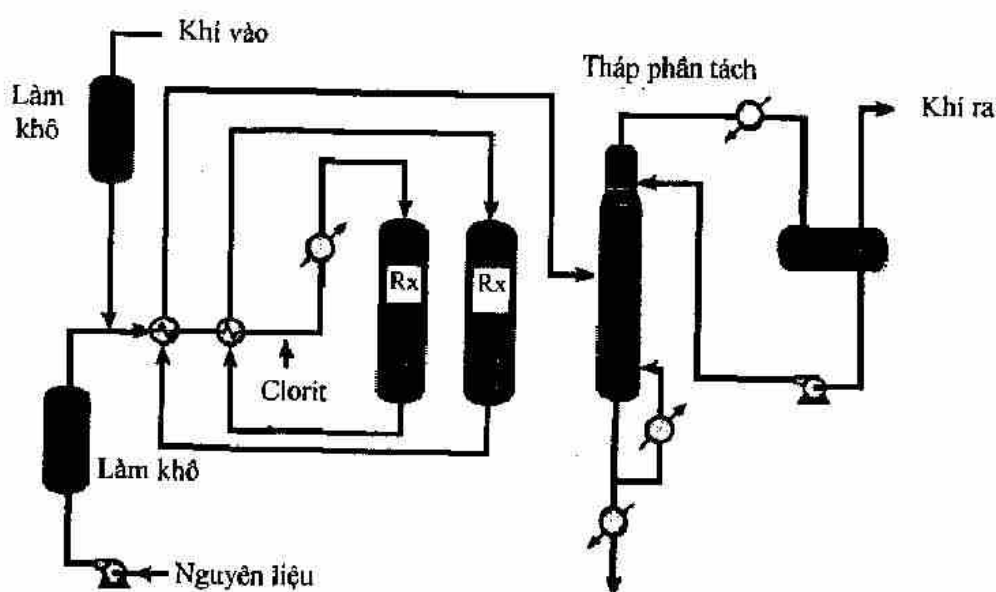
**\* Hydroisome hoá**

Các nghiên cứu gần đây đã thành công trong việc sử dụng công nghệ mới để hydro hoá benzen, đó là công nghệ tổ hợp của UOP và công nghệ

Rigis của CHLB Nga. Trong các công nghệ này, benzen chứa trong phân đoạn đầu của reformat (có nhiệt độ sôi đến 85°C) được đưa đi hydro hoá; trong quá trình này, một phần benzen tham gia phản ứng isome hoá tạo metylxyclopentan. Kết quả là không làm giảm trị số octan của xăng do tạo ra hợp chất khác không độc hại là metyl xyclopentan, là chất có trị số octan tương đương benzen:



Với phương pháp này, có thể giảm lượng benzen xuống còn nhỏ hơn 0,5% và đảm bảo trị số octan lớn hơn 93. Điều kiện tốt nhất để thực hiện phản ứng hydro isome hoá benzen là: nhiệt độ từ 150 ÷ 350°C, áp suất 1,5 đến 3,0 MPa. Ở điều kiện này, benzen phản ứng hết và hàm lượng metylxyclopentan, chất có trị số octan cao đạt cực đại (bảng 2.3). Phương pháp này được coi là một trong các phương pháp hiệu quả nhất để loại benzen trong xăng.



**Hình 2.8. Sơ đồ công nghệ Penex của UOP**

Công nghệ Penex của hàng UOP là một trong những công nghệ hiệu quả và kinh tế nhất trong việc cung cấp những sản phẩm nhiên liệu đáp

ứng các tiêu chuẩn ngày càng khắt khe về môi trường. Đây là công nghệ isome hoá cường độ cao các cấu từ C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>. Ngày nay nó được sử dụng để giảm thiểu nồng độ benzen trong xăng sản phẩm mà vẫn giữ được trị số octan cao.

Ưu điểm của công nghệ: Tăng trị số octan RON, MON. Hiệu suất isome hoá cao. Sản phẩm xăng chứa ít lưu huỳnh, olefin và benzen. Khả năng thay đổi lớn để đạt thiết kế tốt nhất. Hoạt động được với nhiều loại nguyên liệu đầu vào khác nhau. Ít tiêu tốn năng lượng do không có thiết bị đốt nóng ban đầu và máy nén. Hiệu suất quá trình cao.

### *Penex để tách benzen*

Hệ thống Penex có hai thiết bị phản ứng nối tiếp nhau sẽ làm tăng hiệu suất phản ứng. Mặt khác, có thể dễ dàng thay thế xúc tác trong thiết bị này mà thiết bị kia vẫn có thể tiếp tục hoạt động. Công nghệ Penex có thể kết hợp với các công nghệ khác, hoặc cải tiến để nâng cao khả năng làm việc.

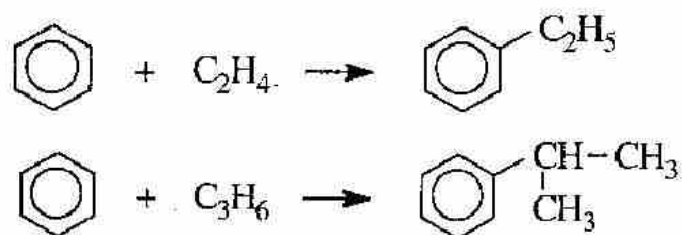
**Bảng 2.3. Thành phần hỗn hợp sau phản ứng hydro isome hoá benzen**

T <sup>o</sup> C	P = 1,5 MPa			P = 2,0 MPa			P = 3.0 MPa		
	Benzen	Xyclo-hexan	Metyl xyclo-pentan	Benzen	Xyclohexan	Metyl xyclo-pentan	Benzen	Xyclohexan	Metyl xyclo-pentan
100	0	1	0	0	1	0	0	0	0
150	0	0,3603	0,6397	0	0,3603	0,6397	0	0,3603	0,6397
200	0	0,2268	0,7732	0	0,2268	0,7732	0	0,2268	0,7732
250	0,0007	0,1412	0,8581	0,0001	0,1413	0,8586	0,0001	0,1413	0,8586
300	0,0057	0,0886	0,9057	0,0024	0,0889	0,9087	0,0007	0,0890	0,9103
350	0,1800	0,0470	0,7730	0,0881	0,05223	0,8596	0,0286	0,0557	0,9157
400	0,8119	0,0071	0,1810	0,6555	0,01299	0,3315	0,3824	0,0233	0,5943



*\* Thực hiện alkyl hoá phân đoạn xăng nhẹ*

Benzen thường tập trung ở phân đoạn xăng nhẹ, có khoảng sôi đến 85°C. Nếu thực hiện phản ứng alkyl hoá phân đoạn này bằng khí olefin như C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> hoặc C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> thì benzen sẽ biến đổi thành alkyl benzen:



Các alkyl benzen tạo thành có trị số octan gần tương đương với benzen, do vậy kết quả là vừa loại được benzen mà lại không làm giảm trị số octan của xăng. Mặt khác, hiệu suất thu hồi xăng không giảm mà lại có xu hướng tăng. Thông thường, tác nhân alkyl hoá naphta nhẹ để giảm lượng benzen được sử dụng là khí etylen. Hỗn hợp sản phẩm vẫn đạt trị số octan RON là 95 ÷ 97. Hàm lượng benzen còn lại dưới 1%.

Như vậy, với các phương pháp đã nêu trên đây, có thể sản xuất được xăng sạch, đáp ứng tiêu chuẩn mới về môi trường: hàm lượng hydrocacbon thơm dưới 35% khối lượng, hàm lượng benzen dưới 1% khối lượng.

Có thể tham khảo hàm lượng benzen trong xăng của một số nước ở bảng 2.4.

*f. Nâng cao chất lượng của các công nghệ lọc dầu*

Đây là biện pháp giải quyết tận gốc và triệt để vấn đề sản xuất ra xăng sạch. Bản chất là nâng cao chất lượng của các dây chuyền công nghệ và thiết bị chế biến dầu, từ đó cho phép sản xuất ra hỗn hợp hydrocacbon có trị số octan cao và tối ưu hoá hàm lượng của các thành phần khác. Chẳng hạn, xăng alkyl hoá, xăng isome hoá có nhiều iso-parafin, đảm bảo trị số octan cao, nhiệt cháy cao, ít lưu huỳnh, áp suất hơi bão hoà phù hợp. Nếu sử dụng xăng reforming xúc tác thì nên thêm phần nhẹ isomerat vào để điều chỉnh áp suất hơi bão hoà... Sau khi thu được xăng của các quá trình chế biến, có thể thêm phụ gia chứa oxy với hàm lượng cho phép, như vậy sẽ đảm bảo vừa tăng được octan, lại vừa đảm bảo các chỉ tiêu khác phù hợp.

**Bảng 2.4. Hàm lượng benzen trong xăng của một số nước**

Tên nước	Hàm lượng benzen trong xăng, %KL
Mỹ	< 1
Nhật Bản	< 1
Hàn Quốc	0,4
Thái Lan	0,3
Malaixia	0,1
Singapo	0,3
New Zealand	0,5
Australia	1,9 ÷ 3,1
Tây Ban Nha	1,9 ÷ 3,1
Đức	0,5
Pháp	1,38
Brazil	2,91

Một số tính chất đặc trưng của xăng thu được từ các quá trình khác nhau được cho trong bảng 2.5.

**Bảng 2.5. Đặc trưng hoá lý của các loại xăng khác nhau**

Loại xăng	Tỷ trọng	RON	MON	E70, %V	E100, %V
Xăng chưng cất	0,68	64	62	70	100
Xăng cốc hoá	0,67	81	69	70	100
Xăng cracking xúc tác	0,80	87	86	0	5
Xăng hydrocracking	0,67	85	83	70	100
Xăng reforming	0,82	101	89	6	20
Xăng isome hoá	0,625	92	87	100	100
Xăng alkyl hoá	0,70	92	90	15	45
Xăng polyme hoá	0,74	100	80	5	10
MTBE	0,745	114	98	100	100
TBA	0,79	115	95	50	100

*Ghi chú:* E 70: Lượng các cấu tử có điểm sôi dưới 70°C, %V;

E100: Lượng các cấu tử có điểm sôi dưới 100°C, %V.

Mức quy định các tác nhân tăng cường octan trong xăng được đưa ra ở bảng 2.6.

**Bảng 2.6. Mức quy định các tác nhân tăng cường octan trong xăng**

Tên nước	Hàm lượng các tác nhân tăng cường octan, %TL			
	Olefin	Aromat	MTBE	Ancol
Nhật Bản	Max 18	Max 40	Max 10	Max 10
Hàn Quốc	Max 10	Max 45	Max 15	Max 10
Thái Lan		Max 50	Max 10	Max 10
Malaixia	Max 20	Max 30	Max 15	Max 15
Đài Loan			Max 11	Max 11

### 2.1.3. Hiệu quả kinh tế, môi trường khi sử dụng xăng sạch

California là một trong những bằng chứng sống động và rõ nét nhất chứng minh những hiệu quả to lớn về kinh tế và môi trường do việc sử dụng “xăng sạch” mang lại.

Trong nhiều thập kỷ trước, bang California luôn phải chịu tình trạng ô nhiễm nặng nề mà phần lớn nguyên nhân là do lượng khí thải của các phương tiện giao thông. Nhưng trong một vài năm trở lại đây, việc California sử dụng loại “xăng sạch” để thay thế đã tạo nên những hiệu quả đáng kể trong việc cải thiện môi trường sống.

Sử dụng nhiên liệu sạch đã làm giảm lượng khói bụi trong bầu không khí các thành phố từ khí thải các loại động cơ ô tô, xe máy... xuống 15% nhờ vào việc đảm bảo lượng xăng được đốt cháy hoàn toàn, không bị thải ra môi trường. Môi trường sống được cải thiện, sức khoẻ của con người được nâng lên, khả năng bị những rủi ro về sức khoẻ như ung thư, viêm đường hô hấp, các bệnh về phổi... giảm từ 30 ÷ 40%.

Việc sử dụng nhiên liệu sạch cũng mang lại những hiệu quả về kinh tế. Trung bình chi phí sản xuất mỗi gallon nhiên liệu sạch đắt hơn nhiên liệu thông thường khoảng 5 đến 15 cent. Nhưng sẽ không thể tính toán chính xác được giá bán lẻ của nhiên liệu sạch ngoài thị trường bởi có rất nhiều yếu tố khác tác động lên nó như khí hậu, giá dầu thô, công nghệ

chế biến, nguồn cung cấp sản phẩm và nhu cầu sử dụng. Một số phân tích kinh tế đã cho thấy việc sử dụng nhiên liệu sạch có hiệu quả kinh tế không thua kém các biện pháp chống ô nhiễm được áp dụng cho xe cơ giới và trong công nghiệp. Một ưu điểm nữa của nhiên liệu sạch đó là có thể tính toán lượng khí thải độc hại được giảm bớt đi ngay khi được đem ra sử dụng. Trong khi đó các phương pháp làm sạch khác cần một khoảng thời gian kéo dài hàng năm mới có thể đánh giá được hiệu quả hoạt động.

Dựa vào lượng lưu huỳnh có trong xăng dầu của mỗi quốc gia, trang web của Trung tâm nhiên liệu quốc tế (IFQC) đã công bố 100 nước đi đầu trong việc sử dụng nguồn “xăng sạch”.

Đứng đầu danh sách là nước Đức, quốc gia sử dụng xăng có lượng lưu huỳnh thấp nhất. Đức ban hành chính sách khuyến khích về thuế đối với loại xăng dầu không có lưu huỳnh trước khi đạo luật chính thức được thông qua vào năm 2005. Đây là một bước tiến vượt bậc mà đất nước ở vị trí thứ hai, Nhật Bản, đã học tập. Theo sau ở vị trí thứ ba là Thụy Điển.

Toàn bộ các nước thuộc khối liên minh EU lần lượt xếp hạng ở các vị trí khác nhau trong top 50. Trong tương lai xa, đây là khu vực được kỳ vọng sẽ trở thành các nước đi đầu trong việc sử dụng nguồn nhiên liệu sạch. Trong top 50, cũng có những ông vua dầu mỏ như đất nước Qatar (46), và Tiểu vương quốc Ả Rập (UAE) ở vị trí thứ 41. Một vài quốc gia đáng chú ý khác nằm trong top 100 là các nước Mexico (54), Venezuela (84), Trung Quốc (53), Ấn Độ (55), Indonesia (76)...

Đứng ở những vị trí cuối cùng của danh sách là 6 quốc gia đến từ khu vực Châu Phi, khối liên hiệp các quốc gia độc lập và khu vực Trung Đông

## **2.2. SẢN XUẤT DIEZEL SẠCH**

### **2.2.1. Sự cần thiết phải sản xuất diesel sạch**

Ngày nay động cơ diesel được sử dụng một cách rộng rãi nhờ vào ưu thế vượt trội về công suất động cơ và tính kinh tế. Tuy nhiên động cơ diesel lại thải ra gần 40 chất thải độc hại, khói có chứa các nitơ oxit, đặc

biệt là các chất hạt gây ô nhiễm. Nhìn chung các chất thải của động cơ bao gồm những nhóm chính sau:

- \* Cacbon dioxit  $\text{CO}_2$ , sản phẩm của quá trình oxy hoá hoàn toàn nhiên liệu.

- \* Cacbon monoxit  $\text{CO}$  do nhiên liệu không bị oxy hoá hoàn toàn.

- \* Các nitơ oxit ( $\text{NO}_x$ ).

- \* Các hạt rắn (PM), sản phẩm của quá trình hình thành phức tạp.

- \* Các hợp chất hữu cơ đa vòng (HAP).

- \* Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi là những hợp chất có áp suất hơi riêng phần đủ lớn để bay hơi ở điều kiện thường (VOC) như các ankan, anken, các hợp chất thơm.

- \* Các oxit lưu huỳnh ( $\text{SO}_x$ ), hình thành do lưu huỳnh có sẵn trong nhiên liệu.

- \* Các kim loại có trong nhiên liệu.

Các thành phần này đóng góp phần lớn vào việc gây ô nhiễm môi trường như tạo lỗ thủng tầng ozon, hiệu ứng nhà kính, mưa axit, biến đổi khí hậu... Khí thải cũng ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khoẻ con người, bao gồm: bệnh hen suyễn, suy nhược thần kinh, viêm đường hô hấp, đột quỵ, các bệnh tim mạch, ung thư phổi và gây chết yếu. Khí thải động cơ diesel còn đóng góp hơn 75% lượng khí độc hại làm gia tăng nguy cơ ung thư ở Mỹ. Hai tác nhân ô nhiễm chính liên quan đến vấn đề trên là: các hạt bụi lưu trú sâu bên trong phổi và các oxit nitơ ( $\text{NO}_x$ ) tạo thành sương mù hoá học.

Các số liệu gần đây của EPA (U.S. Enviromental Protecion Agency) chỉ ra rằng khoảng một phần hai người dân Mỹ sống trong những nơi không đạt tiêu chuẩn về khí hoặc bụi hay cả hai.

$\text{NO}_x$  là một tiền chất quan trọng trong việc hình thành ozon ở tầng đối lưu của khí quyển. Các loại động cơ và các loại phương tiện thải ra khoảng một phần năm tổng lượng khí  $\text{NO}_x$  phát ra từ tất cả tất cả các nguồn trong toàn nước Mỹ (khoảng hơn 4 triệu tấn). Chúng gây ra những ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khoẻ con người và môi trường.

Tháng tư năm 2005, EPA đã xếp loại 208 hạt trong 20 bang không đạt những tiêu chuẩn nghiêm ngặt về chất hạt gây ô nhiễm đối với sức khoẻ (PM2.5). Khoảng 57 triệu người Mỹ đã sống trong những bang không đạt tiêu chuẩn về bụi thái.

Ngày 10 tháng 5 năm 2004, EPA thông báo điều lệ mới về việc cắt giảm mạnh lượng khí gây ô nhiễm từ các động cơ diesel sử dụng trong các lĩnh vực xây dựng, nông nghiệp, sản xuất và dịch vụ. Các máy móc thiết bị cũ sẽ được thay thế trong những năm tới.

Các nước Châu Âu cũng áp dụng những tiêu chuẩn mới về cắt giảm khí thái với các loại động cơ, theo đó để đạt những tiêu chuẩn này thì động cơ không chỉ được cải tiến mà nhiên liệu sử dụng cũng phải đạt tiêu chuẩn nhất định và là nhiên liệu sạch. Do vậy vấn đề sản xuất nhiên liệu sạch được đặt ra là vấn đề cấp thiết hơn bao giờ hết. Nhiên liệu diesel sạch cùng với xu hướng diesel hoá động cơ sẽ mở ra thời kỳ mới, phát triển như vũ bão của động cơ diesel.

Việc hoàn thiện phẩm cấp chất lượng của nhiên liệu diesel và nghiên cứu để sản xuất ra nhiên liệu diesel sạch bao gồm các vấn đề sau:

- Giảm tối thiểu lượng NO<sub>x</sub>, CO, HC và muối rắn trong khí thái động cơ bằng cách tuần hoàn khí thái. sử dụng bộ chuyển đổi xúc tác.

- Giảm tối thiểu hàm lượng lưu huỳnh trong nhiên liệu (hàm lượng lưu huỳnh cho phép trong nhiên liệu theo tiêu chuẩn Châu Âu và Mỹ giai đoạn 2008 - 2010 là nhỏ hơn 10 ppm).

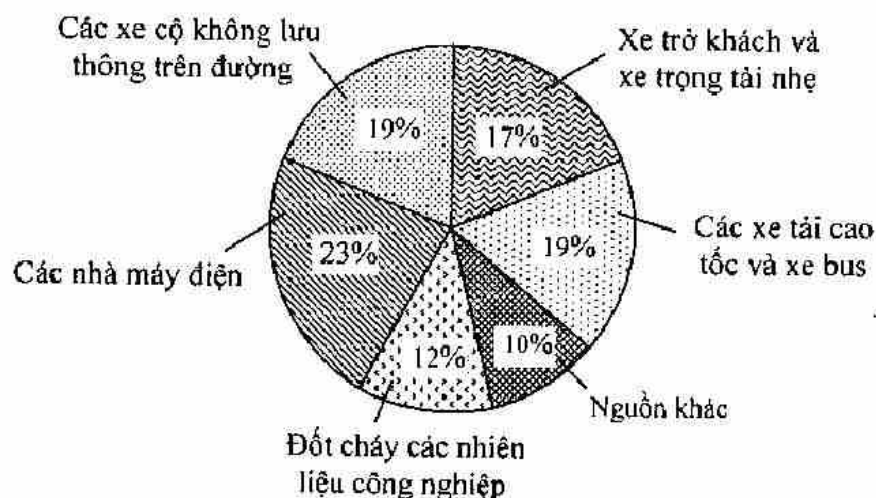
- Giảm hàm lượng hydrocacbon thơm (là các cấu tử có trị số xetan thấp và độc hại) xuống thấp hơn 20% thể tích.

### **2.2.2. Những chất thái độc hại trong khói thái của động cơ diesel**

Khói thái của động cơ diesel thường có màu đen là do một số thành phần của nhiên liệu trước khi cháy ở nhiệt độ cao trong xilanh bị thiếu oxy nên phân hủy thành cacbon tự do tạo muội đen, theo phản ứng:



Ngoài ra còn có các hydrocacbon (RH) chưa cháy hết bay hơi cùng. Mùi khó chịu của khí thái gây ra bởi các hợp chất có mùi lẫn trong đó.



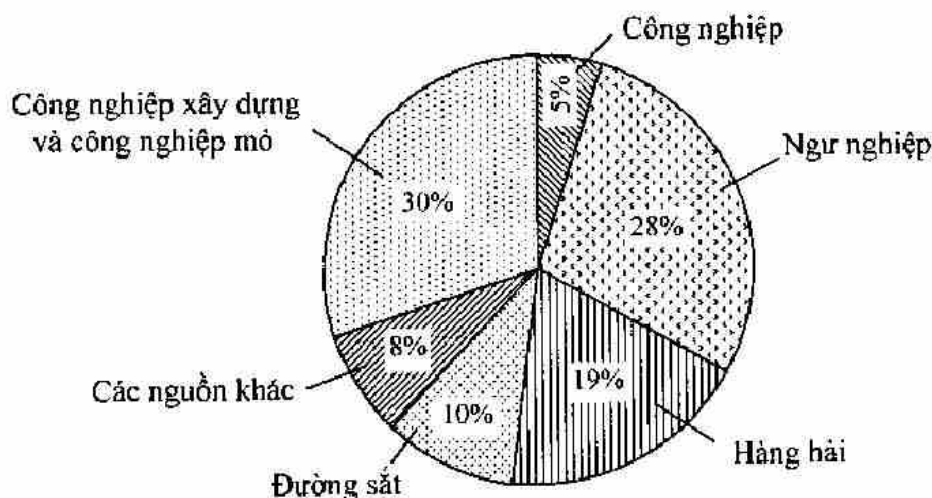
**Hình 2.9. Lượng NO<sub>x</sub> phát thải từ các nguồn khác nhau, năm 2001 (22,3 triệu tấn)**

Thành phần của gần 40 loại chất thải độc hại được mô tả trong bảng 2.7.

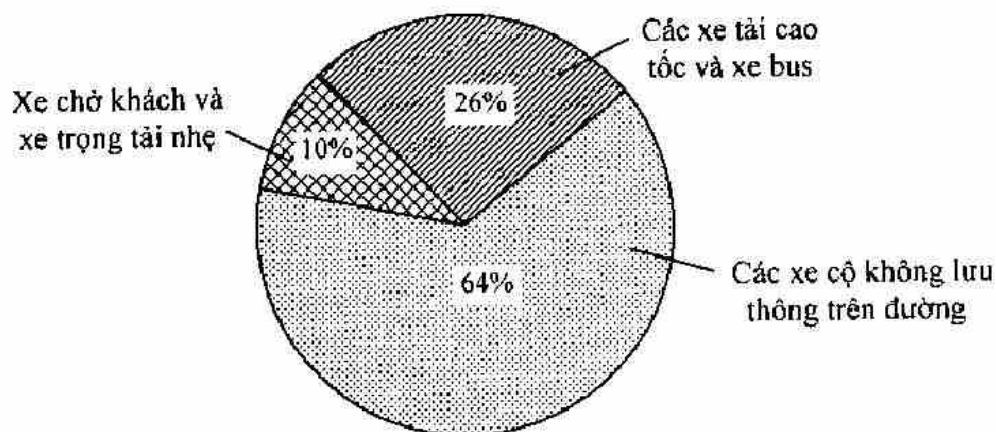
**Bảng 2.7. Những chất khí độc hại và những chất làm ô nhiễm không khí được tìm thấy trong khí thải động cơ diesel**

Axetaldehyt	Chlorin	Metyl etyl xeton
Acrolein	Clorobenzen	Naphtalen
Alumin	Hợp chất crom	Niken
Amoniac	Hợp chất coban	4-nitrodiphenyl
Anilin	Đồng	Phenol
Các hợp chất antimon	Cresol	Photpho
Arsenic	Các hợp chất xyanua	POM (gồm cả PAH)
Bari	Dibenzofuran	Propionaldehyt
Benzen	Dibutylphtalat	Selen
Các hợp chất của beri	Etylbenzen	Bạc
Diphenyl	Formaldehyt	Styren
2-etylhexylphtalat	Hexan	Axit sunfuric
Brom	Các hợp chất chì	Toluen
1,3-Butadien	Các hợp chất mangan	Isome xylen và hỗn hợp
Cadmi	Hợp chất thủy ngân	Kẽm
Clorinat dioxin		

Nguồn: EPA, năm 2004



**Hình 2.10. Lượng muối  $PM_{2,5}$  trong khí thải của các nguồn không phải là phương tiện giao thông đường bộ, năm 2001 (221.000 tấn)**  
( $PM_{2,5}$  là hạt muối có kích thước  $2,5 \mu m$ )



**Hình 2.11. Lượng muối  $PM_{2,5}$  từ khí thải của các loại động cơ, năm 2001 (452.000 tấn)**

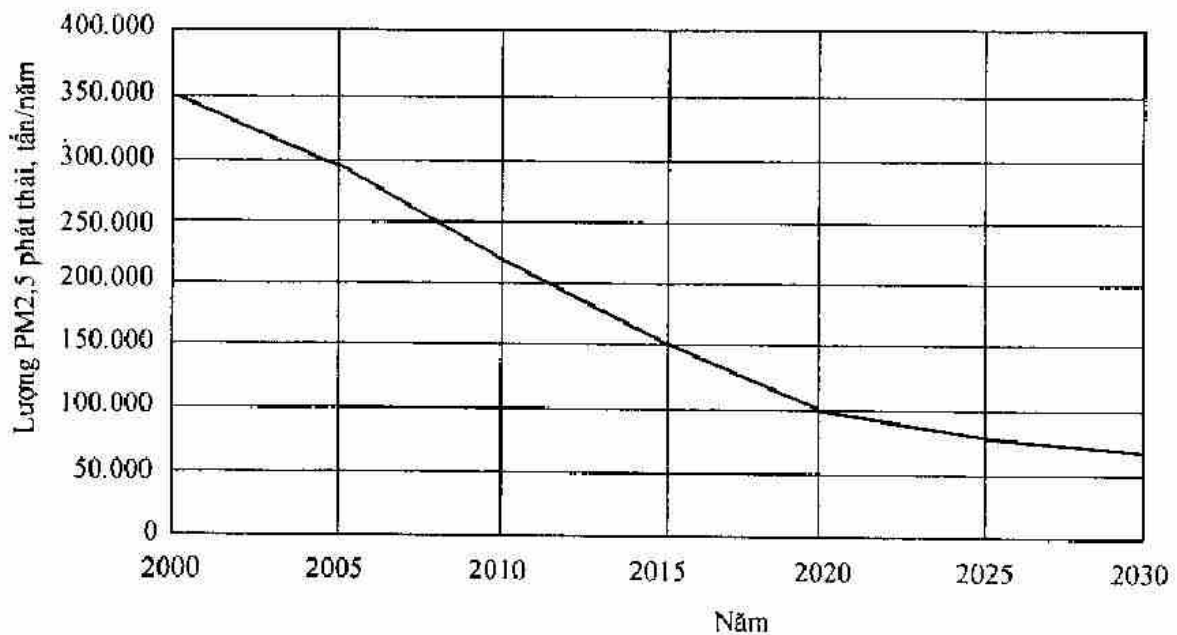
Con người sống và làm việc gần những công trường xây dựng phải chịu những tác động đặc biệt nghiêm trọng từ khí thải của phương tiện máy móc đó. Trong các khu vực đô thị, điều phổ biến là toàn bộ các ca bệnh hen suyễn tăng một cách đáng ngạc nhiên so với hai thập niên trước, tăng 75% trong năm 1980 đến giữa những năm 1993, 1994. Trong khi tỷ lệ mắc bệnh cao nhất ở trẻ em trong độ tuổi từ 5 đến 14 tuổi thì sự tăng số ca mắc bệnh lớn nhất xảy ra đối với trẻ từ 0 đến 4 tuổi, tăng 160% so với 15 năm trước đây.



### 2.2.3. Các tiêu chuẩn về khí thải cho động cơ diesel

#### a. Quy định của Mỹ về lượng $PM_{2,5}$ phát thải trong các giai đoạn khác nhau

Lượng  $PM_{2,5}$  trong khí thải của động cơ trong các năm 2000 vào khoảng 350.000 tấn, 2005 là gần 300.000 tấn, các năm sau đó lượng PM giảm dần đến những năm 2030 thì lượng  $PM_{2,5}$  sẽ giảm chỉ còn khoảng 50.000 tấn/năm.



Hình 2.12. Yêu cầu lượng  $PM_{2,5}$  phát thải qua các năm

#### b. Tiêu chuẩn Châu Âu

Hiện nay các nước trên thế giới đã đưa ra những quy định ngày càng nghiêm ngặt nhằm kiểm soát lượng khí thải và các chất gây ô nhiễm từ các phương tiện giao thông, máy móc xây dựng trong đó có động cơ diesel. Việc áp dụng những tiêu chuẩn này có tính chất lịch sử, tùy thuộc vào mỗi giai đoạn nhất định. Các nước Châu Âu nói riêng và nhiều nước trên thế giới nói chung đang áp dụng tiêu chuẩn Châu Âu về khí thải.

**Bảng 2.8. Tiêu chuẩn Châu Âu về khí thải đối với xe khách (g/km)**

Mức	Tháng, năm	CO	HC	HC + NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	PM
Euro 1 <sup>+</sup>	07-1992	2,72 (3,16)	-	0,97 (1,13)	-	0,14 (0,18)
Euro 2, IDI	01-1996	1,0	-	0,7	-	0,08
Euro 2, DI	01-1996 <sup>a</sup>	1,0	-	0,9	-	0,10
Euro 3	01-2000	0,64	-	0,56	0,50	0,05
Euro 4	01-2005	0,50	-	0,30	0,25	0,025
Euro 5	09-2009	0,50	-	0,23	0,18	0,005 <sup>e</sup>
Euro 6	09-2014	0,50	-	0,17	0,08	0,005 <sup>e</sup>

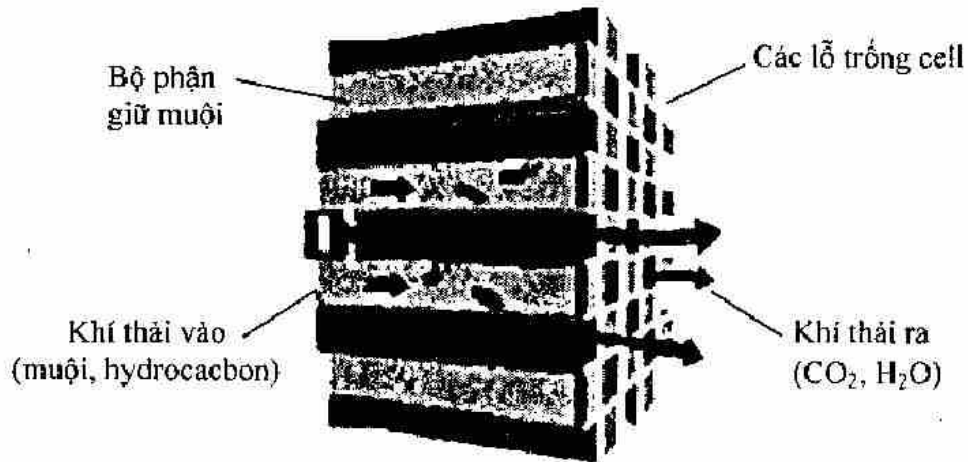
**Bảng 2.9. Tiêu chuẩn Châu Âu về khí thải cho các phương tiện hạng nhẹ (g/km)**

Hạng	Mức	Tháng, năm	CO	HC	HC + NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	PM
N1, loại I, < 1305 kg	Euro 1	10-1994	2,72	-	0,97	-	0,14
	Euro 2, IDI	01-1998	1,0	-	0,70	-	0,08
	Euro 2, DI	01-1998	1,0	-	0,90	-	0,10
	Euro 3	01-2001	0,64	-	0,56	0,50	0,05
	Euro 4	01-2005	0,50	-	0,30	0,25	0,025
	Euro 5	09-2009	0,50	-	0,23	0,18	0,005 <sup>e</sup>
	Euro 6	09-2014	0,50	-	0,17	0,08	0,005 <sup>e</sup>
N1, loại II, 1305 + 1760 kg	Euro 1	10-1994	5,17	-	1,14	-	0,19
	Euro 2, IDI	01-1998	1,25	-	1,0	-	0,12
	Euro 2, ID	01-1998	1,25	-	1,30	-	0,14
	Euro 3	01-2001	0,80	-	0,72	0,65	0,07
	Euro 4	01-2005	0,63	-	0,39	0,33	0,04
	Euro 5	09-2009	0,63	-	0,295	0,235	0,005 <sup>e</sup>
	Euro 6	09-2014	0,63	-	0,195	0,105	0,005 <sup>e</sup>
N1, loại III > 1760 kg	Euro 1	10-1994	6,90	-	1,70	-	0,25
	Euro 2, IDI	01-1998	1,5	-	1,20	-	0,17
	Euro 2, DI	01-1998	1,5	-	1,60	-	0,20
	Euro 3	01-2001	0,95	-	0,86	0,78	0,10
	Euro 4	01-2005	0,74	-	0,46	0,39	0,06
	Euro 5	09-2009	0,74	-	0,350	0,280	0,005 <sup>e</sup>
	Euro 6	09-2014	0,74	-	0,215	0,125	0,005 <sup>e</sup>

## 2.2.4. Các biện pháp giảm thiểu các chất gây ô nhiễm trong khí thải động cơ diesel

### a. Giảm thiểu các hạt gây ô nhiễm (muội cacbon)

Để giảm thiểu muội cacbon, người ta sử dụng thiết bị lọc bụi diesel.



*Hình 2.13. Mô hình máy lọc bụi DPF*

Thiết bị lọc bụi diesel là một công nghệ kiểm soát khói thải bằng cách giữ lại các hạt bụi từ khói thải động cơ diesel tới khi các lỗ trống này trở nên đầy thì quá trình tái sinh được thực hiện nhằm đốt cháy hết các hạt bụi. Các thiết bị lọc bụi thường được tạo nên từ các vật liệu gốm xốp và lưới kim loại hoặc là silicon cacbua được chứa trong một cái hộp kim loại giống như thiết bị giảm thanh. Có hai loại thiết bị lọc chính là loại chủ động và loại thụ động. Sự khác nhau giữa hai loại này là ở phương pháp sử dụng để tái sinh bộ lọc. Hệ thống thụ động dựa trên một loại xúc tác để làm giảm nhiệt độ của các hạt bụi đến nhiệt độ cháy. Do đó, nó chỉ dựa trên chu trình làm việc của động cơ và kết quả là nhiệt độ của khí thải đảm bảo cho quá trình tái sinh diễn ra liên tục như yêu cầu. Hệ thống chủ động sử dụng cách bổ sung nhiệt năng cần thiết để đốt cháy các hạt bụi. Nhiệt năng này được cung cấp bởi cả các đầu đốt gắn ở bên trong hoặc bên ngoài và cả các thiết bị đốt bằng điện. Bộ lọc thụ động đòi hỏi phải sử dụng nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh rất thấp (ULSD), khoảng 15 ppm, để thuận tiện cho quá trình tái sinh và chống ngộ độc

xúc tác. Các bộ lọc chủ động thì không đòi hỏi sử dụng nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh thấp.

Hệ thống lọc chủ động có thể sử dụng trên một khoảng rộng các loại phương tiện bởi vì quá trình tái sinh được thực hiện bằng cách bổ sung nhiệt năng, có nghĩa là nó hoạt động không phụ thuộc vào quá trình vận hành của động cơ và kết quả của chu trình làm việc. Tuy nhiên một hệ thống chủ động có giá cao hơn hệ thống thụ động.

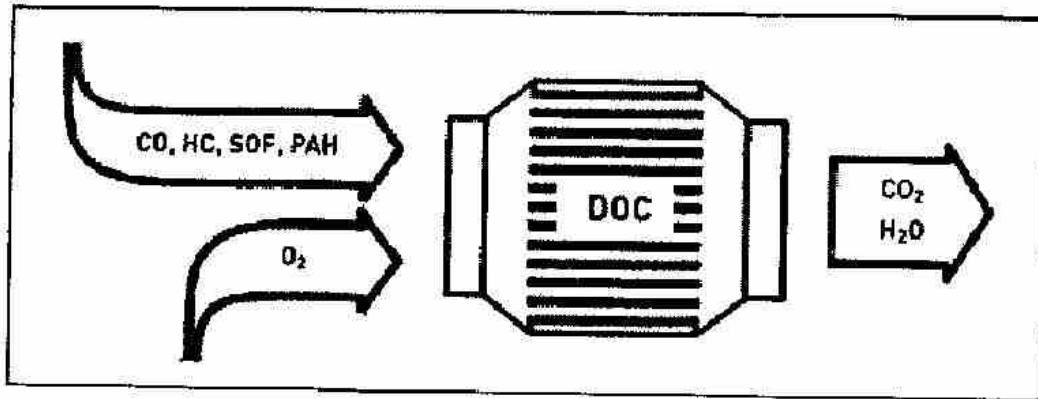
Mặc dù bộ lọc muội làm việc dưới ảnh hưởng của khí thải dọc theo tường xoắn nhưng các hạt muội bị tích lại không gây trở ngại tới dòng tuần hoàn khí thải hoặc là phá hỏng động cơ và phương tiện. Các bộ lọc này có thể làm giảm lượng  $PM_{2,5}$ ,  $PM_{10}$  (các hạt muội có kích thước nhỏ hơn  $2,5 \mu m$  và  $10 \mu m$ ), hydrocacbon và CO đến hơn 90% và đặc biệt là giảm các loại khí thải độc hại khác bao gồm cả aldehyt.

Bộ lọc muội có thể được lắp đặt trên các máy mới hoặc các máy đang hoạt động, đôi khi được thay thế cho một bộ phận giảm âm, và dùng để giữ lại các hạt muội trong khí thải. Do các bộ lọc này có khuynh hướng to và nặng hơn bộ xúc tác oxy hoá hoặc các bộ lọc âm thường nên chúng đòi hỏi một số các kỹ thuật để có thể lắp đặt trên các máy xây dựng. Sự lắp đặt các bộ lọc này khá phức tạp tốn thời gian và tiền bạc hơn so với bộ xúc tác oxy hoá. Tuy nhiên việc lắp đặt các bộ xúc tác này rất hữu ích vì nó giảm thiểu lượng muội, hydrocacbon và CO đến hơn 90% trong khi bộ xúc tác oxy hoá chỉ có thể giảm gần  $20 \div 30\%$  lượng muội và gần  $50 \div 70\%$  lượng hydrocacbon và CO. Theo nhà sản xuất, việc lắp đặt một bộ lọc muội mất khoảng  $5 \div 7$  giờ và một bộ xúc tác oxy hoá mất khoảng  $1 \div 2$  giờ.

Mặc dù các bộ lọc này không phổ biến bằng các bộ xúc tác oxy hoá nhưng số lượng của chúng thì ngày càng tăng trong các lĩnh vực xây dựng. Khắp nơi người ta đã lắp đặt hơn 7000 phương tiện hạng nặng, chủ yếu là cho xe tải và xe buýt, và hơn 2000 bộ lọc đã được lắp đặt cho các thiết bị cố định.

#### ***b. Giảm các thành phần như CO, RH***

Để giảm CO, RH, người ta sử dụng bộ xúc tác oxy hoá (DOC).



*Hình 2.14. Nguyên lý hoạt động của bộ DOC*

DOC là một loại xúc tác có thể biến đổi hoá học các hydrocarbon, các hạt muối, các chất hữu cơ có khả năng hoà tan (SOF), khí CO, và các hydrocarbon thơm đa vòng thành hơi nước và khí cacbonic. Bộ xúc tác oxy hoá là một ống kim loại hoặc một lớp nền bằng sứ được phủ một lớp xúc tác kim loại quý (chẳng hạn Pt), bên ngoài là kim loại trông giống như bộ giảm âm khí xả. DOC là một ứng dụng then chốt, dễ dàng lắp đặt, có thể thay thế trực tiếp cho bộ giảm âm. Loại này không đòi hỏi phải thay đổi cơ cấu động cơ và nhìn chung không cần bảo dưỡng. Mặc dù không yêu cầu sử dụng nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh rất thấp (15 ppm) nhưng khả năng giảm thiểu lượng muối sẽ tăng lên khi sử dụng nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh thấp (500 ppm) hoặc rất thấp. DOC là công nghệ có hiệu cao trong việc phân hủy một lượng lớn các chất độc hại: HC: 50 ÷ 90%, CO: 70 ÷ 90%, nhưng lượng muối giảm khoảng 20 ÷ 30%, thấp hơn so với các công nghệ khác như bộ lọc muối diesel hay bộ lưới xúc tác. Công nghệ này cũng có thể cắt giảm lượng andehyt, khói và các chất gây mùi khó chịu nhưng không thể loại được NO<sub>x</sub>. Để tăng khả năng khử các thải DOC có thể được kết hợp với các công nghệ xử lý sau khác, bao gồm cả công nghệ lọc muối.

### *c. Giảm thiểu NO<sub>x</sub>*

#### *\* Dùng hệ thống xúc tác khử chọn lọc SCR*

Hệ thống xúc tác khử chọn lọc bổ sung tác nhân khử (thường là ure, amoniac) nhằm chuyển hoá NO<sub>x</sub> trong khí thải động cơ diesel thành N<sub>2</sub>.

Khí thải và tác nhân khử được xử lý bằng xúc tác nhằm giảm thiểu muội, hydrocacbon và  $\text{NO}_x$ . Kết quả ban đầu từ việc kết hợp công nghệ SCR với các công nghệ khác như DOC khả năng giảm thiểu các chất có tỷ lệ như sau:  $60 \div 80\% \text{NO}_x$ ,  $25\% \text{PM}$ ,  $50 \div 90\% \text{HC}$ ,  $70 \div 90\% \text{CO}$ . Hệ thống xúc tác khử chọn lọc cần duy trì một cách cẩn thận cân bằng trong việc phun ure và nhiệt độ khí thải. Một hệ thống như vậy cần đạt được nhiệt độ của khí xả là  $200 \div 250^\circ\text{C}$  để hoạt động. Nếu nhiệt độ yêu cầu của khí xả đạt được thì  $\text{NO}_x$  sẽ bị khử. Tuy nhiên nếu quá nhiều ure được phun vào thì hiện tượng thoát amoniac có thể xảy ra (amoniac thoát ra theo ống xả). Để chống lại hiện tượng thoát ure, việc điều khiển chính xác lượng ure được phun vào là cần thiết. Vì lý do đó, một vài bộ SRC có thêm một bộ cảm biến  $\text{NO}_x$  phía trước và một bộ cảm biến  $\text{NO}_x$  phía sau bơm phun ure để điều khiển việc ghi dữ liệu từ xa.

*\* Dùng bộ hấp phụ  $\text{NO}_x$*

Bộ hấp phụ  $\text{NO}_x$  đôi khi cũng được nhắc đến như một cái “bẫy”  $\text{NO}_x$  làm việc theo hai giai đoạn nhằm khử  $\text{NO}_x$  ra khỏi khí thải động cơ diesel. Giai đoạn đầu sử dụng xúc tác để hấp phụ  $\text{NO}_x$  trong quá trình tải nhẹ hay là sự vận hành trong điều kiện nghèo. Điều này xảy ra khi tỷ lệ không khí trên nhiên liệu cao (có thể 50 phần không khí trên 1 phần nhiên liệu) như khi xe đang xuống dốc hoặc chờ nhẹ. Sau khi các phân tử chất hấp phụ đã bão hoà  $\text{NO}_x$  thì hệ thống sẽ được tái sinh (động cơ hoạt động trong điều kiện “giàu”). Động cơ làm việc trong điều kiện này khi tỷ lệ không khí trên nhiên liệu thấp (có thể 29 phần không khí trên 1 phần nhiên liệu) như lúc xe đang lên dốc hoặc chờ nặng. Ngoài ra nhiệt độ của khí xả cũng rất cao khi động cơ làm việc trong điều kiện “giàu” giúp xử lý hết  $\text{NO}_x$ . Không giống như các công nghệ kiểm soát ô nhiễm khác, bộ hấp phụ  $\text{NO}_x$  không có khả năng trang bị thêm vào các động cơ. Chúng không thể thay thế bộ giảm âm như DOC, DPF hay lắp thêm vào như SCR. Thay vào đó chúng phải được kết hợp chặt chẽ với việc thiết kế động cơ của các nhà sản xuất. Mặc dù bộ hấp phụ có khả năng giảm thiểu lượng  $\text{NO}_x$  rất cao nhưng khi sử dụng nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh cao thì quá trình hấp phụ nhanh chóng bị vô hoạt và trở nên không hiệu quả. Để thương mại hoá công nghệ này thì việc sử dụng nhiên liệu

có hàm lượng lưu huỳnh thấp là điều bắt buộc. Với nhiên liệu gần như không chứa lưu huỳnh (hàm lượng S < 15 ppm) thì việc ứng dụng công nghệ này sẽ không gặp trở ngại gì. Việc này cho phép vận hành trong khoảng rất rộng về yêu cầu của nhiệt độ khí thải và nồng độ NO<sub>x</sub> trong khí thải (nhiệt độ nằm trong khoảng 200 + 550°C).

### **2.2.5. Các phương pháp nâng cao chất lượng cháy của nhiên liệu diesel**

Để giảm thiểu các chất thải độc hại trong khí thải động cơ diesel thì quá trình cháy cần được tiến hành một cách triệt để. Cải tiến quá trình cháy vừa có tác dụng giảm thiểu khói thải độc hại, vừa tiết kiệm được nhiên liệu. Có các biện pháp sau để nâng cao hiệu quả quá trình cháy của nhiên liệu diesel.

#### ***a. Pha thêm biodiesel vào nhiên liệu***

Biodiesel có thể pha chế vào nhiên liệu diesel khoáng tạo hỗn hợp B5, B10, B20 (hỗn hợp chứa 5, 10, 20% biodiesel còn lại là diesel khoáng) hoặc sử dụng như một dạng nhiên liệu độc lập (B100). Loại nhiên liệu này chứa lượng oxy lớn, dẫn đầu trong việc giảm muội cacbon trong khí thải. Biodiesel có thể kết hợp với nhiên liệu chứa rất ít lưu huỳnh làm tăng độ nhớt của nhiên liệu giúp giảm sự mài mòn trong xilanh, nâng cao độ bền và tuổi thọ của động cơ. Khi sử dụng 1% biodiesel trộn với 99% nhiên liệu ULSD thì độ nhớt tăng hơn 65% so với ULSD nguyên chất. EPA đã thống kê rằng muội cacbon, các hydrocacbon và khí CO trong khí thải đều giảm khi sử dụng hỗn hợp B20 so với khi sử dụng nhiên liệu diesel thông thường. B20 làm tăng lượng NO<sub>x</sub> trong khí thải lên khoảng 2%, giảm lượng RH xuống xấp xỉ 10%, lượng hydrocacbon giảm khoảng 21%, lượng CO xấp xỉ 11%. B100 làm giảm lượng RH trung bình 67%, CO 48%, PM 47%. Nhiên liệu biodiesel khi thêm vào nhiên liệu diesel khoáng sẽ làm tăng khả năng cháy của nhiên liệu, giúp quá trình cháy triệt để và sạch hơn.

Việc sử dụng hỗn hợp với thành phần tối đa là B20 không yêu cầu phải thay đổi cơ cấu động cơ là điều rất thuận tiện. Nhiên liệu pha trộn

ngày càng được sử dụng rộng rãi ở nhiều quốc gia trên thế giới bởi tính kinh tế và thân thiện với môi trường.

Tuy nhiên khi pha thêm biodiesel vào diesel khoáng thì nhiệt lượng của quá trình cháy sẽ giảm do các alkyl este trong biodiesel có nhiệt cháy thấp hơn so với các hydrocarbon trong diesel khoáng. Với B100 thì hiệu quả sử dụng nhiên liệu giảm từ 5 ÷ 11% so với diesel thường.

### ***b. Nhũ hoá nhiên liệu***

Nhiên liệu diesel nhũ hoá là nhiên liệu diesel được trộn với khoảng 20% nước và phụ gia (chất nhũ hoá) tạo nhũ tương dạng dầu trong nước. Nhũ tương này được khuấy thường xuyên và được chứa trong bồn chứa chuyên dụng để đảm bảo các phân tử nước phân tán đều trong dầu. Việc khuấy trộn rất quan trọng nhằm chống lại sự phân lớp là nguyên nhân của sự ăn mòn động cơ và giảm sự bôi trơn. Bồn bảo quản được trang bị bộ phận khuấy trộn, chẳng hạn bơm tuần hoàn. Nhiên liệu nhũ hoá nhìn chung không yêu cầu thay đổi cấu trúc động cơ.

Nghiên cứu được tiến hành trong năm 2004 của một nhóm các nhà khoa học cho biết tính chất của nhiên liệu nhũ hoá khi cho 10% nước với chất hoạt động bề mặt là polyetylglycol monooleat và sorbitol sesquioleat được thể hiện trong bảng sau:

***Bảng 2.10. Tính chất của nhiên liệu nhũ hoá với 10% nước và nhiên liệu diesel thông thường***

<i>Nhiên liệu</i>	<i>Diesel</i>	<i>Nhiên liệu nhũ hoá</i>
Tỷ trọng	0,8393	0,8500
Trị số xetan	52,4	44,5
Độ nhớt (cSt)	2,869	3,210
Nhiệt trị thấp (MJ/kg)	42,97	40,51
Hàm lượng lưu huỳnh (ppm)	294	265
T50 (°C)	276,2	248,6
Nhiệt độ sôi cuối (°C)	371,8	344,6
Hàm lượng hydrocarbon thơm	30,03	27,03



Theo số liệu trên thì tính chất của nhiên liệu nhũ hoá có vài điểm khác so với tính chất của nhiên liệu diesel thông thường.

Khối lượng riêng của nhiên liệu nhũ hoá cao hơn so với nhiên liệu thường (nhiên liệu diesel là  $839,3 \text{ kg/m}^3$ , nhiên liệu nhũ hoá là  $850,0 \text{ kg/m}^3$ ), trị số xetan của nhiên liệu nhũ hoá bằng 44,5 thấp hơn nhiên liệu diesel (52,4) nhưng độ nhớt của chúng lại cao hơn so, giá trị nhiệt trị thấp của nhiên liệu nhũ hoá khoảng  $40,51 \text{ MJ/kg}$  thấp hơn một chút so với diesel thường ( $42,97 \text{ MJ/kg}$ ) và nhiều sự khác biệt khác. Sự thay đổi về tỷ trọng, độ nhớt và nhiệt trị là những đại lượng cần lưu ý khi thương mại hoá nhiên liệu. Tỷ trọng ảnh hưởng tới biện pháp trộn nhiên liệu, độ nhớt ảnh hưởng tới việc phun nhiên liệu vào buồng đốt, nhiệt trị ảnh hưởng tới hiệu suất hữu ích của động cơ.

Trong những năm gần đây, nhiên liệu nhũ hoá (nhiên liệu Aqualine) đã được nghiên cứu và phát triển ở nhiều quốc gia với những thành tựu to lớn. Nhiên liệu nhũ hoá có thể bảo quản ba năm ở điều kiện thường mà không gặp vấn đề gì nhờ các chất nhũ hoá. Lượng nước có thể pha vào nhiên liệu lên đến 30% làm giảm giá thành của nhiên liệu rất nhiều. Quá trình cháy sạch hơn rất nhiều do nhũ tương tạo ra có kích thước rất nhỏ ( $15 \div 30 \mu\text{m}$ ) và nhờ lượng nước đưa vào. Nhiên liệu Aqualine đã mở ra một thời kỳ mới cho cuộc cách mạng về nhiên liệu (xem tính chất của nhiên liệu này ở chương 4).

#### 2.2.6. Tiêu chuẩn về lưu huỳnh đối với nhiên liệu diesel

Để sản xuất nhiên liệu diesel sạch thì hàm lượng lưu huỳnh là chỉ tiêu rất quan trọng. Đầu tiên ta xem xét tiêu chuẩn về lưu huỳnh ở các khu vực khác nhau.

##### a. Tiêu chuẩn Châu Âu về lưu huỳnh trong nhiên liệu diesel

**Bảng 2.11. Tiêu chuẩn Châu Âu về lưu huỳnh trong nhiên liệu diesel**

Nhiên liệu	Năm	Hàm lượng lưu huỳnh, ppm
Diesel	2000	350
	2002 - 2005	< 50
	2005 - 2011	Không chứa S (< 10)

### ***b. Tiêu chuẩn Mỹ về lưu huỳnh trong nhiên liệu diesel***

Ngày 15-10-2006, EPA đã đưa ra tiêu chuẩn mới về việc sử dụng nhiên liệu diesel chứa rất ít lưu huỳnh (ULSD) cho toàn bộ các bang trong toàn nước Mỹ. Từ ngày 1-9-2006, ở California đã sử dụng nhiên liệu ULSD, Alaska sẽ chuyển sang sử dụng ULSD và năm 2010. Từ ngày 1-9-2010, toàn bộ nhiên liệu sử dụng cho phương tiện giao thông đường bộ là ULSD. Các máy móc động cơ không phải phương tiện giao thông sử dụng nhiên liệu chứa nhiều nhất 500 ppm lưu huỳnh vào năm 2007, sử dụng ULSD vào 2010. Các loại máy nhỏ, đầu máy xe lửa, phương tiện đường thủy được sử dụng nhiên liệu 500 ppm lưu huỳnh tới năm 2014, sau ngày 1-12-2014 thì toàn bộ các loại máy móc, phương tiện này đều phải sử dụng nhiên liệu ULSD.

***Bảng 2.12. Tiêu chuẩn Mỹ về lưu huỳnh trong nhiên liệu diesel***

Năm	2000	2003	2004	2005	2006	2008-2010
Diesel, ppm	450	250	150	30	15	<10

### ***c. Tác hại của lưu huỳnh trong nhiên liệu***

Các chất chứa lưu huỳnh trong có trong nhiên liệu làm cho nhiên liệu xấu đi do khi cháy chúng tạo ra các oxit lưu huỳnh ( $SO_x$ ) như  $SO_2$ ,  $SO_3$  gây ăn mòn mạnh với xilanh, pittông, ống xả. Các hợp chất của lưu huỳnh khi phân huỷ tạo cặn rất cứng bám vào pittông, xilanh cũng gây mài mòn động cơ. Một điều quan trọng là  $SO_x$  trong khí thải động cơ là những chất rất độc hại. Chúng gây ra các bệnh về hô hấp, tim mạch... ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khoẻ con người đồng thời chúng cũng là nguyên nhân chính gây nên hiện tượng mưa axit. Các cơn mưa này gây ra những tác động nghiêm trọng về môi trường, phá huỷ các công trình xây dựng như nhà cửa, tượng đài, các công trình kiến trúc có giá trị lịch sử... Hầu hết các thành phần gây ô nhiễm trong khí thải động cơ đều có thể xử lý được bằng bộ chuyển đổi xúc tác nhưng  $SO_x$  thì không thể xử lý được. Chúng có thể bám vào các hạt muối cacbon theo các hạt muối này vào phổi gây ung thư phổi. Hơn thế nữa khi đi vào bộ chuyển đổi xúc tác các

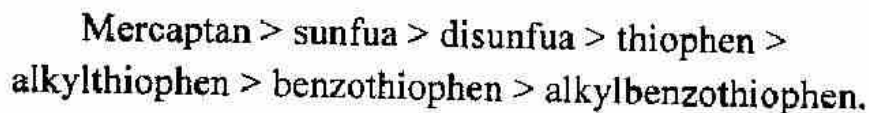
oxit lưu huỳnh gây ngộ độc xúc tác làm vô hiệu hoá hoạt động của bộ chuyển đổi này. Hiệu suất của bộ chuyển đổi xúc tác CR-DPF và CDPF sẽ giảm xuống bằng không khi nhiên liệu chứa 150 ppm lưu huỳnh và lượng muối cacbon sẽ tăng gấp đôi khi hàm lượng lưu huỳnh là 350 ppm. Lưu huỳnh cũng làm tăng nhiệt độ cần thiết cho quá trình tái sinh bộ lọc. Khi tăng hàm lượng lưu huỳnh từ 3 ÷ 30 ppm thì nhiệt độ cần thiết cho quá trình tái sinh các bộ lọc tăng khoảng 258°C gây ảnh hưởng tới hoạt động của các bộ lọc. Do vậy biện pháp hữu hiệu nhằm loại trừ những ảnh hưởng của lưu huỳnh là loại các hợp chất chứa lưu huỳnh ngay từ khi sản xuất nhiên liệu.

### 2.2.7. Quá trình khử lưu huỳnh để loại lưu huỳnh ra khỏi nhiên liệu (HDS)

#### a. Khái niệm về khử lưu huỳnh

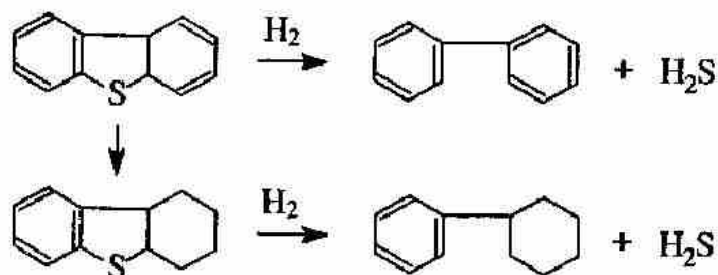
Phân đoạn diesel là phân đoạn tương đối nặng, có nhiệt độ sôi cao (250 ÷ 350°C) nên phân lớn các chất chứa lưu huỳnh tập trung ở phân đoạn này.

Phụ thuộc vào cấu trúc của các chất hữu cơ chứa lưu huỳnh mà mức độ khử S sẽ khác nhau. Các chất mercaptan, thiophen, sunfua bị khử dễ hơn và có thể áp dụng công nghệ khử thông thường. Còn các chất alkylbenzothiophen thì rất khó loại hỗn hợp, phải áp dụng công nghệ hydrodesulfua hoá sâu. Mức độ của phản ứng khử S được sắp xếp theo dãy sau:



Theo dãy trên, mức độ tách lưu huỳnh khó dần.

Có thể minh hoạ quá trình khử lưu huỳnh sâu như sau:



Để hội nhập với các quốc gia trên thế giới, TCVN về hàm lượng lưu huỳnh tối đa trong nhiên liệu cũng phải theo tiêu chuẩn của các nước trong khu vực và thế giới. Tuy nhiên, đến thời điểm hiện nay, hàm lượng S trong xăng và diesel vẫn còn rất cao ở nước ta. Mục tiêu phấn đấu là giảm S trong xăng dưới 300 ppm và diesel dưới 500 ppm. Nhìn chung, công nghệ sản xuất nhiên liệu sạch thu hút rất nhiều nghiên cứu của các nhà khoa học trên thế giới nhằm đáp ứng được tiêu chuẩn về môi trường.

### ***b. Quá trình khử lưu huỳnh sâu***

Như phần trên đã đề cập, lưu huỳnh là chất khi cháy sẽ sinh ra khí  $SO_x$ , đây là khí thải độc hại ăn mòn thiết bị, gây mưa axit, hiệu ứng nhà kính. Cho đến nay khí này vẫn chưa xử lý được bằng bộ chuyển đổi xúc tác nên biện pháp duy nhất là loại lưu huỳnh trực tiếp từ nhiên liệu. Việc khử lưu huỳnh từ cao (trên 2000 ppm) xuống thấp (500 ppm) thì dễ, nhưng để khử xuống siêu thấp (dưới 10 ppm) nhằm đáp ứng tiêu chuẩn môi trường trong tương lai gần thì rất khó, phải thực hiện quá trình khử lưu huỳnh trong các điều kiện công nghệ đặc biệt, sử dụng xúc tác có hoạt tính rất cao (xúc tác siêu hoạt tính), gọi là quá trình khử lưu huỳnh sâu.

Các hợp chất chứa lưu huỳnh dạng mercaptan, sunfua, disunfua là những hợp chất dễ khử, có thể chúng bị loại ngay từ đầu phản ứng. Qua các công trình nghiên cứu của một số tác giả, khi thực hiện quá trình khử lưu huỳnh xuống còn khoảng 500 ppm thì các hợp chất lưu huỳnh còn lại chủ yếu là các dẫn xuất của dibenzothiophen như: 4-metyl-dibenzothiophen (4MDBT), 4,6-dimetyl-dibenzothiophen (4,6-DMDBT), 4,6-ethylmetyldibenzothiophen (4,6-EMDBT)... Khi thực hiện tiếp quá trình khử lưu huỳnh sâu hơn xuống còn 142 ppm thì hợp chất chứa lưu huỳnh còn lại chủ yếu là 4,6-DMDBT. Như vậy có thể kết luận hợp chất chứa lưu huỳnh khó tách nhất bằng phương pháp hydrodesunfua hoá là 4,6-DMDBT. Quá trình khử lưu huỳnh xuống còn hàm lượng thấp như vậy chủ yếu xảy ra với loại này.

Trong phòng thí nghiệm, việc xác định tất cả các hợp chất lưu huỳnh có mặt trong nhiên liệu (xăng và diesel) là một việc vô cùng khó khăn vì

có rất nhiều hợp chất khác nhau. Chính vì vậy, người ta đã chọn giải pháp sau đây: tiến hành khử lưu huỳnh trong nhiên liệu đến một mức độ nhất định rồi phân tích để định dạng các hợp chất lưu huỳnh còn lại. Kết quả cho thấy, đối với xăng, các phân tử lưu huỳnh còn lại, chưa bị khử thường là các hợp chất thiophen. Đối với diesel, các hợp chất lưu huỳnh khó bị khử nhất thường là dibenzothiophen hoặc các dẫn xuất của dibenzothiophen.

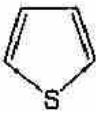
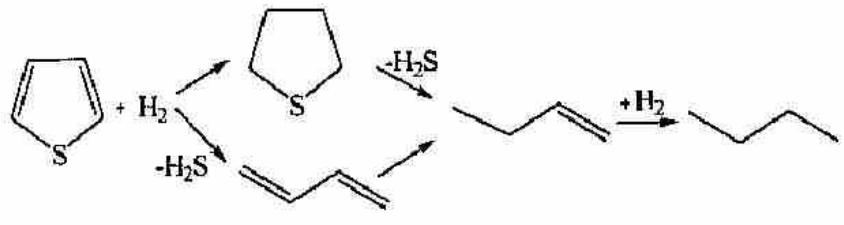
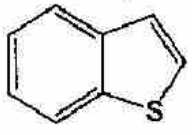
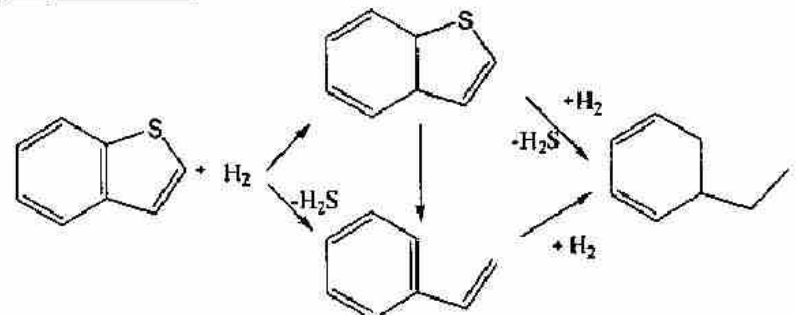
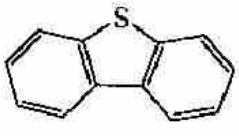
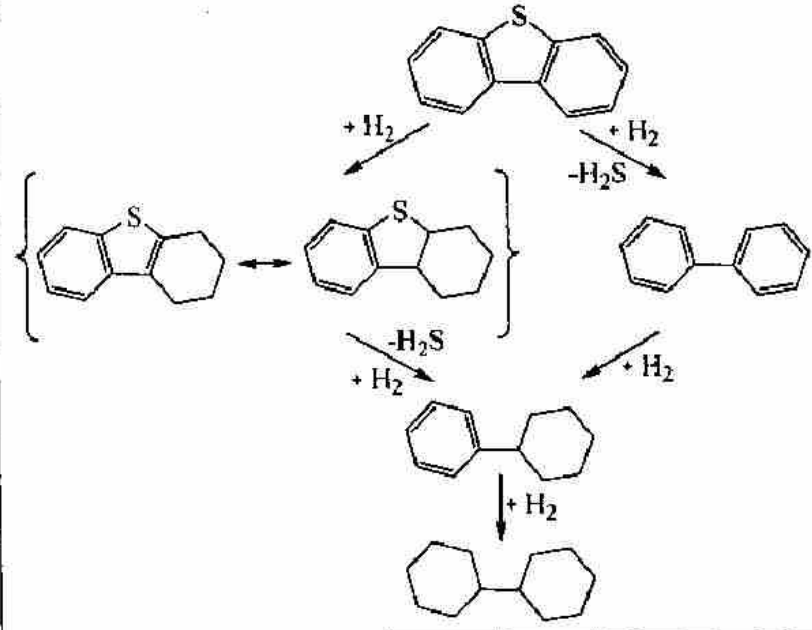
Hiện nay, có rất nhiều phương pháp và công nghệ để loại lưu huỳnh ra khỏi nhiên liệu như các phương pháp vật lý, hoá học; có sử dụng hydro, không sử dụng hydro... Trong đó, phương pháp hydrodesulfur hoá (HDS) là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất vì nó có nhiều ưu điểm cả về cả mặt kỹ thuật, công nghệ lẫn kinh tế. Nguyên lý cơ bản của phương pháp này là sử dụng dòng khí hydro ở áp suất, nhiệt độ và xúc tác thích hợp để phá hủy liên kết của lưu huỳnh (liên kết C-S) trong các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh có trong dầu mỏ, tạo thành khí  $H_2S$  và sau đó  $H_2S$  được tách ra khỏi nguyên liệu.

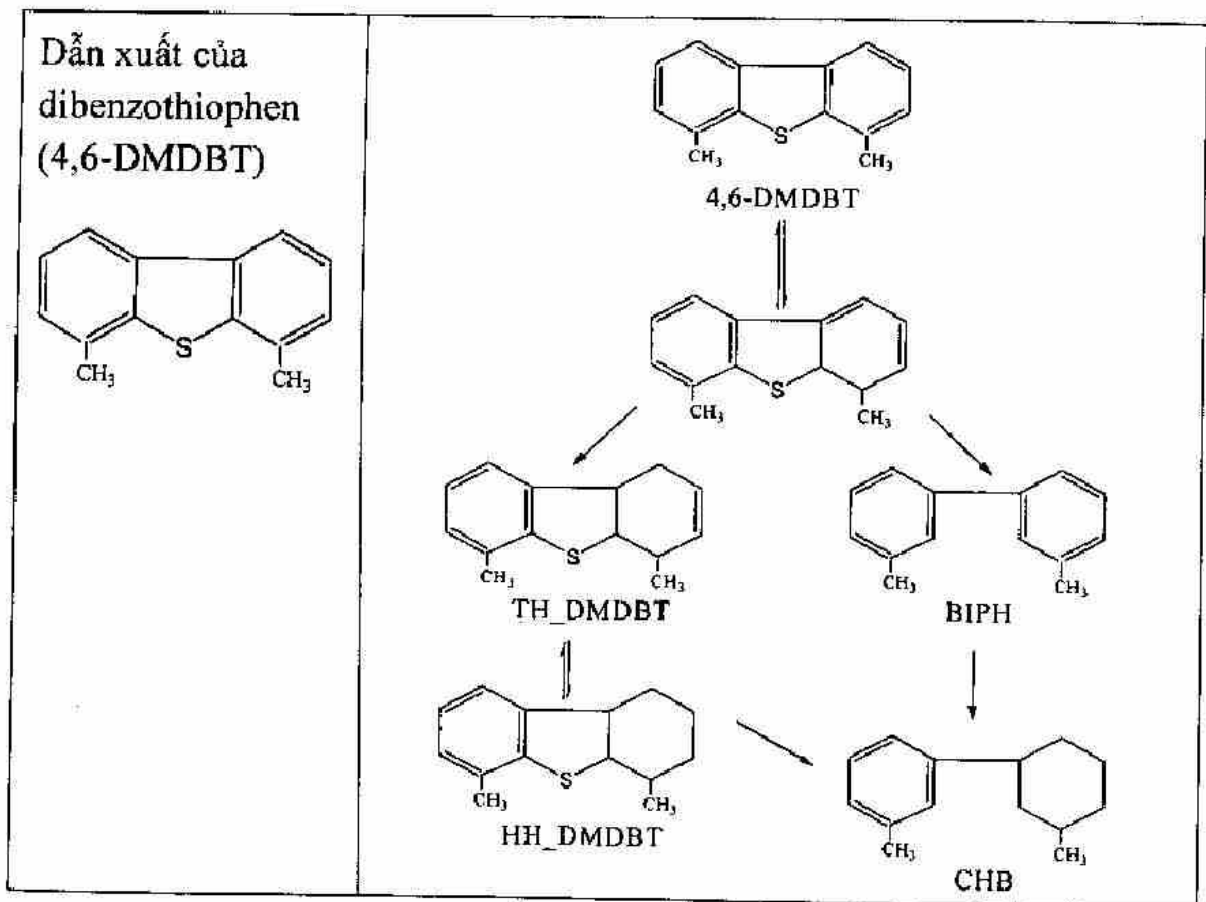
### *c. Các hướng phân ứng khử lưu huỳnh sâu*

Các hợp chất lưu huỳnh điển hình và phản ứng tách loại chúng được nêu ra ở bảng 2.13.

Các phản ứng HDS là các phản ứng tỏa nhiệt và xảy ra hoàn toàn về mặt nhiệt động học. Phản ứng HDS các hợp chất thiophen có thể xảy ra theo hai hướng. Hướng thứ nhất: nguyên tử lưu huỳnh bị loại trực tiếp khỏi phân tử (cơ chế hydro phân hay khử lưu huỳnh trực tiếp), hướng phản ứng thứ hai: vòng thơm bị hydro hoá và sau đó lưu huỳnh bị loại (cơ chế hydro hoá). Cả hai hướng phản ứng xảy ra song song với nhau do các tâm hoạt tính khác nhau trên bề mặt chất xúc tác. Hướng phản ứng nào chiếm ưu thế phụ thuộc vào bản chất của hợp chất chứa lưu huỳnh, điều kiện phản ứng và chất xúc tác được sử dụng. Ở cùng những điều kiện phản ứng, dibenzothiophen có xu hướng phản ứng qua hướng khử lưu huỳnh trực tiếp, trong khi đó các dẫn xuất alkyl ở các vị trí 4,6 của dibenzothiophen (ví dụ 4,6-dimetyl dibenzothiophen) phản ứng theo cả hai hướng hydro hoá và khử lưu huỳnh trực tiếp.

**Bảng 2.13. Các hợp chất chứa lưu huỳnh điển hình và phản ứng hydrodesunfua hoá**

Hợp chất lưu huỳnh	Cơ chế phản ứng HDS
Mecaptan R-S-H	$R-S-H + H_2 \rightarrow R-H + H_2S$
Sunfua R <sup>1</sup> -S-R <sup>2</sup>	$R^1-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$
Disunfua R <sup>1</sup> -S-S-R <sup>2</sup>	$R^1-S-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$
Thiophen 	
Benzothiophen 	
Dibenzothiophen (DBT) 	



Hoạt tính với phản ứng HDS của các hợp chất chứa lưu huỳnh trong quá trình HDS được sắp xếp theo thứ tự sau: thiophen > alkylthiophen > benzothiophen > alkylbenzothiophen > dibenzothiophen và alkyldibenzothiophen không thế ở vị trí 4,6 > alkyldibenzothiophen với gốc alkyl thế ở vị trí 4,6.

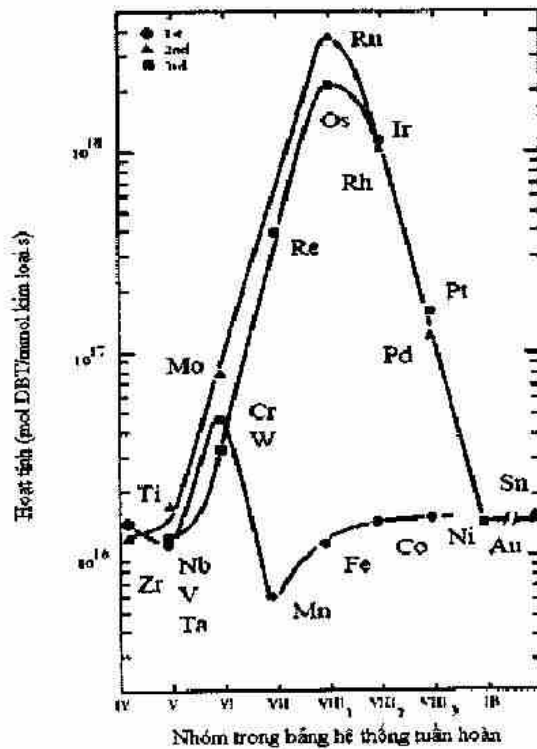
#### ***d. Xúc tác khử lưu huỳnh sâu***

Xúc tác cho các quá trình hydrotreating nói chung đã được nghiên cứu từ rất lâu, xuất phát từ nhu cầu chế biến than đá thành nhiên liệu ở Đức từ cuối thế kỷ 19, rồi đến quá trình chế biến dầu mỏ từ đầu thế kỷ 20. Ban đầu người ta sử dụng riêng lẻ từng loại oxit như  $WO_3$ ,  $MgO$ ,  $MoO_3$ ... và amoni sunfotungstat  $(NH_4)_2WS_4$  để làm xúc tác cho quá trình hydrotreating. Sau đó đến khoảng những năm 1920, người ta chế tạo xúc tác dạng hỗn hợp các oxit ví dụ như hỗn hợp  $MoO_3$  (56,5% khối lượng),

ZnO (30%), MgO (16,5%) là một xúc tác điển hình cho các quá trình xử lý với hydro trong giai đoạn này.

Từ trong và sau chiến tranh thế giới thứ hai, người ta bắt đầu nghiên cứu hệ xúc tác kim loại/chất mang cho các quá trình hydrotreating. Năm 1943, chất mang đầu tiên được sử dụng nghiên cứu là bentonit với xúc tác Mo/bentonit. Sau đó, các nghiên cứu về xúc tác cho các quá trình hydrotreating nói chung và quá trình HDS nói riêng được tập trung nhiều hơn và các hệ xúc tác liên tục được cải tiến.

Ngày nay, xúc tác cho quá trình HDS là dạng kim loại chuyển tiếp/chất mang. Các kim loại chuyển tiếp 3d, 4d, 5d sử dụng làm xúc tác khử lưu huỳnh đã được nghiên cứu. Hình 2.15 cho thấy hoạt tính của các kim loại chuyển tiếp này đối với phản ứng hydrodesulfua hoá.



**Hình 2.15. Hoạt tính của các kim loại chuyển tiếp trong phản ứng HDS**

Trên hình 2.15 ta thấy các kim loại quý như: Ru, Os, Pt, Pd, Rh, Re, Ir có hoạt tính cao hơn so với các kim loại như: Mo, W, Cr, Co, Ni, Fe...

Tuy nhiên, như chúng ta đã biết, lưu huỳnh là một chất gây ngộ độc xúc tác rất mạnh, các tâm kim loại rất nhanh mất hoạt tính. Qua nhiều



ngiên cứu, người ta kết luận rằng xúc tác CoMo/chất mang và NiMo/chất mang sau khi được biến tính sunfua hoá, dạng có khả năng chống ngộ độc tốt nhất trong khi vẫn có hoạt tính HDS cao. Do vậy hiện nay một mặt người ta tập trung vào nghiên cứu các xúc tác CoMo/chất mang, NiMo/chất mang và có thể phân tán thêm một hoặc một số kim loại khác như: W, Cr, Ga, K... để tăng hoạt tính cũng như độ chọn lọc cho xúc tác. Mặt khác cũng nghiên cứu biến tính xúc tác thành dạng sunfua để có hoạt tính chống ngộ độc cao.

Ưu nhược điểm của một số xúc tác HDS phổ biến hiện nay:

\* CoMo: hoạt động tốt ở áp suất thấp, giá thành rẻ nhất thích hợp cho quá trình khử lưu huỳnh trực tiếp.

\* NiMo: hoạt động tốt ở áp suất hydro cao, thích hợp cho quá trình hydro hoá.

\* NiW: đắt tiền, hoạt động tốt ở áp suất cao, khó sunfua hoá.

\* Các kim loại quý: rất đắt tiền, áp dụng tốt với hàm lượng lưu huỳnh rất thấp.

Ngoài pha hoạt tính thì chất mang cũng ảnh hưởng rất lớn đến hiệu quả của xúc tác. Chất mang được sử dụng cho xúc tác HDS phải có bề mặt riêng lớn, mao quản trung bình, có độ axit trung bình, bền nhiệt và thủy nhiệt. Do vậy người ta thường sử dụng oxit nhôm dạng vô định hình và dạng gamma để làm chất mang cho xúc tác HDS.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  có diện tích bề mặt riêng khoảng  $170 \div 240 \text{ m}^2/\text{g}$ , thể tích lỗ xốp trong khoảng  $0,5 \div 0,8 \text{ ml/g}$  và có đường kính mao quản trong khoảng  $30 \div 100 \text{ \AA}$  rất thích hợp để làm chất mang cho xúc tác HDS.

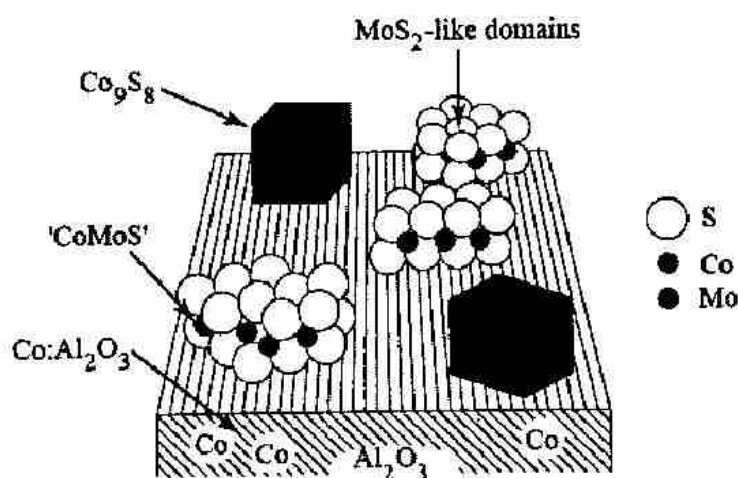
Ngoài ra đã có nhiều nghiên cứu và ứng dụng oxit nhôm vô định hình mao quản trung bình được điều chế bằng phương pháp sol-gel có bề mặt riêng rất lớn (có thể đạt tới  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) để làm chất mang. Chất mang dạng vô định hình này hứa hẹn sẽ có hiệu quả cao cho phản ứng HDS vì có khả năng mang một lượng lớn hơn các pha hoạt tính mà pha này không bị kết tụ trên chất mang.

Hiện nay đã có một số nghiên cứu bước đầu về việc tổng hợp chất mang nhôm oxit mao quản trung bình có trật tự để ứng dụng cho nhiều

phản ứng khác nhau, trong đó có phản ứng HDS. Oxit nhôm này được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và có sử dụng chất định hướng cấu trúc (template). Oxit nhôm này có hệ thống mao quản hexagol, có bề mặt riêng lớn (hơn  $400\text{m}^2/\text{g}$ ) và tương đối bền nhiệt và thủy nhiệt. Chất mang này ngoài những ưu điểm của một oxit nhôm vô định hình bề mặt riêng lớn như trên thì còn có một số đặc tính rất quý là khả năng dễ dàng phân tán mà không bị kết tụ các tâm hoạt tính kim loại đồng thời chất mang này có kênh mao quản phù hợp với các chất chứa lưu huỳnh như thiophen, dibenzothiophen và các dẫn xuất.

Trong các loại xúc tác cho phản ứng HDS thì xúc tác  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  được sử dụng nhiều nhất hiện nay vì vừa có thể hoạt động tốt với nguyên liệu nhiều lưu huỳnh, vừa có hoạt tính cao với phản ứng hydrodesulfua hoá, do đó nó cũng được tập trung nghiên cứu nhiều nhất. Có rất nhiều lý thuyết khác nhau chỉ ra các dạng tồn tại của coban, molybden trên chất mang.

Hình 2.16 thể hiện các dạng tồn tại của coban và molybden phân tán trên  $\text{Al}_2\text{O}_3$  được nhiều nhà nghiên cứu công nhận, trong đó chỉ ra rằng sau khi sunfua hoá tạo xúc tác thì  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  tồn tại ở các dạng coban nitrat,  $\text{CoMoS}$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,  $\text{MoS}_2$ . Trong các dạng, chỉ có 2 dạng  $\text{CoMoS}$  và  $\text{MoS}_2$  là có hoạt tính với phản ứng hydrodesulfua hoá, còn 2 dạng còn lại là sản phẩm không mong muốn của quá trình phân tán kim loại và sunfua hoá xúc tác.

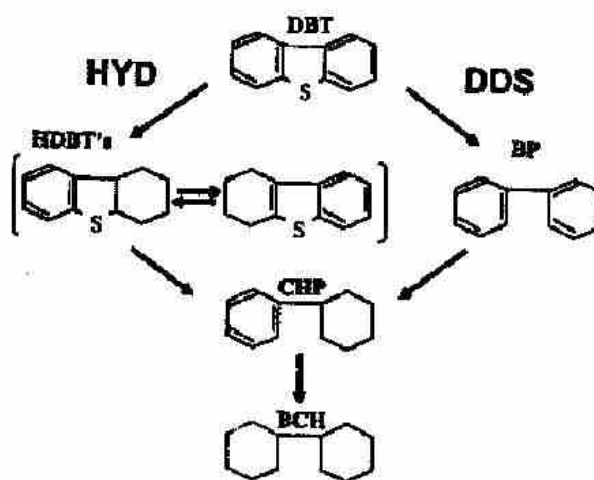


**Hình 2.16. Các dạng tồn tại của Co và Mo trong xúc tác  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$**

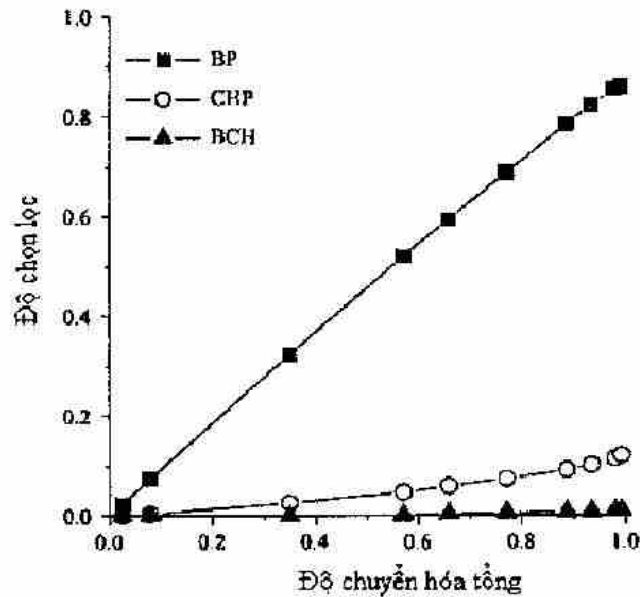
Ngoài dạng xúc tác CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sau khi đã được hoạt hoá từ CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thì hiện nay đã có nhiều nghiên cứu với hệ xúc tác CoMoP/Al-MCM-41 để thực hiện quá trình HDS.

Chất mang Al-MCM-41 với ưu điểm là có bề mặt riêng rất lớn (có thể đạt tới 1600 m<sup>2</sup>/g) có hệ thống mao quản dạng hexagon, mao quản trung bình và rất đồng đều, có thể phân tán được một lượng lớn các tâm xúc tác mà không bị kết tụ, có thể khống chế được độ axit. Nhiều nghiên cứu cho thấy việc sử dụng chất mang Al-MCM-41 cho hiệu suất của phản ứng HDS cao hơn so với xúc tác CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tuy nhiên, chất mang Al-MCM-41 lại không bền nhiệt và thủy nhiệt, dễ bị phân hủy cấu trúc và nhanh mất hoạt tính xúc tác vì vậy cần phải nghiên cứu thêm về loại chất mang này.

Phản ứng HDS luôn đi kèm với phản ứng hydro hoá (HYD). Phản ứng không mong muốn này làm mất đi nhiều tính chất quý của nhiên liệu (ví dụ như giảm trị số octan đối với xăng hay thay đổi tỷ trọng, độ nhớt... đối với diesel) vì vậy cần phải hạn chế quá trình HYD hoặc tăng tỷ lệ HDS/HYD. Nhiều nghiên cứu về phản ứng HDS dibenzothiophen (DBT) đã sử dụng các kim loại như K, Ga, La... để tăng tỷ lệ HDS/HYD. Tuy nhiên nếu phản ứng HYD xảy ra với mức độ nhỏ thì các chỉ tiêu kỹ thuật đối với diesel như tỷ trọng, độ nhớt hầu như không đổi, nhưng lại cải thiện được trị số xetan do hướng HYD đã làm no hoá sản phẩm, dẫn đến tăng trị số này. Đây cũng là điều mong muốn cho nhiên liệu diesel.



**Hình 2.17. Các hướng phản ứng trong quá trình HDS**



**Hình 2.18. Độ chọn lọc theo từng sản phẩm trong quá trình hydrodesulfua hoá**

Từ đồ thị hình 2.18 thấy rằng, khi sử dụng xúc tác  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  trong phản ứng HDS hợp chất DBT thì sản phẩm chính thu được là BP (biphenyl), hầu như có cấu trúc như ban đầu, vì vậy mà các chỉ tiêu kỹ thuật của nhiên liệu sau đó sẽ không bị thay đổi.

Tóm lại, khi thực hiện quá trình HDS sâu cần phải xem xét để lựa chọn xúc tác, khống chế các điều kiện công nghệ sao cho sau phản ứng, chất lượng của nhiên liệu ít thay đổi, vẫn giữ nguyên được các chỉ tiêu kỹ thuật chính của nhiên liệu. Hiện nay việc cải tiến để tạo ra một loại xúc tác siêu hoạt tính đóng vai trò mấu chốt trong việc thực hiện quá trình khử lưu huỳnh sâu. Cần phải lựa chọn thành phần kim loại, sự kết hợp giữa các kim loại sao cho có sự cộng hưởng hoạt tính là cao nhất. Mặt khác, nâng cao độ axit, bề mặt riêng của vật liệu làm chất mang, sự phân tán pha hoạt tính trên chất mang... cũng là những yếu tố quan trọng nhất để tổng hợp một xúc tác có hoạt tính cao cho phản ứng HDS sâu.

Với sự cố gắng của các nhà khoa học, hiện nay bằng xúc tác cũng mới khử được lưu huỳnh xuống hàm lượng còn khoảng 50 ppm. Để loại nốt những ppm S còn lại, người ta phải sử dụng đến phương pháp chiết tách nhờ dung môi chọn lọc để tách loại các những chất chứa S dạng DBT hoặc muntibenzotiophen đó.

**Bảng 2.14. Kết quả sử dụng của xúc tác trên nhiên liệu LCO (dầu nhẹ)**

		Nhiên liệu LCO	Sản phẩm giai đoạn 1	Sản phẩm giai đoạn 2	
Xúc tác			Sunfit KL chuyển tiếp	Xúc tác KL quý	
H <sub>2</sub> /Dầu	NL/L	-	500	400	
ppH <sub>2</sub>	MPa	-	5,0	5,0	
LHSV	h <sup>-1</sup>	-	2,0	1,0	
Nhiệt độ	°C	-	345	280	300
Tỷ trọng 15°C	-	0,9124	0,8905	0,8433	0,8332
Trị số Xetan	-	25,5	28,7	39,2	41,4
Lưu huỳnh	ppm	6090	117	6,4	2,7
Nitơ	ppm	225	20	0,4	0,1
<i>Tổng lượng hydrocacbon thơm</i>					
	wt%	76,1	73,5	9,9	3,1
Loại 1 vòng	wt%	32,4	57,9	8,7	2,7
Loại 2 vòng	wt%	41,3	15,3	1,2	0,4
Loại > 3 vòng	wt%	24	0,3	0	0
<i>Tính chất của thành phần cất</i>					
Nhiệt độ sôi đầu	°C	170	174	164	156
T10	°C	205	206	195	187
T30	°C	227	223	212	208
T50	°C	247	239	227	222
T70	°C	267	259	244	239
T90	°C	302	291	277	278

Ta có thể thấy rằng xúc tác cải tiến được nghiên cứu ở trên đã thành công trong việc khử lưu huỳnh sâu ( $S < 10$  ppm) và tạo được nhiên liệu có hàm lượng hydrocacbon thơm thấp.

#### *e. Phương pháp trích ly*

Bằng phương pháp HDS, hầu như chỉ khử lưu huỳnh được đến khoảng 50 ppm. Những ppm lưu huỳnh cuối cùng rất khó loại do chúng đều nằm trong các hợp chất có vòng thơm, khó khử. Để thực hiện nốt quá trình khử này, cần phải trợ giúp của một phương pháp khác, đó là trích ly.

Những chất lỏng ion (ILs) có khả năng hoà tan các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh trong nhiên liệu và không tan trong nhiên liệu được sử dụng làm dung môi trích ly. Các hợp chất chứa lưu huỳnh phần lớn tan vào các dung môi này chỉ còn một phần rất nhỏ nằm trong nhiên liệu, khi cân bằng tạo thành hai pha là pha trích chứa chủ yếu hợp chất lưu huỳnh và dung môi trích, pha rafinat chứa chủ yếu là nhiên liệu. Hai pha này được tách ra khỏi nhau và sau đó dung môi được tái sinh, tuần hoàn bằng dung dịch rửa hoặc chưng cất. Dung môi sử dụng trong trích ly chủ yếu là các *N*-alkyl-imidazolim, như các bazơ *N*-alkyl-pyridin: *N*-butyl-pyridin nitrat ([BPy]NO<sub>3</sub>), *N*-etyl-pyridin nitrat ([EPy]NO<sub>3</sub>), *N*-butyl-pyridin-tetrafloroborat ([BPy]BF<sub>4</sub>), *N*-etyl-pyridin-tetrafloroborat ([EPy]BF<sub>4</sub>), *N*-etyl-pyridin-axetat ([EPy]Ac), *N*-butyl-pyridin axetat ([BPy]Ac)... Hiệu quả của quá trình trích ly bằng các dung môi được thể hiện trong bảng 2.15.

Khi tỷ lệ khối lượng của dung môi/nhiên liệu là 1:1 và cùng điều kiện thì [BPy]BF<sub>4</sub> cho hiệu quả trích cao nhất. Khả năng trích ly tăng khi tỷ lệ khối lượng dung môi/nhiên liệu tăng. Khả năng trích ly liên quan tới tính chất hoá học của dung môi như cấu trúc của cation và anion, kích thước của phân tử dung môi. Các số liệu chỉ ra rằng, với cùng anion (chẳng hạn BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ac<sup>-</sup>) thì *N*-butyl pyridin cho hiệu quả cao hơn *N*-etyl pyridin do nhóm alkyl dài hơn. Nhưng khi cùng cation thì khả năng khử lưu huỳnh lại liên quan đến tính chất của anion. Anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> cho hiệu quả trích ly cao nhất do nó làm tăng độ phân cực của cặp electron chưa chia của nguyên tử N. Do đó khả năng hoà tan các hợp chất chứa S trong dung môi.

**Bảng 2.15. Kết quả của quá trình trích ly lưu huỳnh trong nhiên liệu diesel**

Dung môi trích	Tỷ lệ khối lượng của dung môi trích/ nhiên liệu		
	Hiệu suất trích ly, %		
	1 : 1	1 : 2	1 : 3
[BPy]BF <sub>4</sub>	45,5	28,6	16,9
[BPy]NO <sub>3</sub>	30,1	19,1	9,4
[BPy]Ac	32,1	20,3	10,2
[EPy]BF <sub>4</sub> <sup>a</sup>	21,8	12,6	8,9
[EPy]NO <sub>3</sub>	27,1	17,3	13,8
[EPy]Ac	23,0	15,7	9,7

Điều kiện phản ứng: Nhiệt độ phòng (trừ a: 50°C), thời gian trích 30 ÷ 40 phút.

Nhiệt độ và sự khuấy trộn cũng ảnh hưởng lớn tới khả năng hoà tan và như vậy ảnh hưởng tới quá trình trích ly. Khi tăng nhiệt độ và khuấy trộn thì khả năng hoà tan tăng.

Ảnh hưởng của thời gian trích ly đến độ chuyển hoá S cũng được xét đến. Sau khi dung môi được tái sinh bằng CCl<sub>4</sub>-metanol thì khả năng tách lưu huỳnh là 43,8%, tái sinh bằng chưng thì khả năng tách là 39,4% (dung môi mới là 45,5%).

Ngoài các dung môi trên thì các dung môi như [C<sub>8</sub>min]BF<sub>4</sub> cũng được sử dụng. Các dung môi này có khả năng sử dụng trong công nghiệp để loại S với điều kiện nhiệt độ thấp (có thể trích ly ở nhiệt độ phòng hoặc cao hơn một chút), không tốn năng lượng, có khả năng tái sinh tốt nhưng có nhược điểm là gây lãng phí nhiên liệu.

#### **f. Phương pháp oxy hoá (ODS)**

Đây là phương pháp sử dụng các chất oxy hoá và xúc tác để chuyển các hợp chất chứa S trong nhiên liệu diesel thành các hợp chất sunfit hoặc sunfat. Lưu huỳnh được loại bỏ do đó tạo được nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh rất thấp. Tác nhân oxy hoá có thể được sử dụng là hydro

peroxit  $H_2O_2$ , axit nitric, nitơ oxit, các hydroperoxit hữu cơ như *tert-butyl* hydroperoxit, ozon, oxi. Hydroperoxit được sử dụng phổ biến nhất do tính thân thiện với môi trường hơn các hợp chất khác.  $H_2O_2$  trong các xúc tác như axit axetic, axit formic và polyoxometalat cũng được dùng. Các xúc tác rắn như polymolipdat mang trên chất mang alumina,  $V_2O_5/Al_2O_3$ ,  $V_2O_5/TiO_2$ , Co-Mo/ $Al_2O_3$ , than hoạt tính cũng được sử dụng. Tuy nhiên hoạt tính của  $H_2O_2$  sẽ giảm đáng kể khi vắng mặt các xúc tác axit. Với các xúc tác rắn thì bề mặt riêng của xúc tác có ảnh hưởng đến độ chuyển hoá của các hợp chất chứa lưu huỳnh như than hoạt tính có bề mặt riêng nhỏ hơn  $1000\text{ m}^2/\text{g}$  không thể sử dụng làm xúc tác cho phản ứng ODS. Khi chọn được xúc tác, điều kiện phản ứng thích hợp thì các hợp chất như DBT có thể loại bỏ với độ chuyển hoá rất cao. Ví dụ khi sử dụng tác nhân oxy hoá là  $H_2O_2$ , xúc tác là  $[(CH_3)_3NC_{16}H_{33}]_4W_{10}O_{32}$  độ chuyển hoá với DBT có thể đạt 99,6%, tỷ lệ O/S khoảng 2,5 thì độ chuyển hoá là 97,6%, nếu là 3,0 thì độ chuyển hoá là 99,6%. Phản ứng ODS xảy ra ở điều kiện mềm hơn rất nhiều so với phản ứng HDS (thực hiện ở áp suất khí quyển, nhiệt độ khoảng  $50 \div 60^\circ\text{C}$ ). Đây là phản ứng thích hợp để sản xuất nhiên liệu diesel không chứa S. Sản phẩm sau khi oxy hoá S sẽ được trích ly bằng các dung môi thích hợp.

#### **g. Các phương pháp khác**

Phương pháp hấp phụ hoá học kết hợp với quá trình nhà hấp phụ bằng phương pháp sinh học. Các chất hấp phụ có thể sử dụng cho quá trình này là: Cacbon hoạt tính (AC), các loại zeolit NiY, AgY, Alumina, 13X, MCM-41, MAS (Mesoporous aluminosilicate)... Khả năng hấp phụ giảm dần theo dãy sau:



Với nhiên liệu diesel đã qua xử lý hydro thì khả năng hấp phụ cao với chất hấp phụ là MAS, còn MCM-41 và NaY cho khả năng hấp phụ kém hơn. Sau khi hấp phụ, người ta sử dụng vi khuẩn (*P. delafieddii* R-8 cells) tiến hành quá trình nhà hấp phụ để tái sinh chất hấp phụ. Phương pháp này cho hiệu quả cao, giá thành rẻ. Sử dụng chất hấp phụ Ag-MAS cho nhiên liệu diesel đã xử lý hydro có hàm lượng S là 63 ppm thu được nhiên liệu sau hấp phụ chỉ chứa 11 ppm S.



Ngoài các phương pháp trên thì phương pháp hydrocracking cũng được sử dụng. Tập đoàn UOP của Mỹ đang sử dụng công nghệ này.

Nhìn chung, phương pháp chính để loại lưu huỳnh là HDS. Các phương pháp khác như trích ly, oxy hoá, hấp phụ chi là những phương pháp hỗ trợ khi chỉ còn lượng lưu huỳnh ít rồi giảm triệt để xuống còn 10 ppm.

#### **2.2.8. Hiệu quả kinh tế và môi trường khi sản xuất diesel sạch**

Việc sản xuất nhiên liệu diesel sạch sẽ mang lại những lợi ích to lớn cả về kinh tế lẫn môi trường. Loại nhiên liệu chứa rất ít lưu huỳnh được đem đi sử dụng sẽ làm giảm lượng  $SO_x$  trong khí thải đồng thời cũng làm giảm lượng chất gây ô nhiễm khác trong khói thải động cơ. Yếu tố gây ô nhiễm nghiêm trọng và không thể xử lý được trong khí thải là  $SO_x$  đã bị loại trừ từ ban đầu mang lại hiệu quả cao trong vấn đề xử lý các chất gây ô nhiễm khác góp phần to lớn trong việc bảo vệ môi trường và sức khoẻ con người. Theo Cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ (EPA) thì 1 USD vốn đầu tư cho việc giảm thiểu khí thải của động cơ diesel giúp giảm được 13 USD trong việc chăm sóc sức khoẻ cộng đồng, đồng thời cũng giảm được các ca hen suyễn, bệnh tim, giảm nguy cơ ung thư xuống rất nhiều. Khi sử dụng nhiên liệu diesel pha trộn với các nhiên liệu khác (biodiesel, etanol-biodiesel) thì hiệu quả của quá trình cháy được nâng cao và giảm được các chất gây ô nhiễm. Nhiên liệu nhũ hoá có chứa khoảng 20 ÷ 30% nước sẽ làm giảm giá thành xuống khoảng 25 ÷ 30%, nhiệt cháy tăng cao trong khi các chất thải độc hại giảm đi rất nhiều lần. Nhiên liệu sạch được sản xuất ra ngoài những lợi ích to lớn về kinh tế còn đem lại những lợi ích không thể đánh giá hết về sức khoẻ và môi trường - đây là những vấn đề nóng bỏng đang được cả nhân loại quan tâm.

# PHỤ GIA DẦU MỎ ĐỂ PHA CHẾ TẠO NHIÊN LIỆU SẠCH

### 3.1. KHÁI QUÁT CHUNG

#### 3.1.1. Khái niệm về phụ gia

Phụ gia là những chất cho thêm vào nhiên liệu hoặc phi nhiên liệu với một lượng nhỏ, nhưng lại làm tăng các tính chất sẵn có và có thể tạo ra những tính chất mới cho sản phẩm. Phụ gia có thể pha vào sản phẩm dầu từ cỡ ppm đến trên 10%. Hầu hết các sản phẩm dầu mỏ đều cần sử dụng phụ gia. Chẳng hạn, xăng cần phụ gia để tăng trị số octan, nhiên liệu phản lực cần phụ gia chống tích điện nhằm giảm nguy cơ cháy nổ do quá trình tích điện xảy ra. Dầu nhờn là loại sản phẩm cần nhiều phụ gia nhất, như phụ gia chống oxy hoá, phụ gia tăng độ nhớt, chỉ số độ nhớt, phụ gia chống ăn mòn, chống kẹt xước, phụ gia tẩy rửa... Mỗi loại phụ gia có tính năng khác nhau, nhưng cùng cần có những yêu cầu sau: Phải tan trong sản phẩm dầu, phải tăng được các tính năng cần thiết, phải có tính tương hợp với các loại phụ gia khác và với các cấu tử trong sản phẩm, phải có độ bay hơi thấp, với hàm lượng nhỏ nhưng hiệu quả phải cao, không làm thay đổi các tính năng hoá lý của sản phẩm dầu mỏ ban đầu, cuối cùng, phải không độc hại với người sử dụng và môi trường, rẻ tiền, dễ kiếm.

Công nghệ pha chế phụ gia đã hình thành phát triển từ lâu, nhưng vẫn ngày càng được hoàn thiện và cải tiến. Việc sử dụng phụ gia trong sản phẩm dầu không những nâng cao được các tính chất quý mà còn bảo vệ được máy móc bền vững, nâng cao tuổi thọ của động cơ. Ngoài ra, phụ gia góp phần làm cho nhiên liệu có tính chất cháy tốt hơn, giảm thiểu khí thải độc hại ra môi trường. Người ta chia phụ gia ra làm hai nhóm: Nhóm phụ gia cho nhiên liệu và nhóm phụ gia cho dầu nhờn.

Ngày nay, thế giới đang hướng tới sử dụng các loại phụ gia thân thiện với môi trường, có khả năng phân huỷ cao trong đất và nước, đó là etanol, metanol, MTBE, diezel sinh học v.v... Việc nghiên cứu những phụ gia này đang là một bước tiến mới trong công nghệ nhiên liệu và hoá dầu.

### **3.1.2. Phân loại phụ gia**

#### **a. Phụ gia cho nhiên liệu**

Nhiên liệu bao gồm các sản phẩm tạo ra năng lượng như xăng, nhiên liệu phân lực, nhiên liệu diezel. Đặc điểm của nhóm phụ gia này là chúng cháy cùng nhiên liệu, nên yêu cầu chung của phụ gia đưa vào là: Cháy hoàn toàn, không tạo cặn, không tạo tàn, không làm xấu đi các tính chất khác của nhiên liệu, hoà tan tốt trong nhiên liệu và hoà tan hạn chế trong nước, ổn định trong nhiên liệu khi bảo quản, tồn chứa, có tính tương hợp với các phụ gia khác.

Các chất phụ gia đưa vào nhiên liệu có thể xếp thành các nhóm sau:

\* Nhóm phụ gia làm tốt hơn tính chất của nhiên liệu: Các phụ gia này thường được sử dụng cho xăng máy bay, xăng ô tô, nhiên liệu phân lực và nhiên liệu diezel. Đó là các phụ gia làm tăng các tính chất cháy của nhiên liệu, làm cho nhiên liệu cháy hoàn toàn hơn và giảm thiểu các khí thải độc hại sinh ra khi cháy.

\* Nhóm phụ gia làm tốt hơn tính ổn định khi bảo quản, tồn chứa, vận chuyển: Điển hình là các phụ gia chống oxy hoá (các ankyl amin, phenol, các dẫn xuất cơ kim); các chất phụ gia làm thụ động kim loại; các chất phụ gia làm ổn định độ phân tán, tăng độ tẩy rửa...

\* Nhóm phụ gia làm giảm ảnh hưởng có hại của nhiên liệu đối với thiết bị động cơ: Đó là phụ gia chống ăn mòn, phụ gia nhằm giảm sự tạo muội, phụ gia có tính chất tẩy rửa hệ thống nhiên liệu (thường sử dụng đối với nhiên liệu DO).

\* Nhóm phụ gia đảm bảo sử dụng nhiên liệu ở nhiệt độ thấp: Nhóm này gồm naphten, parafin clo hoá. Các phụ gia này có tính chất làm giảm nhiệt độ kết tinh của nhiên liệu (thường sử dụng đối với nhiên liệu phân

lực), phụ gia chống sự bay hơi của xăng, phụ gia chống sự kết tinh của nhiên liệu ở nhiệt độ thấp.

\* Nhóm phụ gia khác: Là phụ gia chống tích điện, phụ gia chống vi sinh vật (hai loại này thường sử dụng đối với nhiên liệu phản lực); phụ gia tạo màu (thường sử dụng để đánh dấu nhằm quản lý chất lượng của sản phẩm). Đặc biệt, có loại phụ gia tạo mùi, giúp cho con người có thể phát hiện được sự rò rỉ của sản phẩm mà phòng ngừa, ví dụ như phụ gia mercaptan pha trong sản phẩm khí hoá lỏng LPG.

### ***b. Phụ gia cho phi nhiên liệu***

Đây là nhóm phụ gia được đưa vào để tăng cường các tính chất của các sản phẩm như: dầu nhờn, mỡ bôi trơn, bitum v.v... Đặc điểm của chúng là không cháy, tham gia vào suốt quá trình sử dụng sản phẩm, chúng có thể bị tiêu hao hoặc không tiêu hao. Do vậy chúng phải có đặc điểm là độ ổn định cao, không bay hơi trong quá trình sử dụng, không độc hại, không gây ăn mòn, không tác dụng hoá học với các cấu tử trong sản phẩm và có tính tương hợp với các phụ gia khác.

## **3.2. PHỤ GIA CHO XĂNG**

Xăng là nhiên liệu nhẹ, được sử dụng với một lượng rất lớn trên toàn cầu. Xăng chưng cất trực tiếp chưa đủ chỉ tiêu về chất lượng để sử dụng làm xăng thương phẩm (trị số octan chỉ đạt  $30 + 60$  tùy theo nguồn gốc dầu thô ban đầu; mà yêu cầu về octan ngày nay cho xăng thương phẩm là trên 80). Để nâng cao chất lượng của xăng, ngoài công nghệ chế biến để tăng thêm các hợp phân cao octan trong xăng, việc sử dụng phụ gia là một phương pháp rất quan trọng và cần thiết. Ta biết, nguyên nhân gây cháy kích nổ trong động cơ xăng là do có nhiều thành phần *n*-parafin trong nhiên liệu, dẫn đến tạo nhiều peroxit và các gốc tự do dẫn đến quá trình cháy sớm, cháy mạnh, cháy cùng một lúc nhiên liệu có trong không gian xy lanh gọi là cháy kích nổ. Để giảm thiểu sự cháy kích nổ, đã có rất nhiều các loại phụ gia được sử dụng. Mỗi loại phụ gia tăng cường octan theo một cơ chế khác nhau, nhưng cùng chung mục đích là làm trị số octan tăng lên.

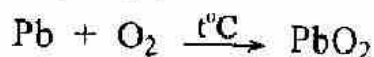
Ngoài phụ gia tăng trị số octan, còn có một số phụ gia khác được sử dụng cho xăng, như: phụ gia chống oxy hoá, chống tạo cặn, phụ gia làm sạch cacburatơ v.v... Khi cho một phụ gia nào đó vào xăng, yêu cầu là không được làm giảm các tính chất khác của nhiên liệu đó. Ví dụ, khi cho phụ gia tăng trị số octan, không được làm thay đổi áp suất hơi bão hoà hoặc thành phần chưng cất phân đoạn của xăng. Vì vậy, khi cho bất kể loại phụ gia nào, cần phải khảo sát để tìm ra hàm lượng phụ gia cho phù hợp. Dưới đây là các loại phụ gia tăng trị số octan điển hình.

### 3.2.1. Nhóm phụ gia tăng trị số octan

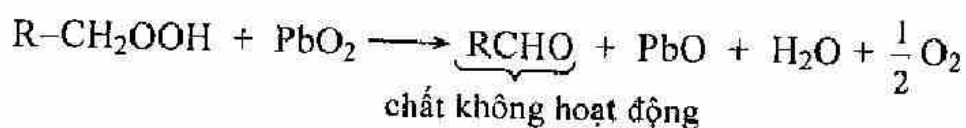
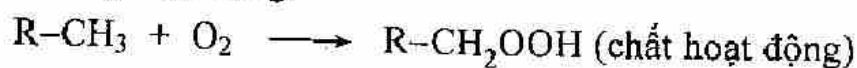
#### a. Phụ gia chì

Bao gồm các chất như tetrametyl chì (TML), tetraetyl chì (TEL), có tác dụng phá huỷ các hợp chất trung gian hoạt động (peroxit, hydroperoxit) do đó làm giảm khả năng bị cháy kích nổ. Kết quả là trị số octan của xăng thực tế được tăng lên. Cơ chế dùng phụ gia chì có thể mô tả như sau:

- Phân huỷ TML trong động cơ:



- Tạo chất không hoạt động:



Kết quả là biến các peroxit hoạt động thành các aldehyt (RCHO) bền vững, làm giảm khả năng cháy kích nổ. Nhưng đồng thời PbO kết tủa sẽ bám trên thành xy lanh, ống dẫn, làm tắc đường nhiên liệu và tăng độ mài mòn. Do vậy người ta dùng các chất mang để đưa PbO ra ngoài. Các chất mang hay dùng là C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br hoặc C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, cơ chế tác dụng như sau:



Các sản phẩm  $PbBr_2$ ,  $H_2O$  là chất lỏng, có nhiệt độ sôi thấp sẽ bốc hơi và theo khí thải ra ngoài. Hỗn hợp phụ gia chì và chất mang gọi là nước chì. Nước chì rất độc nên phải nhuộm màu để phân biệt.

Cho đến nay chưa có bất kể phụ gia nào làm tăng mạnh trị số octan như phụ gia chì (với hàm lượng chì từ 0,1 đến 0,15 g/l xăng có thể làm tăng từ 6 đến 12 đơn vị octan); tuy nhiên do tính chất độc hại của loại phụ gia này mà hiện nay trên thế giới hầu như không sử dụng phụ gia chì nữa. Ở Việt Nam, từ tháng 7 năm 2001 đã quyết định không sử dụng xăng chì.

### **b. Phụ gia MTBE**

Các phụ gia chứa oxy được sử dụng rộng rãi ngày nay là các chất MTBE, MTBA, TAME v.v... trong đó MTBE được sử dụng với số lượng nhiều nhất. Chẳng hạn như ở Mỹ, MTBE được pha trộn tới 15% thể tích. Việc tăng hàm lượng MTBE trong xăng sẽ dẫn đến làm thay đổi áp suất hơi bão hoà, thành phần cát phân đoạn của nhiên liệu, do đó không nên sử dụng lớn hơn lượng 15%.

Bên cạnh việc tăng trị số octan, hỗn hợp của xăng với phụ gia chứa oxy giúp giảm thiểu sự thải hydrocacbon và CO từ xe cộ sử dụng nhiên liệu, do đưa vào xăng một lượng đáng kể oxy, giúp cho quá trình cháy được xảy ra hoàn toàn.

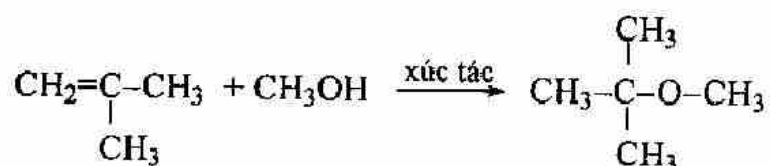
Có thể thấy rõ trị số octan của một số chất chứa oxy điển hình trong bảng 3.1.

**Bảng 3.1. Trị số octan của các phụ gia chứa oxy**

<i>Phụ gia chứa oxy</i>	<i>RON</i>	<i>MON</i>
Metanol	127 ÷ 136	99 ÷ 104
Etanol	120 ÷ 135	100 ÷ 106
<i>tert</i> -Butanol (TBA)	104 ÷ 110	90 ÷ 98
Metanol / TBA (50/50)	115 ÷ 123	96 ÷ 104
Metyl <i>tert</i> -butyl ete (MTBE)	115 ÷ 123	98 ÷ 105
<i>tert</i> -Amylmetyl ete (TAME)	111 ÷ 116	98 ÷ 103
Etyl <i>tert</i> -butyl ete (ETBE)	110 ÷ 119	95 ÷ 104

Từ bảng 3.1 ta thấy, trị số RON của MTBE vào khoảng 115 ÷ 123, do đó hỗn hợp 15% MTBE trong xăng có trị số octan gốc là 87 sẽ tạo ra một hỗn hợp có trị số RON nằm trong khoảng 91 đến 92, làm tăng từ 4 đến 5 đơn vị octan, tương đương với hàm lượng chỉ từ 0,1 đến 0,15 g/l.

MTBE được tổng hợp từ *iso*-buten với metanol theo phản ứng sau:

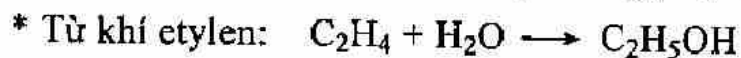


Trên thế giới có rất nhiều nhà máy sản xuất MTBE, điển hình là ở Mỹ và Nhật Bản. Mặc dù vậy, giá thành MTBE còn cao nên ảnh hưởng đến giá thành xăng.

### c. Phụ gia etanol

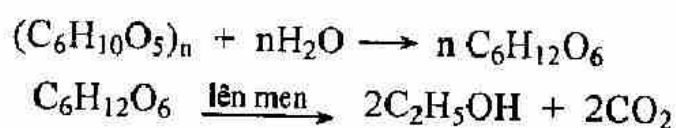
Etanol có công thức hoá học  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , là chất có trị số octan rất cao, bằng 120 ÷ 135, do đó hỗn hợp 10% của etanol với xăng có trị số octan là 87 sẽ tạo ra hỗn hợp có trị số RON vào khoảng 90 ÷ 92.

Etanol có thể điều chế theo các phương pháp khác nhau:



Xúc tác sử dụng là dung dịch axit loãng. Etanol nhận được từ phản ứng này gọi là cồn công nghiệp.

\* Từ tinh bột và xenlulozơ:



Sau khi điều chế ra etanol, cần phải hấp thụ nước trong đó để sao cho nồng độ đạt 99%. Vì nếu lẫn nhiều nước sẽ có hiện tượng tách pha xăng sau khi pha chế phụ gia này. Ngày nay, một số nhà khoa học đã nghiên cứu để có thể sử dụng được etanol 96%, sau đó pha thêm phụ gia chống tách pha. Các phụ gia được sử dụng là các loại rượu như propanol, butanol. Đặc biệt là butanol cho kết quả rất khả quan.

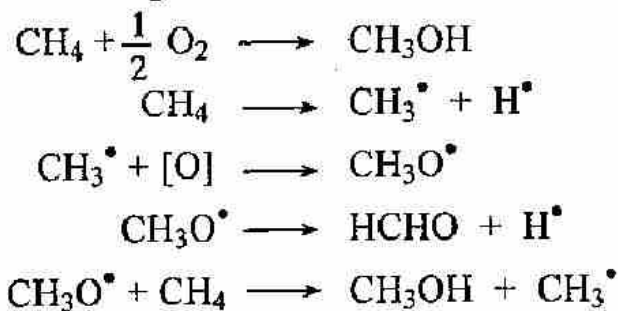
Ngày nay, xu hướng sử dụng etanol trở nên phổ biến, nhất là đối với các nước có sẵn nguồn nguyên liệu mía đường như Brazil. Etanol là

nhiên liệu không độc hại, trợ giúp cho quá trình cháy nhiên liệu khoáng trở nên hoàn toàn hơn, vì vậy không thải ra khí độc hại. Tại Mỹ, etanol được sử dụng với hàm lượng 10% TT, còn ở Brazil etanol được trộn với hàm lượng 20% TT.

Tuy nhiên etanol cũng có nhược điểm là hút ẩm nhiều, làm tăng nguy cơ thâm nhập của nước vào xăng. Một lượng lớn etanol sẽ làm tăng RVP của nhiên liệu.

#### *d. Phụ gia metanol*

Metanol có công thức hoá học  $\text{CH}_3\text{-OH}$ . Trước đây, metanol được điều chế bằng phương pháp chưng cất gỗ (các cây gỗ lá nhọn ở vùng rừng Châu Âu). Khi công nghiệp dầu mỏ và khí phát triển, metanol được tổng hợp bằng phản ứng oxy hoá không hoàn toàn khí thiên nhiên. Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc chuỗi:



Xúc tác sử dụng trong quá trình này có thể là  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BiMoO}_4$  hoặc  $\text{MoO}_3$  trên chất mang là cacbosit hoặc aerosit; các kim loại Fe, Ni, Cu, Pd... hoặc các oxit của chúng; hoặc hỗn hợp oxit và kim loại.

Ngày nay, trong công nghiệp, xúc tác được sử dụng là  $\text{V}_2\text{O}_5$ , với nguyên liệu là hệ  $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-NO}$ ; các điều kiện khác là nhiệt độ 883K, áp suất từ 20 đến 100 at. Khi không có NO (nồng độ NO bằng 0%), độ chuyển hoá metan chỉ đạt 1% tại 966K; nhưng nếu sử dụng một lượng rất nhỏ NO (0,5%), độ chuyển hoá của metan đã đạt 10% ở 808K; còn độ chọn lọc của metanol đạt cực đại khoảng 24%, formaldehyt đạt 45%.

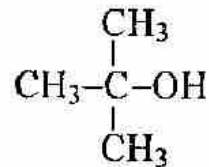
Ở nước ta có nguồn khí thiên nhiên rất dồi dào, mở ra con đường có thể tổng hợp MeOH cho công nghiệp phụ gia. Ưu điểm của metanol là trị số octan cao, giá thành rẻ do khả năng điều chế tương đối dễ dàng, nhiên liệu cháy sạch, khí thải không gây ô nhiễm môi trường. Nhược điểm là



nhiệt trị thấp ( $21,1 \cdot 10^6$  J/kg), nên nếu sử dụng một lượng lớn metanol sẽ làm giảm công suất động cơ. Mặt khác, áp suất hơi bão hoà (RVP) thấp nên sau khi pha chế có thể làm giảm RVP của xăng. Ngoài ra khả năng tan vô hạn trong nước cũng dẫn tới những hậu quả không tốt đối với xăng pha chế.

#### ***e. Phụ gia TBA***

TBA là rượu bậc 3, có công thức cấu tạo như sau:



Hiện nay TBA được sử dụng để pha chế với metanol (tỷ lệ 1:1). Hỗn hợp theo tỷ lệ này sẽ làm giảm khả năng tách lớp giữa hai pha metanol và xăng, tạo điều kiện cho sự tạo thành hỗn hợp đồng nhất, đồng thời TBA cải thiện được sự giảm RVP của metanol khi pha. TBA cũng có khả năng hút ẩm cao tuy không bằng etanol và metanol, nhưng cũng dẫn đến tăng hàm lượng nước trong xăng.

#### ***f. Phụ gia dimetyl ete (DME)***

DME có công thức  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , công thức cấu tạo  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ ; được tổng hợp theo các phương pháp sau:

- \*  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{OH}$
- $2\text{CH}_3-\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- \*  $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- \*  $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{CO}_2$

DME bình thường là chất khí, nhưng dễ hoá lỏng nên cũng dễ dàng dự trữ và vận chuyển. DME có nhiều tính chất giống nhiên liệu, nên thông thường người ta sử dụng như là một hợp phần để pha vào nhiên liệu làm tăng trị số octan. So với metanol, DME có nhiệt trị cao hơn ( $28,9 \cdot 10^6$  J/kg so với  $21,1 \cdot 10^6$  J/kg) nên sử dụng DME không làm giảm công suất động cơ. Thêm nữa, DME là nhiên liệu cháy sạch, không tạo các khí thải độc hại nên có triển vọng là một phụ gia tốt.

Do DME có độ bay hơi cao nên người ta thường hoà tan DME vào dung môi trước khi pha chế. Dung môi sử dụng chính là metanol.

Bảng 3.2 cho sự so sánh ưu nhược điểm của các loại phụ gia chứa oxy khác nhau.

**Bảng 3.2. So sánh các ưu nhược điểm của các phụ gia chứa oxy**

<i>Loại phụ gia</i>	<i>Ưu điểm</i>	<i>Nhược điểm</i>
Metanol	- Rẻ - Dễ kiểm	- Dễ tan trong nước - Làm tăng RVP - Làm tăng khả năng cháy nổ
Etanol	- Có ở từng vùng	- Dễ tan trong nước - Làm tăng RVP - Làm tăng khả năng cháy nổ
TBA/Metanol	- Dễ kiểm - Không tạo ra pha phân cách	- Có hoà tan được nước - Làm tăng RVP
MTBE	- An toàn - Sẵn có - Ít hoà tan trong nước	- Đắt - Làm tăng khả năng bay hơi của phân đoạn giữa - Tạo ô nhiễm nếu như tràn vãi ra đất, nước
DME	- Có thể điều chế được - Ít hoà tan trong nước	- Dễ bay hơi - Làm tăng RVP

Lượng phụ gia chứa oxy được phép pha vào xăng cho ở bảng 3.3.

**Bảng 3.3. Thành phần phụ gia chứa oxy pha vào xăng**

<i>Các phụ gia chứa oxy</i>	<i>% thể tích trong xăng</i>	<i>% TL oxy trong xăng</i>
Etanol	10	3,5
MTBE	15	2,7
Metanol + TBA	4,75 + 4,75	3,5

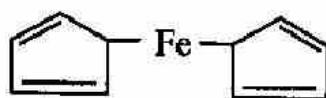
**Bảng 3.4. Một số đặc tính điển hình của xăng có phụ gia chứa oxy**

Đặc tính	MTBE	ETBE	TAME	MeOH	EtOH
Octan pha trộn (R+M)/2	109	110	105	118	114
RVP của hỗn hợp pha trộn, Psi	8	4	3	60+	19
RVP của phụ gia chứa oxy, Psi	8	4	1,5	4,6	2,4
%TL oxy của phụ gia chứa oxy	18,2	15,7	15,7	50,0	33,7
Khối lượng phân tử	88,15	102,18	102,18	32,04	46,07
Tỷ trọng của phụ gia chứa oxy, $d_{60}^{60}$	0,74	0,77	0,77	0,79	0,79

### **g. Phụ gia Plutocen G**

Plutocen G là hợp chất cơ kim của sắt, có độ tinh khiết cao và hàm lượng sắt lớn. Tên khoa học là dicyclopentadien sắt (Ferocen) hay bis-cyclopentadienyl sắt:  $(C_5H_5)_2Fe$ .

Công thức cấu tạo như sau:



Dicyclopentadien sắt có thể được tổng hợp từ natri xyclopentadienyl và muối halogenua sắt:



Bản chất của phụ gia Plutocen G là phức cơ kim, ở dạng tinh thể có màu đỏ cam, tan tốt trong các dung môi hữu cơ nên có thể pha thành dạng lỏng, đáp ứng các yêu cầu pha chế cho các loại xăng.

Các đặc trưng hoá lý của Plutocen G xem ở bảng 3.5.

Phụ gia Plutocen có cơ chế hoạt động tương tự như phụ gia chì, cụ thể gián tiếp làm tăng trị số octan của xăng do kim hãm sự tạo thành các chất hoạt động mạnh như peroxit trong buồng đốt của động cơ, nên hạn chế được sự cháy kích nổ. Mặt khác, một lớp màng oxit sắt được tạo ra trên đầu pittông và trong buồng đốt của động cơ như tác nhân xúc tác, đốt cháy hết các kết cặn, cũng giúp loại bỏ được một trong các nguyên nhân gây cháy kích nổ.

**Bảng 3.5. Các đặc tính của Plutocen G**

<i>Các thông số</i>	<i>Chỉ tiêu</i>
Màu sắc bên ngoài	Vàng cam, dạng tinh thể
Mùi đặc trưng	Giống mùi long não
Khối lượng phân tử	186
Thành phần chủ yếu:	
Ferocen (dixyclopentadien Fe)	> 99% KL
Tiếp xúc với ánh sáng	Bền vững
Độ tan trong nước ở 25°C	6,3 mg/l
Độ tan trong toluen	Max 0,01% KL
Điểm nóng chảy	173 ÷ 175°C
Khối lượng riêng ở 15°C	1,49 g/ml
Nhiệt độ sôi, °C	249
Nhiệt độ bắt cháy, °C	>150
Áp suất hơi ở 40°C	6,6 kPa
Độ tinh khiết, %KL	99,9

Tuy nhiên, trị số octan không tăng cao được bằng phụ gia chì. Có thể tham khảo số liệu trong bảng 3.6.

**Bảng 3.6. Kết quả pha chế phụ gia Plutocen vào các loại xăng khác nhau**

<i>Tỷ lệ pha Plutocen, ppm</i>	<i>Trị số octan sau khi pha cho các loại xăng</i>			
	RON 80	RON 85	RON 90	RON 95
0 ppm:				
RON	80,0	86,1	90,7	95,8
MON	75,6	79,4	82,7	85
20 ppm				
RON	81,2	87,3	92,0	96,6
MON	76,9	80,2	83,3	85,5
30 ppm: RON	82,9	88,7	93,3	97,8
MON	77,3	81,4	84,5	86,7

Trong thực tế, có thể pha bằng hoặc lớn hơn 30 ppm phụ gia Plutocen vào xăng, trị số octan có thể tăng 3 đơn vị. Đức là quốc gia sử dụng phụ gia Plutocen nhiều nhất, từ những năm 80 của thế kỷ trước.

Theo các tổ chức môi trường xác nhận, phụ gia Plutocen không ảnh hưởng đến thành phần khí xả nên không gây độc hại cho môi trường; không gây dị ứng với da, có độc tố rất thấp đối với động vật có vú, độ tan rất thấp trong nước loại bỏ được nguy cơ lẫn nước thâm nhập vào xăng và tồn đọng dưới đáy bồn, tránh được sự gỉ bồn bể chứa.

#### ***h. Phụ gia MMT (Metylxcyclopentadienyl Mangan Tricacbonyl)***

Đây là loại phụ gia thay thế thành công nhất cho phụ gia chì. Hiện nay Canada là quốc gia đi đầu trong việc sử dụng MMT. Với thời gian 20 năm sử dụng phụ gia MMT trong xăng tại Canada, người ta nhận thấy không có dấu hiệu ảnh hưởng của phụ gia này đến môi trường cũng như sức khỏe con người. Trong khói thải của động cơ sử dụng phụ gia MMT, hợp chất của Mn tồn tại chủ yếu ở dạng  $Mn_3O_4$ . Nhiều nghiên cứu của Công ty Ethyl Corp, Tổ chức EPA (Environmental Protection Agency) và Tập đoàn Ford của Mỹ trong đầu những năm 1990 đã kết luận rằng, lượng Mn thải ra môi trường khi sử dụng MMT là rất nhỏ. So với TEL và một số phụ gia khác thì MMT có những ưu điểm sau:

- Sử dụng với hàm lượng thấp, chỉ từ 8 ÷ 18 mg Mn/l.
- Thích hợp với mọi vật liệu chế tạo động cơ.
- Ngăn chặn được sự mất mát nhiệt do sự cháy sớm.
- Không ăn mòn thiết bị.
- Không ảnh hưởng đến bộ chuyển đổi xúc tác.
- Rẻ hơn các phụ gia khác.
- Giảm thiểu khí thải độc hại.

Với các ưu việt kể trên, phụ gia MMT đang được sử dụng rộng rãi tại Canada, Mỹ Latinh, Châu Âu. Theo tính toán của một số tác giả trong nước, sử dụng MMT tiết kiệm được 50 đ/l xăng. Với một lượng lớn xăng sử dụng hàng năm ở Việt Nam và trên thế giới thì sẽ mang lại hiệu quả kinh tế cao.

Hiện nay trên thế giới cũng có xu hướng sử dụng tổ hợp phụ gia tăng octan; phổ biến là tổ hợp etanol/MMT/Plutocen để hình thành một cơ chế mới trên cơ sở kết hợp các ưu điểm của chúng.

Ngoài các ưu điểm của phụ gia MMT kể trên, phụ gia này cũng có những bất cập, chẳng hạn như: một phần phụ gia đọng lại trong các bộ phận của động cơ và trong bộ xúc tác, chúng bịt kín bề mặt của xúc tác làm giảm hiệu quả của bộ lọc xúc tác. Một lượng sản phẩm cháy MMT phủ lên bugi là nguyên nhân gây ra sự mất lửa và hoạt động kém của động cơ.

Ngoài các phụ gia tăng octan kể trên, còn sử dụng một số thành phần cao octan để pha vào xăng, một chừng mực nào đó, cũng có thể coi như một phụ gia (xem bảng 3.7).

**Bảng 3.7. Các thành phần cao octan trong xăng**

<i>Loại cấu tử</i>	<i>RON</i>	<i>MON</i>
Toluen	115	102
<i>o</i> -Xylen	120	103
<i>p</i> -Xylen	140	127
Xyclopentan	100	85
Metylxclopentan	> 100	> 100
Xyclohexan	83	78,6
Isopropylbenzen	108	99
Alkylat	93 ÷ 97	91 ÷ 96
Isomerat	85 ÷ 95	80 ÷ 90

Các thành phần cao octan này khi pha vào xăng có thể làm tăng mạnh trị số octan. Tuy theo tính chất của từng loại xăng mà có thể pha chế các thành phần cao octan khác nhau. Chẳng hạn, xăng reforming xúc tác thường ít phần nhẹ, người ta thường pha thêm isomerat để tăng octan và áp suất hơi bão hoà. Xăng cracking xúc tác có trị số octan 87 ÷ 91, để tăng octan cao hơn, người ta pha thêm các hydrocacbon thơm hoặc xyclopentan, metylxclopentan. Các sản phẩm alkylat ngoài chức năng

tăng octan, còn có tác dụng làm tăng nhiệt cháy của xăng, rất thích hợp để pha vào xăng máy bay.

### **3.2.2. Nhóm các phụ gia khác**

#### ***a. Phụ gia làm sạch bộ chế hoà khí***

Phụ gia này có tác dụng ngăn cản sự đóng băng và làm sạch chế hoà khí. Thường là các hợp chất amin, với hàm lượng sử dụng khoảng 50 ppm.

#### ***b. Phụ gia chống tạo cặn trong buồng đốt***

Khi nhiên liệu cháy, trong buồng đốt sẽ hình thành một lớp cặn dày gọi là cặn buồng đốt (Combustion Chamber Deposits CCD). Lớp cặn này ngày càng dày thêm làm giảm dung tích của buồng đốt, làm giảm khả năng cháy của nhiên liệu và tạo những kẽ nứt nhỏ dẫn đến tăng thêm diện tích bề mặt của buồng đốt. Hiện tượng này khiến cho:

- Tỷ số nén của động cơ cao hơn một cách không mong muốn và làm tăng các yêu cầu về trị số octan so với thiết kế ban đầu.

- Tăng lượng khí thải.

- Tăng sự va chạm cơ học giữa đầu đỉnh của pittông và đầu của xy lanh, được gọi là tiếng gõ cacbon (carbon knock).

Các phụ gia làm sạch cặn có xu hướng tẩy sạch, đồng thời ngăn cản sự hình thành CCD giúp đáp ứng tiêu chuẩn về khí thải môi trường, trong khi vẫn nâng cao được hiệu quả về công suất của động cơ. Các phụ gia này thường là các hợp chất amin, sử dụng với hàm lượng nhỏ, khoảng 50 ppm.

#### ***c. Phụ gia chống ăn mòn xupap (VSR)***

Trong những năm trước 1980, các động cơ xăng được sản xuất ra đều có xupap làm bằng thép khá mềm. Khi sử dụng xăng chì, việc đốt cháy nhiên liệu sẽ tạo thành một lớp màng oxit chì tạo ra lớp đệm xốp góp phần chống lại sự ăn mòn xupap. Khi sử dụng phụ gia không chì, sẽ không có lớp oxit trên, sự ăn mòn xupap dễ xảy ra hơn. Sự ăn mòn đó phụ thuộc vào tốc độ và tải trọng của động cơ. Tốc độ càng cao, tải trọng càng lớn thì hiện tượng ăn mòn xupap càng tăng. Để bảo vệ động cơ,

ngăn chặn hiện tượng ăn mòn xupap các nhà khoa học đã đưa ra các loại phụ gia sau:

\* Phụ gia photpho (tên thương mại là ICA): Sử dụng có hiệu quả tương tự như một chất bôi trơn. Hiệu quả là giảm đáng kể sự ăn mòn xupap. Hàm lượng phụ gia này chỉ cần khoảng 0,018 g/l.

\* Phụ gia mangan (MMT: Metylxylopentadien mangan tricacbonyl): Phụ gia này ngoài chức năng tăng trị số octan như đã xem xét ở trên, còn có tác dụng làm giảm ăn mòn xupap. Cơ chế giảm ăn mòn xupap cũng do khi cháy, tạo ra một lớp mangan oxit mỏng phủ lên xupap, giúp cho sự ăn mòn, mài mòn giảm đi.

### 3.3. PHỤ GIA CHO NHIÊN LIỆU PHẢN LỰC

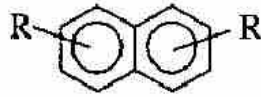
Nhiên liệu phản lực được chế tạo từ phân đoạn kerosen của quá trình chưng cất dầu thô. Nhìn chung, phân đoạn này đã có đầy đủ các cấu tử cần thiết đảm bảo chất lượng cho nhiên liệu, do vậy có thể sử dụng mà không cần phải chế biến hoá học. Tuy nhiên, để nâng cao phẩm cấp chất lượng, đảm bảo cho động cơ hoạt động tốt thì phải có thêm phụ gia.

Các phụ gia quan trọng cho nhiên liệu phản lực bao gồm: phụ gia hạ nhiệt độ đông đặc, phụ gia chống tạo cặn, phụ gia chống vi sinh vật, phụ gia chống tích điện...

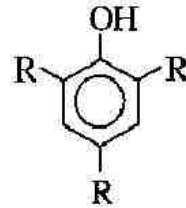
#### 3.3.1. Phụ gia hạ nhiệt độ đông đặc

Nhiên liệu phản lực dùng cho động cơ phản lực, chủ yếu là máy bay phản lực tốc độ cao và tốc độ siêu âm. Đặc điểm ở độ cao từ 10.000 km, nhiệt độ rất thấp, thông thường  $-40$  đến  $-55^{\circ}\text{C}$ . Để máy bay hoạt động bình thường tại nhiệt độ đó thì yêu cầu nhiên liệu không được đông đặc ở  $-55^{\circ}\text{C}$  hoặc thấp hơn. Lựa chọn nhiên liệu có nhiều thành phần *iso*-parafin và naphthen là giải pháp chủ yếu nhằm đáp ứng chỉ tiêu này. Mặt khác, phụ gia sẽ góp phần đáng kể làm giảm điểm đông đặc. Các chất phụ gia này là các naphthalen đã được alkyl hoá, các alkyl phenol mạch dài. Các chất này có tác dụng ngăn cản sự kết tinh của *n*-parafin có trong dầu và giảm độ nhớt khi nhiệt độ hạ thấp, dẫn đến giảm nhiệt độ đông đặc.





Naphtalen đã được alkyl hoá



Các alkyl phenol mạch dài

### 3.3.2. Phụ gia chống vi sinh vật

Nhiên liệu có vi sinh vật với một lượng lớn gọi là nhiên liệu bị nhiễm khuẩn. Các loại vi sinh vật có thể gây nhiều phiền toái như: làm lên men các chất hữu cơ trong nhiên liệu, oxy hoá hydrocacbon thành các chất chứa oxy, gây mùi hôi cho nhiên liệu. Một số loại vi sinh vật còn tạo ra các sản phẩm phụ có tính axit, làm gia tăng khả năng ăn mòn kim loại. Đa số các loại vi sinh vật cần có môi trường nước để phát triển, nên nếu trong nhiên liệu phân lợc lẫn nước thì vi sinh vật sẽ phát triển mạnh ở bề mặt tiếp xúc giữa nhiên liệu và nước.

Để ngăn chặn sự nhiễm khuẩn này, biện pháp tốt nhất là giữ cho lượng nước trong nhiên liệu phân lợc càng ít càng tốt. Khi lượng vi sinh vật đạt mức báo động, cần dùng chất kháng sinh thích hợp để tiêu diệt.

### 3.3.3. Phụ gia chống tích điện

Hiện tượng tích tụ điện tích rất nguy hiểm đối với nhiên liệu hàng không. Nguồn tích điện của nhiên liệu phân lợc xuất hiện khi các bề mặt cọ xát lên nhau; chẳng hạn như khi nhiên liệu chuyển qua đường ống, van, vòi, các bộ phận lọc, hoặc do khi bay, nhiên liệu trong thùng chứa va đập vào nhau, xảy ra sự ion hoá, sinh ra điện tích. Nhiên liệu phân lợc tinh khiết bao gồm các hydrocacbon, là những chất không dẫn điện. Tuy nhiên trong nhiên liệu bao giờ cũng có các vết nước, vết các chất phân cực như axit hữu cơ, phenol; cho nên chỉ cần các phân tử này va đập vào nhau là phát sinh điện tích, là nguy cơ gây cháy nổ khi có môi lửa hoặc lượng điện tích quá cao. Yêu cầu là phải giải toả điện tích này càng nhanh càng tốt. Độ dẫn điện của nhiên liệu thường được đo bằng đơn vị dẫn điện (CU);  $1 \text{ CU} = 1.10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Phân đoạn kerosen có độ dẫn điện nằm trong khoảng từ 1 CU đến 20 CU; trong khi đó nước có độ dẫn điện gần 10 triệu CU.

Để dập tắt ngay điện tích, yêu cầu phải dùng phụ gia chống tích điện. Các phụ gia này không ngăn được sự tích tụ điện tích, mà chúng làm gia tăng tốc độ tản điện tích theo cơ chế tăng độ dẫn điện của nhiên liệu, làm cho điện tích được tản đi nhanh chóng, đảm bảo an toàn về cháy nổ cho phương tiện. Phụ gia chống tích điện có tên thương mại Stadis 450, còn gọi là phụ gia Du Pond, thuộc loại chất điện ly, chế tạo từ chất hữu cơ tan trong nhiên liệu phân lực.

Ngoài hai loại phụ gia chính đã nêu, người ta còn bổ sung các phụ gia khác như: phụ gia chống oxy hoá làm tăng độ ổn định khi bảo quản, phụ gia chống ăn mòn để bảo vệ bồn bể chứa, phụ gia chống đông đặc, phụ gia chống tạo khói v.v...

### **3.4. PHỤ GIA CHO NHIÊN LIỆU DIEZEL**

Diezel (DO) là nhiên liệu cho động cơ đốt trong phổ biến và thông dụng nhất. Do hàng loạt các ưu điểm mà ngày nay, xu hướng diezel hoá động cơ phát triển rất mạnh trên toàn thế giới. Nhiên liệu DO được sản xuất từ phân đoạn gasoil nhẹ chưng cất từ dầu thô, có khoảng sôi  $250 - 350^{\circ}\text{C}$ . Để tăng cường thêm chất lượng của nhiên liệu DO, người ta thường pha chế các phụ gia như: phụ gia tăng trị số xetan, phụ gia chống tạo cặn, phụ gia giảm khói thải đen, phụ gia tẩy rửa...

#### **3.4.1. Phụ gia tăng trị số xetan**

Thông thường phân đoạn gasoil nhẹ chưng cất từ dầu thô đã đạt yêu cầu về trị số xetan cho nhiên liệu DO, vì trong đó đã chứa nhiều *n*-parafin là các cấu tử có trị số xetan cao. Tuy nhiên ngoài nguồn trên, nhiên liệu diezel còn có thể thu được từ các quá trình chế biến xúc tác, ví dụ nó là sản phẩm phụ của quá trình cracking xúc tác. Sản phẩm DO từ quá trình này có trị số xetan thấp, không đủ chất lượng làm nhiên liệu cho động cơ diezel, thậm chí cho phương tiện có tốc độ thấp. Để nâng cao trị số xetan cho các loại sản phẩm này nhằm phòng ngừa sự cháy kích nổ, có thể thêm vào nhiên liệu các chất thúc đẩy quá trình oxy hoá như: isopropyl nitrat, *n*-butyl nitrat, amyl nitrat... với lượng khoảng 1,5% thể tích; khi đó có thể tăng trị số xetan lên từ 15 đến 20 đơn vị.

### 3.4.2. Phụ gia giảm khói thải đen

Bản chất khói thải đen chính là muội cacbon sinh ra khi nhiên liệu không cháy hoàn toàn. Đây là nguyên nhân gây giảm tuổi thọ động cơ, ô nhiễm môi trường, và cũng là yếu điểm của động cơ diesel. Để khắc phục điều này, người ta đưa thêm vào nhiên liệu các chất chứa oxy nhằm tăng cường quá trình cháy hoàn toàn của nhiên liệu. Mới đây, các nhà nghiên cứu đã thành công khi cho thêm một lượng nước vào DO. Nhiên liệu DO được nhũ hoá và sẽ cháy tốt hơn. Tuy nhiên hàm lượng nước tối đa cho vào cần phải khảo sát để sao cho vừa đảm bảo giảm khói thải đen, nhưng không được làm giảm nhiệt cháy của nhiên liệu để đảm bảo công suất động cơ.

Gần đây đã tìm được nhiên liệu sinh học biodiesel, với hàm lượng pha chế 5%, 10%, 15% và 20% (gọi là B-5, B-10, B-15, B-20), đã làm giảm đáng kể tất cả các khí độc hại trong khói thải động cơ như CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, hydrocacbon chưa cháy hết. Có thể tham khảo kỹ hơn trong phần nhiên liệu sinh học ở chương sau (chương 5).

### 3.4.3. Phụ gia DME thân thiện môi trường

Hiện nay trên thế giới phát triển một loại phụ gia mới cho nhiên liệu diesel, đó là dimetyl ete (DME). Phụ gia này vừa có tác dụng tăng trị số xetan, vừa xúc tiến cho quá trình cháy nhiên liệu trở nên hoàn toàn hơn, giảm thiểu các khí thải độc hại cho môi trường. Các nước như Mỹ, Nhật Bản, Đan Mạch đang đi đầu trong việc sử dụng phụ gia này với sản lượng 3,3 triệu tấn/năm. Để tăng cường độ hoà tan và ổn định của DME trong DO, người ta pha DME trong 2% KL dầu thầu dầu. Hàm lượng tối đa của phụ gia này trong diesel là 15% (2% KL dầu thầu dầu, 13% KL DME). Hiệu quả của phụ gia này như sau: Trị số xetan tăng từ 45 lên 52; nhiệt độ đông đặc giảm từ + 9°C xuống còn 0°C đến + 3°C; Hàm lượng các chất trong khói thải giảm: C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> từ 15 ppm xuống 11 ppm, CO từ 0,02% xuống 0,01%. Ngoài ra, chất phụ gia này không chứa lưu huỳnh nên khi pha vào DO đã làm giảm hàm lượng S xuống, góp phần giảm bớt quá trình xử lý lưu huỳnh.

Các loại phụ gia khác của nhiên liệu diesel cũng có công thức và cơ chế tác dụng tương tự như phụ gia cho dầu nhớt, được đưa ra ở mục sau.

### **3.5. PHỤ GIA CHO DẦU NHỜN (DẦU KHOÁNG)**

Các phụ gia này rất đa dạng. Nếu phụ gia cho nhiên liệu là phụ gia sử dụng một lần (cháy theo nhiên liệu) thì phụ gia cho dầu nhờn sử dụng nhiều lần cùng với dầu trong các thiết bị máy móc động cơ. Tùy theo mục đích mà các phụ gia này làm thay đổi hẳn tính chất của dầu khoáng như làm tăng độ nhớt, tăng chỉ số độ nhớt, làm cho dầu có tính tẩy rửa, làm cho dầu không tạo bọt v.v... Phụ gia cho dầu nhờn có một ý nghĩa đặc biệt quan trọng, nó làm đa dạng hoá các loại dầu nhờn, có hiệu quả cao trong sử dụng như tăng thời gian làm việc, tăng khả năng bảo vệ động cơ, chống ăn mòn, mài mòn...

Phụ gia cho dầu nhờn thường đa dạng, nhiều loại: Có một số trường hợp phụ gia sử dụng riêng biệt được pha trực tiếp vào dầu gốc. Một số loại được sử dụng kết hợp với nhau tạo thành hỗn hợp phụ gia (gọi là tổ hợp phụ gia), và thường được bán trên thị trường dưới dạng phụ gia đóng gói. Trong trường hợp này các phụ gia đó có thể tương hỗ với nhau để nâng cao tính năng sử dụng, cũng có thể tạo ra các hiệu ứng đối kháng, do vậy cần phải khảo sát kỹ cơ chế tác động của từng loại và sự tương tác giữa chúng trước khi trộn lẫn.

Dưới đây là các loại phụ gia chính cho dầu bôi trơn.

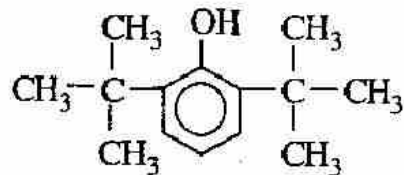
#### **3.5.1. Phụ gia chống oxy hoá**

Trong quá trình sử dụng, dầu nhờn thường xuyên tiếp xúc với oxy không khí dẫn đến các hydrocacbon trong đó rất nhanh chóng bị oxy hoá tạo các dẫn xuất chứa oxy, làm giảm các chỉ tiêu chất lượng của dầu bôi trơn như độ nhớt và chỉ số độ nhớt. Thông thường, khi máy móc làm việc ở điều kiện nhiệt độ tăng cao, phản ứng oxy hoá sẽ xảy ra mạnh. Khi đó các chi tiết của máy như sắt, đồng, có tác dụng như một chất xúc tác, thúc đẩy sự oxy hoá mạnh hơn. Để tăng thời gian làm việc và đảm bảo chất lượng của dầu nhờn, cần phải có phụ gia chống oxy hoá. Tùy thuộc vào yêu cầu sử dụng, cũng như các điều kiện kỹ thuật đòi hỏi của trang thiết bị, máy móc mà sử dụng các chất chống oxy hoá phù hợp.

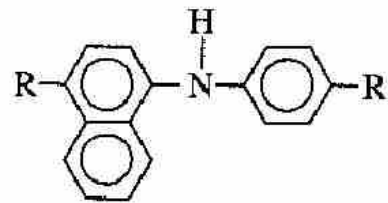
Các chất chống oxy hoá thường sử dụng là các alkyl phenol, các aminophenol, các dẫn xuất của photpho và các chất cơ kim khác. Cơ chế

hoạt động của các phụ gia chống oxy hoá là làm ngắt mạch phản ứng dây chuyền của các peroxit, các gốc tự do, được tạo ra bởi sự oxy hoá các  $n$ -RH, thay các gốc hoạt động bằng gốc của phụ gia ổn định và hầu như không hoạt động, không tham gia vào phản ứng oxy hoá theo cơ chế gốc chuỗi. Lượng phụ gia đưa vào tùy thuộc vào từng nhóm và chiếm khoảng 0,5 đến 3%.

Có thể đưa ra một vài chất phụ gia loại này như sau:

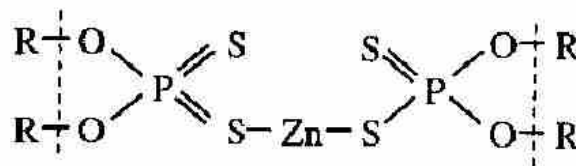


2,6-di-*tert*-butyl-*p*-crezol



phenyl- $\alpha$ -naphthylamin

Ngoài ra, có thể sử dụng các dẫn xuất của kẽm như kẽm dialkyl-dithio-photphat:



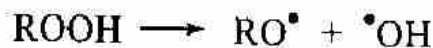
Phân tan  
trong dầu

Phản hoạt động  
bề mặt

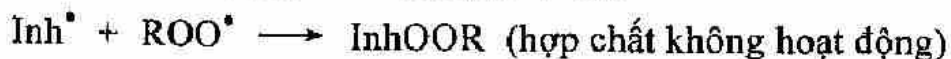
Phân tan  
trong dầu

Gốc R có thể là các alkyl bậc 1 hay bậc 2. Loại phụ gia chống oxy hoá này có tính năng hoạt động ở nhiệt độ cao, được sử dụng phổ biến trong dầu động cơ.

Có thể mô tả cơ chế phản ứng ức chế quá trình oxy hoá như sau :



hoặc



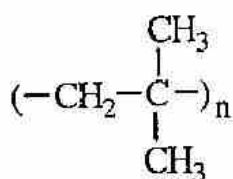
(trong đó InhOOR là phụ gia như phenol, amin).

Theo cơ chế như trên, phụ gia có tác dụng giảm mức độ oxy hoá của dầu nhờn và kéo dài chu kỳ chăm ứng. Trong quá trình ức chế oxy hoá, phụ gia sẽ bị tiêu hao. Do đó, sau một thời gian sử dụng, có thể phải bổ sung thêm loại chất này. Khi dầu nhờn thải cần tái sinh, chức năng của các phụ gia hầu như hết tác dụng, do vậy sau khi tái sinh cần bổ sung phụ gia mới hoàn toàn.

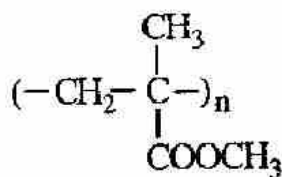
### 3.5.2. Phụ gia tăng độ nhớt

Đối với dầu nhờn, hai đặc trưng quan trọng nhất đó là độ nhớt và chỉ số độ nhớt. Tùy theo tính chất sử dụng của dầu bôi trơn mà người sử dụng quan tâm đến chỉ tiêu nào nhiều hơn hoặc quan tâm đến cả hai chỉ tiêu trên. Các loại hydrocacbon khác nhau đáp ứng các tính chất này khác nhau: Hydrocacbon parafin cho chỉ số độ nhớt cao, nhưng cho độ nhớt thấp, và ngược lại, các naphten đơn vòng cho độ nhớt cao, chỉ số độ nhớt thấp. Để sản xuất dầu bôi trơn đáp ứng cả hai yêu cầu đó, cần phải lựa chọn phân đoạn gasoil chân không của các loại dầu thô khác nhau cho phù hợp, thông thường đi từ dầu trung gian giữa parafin và naphten. Mặt khác, có thể sử dụng thêm phụ gia để tăng độ nhớt. Các phụ gia nhóm này bao gồm hai loại dưới đây.

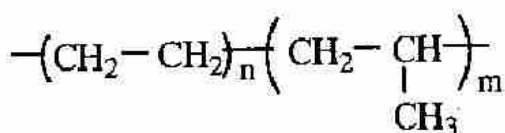
1) Loại hydrocacbon, như các chất polyme sau đây:



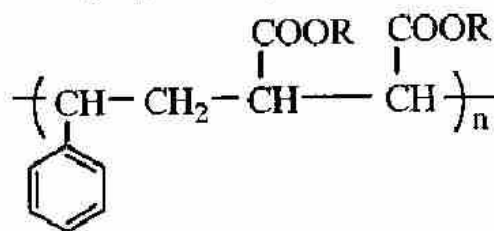
poly-*iso*-butylen



polymetacrylat



copolyme etylen-propylen

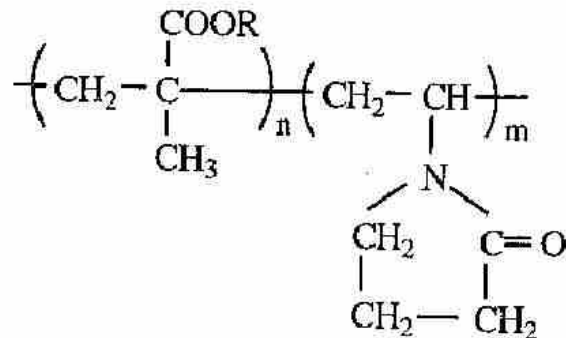


copolyme của styren và este maleic

Các poly-*iso*-butylen có trọng lượng phân tử từ 10.000 ÷ 20.000. Các polymetacrylat có các nhánh alkyl có số nguyên tử cacbon từ 4 đến 22 và mạch polyme có 12 đến 18 nguyên tử cacbon. Hàm lượng phụ gia cho vào có thể lên tới 10%.

Cơ chế làm tăng độ nhớt của các polyme này như sau: các polyme tồn tại ở dạng xoắn chặt trong dầu gốc lạnh (là dung môi có khả năng hoà tan kém) và duỗi ra thành dài dài trong các dầu gốc nóng (là dung môi có khả năng hoà tan tốt hơn). Dạng trải rộng của phân tử polyme sẽ làm tăng độ nhớt của dầu. Khi tăng độ nhớt theo kiểu này sẽ làm giảm tốc độ thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ, có nghĩa là cải thiện được cả chỉ số độ nhớt.

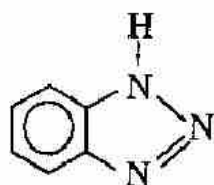
2) Loại este



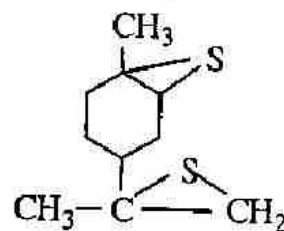
Copolyme của alkylmetacrylat và vinylpyrolyton

### 3.5.3. Phụ gia chống ăn mòn

Trong quá trình sử dụng, do bị oxy hoá hoặc do thâm nhập từ môi trường vào mà tạo ra các sản phẩm gây ăn mòn như: các axit hữu cơ, các khí ăn mòn  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ ... Để chống sự ăn mòn của các sản phẩm đó, thường sử dụng các hợp chất của lưu huỳnh, nitơ, photpho... Tác dụng chủ yếu của các chất phụ gia này là tạo trên bề mặt kim loại các lớp màng mỏng bảo vệ khỏi các chất xâm thực. Bao gồm trong các phụ gia chống ăn mòn là các chất phụ gia chống gỉ. Cơ chế ở đây là ngăn chặn phản ứng điện hoá trên bề mặt kim loại. Các chất phụ gia chống gỉ thường là các chất có hoạt tính bề mặt như dầu khoáng nitro hoá, dầu khoáng sunfua hoá, một số xà phòng trên cơ sở axit béo tổng hợp. Các chất chống ăn mòn điển hình là benzothiazol và tecpen sunfua:



Benzothiazol

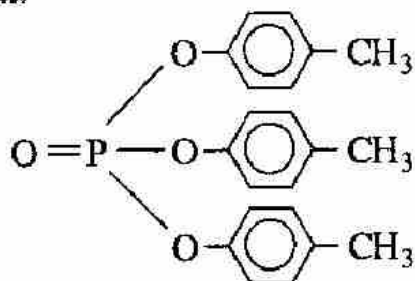


Tecpen sunfua

Cơ chế tác động của phụ gia ức chế ăn mòn dạng này là tạo ra một lớp bề mặt trên kim loại, ngăn không cho các kim loại đó tiếp xúc với các chất có tính ăn mòn trong sản phẩm dầu. Nồng độ sử dụng các chất này từ 0,05% đến 0,5%.

### 3.5.4. Phụ gia chống mài mòn

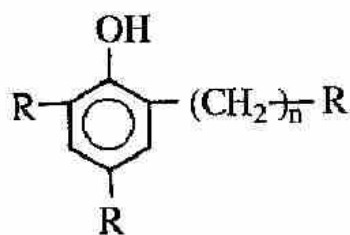
Các phụ gia này nhằm chống mài mòn cả hai phương diện cơ học và hoá học. Chúng là các alkyl naphthalen, các dẫn xuất của alkyl phenol, photpho và một số polyme. Ngoài ra có thể sử dụng các chất béo có khả năng bám dính trên bề mặt kim loại nhằm giảm bớt sự cọ xát, toả nhiệt trong quá trình làm việc của động cơ. Phụ gia chống mài mòn thường có hàm lượng nhỏ, khoảng 0,01%. Cấu trúc điển hình của phụ gia này là chất tricrezyl photphat:



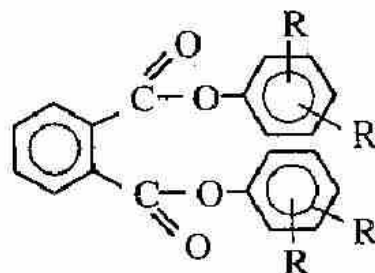
### 3.5.5. Phụ gia hạ điểm đông đặc

Đối với dầu nhờn bôi trơn các máy móc động cơ ở điều kiện nhiệt độ thấp như động cơ máy bay phản lực, động cơ làm việc ở miền Bắc Cực... cần phải có nhiệt độ đông đặc thấp để không bị đông đặc trong khoảng nhiệt độ sử dụng. Ngoài các biện pháp chọn lựa thành phần hoá học của dầu nhờn, có thể pha chế các phụ gia như naphthalen đã được alkyl hoá, các alkyl phenol mạch dài tương tự như trong phân phụ gia cho nhiên liệu phản lực. Thường được cho vào với lượng cỡ 1%.

Một số chất làm phụ gia hạ điểm đông đặc có cấu trúc như sau:



Các alkylphenol mạch dài



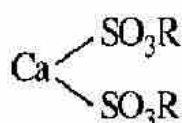
Các este dialkyl của axit phthalic



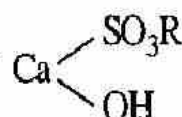
Ta đã biết, nguyên nhân chính dẫn đến sự đông đặc của các sản phẩm dầu mỏ là do *n*-parafin rắn kết tinh. Cơ chế tác dụng của phụ gia loại này là chúng làm chậm lại quá trình tạo thành các tinh thể sáp bằng cách bao bọc xung quanh các mầm tinh thể, do đó làm tăng nhiệt độ kết tinh của *n*-parafin.

### 3.5.6. Phụ gia tẩy rửa

Các chất phụ gia tẩy rửa bổ sung thêm vào dầu nhờn đảm bảo cho các chi tiết của động cơ được tẩy sạch, tức là làm cho cặn cacbon không đóng keo trên bề mặt kim loại. Để thực hiện chức năng trên, các chất phụ gia này phải có tính hoạt động bề mặt với vai trò như một chất tẩy rửa. Các phụ gia này được sản xuất bằng cách sunfua hoá dầu khoáng:



Canxi sunfonat trung tính



Canxi sunfonat kiềm

Thường thì phụ gia này được sử dụng với nồng độ 2 đến 10%. Gần đây, các nhà khoa học đã nghiên cứu và chế tạo thành công loại phụ gia này từ dầu thực vật, là chế phẩm thân thiện với môi trường.

Các phụ gia này đều có tính kiềm cao, có chứa các ion kim loại phân tán trong dầu, do đó chúng có khả năng trung hoà axit tạo thành trong quá trình lưu huỳnh cháy tạo ra khí SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, thâm nhập vào dầu nhờn. Dạng bảo vệ này đặc biệt quan trọng đối với dầu động cơ diesel, vì nhiên liệu DO có hàm lượng lưu huỳnh cao. Các dạng phụ gia tẩy rửa có thể là: các sunfonat, các phenolat, các salixilat, photphat v.v...

Cấu trúc đơn giản của một chất tẩy rửa cacbonat kiềm được minh hoạ trên hình 3.1.

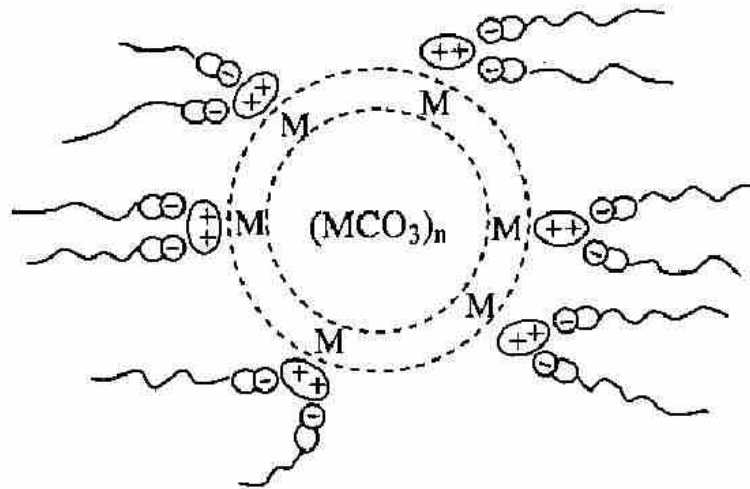
Các chất tẩy rửa cần chứa:

- Các nhóm phân cực như: sunfonat, cacboxylic
- Các gốc mạch thẳng, mạch vòng hoặc vòng thơm
- Một vài ion kim loại thông thường.

Như vật, các chất tẩy rửa phải có đầu ưa nước và đầu ưa dầu, chúng có tác dụng kéo các cặn ra khỏi bề mặt mà chúng bám dính, làm tẩy sạch

động cơ bên trong của máy móc.

Các phụ gia tẩy rửa không những có chức năng tẩy sạch mà chúng còn có thể có các tác dụng khác nữa. Có thể so sánh chung các chức năng của phụ gia tẩy rửa qua bảng 3.8.



**Hình 3.1. Cấu trúc của chất tẩy rửa dạng cacbonat**

**Bảng 3.8. So sánh về chức năng của phụ gia tẩy rửa**

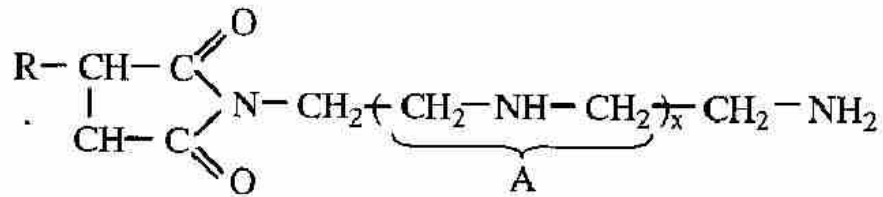
Chức năng	Sunfonat	Phenolat	Salixilat	Photphat
Tẩy rửa	Rất tốt	Tốt	Tốt	Rất tốt
Chống oxy hoá	Không	Rất tốt	Rất tốt	Tốt
Ức chế gỉ	Tốt	Kém	Kém	Tốt
Giảm ma sát	Không	Trung bình	Tốt	Trung bình
Bền nhiệt	Rất tốt	Rất tốt	Rất tốt	Trung bình
Bền thủy phân	Trung bình	Tốt	Tốt	Tốt

### 3.5.7. Phụ gia phân tán

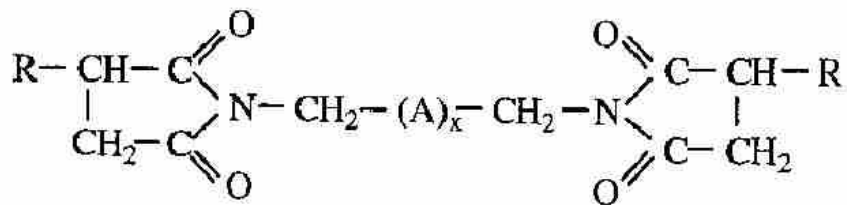
Phụ gia này có tác dụng ngăn ngừa, làm chậm quá trình tạo cặn và lắng đọng cặn trong điều kiện hoạt động của động cơ ở điều kiện nhiệt độ thấp. Các chất phân tán quan trọng thường chứa các nhóm chức amin, amit, hydroxy este như: alkyl hydroxybenzyl polyamin, este polyhydroxy-suxinic, polyaminamit-imidazol, este photphat. Lượng chất phân tán sử dụng phụ thuộc vào lượng chất rắn cần phải phân tán và thường chiếm từ

1 đến 2%. Đặc biệt, có những loại dầu bôi trơn cacte chất lượng hàng đầu trên thế giới có thể chứa tới 8% các phụ gia phân tán không tro.

Các phụ gia phân tán điển hình có cấu trúc như sau:



Alkenyl polyamin suxinimit



Bissuxinimit

Cấu trúc của một phụ gia phân tán cũng gần tương tự như một phụ gia tẩy rửa, nhưng có phân tử lượng cao hơn, là phụ gia không tro. Cơ chế tác dụng của phụ gia này như sau: đầu ưa dầu (thường là mạch hydrocarbon dài) bao quanh phần tử gây bẩn trong dầu, đầu phân cực (thường chứa N, O, P ...) lại lôi chúng ra không cho kết tụ với nhau. Như vậy làm yếu đi lực liên kết giữa các tiểu phân tử, cho phép các tiểu phân tử này tồn tại độc lập tách rời nhau và phân tán trong dầu, chúng sẽ không có cơ hội kết tụ với nhau gây tạo cặn trong động cơ.

### 3.5.8. Phụ gia chống hao mòn

Các phụ gia này làm tốt hơn tính chống ma sát của dầu bôi trơn; có thể chia ra làm các nhóm sau:

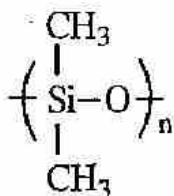
- \* Các phụ gia chống xước.
- \* Các phụ gia chống xây xát: Có tác dụng khi tải trọng tăng thì mềm hoá quá trình hóc, kẹt, làm giảm sự phá huỷ của bề mặt ma sát.
- \* Phụ gia chống mài mòn: Không cho phép sự mài mòn xảy ra khi tải trọng thay đổi từ thấp đến cao.

Các chất phụ gia loại này được sử dụng dưới dạng hỗn hợp của dầu mỡ động thực vật; các chất axit béo; các chất chứa photpho; các hợp chất khác nhau của xà phòng; các chất hữu cơ của kẽm, molipden ...

\* Phụ gia ức chế gỉ: Nếu động cơ ngừng hoạt động trong một thời gian lâu thì trên thành xylanh, cổ trục khuỷu và các chi tiết sẽ bị gỉ, do tạo thành sắt hydroxit  $Fe(OH)_2$ , sau đó biến thành  $Fe(OH)_3$ , hậu quả là máy bị hao mòn. Có nhiều hợp chất được dùng để ức chế gỉ như: các axit béo, các este của axit naphtenic và axit béo, các amin hữu cơ, các xà phòng kim loại của axit béo. Thường pha phụ gia này vào dầu với lượng 0,1 đến 1%.

### 3.5.9. Phụ gia ức chế tạo bọt

Bọt do không khí trộn mạnh vào dầu nhờn ảnh hưởng xấu tới tính chất bôi trơn, còn làm tăng quá trình oxy hoá do có mặt của oxy, ngăn cản sự tuần hoàn của dầu, gây nên hiện tượng bôi trơn không đầy đủ. Phụ gia chống tạo bọt có khả năng phá huỷ bọt, làm tan bọt, thường cho vào với hàm lượng rất nhỏ, khoảng từ 3 ppm đến 20 ppm, chúng là các hợp chất của silicon và hydro, có tên gọi là polymetylsiloxan:



### 3.5.10. Phụ gia biến tính, giảm ma sát

Phụ gia biến tính, giảm ma sát (FM) có chức năng làm tăng độ bền của màng dầu, giữ bề mặt kim loại tách rời nhau, ngăn không cho lớp dầu bị phá hoại trong điều kiện tải trọng lớn và nhiệt độ cao. Phụ gia này còn làm giảm hệ số ma sát, bảo tồn được năng lượng, tiết kiệm được 2 đến 3% nhiên liệu cho xe máy, ô tô.

Phụ gia FM bao gồm nhiều hợp chất chứa oxy, nitơ, molipden, đồng và một số nguyên tố khác. Cơ chế làm tăng độ bền của màng dầu là do có sự hấp phụ vật lý: màng dầu bám dính chặt hơn lên bề mặt bôi trơn, làm giảm ma sát. Phụ gia này thường được pha với tỷ lệ 0,1 đến 0,3%.

### **3.5.11. Phụ gia chịu điều kiện khắc nghiệt (HD)**

Điều kiện khắc nghiệt liên quan tới các máy móc làm việc ở điều kiện tải trọng lớn, nhiệt độ cao. Dầu nhờn sử dụng cho các điều kiện này phải có tính năng chống oxy hoá, bảo vệ ổ bi, chống ăn mòn, mài mòn và có một số tính chất phân tán, chúng thích hợp cho động cơ xăng và diesel. Mục đích của những phụ gia này là giữ cho dầu và các sản phẩm không tan như cặn cacbon trong trạng thái lơ lửng, vì nếu không các hạt rắn này sẽ bám dính chặt vào bề mặt bên trong của động cơ, làm giảm thể tích hoạt động và gây khó khăn cho quá trình vệ sinh động cơ, ngăn cản các sản phẩm oxy hoá như nhựa, asphalten kết tụ thành các hạt. Tác dụng của loại này có một phần giống phụ gia tẩy rửa phân tán.

Các phụ gia chống mài mòn, giảm ma sát, phụ gia cực áp thuộc loại phụ gia Tribology, là phụ gia hoạt động ở điều kiện khắc nghiệt nhằm chống ăn mòn, chống kẹt xước, giảm mài mòn, giúp cho máy móc động cơ làm việc tốt khi tải trọng nặng và nhiệt độ cao. Nhóm này còn được gọi là phụ gia giới hạn (bôi trơn giới hạn). Lĩnh vực sử dụng chủ yếu của phụ gia này là dầu động cơ và dầu bánh răng.

### **3.5.12. Phụ gia diệt khuẩn**

Trong quá trình hoạt động, thường có một lượng nước thâm nhập vào dầu nhờn, đây là môi trường cho vi sinh vật phát triển. Để dầu không bị lên men, bị oxy hoá, cần phải cho phụ gia diệt khuẩn, chúng có tác dụng tương tự kháng sinh. Các chất điển hình trong trường hợp này là: phenol, hợp chất chứa clo, formaldehit, etanolamin.

# NHIÊN LIỆU NHŨ HOÁ AQUALINE

### 4.1. KHÁI NIỆM VỀ NHIÊN LIỆU NHŨ HOÁ AQUALINE

Ngày nay, hiện tượng ấm lên toàn cầu gây ra bởi sự tăng lên nhanh chóng hàm lượng CO<sub>2</sub> trong không khí và huỷ hoại môi trường sống do mưa axit từ sự phát thải khí SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> đã trở thành vấn đề nghiêm trọng bên cạnh nhu cầu về năng lượng đang tăng mạnh trên toàn cầu. Do đó những nguồn nhiên liệu sạch thay thế đang được quan tâm nghiên cứu. Nhiên liệu nhũ hoá (hay nhũ tương) được coi là một trong những nhiên liệu thay thế giúp giảm đáng kể lượng phát khí thải từ động cơ. Thành phần chính của nhiên liệu nhũ hoá là dầu và nước, bao gồm dầu nền, nước, một lượng nhỏ chất hoạt động bề mặt và phụ gia.

Đã có nhiều nghiên cứu tạo nhũ nước trong dầu ở các loại dầu khác nhau từ hydrocarbon nhẹ đến dầu nặng, trong đó nhũ tương nước trong diesel vẫn được chú ý đến nhiều nhất. Lý do chính sử dụng nhiều nhiên liệu diesel nhũ hoá mà không phải là xăng nhũ hoá là nhiệt độ cháy lớn và tạo áp suất cao. Những đặc điểm này rất phù hợp cho động cơ diesel. Điều này đã được làm rõ bởi các thực nghiệm và các thuyết cách đây hơn 30 năm. Hiệu quả rõ nhất khi sử dụng loại nhiên liệu này là làm giảm một lượng đáng kể khí NO<sub>x</sub>, muội và các hạt rắn chứa trong khói thải động cơ và làm tăng hiệu suất đốt cháy.

Nhũ tương nước trong diesel (Water-in-diesel) được dùng cho động cơ diesel thông thường. Tính ưu việt của nhiên liệu nhũ hoá thể hiện ở nhiều khía cạnh: Thứ nhất, giảm giá thành nhiên liệu do có chứa tới 30% nước; Thứ hai, làm giảm mạnh sự phát thải NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, các chất rắn dạng hạt, hydrocarbon chưa cháy hết, gây ảnh hưởng đến sức khoẻ con người và làm giảm lượng dầu tiêu tốn do làm tăng hiệu quả cháy của nhiên liệu. Điều quan trọng hơn cả là có thể dùng diesel nhũ hoá mà không cần cải tiến động cơ.

## 4.2. TÌNH HÌNH SỬ DỤNG LOẠI NHIÊN LIỆU NHŨ HOÁ TRÊN THẾ GIỚI

Đây là loại nhiên liệu hoàn toàn mới trên thế giới. Mới chỉ có một số ít các nước phát triển nghiên cứu và đưa vào sử dụng loại nhiên liệu này. Công ty Tokio Japan Co. Ltd. của Nhật Bản năm 2008 đã nghiên cứu và đưa ra sử dụng nhiên liệu nhũ hoá "Aqualine". Kết quả này được coi như một cuộc cách mạng về dầu hoá học. Một số quốc gia khác cũng đã sử dụng loại nhiên liệu này, ví dụ như: Newzealand; Hàn Quốc, Đài Loan; Công ty Cam Technology, Công ty Clean Fuels Technology, Công ty Lubrizol và Tập đoàn Total. Các nước phát triển khác cũng đang trên quá trình khảo sát nghiên cứu. Số liệu về các công ty sản xuất và phân phối sản phẩm được đưa ra trong bảng 4.1.

**Bảng 4.1. Tình hình sản xuất và phân phối sản phẩm Aqualine**

Công ty	Tên sản phẩm	Hàm lượng nước	Số năm kinh nghiệm
CAM technologie	Gecam <sup>TM</sup>	10 ÷ 11 %	5
Clean Fuels Technology	Aquadisel	13 %	10
Lubrizol	PuriNOx <sup>TM</sup> Qwhite Aspira	10 ÷ 20 %	3
TOTAL	Aquazole <sup>TM</sup>	14 ÷ 17 %	8

## 4.3. KHÁI QUÁT CHUNG VỀ NHŨ TƯƠNG

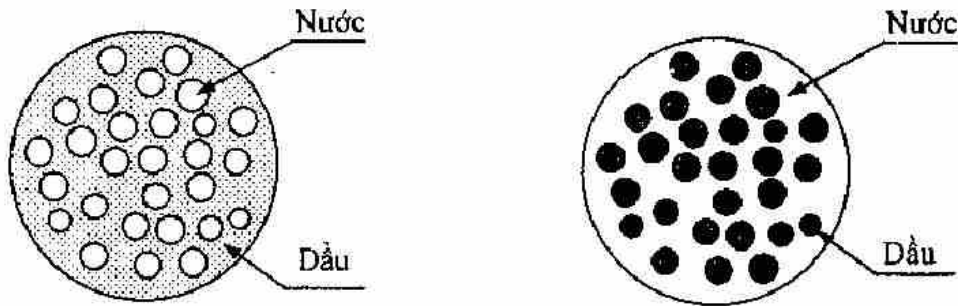
### 4.3.1. Khái niệm về nhũ tương

Nhũ tương là hệ phân tán bao gồm hai (hoặc hơn hai) loại chất lỏng không tan lẫn hoặc ít tan vào nhau (hệ phân tán và tác nhân phân tán). Chất lỏng tồn tại với lượng dư gọi là pha kín, pha liên tục, hay tương ngoài, trong khi chất lỏng phân tán gọi là pha phân tán hoặc tương phân tán. Nếu nồng độ của pha phân tán cao thì kích thước của các hạt đạt kích thước của hạt keo. Khi đó khái niệm về pha không còn đúng nữa.

Việc tạo nhũ được gọi là sự nhũ hoá (emulsification). Tác nhân tham gia vào quá trình tạo nhũ gọi là chất tạo nhũ tương (emulsifiers). Ngoài ra còn có các chất khác tham gia vào quá trình nhũ hoá là chất xúc tiến nhũ hoá (promoters), chất ổn định nhũ tương (stabilizers). Các chất này được cho thêm vào để xúc tiến quá trình nhũ hoá, ví dụ, tăng độ nhớt hoặc tạo chất keo bảo vệ. Trên hình 4.1 biểu thị hai dạng nhũ tương cơ bản: dầu trong nước và nước trong dầu.

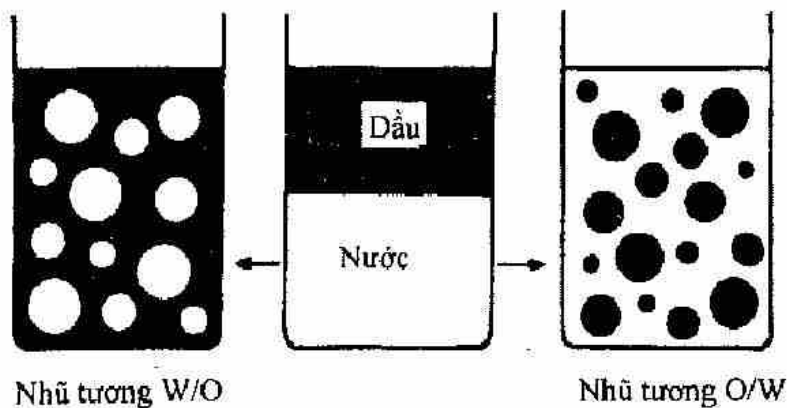
\* Nhũ tương dầu trong dầu

\* Nhũ tương dầu trong nước



Hình 4.1. Mô tả hai dạng nhũ tương cơ bản

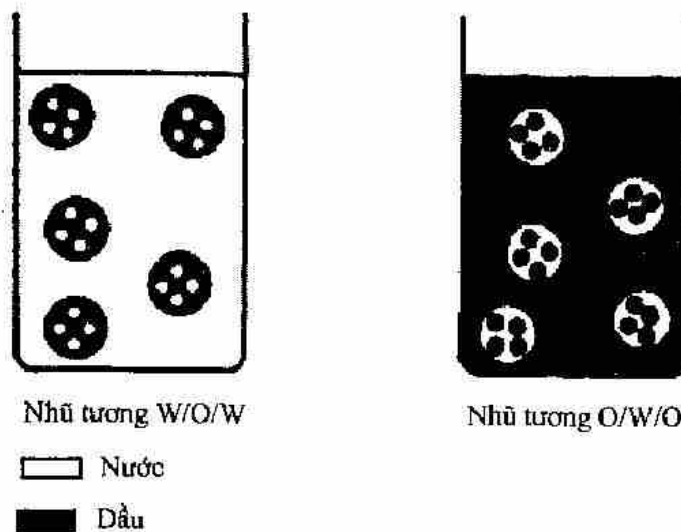
Nếu pha liên tục là nước và pha phân tán là chất hữu cơ lỏng, dầu khoáng,... khi đó ta dùng khái niệm nhũ tương dầu trong nước “oil-in-water” (O/W). Ngược lại nếu nước phân tán tốt trong chất lỏng khan khi đó ta có nhũ tương nước trong dầu “water in-oil” (W/O). Ký hiệu quốc tế với O/W là L-H và W/O là H-L. Nếu nhũ tương gồm hai chất lỏng khan, ví dụ etylen glycol trong polyeste được gọi là nhũ tương dầu trong dầu “oil-in-oil” được ký hiệu là nhũ tương O/O. Nếu hai pha nước tạo nhũ với nhau gọi là nhũ tương W/W.



Hình 4.2. Sự tạo thành hai dạng nhũ tương W/O và O/W



Khái niệm nhũ tương nhiều pha hay đa pha dùng để chỉ hệ gồm các hạt nước nhỏ phân tán trong các hạt dầu của nhũ tương dầu trong nước gọi là nhũ tương W/O/W, hoặc hệ gồm những hạt dầu nhỏ phân tán trong các hạt nước của nhũ tương nước trong dầu gọi là nhũ tương O/W/O. Nhiên liệu nhũ hoá thường có màu trắng đục.

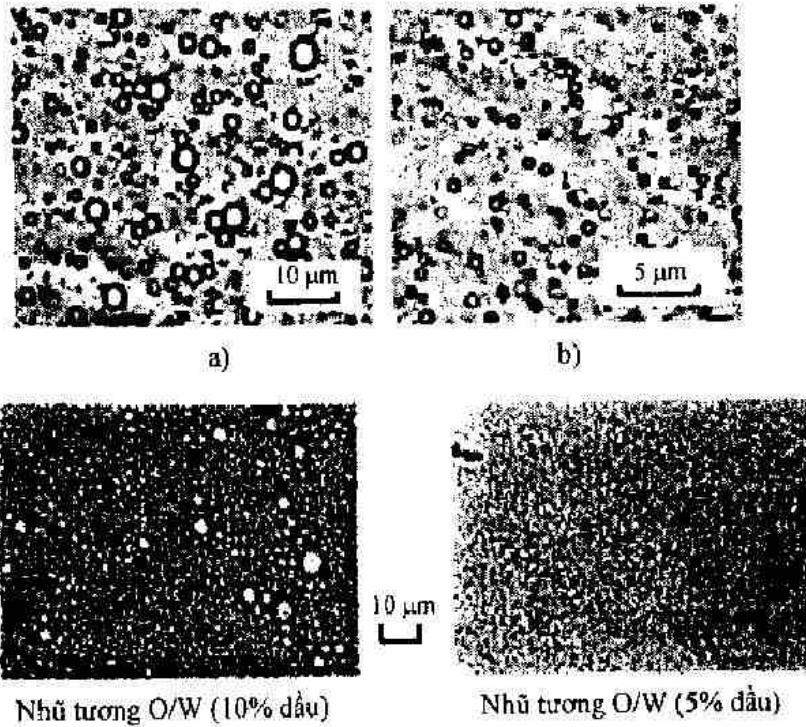


**Hình 4.3. Mô tả nhũ tương đa pha**

### 4.3.2. Tính chất của hệ nhũ tương

#### 4.3.2.1. Kích thước hạt nhũ

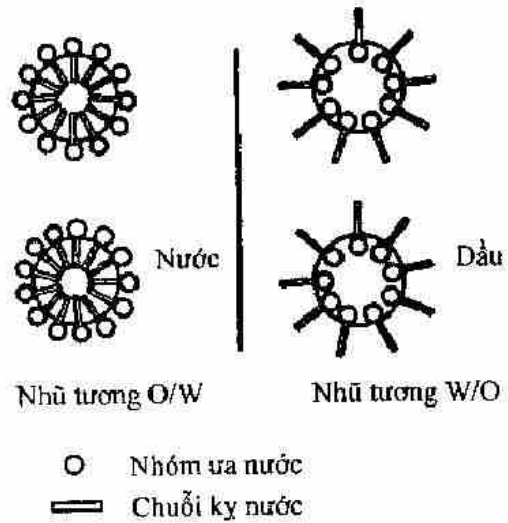
Với nhũ tương mà đường kính trung bình của các hạt nhũ từ  $10^{-6} \div 10^{-8}$  m có dạng dung dịch keo. Nếu kích thước của các hạt nhỏ hơn  $10^{-8}$  m ta có loại nhũ tương có độ phân tán cao và nằm trung gian giữa tạo mixen hạt keo và dung dịch thực. Dựa vào màu sắc của nhũ tương ta có thể suy đoán được kích thước của các hạt. Nếu chỉ số khúc xạ của các thành phần tham gia tạo nhũ đủ lớn, nhũ tương có màu xanh nhạt là nhũ tương có độ phân tán tốt hơn so với nhũ tương có màu vàng hay màu đỏ nhạt. Với hầu hết các loại nhũ tương thì kích thước hạt là không đồng nhất. Nếu kích thước của hạt nhũ phân bố trong một khoảng rộng ta có nhũ tương đa phân tán, ngược lại ta có nhũ tương đơn phân tán trong đó các hạt nhũ có kích thước đồng đều. Kích thước lý tưởng của hạt nhũ phụ thuộc vào chế độ công nghệ và ứng dụng của nó trong công nghiệp. Hầu hết các loại nhũ tương được sản xuất trong công nghiệp là dạng nhũ tương đa phân tán.



**Hình 4.4. Hình ảnh nhũ tương với hàm lượng dầu khác nhau**

**4.3.2.2. Quá trình bao bọc bề mặt hạt nhũ**

Để ngăn cản sự kết hợp của các hạt nhũ một khi đã được hình thành, phải dựng nên một rào cản về năng lượng để tránh các hạt nhũ va chạm với nhau vì nếu chúng va chạm thì khả năng phân tán trở lại sẽ kém. Rào cản về năng lượng này được dựng lên bằng cách cho thêm tác nhân nhũ hoá và có thể bảo quản tốt bằng cách cho thêm chất ổn định. Các phân tử của chất nhũ hoá tập trung tại bề mặt phân chia giữa pha phân tán và pha liên tục. Khi đó nhóm ưa nước hướng vào nước và nhóm kỵ nước hướng vào pha hữu cơ. Kết quả hình thành một lớp mỏng trên bề mặt phân cách giữa hai lớp chất lỏng. Lớp này có thể kéo giãn được và hút thêm các phân tử chất nhũ hoá nếu hạt nhũ bị vỡ do khuấy trộn cơ học, đến khi hạt nhũ mới được bao bọc bởi một lớp mỏng trên bề mặt.



**Hình 4.5. Cấu tạo hạt nhũ**

## 4.4. CHẾ TẠO NHIÊN LIỆU NHỮ HOÁ

### 4.4.1. Phương pháp pha trộn tạo nhiên liệu nhũ hoá

Aqualine là một loại nhiên liệu được pha trộn từ nước và nhiên liệu dầu khoáng, thông thường là nhiên liệu nặng, chẳng hạn như dầu diesel, nhiên liệu đốt lò. Chúng không bị phân tách thành lớp và có thể lưu giữ đến 3 năm hoặc hơn. Có thể pha trộn tối đa 70% dầu khoáng, 30% nước, 0,25% phụ gia chống tách lớp, gọi là Aqualine additive. Tính ưu việt của nhiên liệu nhũ hoá thể hiện qua các điểm sau đây:

- \* Giá nhiên liệu này giảm từ 20% đến 30% so với nhiên liệu ban đầu, tức 100% dầu khoáng.

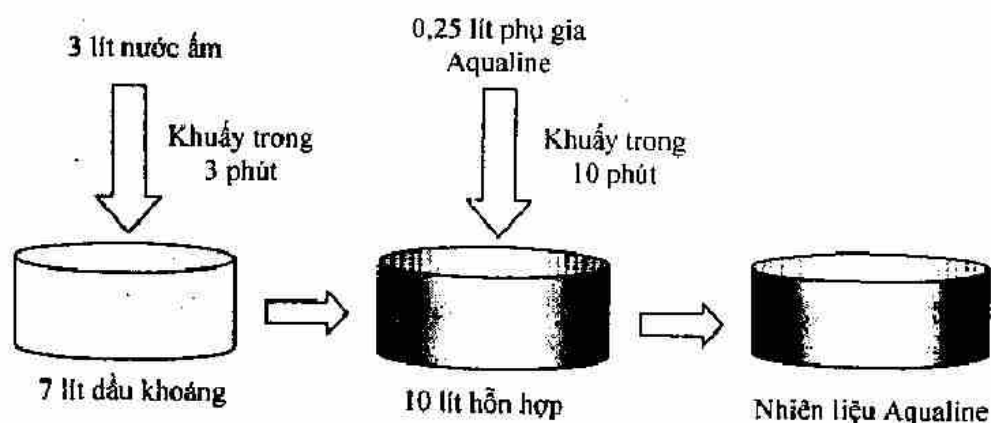
- \* Giảm thiểu số lượng các khí thải gây ô nhiễm môi trường như  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ , CO, RH chưa cháy

- \* Phụ gia Aqualine có thể chuyển hoá dầu thải và nước thải thành nhiên liệu. Điều này rất quan trọng và có hiệu quả cao do xử lý dầu thải và nước thải là một vấn đề lớn.

- \* Khí thải của nhiên liệu Aqualine sạch hơn nhiều so với nhiên liệu 100% từ dầu mỏ.

- \* Tồn chứa và bảo quản dễ dàng, xử lý như nhiên liệu bình thường.

- \* Pha trộn tạo nhũ tương đơn giản: Lấy 30% nước ấm, cho vào 70% nhiên liệu, khuấy đều trong 3 phút, sau đó cho 0,25% phụ gia chống tách lớp và hỗn hợp trên, khuấy thêm 10 phút nữa sẽ thu được nhiên liệu nhũ hoá, hay còn gọi là nhiên liệu dạng nhũ tương. Có thể mô tả quá trình này ở hình 4.6.



**Hình 4.6. Mô hình pha trộn tạo nhiên liệu Aqualine**

#### 4.4.2. Phụ gia tạo nhũ

Độ ổn định của nhiên liệu nhũ hoá là yếu tố rất quan trọng. Để nhiên liệu ổn định trong thời gian dài và trong một khoảng nhiệt độ khá rộng người ta dùng các chất ổn định nhũ (chất nhũ hoá), thường là loại chất hoạt động bề mặt. Chất nhũ hoá phải đảm bảo yêu cầu là cháy ngay lập tức mà không để lại muội và không chứa S và N. Do đó chất hoạt động bề mặt chỉ chứa C, H và O, thêm nữa chúng không chứa vòng thơm trong cấu trúc phân tử. Người ta sử dụng chất hoạt động bề mặt không ion có phần đuôi là các hydrocarbon béo như alcol etoxylat, axit béo, este của hydratcacbon .....

Chất ổn định nhũ cũng có ảnh hưởng nhất định đến tính chất của nhiên liệu nhũ hoá. Bản chất hoá học của các phụ gia này sẽ làm cho các tính chất hoá lý của nhiên liệu Aqualine thay đổi. Có thể thấy qua các số liệu trong bảng 4.2.

**Bảng 4.2. Ảnh hưởng của chất ổn định nhũ đến tính chất của nhiên liệu Aqualine**

TT	Các thông số kỹ thuật	Diezel	Nhiên liệu nhũ hoá 1	Nhiên liệu nhũ hoá 2
1	Tỷ trọng	839,5	852	845
2	Chỉ số xetan	52,6	45,5	45,9
3	Độ nhớt, cSt	2,973	3,16	3,05
4	Nhiệt trị, MJ/kg	42,89	39,51	40,69
5	Hàm lượng S, ppm	410	345	321
6	Hàm lượng các nguyên tố khác, % TT:			
a	C	85,24	72,67	73,56
b	H	13,652	11,86	11,97
c	N	0,063	0,050	0,054
d	O		12,689	13,782
e	Vòng thơm	29,73	26,03	26,38
f	Đa vòng	0,51	0,45	0,48
7	Nhiệt độ ngọn lửa, K	2730,6	2704,6	2714,8

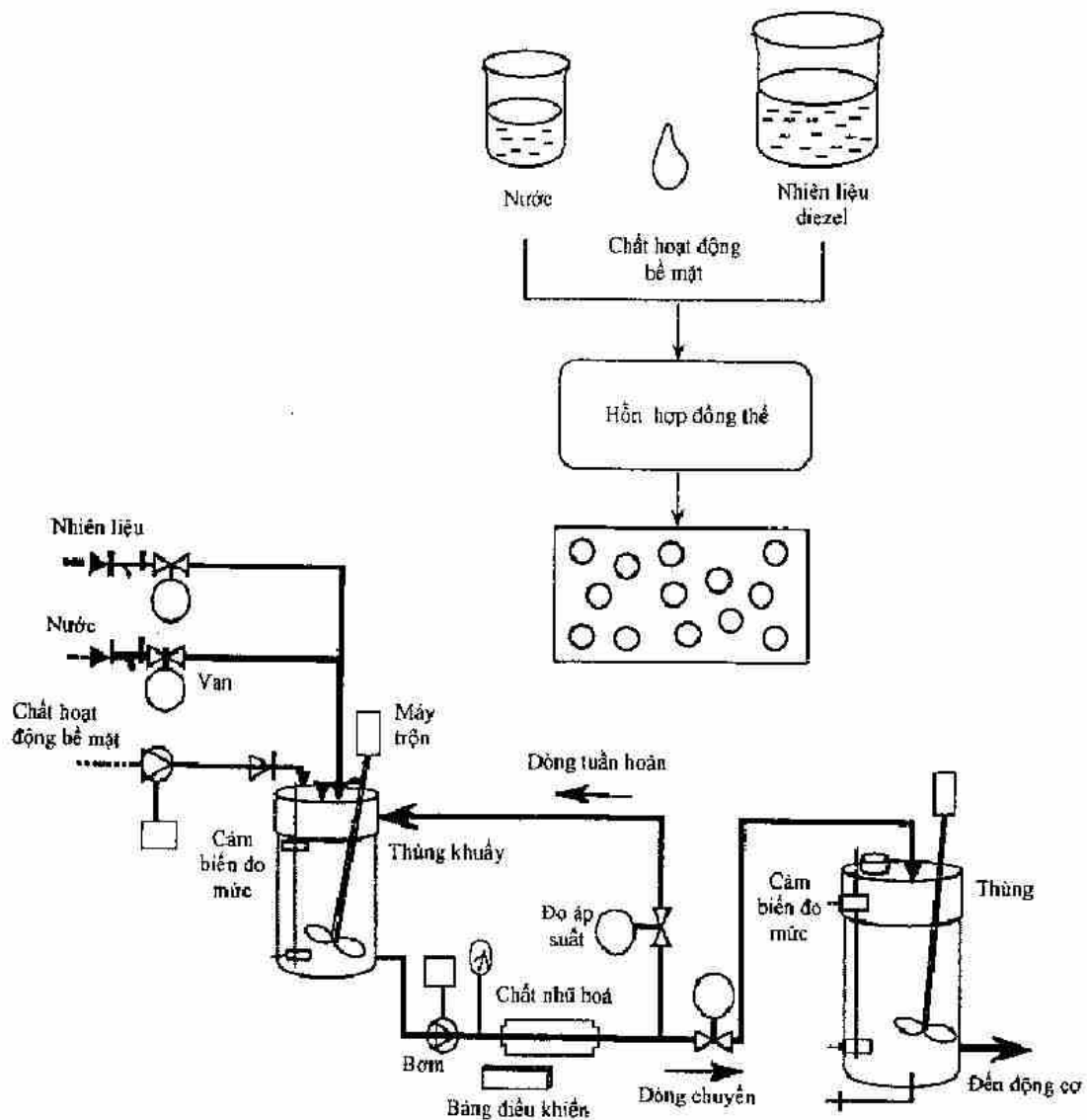
*Ghi chú:*

\* Nhiên liệu nhũ hoá 1: Diesel chứa 15% nước được ổn định bằng chất hoạt động bề mặt sorbitan monooleat.

\* Nhiên liệu nhũ hoá 2: Diesel chứa 15% nước được ổn định bằng chất hoạt động bề mặt 1,2-etan bis-dimetyl alkyl ( $C_nH_{2n+1}$ ) amoni bromit,  $n = 10$ .

Từ bảng 4.2 cho thấy, cùng một loại nhiên liệu nhũ hoá, các chất ổn định nhũ khác nhau cũng có ảnh hưởng đến các thông số hoá lý và kỹ thuật của nhiên liệu.

#### 4.4.3. Công nghệ pha trộn nhiên liệu Aqualine



**Hình 4.7. Mô tả quá trình pha trộn nhiên liệu Aqualine**

Quy trình công nghệ tổng hợp nhiên liệu bao gồm các công đoạn tự động hoá sau:

1. Cho vào thùng khuấy các thành phần sau: nhiên liệu, nước, chất hoạt động bề mặt, để khuấy trộn sơ bộ.

2. Quá trình nhũ hoá bắt đầu khi ta cho hỗn hợp sau khuấy trộn đi qua thiết bị nhũ hoá và cho hồi lưu về thùng khuấy bằng bơm tuần hoàn. Sau khi lặp lại quá trình này một vài lần, quá trình nhũ hoá hoàn tất.

3. Sau khi chất lỏng được nhũ hoá, nó được chuyển đến thùng chứa.

#### **4.5. BẢN CHẤT CHÁY CỦA NHIÊN LIỆU AQUALINE**

Có thể nói quá trình cháy của nhiên liệu Aqualine trong động cơ là quá trình cháy tối ưu, có hiệu quả cháy cao nhất và sự phát khí thải độc hại ít nhất. Có thể diễn giải quá trình cháy của nhiên liệu dầu khoáng và nhiên liệu Aqualine như sau (hình 4.8):

\* Quá trình cháy của dầu:

Trước khi cháy, giọt dầu được phân chia thành các tiểu phần nhỏ có kích thước  $30 \div 100 \mu\text{m}$ . Sự cháy bắt đầu từ bề mặt của giọt dầu, ngọn lửa tăng dần làm cho giọt dầu cháy đến phần bên trong, nhưng không bao giờ cháy hết hoàn toàn mà để lại cặn.

\* Quá trình cháy của nhiên liệu Aqualine:

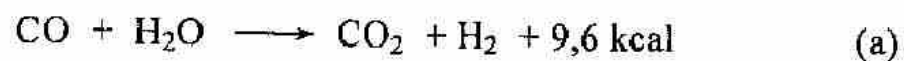
Sự cháy bắt đầu từ bên ngoài giọt dầu. Trong suốt quá trình cháy của nhũ tương nước trong dầu, quá trình phun sơ cấp đã phân chia nhiên liệu nhũ hoá thành các hạt nhiên liệu nhỏ, các hạt nước phân tán trong các hạt nhiên liệu nằm riêng rẽ bị tăng nhiệt đột ngột, lượng nước này ngay lập tức bị bốc hơi, một lượng lớn các hạt nước bị chuyển thành hơi. Tiếp theo của quá trình hoá hơi là sự giãn nở đột ngột của dầu xung quanh các hạt nhiên liệu, lượng dầu này sau đó bị phân rã thành vô số các hạt dầu nhỏ hơn nữa gọi là quá trình nguyên tử hoá thứ cấp. Quá trình này làm tăng sự tiếp xúc với không khí và nhiên liệu cháy ngay tức thì. Trong khi cháy để quá trình nguyên tử hoá thứ cấp đạt hiệu quả cao, cần thiết phải điều chỉnh độ đồng đều về kích thước của các vi hạt. Muốn tạo các hạt dầu có kích thước nhỏ hơn nữa (1  $\mu\text{m}$  hoặc nhỏ hơn), tương ứng với diện tích bề mặt lớn, cần cung cấp một năng lượng cần thiết để quá trình nguyên

từ hoá thứ cấp xảy ra. Diện tích bề mặt càng lớn thì thời gian để đốt cháy C càng giảm. Kết quả sẽ làm chiều dài của ngọn lửa bị ngắn lại. Do đó làm giảm khả năng của ngọn lửa đập vào thành của động cơ. Trên hết quá trình ngắn lại chiều dài của ngọn lửa ngăn cản quá trình tạo cặn trong động cơ. Đây là quá trình tự làm sạch trong buồng đốt động cơ. Lợi thế nữa của quá trình nguyên tử hoá thứ cấp nhiên liệu nhũ hoá là giảm lượng không khí đưa vào để tạo sự cháy trong động cơ, do sự phối trộn hoàn toàn của các hạt dầu và không khí đốt cháy. Trái lại sự có mặt của nước gây khó khăn cho việc kích nổ động cơ do hơi nước hấp thụ một phần nhiệt.

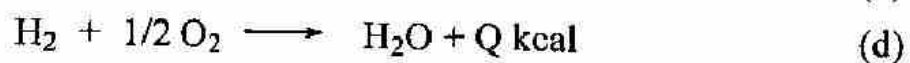
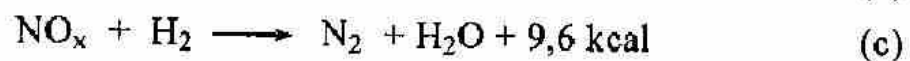
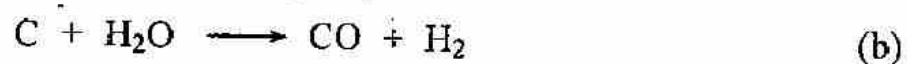
Quá trình cháy tạo ra hỗn hợp gọi là khí nước. Thành phần khí nước như sau:

H <sub>2</sub> :	44 ÷ 52%	CO:	30 ÷ 42%
CO <sub>2</sub> :	2 ÷ 8%	CH <sub>4</sub> :	0,5 ÷ 1%
N <sub>2</sub> :	2 ÷ 6%.		

Nước và hơi trong hỗn hợp làm cho phản ứng hoá học diễn ra được thay đổi. Nước hoá hơi và thoát ra tác dụng với CO, C bị biến thành khí hydro như phản ứng (a):



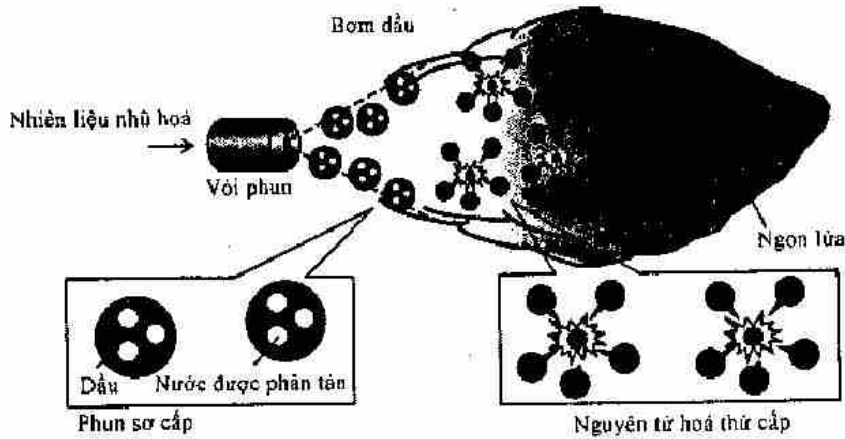
Sau đó xảy ra quá trình cháy tiếp:



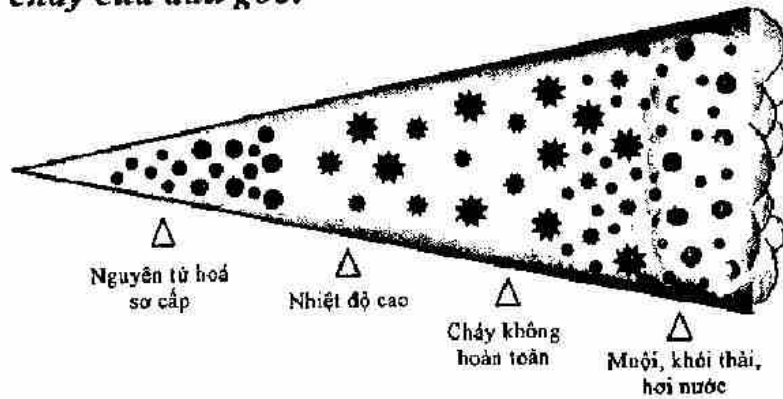
Và cứ như vậy, hàm lượng CO và NO<sub>x</sub> giảm đáng kể. Sẽ hầu như không có muội cacbon tạo thành. Nhiệt cháy tổng của quá trình hầu như giảm không đáng kể do phản ứng (d) có nhiệt trị rất cao để bù lại.

Nhiệt lượng tỏa ra khi cháy H<sub>2</sub> có thể đến 34.000 kcal/kg, gấp khoảng ba lần so với nhiệt trị của xăng hay dầu hỏa. Với sự cộng hưởng này, tổng nhiệt cháy của nhiên liệu nhũ hoá sẽ không thấp hơn nhiên liệu khoáng bình thường.

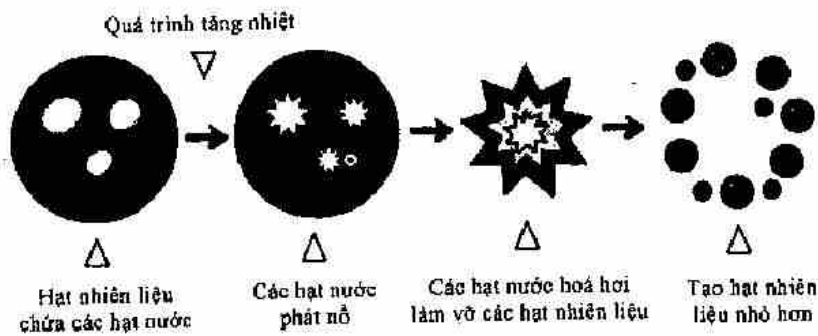
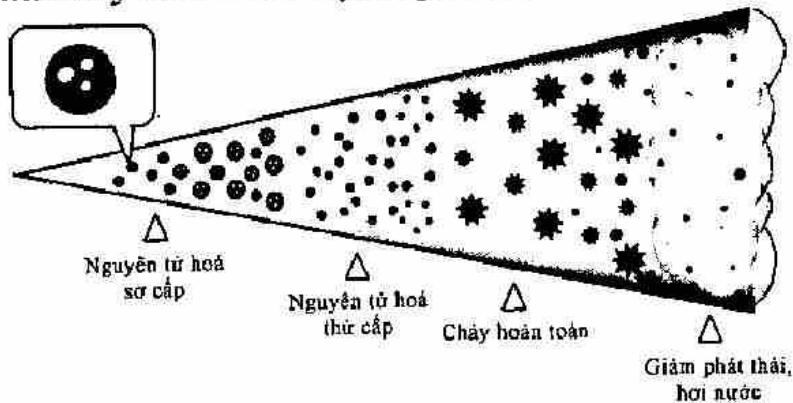
Có thể mô tả nguyên lý cháy của dầu khoáng và nhiên liệu Aqualine như trên hình 4.9.



**Quá trình cháy của dầu gốc:**



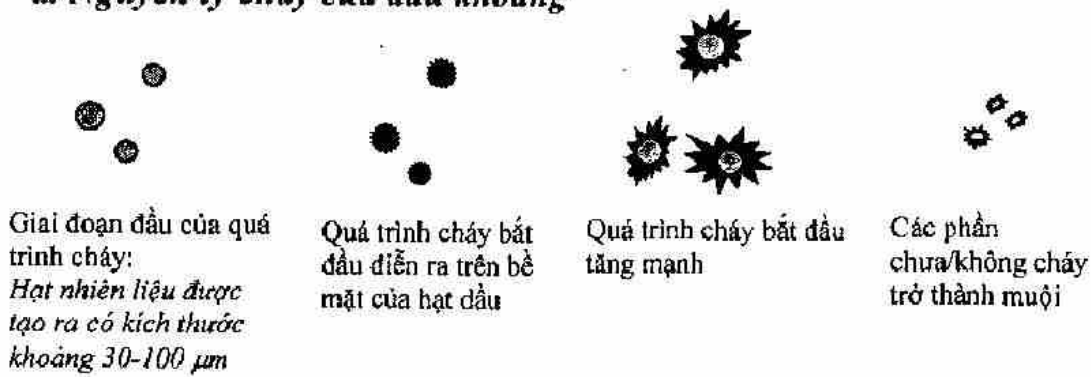
**Quá trình cháy của nhiên liệu Aqualine:**



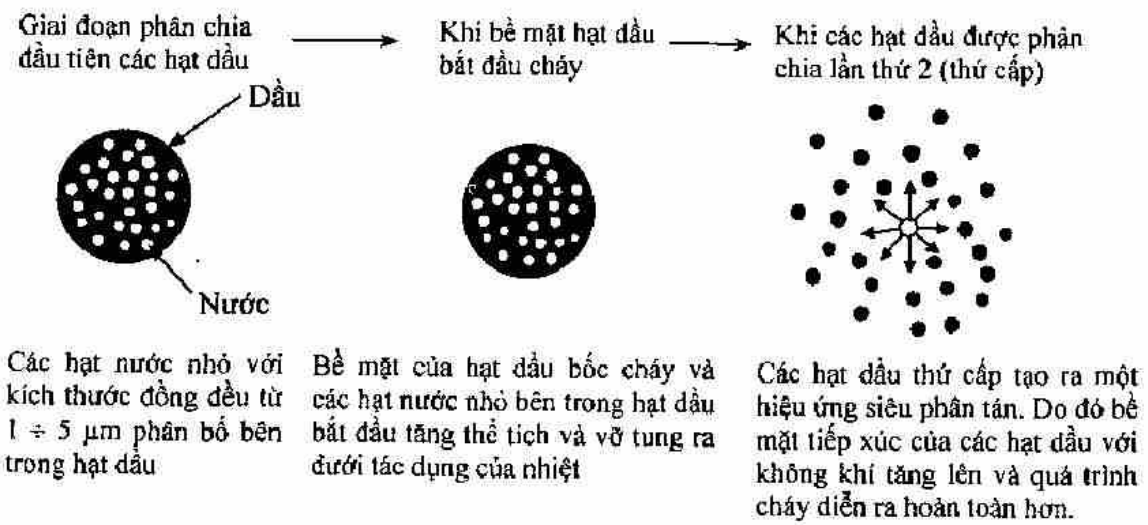
**Hình 4.8. Mô hình ngọn lửa khi cháy của nhiên liệu Aqualine**



**a. Nguyên lý cháy của dầu khoáng**



**b. Nguyên lý cháy của nhiên liệu Aqualine**



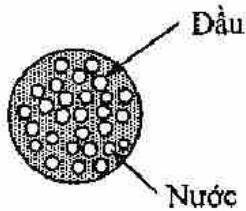
**Hình 4.9. Nguyên lý cháy của nhiên liệu Aqualine**

Như vậy vai trò của nước trong nhiên liệu là xúc tiến cho quá trình cháy xảy ra hoàn toàn. Phản ứng (a) ở phần trên chứng tỏ điều này. Sự chuyển hoá CO thành CO<sub>2</sub> bằng hơi nước cũng làm tăng nhiệt năng của quá trình do phản ứng này cũng toả nhiệt.

Các tác giả Nhật Bản đã đưa ra ưu việt của quá trình cháy nhiên liệu Aqualine như mô tả trên hình 4.10.

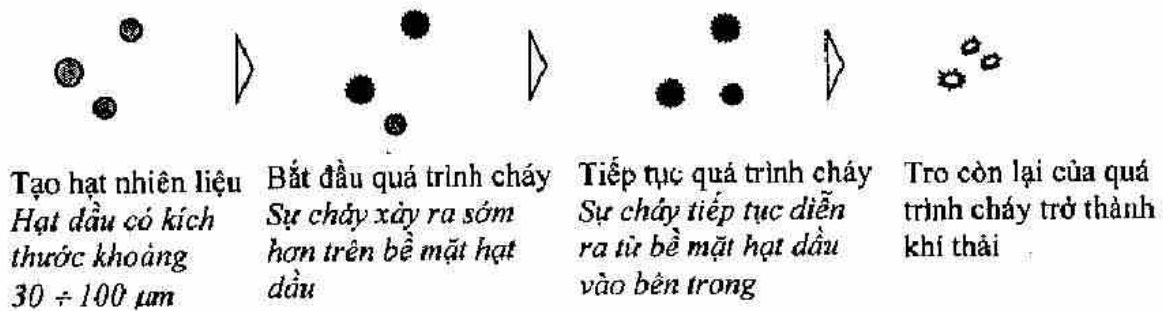
Như giải thích ở trên, sự vỡ vụn cực nhỏ của hạt nước xảy ra làm phân chia các hạt nhiên liệu lần nữa thành các hạt có kích thước siêu nhỏ (từ 1 ÷ 3  $\mu\text{m}$ ), do đó làm tăng diện tích tiếp xúc giữa hạt nhiên liệu và không khí; quá trình cháy xảy ra nhanh hơn và hoàn toàn hơn, vì vậy giảm được hàm lượng cacbon chưa cháy hết.

**c. Đặc trưng vật lý của nhiên liệu Aqualine**

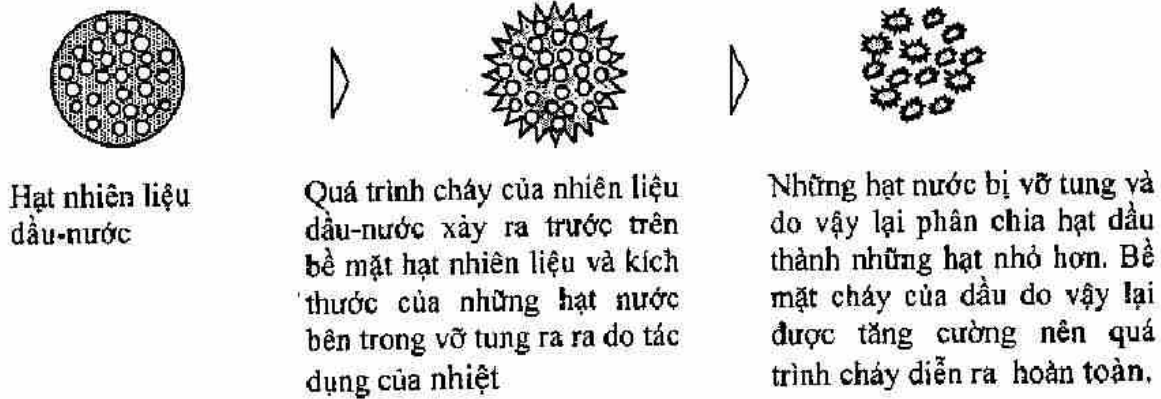


Những hạt nước đều nhau phân bố khắp nơi trong hạt dầu

**d. Quá trình cháy của nhiên liệu khoáng thông thường**



**e. Quá trình cháy của nhiên liệu Aqualine**



**Hình 4.10. Mô phỏng tính ưu việt quá trình cháy của nhiên liệu Aqualine**

Tuy nhiên do chỉ có một lượng nhỏ không khí dư và hiệu quả của quá trình biến đổi năng lượng được tăng lên do tỷ lệ của không khí lại làm giảm khả năng cháy.  $\text{NO}_x$  giảm đi và hoàn toàn có thể kiểm soát được với nhiên liệu Aqualine bởi vì ngọn lửa cháy đồng đều hơn do nước phân bố các giọt dầu rất đồng đều; do đó số lượng những khoảng không có nhiệt độ cao giảm, dẫn đến tạo  $\text{NO}_x$  ít hơn.

Tỷ lệ nhiên liệu/ không khí khi sử dụng nhiên liệu Aqualine giảm hơn từ 1,3 đến 1,1 lần so với nhiên liệu dầu khoáng do nhiên liệu Aqualine chứa một lượng đáng kể oxy từ nước; do vậy nhiên liệu Aqualine sử dụng tiết kiệm hơn do hiệu suất nhiệt tăng 1% khi tỷ lệ nhiên liệu và không khí giảm.

Do trong quá trình cháy có nhiều hơi nước, dẫn đến nhiệt độ tại thành buồng đốt giảm, bề mặt trơn láng hơn nên hạn chế tạo muội; có thể cho rằng đây là quá trình tự làm sạch buồng đốt trong động cơ. Với cơ chế như vậy, có thể không cần pha chế một số phụ gia cho nhiên liệu, chẳng hạn như phụ gia chống tạo cặn trong buồng đốt, phụ gia tẩy rửa.

#### 4.6. ĐẶC TÍNH THÂN THIỆN MÔI TRƯỜNG CỦA NHIÊN LIỆU AQUALINE

##### 4.6.1. Đặc điểm chung

Như ở trên đã đưa, nhiên liệu Aqualine được pha chế từ 30% nước và 70% dầu khoáng. Pha trộn nước vào có ý nghĩa đưa thêm một lượng khá lớn oxy vào hỗn hợp cháy, nên nhiên liệu loại này có tính chất cháy hoàn toàn, lượng khí thải độc hại giảm mạnh. Có thể thấy điều này qua các số liệu trong bảng 4.3.

**Bảng 4.3. Đặc điểm hoá lý và tính chất khí thải của nhiên liệu Aqualine**

Đặc điểm hoá lý và tính chất khí thải	Dầu khoáng	Nhiên liệu Aqualine	
		80% dầu khoáng 20% nước	70% dầu khoáng 30% nước
Lưu lượng nhiên liệu	9,78 kg/h	9 kg/h	9 kg/h
Thời gian đo	17:29 ÷ 17:39	16:05 ÷ 16:16	15:29 ÷ 15:39
Nhiệt độ ngọn lửa, °C	1080 (max) 314 (min)	1090 (max) 362 (min)	1085 (max) 357 (min)
Hàm lượng khí thải			
NO	43 ppm	33 ppm	15 ppm
NO <sub>2</sub>	13 ppm	9 ppm	3 ppm
SO <sub>2</sub>	110 ppm	73 ppm	58 ppm
O <sub>2</sub>	9,70 %	14,70 %	14,90 %
N <sub>2</sub>	79,30 %	80,30 %	80,50 %
CO <sub>2</sub>	8,50 %	4,90 %	3,40 %
Khí khác	2,5 %	0,10 %	0,08 %

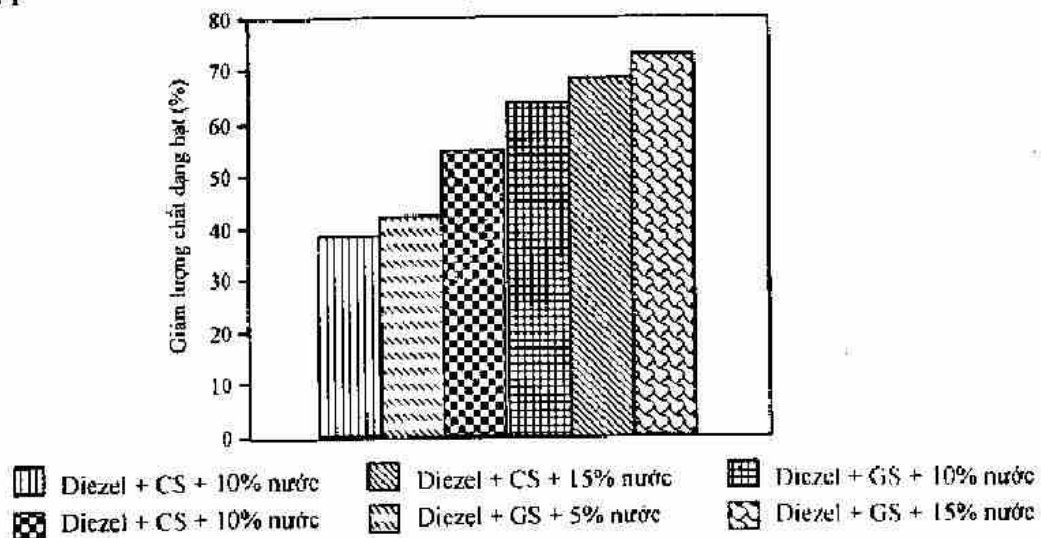
Số liệu ở bảng trên cho thấy, các khí thải độc hại như  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ ... giảm mạnh, trong khi đó nhiệt độ ngọn lửa không những không giảm mà lại có xu hướng tăng. Lưu lượng nhiên liệu giảm, tiết kiệm được năng lượng. Tất cả các điều trên dẫn đến hiệu quả kinh tế và môi trường đều cao.

#### 4.6.2. Tính chất khói thải khi đốt cháy nhiên liệu Aqualine

Khi sử dụng nhiên liệu Aqualine, mọi khí thải độc hại đều giảm thiểu, nhất là hạt thải rắn (muội cacbon),  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ .

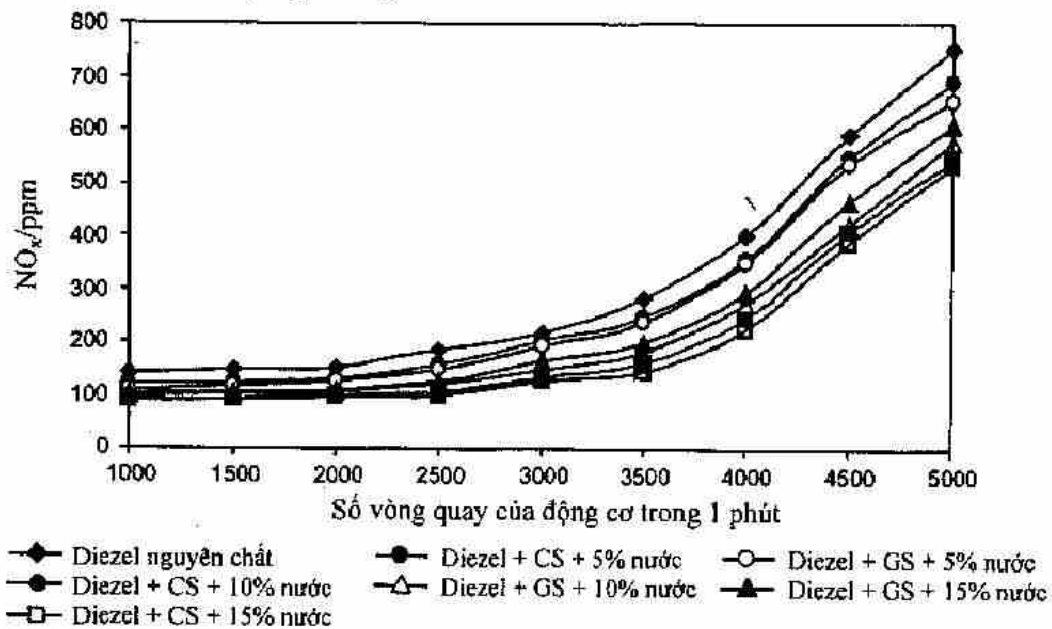
##### 4.6.2.1. Giảm lượng chất rắn dạng hạt

Dựa vào các số liệu thu được thấy rằng, lượng chất thải dạng hạt ít nhất với nhiên liệu chứa 15% nước với chất nhũ hoá GS, tiếp theo đó là nhiên liệu nhũ hoá chứa 15% nước với chất hoạt động bề mặt CS. Với diesel nguyên chất tạo ra 0,033 g/h chất dạng hạt trong khi các nhiên liệu nhũ hoá chứa 5%, 10%, 15% nước với chất nhũ hoá CS và GS lần lượt là 0,0204; 0,0190; 0,015; 0,012 và 0,0105; 0,0095 g/h. Ta thấy lượng chất dạng hạt giảm theo sự tăng của hàm lượng nước chứa trong nhiên liệu nhũ hoá. Bản chất hạt rắn là cacbon (C) tạo ra do phản ứng phân huỷ  $\text{C}_x\text{H}_y$ . Nhiệt độ cao, sự thiếu hụt oxy trong hỗn hợp cháy chính là nguyên nhân dẫn đến hàm lượng này cao. Có thể cho rằng, nhiên liệu 15% nước với chất nhũ hoá GS có sự phân tán đồng đều  $\text{H}_2\text{O}$ , do vậy nồng độ oxy trong hỗn hợp đó là tối ưu dẫn đến sự cháy triệt để hơn, hạt rắn giảm tối thiểu.



**Hình 4.11. Đồ thị biểu diễn sự giảm lượng chất dạng hạt khi sử dụng nhiên liệu nhũ hoá /Sử dụng chất hoạt động bề mặt CS (conventional surfactant) và GS (gemini surfactant)/**

#### 4.6.2.2. Giảm lượng $NO_x$



Hình 4.12. Đồ thị so sánh lượng  $NO_x$  từ các nhiên liệu khác nhau

So sánh nồng độ phát thải  $NO_x$  từ khí thải động cơ khi dùng diezel gốc và nhiên liệu nhũ hoá được chỉ ra ở đồ thị trên. Nồng độ  $NO_x$  tăng theo tốc độ của động cơ là do nguyên tố N chuyển thành NO dưới điều kiện nhiệt độ khí cao và cũng dễ dàng kết hợp với  $O_2$  tạo  $NO_2$ . Quá trình cháy của nhiên liệu nhũ hoá chứa phụ gia CS và GS đều giảm một lượng đáng kể lượng  $NO_x$  so với diezel khoáng. Nguyên nhân là do sự phân tán tốt của các hạt nước trong nhũ gây hiện tượng được gọi là sự tản nhiệt. Khi hiện tượng tản nhiệt xảy ra, kết quả thu được là pha nước sẽ hấp thụ một lượng nhiệt do nhũ tạo ra khi đốt cháy, do đó làm giảm nhiệt độ cháy của khí bên trong buồng đốt dẫn tới hạn chế tạo ra khí  $NO_x$  (khi nhiệt độ càng thấp, sự tạo ra  $NO_x$  càng giảm).

#### 4.6.2.3. Giảm lượng CO

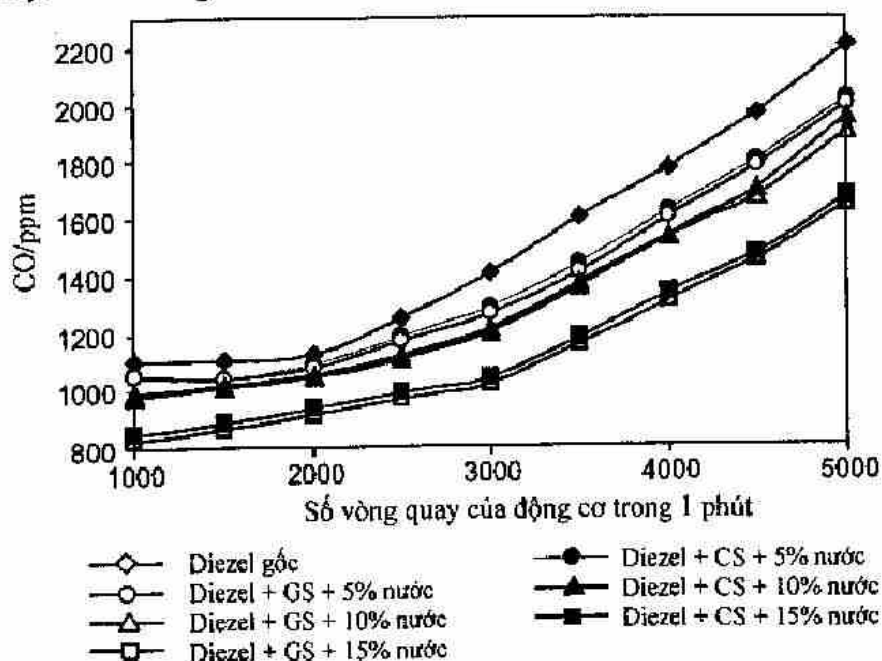
So sánh lượng CO phát thải trong khí thải của động cơ sử dụng nhiên liệu diezel gốc và nhiên liệu nhũ hoá được chỉ ra ở đồ thị trên. Rõ ràng khi tốc độ quay của động cơ tăng thì nồng độ CO tăng theo. Diezel khoáng cho hàm lượng CO là cao nhất. Khi đốt cháy nhiên liệu nhũ hoá tạo ít CO hơn so với diezel gốc. Nhiên liệu nhũ hoá chứa 15% nước chứa CS và GS tạo CO ít nhất,  $850 \div 1670$ ,  $830 \div 1645$  ppm trong khi  $1105 \div 2203$ ,

1053 ÷ 2021, 1049 ÷ 2000, 995 ÷ 1956 và 980 ÷ 1900 ppm tương ứng với diesel gốc, nhiên liệu nhũ hoá chứa 5%, 10% nước với CS và GS. Bởi vì quá trình cháy của nhiên liệu nhũ hoá nước trong dầu tạo các vi hạt, dẫn tới sự tăng cao phần trăm phối trộn của hỗn hợp phản ứng. Nó cũng chỉ ra rằng khả năng cháy phụ thuộc vào sự phân tán và sự đồng nhất hoá các hạt nước vào diesel. Chính vì vậy quá trình tạo nhũ và sự ổn định hạt nhũ tốt sẽ tạo điều kiện cho quá trình cháy tốt hơn. Việc giảm lượng không khí đưa vào sẽ hạn chế sự chuyển nhiên liệu chưa cháy hết thành CO và chuyển S thành SO<sub>2</sub> và SO<sub>3</sub>.

Có thể ví dụ về đặc tính thân thiện môi trường của dòng sản phẩm Diesel Oil Emulsions (DOE) của công ty Alternative Petroleum Technology (APT)

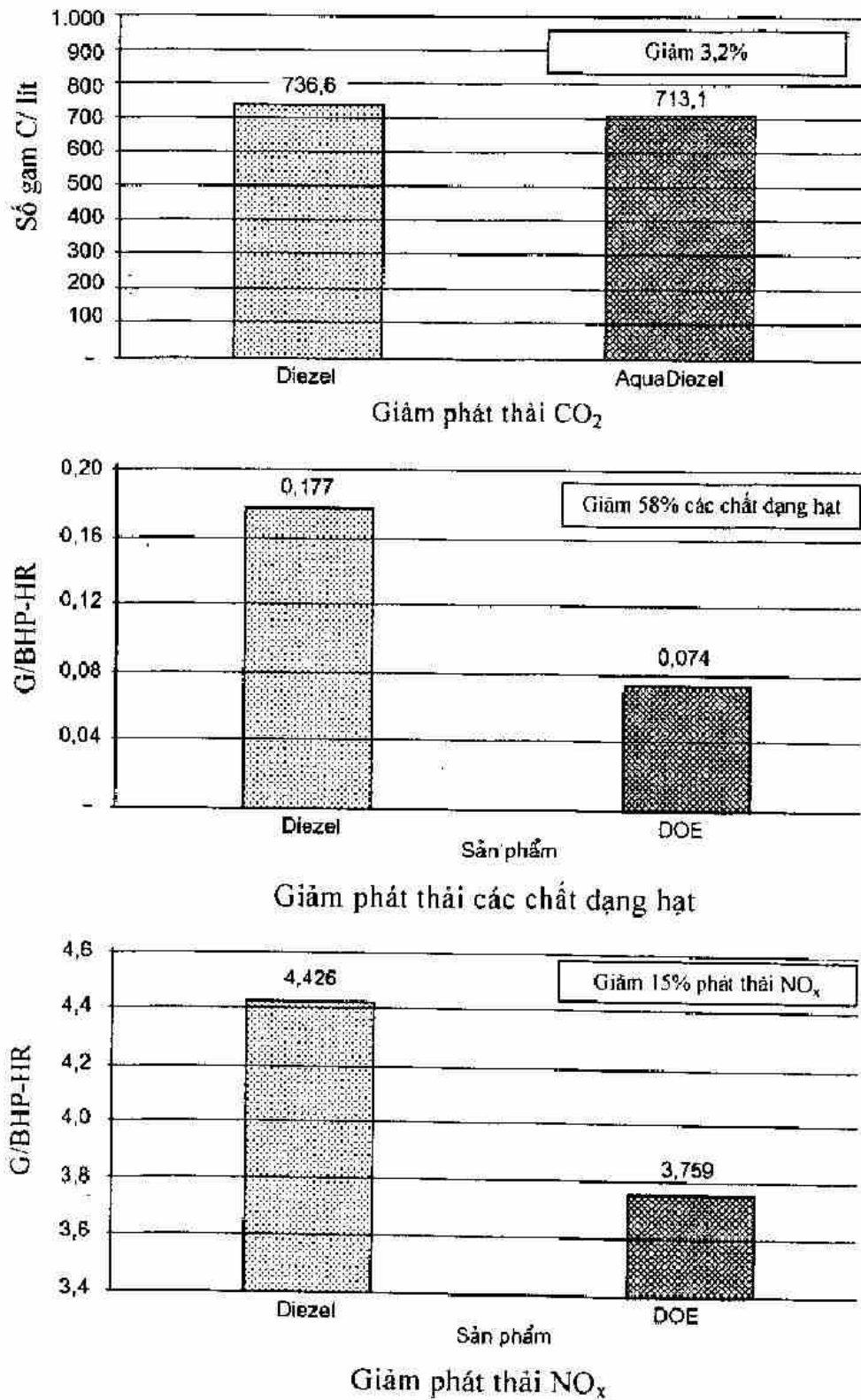
Phụ thuộc vào loại động cơ, tuổi thọ, quá trình bảo dưỡng, chu trình làm việc, cách vận hành và hàm lượng nước của DOE so với diesel, các quá trình kiểm nghiệm đã chứng minh được sản phẩm đã giảm được:

- NO<sub>x</sub> giảm từ 10% ÷ 30%;
- CO giảm từ 10% ÷ 60%;
- CO<sub>2</sub> giảm từ 2% ÷ 4%;
- Hạt rắn thải giảm đến 60%.



Hình 4.13. Đồ thị so sánh lượng CO từ các nhiên liệu khác nhau

Trên hình 4.14 là biểu đồ so sánh sự phát khí thải CO<sub>2</sub>, hạt thải rắn, NO<sub>x</sub>.



**Hình 4.14. Biểu đồ so sánh sự phát khí thải CO<sub>2</sub>, hạt thải rắn, NO<sub>x</sub>**

#### 4.7. CÁC CHỈ TIÊU KỸ THUẬT CỦA NHIÊN LIỆU AQUALINE

Không nhiều các nước đưa ra tiêu chuẩn cho nhiên liệu Aqualine. Tiêu chuẩn kỹ thuật do Philippin quy định như sau:

**Bảng 4.4 . Tiêu chuẩn kỹ thuật của nhiên liệu Aqualine**

TT	Các đặc tính	Giới hạn	Phương pháp thử
1	Tro, % KL, max	0,2	PNS ASTM D 482
2	Cacbon conradson, %KL, max	18	PNS ASTM D 189
3	Giá trị nhiệt Grross, kcal/kg	Report	PNS ASTM D 240
4	Điểm cháy, °C, max (pour poin)	27	PNS ASTM D 97
5	Cặn cát, %KL, max	27	PNS ASTM D 473
6	Hàm lượng lưu huỳnh, %KL	Report	PNS ASTM D 1552
7	Độ nhớt ở 50 °C, mm <sup>2</sup> /S	Report	PNS ASTM D 445
8	Hàm lượng nước, %TT	10 ÷ 30	PNS ASTM D 95 PNS ASTM D 1364 PNS ISO 3733 PNS ASTM D 4006

ASTM - American Society for Testing and Materials

PNS - Philippine National Standard

Nếu so sánh với chỉ tiêu chất lượng của nhiên liệu diesel thì thấy rằng, các chỉ tiêu này tương tự như của diesel, có nghĩa là khi pha thêm nước để nhũ hoá, vẫn phải đảm bảo các tính chất làm nhiên liệu động cơ, trong khi đó các tính chất có lợi lại được cải thiện, như hàm lượng lưu huỳnh, cặn cacbon, cặn cát, độ tro.

#### 4.8. BẢO QUẢN VÀ TỒN CHỨA NHIÊN LIỆU AQUALINE

Nhiên liệu Aqualine do chứa nước nên không thể bảo quản được lâu dài như diesel gốc. Thời gian bảo quản phụ thuộc vào chất lượng phụ gia và môi trường tồn chứa. Chẳng hạn, đối với các nước có khí hậu nóng ẩm nhiệt đới như nước ta thì quá trình bảo quản rất khó khăn. Ở các nước có độ ẩm thấp như Châu Âu, sẽ dễ dàng bảo quản hơn. Theo số liệu nghiên cứu của các công ty sản xuất nhiên liệu Aqualine, có thể tồn chứa bảo



quản được 3 năm kể từ khi pha trộn. Do công nghệ pha trộn dễ dàng, nên không cần thiết phải tồn chứa quá lâu. Thời gian 3 năm là hợp lý và đủ dài để bảo quản loại nhiên liệu này.

#### 4.9. HIỆU QUẢ KINH TẾ VÀ MÔI TRƯỜNG KHI SỬ DỤNG NHIÊN LIỆU AQUALINE

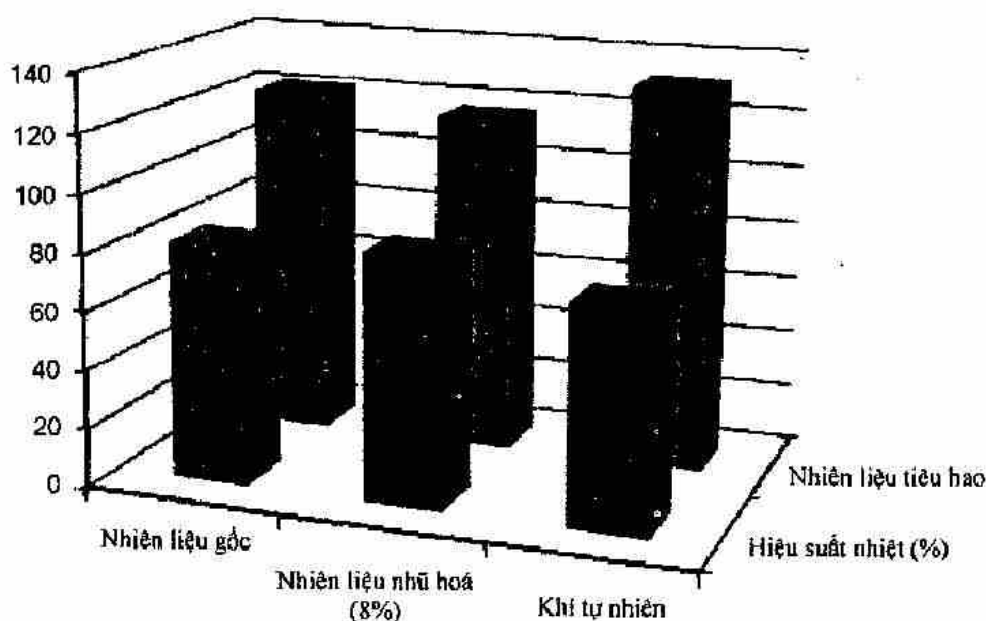
Giá nhiên liệu giảm từ 20 ÷ 30% so với nhiên liệu ban đầu, tức 100% dầu khoáng. Bởi vì khi lượng nước trong nhũ tăng, thì một lượng lớn diesel được thay thế bởi một lượng nước tương đương, do đó làm giảm đáng kể lượng diesel trong nhũ.

Giảm thiểu phát thải  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ , các chất dạng hạt, hydrocacbon bay hơi... gây ô nhiễm môi trường và sức khoẻ con người.

Tồn chứa và bảo quản dễ dàng, chúng không bị tách thành lớp và có thể lưu giữ đến ba năm hoặc hơn. Xử lý các tạp chất như nhiên liệu bình thường.

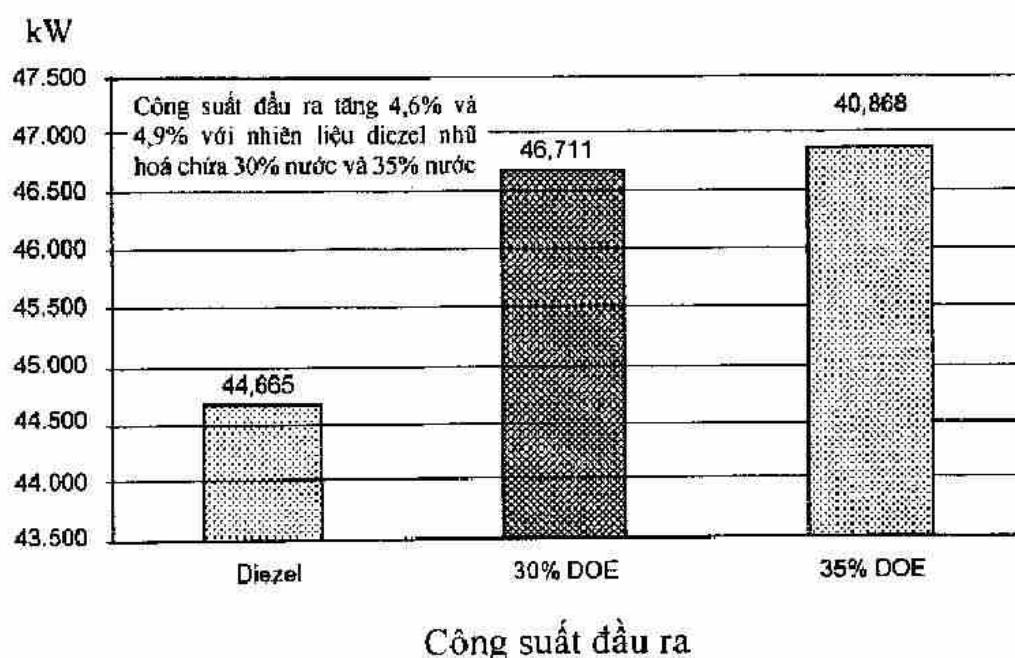
Một điểm nữa mang lại hiệu quả cao, đó là có thể sử dụng luôn nhiên liệu nhũ hoá đến 30% nước mà không cần thay đổi cơ cấu động cơ.

Sự tiêu hao nhiên liệu và công suất đầu ra được so sánh trong các số liệu ở hình 4.15 và 4.16.



Hình 4.15. Biểu đồ so sánh lượng nhiên liệu tiêu hao và hiệu suất nhiệt

Số liệu cho thấy, rõ ràng là khi sử dụng nhiên liệu Aqualine, hiệu suất nhiệt cao hơn diesel gốc và khí thiên nhiên. Sự tiêu hao nhiên liệu đối với khí thiên nhiên là cao nhất (hình 4.16). Công suất đầu ra của động cơ khi sử dụng nhiên liệu Aqualine 35% (DOE) cao hơn nhiều so với diesel gốc (hình 4.16), điều này lại một lần nữa minh chứng cho tính ưu việt của nhiên liệu Aqualine.



**Hình 4.16. Biểu đồ so sánh công suất đầu ra khi sử dụng nhiên liệu diesel nhũ hoá chứa 30% nước và 35% nước**

# NHIÊN LIỆU SINH HỌC BIODIEZEL VÀ BIOKEROSEN

### 5.1. GIỚI THIỆU CHUNG

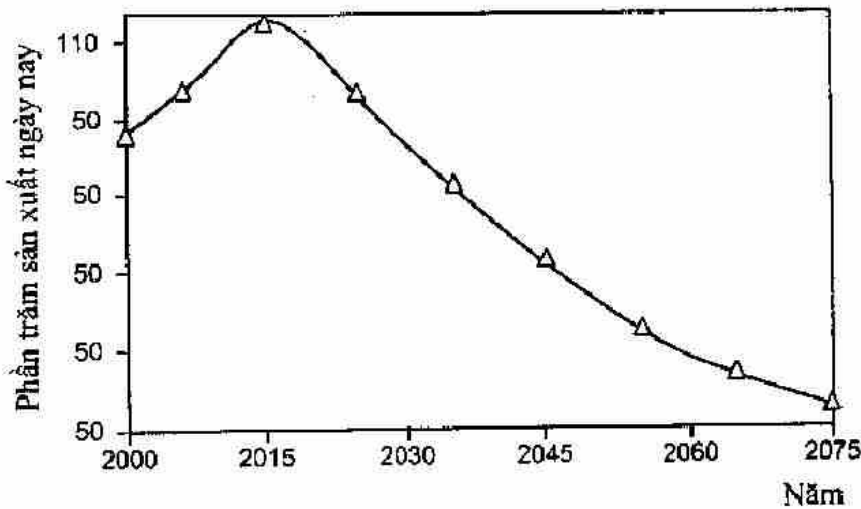
Nhiên liệu dầu khoáng là năng lượng chủ yếu trong thời đại hiện nay. Trong các sản phẩm nhiên liệu gọi là “Sản phẩm trắng” thì nhiên liệu diesel đóng vai trò quan trọng trong nền kinh tế công nghiệp của các quốc gia, ví dụ Ấn Độ có nhu cầu diesel gấp sáu lần so với xăng, lượng diesel tiêu thụ ở Ấn Độ là 28,3 triệu tấn trong giai đoạn 1994-1995; 40,34 triệu tấn trong giai đoạn 2000-2001, chiếm 43% tổng lượng tiêu thụ các sản phẩm dầu mỏ.

Diesel được sản xuất chủ yếu bằng phương pháp chưng cất dầu thô hoặc là sản phẩm của quá trình chế biến dầu mỏ. Dầu mỏ có mặt ở khắp nơi trên trái đất, trong đó Trung Đông là vựa dầu mỏ chủ yếu của thế giới, chiếm khoảng 63% trữ lượng dầu toàn cầu, hình vẽ 5.1 chỉ ra diễn biến của việc khai thác dầu. Theo số liệu của thế giới, đỉnh điểm của sự khai thác có thể sẽ xuất hiện giữa 2015 và 2030, sau đó sản lượng dầu mỏ sẽ giảm và bắt đầu thời kỳ suy thoái trong khai thác.

Như vậy, sau khoảng thời gian 50 + 60 năm nữa, lượng dầu mỏ thu được sẽ giảm cực mạnh và chỉ đáp ứng 1/3 so với yêu cầu về giao thông và công nghiệp.

Hơn nữa, khí thải của động cơ trong giao thông và công nghiệp sử dụng dầu khoáng hàng ngày đang làm ô nhiễm bầu khí quyển dẫn đến huỷ hoại môi trường. Ở nước ta ngày nay ô nhiễm môi trường đang làm đau đầu các ban, ngành liên quan. Ô nhiễm không khí là một trong những dạng ô nhiễm môi trường được quan tâm nhiều nhất. Ô nhiễm không khí chủ yếu là do khói thải từ các nhà máy, các khu công nghiệp và từ các phương tiện giao thông. Hơn thế nữa, các phương tiện giao thông ngày

càng gia tăng thì nguy cơ thải ra môi trường các chất độc hại cũng tăng theo. Vấn đề đặt ra là làm thế nào để lượng khí thải gây ô nhiễm môi trường ở mức thấp nhất có thể.



**Hình 5.1. Diễn biến sản lượng dầu toàn cầu dựa trên sản lượng khai thác hiện nay**

Đứng trước tình hình đó, cần phải có giải pháp thay thế nhiên liệu dầu khoáng bằng loại năng lượng khác. Các nhiên liệu có thể thay thế nhiên liệu khoáng và có các tính năng tương đương để chạy động cơ chính là nhiên liệu sinh học. Có nhiều dạng nhiên liệu sinh học, nhưng chủ yếu là: Biodiesel, xăng etanol, biomass. Người ta phân chia ra thành ba thế hệ nhiên liệu sinh học, phụ thuộc vào ba dạng nguyên liệu ban đầu

**\* Nhiên liệu sinh học thế hệ thứ nhất**

Đây là nguồn nhiên liệu sinh học được sản xuất từ nguồn nguyên liệu liên quan đến lương thực, thực phẩm như đường (mía, củ cải đường, trái cây); tinh bột (ngô, khoai, sắn); dầu thực vật (dầu đậu tương, dầu hạt cải, dầu dừa, dầu lạc...); mỡ động vật (mỡ cá, mỡ lợn, mỡ bò...). Đây là thế hệ nhiên liệu sinh học phát triển sớm nhất và đã hoàn thiện công nghệ sản xuất, tuy nhiên nhược điểm của nhiên liệu thế hệ này là ảnh hưởng tới an ninh lương thực do sử dụng nguyên liệu ăn được phục vụ cho cuộc sống của con người. Ngày nay nhiều nước trên thế giới, nhất là Châu Phi

đang lên tiếng phản đối việc sản xuất ra nhiên liệu sinh học loại thế hệ này và cho rằng nó là một trong các nguyên nhân dẫn đến nghèo đói của các nước chậm phát triển.

**\* *Nhiên liệu sinh học thế hệ thứ hai***

Là nhiên liệu sinh học được sản xuất chủ yếu là các phụ phẩm và phế thải trong sản xuất và sinh hoạt như: Rơm rạ, trấu, bã mía, thân cây ngô, mùn cưa, vỏ bào, rác thải hữu cơ, dầu ăn thải, mỡ thải, dầu hạt cao su, dầu hạt bông... Ưu điểm chủ yếu của loại này là sử dụng nguồn sinh khối không ảnh hưởng đến lương thực, thực phẩm của con người. Ngoài việc chuyển hoá các phụ phẩm này thành nhiên liệu sinh học, quá trình này còn góp phần giảm thiểu ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên cũng có nhược điểm không nhỏ là nguồn nguyên liệu ít, khó đáp ứng cho sản xuất và thiếu tính chất chủ động và tiêu hao nhiều năng lượng cho quá trình chế biến.

**\* *Nhiên liệu sinh học thế hệ thứ ba***

Bao gồm các loại thực vật như tảo biển, cây jatropha (cọ rào), cây switchgrass (cỏ switch), cây halophyte,... Đây là các loại thực vật không dùng làm thực phẩm, không làm thức ăn cho gia súc. Chúng lại dễ trồng, có thể trồng tại các nơi đất xấu, đầm lầy, đồi núi, tóm lại có thể phát triển ở nơi mà cây lương thực không sống được. Các loại này lại cho sản lượng dầu gấp nhiều lần so với nguyên liệu thế hệ thứ nhất. Ví dụ, tảo biển cho dầu gấp 250 lần so với dầu lương thực; cây jatropha cho đến 38% dầu trong hạt, cây switchgrass mọc trên vùng đất xấu không cần chăm sóc, số năng lượng tạo ra nhiều hơn 540 lần so với năng lượng sử dụng để canh tác, chế biến. Cây halophyte mọc trong vùng ngập mặn, nơi không một loại cây lương thực nào có thể sống nổi. Trong bảng 5.1 là số liệu về hiệu suất thu dầu của các loại thực vật khác nhau.

Từ số liệu của bảng 5.1 cho thấy, các cây cho dầu thế hệ thứ ba như tảo biển và jatropha cho năng suất thu dầu rất lớn. Như vậy, nếu phát triển trồng các loại cây này thì sẽ có nguồn nguyên liệu vô tận để sản xuất nhiên liệu sinh học mà không ảnh hưởng tới an ninh lương thực, điều mà toàn thế giới hướng tới hiện nay và trong tương lai.

**Bảng 5.1 . So sánh hiệu suất dầu của các loại thực vật**

<i>TT</i>	<i>Thực vật có dầu</i>	<i>Hiệu suất dầu, l/ha</i>
1	Ngô	168,3
2	Bông	327,2
3	Đậu tương	448,8
4	Hạt cải	1187,4
5	Hướng dương	953,7
6	Dừa	2670,5
7	Cọ dầu	5937,2
8	Jatropha	1888,7
9	Tảo	93500

## **5.2. KHÁI QUÁT VỀ BIODIEZEL**

Trong những năm gần đây, rất nhiều nước trên thế giới đã quan tâm đến việc sản xuất ra các loại nhiên liệu sạch, nhưng đáng chú ý nhất là nhiên liệu sinh học. Biodiesel là một dạng nhiên liệu sinh học được quan tâm hơn cả do xu hướng diesel hoá động cơ trên toàn cầu. Ít nhất có 28 quốc gia trên thế giới nghiên cứu sản xuất biodiesel. Ở Mỹ, ngành công nghiệp biodiesel tăng trưởng rất mạnh, lượng sản phẩm này bán ra đến gần 2 tỷ gallon mỗi năm. Với mức độ thâm nhập thị trường như vậy, biodiesel có thể được sử dụng cho xe buýt, xe tải nặng, các phương tiện cho ngành đường sắt, nông nghiệp, xây dựng, thậm chí hệ thống sưởi trong gia đình và máy phát điện. Ở Pháp, trên 50% số người có xe với động cơ diesel đã sử dụng nhiên liệu biodiesel. Đã có hơn 4000 phương tiện giao thông sử dụng nhiên liệu có pha 30% biodiesel. Các phương tiện này đã chạy được hơn 200 triệu km mà không hề có một hỏng hóc nào liên quan đến sự vận hành của động cơ. Theo thống kê, lượng biodiesel tiêu thụ trên thị trường Pháp tăng mạnh từ vài năm gần đây. Có thể thấy rõ điều này qua các số liệu trong bảng 5.2.

**Bảng 5.2. Mức tiêu thụ biodiezel ở Pháp**

<i>Năm</i>	<i>Mức tiêu thụ biodiezel, tấn/năm</i>
1992	0
1998	250.000
2004	387.000
2008	960.000

Ở Đức, năm 1991 bắt đầu đưa ra chương trình phát triển biodiezel, đến năm 1995 đã có 13 nhà máy sản xuất biodiezel với tổng công suất là 1 triệu tấn/năm. Tháng 1 năm 2005 CHLB Đức đã ban hành sắc lệnh bắt buộc phải pha 5% biodiezel vào dầu DO. Tại các nước Châu Á, điển hình là Thái Lan, Bộ Năng lượng đã sẵn sàng hỗ trợ cho sử dụng dầu cọ trên phạm vi toàn quốc để sản xuất biodiezel và đưa ra mục tiêu sử dụng dầu diezel pha 5% biodiezel vào năm 2011 và pha 10% biodiezel vào 2012.

Ở Việt Nam, các nhà khoa học đã bắt tay vào nghiên cứu sản xuất nhiên liệu biodiezel trong phòng thí nghiệm và quy mô sản xuất nhỏ. Chẳng hạn như ở An Giang, một doanh nghiệp đã thành công việc sản xuất biodiezel từ mỡ cá basa, với 1 kg mỡ cá có thể sản xuất ra 1,13 lít biodiezel. Công ty cũng xây dựng nhà máy sản xuất Basa-biodiezel với công suất 10 nghìn tấn/ năm và đưa vào sản xuất lớn năm 2007, tuy nhiên chất lượng biodiezel chưa đạt yêu cầu do chưa có công nghệ tốt để xử lý nguyên liệu đầu vào. Ngoài ra, một số viện khoa học đã nghiên cứu tổng hợp biodiezel từ dầu thực vật có kết quả khả quan. Đến 2015, nước ta sẽ làm chủ công nghệ sản xuất biodiezel từ nguồn nguyên liệu sẵn có trong nước và bước đầu tiến hành pha trộn B5. Đây cũng là xu hướng sản xuất nhiên liệu sạch phù hợp với sự hội nhập.

Biodiezel là các alkyl este của axit béo, một phụ gia rất tốt cho nhiên liệu diezel để làm giảm lượng khí thải; hơn thế nữa nó còn là nguồn nhiên liệu có khả năng tái tạo được. Biodiezel được sản xuất từ các loại dầu thực vật, mỡ động vật, thậm chí từ các loại dầu cặn phế thải. Việt Nam, một nước nông nghiệp có nguồn dầu thực vật phong phú thì việc sử

dụng chúng trong sản xuất nhiên liệu, phụ gia cho nhiên liệu sẽ có giá trị khoa học và thực tiễn cao.

Nhiên liệu diesel chủ yếu được lấy từ hai nguồn chính là quá trình chưng cất trực tiếp dầu mỏ và là sản phẩm phụ của quá trình cracking xúc tác. Các thành phần phi hydrocacbon trong nhiên liệu diesel tương đối cao, như các hợp chất chứa lưu huỳnh, nitơ, nhựa, asphalten. Các thành phần này không những gây nên các vấn đề về động cơ, mà còn gây ô nhiễm môi trường rất mạnh. Khí thải chủ yếu của nhiên liệu này là  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $NO_x$ , CO,  $CO_2$ , hydrocacbon, vật chất dạng hạt... Khí  $SO_x$  không những gây ăn mòn thiết bị mà còn ảnh hưởng xấu đến sức khỏe của con người, gây mưa axit... Khí  $CO_2$  là nguyên nhân gây ra hiệu ứng nhà kính. Khí CO được tạo ra do quá trình cháy không hoàn toàn của nhiên liệu. Không giống như những khí khác, khí CO không có mùi, không màu, không vị và không gây kích thích da, nhưng nó rất nguy hiểm đối với con người. Lượng CO khoảng 70 ppm có thể gây ra các triệu chứng như đau đầu, mệt mỏi, buồn nôn. Lượng CO khoảng 150 đến 200 ppm gây bất tỉnh, mất trí nhớ và có thể gây chết người. Các thành phần hydrocacbon trong khí thải của nhiên liệu diesel, đặc biệt là các hợp chất thơm rất có hại cho con người và là nguyên nhân gây ra bệnh ung thư. Các vật chất dạng hạt có lẫn trong khí thải cũng gây ô nhiễm không khí mạnh, chúng rất khó nhận biết, là nguyên nhân gây ra các bệnh về hô hấp, tim mạch.

Các nước trên thế giới hiện nay đều quan tâm đến vấn đề về hiệu quả kinh tế và môi trường, vì vậy xu hướng phát triển chung của nhiên liệu diesel là tối ưu hoá trị số xetan, tìm mọi cách để giảm hàm lượng lưu huỳnh xuống, mở rộng nguồn nhiên liệu, tạo nhiên liệu sạch ít gây ô nhiễm. Việc đưa biodiesel vào nhiên liệu diesel có thể nói là phương pháp hiệu quả nhất trong xu thế phát triển của nhiên liệu diesel khoáng hiện nay, nó vừa có lợi về mặt kinh tế, về sự hoạt động của động cơ, vừa có lợi về mặt môi trường sinh thái.

Sử dụng nhiên liệu sinh học là phương pháp có hiệu quả nhất. Nhiên liệu sinh học được định nghĩa là bất kỳ loại nhiên liệu nào nhận được từ



sinh khối. Chúng bao gồm bioetanol, biodiesel, biogas, etanol pha trộn (ethanol-blended fuels), dimetyl ete sinh học và dầu thực vật. Nhiên liệu sinh học hiện nay được sử dụng trong giao thông vận tải là etanol sinh học, diesel sinh học và xăng pha etanol. Có thể so sánh giữa nhiên liệu dầu mỏ với nhiên liệu sinh học qua các tính chất như ở bảng 5.3.

**Bảng 5.3. So sánh nhiên liệu sinh học với nhiên liệu dầu mỏ**

<i>Nhiên liệu dầu mỏ</i>	<i>Nhiên liệu sinh học</i>
Sản xuất từ dầu mỏ	Sản xuất từ nguyên liệu thực vật
Hàm lượng lưu huỳnh cao	Hàm lượng lưu huỳnh cực thấp
Chứa hàm lượng chất thơm	Không chứa hàm lượng chất thơm
Khó phân huỷ sinh học	Có khả năng phân huỷ sinh học cao
Không chứa hàm lượng oxy	Có 11% oxy
Điểm chớp cháy thấp	Điểm chớp cháy cao

Như vậy, việc phát triển nhiên liệu sinh học có lợi về nhiều mặt như giảm đáng kể các khí độc hại như SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> (khí nhà kính), các hydrocarbon chưa cháy hết, giảm cạn buồng đốt... mở rộng nguồn năng lượng, đóng góp vào an ninh năng lượng: giảm sự phụ thuộc vào nhiên liệu nhập khẩu, đồng thời cũng đem lại lợi nhuận và việc làm cho người dân...

### **5.3. NGUYÊN LIỆU ĐỂ TỔNG HỢP BIODIESEL**

#### **5.3.1. Giới thiệu chung**

Trước đây, kể từ khi động cơ diesel được phát minh ra thì nhiên liệu mà người ta sử dụng đầu tiên chính là dầu thực vật. Nhưng nguyên liệu dầu thực vật đã không được lựa chọn làm nhiên liệu cho động cơ diesel vì giá của dầu thực vật đắt hơn giá của diesel khoáng. Gần đây, với sự tăng giá của nhiên liệu khoáng và sự hạn chế về số lượng của nó, nên nhiên liệu dầu thực vật ngày càng được quan tâm và có khả năng thay thế cho nhiên liệu dầu khoáng trong tương lai gần, vì những lợi ích về môi trường và khả năng tái sinh của dầu thực vật.

Dầu thực vật sử dụng cho quá trình tổng hợp biodiesel phải có chỉ số axit thấp hơn 0,5 mg KOH/g dầu. Đối với dầu đã được tinh chế thì có thể sử dụng ngay để tiến hành phản ứng. Nhưng đối với dầu thực vật thô hay dầu thải có chỉ số axit cao và nhiều các tạp chất hữu cơ khác thì phải tiến hành tinh chế để loại bớt thành phần axit béo và các tạp chất, theo cách trung hoà bằng kiềm.

Việc sử dụng dầu thực vật như một nhiên liệu thay thế để cạnh tranh với dầu mỏ đã được bắt đầu từ những năm 1980, vì những thuận lợi của các loại dầu thực vật so với nhiên liệu diesel là chúng có thể nuôi trồng, sẵn có, có khả năng tái sinh được, nhiệt lượng tương đối cao, hàm lượng lưu huỳnh thấp hơn, hàm lượng chất thơm ít hơn, khả năng dễ bị vi khuẩn phân huỷ, độ nhớt cao hơn; khả năng bay hơi thấp hơn. Vấn đề chính liên quan đến việc hạn chế sử dụng trực tiếp dầu thực vật là độ nhớt quá cao, do vậy cần phải có quá trình chế biến, tổng hợp.

Các nguyên liệu dầu thực vật để sản xuất biodiesel là: dầu đậu nành, dầu sò, dầu bông, dầu cọ, dầu dừa..., hay các loại mỡ động vật như mỡ bò, mỡ cá. Tùy vào điều kiện của từng nước mà có thể sản xuất biodiesel từ các nguồn nguyên liệu khác nhau. Chẳng hạn như ở Mỹ, người ta sản xuất biodiesel chủ yếu từ dầu đậu nành, ở Châu Âu sản xuất biodiesel chủ yếu từ dầu hạt cải. Xem cơ cấu sản xuất biodiesel ở hình 5.3.

### **5.3.2. Dầu mỡ động thực vật**

#### **a. Khái quát**

Dầu thực vật là nhiên liệu tái tạo. Gần đây loại nguyên liệu này đang rất được quan tâm vì những thuận lợi về mặt môi trường và trong thực tế chúng được sản xuất từ những nguồn nguyên liệu tái tạo. Dầu thực vật là một nguồn năng lượng không có nguy cơ cạn kiệt như dầu mỏ, với giá trị năng lượng gần với nhiên liệu diesel. Sản lượng dầu thực vật toàn cầu đã tăng từ 56 triệu tấn năm 1990 lên 88 triệu tấn vào năm 2000.

Rất nhiều các loại dầu thực vật có thể tổng hợp biodiesel: dầu đậu tương, dầu hạt cải được sử dụng nhiều nhất, sau đó là các loại dầu cọ, dầu hướng dương, sợi gai dầu.

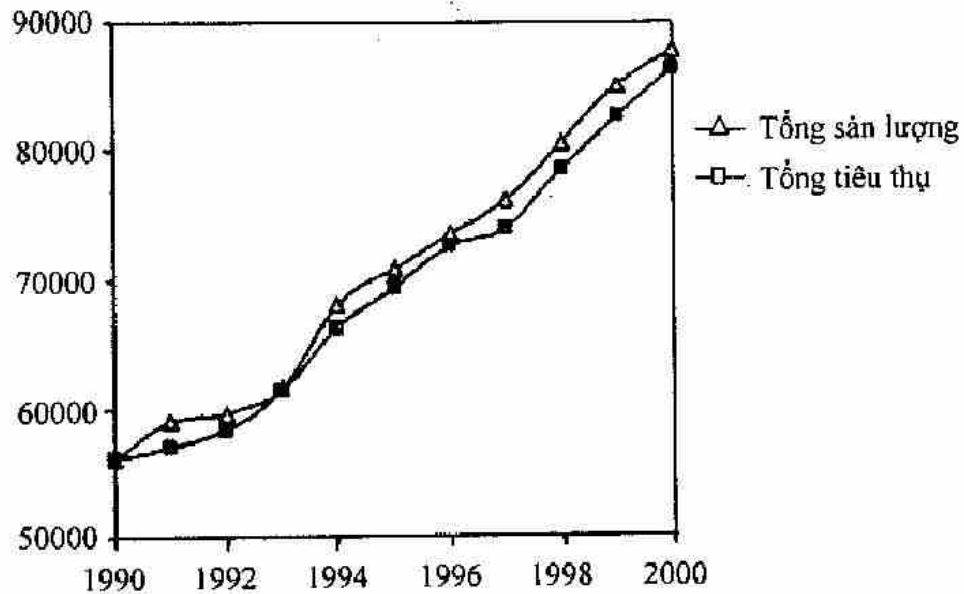
Ở Mỹ người ta sử dụng rộng rãi đậu tương cho các sản phẩm thực phẩm vì vậy dầu đậu tương là nguồn nguyên liệu đầu tiên để sản xuất biodiesel. Ở Malaysia và Indonesia, dầu cọ lại được dùng nhiều hơn cả để sản xuất biodiesel. Dầu hạt cải là hương đi của rất nhiều nước Châu Âu. Tại Ấn Độ và Đông Nam Á, cây jatropha được tìm thấy như là một nguyên liệu thích hợp để đưa vào sản xuất nhiên liệu sinh học.

Mỡ động vật được tạo thành từ những mô mỡ. Từ giữa thế kỷ 19, mỡ động vật và bơ đã trở thành nguồn chất béo quan trọng bậc nhất tại Châu Âu. Ngoài việc ứng dụng trong thực phẩm, xa xưa mỡ còn được dùng trong các sản phẩm mỹ phẩm và làm chất đốt cho đèn. Người Ai Cập cổ đại biết dùng mỡ như dầu nhờn ngày nay để vận chuyển các khối đá nặng trong công việc xây dựng các Kim Tự Tháp.

Mỡ động vật cũng có thành phần như của dầu động vật. Ở điều kiện thường, mỡ tồn tại dạng rắn trong khi dầu ở dạng lỏng, thành phần của mỡ cũng như của dầu đều phụ thuộc vào nguồn thu của chúng. Sản lượng mỡ động vật tại các nước phát triển cũng như các nước đang phát triển luôn chiếm phần trăm đa số vì thế mỡ động vật là nguồn glyxerit quan trọng để sản xuất nhiên liệu sinh học biodiesel. Bảng 5.4 dưới đây chỉ ra sự phân bố nguyên liệu của dầu mỡ động thực vật của một số nước và tình hình tiêu thụ chúng.

**Bảng 5.4 . Phân bố nguyên liệu dầu mỡ động thực vật năm 2006 trong 10 nước phát triển nhất**

<i>Loại nguyên liệu</i>	<i>Lượng sử dụng, %</i>
Mỡ động vật	52
Dầu đậu tương	2
Dầu hạt cải	11
Dầu cọ	6
Dầu hướng dương	5
Các loại dầu thực vật khác	5



**Hình 5.2. Sản lượng và tiêu thụ dầu thực vật toàn cầu qua các năm**

**b. Thành phần hoá học của dầu mỡ động thực vật**

Các loại dầu khác nhau có thành phần hoá học khác nhau. Tuy nhiên, thành phần chủ yếu của dầu thực vật là các glyxerit, nó là este tạo thành từ axit béo có phân tử lượng cao và glyxerin (chiếm 95 ÷ 97%).

**\* Lipit**

Đây là cấu tử quan trọng trong dầu hạt cao su. Lipit là chất hoà tan tốt trong các dung môi hữu cơ không phân cực như xăng, tetraclorua cacbon và những chất khác, không tan trong nước. Hàm lượng lipit dao động từ 1/4 đến 1/3 khối lượng hạt. Trong các hạt dầu, lipit thường liên kết với các chất khác như protein, saccarit và dẫn xuất của chúng tạo thành các kiểu hợp chất khác nhau và bền vững.

**\* Triglyxerit**

Triglyxerit là thành phần chiếm chủ yếu (95% đến 98%) của lipit quả và hạt dầu. Về cấu tạo hoá học, chúng là các este của rượu ba chức glyxerit với axit béo. Trong thành phần hoá học, các axit béo ở dạng đơn chức mạch thẳng, có số nguyên tử cacbon chẵn (phổ biến có 18 nguyên tử cacbon). Trong mỡ và dầu gốc thực vật có những axit béo no với 1, 2, hoặc 3 nối đôi.

Những axit béo phổ biến trong dầu thực vật là axit oleic (C18), linoleic (C18:2), axit béo không no như axit panmitic (C16), axit stearic (C18).

Khả năng phản ứng của các axit béo không no phụ thuộc vào số nối đôi (tăng khi số nối đôi tăng), tính chất của dầu và vị trí của chúng trong phân tử triglyxerit. Triglyxerit dạng tinh khiết không có màu, không vị.

#### \* *Photpho lipit*

Là lipit phức tạp, thường có photpho và nitơ. Hàm lượng dao động từ 0,25 đến 2% so với lượng dầu trong hạt. Về cấu tạo hoá học, photpho lipit là dẫn xuất của triglyxerit.

Người ta có thể tách photpho lipit ra khỏi dầu bằng cách xử lý dầu với nước. Sau khi xử lý dầu, photpho lipit kết hợp với nước và mất khả năng hoà tan trong dầu tạo thành kết tủa lắng xuống.

#### \* *Sáp*

Theo cấu tạo, sáp thuộc loại lipit đơn giản. Chúng là các este của axit béo mạch cacbon dài (có từ 20 đến 26 nguyên tử cacbon) và rượu 1 hoặc 2 chức.

Sáp có vai trò bảo vệ các mô thực vật khỏi tác động cơ học, tác động của độ ẩm (quá thấp hoặc quá cao) và những tác động có hại của các enzym. Sáp dễ bị thủy phân nhưng ở điều kiện mạnh hơn và chậm hơn so với các chất béo. Sự có mặt của sáp trong dầu làm dầu bị đục vì những hạt tinh thể không lắng thành cặn mà tạo thành những hạt lơ lửng.

#### \* *Hợp chất chứa nitơ*

Hợp chất tạo thành nitơ trong hạt dầu chiếm 20 đến 25% khối lượng hạt. Trên 90% các hợp chất có nitơ là protein. Protein được chia làm hai loại:

Protein đơn giản: Chiếm 80 đến 90% trong hạt dầu gồm:

- Protein hoà tan trong nước: Albumin.

- Protein hoà tan trong dung dịch NaCl 10%: Globulin.

- Protein hoà tan trong dung dịch NaOH 0,1%: Gutein và một số các protein không tan.

Protein phức tạp: Đa số là các loại enzyme, bao gồm

- Lipaza thủy phân glyxerit
- Photpho lipaza thủy phân mỗi liên kết este của phopho lipit
- Lipoxigenaza xúc tiến sự phân huỷ các phân tử axit béo làm dầu bị hắc, hôi.

Ngoài ra còn có các glucozidaza, lireaza.

*\* Saccarit và các dẫn xuất của chúng*

Trong hạt dầu, lượng saccarit tự nhiên mà chủ yếu là xenlulozơ và hemixenlulozơ tạo nên những tế bào của những mô thực vật.

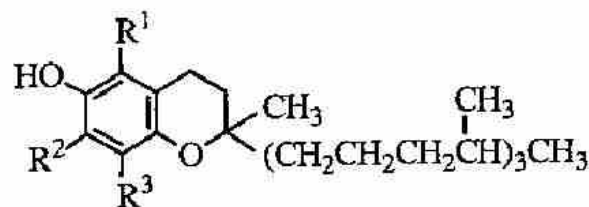
*\* Sterol và este sterol*

Sterol là thành phần không có khả năng xà phòng hoá trong chất béo. Sterol quan trọng nhất trong mỡ động vật là cholesterol.  $\beta$ -sitosterol là sterol chủ yếu trong dầu thực vật, ngoài ra còn có cholesterol tuy nhiên chỉ với lượng rất bé.

*\* Tecpenoit*

Tecpenoit cũng là thành phần không xà phòng hoá trong chất béo, nhóm này gồm có các tecpen và ancol tecpen. Tritecpen xuất hiện trong chất béo với nồng độ cao (trên 0,5%). Vài loại bơ chứa tới 2 ÷ 10% kariten – một loại hydrocacbon giống cao su.

Chất nhuộm carotenoit có nhiều trong dầu và mỡ, có khoảng 70 carotenoit đã được biết, nhiều nhất là  $\alpha$ -caroten,  $\beta$ -caroten, và  $\gamma$ -caroten, lycopen, và xantophyl. Các loại vitamin cũng được biết đến:



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
$\alpha$ -Tocopherol	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
$\beta$ -Tocopherol	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
$\gamma$ -Tocopherol	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
$\delta$ -Tocopherol	H	H	CH <sub>3</sub>

**\* Nguyên tố khoáng chất (chất tro)**

Các nguyên tố khoáng chất phần lớn tập trung trong phần nhân hạt. Trong vỏ quả, vỏ hạt hàm lượng tro ít hơn. Hàm lượng tro chủ yếu của hạt gồm photpho oxit, kali oxit, magie oxit chiếm 90% tổng lượng tro.

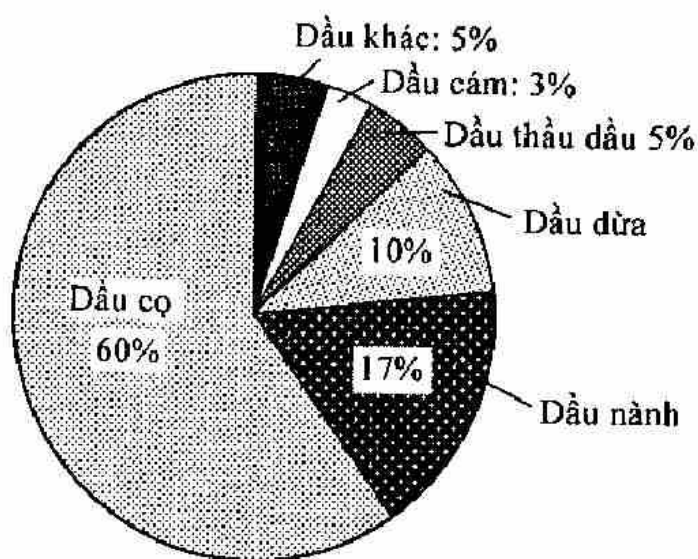
**\* Các thành phần khác**

Một số loại dầu chứa các chất đặc biệt, chẳng hạn dầu vừng chứa 0,3 ÷ 0,5% sesamolin - một glycozit của phenol sesamol và 0,5 ÷ 2% sesamin, chúng gây các phản ứng màu và chống oxy hoá. Ngoài ra, tùy từng loại dầu mà có các thành phần khác nhau.

Thành phần khác nhau của dầu thực vật đó là các axit béo. Các axit béo có trong dầu thực vật phần lớn ở dạng kết hợp trong glyxerit và một lượng nhỏ ở trạng thái tự do. Các glyxerit có thể thủy phân thành các axit béo.

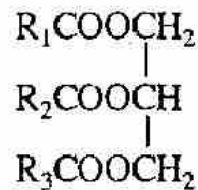
Thông thường, axit béo sinh ra từ dầu mỡ có thể chiếm 95% trọng lượng dầu mỡ ban đầu. Về cấu tạo, axit béo là những axit cacboxylic mạch thẳng có cấu tạo khoảng từ 6 đến 30 nguyên tử cacbon. Các axit béo này có thể no hoặc không no.

Để sản xuất biodiezel, chủ yếu sử dụng thành phần triglyxerit của dầu thực vật. Có thể tham khảo cơ cấu sản xuất biodiezel trên hình 5.3.



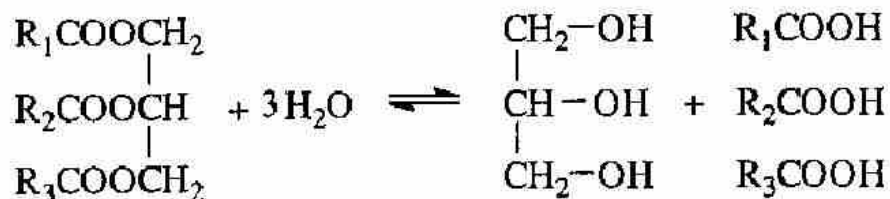
**Hình 5.3. Cơ cấu sản xuất biodiezel từ các loại dầu khác nhau**

Công thức cấu tạo chung của glyxerit là:



$R_1, R_2, R_3$  là các gốc hydrocacbon của axit béo. Khi chúng có cấu tạo giống nhau thì gọi là glyxerit đồng nhất, nếu khác nhau thì gọi là glyxerit hỗn tạp. Các gốc R có chứa từ 8 đến 22 nguyên tử cacbon. Phần lớn dầu thực vật có thành phần glyxerit hỗn tạp.

Thành phần khác nhau của dầu thực vật đó là các axit béo. Các axit béo có trong dầu thực vật thường ở dạng kết hợp trong glyxerit và một lượng nhỏ ở trạng thái tự do. Các glyxerit có thể thủy phân tạo thành axit béo theo phương trình phản ứng sau:



Axit béo sinh ra từ dầu mỡ dao động trong khoảng 95% so với trọng lượng dầu mỡ ban đầu. Về cấu tạo, axit béo là những axit cacboxylic mạch thẳng, có cấu tạo từ 16 đến 30 nguyên tử cacbon. Các axit béo có thể no hoặc không no.

Thành phần (%) của các axit béo (theo tổng số cacbon) trong các loại dầu thực vật khác nhau được cho ở bảng 5.5.

Một thành phần nữa trong dầu thực vật là glyxerin, nó tồn tại ở dạng kết hợp trong glyxerit. Glyxerin là rượu ba chức, trong dầu mỡ, lượng glyxerin thu được khoảng 8 - 12% so với trọng lượng dầu ban đầu.

Ngoài các hợp chất chủ yếu ở trên, trong dầu thực vật còn chứa một lượng nhỏ các hợp chất khác như các photphatit, các chất sáp, chất nhựa, chất nhờn, các chất màu, các chất gây mùi, các tiền tố và sinh tố...



**Bảng 5.5. Thành phần axit béo của các loại dầu thực vật khác nhau  
(theo tổng số cacbon)**

Loại dầu	%						
	C16 : 0	C16 : 1	C18 : 0	C18 : 1	C18 : 2	C18 : 3	Khác
Dầu bông	28,7	0	0,9	13,0	57,4	0	0
Dầu hướng dương	6,4	0,1	2,9	17,7	72,9	0	0
Dầu cọ	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2	1,1
Dầu thầu dầu	1,1	0	3,1	4,9	1,3	0	89,9
Dầu đậu nành	13,9	0,3	2,1	23,2	56,2	4,3	0
Dầu lạc	11,4	0	2,4	48,3	32,0	0,9	4,0
Dầu dừa	9,7	0,1	3,0	6,9	2,2	0	65,7
Dầu sò	13 ÷ 15	-	0,4	74 ÷ 87	10 ÷ 14	-	-

**c. Tính chất lý học của dầu thực vật**

\* **Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ đông đặc:** Vì các dầu khác nhau có thành phần hoá học khác nhau cho nên chúng cũng có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ đông đặc khác nhau. Các giá trị nhiệt độ này không ổn định và thường trong một khoảng nào đó.

\* **Tính tan của dầu thực vật:** Dầu không phân cực, do vậy chúng tan rất tốt trong dung môi không phân cực, chúng tan rất ít trong rượu và không tan trong nước. Độ tan của dầu trong dung môi phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ.

\* **Màu của dầu:** Màu của dầu phụ thuộc vào thành phần hợp chất có

trong dầu. Dầu tinh khiết không màu, dầu có màu vàng là do các carotenoit và các dẫn xuất, dầu có màu xanh là của clorophin...

\* *Khối lượng riêng*: Khối lượng riêng của dầu thực vật thường nhẹ hơn nước,  $d_{20}^P = 0,907 \div 0,971$ , dầu có càng nhiều thành phần hydrocacbon và càng no thì tỷ trọng càng cao.

Sau đây là một số dầu thực vật điển hình để tổng hợp biodiezel.

\* *Dầu đậu nành*: Dầu đậu nành tinh khiết có màu vàng sáng, thành phần axit béo chủ yếu của nó là linoleic (50 ÷ 57%), oleic (23 ÷ 29%). Dầu đậu nành được dùng nhiều trong thực phẩm. Ngoài ra, dầu đậu nành đã tinh luyện được dùng làm nguyên liệu để sản xuất margarin. Từ dầu đậu nành có thể tách ra được lexitin dùng làm dược liệu, trong sản xuất bánh kẹo. Dầu đậu nành còn được dùng để sản xuất sơn, vecni, xà phòng... và đặc biệt là để sản xuất biodiezel. Cây đậu tương được trồng phổ biến trên thế giới, đặc biệt ở vùng đồng bằng nước ta.

\* *Dầu dừa*: Dừa là một loại cây nhiệt đới được trồng nhiều ở vùng Đông Nam Á, Châu Phi, Châu Mỹ Latinh. Ở Việt Nam, dừa được trồng nhiều ở Thanh Hoá, Nghĩa Bình, Phú Khánh, Nam Trung Bộ... Dừa là cây sinh trưởng lâu năm, thích hợp với khí hậu nóng ẩm, có thể trồng được ở các nơi nước mặn, lợ, chua... Trong dầu dừa có chứa các axit béo lauric (44 ÷ 52%), myristic (13 ÷ 19%), panmitic (7,5 ÷ 10,5%). Hàm lượng các chất béo không no rất ít. Dầu dừa được sử dụng nhiều cho mục đích thực phẩm, có thể sản xuất margarin và cũng là nguyên liệu tốt để sản xuất xà phòng và biodiezel.

\* *Dầu cọ*: Cọ là cây nhiệt đới được trồng nhiều ở Chilê, Ghana, Tây Phi, một số nước Châu Âu và một số nước Châu Á. Từ cây cọ có thể sản xuất được 2 loại dầu khác nhau: dầu nhân cọ và dầu cùi cọ. Dầu nhân cọ có màu trắng còn dầu cùi cọ có màu vàng. Thành phần axit béo của chúng cũng rất khác nhau. Dầu cùi cọ là loại thực phẩm rất tốt dùng để ăn trực tiếp hoặc chế biến thành bơ, mỡ thực vật. Dầu cùi cọ có chứa nhiều caroten nên được dùng để sản xuất chất tiền sinh tố A. Dầu chất lượng xấu có thể dùng để sản xuất xà phòng hoặc dùng trong ngành luyện kim. Dầu nhân cọ có công dụng trong ngành thực phẩm bánh kẹo

và xả phòng. Cả hai loại dầu này có thể làm nguyên liệu rất tốt để sản xuất biodiesel.

\* Dầu hạt cao su: Dầu hạt cao su được ép từ hạt cây cao su. Trong hạt hàm lượng dầu chiếm khoảng 40 đến 60%. Cây cao su được trồng nhiều nơi trên thế giới như Ấn Độ, Châu Phi, Nam Mỹ... Ở Việt Nam cây cao su được đưa vào thời Pháp thuộc và trồng nhiều ở các tỉnh miền Đông Nam Bộ. Cây cao su sống thích hợp nhất ở những vùng đất đỏ. So với các loại dầu khác thì dầu hạt cao su ít được sử dụng trong thực tế, không thể làm thực phẩm hoặc thức ăn cho gia súc do hàm lượng axit béo rất lớn và có một số chất độc hại. Vì vậy nếu sử dụng dầu hạt cao su làm nguyên liệu để sản xuất biodiesel thì hiệu quả kinh tế thu được là cao nhất.

Hàm lượng axit béo của dầu hạt cao su cao hơn các loại dầu khác do trong hạt cao su có enzym lipaza tác dụng thủy phân glyxerit tạo axit béo. Dầu sau khi được xử lý nhiệt thì chỉ số axit ổn định do không còn enzym lipaza nữa.

Thành phần axit béo của dầu hạt cao su như sau:

C14:0	C16:0	C16:2	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:1	C22:1	C24:0
0,1	8,5	0,2	9,2	23,5	36,2	21,3	0,4	0,2	0,1	0,1

\* Dầu sờ: Cây sờ là một loại cây lâu năm được trồng nhiều ở vùng nhiệt đới. Ở nước ta, sờ được trồng nhiều ở các tỉnh trung du phía Bắc. Thành phần axit béo của dầu sờ bao gồm axit oleic (>60%), axit linolenic (15 ÷ 24%) và axit panmitic (15 ÷ 26%). Dầu sờ sau khi tách saponin dùng làm dầu thực phẩm rất tốt. Ngoài ra, dầu sờ còn được dùng rộng rãi trong công nghiệp xả phòng, mỹ phẩm. Dầu sờ cũng có thể làm nguyên liệu để sản xuất biodiesel.

\* Dầu bông: Bông là loại cây trồng một năm. Trong dầu bông có sắc tố carotenoit và đặc biệt là gossipol và các dẫn xuất của nó làm cho dầu bông có màu đặc biệt: màu đen hoặc màu sẫm. Gossipol là một độc tố mạnh. Hiện nay dùng phương pháp tinh chế bằng kiềm hoặc axit antranilic

có thể tách được gossipol chuyển thành dầu thực phẩm. Do trong dầu bông có chứa nhiều axit béo no panmitic nên ở nhiệt độ phòng nó đã ở thể rắn. Bằng cách làm lạnh dầu người ta có thể tách được panmitic dùng để sản xuất margarin và xà phòng. Dầu bông cũng là nguyên liệu rất tốt để sản xuất biodiesel.

\* Dầu hướng dương: Hướng dương là loại cây hoa một năm và hiện nay được trồng nhiều ở xứ lạnh như Châu Âu, Châu Mỹ, Châu Á, và đặc biệt là Liên Xô cũ (chiếm 90% sản lượng của thế giới). Đây là loại cây có hàm lượng dầu cao và sản lượng lớn. Dầu hướng dương có mùi vị đặc trưng và có màu từ vàng sáng tới đỏ. Dầu hướng dương chứa nhiều protein nên là sản phẩm rất quý nuôi dưỡng con người. Ngoài ra, dầu hướng dương cũng là nguyên liệu rất tốt để sản xuất biodiesel.

\* Dầu thầu dầu: Dầu thầu dầu hay còn gọi là dầu ve, được lấy từ hạt quả của cây thầu dầu. Cây thầu dầu được trồng nhiều ở vùng có khí hậu nhiệt đới. Những nước sản xuất thầu dầu là Brazil (36%), Ấn Độ (6%), Trung Quốc, Liên Xô cũ, Thái Lan. Cây thầu dầu ở nước ta chủ yếu ở Thanh Hoá, Nghệ Tĩnh. Tuy nhiên, hiện nay dầu thầu dầu ở Việt Nam vẫn phải nhập nhiều từ Trung Quốc. Dầu thầu dầu là loại dầu không khô, chỉ số iot từ  $80 \div 90$ , tỷ trọng lớn, tan trong alkan, không tan trong xăng và dầu hỏa. Hơn nữa, do độ nhớt cao của dầu thầu dầu so với các loại dầu khác nên ngay từ đầu đã được sử dụng trong công nghiệp dầu mỡ bôi trơn. Hiện nay dầu thầu dầu vẫn là loại dầu nhờn cao cấp dùng trong động cơ máy bay, xe lửa và các máy có tốc độ cao, cả trong dầu phanh. Dầu thầu dầu được dùng trong nhiều lĩnh vực như y tế để làm thuốc tẩy, nhuận tràng, trong công nghiệp hương liệu và mỹ phẩm, trong công nghiệp chất dẻo, làm giấy than, giấy nến và mực in. Ngoài ra còn sử dụng trong công nghiệp dệt nhuộm, thuộc da, công nghiệp sơn và công nghiệp bôi trơn. Đặc biệt là cũng có thể dùng để sản xuất biodiesel.

\* Dầu lạc: Dầu lạc chứa chủ yếu axit oleic ( $50 \div 63\%$ ), linoleic ( $13 \div 33\%$ ), panmitic ( $6 \div 11\%$ ). Hàm lượng các axit béo khác không nhiều. Dầu lạc chủ yếu dùng vào các mục đích thực phẩm, làm thức ăn gia súc. Hiện nay nguồn dầu lạc cũng được sử dụng để tổng hợp biodiesel. Cây

lạc ở Việt Nam được trồng nhiều trên lưu vực các sông của đồng bằng Bắc Bộ và Nam Bộ

\* Dầu vừng: Cây vừng có từ lâu đời; được trồng nhiều ở các nước Châu Á. Các axit béo trong dầu vừng chủ yếu là axit oleic (33 ÷ 48%), linoleic (37 ÷ 48%), panmitic (7 ÷ 8%), stearic (4 ÷ 6%). Dầu vừng sử dụng làm thực phẩm, cũng sử dụng để sản xuất biodiezel.

\* Dầu ngô: Cây ngô được trồng trên khắp thế giới, nhất là các vùng đất phù sa. Các axit béo trong dầu ngô thường là: axit linoleic (43 ÷ 49%), oleic (37 ÷ 40%), axit panmitic và stearic gần bằng 14%.

Nói chung, các quá trình hoá học và ứng dụng có khác biệt đối với từng loại dầu thực vật. Nhưng hầu hết tất cả các loại dầu thực vật đều có thể là nguyên liệu để sản xuất biodiezel hoặc pha trộn với nhiên liệu diezel khoáng làm giảm đáng kể các khí độc hại trong khí thải như  $SO_x$ ,  $NO_x$ , các hydrocacbon thơm, CO... đồng thời có thể tiết kiệm đáng kể nhiên liệu khoáng. Ở nước ta rất thích hợp với các loại cây lấy dầu, vốn đầu tư lại ít nên việc trồng với một lượng lớn các cây dầu này sẽ là nguồn nguyên liệu tốt cho quá trình sản xuất biodiezel, và rất có ý nghĩa về mặt bảo vệ môi trường.

#### ***d. Tính chất hoá học của dầu thực vật***

Thành phần hoá học của dầu thực vật chủ yếu là este của axit béo với glycerin. Do vậy, chúng có đầy đủ tính chất của một este.

#### ***\* Phản ứng xà phòng hoá***

Trong những điều kiện nhất định (nhiệt độ, áp suất, xúc tác thích hợp) dầu có thể bị thủy phân.

Phản ứng:



Phản ứng qua các giai đoạn trung gian tạo thành các diglycerin và monoglycerin. Trong quá trình thủy phân, axit béo sẽ phản ứng với kiềm tạo thành xà phòng:



Đây là những phản ứng cơ bản trong quá trình sản xuất xà phòng và glycerin từ dầu thực vật.

*\* Phản ứng cộng hợp*

Trong điều kiện thích hợp, các axit béo không no sẽ cộng hợp với các chất khác.

*\* Phản ứng este hoá*

Các glycerin trong điều kiện có mặt của xúc tác vô cơ ( $H_2SO_4$ , HCl hoặc NaOH, KOH) có thể tiến hành este hoá trao đổi với các rượu bậc 1 (như metylic, etylic)... tạo thành các alkyl este của axit béo và glycerin:



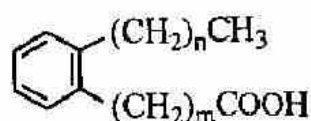
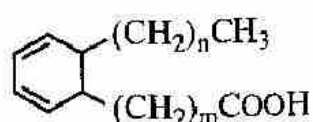
Phản ứng này có ý nghĩa thực tế rất quan trọng vì người ta có thể sử dụng các alkyl este béo làm nhiên liệu do giảm một cách đáng kể lượng khí thải độc hại ra môi trường. Đồng thời, cũng thu được một lượng glycerin sử dụng trong các ngành công nghiệp mỹ phẩm, hàng tiêu dùng, sản xuất nitro glycerin làm thuốc nổ.

*\* Phản ứng hydro hoá*

Các liên kết đôi trong phân tử triglyxerit có thể bị khử một phần hay hoàn toàn dưới tác dụng của  $H_2$  khi có mặt một xúc tác thích hợp như Ni, Pd, Cu. Kết quả là từ dầu, có thể biến thành mỡ. Quá trình hydro hoá luôn kèm theo sự tăng điểm chảy của chất béo. Sự hydro hoá một phần có thể thực hiện quá trình isome hoá liên kết đôi dạng cis sang dạng trans và ngược lại. Sự hydro hoá là quá trình tỏa nhiệt, thường xảy ra tại nhiệt độ trên  $200^\circ C$ .

*\* Phản ứng isome hoá*

Các axit béo trong tự nhiên chủ yếu tồn tại dưới dạng cis. Dưới sự có mặt của xúc tác Ni, Se,  $I_2$ , S, NO,  $SO_2$ , sẽ tạo ra một hỗn hợp cân bằng trong đó dạng trans có điểm chảy cao là chủ yếu. Đặc biệt, các hệ không liên hợp cũng có thể bị isome hoá tạo thành hệ liên hợp khi đun nóng trong kiềm tại  $200^\circ C$ . Ví dụ, khi thời gian và nhiệt độ phản ứng kéo dài, axit linolenic bị chuyển hoá thành các dẫn xuất của cyclohexadien và benzen:



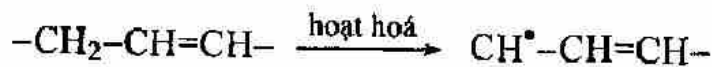
*\* Phản ứng polyme hoá*

Các hợp chất dime, trime, oligome và polyme tạo thành khi đun nóng dầu chưa bão hoà tại  $200 \div 300^\circ\text{C}$ . Tốc độ polyme hoá tăng khi độ chưa no tăng. Các loại dầu bão hoà không thể bị polyme hoá. Các quá trình này có thể được xúc tác bằng các axit Lewis như botriflorua.

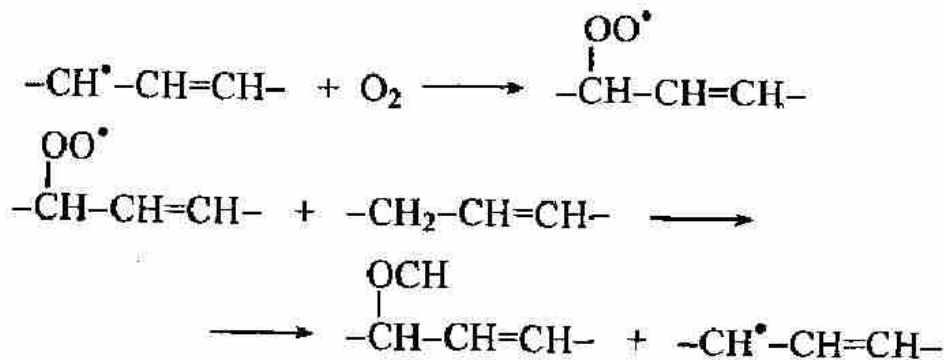
*\* Sự tự oxy hoá (ôỉ mỡ)*

Sự tự oxy hoá là quá trình trong đó liên kết đôi trong dầu mỡ phản ứng với oxy, làm cho nguyên liệu bị ôỉ, có mùi, có vị lạ trong quá trình sản xuất và lưu trữ. Sự ôỉ của các sản phẩm chứa dầu mỡ có thể gây ra sự cố cháy tức thời. Sự tự oxy hoá của dầu thực vật là một bước khởi đầu quan trọng của quá trình polyme hoá sử dụng để làm ổn định bề mặt phim.

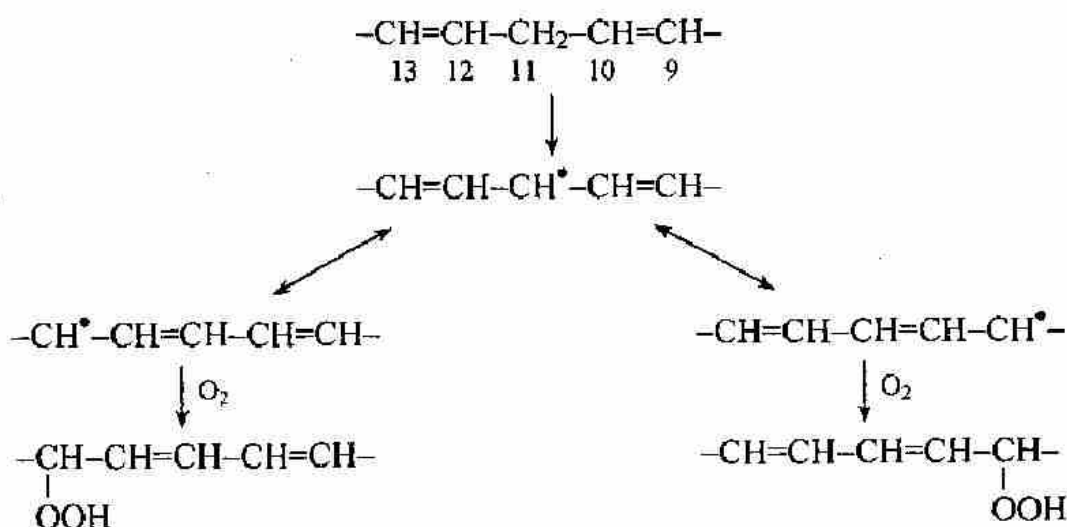
Sự tự oxy hoá bao gồm sự tạo thành một hydropeoxit trên nhóm metylen gần liên kết đôi, bước này thực hiện qua cơ chế gốc tự do:



Phản ứng chuỗi:



Sự tạo gốc tự do được kích hoạt bởi ánh sáng, nhiệt độ, hay các chất có khả năng tạo gốc tự do như peroxit, kim loại chuyển tiếp... Hoạt tính của nhóm metylen trong quá trình tạo thành hydropeoxit tăng khi có thêm liên kết đôi bên cạnh vì như vậy sự tạo gốc sẽ thuận lợi hơn về mặt năng lượng, ví dụ:



Hydropeoxit trung gian là hợp chất không bền, nó nhanh chóng phân huỷ thành các hợp chất khác như rượu, andehit và các sản phẩm polyme, các sản phẩm isome hoá. Các hợp chất cacbonyl dễ bay hơi chính là nguyên nhân chủ yếu gây ra mùi khó chịu cho chất béo. Khi nồng độ gốc đạt đến giới hạn, chuỗi phản ứng sẽ dừng lại dần dần do có sự kết hợp giữa các gốc tự do.

#### *e. Các chỉ tiêu quan trọng của dầu thực vật*

##### *\* Chỉ số xà phòng*

Là số mg KOH cần thiết để trung hoà và xà phòng hoá hoàn toàn 1 g dầu. Thông thường, dầu thực vật có chỉ số xà phòng hoá khoảng 170 đến 260. Chỉ số này càng cao thì dầu càng chứa nhiều axit béo phân tử thấp và ngược lại.

##### *\* Chỉ số axit*

Là số mg KOH cần thiết để trung hoà lượng chất béo tự do có trong 1 g dầu. Chỉ số axit của dầu thực vật không cố định, dầu càng biến chất thì chỉ số axit càng cao.

##### *\* Chỉ số iot*

Là số gam iot tác dụng với 100 g dầu mỡ. Chỉ số iot biểu thị mức độ không no của dầu mỡ. Chỉ số này càng cao thì mức độ không no càng lớn và ngược lại.

##### *\* Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ đông đặc*



Vì các dầu khác nhau có thành phần hoá học khác nhau. Do vậy, các loại dầu khác nhau có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ đông đặc khác nhau. Các giá trị này không ổn định thường nằm trong một khoảng nào đó.

Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ đông đặc của dầu thực vật từ 10 đến 14°C.

*\* Tính tan của dầu thực vật*

Vì dầu không phân cực do vậy chúng tan rất tốt trong dung môi không phân cực, tan rất ít trong rượu và không tan trong nước. Độ tan của dầu phụ thuộc vào nhiệt độ.

*\* Chỉ số chiết quang*

Chỉ số chiết quang tăng lên khi tăng số cacbon trong phân tử. Khi tăng nối đôi trong phân tử, chỉ số chiết quang bị giảm xuống.

### **5.3.3. Dầu mỡ ăn phế thải**

Giá thành của sản phẩm biodiesel có thể dao động mạnh tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu, công nghệ chuyển hoá, quy mô và vùng miền sản xuất; đó là yếu tố kinh tế chủ yếu trong sản xuất biodiesel. Trong đó, giá thành nguyên liệu chiếm tới 80% toàn bộ giá của nhiên liệu. Hiện tại, giá thành biodiesel tại Mỹ là trên 0,5 USD/l, cao hơn so với diesel khoảng, 0,35 USD/l, và giá của dầu đậu tương tại Mỹ cũng là 0,36 USD/l (năm 2002). Dầu ăn phế thải có giá chỉ từ khoảng 1/2,5 đến 1/3 giá của dầu tinh luyện, vì thế khuyến khích hướng để giảm giá thành của nhiên liệu biodiesel là sản xuất nó từ dầu thải, đồng thời giải quyết bài toán xử lý dầu đã qua sử dụng.

Về nguyên tắc, trong dầu thải vẫn giữ nguyên phần lớn những thành phần của dầu tinh luyện, và các thành phần bị biến đổi qua quá trình nấu nướng thực phẩm. Vì vậy, việc sử dụng dầu thải không cần các bước tinh chế quá phức tạp mà vẫn có thể sản xuất biodiesel đạt tiêu chuẩn.

Một số ví dụ về dầu mỡ phế thải: mỡ cá basa, cá tra, mỡ bò, mỡ lợn, mỡ gà v.v... Đối với nguyên liệu loại này, ngoài tác nhân trao đổi este là metanol, có thể dùng tác nhân hỗn hợp là 65% metanol + 35% etanol cũng thu được độ nhớt cần thiết của biodiesel. Dầu phế thải của các nhà

máy chế biến dầu, mỡ: Đó chính là dầu cặn của các nhà máy chế biến thực phẩm, chúng có đặc điểm là đã qua gia nhiệt nhiều lần, có màu xẫm. Kết quả phân tích loại này cho thấy, ngoài lượng dầu mỡ, còn có nhiều các chất khác, kể cả các chất rắn. Nguyên liệu này cần được xử lý, trước tiên là lọc, sau đó tách nước v.v... Tác nhân phản ứng có thể dùng là metanol, etanol, propanol với xúc tác KOH sẽ cho hiệu suất biodiesel cao nhất. Trị số xetan của sản phẩm thu được cũng đạt đến 49, đáp ứng tiêu chuẩn của diesel thông dụng. Chẳng hạn ở Mỹ, hàng năm tại các nhà hàng, có đến hơn 11 triệu lít dầu thu hồi, đây là nguồn nguyên liệu rất rẻ tiền để sản xuất biodiesel

### **5.3.4. Các loại dầu không dùng trong thực phẩm**

#### ***a. Các loại dầu cây phi thực phẩm***

Đó là các loại dầu như jatropha, dầu hạt cao su, dầu hạt bông, tảo biển... chúng có nguồn cung cấp rất dồi dào trong nhiều nước đang phát triển và là nguồn nguyên liệu kinh tế hơn nhiều so với các loại dầu ăn được.

Dầu hạt cao su có chỉ số axit cao nên trong quá trình chuyển hoá sẽ phản ứng với kiềm để tạo xà phòng, gây khó khăn cho việc tách loại sản phẩm. Xà phòng cũng tạo bọt trong môi trường nước, gây ra sự tăng độ nhớt, tạo gel làm cho việc tách glycerin khó khăn hơn. Dầu cao su được trồng rất nhiều ở các nước như Indonesia, Malaysia, Liberia, Ấn Độ, Srilanka, Thái Lan. Nhân của hạt cao su chứa 40 tới 50% dầu, có màu nâu.



**Hình 5.4. Cây và hạt jatropha**

Dầu hạt jatropha được coi là nguồn nguyên liệu có giá trị nhất để sản xuất ra dầu diesel do nó cho hàm lượng dầu cao, lại dễ trồng ở những nơi đất khô cằn, bạc màu, nơi đất cát, đất nhiễm mặn v.v... Ngoài ra dầu cọ cũng rất đáng chú ý, giá của dầu cọ rẻ nhất tại các nước sản xuất nhiều cọ như Indonesia, Malaysia, Thái Lan và Hàn Quốc.

**b. Các loại tảo, vi khuẩn, nấm**

Dầu từ các loại tảo, vi khuẩn, nấm cũng có thể tổng hợp biodiesel, vi tảo đã được khảo sát, đó là nguồn để tổng hợp các methyl este có năng suất cao.



**Hình 5.5. Nuôi cấy tảo biển**

Tảo có thể phát triển tại mọi nơi có ánh sáng mặt trời, một vài loại tảo có thể sinh trưởng phát triển trong nước mặn. Tính chất quan trọng nhất của tảo là năng suất rất cao, do đó sản phẩm biodiesel thu được cũng tăng theo. Theo đánh giá, lượng dầu trên một diện tích xác định thu từ tảo nhiều gấp 200 lần lượng dầu thu từ loại cây trồng có hiệu quả thu dầu cao nhất. Vì tảo là một cơ thể sống quang hợp phát triển rất nhanh, chúng hoàn thành chu kỳ phát triển chỉ sau vài ngày. Theo tính toán, khoảng 46 tấn dầu trên hecta một năm có thể thu được từ loại tảo 2 nhân. Vì vậy, nghiên cứu sản xuất biodiesel từ tảo biển là một hướng đi đầy hứa hẹn. Sau đây là số liệu tính toán sản lượng biodiesel từ vài nguồn so với tảo biển (galon/a).

Dầu đậu tương	48
Dầu hạt cải	127
Jatropha	435 ÷ 2000
Táo	5000 ÷ 15000

Hiện nay, Chỉ có khoảng 45% biodiesel được sản xuất từ dầu thực vật tinh luyện, còn lại 55% biodiesel có thể tổng hợp từ bất kể nguyên liệu nào, trong đó có dầu phế thải, dầu cây phi thực phẩm và táo .

### 5.3.5. Xử lý nguyên liệu dầu mỡ ban đầu

Dầu thu được từ nguyên liệu bằng các phương pháp khác nhau (ép, trích ly, chưng cất) mới chỉ qua làm sạch sơ bộ được gọi là dầu thô. Trong thành phần của dầu thô còn có mặt nhiều loại tạp chất khác nhau thông thường không phù hợp với các mục đích thực phẩm hoặc kỹ thuật. Dầu thô này cần được loại bỏ các tạp chất cơ học và hoá học không mong muốn. Quy trình xử lý dầu thực vật bao gồm các công đoạn sau đây.

*a. Lọc:* Mục đích là loại bỏ các tạp chất cơ học có trong dầu.

*b. Xử lý hàm lượng axit tự do trong nguyên liệu*

\* *Phương pháp trung hoà:* Mục đích để tách các axit tự do có trong dầu. Nếu trong dầu thô có nhiều axit béo tự do thì sẽ làm giảm hiệu suất biodiesel. Thậm chí dẫn đến phản ứng không thực hiện được do hỗn hợp đông đặc lại (axit sẽ tác dụng với xúc tác bazơ kiềm tạo xà phòng). Hàm lượng axit tự do càng thấp thì hiệu suất biodiesel càng cao, có thể tham khảo các giá trị này trong bảng 5.6 và 5.7.

Từ các số liệu đã được nghiên cứu ở trên ta thấy, tổng hàm lượng axit tự do mà  $\leq 0,5\%$  khối lượng thì hiệu suất biodiesel đạt cao nhất, từ 80 đến 85%. Do đó những dầu có chỉ số axit thoả mãn yêu cầu trên thì mới có thể đem tổng hợp biodiesel, còn những dầu nào mà chỉ số axit không thoả mãn thì ta phải tiến hành xử lý rồi mới đem tổng hợp biodiesel được. Nhìn chung, hàm lượng axit trong dầu phải nhỏ hơn 1% là tốt nhất.

Có thể trung hoà axit béo tự do bằng NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sau đó dùng nước cất để rửa. Hầu hết các loại dầu thực vật đều có thể xử lý để làm giảm hàm lượng axit béo tự do xuống dưới mức yêu cầu (bảng 5.8).

**Bảng 5.6. Hàm lượng các loại axit béo có trong dầu mỡ thực động vật**

Dầu	Lauric	Myristic	Panmitic	Stearic	Oleic	Linoleic	Linolenic
Nành	0,1	0,1	10,2	3,7	22,8	53,7	8,6
Bông	0,1	0,7	20,1	2,6	19,2	55,2	0,6
Cọ	0,1	1	42,8	4,5	40,5	10,1	0,2
Dừa	46,5	19,2	9,8	3	6,9	2,2	0
Lạc	-	-	11,38	2,39	48,28	31,95	0,93
Ngô	-	-	11,67	1,85	25,16	60,6	0,48
Hạt cải	-	-	3,49	0,85	64,4	22,3	8,23
Hướng dương	-	-	6,08	3,26	16,94	73,73	0
Mỡ bò	0,1	2,8	23,3	19,4	42,4	2,9	0,9
Mỡ lợn	0,1	1,4	23,6	14,2	44,2	10,7	0,4

**Bảng 5.7. Sự phụ thuộc hiệu suất biodiezel vào hàm lượng axit béo tự do**

Dầu dừa	Lượng axit béo tự do, %	0,5	1,0	1,5	2,0
	Hiệu suất biodiezel, %	80	65	40	30
Dầu bông	Lượng axit béo tự do, %	0,5	1,0	1,5	2,0
	Hiệu suất biodiezel, %	85	67	52	35

**Bảng 5.8. Chỉ số axit của một số loại dầu thực vật trước và sau xử lý**

Tên dầu	Chỉ số axit trước xử lý, mgKOH/g dầu	Chỉ số axit sau xử lý, mgKOH/g dầu
Dầu bông	2,24	0,028
Dầu cọ	1,12	0,05
Dầu nành	1,12	0,046
Dầu dừa	2,24	0,102
Dầu sỡ	3,36	0,448
Dầu hướng dương	1,68	0,028
Dầu cao su	40,00	0,400

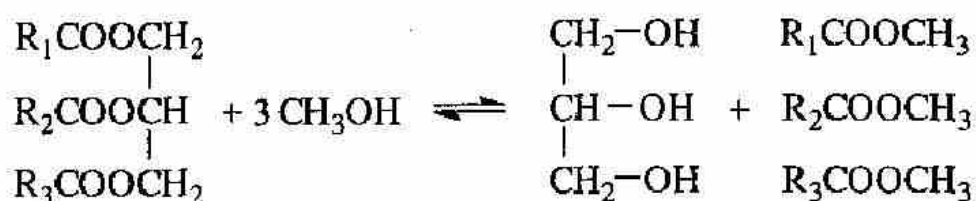
\* *Phương pháp glycerin hoá:* Đun nóng glycerin và nguyên liệu đến nhiệt độ cao (khoảng 200°C) với xúc tác ZnCl<sub>2</sub>, glycerin phản ứng với axit béo tự do trong dầu tạo thành mono hoặc diglycerit. Chất glycerit này lại phản ứng trao đổi với rượu để tạo biodiezel tương tự như dầu thực vật. Phương pháp này làm giảm lượng axit béo tự do và làm tăng thêm hiệu suất biodiezel.

\* *Phương pháp sử dụng xúc tác axit:* Để loại axit béo tự do, có thể dùng xúc tác axit mạnh, ví dụ như H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Axit này sẽ làm xúc tác cho phản ứng este hoá của axit béo tự do với rượu, sau đó sẽ có phản ứng trao đổi este với rượu. Sẽ không tạo thành xà phòng vì không có kim loại kiềm, vì vậy mà khối phản ứng không bị đông đặc. Có thể minh hoạ như sau:

Axit béo tự do có trong dầu:



Triglycerit của dầu thực vật:



Cuối cùng đều phản ứng tạo thành biodiesel. Nhược điểm của phương pháp này là có nước ở lại trong hỗn hợp phản ứng. Phản ứng este hoá axit béo xảy ra nhanh hơn, thường chỉ trong 1 giờ ở 60°C. Còn phản ứng chuyển hoá este của triglyxerit trên xúc tác axit thì xảy ra chậm hơn, có thể vài giờ đến vài ngày. Muốn đẩy nhanh tốc độ este hoá triglyxerit, phải tăng nhiệt độ phản ứng lên 130°C.

*\* Phương pháp xử lý bằng xúc tác axit, sau đó bằng xúc tác bazơ kiềm*

Phương pháp này giải quyết được vấn đề tốc độ của phản ứng. Xúc tác axit có tác dụng thúc đẩy nhanh phản ứng este hoá axit béo tự do thành metyleste nên được sử dụng để xử lý nguyên liệu đầu vào có hàm lượng axit béo tự do cao. Sau đó nguyên liệu đã có hàm lượng axit thấp được đưa vào phản ứng chuyển hoá este của triglyxerit với xúc tác bazơ kiềm. Tuy nhiên phương pháp này vẫn tạo ra nước. Một cách để khắc phục điều này là cho dư metanol trong quá trình xử lý để nước tạo thành bị pha loãng đến mức không ảnh hưởng đến phản ứng. Tỷ lệ giữa metanol : axit béo tự do có thể lên tới 40 : 1. Hạn chế của phương pháp này là tiêu tốn năng lượng để thu hồi metanol dư.

### *c. Rửa và sấy dầu*

Mục đích để loại hoàn toàn xà phòng ra khỏi dầu. Dầu sau khi lắng tách cặn xà phòng cần phải rửa liên tục nhiều lần bằng nước nóng. Sau đó xử lý bằng dung dịch muối ăn NaCl hoặc Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đun sôi nồng độ 8 ÷ 10%. Vì xà phòng không tan trong dung dịch muối nên khi rửa bằng dung dịch muối chỉ xảy ra kết lắng xà phòng. Khi rửa bằng dung dịch nước muối nóng, hỗn hợp sẽ lắng xuống tạo thành ba lớp: Lớp ở đáy là nước muối, lớp ở giữa là xà phòng và lớp trên cùng là dầu trung tính. Số lần rửa càng nhiều thì dầu càng sạch, lượng axit càng giảm. Tuy nhiên cũng dẫn đến giảm hiệu suất thu hồi dầu. Vì vậy, chỉ cần làm sạch và giảm lượng axit tự do đến mức độ yêu cầu.

Sấy dầu là khâu tách ẩm ra khỏi dầu sau khi rửa. Sấy dầu được thực hiện trong chân không hoặc ở áp suất khí quyển, ở đây ta tách ẩm bằng cách chưng đuổi nước ở 130°C.

#### ***d. Tẩy màu dầu***

Tẩy màu là quá trình tương tác giữa chất hấp phụ và dầu, dẫn đến kết quả làm cho dầu sáng màu do đã loại được các hợp chất gây màu. Trong quá trình hấp phụ đã xảy ra sự tương tác giữa các chất màu tan trong dầu, kết quả là màu bị khử đi. Khi tăng bề mặt hấp phụ, khả năng hấp phụ chất màu cũng tăng lên. Vì các chất hấp phụ khác nhau nên khả năng tẩy màu khác nhau. Việc tẩy màu hiệu quả nhất khi chất hấp phụ được dùng là hỗn hợp các chất như than hoạt tính và oxit nhôm.

#### ***e. Khử mùi***

Mùi từ dầu thực vật, nhất là từ động vật gây khó chịu trong quá trình sử dụng sản phẩm. Khử mùi là quá trình tách ra khỏi dầu các hợp chất gây mùi. Phương pháp thường được sử dụng là cất cuốn theo hơi nước. Hơi nước dùng để khử mùi dầu là hơi quá nhiệt ( $325 \div 375^{\circ}\text{C}$ ). Quá trình tiến hành trong điều kiện chân không khoảng  $5 \div 8$  kPa. Có thể khử mùi bằng than hoạt tính hoặc các chất hấp phụ rắn khác.

Ngoài phương pháp tinh chế trên ta có thể tinh chế dầu thực vật bằng cách chưng cất axit béo tự do, làm giảm độ axit của dầu bằng chưng cất, dựa trên cơ sở chuyển axit béo từ trạng thái lỏng sang trạng thái khí. Axit béo có trong dầu khi sôi có khả năng bốc ra nhưng nhiệt độ sôi của chúng lại rất cao, vì vậy, để giảm nhiệt độ sôi của axit béo tự do có trong dầu, dầu được xử lý bằng hơi nước trực tiếp trong điều kiện chân không.

### **5.4. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP BIODIEZEL**

#### **5.4.1. Pha loãng dầu thực vật**

Độ nhớt của dầu thực vật có thể được làm thấp xuống bằng việc trộn lẫn với etanol tinh khiết, hoặc pha trộn với dầu khoáng. Chẳng hạn hỗn hợp 25% dầu hướng dương và 75% dầu khoáng có tính chất tương tự như nhiên liệu diesel. Độ nhớt của hỗn hợp này là 4,88 cSt tại 313K, trong khi theo tiêu chuẩn ASTM, giá trị này là 4,0 cSt tại 313K. Sự pha loãng như vậy đã làm giảm độ nhớt của dầu thực vật để đạt được giá trị gần tương đương dầu diesel trong động cơ.



#### **5.4.2. Nhiệt phân dầu thực vật**

Nhiệt phân là phân huỷ các phân tử dầu thực vật bằng nhiệt không có mặt của oxy, kết quả tạo ra các alkan, alkadien, các axit cacboxylic, hợp chất thơm và lượng nhỏ các sản phẩm khí. Quá trình nhiệt phân các hợp chất béo đã được thực hiện cách đây hơn 100 năm, đặc biệt ở nhiều nơi trên thế giới có ít hoặc không có dầu mỏ.

#### **5.4.3. Cracking xúc tác dầu thực vật**

Bằng phương pháp cracking có thể tạo ra các alkan, xycloalkan, alkylbenzen... Tuy nhiên việc đầu tư cho một dây chuyền cracking xúc tác rất tốn kém nên phương pháp này ít sử dụng.

#### **5.4.4. Chuyển hoá este tạo biodiesel (phản ứng trao đổi este)**

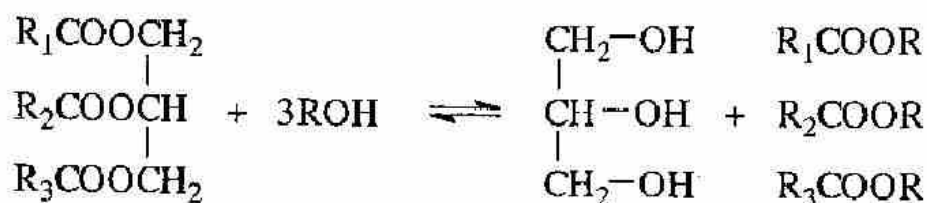
Quá trình này tạo ra các alkyl este axit béo (biodiesel là tên gọi các alkyl este axit béo này khi chúng được dùng làm nhiên liệu) có độ nhớt thấp hơn nhiều so với các phân tử dầu thực vật ban đầu. Các este này có trọng lượng phân tử bằng một phần ba khối lượng phân tử của dầu thực vật và có độ nhớt xấp xỉ bằng diesel khoáng. Vì vậy, biodiesel thu được có tính chất phù hợp như một nhiên liệu sử dụng cho động cơ diesel. Đây là phương pháp được sử dụng nhiều nhất.

### **5.5. TỔNG HỢP BIODIESEL THEO PHƯƠNG PHÁP TRAO ĐỔI ESTE**

#### **5.5.1. Cơ sở hoá học**

##### ***a. Bản chất hoá học***

Trong các phương pháp trên, phương pháp chuyển hoá este tạo biodiesel là sự lựa chọn tốt nhất, vì các đặc tính vật lý của các alkyl este rất gần với nhiên liệu diesel thông dụng và các quá trình này cũng tương đối đơn giản, chi phí không cao. Hơn nữa, các alkyl este có thể cháy trong động cơ mà không cần phải thay đổi các chi tiết của động cơ với sự tạo cặn thấp. Bản chất hoá học của phản ứng trao đổi este như sau:



Dầu thực vật    Rượu mạch thẳng    Glyxerin    Biodiezel

### ***b. Tác nhân phản ứng trao đổi este***

#### **\* Metanol**

Tác nhân phản ứng trao đổi este là các alcol khác nhau, nhưng thông thường hay sử dụng là metanol. Metanol có công thức  $\text{CH}_3\text{OH}$ , là rượu đầu tiên của dãy no, phân cực. Vì gốc  $\text{CH}_3$  có khối lượng nhỏ nên metyleste tạo ra có tỷ trọng nhỏ hơn nhiều so với pha glyxerin, là cho sản phẩm dễ phân lớp và tách biodiezel dễ dàng. Như ta đã biết, phản ứng trao đổi este là phản ứng thuận nghịch, do vậy muốn tăng hiệu suất biodiezel phải dùng lượng dư metanol (tạo điều kiện phản ứng theo chiều thuận), tuy nhiên phải dùng lượng dư metanol theo một tỷ lệ thích hợp vì nếu lượng metanol dư nhiều làm quá trình phân lớp sản phẩm sẽ khó khăn và tốn nhiều năng lượng cho quá trình thu hồi metanol (quá trình thu hồi metanol cần tránh lẫn nước). Thông thường tỷ lệ metanol/dầu thích hợp là từ 6/1 đến 9/1. Metanol rẻ tiền, dễ kiếm, tuy nhiên rất độc.

#### **\* Etanol**

Etanol là một loại alcol được ứng dụng nhiều nhất trong ngành tổng hợp hữu cơ hoá dầu vì etanol không độc hại, hơn nữa etanol có thể sản xuất từ nguồn nguyên liệu sinh học như từ gạo, sắn... bằng quá trình lên men. Chính vì những lý do trên mà hiện nay người ta đang quan tâm đến sử dụng etanol làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp biodiezel từ dầu thực vật.

Theo cơ chế của quá trình tổng hợp biodiezel (ở phần tổng quan) ta thấy khả năng tấn công của  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  vào nhóm cacbonyl của phân tử glyxerit tạo ra hợp chất trung gian sẽ kém hơn so với gốc  $\text{CH}_3\text{O}^-$ . Chính điều này làm hiệu suất tạo thành biodiezel của rượu có phân tử lượng lớn nói chung và etanol nói riêng là tương đối thấp.

Khi hiệu suất thấp, lượng etanol dư nhiều, sẽ hoà tan vào trong lớp dầu biodiezel và hoà tan trong lượng glyxerin khiến cho tỷ trọng của glyxerin sẽ giảm xuống làm hỗn hợp sản phẩm không thể phân lớp. Chính lý do như vậy mà quá trình tinh chế sản phẩm rất khó khăn. Để khắc phục hiện tượng này, cần tìm cách tách etanol ra khỏi sản phẩm ngay sau khi phản ứng kết thúc. Theo kinh nghiệm của một số tác giả, có thể trộn hỗn hợp còn và xúc tác với dầu sau đó cho xuyên qua một ống có gia nhiệt đủ dài để phản ứng xảy ra, sau khi sản phẩm ra ngoài ống thì sẽ được nâng nhiệt độ ngay tới nhiệt độ sôi của cồn để cồn bay hơi, sau đó dùng axit để trung hoà lượng xúc tác. Toàn bộ hỗn hợp sau khi trung hoà được cho vào bình chứa sản phẩm. Lúc này sản phẩm được phân thành hai lớp. Lớp trên là lớp giàu biodiezel còn lớp dưới giàu glyxerin. Hoặc để tăng quá trình tách glyxerin, etanol ra khỏi sản phẩm có thể dùng dung môi phân cực mạnh như furfural, nitrometan, etyl sunfat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ... để chiết.

Để khắc phục tình trạng không phân lớp của etanol có thể trộn metanol vào etanol theo một tỷ lệ thích hợp và cho phản ứng thì sẽ tách được glyxerin ra khỏi sản phẩm. Tỷ lệ pha trộn thích hợp là 30% metanol, 70% etanol.

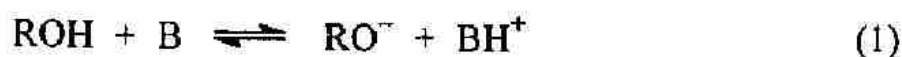
**\* Các rượu no khác**

Về nguyên tắc, có thể sử dụng các rượu có số cacbon bằng 3 hoặc 4. Tuy nhiên, mạch của rượu càng lớn, tốc độ trao đổi este càng nhỏ, sự phân tách pha càng kém, do vậy chúng ít được ứng dụng.

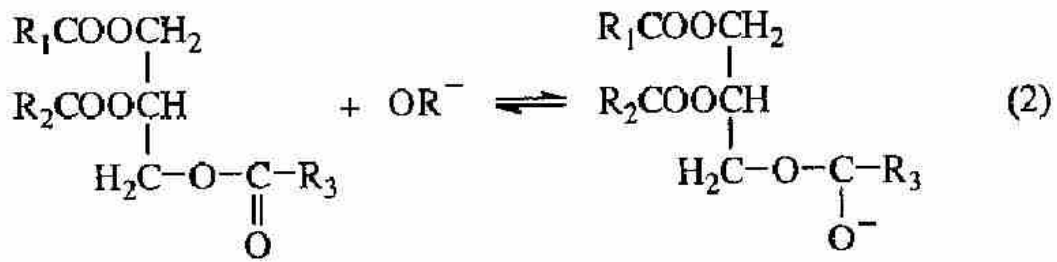
**c. Cơ chế phản ứng với xúc tác bazơ**

Phản ứng trao đổi este được thực hiện trên nhiều loại xúc tác khác nhau (sẽ xét ở phần sau); tuy nhiên cho đến nay cơ chế mới được nghiên cứu kỹ trên xúc tác bazơ kiềm. Cơ chế phản ứng trên xúc tác này được mô tả như sau:

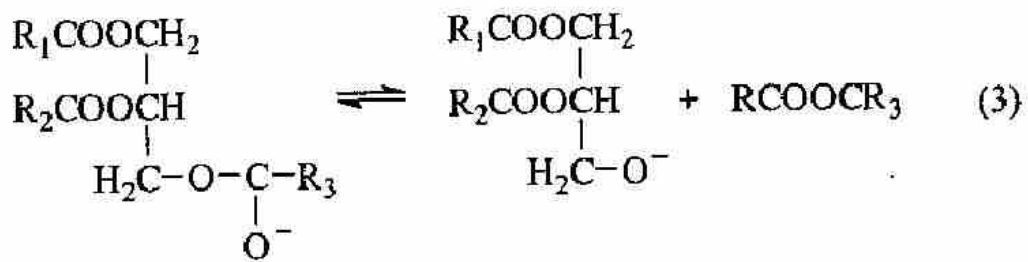
Đầu tiên là phản ứng của phân tử rượu với xúc tác bazơ tạo thành alkoxit:



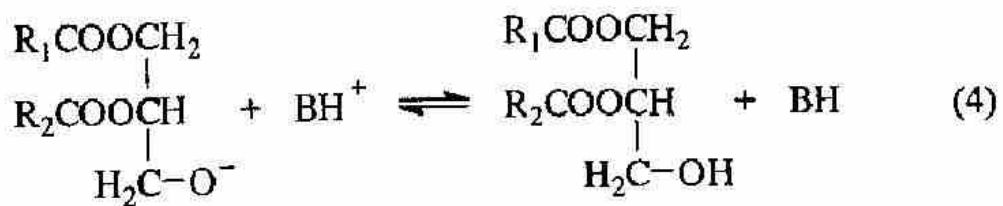
Sau đó gốc  $\text{RO}^-$  tấn công vào nhóm cacbonyl của phân tử glyxerit tạo thành hợp chất trung gian:



Hợp chất trung gian này không bền, tiếp tục tạo một anion và một alkyl este tương ứng:

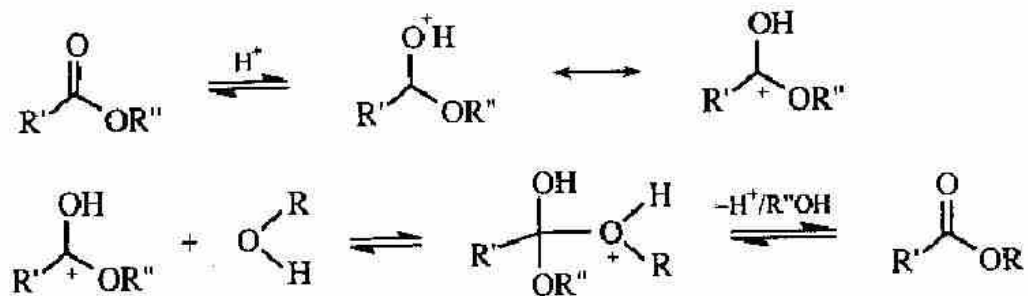


Cuối cùng là sự hoàn nguyên lại xúc tác theo phương trình (4):



Xúc tác B lại tiếp tục phản ứng với các diglyxerit và monoglyxerit giống như cơ chế trên, cuối cùng tạo ra các alkyl este và glyxerin.

#### *d. Cơ chế phản ứng khi có xúc tác axit*



Quá trình trao đổi este còn gọi là quá trình rượu hoá, có nghĩa là từ một phân tử glyxerit hoặc các axit béo, tách ra glyxerin và tạo ra các alkyl este khác. Rượu được sử dụng trong các quá trình này thường là các

rượu đơn chức chứa khoảng từ một đến tám nguyên tử cacbon: metanol, etanol, butanol và amylalcol. Metanol và etanol là các rượu hay được sử dụng nhất. Etanol có ưu điểm là sản phẩm của nông nghiệp, có thể tái tạo được, dễ bị phân huỷ sinh học, ít ô nhiễm môi trường hơn, nhưng metanol lại được sử dụng nhiều hơn do giá thành thấp hơn, cho phép tách đồng thời pha glyxerin, do nó là rượu mạch ngắn nhất và phân cực. Phản ứng tương tự sử dụng etanol phức tạp hơn vì nó yêu cầu lượng nước trong rượu và trong dầu rất thấp. Ngoài ra, metyl este có năng lượng lớn hơn etyl este, khả năng tạo cốc ở vòi phun thấp hơn.

#### *e. Các phương pháp trao đổi este khác*

Ngoài phương pháp este hoá có xúc tác, còn sử dụng các cách khác để trao đổi este, đó là:

\* Phương pháp siêu tới hạn: Đây là phương pháp mới không cần sử dụng xúc tác nhưng nhiệt độ và áp suất tiến hành phản ứng rất cao (áp suất trên 100 MPa và nhiệt độ 850K). Phương pháp này cho độ chuyển hoá cao, thời gian phản ứng ngắn nhất, quá trình tinh chế sản phẩm đơn giản nhất vì không sử dụng xúc tác, nhưng đòi hỏi chế độ công nghệ cao, phức tạp.

\* Phương pháp chuyển hoá dầu thành axit, và sau đó este hoá thành biodiesel. Phương pháp này phải trải qua hai giai đoạn, hiệu quả của quá trình này không cao nên ít được sử dụng.

Tính chất của diesel khoáng và một số metyleste được đưa ra ở bảng 5.9.

#### *f. Phương pháp hai giai đoạn*

Đối với những nguyên liệu dầu có hàm lượng axit béo tự do cao thì axit béo sẽ phản ứng với xúc tác để tạo thành xà phòng nếu phản ứng sử dụng xúc tác kiềm. Lượng axit béo tự do tối đa đối với phản ứng xúc tác kiềm là 2% nhưng tốt hơn là 1%. Tuy nhiên nhiều nguyên liệu dầu vào có hàm lượng axit béo tự do cao hơn nhiều và chúng phải được tinh chế để đạt đến yêu cầu. Quá trình tinh chế thường được tiến hành trên phản ứng hai giai đoạn: chuyển hoá este trên xúc tác axit để làm giảm hàm lượng axit béo tự do xuống dưới 1 %, sau đó tiến hành phản ứng trao đổi este bằng xúc tác kiềm.

**Bảng 5.9. Tính chất vật lý của diesel khoáng so với một số metyleste**

TT	Tính chất	Nhiên liệu			
		Diesel N <sup>o</sup> 2	Metyleste dầu đậu nành	Metyleste dầu hạt cải	Metyleste dầu phế thải
1	Trị số xetan	40 ÷ 52	50,9	52,9	57
2	Nhiệt độ chớp cháy, °C	60 ÷ 72	131	170	117
3	Tỷ trọng	0,85	0,885	0,883	0,876
4	Độ nhớt ở 40°C, cSt	2,6	4,08	4,83	4,80
5	Nhiệt độ đông đặc, °C	-25 ÷ -15	-0,5	-4,0	13,9
6	Thành phần cất phân đoạn, °C:				
	T <sub>s</sub> đầu	185	299	326	209
	T <sub>s</sub> 10%	210	328	340	324
	T <sub>s</sub> 50%	260	336	344	328
	T <sub>s</sub> 90%	315	340	348	342
	T <sub>s</sub> cuối	345	346	366	339
7	Chỉ số iot	8,6	133,2	97,4	-

**Giai đoạn một:** Tiến hành phản ứng este hoá trên xúc tác axit nhằm chuyển lượng axit béo thành este để đưa hàm lượng axit béo tự do trong dầu xuống dưới 1%. Rượu được dùng là metanol với tỷ lệ mol metanol/dầu là 25/1. Lượng metanol cho dư rất nhiều so với lượng dầu do phản ứng este hoá tạo ra nước sẽ làm giảm hiệu suất của phản ứng khi sử dụng xúc tác axit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc), metanol dư sẽ hấp thụ nước được tạo ra.

Phản ứng được tiến hành trong 1,5 giờ, hàm lượng xúc tác là 1% theo thể tích hỗn hợp phản ứng, nhiệt độ phản ứng là 60°C. Sau khi kết thúc thì hỗn hợp phản ứng sẽ lắng tách thành hai lớp. Lớp trên chủ yếu là

metanol dư, axit sulfuric, nước sẽ được tách ra. Sản phẩm thu được ở lớp dưới được rửa và chung loại nước sẽ có hàm lượng axit béo đảm bảo (dưới 1%) được dùng làm nguyên liệu tổng hợp biodiesel sử dụng xúc tác kiềm.

- *Giai đoạn hai:* Tổng hợp biodiesel từ dầu đã xử lý trên xúc tác kiềm (NaOH). Sản phẩm của giai đoạn một sau khi tách axit, metanol, nước được dùng làm nguyên liệu cho giai đoạn hai. Phản ứng được tiến hành trong điều kiện: nhiệt độ phản ứng  $60^{\circ}\text{C}$ , thời gian phản ứng 2 h, hàm lượng xúc tác (theo khối lượng dầu) 0,8%, tỷ lệ mol metanol/dầu là 4/1. Sau phản ứng kết thúc thì hỗn hợp phản ứng sẽ lắng tách thành hai lớp. Lớp trên chủ yếu là biodiesel được tách rửa nước, chung loại nước thu được biodiesel đạt chỉ tiêu chất lượng. Lớp dưới chủ yếu là glycerin được rửa nước, chung loại nước thu được glycerin tinh chế có giá trị kinh tế cao.

### **5.5.2. Xúc tác của phản ứng tổng hợp biodiesel**

#### ***a. Xúc tác axit***

Xúc tác axit chủ yếu là axit Bronsted như  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ... xúc tác đồng thể trong pha lỏng. Phương pháp xúc tác đồng thể này đòi hỏi nhiều năng lượng cho quá trình tinh chế sản phẩm. Các xúc tác axit cho độ chuyển hoá thành este cao, nhưng phản ứng chỉ đạt độ chuyển hoá cao khi nhiệt độ cao trên  $100^{\circ}\text{C}$  và thời gian phản ứng lâu hơn, ít nhất trên 6 giờ mới đạt độ chuyển hoá hoàn toàn. Ví dụ như sử dụng xúc tác  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nồng độ 1% với tỷ lệ metanol/ dầu đậu nành là 30/1 tại  $65^{\circ}\text{C}$  mất 50 giờ mới đạt độ chuyển hoá 99%. Xúc tác axit dị thể được sử dụng trong quá trình này là  $\text{SnCl}_2$ , zeolit USY-292, nhựa trao đổi anion Amberlyst A26, A27... Xúc tác này có ưu điểm là quá trình tinh chế sản phẩm đơn giản, không tốn nhiều năng lượng, nhưng ít được sử dụng vì độ chuyển hoá thấp.

#### ***b. Xúc tác bazơ***

Xúc tác bazơ được sử dụng trong quá trình chuyển hoá este dầu thực vật có thể là xúc tác đồng thể trong pha lỏng như:  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ... Xúc tác đồng thể  $\text{CH}_3\text{ONa}$  cho độ chuyển hoá cao nhất, thời

gian phản ứng ngắn nhất, nhưng yêu cầu không được có mặt của nước vì vậy gây khó khăn cho các quá trình công nghiệp.

### *c. Xúc tác dị thể*

Xúc tác đồng thể bazơ cho hiệu suất biodiezel cao, tuy nhiên gặp phải một số khó khăn như: quá trình lọc rửa sản phẩm biodiezel khó khăn. Xúc tác không tái sử dụng và không tái sinh được, mất nhiều chi phí để xử lý môi trường vì sau mỗi lần phản ứng, hỗn hợp thải phải bỏ đi. Để khắc phục các nhược điểm đó, các nhà khoa học đã nghiên cứu tìm ra xúc tác dị thể. Trong các loại xúc tác dị thể, điển hình là các loại sau đây:

\* Xúc tác MgO: Đây cũng là loại xúc tác bazơ, nhưng sử dụng ở dạng rắn. Hiệu suất biodiezel thu được trên xúc tác này thấp hơn khoảng 10 lần so với NaOH hay KOH. Để nâng cao hoạt tính của xúc tác dị thể như MgO, có thể hoạt hoá MgO bằng NaOH. Các kết quả thực nghiệm cho biết, hiệu suất biodiezel trên xúc tác MgO đã hoạt hoá có thể đạt trên 90%, thay bằng 11% trên xúc tác chưa hoạt hoá. Việc dị thể hoá xúc tác sẽ dẫn đến dễ lọc rửa sản phẩm, mặt khác xúc tác này có thể tái sử dụng và tái sinh được, sẽ nâng cao hiệu quả kinh tế và giảm thiểu số lần cần phải xử lý môi trường.

\* Xúc tác nhựa trao đổi cation Amberlyst 15, titanium silicat TIS: Xúc tác dạng này mới được nghiên cứu, hoạt tính của xúc tác còn thấp.

\* Xúc tác Na/NaOH/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Để thay thế xúc tác NaOH đồng thể, một số tác giả đã nghiên cứu điều chế được xúc tác dị thể dạng Na/NaOH/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Việc đưa Na và NaOH lên  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được thực hiện bằng cách trộn Na và NaOH với  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rồi thổi dòng nitơ ở 320°C vào hỗn hợp đó. Sau một thời gian sẽ tạo thành các tâm hoạt tính, được nhận biết bằng phổ XRD, XPS và phân tích nhiệt TPD. Các tính chất hoá lý đặc trưng của dạng xúc tác này được cho trong bảng 5.10.

Thực tế nghiên cứu chỉ ra rằng, tâm hoạt tính của xúc tác Na/NaOH/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mạnh nhất trong ba dạng xúc tác trên. Nếu xúc tác có 20% TL Na, 20% TL NaOH thì sẽ có hoạt tính cao nhất. Với hệ xúc tác này, hiệu suất biodiezel có thể đạt trên 80%. Một công trình khác cho biết, nếu sử dụng thêm dung môi là *n*-hexan thì cũng trên hệ xúc tác này, hiệu suất biodiezel thu được tới 94%, gần bằng với xúc tác NaOH đồng thể.



**Bảng 5.10. Tính chất hoá lý đặc trưng của các xúc tác dạng  $Al_2O_3$**

Loại xúc tác	Bề mặt BET, $m^2/g$	Thể tích lỗ xốp, $cm^3/g$	Đường kính lỗ xốp, Å
$\gamma-Al_2O_3$	143,1	0,481	134,3
NaOH/ $\gamma-Al_2O_3$	120,7	0,416	137,8
Na/ $\gamma-Al_2O_3$	97,7	0,362	148,2
Na/NaOH/ $\gamma-Al_2O_3$	83,2	0,322	155,0

Ngoài dạng xúc tác trên, còn có thể hoạt hoá xúc tác  $\gamma-Al_2O_3$  bằng  $Na_2CO_3$ . Sau khi điều chế  $\gamma-Al_2O_3$ , tiến hành ngâm tẩm dung dịch  $Na_2CO_3$  trên chất mang này, sấy khô và gia nhiệt để hoạt hoá. Xúc tác dị thể thu được có độ kiềm cao, rất tốt để chuyển hoá dầu thực vật thành biodiesel. Có thể thu được đến 94% biodiesel trên hệ xúc tác này.

\* Xúc tác HZSM-5: Hiện nay ở Thái Lan đã tổng hợp được biodiesel trên hệ xúc tác HZSM-5. Đặc điểm của xúc tác này là có tỷ lệ Si/Al = 18, bề mặt riêng 393  $m^2/g$ . Có thể sử dụng hỗn hợp trộn cơ học giữa HZSM-5 và zirconium sunfat ( $ZrSO_4$ ) với tỷ lệ 0,1/0,9 đến 0,8/0,2. Bề mặt riêng (BET) của hỗn hợp này thay đổi từ 191 đến 385  $m^2/g$ . Xúc tác loại này thường được sử dụng trong phản ứng điều chế biodiesel theo phương pháp hydrocracking.

\* Xúc tác Rh- $Al_2O_3$ : Xúc tác này được sử dụng trong phản ứng hydrocracking dầu nành. Sản phẩm thu được ngoài biodiesel còn có xăng và các sản phẩm khác.

#### **d. Xúc tác enzym**

Gần đây có rất nhiều nhà nghiên cứu quan tâm đến khả năng ứng dụng xúc tác vi sinh trong quá trình sản xuất biodiesel. Các enzym nhìn chung là xúc tác sinh học có đặc tính pha nền, đặc tính nhóm chức và đặc tính lập thể trong môi trường nước. Cả hai dạng lipaza ngoại bào và nội bào đều xúc tác một cách có hiệu quả cho quá trình trao đổi este của triglycerit trong môi trường hoặc nước hoặc không nước. Các phản ứng

trao đổi este sử dụng xúc tác enzym có thể vượt qua được tất cả các trở ngại gặp phải đối với quá trình chuyển hoá hoá học trình bày ở trên. Đó là những sản phẩm phụ như: metanol và glyxerin có thể được tách ra khỏi sản phẩm một cách dễ dàng mà không cần bất kỳ một quá trình nào phức tạp, đồng thời các axit béo tự do có chứa trong dầu mỡ sẽ được chuyển hoá hoàn toàn thành metyl este. Sử dụng xúc tác enzym có ưu điểm là độ chuyển hoá cao nhất, thời gian phản ứng ngắn nhất, quá trình tinh chế sản phẩm đơn giản. Nhưng xúc tác này chưa được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp vì xúc tác enzym có giá thành rất cao. Để có thể sử dụng xúc tác enzym lặp lại nhiều lần, người ta mang enzym lipaza trên chất mang xốp để sử dụng nhiều lần làm giảm rất nhiều chi phí của quá trình, tạo tiền đề cho việc ứng dụng của công nghệ vi sinh trong quá trình sản xuất biodiesel.

#### *e. So sánh hiệu quả của các loại xúc tác khác nhau*

Kết quả thử nghiệm đối với các loại xúc tác khác nhau ở cùng điều kiện nhiệt độ là  $60^{\circ}\text{C}$ , thời gian phản ứng là 8 giờ, cùng một loại dầu, cùng một tác nhân rượu hoá, tỷ lệ mol rượu/dầu như nhau đưa ra ở bảng 5.11.

Từ bảng số liệu trên ta thấy: Độ chuyển hoá đạt cao nhất khi sử dụng xúc tác kiềm và enzym, còn các loại xúc tác dị thể cho độ chuyển hoá rất thấp, cao nhất cũng chỉ đạt 11% với xúc tác MgO. Nếu MgO được hoạt hoá bằng NaOH thì chuyển hoá đạt gần bằng NaOH. Có thể rút ra ưu nhược điểm của hai loại xúc tác chính như sau:

##### *\* Xúc tác đồng thể*

- Độ chuyển hoá cao
- Thời gian phản ứng nhanh
- Tách rửa sản phẩm phức tạp
- Dễ tạo sản phẩm phụ là xà phòng, gây khó khăn cho phản ứng tiếp theo.

**Bảng 5.11. So sánh hiệu suất biodiezel trên các loại xúc tác khác nhau**

<i>Xúc tác</i>	<i>Hiệu suất biodiezel, %</i>
NaOH	100
Enzym	100
Amberlyst A26	0,1
Amberlyst A27	0,4
Amberlyst 15	0,7
TIS	0,6
SnCl <sub>2</sub>	3,0
USY-292	0,2
MgO	11,0
NaOH/MgO	Max 94
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,0
Na/NaOH/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Max 94
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Max 92

**\* Xúc tác dị thể**

- Độ chuyển hoá thấp hơn
- Thời gian phản ứng dài hơn
- Giá thành rẻ do tái sử dụng và tái sinh được xúc tác
- Tách lọc sản phẩm dễ hơn
- Hạn chế phản ứng xà phòng hoá

Từ các so sánh trên thấy rằng, dị thể hoá xúc tác tổng hợp biodiezel là phương hướng đúng đắn trong tương lai.

**5.5.3. Tính toán độ chuyển hoá của phản ứng tổng hợp biodiezel**

Độ chuyển hoá của sản phẩm có thể tính theo lượng biodiezel thu được theo công thức sau:

$$C = m_{\text{bio}} \cdot C_{\text{bio}} / M_{\text{bio}} / [m_{\text{dầu}} / 3M_{\text{dầu}}]$$

trong đó:  $m_{\text{bio}}$ ,  $m_{\text{dầu}}$  - khối lượng sản phẩm và khối lượng nguyên liệu, g;

$C_{\text{bio}}$  - hàm lượng biodiezel có trong sản phẩm;

$M_{\text{bio}}$ ,  $M_{\text{dầu}}$  - khối lượng phân tử trung bình của dầu và biodiezel.

Hệ số 3 xuất hiện trong phương trình vì mỗi phân tử triglyxerit tạo ra 3 phân tử metyl este.

Cũng có thể tính độ chuyển hoá của sản phẩm theo lượng glyxerin tạo thành theo công thức sau:

$$C = m_{\text{gly}} / [92 \cdot (m_{\text{dầu}} / M_{\text{dầu}})]$$

trong đó:  $m_{\text{dầu}}$  - khối lượng dầu đưa vào phản ứng, g;

$M_{\text{dầu}}$  - khối lượng phân tử trung bình của dầu thực vật;

$m_{\text{gly}}$  - khối lượng glyxerin thu được;

Số 92 là phân tử lượng của glyxerin.

#### 5.5.4. Công nghệ tổng hợp biodiezel theo phương pháp trao đổi este

##### a. Chế độ công nghệ của quá trình trao đổi este

Trong các loại bazơ, bazơ kiềm có hoạt tính cao nhất, đây là phản ứng thuận nghịch, vì vậy muốn đạt độ chuyển hoá cao phải dùng dư rượu. Thường tỷ lệ mol rượu/dầu từ 5/1 tới 9/1.

Có rất nhiều các thông số ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng này như nhiệt độ, thời gian phản ứng, tốc độ khuấy, các đặc trưng của nguyên liệu đầu vào, tỷ lệ nguyên liệu... Sau đây là các thông số ảnh hưởng tới phản ứng.

##### \* Ảnh hưởng của độ ẩm và các axit béo tự do

Wright và các cộng sự cho biết rằng, nguyên liệu cho quá trình este hoá glyxerit với xúc tác kiềm cần phải thoả mãn các yêu cầu sau:

- Glyxerit cần phải có trị số axit thấp;

- Nguyên liệu phải được làm khan hoàn toàn;

- Hàm lượng nước phải rất nhỏ (nước có tác hại vì gây ra phản ứng xà phòng hoá, làm tiêu tốn và giảm hiệu quả của xúc tác). Mặt khác, xà phòng sinh ra làm tăng độ nhớt tạo thành gel và làm quá trình tách

glycerin rất khó khăn. Nếu lượng xà phòng nhiều có thể làm cho khối phản ứng đông đặc lại.

Như vậy hàm lượng nước và axit béo tự do trong nguyên liệu có ảnh hưởng rất mạnh đến hiệu suất chuyển hoá của quá trình trao đổi este. Do vậy công nghệ sản xuất biodiesel phụ thuộc rất nhiều vào nguồn nguyên liệu. Với nguyên liệu có hàm lượng nước và axit béo tự do cao thì nhất thiết phải qua công đoạn xử lý sơ bộ trước khi đưa vào thiết bị phản ứng.

*\* Ảnh hưởng của nhiệt độ*

Phản ứng este hoá có thể tiến hành ở các nhiệt độ khác nhau phụ thuộc vào loại dầu sử dụng. Nhiệt độ càng cao thì tốc độ phản ứng càng tăng nhanh. Đối với loại dầu thông dụng thì nhiệt độ thích hợp thường nằm trong khoảng  $55 \div 70^{\circ}\text{C}$ ; vì nhiệt độ cao, tốc độ phản ứng xà phòng hoá sẽ tăng lên, và vì nhiệt độ sôi của metanol là  $64^{\circ}\text{C}$  nên nhiệt độ cao làm bay hơi metanol dẫn đến độ chuyển hoá của phản ứng sẽ giảm xuống.

*\* Ảnh hưởng áp suất*

Áp suất không ảnh hưởng nhiều tới tốc độ phản ứng. Phản ứng thường được tiến hành ở áp suất khí quyển.

*\* Ảnh hưởng của tốc độ khuấy*

Do phản ứng tồn tại trong hai pha khác biệt nên tốc độ khuấy đóng vai trò quan trọng. Có nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng, với cùng điều kiện phản ứng, nếu tốc độ khuấy là 300 vòng/phút thì sau 8 h hiệu suất chuyển hoá đạt 12%; nhưng nếu tốc độ khuấy 600 vòng/phút thì chỉ sau 2 h độ chuyển hoá đã đạt 97%.

*\* Ảnh hưởng của lượng metanol dư*

Một trong những yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến hiệu suất este là tỷ lệ mol giữa alcol và glyxerit. Tỷ lệ phương trình phản ứng hoá học đối với quá trình trao đổi este đòi hỏi 3 mol alcol và 1 mol triglyxerit để tạo thành 3 mol este của axit béo và 1 mol glyxerin. Tuy nhiên do phản ứng này là phản ứng thuận nghịch nên để tăng hiệu suất chuyển hoá phải dùng lượng metanol dư. Đối với quá trình chuyển hoá sử dụng xúc tác kiềm thì tỷ lệ mol metanol/ dầu là  $5 \div 7,25$ .

*\* Ảnh hưởng của thời gian phản ứng*

Thời gian phản ứng có ảnh hưởng nhiều tới độ chuyển hoá của phản ứng. Thời gian phản ứng càng dài thì tốc độ chuyển hoá càng tăng. Thời gian phản ứng thường từ 1 đến 8 h. Nếu ít hơn thì chưa đủ mức độ tiếp xúc để phản ứng xảy ra, còn nếu dài quá thì có thể sẽ xảy ra phản ứng phụ, không hiệu quả trong sản xuất công nghiệp.

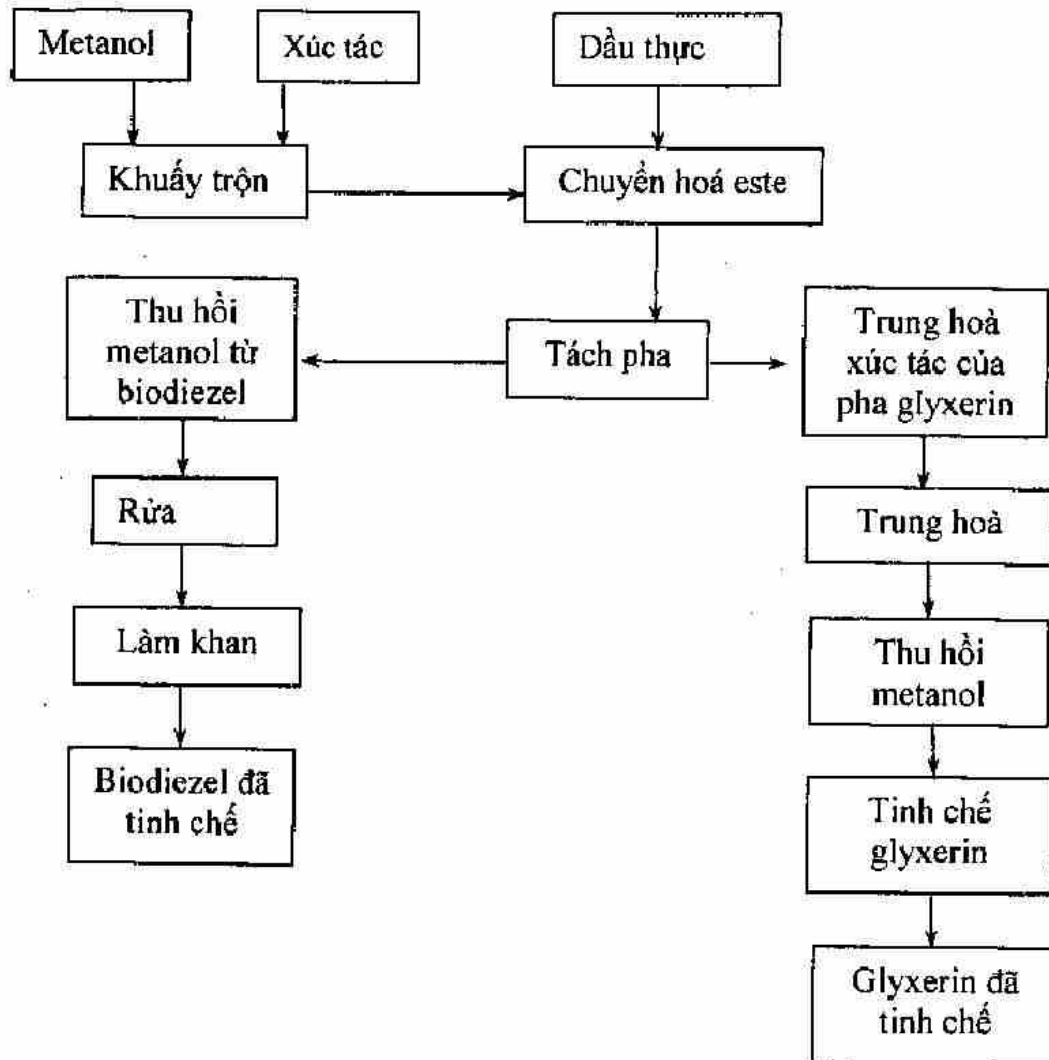
**Bảng 5.12. So sánh các điều kiện công nghệ của quá trình tổng hợp biodiesel theo xúc tác sử dụng**

Các thông số công nghệ	Xúc tác sử dụng	
	Xúc tác kiềm	Xúc tác sinh học
Nhiệt độ phản ứng	60 ÷ 70°C	30 ÷ 40°C
Các axit béo tự do trong nguyên liệu	Sản phẩm xà phòng hoá	Metyl este
Nước trong nguyên liệu	Tham gia vào phản ứng	Không ảnh hưởng
Hiệu suất metyl este	Cao	Rất cao
Thu hồi glycerin	Khó	Dễ
Làm sạch metyl este	Rửa nhiều lần	Không cần rửa
Giá thành xúc tác	Rẻ tiền	Khá đắt

Qua bảng số liệu trên ta thấy sử dụng xúc tác enzyme sẽ cho hiệu suất cao hơn, các điều kiện của nguyên liệu cũng được mở rộng hơn (cho phép nguyên liệu có chỉ số axit cao, có lẫn nước...) và các yêu cầu công nghệ cũng không phức tạp như khi sử dụng xúc tác bazơ. Tuy nhiên trong công nghiệp xúc tác kiềm vẫn được ưu tiên số một do giá thành rẻ hơn, dễ kiểm soát hơn.

**b. Giới thiệu một số công nghệ**

Có nhiều công nghệ tổng hợp metyleste, tuy nhiên có thể chia làm hai loại: công nghệ gián đoạn và công nghệ liên tục. Sơ đồ mô tả quá trình hầu như tương tự nhau. Có thể mô tả chung quá trình tổng hợp metyl este có xúc tác như ở hình 5.6.



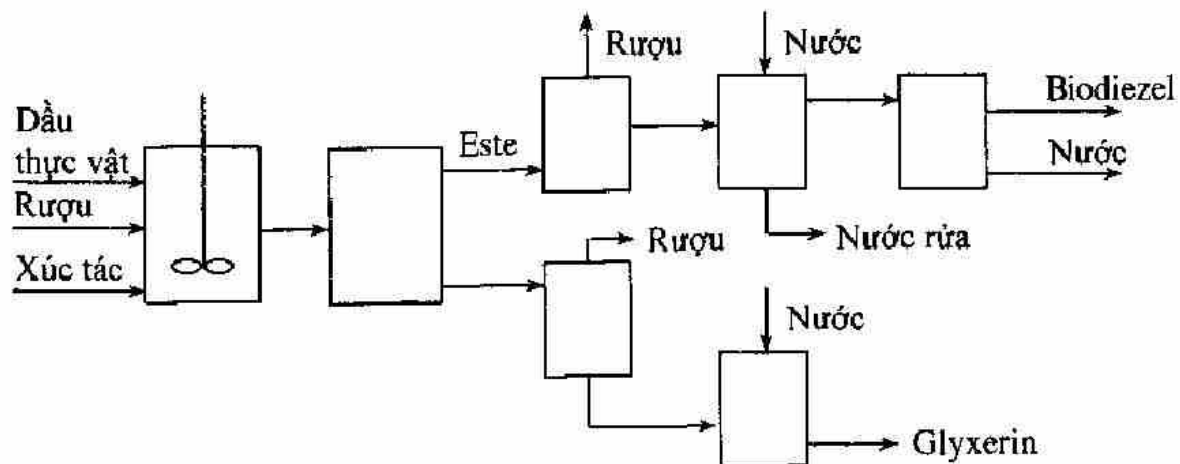
**Hình 5.6. Sơ đồ chung để tổng hợp biodiezel từ dầu thực vật**

Nhìn chung một dây chuyền sản xuất biodiezel cần phải đáp ứng những yếu tố chính như sau:

- Khuấy trộn hỗn hợp rượu và xúc tác.
- Thực hiện phản ứng trao đổi este.
- Phân tách sản phẩm.
- Rửa và tinh chế biodiezel.
- Tách ancol.
- Trung hoà glycerin.
- Kiểm tra chất lượng sản phẩm.

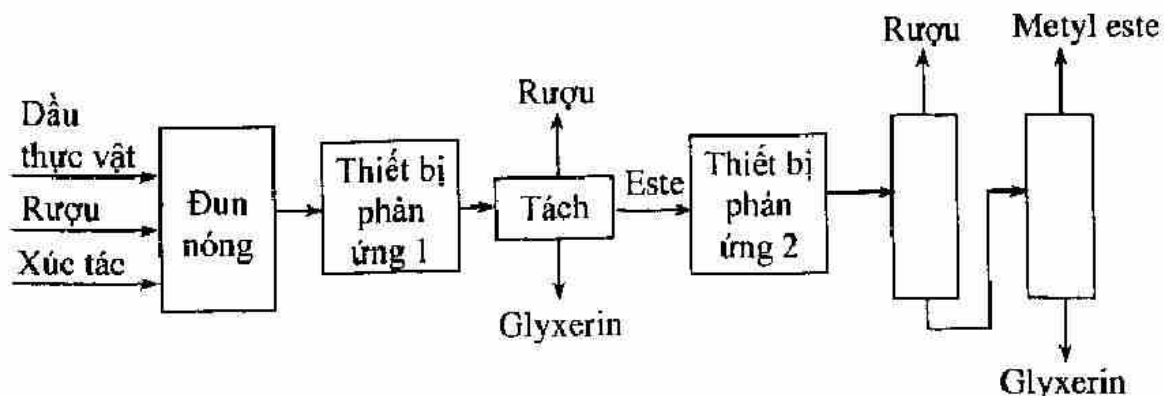
Sau đây là các công nghệ trao đổi este điển hình.

\* *Công nghệ gián đoạn:* Đây là phương pháp đơn giản nhất để sản xuất biodiezel. Thiết bị chính dạng thùng khuấy. Cho rượu và dầu thực vật vào với tỷ lệ từ 4:1 đến 20:1 (theo mol); khuấy ở điều kiện 25 - 85°C, xúc tác hay sử dụng là NaOH hoặc KOH, chiếm từ 0,3% đến 1,5% KL. Sau khi kết thúc, hỗn hợp phản ứng được để ổn định trong thiết bị phân ly tách riêng hai pha bằng máy ly tâm. Rượu có ở cả trong hai pha, loại bằng cách cho bay hơi. Pha este được trung hoà, rửa bằng nước ấm để thu biodiezel. Pha glycerin cũng được trung hoà rồi rửa để thu glycerin.



**Hình 5.7. Sơ đồ sản xuất biodiezel theo phương pháp gián đoạn**

\* *Công nghệ liên tục:* Phương pháp này có hiệu suất cao hơn do hỗn hợp sau khi phản ứng xong trong thiết bị thứ nhất lại tiếp tục được đưa vào thiết bị tiếp theo để phản ứng triệt để hơn. Bằng phương pháp này có thể đạt hiệu suất biodiezel đến 98 ÷ 99%.

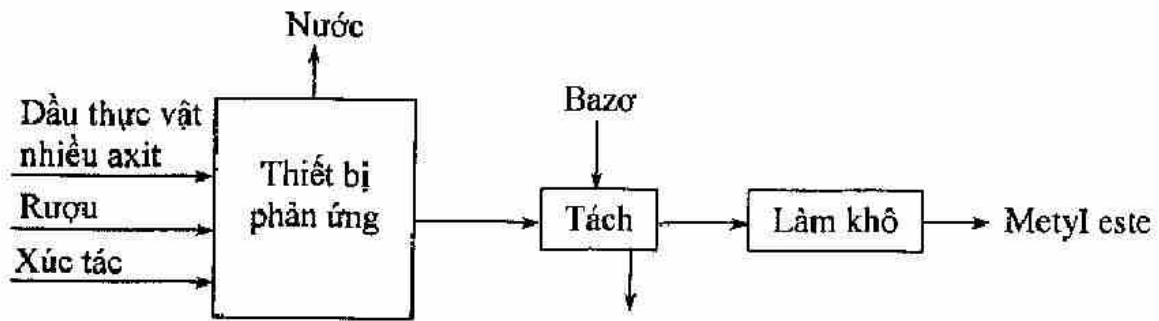


**Hình 5.8. Sơ đồ sản xuất biodiezel theo phương pháp liên tục**



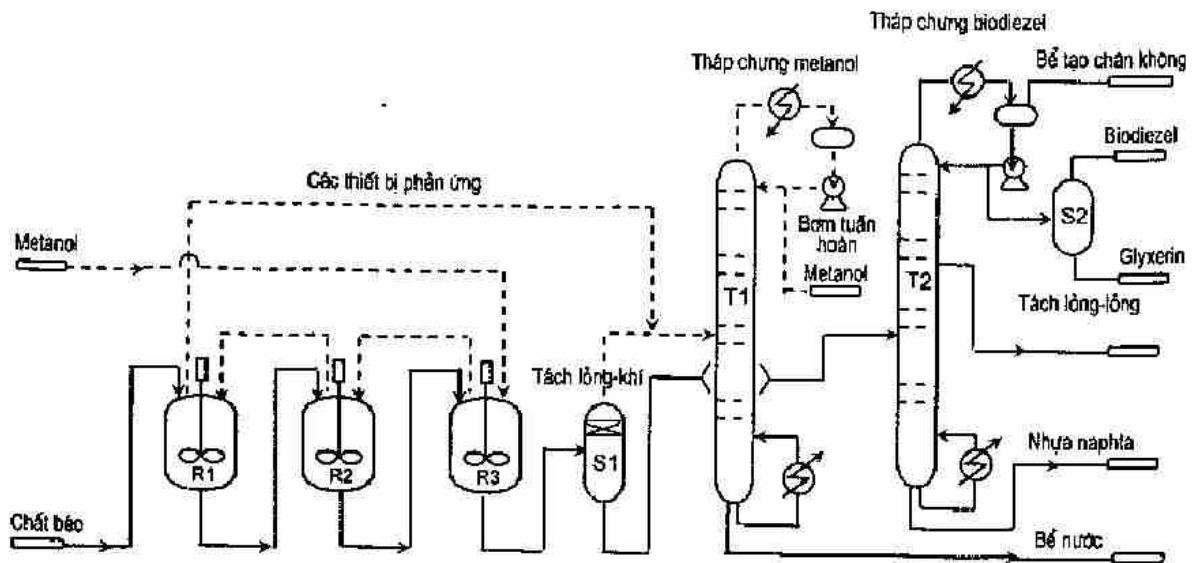
*\* Công nghệ đối với nguyên liệu đầu vào có lượng axit tự do cao*

Nếu lượng axit tự do trong nguyên liệu nhiều sẽ phản ứng với xúc tác để tạo thành xà phòng, làm khối phản ứng đông đặc lại. Yêu cầu hàm lượng axit tự do phải từ 1 đến 2%, và tốt nhất là dưới 1%. Nếu lượng này nhiều hơn thì phải tiến hành tinh chế trong thiết bị đầu tiên, sau đó mới chuyển sang thiết bị trao đổi este.



**Hình 5.9. Sơ đồ sản xuất biodiesel từ nguyên liệu có hàm lượng axit tự do cao**

Ngoài ra, phản ứng trao đổi este tạo biodiesel còn có thể thực hiện trên xúc tác dị thể axit rắn. Hình 5.10 minh họa điều này.

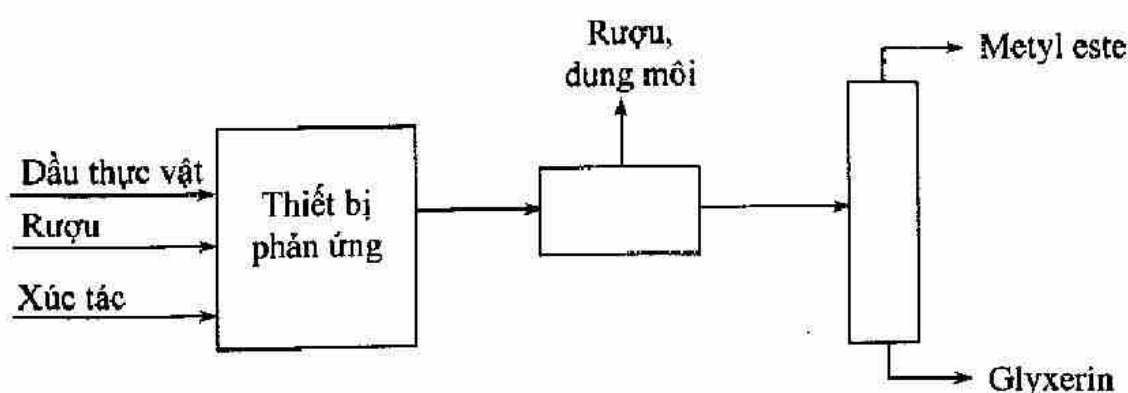


**Hình 5.10. Dây chuyền sản xuất biodiesel sử dụng xúc tác axit rắn**

Do đặc điểm của xúc tác axit rắn cho hiệu suất tạo biodiesel thấp hơn so với xúc tác bazơ kiềm nên trong công nghệ, người ta thường thiết kế nhiều thiết bị phản ứng liên tiếp để chuyển hoá hoàn toàn nguyên liệu dầu thực vật (thiết bị R1, R2, R2). Với công nghệ sử dụng axit rắn, hầu như không có phản ứng xà phòng hoá xảy ra, việc tách glycerin dễ dàng và hiệu quả hơn.

*\* Công nghệ không sử dụng xúc tác*

Có những quá trình trao đổi este không sử dụng xúc tác, đó là công nghệ Biox. Phản ứng này sử dụng dung môi là tetrahydrofuran để hoà tan metanol để tăng tốc độ phản ứng trong khoảng từ 5 đến 10 phút. Dung môi này có nhiệt độ sôi gần giống metanol. Sau khi phản ứng, metanol dư và dung môi được tách ra. Phương pháp này chỉ cần phản ứng ở nhiệt độ thấp, 30°C. Ngoài dung môi tetrahydrofuran, còn có thể sử dụng dung môi là MTBE. Tuy công nghệ này có ưu điểm không phải dùng xúc tác, nhưng hiệu suất chuyển hoá thấp hơn và phải sử dụng đến dung môi, cũng gây tổn kém và tách phức tạp.



*Hình 5.11. Sơ đồ sản xuất biodiesel theo phương pháp Biox*

## 5.6. TỔNG HỢP BIODIEZEL BẰNG PHƯƠNG PHÁP CRACKING DẦU THỰC VẬT

### 5.6.1. Giới thiệu chung

Một số công trình đưa ra phương pháp tổng hợp biodiesel bằng phương pháp cracking xúc tác dầu thực vật. Phương pháp này thực hiện ở

nhiệt độ cao, thường ở  $450 \div 500^{\circ}\text{C}$  hoặc có thể cao hơn. Xúc tác sử dụng cũng đa dạng, có thể là  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , HZSM-5,  $\text{ZrSO}_4$  hay hỗn hợp HZSM-5- $\text{ZrSO}_4$  hoặc xúc tác dị thể oxit trên chất mang. Bản chất của phương pháp này là xảy ra các phản ứng cắt đứt liên kết C-H, liên kết C-OOR để tạo ra các hydrocacbon khác nhau, tách ra  $\text{CO}_2$ , hoặc  $\text{H}_2\text{O}$ . Như vậy khác hẳn với phương pháp trao đổi este, sản phẩm tạo ra hầu như không còn oxy. Thành phần biodiesel thu được từ cracking gần tương tự như diesel khoáng, tuy nhiên chất lượng tốt hơn. Do đi từ nguyên liệu là nguồn không chứa lưu huỳnh nên sản phẩm nhiên liệu hầu như không có S và thân thiện môi trường. So với phương pháp trao đổi este, phương pháp cracking khó thực hiện hơn và sản phẩm thu được là một hỗn hợp, từ nhiên liệu nhẹ là xăng đến diesel và phân cặn.

Có ba quá trình cracking được biết, đó là cracking nhiệt, cracking xúc tác và hydrocracking xúc tác. Trong đó, phương pháp hydrocracking có nhiều ưu điểm nhất: tiêu tốn ít năng lượng hơn so với các phương pháp cracking khác, chất lượng sản phẩm tốt hơn so với cracking xúc tác thông thường. Hơn nữa, sự có mặt của  $\text{H}_2$  góp phần tránh quá trình tạo cốc trong thiết bị phản ứng do  $\text{H}_2$  cộng hợp vào các liên kết đôi tạo hydrocacbon no.

Quá trình cracking xúc tác có thể tạo ra sản phẩm green diesel, green gasolin và green olefin. Trong đó, green diesel chứa các hydrocacbon no, chủ yếu là *n*-parafin có trị số xetan rất cao ( $80 \div 90$ ), nhiệt trị của green diesel cũng cao hơn biodiesel mà vẫn đáp ứng các yêu cầu thân thiện môi trường như khói thải không chứa  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ... Ngoài ra trong thành phần sản phẩm còn có green gasolin và green olefin, trị số octan của green gasolin cũng cao hơn so với nhiên liệu khoáng vì vậy đây cũng là một ưu điểm của phương pháp cracking xúc tác dầu mỡ động thực vật.

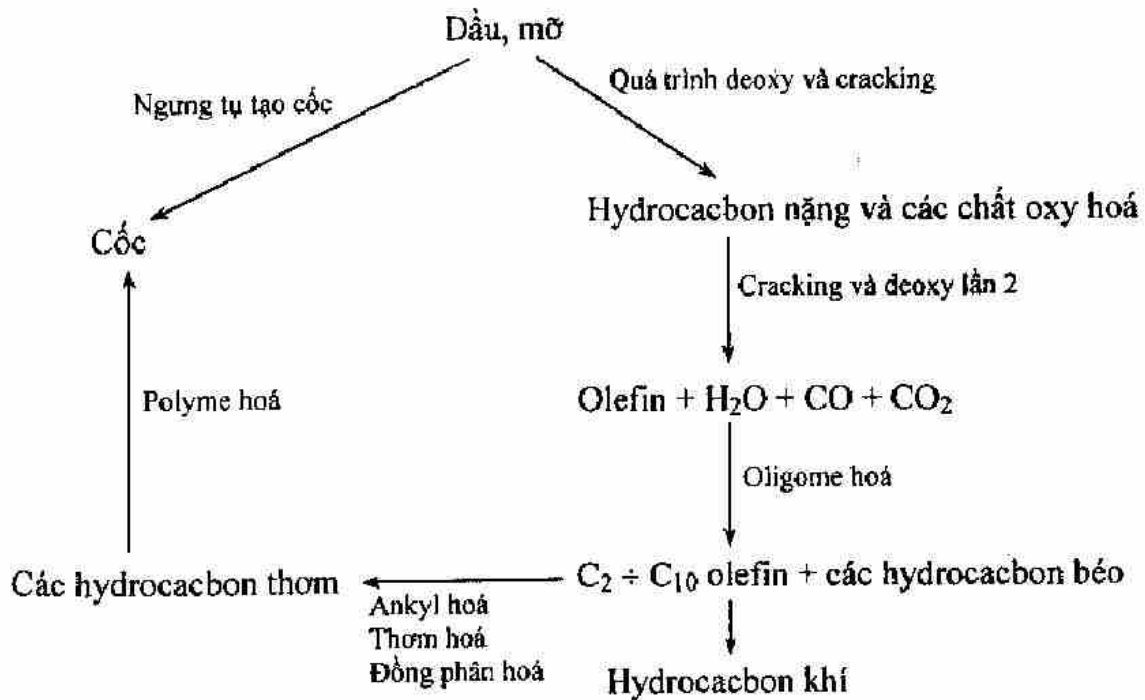
Tuy nhiên, nhược điểm của quá trình cracking chất béo là tiêu thụ năng lượng lớn hơn, dây chuyền công nghệ phức tạp, đắt tiền hơn so với các phương pháp sản xuất nhiên liệu sạch khác. Trong quá trình cracking

xúc tác có xảy ra sự tạo cốc ảnh hưởng đến thiết bị phản ứng và hiệu suất sản phẩm.

### 5.6.2. Bản chất hoá học, cơ chế phản ứng

Quá trình cracking dầu mỡ động thực vật là quá trình bẻ gãy mạch cacbon của các phân tử triglyxerit, axit béo tự do... tồn tại trong nguyên liệu để tạo thành các hydrocacbon thấp hơn, đồng thời giải phóng oxy ra khỏi nguyên liệu dưới dạng hợp chất như  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ...

Các quá trình hoá học xảy ra trong phản ứng cracking xúc tác được biểu diễn ở hình 5.12.

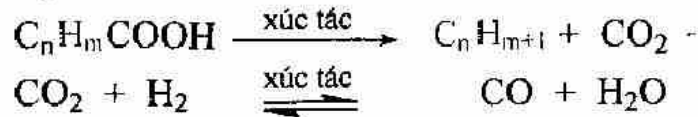


**Hình 5.12. Sơ đồ các bước của quá trình cracking xúc tác dầu mỡ động thực vật**

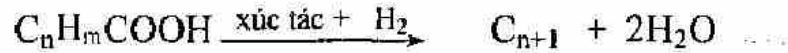
Hỗn hợp các triglyxerit đầu tiên sẽ tham gia vào quá trình cracking xúc tác tạo thành các sản phẩm trung gian, sau đó chuyển hoá thành axit béo, các axit béo tự do này sẽ bị bẻ gãy mạch cacbon – cacbon để tạo thành các sản phẩm green diesel.

Các axit béo bị cracking tạo sản phẩm theo cơ chế sau:

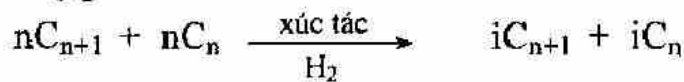
- Decarboxyl hoá:



- Hydrodeoxy hoá:

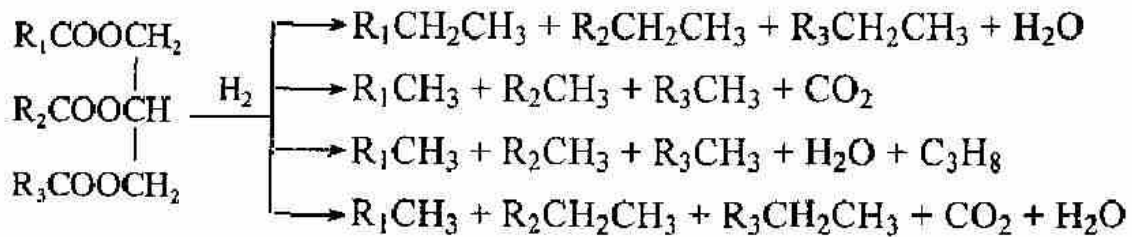


- Hydro đồng phân hoá:



### 5.6.3. Thành phần sản phẩm thu

Sản phẩm chủ yếu của quá trình hydrocracking xúc tác dầu thực vật là green diesel, ngoài ra còn có propan và phân đoạn naphta. Có thể mô tả phản ứng cracking dầu thực vật tạo sản phẩm hydrocacbon như sau:



v.v...

Hầu hết sản phẩm thu được là các alkan vì có sự tham gia của  $H_2$ , xảy ra phản ứng hydro hoá. Xác suất gãy mạch có thể ở bất kỳ liên kết nào, do vậy sản phẩm thu được là hỗn hợp hydrocacbon có số cacbon khác nhau.

### 5.6.4. Xúc tác của quá trình hydrocracking

Xúc tác cho hydrocracking thường là chất rắn, dạng sử dụng là xúc tác dị thể. Dưới đây là một số xúc tác điển hình và sản phẩm chính thu được khi sử dụng các xúc tác đó.

\* *Xúc tác  $Na_2CO_3$* : Sử dụng để cracking dầu thực vật ở khoảng  $450^\circ C$ . Thành phần chủ yếu của sản phẩm thu được là alkan có số cacbon từ 8 đến 20 (chiếm tới 70%), ngoài ra, có alken và aromatic. Biodiesel thu được có độ nhớt thấp, trị số xetan thấp.

\* *Xúc tác NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*: Có hoạt tính cao đối với phản ứng hydrocracking dầu đậu nành. Quá trình được thực hiện dưới áp suất hydro, xảy ra phản ứng decarboxyl hoá kèm theo với cracking. Oxy được tách ra ở dạng H<sub>2</sub>O và CO<sub>2</sub>. Sản phẩm tạo thành bao gồm các alkan, alkylcycloalkan, một lượng ít alkylbenzen.

\* *Xúc tác Ni/SiO<sub>2</sub>*: Xúc tác này sử dụng với các dầu thực vật khác nhau. Áp suất hydro 10 ÷ 200 bar, nhiệt độ 623 ÷ 673K. Sản phẩm thu được là hỗn hợp các hydrocarbon, trong đó chủ yếu là alkan. Xúc tác này còn sử dụng trong trường hợp hydro phân dầu cọ ở áp suất 50 ÷ 300 bar. Thành phần chứa chủ yếu C15 ÷ C17 alkan.

\* *Xúc tác Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*: Sử dụng tốt đối với dầu đậu nành ở áp suất hydro 40 bar và nhiệt độ 693K. Phản ứng decarboxyl hoá xảy ra mạnh.

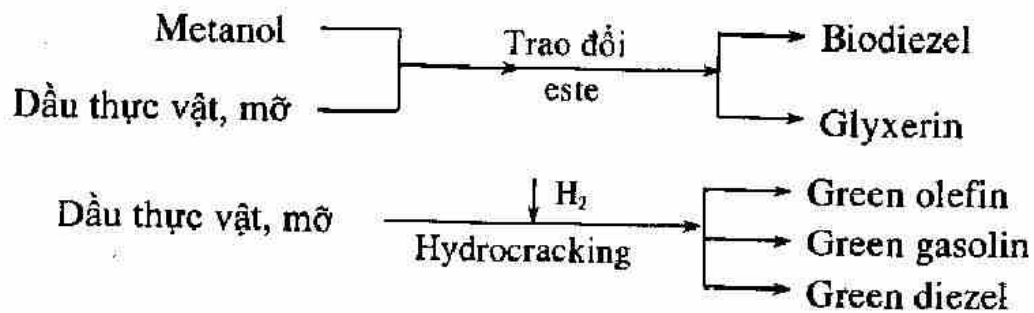
\* *Xúc tác MgO hoặc hỗn hợp MgO và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* cho sản phẩm là hỗn hợp hydrocarbon và oxy. Lưu ý rằng sản phẩm cracking sử dụng xúc tác MgO sẽ cho diesel chứa nhiều hydrocarbon không no và hydrocarbon thơm hơn so với xúc tác Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Trị số xetan của biodiesel thu được bằng hydrocracking xúc tác dầu thực vật đạt khá cao, khoảng 60 đến 70.

Gần đây, năm 2006, theo tài liệu mới nhất của Viện Dầu mỏ UOP Mỹ, một công nghệ mới đã được nghiên cứu và đưa vào sản xuất xăng, diesel và olefin dựa trên quá trình cracking xúc tác sử dụng nguyên liệu dầu mỡ động thực vật. Công nghệ tiên tiến ở chỗ, đầu tiên xảy ra phản ứng tách oxy (deoxygenat), sau đó gãy mạch để tạo hydrocarbon. Các nhiên liệu thu được gọi là “nhiên liệu xanh”, trong đó chủ yếu là green diesel, green gasolin và green olefin như đã nêu ở trên. Green diesel khác với biodiesel ở chỗ, biodiesel thu được từ phản ứng trao đổi este dầu thực vật, còn green diesel thu được từ quá trình hydrocracking dầu thực vật. Thành phần của green diesel không chứa oxy như biodiesel, mà là hydrocarbon giống như diesel khoáng, trong đó *n*-parafin chiếm phần lớn. Trị số xetan của green diesel rất cao, đạt tới 80 - 90. Biodiesel có nhiệt cháy thấp hơn, còn green diesel có nhiệt cháy cao hơn, và khí thải động cơ hầu như không chứa NO<sub>x</sub>. Tính chất của biodiesel và green diesel xem ở bảng 5.13.

**Bảng 5.13. So sánh tính chất của biodiezel và green diezel**

Các chỉ tiêu	Biodiezel	Green diezel
Oxy, %	11	0
Khối lượng riêng, g/ml	0,883	0,78
Hàm lượng lưu huỳnh, ppm	< 10	< 10
Nhiệt cháy, MJ/kg	38	44
NO <sub>x</sub> trong khí xả, %	+10	0
Điểm đông đặc, °C	-5	-5 ÷ -30
Thành phần cất, 10 ÷ 90% TT	340 ÷ 355	265 ÷ 320
Trị số xetan	50	80 ÷ 90

Có thể biểu diễn quá trình chế biến dầu mỡ động thực vật như sau:



Từ cơ chế cracking dầu thực vật thấy rằng, đồng thời với sự tạo ra green diezel, luôn sinh ra một lượng đáng kể các chất có phân tử lượng thấp hơn, gọi là green gasolin (xăng xanh) và green olefin (olefin xanh). Người ta đã so sánh với quá trình cracking dầu thô khoáng và nhận thấy, thành phần sản phẩm thu được là tương tự như nhau về hiệu suất các loại cấu tử; tuy nhiên trị số octan của green gasolin cao hơn, và tất nhiên tính chất khí thải động cơ tốt hơn. Có thể tham khảo điều này qua các số liệu trong bảng 5.14.

Các số liệu cũng cho thấy, khi cracking dầu khoáng không tạo ra nước còn khi cracking dầu thực vật tạo ra khoảng 12% nước. Đó chính là do oxy trong este dầu thực vật được tách ra; điều này phù hợp với cơ chế tách oxy dưới dạng nước được đưa ra ở trên.

**Bảng 5.14. So sánh hiệu suất xăng và olefin khi cracking dầu thô khoáng và dầu mỡ thực vật**

Các loại cấu tử	Hiệu suất sản phẩm cracking, %	
	Từ dầu thô khoáng	Từ dầu thực vật
C <sub>2</sub> =	1,5	1,9
C <sub>3</sub> parafin	0,7	0,8
C <sub>3</sub> =	4,0	4,5
C <sub>4</sub>	7,9	6,5
Xăng	45,5	44,9
Dầu diesel nhẹ	17,5	11,3
Dầu diesel nặng	19,5	12,7
Cốc	3,4	4,5
Nước	0	12,7
RON của xăng	92,1	94,8

Ngày nay một số nước, điển hình là Thái Lan, có xu hướng sử dụng xúc tác mới cho quá trình hydrocracking dầu thực vật, đó là HZSM-5, ZrSO<sub>4</sub>, hỗn hợp HZSM-5-ZrSO<sub>4</sub>. Các đặc trưng của xúc tác, điều kiện phản ứng và hiệu suất sản phẩm xem ở bảng 5.15.

**Bảng 5.15. Các đặc trưng của xúc tác và hiệu suất của phản ứng hydrocracking**

Các thông số	Xúc tác		
	HZSM-5	ZrSO <sub>4</sub>	HZSM-5-ZrSO <sub>4</sub>
Nhiệt độ, °C	430	430	430
Áp suất hydro, bar	10	10	10
Thời gian phản ứng, phút	60	90	90
Hàm lượng xúc tác, %TL	0,1	0,1	0,1 của tỷ lệ $\frac{\text{HZSM-5}}{\text{ZrSO}_4} = \frac{0,3}{0,7}$
Sản phẩm xăng, %TL	22,15	24,38	26,57
Sản phẩm diesel, %TL	69,94	80,28	79,17
Bậc phản ứng	Bậc 2	Bậc 2	Bậc 2



Sản phẩm chủ yếu của quá trình hydrocracking xúc tác dầu thực vật là green diesel, ngoài ra còn có propan và phân đoạn naphta (bảng 5.16).

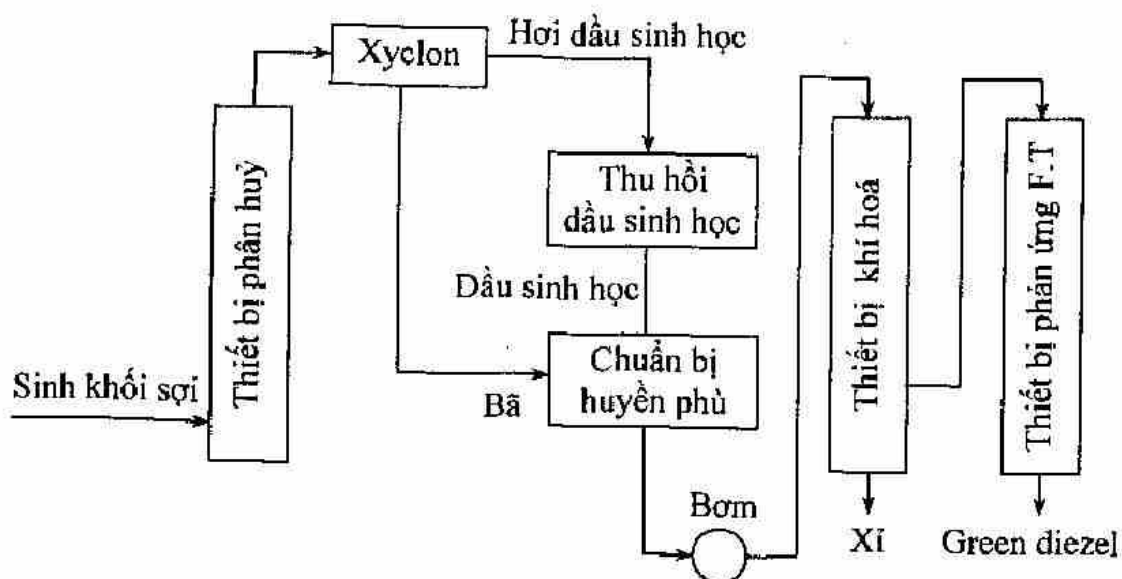
**Bảng 5.16. Sản phẩm của quá trình hydrocracking**

Nguyên liệu	Hàm lượng, %
Dầu thực vật, %KL	100
Hydro, %KL	1,5 ÷ 3,8
<b>Các sản phẩm:</b>	
LPG, %V	8 ÷ 8,6
Naphta, %V	1 ÷ 16
Green diesel, %V	84 ÷ 99
Chỉ số xetan	>75
Lưu huỳnh, ppm	<1

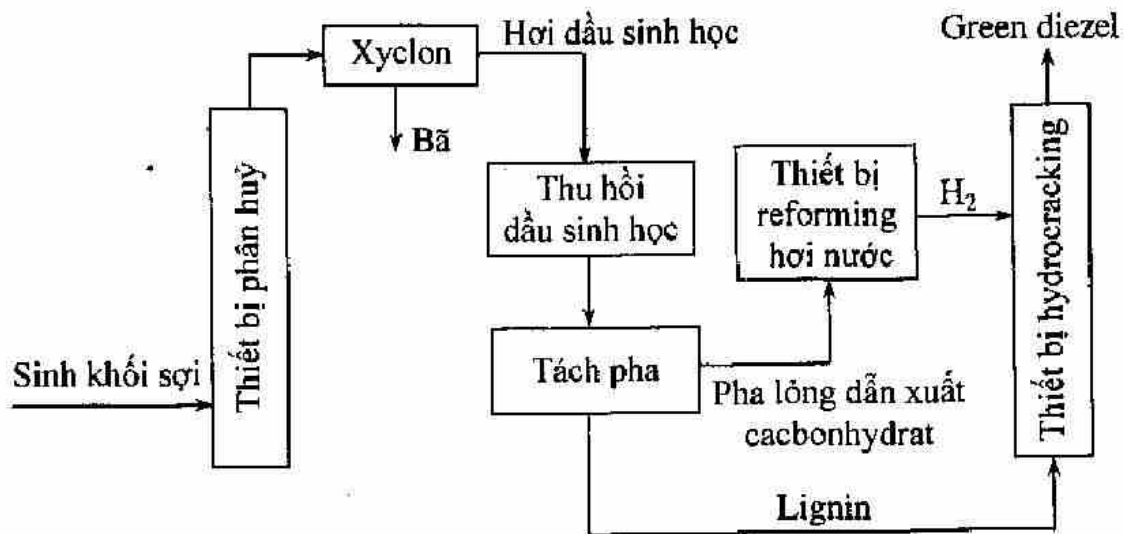
### 5.6.5. Một số công nghệ điển hình tạo green diesel

Ngoài nguyên liệu là dầu thực vật, quá trình hydrocracking còn sử dụng trực tiếp các loại vật liệu dạng sinh khối sợi. Sản phẩm thu được là “green diesel”.

Trên hình 5.13 và 5.14 là sơ đồ chuyển hoá nguyên liệu dạng sinh khối sợi thành green diesel.

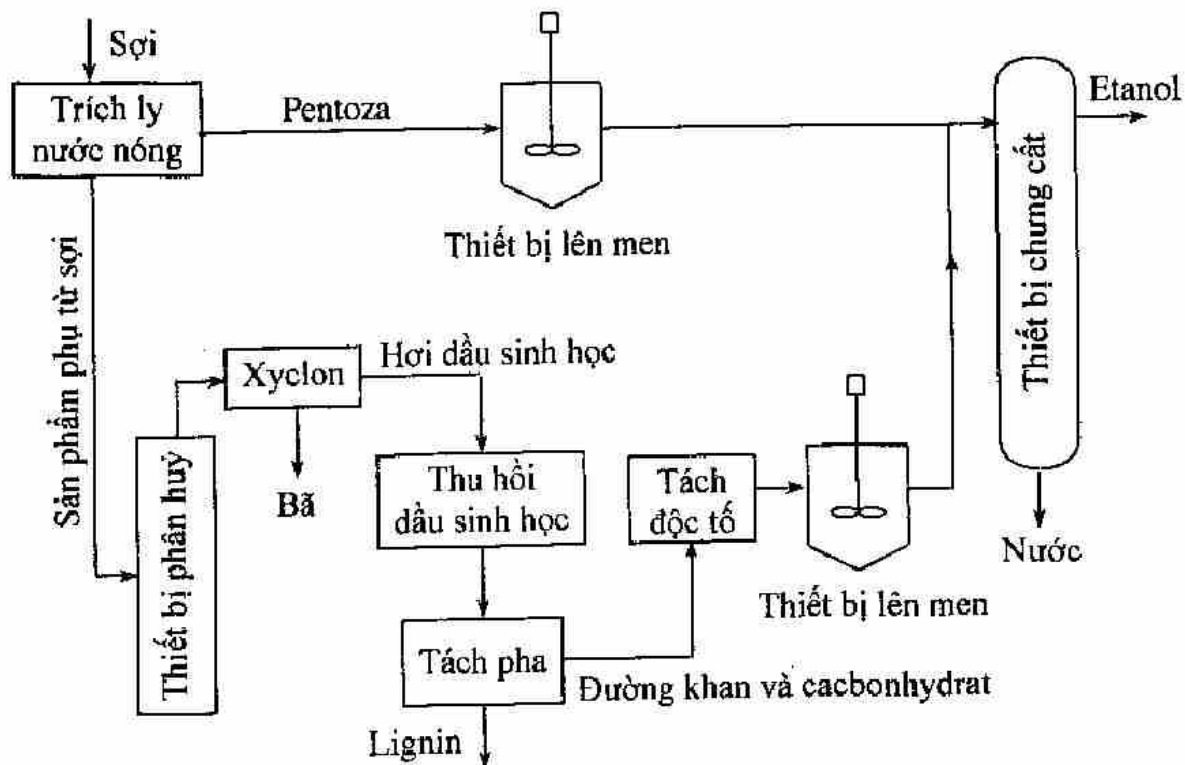


**Hình 5.13. Sơ đồ sản xuất green diesel từ sinh khối sợi bằng phương pháp Fisher-Tropsch**



**Hình 5.14. Sơ đồ sản xuất green diesel từ sinh khối sợi bằng phương pháp hydrocracking**

Ngoài ra, với công nghệ lên men, các nguyên liệu dạng sợi có thể chuyển hoá thành etanol sinh học, sử dụng làm phụ gia cho xăng.



**Hình 5.15. Sơ đồ sản xuất etanol bằng phương pháp lên men sợi**

Green diesel là phần quan trọng nhất của sản phẩm, nó có các đặc tính như trong bảng 5.16.

**Bảng 5.16. Các đặc tính của các loại diesel**

<i>Các đặc tính của nhiên liệu</i>	<i>Diesel dầu khoáng</i>	<i>Biodiesel theo trao đổi este</i>	<i>Green diesel</i>
Hàm lượng oxy	0	11	0
Tỷ trọng	0,84	0,88	0,78
Hàm lượng S, ppm	<10	<1	<1
Nhiệt trị, MJ/Kg	43	38	44
Điểm đục, °C	-5	-5 ÷ +15	-10 ÷ +5
Chung cất, °C	200 ÷ 350	340 ÷ 355	265 ÷ 320
Trị số xetan	40	50 ÷ 65	70 ÷ 90
Độ ổn định	Tốt	Đáp ứng	Tốt

Nhận thấy, green diesel có tỷ trọng nhỏ hơn diesel khoáng, có hàm lượng S rất thấp (gần như không có), có trị số xetan cao hơn hẳn diesel từ dầu khoáng.

**5.6.6. So sánh sản phẩm biodiesel từ quá trình trao đổi este và cracking**

Như đã nói, sản phẩm biodiesel rất khác với sản phẩm của quá trình cracking dầu mỡ động thực vật. Trong khi biodiesel có hàm lượng oxy cao thì sản phẩm cracking lại không chứa oxy, do biodiesel có bản chất là các este còn sản phẩm cracking có bản chất hydrocacbon nên tính chất và chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm cracking tương tự như diesel dầu khoáng. Sau đây là một vài so sánh về sự khác nhau đó.

**Bảng 5.17. Phân biệt nguyên liệu và sản phẩm của quá trình trao đổi este và hydrocracking**

<i>Green diesel</i>			<i>Biodiesel trao đổi este</i>		
<i>Nguyên liệu</i>	<i>%KL</i>	<i>%TT</i>	<i>Nguyên liệu</i>	<i>%KL</i>	<i>%TT</i>
Dầu thực vật	100	100	Dầu thực vật		
Hydro	1,5 ÷ 3,8		Metanol		
Các sản phẩm	%KL	%TT	Các hoá chất khác		
Propan	5	9	Các sản phẩm	%KL	%TT
Butan	0 ÷ 2	0 ÷ 3	Glyxerin	10	7
Naphta	<1 ÷ 7	1 ÷ 10			
Green diesel	75 ÷ 85	88 ÷ 99	Biodiesel	96	100

### *\* Ứng dụng của hỗn hợp sản phẩm sau cracking*

Thành phần quan trọng nhất của hỗn hợp sau cracking là green diesel: green diesel có trị số xetan cao, có các tính chất tương tự với diesel khoáng, green diesel có đặc tính cháy tốt trong điều kiện nhiệt độ thấp do có quá trình đồng phân hoá parafin. Những tính chất này làm cho green diesel là một thành phần hàng đầu trong pha chế nhiên liệu lỏng. Mặt khác, do có tỷ trọng bé nên green diesel còn có ứng dụng rất hiệu quả để pha chế dung môi sinh học thân thiện môi trường.

## **5.7. TỔNG HỢP BIODIEZEL TRONG MÔI TRƯỜNG SIÊU TỐI HẠN**

### **5.7.1. Bản chất của quá trình**

Quá trình este hoá dầu thực vật bằng cách dùng xúc tác bazơ đồng thể có ưu điểm là hiệu suất chuyển hoá cao, dễ thực hiện nhưng cũng đòi hỏi phải có hàm lượng nước và axit béo tự do thấp, quá trình xử lý sản phẩm phức tạp và đòi hỏi nhiều thời gian. Ngoài ra, glyxerin thu được lẫn nhiều tạp chất.

Quá trình este hoá trong môi trường siêu tới hạn của metanol khắc phục những nhược điểm nói trên. Ở nhiệt độ thường metanol không tan trong dầu thực vật. Ở điều kiện siêu tới hạn của metanol, các tính chất như hệ số khuếch tán và tỷ trọng nằm giữa chất lỏng và chất khí. Hằng số điện ly của chất lỏng ở trạng thái siêu tới hạn có xu hướng giảm đi làm tăng độ tan của dầu vào metanol tạo thành pha đồng nhất của hệ metanol dầu. Lúc này metanol trở thành một monome tự do trực tiếp tác dụng lên nguyên tử cacbon của nhóm cacbonyl của triglyxerit thực hiện phản ứng chuyển este nên thời gian phản ứng rất ngắn. Nước và các axit béo tự do là tác nhân gây ảnh hưởng xấu trong phương pháp xúc tác đồng thể và dị thể nhưng chúng là nhân tố ảnh hưởng tích cực tới thời gian phản ứng và hiệu suất methyl este. Phương pháp siêu tới hạn có ưu điểm là quá trình xử lý sản phẩm rất đơn giản và glyxerin có độ tinh khiết cao hơn so với phương pháp dùng xúc tác. Nhờ đó methyl este thu được có giá thành rẻ hơn so với phương pháp truyền thống.

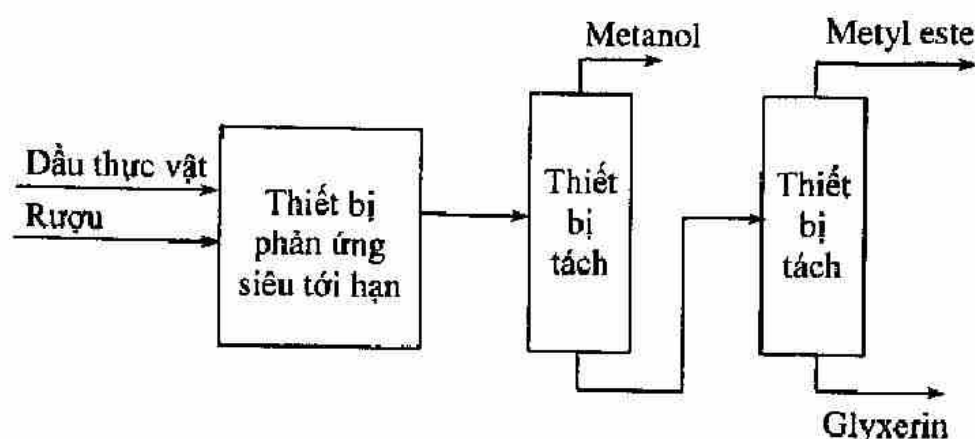
Phương pháp siêu tới hạn sử dụng tỷ lệ mol metanol/dầu khá cao

(40/1) và được tiến hành trong điều kiện tới hạn từ 300 - 400°C và áp suất hơn 100 bar (trên điểm tới hạn của metanol). Dưới điều kiện này phản ứng xảy ra hầu như hoàn toàn trong vòng 60 phút. Hơi metanol dư được tuần hoàn ngay lại thiết bị phản ứng khiến cho quá trình được tiết kiệm nhiệt lượng tối đa.

Quá trình tổng hợp biodiezel theo phương pháp siêu tới hạn có thể vượt qua được nhiều trở ngại khi thực hiện tổng hợp theo phương pháp este hoá: không tạo xà phòng trong hỗn hợp sản phẩm, quá trình xử lý, phân tách sản phẩm rất dễ dàng...

Trong điều kiện thường, metanol và dầu là hai pha không tan lẫn, nhưng trong điều kiện siêu tới hạn của metanol – trạng thái không phân biệt giữa chất lỏng và chất khí, hằng số điện môi của metanol có giá trị thấp, nên metanol tan trong dầu. Vì vậy, phản ứng được thực hiện trong thời gian rất ngắn với hiệu suất hoàn toàn. Phương pháp siêu tới hạn tỏ ra là phương pháp hiện đại hơn, không cần xúc tác, tinh chế sản phẩm đơn giản hơn, thời gian phản ứng ngắn hơn, thân thiện môi trường và yêu cầu sử dụng năng lượng thấp hơn. Hơn nữa, khả năng phân tách của glycerin sau phản ứng là rất tốt, có thể đạt độ tinh khiết 99% nên ứng dụng tốt cho mỹ phẩm, dược phẩm... hạ giá thành sản phẩm biodiezel.

Công nghệ siêu tới hạn hiện nay có hai hướng chính, đó là công nghệ siêu tới hạn không xúc tác và công nghệ siêu tới hạn có xúc tác. Hình 5.16 là sơ đồ công nghệ chung của quá trình siêu tới hạn.



**Hình 5.16. Sơ đồ chung để sản xuất biodiezel theo phương pháp siêu tới hạn**

### 5.7.2. Công nghệ siêu tới hạn không sử dụng xúc tác

Trong công nghệ không xúc tác, phản ứng được thực hiện trong thiết bị phản ứng hình trụ làm bằng thép không gỉ (nồi hấp) tại nhiệt độ 520K.

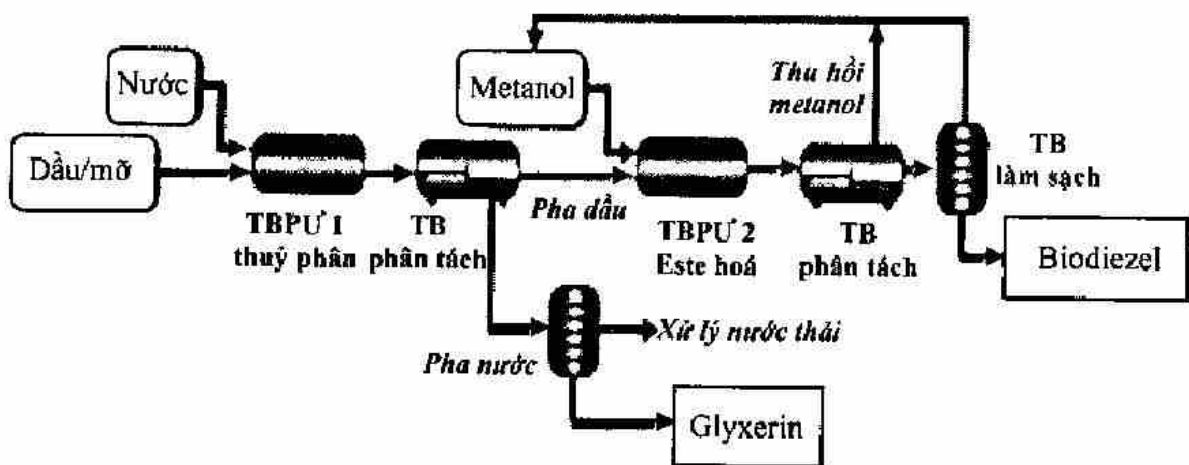
Dầu và metanol dạng lỏng được nạp vào nồi hấp với tỷ lệ có thể thay đổi được. Sau mỗi lần chạy phản ứng, khí được thoát ra và hỗn hợp trong nồi hấp được rót vào bình chứa. Phần còn lại trong nồi hấp được rửa sạch bằng metanol. Yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến hiệu suất tạo metyl este là tỷ lệ mol metanol/dầu và nhiệt độ phản ứng. Khi tỷ lệ mol hay nhiệt độ tăng đều làm cho tốc độ phản ứng tăng lên. Độ nhớt của metyl este hơi cao hơn so với nhiên liệu diesel khoáng. Bảng 5.18 đưa ra điều kiện cho một số alcol sử dụng trong phản ứng.

**Bảng 5.18. Điều kiện phản ứng cho một số alcol trong phương pháp siêu tới hạn**

<i>Alcol</i>	<i>Nhiệt độ tới hạn, K</i>	<i>Áp suất tới hạn, MPa</i>
Metanol	512,2	8,1
Etanol	516,2	6,4
Propanol-1	537,2	5,1
Butanol-1	560,2	4,9

Hàm lượng nước hoặc axit béo tự do trong phương pháp trao đổi este truyền thống gây ra nhiều bất lợi như thúc đẩy quá trình xà phòng hoá, giảm hoạt tính xúc tác, giảm hiệu suất phản ứng. Tuy nhiên, trong phương pháp siêu tới hạn, nước hay axit béo tự do không gây bất lợi nào cho phản ứng trao đổi este.

Có nhiều công nghệ sản xuất biodiesel theo phương pháp siêu tới hạn không sử dụng xúc tác, tuy nhiên công nghệ của hãng Saka-Dadan tỏ ra là phương pháp rất tiên tiến ngày nay (hình 5.17). Với công nghệ này, có thể sử dụng bất kỳ loại nguyên liệu dầu thực vật hoặc mỡ động vật nào. Hãng Saka-Dadan áp dụng sản xuất biodiesel với công nghệ siêu tới hạn đầu tiên từ mỡ gà, sau đó áp dụng cho các nguyên liệu dầu mỡ khác.

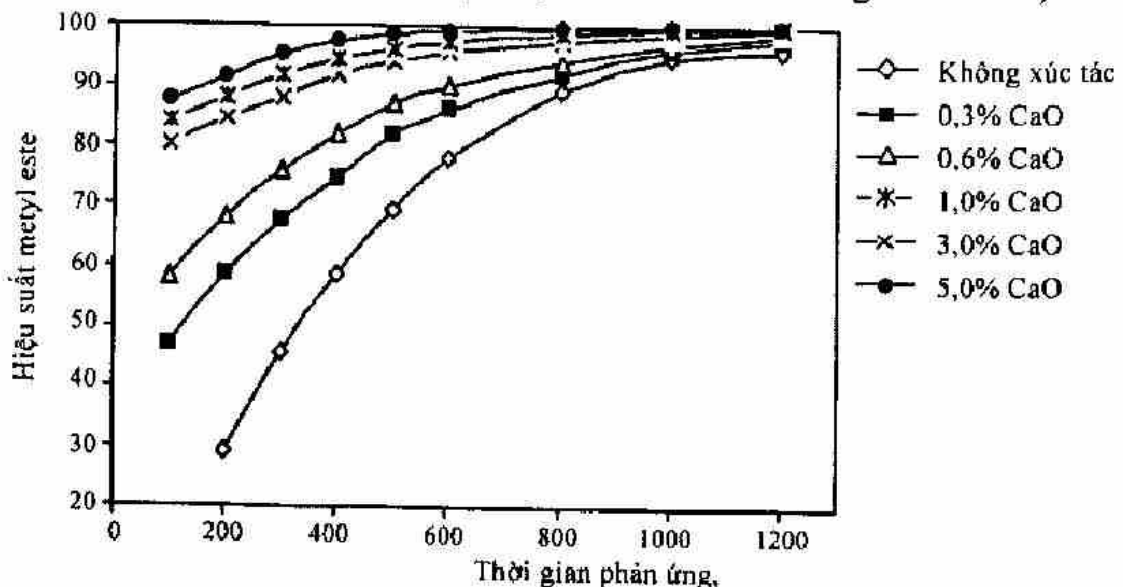


**Hình 5.17. Sơ đồ công nghệ sản xuất biodiesel từ metanol bằng quá trình siêu tới hạn (do Saka-Dadan thực hiện)**

Một điểm đáng chú ý trong công nghệ này là độ tinh khiết của sản phẩm thu được rất cao. Glycerin có độ tinh khiết tới 99%, có thể sử dụng trong công nghiệp mỹ phẩm và thực phẩm. Điều này góp phần làm cho giá thành của biodiesel giảm.

### 5.7.3. Công nghệ siêu tới hạn có sử dụng xúc tác

Có thể sử dụng xúc tác để đẩy nhanh tốc độ và thời gian phản ứng. Quá trình được thực hiện trong thiết bị autoclave, gồm 1 đến 5% NaOH, CaO, MgO tại 520K. Độ chuyển hoá của chất phản ứng là 60 đến 90% trong 1 phút đầu tiên (so với 50 đến 95% trong 10 phút đầu tiên khi không có xúc tác).



**Hình 5.18. Đường biểu diễn hiệu suất tạo methyl este theo thời gian với từng hàm lượng xúc tác khác nhau**

Khi có xúc tác, phản ứng xảy ra nhanh hơn nhiều, nhưng có nhược điểm là cần phải tách loại xúc tác sau khi phản ứng hoàn thành.

Nhiệt độ phản ứng và tỷ lệ mol ancol/dầu cũng là những thông số quan trọng với phản ứng, giống phản ứng trong điều kiện không xúc tác, khi nhiệt độ và tỷ lệ ancol/dầu tăng cũng sẽ làm tăng tốc độ phản ứng trao đổi este, vì vậy làm đẩy nhanh quá trình hình thành sản phẩm.

## **5.8. SO SÁNH CHẤT LƯỢNG CỦA BIODIEZEL VÀ DIEZEL KHOÁNG**

### **5.8.1. Chỉ tiêu chất lượng của biodiesel**

Theo tiêu chuẩn ASTM và TCVN, chỉ tiêu chất lượng của biodiesel được quy định theo bảng 5.19.

Biodiesel được đặc trưng bởi độ nhớt, tỷ trọng, điểm đục và điểm đông đặc (là điểm tại đó nhiệt độ thấp nhất mà dầu có thể chảy), trị số xetan, thành phần chung cát, nhiệt độ chớp cháy, hàm lượng tro, hàm lượng lưu huỳnh, lượng cacbon còn lại, trị số axit, sự ăn mòn lá đồng, nhiệt trị (HHV)... Những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến sản lượng este trong suốt quá trình phản ứng este hoá là tỷ lệ mol của rượu trong dầu thực vật và nhiệt độ phản ứng. Giá trị độ nhớt của dầu thực vật metyl este giảm đi một cách rõ ràng sau quá trình este hoá. So với nhiên liệu D2, tất cả dầu thực vật metyl este có độ nhớt nhỏ. Giá trị nhiệt độ chớp cháy của metyl este là thấp hơn dầu thực vật một cách đáng kể. Đó là sự đối lập lớn giữa giá trị tỷ trọng và độ nhớt của dầu thực vật và metyl este (biodiesel).

Tính chất của biodiesel tương tự của nhiên liệu diesel khoáng. Độ nhớt là tính chất quan trọng nhất của biodiesel khi nó tác động vào thiết bị phun nhiên liệu, đặc biệt tại nhiệt độ thấp khi sự tăng độ nhớt ảnh hưởng đến tính lưu biến của nhiên liệu. Độ nhớt cao làm cho sự phun nhiên liệu dưới dạng bụi sương khó khăn hơn, dẫn đến giảm khả năng làm việc chính xác của máy phun nhiên liệu. Độ nhớt của biodiesel thấp, nó sẽ dễ dàng hơn để bơm và phun thành dạng sương mù và đạt được độ nhớt tốt. Bảng 5.19 chỉ ra một số tính chất của metyl este từ các nguồn nguyên liệu khác nhau.



Dầu thực vật cũng có thể được sử dụng như là nhiên liệu cho động cơ đốt trong nhưng do độ nhớt cao hơn nhiều so với nhiên liệu diesel thông thường, nên nếu sử dụng nguyên dầu thực vật thì yêu cầu động cơ phải được thay đổi. Chính vì vậy mà phải thực hiện quá trình trao đổi este để giảm độ nhớt, thu alkyl este có độ nhớt phù hợp với động cơ diesel. Giá trị độ nhớt của dầu thực vật trong khoảng 27,2 đến 53,6 mm<sup>2</sup>/s, trong khi độ nhớt của metyl este trong khoảng 3,6 đến 4,6 mm<sup>2</sup>/s. Độ nhớt của nhiên liệu DO là 2,7 mm<sup>2</sup>/s tại 311K. So với nhiên liệu diesel khoáng, tất cả các metyl este đều có độ nhớt gần tương đương.

**Bảng 5.19. Độ nhớt của một số loại biodiesel đi từ các nguồn khác nhau**

Nguồn dầu	Độ nhớt, cSt, tại 312,3K	Tỷ trọng	Trị số xetan
Hướng dương	4,6	0,880	49
Đậu tương	4,1	0,884	46
Cọ	5,7	0,880	62
Lạc	4,9	0,876	53
Cọ cao	3,6	–	63
Mỡ động vật	4,1	0,877	58

### 5.8.2. So sánh chất lượng của biodiesel so với diesel khoáng

Biodiesel có tính chất vật lý rất giống với dầu diesel. Tuy nhiên, tính chất phát khí thải thì biodiesel tốt hơn dầu diesel khoáng. Tính chất vật lý của biodiesel so với nhiên liệu diesel khoáng được cho ở bảng 5.20.

**Bảng 5.20. Các chỉ tiêu chất lượng của biodiesel gốc (B100)**

TT	Tên chỉ tiêu	Mức	Phương pháp thử
1	Hàm lượng este, %KL, min	96,5	EN 14103
2	Khối lượng riêng tại 15°C, kg/m <sup>3</sup>	860 ÷ 900	TCVN 6594 (ASTM D 1298)
3	Điểm chớp cháy cốc kín, °C, min	130,0	TCVN 2693 (ASTM D 193)

**Bảng 5.20. (tiếp theo)**

<i>TT</i>	<i>Tên chỉ tiêu</i>	<i>Mức</i>	<i>Phương pháp thử</i>
4	Nước và cặn, %TT, max	0,050	TCVN 7757 (ASTM D 2709)
5	Độ nhớt động học tại 40°C, mm <sup>2</sup> /s	1,9 ÷ 6,0	TCVN 3171 (ASTM D 445)
6	Tro sunfat, %KL, max	0,020	TCVN 2698 (ASTM D 784)
7	Lưu huỳnh, %KL (ppm), max	0,05 (500)	ASTM D 5453/ TCVN 6701
8	Ăn mòn đồng, loại	N <sup>o</sup> 1	TCVN 2694 (ASTM D 130)
9	Trị số xetan, min	47	TCVN 7630 (ASTM D 613)
10	Điểm vẫn đục, °C	Báo cáo	ASTM D 2500
11	Cặn cacbon, % KL, max	0,050	ASTM D 4530
12	Trị số axit, mg KOH/g, max	0,50	TCVN 6325 (ASTM D 664)
13	Chỉ số iot, g iot/100 g, max	120	EN 14111/TCVN 6122 (ISO 3961)
14	Độ ổn định oxy hoá tại 110°C, giờ	6	EN 14112
15	Glyxerin tự do, %KL, max	0,020	ASTM D 6584
16	Glyxerin tổng, %KL, max	0,240	ASTM D 6584
17	Phospho, %KL, max	0,001	ASTM D 4951
18	Nhiệt độ cất 90% thu hồi, °C, max	360	ASTM D 1160
19	Na và K, mg/kg, max	5,0	EN 14108 và 14109
20	Ngoại quan	Không có nước tự do, cặn và tạp chất lơ lửng	Quan sát bằng mắt thường

Sản phẩm cháy của biodiesel sạch hơn nhiều so với nhiên liệu diesel khoáng, riêng B-20 (20% biodiesel 80% diesel khoáng) có thể được sử dụng trong các động cơ diesel mà không cần phải thay đổi kết cấu của động cơ, thực tế các động cơ diesel sẽ chạy tốt hơn khi pha chế 20% biodiesel. Trên bảng 5.21 là so sánh giữa biodiesel tổng hợp từ dầu hạt cao su và diesel dầu khoáng.

**Bảng 5.21. So sánh tính chất của nhiên liệu diesel khoáng với biodiesel**

Các chỉ tiêu	Biodiesel	Diesel khoáng
Tỷ trọng	0,87 ÷ 0,89	0,81 ÷ 0,89
Độ nhớt động học ở 40°C, cSt	3,7 ÷ 5,8	1,9 ÷ 4,1
Trị số xetan	46 ÷ 70	40 ÷ 55
Nhiệt lượng tỏa ra khi cháy, cal/g	37.000	43.800
Hàm lượng lưu huỳnh, %	0,0 ÷ 0,0024	0,5
Điểm vẫn đục, °C	-11 ÷ 16	-
Chỉ số iot	60 ÷ 135	8,6

### 5.8.3. Ưu điểm của biodiesel

*a. Trị số xetan cao:* Trị số xetan là một đơn vị đo khả năng tự bắt cháy của nhiên liệu diesel. Trị số xetan của diesel càng cao thì sự môi lửa và sự cháy càng tốt, động cơ chạy đều đặn hơn. Nhiên liệu diesel thông thường có trị số xetan từ 50 đến 52 và 53 đến 54 đối với động cơ cao tốc. Biodiesel là các alkyl este mạch thẳng do vậy nhiên liệu này có trị số xetan cao hơn diesel khoáng, trị số xetan của biodiesel thường từ 56 đến 58. Với trị số xetan như vậy, biodiesel hoàn toàn có thể đáp ứng dễ dàng yêu cầu của những động cơ đòi hỏi nhiên liệu chất lượng cao với khả năng tự bắt cháy cao mà không cần phụ gia tăng trị số xetan.

*b. Hàm lượng lưu huỳnh thấp:* Trong biodiesel hàm lượng lưu huỳnh rất thấp, khoảng 0,001%. Đặc tính này của biodiesel rất tốt cho quá trình sử dụng làm nhiên liệu, vì nó làm giảm đáng kể khí thải SO<sub>x</sub> gây ăn mòn thiết bị và gây ô nhiễm môi trường.

*c. Quá trình cháy sạch:* Do trong nhiên liệu biodiesel chứa khoáng

11% oxy nên quá trình cháy của nhiên liệu xảy ra hoàn toàn. Vì vậy với những động cơ sử dụng nhiên liệu biodiesel thì sự tạo muối, đóng cặn trong động cơ giảm đáng kể.

*d. Khả năng bôi trơn cao nên giảm mài mòn:* Biodiesel có khả năng bôi trơn bên trong rất tốt. Các cuộc kiểm tra đã chỉ ra rằng, biodiesel có khả năng bôi trơn tốt hơn diesel khoáng. Khả năng bôi trơn của nhiên liệu được đặc trưng bởi giá trị HFRR (high-frequency reciprocating rig), nói chung giá trị HFRR càng thấp thì khả năng bôi trơn của nhiên liệu càng tốt. Diesel khoáng đã xử lý lưu huỳnh có giá trị HFRR  $\geq 500$  khi không có phụ gia, nhưng giới hạn đặc trưng của diesel là 450. Vì vậy, diesel khoáng yêu cầu phải có phụ gia để tăng khả năng bôi trơn. Ngược lại, giá trị HFRR của biodiesel khoảng 200. Vì vậy, biodiesel còn như là một phụ gia rất tốt đối với nhiên liệu diesel thông thường. Khi thêm vào với tỷ lệ thích hợp biodiesel, sự mài mòn động cơ được giảm mạnh. Thực nghiệm đã chứng minh sau khoảng 15.000 giờ làm việc, sự mài mòn vẫn không được nhận thấy.

*e. Tính ổn định của biodiesel:* Sự thuận lợi rất lớn về môi trường của biodiesel là khả năng bị phân huỷ rất nhanh của nó (phân huỷ đến hơn 98% chỉ trong 21 ngày). Tuy nhiên, sự thuận lợi này yêu cầu sự chú ý đặc biệt về quá trình bảo quản nhiên liệu.

*f. Khả năng thích hợp cho mùa đông:* Biodiesel rất phù hợp cho điều kiện sử dụng vào mùa đông ở nhiệt độ  $-20^{\circ}\text{C}$ . Đối với diesel khoáng, sự kết tinh (tạo tinh thể *n*-parafin) xảy ra trong nhiên liệu gây trở ngại cho các đường ống dẫn nhiên liệu, bơm phun nên thường xuyên phải làm sạch. Còn biodiesel thì chỉ bị đông đặc lại khi nhiệt độ giảm, và nó không cần thiết phải làm sạch hệ thống nhiên liệu.

*g. Giảm lượng khí thải độc hại và nguy cơ mắc bệnh ung thư:* Theo các nghiên cứu của Bộ năng lượng Mỹ đã hoàn thành tại một trường đại học ở California, sử dụng biodiesel tinh khiết thay cho diesel khoáng có thể giảm 93,6% nguy cơ mắc bệnh ung thư từ khí thải của động cơ, do biodiesel có chứa rất ít các hợp chất thơm, chứa rất ít lưu huỳnh, quá trình cháy của biodiesel triệt để hơn nên giảm được nhiều thành phần hydrocacbon trong khí thải.

*h. An toàn về cháy nổ tốt hơn:* Biodiesel có nhiệt độ chớp cháy cao, trên  $110^{\circ}\text{C}$ , cao hơn nhiều so với diesel khoáng (khoảng  $60^{\circ}\text{C}$ ), vì vậy tính chất nguy hiểm của nó thấp hơn, an toàn hơn trong tồn chứa và vận chuyển.

*i. Nguồn nguyên liệu cho tổng hợp hoá học:* Ngoài việc được sử dụng làm nhiên liệu, các alkyl este axit béo còn là nguồn nguyên liệu quan trọng cho ngành công nghệ hoá học, sản xuất các rượu béo, ứng dụng trong dược phẩm và mỹ phẩm, các alkanolamin, isopropylic este, các polyeste được ứng dụng như chất nhựa, chất hoạt động bề mặt...

*k. Có khả năng nuôi trồng được:* Tạo ra nguồn năng lượng độc lập với dầu mỏ, không làm suy yếu các nguồn năng lượng tự nhiên, không gây ảnh hưởng tới sức khoẻ con người và môi trường.

#### **5.8.4. Nhược điểm chủ yếu của biodiesel**

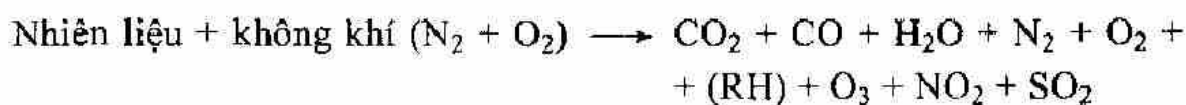
*a. Giá thành khá cao:* Biodiesel thu được từ dầu thực vật đắt hơn so với nhiên liệu diesel thông thường. Ví dụ ở Mỹ 1 gallon dầu đậu nành giá xấp xỉ bằng 2 đến 3 lần 1 gallon diesel khoáng. Nhưng trong quá trình sản xuất biodiesel có thể tạo ra sản phẩm phụ là glyxerin là một chất có tiềm năng thương mại lớn có thể bù lại phần nào giá cả cao của biodiesel.

*b. Tính chất thời vụ:* Một hạn chế nữa của việc sử dụng biodiesel đó là tính chất thời vụ của nguồn nguyên liệu dầu thực vật. Vì vậy muốn sử dụng biodiesel như là một dạng nhiên liệu thường xuyên thì cần phải quy hoạch tốt vùng nguyên liệu.

*c. Có thể gây ô nhiễm:* Nếu quá trình sản xuất biodiesel không đảm bảo, chẳng hạn rửa biodiesel không sạch thì khi sử dụng vẫn gây ra các vấn đề về ô nhiễm: do vẫn còn xà phòng, kiềm dư, metanol, glyxerin tự do... cũng là những chất gây ô nhiễm. Vì vậy phải có các tiêu chuẩn cụ thể để đánh giá chất lượng của biodiesel.

### **5.9. TÍNH CHẤT KHÓI THẢI KHI SỬ DỤNG NHIÊN LIỆU BIODIEZEL**

Phương trình biểu diễn quá trình cháy của một loại nhiên liệu khoáng bình thường như sau:



CO<sub>2</sub> là chất khí không màu, không mùi, không độc và được sinh ra từ quá trình cháy của nhiên liệu hoá thạch và oxy không khí. CO<sub>2</sub> không ảnh hưởng trực tiếp tới sức khoẻ con người mà nó ảnh hưởng trực tiếp đến trái đất gây hiệu ứng nhà kính và góp phần vào hiện tượng nóng lên của địa cầu.

CO là chất khí không màu, không mùi, rất độc. Nó được sinh ra từ quá trình cháy của hợp chất nào đó chứa cacbon.

NO<sub>x</sub> được tạo thành từ phản ứng giữa nitơ và oxy trong điều kiện nhiệt độ cao. NO<sub>x</sub> góp một phần vào hiện tượng mưa axit, và nó ảnh hưởng tới quá trình quang hoá cũng như gây ô nhiễm không khí và ảnh hưởng lớn tới tầng ozon.

Hydrocacbon (RH) được sinh ra do sự cháy không hoàn toàn của nhiên liệu. Nó ảnh hưởng tới quá trình quang hoá và sức khoẻ con người. RH phản ứng trong sự có mặt của NO<sub>x</sub> với ánh sáng sẽ tạo thành khói và sương mù. RH kích thích lỗ thủng tầng ozon và ảnh hưởng tới cơ quan hô hấp và sự thờ.

SO<sub>x</sub> có mùi hăng, không màu, được hình thành chủ yếu từ quá trình cháy S trong nhiên liệu hoá thạch nhất là than đá và dầu. SO<sub>x</sub> làm hao mòn động cơ và ảnh hưởng lớn tới sức khoẻ con người, gây mưa axit.

O<sub>3</sub> hăng, không mùi, rất độc, nó được sinh ra từ quá trình quang hợp RH, oxit của nitơ, ánh sáng và khói. Tuy nhiên nếu ở trên cao thì nó bảo vệ trái đất khỏi tia tử ngoại.

Các hợp chất dạng hạt có một lượng nhỏ là chất rắn, chất lỏng của nhựa, bụi, khói và hoá chất. Các hạt bụi nhỏ xâm nhập được vào cơ thể sẽ gây các bệnh về đường hô hấp và gây ô nhiễm không khí. Khói cũng gây ô nhiễm không khí. Trên thế giới hiện đang tìm cách giảm thiểu lượng khói tạo ra từ nhiên liệu giao thông.

Do trị số xetan cao, trong nhiên liệu lại chứa một lượng oxy (khoảng hơn 11%) nên khả năng tự bốc cháy của biodiesel tốt hơn diesel khoáng. Động cơ chạy đều đặn hơn, cháy sạch hơn và giảm sự tạo muội đóng cặn

trong động cơ. Hàm lượng các hợp chất chứa lưu huỳnh (như  $\text{SO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) gây ăn mòn thiết bị và ô nhiễm môi trường cũng được giảm nhiều. Thành phần hydrocacbon trong khí thải và lượng khí  $\text{CO}_2$  cũng giảm.

Biện pháp sử dụng biodiezel để giảm khói thải động cơ đang được thế giới quan tâm. Nếu sử dụng biodiezel loại B100 (100% biodiezel tinh khiết) sẽ làm giảm lượng khí thải độc hại xuống còn 50% so với diezel truyền thống. Còn diezel loại B20 (20% diezel sinh học nguyên chất + 80% diezel thường) lượng khí thải giảm 20%.

Nhìn chung với lượng biodiezel pha chế với diezel hợp lý thì khói thải của biodiezel đạt tiêu chuẩn khí thải Euro IV.

## **5.10. HIỆU QUẢ KINH TẾ VÀ MÔI TRƯỜNG KHI SỬ DỤNG BIODIEZEL**

### **5.10.1. Hiệu quả kinh tế, giá cả biodiezel**

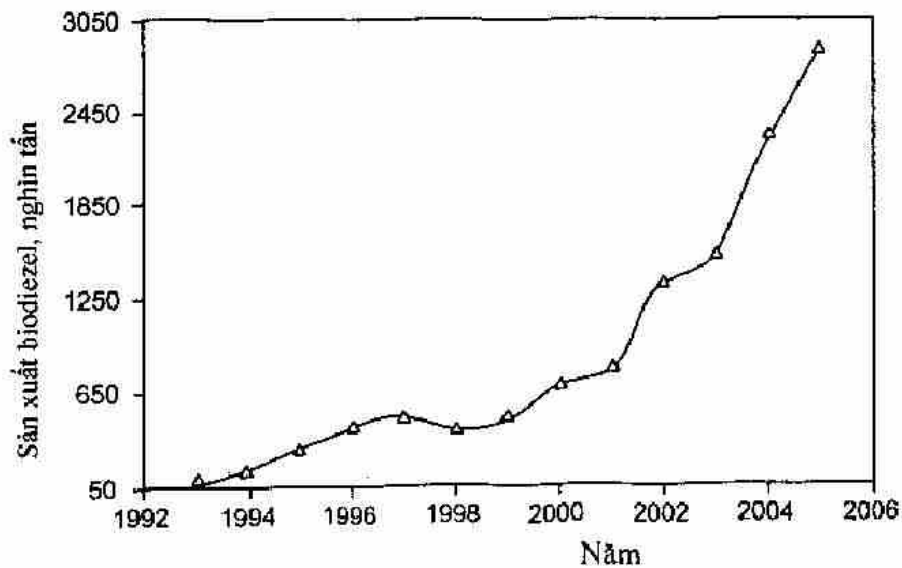
Một số lợi thế về kỹ thuật và kinh tế của nhiên liệu biodiezel là:

- \* Kéo dài tuổi thọ động cơ và làm giảm sự cần thiết phải bảo dưỡng (bodiezel có thêm vai trò tự bôi trơn tốt hơn so với diezel dầu khoáng).
- \* An toàn hơn khi điều khiển, ít độc hại hơn và có điểm chớp cháy cao hơn.
- \* Làm giảm đáng kể sự phát thải khí độc hại. Sử dụng biodiezel rất có hiệu quả, quá trình cháy sạch.

Trong số các lợi ích khác nhau của nhiên liệu biodiezel, phải kể đến đó là nó rất an toàn cho việc sử dụng trong tất cả các động cơ diezel thông thường, không phải thay đổi cơ cấu động cơ. Biodiezel tốt hơn so với nhiên liệu dầu diezel khoáng theo hàm lượng lưu huỳnh, điểm chớp cháy, hàm lượng chất thơm.

Bodiezel bắt đầu được sản xuất vào những năm 1990 tại Châu Âu với nguyên liệu chủ yếu xuất phát từ dầu hạt cải. Hầu hết các nguồn dầu để sản xuất biodiezel tại Hoa Kỳ là từ đậu tương và dầu mỡ màu vàng (chủ yếu là tái chế dầu ăn từ nhà hàng và công nghiệp chế biến thực phẩm). Trong số nhiên liệu biodiezel, dầu biodiezel có nguồn gốc từ dầu thực vật được chấp nhận và là thị phần ngang bằng với nhiên liệu diezel

khoảng tại Châu Âu và Hoa Kỳ. Bằng một số các biện pháp pha trộn biodiesel thu được hỗn hợp nhiên liệu có các chỉ tiêu đặc trưng tốt hơn so với dầu diesel thông thường, nhưng giá thành biodiesel thời đó tương đối cao. Hiện nay tại Liên minh Châu Âu, biodiesel chiếm gần 89% trong thị phần sản xuất biodiesel trên toàn thế giới. Đến năm 2010, Hoa Kỳ dự kiến sẽ trở thành nước có thị trường dầu biodiesel lớn nhất, chiếm khoảng 18% mức tiêu thụ dầu biodiesel thế giới, tiếp theo là Đức.



**Hình 5.19. Sản xuất biodiesel của Liên minh Châu Âu (1993-2005)**

Những lợi thế kinh tế và môi trường của biodiesel mang lại là: làm giảm lượng phát thải khí nhà kính, giúp giảm sự phụ thuộc của một quốc gia vào nhập khẩu dầu thô, và hỗ trợ nông nghiệp bằng cách cung cấp lao động và cơ hội mới cho thị trường cây trồng trong nước. Chi phí đầu vào của dầu biodiesel sản xuất là nguyên liệu, chiếm khoảng 80% tổng chi phí. Chi phí quan trọng khác là lao động trong sản xuất biodiesel, hoá chất metanol và xúc tác. Tại một số nước, biodiesel bán rẻ hơn so với dầu diesel thông thường.

Chi phí của nhiên liệu biodiesel khác nhau tùy thuộc vào nguồn cung cấp ban đầu, các khu vực địa lý, sự biến đổi trong sản xuất từ mùa này đến mùa khác, giá dầu thô, và những yếu tố khác. Giá của biodiesel cao hơn hai lần giá dầu diesel. Giá thành cao của biodiesel một phần lớn là



do giá của các nguyên liệu cao. Tuy nhiên, biodiesel có thể được làm từ nguyên liệu khác, kể cả mỡ bò, mỡ lợn và dầu mỡ phế thải. Biodiesel đang thu hút sự chú ý từ các công ty quan tâm đến thương mại, quy mô sản xuất lớn cũng như sản xuất nhỏ và sử dụng thẳng dầu thực vật hay dầu thải từ động cơ diesel. Biodiesel là một dự án khả thi để thay thế cho diesel từ dầu khoáng. Tuy nhiên, chi phí hiện nay của biodiesel thường gấp 1,5 đến 3 lần dầu diesel khoáng ở các nước đang phát triển. Khả năng cạnh tranh của biodiesel với dầu diesel phụ thuộc vào tỷ giá nhiên liệu và các chính sách thuế. Nói chung, chi phí sản xuất biodiesel vẫn còn cao hơn nhiều so với dầu diesel. Do đó, biodiesel không thể cạnh tranh với dầu diesel trong điều kiện kinh tế hiện nay. Sức cạnh tranh của diesel sinh học dựa vào giá của các biomass nguyên liệu và chi phí liên quan tới công nghệ chuyển đổi. Sự gia tăng gần đây trong việc sử dụng tiềm năng của biodiesel không chỉ do số lượng thực vật mà còn do sự cải tiến của phương tiện được sử dụng trong sản xuất. Sự phát triển trong ngành công nghiệp biodiesel dự kiến sẽ có tác động đáng kể tới giá của nguyên liệu diesel sinh học. Biodiesel dự kiến ngày càng được phát triển và có triển vọng phát triển hơn. Người ta cũng đang tìm cách nâng cao hiệu quả thu hồi glycerin, là sản phẩm phụ trong quá trình sản xuất biodiesel. Điều này sẽ góp phần giảm đáng kể giá thành của biodiesel trong tương lai do glycerin có giá trị cao.

#### **5.10.2. Hiệu quả môi trường khi sử dụng biodiesel**

Ô nhiễm không khí thường là do khói thải từ các nhà máy, các khu công nghiệp, các phương tiện giao thông. Hiệu quả sử dụng biodiesel hoặc hỗn hợp biodiesel – diesel dầu khoáng đã được nêu ở trên: Lượng khói thải độc hại giảm đáng kể.

Ở nước ta hiện nay các phương tiện giao thông ngày càng nhiều và các chất độc hại được thải ra ngày càng tăng. Vì vậy, cần sản xuất nhiên liệu sạch để dần thay thế nhiên liệu diesel khoáng. Do biodiesel có chứa rất ít hợp chất thơm, chứa rất ít lưu huỳnh (khoảng 0.001%), quá trình cháy của biodiesel lại triệt để hơn nên giảm được đáng kể lượng

hydrocacbon, giảm đáng kể lượng  $\text{NO}_x$  (biểu diễn trên hình 5.20),  $\text{SO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  có trong khí thải. Điều này góp phần làm giảm lượng khí thải là nguyên nhân gây nóng toàn cầu do hiệu ứng nhà kính.

Biodiesel không độc, dễ bị phân huỷ (phân huỷ đến hơn 98% chỉ trong 21 ngày), và phù hợp với nhiều môi trường khác nhau. Đồng thời biodiesel có thể được sản xuất từ các loại dầu mỡ thải ra từ nhà hàng hoặc các khu công nghiệp nên có thể giảm thiểu ô nhiễm môi trường nước, môi trường đất cũng như môi trường không khí do chính các nguyên liệu này gây nên.

### **5.11. TỶ LỆ PHA CHẾ CỦA NHIÊN LIỆU BIODIEZEL**

Để động cơ diesel làm việc bình thường, không phải thay đổi cơ cấu kỹ thuật của động cơ thì tỷ lệ pha trộn thích hợp là từ 2% đến 20% biodiesel vào diesel khoáng. Nếu sử dụng nhiên liệu 100% biodiesel thì có ưu điểm là giảm đáng kể các khí độc hại có trong khí thải, nhưng lại gây khó khăn là phải thay đổi lại động cơ, một công việc gây tốn kém về thời gian, công sức và tiền bạc. Chính vì vậy mà hiện nay trên thế giới, tại các nhà máy chế tạo nhiên liệu, người ta ưu tiên sử dụng nhiên liệu phối trộn, thường pha chế nhiên liệu biodiesel - diesel khoáng theo các tỷ lệ sau: B-5; B-10; B-15; B-20 tương ứng với 5%; 10%; 15%; 20% biodiesel trong hỗn hợp. Các nghiên cứu đã chứng tỏ rằng, với các tỷ lệ đó vẫn đảm bảo công suất của động cơ, không phải thay đổi cơ cấu của động cơ diesel mà lại giảm đáng kể các khí độc hại trong khói thải. Ở Việt Nam hiện nay, tỷ lệ pha trộn được đề nghị là B5, trong tương lai gần sẽ tiến tới pha chế B20. Các chỉ tiêu chất lượng của biodiesel được qui định bởi tiêu chuẩn ASTM. Sự so sánh chỉ tiêu của B5 và diesel khoáng thể hiện ở bảng 5.22.

Các nghiên cứu gần đây chứng minh rằng, khi pha chế đến 20% biodiesel vào diesel khoáng thì sẽ không phải thay đổi cơ cấu động cơ diesel. Nếu tỷ lệ đó cao hơn, chẳng hạn 25%, lúc đó công suất động cơ giảm mạnh, không đảm bảo cho động cơ vận hành, cần thiết phải xem xét lại thiết kế động cơ diesel. Chính vì vậy, để đảm bảo tính kinh tế, sử dụng được các động cơ cũ, chỉ nên dùng tối đa hỗn hợp B20.

**Bảng 5.22. Các chỉ tiêu chất lượng của B5 so với diesel khoáng**

Các chỉ tiêu	Phương pháp phân tích	B5	Diesel khoáng
Chỉ số xetan, min (xác định)	ASTM-D 976	50,2	50
Độ nhớt động học ở 40°C, mm <sup>2</sup> /s	ASTM- D 445	3,85	3,62
Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg, max	TCVN-6701	0,44	0,47
Điểm đông đặc, °C, max	ASTM-D 97	-9	-8
Cặn cacbon, %KL	ASTM-D 189	0,09	0,11
Hàm lượng nước và cặn cơ học, %TT	ASTM-D 2709	0,018	0,017
Ăn mòn tấm đồng ở 50°C, 3 h, max	ASTM-D 130	Loại 1	Loại 1
Hàm lượng tro, %KL, max	ASTM-D 482	0,006	0,0072
Nhiệt độ cất, °C, 80%TT, max	ASTM-D 86	340,0	340,0
Khối lượng riêng ở 15°C, g/cm <sup>3</sup>	ASTM-D 1298	0,847	0,845
Điểm chớp cháy cốc kín, °C, min	ASTM-D 3828	81	84

## 5.12. CÁC ỨNG DỤNG KHÁC CỦA BIODIEZEL

Trong bài viết chi đề cập tới ứng dụng của biodiesel trong vấn đề giao thông vận tải, tuy nhiên các sản phẩm của dầu thực vật còn có các ứng dụng khác được phát hiện trong một thời gian gần đây. Biodiesel được sử dụng làm nhiên liệu hoặc được sử dụng trong các lĩnh vực khác liên quan.

Biodiesel được sử dụng như là dầu đốt. Ở Italia, este của một vài loại dầu thực vật được đốt thay cho nhiên liệu diesel. Một tiêu chuẩn Châu Âu đã được thiết lập với mục đích này là EN 14312. Một dự án quan trọng nhất được quan tâm trong lĩnh vực này là sử dụng biodiesel như là

dầu đốt cho các toà nhà Reichstag tại Berlin, Đức.

Biodiesel còn được bán lẻ để sử dụng như là nhiên liệu cho ngành hàng không. Một vấn đề lớn trong đặc tính của biodiesel là nhiệt độ đông đặc rất thấp, nhiệt độ đó làm cho máy bay có thể bay được.

Ngoài ra để thực hiện như là nhiên liệu, este của dầu thực vật và chất béo động vật được sử dụng cho nhiều mục đích khác. Metyl este có thể sử dụng như là chất trung gian trong quá trình sản xuất rượu béo từ dầu thực vật. Rượu béo được sử dụng làm chất hoạt động bề mặt và làm sạch nguyên liệu. Este có nhánh của axit béo được sử dụng thay thế vai trò dầu nhờn. Este của dầu thực vật cũng có tính tốt của dung môi, do đó chúng được sử dụng như là phương tiện để làm sạch bề mặt bị ô nhiễm dầu thô. Độ hoà tan mạnh của dung môi này được chứng minh bằng giá trị cao của trị số Kauri-Butanol cao (liên quan đến hoạt tính của dung môi hydrocacbon). Metyl este của dầu hạt cải đã được đề xuất như là phụ gia làm dẻo để sản xuất chất dẻo và như một chất hấp phụ ở nhiệt độ cao để làm sạch khí thải công nghiệp.

### **5.13. NHỮNG HẠN CHẾ CỦA BIODIESEL**

Hiện nay, từ những thông tin quảng bá về biodiesel nhiều người lầm tưởng rằng việc sử dụng biodiesel chỉ có lợi mà không có hại. Trên thực tế, bên cạnh những ưu điểm, biodiesel cũng có nhiều nhược điểm hạn chế việc ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp và đời sống. Nhiều nhà sản xuất xe hơi và động cơ rất thận trọng với việc sử dụng biodiesel trong động cơ của họ. Việc sử dụng nhiên liệu chứa nhiều hơn 5% biodiesel có thể gây nên những vấn đề sau: ăn mòn các chi tiết của động cơ và tạo cặn trong bình nhiên liệu do tính dễ bị oxy hoá của biodiesel; làm hư hại nhanh các vòng đệm cao su do sự không tương thích của biodiesel với chất liệu làm vòng đệm. Ngoài ra, biodiesel rất háo nước nên cần những biện pháp bảo quản đặc biệt để tránh tiếp xúc với nước. Biodiesel không bền rất dễ bị oxy hoá nên gây nhiều khó khăn trong việc bảo quản. Theo khuyến cáo của nhà sản xuất nhiên liệu thì không nên sử dụng B20 sau 6 tháng bảo quản trong khi hạn sử dụng của dầu diesel khoáng có thể đến

5 năm. Bên cạnh đó, để sản xuất biodiesel ở quy mô lớn cần phải có một nguồn nguyên liệu dồi dào và ổn định. Việc thu gom dầu ăn phế thải không khả thi lắm do số lượng hạn chế, lại phân tán nhỏ lẻ. Những nguồn nguyên liệu có thể chế biến thành dầu ăn (hương dương, cải dầu, cọ...) thì giá thành cao, sản xuất biodiesel không kinh tế. Và lại, diện tích đất nông nghiệp cho việc trồng cây lấy dầu ăn là có hạn. Để giải quyết bài toán nguyên liệu này, trên thế giới đang có xu hướng phát triển những loại cây lấy dầu có tính công nghiệp như cây *jatropha curcas*, hoặc những loại cho năng suất cao như tảo.

#### 5.14. THỰC TRẠNG CUNG CẤP NGUYÊN LIỆU DẦU MỠ ĐỘNG THỰC VẬT Ở VIỆT NAM CHO SẢN XUẤT BIODIEZEL

Việt Nam có vài chục loại dầu thực vật với sản lượng tương đối lớn dùng cho công nghiệp tinh dầu và xuất khẩu. Trong số đó chủ yếu là dầu dừa (bảng 5.23).

*Bảng 5.23. Sản lượng dầu thực vật năm 2001  
(Nguồn Tổng cục Thống kê)*

<i>Loại dầu</i>	<i>Sản lượng, nghìn tấn</i>
Dầu lạc	2,03
Dầu dừa	22,33
Dầu vừng	1,8
Dầu cám	1,8
Dầu trầu	0,2
Dầu bông	0,74
Dầu vò điều	1,7
<b>Tổng</b>	<b>30,06</b>

Trước đây, dầu dừa chủ yếu dùng để sản xuất một số thực phẩm và xuất khẩu thô sang Trung Quốc, nhưng cũng không ổn định về số lượng cũng như chất lượng. Việc tìm ra hướng sử dụng là chế tạo ra nhiên liệu biodiezel là hướng đi mới và có hiệu quả.

Ngoài dầu thực vật, hàng năm nước ta nuôi trồng được một lượng rất lớn cá tra, cá basa, là sản phẩm truyền thống của đồng bằng sông Cửu Long. Năm 1997 đạt sản lượng cá là 20.000 tấn; đến năm 2001 đã đạt 120.000 tấn. Trong cá tra và cá basa có tới 15,7 đến 23,9% là mỡ cá; ước tính hàng năm có tới 24.000 tấn mỡ cá các loại. Việc tận dụng mỡ cá để chế tạo nhiên liệu biodiezel thu được lợi nhuận rất lớn và còn góp phần giảm thiểu ô nhiễm môi trường tại nhà máy chế biến cá và các vùng lân cận (bảng 5.24).

**Bảng 5.24. Lượng cá tra và cá basa xuất khẩu năm 2000 - 2001**

<i>Tên doanh nghiệp</i>	<i>Tổng lượng cá năm 2000, T</i>	<i>Tổng lượng cá năm 2001, T</i>
Cataco	3161	4208
Công ty 404	337	811
Navico	236	4180
Meconimex	1003	1841
AFIEX		1
FISH-ONE		526
AQUATEX BT	775	800
AGIFISH	5202	7002
Q.V.D		1027
Vĩnh Hoàn	2806	4564
CAFATEX	549	1236
XN Vĩnh Long	1306	1238
<b>Tổng</b>	<b>15429</b>	<b>27434</b>

Ở Việt Nam, nhìn chung nên sản xuất biodiesel từ các nguyên liệu như trong bảng 5.25. Ngoài ra, nước ta cũng bắt đầu qui hoạch các vùng để trồng nguyên liệu *Jatropha*. Đây là loại nguyên liệu lý tưởng cho biodiesel, vừa cho hiệu suất biodiesel cao, lại không ảnh hưởng tới an ninh lương thực.

**Bảng 5.25. Trữ lượng các loại dầu phi thực phẩm ở nước ta**

TT	Nguyên liệu	Tấn/năm
1	Dầu hạt cao su	15.000
2	Mỡ cá	60.000
3	Dầu dừa	25.000
4	Dầu ăn phế thải	73.800

### 5.15. XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC CỦA BIODIEZEL (ALKYLESTE)

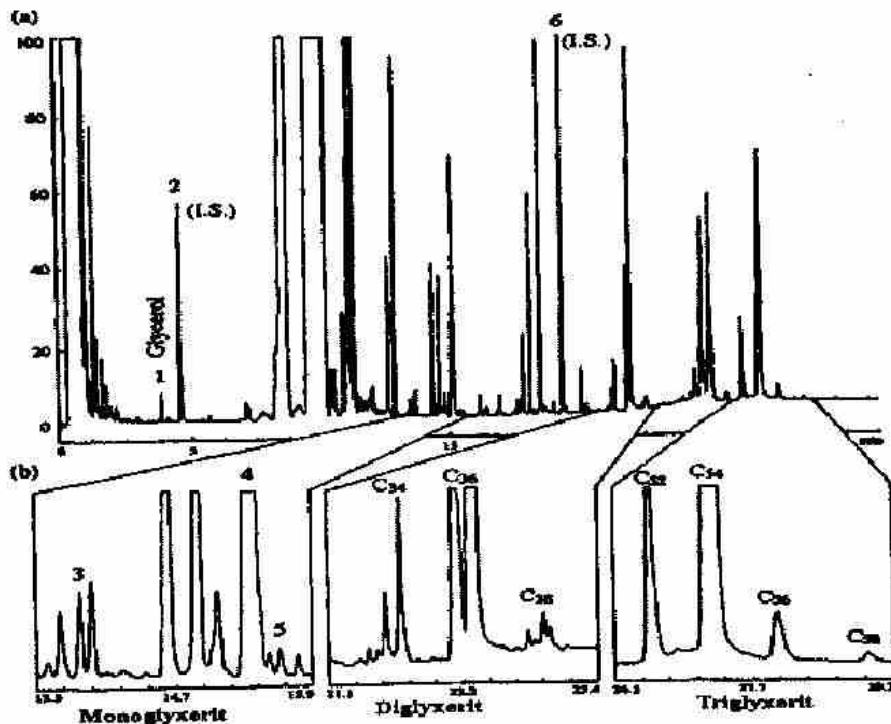
Có nhiều phương pháp xác định cấu trúc của alkyl este, trong đó sử dụng chủ yếu là các phương pháp phân tích hoá lý hiện đại, sau đây là một vài phương pháp hay dùng.

#### 5.15.1. Phương pháp sắc ký

Các phương pháp sắc ký như GC, HPLC, GPC, LC-GC, đều có thể sử dụng để phân tích thành phần của metyl este trong biodiesel. Ngày nay người ta còn sử dụng kết hợp nhiều phương pháp cùng với sắc ký như GC-MS, GC-IR, LC-IR... để vừa phục vụ cho việc xác định thành phần, vừa xác định cấu trúc của các cấu tử. Sắc ký khí GC là phương pháp được sử dụng nhiều nhất vì cho độ chính xác cao.

Nguyên tắc của sắc ký khí GC: Khi dòng khí mang đưa hỗn hợp các chất đi qua một chất hấp thụ, do tác dụng của dòng khí mang đó, các chất trong hỗn hợp sẽ chuyển động với các vận tốc khác nhau, tùy thuộc vào khả năng hấp thụ của chất hấp thụ với các chất phân tích hay tùy thuộc vào ái lực của chất phân tích với cột tách. Khả năng hấp thụ của chất hấp thụ với chất phân tích được đặc trưng bởi thời gian lưu. Trong cùng một chế độ sắc ký thì các chất khác nhau sẽ có thời gian lưu khác nhau. Chất nào bị hấp thụ mạnh thì thời gian lưu dài và ngược lại chất nào hấp thụ

yếu thì có thời gian lưu ngắn. Người ta có thể đưa chất chuẩn vào mẫu phân tích (trong hỗn hợp sản phẩm thu được). Trong phân tích định tính người ta tiến hành so sánh các kết quả thu được với thời gian lưu của mẫu chuẩn được làm ở cùng một điều kiện. Trong phân tích định lượng người ta tiến hành xác định lượng mỗi chất dựa vào việc đo các thông số của các pic sắc ký như chiều cao của các pic, độ rộng pic, diện tích pic của các chất đó, do các thông số này về nguyên tắc sẽ tỷ lệ với nồng độ của chúng trong hỗn hợp.



**Hình 5.20. Sắc ký đồ GC của biodiesel**

### 5.15.2. Phương pháp phổ hồng ngoại IR

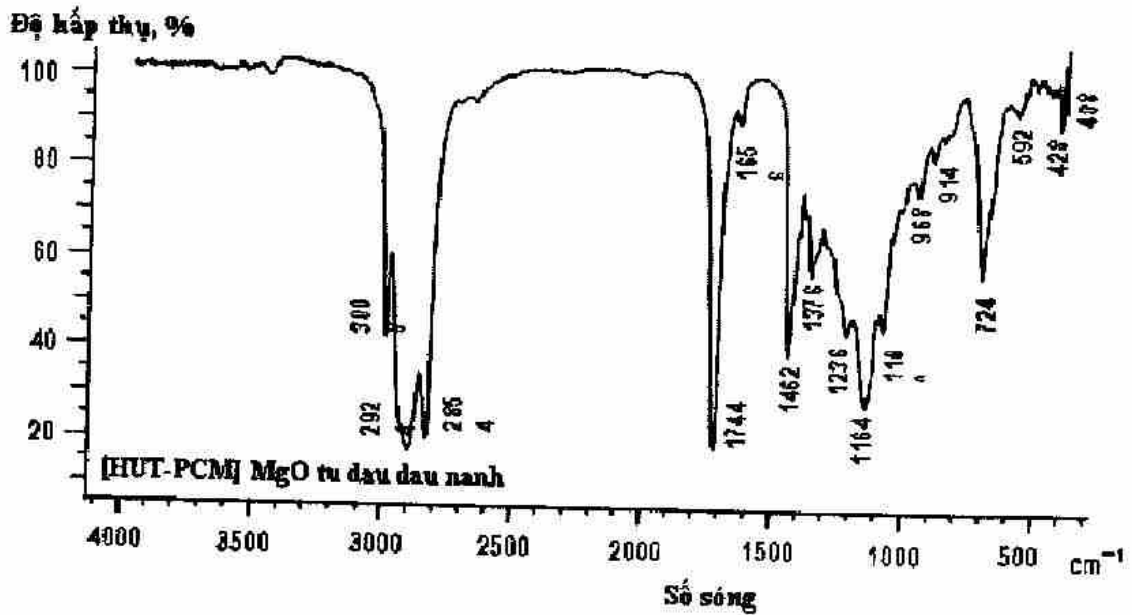
Theo tần số của các dao động đặc trưng trong phổ hồng ngoại có thể xác định được các loại nhóm chức như nhóm: este, methyl, OH, etyl... Ví dụ, trên phổ đồ hình 5.21 là phổ IR của biodiesel từ dầu nành. Theo đặc trưng của thư viện phổ IR thì các pic hoàn toàn phù hợp với dạng methyl este.

### 5.15.3. Phương pháp quang phổ NMR

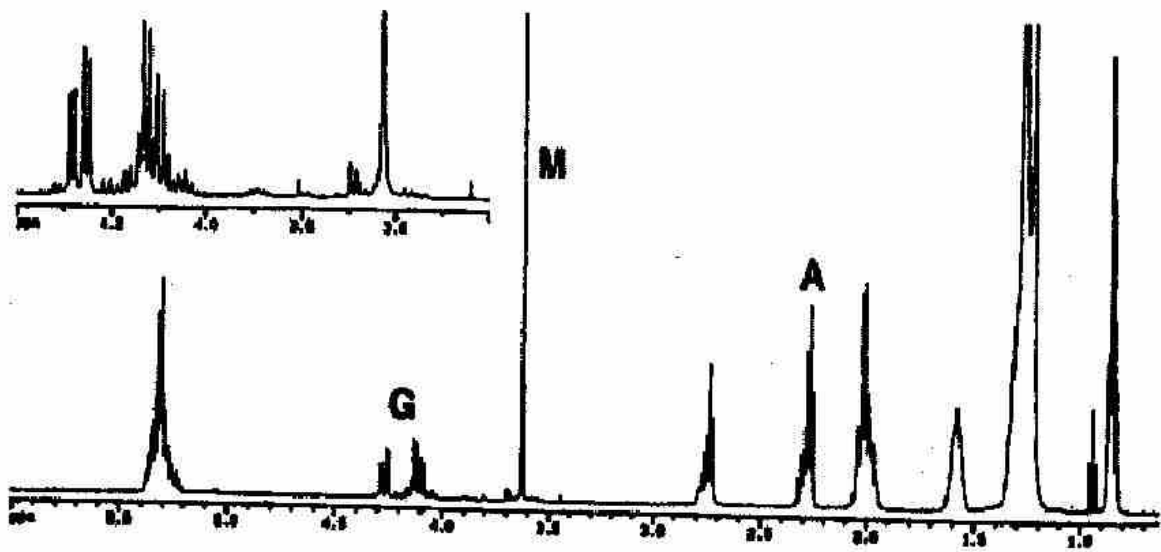
Phương pháp quang phổ đánh giá và phân tích biodiesel cùng phản ứng este hoá chéo, được sử dụng nhiều là <sup>1</sup>H-NMR và <sup>13</sup>C-NMR, phổ



hồng ngoại gần NIR. Quang phổ NMR còn được sử dụng để phân tích động học của phản ứng este hoá chéo. Người ta dựa vào các tín hiệu cộng hưởng của các nguyên tử  $^1\text{H}$  và  $^{13}\text{C}$  trong mạch metyl este để suy ra cấu trúc của chất. Ví dụ, phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR với dung môi benzen- $\text{d}_6$ , thấy tín hiệu của nhóm metyl trong sản phẩm ở độ chuyển dịch hoá học khoảng 51 ppm, còn các nhóm metyl bậc 3 khoảng 14,5 ppm (hình 5.22).



Hình 5.21. Phổ IR của metyl este dầu nành



Hình 5.22. Phổ  $^1\text{H}$ -NMR của quá trình phản ứng este hoá chéo

## **5.16. NHIÊN LIỆU SINH HỌC BIOKEROSEN**

### **5.16.1. Giới thiệu chung**

Biokerosen là nhiên liệu sinh học nhẹ hơn biodiezel, được sử dụng làm nhiên liệu cho máy bay. Bản chất hoá học của biokerosen chính là este dầu béo (thu được từ phản ứng trao đổi este của triglyxerit bằng rượu), hoặc có thể là “green hydrocarbon” thu được từ quá trình cracking dầu mỡ động thực vật.

Khác với biodiezel, yêu cầu biokerosen phải có nhiệt độ đông đặc thấp để đáp ứng nhu cầu về độ linh động của nhiên liệu máy bay khi động cơ hoạt động ở nhiệt độ thấp.

Đây là nhiên liệu cao cấp, ít phổ biến trong thực tế do một số đặc điểm sau:

- Nguồn nguyên liệu khan hiếm hơn so với biodiezel
- Nhiệt trị của nhiên liệu sinh học thường thấp, mà yêu cầu về nhiệt trị đối với động cơ máy bay là rất cao, vậy phải có biện pháp khắc phục chỉ tiêu này.
- Giá thành nhiên liệu cao
- Một máy bay tiêu thụ lượng nhiên liệu là rất lớn; giá thành biokerosen cao ảnh hưởng tới giá cước vận chuyển
- Trên không, vấn đề ô nhiễm môi trường do khói thải động cơ không đặt ra gắt gao như ở mặt đất

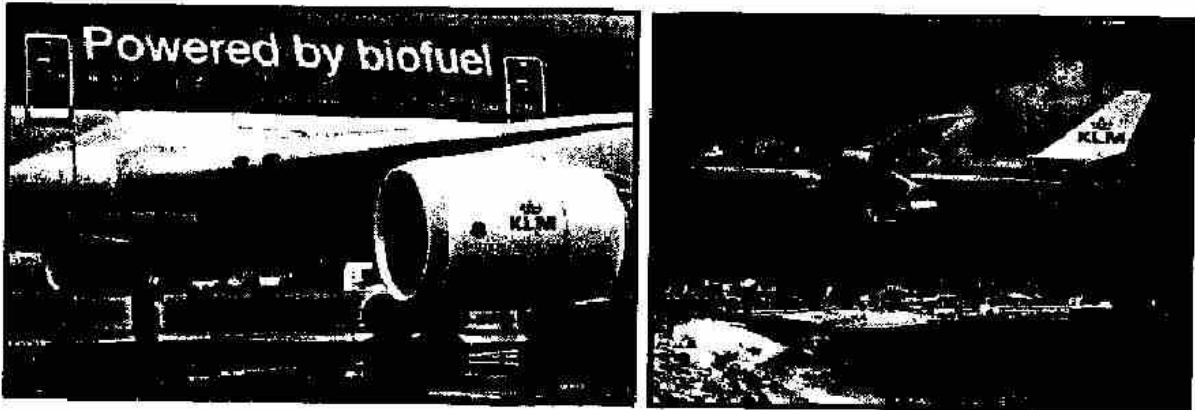
Chính vì các lý do đó mà cho đến ngày nay, nhiên liệu sinh học biokerosen mới bắt đầu được nghiên cứu ứng dụng.

### **5.16.2. Tình hình sử dụng biokerosen trên thế giới**

Một vài nước tiên tiến như Nhật Bản, Hà Lan đã bắt đầu thử nghiệm nhiên liệu sinh học kerosen cho những chiếc máy bay đầu tiên:

- Hãng hàng không Nhật Bản (JAL) vừa tiến hành thử nghiệm thành công chuyến bay đầu tiên sử dụng nhiên liệu sinh học từ dầu cây lanh vào ngày 30-1-09. Máy bay thử nghiệm là một chiếc Boeing 747, với một động cơ nạp đầy dầu lanh pha với kerosen. Kết quả là chuyến bay thử đã diễn ra thành công trong khoảng 90 phút.

- Hãng hàng không KLM của Hà Lan cũng đã tiên phong trong sử dụng biokerosen cho máy bay và chuyến bay đã thành công qua một số nước ở châu Âu



**Hình 5.23. Máy bay của hãng hàng không KLM Hà Lan sử dụng nhiên liệu sinh học biokerosen**

Sự mở đầu của các nước này đã đặt nền móng cho việc sử dụng nhiên liệu máy bay sinh học trên thế giới

### **5.16.3. So sánh và lựa chọn nguyên liệu ban đầu**

Vậy để sản xuất nhiên liệu sinh học biokerosen, phải đi từ nguyên liệu gì và phương pháp nào, đó là vấn đề cần nghiên cứu. Dưới đây là so sánh sự giống và khác nhau của biodiesel và biokerosen

#### **\* Giống nhau:**

- Bản chất nguyên liệu ban đầu đều là alkyl este
- Hoặc có thể “Green hydrocarbon”
- Đều có thể tổng hợp từ dầu mỡ động thực vật theo phương pháp giống nhau là este hoá chéo hoặc cracking

#### **\* Khác nhau:**

- Biodiesel có khoảng sôi cao hơn ( $250 \div 380^{\circ}\text{C}$ ), tỷ trọng lớn ( $0,86 \div 0,88$ ), độ nhớt lớn hơn ( $2 \div 6 \text{ cSt ở } 20^{\circ}\text{C}$ ), nhiệt độ đông đặc cao ( $+5$  đến  $-9$ )
- Biokerosen có khoảng sôi nhỏ ( $160 \div 300^{\circ}\text{C}$ ), tỷ trọng bé hơn ( $0,78 \div 0,84$ ), độ nhớt bé hơn ( $8 \text{ cSt ở } -20^{\circ}\text{C}$ ), nhiệt độ đông đặc thấp ( $-47 \div -55$ ).

**\* Giải pháp khắc phục**

Khi tổng hợp biodiezel và biokerosen người ta đều có thể sử dụng các nguồn dầu mỡ động thực vật giống nhau. Vậy giải pháp nào để tổng hợp ra hai loại nhiên liệu đó? Đó là vấn đề khó và phải dựa vào các biện pháp sau

- Lựa chọn loại nguyên liệu khác nhau trong số trên;
- Lựa chọn phương pháp tổng hợp: Trao đổi este hay cracking;
- Sử dụng phụ gia.

Trong bảng 5.26 là thành phần axit béo của một số mỡ động vật và dầu thực vật điển hình.

**Bảng 5.26. Thành phần axit béo của một số mỡ động vật và dầu thực vật điển hình**

<i>Tên dầu mỡ</i>	<i>Tổng hàm lượng axit béo không no, %</i>	<i>Tổng hàm lượng axit béo no, %</i>
Mỡ bò		50 (chủ yếu C16,18)
Mỡ lợn		38 ÷ 43 (chủ yếu là C16, C18)
Dầu dừa		79,5 (chủ yếu C12,14, 16)
Dầu Sal		45 ÷ 56 (chủ yếu C16, C18 và C20)
Dầu cây Mahua		36 ÷ 56 (chủ yếu C16, C18)
Dầu cây Neem		28 ÷ 43 (chủ yếu C16, C18)
Dầu lanh	93 (chủ yếu C18:1,C18:2 và C18:3)	
Dầu hạt cải (camelina)	75 (chủ yếu C18:1 và C18:3)	
Dầu hương dương	91 (chủ yếu C18:1 và C18:2)	
Dầu thuốc lá (Tobacco)	84 (chủ yếu C18:1 và C18:2)	
Dầu hoa Safflower	91 (chủ yếu C18:1 và C18:2)	

Các loại mỡ động vật, điển hình là mỡ bò có hàm lượng axit béo no rất cao nên dễ đông rắn ở nhiệt độ thường. Để chuyển hoá loại này thành biodiesel cần phải có biện pháp chống đông cho nhiên liệu. Các loại dầu thực vật thích hợp để tổng hợp biodiesel hơn do nhiệt độ đông đặc thấp.

Trên thế giới, có hai dòng nguyên liệu có thể sử dụng để tổng hợp biokerosen:

- Dòng nguyên liệu có mạch cacbon ngắn: Dầu cọ, dầu cọ babassu, dầu dừa;

- Dòng nguyên liệu có nhiều nối đôi.

Nguyên nhân sử dụng hai loại nguyên liệu trên là do tính chất của nhiên liệu biokerosen: Cần phải có nhiệt độ đông đặc thấp và nhẹ.

Để sản xuất biokerosen, nước Nhật hay dùng dầu lanh và dầu hạt cải; Hà Lan sử dụng dầu hạt cải, dầu jatropha; Brazil sử dụng dầu cọ babassu...

#### **5.16.4. Các phương pháp tổng hợp biokerosen**

Để tổng hợp nhiên liệu sinh học biokerosen bằng phương pháp trao đổi este, ngoài việc lựa chọn nguyên liệu có số cacbon nhỏ, cần đặc biệt chú ý đến thành phần liên kết không no, vì đây là các yếu tố đảm bảo cho nhiên liệu tạo thành đáp ứng yêu cầu về độ linh động của nhiên liệu sinh học dùng cho máy bay. Mặt khác, phương pháp cracking và hydrocracking tỏ ra thích hợp cho việc tổng hợp biokerosen do sản phẩm tạo ra là "green hydrocarbon", vừa có tính chất giống kerosen từ dầu khoáng, lại vừa nhẹ, đáp ứng yêu cầu về tỷ trọng, độ nhớt... của nhiên liệu này.

Ngoài phương pháp truyền thống là trao đổi este, hydrocracking, một số nước còn dùng phương pháp pha loãng.

\* Hãng JAL của Nhật Bản sử dụng 42% dầu hạt cải, 8% dầu jatropha và 50% kerosen dầu khoáng.

\* Hãng Continental dùng 2,5% dầu jatropha, 47,5% dầu tảo và 50% kerosen dầu khoáng.

\* Hãng Air Newzealand pha trộn 50% dầu jatropha và 50% kerosen dầu khoáng.

### **5.16.5. Các ưu nhược điểm khi sử dụng nhiên liệu sinh học biokerosen**

- Cháy sạch hơn: biokerosen có thể giảm đến 80% lượng khí thải độc ra môi trường, đặc biệt là hàm lượng  $\text{CO}_x$  và  $\text{SO}_x$  thấp hơn nhiều. Cũng giống như các nhiên liệu khác vì biokerosen có nguồn gốc sinh học nên thuộc loại nhiên liệu tái tạo được. Bản thân quá trình sản xuất biokerosen là các quá trình thân thiện môi trường, không thải ra các sản phẩm phụ gây độc hại cho môi trường. Quá trình cháy sạch góp phần vào việc làm sạch tước bin do không tạo ra muội cacbon.

- Nhiệt trị của biokerosen thấp hơn kerosen khoáng nên nếu pha nhiều biokerosen vào sẽ dẫn đến giảm nhiệt trị chung của quá trình cháy. Ví dụ, khi pha 20% biokerosen sẽ giảm 4% năng lượng.

- Nhiệt độ trong động cơ phản lực rất cao do phản ứng cháy tỏa nhiều nhiệt. Biokerosen lại dễ bị phân hủy nhiệt do nhiên liệu này kém bền nhiệt hơn kerosen khoáng nên trong điều kiện nhiệt độ cao của động cơ phản lực, nhiên liệu biokerosen có thể sẽ bị phân hủy.

### **5.16.6. Các ứng dụng khác của biokerosen**

Biokerosen có thể ứng dụng pha chế dầu hỏa dân dụng. Dầu hỏa dân dụng dùng để đun nấu, thắp sáng. Nếu trong phân đoạn kerosen có nhiều lưu huỳnh, hydrocacbon thơm sẽ gây độc hại cho người sử dụng và môi trường do phát khí thải chứa  $\text{SO}_x$  và muội cacbon. Biokerosen pha vào có tác dụng giảm thiểu khối thải chứa cacbon và  $\text{SO}_x$ . Mặt khác, điểm chớp cháy của biokerosen cao, khó bay hơi sẽ đảm bảo an toàn cho nhiên liệu dân dụng này. Tuy vậy, do giá thành biokerosen cao nên khả năng ứng dụng trong lĩnh vực này chưa thể khả thi.