

The top half of the cover features a large, stylized green leaf on the left. To its right, two green buses are depicted, one partially overlapping the other, as if they are driving through the foliage. The background is a light green gradient.

PGS.TS. ĐINH THỊ NGỌ  
TS. NGUYỄN KHÁNH DIỆU HỒNG

# NHIÊN LIỆU SẠCH

& các quá trình xử lý  
trong hoá dầu



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

**PGS.TS. ĐINH THỊ NGỌ**  
**TS. NGUYỄN KHÁNH DIỆU HỒNG**

**NHIÊN LIỆU SẠCH**  
**VÀ**  
**CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ TRONG**  
**HOÁ DẦU**



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

*Chịu trách nhiệm xuất bản:* TS. PHẠM VĂN DIỄN  
*Biên tập:* NGUYỄN THỊ NGỌC KHUÊ  
*Sửa bản in:* PHẠM VĂN NIÊN  
*Vẽ bìa:* ĐẶNG NGỌC QUANG

**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT**

**70 Trần Hưng Đạo - Hà Nội**

---

In 500 cuốn , khổ 16 × 24 cm tại xưởng in NXB Văn hoá Dân tộc  
Số đăng ký KHXB: 82-2008/CXB/130-02/KHKT, cấp ngày 14/1/2008  
Quyết định xuất bản số: 255/QĐXB-NXB KHKT, cấp ngày 3/10/2008  
In xong và nộp lưu chiểu quý IV năm 2008

## 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 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 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...

Để bảo vệ động cơ và an toàn cho môi trường khi sử dụng nhiên liệu, các nhà khoa học đã cố gắng trong việc chế tạo ra các sản phẩm sạch. Tuy nhiên chưa hoàn chỉnh nếu như không chú ý đến các biện pháp xử lý làm sạch môi trường do các sản phẩm dầu mỏ gây nên. Một trong các nguyên nhân làm ô nhiễm không khí, đất và nước là sự có mặt của các sản phẩm khí do bay hơi nhiên liệu khi bảo quản. Nguyên nhân khác là

do các sản phẩm lỏng gọi là cặn dầu đóng cặn trong các phương tiện tồn chứa, vận chuyển, sau khi tẩy rửa bị tràn vãi ra mặt đất gây ngộ độc nguồn nước, mặt đất, ảnh hưởng đến sức khoẻ của cộng đồng. Để giải quyết các vấn đề trên, cần phải có kiến thức toàn diện về công nghệ sản xuất nhiên liệu sạch và xử lý bảo vệ môi trường.

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 công nghệ xử lý làm sạch trong sản xuất nhiên liệu 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 dầu khí lại càng tăng trưởng theo. Mọi người nói chung và các cán bộ trong ngành dầu khí nói riêng phải 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.

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

Chương 1: Phụ gia dầu mỏ

Chương 2: Sản xuất nhiên liệu sạch

Chương 3: Các quá trình xử lý làm sạch sản phẩm dầu mỏ

Chương 4: Nhiên liệu sinh học biodiesel

Chương 5: Nhiên liệu sinh học - xăng etanol

Chương 6: Nhiên liệu sinh khối

Chương 7: Nhiên liệu hydro

Chương 8: Dung môi sinh học

Chương 9: Làm sạch môi trường sản xuất và tồn chứa sản phẩm dầu.

Các tác giả xin chân thành cảm ơn mọi sự quan tâm tìm đọc và góp ý của các nhà khoa học, các nhà chuyên môn, các đồng nghiệp gần xa, các em sinh viên, các bạn đọc... về nội dung và hình thức để hướng tới sự hoàn thiện hơn cho tài liệu này trong các lần tái bản sau.

**Các 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 rơnghen
TPD	Phân tích nhiệt
B5; B20	Hỗn hợp nhiên liệu có pha 5% và 20% biodiezel, còn lại là diezel 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
HĐBM	Chất hoạt động bề mặt

## **PHỤ GIA DẦU MỎ**

### **1.1. KHÁI QUÁT CHUNG**

#### **1.1.1. 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, diesel 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.

### **1.1.2. 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 phản lực, nhiên liệu diesel. 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 phản lực và nhiên liệu diesel. 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 phản 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.

## **1.2. 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 phần 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

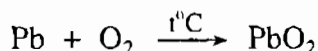
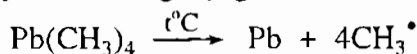
sạch cacburatơ v.v... Khi cho một phụ gia nào đó vào xăng, yêu cầu là không được làm giảm các tính chất khác của nhiên liệu đó. Ví dụ, khi cho phụ gia tăng trị số octan, không được làm thay đổi áp suất hơi bão hoà hoặc thành phần chung cất phân đoạn của xăng. Vì vậy, khi cho bất kể loại phụ gia nào, 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.

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

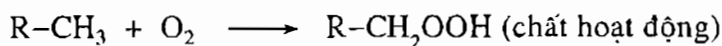
#### a. Phụ gia chì

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:

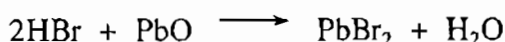
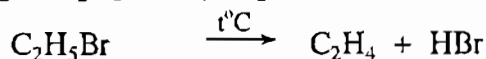
- Phân huỷ TML trong động cơ:



- 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  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  hoặc  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , cơ chế tác dụng như sau:



Các sản phẩm  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  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 cắt 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 1.1.

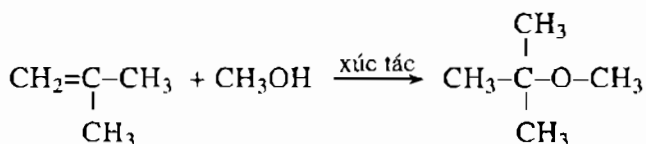
**Bảng 1.1. Trị số octan của các phụ gia chứa oxy**

<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 1.1 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 chì từ 0,1 đến 0,15 g/l.

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

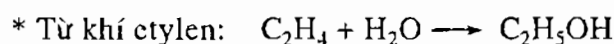


Trên thế giới có rất nhiều nhà máy sản xuất MTBE, điển hình là ở Mỹ và Nhật Bản. Mặc dù vậy, giá thành MTBE còn cao nên ảnh hưởng đến giá thành xăng.

### c. Phụ gia etanol

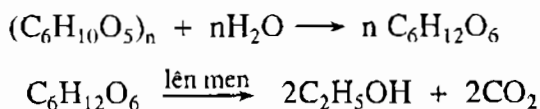
Etanol có công thức hoá học  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , là chất có trị số octan rất cao, bằng  $120 \div 135$ , do đó hỗn hợp 10% của etanol với xăng có trị số octan là 87 sẽ tạo ra hỗn hợp có trị số RON vào khoảng  $90 \div 92$ .

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 xenlulôzơ:



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.

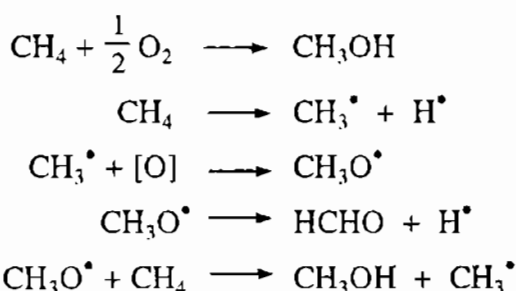
Ngày nay, xu hướng sử dụng etanol trở nên phổ biến, nhất là đối với các nước có sẵn nguồn nguyên liệu mía đường như Brazil. Etanol là nhiên liệu không độc hại, trợ giúp cho quá trình cháy nhiên liệu khoáng trở nên

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.

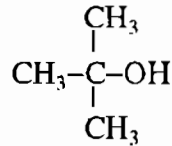
Ngày nay, trong công nghiệp, xúc tác được sử dụng là  $\text{V}_2\text{O}_5$ , với nguyên liệu là hệ  $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-NO}$ ; các điều kiện khác là nhiệt độ 883K, áp suất từ 20 đến 100 at. Khi không có NO (nồng độ NO bằng 0%), độ chuyển hoá metan chỉ đạt 1% tại 966K; nhưng nếu sử dụng một 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

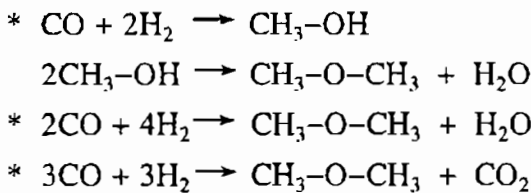
TBA là rượu bậc 3, có công thức cấu tạo như sau:



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:



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

**Bảng 1.2. 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 kiếm	- 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 kiếm - 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 1.3.

**Bảng 1.3. 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



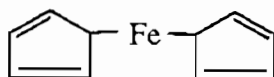
**Bảng 1.4. Một số đặc tính điển hình của xăng có phụ gia chứa oxy**

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
TL mol	88,15	102,18	102,18	32,04	46,07
Tỷ trọng của phụ gia chứa oxy, $d_{40}^{60}$	0,74	0,77	0,77	0,79	0,79

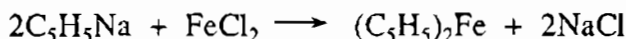
### **g. Phụ gia Plutocen G**

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 1.5.

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 kìm 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 mỏng 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 1.5. 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 1.6.

**Bảng 1.6. Kết quả pha chế phụ gia Plutocen và 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 thấm nhập vào xăng và tồn đọng dưới đáy bồn, tránh được sự gỉ bồn bể chứa.

#### *h. Phụ gia MMT (Methylcyclopentadienyl Mangan Tricarbonyl)*

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 khoẻ 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/lít 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 chủng mục nào đó, cũng có thể coi như một phụ gia (xem bảng 1.7).

**Bảng 1.7. 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
Metylxcyclopentan	> 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. Tùy 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 phân 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, metylxcyclopentan. 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.

### **1.2.2. 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 mỏng 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 oxit mangan mỏng phủ lên xupap, giúp cho sự ăn mòn, mài mòn giảm đi.

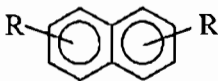
### 1.3. PHỤ GIA CHO NHIÊN LIỆU PHẢN LỰC

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.

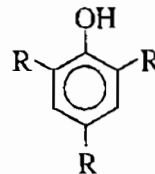
Các phụ gia quan trọng cho nhiên liệu phản lực bao gồm: phụ gia hạ nhiệt độ đông đặc, phụ gia chống tạo cặn, phụ gia chống vi sinh vật, phụ gia chống tích điện...

#### 1.3.1. 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 naphten 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 naphtalen 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

### 1.3.2. 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 phản lực 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 phản lực càng ít càng tốt. Khi lượng vi sinh vật đạt mức báo động, cần dùng chất kháng sinh thích hợp để tiêu diệt.

### 1.3.3. 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 phản lực 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 phản lực 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 lức.

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...

## **1.4. 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°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...

### **1.4.1. 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.

### **1.4.2. 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 4).

#### **1.4.3. 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.

## **1.5. 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.

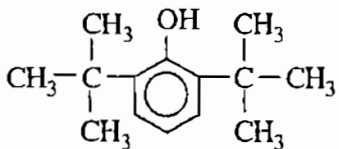
### **1.5.1. Phụ gia chống oxy hoá**

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.

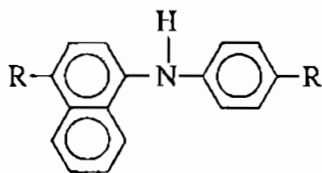
Các chất chống oxy hoá thường sử dụng là các alkyl phenol, các

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:

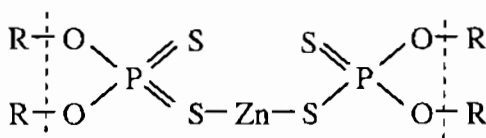


2,6-di-*tert*-butyl-*p*-crezol



phenyl- $\alpha$ -naphthylamin.

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



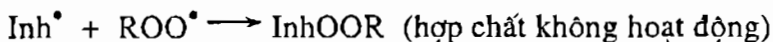
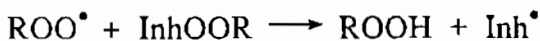
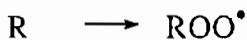
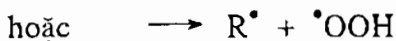
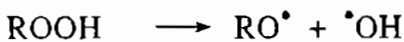
Phân tan  
trong dầu

Phần 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 :



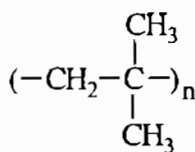
(trong đó  $\text{InhOOR}$  là phụ gia như phenol, amin).

Theo cơ chế như trên, phụ gia có tác dụng giảm mức độ oxy hoá của dầu nhờn và kéo dài chu kỳ cảm 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.

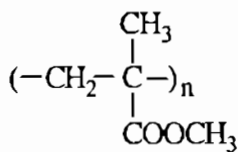
### 1.5.2. Phụ gia tăng độ nhớt

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:

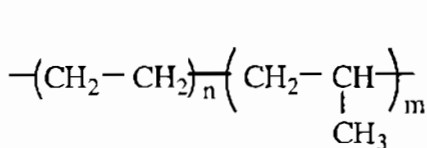
1) Loại hydrocacbon, như các chất polyme sau đây:



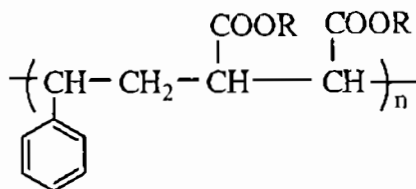
poly-*iso*-butylen



polymetacrylat



copolyme etylen-propylen

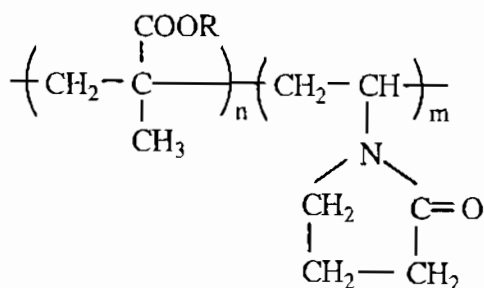


copolyme của styren và este maleic

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 dải 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.

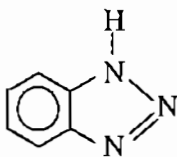
## 2) Loại este



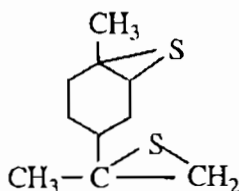
Copolymer của alkylmetacrylat và vinylpyrroliton

### 1.5.3. 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

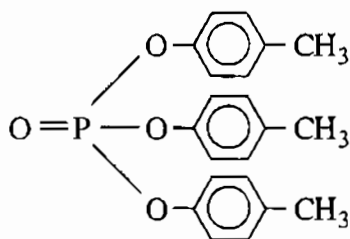


Tecpen sunfua

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%.

#### 1.5.4. Phụ gia chống mài mòn

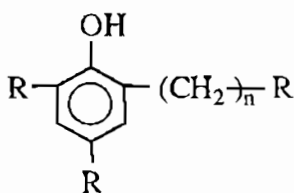
Các phụ gia này nhằm chống mài mòn cả hai phương diện cơ học và hoá học. Chúng là các alkyl naphtalen, các dẫn xuất của alkyl phenol, photpho và một số polyme. Ngoài ra có thể sử dụng các chất béo có khả năng bám dính trên bề mặt kim loại nhằm giảm bớt sự cọ xát, toả nhiệt trong quá trình làm việc của 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 tricrezylyl photphat:



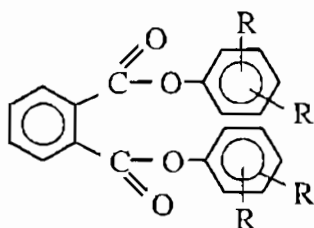
#### 1.5.5. Phụ gia hạ điểm đông đặc

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 naphtalen đã được alkyl hoá, các alkyl phenol mạch dài tương tự như trong phần 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

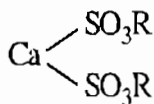


Các este dialkyl của axit phtalic

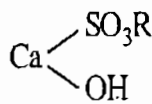
Ta đã biết, nguyên nhân chính dẫn đến sự đông đặc của các sản phẩm dầu mỏ là do *n*-parafin rắn kết tinh. Cơ chế tác dụng của phụ gia loại này là chúng làm chậm lại quá trình tạo thành các tinh thể sáp bằng cách bao bọc xung quanh các mầm tinh thể, do đó làm tăng nhiệt độ kết tinh của *n*-parafin.

### 1.5.6. 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

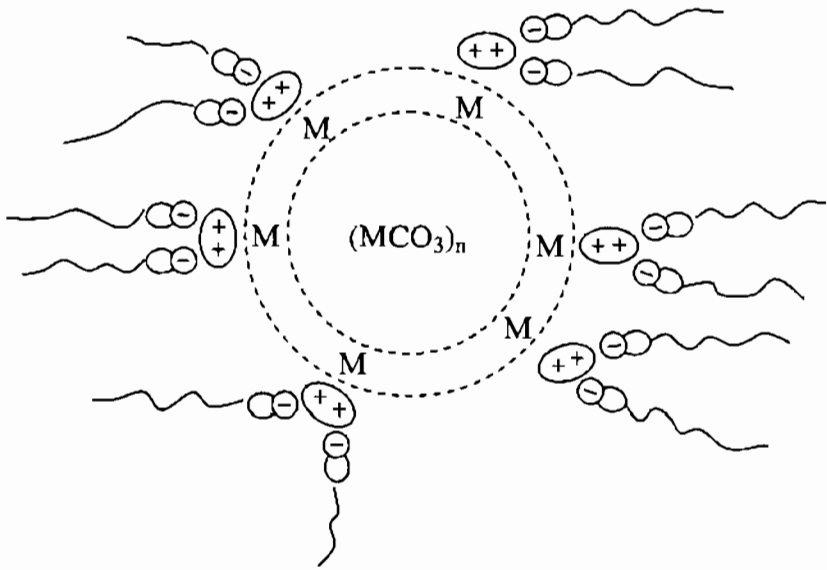


Canxi sunfonat kiềm

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  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , 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 1.1.



**Hình 1.1. Cấu trúc của chất tẩy rửa dạng cacbonat**

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 1.8.

### 1.5.7. 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

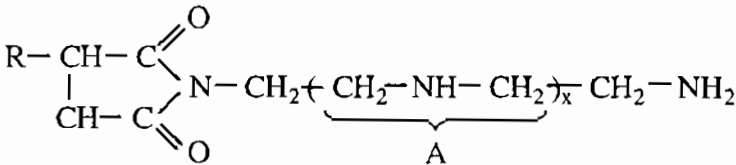


1 đến 2%. Đặc biệt, có những loại dầu bôi trơn cacte chất lượng hàng đầu trên thế giới có thể chứa tới 8% các phụ gia phân tán không tro.

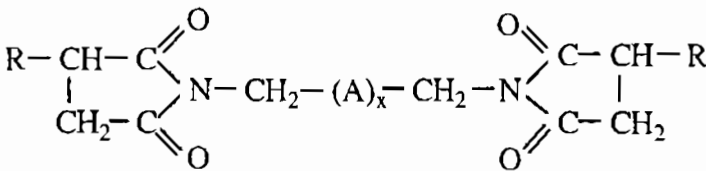
**Bảng 1.8. So sánh về chức năng của phụ gia tẩy rửa**

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 thuỷ phân	Trung bình	Tốt	Tốt	Tốt

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 hydrocacbon 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.

### 1.5.8. 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 xước: Có tác dụng khi tải trọng tăng thì mềm hoá quá trình hóc, kẹt, làm giảm sự phá huỷ của bề mặt ma sát.

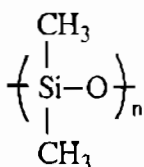
\* Phụ gia chống mài mòn: Không cho phép sự mài mòn xảy ra khi tải trọng thay đổi từ thấp đến cao.

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 naphthenic 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%.

### 1.5.9. 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:



### 1.5.10. 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%.

#### **1.5.11. 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.

#### **1.5.12. 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.

## SẢN XUẤT NHIÊN LIỆU SẠCH

### 2.1. SẢN XUẤT XĂNG SẠCH

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

Ngày 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 4 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.

Biện pháp làm giảm ảnh hưởng của 4 nhân tố cơ bản này và tình trạng hiện nay xem ở bảng 2.1.

*a. Hàm lượng chì:* Như đã đề cập đến ở trên, chì trong xăng và trong khí thải gây ô nhiễm môi trường và tổn hại đến sức khỏe 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.

**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

*b. 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 thể hiện 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.

**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.

### 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 naphten, 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 sáu. Khi chưng cất phân đoạn, ta thu được một khoảng cất 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 phân 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.

### ***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; 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 không 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

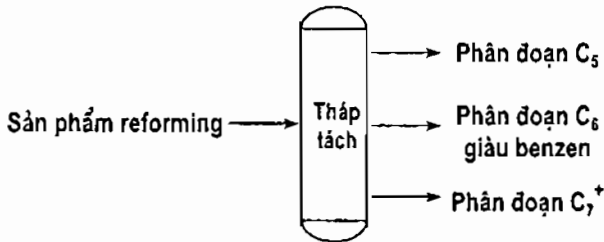


Hiện benzen là chất rất độc, có thể gây ung thư; do vậy để sản xuất xăng sạch, nhất định phải giảm lượng benzen. Hiện nay, TCVN quy định hàm lượng benzen dưới 5%, còn các nước tiên tiến như Mỹ, Nhật Bản, Canada... chỉ cho phép lượng benzen trong xăng nhỏ hơn 1%.

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

*\* Trích ly benzen trong xăng*

Xăng có chứa hydrocacbon, 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.

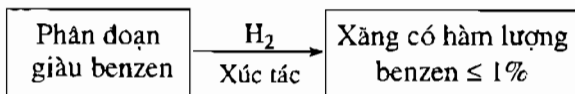


*\* Tách phân đoạn  $C_6$  ra khỏi nguyên liệu trước khi thực hiện reforming xúc tác.*

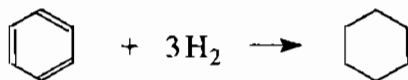
Hydrocacbon  $C_6$  ( $C_6H_{14}$ ) là các cấu tử chính tạo ra benzen trong xăng reforming xúc tác. Do vậy người ta chưng cất nguyên liệu reforming để tách phân đoạn  $C_6$ , sau đó mới đưa nguyên liệu này vào quá trình reforming. Phương pháp này làm giảm lượng benzen thu được trong xăng reforming xuống 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.

*\* Hydro hoá benzen trong xăng*

Bản chất của phương pháp là thực hiện hydro hoá phân đoạn giàu benzen bằng  $H_2$  có xúc tác, sẽ thu được xăng có chứa benzen bằng hoặc nhỏ hơn 1%.

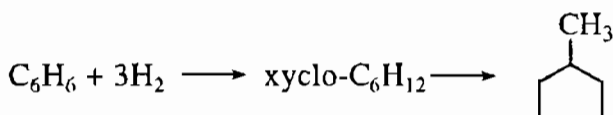


Phương pháp này làm giảm trị số octan của xăng, do vậy trị số octan theo RON chỉ đạt  $\approx 90$ . Nguyên nhân dẫn đến giảm trị số octan là do benzen bị hydro hoá đến cyclohexan là cấu tử có trị số octan thấp.



*\* 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  $85^\circ\text{C}$ ) được đưa đi hydro hoá; trong quá trình này, một phần benzen tham gia phản ứng isome hoá tạo methylcyclopentan. Kết quả là không làm giảm trị số octan của xăng mà lại tạo ra hợp chất khác không độc hại.

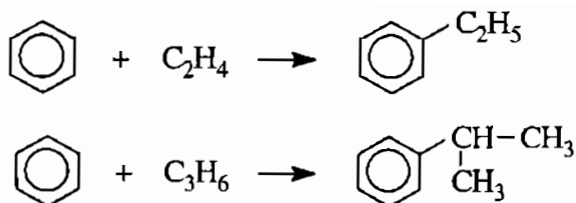


Với phương pháp này, có thể giảm lượng benzen xuống còn nhỏ hơn  $0,5\%$  và đảm bảo trị số octan lớn hơn 93. Điều kiện tốt nhất để thực hiện phản ứng hydro isome hoá benzen là: nhiệt độ từ  $150 \div 350^\circ\text{C}$ , áp suất 1,5 đến 3,0 MPa. Ở điều kiện này, benzen phản ứng hết và hàm lượng methylcyclopentan, chất có trị số octan cao, đạt cực đại (bảng 2.2).

Phương pháp này được coi là một trong các phương pháp hiệu quả nhất để loại benzen trong xăng.

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

Benzen thường tập trung ở phân đoạn xăng nhẹ, có khoảng sôi đến  $85^\circ\text{C}$ . Nếu thực hiện phản ứng alkyl hoá phân đoạn này bằng khí olefin như  $\text{C}_2\text{H}_4$  hoặc  $\text{C}_3\text{H}_6$  thì benzen sẽ biến đổi thành alkyl benzen:



**Bảng 2.2. Thành phần hỗn hợp sau phản ứng hydro isome hoá benzen**

T°C	P = 1,5 MPa			P = 2,0 MPa			P = 3,0 MPa		
	Benzen	Xyclohexan	Metyl xyclopentan	Benzen	Xyclohexan	Metyl xyclopentan	Benzen	Xyclohexan	Metyl xyclopentan
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

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 hydrocarbon 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 2.3.

### *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 2.3. Hàm lượng benzen trong xăng của một số nước**

<i>Tên nước</i>	<i>Hàm lượng benzen trong xăng, %KL</i>
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
Brazin	2,91

Một số tính chất đặc trưng của xăng thu được từ các quá trình khác nhau được cho trong bảng 2.4.

**Bảng 2.4. Đặc trưng hoá lý của các loại xăng khác nhau**

Loại xăng	Tỷ trọng	RON	MON	E70, %V	E100, %V
Xăng chung 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	90	84	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 2.5.

**Bảng 2.5. 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	Alcol
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

## 2.2. SẢN XUẤT NHIÊN LIỆU DIEZEL SẠCH

### 2.2.1. Khái quát chung

Diezel là nhiên liệu chính được sử dụng trong ngành giao thông vận

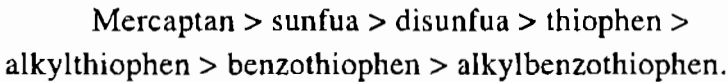
tải. Hiện nay trên thế giới có xu hướng diesel hoá động cơ do hàng loạt các ưu việt của nhiên liệu này so với xăng. Sản xuất nhiên liệu diesel sạch bao gồm loại trừ các thành phần có hại trong nhiên liệu và các loại cấu tử độc hại trong khói thải động cơ.

### 2.2.2. Các phương pháp để sản xuất diesel sạch

#### a. Giảm hàm lượng lưu huỳnh

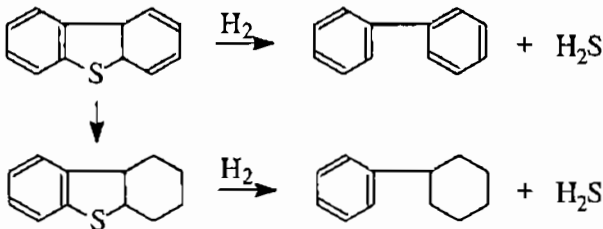
Phân đoạn diesel là phân đoạn tương đối nặng, có nhiệt độ sôi cao (250 - 350°C) nên phần lớn các chất chứa lưu huỳnh tập trung ở phân đoạn này.

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:



Xúc tác cho phản ứng là các loại sau: CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; GaCr/HZSM-5. Hiện nay công nghệ mới sử dụng vật liệu mezopor Mo/MCM-41; Mo/SBA-15. Có thể tham khảo về hàm lượng lưu huỳnh cho phép trong nhiên liệu ở các bảng 2.6 và 2.7.

**Bảng 2.6. Tiêu chuẩn Châu Âu về hàm lượng lưu huỳnh trong nhiên liệu**

Nhiên liệu	Năm	Hàm lượng lưu huỳnh, ppm
Xăng	2000	150
	2002 ÷ 2005	< 50
	2005 ÷ 2011	Không chứa S (< 10)
Diesel	2000	350
	2002 ÷ 2005	< 50
	2005 ÷ 2011	Không chứa S (< 10)

**Bảng 2.7. Quy định của Mỹ về lượng lưu huỳnh trong nhiên liệu**

Năm	2000	2003	2004	2005	2006	2008÷2010
Xăng, ppm	250	< 150	120	90	30	< 5
Diesel, pm	450	250	150	30	15	< 10

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. Đưa các hợp chất chứa oxy vào nhiên liệu DO**

Đặc điểm của nhiên liệu diesel là tạo nhiều khói thải đen, trong đó có nhiều CO và C tự do. Để khắc phục hiện tượng này người ta đưa các chất có chứa oxy vào để quá trình cháy được hoàn toàn.

#### **\* Phương pháp nhũ hoá**

Bản chất của phương pháp là đưa một lượng nước vào nhiên liệu diesel để tạo thành dạng nhũ tương. Dạng nhiên liệu này có nồng độ oxy cao hơn nên quá trình cháy sẽ sạch hơn. Phương pháp này nếu thực hiện được thì không những giảm thiểu được ô nhiễm môi trường mà còn có giá

trị kinh tế rất cao. Tuy nhiên do một số nhược điểm mà phương pháp chưa được sử dụng rộng rãi. Cần phải nghiên cứu xem lượng nước đưa vào là bao nhiêu để khỏi ảnh hưởng tới các chỉ tiêu khác của nhiên liệu và động cơ.

*\* Đưa các chất chứa oxy vào nhiên liệu*

Đó là pha trộn nhiên liệu sinh học (biodiesel) vào diesel khoáng. Biodiesel được tổng hợp từ dầu thực vật (như dầu dừa, dầu bông, dầu nành, dầu sò...) và mỡ động vật (như mỡ cá tra, cá basa...), đó là nguồn nguyên liệu vô tận có thể tái tạo, nuôi trồng. Hiện nay người ta thường pha thêm 5%, 10%, 20% biodiesel (gọi là B-5, B-10, B-20). Loại nhiên liệu này, phổ biến là B-20, có nhiều tính ưu việt, nó giúp cho quá trình cháy xảy ra hoàn toàn hơn, (B-20 có nghĩa là đã đưa thêm 20% oxy vào nhiên liệu), cải thiện đáng kể thành phần khói thải động cơ, chống ô nhiễm môi trường mà lại không ảnh hưởng đến công suất động cơ và các tính chất khác.

*c. Tối ưu hoá trị số xetan và thành phần cất phân đoạn*

Đây cũng là các yếu tố tác động đến việc chế tạo ra diesel sạch. Đối với nhiên liệu diesel, không cần phải có trị số xetan quá cao mà chỉ cần sản xuất ra nhiên liệu có trị số xetan phù hợp: xetan bằng 45 ÷ 50 đối với động cơ chạy chậm và 50 ÷ 60 đối với động cơ chạy nhanh. Nếu trị số xetan thấp quá sẽ gây cháy kích nổ, làm hỏng động cơ trước thời hạn, hao tổn nhiên liệu và dẫn đến ô nhiễm môi trường. Nếu cao quá sẽ lãng phí nhiên liệu và phát sinh ra các nhược điểm khác.

Thành phần cất phân đoạn cũng được nghiên cứu để tìm ra khoảng cất tối ưu. Hiện nay có xu hướng tăng nhiệt độ sôi đầu và giảm nhiệt độ sôi cuối. Sự điều chỉnh này dẫn đến hạn chế phân nặng, gây khó cháy hoàn toàn, gây tạo cặn, tạo tàn, ảnh hưởng đến tuổi thọ động cơ và gây ô nhiễm môi trường.



## CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ LÀM SẠCH SẢN PHẨM DẦU

### 3.1. KHÁI QUÁT CHUNG

Xử lý là công đoạn tiếp theo, sau khi đã sản xuất ra các sản phẩm dầu mỏ hoặc sử dụng sản phẩm dầu. Quá trình này nhằm tạo ra sản phẩm nhiên liệu hoặc phi nhiên liệu có chất lượng tốt hơn, hoặc xử lý các chất độc hại trong khí thải động cơ, làm sạch môi trường. Tất cả các quá trình xử lý đều sử dụng xúc tác, trong đó có thể có sự tham gia của hydro hoặc không. Xử lý bằng hydro chiếm đa số và nhằm nhiều mục đích khác nhau, chẳng hạn: tách các nguyên tố dị thể như S, N, O... ra khỏi dầu; làm bền sản phẩm dầu mỏ bằng phương pháp khử olefin về parafin. Trong quá trình sản xuất dầu nhờn gốc, xử lý bằng  $H_2$  còn có tác dụng làm giảm lượng hydrocacbon thơm đa vòng, là các cấu tử làm xấu đi các chỉ tiêu độ nhớt, chỉ số độ nhớt của dầu nhờn. Hiện nay có đến khoảng 30 các quá trình xử lý khác nhau. Trong khuôn khổ tài liệu này chỉ đưa ra một số quá trình điển hình, sử dụng trong lọc – hoá dầu.

Đối với quá trình xử lý bằng  $H_2$ , hầu hết các phản ứng đều được thực hiện ở khoảng nhiệt độ từ 260 đến 427°C. Xúc tác là các loại oxit như oxit coban, niken, molipden... mang trên chất mang là  $Al_2O_3$ . Các xúc tác oxit này sau đó chuyển sang dạng sunfit. Ngoài ra có thể sử dụng hỗn hợp các hợp chất của Ni-Co-Mo hay Ni-Mo mang trên  $Al_2O_3$  hoặc các axit rắn khác. Mỗi loại xúc tác có hoạt tính tốt với một loại phản ứng nhất định, ví dụ như xúc tác Co-Mo có hoạt tính chọn lọc đối với phản ứng loại bỏ lưu huỳnh (xuống còn 0,05% trọng lượng), còn xúc tác Ni-Mo chọn lọc với phản ứng loại bỏ nitơ.

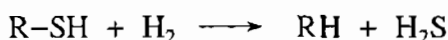
Quá trình xử lý không sử dụng hydro bao gồm xử lý khí thải động cơ, cũng là một trong các nhiệm vụ cấp bách hiện nay.

## 3.2. QUÁ TRÌNH XỬ LÝ LƯU HUỖNH: HYDRODESUNFUA HOÁ (HDS)

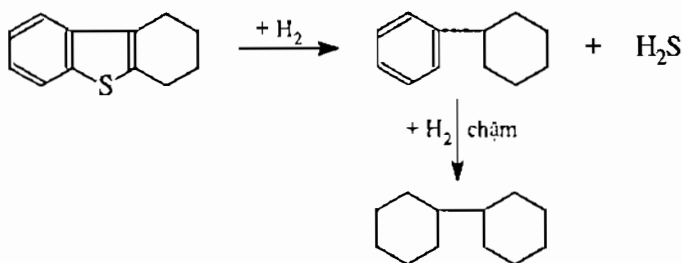
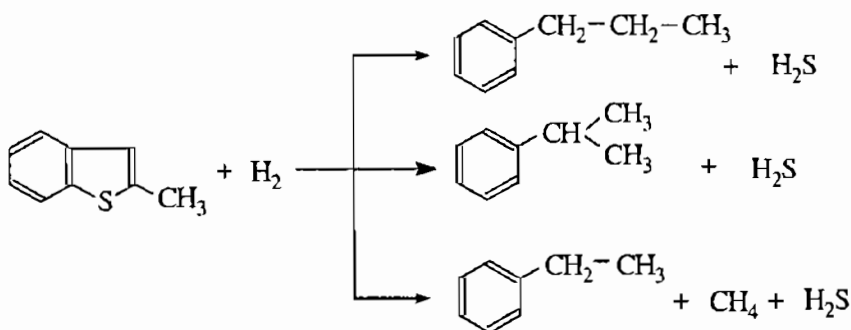
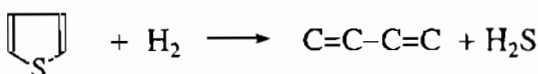
### 3.2.1. Bản chất hoá học

Hydrodesulfua hoá là quá trình nhằm loại S ra khỏi hợp chất chứa lưu huỳnh, như vậy sẽ làm giảm được S trong phân đoạn và làm sạch nguyên liệu. Quá trình này bao gồm các phản ứng sau đây:

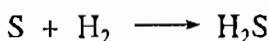
Với hợp chất mercaptan:



Với hợp chất thiophen:



Sau quá trình hydrodesulfua hoá, S được tách ra khỏi các cấu tử chứa S, làm giàu xăng, ngoài ra còn làm sạch S đến hàm lượng cho phép. Lưu huỳnh dạng tự do (S) cũng có phản ứng tương tự:



### 3.2.2. Xúc tác cho quá trình hydrodesunfua hoá

Xúc tác tốt nhất cho quá trình này là các kim loại Co, Mo, Ni-Mo mang trên axit rắn. Ngày nay, để khử lưu huỳnh của các hợp chất có phân tử lượng lớn và nhiều vòng thơm ngưng tụ (gọi là các chất khó khử), người ta phải sử dụng xúc tác có hoạt tính cao hơn, đó là CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; GaCr/HZSM5 hoặc hỗn hợp CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + GaCr/HZSM5. Các loại xúc tác này do các hãng PROCATALYSTS và hãng AKZO NOBEL phát minh ra.

Xúc tác cho quá trình hydrodesunfua hoá cho ở bảng 3.1. Tùy theo các hợp chất chứa lưu huỳnh mà điều kiện kèm theo có khác nhau, ví dụ: Xúc tác cho hydrodesunfua hoá benzothiophen: Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ở 400°C. Xúc tác cho hydrodesunfua hoá sunfua hoặc disunfua: Ti; V; Cr; Mn;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ở 430°C.

**Bảng 3.1. Xúc tác cho quá trình hydrodesunfua hoá thiophen**

Xúc tác	% mol trong sản phẩm hydrocacbon				
	butadien	1-buten	cis-2-buten	trans-2-buten	buten
MoS	6,9	42,5	22,3	19,2	8,8
MoS <sub>2</sub> + 1%Co	8,4	55,6	14,0	17,4	47,0
MoS <sub>2</sub> từ MoS <sub>3</sub> đun ở 400°C	7,2	39,9	16,7	23,5	12,7
MoS <sub>2</sub> từ MoS <sub>3</sub> đun ở 700°C	4,0	28,5	22,0	36,5	9,5
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	47,5	19,8	24,3	6,2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,7	31,3	11,8	11,8	37,4

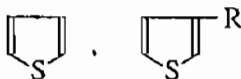
### 3.2.3. Khử lưu huỳnh của các hợp chất trong dầu mỏ

Quá trình hydrodesunfua được ứng dụng để khử lưu huỳnh của các hợp chất sau đây có trong dầu thô và sản phẩm dầu:

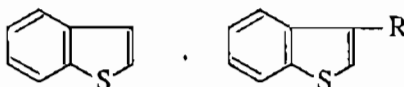
1. Mercaptan RSH
2. Disunfua RSSR'

3. Sunfua RSR'

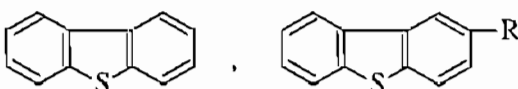
4. Thiophen



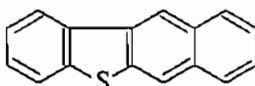
5. Benzothiophen



6. Dibenzothiophen



7. Benzonaphtothiophen



### 3.2.4. Quá trình khử lưu huỳnh sâu

Một số hợp chất lưu huỳnh có nhiều vòng thơm ngưng tụ như dibenzothiophen (DBTP), dimetylbiphenyl (DMBP), dimetylcyclohexylbenzen (DMCHB), dimetyldicyclohexyl (DMDCH)... rất khó khử bằng các phương pháp thông thường do lưu huỳnh nằm sâu trong vòng, liên kết giữa chúng và gốc hydrocacbon bền vững, vì vậy phải sử dụng công nghệ hydrodesulfua hoá đặc biệt trên xúc tác có hoạt tính cao, công nghệ đó gọi là khử lưu huỳnh sâu. Công nghệ này thường áp dụng đối với việc khử lưu huỳnh trong xăng và diesel.

#### a. Khử lưu huỳnh trong xăng

Để khử lưu huỳnh trong xăng, thường sử dụng xúc tác CoMo P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + GaCr/HZSM5, có bề mặt riêng khoảng 290 m<sup>2</sup>/g. Các kết quả của quá trình khử xem ở bảng 3.2.

Như vậy, nhiệt độ càng cao thì hiệu quả của quá trình khử càng cao. Tuy nhiên một vấn đề đặt ra là, nếu khử sâu quá sẽ dẫn đến giảm mạnh trị số octan của xăng thu được, vì vậy chỉ cần khử S ở nhiệt độ 610K, áp suất 27.10<sup>5</sup> Pa, lúc này trị số octan của xăng chỉ giảm rất ít, chỉ 0,5 đơn vị octan, hàm lượng S còn lại là khoảng 50 ppm. Nếu so với các loại xúc tác khác, ví dụ xúc tác CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hoặc CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (theo tài liệu,

sau khi khử S, trị số octan giảm đến 3 - 4 đơn vị), thì hệ hỗn hợp xúc tác CoMo P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + GaCr/HZSM5 hiệu quả hơn. Nguyên nhân là do trên xúc tác này vừa xảy ra phản ứng khử S, vừa xảy ra phản ứng hydroisome hoá, mà các sản phẩm thu được của nó có trị số octan cao, kết quả là trị số octan hầu như không giảm.

**Bảng 3.2. Kết quả khử lưu huỳnh trong nhiên liệu xăng**

(Hàm lượng lưu huỳnh trong phân đoạn đầu là 1450 ppm, RON = 91,8)

Nhiệt độ, K	Hàm lượng lưu huỳnh ở sản phẩm cuối, ppm	Hiệu suất của phản ứng khử S, %	Trị số octan của sản phẩm cuối, RON
590	152	89	91,5
610	53	97	91,3
620	12	99	89,5

**b. Khử lưu huỳnh trong nhiên liệu diesel**

Trong nhiên liệu diesel chứa nhiều các hợp chất lưu huỳnh khó khử vì chúng là nhiên liệu nặng có nhiệt độ sôi cao. Thông thường, hàm lượng các chất chứa S trong nhiên liệu này vào khoảng 9000 đến 12000 ppm bao gồm cả các chất chứa S dễ và khó khử. Xúc tác sử dụng là CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hiệu suất khử xem ở bảng 3.3.

**Bảng 3.3. Kết quả khử lưu huỳnh trong nhiên liệu diesel**

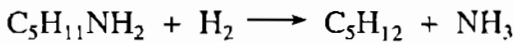
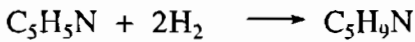
Nhiệt độ, K	Hàm lượng lưu huỳnh trong sản phẩm cuối, ppm	Hiệu suất khử S, %
590	1190	87
610	680	92
630	170	98
640	50	99

Theo TCVN thì nên dừng ở hàm lượng lưu huỳnh trong sản phẩm cuối là 170 ppm, khi đó nhiệt độ của phản ứng là 630K, áp suất 30.10<sup>5</sup> Pa.

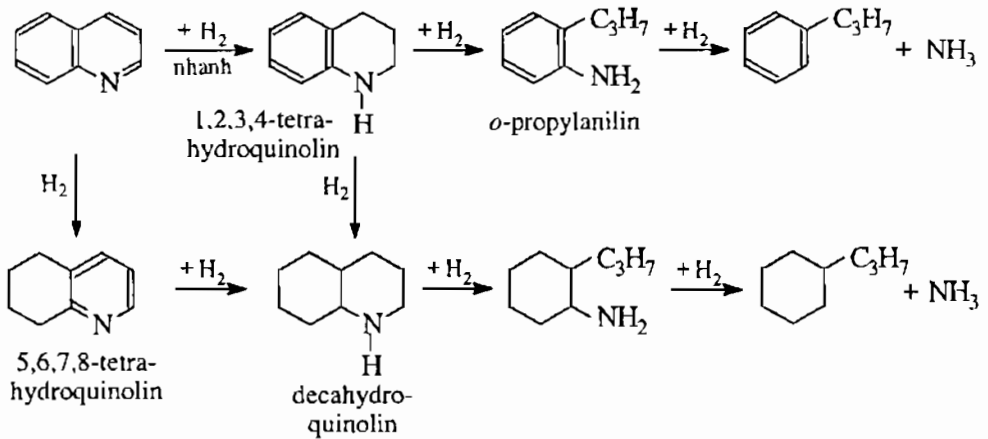
### 3.3. QUÁ TRÌNH XỬ LÝ NITƠ: HYDRODENITƠ HOÁ (HDN)

#### 3.3.1. Bản chất hoá học

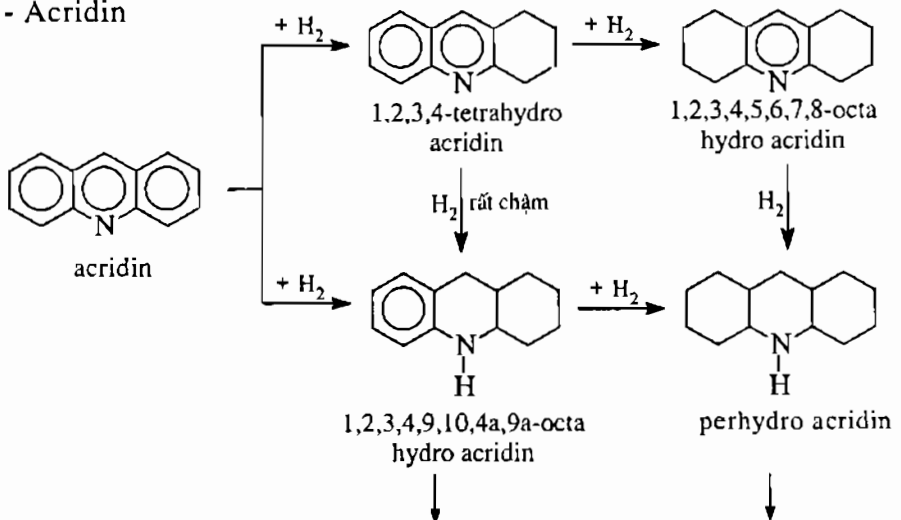
Hydrodenitơ hoá là quá trình tách các nguyên tử nitơ ra khỏi dầu, bao gồm các phản ứng cơ bản sau:

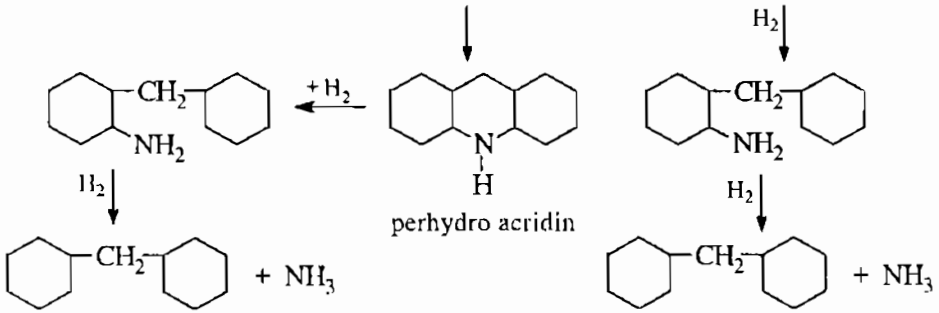


#### - Quinolin



#### - Acridin





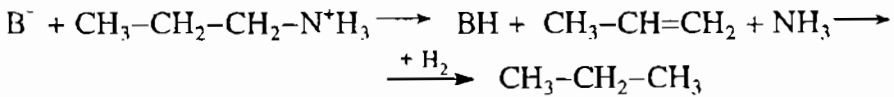
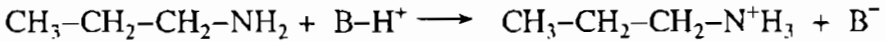
Sản phẩm cuối cùng là các hợp chất hữu cơ không chứa nitơ.

### 3.3.2. Xúc tác cho phản ứng

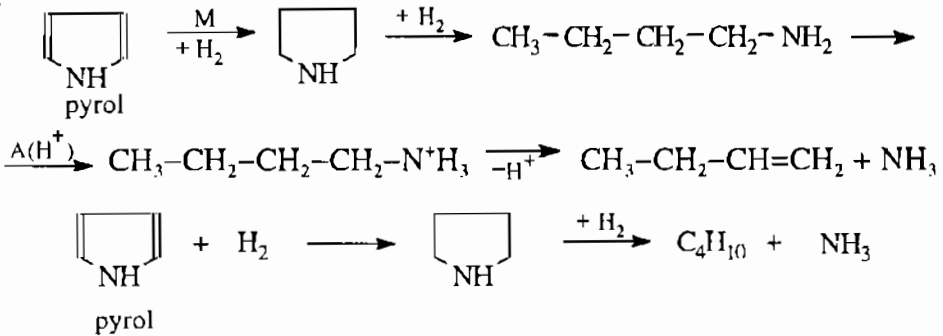
Xúc tác cho quá trình này thường sử dụng là hệ:

Ni-Mo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 3.3.3. Cơ chế của phản ứng hydrodenitơ hoá

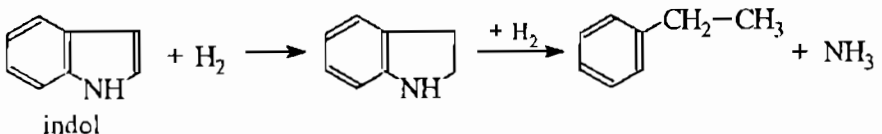


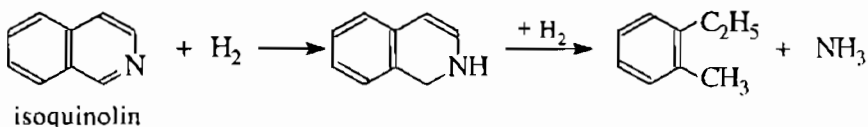
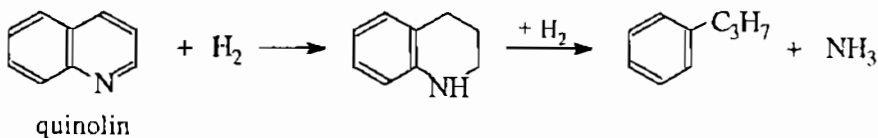
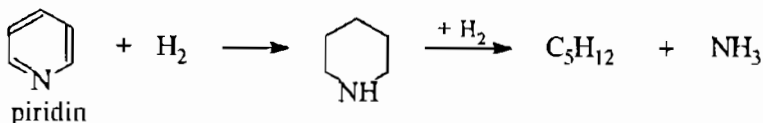
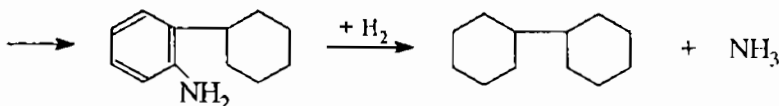
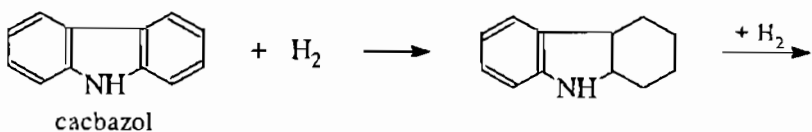
hoặc:



### 3.3.4. Khử nitơ trong các hợp chất của dầu mỏ

Sau đây là một số phản ứng hydrodenitơ hoá có ứng dụng trong lọc dầu để khử nitơ của các hợp chất khác nhau:





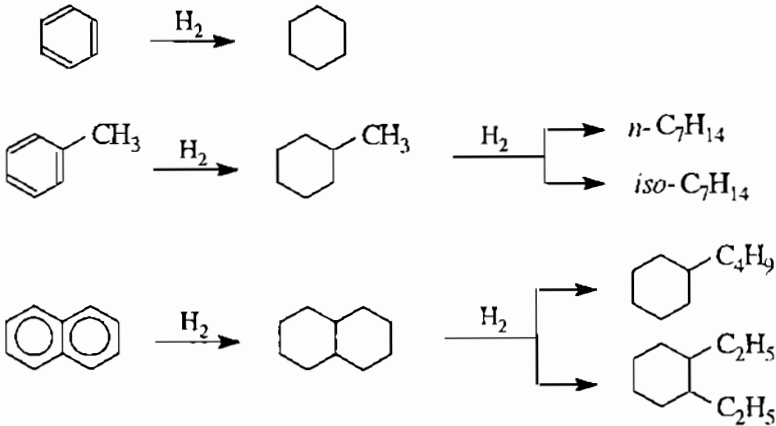
Tất cả các phản ứng chuyển hoá trên, trước khi tách  $\text{NH}_3$  đều qua giai đoạn trung gian tạo amin.

### 3.4. XỬ LÝ HYDROCACBON THƠM

Trong một số sản phẩm dầu, sự có mặt của hydrocacbon thơm với một lượng lớn sẽ làm giảm đáng kể đến chất lượng của chúng. Chẳng hạn trong nhiên liệu phản lực, hydrocacbon thơm làm tăng khả năng tạo cặn, tạo tàn, dẫn đến giảm chiều cao ngọn lửa không khói. Trong dầu diesel, hydrocacbon thơm làm giảm khả năng tự bắt cháy của nhiên liệu, giảm trị số xetan. Benzen có nhiều trong xăng gây ngộ độc và có khả năng dẫn đến bệnh ung thư. Hydrocacbon thơm ngưng tụ đa vòng trong dầu nhờn làm giảm khả năng bôi trơn và chỉ số độ nhớt. Từ các vấn đề vừa nêu, cần phải giảm hàm lượng các chất thơm đến giới hạn cho phép. Xử lý bằng hydro là một phương pháp rất hiệu quả để thực hiện nhiệm vụ này.



Kết quả các nghiên cứu chỉ ra rằng, khả năng khử tối đa các hydrocarbon thơm khi tiến hành phản ứng ở  $370 \div 400^\circ\text{C}$ , áp suất cao  $1200 \div 1500$  psi ( $8,2 \div 10,3$  MPa). Các phản ứng khử hydrocarbon thơm như sau:



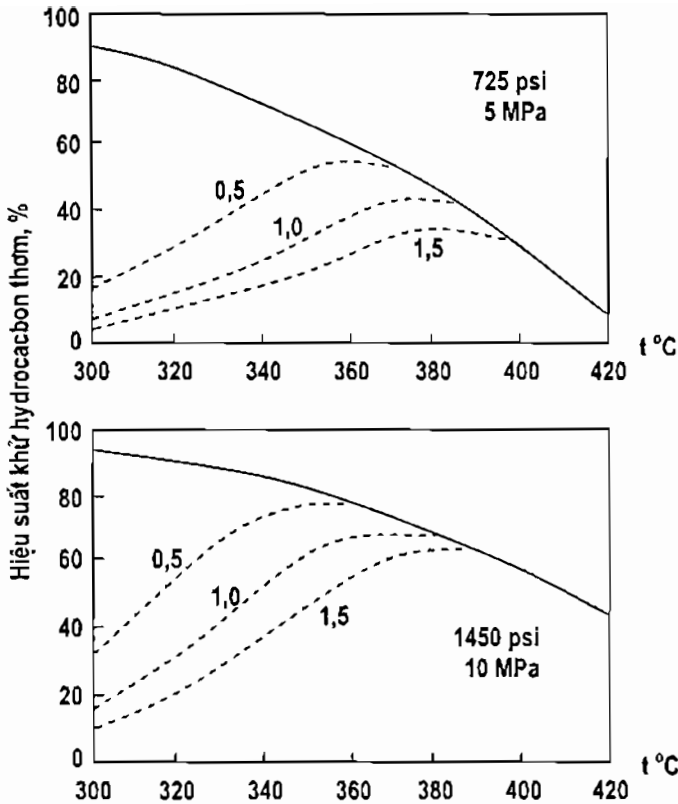
Phản ứng có thể dừng lại ở giai đoạn làm bão hoà vòng thơm, hoặc đến sản phẩm gãy vòng tùy thuộc vào điều kiện công nghệ thực hiện quá trình và xúc tác sử dụng.

Bằng phương pháp khử có thể làm giảm hàm lượng hydrocarbon thơm trong nhiên liệu diesel xuống còn nhỏ hơn 10% thể tích; giảm lượng benzen trong xăng xuống nhỏ hơn 1% (ở Nhật, Mỹ); giảm hydrocarbon thơm trong dầu nhẹ (sản phẩm LCO của FCC) xuống nhỏ hơn 20% thể tích.

Trong các loại hydrocarbon thơm, các chất có 2 hoặc 3 vòng dễ bị khử hơn các chất có 1 vòng do các chất 1 vòng thơm có độ bền cộng hưởng lớn hơn.

Hiệu quả của quá trình khử phụ thuộc nhiều yếu tố: nhiệt độ, áp suất, tốc độ thể tích của dòng hỗn hợp dầu + hydro. Có thể minh họa điều này qua hình 3.1.

Từ đồ thị thấy rằng, áp suất càng cao, tốc độ thể tích dòng nguyên liệu và hydro càng thấp thì hiệu suất khử càng lớn và đạt cực đại trong khoảng  $360 \div 380^\circ\text{C}$ . Tại áp suất 1450 psi (10 MPa) và tốc độ thể tích  $0,5 \text{ h}^{-1}$  có thể khử được đến khoảng 80% aromatic.



Hình 3.1. Cân bằng động học của quá trình khử aromatic.

### 3.5. QUÁ TRÌNH HYDROTREATING

#### 3.5.1. Ý nghĩa của quá trình

Ngày nay, với sự phát triển mạnh mẽ của nền công nghiệp, dẫn đến sự tiêu thụ xăng dầu ngày càng tăng. Tuy nhiên số lượng các sản phẩm nhiên liệu (sản phẩm trắng) thu được từ dầu thô là rất ít, chỉ chiếm khoảng 50 ÷ 70% KL dầu thô đem chưng cất. Mặt khác, phần lớn năng lượng đều được cung cấp từ các nguồn hoá thạch như dầu mỏ, than đá ngày càng cạn kiệt. Con người đã và đang phải tính đến phương án sử dụng nguồn nguyên liệu rất xấu, thậm chí nhiên liệu tái sinh, nhưng vẫn phải thu được nhiên liệu tốt, đáp ứng tiêu chuẩn về môi trường. Để thực hiện mục đích này, người ta phải tiến hành nâng cấp các nguồn nguyên

liệu xấu và tái sinh nhiên liệu. Trong số các nguồn đó, phần cặn dầu mỏ, cặn của các quá trình chế biến như cracking, hydrocracking, thậm chí dầu nhờn thải là các nguồn đáng kể để thực hiện chế biến tiếp theo.

Hydrotreating là một trong những quá trình quan trọng trong công nghiệp lọc hoá dầu nhằm sản xuất nhiên liệu sạch từ dầu mỏ và nâng cấp các nguồn nguyên liệu xấu kể trên. Việc cải thiện các nguyên liệu xấu không những tiết kiệm được trữ lượng dầu thô mà còn góp phần giải quyết vấn đề môi trường cho toàn cầu.

Có thể đưa ra vài ví dụ sau đây: Hàng năm, riêng ở Việt Nam có đến hàng trăm ngàn tấn cặn dầu thải ra từ các kho chứa xăng dầu. Nếu nhà máy lọc dầu đi vào hoạt động thì lượng cặn đó còn tăng gấp bội. Trên thế giới, hàng năm tại Châu Âu có đến 2.500.000 đến 3.000.000 tấn dầu nhờn phế thải. Ở Việt nam, mỗi năm cũng thu gom được từ 250.000 đến 300.000 tấn dầu nhờn thải. Các nguồn trên nếu không được xử lý tận dụng thì sẽ gây lãng phí một lượng lớn nhiên liệu và làm ô nhiễm môi trường. Vì vậy, việc sử dụng quá trình hydrotreating để xử lý chế biến nguồn cặn nặng và dầu phế thải là vấn đề rất cấp thiết và có ý nghĩa trong công nghiệp lọc hoá dầu.

Có thể nói rằng, hydrotreating là quá trình không thể thiếu trong các nhà máy lọc hoá dầu. Hiện nay, năng suất quá trình này vào khoảng 900 triệu tấn/năm và được phân bố như sau:

**Bảng 3.4. Sự phân bố quá trình hydrotreating trên thế giới**

<i>TT</i>	<i>Châu lục</i>	<i>Năng suất hydrotreating, triệu tấn/năm</i>
1	Châu Á	140
2	Châu Âu	180
3	Mỹ	320
4	Các nước còn lại	260
	<b><i>Tổng cộng</i></b>	<b><i>900</i></b>

Người ta ước tính có khoảng hơn 1000 phân xưởng hydrotreating trên thế giới và lượng xúc tác tiêu thụ khoảng 30.000 tấn/năm. Nguồn khí hydro thường được lấy trực tiếp từ quá trình reforming xúc tác.

### 3.5.2. Các phản ứng chính trong hydrotreating

Hydrotreating bao gồm một loạt các phản ứng sau: Hydro hoá, hydrodesulfua hoá (HDS), hydrodenitơ hoá (HDN), hydrodeoxy hoá (HDO). Mục đích của quá trình là nhằm loại lưu huỳnh, nitơ, oxy ra khỏi hợp chất dầu mỏ; đồng thời khử các liên kết không no ở nguyên liệu như khử aromatic, khử olefin là cải thiện một số tính chất của sản phẩm.

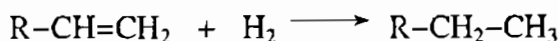
Với các phân đoạn khác nhau, mục đích của quá trình hydrotreating cũng khác nhau. Có thể tham khảo ở bảng 3.5.

#### a. Phản ứng hydro hoá

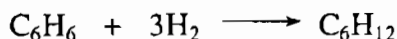
Các hợp chất chứa liên kết ba, olefin, diolefin, aromatic gây tác hại đến tính chất đặc trưng của một số sản phẩm: Chúng dễ trùng hợp tạo nhựa, làm biến màu và giảm độ bền của nhiên liệu. Aromatic làm giảm chiều cao ngọn lửa không khói của nhiên liệu phản lực và dầu hoả dân dụng, làm tăng khả năng tạo cặn gây tắc đường ống dẫn nhiên liệu, gây mài mòn hệ thống xilanh piston. làm giảm trị số xetan của nhiên liệu DO. Vì vậy quá trình hydro hoá có tác dụng giảm tác hại nói trên và làm tăng độ ổn định của sản phẩm. Phản ứng hydro hoá cũng áp dụng để tách các nguyên tố oxy ra khỏi hợp chất của dầu.

Một số ví dụ về phản ứng hydro hoá như sau:

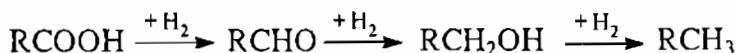
\* *Hydro hoá olefin*



\* *Hydro hoá hydrocarbon thơm*



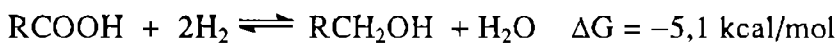
\* *Hydro hoá các hợp chất chứa oxy (hydrodeoxy hoá)*



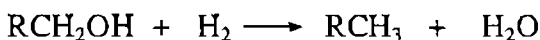
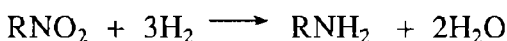
**Bảng 3.5. Quá trình hydrotreating với các phân đoạn dầu mỏ**

<i>TT</i>	<i>Phân đoạn dầu mỏ</i>	<i>Mục đích của hydrotreating</i>	<i>Sản phẩm tạo ra</i>
1	Naphta	HDS, HDN, hydro hoá giảm olefin để tránh ngộ độc xúc tác	Nguyên liệu cho quá trình reforming xúc tác
2	Kerosen	HDS, hydro hoá vòng thơm nhằm cải thiện chiều cao ngọn lửa không khói	Nhiên liệu phản lực, dầu hoả dân dụng
3	Diezel	HDS, hydro hoá vòng thơm, olefin nhằm nâng cao trị số xetan, hạn chế tạo SO <sub>x</sub> trong khí thải	Nhiên liệu diezel
4	Cặn chung cát khí quyển	HDS	Nhiên liệu đốt lò FO
5	Gasoiil chân không	HDS, HDN, nhằm hạn chế ngộ độc xúc tác	Nguyên liệu cho quá trình cracking xúc tác FCC
		HDS, giảm lượng hydrocacbon thơm	Nhiên liệu diezel, nguyên liệu cho quá trình hydrocracking
		HDS, giảm lượng hydrocacbon thơm	* Kerrosen * Nhiên liệu phản lực
		HDN, Giảm hydrocacbon thơm	Dầu nhờn
6	Cặn cát chân không	HDS	Nhiên liệu đốt lò FO
		HDS, HDN, hạn chế ngộ độc xúc tác	* Nguyên liệu cho FCC * Nguyên liệu cho quá trình hydrocracking
		HDS, HDN	Nguyên liệu cho quá trình sản xuất cốc

Cần chú ý là, phản ứng hydro hoá và dehydro hoá là phản ứng thuận nghịch, trong đó hydro hoá là quá trình toả nhiệt, dehydro hoá là quá trình thu nhiệt nên cân bằng sẽ chuyển dịch về phía phải (phía thuận) khi nhiệt độ giảm. Còn khi tăng nhiệt độ sẽ thuận tiện cho quá trình dehydro hoá. Trong phản ứng hydro hoá có tách nước, cân bằng thường được dịch chuyển về phía phải nhiều:



Đặc biệt đối với phản ứng hydro hoá hợp chất nitro thành amin hoặc hydro hoá rượu thành hydrocacbon, là các phản ứng không thuận nghịch:



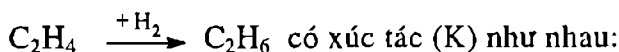
Quá trình dehydro hoá là quá trình thu nhiệt nên cần phải tiến hành ở nhiệt độ cao hơn so với hydro hoá (khoảng  $200 \div 650^\circ\text{C}$ ), trong đó: dehydro hoá rượu, amin:  $200 \div 400^\circ\text{C}$ ; dehydro hoá hydrocacbon:  $500 \div 650^\circ\text{C}$ .

Dehydro hoá với sự tăng thể tích (tách  $\text{H}_2$ ) nên khi giảm áp suất sẽ dẫn đến tăng hiệu suất chuyển hoá, vì vậy dehydro hoá thường tiến hành ở áp suất gần bằng áp suất khí quyển, nhiều quá trình thực hiện ở áp suất chân không.

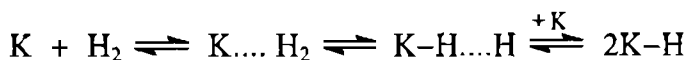
Ví dụ, ở  $595^\circ\text{C}$ , chuyển hoá etylbenzen thành styren khi áp suất 1 at cho hiệu suất 40%, khi áp suất 0,1 at thì cho hiệu suất 80%.

### \* Cơ chế phản ứng hydro hoá

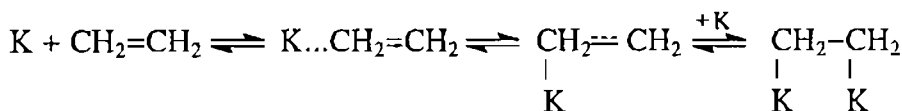
Xúc tác có vai trò kích hoạt tác nhân  $\text{H}_2$ . Chẳng hạn sơ đồ hydro hoá:



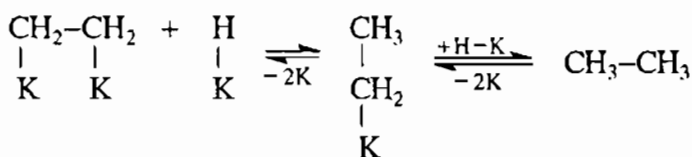
Giai đoạn 1:



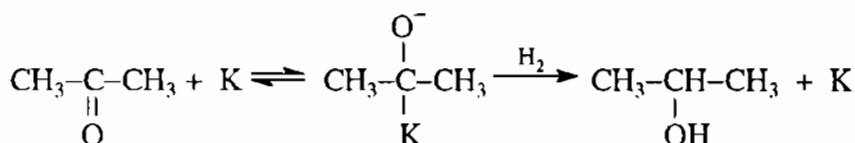
Giai đoạn 2:



Giai đoạn 3:



Cơ chế phản ứng hydro hoá hợp chất cacbonyl khác so với cơ chế trên:



Khả năng tham gia phản ứng hydro hoá và dehydro hoá như sau:

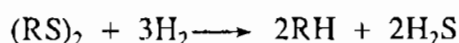
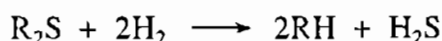
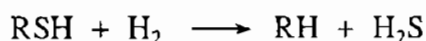
olefin > axetylen > hợp chất thơm

aldehyt > xeton > nitril > axit hữu cơ

### b. Phản ứng hydrodesulfua hoá (HDS)

HDS là quá trình xử lý nhằm loại bỏ lưu huỳnh trong nguyên liệu hoặc sản phẩm. Mục đích là tránh được sự ngộ độc xúc tác khi chế biến và tránh sự phát thải khí độc  $\text{SO}_x$  khi đốt cháy nhiên liệu. Các khí thải này không những làm ô nhiễm môi trường mà còn gây ăn mòn thiết bị, máy móc. Mặt khác, các chất chứa lưu huỳnh thường có mùi khó chịu gây khó thở cho con người.

Các chất chứa lưu huỳnh thường tồn tại ở hai dạng: Mạch hở và dị vòng. Lưu huỳnh trong cấu trúc dạng mạch hở dễ tách hơn so với lưu huỳnh dạng dị vòng. Thậm chí các chất nhiều dị vòng phải dùng đến công nghệ và xúc tác đặc biệt mới tách được (công nghệ khử lưu huỳnh sâu). Các phản ứng HDS xảy ra như sau:



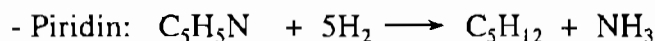
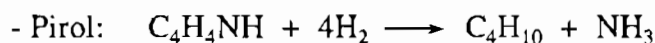
### **c. Phản ứng hydrodenitơ hoá (HDN)**

HDN là quá trình nhằm loại nito ra khỏi dầu. Các chất chứa nito thường tồn tại trong nhiên liệu nặng. Chúng là những chất có tính nhuộm màu mạnh nên làm cho sản phẩm bị sẫm màu. Hơn nữa, các chất chứa nito thường có tính bazơ nên làm mất hoạt tính của xúc tác có tính axit. Do vậy, việc loại nito ra khỏi dầu nhằm tránh ngộ độc xúc tác, cải thiện màu của sản phẩm và hạn chế ô nhiễm môi trường.

Quá trình HDN thường xảy ra theo trình tự sau:

- Hydro hoá làm no vòng chứa nito
- Cắt liên kết C-N để tạo amin
- Cắt nốt liên kết C-NH<sub>2</sub> để tạo hydrocacbon và NH<sub>3</sub>

Dưới đây là một số ví dụ về phản ứng HDN:



### **d. Các phản ứng kèm theo**

- Hydro hoá:  $C_5H_{10} + H_2 \longrightarrow C_5H_{12}$
- Hydrocracking:  $C_{10}H_{22} + H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + C_6H_{14}$

### **3.5.3. Xác định chất lượng sản phẩm thu được**

Quá trình hydrotreating thường sử dụng để thu các sản phẩm trắng từ các nguồn nguyên liệu xấu hay nguyên liệu phế thải; phương pháp này rất tốt để thu nhiên liệu phân lực, nhiên liệu diesel hay nhiên liệu đốt lò. Để đánh giá chất lượng sản phẩm thu được, có thể sử dụng nhiều cách khác nhau, chẳng hạn như:

- Phương pháp so màu hoặc đo mật độ quang cho ta thông tin về độ sạch của sản phẩm
- Xác định điểm anilin cho biết mức độ no hoá trong quá trình phản ứng
- Đối với nhiên liệu phân lực phải xác định chiều cao ngọn lửa không khói



- Đối với nhiên liệu diesel phải xác định chỉ số diesel
- Xác định hàm lượng lưu huỳnh, nitơ
- Xác định các chỉ tiêu vật lý như tỷ trọng, độ nhớt, mùi ...

### 3.5.4. Xúc tác sử dụng

Các loại phản ứng trong hydrotreating (hydro hoá, HDS, HDN) không xảy ra độc lập mà thường xảy ra song song với nhau, do vậy xúc tác sử dụng phải tác động được đến cả ba loại phản ứng đó. Ngày nay, thế hệ xúc tác tiên tiến đáp ứng được các nhiệm vụ đó.

#### *a. Xúc tác*

Trong công nghiệp, hiện nay xúc tác hydrotreating được sử dụng là Co-Mo; Mo-Ni; Ni-W dạng sulfua ( $\text{MoS}_2$  hay  $\text{WS}_2$ ) mang trên chất mang. Hàm lượng kim loại thường khoảng <15%; hàm lượng chất xúc tiến khoảng  $1 \div 5\%$ .

#### *b. Chất mang*

Chất mang thường được sử dụng là  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ngoài ra, các chất mang khác cũng được áp dụng và cải tiến, đó là: than hoạt tính, zeolit,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Các nghiên cứu gần đây cho thấy:

- Xúc tác Co-Mo hoặc Mo-Ni/ than hoạt tính có hoạt tính cao hơn so với chất mang  $\text{SiO}_2$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$

- Mo/  $\text{TiO}_2$  có độ phân tán cao hơn trên chất mang  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nên hoạt tính của xúc tác này cũng cao hơn Mo/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  đến 5 lần. Tuy nhiên  $\text{TiO}_2$  có độ bền và bề mặt riêng thấp nên ít thích hợp cho điều kiện công nghiệp

- Ngày nay có xu hướng sử dụng chất mang có nhiều thành phần như:  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ . Các thành phần bổ xung tính chất cho nhau để cải thiện các nhược điểm trên.

#### *c. Sự cải tiến xúc tác*

- Một số tác giả đã thêm P, B, F vào thành phần xúc tác. Các phụ gia

này làm tăng khả năng hoà tan của Mo nên cải thiện được độ bền cơ, bền nhiệt của xúc tác.

- Khi có mặt P, nó sẽ tương tác với  $Al_2O_3$  tạo  $AlPO_4$ , sự hình thành pha này làm thay đổi số tâm axit, cấu trúc bề mặt và hình thái tinh thể của xúc tác. Khi thêm F vào, sẽ làm tăng số lượng tâm hoạt tính trên 1 đơn vị bề mặt xúc tác, kích thích sự hình thành tinh thể  $MoS_2$  nhỏ trên bề mặt chất mang dẫn đến sự phân bố tâm hoạt tính tăng.

- Tác giả Ferdous, Adjaye đã chế tạo xúc tác đa thành phần kim loại như:  $NiMoB/Al_2O_3$ ,  $NiMoP/Al_2O_3$  cho hydrotreating và kết quả cho thấy hiệu suất các sản phẩm trắng đều tăng mạnh. Xúc tác này có thể sử dụng cho nguyên liệu rất nặng như cặn dầu hoặc bitum.

- Kim loại Ru kết hợp với Cs có hoạt tính cao để thực hiện phản ứng HDS.

## 3.6. XỬ LÝ KHÍ THẢI ĐỘNG CƠ VÀ KHÍ THẢI CÔNG NGHIỆP

### 3.6.1. Khái niệm chung

Cùng với sự phát triển của ngành công nghiệp và giao thông vận tải sử dụng nhiên liệu, thì khí thải động cơ và khí thải từ các lò đốt công nghiệp sử dụng nhiên liệu đã góp phần đáng kể vào sự ô nhiễm môi trường. Theo thống kê của Mỹ năm 1991 cho biết, tổng các chất ô nhiễm phát ra từ các phương tiện giao thông là lớn nhất, chiếm tỷ lệ 48%, trong đó các chất ô nhiễm chính là  $NO_x$ , CO,  $SO_x$  và hydrocacbon dễ bay hơi (VOC). Ngoài ra, trong thành phần khí thải còn có các sản phẩm chưa bị oxy hoá hoàn toàn như aldehyt, xeton, rượu v.v...

Tỷ lệ gây ra ô nhiễm của các ngành sử dụng nhiên liệu ở Châu Âu được thống kê trong bảng 3.7.

**Bảng 3.6. Khối lượng các chất ô nhiễm thải ra từ các nguồn khác nhau năm 1991 tại Mỹ (triệu tấn / năm)**

Nguồn ô nhiễm	$SO_x$	$NO_x$	CO	Pb	VOC
Giao thông	0,99	7,26	43,49	0,00162	5,08
Đốt lò	16,55	10,59	4,67	0,00045	0,67
Quá trình công nghiệp	3,16	0,6	4,69	0,00221	7,86

**Bảng 3.7. Tỷ lệ các chất ô nhiễm ở Châu Âu năm 1994 (%)**

Chất ô nhiễm	Năng lượng	Công nghiệp	Vận tải	Nông nghiệp	Dân dụng
SO <sub>2</sub>	60	25	9	0	6
NO <sub>x</sub>	27	50	68	49	6
CO <sub>2</sub>	33	24	24	4	15
CO	3	15	69	3	10
VOC	8	89	48	45	10
Bụi hạt	40 ÷ 55	15 ÷ 30	10 ÷ 25	–	–

Ở Việt Nam, theo số liệu của Bộ Giao thông Vận tải năm 1993, xe cộ tiêu thụ 60 vạn tấn nhiên liệu và thải ra môi trường 150.000 tấn CO, 10.000 tấn NO<sub>x</sub> và 8.000 tấn hydrocacbon. Năm 2000, lượng khí thải ra môi trường còn nhiều hơn thế: 1,5 triệu tấn CO, 1 vạn tấn NO<sub>x</sub>, 85 ngàn tấn hydrocacbon. Trong khi đó nồng độ cho phép của các chất ô nhiễm trong không khí là có hạn định.

**Bảng 3.8. Nồng độ cho phép các chất ô nhiễm trong khí thải theo tiêu chuẩn CHLB Đức**

Ngành	Chất ô nhiễm	Nồng độ cho phép, g/cm <sup>3</sup>
Năng lượng	NO <sub>x</sub>	0,2
Giao thông vận tải	NO <sub>x</sub>	0,8
	CO	0,65
	VOC	0,13

Trong các dạng sản phẩm năng lượng được sử dụng, xăng là nhiên liệu dễ bay hơi nên ngoài việc ô nhiễm bởi khí thải sinh ra trong quá trình đốt cháy, còn có một lượng lớn hydrocacbon bay hơi khi tồn chứa, bảo quản, hoặc sản phẩm cháy không hết; ví dụ như hydrocacbon, trong đó có benzen gây độc hại rất lớn cho con người. Một trong các nguyên nhân gây bệnh ung thư là do loại chất này. Các tác hại chính của một số chất đối với tổng thể môi trường được tổng kết và cho ở bảng 3.9.

**Bảng 3.9. Một số tác hại chính của khí thải đối với môi trường**

Hiện tượng	Chất gây ô nhiễm	Tham gia vào quá trình, %	Xu hướng phát triển	Thời gian tồn chứa trong khí quyển
Hiệu ứng CO	CO	100	Không đổi hoặc tăng chậm	Vài tháng
Mưa axit	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>	60 30	Giảm chậm Tăng	2 - 5 ngày 1 - 2 ngày
Ô nhiễm quang hoá	NO <sub>x</sub> , VOC, CO	- - -	Tăng liên tục ở mức độ trung bình	- - -
Hiệu ứng nhà kính	CO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O O <sub>3</sub> CH <sub>4</sub>	50 10 < 5 -	Tăng trung bình	8 năm 170 năm - -
Lỗ hổng tầng ôzôn	NO CO	- -	Tăng	- -
Thay đổi khí hậu	CO <sub>2</sub> ; CO NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub> VOC, SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> ; CO Tham gia chính	Ngày càng phát triển	

Các số liệu ở đây cho thấy tình trạng ô nhiễm không khí từ các khí thải của các động cơ là rất nghiêm trọng và cần có các biện pháp cấp bách để xử lý.

### 3.6.2. Nguyên nhân tạo ra các loại khí thải

Có những nguyên nhân dưới đây dẫn đến tạo ra các loại khí thải động cơ và công nghiệp.

**a. Đối với CO:** Khí này là sản phẩm oxy hoá không hoàn toàn nhiên liệu. Hàm lượng của CO phụ thuộc vào tỷ lệ không khí/nhiên liệu: Hỗn hợp giàu nhiên liệu sẽ cho hàm lượng CO cao, và hỗn hợp nghèo nhiên liệu sẽ cho CO thấp.

**b. Đối với hydrocacbon:** Thực chất là nhiên liệu chưa cháy hết, do vậy bất kể nguyên nhân nào làm cho nhiên liệu không cháy hết thì trong khí xả đều có hydrocacbon. Sự cháy không hoàn toàn do nhiều nguyên nhân:

\* Ngọn lửa không có khả năng tiếp cận được nên nhiên liệu không cháy được;

\* Do tia lửa mỗi yếu;

\* Do tỷ lệ không khí/ nhiên liệu quá nghèo.

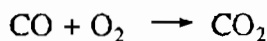
**c. Đối với NO<sub>x</sub>:** Khí này tạo ra trong quá trình cháy và tăng khi nhiệt độ tăng. Nhiệt độ càng cao, lượng nitơ có trong không khí sẽ kết hợp với oxy càng tạo ra nhiều NO<sub>x</sub>. Từ đó ta thấy, động cơ diesel tạo ra nhiều NO<sub>x</sub> hơn so với động cơ xăng do nhiệt độ cháy trong động cơ diesel cao hơn. Một lượng ít NO<sub>x</sub> sinh ra do nitơ có mặt trong sản phẩm dầu.

### 3.6.3. Các phương pháp hoá học để xử lý khí thải

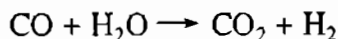
#### a. Xử lý CO

Phương hướng chung là oxy hoá đến CO<sub>2</sub> là chất ít độc hại hơn rồi thải vào môi trường, theo các phản ứng sau đây:

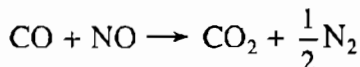
- Oxy hoá bằng oxy không khí:



- Chuyển hoá bằng hơi nước:



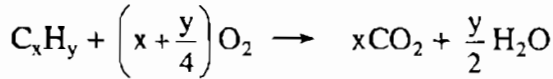
- Chuyển hoá bằng NO:



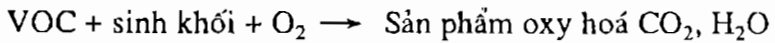
Xúc tác sử dụng trong quá trình này thường là các kim loại quý như Pt, Rd, Ce...

### b. Xử lý hydrocacbon

- Đốt cháy tiếp bằng oxy không khí sử dụng xúc tác Pd, Pt, Re mang trên  $Al_2O_3$ :

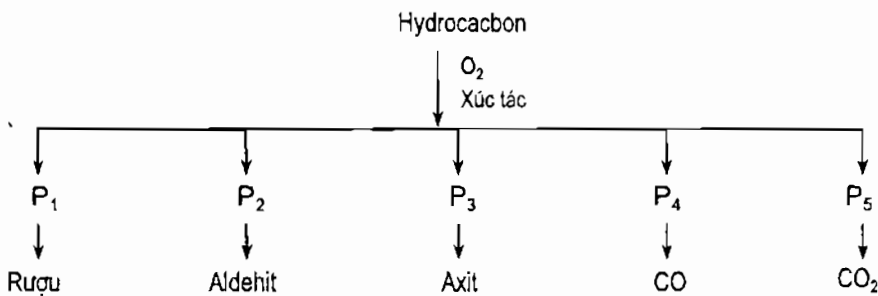


- Xử lý sinh học:  $VOC + \text{sinh khối} + O_2 \rightarrow \text{Sinh khối mới}$



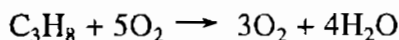
Nếu nồng độ VOC còn cao quá, nên sử dụng biện pháp thu hồi bằng các quá trình vật lý như ngưng tụ, hấp thụ, hấp phụ...

Quá trình đốt cháy các hydrocacbon trên xúc tác xảy ra theo các giai đoạn nối tiếp nhau, đầu tiên tạo ra các chất chứa oxy trung gian (peroxit, rượu, aldehyt, axit...), sau đó các chất đó phân huỷ tạo  $CO_2$  và  $H_2O$ .

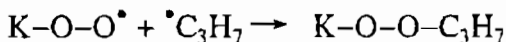
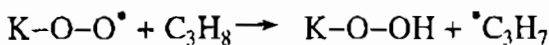
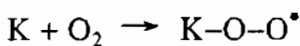


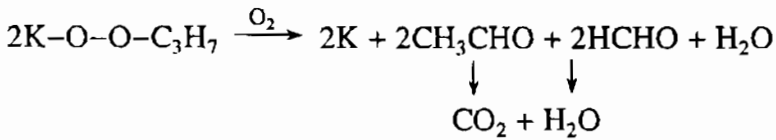
**Hình 3.2. Mô tả quá trình oxy hoá hydrocacbon.**

Trong sơ đồ trên,  $P_1, P_2, \dots$  là các peroxit khác nhau, cũng có thể là các oxit hữu cơ. Điều chỉnh thành phần xúc tác có thể tăng hiệu quả của quá trình oxy hoá hoàn toàn. Cơ chế các phản ứng trung gian là cơ chế gốc chuỗi. Có thể minh họa như sau:



K: xúc tác





Ngoài ra, có thể theo các hướng khác mà sản phẩm trung gian là rượu, axit...

### c- Xử lý $\text{NO}_x$

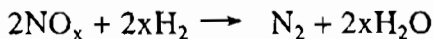
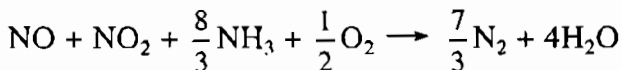
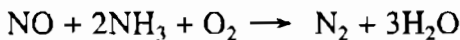
Có hai phương pháp để xử lý loại bỏ  $\text{NO}_x$ :

- Phương pháp 1: Oxy hoá thành các hợp chất tương ứng như nitrat, nitrit.

- Phương pháp 2: Khử  $\text{NO}_x$  thành  $\text{N}_2$ .

Phương pháp thứ hai đơn giản và thường được lựa chọn.

Các chất khử hay dùng là  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , hoặc ngay cả các hydrocarbon chưa cháy hết, có trong khí thải. Trong hỗn hợp khí thải, luôn có mặt của oxy, phản ứng khử ở trạng thái này được mô tả như sau:



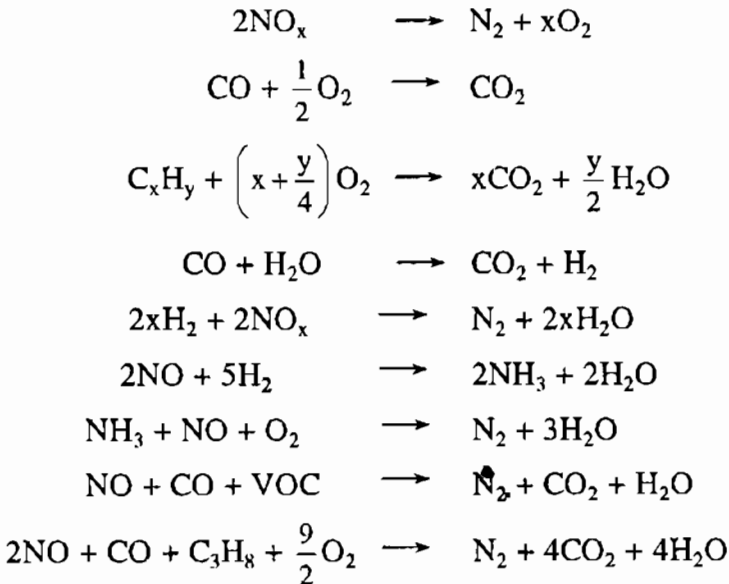
v.v...

Xúc tác cho các phản ứng này thường là  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  hoặc  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

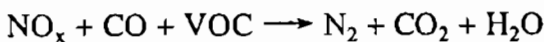
Cho đến nay, hầu như chưa có tài liệu nào công bố về quá trình xử lý các chất thải  $\text{SO}_x$ ; do vậy, biện pháp hiệu quả nhất là tách triệt để lưu huỳnh ra khỏi sản phẩm nhiên liệu sao cho càng ít càng tốt để sau khi cháy, khí thải chứa  $\text{SO}_x$  không vượt quá giới hạn cho phép trong môi trường. Trong trường hợp hàm lượng  $\text{SO}_x$  quá nhiều trong các khí thải nhà máy, khi đó có thể xử lý bằng  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  để chuyển về dạng muối sunfat. Tuy nhiên, phương pháp này không sử dụng cho các hợp xúc tác để xử lý khí thải động cơ.

#### ***d. Xử lý đồng thời ba thành phần ô nhiễm***

Trong thực tế, trong khí thải động cơ bao giờ cũng có tất cả các thành phần ô nhiễm, chủ yếu là ba thành phần: CO, NO<sub>x</sub>, hydrocacbon. Các thành phần này cần phải xử lý đồng thời trong hộp xúc tác. Do có tạo thành hơi nước trong quá trình khử và oxy hoá, nên kéo theo các phản ứng nối tiếp để tạo thành sản phẩm cuối là N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>. Các phản ứng chính trong quá trình xử lý đồng thời các chất ô nhiễm như sau:

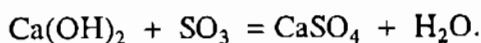
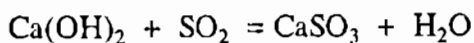


Phương pháp xử lý đồng thời ba thành phần ô nhiễm nay rất ưu việt, hiện đang được sử dụng rộng rãi trên thế giới. Có thể tóm tắt phản ứng xảy ra như sau:



#### ***e. Xử lý SO<sub>x</sub> của khí thải công nghiệp***

Trong các lò đốt công nghiệp sử dụng nhiên liệu nặng FO sinh ra một lượng đáng kể SO<sub>x</sub>. Tùy thuộc vào hàm lượng lưu huỳnh có trong đó mà lượng SO<sub>x</sub> tạo ra khác nhau. Để xử lý khí này, có thể cho qua bể chứa Ca(OH)<sub>2</sub>, các khí SO<sub>x</sub> sẽ biến thành dạng muối.



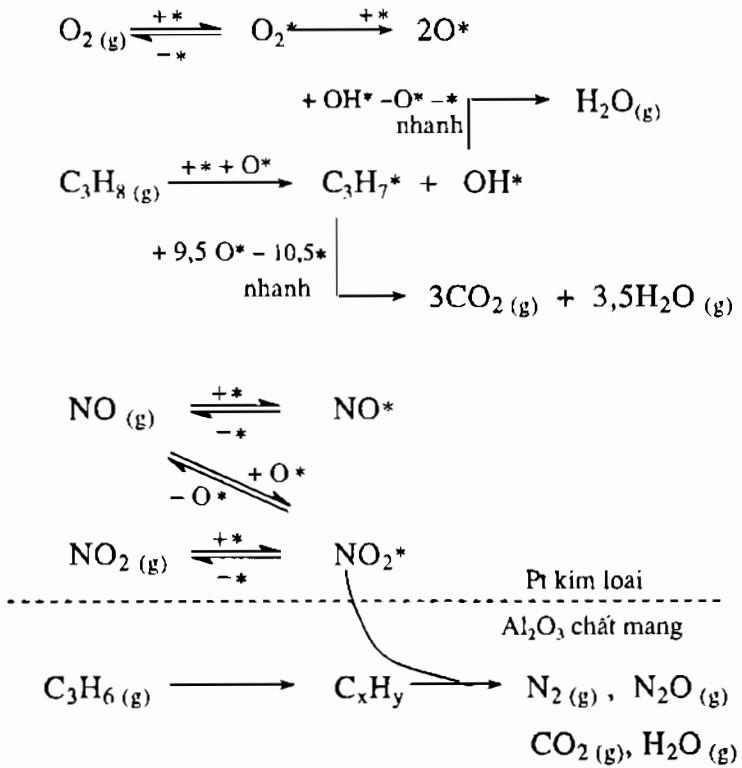


Phương pháp này không ứng dụng được với các khí  $SO_x$  trong khí thải động cơ.

### 3.6.4. Cơ chế của các phản ứng xử lý

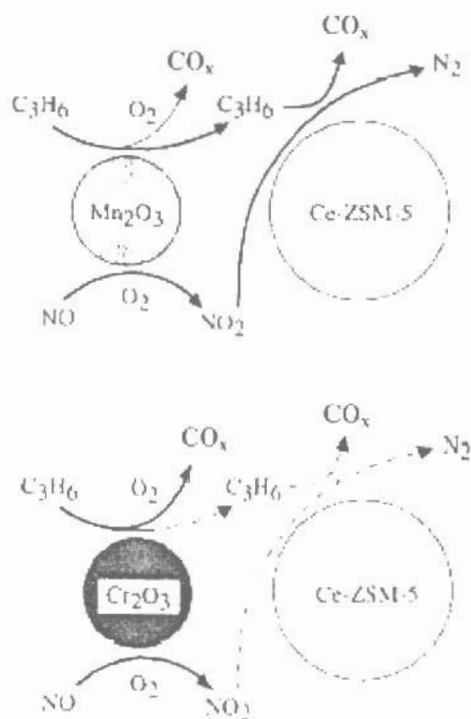
#### a. Phản ứng khử $NO_x$

Phản ứng khử  $NO_x$  là quá trình quan trọng nhất trong xử lý khí thải động cơ. Có rất nhiều công trình nghiên cứu về vấn đề này. Thường sử dụng một vài hydrocacbon để khử. Có thể giả thiết cơ chế khử  $NO_x$  bằng propan theo sơ đồ như sau:



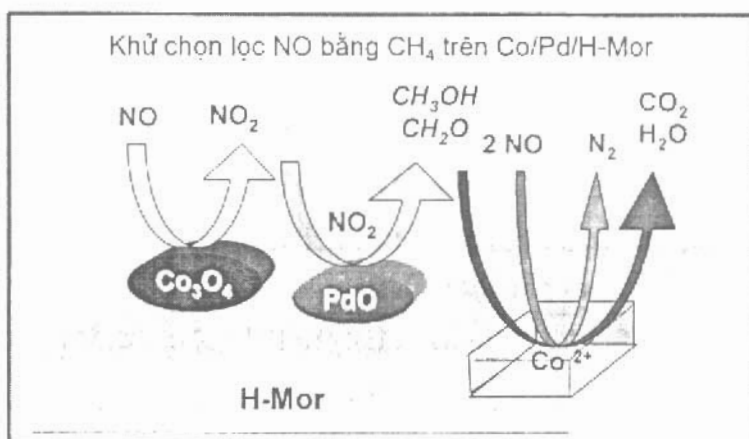
Hình 3.3. Cơ chế phản ứng khử  $NO_x$  bằng propan

Một tác giả khác mô tả quá trình khử  $NO_x$  bằng propen theo một cách khác như sau:



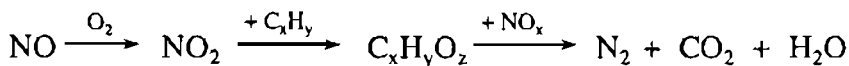
Hình 3.4. Cơ chế phản ứng khử  $\text{NO}_x$  bằng propen.

Cũng có thể khử  $\text{NO}_x$  bằng  $\text{CH}_4$  trên xúc tác  $\text{Co/Pd/H-Mor}$ :



Hình 3.5. Cơ chế phản ứng khử  $\text{NO}_x$  bằng metan.

Có thể tóm tắt các cơ chế trên bằng quá trình như sau :

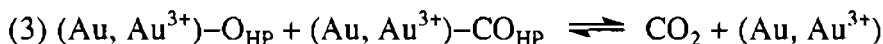
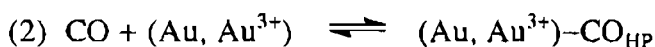


Sản phẩm cuối cùng của quá trình khử  $\text{NO}_x$  là  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

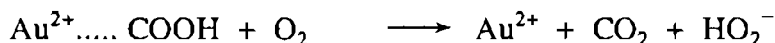
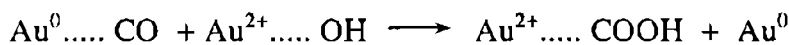
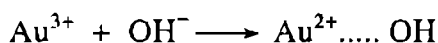
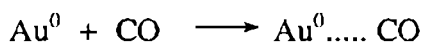
Các khí hydrocarbon là tác nhân khử ở trên có thể đưa từ ngoài vào, hoặc phần lớn đều có sẵn trong khí thải do còn một lượng chưa bị oxy hoá. Do vậy xúc tác đưa ra vừa có tác dụng khử  $\text{NO}_x$ , lại vừa có tác dụng oxy hoá các chất hydrocarbon đó để tạo sản phẩm cuối cùng không độc hại.

### *b. Phản ứng oxy hoá CO*

Phản ứng oxy hoá CO trong khí thải có thể thực hiện bằng các xúc tác khác nhau; một trong các xúc tác đó là vàng nano trên chất mang Au/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Au/SeO, Au/ $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hoặc Au-ZSM-5. Có thể mô tả cơ chế phản ứng như sau:



Một tác giả khác giả thiết có sự tham gia của ion  $\text{OH}^-$  của chất mang:



### **3.6.5. Xúc tác cho quá trình xử lý hoá học**

Các xúc tác cho quá trình xử lý hoá học rất phong phú và đa dạng, có thể chia thành các nhóm như dưới đây:

*a. Nhóm xúc tác kim loại quý:* Chủ yếu là Pt, Au, Pd, Rh.

Các xúc tác thuộc nhóm kim loại quý này cho nhiều ưu điểm như: hoạt tính cao, thời gian làm việc dài và đặc biệt khả năng chống ăn mòn hoá học rất tốt. Nhược điểm lớn nhất là giá thành cao. Để giải quyết vấn

đề này người ta thường cho các kim loại đó mang trên chất mang có bề mặt riêng lớn và rẻ tiền. Các chất mang thường sử dụng là  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}$ , Zeolit ZSM-5 v.v... Xúc tác này có hoạt tính cao đối với phản ứng chuyển hoá CO thành  $\text{CO}_2$ . Với các hệ xúc tác đó có thể loại được khoảng 80% CO,  $\approx 100\%$  NO và 90% hydrocacbon ở  $400^\circ\text{C}$ .

**b. Xúc tác lưỡng kim loại:** Sử dụng hỗn hợp hai kim loại, ví dụ Pt-Pd, Pt-Ce. Ở đây Ce còn có vai trò làm tăng độ bền và tăng tuổi thọ của xúc tác.

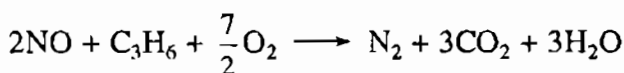
**c. Xúc tác trên chất mang:** Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ ; Pt/zeolit mordenit; Pt/ZSM-5.

**d. Xúc tác không phải là kim loại quý:** Cu-Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Ni-Co/bentonit.

Với xúc tác này, hiệu quả xử lý CO có thể đạt đến 100%.

**e. Xúc tác khử:** Cu/ZSM-5; Cu-MCM-41.

Đây là các xúc tác khử có hoạt tính mạnh đối với phản ứng khử NO thành  $\text{N}_2$ . Thậm chí chúng chuyển hoá cả khí hydrocacbon có lẫn trong khí thải:



**f. Tổ hợp vật liệu oxit  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{CeO}_2$  mang trên  $\text{SiO}_2$  hoặc MCM-41**

Tổ hợp các oxit này là xúc tác rất tốt cho phản ứng oxy hoá các hydrocacbon chưa cháy hết trong khí thải (VOC).

**g Xúc tác perovskit**

Perovskit là hỗn hợp oxit cấu trúc lập phương đặc biệt, công thức thông thường là  $\text{ABO}_3$ , ví dụ như  $\text{LaMO}_3$ , ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu} \dots$ ). Trong đó  $\text{LaCoO}_3$  là xúc tác đặc biệt triển vọng để phân huỷ các chất dễ bay hơi (VOC). Vật liệu này có tính bán dẫn đến 400K. Khi nhiệt độ tăng cao nó tăng tính dẫn điện và trên 1200K nó hoạt động giống như kim loại. Tuy nhiên chúng có bề mặt riêng nhỏ (thường dưới  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ) và trên  $600^\circ\text{C}$  bị co cụm mạnh, do vậy xúc tác này thường được phân tán trên chất mang có bề mặt riêng lớn để tối ưu hoá tính năng sử dụng của chúng. Có rất nhiều vật liệu mao quản trung bình trên cơ sở silic là chất mang tốt, trong

đó MCM-41 có diện tích bề mặt lớn, mao quản đồng đều và có cấu trúc lỗ xốp trật tự nên được sử dụng nhiều. Xúc tác  $\text{LaCoO}_3/\text{MCM-41}$  được điều chế bằng phương pháp ngấm tẩm phức xitrat La-Co trên nền MCM-41.

Xúc tác perovskit rất có hiệu quả để xử lý CO và  $\text{NO}_x$ . Đặc điểm quan trọng là chúng có thể hoạt động ở khoảng nhiệt độ thấp, cỡ 200 đến  $400^\circ\text{C}$  đối với phản ứng oxy hoá CO cũng như các khí thải khác có chứa hydrocacbon.

Perovskit có thể thay thế cho xúc tác kim loại quý, công nghệ chế tạo xúc tác này không khó khăn nên giá thành thấp.

#### *h. Xúc tác ba nhiệm vụ*

Ni, Co/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Cordierit (gốm).

Xúc tác này cùng một lúc thực hiện ba nhiệm vụ, xử lý đồng thời 3 thành phần ô nhiễm đã nêu trên. Trong xúc tác này,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  là chất mang, cordierit là chất nền. Thành phần cordierit gồm hệ ba cấu tử  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , trong đó hàm lượng gần đúng của chúng như sau: 13,7% MgO, 34,9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 54,1%  $\text{SiO}_2$ . Chất nền này có độ bền nhiệt, bền cơ học cao, chịu được tốc độ nhanh của dòng khí đi ra, có hệ số giãn nở nhiệt nhỏ dẫn đến nhiệt của khí thải được giữ ở lớp xúc tác nhanh đạt đến nhiệt độ phản ứng xử lý. Bề mặt của cordierit xù xì nên khả năng bám dính của xúc tác trên chất nền rất tốt. Mặt khác chúng là vật liệu chịu nhiệt nên rất tốt cho các phản ứng xử lý xảy ra ở nhiệt độ cao.

#### **3.6.6. Các biện pháp kỹ thuật để giảm lượng khí thải độc hại**

Ngoài các phương pháp hoá học đã nêu trên, có thể giảm đáng kể lượng khí thải do áp dụng các biện pháp kỹ thuật, đó là:

*a. Điều chỉnh lại các thiết kế về động cơ để xe máy hoạt động tốt ở chế độ hoà khí:* Điều chỉnh thiết kế động cơ hoạt động ở chế độ nghèo, sao cho tỷ lệ giữa không khí và nhiên liệu nằm trong khoảng từ 15/1 -17/1. Không khí dư sẽ tăng cường cho quá trình oxy hoá xảy ra hoàn toàn hơn, giảm thiểu được CO và hydrocacbon.

*b. Điều chỉnh góc đánh lửa của động cơ cho chính xác.*

*c. Sử dụng phương pháp hồi lưu khí xả vào buồng đốt khi động cơ hoạt động không tải hoặc giảm tốc.*

*d. Sử dụng hệ thống nạp liệu phân tầng:* Khi dùng hỗn hợp nhiên liệu nghèo sẽ gây ra cho động cơ nhiều vấn đề về sự cháy. Động cơ phân tầng khắc phục được các vấn đề này bằng cách đảm bảo một lượng nhỏ hỗn hợp giàu nhiên liệu ngay sát bugi điện để dễ dàng bắt cháy làm môi cho hỗn hợp nghèo, sẽ phân bố ở phần còn lại trong buồng đốt của động cơ. Hãng Honda đã thiết kế được động cơ như thế. Buồng đốt được chia làm 2 ngăn. Thực tế là có 2 buồng đốt cho 1 xylanh với 2 bộ chế hoà khí. Một bộ chế hoà khí cung cấp một lượng nhỏ hỗn hợp giàu nhiên liệu cho buồng đốt phía trước tại điểm có lắp bugi điện. Bộ chế hoà khí thứ hai cung cấp lượng lớn hỗn hợp rất nghèo nhiên liệu cho buồng đốt chính. Mỗi buồng đốt đều có van vào riêng, làm cho sự phân tầng đạt được một cách đơn giản và hiệu quả.

*e. Giải pháp kiểm soát hao hụt do bay hơi:* Như đã biết, có khoảng 30% nhiên liệu khí hydrocacbon bay hơi tự do từ các thùng nhiên liệu. Do vậy cần kiểm soát và có các biện pháp để giảm thiểu loại này. Các biện pháp có thể sử dụng là: dùng hộp hấp phụ là than hoạt tính để giữ lại hơi xăng; dùng hộp hấp phụ để chứa hơi thoát ra từ thùng nhiên liệu. Để an toàn vận hành hệ thống, mức nhiên liệu lỏng không được chạm tới hộp hấp phụ thông qua các ống thông.

*f. Giải pháp thay thế nhiên liệu:* Phải kiểm tra xem nhiên liệu có phù hợp và đảm bảo chất lượng không, nếu không thì phải thay thế nhiên liệu khác. Nguyên nhân là do có thể sau một thời gian bảo quản, nhiên liệu bị biến đổi chất lượng: do phần nhẹ có trị số octan cao đã bay hơi dẫn đến không đảm bảo về octan cho xăng; do các chất chứa nối đôi trong xăng bị trùng hợp, làm xuất hiện nhựa và các chất nặng khác; do quá trình oxy hoá xảy ra đối với các hydrocacbon; do nước thấm nhập vào nhiên liệu gây ra hiện tượng tách pha v.v... Tất cả các vấn đề trên đều dẫn đến lượng khí thải độc hại nhiều hơn.

Ngoài ra có thể sử dụng LPG thay cho xăng. Nếu sử dụng LPG sẽ giảm được 90% khí xả CO và hydrocacbon, mà kết cấu động cơ hầu như không phải thay đổi.

*g. Lắp bộ chuyển đổi xúc tác vào động cơ ô tô, xe máy:* Bộ chuyển đổi xúc tác có tác dụng xử lý các khí thải độc hại trước khi xả ra môi trường. Hộp xúc tác có yêu cầu nghiêm ngặt là phải dùng xăng không chì, vì chì sẽ làm hoạt tính xúc tác bị mất nhanh chóng. Ở Mỹ, Anh, Canada, Nhật Bản đang sử dụng rộng rãi phương tiện hộp xúc tác này.

Các loại xe ô tô và xe khách mới được sản xuất ngày nay đều phải được thiết kế sao cho khí xả CO, hydrocacbon, NO<sub>x</sub> không được vượt quá các giới hạn sau:

CO: 14,2 g/km; hydrocacbon: 2,1 g/km; NO<sub>x</sub>: 1,9 g/km.

### **3.7. XỬ LÝ LÀM SẠCH DẦU NHỜN**

#### **3.7.1. Giới thiệu chung**

Dầu bôi trơn là loại phi nhiên liệu điển hình với chức năng làm giảm ma sát trong quá trình vận hành máy móc, động cơ. Dầu bôi trơn được sản xuất từ phân đoạn gasoil chân không khi chưng cất dầu thô. Chất lượng của sản phẩm này phụ thuộc vào thành phần và tính chất của của dầu thô ban đầu. Từ dầu mỏ naphtenic sẽ cho độ nhớt cao, nhưng chỉ số độ nhớt thấp; ngược lại, từ dầu mỏ parafinic sẽ cho độ nhớt thấp, chỉ số độ nhớt cao.

Dù xuất phát từ loại dầu thô nào thì sau khi chưng cất vẫn phải thực hiện quá trình xử lý làm sạch. Bản chất của phương pháp này là tách bớt các cấu tử không có lợi như: hydrocacbon thơm đa vòng, nhựa, asphalten, *n*-parafin rắn. Các chất vừa nêu làm giảm chỉ số độ nhớt và tính linh động của dầu nhờn.

Nếu như trong nhiên liệu, các cấu tử có hại thường thể hiện trong dạng khói thải gây ô nhiễm môi trường thì ở dầu nhờn cơ chế gây hại hoàn toàn khác: các thành phần tạp chất làm giảm tác dụng tích cực của sản phẩm, gây ảnh hưởng tới chất lượng của máy và động cơ như ăn mòn, mài mòn, gỉ. Chính vì vậy, việc xử lý làm sạch dầu nhờn cũng không kém phần quan trọng, cần phải được khảo sát nghiên cứu.

### 3.7.2. Làm sạch bằng dung môi chọn lọc

Quá trình chưng cất để thu phân đoạn gasoil nặng chưa loại bỏ được các cấu tử không mong muốn, các cấu tử đó thường làm cho dầu nhờn sau một thời gian sử dụng bị đổi màu, độ nhớt tăng, chỉ số độ nhớt giảm. Do vậy việc chiết tách bằng dung môi là biện pháp rất tốt để loại các cấu tử không mong muốn ra, đó chính là các hydrocacbon thơm đa vòng, nhựa, asphalten. Có ba loại dung môi được sử dụng để tách hydrocacbon thơm, đó là: furfurol, phenol, N-metyl-2 pyrolidon (NMP). Nếu đem dung môi hoà trộn kỹ với phân đoạn dầu nhờn, sau khi để yên sẽ tạo thành hai pha. Pha chiết chứa hầu như toàn bộ hydrocacbon thơm hoà tan trong dung môi. Pha còn lại là dầu nhờn sạch và một lượng ít dung môi. Ngoài hydrocacbon thơm, các chất nhựa cũng hoà tan trong các dung môi trên.

Trong ba loại dung môi, phenol có tính chọn lọc đối với hydrocacbon thơm cao, nhưng rất độc hại. Furfurol có độ chọn lọc cao đối với cặn nhựa và cả vòng thơm, được sử dụng rộng rãi để nâng cao chỉ số độ nhớt và tính năng chống oxy hoá của dầu nhờn.

Ngày nay, cũng có thể sử dụng N-metyl-2 pyrolidon (NMP) để thay thế phenol do vấn đề môi trường, bảo vệ sức khoẻ và an toàn cho con người.

Có thể tham khảo và so sánh một số tính chất của dầu nhờn trước và sau khi chiết tách bằng furfurol ở bảng 3.10.

**Bảng 3.10. So sánh tính chất của dầu nhờn trước và sau khi làm sạch**

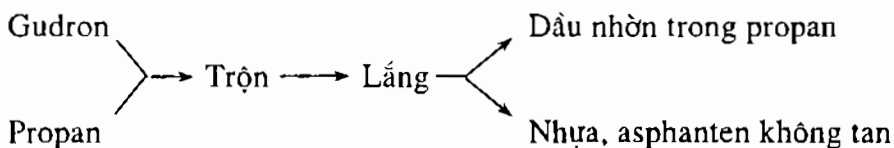
<i>Tính chất</i>	<i>Dầu gốc naphthenic</i>	<i>Dầu sau khi làm sạch</i>
Độ nhớt, mm <sup>2</sup> /s		
- Ở 40°C	93	77
- Ở 100°C	8,2	8,1
Chỉ số độ nhớt	26	61
Khối lượng riêng ở 15°C, g/cm <sup>3</sup>	0,929	0,906
Nhiệt độ đông đặc, °C	-32	-32
Cặn cacbon, %KL	0,17	0,07



### 3.7.3. Quá trình tách asphalten bằng propan lỏng

Ngoài nguyên liệu là gasoil chân không, dầu nhờn còn được sản xuất từ phân đoạn cặn gudron. Trong phân đoạn này chứa một lượng rất lớn asphalten, là các cấu tử làm giảm mạnh chỉ số độ nhớt và gây tạo cặn rắn trên bề mặt bôi trơn. Để tách thành phần này người ta sử dụng propan lỏng.

Propan có tính chất đặc biệt là trong khoảng  $40^{\circ}\text{C}$  đến  $60^{\circ}\text{C}$  nó hoà tan parafin rất tốt. Khả năng này giảm khi nhiệt độ tăng cho đến  $96,8^{\circ}\text{C}$  (nhiệt độ tới hạn của propan). Nhựa và asphalten lại không tan trong propan ở nhiệt độ đó. Lợi dụng tính chất này có thể tách nhựa-asphalten ra khỏi phân đoạn. Sơ đồ nguyên tắc để tách nhựa và asphalten như sau:



Với cách trên thu được hai phân: phần tan nổi lên là dầu nhờn trong propan; cho bay hơi propan thu được dầu nhờn sạch. Phần không tan ở dưới là nhựa và asphalten.

### 3.7.4. Quá trình tách sáp

Sáp là hỗn hợp *n*-parafin rắn và các hydrocacbon có nhiệt độ nóng chảy cao. Sự có mặt của sáp trong dầu làm giảm độ linh động, nhiều khi sáp đóng rắn ngay trên bề mặt bôi trơn, ảnh hưởng tới sự hoạt động của máy móc.

Có hai quy trình để tách sáp: làm lạnh để kết tinh và hydrocracking chọn lọc.

#### a. Tách sáp bằng phương pháp kết tinh làm lạnh

Bản chất của phương pháp này là làm lạnh sâu các phân đoạn dầu nhờn; thông thường ở  $-21^{\circ}\text{C}$ , các phân tử *n*-parafin rắn sẽ kết tinh hoàn toàn, sau khi lọc parafin dưới áp suất cao ta thu được dầu nhờn đã tách sáp. Phương pháp này cũng có trở ngại là do dầu nhờn có độ nhớt cao nên

rất khó lọc, nhất là trong trường hợp xử lý dầu cặn, sáp ở dạng vi tinh thể không thể lọc được. Để khắc phục hiện tượng này người ta sử dụng thêm dung môi; phương pháp này gọi là phương pháp kết hợp với dung môi chọn lọc. Vai trò của dung môi là làm tăng tính linh động của pha dầu nhờn, dẫn đến dễ lọc hơn. Tuy nhiên, sáp cũng tan một phần trong dung môi nên quá trình tách phải duy trì ở nhiệt độ thấp.

Dung môi thường sử dụng là các axeton, dẫn xuất clo của hydrocacbon, metyl etyl xeton (MEK), toluen, hoặc hỗn hợp MEK với toluen. Các dung môi đó phải thoả mãn các yêu cầu sau:

- Có nhiệt độ sôi thấp để thu hồi từ dầu
- Hoà tan sáp kém
- Không độc, bền nhiệt, không ăn mòn
- Dễ lọc tách sáp.

#### ***b. Tách sáp bằng hydrocracking chọn lọc***

Bản chất của phương pháp là bẻ gãy mạch phân tử parafin lớn thành những sản phẩm nhẹ. Phương pháp này còn được gọi là tách parafin dùng xúc tác. Xúc tác thường sử dụng là zeolit tổng hợp có kích thước mao quản khoảng 6 Å; loại xúc tác này có độ chọn lọc hình dáng phù hợp với các *n*-parafin mạch lớn, do vậy tốc độ phản ứng cracking xảy ra rất mạnh. Tuy nhiên, nếu hàm lượng parafin mạch nhánh tăng thì tốc độ phản ứng sẽ giảm. Ưu điểm của phương pháp này so với phương pháp dùng dung môi là:

- Hiệu suất dầu bôi trơn tăng.
- Không cần phải có công đoạn làm sạch bằng hydro.
- Vốn đầu tư thấp.
- Cho phép sản xuất ra dầu gốc có nhiệt độ đông đặc thấp từ những nguyên liệu có hàm lượng parafin cao.

Sản phẩm phụ sinh ra trong quá trình hydrocracking chọn lọc này là propan, butan, pentan với tỷ lệ 2 : 4 : 3 theo khối lượng. Hiệu suất dầu nhờn thu được theo phương pháp này cao hơn so với tách sáp bằng dung môi từ 5 đến 15%.

### 3.7.5. Làm sạch bằng axit

Làm sạch dầu nhờn bằng axit là phương pháp tinh chế cổ điển nhất. Thường sử dụng axit sunfuric đậm đặc. Sau khi hoà trộn với dầu nhờn, để lắng, hỗn hợp sẽ tách thành hai phần: phần trên là dầu nhờn đã được làm sạch và phần dưới là cặn bùn axit.

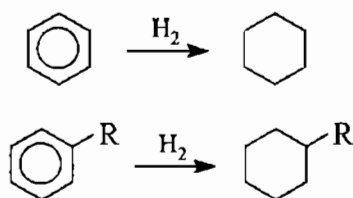
Bản chất của phương pháp là  $H_2SO_4$  đặc hoà tan được các tạp chất khoáng, các hydrocarbon không no, các chất chứa lưu huỳnh, nitơ, oxy, nhựa, asphalten. Phương pháp này có hàng loạt nhược điểm như: gây ăn mòn mạnh thiết bị, tách nhựa, asphalten không triệt để, quá trình gián đoạn khó vận hành, tiêu tốn hoá chất, hiệu suất tách thấp.

Ngày nay, việc làm sạch bằng axit  $H_2SO_4$  ít được sử dụng. Công nghệ này chỉ còn được áp dụng để tái sinh dầu nhờn.

### 3.7.6. Làm sạch bằng hydro

Đây là công đoạn cuối cùng trong quá trình xử lý làm sạch dầu nhờn để tách nốt lượng lưu huỳnh và nitơ còn lại. Các hợp chất chứa nitơ ảnh hưởng rất lớn đến màu sắc và độ bền màu của dầu gốc. Các chất chứa lưu huỳnh gây khả năng tạo cặn, gây ăn mòn và mài mòn bề mặt bôi trơn. Loại bỏ các chất này là yêu cầu chính của quá trình tinh chế bằng hydro.

Quá trình làm sạch bằng hydro thường sử dụng xúc tác Mo-Co ở điều kiện  $300 \div 375^\circ C$ ; áp suất  $10 \div 12$  MPa. Trong quá trình xử lý, các chất chứa S sẽ chuyển hoá thành  $H_2S$ , còn các chất chứa nitơ sẽ chuyển thành  $NH_3$ . Các hydrocarbon thơm có trong dầu cũng bị biến đổi thành naphten, ví dụ:



Sau khi xử lý bằng hydro, hàm lượng các chất chứa S, N, O đều giảm; độ bền màu, độ bền oxy hoá của dầu đều tăng. Ngoài ra còn góp phần làm tăng chỉ số độ nhớt và giảm hàm lượng hydrocarbon thơm đa vòng.

## NHIÊN LIỆU SINH HỌC BIODIEZEL

### 4.1. GIỚI THIỆU CHUNG VỀ BIODIEZEL

Hiện nay, môi trường là vấn đề đang được mọi quốc gia trên thế giới quan tâm. 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.

Các phương tiện giao thông muốn hoạt động cần phải có nhiên liệu, trong đó có xăng và diesel. Do vậy, nhiên liệu cần phải đạt yêu cầu chất lượng để khí thải không gây ô nhiễm nhiều đến bầu khí quyển. Vì thế việc nâng cao chất lượng nhiên liệu và tìm ra những nhiên liệu mới để làm giảm hàm lượng khí thải đang ngày càng được chú trọng.

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% biodiezel. 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 biodiezel 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 4.1.

**Bảng 4.1. 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	Dự kiến: 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 1/2005 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 diesel 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 chuẩn bị xây dựng nhà máy sản xuất Basa-bodiezel với công suất 10 nghìn tấn/ năm và dự kiến đưa vào sản xuất lớn năm 2007. Ngoài ra, một số viện khoa học đã nghiên cứu tổng hợp biodiezel từ dầu thực vật có kết quả khả quan. Kế hoạch đến 2010, 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.

Biodiesel là các alkyl este của axit béo, một phụ gia rất tốt cho nhiên liệu diesel để làm giảm lượng khí thải; hơn thế nữa nó còn là nguồn nhiên liệu có khả năng tái tạo được. Biodiesel 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.

## 4.2. VẤN ĐỀ Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG DO DIEZEL KHOÁNG TẠO RA

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  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_x$ , CO,  $\text{CO}_2$ , hydrocacbon, vật chất dạng hạt... Khí  $\text{SO}_x$  không những gây ăn mòn thiết bị mà còn ảnh hưởng xấu đến sức khỏe của con người, gây mưa axit... Khí  $\text{CO}_2$  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

nhằm. 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 4.2.

**Bảng 4.2. 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 hủy sinh học	Có khả năng phân hủy 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  $SO_2$ , CO,  $CO_2$  (khí nhà kính), các hydrocarbon chưa cháy hết, giảm cặn 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...

### **4.3. KHÁI QUÁT CHUNG VỀ NGUYÊN LIỆU ĐỂ TỔNG HỢP BIODIEZEL**

#### **4.3.1. 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 hủy, 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 sỏ, 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 4.1.

#### **4.3.2. Thành phần hoá học của dầu 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 hòa 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 hóa học, chúng là các este của rượu ba chức glyxerit với axit béo. Trong thành phần hóa 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 hóa học, photpho lipit là dẫn xuất của triglyxerit.

Người ta có thể tách photpho lipit ra khỏi dầu bằng cách xử lí dầu với nước. Sau khi xử lí dầu, photpho lipit kết hợp với nước và mất khả năng hòa 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 hòa tan trong nước: Albumin.
- Protein hòa tan trong dung dịch NaCl 10%: Globulin.
- Protein hòa tan trong dung dịch NaOH 0,1%: Gutein và một số các prôtein không tan.

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

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

Ngoài ra còn có các glucozidaza, lireaza.

*\* Saccharit và các dẫn xuất của chúng*

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

*\* Nguyên tố khoáng chất (chất tro)*

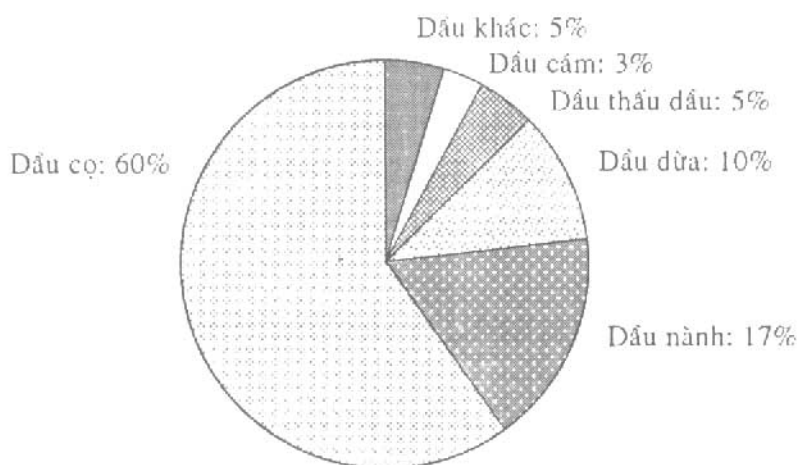
Các nguyên tố khoáng chất phần lớn tập trung trong phần nhân hạt. Trong vỏ quả, vỏ hạt hàm lượng tro ít hơn. Hàm lượng tro chủ yếu của hạt gồm oxit photpho, oxit kali, oxit magie chiếm 90% tổng lượng tro.

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.

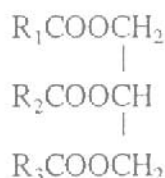
Thông thường, axit béo sinh ra từ dầu mỡ có thể chiếm 95% trọng lượng dầu mỡ ban đầu. Về cấu tạo, axit béo là những axit cacboxylic mạch thẳng có cấu tạo khoảng từ 6 đến 30 nguyên tử cacbon. Các axit béo này có thể no hoặc không no.

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 4.1.



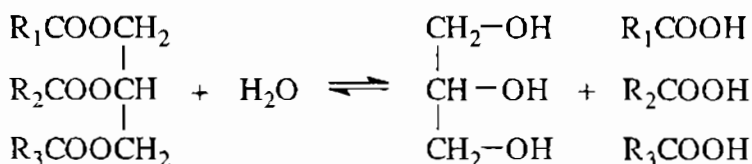
*Hình 4.1. Cơ cấu sản xuất biodiezel từ các loại dầu khác nhau.*

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 4.3.

**Bảng 4.3. 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	-	-

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...

#### **4.3.3. 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, Nghệ An, 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 biodiesel.

\* 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 xà 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 do hàm lượng axit béo rất lớn. 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 xà 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 carotenoid 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 nện và mực in. Ngoài ra còn sử dụng trong công nghiệp dệt nhuộm, thuốc 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 - 63%), linoleic (13 - 33%), panmitic (6 - 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 biodiesel.

\* 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 biodiesel hoặc pha trộn với nhiên liệu diesel 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 biodiesel, và rất có ý nghĩa về mặt bảo vệ môi trường.



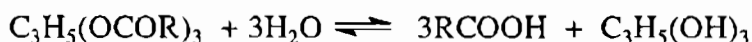
#### 4.3.4. Tính chất hóa học của dầu thực vật

Thành phần hóa 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.

##### a. Phản ứng xà phòng hóa

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

##### b. Phản ứng cộng hợp

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

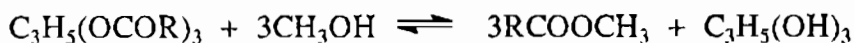
##### c. Phản ứng hydro hóa

Là phản ứng được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ, áp suất thấp và sự có mặt của xúc tác Ni.

Trong những điều kiện thích hợp, dầu có chứa các axit béo không no có thể cộng hợp với các halogen.

##### d. Phản ứng este hóa

Các glycerin trong điều kiện có mặt của xúc tác vô cơ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl hoặc NaOH, KOH) có thể tiến hành este hóa trao đổi với các rượu bậc một (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 glyxerin sử dụng trong các ngành công nghiệp mỹ phẩm, hàng tiêu dùng, sản xuất nitro glyxerin làm thuốc nổ.

#### *f. Phản ứng oxy hóa*

Dầu thực vật có chứa nhiều loại axit béo không no dễ bị oxy hóa, thường xảy ra ở nối đôi trong mạch cacbon. Tùy thuộc vào bản chất của chất oxy hóa và điều kiện phản ứng mà tạo ra các chất oxy hóa không hoàn toàn như peroxyt, xetoaxit,... hoặc các sản phẩm đứt mạch có phân tử lượng bé. Dầu thực vật tiếp xúc với không khí có thể xảy ra quá trình oxy hóa làm biến chất dầu mỡ.

#### *g. Phản ứng trùng hợp*

Dầu mỡ có nhiều axit không no dễ xảy ra phản ứng trùng hợp tạo ra các hợp chất cao phân tử.

#### *h. Sự ôi chua của dầu mỡ*

Do trong dầu có chứa nước, vi sinh vật, các men thủy phân nên trong quá trình bảo quản thường phát sinh những biến đổi làm ảnh hưởng tới màu sắc, mùi vị. Đây là quá trình ôi chua của dầu mỡ.

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

#### *a. Chỉ số xà phòng*

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

#### *b. Chỉ số axit*

Là số mg KOH cần thiết để trung hòa 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.

### *c. Chỉ số iot*

Là số gam iot tác dụng với 100 gam 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.

### *d. Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ đông đặc*

Vì các dầu khác nhau có thành phần hóa 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.

### *e. 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.

### *f. 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.

## **4.3.6. Các nguồn nguyên liệu khác để sản xuất biodiesel**

Ngoài nguyên liệu là dầu thực vật, để tổng hợp nhiên liệu biodiesel còn có thể sử dụng các nguồn khác, như:

- Mỡ động vật: ví dụ 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 xám. 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.

- Dầu tảo: Hiện nay, nguồn nguyên liệu thực vật có giá trị khác đang được nghiên cứu đó là tảo. So với dầu thực vật thì tảo cho hiệu suất thu hồi biodiesel cao hơn. Mặt khác tảo còn ưu điểm là nó hấp thụ CO<sub>2</sub> nhiều hơn so với các loại thực vật khác.

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.

#### 4.3.7. Xử lý sơ bộ nguyên liệu

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 hòa*: 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 4.4 và 4.5.

**Bảng 4.4. 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 4.5. Sự phụ thuộc hiệu suất biodiesel vào hàm lượng axit béo tự do**

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

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 biodiezel 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, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 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 4.6).

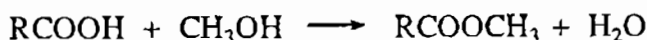
**Bảng 4.6. Chỉ số axit của một số loại dầu thực vật trước và sau xử lý**

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 sỏ	3,36	0,448
Dầu hướng dương	1,68	0,028
Dầu cao su	40,00	0,400

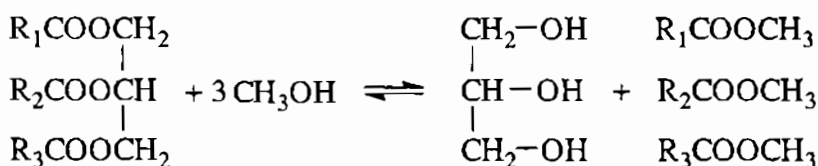
\* *Phương pháp glycerin hoá*: Đun nóng glycerin và nguyên liệu đến nhiệt độ cao (khoảng 200°C) với xúc tác ZnCl<sub>2</sub>, glycerin phản ứng với axit béo tự do trong dầu tạo thành mono hoặc diglycerit. Chất glycerit này lại phản ứng trao đổi với rượu để tạo biodiezel tương tự như dầu thực vật. Phương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



Triglyxerit 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 cất 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 - 375°C). Quá trình tiến hành trong điều kiện chân không khoảng 5 - 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.

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

### **4.4.1. 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.

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

Nhiệt phân là phân hủy 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.

#### **4.4.3. 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.

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

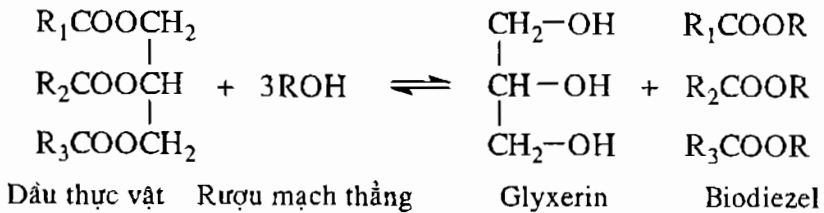
Quá trình này tạo ra các alkyl este axit béo (biodiesel là tên gọi các alkyl este axit béo này khi chúng được dùng làm nhiên liệu) có độ nhớt thấp hơn nhiều so với các phân tử dầu thực vật ban đầu. Các este này có trọng lượng phân tử bằng một phần ba khối lượng phân tử của dầu thực vật và có độ nhớt 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.

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

#### **4.5.1. 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:



***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 glycerin, là cho sản phẩm dễ phân lớp và tách biodiesel dễ dàng. Như ta đã biết, phản ứng trao đổi este là phản ứng thuận nghịch, do vậy muốn tăng hiệu suất biodiesel 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 biodiesel từ dầu thực vật.

Theo cơ chế của quá trình tổng hợp biodiesel (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 biodiesel 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 glycerin khiến cho tỷ trọng của glycerin 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 cồn 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 glycerin. Hoặc để tăng quá trình tách glycerin, 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 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 glycerin ra khỏi sản phẩm. Tỷ lệ pha trộn thích hợp là 30% metanol, 70% etanol.

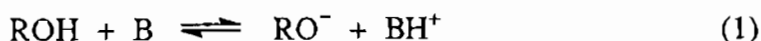
#### \* Các rượu no khác

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.

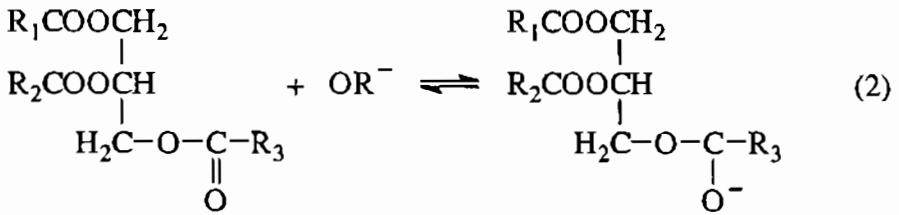
#### c. Cơ chế phản ứng

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:

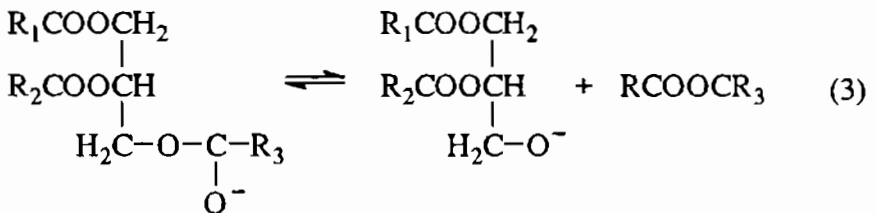
Đầu tiên là phản ứng của phân tử rượu với xúc tác bazơ tạo thành alkoxit:



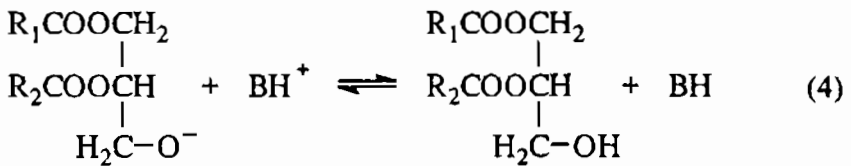
Sau đó gốc  $\text{RO}^-$  tấn công vào nhóm cacbonyl của phân tử glyxerit tạo thành hợp chất trung gian:



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.

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 lyxerin 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 hủy 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.

#### *d. 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 4.7.

**Bảng 4.7. Tính chất vật lý của diesel khoáng so với một số metyleste**

TT	Tính chất	Nhiên liệu			
		Diezel 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>1</sub> dầu	185	299	326	209
	T <sub>1</sub> 10%	210	328	340	324
	T <sub>1</sub> 50%	260	336	344	328
	T <sub>1</sub> 90%	315	340	348	342
	T <sub>1</sub> cuối	345	346	366	339
7	Chỉ số iot	8,6	133,2	97,4	-

### *e. 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 đầu 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.

*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 ( $H_2SO_4$  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  $60^\circ C$ . 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  $60^\circ C$ , 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.

## 4.5.2. Xúc tác của phản ứng tổng hợp biodiezel

### a. Xúc tác axit

Xúc tác axit chủ yếu là axit Bronsted như  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ... 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  $100^\circ C$  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  $H_2SO_4$  nồng độ 1% với tỷ lệ metanol/ dầu đậu nành là 30/1 tại  $65^\circ C$  mất 50 giờ mới đạt độ chuyển hoá 99%. Xúc tác axit dị thể được sử dụng trong quá trình này là  $SnCl_2$ , 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:  $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $K_2CO_3$ ,  $CH_3ONa$ ... Xúc tác đồng thể  $CH_3ONa$  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 4.8.

**Bảng 4.8. Tính chất hoá lý đặc trưng của các xúc tác dạng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Loại xúc tác	Bề mặt BET, m <sup>2</sup> /g	Thể tích lỗ xốp, cm <sup>3</sup> /g	Đường kính lỗ xốp, Å
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	143,1	0,481	134,3
NaOH/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120,7	0,416	137,8
Na/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97,7	0,362	148,2
Na/NaOH/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83,2	0,322	155,0

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.

Ngoài dạng xúc tác trên, còn có thể hoạt hoá xúc tác  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bằng Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Sau khi điều chế  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tiến hành ngâm tẩm dung dịch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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 biodiezel. Có thể thu được đến 94% biodiezel trên hệ xúc tác này.



\* Xúc tác HZSM-5: Hiện nay ở Thái Lan đã tổng hợp được biodiezel trên hệ xúc tác HZSM-5. Đặc điểm của xúc tác này là có tỷ lệ Si/Al = 18, bề mặt riêng 393 m<sup>2</sup>/g. Có thể sử dụng hỗn hợp trộn cơ học giữa HZSM-5 và sunfat zirconi (ZrSO<sub>4</sub>) 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<sup>2</sup>/g. Xúc tác loại này thường được sử dụng trong phản ứng điều chế biodiezel theo phương pháp hydrocracking.

\* Xúc tác Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Xúc tác này được sử dụng trong phản ứng hydrocracking dầu nành. Sản phẩm thu được ngoài biodiezel 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 biodiezel. 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 triglyxerit 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 biodiezel.

#### *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

nhệt độ là 60°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 4.9.

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 4.9. 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
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,0
Na/NaOH/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Max 94
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /γ-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.

#### **4.5.3. 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.

#### **4.5.4. Công nghệ tổng hợp biodiezel bằng 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 glyxerin 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 đến 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.

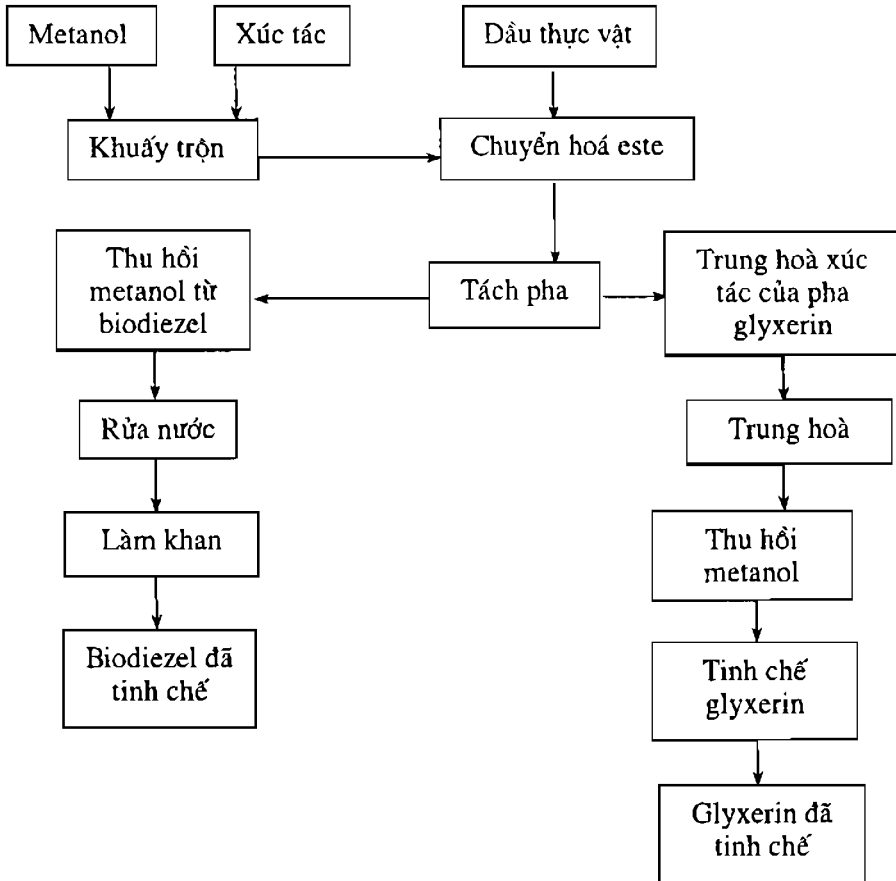
**Bảng 4.10. So sánh các điều kiện công nghệ của quá trình tổng hợp biodiesel theo xúc tác sử dụng**

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 glyxerin	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 kiếm hơn.

**b. Giới thiệu một số công nghệ**

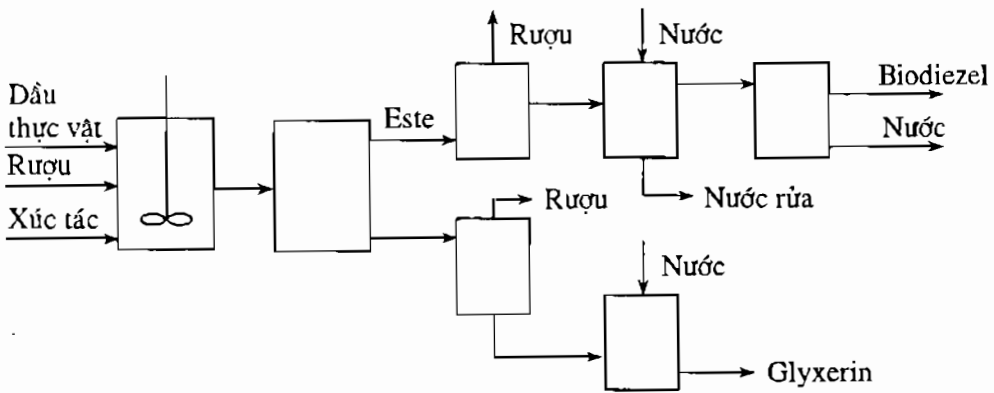
Có nhiều công nghệ tổng hợp metyleste, tuy nhiên có thể chia làm hai loại: công nghệ gián đoạn và công nghệ liên tục. Sơ đồ mô tả quá trình hầu như tương tự nhau. Có thể mô tả chung quá trình tổng hợp metyl este có xúc tác như ở hình 4.2.



**Hình 4.2. Sơ đồ chung để tổng hợp biodiesel từ dầu thực vật.**

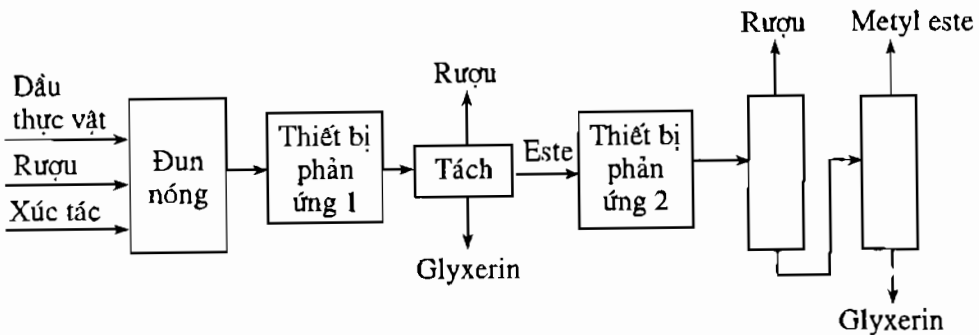
Sau đây là các công nghệ trao đổi este điển hình.

\* *Công nghệ gián đoạn*: Đây là phương pháp đơn giản nhất để sản xuất biodiesel. 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 biodiesel. Pha glycerin cũng được trung hoà rồi rửa để thu glycerin.



**Hình 4.3. Sơ đồ sản xuất biodiesel theo phương pháp gián đoạn.**

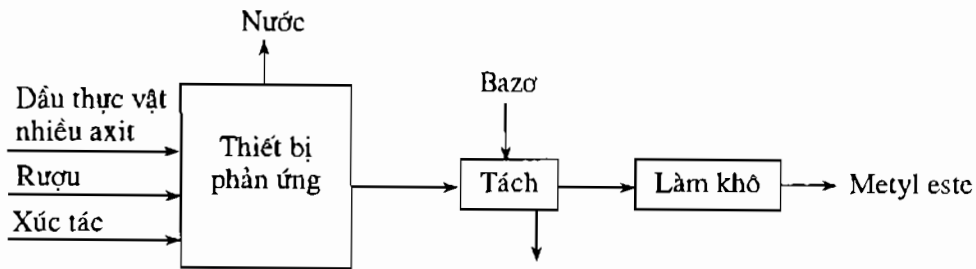
\* *Công nghệ liên tục*: Phương pháp này có hiệu suất cao hơn do hỗn hợp sau khi phản ứng xong trong thiết bị thứ nhất lại tiếp tục được đưa vào thiết bị tiếp theo để phản ứng triệt để hơn. Bằng phương pháp này có thể đạt hiệu suất biodiesel đến 98 - 99%.



**Hình 4.4. Sơ đồ sản xuất biodiesel theo phương pháp liên tục.**

*\* Công nghệ đối với nguyên liệu đầu vào có lượng axit tự do cao*

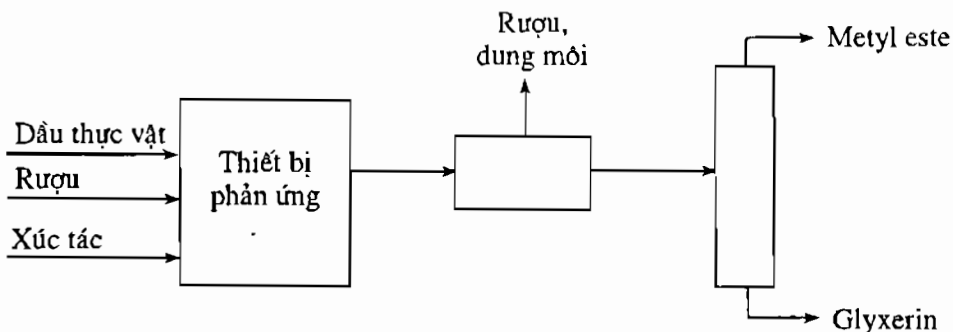
Nếu lượng axit tự do trong nguyên liệu nhiều sẽ phản ứng với xúc tác để tạo thành xà phòng, làm khối phản ứng đông đặc lại. Yêu cầu hàm lượng axit tự do phải từ 1 đến 2%, và tốt nhất là dưới 1%. Nếu lượng này nhiều hơn thì phải tiến hành tinh chế trong thiết bị đầu tiên, sau đó mới chuyển sang thiết bị trao đổi este.



**Hình 4.5. Sơ đồ sản xuất biodiesel từ nguyên liệu có hàm lượng axit tự do cao.**

*\* 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.

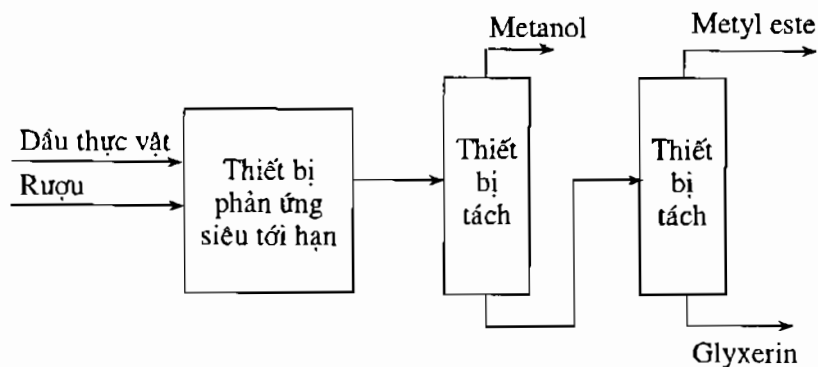


**Hình 4.6. Sơ đồ sản xuất biodiesel theo phương pháp Biox.**



\* Công nghệ siêu tới hạn không sử dụng xúc tác:

Phương pháp này yêu cầu sử dụng tỷ lệ metanol/ dầu khá cao (từ 20/1 đến 30/1) và được tiến hành dưới điều kiện siêu tới hạn (từ 350 đến 400°C, áp suất lớn hơn 80 at). Dưới điều kiện này, phản ứng hoàn thành trong vòng 4 phút. Phương pháp này đòi hỏi chi phí tốn kém do tiến hành trong điều kiện khắc nghiệt. Hỗn hợp phản ứng phải được làm lạnh nhanh để tránh phân huỷ.

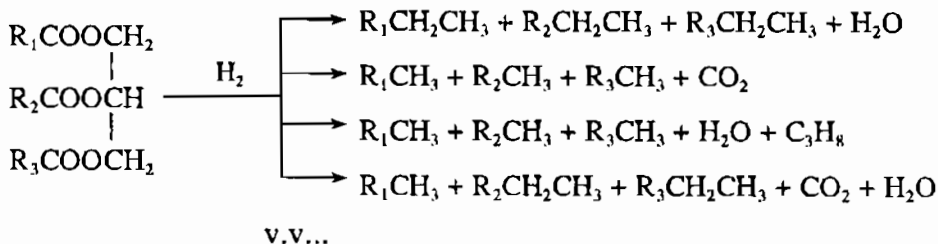


Hình 4.7. Sơ đồ sản xuất biodiesel theo phương pháp siêu tới hạn.

#### 4.6. TỔNG HỢP BIODIEZEL BẰNG PHƯƠNG PHÁP HYDROCRACKING XÚC TÁC DẦU THỰC VẬT

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 - 500°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 không chứa lưu huỳnh trong sản phẩm. 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 phần nặng..

Có thể mô tả phản ứng cracking dầu thực vật như sau:



Hầu hết sản phẩm thu được là các alkan vì có sự tham gia của  $\text{H}_2$ , 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 hydrocarbon có số cacbon khác nhau. Sau đây là xúc tác sử dụng và một số tính chất chính của sản phẩm thu được.

\* *Xúc tác  $\text{Na}_2\text{CO}_3$* : Sử dụng để cracking dầu thực vật ở khoảng  $450^\circ\text{C}$ . 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  $\text{NiMoly-Al}_2\text{O}_3$* : 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  $\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{CO}_2$ . Sản phẩm tạo thành bao gồm các alkan, alkylxycloalkan, một lượng ít alkylbenzen.

\* *Xúc tác  $\text{Ni/SiO}_2$* : 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  $\text{Rh-Al}_2\text{O}_3$* : 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.

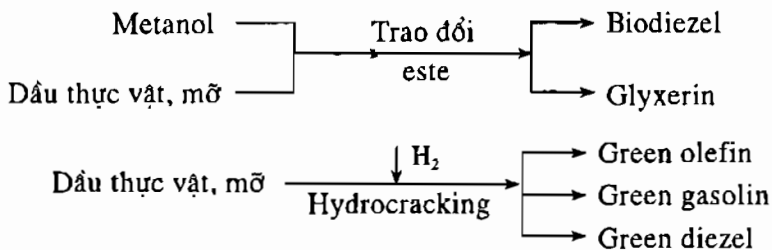
\* *Xúc tác  $\text{MgO}$  hoặc hỗn hợp  $\text{MgO}$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$*  cho sản phẩm là hỗn hợp hydrocarbon và oxy. Lưu ý rằng sản phẩm cracking sử dụng xúc tác  $\text{MgO}$  sẽ cho diesel chứa nhiều hydrocarbon không no và hydrocarbon thơm hơn so với xúc tác  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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 hydrocacbon. Các nhiên liệu thu được gọi là “nhiên liệu xanh”, trong đó chủ yếu là green diesel, green gasolin và green olefin. 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 hydrocacbon giống như diesel khoáng, trong đó *n*-parafinic chiếm phần lớn. Trị số xetan của green diesel rất cao, đạt tới 80 - 90. Biodiesel có nhiệt cháy thấp hơn, còn green diesel cho 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 4.11.

**Bảng 4.11. So sánh tính chất của biodiesel và green diesel**

Các chỉ tiêu	Biodiesel	Green diesel
% 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 đến -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 ở hình 4.8.



**Hình 4.8. Quá trình chế biến dầu mỡ động thực vật.**

Từ cơ chế cracking dầu thực vật thấy rằng, đồng thời với sự tạo ra green diesel, 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 4.12.

**Bảng 4.12. 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

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.

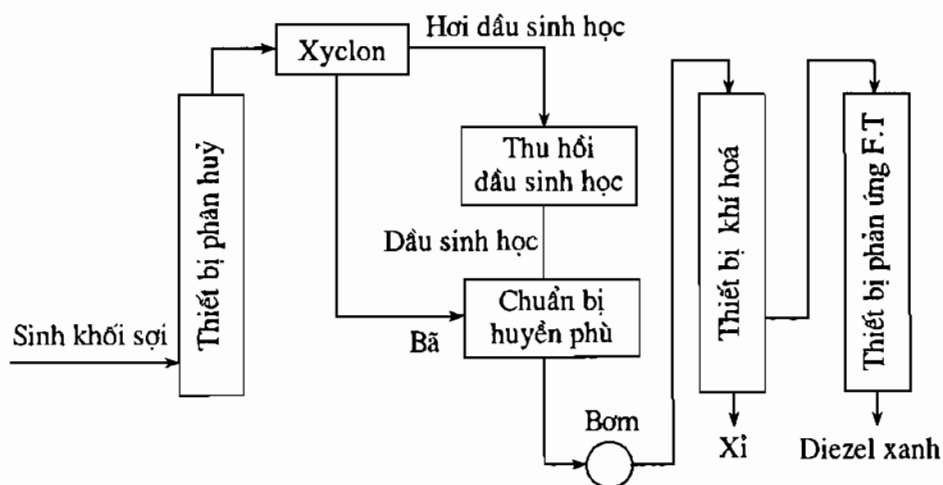
Ngày nay một số nước, điển hình là Thái Lan, có xu hướng sử dụng xúc tác mới cho quá trình hydrocracking dầu thực vật, đó là HZSM-5, ZrSO<sub>4</sub>, hỗn hợp HZSM-5-ZrSO<sub>4</sub>. Các đặc trưng của xúc tác, điều kiện phản ứng và hiệu suất sản phẩm xem ở bảng 4.13.

**Bảng 4.13. Các đặc trưng của xúc tác và hiệu suất của phản ứng hydrocracking**

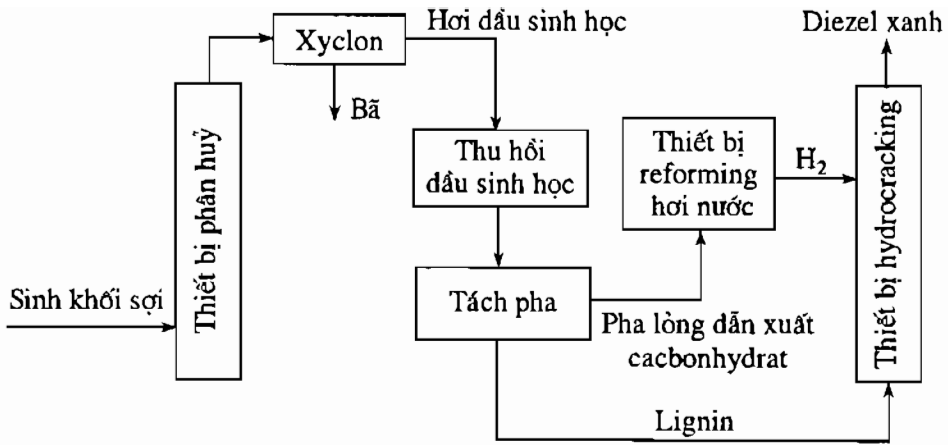
Các thông số	Xúc tác		
	HZSM-5	ZrSO <sub>4</sub>	HZSM-5-ZrSO <sub>4</sub>
Nhiệt độ, °C	430	430	430
Áp suất hydro, bar	10	10	10
Thời gian phản ứng, phút	60	90	90
Hàm lượng xúc tác, % TL	0,1	0,1	0,1 của tỷ lệ $\frac{\text{HZSM-5}}{\text{ZrSO}_4} = \frac{0,3}{0,7}$
Sản phẩm xăng, % TL	22,15	24,38	26,57
Sản phẩm diesel, % TL	69,94	80,28	79,17
Bậc phản ứng	Bậc 2	Bậc 2	Bậc 2

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 “diesel xanh” (green diesel).

Trên hình 4.9 và 4.10 là sơ đồ chuyển hoá nguyên liệu dạng sinh khối sợi thành green diesel.

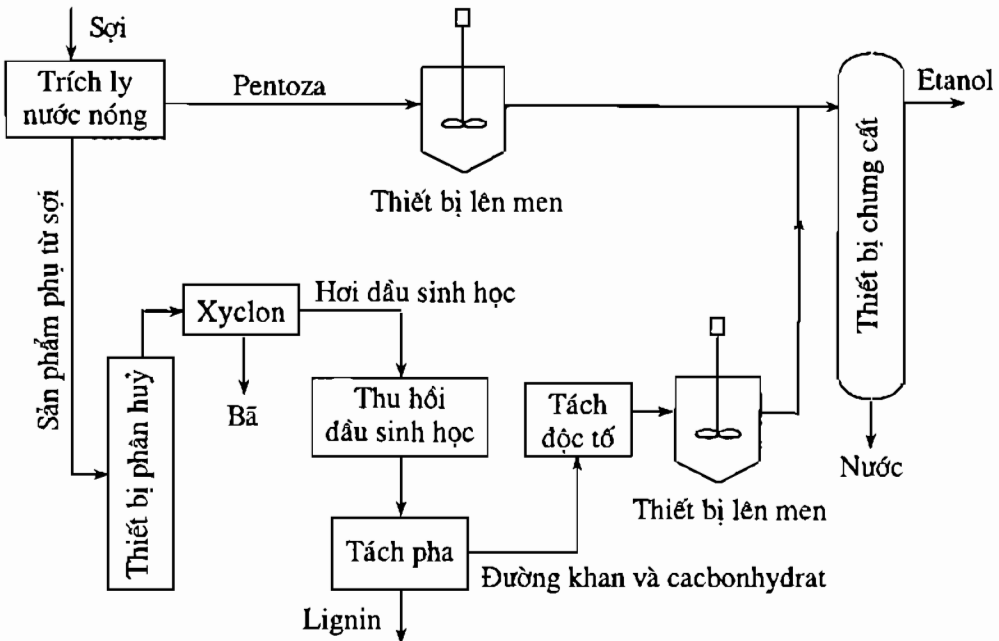


**Hình 4.9. Sơ đồ sản xuất diesel xanh từ sinh khối sợi bằng phương pháp Fisher-Tropsch.**



**Hình 4.10. Sơ đồ sản xuất diesel xanh 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 4.11. Sơ đồ sản xuất etanol bằng phương pháp lên men sợi.**

## 4.7. TỔNG HỢP BIODIEZEL TRONG MÔI TRƯỜNG SIÊU TỚI HẠN

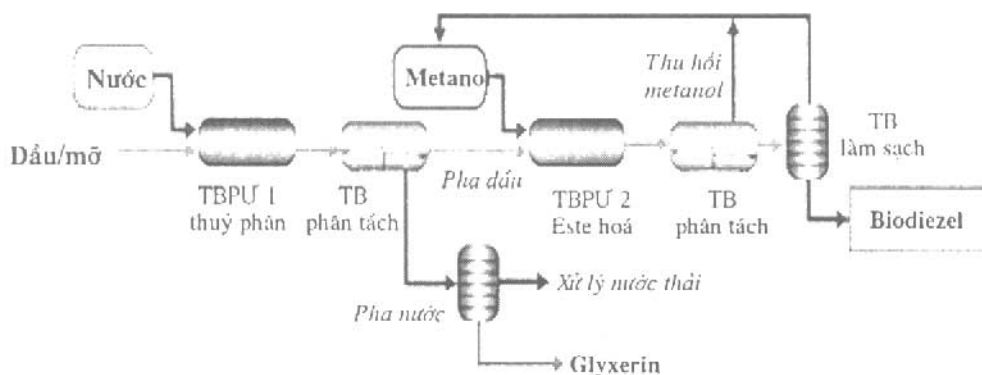
Quá trình este hóa dầu thực vật bằng cách dùng xúc tác bazơ đồng thể có ưu điểm là hiệu suất chuyển hóa cao, dễ thực hiện nhưng cũng đòi hỏi phải có hàm lượng nước và axit béo tự do thấp, quá trình xử lý sản phẩm phức tạp và đòi hỏi nhiều thời gian. Ngoài ra, glycerin thu được lẫn nhiều tạp chất.

Quá trình este hóa 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 carbonyl của triglycerit 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 metyl este. Phương pháp siêu tới hạn có ưu điểm là quá trình xử lý sản phẩm rất đơn giản và glycerin có độ tinh khiết cao hơn so với phương pháp dùng xúc tác. Nhờ đó metyl 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.

Có nhiều công nghệ sản xuất biodiesel theo phương pháp siêu tới hạn, tuy nhiên công nghệ của hãng Saka-Dadan tỏ ra là phương pháp rất tiên tiến ngày nay (hình 4.12). 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 4.12. 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.

## 4.8. SO SÁNH CHẤT LƯỢNG CỦA BIODIEZEL VÀ DIEZEL KHOÁNG

### 4.8.1. Chỉ tiêu chất lượng của biodiesel

Theo tiêu chuẩn ASTM, chỉ tiêu chất lượng của biodiesel được quy định theo bảng 4.14.

### 4.8.2. 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 4.15.



**Bảng 4.14. Các chỉ tiêu chất lượng của biodiesel gốc (B100)**

<i>TT</i>	<i>Tên chỉ tiêu</i>	<i>Mức</i>	<i>Phương pháp thử</i>
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)
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° 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	Glixerin tự do, % KL, max	0,020	ASTM D 6584
16	Glixerin 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.

**Bảng 4.15. 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	37000	43800
Hàm lượng lưu huỳnh, %	0,0 ÷ 0,0024	0,5
Điểm vẫn đục, °C	-11 ÷ 16	-
Chỉ số iot	60 ÷ 135	8,6

#### 4.8.3. 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 khoảng 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 muội, 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 hủy rất nhanh của nó (phân hủy 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, isopropyllic 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 khỏe con người và môi trường.

#### **4.8.4. 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 glycerin 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, glycerin 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.

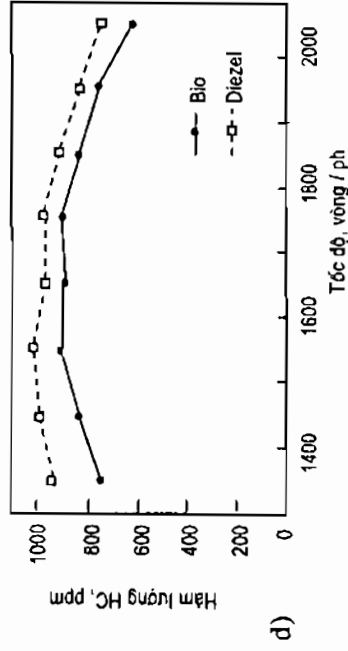
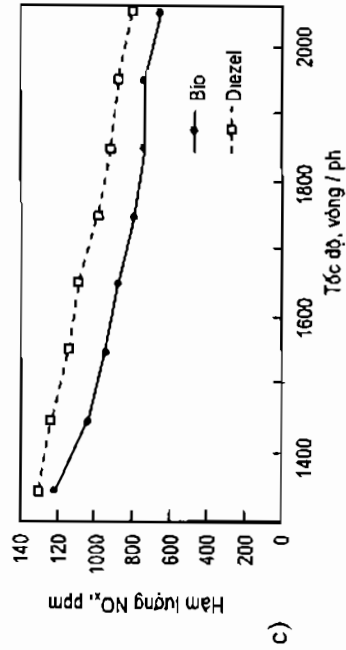
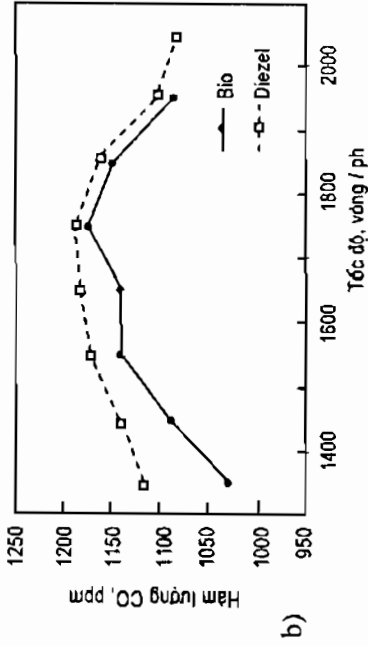
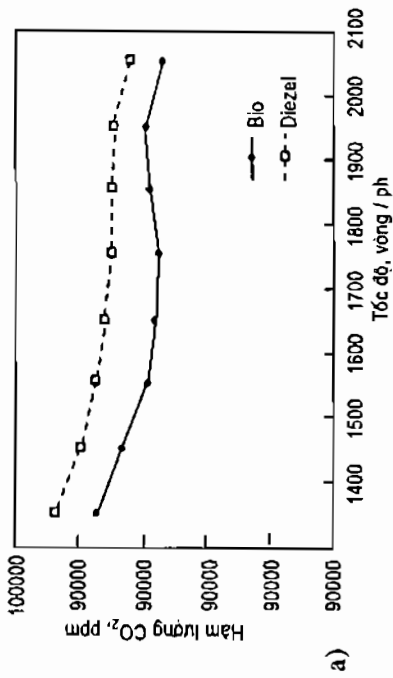
### **4.9. TỶ LỆ PHA CHẾ VÀ TÍNH CHẤT KHÓI THẢI CỦA NHIÊN LIỆU BIODIESEL**

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 B5 đã được các nhà khoa học nghiên cứu và đưa ra ở bảng 4.16.

**Bảng 4.16. Các chỉ tiêu chất lượng của B5 so với B100 và diesel khoáng**

<i>Các chỉ tiêu</i>	<i>Phương pháp phân tích</i>	<i>B5</i>	<i>B100</i>	<i>Diesel khoáng</i>
Chỉ số xetan, min (xác định)	ASTM-D 976	50,2	51,4	50
Độ nhớt động học ở 40°C, mm <sup>2</sup> /s	ASTM- D 445	3,85	3,93	3,62
Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg, max	TCVN-6701	0,44	< 0,05	0,47
Điểm đông đặc, °C, max	ASTM-D 97	-9	-10	-8
Cặn cacbon, %KL	ASTM-D 189	0,09	0,08	0,11
Hàm lượng nước và cặn cơ học, %TT	ASTM-D 2709	0,018	0,021	0,017
Ăn mòn tấm đồng ở 50°C, 3 h, max	ASTM-D 130	Loại 1	Loại 1	Loại 1
Hàm lượng tro, %KL, max	ASTM-D 482	0,006	0,005	0,0072
Nhiệt độ cất, °C, 80%TT, max	ASTM-D 86	340,0	339,9	340,0
Khối lượng riêng ở 15°C, g/cm <sup>3</sup>	ASTM-D 1298	0,847	0,853	0,845
Điểm chớp cháy cốc kín, °C, min	ASTM-D 3828	81	130	84



**Hình 4.13a, b, c, d. So sánh hàm lượng các chất trong khói thải của diesel khoáng và biodiesel (B20).**

Hàm lượng các chất trong khói thải động cơ cũng được nghiên cứu và người ta thấy rằng, khi sử dụng B5 hoặc B20, các khí thải độc hại như CO, hydrocacbon, NO<sub>x</sub> giảm đáng kể. Có thể thấy rõ điều này trong các minh họa ở hình 4.13.

Số liệu từ các hình 4.13a, b, c, d cho thấy, sử dụng B-20 dẫn đến giảm đáng kể lượng CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, hydrocacbon chưa cháy hết trong khói thải, nhưng lại hầu như không làm thay đổi công suất động cơ. Đây là tính ưu việt của nhiên liệu sinh học. Trong tương lai không xa, các nhà khoa học sẽ nghiên cứu cải tiến động cơ để có thể sử dụng được biodiesel 100%.

#### 4.10. THỰC TRẠNG CUNG CẤP NGUYÊN LIỆU DẦU MỠ THỰC VẬT Ở VIỆT NAM CHO SẢN XUẤT BIODIESEL

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 4.17).

**Bảng 4.17. Sản lượng dầu thực vật năm 2001 (Nguồn Tổng cục Thống kê)**  
Đơn vị tính: 1000 tấn

Loại dầu	Sản lượng
Dầu lạc	2,03
Dầu dừa	22,33
Dầu vừng	1,8
Dầu cám	1,8
Dầu trẩu	0,2
Dầu bông	0,74
Dầu vỏ 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 biodiesel 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 4.18).

**Bảng 4.18. Lượng cá tra và cá basa xuất khẩu năm 2000- 2001**

Tên doanh nghiệp	Tổng lượng cá năm 2000, T	Tổng lượng cá năm 2001, T
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 biodiezel từ các nguyên liệu sau đây:

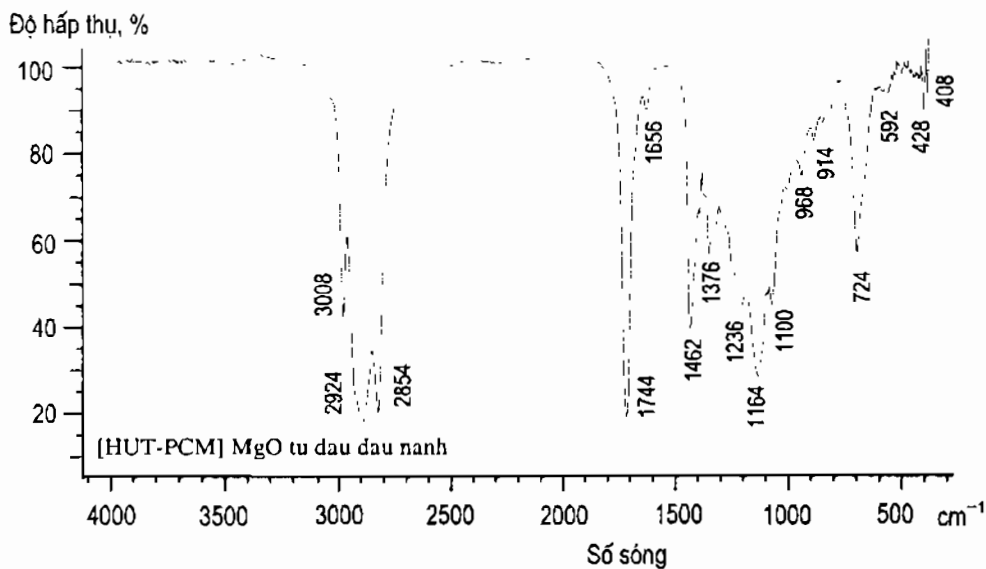
TT	Nguyên liệu	Tấn/năm
1	Dầu hạt cao su	15.000
2	Mỡ cá	60.000
3	Dầu dừa	25.000
4	Dầu ăn phế thải	73.800



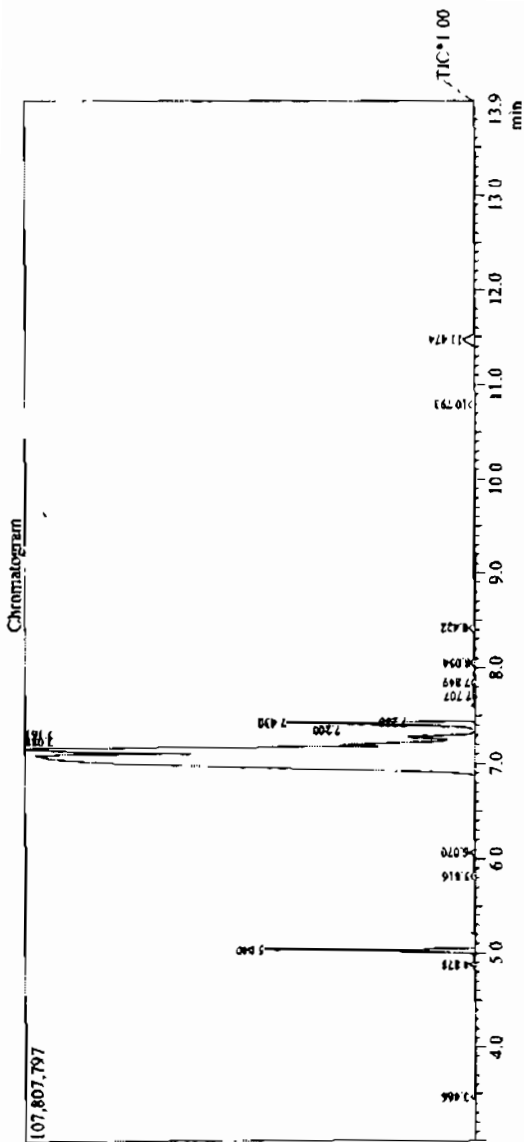
#### 4.11. XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC CỦA METYLESTE

Có thể nhận dạng cấu trúc của metyleste bằng các phương pháp hoá lý khác nhau, trong đó phương pháp phổ hồng ngoại (IR) và sắc ký khí (GC) được sử dụng phổ biến. Có thể tham khảo phổ đồ GC và IR của metyleste dầu nành trên hình 4.14 và 4.15.

Theo dữ liệu trong phổ chuẩn của metyleste thì sản phẩm thu được hoàn toàn đáp ứng về cấu trúc và thành phần của nhiên liệu biodiesel.



Hình 4.14. Phổ IR của methyl este dầu nành.



Peak#	R. Time	I. Time	F. Time	Area%	Area	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	3.466	3.400	3.950	3167074	0.20	1297767	0.35	2.44	SV	
2	4.878	4.808	4.933	3595010	0.23	1208489	0.33	7.97	V	
3	5.040	4.983	5.233	61977038	3.91	50375977	13.66	1.23	V	
4	5.816	5.733	6.008	5888172	0.37	1004166	0.27	5.86	V	
5	6.070	6.008	6.358	5002104	0.32	1268513	0.34	3.94	SV	
6	7.088	6.808	7.108	897473108	56.57	105074833	28.50	3.60	V	
7	7.161	7.183	7.183	388016183	24.46	107648655	29.20	3.26	V	
8	7.200	7.183	7.250	72258695	4.55	31960898	8.67	2.19	V	
9	7.280	7.250	7.333	35472684	2.24	16190358	4.39	1.77	V	
10	7.430	7.333	7.642	79690656	5.02	45020144	12.21	3.87	V	
11	7.707	7.642	7.733	2215349	0.14	571451	0.16	3.93	V	
12	7.849	7.792	7.908	3526454	0.22	897316	0.24	4.13	V	
13	8.054	8.008	8.117	3372185	0.21	814911	0.22	4.37	V	
14	8.422	8.500	8.500	6058338	0.38	1384347	0.38	4.81	V	
15	10.793	10.700	10.908	6451672	0.41	1338690	0.36	4.75	V	
16	11.474	11.308	11.608	12385870	0.78	2607233	0.71	4.75	V	
				1586550592	100.00	368663748	100.00			

Hình 4.15. Phổ đồ GC của methyl este dầu nành.

## NHIÊN LIỆU SINH HỌC XĂNG ETANOL

### 5.1. KHÁI QUÁT CHUNG

#### 5.1.1. Năng lượng sinh học

Ngày nay do thế giới phụ thuộc quá nhiều vào dầu mỏ, giá dầu biến động liên tục theo chiều tăng, sự cạn kiệt dần nguồn năng lượng hoá thạch và khí đốt nên việc tìm kiếm các nguồn năng lượng thay thế là việc làm có tính sống còn trong những thập kỷ tới, trong đó có năng lượng sinh học.

Năng lượng sinh học bao gồm các nguồn năng lượng được sản xuất từ nhiều loại sản phẩm nông nghiệp khác nhau như thân, cành, vỏ, quả, cây, các sản phẩm dư thừa khi chế biến nông, lâm sản, gỗ củi, phân gia súc, nước thải và bã phế thải hữu cơ công nghiệp, rác thải... Vì vậy, năng lượng sinh học là nguồn năng lượng thay thế có thể tồn tại, tái sinh và điều chỉnh theo ý muốn của con người.

Hiện có hai dạng năng lượng sinh học chủ yếu, đó là etanol sinh học và diesel sinh học. Diesel sinh học đã được nêu ở chương 4. Trong phần này, chúng ta sẽ đề cập đến etanol sinh học, một dạng năng lượng đầy hứa hẹn trong tương lai.

#### 5.1.2. Giới thiệu về etanol và các ứng dụng

Etanol còn được gọi là rượu etylic, rượu ngũ cốc hay cồn. Nó là một hợp chất hữu cơ nằm trong dãy đồng đẳng của rượu metylic, dễ cháy, không màu, là một trong các thành phần của đồ uống chứa cồn. Trong dân dã, nó thường được gọi vắn tắt là rượu. Công thức hoá học  $C_2H_5OH$ , viết tắt là  $C_2H_6O$ .

Etanol đã được con người sử dụng từ thời tiền sử (từ thời đồ đá mới) như là một thành phần gây cảm giác say. Việc chiết etanol tương đối

nguyên chất với nồng độ 96% được thực hiện vào thời kỳ Abbasid Hồi giáo (năm 721-815). Etanol tinh khiết lần đầu tiên được Johann Tobias Lowits thu hồi vào năm 1796 bằng phương pháp chưng cất qua than củi.

Antoine Lavoisier đã mô tả etanol là hợp chất của hydro, cacbon và oxy. Vào năm 1808 Nicola-Théodore de Saussure đã xác định được công thức hoá học, năm 1858 Archibald Scott Couper đã công bố công thức cấu tạo, điều này làm cho etanol trở thành một trong các hợp chất hoá học đầu tiên có sự xác định cấu trúc hoá học.

Etanol lần đầu tiên được Henry Hennel ở Anh và Sérullas ở Pháp tổng hợp nhân tạo vào năm 1826. Faraday đã tổng hợp etanol bằng phản ứng hydrat hoá etylen với xúc tác axit vào năm 1828 theo một công nghệ tương tự như công nghệ tổng hợp etanol ngày nay.

Etanol dễ dàng hoà tan vào nước theo mọi tỷ lệ, với sự giảm nhẹ tổng thể về thể tích khi hai chất này được trộn lẫn với nhau. Etanol tinh khiết hay etanol 95% là các dung môi tốt, sử dụng trong các loại nước hoa, sơn và cồn thuốc. Các tỷ lệ khác của etanol với nước cũng có thể làm dung môi. Các loại đồ uống chứa cồn có hương vị khác nhau do có các chất tạo mùi khác nhau được hoà tan trong nó trong quá trình ủ và nấu rượu. Khi etanol được sản xuất nhu là đồ uống hỗn hợp thì nó là rượu ngũ cốc tinh khiết.

Dung dịch etanol 70% chủ yếu sử dụng như là chất tẩy uế. Etanol cũng được sử dụng trong các gel vệ sinh kháng khuẩn, phổ biến nhất có nồng độ khoảng 62%. Etanol giết chết các vi sinh vật theo cơ chế biến tính protein và hoà tan lipid của chúng. Do khả năng kháng khuẩn của etanol nên các đồ uống chứa trên 18% etanol có khả năng bảo quản lâu dài (đồ uống chứa nhỏ hơn 18% etanol không ngăn chặn được vi khuẩn phát triển).

Etanol có thể sử dụng trong các sản phẩm chống đông lạnh vì điểm đóng băng thấp của nó.

Etanol có thể sử dụng làm nguyên liệu trong công nghệ hoá học, nguyên liệu cho tổng hợp hữu cơ hoá dầu.

Ngày nay, etanol được sử dụng rộng rãi để pha vào xăng tạo nhiên

liệu sinh học thân thiện với môi trường. Tại Hoa Kỳ, Iowa là bang sản xuất etanol cho nhiên liệu ô tô với sản lượng lớn nhất.



*Hình 5.1. Chiếc ô tô sử dụng nhiên liệu sinh học etanol tại New York (Mỹ).*

### 5.1.3. Tính chất của etanol

#### a. Tính chất lý học

Rượu etylic là một chất lỏng, không màu, mùi thơm dễ chịu, vị cay, nhẹ hơn nước (khối lượng riêng 0,7936 g/ml ở 15°C), sôi ở 78,39°C, hoá rắn ở -114,15°C, tan vô hạn trong nước. Sở dĩ rượu etylic tan tốt trong nước và có nhiệt độ sôi cao hơn nhiều so với este hay aldehyt có cùng số cacbon là do có sự tạo thành liên kết hydro giữa các phân tử với nhau và với nước.

Một số tính chất vật lý thể hiện trên bảng 5.1.

*Bảng 5.1. Tính chất của etanol*

TT	Tính chất	Giá trị
1	Công thức phân tử	$C_2H_5OH$ hay $C_2H_6O$
2	Phân tử gam	46,07 g/mol
3	Cảm quan	Chất lỏng trong suốt, dễ cháy
4	Tỷ trọng	0,789

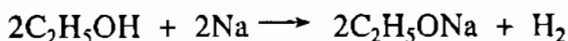
**Bảng 5.1. (tiếp theo)**

<i>TT</i>	<i>Tính chất</i>	<i>Giá trị</i>
5	Độ nhớt	1,2 cP ở 20°C
6	Độ tan trong nước	Tan hoàn toàn
7	Số UN	1170
8	Nhiệt độ sôi	78,4°C (351,6K)
9	Nhiệt độ tan	158,8 K (-114,3°C; -173,83°F)
10	Điểm tới hạn	514 K (241°C; 465,53°F) ở P = 63 bar
11	pH	7,0 (trung hoà)
12	C <sub>p</sub>	65,21 J/mol.K
13	Tác động cấp tính	Buồn nôn, gây mửa, gây trầm cảm, ngừng thở trong trường hợp nặng
14	Tác động kinh niên	Nghiện, xơ gan
15	Nhiệt độ tự cháy	425°C (797° F)
16	Mật độ giới hạn nổ	3,5 ÷ 15%

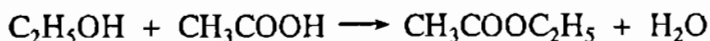
***b. Tính chất hoá học***

*\* Tính chất của một rượu đơn chức*

- Phản ứng thế với kim loại kiềm:

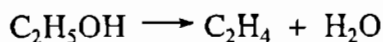


- Phản ứng este hoá:



- Phản ứng loại nước:

Tách nước tạo olefin:

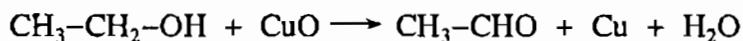


Tách nước tạo ete:



- Phản ứng oxy hoá:

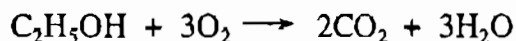
Phản ứng oxy hoá có thể xảy ra theo các mức khác nhau: Oxy hoá không hoàn toàn tạo ra aldehyt, axit hữu cơ và oxy hoá hoàn toàn tạo thành  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$ :



Có thể oxy hoá bằng oxy không khí có xúc tác sẽ tạo axit hữu cơ:



Oxy hoá hoàn toàn:



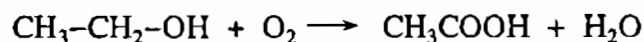
#### \* Tính chất riêng

Nếu cho hơi etanol qua xúc tác hỗn hợp, ví dụ  $\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$  ở  $380 \div 400^\circ\text{C}$  có thể xảy ra phản ứng loại nước tạo butadien



#### \* Phản ứng lên men giấm:

Oxy hoá rượu etylic có nồng độ 10% bằng oxy không khí có mặt men giấm ở khoảng  $25^\circ\text{C}$  sẽ tạo thành giấm ăn:



#### c. Các nguy hiểm của etanol

Etanol là những chất dễ cháy và dễ dàng bắt lửa nên cần thiết phải có các biện pháp bảo vệ an toàn.

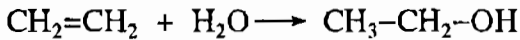
Etanol trong cơ thể con người được chuyển hoá thành axetaldehyt do enzym *alcohol dehydrogenas* phân huỷ rượu và sau đó thành axit axetic bởi enzym *axetaldehyt dehydrogenas* phân huỷ axetaldehyt. Aldehyt này là nguy cơ của bệnh xơ gan, nhiều dạng ung thư và chứng nghiện. Nếu nồng độ etanol trong máu cao (đạt  $0,3 \div 0,4\%$ ) có thể gây hôn mê, nếu đạt tới  $0,5\%$  hoặc cao hơn có thể gây tử vong.

Người ta cũng chỉ ra mối liên quan tỷ lệ thuận giữa etanol và sự phát triển của vi khuẩn gây ra viêm phổi, viêm màng não và các viêm nhiễm hệ bài tiết. Sự phát hiện này là trái ngược với sự nhầm lẫn phổ biến cho rằng uống rượu có thể giết chết nhiều loại vi khuẩn gây các bệnh truyền nhiễm.

## 5.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP ETANOL

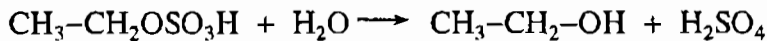
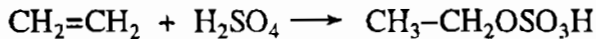
### 5.2.1. Phương pháp hydrat hoá etylen

Cho etylen hợp nước ở 300°C, áp suất 70 ÷ 80 at với chất xúc tác là axit



Chất xúc tác thường sử dụng là axit photphoric được mang trên các chất có độ xốp cao như diatomit hay than củi. Chất xúc tác này được công ty Shell sử dụng để sản xuất etanol ở mức độ công nghiệp năm 1947.

Một axit khác cũng được sử dụng phổ biến, đó là axit sunfuric. Phản ứng xảy ra theo hai giai đoạn: đầu tiên tạo etyl sunfat, sau đó chất này bị phân huỷ để tạo thành etanol và tái tạo lại axit

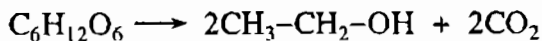


Ngoài ra, một số chất xúc tác rắn như các oxit kim loại cũng được đề cập đến trong các tài liệu.

Etanol công nghiệp không phù hợp với mục đích làm đồ uống do có chứa một số thành phần độc hại như: metanol, denatonium ( $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ ) là một chất gây đắng, gây tê. Etanol điều chế theo phương pháp công nghiệp thường có chỉ số UN bằng 1986 - 1987.

### 5.2.2. Phương pháp lên men

Etanol để sử dụng làm đồ uống chứa cồn cũng như phần lớn etanol sử dụng làm nhiên liệu được sản xuất bằng phương pháp lên men, khi một số loài men rượu nhất định (quan trọng nhất là men *Saccharomyces cerevisiae*) chuyển hoá đường trong điều kiện không có oxy (gọi là yếm khí), chúng sản xuất ra etanol và cacbon dioxit  $\text{CO}_2$ . Phản ứng tổng quát như sau:



Quá trình nuôi cấy men rượu theo các điều kiện để sản xuất rượu được gọi là ủ rượu. Men rượu có thể phát triển trong điều kiện nồng độ rượu khoảng 20%. Nồng độ rượu trong sản phẩm cuối tăng lên nhờ chưng cất. Để sản xuất etanol từ các nguyên liệu chứa tinh bột như hạt ngũ cốc

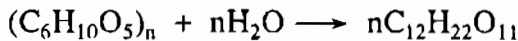


thì đầu tiên tinh bột phải chuyển thành đường, sau đó mới lên men thành rượu. Trong việc ủ men bia, theo truyền thống nó được tạo ra bằng cách cho hạt nảy mầm hay còn gọi là ủ mạch nha. Trong quá trình nảy mầm, hạt tạo ra các enzym có chức năng phá vỡ tinh bột để tạo ra đường. Để sản xuất etanol làm nhiên liệu, quá trình thủy phân này của tinh bột thành glucoza được thực hiện nhanh chóng hơn bằng cách xử lý hạt với axit sunfuric loãng.

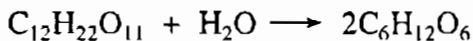
Về tiềm năng, glucozơ để lên men thành etanol có thể thu được từ xenlulôzơ. Việc thực hiện công nghệ này có thể giúp chuyển hoá một loạt các phế thải và phụ phẩm nông nghiệp chứa nhiều xenlulôzơ, chẳng hạn như lõi ngô, rơm rạ hay mùn cưa thành các nguồn năng lượng tái sinh. Hãng Iogen ở Canada đã đưa vào vận hành xí nghiệp sản xuất etanol trên cơ sở xenlulôzơ vào năm 2004.

Phản ứng thủy phân xenlulôzơ gồm các bước sau:

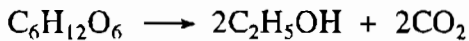
*Bước 1:* Thủy phân xenlulôzơ thành mantôzơ dưới tác dụng của men amylaza:



*Bước 2:* Thủy phân tiếp mantôzơ thành glucôzơ hoặc fructôzơ dưới tác dụng của men mantaza:



*Bước 3:* Lên men rượu có xúc tác là men zima:



Với giá dầu mỏ tương tự như các mức giá của những năm 1990 thì công nghệ hydrat hoá etylen là kinh tế một cách đáng kể hơn so với công nghệ lên men để sản xuất etanol tinh khiết. Sự tăng cao giá dầu mỏ trong thời gian gần đây cùng với sự không ổn định giá cả nông phẩm theo từng năm đã làm cho việc dự đoán giá thành sản xuất etanol của công nghệ lên men và công nghệ hoá dầu là rất khó.

Có thể tham khảo hiệu suất chuyển hoá một số nông phẩm sang cồn ở bảng 5.2.

**Bảng 5.2. Hiệu suất chuyển hoá một số nông phẩm sang cồn**

(Nguồn: Viện Di truyền Nông nghiệp)

TT	Nguyên liệu	Đầu vào, tấn	Lượng cồn tinh khiết thu được, kg
1	Nước mía	1	200
2	Bột ngô	1	210
3	Bột sắn	1	180
4	Lúa mạch	1	260
5	Khoai tây	1	180
6	Mùn cưa	1	200
7	Bã mía	1	200
8	Rơm rạ	1	200
9	Rỉ đường	1	180

### 5.2.3. Triển vọng và tình hình sản xuất, sử dụng nhiên liệu sinh học trên thế giới và Việt Nam

Do có nguồn gốc từ cây trồng nên etanol mang lại nhiều lợi ích: An toàn năng lượng, giá nhiên liệu thấp, giảm khí CO<sub>2</sub>, tái sinh nền công nghiệp, tạo thêm nhiều việc làm cho nông dân. Việc sản xuất etanol từ nguyên liệu sinh khối như: Rơm rạ, cành cây nhỏ, củi tre... đang có dấu hiệu rất khả quan, báo hiệu thời điểm đẩy mạnh việc sản xuất và sử dụng nguồn nguyên liệu vô tận đang đến.

Trên thế giới, các nước sản xuất etanol từ các nguồn nguyên liệu khác nhau. Nước sản xuất etanol sinh học nhiều bậc nhất thế giới là Brazil. Brazil sản xuất mỗi năm 14 tỷ lít cồn (tương đương với 20 vạn thùng) từ cây mía. Chương trình sản xuất này tạo việc làm cho 1 triệu người và tiết kiệm được 60 tỷ USD tiền nhập xăng dầu trong 3 thập kỷ qua. Số tiền này lớn gấp 10 lần chi cho chương trình trên và gấp 50 lần số tiền trợ cấp ban đầu. Từ năm 1985 sản lượng etanol nhiên liệu đạt bình quân 10 triệu tấn/năm, thay thế lữ kế cho 200 tấn dầu mỏ. Năm 2005 có 70% số ô tô đã sử dụng nhiên liệu sinh học. Hiện nay toàn bộ xăng chạy ô tô của Brazil đều pha 20 ÷ 25% etanol sinh học. Brazil có thể sản xuất lượng etanol thay thế 10% nhu cầu xăng dầu của thế giới trong vòng 20

năm tới với lượng xuất khẩu khoảng 200 tỷ lít, so với mức 30 tỷ lít hiện nay. Luật pháp Brazil qui định tất cả các loại xe phải sử dụng xăng pha 22% etanol và nước này đã có 20% số lượng xe chỉ sử dụng etanol 100%.

Từ nay đến 2012 Brazil dự định sẽ đưa vào hoạt động trên 70 nhà máy mới chuyên sản xuất etanol.

Trong khối EU nhiên liệu sinh học là một ưu tiên trong chính sách môi trường và giao thông. Theo ước tính của các nhà kinh tế sử dụng nhiên liệu sinh học, hàng năm có thể tiết kiệm được 120 triệu thùng dầu thô vào năm 2010.

Từ đầu năm 2004 các trạm xăng Aral và Shell ở Đức bắt đầu thực hiện chỉ thị 2003/30/EU mà theo đó từ 31-12-2005 ít nhất 2% và đến 31-12-2010 ít nhất 5,75% các nhiên liệu dùng để chuyên chở phải có nguồn gốc tái tạo.

Tại Áo, một phần chỉ thị của EU đã được thực hiện sớm hơn từ 1-11-2005 với dầu diesel phải pha 5% nguồn gốc sinh học.

EU đặt mục tiêu đến 2020 sản xuất điện năng từ các nguồn năng lượng tái sinh. EU qui định các nước thành viên phải sử dụng ít nhất 10% nhiên liệu sinh học từ nay đến 2020.

Mỹ đề ra đến 2020 sử dụng 20% nhiên liệu sinh học trong giao thông.

Indonesia đã trợ cấp khoảng 7 tỷ USD cho năng lượng. Nước này đặt mục tiêu đến năm 2010 nhiên liệu sinh học đáp ứng 10% nhu cầu cho ngành điện và giao thông. Hiện nay ở Indonesia phần lớn xe buýt và xe tải chạy bằng dầu diesel sinh học (hỗn hợp dầu cọ với nhiên liệu hoá thạch)

Tại Trung Quốc, các tỉnh Hà Nam, An Huy, Cát Lâm, Hắc Long Giang... đã sản xuất etanol từ lương thực tồn kho với sản lượng hàng năm 1,02 triệu tấn /năm. Riêng tỉnh Hắc Long Giang sản xuất etanol năng suất 5000 tấn/năm. Nước này đang nghiên cứu công nghệ sản xuất etanol từ xenlulôzơ và hiện đã có cơ sở đạt 600 tấn/năm. Theo kế hoạch, đến năm 2010 sản lượng nhiên liệu sinh học của Trung Quốc khoảng 6 triệu tấn.

Đến năm 2020 là 19 triệu tấn trong đó etanol là 10 triệu tấn, biodiesel là 9 triệu tấn.

Malaysia hiện có 3 nhà máy sản xuất nhiên liệu sinh học với công suất 276.000 tấn/năm. Chính phủ nước này đặt mục tiêu sản xuất 1 triệu tấn dầu diesel sinh học xuất khẩu vào năm 2007 - 2008. Hiện nay Malaysia đã trồng được 10.000 cây jatropha để chiết xuất lấy dầu diesel.

Thái Lan đã xây dựng chương trình phát triển năng lượng thay thế các nguồn nhiên liệu hoá thạch.

Tại Nhật bản, năm 2001 đã sử dụng tế bào *Rhizopus oryzae* cố định để sản xuất diesel sinh học với tỷ lệ chuyển hoá đạt 80 % và tương lai có thể đạt trên 95%, giá thành của phương pháp này giảm hơn so với phương pháp hoá học từ 15 - 20%.

Pháp sử dụng dầu hạt cải và dầu của cây jatropha để sản xuất nhiên liệu sinh học biodiesel.

Tại Việt Nam, vừa qua Bộ Công nghiệp đã xây dựng Đề án phát triển nhiên liệu sinh học (NLSH) đến 2015, tầm nhìn đến 2020 và được Thủ tướng chính phủ phê duyệt đề án này vào ngày 20-11-2007. Theo đề án, trong giai đoạn 2006 - 2010, Việt Nam sẽ tiếp cận công nghệ sản xuất nhiên liệu sinh học, xây dựng mạng lưới thí điểm phân phối nhiên liệu sinh học tại một số tỉnh thành, qui hoạch vùng trồng cây nguyên liệu cho năng suất cao, đào tạo cán bộ chuyên sâu về kỹ thuật. Giai đoạn 2011 - 2015 sẽ phát triển mạnh sản xuất và sử dụng nhiên liệu sinh học thay thế một phần nhiên liệu truyền thống. Mở rộng qui mô sản xuất và mạng lưới phân phối phục vụ giao thông và các ngành sản xuất công nghiệp khác. Đến năm 2020 công nghệ sản xuất nhiên liệu sinh học ở Việt Nam sẽ đạt trình độ tiên tiến trên thế giới với sản lượng khoảng 5 tỷ lít xăng E10 và 500 triệu lít dầu diesel B10 trong 1 năm. Từ tháng 8-2007, một hệ thống sản xuất nhiên liệu sinh học từ dầu ăn phế thải với công suất 2 tấn/ngày đã triển khai tại Công ty Phú Xương T.P. Hồ Chí Minh. Việt Nam có nguồn nguyên liệu dồi dào đó là mỡ cá tra và cá basa, dầu hạt cao su, dầu dừa... để sản xuất biodiesel. Sắp tới một dây chuyền công nghệ năng suất

cao sẽ hình thành tại tỉnh Long An để sản xuất và pha chế nhiên liệu B5 đạt tiêu chuẩn để chạy động cơ diesel.

Cũng theo Đề án trên, từ nay đến năm 2015, ngân sách nhà nước sẽ chi khoảng 260 tỷ VNĐ để nghiên cứu, mua công nghệ, máy móc thiết bị, sản xuất thử NLSH. Đề án đặt mục tiêu qui hoạch vùng nguyên liệu để sản xuất NLSH như cồn, dầu mỡ động thực vật. Đến năm 2010 NLSH sẽ thay thế 0,4% xăng dầu. Đến năm 2015 sẽ thay thế 1% năng lượng xăng dầu tiêu thụ.

#### **5.2.4. Các loài cây nông, lâm nghiệp cung cấp nguyên liệu sản xuất nhiên liệu sinh học**

Các loại cây sau đây đang được sử dụng để cung cấp nguyên liệu sản xuất nhiên liệu sinh học:

- Mỹ sử dụng ngô để sản xuất etanol.

- Ấn Độ dùng cây cọ dầu và jatropha để sản xuất diesel sinh học. Ủy ban phát triển nhiên liệu sinh học của Ấn độ đề nghị trồng cọ dầu trên diện tích 11,2 triệu ha đất thoái hoá, đất bỏ hoang và các loại đất khác.

- Brazil sản xuất cồn từ mía. Để phát triển trồng cây mía, nước này khuyến khích giảm thuế sản xuất và tiêu thụ etanol.

- Các nước EU sử dụng đậu tương, hạt cải dầu (*brassica napus*) và dầu mỡ phế thải từ động vật, thực vật để sản xuất nhiên liệu sinh học.

- Thụy Điển sản xuất etanol từ xenlulôzơ

- Indonesia sản xuất nhiên liệu sinh học từ cây cọc đậu (*jatropha curcas* L), cây cọ dầu (*elaeis guineensis*). Cây jatropha có ưu điểm là có thể trồng được trên vùng đất khô cằn, kinh phí lập một đồn điền jatropha chỉ bằng 1/10 kinh phí lập một đồn điền cọ dầu. Mặt khác, cọ dầu phải trồng tới 4 năm mới thu hoạch được, trong khi đó cây jatropha chỉ mất 1 năm. Với các lý do trên, hiện nay trên thế giới có xu hướng phát triển trồng cây jatropha.

- Malaysia sản xuất nhiên liệu diesel từ cây jatropha

- Trung Quốc đang triển khai sản xuất etanol sinh học từ cây jatropha, cây hoàng liên mộc (*pistacia chinensis bunge*), cây vãn quan

(*xanthoceras sorbifolia bunge*). Hiện nay nước này đã có 9 tỉnh có trạm xăng etanol và trồng được 40.000 cây jatropa.

- Thái Lan trồng cây sắn để sản xuất etanol. Đến quý 1/2008 có khoảng 2 triệu cây sắn để phục vụ các nhà máy.

- Việt Nam sản xuất nhiên liệu sinh học từ dầu mỡ phế thải, mỡ cá tra và cá basa, dầu dừa và dầu hạt cao su.

### **5.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP LÀM KHAN ETANOL**

Thông thường, etanol sản xuất ra có nồng độ 96% là phổ biến nhất, vì đối với hỗn hợp etanol-nước, điểm sôi cực đại (azeotrope) ở nồng độ 96% etanol và 4% nước. Không thể tạo ra etanol tinh khiết hơn 96%. Để tạo ra etanol có nồng độ hơn 99%, phải tiến hành các biện pháp loại nước, hay còn gọi là làm khan.

#### **5.3.1. Làm khan bằng chất hút nước**

Có thể dùng các chất hút nước như: Clorua canxi khan, vôi... Tuy nhiên biện pháp này ít hiệu quả.

#### **5.3.2. Chung cất phân đoạn**

Đó là phương pháp cho thêm một cấu tử vào hỗn hợp để phá vỡ điểm sôi. Cấu tử thêm thường là benzen và hỗn hợp lại được chưng cất phân đoạn một lần nữa. Benzen tạo ra điểm sôi hỗn hợp cấp ba với nước và etanol nhằm loại bỏ etanol ra khỏi nước và điểm sôi hỗn hợp cấp hai với etanol loại bỏ phần lớn benzen. Etanol tạo ra không chứa nước. Tuy nhiên, một lượng rất nhỏ benzen vẫn còn lại gây độc hại. Nếu sử dụng etanol này pha xăng thì không có vấn đề gì, nhưng nếu sử dụng cho thực phẩm thì không phù hợp. nên phương pháp này ít được sử dụng.

#### **5.3.3. Sử dụng rây phân tử**

Rây phân tử là vật liệu có lỗ xốp, sử dụng để hấp phụ chọn lọc nước từ dung dịch 96% etanol. Có thể sử dụng zeolit dạng viên hoặc bột yếm mạch. Tuy nhiên zeolit có giá trị hơn do khả năng hấp phụ chọn lọc cao, lại tái sinh được. Số lần sử dụng zeolit không hạn chế do có thể tái tạo bằng cách làm khô với luồng khí CO<sub>2</sub> nóng. Etanol tinh khiết sản xuất

theo phương pháp này đương nhiên không chứa benzen. Etanol tinh khiết thu được có thể được sử dụng để làm mạnh thêm các loại rượu vang (tăng độ rượu).

Các chất zeolit dùng để hấp thụ nước trong etanol có thể chế tạo từ caolan, là nguồn khoáng sét vô tận ở nước ta. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã thành công trong việc tổng hợp zeolit A, P, KF dùng để khử nước trong cồn, nâng độ cồn lên đến trên 99,5%.

#### **5.3.4. Sử dụng phụ gia**

Hiện nay có một xu hướng là có thể sử dụng etanol nồng độ thấp (chỉ cần trên 92%), nhưng có phụ gia. Phụ gia có vai trò xúc tiến cho sự hoà tan giữa xăng và etanol tốt hơn. Mặt khác, phụ gia ngăn ngừa sự tách pha (tách nước) và ngăn ngừa sự thâm nhập của hơi nước khí quyển vào xăng trong quá trình bảo quản và sử dụng. Phụ gia có tác dụng tốt thường là các loại rượu có phân tử lớn hơn như: rượu isopropylic, isobutyric... Cũng có thể gọi các phụ gia này là các dung môi trung chuyển.

Tuy nhiên, trong điều kiện nóng ẩm như nước ta, cồn pha xăng phải đạt nồng độ xấp xỉ 100% mới đảm bảo yêu cầu. Chính vì vậy, sự chưa ổn định công nghệ và chi phí cao của các phương pháp làm khan cồn đã ảnh hưởng đến giá của xăng etanol.

### **5.4. CÁC CHỈ TIÊU CHẤT LƯỢNG CỦA XĂNG ETANOL**

#### **5.4.1. Chỉ tiêu chất lượng etanol dùng để pha vào xăng**

Để dùng làm nhiên liệu pha vào xăng, etanol cần đạt được các chỉ tiêu nhất định. Trong bảng 5.3 đưa ra mức qui định chất lượng của etanol.

Các chỉ tiêu của etanol biến tính được xác định theo các phương pháp ASTM 1613, ASTM D 5501, ASTM E 1064... hoặc một loạt các tiêu chuẩn TCVN.

#### **5.4.2. Chỉ tiêu chất lượng của xăng etanol**

Sau khi tổng hợp được etanol theo tiêu chuẩn qui định, có thể pha trộn với xăng dầu mỏ để tạo xăng sinh học. Với nồng độ etanol nhỏ hơn hoặc bằng 10% thì không phải thay đổi cơ cấu động cơ. Nhưng nếu nồng

độ etanol lớn hơn 10% thì phải thiết kế lại động cơ đốt trong sử dụng nhiên liệu này.

Để pha chế etanol vào xăng, phải tuân thủ các tiêu chuẩn đã được chuẩn hoá như ASTM của Mỹ hoặc hệ thống tiêu chuẩn của Châu Âu. Về cơ bản, etanol sử dụng pha vào xăng phải đạt các chỉ tiêu kỹ thuật như trong bảng 5.3. Nhìn bề ngoài, sản phẩm phải trong và sáng, không có các chất lơ lửng. Những vi phạm các tiêu chuẩn này sẽ gây nên nhiều tác hại cho động cơ.

**Bảng 5.3. Các chỉ tiêu chất lượng của etanol liên quan đến sức khoẻ và an toàn môi trường**

<i>TT</i>	<i>Tên chỉ tiêu</i>	<i>Mức qui định</i>
1	Etanol, % thể tích	>92,1
2	Metanol, % thể tích	<0,5
3	Nhựa tan trong dung môi, mg/100 ml	<5,0
4	Hàm lượng các chất làm biến tính, % thể tích	1,96 ÷ 4,76
5	Hàm lượng nước, % thể tích	<1
6	Độ axit (axit axetic), % khối lượng	<0,007
7	Hàm lượng các clorit vô cơ, ppm	<40
8	Hàm lượng đồng, mg/kg	<0,1
9	Độ pH	6,5 ÷ 9
10	Hàm lượng lưu huỳnh, ppm	<30

Theo các nhà khoa học, về mặt nhiệt lượng thì 1,5 lít etanol có thể thay thế cho 1 lít xăng. Nếu pha 10 ÷ 15% etanol vào xăng thì công suất, hiệu suất và độ mài mòn động cơ hầu như không thay đổi.

Cồn là hợp chất hữu cơ như dầu mỏ, nên có khả năng cháy tốt. Vì vậy, về nguyên tắc, cồn khan 99,5% hoàn toàn có thể sử dụng làm nhiên liệu cho ô tô, xe máy. Tuy nhiên do đặc tính phân cực của cồn nên có thể gây ra ăn mòn kim loại, làm hỏng các chi tiết cao su, nhựa có trong động



cơ. Ở các nước tiên tiến trên thế giới, như Brazil, Mỹ..., để sử dụng nhiên liệu có độ cồn cao, như nhiên liệu E 85 (hỗn hợp pha 85% etanol và 15% xăng từ dầu mỏ) thì động cơ phải được sản xuất riêng như mẫu xe Saab 9-5 hoặc Ford Focus ở Châu Âu



*Hình 5.2. Minh họa sử dụng xăng E 85 ở Mỹ.*

Tại Hoa kỳ, từ năm 2005 đã đưa vào sử dụng nhiên liệu E 85 với số lượng lớn và động cơ chế tạo riêng cho loại nhiên liệu này. Các tính chất vật lý của nhiên liệu E 85 được mô tả trong bảng 5.4 và 5.5

*Bảng 5.4. Các tính chất vật lý của nhiên liệu E 85*

<i>TT</i>	<i>Các thông số</i>	<i>Đặc tính</i>
1	Mật độ hơi	Hơi etanol cũng tương tự như hơi xăng, chúng nặng hơn không khí nên có xu hướng lắng đọng ở vùng thấp. Hơi etanol phát tán nhanh hơn hơi xăng
2	Độ hoà tan vào nước	Etanol tan tốt trong nước, nhưng để lâu có thể tách pha từ nước
3	Năng lượng	Nhiệt lượng toả ra của etanol ít hơn so với xăng. Nếu so sánh về mật nhiệt năng thì 1 gallon E 85 tương đương với 0,72 gallon xăng

**Bảng 5.4. (tiếp theo)**

<i>TT</i>	<i>Các thông số</i>	<i>Đặc tính</i>
4	Đặc tính ngọn lửa	Ngọn lửa của etanol không sáng bằng ngọn lửa khi đốt cháy xăng
5	Trọng lượng	Etanol và hỗn hợp xăng etanol nặng hơn xăng
6	Tính dẫn điện	Etanol và hỗn hợp xăng etanol dẫn điện, trong khi đó xăng không dẫn điện
7	Tỷ lệ không khí cần	E 85 cần nhiều nhiên liệu so với không khí so với xăng, vì vậy, E 85 không sử dụng đối với xe cộ loại thường
8	Độ độc	Xăng etanol ít độc hơn xăng metanol. Các hợp chất gây ung thư không có trong etanol tinh khiết. Nhưng vì xăng được sử dụng dưới dạng pha trộn nên E 85 có thể có chứa các chất gây ung thư.
9	Tính dễ bốc cháy	Ở nhiệt độ thấp, hơi đậm đặc của E 85 trong bể chứa có thể rơi vào vùng bất cháy. Nhiệt độ cháy phụ thuộc vào mật độ hơi của E 85

Trong bảng 5.5 đưa ra so sánh về các tính chất của các loại nhiên liệu khác nhau

**Bảng 5.5. So sánh các tính chất của nhiên liệu khác nhau**

<i>TT</i>	<i>Đặc tính</i>	<i>Metanol</i>	<i>Etanol</i>	<i>Xăng RON 87</i>	<i>Xăng E 85</i>
1	Công thức hoá học	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>4</sub> đến C <sub>12</sub> nhánh	*
2	Thành phần phân tử (% TL)	38C, 12H, 50 O	52C, 13H, 35 O	85 ÷ 88C, 12 ÷ 15H	57C, 13H, 30 O
3	Trị số octan (R+M)/2	100	98 ÷ 100	86 ÷ 94	105
4	Nhiệt trị thấp Btu/LB	8,570	11,500	18,000 ÷ 19.000	12,500
5	Tương đương galon	1,8	1,5	1	1,4

**Bảng 5.5. (tiếp theo)**

TT	Đặc tính	Metanol	Etanol	Xăng RON 87	Xăng E 85
6	So sánh với xăng về hệ số sử dụng	55%	70%	-	72%
7	Tỷ lệ về mặt kích thước bể chứa	1,8 lần lớn hơn	1,5 lần lớn hơn	1	1,4 lần lớn hơn
8	Áp suất hơi (psi)	4,6	2,3	8,15	6,12
9	Điểm bốc cháy				
	- Nhiên liệu trong không khí (%) - Nhiệt độ (°F)	7 ÷ 36 800	3 ÷ 19 850	1 ÷ 8 495	* *
10	Tỷ trọng	0,796	0,794	0,72 ÷ 0,78	0,78
11	Khởi động nguội	Kém	Kém	Tốt	Tốt
12	Công suất xe cộ	4% công suất cần tăng lên	5% công suất cần tăng lên	Tiêu chuẩn	3 ÷ 5% công suất cần tăng lên
13	Tỷ lệ không khí/nhiên liệu (tỷ lệ trọng lượng)	6,45	9	14,7	10

Hiệp hội ô tô Mỹ đưa ra tiêu chuẩn về xăng etanol cho động cơ đốt trong cần tia lửa điện (bảng 5.6)

**Bảng 5.6. Tiêu chuẩn ASTM cho xăng etanol đối với động cơ đốt trong cần tia lửa điện**

TT	Đặc tính	Xếp hạng			Phương pháp thử
1	Xếp hạng tính bay hơi theo ASTM	1	2	3	N/A
2	Etanol + rượu cao hơn (min, %)	79	74	70	ASTM D5501

**Bảng 5.6. (tiếp theo)**

<i>TT</i>	<i>Đặc tính</i>	<i>Xếp hạng</i>			<i>Phương pháp thử</i>
3	Hydrocacbon (bao gồm denaturant)	17 ÷ 21	17 ÷ 26	17 ÷ 30	ASTM D4815
4	Áp suất hơi ở 37,8°C				ASTM D4953
	kPa	38 ÷ 59	48 ÷ 65	66 ÷ 83	D5190
	Psi	5,5 ÷ 8,5	7,0 ÷ 9,5	9,5 ÷ 12,0	D5191
5	Photpho (max, mg/l)	0,3	0,3	0,4	ASTM D3231
6	Sunfua (max, mg/kg)	210	260	300	ASTM D3120 D1266
7	Metanol (max, % TT)	-	0,5	N/A	
8	Các rượu béo cao, C <sub>3</sub> ÷ C <sub>8</sub> (max, % TT)	-	0,5	-	N/A
9	Nước (max, % KL)	-	1,0	-	ASTM E203
10	Độ axit như axit axetic (max, mg/kg)	-	50	-	ASTM D1613
11	Clorit vô cơ (max, mg/kg)	-	1	-	ASTM D512 D7988
12	Nhựa không rửa được bằng dung môi (max, mg/100 ml)	-	20	-	ASTM D381
13	Nhựa rửa được bằng dung môi (max, mg/100 ml)	-	5,0	-	ASTM D381
14	Đồng (max, mg/100 ml)	-	0,07	-	ASTM D1688

Sự pha trộn E 85 được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D 5798 hay ASTM D 4806. Xăng để pha nhiên liệu E 85 phải không chứa chì. Có thể pha trộn thêm một số phụ gia, chẳng hạn như MTBE, ETBE hoặc este của dãy béo, nhưng nhất thiết không được có phụ gia tẩy rửa có tính kiềm trong nhiên liệu này.

Nhiên liệu E 85 là nhiên liệu rất thân thiện với môi trường. Có thể coi như đây là nhiên liệu tái tạo. Ngay cả khí thải của chúng cũng giúp ích cho việc tổng hợp ra chính etanol ban đầu. Có thể tóm tắt như sau : Cây cối hấp thụ khí CO<sub>2</sub> khí thải của động cơ chạy xăng etanol trong quá trình quang hợp để phát triển, đến khi thu hoạch, chúng cung cấp nguyên liệu cho nhà máy để lên men tạo etanol, pha 85% etanol vào xăng tạo E 85 làm nhiên liệu cho xe ô tô; khí thải của xe ô tô lại có CO<sub>2</sub> sử dụng cho quang hợp; và cứ như thế, tạo thành một chu tuần hoàn trình kín mang lại lợi ích cho con người.

Trên thực tế, nước ta chưa sản xuất được cồn khan trên qui mô công nghiệp và việc áp dụng pha etanol vào xăng cũng chỉ dừng ở qui mô phòng thí nghiệm. Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng xăng pha cồn như hỗn hợp này rất háo nước, trong khi đó Việt Nam lại là nước có độ ẩm cao, các bể chứa thường chôn sâu dưới đất nên dễ hấp thụ hơi nước, làm cho xăng sẽ bị lẫn một lượng nước nhất định. Trong quá trình tồn chứa, nước sẽ tách thành pha riêng gây ăn mòn đáy bồn bể và làm giảm chất lượng của xăng. Chính vì lý do đó mà cần phải có các nghiên cứu cơ bản về vấn đề chống tách pha trong xăng etanol.

Một yếu tố nữa cũng cần tính đến đó là giá cả etanol tại Việt Nam. Tại Hoa Kỳ, 1 lít cồn có giá chỉ 12 cent (khoảng 1.800 VND), nhưng ở nước ta 1 lít cồn công nghiệp có giá 4000 ÷ 6000 đồng, còn cồn thực phẩm lại có giá đến 8.000 đồng, cộng thêm chi phí khác nữa thì xăng pha cồn sẽ cao hơn nhiều so với xăng thường. Do vậy cũng cần nghiên cứu mở rộng sản xuất trên khía cạnh vùng nguyên liệu để giảm giá thành chế tạo ra etanol.

### **5.4.3. Các ưu điểm khi dùng xăng etanol**

Etanol là nhiên liệu được đánh giá là sạch hơn nhiều so với xăng có nguồn gốc dầu mỏ:

- Đây là nhiên liệu có nguồn gốc từ cây cỏ nên có thể phục hồi được;
- Vì có nguồn gốc sinh học nên quá trình sản xuất và sử dụng (đốt cháy) nhiên liệu này không làm tăng hiệu ứng nhà kính, không thải ra các khí thải độc hại cho môi trường;
- Bản thân xăng etanol là xăng có trị số octan cao và không phải dùng đến các chất phụ gia độc hại để tăng chỉ tiêu này;
- Xăng etanol có thể được sử dụng tương thích trong các động cơ thiết kế cũ mà không cần phải sửa đổi thiết kế động cơ;
- Xăng etanol có khả năng phân huỷ sinh học nên không gây độc hại cho môi trường.
- Chính hàm lượng oxy cao trong xăng etanol đã giảm được lượng CO đáng kể từ 25 - 30%, giảm NO tới 20% theo nghiên cứu của Viện US EPA của Mỹ.

## **5.5. TỒN CHỨA, BẢO QUẢN VÀ PHÂN PHỐI XĂNG ETANOL**

### **5.5.1. Kiểm tra chất lượng của xăng etanol**

Khi tồn chứa xăng etanol trong bồn bể chứa, phải thường xuyên lấy mẫu để kiểm tra chất lượng. Quá trình kiểm tra được thực hiện trong các phòng thí nghiệm. Có thể kiểm tra định kỳ, ít nhất 1 - 2 tháng một lần hoặc kiểm tra đột xuất nếu có dấu hiệu của sự thay đổi chất lượng. Một số chỉ tiêu thường phải xác định là:

- Tính dẫn điện
- Thành phần nhiên liệu
- Thành phần hydrocacbon
- Áp suất hơi bão hoà

### **5.5.2. Các phương pháp làm sạch bồn bể chứa xăng etanol**

Để tồn chứa xăng etanol, nhất là E85 cần phải có bồn bể chứa sạch. Trong quá trình bảo quản, các hạt bụi và ẩm kết hợp với nhau liên tục tạo

cặn. Vì etanol dễ hòa tan vào nước nên khi đưa xăng này vào bể chứa, nó sẽ hoà tan vào cặn và làm bẩn nhiên liệu, do vậy làm sạch bồn chứa là cách đơn giản để tránh các sự cố. Có nhiều phương pháp làm sạch cặn ở dưới bể. Mỗi phương pháp đều phải được chứng nhận của các cơ sở chuyên về làm sạch bồn chứa sản phẩm dầu mỏ.

#### ***a. Làm sạch quang***

Hệ thống này sử dụng một camera dạng sợi và dụng cụ điều khiển với thiết bị tách, có thể kiểm tra liên tục và làm sạch đáy bồn chứa. Phương pháp này có thể tách nước, cặn, vi khuẩn, bụi bẩn khi đang bơm nhiên liệu.

#### ***b. Làm sạch bằng dung môi hoá học***

Sử dụng dung môi để tách lớp gỉ đóng cặn và các mảnh vụn. Sau đó, chất lỏng và mảnh vụn được bơm đưa ra khỏi bể chứa và phân huỷ.

#### ***c. Làm sạch khuấy lọc***

Thiết bị khuấy được đặt thấp trong bồn chứa. Nhiên liệu và các mảnh vụn được khuấy và tuần hoàn. Một hệ thống lọc sẽ tách các mảnh vụn ở dạng huyền phù.

### **5.5.3. Bể chứa, đường ống**

#### ***a. Bể chứa ngầm***

Có thể sử dụng loại bể chứa có vỏ hai lớp làm bằng thép có hàm lượng cacbon thấp. Bể chứa này phải có khả năng chống ăn mòn để đáp ứng các yêu cầu của etanol. Các loại bể chứa chế tạo bằng cách hàn thường được sử dụng nhiều hơn. Không sử dụng loại bể mạ.

#### ***b. Bể chứa lộ thiên***

Một vài nhà máy sản xuất bể chứa lộ thiên cho E 85. Về cơ bản, bể chứa lộ thiên thường nhỏ hơn bể chứa ngầm và có dung tích vào khoảng 1000-2000 galon. Bể chứa loại này có thể làm bằng thép không gỉ hoặc bông thủy tinh.

### **5.5.4. Bảo quản và phân phối xăng etanol**

Hầu hết các bồn chứa ngầm bằng kim loại đặt dưới mặt đất mà đáp ứng tiêu chuẩn 12-1998 của Cục bảo vệ Môi trường Mỹ (US EPA) cũng

có thể làm bồn chứa để bảo quản E 85 nhưng phải xem xét và kiểm tra chất lượng.

Thiết bị phân phối xăng etanol thường có đường ống dẫn làm bằng thép không gỉ hoặc hợp kim. Nên sử dụng bơm cánh quạt và tránh sử dụng kim loại mềm như kẽm, chì, nhôm làm cánh khuấy. Cánh khuấy bằng thép hoặc polime kỹ thuật với độ bền hoá học cao sẽ tạo cho kết quả tốt. Nếu sử dụng nguyên liệu làm thiết bị phân phối không phù hợp sẽ dẫn tới kết quả công tơ mét đo không chính xác và làm bẩn nhiên liệu.

Các gioăng, đệm của cột bơm xăng E 85 phải được làm bằng loại cao su đặc biệt để có khả năng chống trương nở. Bất kể vật liệu nào tương hợp với 100% etanol thì sẽ an toàn khi sử dụng với E 85. Phải có lưới lọc tạp chất trước khi cung cấp nhiên liệu vào động cơ.

Bồn chứa nhiên liệu xăng etanol phải được dán nhãn; chẳng hạn ở Mỹ, nhiên liệu E 85 có biểu tượng một hình lục lăng bằng đồng, có chữ "E 85" màu đen ở giữa.



## **NHIÊN LIỆU SINH KHỐI BIOMASS**

### **6.1. VAI TRÒ CỦA NHIÊN LIỆU SINH KHỐI**

Tại chương 4 và chương 5 chúng ta đã đề cập đến nhiên liệu sinh học và tầm quan trọng của nó trong việc thay thế nhiên liệu khoáng và bảo vệ môi trường. Tuy nhiên, chúng cũng gặp phải những khó khăn trong việc cạnh tranh với nguyên liệu cho ngành lương thực, thực phẩm. Loại nhiên liệu này chỉ thực sự phát huy tác dụng tốt khi sử dụng nguồn dầu cây công nghiệp (các loại dầu không ăn được) hoặc có những chính sách thật hợp lý để phát triển nông nghiệp, trồng thêm các loại cây lấy dầu với sản lượng lớn tại các vùng đất dư thừa để vừa đáp ứng nhu cầu về lương thực vừa có thêm nguyên liệu để sản xuất nhiên liệu sinh học.

Nhiên liệu sinh khối (NLSK) không có những nhược điểm trên. Đây là loại nhiên liệu cổ xưa nhất, tốt nhất, đảm bảo mọi chỉ tiêu về năng lượng, không ảnh hưởng đến an ninh lương thực và đáp ứng tốt về môi trường.

Nhiên liệu sinh khối là vật liệu hữu cơ, chứa chủ yếu 3 thành phần là: Lignin 15 ÷ 25%; xenlulôzơ: 38 ÷ 50%; hemixenlulôzơ: 23-32%; chúng có nhiều dạng như gỗ, sản phẩm phụ của lâm nghiệp như mùn cưa vỏ bào, chất thải nông nghiệp như rơm rạ, trấu, bã mía, rác sinh hoạt, phân động vật v.v...

Hiện nay, trên qui mô toàn cầu, NLSK là nguồn năng lượng lớn thứ tư, chiếm tới 14 ÷ 15% tổng năng lượng tiêu thụ. Ở các nước phát triển, sinh khối thường là nguồn năng lượng lớn nhất, đóng góp khoảng 35% tổng số năng lượng. Từ sinh khối, có thể sản xuất ra nhiên liệu khí cũng như nhiên liệu lỏng làm chất đốt hay nhiên liệu cho động cơ.

Nhiên liệu lỏng từ sinh khối được tổng hợp thông qua một qui trình gọi là nhiệt phân trong điều kiện thiếu oxy. Sau nhiệt phân thu được chất

lông gọi là dầu nhiệt phân, có thể sử dụng để sản xuất điện năng (gọi là điện sinh học). Một hệ thống điện sinh học đang được thương mại hoá ở Mỹ với 350 nhà máy điện sinh học, sản xuất trên 7.500 MW điện mỗi năm, đủ cung cấp cho hàng triệu hộ gia đình và tạo 60000 việc làm. Dự kiến năng suất điện sinh học ở Mỹ vào năm 2010 là 13.000 MW.

Ở Ấn Độ, NLSK chiếm 30% tổng nhiên liệu được sử dụng, là nguồn nhiên liệu quan trọng nhất được sử dụng ở trên 90% hộ gia đình nông thôn và chừng 15% hộ gia đình đô thị. Ở Anh, dự kiến tới năm 2050 NLSK có thể cung cấp 10 ÷ 15% tổng năng lượng sử dụng.

Tại Việt nam, nguồn sinh khối chủ yếu là trấu, bã mía, gỗ, phân động vật, rác sinh học, đô thị và phụ phẩm nông nghiệp. Chính phủ ta đang đàm phán với Anh và Mỹ để ký kết hợp đồng trị giá 106 triệu USD để xây dựng nhà máy sinh khối tại thành phố Hồ Chí Minh. Dự án này sẽ xử lý 1.500 ÷ 3.000 tấn rác mỗi ngày, sản xuất 15 MW điện và 480.000 tấn phân NPK/năm. Ngoài ra, ở nước ta cũng có rất nhiều các công trình nhỏ lẻ tại vùng nông thôn sản xuất khí đốt dân dụng từ phân động vật (hầm biogas), giải quyết được khá nhiều vấn đề về năng lượng cho nông dân.

Ngoài tác dụng làm nhiên liệu, NLSK còn có thể giải quyết được tình trạng thay đổi khí hậu, giảm hiệu ứng nhà kính: Khi sinh vật sinh trưởng, chúng hấp thụ khí thải CO<sub>2</sub> trong môi trường thông qua quá trình quang hợp, như vậy sẽ tiêu thụ bớt một lượng khí này giúp phát thải khí nhà kính.

NLSK còn giải quyết vấn đề môi trường: biến chất thải, phế phẩm của ngành nông nghiệp, lâm nghiệp thành nhiệt và năng lượng. Như vậy vừa tận dụng được phế thải lại không phải xử lý môi trường. Người ta gọi ngành công nghiệp NLSK là công nghiệp không chất thải và là nguồn nhiên liệu thiết thực cho ngày nay và cho tương lai.

## 6.2. TIỀM NĂNG NHIÊN LIỆU SINH KHỐI

Nguồn NLSK rất phong phú và đa dạng, do vậy công nghệ sản xuất NLSK cũng đa dạng. Các vật liệu sinh khối bao gồm gỗ, cành cây nhỏ, bã mía, rơm rạ, trấu, lá cây, phân động vật, phế thải nông, lâm nghiệp... Có thể tham khảo các số liệu trong bảng 6.1, bảng 6.2.

**Bảng 6.1. Nguồn sinh khối gỗ năng lượng**

<i>TT</i>	<i>Nguồn cung cấp</i>	<i>Tiềm năng, triệu tấn</i>	<i>Qui dầu tương đương, triệu tấn</i>
1	Rừng tự nhiên	6,842	2,390
2	Rừng trồng	3,718	1,300
3	Đất không rừng	3,850	1,350
4	Cây trồng phân tán	6,050	2,120
5	Cây công nghiệp và ăn quả	2,400	0,840
6	Phế liệu gỗ	1,649	0,580
	<b>Tổng</b>	<b>25,090</b>	<b>8,780</b>

**Bảng 6.2. Tiềm năng sinh khối phụ phẩm nông nghiệp**

<i>TT</i>	<i>Nguồn cung cấp</i>	<i>Tiềm năng, triệu tấn</i>	<i>Qui dầu tương đương, triệu tấn</i>	<i>Tỷ lệ, %</i>
1	Rơm rạ	32,52	7,30	60,4
2	Trấu	6,50	2,16	17,9
3	Bã mía	4,45	0,82	6,8
4	Các loại khác	9,00	1,80	14,9
	<b>Tổng</b>	<b>53,43</b>	<b>12,08</b>	<b>100,0</b>

Từ các bảng trên ta thấy, tiềm năng của NLSK là rất lớn. Theo báo cáo của Hội Công nghiệp sinh khối Châu Âu, NLSK có thể đảm bảo tới 15% nhu cầu năng lượng của các nước công nghiệp vào năm 2020. Hiện tại nguồn này mới chỉ đạt 1% nhu cầu. Sinh khối có thể cung cấp năng lượng cho 100 triệu hộ gia đình tương đương với công suất có thể thay thế 400 nhà máy điện truyền thống lớn. Lợi thế của nhiên liệu sinh khối là có thể dự trữ và sử dụng khi cần ; chúng luôn có tính ổn định và là nguồn năng lượng có thể tái tạo.

Giá thành của NLSK luôn rẻ hơn các loại hình nhiên liệu khác, ví dụ: sử dụng 2 ÷ 4 kg chất thải sinh khối tương đương 1 kg than, trong khi đó

giá của 1 kg chất thải sinh khối chỉ bằng 5 ÷ 10% giá 1 kg than. Nếu sản xuất điện năng từ sinh khối thì giá thành điện cũng giảm từ 10 ÷ 30% so với nguồn nguyên liệu hoá thạch. Ở nước ta, nếu tận dụng triệt để nguồn NLSK từ rơm rạ, bã mía thì ước tính cũng đã sản xuất được khoảng 605.000.000 kW điện trong một năm.

### **6.3. TỔNG HỢP NHIÊN LIỆU SINH KHỐI**

#### **6.3.1. Các phương pháp tổng hợp nhiên liệu sinh khối**

Có nhiều phương pháp để tổng hợp NLSK, mỗi phương pháp có đặc điểm và hiệu quả khác nhau. Trong tài liệu này, ta chỉ xét đến các phương pháp chính, đó là phương pháp nhiệt phân, phương pháp lên men, phương pháp chuyển hoá bằng hơi nước.

##### **6.3.1.1. Tổng hợp NLSK bằng phương pháp nhiệt phân**

Nhiệt phân là phương pháp phân huỷ hoá học vật liệu hữu cơ trong điều kiện không có oxy. Tuy nhiên, trong thực tế, không thể đạt được điều kiện không oxy hoàn toàn, nên trong sản phẩm nhiệt phân luôn chứa một phần nhỏ sản phẩm oxy hoá. Nhiệt phân là phương pháp phổ biến hiện nay để nhận NLSK. Trên thế giới, có rất nhiều các nhà máy lớn sử dụng công nghệ nhiệt phân, như ở Đức, nhà máy có công suất 100.000 tấn/năm; ở Mỹ, nhà máy nhiệt phân lớn nhất là Encoal năng suất chế biến 1000 tấn/ngày; tại Phần Lan, nhà máy nhiệt phân cho công suất 8400 kg dầu nhiệt phân/ngày từ nguyên liệu là dăm gỗ. Hơn thế nữa, các nước vẫn đang tiếp tục nghiên cứu để cải tiến công nghệ nhiệt phân nhằm thu nhiều hơn sản phẩm khí và sản phẩm lỏng bio-oil.

Nhìn chung, sản phẩm của quá trình nhiệt phân bao gồm: khí (gas), lỏng (pyrolysis oil) và rắn (than charcoal). Bằng cách thay đổi các điều kiện nhiệt phân, có thể thay đổi cơ cấu sản phẩm phục vụ cho mục đích của con người. Hiện nay, tồn tại ba công nghệ nhiệt phân chính, đó là: cốc hoá chậm (carbonation), chuyển hoá chậm (conventional) và chuyển hoá rất nhanh (flash). Có thể tham khảo cơ cấu sản phẩm nhiệt phân qua bảng 6.3.

**Bảng 6.3. Cơ cấu sản phẩm nhiệt phân**

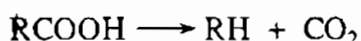
Kỹ thuật nhiệt phân	Tốc độ gia nhiệt	Thời gian lưu	Nhiệt độ, °C	Sản phẩm chính
Carbonation	Rất chậm	Vài ngày	400	Than
Conventional	Chậm	5 ÷ 30 phút	600	Dầu nhiệt phân, khí, than
Flash	Rất nhanh	1 ÷ 5 giây	650	Dầu nhiệt phân

Có thể chia nhiệt phân thành hai quá trình: nhiệt phân sơ cấp và nhiệt phân thứ cấp.

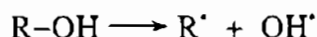
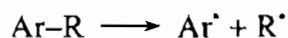
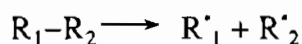
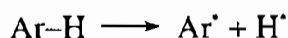
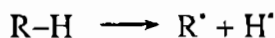
*a. Nhiệt phân sơ cấp*

Như đã nói ở trên, thành phần chính của sinh khối xenlulôzơ là xenlulôzơ (40 ÷ 80%), hemixenlulôzơ (15 ÷ 30%), lignin (10 ÷ 25%). Đây là các chất cao phân tử được cấu thành từ các phân tử đường và có thể được bẻ gãy thành các phân tử đường đơn lẻ. Quá trình nhiệt phân sơ cấp là quá trình xảy ra trong pha rắn; bản chất là phản ứng depolime hoá. Cơ chế của quá trình này là cơ chế gốc tự do.

Ở nhiệt độ lớn hơn 300°C, một số chất chứa các liên kết cacboxyl yếu bị phân huỷ (gọi là phản ứng decacboxyl hoá):

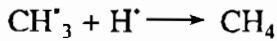
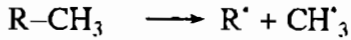


Sự hình thành các gốc tự do như sau:

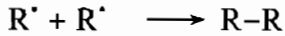


Các gốc tự do sinh ra sẽ kết hợp với các gốc hydro trong suốt quá trình nhiệt phân sơ cấp tạo thành chất gọi là metaplast. Ở nhiệt độ cao, các metaplast có phân tử lượng thấp sẽ bay hơi và ngưng tụ tạo chất lỏng chính là dầu nhiệt phân. Đồng thời trong pha rắn, các metaplast có khối lượng phân tử lớn sẽ hình thành nên than. Theo cơ chế trên cũng hình

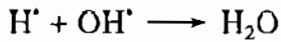
thành các sản phẩm khí CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> chiếm đa phần trong sản phẩm khí, được tạo ra như sau:



Và sau đó có thể:



Nước được sinh ra do phản ứng



Bằng cách như thế, hydrocacbon sinh ra sẽ có số cacbon khác nhau, nằm trong khoảng các nhiên liệu lỏng và khí. Một lượng lớn nước được tạo thành, vì vậy trong nhiên liệu do sinh khối luôn lẫn một lượng nước nhất định.

#### *b. Nhiệt phân thứ cấp*

Quá trình nhiệt phân thứ cấp là quá trình xảy ra trong pha khí. Các hợp chất dễ bay hơi sẽ bị phân huỷ nhiệt và hình thành nên các metaplast nhỏ hơn nữa, và dẫn đến tạo ra nhiều khí CO, H<sub>2</sub>; điều này làm cho sản phẩm lỏng, tức dầu nhiệt phân giảm. Điều kiện nhiệt độ cao, thời gian phản ứng dài... sẽ thúc đẩy quá trình này.

#### *c. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình nhiệt phân*

##### *\* Ảnh hưởng của nhiệt độ*

Nhiệt độ tác động đáng kể đến thành phần sản phẩm nhiệt phân. Ở nhiệt độ cao, xu hướng tạo ra các sản phẩm khí nhiều hơn; có thể cho rằng tại nhiệt độ đó, xảy ra quá trình cracking mạnh hơn tạo sản phẩm có phân tử lượng nhỏ. Ngược lại, ở nhiệt độ thấp tạo thành sản phẩm lỏng và than nhiều hơn (xem bảng 6.4).

Từ bảng 6.4 cho thấy, khi nhiệt độ tăng, lượng khí H<sub>2</sub> tăng đáng kể, còn các khí có khả năng toả nhiệt cao khác (CO, CH<sub>4</sub>) hầu như không đổi

##### *\* Ảnh hưởng của nguyên liệu*

Khi nguyên liệu đầu vào của quá trình nhiệt phân thay đổi thì cơ cấu phân trăm của các loại sản phẩm sẽ thay đổi. Có thể thấy điều này qua các số liệu của bảng 6.5.

**Bảng 6.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến thành phần sản phẩm trong quá trình nhiệt phân chất thải rắn**

TT	Sản phẩm, % KL	Nhiệt độ, °C		
		500	650	900
1	Khí	23	19	27
	H <sub>2</sub>	5,56	16,6	32,5
	CO	33,5	30,5	35,3
	CO <sub>2</sub>	44,8	31,8	18,3
	CH <sub>4</sub>	12,4	13,9	10,5
2	Lỏng	16	47	10
3	Than	23	11	50

**Bảng 6.5. Thành phần sản phẩm nhiệt phân phụ thuộc nguyên liệu**

TT	Nguyên liệu	Sản phẩm, %		
		Khí	Lỏng	Than
1	Vỏ bào	23	19	27
2	Giấy	16	47	10
3	Chất thải rắn đô thị	23	11	50
4	Phân	20	18	28

**\* Ảnh hưởng của tốc độ gia nhiệt**

Khi gia nhiệt nhanh sẽ thu được thành phần khí nhiều hơn so với gia nhiệt chậm. Có thể giải thích rằng, khi gia nhiệt chậm, sự di chuyển của những chất dễ bay hơi từ các lớp hoặc các phần của biomass chậm; điều này làm cho phản ứng sơ cấp xảy ra yếu, dẫn đến sản phẩm khí tạo thành ít. Ngược lại, khi gia nhiệt nhanh, sự di chuyển này sẽ nhanh hơn, xúc tiến cho phản ứng thứ cấp, tức cracking xảy ra nhiều hơn, lượng khí tạo ra sẽ nhiều hơn.

**d. Nhiệt phân nhanh**

Nhiệt phân nhanh là công nghệ nhiệt phân tiên tiến nhất ngày nay. Thời gian lưu trong thiết bị của nguyên liệu chỉ khoảng vài giây. Trong

quá trình này, biomas được chuyển hoá nhanh chóng để sinh ra sản phẩm hơi (sau khi ngưng tụ sẽ thu được sản phẩm lỏng), hơi nước, than. Tuy nhiên sản phẩm lỏng là chủ yếu (có thể đạt tới 75% so với nguyên liệu đầu). Các điều kiện để tiến hành nhiệt phân nhanh như sau:

- Nhiệt độ phản ứng  $400 \div 450^{\circ}\text{C}$ .

- Thời gian lưu của nguyên liệu trong thiết bị phản ứng ít hơn hoặc bằng 2 giây.

- Nguyên liệu phải có kích thước nhỏ, tốt hơn cả là dạng mịn có kích thước khoảng 2 mm.

- Làm lạnh tốt.

Công nghệ nhiệt phân nhanh có thể sử dụng các loại nguyên liệu sinh khối khác nhau như: gỗ, chất thải từ rừng, rác thải, phân động vật...

#### *e. Các loại thiết bị trong công nghệ nhiệt phân*

Trên thế giới sử dụng chủ yếu các loại thiết bị sau:

- \* Thiết bị phản ứng tầng cố định: Với thiết bị này, sản phẩm nhiệt phân bao gồm khí, hắc ín và than, trong đó than chiếm đa số: chẳng hạn, nếu sử dụng nguyên liệu là dăm gỗ, than chiếm khoảng 30% khối lượng.

- \* Thiết bị phản ứng tầng sôi: Phản ứng xảy ra trong tầng sôi với thể tích lớn. Có thể dùng tầng sôi tuần hoàn. Sản phẩm của quá trình chủ yếu là khí, dầu nhiệt phân, còn phần lỏng sệt như hắc ín và than thu được rất ít. Với nguyên liệu là gỗ thì dầu nhiệt phân có thể đạt tới 60%.

- \* Thiết bị phản ứng nung chân không: Đây là loại phản ứng phức tạp, được nghiên cứu ở trường Đại học Laval – Quebec – Canada. Thiết bị này dùng để nhiệt phân gỗ to và cứng. Nhiệt độ trong lò phản ứng ở trên đỉnh khoảng  $200^{\circ}\text{C}$ , ở dưới gần đáy khoảng  $400^{\circ}\text{C}$ . Dùng bơm chân không để giữ cho áp suất phản ứng ở giá trị 1 kPa.

- \* Thiết bị phản ứng xoáy dòng: Thiết bị này được tạo bởi Viện nghiên cứu Năng lượng mặt trời USA. Các phân tử biomas được đưa vào bởi dòng nitơ vận tốc lên đến 400 m/s và đi vào thiết bị theo phương tiếp tuyến, chúng được lưu trong thiết bị bởi tác động của lực ly tâm. Phản ứng diễn ra ở  $625^{\circ}\text{C}$ . Với thiết bị này, khối lượng dầu thu được đạt 80% KL so với lượng gỗ khô đưa vào.



### **6.3.1.2. Sản xuất năng lượng sinh khối bằng phương pháp lên men**

Bản chất của phương pháp là phân huỷ các chất hữu cơ trong môi trường thiếu không khí; điển hình là trong các hầm biogas, hay còn gọi là hầm ủ. Khi cho các chất hữu cơ (rác thải, phân động vật...) vào hầm ủ, các chất này sẽ bị phân huỷ dưới tác dụng của vi khuẩn yếm khí (lên men) tạo ra các sản phẩm khác nhau, trong đó chủ yếu hỗn hợp khí, mà  $\text{CH}_4$  chiếm đa số.

Có các loại hầm ủ sau:

#### **\* Hầm ủ vận hành theo mẻ**

Hầm ủ được nạp đầy nguyên liệu trong một lần, cho thêm chất môi và đậy kín. Quá trình sinh khí sẽ diễn ra trong một thời gian dài cho tới khi lượng khí sinh ra giảm mạnh đến một mức độ nào đó. Sau đó toàn bộ chất thải được lấy ra, để lại 10 ÷ 20% làm môi. Nguyên liệu mới lại được nạp đầy và quá trình cứ tiếp tục như vậy. Phương pháp vận hành này có nhược điểm là lượng khí sinh ra không ổn định: Lúc mới nạp thì cao và giảm mạnh trong giai đoạn cuối.

#### **\* Hầm ủ vận hành bán liên tục**

Nguyên liệu được nạp vào hầm ủ 1 hoặc 2 lần/ngày và cùng một lượng chất thải của hầm ủ sẽ được lấy ra tại các thời điểm đó. Phương pháp này thích hợp khi có một lượng chất thải thường xuyên. Ưu điểm của phương pháp là cho một lượng khí sản phẩm ổn định, tổng thể tích gas thu được cao.

#### **\* Hầm ủ vận hành liên tục**

Nguyên liệu nạp vào và chất thải lấy ra một cách liên tục. Lượng nguyên liệu giữ ổn định bằng cách cho chảy tràn vào hầm ủ hoặc dùng bơm định lượng. Phương pháp này thích hợp đối với nguyên liệu là chất thải có hàm lượng chất rắn thấp. Ưu điểm của hầm loại này là cho lượng sản phẩm khí ổn định thường xuyên để phục vụ cho một loại hình sử dụng nào đó. Tuy nhiên sau một thời gian ngắn (khoảng 30 ngày) thì lượng khí phát ra mới ổn định.

Như vậy, phương pháp lên men chủ yếu để thu các sản phẩm khí,

thông thường là biogas phục vụ cho mục đích khí đốt trong các gia đình, nhất là các gia đình vùng nông thôn. Nguyên liệu cho các hầm ủ thường là phân động vật, rác thải, phế thải.

### **6.3.1.3. Quá trình khí hoá sinh khối**

Khí hoá là quá trình trong đó các vật liệu chứa cacbon rắn hoặc lỏng như than, dầu, sinh khối phản ứng với oxy không khí hoặc hơi nước để tạo ra một sản phẩm khí gọi là khí tổng hợp hay là loại sản phẩm khí, trong đó có chứa CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> và nitơ với các tỷ lệ thành phần khác nhau. Sự khác biệt cơ bản giữa khí tổng hợp và sản phẩm khí là khí này được sử dụng để tạo ra các khí tổng hợp có chứa nồng độ nitơ cao hơn và nồng độ các khí CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> thấp hơn so với khí tổng hợp. Các sản phẩm khí thường để đốt cháy để tạo ra điện hoặc nhiệt. Quá trình khí hoá là một công nghệ cũ và được sử dụng các năm giữa thập kỷ 40 và nó được sử dụng để cung cấp năng lượng cho hàng triệu các phương tiện giao thông tại Châu Âu. Quá trình sinh khối cũng gần tương tự với quá trình khí hoá than với một vài điểm khác biệt: Khí hoá sinh khối diễn ra ở nhiệt độ thấp hơn so với khí hoá than bởi vì các biomass nó hoạt động hơn so với than.

Đặc điểm hoá học của quá trình khí hoá đó là một tổ hợp phức tạp các phản ứng trong pha rắn, lỏng hoặc khí diễn ra trong quá trình sinh khối bao gồm: Nhiệt phân, oxy hoá từng phần và khí hoá hơi nước. Bảng 6.6 đưa ra một vài ví dụ của các phản ứng khí hoá.

### **6.3.2. Làm sạch nhiên liệu sinh khối**

Một dạng NLSK phổ biến và hiệu quả đó là biogas (khí sinh học KSH). Thành phần chính của KSH là CH<sub>4</sub> và CO<sub>2</sub>, tuy nhiên trong KSH chứa một lượng đáng kể H<sub>2</sub>S (khoảng 10.000 ppm). Thậm chí sau khi qua các thiết bị xử lý vẫn còn khoảng 200 ÷ 400 ppm. Khí này rất độc hại cho con người và môi trường khi đốt cháy, có thể tạo nên hỗn hợp nổ với không khí. Bản thân nó là chất gây ăn mòn trực tiếp các chi tiết của động cơ. Do vậy vấn đề làm sạch KSH là tách CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S là một quá trình cần thiết và quan trọng.

**Bảng 6.6. Thành phần của sản phẩm khí hoá xenlulôzơ**

<i>Phân loại khí hoá</i>	<i>Phản ứng</i>
Nhiệt phân (Pyrolysis)	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 5CO + 5H_2 + C$ $C_6H_{10}O_5 \rightarrow 5CO + CH_4 + 3H_2$ $C_6H_{10}O_5 \rightarrow 3O + CO_2 + 2CH_4 + H_2$
Oxy hoá một phần (Partial oxidation)	$C_6H_{10}O_5 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 6CO + 5H_2$ $C_6H_{10}O_5 + O_2 \rightarrow 5CO + CO_2 + 5H_2$ $C_6H_{10}O_5 + 2O_2 \rightarrow 3CO + 3CO_2 + 5H_2$
Khí hoá hơi nước (Steam gasification)	$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 6CO + 6H_2$ $C_6H_{10}O_5 + 3H_2O \rightarrow 4CO + 2CO_2 + 8H_2$ $C_6H_{10}O_5 + 7H_2O \rightarrow 6CO_2 + 12H_2$
Sự chuyển đổi khí lỏng (Water – Gas shift)	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
Metan hoá (Methanation)	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$

### 6.3.2.1. Làm sạch CO<sub>2</sub>

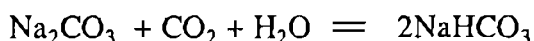
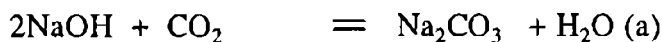
\* Sử dụng nước lạnh dưới áp suất cao

Sục biogas qua nước lạnh dưới áp suất cao, một lượng lớn khí này sẽ hoà tan trong nước. Đây là phương pháp đơn giản nhất để loại CO<sub>2</sub>. Có thể tham khảo khả năng hoà tan của CO<sub>2</sub> trong nước tại các nhiệt độ khác nhau qua các số liệu trong bảng 6.7.

Từ bảng 6.7 cho thấy, nhiệt độ càng thấp, áp suất càng cao thì khả năng hoà tan trong nước của CO<sub>2</sub> càng lớn. Do vậy, sử dụng điều kiện này để tách loại CO<sub>2</sub>.

\* Sử dụng dung dịch kiềm

Có thể dùng NaOH hoặc Ca(OH)<sub>2</sub> để hấp thu, các phương trình phản ứng xảy ra như sau:





1 kg vôi nung hoà tan trong 1 m<sup>3</sup> nước đủ để loại 300 lít CO<sub>2</sub>. Hàm lượng CO<sub>2</sub> có thể giảm xuống còn khoảng 8 ÷ 8,5 % TT.

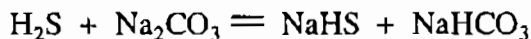
**Bảng 6.7. Khả năng hoà tan của CO<sub>2</sub> trong nước  
(kg CO<sub>2</sub> trong 100 kg H<sub>2</sub>O)**

Áp suất		Nhiệt độ, °C				
atm	kg/cm <sup>2</sup>	0	10	20	30	40
1	1,03	0,4	0,25	0,15	0,10	0,10
10	10,3	3,15	2,15	1,30	0,90	0,75
50	51,7	7,70	6,95	6,00	4,80	3,90
100	103	8,00	7,20	6,66	6,00	5,40
200	207	—	7,95	7,20	6,55	6,05

### 6.3.2.2. Làm sạch H<sub>2</sub>S

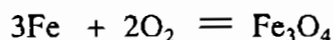
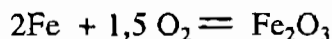
#### a. Dùng Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tạo ra ở phương trình (a) có thể dùng để loại H<sub>2</sub>S trong biogas qua phản ứng sau:

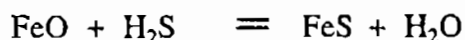
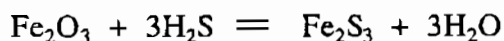


#### B. Dùng Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

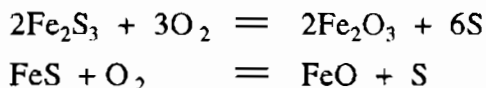
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được tạo ra bằng phản ứng oxy hoá phối sắt. Tuy nhiên, khi oxy hoá, có thể tạo ra hỗn hợp oxit sắt:



Tất cả các dạng trên đều có hoạt tính làm tác nhân khử H<sub>2</sub>S:



Sau khi sử dụng, hỗn hợp xúc tác sắt được tái sinh bằng cách nung trong dòng oxy sẽ hoàn nguyên lại trạng thái ban đầu. Các phản ứng tái sinh diễn ra như sau:



Có thể tái sinh xúc tác sắt được 4 ÷ 5 lần.

Thiết bị tách  $\text{H}_2\text{S}$  chứa oxit sắt dưới dạng phoi sắt (được tạo ra bằng cách oxy hoá phoi sắt để tạo một lớp oxit). Khả năng tách  $\text{H}_2\text{S}$  của thiết bị giảm dần theo thời gian. Thông thường thì sau 30 ngày sử dụng hiệu suất tách  $\text{H}_2\text{S}$  vẫn đạt 98%, còn hàm lượng  $\text{H}_2\text{S}$  có thể giảm xuống còn 0,3 % TT.

## 6.4. SẢN PHẨM VÀ TÍNH CHẤT HOÁ HỌC CỦA NHIÊN LIỆU SINH KHỐI

### 6.4.1. Khái quát chung

Nhiệt phân là phương pháp chính để sản xuất nhiên liệu sinh khối. Trong quá trình nhiệt phân, sẽ tạo ra ba dạng sản phẩm: Sản phẩm khí, sản phẩm lỏng (gọi là dầu sinh học) và sản phẩm rắn (chính là cốc hoặc than). Thời gian phản ứng, tốc độ tăng nhiệt độ và nhiệt độ chính là những thông số quyết định thành phần của sản phẩm nhiệt phân.

Có thể tham khảo thành phần, điều kiện tạo thành các sản phẩm này ở bảng 6.8.

Các số liệu trong bảng 6.8 cho thấy, nếu nhiệt phân với tốc độ tăng nhiệt độ nhanh, thời gian phản ứng ngắn và nhiệt độ vừa phải thì sản phẩm nhiệt phân thu được sẽ chủ yếu là sản phẩm lỏng. Trong khi nếu nhiệt phân ở điều kiện nhiệt độ thấp, thời gian dài sẽ cho sản phẩm chính là than. Còn nếu tiến hành nhiệt phân ở nhiệt độ cao thì sản phẩm thu được chủ yếu là sản phẩm khí.

Quá trình nhiệt phân chậm gỗ (thời gian lưu 24 giờ) là công nghệ phổ biến để sản xuất than, và một số sản phẩm lỏng khác như axit axetic, metanol, etanol, axeton.

**Bảng 6.8. Các điều kiện phản ứng và thành phần sản phẩm nhiệt phân**

<i>Quá trình</i>	<i>Thời gian phản ứng</i>	<i>Nhiệt độ, °C</i>	<i>Tốc độ tăng nhiệt độ nhiệt phân</i>	<i>Sản phẩm chính</i>
Cacbon hoá	giờ - ngày	300 - 500	Rất chậm	Than
Cacbon hoá áp suất	15 phút - 2 giờ	450	Trung bình	Than
Nhiệt phân chậm	giờ	400 - 600	Chậm	Than, lỏng, khí
Nhiệt phân chậm	5 - 30 phút	700 - 900	Trung bình	Than, khí
Nhiệt phân nhanh	0,1 - 2 giây	400 - 650	Nhanh	Lỏng
Nhiệt phân nhanh	< 1 giây	650 - 900	Nhanh	Lỏng, khí
Nhiệt phân nhanh	< 1 giây	1000 - 3000	Rất nhanh	Khí
Nhiệt phân chân không	2 - 30 giây	350 - 450	Trung bình	Lỏng
Hydro phân áp suất	< 10 giây	< 500	Nhanh	Lỏng

## **6.4.2. Dầu sinh học (bio-oil)**

### **6.4.2.1. Đặc tính chung**

Sản phẩm lỏng trong quá trình nhiệt phân hay quá trình hoá lỏng nhiên liệu sinh khối được gọi là dầu sinh học (bio-oil), hay có thể gọi là dầu nhiệt phân. Có thể sử dụng rất nhiều loại nguyên liệu - nhiên liệu sinh khối để sản xuất dầu sinh học như gỗ, các sản phẩm phụ nông nghiệp, cành hay rễ cây, các sản phẩm phụ lâm nghiệp.

Thành phần của dầu sinh học này rất phức tạp, có đến trên 400 loại hợp chất khác nhau bao gồm: các hydrocacbon, các hợp chất thơm, các

sản phẩm oxy hoá như hydroxyxeton, hydroxyaldehyt, sugar, axit cacboxylic, phenolic... trong đó hợp chất phenolic được xem như là oligome có khối lượng phân tử 900 - 2500 đvC. Một lượng nước đáng kể (15 - 35%) và một ít than rắn nằm lơ lửng trong dầu. Hàm lượng oxy chiếm khoảng 45%, nó có mặt trong hầu hết trong số hơn 300 hợp chất được xác định từ bio-oil. Dầu có màu nâu sẫm với mùi khét đặc trưng.

Hàm lượng oxy lớn là điểm khác biệt giữa bio-oil và nhiên liệu dầu khoáng (chứa hydrocacbon). Bio-oil có nhiệt năng thấp hơn so với hydrocacbon, nhưng vì có nhiều oxy nên xúc tiến cho quá trình cháy triệt để hơn, sinh ra ít khí thải độc hại hơn. Hàm lượng nước trong bio-oil ảnh hưởng đến nhiệt độ ngọn lửa và nhiệt năng của nhiên liệu, làm giảm các giá trị này.

Độ nhớt của dầu sinh học dao động trong khoảng rất rộng, từ 35 - 1000 cP ở 40°C. Độ nhớt phụ thuộc vào nguyên liệu và điều kiện quá trình. Khi nhiệt độ tăng, độ nhớt của bio-oil sẽ giảm nhanh hơn so với dầu có nguồn gốc từ dầu mỏ. Cũng có thể làm giảm độ nhớt của dầu bằng cách pha thêm những dung môi phân cực như metanol, axeton. Trong bio-oil còn chứa những chất axit hữu cơ, chủ yếu là axit axetic và axit formic, vì vậy dầu bio-oil thường có pH trong khoảng 2 - 3.

Dầu sinh học thường ứng dụng để làm nhiên liệu cho động cơ tuốc-bin, nhiên liệu cho các phương tiện giao thông, làm nhiên liệu đốt lò, sản xuất điện năng, sản xuất hoá chất... Một số tính chất của dầu sinh học nhiệt phân từ gỗ được đưa ra ở bảng 6.9.

#### ***6.4.2.2. Các phản ứng hoá học xảy ra trong quá trình nhiệt phân nhiên liệu sinh khối***

Quá trình nhiệt phân nhiên liệu sinh khối là một tập hợp phong phú của các phản ứng hoá học khác nhau như các phản ứng thủy phân, khử nước, isome hoá, phản ứng khử hydro, thơm hoá, cốc hoá... để tạo ra các loại sản phẩm khác nhau.

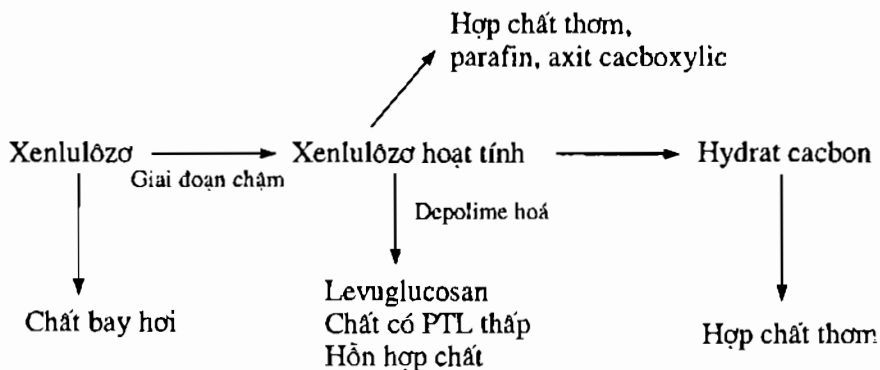
Milne và cộng sự đã tổng kết lại thành phần của dầu sinh học trên hình 6.1. Hơn 400 hợp chất hữu cơ được tìm thấy trong dầu sinh học, bao gồm các chất loại axit, este, rượu, phenol, aldehyt, xeton, benzen, đường, xenlulôzơ, lignin, hemixenlulôzơ...

**Bảng 6.9. Một số đặc tính điển hình của dầu sinh học nhiệt phân gỗ**

Các đặc tính	Dầu sinh học	Dầu nhiên liệu nặng
pH	2,5	-
Thành phần nguyên tố, %TL:		
Cacbon	54 - 58	85
Hydro	5,5 - 7,0	11
Oxy	35 - 40	1,0
Nitơ	0 - 0,2	0,3
Tro	0 - 0,2	0,1
Nhiệt cháy cao, MJ/kg	16 - 19	40
Độ nhớt ( 50°C), cP	40 - 100	180
Cặn rắn, % TL	0,2 - 1,0	1
Cặn cặn, % TL	Dưới 50	1

Các chất vô cơ dạng vết trong biomass ban đầu như K, Li, Ca... cũng đóng một vai trò nhất định trong độ chọn lọc của sản phẩm dầu sinh học; còn mức độ polime hoá và tinh thể hoá của xenlulôzơ (là thành phần chính của sinh khối) ảnh hưởng đến thành phần dầu sinh học.

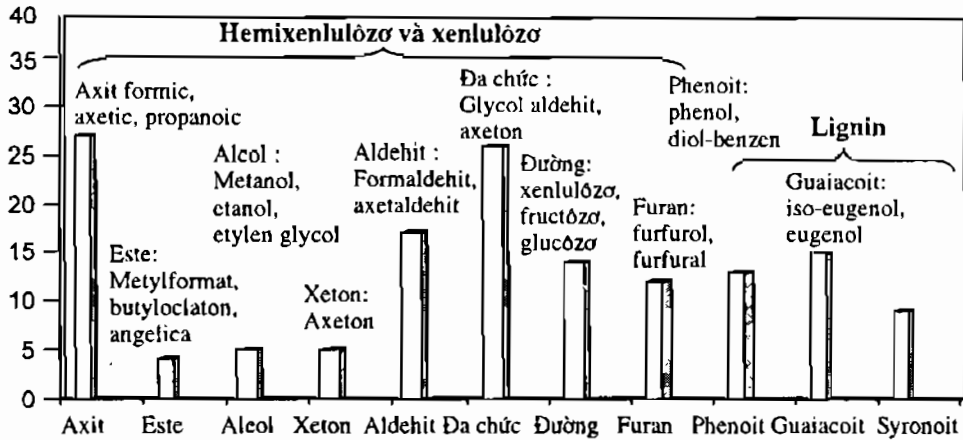
Thuỷ phân xenlulôzơ tinh khiết có thể sản xuất được đến 60% sản phẩm levoglucosan. Cơ chế phân huỷ xenlulôzơ để thu sản phẩm dầu sinh học được đưa ra ở sơ đồ sau (hình 6.1):



**Hình 6.1. Sơ đồ phân huỷ xenlulôzơ từ gỗ để thu sản phẩm sinh khối.**



Trên hình 6.2 mô tả thành phần sản phẩm chủ yếu của dầu sinh học thu được từ quá trình phân huỷ xenlulôzơ; bao gồm rượu aldehyt, axit, este, đường, phenol, syronoit... Hàm lượng các sản phẩm này phụ thuộc vào thành phần lignin hoặc hemixenlulôzơ có trong xenlulôzơ.



**Hình 6.2. Thành phần dầu sinh học thu được từ quá trình phân huỷ xenlulôzơ.**

#### 6.4.2.3. Sản xuất dầu sinh học từ sinh khối bằng nhiệt phân

Từ 50 - 90% nhiên liệu sinh khối có thể được chuyển hoá thành dầu sinh học; đây chính là một đặc điểm rất có lợi của quá trình sản xuất loại dầu này.

Có thể thu được dầu sinh học từ hai quá trình xử lý hoá - nhiệt nhiên liệu sinh khối là nhiệt phân nhanh và hoá lỏng. Quá trình hoá lỏng thường diễn ra ở áp suất 50 - 200 atm và ở nhiệt độ 250 - 325°C. Trong khi quá trình nhiệt phân nhanh, phản ứng xảy ra ở nhiệt độ cao hơn, từ 375 - 525°C và áp suất thấp hơn nhiều, từ 1 - 5 atm. Do thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn nên chi phí cho quá trình nhiệt phân cũng thấp hơn nhiều so với quá trình hoá lỏng.

Do điều kiện vận hành của hai quá trình khác nhau nên đặc điểm thành phần của dầu sinh học thu được từ hai quá trình là khác nhau. Dầu thu được từ quá trình nhiệt phân nhanh có khả năng tan trong nước và có nồng độ oxy lớn hơn dầu thu được từ quá trình hoá lỏng. Dầu này có tính

axit, pH vào khoảng 2,5. Dầu thu được từ quá trình hoá lỏng nhiên liệu sinh khối không tan trong nước, có lượng oxy thấp hơn, có nhiệt cháy cao hơn nhưng lượng hơi nước trong dầu lại ít hơn so với dầu thu được từ quá trình nhiệt phân nhanh.

*a. Sản xuất dầu sinh học từ quá trình nhiệt phân nhanh nhiên liệu sinh khối*

Trong quá trình nhiệt phân nhanh, nhiên liệu sinh khối được nung nóng trong môi trường không có không khí để tạo ra các sản phẩm khí. Các sản phẩm khí này sẽ được ngưng tụ lại. Nếu nhiệt phân với tốc độ chậm thì thu được một lượng cốc lớn. Lượng cốc này có thể được sử dụng như nhiên liệu rắn. Muốn thu được dầu sinh học thì phải tiến hành quá trình nhiệt phân nhanh.

Quá trình nhiệt phân nhanh có hiệu suất rất cao, có thể đạt tới 80% nguyên liệu khô đầu vào. Muốn đạt hiệu suất như vậy cần phải chú ý đến các yêu cầu cho quá trình nhiệt phân nhanh như xử lý nguyên liệu trước khi tiến hành nhiệt phân, chú ý đến các thông số của lò phản ứng và phải lưu ý đến các điều kiện khi tiến hành thu sản phẩm. Ví dụ, phải xử lý để nguyên liệu có kích thước nhỏ để tăng khả năng truyền nhiệt, phải sấy nguyên liệu khô đến còn 10%, nguyên liệu cần phải sạch để còn thu các sản phẩm hoá học. Đối với lò phản ứng, nhiệt độ phản ứng phải được chọn phù hợp với nguyên liệu nhưng nói chung là từ 450 - 550°C. Ví dụ, đối với nhiệt phân gỗ, thì nhiệt độ 500°C sẽ tối đa hoá được lượng sản phẩm lỏng thu được. Một thông số nữa cần hết sức lưu ý là tùy thuộc vào sản phẩm mong muốn mà thời gian ngưng tụ khí thu được của quá trình nhiệt phân được điều chỉnh khác nhau. Để sản xuất các chất hoá học và phụ gia thì thời gian ngưng tụ vào khoảng vài phần mười giây. Nếu muốn sử dụng dầu sinh học làm nhiên liệu thì thời gian ngưng tụ là vào khoảng 2 giây.

*b. Sản xuất dầu sinh học từ quá trình hoá lỏng nhiên liệu sinh khối*

Quá trình hoá lỏng nhiên liệu sinh khối có thể sử dụng dung môi nước (gọi là thủy nhiệt), không có dung môi (gọi là nhiệt thủy phân) hoặc dùng dung môi phản ứng (phân ly trong dung môi).

Các xúc tác sử dụng trong quá trình hoá lỏng nhiên liệu sinh khối có thể là các chất kiềm (kim loại kiềm, các muối cacbonat kiềm), các kim loại (kẽm, đồng, niken). Các dung môi sử dụng cho quá trình này có thể là nước, etylen glycol, metanol, và dầu sinh học tái sinh.

#### 6.4.2.4. Nhiệt phân xúc tác để sản xuất dầu sinh học

Có thể sử dụng zeolit làm xúc tác để làm giảm thành phần oxy, cải thiện độ bền nhiệt của dầu sinh học. Điều kiện phản ứng như sau: Nhiệt độ 350 - 500°C, áp suất khí quyển. Sản phẩm thu được từ quá trình này bao gồm hydrocacbon (aromatic, parafinic), các chất hữu cơ lỏng, nước, khí (CO, CO<sub>2</sub>, alcan nhẹ) và cốc. Trong quá trình này, một loạt các phản ứng xảy ra như: Dehydrat hoá, cracking, polime hoá, deoxy hoá, thơm hoá. Bảng 6.10 đưa ra các kết quả nhiệt phân nhanh sinh khối gỗ để thu dầu sinh học sử dụng các xúc tác khác nhau.

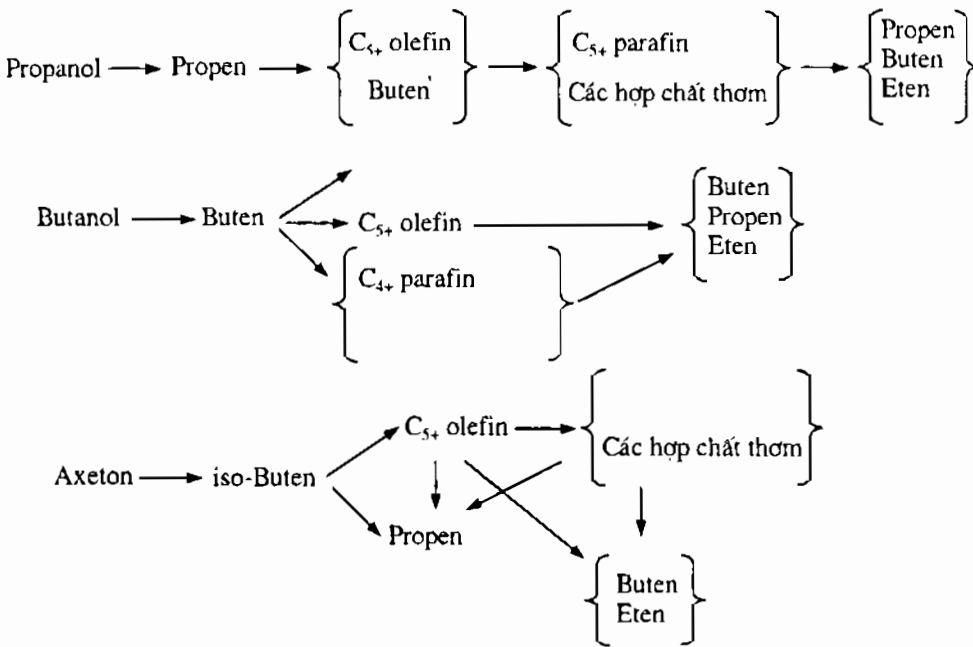
**Bảng 6.10. So sánh thành phần sản phẩm nhiệt phân sử dụng xúc tác khác nhau**

Thành phần và đặc tính xúc tác	HZSM-5	Silica-Alumina	SAPO-5	SAPO-11	MgAPO-36
<b>Xúc tác</b>					
- Kích thước lỗ xốp, nm	-0,54	3,15	0,8	0,56	0,75
- Bề mặt BET, m <sup>2</sup> /g	-329	321	330	205	196
- Bề mặt axit, cm <sup>2</sup> /g	-224,9		125,5	76	15,5
<b>Hiệu suất sản phẩm</b>					
- Sản phẩm lỏng	33,6	24,9	22,2	19,9	16,3
- Khí		6,1	10,3	12,2	10,1
- Cốc + than	20,5-30,2	40	30,0	25,5	38,7
- Nhựa đường	0 - 4,1		9,5	11,9	10,1
- Phân đoạn lỏng		25	24,2	26,3	23,1
<b>Thành phần sản phẩm lỏng</b>					
- Tổng hydrocacbon	86,7	45,6	51	56,8	51,6
- Thơm	65,9	2,1	27,5	29,1	26,7
- Mạch hở	18,6	43,5	23,5	24,4	23,4

Kết quả bảng 6.10 cho thấy, sử dụng xúc tác zeolit HZSM-5 sẽ cho sản phẩm hydrocarbon, trong đó hydrocarbon thơm là cao nhất. Sản phẩm lỏng (dầu sinh học) được tách bằng phương pháp chưng cất phân đoạn, sau đó làm sạch để sử dụng cho các mục đích khác nhau.

Từ các sản phẩm chứa oxy như rượu, xeton với xúc tác là zeolit, có thể thực hiện quá trình deoxy hoá tạo hydrocarbon nhẹ. Minh hoạ sự biến đổi này trên hình 6.3.

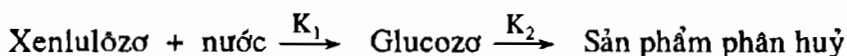
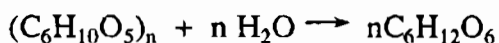
Các sản phẩm khí này có thể được sử dụng để sản xuất LPG, làm nguyên liệu cho tổng hợp hoá dầu hoặc nguyên liệu cho phân xưởng polypropylen.



Hình 6.3. Sản phẩm deoxy hoá tạo hydrocarbon nhẹ trên xúc tác zeolit.

#### 6.4.2.5. Sản xuất dầu sinh học bằng phương pháp thủy phân

Như đã nói ở trên, thành phần chính của sinh khối gỗ là xenlulôzơ, lignin. Bằng phương pháp thủy phân, từ xenlulôzơ thu được glucôzơ, sau đó là sản phẩm phân huỷ:

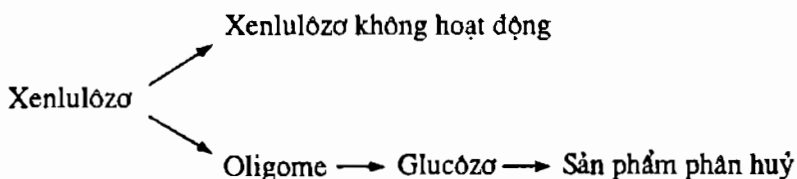


Xúc tác sử dụng cho quá trình thủy phân là axit sunfuric loãng hoặc xúc tác enzym. Tùy thuộc vào nguồn xenlulôzơ ban đầu mà nhiệt độ phản ứng thủy phân sẽ khác nhau. Có thể thấy rõ điều này qua các thông số ở bảng 6.11.

**Bảng 6.11. Các thông số động học của phản ứng thủy phân nguyên liệu khác nhau**

Nguồn nguyên liệu cho thủy phân	Nhiệt độ phản ứng, °C	Thành phần xúc tác axit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , % TL	E (kJ/mol)
Xenlulôzơ	160 - 260		
Glucôzơ	100 - 130	5 - 40	142
Gỗ thông	170 - 190	0,4 - 1,0	180
Giấy gói hàng loại dầy	180 - 230	0,2 - 1,0	189
Giấy báo	200 - 240	1,0	189
Sản phẩm phụ của cây mía	100 - 130	5 - 40	152

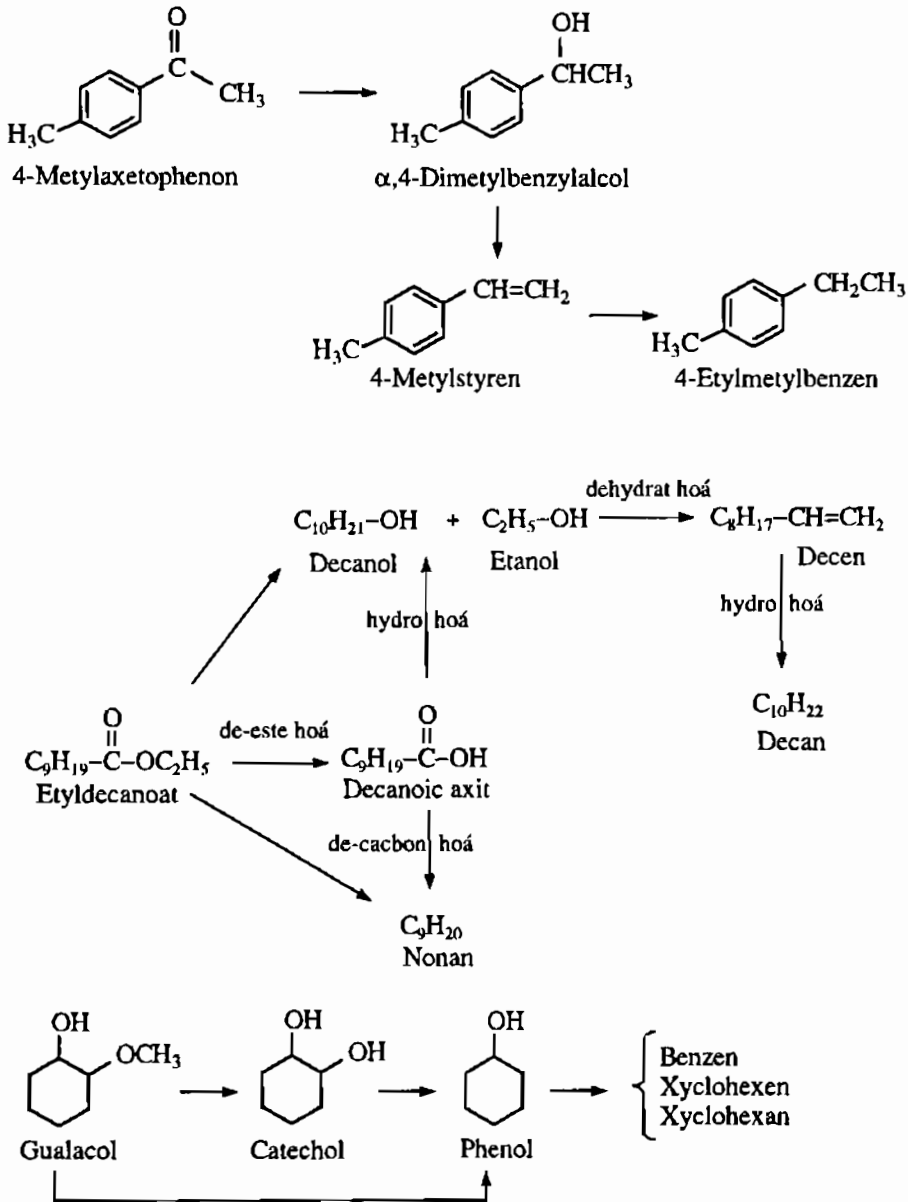
Sản phẩm của quá trình thủy phân rất đa dạng, đầu tiên từ xenlulôzơ tạo ra các oligome, sau đó là glucôzơ, cuối cùng đến sản phẩm phân huỷ.



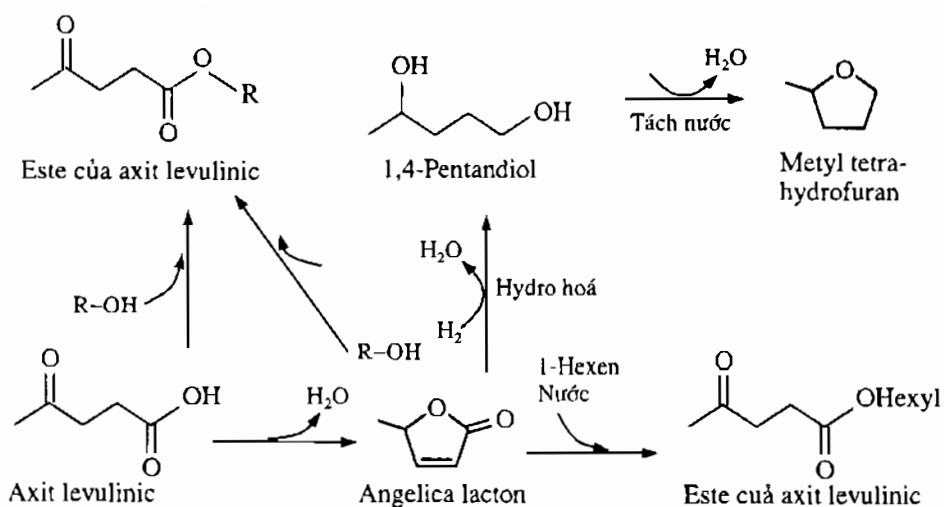
Sơ đồ hình 6.4 mô tả sự phân huỷ các chất chứa oxy, thu được từ xenlulôzơ để tạo sản phẩm nhiên liệu.

Có mặt trong sản phẩm phân huỷ là các hợp chất như sugar, fructôzơ, levulinic axit, levulinic este, lacton, axetic axit, etanol, furfural, furfuryl alcol, glyxerol, formic axit, suxinic axit... Sản phẩm chính của quá trình

thủy phân xenlulôzơ là axit levulinic. Từ axit này, xảy ra sự biến đổi thành sản phẩm nhiên liệu theo sơ đồ hình 6.5.



**Hình 6.4. Phản ứng hydrodeoxy hoá sản phẩm từ xenlulôzơ để tạo nhiên liệu.**



**Hình 6.5. Biểu đồ tạo sản phẩm nhiên liệu từ levulinic axit.**

**\* Chuyển hoá axit levulinic thành sản phẩm nhiên liệu**

Axit levulinic có thể chuyển hoá thành sản phẩm nhiên liệu bằng các phản ứng dehydrat hoá, hydrohoá. Các nhiên liệu này chủ yếu nằm trong khoảng sôi của xăng và có trị số octan khá cao. Một lượng nhỏ tương ứng với nhiên liệu diesel. Bảng 6.12 đưa ra sự so sánh trị số octan của sản phẩm dầu sinh học từ thủy phân với MTBE.

**Bảng 6.12. So sánh đặc tính của sản phẩm nhiên liệu từ axit levulinic**

Hợp chất	Oxy, % TL	Áp suất hơi ở 38°C, kPa	Trị số octan pha trộn (R+M)/2
MTBE	11	14,9	109
Metyl format	3,8	5,1	102
Etyl format	4,6	6,3	103
Metyl levulinat	37	7,3	106,5
Etyl levulinat	33	8,1	107,5
Isopropyl levulinat	30	8,9	105
Isobutyl levulinat	28	9,7	102,5
Sec-butyl levulinat	28	9,7	102,5

Nhìn chung, tất cả các sản phẩm nhiên liệu từ levulinic axit đều có hàm lượng oxy cao, trị số octan gần bằng với MTBE, áp suất hơi bão hoà khá tốt trong giới hạn; có thể sử dụng như các phụ gia cho xăng.

#### **6.4.2.6. Pha trộn dầu sinh học**

Dầu sinh học từ quá trình nhiệt phân nhanh không tan trong các nhiên liệu có nguồn gốc từ dầu mỏ bởi vì dầu này có nồng độ nước cao. Tuy nhiên có thể ngưng tụ dầu diesel với dầu sinh học bằng cách sử dụng các chất hoạt động bề mặt (HĐBM). Dầu sinh học đã nhũ hoá có tính chất bất cháy khá tốt, nhưng giá thành lại cao do giá của chất HĐBM và năng lượng cần thiết để tạo nhũ. Một đặc điểm cần chú ý là hỗn hợp nhũ tương dầu sinh học với nhiên liệu diesel có mức độ ăn mòn trong động cơ cao hơn. Ikura và cộng sự đã sản xuất nhũ tương dầu sinh học sử dụng 10 - 30% dầu sinh học trộn với chất HĐBM hypermer B 246 SF và họ nhận thấy rằng, khi tăng nồng độ dầu sinh học trong hỗn hợp thì trị số xetan của dầu sinh học giảm, độ nhớt tăng.

### **6.5. CÁC CHỈ TIÊU CHẤT LƯỢNG CỦA NHIÊN LIỆU SINH KHỐI**

Nhiên liệu sản xuất từ sinh khối phải đáp ứng các tiêu chuẩn TCVN hoặc ASTM về chất lượng nhiên liệu tương ứng. Chẳng hạn từ dầu nhiệt phân, ta sản xuất ra xăng hoặc nhiên liệu diesel... thì các thông số kỹ thuật như trị số octan, trị số xetan, hàm lượng lưu huỳnh, thành phần cát phân đoạn... cũng phải giống như các loại xăng hoặc diesel thông thường. Về mặt nhiệt trị, có thể hơi kém hơn các nhiên liệu khoáng, nhưng vẫn phải đảm bảo trong giới hạn cho phép.

Chưa có tiêu chuẩn riêng cho nhiên liệu đi từ sinh khối, vậy áp dụng như các tiêu chuẩn của nhiên liệu đi từ dầu khoáng.

### **6.6. ỨNG DỤNG CỦA NHIÊN LIỆU SINH KHỐI**

#### **6.6.1. Ứng dụng làm chất đốt dân dụng: Biogas**

NLSK biogas là nguồn được sử dụng khá phổ biến ở vùng nông thôn, điển hình là Ấn Độ, có đến 90% hộ gia đình sử dụng biogas. Ở nước ta,



trong những năm gần đây ở nhiều vùng nông thôn cũng đã bắt đầu sử dụng hầm biogas, còn gọi là khí sinh học (KSH), là sản phẩm phân giải yếm khí của các chất hữu cơ như phân động vật, rác hữu cơ hoặc phụ phẩm cây trồng. Bảng 6.13. cho thấy tiềm năng biogas từ các nguồn hữu cơ trên là rất lớn.

**Bảng 6.13. Tiềm năng khí sinh khối (biogas) từ phụ phẩm nông nghiệp**

<i>TT</i>	<i>Nguồn cung cấp</i>	<i>Tiềm năng, triệu m<sup>3</sup></i>	<i>Qui dầu tương đương, triệu tấn</i>
1	Rơm rạ	1470,133	0,735
2	Phụ phẩm cây trồng	318,840	0,109
	<b>Tổng từ phụ phẩm cây trồng</b>	<b>1788,973</b>	<b>0,894</b>
3	Từ phân trâu	441,438	0,221
4	Phân bò	495,864	0,248
5	Phân lợn	2118,376	1,059
	<b>Tổng từ chất thải gia súc</b>	<b>3055,678</b>	<b>1,528</b>
	<b>Tổng phụ phẩm nông nghiệp</b>	<b>4844,652</b>	<b>2,422</b>

Ở nước ta, trên ba phần tư NLSK hiện được sử dụng phục vụ đun nấu gia đình với các bếp đun cổ truyền với hiệu suất thấp. Bếp cải tiến tuy đã được nghiên cứu thành công nhưng chưa được ứng dụng rộng rãi.

**Bảng 6.14. Sử dụng sinh khối theo năng lượng cuối**

<i>TT</i>	<i>Năng lượng cuối cùng</i>	<i>Tổng tiêu thụ, koe</i>	<i>Tỷ lệ, %</i>
1	Bếp đun	10667	76,2
2	Lò nung	903	6,5
3	Lò đốt	2053	14,7
4	Phát điện	377	2,7
	<b>Tổng</b>	<b>14000</b>	<b>100</b>

Công nghệ KSH trong những năm vừa qua chủ yếu phát triển ở qui mô gia đình, hiện nay có khoảng 7% chuồng trại chăn nuôi có xử lý chất

thái để tạo biogas (mục tiêu đề ra là 30%). KSH được sử dụng trong đun nấu, thắp đèn, chạy quạt... đã mang lại lợi ích đáng kể cho người dân nông thôn.

Một phần tư sinh khối còn lại được sử dụng trong sản xuất như:

- Sản xuất vật liệu xây dựng.
- Sản xuất đường.
- Sấy lúa và các nông sản.

Theo nghiên cứu của các nhà khoa học, hiệu suất cháy của biogas khoảng 59 ÷ 62%. Người ta đang cố gắng để đưa hiệu suất cháy cao hơn nhằm tận dụng tối đa loại nhiên liệu này.

### 6.6.2. Ứng dụng làm nhiên liệu động cơ

Có thể sử dụng nhiên liệu biogas để chạy động cơ như máy phát điện, động cơ đốt trong; tuy nhiên công suất của các động cơ này thấp hơn so với nhiên liệu xăng. Để sử dụng nhiên liệu này, cần phải lọc tách  $H_2S$  và  $CO_2$  qua hệ thống có chứa chất hấp thu hoặc các tác nhân hoá học. Có thể dùng phoi sắt để khử  $H_2S$  (đạt hiệu suất khử 99%) và dùng nước để hấp thụ khí  $CO_2$  (đạt hiệu suất 50%). Phương pháp tinh luyện này đơn giản dễ thực hiện.

Có thể sử dụng động cơ lưỡng nhiên liệu xăng – biogas, nhưng phải cải tiến chút ít về động cơ. Ở Việt Nam hiện nay biogas vẫn chỉ được sử dụng vào mục đích đun nấu là chủ yếu; còn sử dụng vào việc chạy động cơ chưa được nghiên cứu một cách đầy đủ.

### 6.6.3. Ứng dụng để sản xuất polime

Mới đây, các nhà khoa học của trường Đại học Wisconsin, Mỹ đã phát triển một công nghệ chuyển hoá đường fructo trong sinh khối thành một chất có tên 5-hydroxymethylfurfural (HMF) - một chất trung gian quan trọng để từ đó sản xuất ra polime có khả năng phân huỷ sinh học, hoặc các hợp chất hữu cơ khác. Trên cơ sở công nghệ này có thể xây dựng nhà máy sản xuất hoá chất từ nguồn phế thải nông, lâm nghiệp thay vì nhập khẩu nguyên liệu nguồn gốc dầu mỏ. HMF và các dẫn xuất fural khác là các chất hữu cơ khác thông thường được tổng hợp từ dầu mỏ để

sản xuất loại nhựa cao cấp polieste như polietylenphtalat, polibutylen-terephtalat. Tuy nhiên HMF chỉ được sử dụng hạn chế vì giá thành khá cao. Nhóm nghiên cứu của trường Đại học Wisconsin đã tìm được công nghệ sản xuất HMF từ biomass với giá thành không cao, hứa hẹn nền công nghiệp sản xuất hoá chất từ sinh khối.

#### 6.6.4. Ứng dụng làm sản phẩm hoá học

##### 6.6.4.1. Sản xuất khí hydro

Như đã nói ở trên, hỗn hợp sản phẩm khí bao gồm  $H_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $CO_2$  và một số khí khác. Từ hỗn hợp này, có thể sản xuất hydro bằng các cách sau đây:

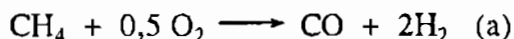
##### a. Tách khí hydro từ hỗn hợp

Hydro là khí rất nhẹ, có thể tách ra bằng cách cho hỗn hợp khí nước ở áp suất thấp rồi tiếp tục làm lạnh, các khí khác sẽ hoá lỏng, còn lại hydro ở dạng khí được tách ra.

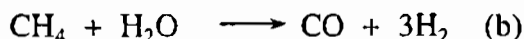
##### b. Chuyển hoá $CH_4$ thành $H_2$

Có thể thực hiện các phương pháp chuyển hoá sau:

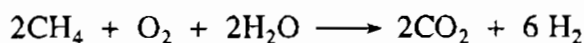
- Oxy hoá không hoàn toàn



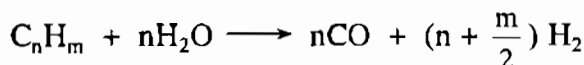
- Reforming hơi nước



- Chuyển hoá hỗn hợp ở  $800 \div 900^\circ C$



Phản ứng này cũng áp dụng đối với các hydrocarbon khác



Xúc tác sử dụng cho phản ứng reforming hơi nước là Ni trên chất mang.

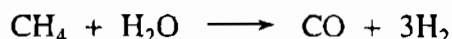
Từ hỗn hợp CO,  $CO_2$ ,  $H_2$ , tách riêng khí  $H_2$  bằng cách cho hỗn hợp khí qua nước ở áp suất thấp. Có thể sản xuất khí  $H_2$  bằng phương pháp cốc hoá khí, khí này sẽ cho hàm lượng  $H_2$  khoảng  $50 \div 60\%$ . Muốn có hydro tinh khiết, người ta thực hiện điện phân nước, tuy nhiên phương pháp này tốn kém điện năng làm cho giá thành hydro rất cao.

Hydro thu được sẽ ứng dụng để sản xuất nhiên liệu hydro, sản xuất NH<sub>3</sub> cho phân đạm ure (nhà máy đạm Phú Mỹ), để tổng hợp một số hoá chất cơ bản, dùng làm tác nhân trong hoá học hoặc để làm sạch dầu nhờn.

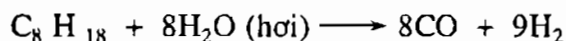
#### 6.6.4.2. Sản xuất khí tổng hợp

Khí tổng hợp CO + H<sub>2</sub> được ứng dụng nhiều trong tổng hợp hữu cơ hoá dầu. Từ khí tổng hợp có thể sản xuất ra các loại rượu, aldehyt, hydrocacbon. Bằng các phản ứng (a, b) ở trên, ta thu được khí tổng hợp. Tùy theo mục đích tổng hợp mà tỷ lệ CO và H<sub>2</sub> sẽ khác nhau, ta có thể khống chế tỷ lệ này bằng cách phối trộn.

Trong các phương pháp trên thì phản ứng reforming hơi nước khí thiên nhiên ở 800°C, xúc tác Ni trên chất mang được sử dụng nhiều nhất:

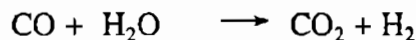
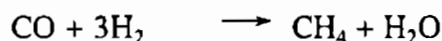
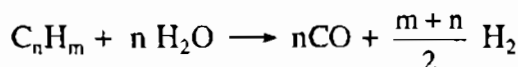


Ở Châu Âu, khí tổng hợp được sản xuất bằng reforming naphtha (hỗn hợp từ C5 ÷ C10) là nhiều nhất:



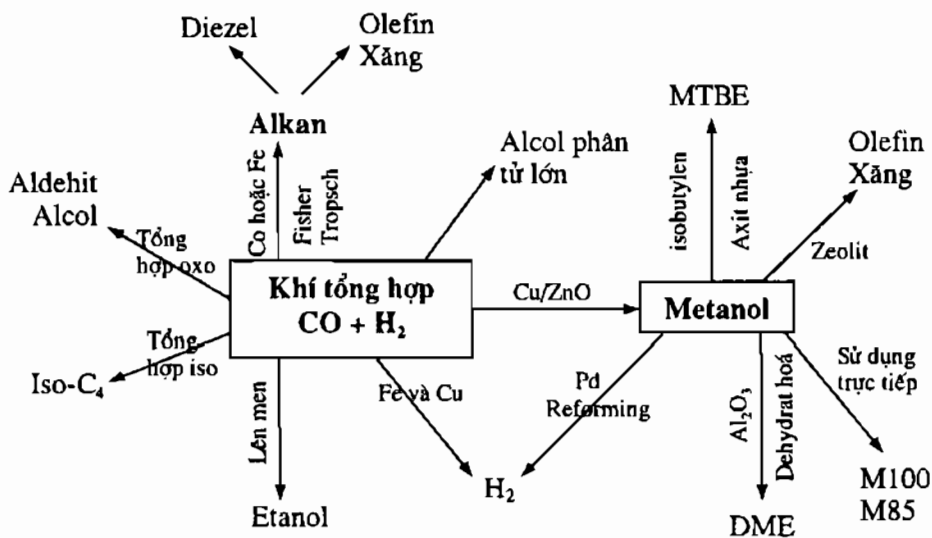
Khi khối lượng phân tử của hydrocacbon tăng lên, tỷ lệ H<sub>2</sub>/CO giảm.

Có thể sử dụng xúc tác trên cơ sở Ni để thực hiện reforming hơi nước nhằm chuyển hoá hydrocacbon thành khí tổng hợp:



Các phản ứng trên được thực hiện ở 600 - 900°C với thời gian tiếp xúc là 0,01 - 3 giây. Ngoài Ni, có thể dùng các kim loại khác trên chất mang làm xúc tác cho quá trình reforming hơi nước như Co/MgO, Ni, LaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/MgO.

Từ khí tổng hợp sản xuất từ sinh khối, có thể sản xuất ra các sản phẩm khác nhau như MTBE, nhiên liệu diesel, xăng, olefin, aldehyt, etanol, metanol và một số các sản phẩm khác. Có thể xem sơ đồ tạo sản phẩm từ khí tổng hợp ở hình 6.6.

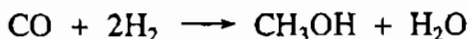
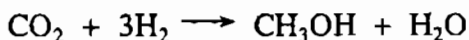
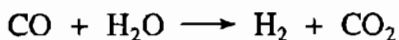


Hình 6.6. Các sản phẩm đi từ khí tổng hợp.

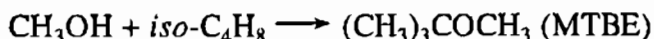
#### 6.6.4.3. Sản xuất metanol

Metanol là một trong 10 hoá chất phổ biến nhất trên toàn cầu, được sử dụng để tổng hợp ra rất nhiều các sản phẩm khác nhau. Trong công nghiệp, metanol được điều chế từ khí tổng hợp, sử dụng xúc tác Cu/ZnO hoặc Zn/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Phản ứng thực hiện ở 220 ÷ 300°C, áp suất 50 ÷ 100 bar.

Phản ứng tổng hợp metanol như sau:



Một trong các ứng dụng của metanol là để tổng hợp MTBE, một phụ gia tốt cho xăng ngày nay:



Ngoài ra còn sử dụng rất nhiều trong các lĩnh vực khác nhau như sản xuất formalin cho chất dẻo, sản xuất dimetyl ete (DME) là nhiên liệu trực tiếp hoặc làm phụ gia cho nhiên liệu diesel.

Từ metanol, có thể sản xuất ra dimetyl ete (DME) theo phản ứng sau:

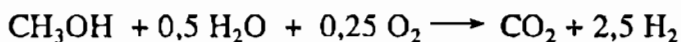
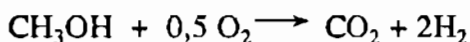
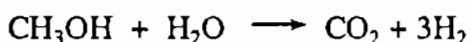


Xúc tác cho phản ứng là zeolit như ZSM-5.

Metanol cũng có thể chuyển hoá thành olefin nhẹ, sau đó các olefin mạch lớn, parafin, naphten, aromatic. Quá trình này được phát minh bởi các nhà khoa học của hãng Mobil oil sau những năm 1970.

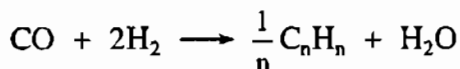
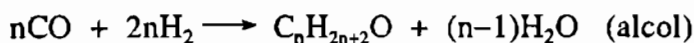
Với những đặc tính như: nhiệt năng cao, hàm lượng lưu huỳnh hầu như không có, an toàn tồn chứa... hứa hẹn một loại nhiên liệu tốt trong tương lai.

Trên xúc tác Pd/ZnO, Pt/ZnO, Cu/ZnO ở nhiệt độ trong khoảng 150-350°C, từ metanol có thể chuyển hoá ra hydro bằng phản ứng chuyển hoá hơi nước hoặc oxy hoá:



#### **6.6.4.4. Sản xuất hydrocacbon bằng phản ứng Fischer - Tropsch**

Phản ứng Fischer - Tropsch là một quá trình trong công nghiệp để sản xuất alcan từ khí tổng hợp. Công nghệ này phát triển đầu tiên ở Đức để sản xuất nhiên liệu lỏng và tiếp đó được áp dụng ở Nam Phi để sản xuất xăng và diesel sau chiến tranh thế giới thứ II. Phản ứng tổng hợp như sau:



Sản phẩm thu được phần lớn là mạch thẳng với số cacbon dao động từ  $\text{C}_1$  và có thể lên đến  $\text{C}_{50}$ . Xúc tác sử dụng là Co, Fe, hoặc Ru mang trên chất mang, hay sử dụng là zeolit ZSM-5. Tùy thuộc vào xúc tác sử dụng mà sản phẩm thu có số cacbon khác nhau: Nếu sử dụng Fe/ZSM-5 (ZSM-5 có tỷ lệ Si/Al bằng 50 và ZSM-5 dạng nano thì sản phẩm thu được có số cacbon  $\text{C}_{12+}$  là chủ yếu. Nếu dùng xúc tác Fe-Co-K thì số cacbon trong sản phẩm thường là nhỏ, từ  $\text{C}_1$  ÷  $\text{C}_5$ .

Công nghệ Fischer-Tropsch để sản xuất nhiên liệu từ khí tổng hợp biomass phát triển mạnh ở Hà Lan, nhất là đối với xăng, diesel và etanol.

### **6.7. VẤN ĐỀ KHÍ THẢI TỪ NHIÊN LIỆU SINH KHỐI**

Sau khi xử lý tách  $H_2S$  (khử bằng phoi sắt như đã trình bày), hệ thống động cơ chạy biogas giảm đáng kể ô nhiễm so với động cơ xăng hoạt động trong cùng điều kiện (CO giảm 78%, HC giảm 54%). Nếu sử dụng biogas làm chất đốt dân dụng, ví dụ khí ga từ hầm biogas, hoặc sử dụng dưới dạng nguyên liệu thô ban đầu như vỏ bào, mùn cưa, rơm rạ, gỗ củi... thì khí thải của chúng đều có hàm lượng chất độc hại ít hơn nhiều lần so với sử dụng nhiên liệu là than (sử dụng than để đốt sẽ sinh ra nhiều CO là chất rất độc hại).

## NHIÊN LIỆU HYDRO

### 7.1. NHIÊN LIỆU HYDRO - NHIÊN LIỆU CỦA TƯƠNG LAI

Hiện nay nhiên liệu dầu mỏ vẫn là loại năng lượng chủ yếu trong công nghiệp và đời sống dân sinh, trong đó 75% sử dụng cho giao thông. Tuy nhiên, dự đoán nguồn nhiên liệu này cũng dần cạn kiệt sau những năm 2030. Do nguồn gốc hydrocacbon mà nhiên liệu hoá thạch có chứa nhiều các chất lưu huỳnh và các tạp chất khác nên khi tham gia phản ứng cháy sẽ tạo ra nhiều khí thải độc hại như CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, HC... gây ô nhiễm môi trường.

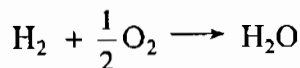
Con người đang có xu hướng tìm kiếm các nguồn năng lượng khác, vậy năng lượng nào có thể thay thế trong tương lai? Các nhà khoa học cho rằng, đó là các nguồn sau đây:

- Năng lượng hạt nhân

- Năng lượng tái sinh như: Năng lượng mặt trời, năng lượng gió, năng lượng nước, địa nhiệt, năng lượng sinh khối, nhiên liệu sinh học, nhiên liệu hydro...

Phần lớn các dạng trên để sản xuất ra điện năng và không thể tích trữ được, ngoại trừ nhiên liệu sinh học, sinh khối.

Trong tương lai, nhiên liệu hydro đóng vai trò rất quan trọng, nó là nhiên liệu sạch nhất vì khí thải sinh ra trong quá trình cháy chỉ là nước, không có CO<sub>2</sub>, không có các khí thải khác nếu như sự cháy xảy ra ở nhiệt độ không quá cao. Phản ứng cháy như sau:



Mặt khác, nhiệt cháy rất cao, có thể so sánh như sau: 1 kg H<sub>2</sub> có nhiệt cháy tương đương 3 lít xăng.



Tuy nhiên hydro chi phí để sản xuất, tồn chứa và phân phối quá cao, vì chúng rất khó tích trữ. Chẳng hạn để tồn chứa 100 lít H<sub>2</sub> dưới dạng khí nén thì phải cần một bình bằng thép dày có trọng lượng 100 kg, hoặc bằng hợp kim nhôm – composit có trọng lượng 65 kg. Việc đầu tư cho việc sản xuất cũng rất cao.

Do các đặc điểm trên, trong bối cảnh hiện tại, chưa thể sử dụng được nhiên liệu hydro một cách hiệu quả. Tuy nhiên dự báo tương lai, khi chúng ta tìm ra các biện pháp để tồn chứa được loại nhiên liệu này thì hydro là loại năng lượng tuyệt hảo, cung cấp nhiệt lượng cao và bảo vệ môi trường, không gây hiệu ứng nhà kính.

## 7.2. CÁC TÍNH CHẤT HOÁ LÝ CỦA NHIÊN LIỆU HYDRO, SO SÁNH VỚI CÁC NHIÊN LIỆU KHÁC

Hydro là một nguyên tố hoá học đơn giản nhất, có công thức hoá học là H<sub>2</sub> gồm 1 proton và 1 electron; là nguyên tố nhiều nhất trong quả đất, nó tồn tại rất ít ở dạng nguyên chất, mà tồn tại chủ yếu trong hợp chất như trong thành phần của nước (H<sub>2</sub>O), các hợp chất hữu cơ. Ở áp suất và nhiệt độ thường, hydro ở dạng khí. Hydro tạo hỗn hợp nổ với không khí ở 4 - 75% thể tích. Có thể so sánh các tính chất hoá lý của nhiên liệu hydro với các nhiên liệu khác như sau:

**Bảng 7.1. Giới hạn cháy của hydro và một số khí nhiên liệu khác**

TT	Nhiên liệu	Giới hạn cháy dưới (% TT)	Giới hạn cháy trên (% TT)
1	Propan	2,2	10,0
2	Butan	1,8	9,0
3	Hydro	4,0	75,0
4	Axetylen	2,5	80,0
5	Xăng	0,5	7,0

**Bảng 7.2. Nhiệt trị của một số nhiên liệu**

TT	Nhiên liệu	Nhiệt lượng có ích, kcal/kg	Nhiệt lượng toàn phần, kcal/kg
1	Propan	11000	11900
2	Butan	10900	11800
3	Hydro	28800	34000
4	Axetylen	11530	11950
5	Xăng	10500	11300
6	Dầu DO	10250	10900
7	Dầu FO	9880	10500
8	Than củi	7900	8050

**Bảng 7.3. Nhiệt độ tự bắt cháy của một số nhiên liệu**

TT	Nhiên liệu	Nhiệt độ tự bắt cháy trong không khí, °C	Nhiệt độ tự bắt cháy trong oxy, °C
1	Propan	400 ÷ 580	470 ÷ 575
2	Butan	410 ÷ 550	280 ÷ 550
3	Hydro	550 ÷ 590	560
4	Axetylen	305 ÷ 500	295 ÷ 440
5	Xăng	280 ÷ 430	> 240
6	Dầu DO	250 ÷ 340	> 240
7	Metan	630 ÷ 750	
8	Than củi	370 ÷ 500	> 240

**Bảng 7.4. Nhiệt độ ngọn lửa**

TT	Nhiên liệu	Nhiệt độ ngọn lửa tối đa, °C			
		Trong không khí		Trong oxy	
		Tính toán	Đo	Tính toán	Đo
1	Propan	2000	1931	2850	2740
2	Butan	2000	1900	2850	
3	Hydro	1960	2045	2980	2660
4	Axetylen		2325	3200	3150
5	Metan	1990	1925	2800	2720

## 7.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT NHIÊN LIỆU HYDRO

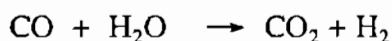
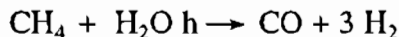
### 7.3.1. Sản xuất nhiên liệu hydro từ nguồn hydrocacbon hoá thạch

Qui trình sản xuất hydro từ nguồn hydrocacbon hoá thạch là công nghệ dễ nhất hiện nay; đã được nghiên cứu rất kỹ vì chúng là các quá trình chuyển hoá trong lọc hoá dầu. Có thể đi từ khí tự nhiên là metan, than hoặc các hydrocacbon khác. Hiện nay, hơn 95% lượng hydro sử dụng được chuyển hoá từ hydrocacbon dầu mỏ. Khí H<sub>2</sub> tạo ra được sử dụng rộng rãi trong công nghệ lọc dầu như là tác nhân làm sạch dầu nhớt, để sản xuất NH<sub>3</sub> cho phân đạm ure, ngoài ra sử dụng làm nhiên liệu.

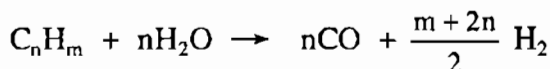
#### a. Phương pháp reforming hơi nước

Đây là phương pháp có hiệu quả nhất ngày nay để chuyển hoá khí thiên nhiên thành khí tổng hợp CO + H<sub>2</sub>. Sau đó một mặt, sử dụng khí tổng hợp đó để tổng hợp ra các sản phẩm chứa oxy như rượu, aldehyt, axit... Mặt khác, bằng phương pháp đặc biệt, có thể tách riêng H<sub>2</sub> sử dụng làm nhiên liệu.

Các phản ứng xảy ra trong quá trình như sau:



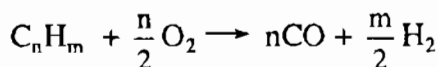
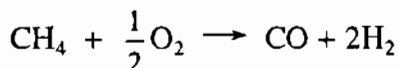
Ngoài ra, các hydrocacbon khác cũng tham gia phản ứng này:



Xúc tác sử dụng dựa trên cơ sở Ni trên chất mang, ví dụ, Ni/MgO, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO hoặc hỗn hợp oxit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### b. Phương pháp oxy hoá không hoàn toàn

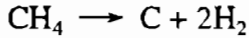
Quá trình này có thể sử dụng bất kể dạng nguyên liệu nào, từ khí, lỏng, kể cả rắn như than đá. Tuy nhiên các nguyên liệu rẻ tiền dễ kiếm như khí tự nhiên, phân đoạn dầu nặng như FO, cặn dầu sẽ cho hiệu quả kinh tế cao hơn. Quá trình này còn được gọi là khí hoá (gassification):



Xúc tác sử dụng trong phản ứng trên là Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nhiệt độ phản ứng phụ thuộc vào loại hydrocacbon. Có thể sử dụng các hydrocacbon khác như dầu nặng, kể cả cặn dầu. Dầu càng nặng thì nhiệt độ oxy hoá càng phải cao.

*c. Phương pháp nhiệt phân khí thiên nhiên (metan)*



Xúc tác cho phản ứng là Ni/SiO<sub>2</sub> (40% Ni theo khối lượng).

Phản ứng này cho H<sub>2</sub> tinh khiết, có một chút vết của CO, không có CO<sub>2</sub> tạo thành. Quá trình tách H<sub>2</sub> ra thuận tiện vì sản phẩm ở hai pha khác nhau. Tuy nhiên tạo thành C ở dạng rắn nên gây ngộ độc xúc tác nhanh chóng nên cần tái sinh xúc tác một cách liên tục. Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ 600 ÷ 700°C. Hiện nay phương pháp này rất được quan tâm do có tính kinh tế cao.

*d. Thu hồi khí H<sub>2</sub> từ quá trình reforming*

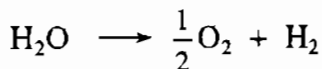
Reforming xúc tác là quá trình chế biến quan trọng trong nhà máy lọc dầu nhằm thu xăng chất lượng cao. Sau phản ứng dehydro hoá một lượng lớn khí H<sub>2</sub> được tạo thành. Bằng phương pháp đặc biệt (trong tháp tách) sẽ thu được hydro. Một trong ba nhóm phản ứng quan trọng trong quá trình reforming là dehydro hoá:



Đây cũng là phương pháp thu khí H<sub>2</sub> kỹ thuật nhiều và rẻ. Tuy nhiên phương pháp này cũng có hạn chế là độ tinh khiết của H<sub>2</sub> chưa cao.

### **7.3.2. Sản xuất nhiên liệu hydro từ nước**

Quá trình điện phân nước thu khí H<sub>2</sub> xảy ra dưới tác dụng của dòng điện một chiều:



Có hai phương pháp điện phân:

- \* Điện phân với chất điện ly là màng polime
- \* Điện phân hơi nước ở nhiệt độ cao, từ 700 ÷ 1000°C với chất điện ly là gốm.

### 7.3.3. Sản xuất nhiên liệu hydro từ sinh khối

Có hai phương pháp chuyển hoá sinh khối thành nhiên liệu hydro, đó là:

- Oxy hoá không hoàn toàn sinh khối;
- Reforming sinh khối trong pha hơi.

Cả hai phương pháp này đều cho hỗn hợp khí gồm  $H_2$ , CO,  $CO_2$ . Dùng phương pháp tách riêng khí  $H_2$  và làm sạch sẽ thu được hydro tinh khiết. Phương pháp chuyển hoá sinh khối vẫn còn đang nghiên cứu trong phòng thí nghiệm do không kinh tế, tốn nhiều năng lượng và lẫn nhiều các khí tạp chất như khí  $SO_2$ ,  $CO_2$ .

Trong bảng 7.5 là các số liệu về so sánh hiệu quả kinh tế của các phương pháp sản xuất hydro khác nhau.

**Bảng 7.5. So sánh các phương pháp sản xuất hydro**

Quá trình	Reforming hơi nước	Oxy hoá không hoàn toàn	Phân huỷ metan	Điện phân nước
Nguyên liệu	Khí TN	* Khí TN * Cặn dầu	Khí TN ( $CH_4$ )	$H_2O$ , điện năng
Hiệu suất $H_2$ , %	78,5	76,8	53,7	27,2
Vốn đầu tư, $\$10^6$	83,2	205	41	132
Giá sản xuất, $\$ (10^3 \text{ SCF})^{-1}$	2,06	3,12	2,29	6,57
Giá sản phẩm $H_2$ , $\$(10^6 \text{ Btu})^{-1}$	5,9	9,6	5,1	17,83
Xếp hạng	2	3	1	8

*Ghi chú:* SCF là đơn vị thể tích gọi là fít khối tiêu chuẩn, Btu là đơn vị nhiệt của Anh.  $1 \text{ Btu} = 1055 \text{ J}$ .

Từ bảng 7.5 cho thấy, phương pháp cracking (phân huỷ) metan là phương pháp có hiệu quả cao nhất và có triển vọng áp dụng trong tương lai.

### **7.3.4. Sản xuất nhiên liệu hydro bằng phương pháp pha trộn**

Một công ty của Malaysia sau 6 năm nghiên cứu đã đưa ra một loại nhiên liệu hydro, mà theo họ là một loại nhiên liệu khá hoàn hảo trong tương lai, đó là sự kết hợp giữa 50% nước, 20% nhiên liệu dầu mỏ với một số tác nhân gây cháy; sau đó pha trộn với 30% xúc tác. Xúc tác này được điều chế từ một chuỗi phản ứng hoá học, được Công ty của Malaysia giữ bản quyền.

## **7.4. TỒN CHỨA VÀ VẬN CHUYỂN NHIÊN LIỆU HYDRO**

Sản xuất nhiên liệu hydro không khó, nhưng tồn chứa, vận chuyển và phân phối loại nhiên liệu này lại rất khó khăn và tốn kém. Hydro là một khí rất nhẹ (nhẹ nhất trong các loại khí), nên nếu tồn chứa trong bình khí thì áp suất trong bình phải cực lớn mới đảm bảo an toàn, vì vậy phương pháp này ít có tính khả thi. Có thể tồn chứa hydro trong các hình thức khác nhau như: hoá lỏng, hấp thu vào một chất hấp phụ nào đó, rồi khi sử dụng thì cho nhả hấp; tồn chứa trong một loại chất trung gian có khả năng sinh ra  $H_2$  khi sử dụng như hydrua kim loại,  $NH_3$ ... Nhìn chung, mỗi phương pháp tồn chứa có những đặc điểm riêng, việc lựa chọn cách thức tồn chứa phụ thuộc mức độ an toàn, giá thành, tính tiện lợi...

### **7.4.1. Tồn chứa hydro dạng khí**

Hydro là một nhiên liệu nên dễ bắt cháy. Mọi người đều nghĩ nhiên liệu hydro là một nhiên liệu nguy hiểm vì nó dễ cháy. Nhưng nếu nhìn ở một khía cạnh khác thì nhiên liệu hydro cũng không phải là quá nguy hiểm vì khi rò rỉ ra môi trường thì nó phân tán và bay hơi nhanh hơn nhiều so với nhiên liệu xăng, do đó giảm thiểu khả năng gây nổ. Chính vì vậy, nhiên liệu hydro nếu được bảo quản an toàn thì vẫn sử dụng được. Những thùng chứa hydro phải được thông qua các cuộc thử nghiệm an toàn. Thùng đựng hydro phải được kiểm tra bằng phương pháp nung nóng với ngọn lửa ở  $1650^\circ F$  với thời gian 70 phút và chịu va đập với các vật thể rắn. Van phải đảm bảo an toàn kể cả khi thùng đựng hydro bị méo mó. Chúng ta phải hiểu rằng khí hydro có thể bị rò rỉ, bị cháy nhưng hầu như không bị nổ vì muốn nổ nó phải có áp suất lớn; nhưng khi lan toả ra không khí nó đã bay hơi và phân tán làm giảm mạnh áp suất.

Hiện nay sử dụng nhiên liệu hydro là một giải pháp tốt thay thế cho nhiên liệu xăng. Có thể nói như vậy vì những lý do sau:

- Xe hoàn toàn không thải ra khói thải độc hại.
- Pin nhiên liệu dùng trong động cơ không có những phần chuyển động nên tiết kiệm được nhiên liệu, chi phí sản xuất pin nhiên liệu được tiết kiệm do không có những phần chuyển động.
- Hydro có thể phục hồi được và nguồn khí hydro dồi dào.
- Xe cộ tương thích được với thời tiết mùa lạnh.
- Pin nhiên liệu gọn và nhẹ.
- Thùng nhiên liệu được nạp lại một cách đơn giản.

Để tồn chứa hydro dạng khí, cần phải có thiết bị chịu áp suất rất cao. Thông thường thì bình thép không gỉ có bề dày lớn đáp ứng tiêu chuẩn này. Ngày nay, người ta sử dụng bể chứa dạng nằm ngang bằng vật liệu composit. Các số liệu trong bảng 7.6 cho thấy, để tạo ra mức năng lượng như nhau thì thể tích, khối lượng bình chứa nhiên liệu hydro phải lớn hơn nhiều so với tồn chứa xăng. Biện pháp này rất khó thực hiện.

**Bảng 7.6. Các thông số kỹ thuật của hydro khí và xăng**

<i>TT</i>	<i>Các thông số</i>	<i>Hydro</i>	<i>Xăng</i>
1	Khối lượng nhiên liệu (kg)	0,56	1,55
2	Thể tích nhiên liệu (l)	45,4	2,2
3	Khối lượng nhiên liệu và bình chứa (kg)	53,8	2,14
4	Thể tích nhiên liệu và bình chứa (l)	56,9	2,37

#### **7.4.2. Tồn chứa hydro dạng hoá lỏng**

Hydro có thể hoá lỏng, tuy nhiên do khí này rất nhẹ nên tốn nhiều năng lượng. Nhiệt độ hoá lỏng phải ở mức  $-253^{\circ}\text{C}$  ở điều kiện khí quyển. Bảng 7.7 cho biết sự so sánh các thông số của hydro dạng lỏng và xăng.

**Bảng 7.7. Các thông số kỹ thuật của hydro lỏng và xăng**

TT	Các thông số	Hydro	Xăng
1	Khối lượng nhiên liệu (kg)	13,6	37,7
2	Thể tích nhiên liệu (l)	192,6	51,8
3	Khối lượng nhiên liệu và bình chứa (kg)	56,4	51,5
4	Thể tích nhiên liệu và bình chứa (l)	337,3	56,9

Để duy trì điều kiện nhiệt độ trên, yêu cầu về công nghệ bảo ôn rất phức tạp, gây tốn kém dẫn đến giá thành nhiên liệu hydro hiện nay rất cao.

#### **7.4.3. Tôn chứa hydro trong chất hấp phụ**

Bản chất của phương pháp này là hấp phụ vật lý của H<sub>2</sub> lên bề mặt của một số chất có mao quản như:

- Ống cacbon nano;
- Zeolit;
- Polime có mao quản;
- Hợp chất cơ kim;
- Hạt cầu thủy tinh.

Khi tăng nhiệt độ, H<sub>2</sub> sẽ được giải phóng. Ví dụ, để giải phóng H<sub>2</sub> ở trong hạt cầu thủy tinh, cần tăng nhiệt độ lên 250°C, lúc đó sẽ có khoảng 70% H<sub>2</sub> được nhả hấp thụ.

Phương pháp này đơn giản, tuy nhiên hiệu quả không cao do sự hấp thụ chỉ xảy ra ở nhiệt độ thấp.

#### **7.4.4. Tôn chứa hydro trong hợp chất trung gian hydrua**

Hợp chất trung gian thường sử dụng là hydrua kim loại, chúng được hình thành trong phản ứng sau:



Phản ứng là thu nhiệt và thuận nghịch. Khi tăng áp suất, phản ứng tạo hydrua sẽ tăng và đạt cực đại, có nghĩa là hydro được lưu trữ dưới dạng này. Khi muốn giải phóng H<sub>2</sub>, ta tăng nhiệt độ cho hydrua KL. Mỗi loại hydrua KL có khả năng lưu giữ H<sub>2</sub> khác nhau và nhiệt độ cần cung cấp để



giải phóng H<sub>2</sub> cũng khác nhau, thường lớn hơn 230°C. Ngày nay, các nhà khoa học đã tìm ra một số loại hydrua KL khác nhau có hoạt tính tồn trữ như: TiFe, Mg<sub>2</sub>Ni, ZrMn, LaNi... Thực nghiệm cho thấy rằng, hỗn hợp LiBH<sub>4</sub> có khả năng tồn trữ hydro lớn nhất. Phương pháp tồn chứa H<sub>2</sub> qua hợp chất trung gian hydrua KL rất an toàn, không gây nguy hiểm do áp suất, tuy nhiên giá thành vẫn còn đắt do chi phí chế tạo vật liệu đắt. Mật khác hàm lượng H<sub>2</sub> tồn chứa trong đó cũng không cao: Hiện nay mới chỉ tồn chứa được trên 3% về khối lượng. Mục tiêu đến năm 2015 nâng cao công nghệ để tồn chứa được 9% H<sub>2</sub> về khối lượng. Bảng 7.8 cho biết khả năng tồn chứa của hydrua KL.:

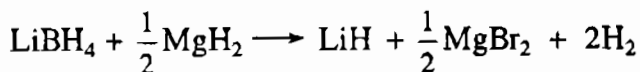
**Bảng 7.8. Khả năng tồn chứa H<sub>2</sub> của các hydrua KL khác nhau**

TT	Hydrua	% H <sub>2</sub> theo khối lượng
1	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	1,4
2	ZnMn <sub>2</sub> H <sub>3,6</sub>	1,8
3	TiFeH <sub>2</sub>	1,9
4	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	3,6
5	VH <sub>2</sub>	3,8
6	NaAlH <sub>4</sub>	7,5
7	MgH <sub>2</sub>	7,6
8	LiBH <sub>4</sub>	13,6

Khi cung cấp nhiệt, hydro sẽ được giải phóng, ví dụ sau đối với LiBH<sub>4</sub>:



Hoặc số thể theo một cơ chế khác:



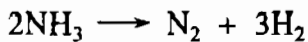
Để tồn chứa trong hydrua KL thì H<sub>2</sub> phải rất tinh khiết (nhỏ hơn 10 ppm O<sub>2</sub>, chỉ có vết của CO và hydrocacbon), nếu không thì khả năng hấp phụ sẽ giảm. Vật liệu tồn trữ phải có độ ổn định cao. Một số loại hydrua phản ứng với hơi ẩm, một vài kim loại rất độc (Be), tái sinh kim loại rất đắt. Công nghệ hydrua kim loại này vẫn đang con trong giai đoạn nghiên cứu phát triển.

Những nghiên cứu hiện nay đang tập trung vào việc tồn chứa hydro bằng kim loại Mg. Một số các hợp kim như Mg-Ni, Mg-Cu hay Fe-Ti hấp phụ hydro rất tốt.

#### 7.4.5. Tồn chứa hydro bằng phương pháp hoá học

##### a. Trong hợp chất $NH_3$

Có thể giữ  $H_2$  trong hợp chất hoá học như  $NH_3$ . Khi có xúc tác và tăng nhiệt độ hợp chất này sẽ phân huỷ tạo hydro:

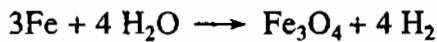


##### b. Phản ứng dehydro hoá hydrocacbon

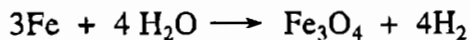
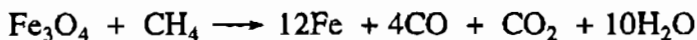


(Phản ứng trên có trong quá trình reforming nói ở phần trên).

##### c. Các phản ứng hoá học gián tiếp khác

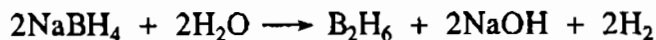


Hoặc có thể đi từ khí tự nhiên  $CH_4$ , dựa vào khả năng oxy hoá khử của oxit sắt. Các phản ứng như sau:



Phương pháp này có khả năng áp dụng cao vì nguyên liệu rẻ tiền, năng suất giải phóng khí  $H_2$  lớn.

Có thể dùng hợp chất  $NaBH_4$ :



Phương pháp hoá học này khó có khả năng áp dụng trong qui mô lớn.

Mặc dù có rất nhiều nỗ lực nghiên cứu trong lĩnh vực tồn trữ nhiên liệu hydro, nhưng cho đến nay (năm 2008) vẫn chưa có một giải pháp nào thoả mãn được tất cả các tiêu chí lý tưởng của việc ứng dụng cho thực tế cụ thể cho xe cộ về nhiên liệu này cho ngành giao thông. Mỗi phương pháp đều có nhược điểm cần phải nghiên cứu khắc phục.

#### 7.5. VẬN CHUYỂN NHIÊN LIỆU HYDRO

Vận chuyển hydro cũng gây ra tiêu tốn năng lượng rất đáng kể: Bơm  $H_2$  cần năng lượng gấp 4,5 lần so với bơm khí tự nhiên. Có thể vận chuyển dạng hoá lỏng hoặc dạng bình khí nén bằng tàu thuyền, xe tải...

Nếu vận chuyển  $H_2$  dạng lỏng sẽ đắt hơn vận chuyển khí tự nhiên hoá lỏng nhiều lần. Thường mất mát khoảng 0,2 ÷ 0,4%  $H_2$  lỏng mỗi ngày. Tất cả các điều trên đều ảnh hưởng đến an toàn và chi phí.

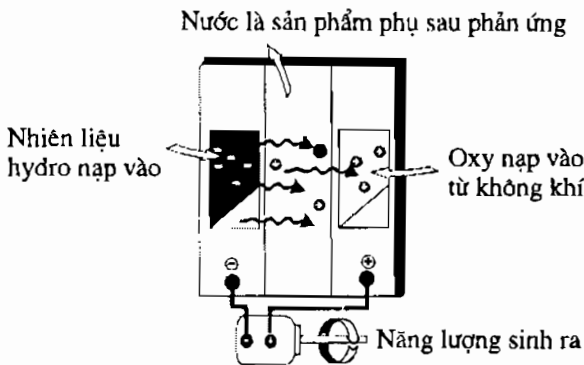
## 7.6. ỨNG DỤNG CỦA NHIÊN LIỆU HYDRO

Nhiên liệu hydro có ứng dụng trong nhiều lĩnh vực:

- Làm pin nhiên liệu;
- Làm nhiên liệu cho xe ô tô.

### 7.6.1. Làm pin nhiên liệu

Trên hình 7.1 là ví dụ về mô hình phản ứng cháy tạo năng lượng trong pin nhiên liệu.



**Hình 7.1. Mô hình phản ứng trong pin nhiên liệu hydro.**

\* Điểm có lợi khi dùng nhiên liệu hydro:

- Phân huỷ sinh học và thân thiện môi trường;
- Siêu tiết kiệm nhiên liệu 20 km/lít nếu chạy ở tốc độ 110 km/h.

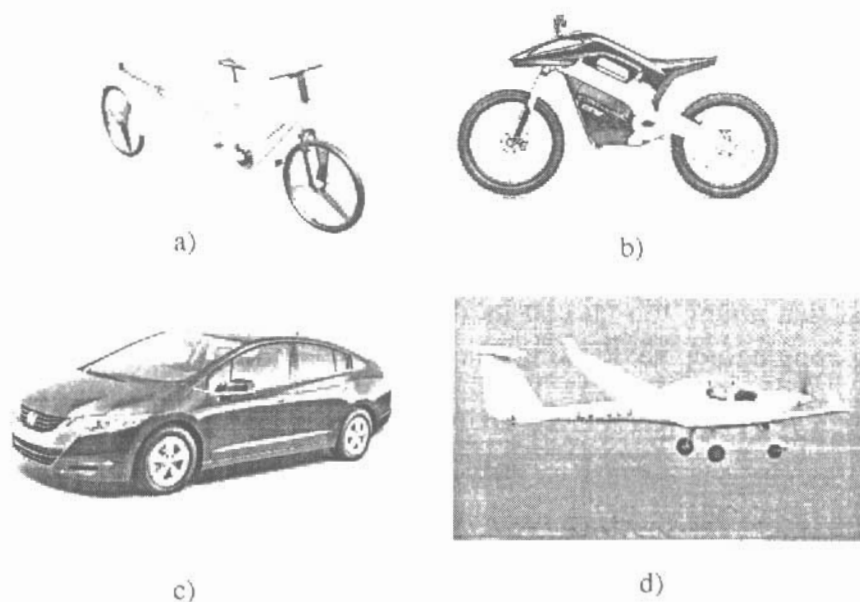
\* Các loại động cơ hydro:

Hiện nay trên thế giới có khá nhiều loại pin nhiên liệu hydro được thiết kế bởi các hãng khác nhau. Có thể kể ra đây là: Pin nhiên liệu dùng kiềm làm chất điện phân (Alkaline Fuel Cell - AFC), Pin nhiên liệu dùng axit photphoric làm chất điện phân (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC),

Pin nhiên liệu dùng muối cacbonat nung chảy làm chất điện phân (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC)...

### 7.6.2. Làm nhiên liệu cho xe ô tô

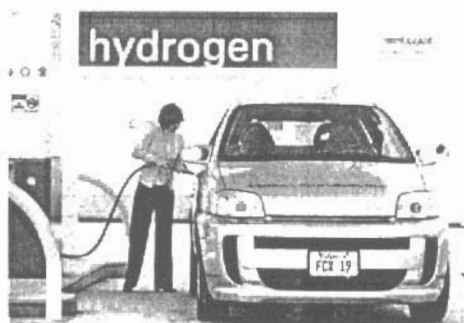
Trong loại hình ứng dụng này, xe ô tô sử dụng pin nhiên liệu được cấp liệu bằng hydro. Trung bình 1 ô tô nhỏ tiêu thụ 1 kg hydro cho 100 km đường. Hình 7.2 minh họa một số phương tiện giao thông đầu tiên trên thế giới sử dụng nhiên liệu hydro như xe đạp, xe máy, ô tô, kể cả máy bay.



**Hình 7.2. Xe đạp, xe gắn máy và xe ô tô chạy bằng nhiên liệu hydro:**

- Xe đạp Cargo do hãng Masterflex của Đức sản xuất và đưa ra thị trường vào tháng 5 năm 2007;
- Xe ENV do nước Anh sản xuất vào tháng 6 năm 2005 là chiếc xe máy đầu tiên trên thế giới chạy bằng nhiên liệu hydro;
- Mẫu xe ô tô FCX Clarity của hãng Honda – Nhật Bản được đưa ra sử dụng vào tháng 7 năm 2008;
- Máy bay Dimona chạy bằng nhiên liệu hydro của hãng Boeing thử nghiệm bay lần đầu tiên tại Ocana, Tây Ban Nha.

Trên hình 7.3 minh họa một trạm chiết nạp nhiên liệu hydro của Hãng BP.



*Hình 7.3. Trạm nạp nhiên liệu hydro của BP.*

Mặc dù còn nhiều bất cập, nhưng những phương tiện đầu tiên sử dụng nhiên liệu hydro vẫn cứ ra đời, mở ra một kỷ nguyên mới sử dụng nhiên liệu thân thiện môi trường. Trong tương lai gần, các nhà khoa học sẽ cải tiến những tồn tại còn lại để nhiên liệu hydro thực sự đi vào hoạt động công nghiệp và đời sống của con người.

## **7.7. KẾT LUẬN VỀ SỬ DỤNG NHIÊN LIỆU HYDRO**

Vậy nhiên liệu hydro có phải là nhiên liệu trong tương lai hay không? Chúng ta cần phải xem xét các khía cạnh sau đây:

- \* Nhiên liệu hydro chắc chắn là nhiên liệu sạch, cho nhiệt năng rất cao, bảo đảm an toàn về môi trường do khí thải sinh ra chỉ có nước.
- \* Có thể sản xuất được từ nhiều nguồn nguyên liệu khác nhau, điều đó hỗ trợ cho việc chọn lựa nguồn nguyên liệu thay thế.
- \* Tuy nhiên chi phí đầu tư rất lớn cho sản xuất, tồn chứa, vận chuyển.
- \* Hiện nay ngân sách cho việc nghiên cứu phát triển về năng lượng trên thế giới còn quá ít so với các lĩnh vực khác (chỉ bằng ngân sách chi cho đồ uống hoặc thuốc lá).
- \* Có ba rào cản lớn nhất hiện nay cho nhiên liệu hydro là:
  - Hiệu quả về năng lượng cho một chu trình tổng thể: Sản xuất, phân phối, sử dụng;

- Sự phát triển của pin nhiên liệu: giá thành, độ tin cậy, tuổi thọ;
- Sự phát triển của hệ thống tồn chứa  $H_2$  đối với ứng dụng: Khả năng tồn chứa, độ tin cậy, độ an toàn.

Để có thể ứng dụng được nhiên liệu hydro vào trong thực tế cần phải thực hiện các hướng sau đây:

- Đầu tư lớn vào nghiên cứu phát triển;
- Chỉ ra được khả năng về sản xuất và phân phối với khối lượng lớn;
- Giảm giá thành.

Hy vọng trong tương lai các nhà khoa học sẽ phải cố gắng hơn nữa nhằm tìm ra phương pháp tốt nhất để khắc phục các rào cản nói trên thì mới ứng dụng được rộng rãi loại nhiên liệu này.

## DUNG MÔI SINH HỌC

### 8.1. GIỚI THIỆU CHUNG

Dung môi có nhiều ứng dụng quan trọng trong công nghiệp và trong đời sống hàng ngày. Dung môi được dùng để pha sơn, làm màu vẽ, làm mực in, và mỹ phẩm. Tuy nhiên, những loại dung môi có nguồn gốc hóa thạch tiềm ẩn nhiều nguy cơ tới sức khỏe và môi trường. Các dung môi này thường độc hại, một số chất gây ung thư, gây kích thích da và mắt, gây ngộ độc, gây thủng tầng ôzôn, gây ô nhiễm nước và đất. Vì vậy, thay thế các dung môi có nguồn gốc hóa thạch bằng các dung môi sinh học là một vấn đề cấp thiết đang được thế giới rất quan tâm.

Các thông số liên quan tới tính độc hại, an toàn, và sự ảnh hưởng tới môi trường là những tiêu chuẩn quan trọng trong việc lựa chọn dung môi cho công nghiệp. Hiện nay, trên thế giới có xu hướng dần thay thế dung môi khoáng bằng dung môi sinh học, được tổng hợp từ dầu thực vật, đảm bảo độ thân thiện với môi trường.

### 8.2. KHÁI NIỆM CHUNG VỀ DUNG MÔI HỮU CƠ

Dung môi là chất lỏng có khả năng hòa tan chất rắn, chất lỏng hoặc chất khí để tạo thành hỗn hợp phân tán đồng nhất ở mức phân tử hay ion gọi là dung dịch. Dung môi thường có điểm sôi thấp và dễ dàng bay hơi.

#### 8.2.1. Tính chất vật lý của dung môi hữu cơ

Tính chất vật lý của dung môi là một yếu tố quan trọng khi lựa chọn dung môi trong các ứng dụng. Trước tiên, dung môi phải ở trạng thái lỏng dưới áp suất và nhiệt độ mà nó được sử dụng. Các tính chất nhiệt động của dung môi như: mật độ, áp suất bay hơi, nhiệt trị và sức căng bề mặt, độ nhớt, khả năng khuếch tán, khả năng dẫn nhiệt cũng được quan tâm. Tính chất điện, tính chất quang học, và từ tính và momen lưỡng cực, hằng

số điện môi cũng được xem xét. Ngoài ra, các đặc điểm về phân tử của dung môi như: kích thước, bề mặt, thể tích của phân tử dung môi cũng phải được khảo sát.

#### ***a. Sự solvat hóa***

Khi chất tan bị hòa tan vào một dung môi hay một hỗn hợp dung môi thì lực hấp dẫn giữa các phân tử của chất tan giảm đi bởi vì phân tử dung môi thâm nhập vào giữa các phân tử chất tan và cuối cùng chúng tạo thành một lớp bao quanh các phân tử chất tan. Quá trình này gọi là quá trình solvat. Kết quả của quá trình này là sự phân tán của các phân tử chất tan vào dung môi ở mức phân tử. Độ lớn của lực solvat và số phân tử dung môi trong lớp bao quanh phân tử chất tan phụ thuộc vào thông số tan, momen lưỡng cực, liên kết hydro, độ phân cực, kích thước phân tử chất tan và dung môi. Số phân tử dung môi trong phức hợp dung môi - chất tan được xác định bằng độ solvat beta. Độ solvat tăng khi kích thước của phân tử dung môi giảm và tăng cùng với tham số tan.

#### ***b. Khả năng pha loãng***

Nếu một chất không phải là dung môi được thêm từng giọt vào dung dịch nitrat xenlulôzơ, thì nitrat xenlulôzơ sẽ kết tủa hoặc hình thành dạng gel. Tỷ lệ thể tích của chất không hòa tan/dung môi mà chất tan chưa bị kết tủa gọi là tỷ lệ pha loãng. Tính hòa tan của một hỗn hợp dung môi được xác định dựa vào toluen hoặc butanol (những chất này đóng vai trò chất pha loãng). Tỷ lệ pha loãng phụ thuộc vào nhiệt độ. Dung môi có kích thước phân tử nhỏ, khả năng hòa tan tăng khi nhiệt độ tăng. Tuy nhiên những dung môi có kích thước phân tử lớn thì trái lại. Trong trường hợp khác, tỷ lệ pha loãng giảm khi nhiệt độ giảm. Ví dụ như nitrat xenlulôzơ trong các chất butyl axetat (hoặc etyl glycol, metyl isobutyl xeton) tỷ lệ pha loãng giảm khi nhiệt độ giảm. Lý do là nitrat xenlulôzơ tạo thành dạng gel khi tăng nhiệt.

#### ***c. Ảnh hưởng của khối lượng phân tử tới khả năng hòa tan***

Khi khối lượng phân tử tăng lên, khả năng hòa tan giảm do sự tăng lên của lực tương tác nội phân tử. Ví dụ, benzen tan hoàn toàn trong etanol, trong khi antraxen và etanol chỉ tan vào nhau một phần. Axít



axetic hòa tan styren nhưng không hòa tan polystyren, vinyl axetat bị hòa tan trong hydrocacbon bão hòa và ete, trong khi polyvinyl axetat không bị hòa tan.

Do khối lượng phân tử rất lớn nên những polymer liên kết chéo không tan trong dung môi dù nhiệt độ tăng. Tuy nhiên, chúng phồng lên trong dung môi tùy thuộc vào bản chất và mật độ của liên kết chéo trong dung môi.

#### ***d. Sự hòa tan và khả năng tan***

Với tỷ lệ hữu hạn, quá trình hòa tan tại phụ thuộc vào bề mặt của chất tan, độ tinh thể hóa, nhiệt độ và tỷ lệ phân tán của nó trong dung môi.

Khe hở trộn lẫn: Một số cặp dung môi có thể trộn lẫn với dung môi kia theo tất cả các tỷ lệ và trong nhiệt độ hòa tan giới hạn.

Khe hở hòa tan có thể xuất hiện do lực tương tác nội phân tử phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ. Trong hỗn hợp trietylamin - nước, liên kết hydro N...H-O yếu. Ở nhiệt độ hơn 17°C, liên kết hydro sẽ bị phá hủy và sự hòa tan không xảy ra. Chỉ ở nhiệt độ dưới 19,5°C, hexan và nitrobenzen bị hòa tan hoàn toàn.

#### ***e. Khả năng bay hơi của dung môi***

Dung môi được phân loại dựa theo nhiệt độ sôi của nó:

- Dung môi có nhiệt độ sôi thấp: nhỏ hơn 100°C.
- Dung môi có nhiệt độ sôi trung bình: 100 đến 150°C.
- Dung môi có nhiệt độ sôi cao: lớn hơn 150°C.

Tỷ lệ bay hơi của dung môi phụ thuộc vào những yếu tố sau đây:

- Áp suất bay hơi của nhiệt độ làm việc.
- Nhiệt cung cấp.
- Độ liên kết phân tử.
- Sức căng bề mặt.
- Khối lượng phân tử dung môi.
- Sự chảy rối của khí quyển.
- Độ ẩm của không khí.

Trong thực tế, thời gian bay hơi của một lượng dung môi nhất định được xác định bằng cách so sánh với thời gian bay hơi của dietyl este trong cùng điều kiện thí nghiệm.

#### **f. Tính hút ẩm**

Một số dung môi đặc biệt (dung môi có chứa nhóm hydroxyl) là những chất hút ẩm, chúng hấp thụ ẩm trong không khí đến một mức nào đó khi đạt được cân bằng. Lượng nước hấp thụ được phụ thuộc vào nhiệt độ và độ ẩm không khí. Glycol ete và rượu là những chất có tính hút ẩm khá mạnh.

#### **g. Tỷ trọng và độ khúc xạ**

Nhiệt độ sôi, tỷ trọng và chỉ số khúc xạ được dùng để đánh giá độ tinh khiết của dung môi.

Người ta thường xác định tỷ trọng của một dung môi ở 20°C và liên hệ với tỷ trọng của nước ở 4°C. Tỷ trọng của hầu hết các dung môi giảm khi tăng nhiệt độ.

#### **h. Độ nhớt và sức căng bề mặt**

Độ nhớt của một dãy đồng đẳng của dung môi tăng khi khối lượng phân tử tăng. Dung môi mà phân tử chứa nhóm hydroxyl có độ nhớt cao hơn do có liên kết hydro. Độ nhớt của dung môi có ảnh hưởng lớn tới độ nhớt của dung dịch. Độ nhớt giảm khi tăng nhiệt độ.

Sức căng bề mặt của dung môi liên quan tới mật độ năng lượng kết dính và áp suất nội tại của chất lỏng.

#### **i. Mật độ hơi (khối lượng riêng của hơi)**

Mật độ hơi là khối lượng của hơi dung môi trên một m<sup>3</sup> thể tích không khí trong điều kiện cân bằng ở 101,3 kPa. Mật độ hơi tương ứng với lượng dung môi trong không khí ở trạng thái bão hòa và phụ thuộc vào nhiệt độ. Mật độ hơi tương đối  $d_s$  được tính theo công thức sau:

$$d_s = \frac{M_s}{M_{\text{air}}}$$

trong đó:  $d_s$  - mật độ hơi tương đối;

$M_s$  - khối lượng phân tử của dung môi;

$M_{\text{air}}$  - khối lượng phân tử trung bình của không khí;

$$M_{\text{air}} = 28,95 \text{ g/mol.}$$

Trong điều kiện lý tưởng, mật độ hơi tương đối không phụ thuộc vào nhiệt độ. Mật độ hơi tương đối của một số dung môi được ghi trong bảng 8.1.

**Bảng 8.1. Mật độ hơi tương đối của một số dung môi**

TT	Dung môi	Mật độ hơi
1	Toluen	3
2	Xylen	3
3	Etanol	1

### ***j. Tính chất nhiệt và điện của dung môi***

Hằng số lưỡng điện và độ dẫn nhiệt giảm khi nhiệt độ tăng. Nhiệt độ mà tại đó hỗn hợp hơi dung môi - không khí bốc cháy khi tiếp xúc trực tiếp với ngọn lửa gọi là nhiệt độ chớp cháy của dung môi. Nhiệt độ chớp cháy tăng khi áp suất hơi giảm.

Hỗn hợp hơi dung môi - không khí không chỉ bốc cháy khi tiếp xúc với ngọn lửa trực tiếp mà có thể tự bốc cháy khi đạt tới nhiệt độ tự bốc cháy.

### ***k. Hỗn hợp đẳng phí***

Sự liên kết phân tử giữa các thành phần của hỗn hợp có thể dẫn tới trong hệ có điểm sôi cố định ở một nồng độ đã biết. Điểm sôi này có thể thấp hơn hoặc cao hơn so với từng cấu tử thành phần. Benzen – nước, benzen – etanol, axeton – clorofom là các ví dụ về hỗn hợp đẳng phí.

Hỗn hợp đẳng phí có nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi của từng cấu tử thành phần có ứng dụng quan trọng trong công nghiệp sơn do nước và dung môi sẽ bay hơi nhanh hơn thông thường.

Tuy nhiên, hỗn hợp đẳng phí cũng có những bất lợi như: điểm chớp cháy thấp hơn (so với từng cấu tử thành phần), giới hạn cháy nổ cao hơn, tỉ lệ bay hơi cao hơn sẽ dẫn đến ảnh hưởng không tốt trên bề mặt sơn.

Dung môi có thông số tan và liên kết hydro trung bình thích hợp để làm chất bắc cầu, đặc biệt là xeton và glycol etc. Butyl glycol, diglycol, và triglicol thường được sử dụng bởi nhóm kị nước và nhóm ưa nước.

Hệ gồm hai nhiều hơn hai cấu tử: Trong hệ thống hai cấu tử, tính chất của hệ nhiều hơn hai thành phần được giải thích dựa vào tương tác nội phân tử và thông số tan. Nước và tetraclorometan có thông số tan và thông số liên kết hydro khác xa nhau. Do đó, chúng không tan trong nhau. Thêm axeton vào thì do liên kết hydro mà một phần tetraclorometan do khả năng phân tán và do lực cảm ứng. Bằng cách cho thêm axeton mà tạo ra được một hỗn hợp đồng nhất.

### ***1. Thông số Hildebrand***

Thông số Hildebrand là một trong những thông số quan trọng để dự đoán khả năng hòa tan của dung môi:

$$\delta = \sqrt{c} = \left[ \frac{\Delta H - RT}{V_m} \right]^{1/2}$$

trong đó:  $\delta$  - thông số Hildebrand;

$\sqrt{c}$  - mật độ năng lượng liên kết;

$\Delta H$  - nhiệt bay hơi;

R - hằng số khí;

$V_m$  - thể tích phân tử.

### ***m. Tính chất hóa học của dung môi***

Tính trơ về mặt hóa học là điều kiện tiên quyết để sử dụng một chất lỏng như dung môi. Hydrocarbon dãy béo và dãy thơm là những chất hóa học trơ và thỏa mãn điều kiện này. Alcohol là chất bền vững về mặt hóa học nhưng lại phản ứng với kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ và nhôm tạo ra muối.

Este và xeton là những chất hóa học khá bền vững trong điều kiện bình thường. Vì thế, nó được ứng dụng nhiều trong công nghiệp sơn. Tuy nhiên, cần chú ý este có thể bị thủy phân tạo thành rượu và axit. Tỷ lệ thủy phân của este phụ thuộc vào cấu trúc của nó.

### **8.2.2. Các chỉ tiêu đánh giá dung môi hữu cơ**

#### ***a. Độ tan trong nước***

Chỉ tiêu này dùng để xác định độ tan của dung môi trong nước (ASTM D 1722). Mẫu đo được pha loãng 10 lần với nước và hỗn hợp này

được kiểm định điểm vẩn đục. Nếu mẫu không xuất hiện điểm vẩn đục thì mẫu được đánh giá là qua thử nghiệm.

**b. Chỉ số Kauri-butanol**

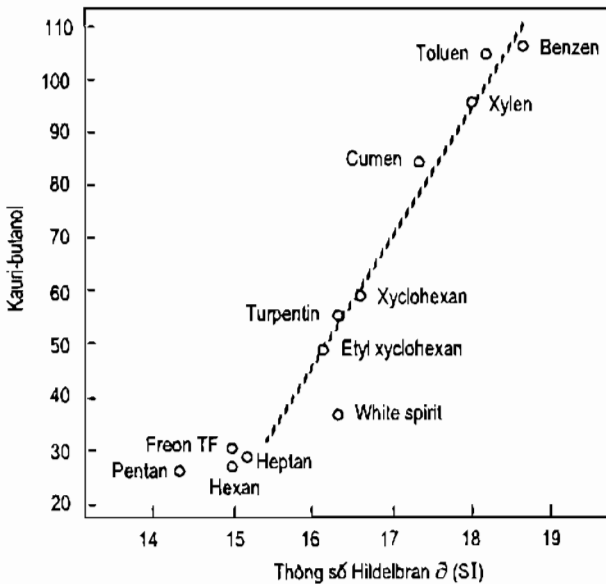
Phép đo giá trị Kauri-butanol (ASTM D 1133) là phép đo điểm vẩn đục để đánh giá độ mạnh của dung môi hydrocacbon. Giá trị Kauri-butanol của một dung môi thể hiện lượng tối đa dung môi có thể thêm vào một dung dịch nhựa kauri (một loại nhựa copal) trong rượu butylic mà không gây ra vẩn đục. Nhựa kauri tan ngay vào rượu butylic nhưng không tan trong dung môi hydrocacbon, dung dịch nhựa sẽ chỉ tồn tại trong một giới hạn pha loãng. Những dung dịch mạnh như toluen có thể cho thêm vào dung dịch rượu butylic-kauri một lượng lớn mà chưa làm cho dung dịch bị vẩn đục. Những dung dịch yếu có giá trị Kauri-butanol thấp như hexan thì ngược lại.

Phương trình biểu diễn mối quan hệ giữa trị số Kauri-butanol và tham số hòa tan Hildebrand :

$$\partial = 0,04 KB + 14,2$$

trong đó:  $\partial$  - tham số hòa tan Hildebrand;

KB - trị số Kauri-butanol.



**Hình 8.1. Biểu đồ xác định trị số Kauri-butanol.**

Đối với dung môi từ dầu khoáng, nhóm benzen, toluen, xylen có độ hoà tan hầu như cao nhất. Tuy nhiên benzen rất độc nên thông thường sử dụng toluen hoặc xylen.

### **c. Độ nhớt (ASTM)**

Độ nhớt là tính chất của một chất lỏng, được xem là ma sát nội tại của chất lỏng và cản trở sự chảy của chất lỏng.

Nguyên nhân gây ra độ nhớt là do ái lực cơ học giữa các hạt cấu tạo các chất lỏng.

Độ nhớt động học là tỷ số giữa độ nhớt động học và tỷ trọng của nó, cả hai được xác định ở cùng nhiệt độ và áp suất.

### **d. Khả năng phân hủy sinh học của sản phẩm**

Các thử nghiệm đánh giá khả năng phân hủy sinh học đơn giản được thực hiện dựa trên việc đo sự giảm COD hoặc đo sự giải phóng CO<sub>2</sub> hoặc sự tiêu thụ O<sub>2</sub>.

Theo qui định 67/548/ CEE một chất được xem là dễ phân hủy sinh học nếu trong thử nghiệm đánh giá khả năng phân hủy sinh học tiến hành trong 28 ngày chất đó đạt được các mức độ phân hủy sau đây sau 10 ngày thử nghiệm:

70% phân hủy đối với thử nghiệm dựa trên cơ sở đo COD.

60% phân hủy dựa trên cơ sở đo mức tiêu thụ O<sub>2</sub> hoặc giải phóng CO<sub>2</sub>.

### **e. Độc tính của sản phẩm**

Độc tính cấp một của hóa chất được đặc trưng bởi khả năng phơi nhiễm một liều mạnh thường là duy nhất trong thời gian ngắn.

Thực tế trong các nghiên cứu thực nghiệm trên động vật, độc tính được xác định bởi LD50 (qua đường uống và tiếp xúc qua da) và LC50 (qua đường thở). Trong trường hợp của dung môi người ta xác định độc tính qua giá trị LD50.

LD50 liều gây chết một nửa là liều duy nhất được suy ra một cách thống kê gây ra cái chết của 50% số lượng động vật được thử nghiệm. Giá trị của LD50 được biểu thị bằng đơn vị đo là khối lượng của hóa chất nghiên cứu trên một đơn vị khối lượng cơ thể của động vật thử nghiệm (mg/kg).

### ***f. Đánh giá điểm chớp cháy cốc kín***

Điểm chớp cháy được định nghĩa là “nhiệt độ thấp nhất mà tại đó khi nhiên liệu được đốt nóng, hơi hydrocacbon sẽ thoát ra tạo với không khí xung quanh một hỗn hợp mà nếu đưa ngọn lửa đến gần, chúng sẽ bùng cháy rồi phụt tắt như một tia chớp”. Trong trường hợp của dung môi sinh học, thí nghiệm này được dùng để xác định lượng ancol còn lại trong metyl este.

Điểm chớp cháy là thông số dùng để phân loại khả năng bắt cháy của các vật liệu. Điểm chớp cháy đặc trưng của metyl este tinh khiết thường cao hơn 200°C và người ta xếp chúng vào nhóm chất không bắt cháy. Tuy nhiên trong quá trình sản xuất và tinh chế metyl este, không phải tất cả metanol đều được loại khỏi sản phẩm cho nên dung môi có thể sẽ dễ bắt cháy và nguy hiểm hơn khi thao tác và bảo quản nếu điểm chớp cháy cốc kín thấp.

### ***g. Tính ăn mòn***

Thử nghiệm ăn mòn tấm đồng được sử dụng để xác định khả năng ăn mòn tấm đồng của dung môi. Thử nghiệm này nhằm đánh giá sự có mặt của axit trong dung môi sinh học.

### ***h. Tỷ trọng***

Tỷ trọng là tỷ số giữa trọng lượng riêng của một vật ở một nhiệt độ nhất định và trọng lượng riêng của một vật khác được chọn là chuẩn, xác định ở cùng vị trí. Đối với các loại sản phẩm dầu lỏng đều được lấy nước cất ở nhiệt độ 4°C và áp suất 760 mm Hg làm chuẩn.

Có ba phương pháp xác định tỷ trọng là:

- Dùng phù kế;
- Dùng cân thủy tĩnh;
- Dùng picnomet.

Phương pháp dùng picnomet là phương pháp phổ biến nhất, dùng cho bất kể loại chất lỏng nào. Phương pháp này dựa trên sự so sánh trọng lượng của dầu với nước cất trong cùng một thể tích và nhiệt độ. Phương pháp dùng phù kế thì không chính xác bằng phương pháp picnomet nhưng nhanh hơn. Ở đây ta đang xét phương pháp dùng phù kế.

### **8.2.3. Độc tính, nguy cơ của dung môi và vấn đề thay thế dung môi khoáng**

Ngày nay, người ta đặc biệt chú ý tới những nguy hiểm liên quan tới việc sử dụng dung môi và có khuynh hướng thay thế những loại dung môi mang nhiều nguy cơ, được sử dụng trong thời gian dài vì những lí do lịch sử, bằng những dung môi ít nguy hại hơn. Ví dụ, benzen, một dung môi có nhiều công dụng nhưng là chất gây ung thư được thay thế bằng những dung môi ít độc hơn (như toluen hay xylen).

Dung môi có tác động khác nhau tới con người, cây cối. Ảnh hưởng của nó phụ thuộc vào lượng dung môi và thời gian tiếp xúc. Trong một thời gian tiếp xúc ngắn, một lượng lớn dung môi có thể ảnh hưởng ngay lập tức. Tuy nhiên, nếu hấp thụ một lượng nhỏ dung môi nhưng trong thời gian dài có thể gây ra ảnh hưởng mãn tính. Ảnh hưởng mãn tính nguy hiểm hơn vì khi phát hiện ra thường đã quá muộn.

Để đánh giá độc tính của dung môi thì đã có nhiều chỉ tiêu về độc tính được đưa ra như sau:

- PEL là giới hạn cho phép tồn tại (tính bằng ppm) trong không khí của một ca làm việc trong phòng thí nghiệm hoặc trong công nghiệp.

- ODLH là nguy hại ngay lập tức tới sức khỏe (tính bằng ppm) trong không khí (có thể cao hơn PEL nhiều), ODLH là giới hạn con người có thể chịu được trong thời gian 30 phút.

- Độc tính của dung môi qua đường ăn uống được đo bằng giá trị LD50 tính theo mg/kg trọng lượng cơ thể, nghĩa là liều lượng gây chết 50% (thí nghiệm trên chuột). Độc tính của dung môi còn xét tới nhiều yếu tố như bằng đường miệng hay qua tiêm dưới da, tiêm tĩnh mạch, thời gian chịu tác động của dung môi: ngay lập tức hay một thời gian dài, và xét đến cả giống chuột thí nghiệm. Với một số dung môi, LD100 là lượng dung môi nhỏ nhất gây chết.

Khi tác động của dung môi do ngạt hơi dung môi người ta dùng chỉ tiêu LC50. Hơi dung môi sau khi hít phải sẽ đi vào phổi, vào mạch máu rồi tích tụ lại ở những nơi có hàm lượng lipid cao như dây thần kinh, não, tủy xương, mô mỡ, gan, thận. Những tế bào này bị tổn hại vì chính



những dung môi đó hoặc sản phẩm phân hủy của dung môi đó. Dung môi có thể đi vào cơ thể qua đường da. Triệu chứng của nhiễm độc dung môi tức thời là đau đầu, hoa mắt, buồn ngủ, mất ý thức. Nhiễm độc mãn tính khó phát hiện hơn nhiễm độc tức thời.

Những tác hại tới da của dung môi thường gặp ở những dung môi có tính axit hoặc tính bazơ mạnh. Tác động của dung môi tới da có hai trường hợp:

- Dung môi hòa tan lớp chất béo tự nhiên làm cho da bị nứt tạo điều kiện cho vi sinh vật và những bụi bẩn thâm nhập vào da dễ dàng hơn.
- Dung môi có thể tác động trực tiếp dẫn đến cháy và bỏng.

Những dung môi có khả năng hấp thụ dễ dàng qua da và đi vào cơ thể bao gồm: anilin; benzen; butylglycol; etylglycol axetat; etylbenzen; isopropyl glycol; cacbon disunfit; metanol; metyl glycol; nitrotoluen; nitrobenzen; isopropylbenzen; dioxin; tetraclorometan; 1,1,2,2-tetracloroetan; dimetyl fomaldehit.

Các nghiên cứu cho thấy, một số dung môi có khả năng gây ung thư, biến đổi gen, ảnh hưởng đến sinh sản (nhiễm độc bào thai).

Nguy cơ khác của dung môi là khả năng cháy nổ khi hơi dung môi tạo ra dạng cháy nổ hoặc tạo hỗn hợp gây nổ với không khí. Dung môi có nhiệt độ tự cháy nổ thường trên 200°C. Khi đó, sự cháy nổ tự diễn ra trong không khí không cần cung cấp thêm nhiệt. Một số dung môi khi cháy tạo ra các chất cực độc như phosgen và dioxin. Vì vậy, phải thận trọng khi dùng dung môi ở nhiệt độ cao.

Dung môi gây hại cho sức khỏe và môi trường, khoảng 20% các chất bay hơi thải vào khí quyển có nguồn gốc từ dung môi. Một vài chất hữu cơ như các chất thơm, olefin gây cay mắt. Các aldehyt phá huỷ niêm mạc. Một số hợp chất khác như benzen, hydrocacbon thơm đa vòng có thể gây ung thư. Nhiều dung môi có thể gây ngất nếu hít phải một lượng lớn.

Ngoại trừ một số dung môi chứa clo như diclorometan và cloroform, hầu hết các dung môi hữu cơ là những chất dễ bắt cháy và rất dễ bay hơi. Hỗn hợp của hơi dung môi và không khí có thể gây nổ. Hơi dung môi

nặng hơn không khí, chúng sẽ lắng xuống dưới và có thể di chuyển một khoảng cách lớn mà không bị pha loãng. Chính vì vậy, nguy cơ gây cháy nổ có thể rất khó kiểm soát tại địa điểm sử dụng dung môi.

Các ete như dietyl ete và tetrahydrofuran (THF) có thể tạo thành các peroxit có khả năng bắt nổ cao khi tiếp xúc với oxy và ánh sáng. Các peroxit này sẽ tích tụ lại trong không khí vì chúng có điểm sôi cao hơn. Vì vậy, việc bảo quản dung môi này khó khăn và tốn kém.

### **8.3. SO SÁNH DUNG MÔI CÓ NGUỒN GỐC DẦU MỎ VÀ DUNG MÔI SINH HỌC**

#### **8.3.1. Dung môi có nguồn gốc dầu mỏ**

Dung môi có nguồn gốc dầu mỏ được ứng dụng chủ yếu và rộng rãi trong công nghiệp. Nó chiếm tới hơn 90% sản lượng dung môi trên toàn thế giới. Dung môi có nguồn gốc dầu mỏ được phân thành các loại sau:

- Nhóm xăng dung môi, trong đó gồm có xăng dung môi dùng cho công nghiệp cao su, dung môi dùng cho công nghiệp sơn và xăng dung môi dùng trong các mục đích kỹ thuật.

- Dung môi dầu mỏ.

- Ete dầu mỏ.

#### **a. Xăng dung môi**

Xăng dung môi là hỗn hợp của các parafin, các xycloparafin và các hydrocacbon có giới hạn sôi từ 150 đến 220°C. Xăng dung môi là chất lỏng trong suốt, ổn định hóa học, không ăn mòn và có mùi êm dịu.

Xăng dung môi được ứng dụng rộng rãi để chiết dầu và mỡ thực vật, sản xuất keo trong công nghiệp cao su, chế tạo sơn và vecni. Ngoài ra, chúng còn được sử dụng cho các mục đích kỹ thuật khác nhau như: rửa các chi tiết máy, giặt quần áo, tổng hợp da nhân tạo...

*\* Xăng dung môi dùng cho công nghiệp cao su*

Xăng dung môi dùng cho công nghiệp cao su là phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp, chưng cất trực tiếp từ dầu mỏ hoặc từ quy trình reforming

xúc tác đã khử thơm. Xăng dung môi có giới hạn trong khoảng sôi hẹp (80°C đến 120°C), nhằm đảm bảo cho chúng có khả năng bay hơi nhanh.

*\* Xăng dung môi dùng cho công nghiệp sơn*

Xăng dung môi dùng trong công nghiệp sơn được sản xuất từ phân đoạn xăng chưng cất trực tiếp từ dầu mỏ và được chưng cất lại trong khoảng dung môi hẹp 165°C đến 200°C. Hàm lượng hydrocacbon thơm đạt tới 16%. Xăng dung môi còn được gọi là xăng trắng hay xăng thơm, thuộc họ dung môi hydrocacbon. Về bản chất, xăng dung môi là một sản phẩm dầu mỏ được lấy từ cuối phân đoạn xăng và kerosen.

Xăng dung môi được sử dụng chủ yếu trong công nghiệp sơn dầu và một số ngành công nghiệp khác như làm chất pha sơn, làm khô sơn, cho in màu trên vải. Vì vậy, nó còn có tên là xăng pha sơn. Ngoài ra, xăng dung môi còn được dùng để khử dầu mỡ trên bề mặt kim loại, pha chế chất đánh bóng, lau khô.

Loại xăng này phải hòa tan tất cả các thành phần không bay hơi của sơn, khi bay hơi không có mùi, có vận tốc bay hơi xác định được, không bay hơi nhanh quá và cũng không bay hơi chậm quá làm ảnh hưởng tới chất lượng bề mặt của sơn.

*\* Xăng dung môi dùng cho mục đích kỹ thuật*

Xăng dung môi dùng cho mục đích kỹ thuật có thành phần phân đoạn rộng hơn ứng với khoảng sôi 45 °C đến 170 °C. Loại xăng này có nhiệt độ sôi đầu nhỏ nhất trong các loại xăng dung môi (không thấp hơn 45°C), là loại chất lỏng dễ bay hơi, độc hại và dễ cháy nổ.

*\* Xăng chiết:*

Xăng chiết thu được thông qua quá trình reforming bằng chất xúc tác, đã được tách chất thơm và có thành phần cất hẹp.

Xăng chiết được dùng chủ yếu trong các nhà máy sản xuất dầu dùng phương pháp chiết để thu được dầu thực vật, dùng để tách mỡ khỏi da. Ngoài ra, xăng chiết cũng được dùng làm dung môi trong công nghiệp cao su và sơn dầu (loại làm khô nhanh).

**Bảng 8.2. Đặc trưng các loại xăng dung môi kỹ thuật  
(theo tiêu chuẩn Nga)**

Các chỉ tiêu chất lượng sản phẩm	Xăng dung môi sử dụng cho các mục đích			
	Kỹ thuật ГОСТ 8505-57	Công nghiệp sơn ГОСТ 3134-78	Công nghiệp cao su ГОСТ-443-76	
			BP-1	BP-2
1. Tỷ trọng, max	-	0,795	0,730	0,73/0,7
2. Thành phần cất, °C, max:				
- Điểm sôi đầu	45	<165	>80	>80
- 10% TT	88	-	-	-
- 50% TT	105	-	-	-
- 90% TT	145	-	-	-
- 97,5% TT	170	-	-	-
% thể tích cất được, min:				
- Trước 110°C	-	-	93	93/98
- Trước 120°C	-	-	98	98
- Trước 200°C	-	98	-	-
3. Hàm lượng S, % KL, max	0,025	0,025	0,020	0,020
4. Chỉ số iot, g/100 g, max	2,0	-	-	-
5. Độ axit mgKOH/100 ml, max	0,6	-	-	-
6. Hàm lượng nhựa, mg/100g, max	2,0	-	-	-
7. Chớp cháy cốc kín °C, max	-	33	-	-

### ***b. Dung môi dầu mỏ***

Dung môi dầu mỏ là hỗn hợp chủ yếu của các hydrocarbon thơm có thành phần cất từ 110°C đến 200°C. Dung môi dầu mỏ được sản xuất chủ yếu từ các quá trình nhiệt phân các phần cất của dầu mỏ (như dầu hỏa-gasoil).

Dung môi dầu hỏa được dùng cho công nghiệp tráng men, sơn dầu và nhuộm.

***Bảng 8.3. Dung môi dầu mỏ dùng cho công nghiệp sơn***

<i>Các chỉ tiêu</i>	<i>Mức chỉ tiêu yêu cầu</i>
1. Khối lượng riêng ở 20°C, g/cm <sup>3</sup> , min	0,848
2. Thành phần cất: - Nhiệt độ sôi đầu, °C min - 90% TT được cất ở nhiệt độ, °C min	120 160
3. Độ hóa hơi theo xylen, max	2
4. Hàm lượng lưu huỳnh, % khối lượng, max	0,10
5. Hàm lượng các chất bị sulfonic hóa, % KL	85
6. Nhiệt độ chớp cháy cốc hở, °C, min	17
7. Axit và kiềm tan trong nước	Không có

### **8.3.2. Thay thế các dung môi hữu cơ có nguồn gốc dầu mỏ**

Nhu cầu sử dụng dung môi rất cao, nên mặc dù độc hại, người ta vẫn tiếp tục sử dụng. Để giảm thiểu các nguy cơ, đã có nhiều biện pháp được áp dụng như: tái sử dụng, tuần hoàn, quản lý an toàn, thu hồi... nhưng việc tìm ra những dung môi khác thay thế những dung môi độc hại này là nhu cầu cấp thiết.

Những dung môi thay thế phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Thân thiện với môi trường và an toàn với sức khỏe con người.
- Hiệu năng sử dụng cao.
- Thỏa mãn yêu cầu về kinh tế, giá những dung môi này phải nằm trong giới hạn có thể chấp nhận được.
- Sản xuất được với số lượng lớn, có mặt rộng rãi trên thị trường.

Những dung môi có nguồn gốc sinh học đang cạnh tranh với dung môi từ dầu khoáng. Các sản phẩm có triển vọng nhất là những dung môi được sản xuất từ dầu mỡ động thực vật.

## 8.4. DUNG MÔI SINH HỌC

### 8.4.1. Khái niệm

Dung môi sinh học là những dung môi có nguồn gốc từ nguyên liệu sinh học. Từ ngô, gạo, dầu thực vật người ta điều chế được những dung môi có tính hòa tan tốt, có nhiều triển vọng thay thế cho dung môi hoá thạch truyền thống. Chẳng hạn như từ dầu vỏ chanh điều chế được *D*-limone, từ ngô điều chế etyl lactat, từ dầu thực vật và mỡ động vật điều chế metyl este, etyl este của axit béo.

Những dung môi này là những nguồn nguyên liệu dồi dào, giá rẻ, có sẵn ở nhiều nơi. Việc thay thế dung môi hóa thạch độc hại bằng những dung môi sinh học thân thiện với môi trường đem lại rất nhiều lợi ích, là nền móng cho sự phát triển ổn định và bền vững môi trường.

Để được ứng dụng rộng rãi, dung môi sinh học phải thỏa mãn những tiêu chuẩn sau:

- Tính hiệu quả cao trong sử dụng.
- Giá cả hợp lý.
- Khả năng sản xuất với số lượng lớn.

*\* Ưu điểm của dung môi sinh học*

Dung môi sinh học có nhiều ưu điểm nên ngày nay người ta đang nghiên cứu tổng hợp loại dung môi này.

- Dung môi sinh học không độc hại tới sức khỏe con người. Đây là ưu điểm lớn nhất của dung môi sinh học. Khi sử dụng dung môi sinh học người công nhân không cần sử dụng các thiết bị bảo hộ đặc biệt, dung môi sinh học không gây kích ứng da và mắt, gây nhức đầu, choáng váng nên năng suất của người lao động được cải thiện, giảm thiểu các bệnh nghề nghiệp. Ưu điểm này làm cho dung môi sinh học được ứng dụng trong y tế, mỹ phẩm, dược phẩm.

- Phân hủy sinh học dễ dàng. Do dung môi sinh học có nguồn gốc từ

thực vật nên hầu hết đều phân hủy dễ dàng. Ưu điểm này là nhân tố góp phần vào sự phát triển bền vững của xã hội vì dung môi sinh học không làm ảnh hưởng tới hệ sinh thái.

- Có điểm chớp cháy và điểm sôi cao hơn dung môi từ dầu mỏ. Đặc điểm này làm cho dung môi sinh học an toàn hơn dung môi có nguồn gốc từ dầu mỏ. Nguy cơ cháy nổ do dung môi giảm đi.

- Hàm lượng chất làm thủng tầng ozon (ODCs) thấp, chất gây ô nhiễm thấp (HAPs), chất hữu cơ bay hơi (VOAs) thấp. Ưu điểm này có dung môi sinh học có ý nghĩa lớn trong việc bảo vệ môi trường.

- Không có mùi khó chịu và không gây kích ứng da. Dung môi sinh học có thể được ứng dụng làm mỹ phẩm.

- Dễ dàng và không tốn kém khi thu hồi và tái sử dụng.
- Sản xuất từ nguồn nguyên liệu có thể tái tạo được.
- Ít thải ra các chất dễ bay hơi gây độc hại.
- Hòa tan nhựa và mực in tốt.
- Đặc tính thẩm thấu cao.
- Không gây ung thư.
- Không gây ăn mòn.

*\* Nhược điểm của dung môi sinh học*

Ngoài những ưu điểm kể trên thì dung môi sinh học có những nhược điểm đáng kể làm cho nó chưa được sử dụng rộng rãi.

- Giá thành cao. Đây là nhược điểm lớn nhất của dung môi sinh học. Dung môi sinh học thường đắt hơn dung môi dầu mỏ từ 2 đến 4 lần nên vì lợi ích kinh tế nên người ta vẫn tiếp tục sử dụng dung môi từ dầu khoáng. Có thể giải quyết vấn đề này bằng cách áp dụng các công nghệ mới để hạ giá thành sản phẩm.

- Hạn chế về nguồn nguyên liệu. Do khủng hoảng kinh tế và những biến đổi khí hậu nên vấn đề nguyên liệu cho dung môi sinh học ngày càng khó khăn. Diện tích trồng các cây nguyên liệu ngày càng bị thu hẹp do những lo ngại về an ninh lương thực.

- Do hiệu quả hoà tan của dung môi sinh học chưa cao. So với dung

môi dầu mỏ thì dung môi sinh học thường không đáp ứng được những chỉ tiêu kỹ thuật mong muốn và hiệu quả của dung môi sinh học thường thấp hơn so với dung môi dầu mỏ.

#### **8.4.2. Những ứng dụng và triển vọng của dung môi sinh học**

Hiện nay, dung môi sinh học đã được ứng dụng trong rất nhiều ngành công nghiệp và trong cuộc sống. Những ứng dụng tiêu biểu của dung môi sinh học là:

##### ***a. Ứng dụng trong ngành sơn***

Dung môi sinh học có khả năng phân hủy sinh học và có khả năng bay hơi tương đương thậm chí cao hơn dung môi có nguồn gốc dầu mỏ thường sử dụng. Do các ưu điểm này, dung môi sinh học được ứng dụng trong ngành sơn, nhựa alkyt.

##### ***b. Ứng dụng trong ngành in***

Ở một số nước, như Mỹ đã ứng dụng metyl este làm mực để in bao bì đựng thực phẩm. Loại mực này có những ưu điểm sau:

- Thân thiện với môi trường, nhờ việc thay thế sản phẩm dầu mỏ bằng dung môi sinh học có thể phân hủy sinh học và có nguồn gốc thực vật.
- Ít độc hại vì loại bỏ được dư lượng hydrocacbon thơm chứa trong dầu khoáng.
- Dễ sử dụng hơn các loại mực thông thường.

##### ***c. Dung môi để sản xuất nhựa đường biến tính***

Dung môi sinh học trên cơ sở metyl este dầu thực vật được ứng dụng trong công nghiệp chế biến nhựa đường từ khoảng năm 1997. Những ưu điểm của loại nhựa đường này là:

- Thân thiện với môi trường, không có các chất hữu cơ dễ bay hơi trong thành phần.
- Cải thiện được những điều kiện làm việc của người sử dụng (không khói, không mùi, không kích ứng da và mắt).
- Độ an toàn cao, điểm chớp cháy lớn hơn 200°C.
- Có độ kết dính tự nhiên giữa các hạt đá rất tốt.



#### ***d. Ứng dụng trong tẩy rửa các bề mặt công nghiệp***

Trong số các dung môi được nghiên cứu, dung môi trên cơ sở metyl este dầu thực vật có ứng dụng trong tẩy mực in, tẩy sơn trên nền hoặc rửa súng phun sơn, tẩy dầu mỡ của nhựa đường, thay thế cho các hợp chất chứa clo, axeton, các hydrocacbon mạch thẳng.

Ưu điểm:

- Phân hủy sinh học 100%.
- Dễ dàng và không tốn kém khi thu hồi và tái sử dụng.
- Hòa tan nhựa, polyme và mực in tốt.
- Đặc tính thẩm thấu cao

Với đặc tính tẩy rửa bề mặt tốt nên dung môi sinh học được ứng dụng nhiều trong quá trình tái sinh bao bì dạng polime, nhằm nâng cao hiệu quả kinh tế và bảo vệ môi trường.

#### **8.4.3. Tổng hợp dung môi sinh học từ dầu thực vật**

Để tổng hợp dung môi sinh học có hai giai đoạn: Giai đoạn 1: tổng hợp bán nguyên liệu, đó là alkyl este, trong đó chủ yếu là metyl, etyl este. Tổng hợp etyl lactat và phụ gia. Giai đoạn 2: Phối trộn chế tạo dung môi.

##### ***a. Tổng hợp alkyl este***

Các alkyl este có hoạt tính cao đó là metyl và etyl este. Nguyên liệu ban đầu để sản xuất ra các loại này chính là dầu thực vật và mỡ động vật như đã đưa ra ở chương 4. Ngày nay, để không ảnh hưởng tới an ninh lương thực, thường sử dụng các loại dầu thực vật không ăn được như dầu bóng, dầu hạt cao su, dầu trẩu... và dầu mỡ ăn phế thải. Một số nghiên cứu mới đưa ra nguyên liệu là rong rêu tảo ở biển. Các nhà nghiên cứu cố gắng thay thế metanol bằng etanol, là một loại rượu thân thiện môi trường và có nguồn để sản xuất dồi dào. Phản ứng hoá học và công nghệ tham khảo ở mục 4.5 chương 4.

##### ***b. Tổng hợp etyl lactat***

Etyl lactat là một dung môi thân thiện với môi trường có thể điều chế được từ nguyên liệu sinh học. Etyl lactat đã được thương mại hóa và giá thành rẻ hơn dung môi truyền thống. Ngày nay người ta đã thay thế hàng

triệu lít dung môi độc hại bằng etyl lactat. Do những cải tiến về phương thức sản xuất nên giá thành của etyl lactat khá rẻ.

*\* Tính chất chung*

- Công thức:  $C_5H_{10}O_3$

- Tên hóa học: Ethyl 2-hydroxypropanoat.

- Tên gọi khác: Ethyl lactate, etyl este của axit lactic, 2-hydroxypropanoic, actylol, actytol.

- Màu sắc: Trong, có màu vàng rất nhạt gần như trong suốt.

- Mùi: Nhẹ, thơm giống mùi trái cây.

- Khối lượng riêng:  $1,03 \text{ g/cm}^3$  lỏng.

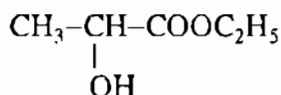
- Nhiệt độ đông đặc:  $-26^\circ\text{C}$

- Nhiệt độ sôi:  $155^\circ\text{C}$ .

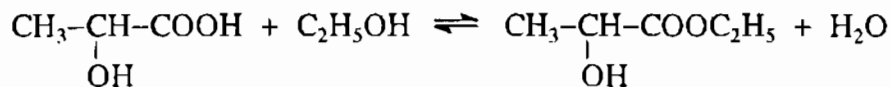
- Tính tan: Tan rất mạnh trong nước, ete, trong rượu.

- Khối lượng mol: 118,13.

*\* Cấu trúc hóa học:*

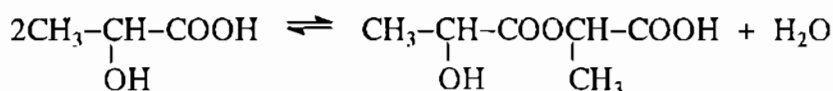


Etyl lactat có thể sử dụng riêng biệt hoặc kết hợp với các dung môi khác để tẩy rửa, như tẩy sơn, tẩy mực, tẩy rửa dầu mỡ và dùng trên các bề mặt rắn như thủy tinh, gốm, sứ, kim loại. Phản ứng điều chế etyl lactat như sau:

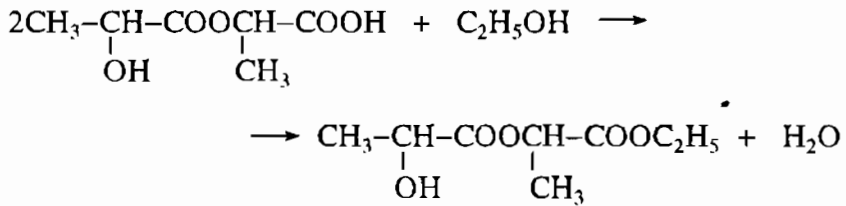


Tuy nhiên, cơ chế của phản ứng trên khá phức tạp do sự hiện diện của nhóm hydroxyl trong phân tử axit lactic.

Quá trình este hóa có thể diễn ra giữa hai phân tử axit lactic và sau đó tạo ra oligome của axit lactic, theo sơ đồ phản ứng sau:



Mặt khác, oligome của etyl lactat cũng được tạo ra trong quá trình este hóa oligome của axit lactic theo phản ứng sau:



Để hạn chế sự tạo thành oligome của etyl lactat cần sử dụng một lượng lớn etanol dư, tỉ lệ mol của etanol/axit lactic thấp nhất là 2,5.

Chú ý rằng, trong quá trình tinh chế etyl lactat thu được từ phản ứng este hóa axit lactic, một phản ứng chuyển hóa giữa hai phân tử etyl lactat có thể xuất hiện theo phản ứng sau:



Phản ứng trên diễn ra khi có mặt của xúc tác kiềm như alkyl octotitan hoặc các hợp chất kẽm.

Tuy nhiên, nó cũng có thể diễn ra khi gia nhiệt trong quá trình tinh chế etyl lactat. Để tránh xảy ra phản ứng trên, quá trình tinh chế cần tiến hành ở áp suất thấp.

Quá trình este hóa axit lactic diễn ra khá phức tạp do sự có mặt của oligome của axit lactic ngay trong thành phần ban đầu, do sự cạnh tranh của phản ứng este hóa mong muốn giữa axit lactic và etanol, và hai phản ứng este hóa không mong muốn giữa axit lactic và etyl lactat, giữa etanol và oligome của axit lactic.

Mặt khác, có khả năng hình thành hỗn hợp đồng sôi giữa nước và etyl lactat do đó lượng nước có trong phản ứng càng ít càng tốt. Để tách nước hình thành trong các phản ứng este hóa trên, cách đơn giản nhất là tạo ra hỗn hợp đẳng phí của nước - etanol. Tuy nhiên, kết quả là hỗn hợp etanol - nước không thể sử dụng tuần hoàn trong phản ứng trung gian và dẫn tới quá trình este hóa không kinh tế.

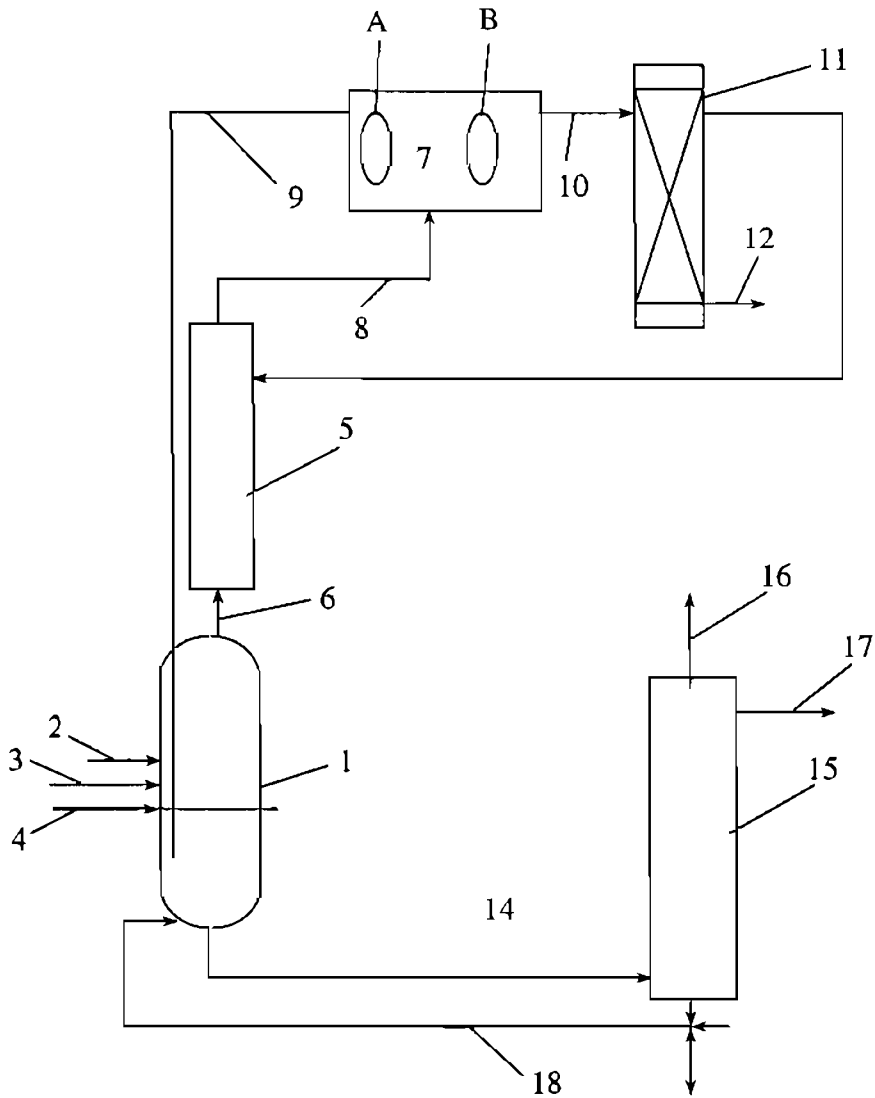
Để giải quyết vấn đề này, cần tách nước từ etanol bằng kỹ thuật khác, không phải là chưng cất. Một trong các phương pháp là tách nước một cách chọn lọc qua màng nhưng phương pháp này chi phí cao. Có nhiều công nghệ sản xuất etyl lactat, trong đó phương pháp liên tục là công nghệ tiên tiến. Sơ đồ phương pháp sản xuất etyl lactat liên tục đưa ra trên hình 8.2. Các ống dẫn nguyên liệu 2, 3, 4 dẫn axit lactic qua ống dẫn 2, etanol qua ống dẫn 3, xúc tác qua ống dẫn 4 vào thiết bị phản ứng chính 1. Thiết bị phản ứng chính có trang bị thiết bị khuấy trộn, thiết bị đo nhiệt độ. Cột chưng 5, không có phân luyên, có từ 5 đến 15 đĩa lý thuyết. Khí nguyên liệu dẫn vào cột chưng qua ống 6, là khí tách ra thiết bị phản ứng 1. Thiết bị PSA gồm hai cột giống nhau là cột A và cột B chứa các vật liệu sàng phân tử để hấp thụ và nhả hấp thụ. Nguyên liệu dẫn vào thiết bị PSA qua ống dẫn 8 là pha khí từ cột chưng 5. Ống dẫn 9 nối với tháp hấp thụ dẫn khí etanol hồi lưu vào thiết bị phản ứng chính 1. Ống dẫn 10 nối với tháp nhả hấp thụ dẫn hỗn hợp nước - etanol vào thiết bị chưng 11 qua ống dẫn 10. Nước được dẫn ra khỏi tháp chưng 11 qua ống 12 và hỗn hợp đẳng phí nước-etanol được tuần hoàn lại thiết bị phản ứng chính qua ống 13. Sản phẩm phản ứng trong thiết bị 1 được dẫn qua ống 14 vào thiết bị tinh chế 15. Sau khi qua thiết bị 15 thì etanol lẫn nước được dẫn ra ngoài theo ống 16, etyl lactat tinh khiết được dẫn ra ngoài theo ống 17, sản phẩm nặng được dẫn qua ống 18, một phần sẽ được tuần hoàn lại thiết bị phản ứng 1.

### *c. Lựa chọn phụ gia*

Ngoài thành phần chính là alkyl este và etyl lactat, trong dung môi sinh học còn có các phụ gia; điển hình là phụ gia tetrahydrofurfuryl alcol (THFA).

Tính chất chung:

- Công thức hóa học:  $C_5H_{10}O_2$
- Khối lượng mol: 93
- Tỷ trọng ở 20°C: 1,054
- Nhiệt độ chớp cháy cốc hở: 84°C
- Tỷ lệ bay hơi tương đối so với *n*-butylactat:  $1,00 \pm 0,03$



**Hình 8.2. Sơ đồ sản xuất etyl lactat liên tục trong công nghiệp:**

1- thiết bị phản ứng chính; 2- ống dẫn axit lactic; 3- ống dẫn etanol; 4- ống dẫn xúc tác; 5- cột chưng; 6- ống dẫn nguyên liệu vào cột chưng; 7- thiết bị PSA; 8- ống dẫn nguyên liệu vào; 9,13- ống hồi lưu etanol; 10- ống dẫn hỗn hợp nước, etanol; 11- tháp chưng; 12- ống dẫn nước; 14- sản phẩm phản ứng; 15- tháp tinh chế; 16- etanol lẫn nước; 17- etyl lactat tinh khiết.

- Không phân cực: 9,8
- Phân cực: 5,0
- Liên kết hydro: 7,8
- Nhiệt độ sôi: 178°C
- Nhiệt độ đông đặc: -80°C

THFA có nhiều ưu điểm để pha vào hỗn hợp dung môi trên: Là một dung môi rẻ tiền, có khả năng phân hủy sinh học, tan trong nước, có mùi rất nhẹ, áp suất bay hơi thấp, tỷ lệ bay hơi thấp, có khả năng hòa tan tốt những cấu tử hoạt động, có điểm đông đặc thấp, có điểm chớp cháy cao, 84°C, phân hủy sinh học, độc tính thấp, có độ nhớt thấp ngay cả khi nhiệt độ thấp, có khả năng phân tán và xuyên sâu rất tốt, không gây ô nhiễm khí quyển, không nằm trong danh sách những chất độc hại.

#### *d. Phối trộn tạo dung môi sinh học*

Phối trộn là công đoạn cuối cùng nhằm pha chế dung môi sinh học. Trên cơ sở alkyl este, etyl lactat, phụ gia sẽ khảo sát hàm lượng tối ưu của các loại đó và các điều kiện, trình tự để pha trộn. Tùy theo mục đích sử dụng của dung môi sinh học mà thành phần pha chế có thể khác nhau. Ví dụ, để tẩy sơn và mực in, cần thành phần dung môi như sau: 58,7% metyl este, 10% tetrahydro furfuryl ancol và 31,3% etyl lactat.

#### *e. Vai trò của các thành phần trong dung môi sinh học*

Trong dung môi sinh học, ngoài phụ gia, dung môi cấu, có hai thành phần chính, đó là alkyl este và alkyl lactat, mà chủ yếu sử dụng etyl lactat. Mỗi thành phần có chức năng khác nhau tạo nên tính hoà tan tốt của sản phẩm.

##### *\* Alkyl este*

Alkyl este là thành phần chính của dung môi. Với tính chất phân cực nhẹ và số cacbon tương đối lớn, alkyl este có khả năng hoà tan tốt các chất có phân tử lượng lớn như sơn cao cấp, mực in, dầu mỡ. So với hydrocacbon từ dầu khoáng, alkyl este có điểm chớp cháy thấp, độ bay hơi thấp, không độc hại nên rất thích hợp để làm dung môi sinh học.

*\* Etyl lactat*

Là một chất đồng thời có chức rượu và chức axit, etyl lactate có những ưu điểm sau:

- Là dung môi rất tốt để hòa tan nhựa như nitro xenlulôzơ, nhựa acrylic, polyuretan, polyeste, alkyt, epoxy.
- Là một chất có độ tan tốt trong nước.
- Có độ bay hơi tương đối thấp, vì vậy nó có hiệu quả trong việc ứng dụng vào các chất xử lý bề mặt.

Khi pha vào alkyl este, etyl lactat làm tăng tính phân cực, dẫn đến tăng tính hoà tan. Mặt khác, do có độ nhớt thấp nên etyl lactat còn làm giảm độ nhớt của alkyl este (vốn có độ nhớt cao), giúp cho dung môi sinh học có giá trị độ nhớt nằm trong giới hạn cho phép.

*\* Dung môi cầu và phụ gia*

Dùng dung môi cầu là tetrahydrofurfuryl và rượu béo, trong đó hay sử dụng rượu iso propylic. Kết hợp với alkyl lactat, các chất này có vai trò hoà tan các thành phần trong dung môi sinh học tạo dung dịch đồng nhất. Bản thân các chất đó cũng có hoạt tính bề mặt và độ nhớt thấp nên đáp ứng các yêu cầu tiêu chuẩn về phụ gia. Tùy theo hàm lượng của từng chất trong hỗn hợp, alkyl lactat và phụ gia sẽ điều chỉnh được các chỉ tiêu kỹ thuật của dung môi sinh học như: Giá trị Kauri-butanol, tỷ trọng, độ nhớt, độ tan trong nước và một số tính chất khác. Cần phải nghiên cứu khảo sát để tìm được lượng phụ gia và dung môi cầu thích hợp.

# XỬ LÝ LÀM SẠCH MÔI TRƯỜNG SẢN XUẤT VÀ TỒN CHỨA SẢN PHẨM DẦU MỎ

## 9.1. GIỚI THIỆU CHUNG

Công nghệ dầu khí càng phát triển thì ngày càng nảy sinh các vấn đề ô nhiễm môi trường do các sản phẩm của nó gây nên. Hiện nay tồn tại hai dạng sản phẩm dầu có mặt trong môi trường, đó là sản phẩm khí - hơi phát tán vào không gian do bay hơi khi tồn trữ, vận chuyển và các sản phẩm lỏng tràn vãi vào đất và nước. Sự thất thoát các sản phẩm dầu vào môi trường không những gây thiệt hại về kinh tế mà còn ảnh hưởng trực tiếp và lâu dài đến sức khỏe của cộng đồng. Hàng ngày, có rất nhiều nguồn gây nên sự cố ô nhiễm, chẳng hạn như sự cố tràn dầu trên biển của các tàu chở dầu; đường ống dẫn dầu bị phá huỷ; bồn bể chứa xăng dầu bị cháy; đường ống dẫn khí ga bị rò rỉ, thiết bị sử dụng khí ga bị nổ, thùng chứa hoá chất bị tràn v.v... Tất cả các sự cố này đều là mối hiểm hoạ cho môi trường sống của con người. Vậy biện pháp nào để hạn chế đến tối thiểu sự ô nhiễm do các sản phẩm dầu khí gây nên? Đó là vấn đề cấp thiết mà các kỹ sư công nghệ hoá dầu cần phải giải quyết. Tuy nhiên trong khuôn khổ của tài liệu này, chúng tôi chỉ muốn đề cập đến việc xử lý ô nhiễm do sản phẩm bay hơi và do cặn dầu gây nên. Trên cơ sở phân tích các nguyên nhân, tác hại, sẽ đưa ra các biện pháp phòng ngừa nhằm giảm thiểu sự ô nhiễm đó.

## 9.2. XỬ LÝ GIẢM THIỂU CHẤT Ô NHIỄM DẠNG KHÍ - HƠI

### 9.2.1. Nguyên nhân có mặt các sản phẩm khí - hơi trong môi trường

Có hai nguyên nhân chính để các sản phẩm khí độc hại có mặt trong không khí, đó là:



- Các khí thải từ động cơ trong giao thông vận tải và khí từ các lò đốt công nghiệp. Tác hại và các biện pháp xử lý loại này đã được xem xét kỹ ở chương 3.

- Sản phẩm nhẹ bay hơi và thất thoát từ các phương tiện tồn chứa, vận chuyển. Đây là nguồn gây ô nhiễm nguy hiểm và không xử lý được; chỉ có thể sử dụng các biện pháp để phòng ngừa giảm thiểu. Sự bay hơi xảy ra chủ yếu ở các bồn bể chứa sản phẩm nhẹ như: khí hoá lỏng LNG, LPG, xăng, dầu hoả hay nhiên liệu phản lực. Hàng năm nhiên liệu bay hơi và thất thoát từ các kho xăng dầu với một khối lượng rất lớn, vừa gây thiệt hại về kinh tế, vừa gây ô nhiễm môi trường.

### **9.2.2. Tác hại của sự bay hơi và thất thoát nhiên liệu**

Quá trình bay hơi và thất thoát gây tác hại lớn trong các lĩnh vực sau.

#### ***a. Gây tổn thất một lượng lớn nhiên liệu***

Sự hao hụt này ảnh hưởng nặng nề đến chỉ tiêu về kinh tế. Ví dụ, tại một kho xăng dầu phía Nam của nước ta, 6 tháng đầu năm 2000 đã hao hụt 59.076 lít xăng trên tổng số 2.166.958 lít tồn chứa. Dầu hoả và nhiên liệu phản lực hao hụt 77.108 lít trên tổng số 5.914.400 lít. Dầu DO hao hụt ít hơn, chỉ khoảng 15.856 lít trên tổng số 11.833.224 lít tồn chứa. Sự hao hụt đó xảy ra trên tất cả các công đoạn như: Xuất nhập từ xà lan tàu dầu, vận chuyển đường bộ, đường ống, súc rửa bể, tồn chứa, sự rò rỉ từ các lỗ thủng trên đường ống hay hở van...

Nhu cầu về xăng dầu của Việt Nam lại rất lớn, nếu nhân lên từ con số trên thì lượng nhiên liệu bị hao tổn trên toàn đất nước ta sẽ dẫn đến sự thiệt hại nặng nề về kinh tế, nhất là trong khi nước ta lại đang phải nhập sản phẩm dầu từ bên ngoài.

#### ***b. Giảm chất lượng nhiên liệu***

Sự bay hơi còn dẫn đến giảm đáng kể chất lượng của nhiên liệu, có thể đơn cử qua ví dụ về nhiên liệu xăng. Trong xăng, phân nhẹ thường chứa các cấu tử *iso*-pentan, *iso*-hexan. Các loại cấu tử này đảm bảo cho thành phần cất phân đoạn và áp suất hơi bão hoà của xăng đạt yêu cầu. Nếu sự bay hơi xảy ra, sẽ thiếu hụt phân nhẹ đó; kết quả là trị số octan

của nhiên liệu giảm, áp suất hơi giảm khiến cho động cơ khó khởi động ở điều kiện ngưng, nhất là trong thời tiết lạnh.

Nếu có sự rò rỉ trên đường ống hoặc van và bích nối không kín, nhiên liệu bị thất thoát ra ngoài, đồng thời các chất bẩn, nước ở bên ngoài có thể thâm nhập vào gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến chất lượng của sản phẩm: Các tạp chất rắn gây tắc vòi phun, tắc bộ lọc, mài mòn hệ thống xy lanh, pittông; nước làm biến đổi tính chất sử dụng của nhiên liệu, kết tinh làm tắc vòi phun, đường ống dẫn nhiên liệu, làm nhũ hoá nhiên liệu...

### 9.2.3. Nguyên nhân sinh ra sự thất thoát và tổn thất do bay hơi

Có nhiều nguyên nhân dẫn đến sự bay hơi, nhưng cấu tạo của phương tiện tồn chứa và kỹ thuật tồn chứa có ảnh hưởng nhiều nhất. Có thể chia ra các loại nguyên nhân chính như dưới đây.

\* *Bản chất của nhiên liệu*: Nhiên liệu càng nhẹ thì sự bay hơi càng lớn. Như vậy, ngoài LNG, LPG, xăng là nhiên liệu lỏng bay hơi nhiều nhất. Các nhiên liệu khác như dầu hoả, nhiên liệu phản lực bay hơi ít hơn.

\* *Cấu tạo của bồn bể và kỹ thuật tồn chứa*: Nếu bồn bể chứa có diện tích bề mặt thoáng và thể tích khoảng trống phía trên chất lỏng càng lớn thì sự bay hơi càng tăng. Thông thường quy định nên chứa khoảng 95% dung tích của bồn chứa.

\* *Bay hơi do hô hấp nhỏ (thở nhỏ)*: Nhiệt độ môi trường thay đổi dẫn đến thay đổi nhiệt độ bên trong bể chứa, sinh ra bay hơi gọi là tổn thất chứa tĩnh. Có thể giải thích như sau: Ban ngày trời nắng làm nhiệt độ tăng, xăng sẽ bay hơi, làm cho nồng độ hơi xăng tăng, dẫn đến tăng áp suất ở khoảng không trong bể. Khi áp suất đó tăng vượt quá trị số giới hạn của van hô hấp thì hỗn hợp không khí với xăng dầu thoát ra ngoài. Ngược lại về ban đêm, nhiệt độ trong bể giảm, thể tích khí trong bể co lại, áp suất trong bể sẽ giảm. Khi áp suất giảm quá giới hạn chân không mà van hô hấp cho phép thì không khí bên ngoài sẽ tràn vào để tạo cân bằng về áp suất. Sự lặp đi lặp lại đó gọi là quá trình hô hấp nhỏ. Hô hấp nhỏ dẫn đến hao hụt nhiên liệu, nhưng không nhiều.

\* *Bay hơi do hô hấp lớn (thở lớn)*: Khi xuất nhập xăng dầu sinh ra

tổn thất do hô hấp lớn. Có thể giải thích là do khi nhập xăng dầu vào bể, sản phẩm chuyển động và chạm vào nhau, va chạm với không khí hoặc ma sát với bề mặt chứa đựng, từ đó nhiệt độ sẽ tăng và kích thích sự bay hơi. Sự bay hơi do hô hấp lớn là đáng kể và gây nên hao hụt một lượng lớn xăng dầu.

\* *Hao hụt do rò chảy*: Khi bơm vận chuyển, do trên đường ống, chỗ nối van có những lỗ rò nhỏ, xăng dầu có thể theo đó chảy ra ngoài. Lỗi này do kỹ thuật viên thiếu trách nhiệm, không theo dõi, kiểm tra thường xuyên tuyến ống hoặc trong quá trình xuất nhập

#### 9.2.4. Các biện pháp hạn chế bay hơi để chống ô nhiễm không khí

##### a. Giảm “hô hấp nhỏ”

Để giảm “hô hấp nhỏ”, nên tồn chứa sản phẩm từ 95 - 97% thể tích; điều này có tác dụng thu nhỏ khoảng trống chứa hơi. Có thể tham khảo ảnh hưởng của thể tích tồn chứa qua các số liệu trong bảng 9.1.

**Bảng 9.1. Sự phụ thuộc độ bay hơi vào thể tích chứa đầy**

Hệ số chứa đầy, %	90	80	70	60	40	20
Hao hụt hàng năm, %	0,4	0,9	1,5	2,3	5,2	13,9

Như vậy, thể tích chứa đầy càng nhỏ thì bay hơi càng lớn. Ngoài ra thấy rằng, nhiên liệu càng nhẹ thì nên chứa vào bể lớn, hao hụt do bay hơi sẽ giảm (bảng 9.2).

**Bảng 9.2. Sự hao hụt phụ thuộc vào thể tích bể chứa**

Thể tích bể chứa, m <sup>3</sup>	200	400	1000	2000	5000
Hao hụt hàng năm, %	5,75	5,0	4,25	3,75	3,25

Để giảm hô hấp nhỏ còn có các biện pháp khác như: giữ cho nhiệt độ trong bể luôn cố định, đảm bảo độ kín hoàn toàn cho bồn bể, thường xuyên kiểm tra phát hiện bay hơi và sửa chữa kịp thời các sự cố về van hờ, bồn bể, đường ống, mặt bích nối...

### ***b. Giảm hô hấp lớn***

Lượng hao hụt do “hô hấp lớn” chủ yếu phụ thuộc vào vòng chu chuyển của bể chứa. Số lần nhập nhiên liệu càng nhiều thì hao hụt càng lớn. Theo số liệu của một số nước, tính trung bình cứ mỗi lần nhập vào bể chứa có dung tích 5000 m<sup>3</sup> thì xăng bay hơi ra đến khoảng gần 4 tấn; một con số đáng giật mình. Cho nên phải rút ngắn thời gian nhập, không nên gián đoạn, cố gắng nhập một lần là đầy bể. Đồng thời phải thao tác đúng kỹ thuật: Khi nhập, ống dẫn sản phẩm phải đi từ đáy lên; số lượng bơm chuyển trong nội bộ kho phải giảm xuống mức tối thiểu. Khi xuất xăng cũng phải xuất rất nhanh để khí bay ra có hơi xăng là ít nhất.

### ***c. Giảm hao hụt do thở ngược***

Để giảm hao hụt loại này, phải tăng nhanh công suất bơm, xuất nhanh, xuất hết và nhập đầy ngay. Trong trường hợp không thể tiếp nhận hàng ngay sau khi xuất hết thì việc cấp phát phải chậm để áp suất hơi trong bể tăng lên, giảm bớt được hao hụt do hút không khí vào.

### ***d. Giảm hao hụt trong quá trình cung cấp và sử dụng***

Cần phải thường xuyên kiểm tra các nguyên nhân gây rò rỉ như đường ống dẫn, bồn bể chứa, van..., chăm sóc máy bơm. Phải chứa đúng quy định từ 95 - 97% dung tích vật chứa. Bảo quản xăng dầu nơi khô ráo, thoáng mát.

### ***e. Xây dựng bồn bể chứa đúng quy cách và tồn chứa an toàn***

Bồn bể tốt nhất là bể ngầm và được chế tạo bằng bê tông phun. Tuy nhiên loại này thường phù hợp để tồn chứa nhiên liệu cho quốc phòng, nhiên liệu dự trữ vì chi phí chế tạo rất cao. Thông thường, tại các kho xăng dầu, các bồn bể chứa được xây dựng nổi. Để giảm thiểu hao hụt do bay hơi thì hình dáng, kích thước bồn bể là rất quan trọng.

\* Dùng bể chịu áp suất: Loại bể này có tác dụng làm giảm được áp suất và khoảng trống chứa hơi thích hợp với sự thay đổi nhiệt độ bên ngoài. Tại bể này, người ta nâng áp suất của bể từ 20 mm cột nước lên đến 200 mm cột nước sẽ giảm được tổn thất bay hơi do hô hấp nhỏ từ 20 đến 30%. Hiện nay, trên thế giới đã xây dựng được bể chịu áp suất tới

1200 - 1600 mm cột nước, với loại bể này, có thể khắc phục được hoàn toàn bay hơi do “hô hấp nhỏ”. Một biện pháp khác là dùng loại bể chịu áp này, nhưng nối thông các khoảng trống hơi giữa các bể thì có thể giảm hầu như hoàn toàn hao hụt bay hơi do “hô hấp lớn”.

Có thể tham khảo tính năng của một số loại bể chịu áp sau đây:

- Bể trụ nằm: Dùng để chứa các sản phẩm nhẹ có nhiệt độ sôi thấp. Loại nằm có đầu chỏm cầu có thể chịu áp suất 2 at, loại đặc biệt có thể chịu tới 20 at.

- Bể hình giọt nước: Khả năng chịu áp của bể này thường từ 0,2 - 3 at. Để xây dựng bể hình giọt nước, tính chịu lực của khu đất đó phải cao.

- Bể mái phao: Mái của bể có thể nâng lên hoặc hạ xuống như một cái phao; nó có tác dụng làm cho khoảng không chứa khí là nhỏ nhất, giảm thiểu hao hụt do bay hơi.

- Bể hình cầu: Bể này có khả năng chịu áp suất lớn nhất, nhưng rất khó thi công. Bể thường áp dụng để tồn chứa khí hoá lỏng LNG, LPG hoặc xăng.

#### ***f. Giảm chênh lệch nhiệt độ tồn chứa***

Đối với các bồn bể nổi, giảm chênh lệch nhiệt độ là biện pháp quan trọng để giảm thiểu bay hơi.

\* Dùng lớp phủ ngăn cách phản xạ nhiệt: Thông thường dùng các phiến amiăng ghép lại rồi đặt phủ lên nắp bể. Các tấm này có tác dụng giảm bớt ảnh hưởng của nhiệt độ môi trường với khoảng trống chứa hơi trong bể. Phương pháp này cho phép giảm hao hụt do “hô hấp nhỏ” từ 2,0 đến 2,5 lần. Còn hao hụt do “hô hấp lớn” trong các bể này không giảm.

\* Dùng bể phi kim loại: Đó là bể được cấu tạo bởi gạch đá xi măng. Các vật liệu này có hệ số dẫn nhiệt nhỏ hơn kim loại rất nhiều ( $\gamma$  kim loại = 3,9, còn  $\gamma$  phi kim loại = 0,2 - 0,3 kcal/m.h. $^{\circ}$ C). Dùng bể loại này giảm được đến 90% hao hụt do “hô hấp nhỏ”.

\* Quét sơn phản xạ nhiệt: Phương pháp này được sử dụng rộng rãi vì không đòi hỏi vốn đầu tư cơ bản cao, có khả năng sử dụng trong mọi điều kiện. Một phần năng lượng của mặt trời chiếu lên bể đã có sơn sẽ bị phản xạ trở lại khí quyển làm cho phần năng lượng truyền qua vào bể còn lại

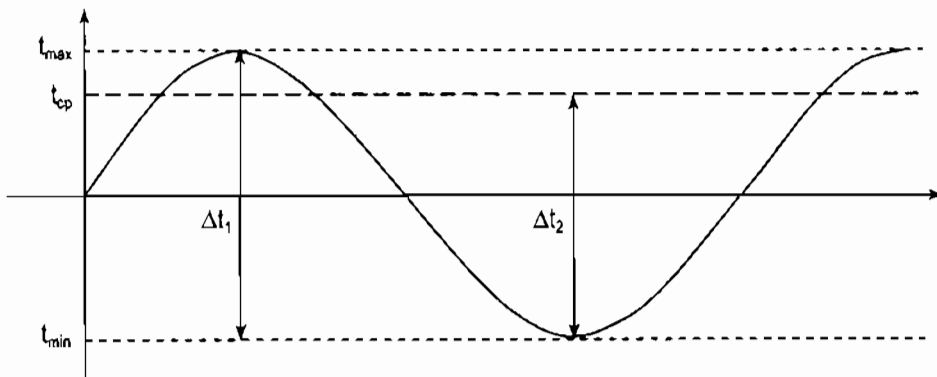
rất ít. Kết quả là nhiệt độ trong bể chứa không bị tăng cao, hao hụt do bay hơi sẽ giảm đáng kể. Có thể thấy rõ điều này qua các số liệu trong bảng 9.3.

**Bảng 9.3. So sánh hiệu quả bảo quản trong các bể có màu sơn khác nhau**

Các chỉ tiêu	Sơn màu trắng	Sơn màu nhôm	Sơn màu đen
Hấp thụ nhiệt bức xạ, %	59	88	100
Tổn thất hỗn hợp khí, %	5	8,5	10
Hao hụt xăng dầu, %	5	9	12

Như vậy, sơn màu trắng cho bể là tốt nhất

\* Phun nước làm mát bể: Để hạ thấp nhiệt độ của xăng dầu trong bể chứa, còn dùng biện pháp phun nước tưới mát vào mái và thành bể. Nhiệt độ không khí luôn thay đổi trong ngày: buổi sáng nhiệt độ thấp, buổi trưa nhiệt độ tăng dần và giảm đi vào buổi tối. Khi bể được tưới mát, độ chênh lệch nhiệt độ giảm, kết quả là sự bay hơi sẽ giảm đáng kể (hình 9.1).



**Hình 9.1. Sự thay đổi nhiệt độ của không khí trong một ngày:**

$T_{max}$ ,  $T_{min}$ ,  $\Delta t_1$  - nhiệt độ cao nhất, thấp nhất, độ chênh lệch nhiệt độ ở bể không phun nước;

$t_{cp}$  - nhiệt độ khi có phun nước;

$\Delta t_2$  - độ chênh lệch nhiệt độ ở bể có phun nước.

Hình 9.1 cho thấy, bể được tưới mát thì độ chênh lệch nhiệt độ sẽ ít hơn so với bể không tưới mát, có nghĩa là hao hụt do bay hơi sẽ giảm. Có nhiều hình thức phun nước khác nhau như dưới đây.

- Phun nước bằng các hạt nhỏ: Bơm nước lên một bể chứa gọi là cầu tưới. Khi tưới, cầu tưới sẽ quay tạo các hạt nhỏ trên mái và chu vi xung quanh bể. Phương pháp này đơn giản, chất lượng nước không cần cao, nhưng tiêu hao nhiều nước.

- Phun sương mù: Nước được đưa lên mái bể, dùng thiết bị tạo hạt sương mù. Hình thức này tiêu hao ít nước nhưng yêu cầu nước phải sạch.

Phương pháp phun nước nhìn chung có hiệu quả cao, nhưng cũng làm cho bể nhanh bị gỉ, lớp sơn chóng bong, móng bể nhanh bị hỏng.

\* Giảm bớt hoặc bỏ hẳn khoảng trống hơi: Đây là biện pháp phòng chống bay hơi tốt nhất. Để thực hiện được biện pháp này, người ta sử dụng nắp bể bằng mái phao. Phao là nắp đĩa làm bằng kim loại, nổi trực tiếp ngay trên bề mặt xăng dầu. Khi hơi xăng dầu bốc ra nhiều thì phao nổi lên, còn khi áp suất giảm thì phao theo chất lỏng hạ xuống, do vậy nó có tác dụng giữ kín khoảng trống và không cho hơi thoát ra. Phao cũng có thể được làm bằng chất dẻo. So với phao kim loại, phao chất dẻo có trọng lượng nhỏ hơn nhiều, phí tổn chế tạo rẻ hơn và chống bay hơi cũng tốt hơn. Chất dẻo hay dùng là polyamit PK-4, có tính ổn định hoá học với hydrocarbon của xăng dầu.

\* Dùng các lớp cách ly mặt dầu với không khí: Trong những năm gần đây, nhiều nước trên thế giới đã bắt đầu sử dụng bi cầu rỗng làm bằng chất dẻo (trong có chứa nitơ) để giảm bớt sự bay hơi của xăng dầu. Những viên bi này được rải trên bề mặt xăng dầu chứa trong bể, chúng sẽ nổi lên trên bề mặt và tạo thành một khối chặt khít. Như vậy, bề mặt xăng dầu luôn được che kín và hơi hydrocarbon sẽ không thoát ra được. Bi cầu phải đảm bảo bền, không tác dụng hoá học với xăng dầu. Qua các thí nghiệm thực tế cho thấy, dùng bi cầu rỗng có thể giảm bay hơi của xăng dầu đến 53%. Đối với bể tồn chứa dầu thô, giảm được đến 94% hao hụt do bay hơi.

Ngoài bi cấu rỗng, có thể dùng các tấm nhựa chịu dầu trải lên bề mặt xăng dầu, tạo thành một lớp ngăn với không khí. Với biện pháp này, Viện Dầu mỏ Bắc Kinh Trung Quốc đã thí nghiệm và cho kết quả giảm 49 - 50% hao hụt.

\* Nối thông khí hơi giữa các bể: Phương pháp này thực chất gồm một hệ thống các đường ống dẫn hơi nối liền các khoảng trống chứa hơi trong các bể đang tồn chứa cùng một loại sản phẩm, qua các thiết bị an toàn chống tia lửa điện. Khi một bể nhập đầy sản phẩm dầu, hỗn hợp hơi đó sẽ tràn qua một bể khác đang được xuất hết, chúng nằm lại trong bể và không thoát ra ngoài, do đó hao hụt do “hồ hấp lớn” giảm đi đáng kể. Nhưng cũng có thể việc nhập vào ở một bể và việc xuất ra ở một bể khác không xảy ra cùng một lúc, khi đó ngoài biện pháp nối thông hơi, phải sử dụng đồng thời thêm thiết bị thu hồi khí hơi chuyên dụng, có đường ống nối với hệ thống khí hơi của các bể thông nhau. Khi đó, lượng khí hơi dư thừa từ trong khoảng trống chứa hơi của các bể chứa khi sản phẩm nhập vào nhiều hơn khi sản phẩm xuất ra sẽ tràn vào thiết bị thu hồi, và ngược lại, khí hơi từ bể bù vào bể chứa nếu sản phẩm xuất ra lớn hơn lượng sản phẩm nhập vào. Tóm lại, hệ thống cân bằng khí hơi đảm bảo sự tuần hoàn của hỗn hợp khí – hơi theo một đường vòng kín, nhờ vậy mà khắc phục được hoàn toàn hao hụt bay hơi do “hồ hấp nhỏ” và một phần do “hồ hấp lớn”. Đôi khi, nếu có chế độ vận hành tốt, theo đúng kỹ thuật, có thể loại trừ được hoàn toàn cả “hồ hấp lớn”.

\* Đặt thiết bị hút hơi xăng dầu trong khu vực bể: Có thể đặt thiết bị hút hơi trong đó có chứa các chất rắn xốp, có khả năng hấp thụ hơi xăng dầu, ví dụ như than hoạt tính. Thiết bị này được đặt tại nơi có mật độ hơi xăng dầu tương đối lớn để thu gom hơi. Sau đó dùng các biện pháp để nhả hấp phụ, thông thường dùng cách tưới nước. Than hoạt tính có thể sử dụng nhiều lần, tuy nhiên, sau một thời gian sử dụng, chất lượng và số lượng than bị giảm (cứ thu hồi được 1 tấn xăng dầu thì tiêu hao 1 kg than), khi đó sẽ bổ sung thêm một lượng than mới. Với phương pháp này, thu hồi được một lượng xăng dầu khá lớn. Nếu kết hợp biện pháp này với phương pháp thông hơi giữa các bể và tập trung khí – hơi thì kết quả sẽ rất cao. Sơ đồ của phương pháp liên hoàn này như sau:



Bể tập trung hơi → Hệ thống hấp phụ → Thu xăng dầu

\* Trồng cây, thông gió tại các kho xăng dầu: Tại các kho xăng dầu, nơi có hơi dầu tập trung nhiều, nhất thiết phải tiến hành thông gió, kể cả thông gió tự nhiên hoặc thông gió cưỡng bức nhằm pha loãng, phân tán hàm lượng hơi xăng dầu trong không khí xuống dưới mức quy định an toàn để phòng chống cháy nổ và độc hại. Cây xanh, hồ nước trong khu kho chứa cũng có tác dụng làm cho khí hậu tại đó trở nên hiền hoà hơn, góp phần giảm chênh lệch nhiệt độ, dẫn đến giảm bay hơi.

\* Thường xuyên kiểm tra các thiết bị tồn chứa, vận chuyển: Phương pháp này thuộc về chủ quan của con người. Phải luôn giám sát, thanh tra các thiết bị liên quan và phát hiện kịp thời các sự cố để xử lý, nhất là các sự cố rò rỉ, hoả hoạn, tràn vãi. Các thiết bị tồn chứa phải được thường xuyên sửa chữa, thay thế. Khi có sự cố phải khắc phục với trách nhiệm cao và tinh thần khẩn trương, phán đoán đúng đắn. Chỉ có vậy mới hạn chế tối thiểu sự ô nhiễm do các sản phẩm dầu gây nên.

### 9.2.5. Lựa chọn các biện pháp chống bay hơi xăng dầu

Việc lựa chọn các biện pháp chống bay hơi rất phức tạp, vì mỗi phương pháp, thiết bị nêu ở trên đều có ưu, nhược điểm nhất định. Ngoài ra, sự bay hơi còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố, chẳng hạn: tính chất của sản phẩm tồn chứa, ảnh hưởng của khí hậu, tính chất và dung lượng của bồn bể, của kho, số lần trung chuyển v.v... Mặc dù vậy, cũng có những phương hướng chung để lựa chọn; có thể đưa ra các phương hướng tham khảo như sau:

- Nếu nhiên liệu chứa là các chất lỏng dễ bay hơi như khí hoá lỏng LPG thì nên dùng bể hình cầu, bể hình giọt nước hoặc bể trụ nằm.

- Nếu nhiên liệu là xăng thì nên dùng bể mái phao. Nếu dùng bể trụ đứng thì nên áp dụng các biện pháp giảm nhiệt độ như sơn phản xạ nhiệt, tưới nước làm mát.

- Nếu lượng trung chuyển lớn thì nên dùng hệ thống tập trung hơi, có nối với hệ thống hấp phụ hơi xăng dầu.

- Với bể chứa dùng để dự trữ tĩnh thì nên dùng bể chịu áp suất, bể có tầng cách nhiệt hoặc bể ngầm.

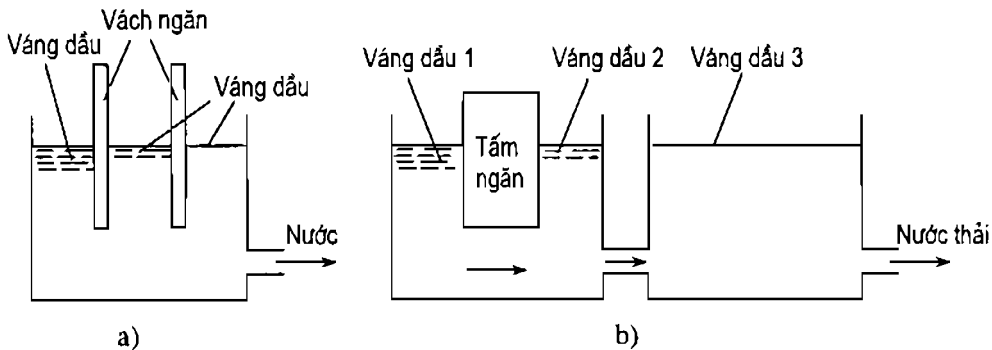
- Với kho nhập nhiều nhưng xuất khối lượng nhỏ thì sử dụng bể chịu áp sẽ lợi hơn phương pháp tập trung hơi.

Tóm lại, các biện pháp hạn chế bay hơi xăng dầu rất đa dạng, sự lựa chọn phương pháp cho một kho, một thiết bị chứa nhất định phải tùy thuộc vào các điều kiện cụ thể thì mới có hiệu quả cao. Sự phòng chống bay hơi là phương pháp duy nhất để hạn chế ô nhiễm môi trường, đảm bảo sức khỏe cho con người, đồng thời nâng cao hiệu quả kinh tế.

### 9.2.6. Khử nhiễm độc khí xăng dầu tràn vãi trong đất

Trong kho chứa, cũng có những sự cố như xăng dầu tràn vãi ra đất do những nguyên nhân khác nhau. Để xử lý môi trường khi có hiện tượng này, thông thường bên cạnh các bồn bể chứa người ta xây dựng các hố ga để thu gom dầu. Dầu tràn được thu gom vào các hố ga, có thể dùng hố ga một cấp hay nhiều cấp. Váng dầu nhẹ sẽ nổi lên trên, được hút ra bằng vật liệu có khả năng hút dầu như SPC -100 dạng tấm hay dạng sợi. Sau khi dầu được hút vào tấm hấp phụ, dầu được nhả ra, có thể tái sử dụng nhiên liệu này hoặc đem đốt. Ngoài ra, có thể dùng một số chủng vi sinh có khả năng phân huỷ các hợp chất hydrocacbon có trong xăng dầu (xem mục 9.3.5). Đối với trường hợp các sản phẩm dầu bám dính vào các chất rắn như đất, đá hoặc các chất lơ lửng thì cho vào bể nước rồi dùng khí sục vào để đẩy chúng lên mặt nước, sau đó tiến hành xử lý bằng vi sinh.

Hình 9.2 dưới đây đưa ra mô hình của hố ga một cấp và nhiều cấp.



**Hình 9.2. Hố ga xử lý dầu tràn vãi trong kho xăng dầu:**

a- hố ga một cấp; b- hố ga nhiều cấp.

Hố ga nhiều cấp có vách ngăn có tác dụng như một thiết bị lọc nước. Nước có lẫn dầu được đưa vào hố ga đầu tiên, váng dầu nhẹ nổi lên trên được giữ lại và vớt đi, nước theo lỗ thoát chảy bên dưới mặt thoáng. Qua mỗi cấp, lượng váng dầu sẽ giảm đi rất nhiều, cứ như vậy cho đến khi nước không còn váng dầu nữa và được hoà vào hệ thống nước thải chung.

Trong các nhà máy chế biến dầu, xăng dầu có thể tràn vãi ra nền nhà, bám dính vào máy móc, dụng cụ, đồ nghề, quần áo bảo hộ lao động... hoặc thấm vào đất, gây độc hại cho công nhân ngành dầu khí. Trong trường hợp như vậy, phải tiến hành khử độc ngay bằng các phương pháp sau:

- Khử độc bằng clorua vôi dạng bột nhão.

- Hót bỏ lớp đất ngấm dầu rồi mang đến nơi qui định để xử lý vi sinh hay đốt bỏ; sau đó lấp cát sạch lấp đầy lên chỗ đã đào.

- Lau chùi sạch các dụng cụ. Giẻ lau ngấm dầu được mang đến nơi quy định để đốt.

- Các cặn bẩn cũng được thu gom và tập trung về nơi quy định để xử lý.

- Quần áo bảo hộ lao động được giặt bằng chất tẩy rửa thân thiện với môi trường để hỗn hợp sau tẩy rửa có thể phân huỷ nhanh trong đất và nước.

### **9.3. XỬ LÝ THÀNH PHẦN Ô NHIỄM DẠNG LỎNG VÀ RẮN (CẶN DẦU)**

#### **9.3.1. Thành phần cặn dầu**

Trong các nhà máy chế biến dầu khí thường xuất hiện các chất bẩn dầu mỡ tràn vãi ra sàn nhà, thành thiết bị, máy móc, cống thoát nước. Nếu các chất bẩn này không được tẩy sạch thường xuyên thì sau một thời gian chúng sẽ trở nên quánh dính hơn, nặng hơn, khiến quá trình tẩy rửa tiếp theo sẽ khó khăn hơn. Điều này càng được thấy rõ hơn trong các bồn bể chứa xăng dầu; đường ống dẫn dầu; tàu chở dầu, trong các cầu cảng, nhà kho v.v... Hiện tượng cặn dầu đóng rắn trong thiết bị hoặc đường ống gây khó khăn trong quá trình vận chuyển bốc rót sản phẩm. Cặn dầu đề cập đến ở đây là hỗn hợp của các chất nặng, có thành phần phức tạp, bao gồm dầu mỡ có phân tử lượng lớn, nhựa, asphalten, cacben, cacboit, tạp

chất cơ học... sinh ra trong quá trình tồn chứa, bảo quản, vận chuyển sản phẩm dầu. Chúng không những ảnh hưởng đến chất lượng nhiên liệu mà còn gây ô nhiễm môi trường trầm trọng. Ví dụ tại một số kho xăng dầu lớn như kho xăng dầu Đức Giang, Hà Nội, kho xăng dầu Nhà Bè Thành phố Hồ Chí Minh, hàng năm phải súc rửa bồn bể chứa, chất thải chứa cặn dầu tràn vào kênh mương và bãi van quanh kho, làm cho môi trường nước, không khí tại khu vực này bị ảnh hưởng nghiêm trọng. Bản chất của cặn dầu đó là các chất nhựa, asphalten sinh ra do sự oxy hoá hydrocacbon có phân tử lượng lớn trong quá trình tồn chứa. Các nhà khoa học đã nghiên cứu và xác định được rằng, cặn dầu sinh ra trong quá trình bảo quản tồn chứa và cặn dầu thô có thành phần tương tự nhau. Có thể tham khảo thành phần của một vài loại cặn dầu trong bảng 9.4 dưới đây.

**Bảng 9.4. Thành phần các loại cặn dầu khác nhau**

Mẫu cặn nghiên cứu	Nước, %	Tạp chất cơ học + cacboit, %	Asphalten, %	Nhựa, %	Dầu mỡ, %
Cặn KO	16,50	19,53	5,21	11,58	45,38
Cặn DO	18,41	21,17	7,20	12,19	44,05
Cặn FO	19,70	29,61	12,53	14,73	30,85

Từ bảng 9.4 thấy rằng, cặn dầu bao gồm chủ yếu là các chất nhựa, asphalten, tạp chất không tan trong nước. Trong đó sản phẩm dầu càng nặng thì các thành phần nặng như nhựa, asphalten, tạp cơ học càng tăng. Các chất này tích tụ trong bồn bể chứa, sau khi tẩy rửa để loại bỏ, chúng bị thải ra ngoài gây ô nhiễm đất và nguồn nước. Trước đây, để loại bỏ cặn dầu người ta sử dụng các loại chất tẩy rửa thông thường, sau đó thu gom vào bể và để chúng phân huỷ tự nhiên nên càng làm cho sự ô nhiễm của hỗn hợp sau tẩy rửa trở nên trầm trọng hơn. Ngày nay, các nhà khoa học đã có các giải pháp khác để xử lý tình trạng trên nên môi trường được cải thiện nhiều.

### 9.3.2. Nguồn gốc phát sinh ra cặn dầu

Nguồn gốc phát sinh cặn dầu bao gồm:

- Quá trình chế biến dầu mỏ.

- Quá trình tồn chứa dầu mỏ, xăng dầu thương phẩm trong hệ thống bồn bể chứa.

- Quá trình vận chuyển dầu mỏ, xăng dầu thương phẩm bằng đường bộ, đường thủy, đường sắt, đường ống: xà lan, tàu chở dầu, wagon xitec, ô tô xitec, tuyến ống dẫn dầu...

Thành phần cặn dầu rất đa dạng và gây ảnh hưởng xấu đến chất lượng nhiên liệu, chất lượng động cơ, làm gỉ bồn bể chứa và đặc biệt là gây ô nhiễm môi trường.

### 9.3.3. Tác hại của cặn dầu

#### *a. Tác hại của cặn dầu đối với nhiên liệu và động cơ*

Trong cặn dầu luôn có nước, nhựa, asphalten, dầu mỡ có phân tử lượng lớn, cacboit, cacben v.v. Nếu không loại bỏ cặn dầu kịp thời thì trong các lần tồn chứa tiếp theo, các chất này sẽ thâm nhập vào sản phẩm dầu gây nên tác hại rất lớn. Chẳng hạn, nước lẫn trong dầu nhờn làm tăng khả năng ôxy hoá của dầu, làm tăng quá trình ăn mòn các chi tiết kim loại tiếp xúc với dầu, làm giảm tính bôi trơn. Nước trong nhiên liệu làm giảm khả năng toả nhiệt của nhiên liệu, làm tắc bộ chế hoà khí, tắc vòi phun nhiên liệu. Ở nhiệt độ thấp, nước đóng băng và làm tắc hẳn các thiết bị lọc nhiên liệu, làm tắc ống dẫn, đây có thể là nguyên nhân tai nạn của các động cơ hàng không.

Các chất nhựa kết tủa trong nhiên liệu sẽ làm giảm hẳn các tính chất sử dụng của nhiên liệu đó và gây hậu quả xấu cho sự hoạt động của động cơ. Nguyên nhân chủ yếu của những sự cố xảy ra trong động cơ là do sử dụng loại nhiên liệu có lẫn những sản phẩm ôxy hoá sinh ra trong quá trình tồn chứa lâu dài. Các sản phẩm nhựa không hoà tan (mặc dù số lượng không lớn) cùng với nước, cặn bẩn và gỉ kim loại tạo thành chất kết tủa dưới dạng nhũ tương bền vững, là nguyên nhân chủ yếu gây nên bẩn

tắc bộ lọc. Khi lọt vào động cơ, các sản phẩm oxy hoá đó sẽ bịt kín các bộ lọc, đóng cặn trong hệ thống hút và dễ dàng gây nên sự cố trong quá trình hoạt động của động cơ. Khi cấp nhiên liệu cho máy bay, ô tô và máy kéo, các phân tử đó sẽ theo sản phẩm dầu đi qua các lớp lọc mỏng, lọt vào động cơ, phá hoại chế độ làm việc bình thường của động cơ và mài mòn trước thời hạn quy định. Những năm gần đây, do sự phát triển mạnh mẽ của những động cơ đốt trong và động cơ phản lực, người ta đã chế tạo ra những loại nhiên liệu và dầu mỡ bôi trơn có tính ổn định nhiệt cao; việc tồn chứa những loại nhiên liệu và dầu mỡ này đòi hỏi nhiều yêu cầu cao hơn nữa về chất lượng các bồn bể chứa và phương tiện vận chuyển

#### ***b. Tác hại của cặn dầu đối với bồn bể chứa***

Trong các nhiên liệu đều có nước; hiện tượng gỉ sẽ xuất hiện ở những nơi tiếp xúc giữa nước với kim loại. Trong quá trình tồn chứa tại bể, các sản phẩm dầu dần dần bị lẫn nước do hấp thụ hơi nước trong không khí, do đó làm cho bể bị gỉ, chủ yếu là nắp và các tầng thép phía trên của thành bể là nơi tiếp xúc thường xuyên với không khí. Trong lớp nước lót bể, thường bao giờ cũng có chứa nhiều loại muối khoáng hoà tan. Chính loại nước này là nguyên nhân gây nên gỉ dưới dạng các cặp điện phân giữa các tấm kim loại làm đáy bể và tầng dưới thành bể với kim loại của các mối hàn.

Phần lớn trong các loại nhiên liệu đều có chứa các loại axit và kiềm tan trong nước, các axit hữu cơ khác nhau, các peroxit và các sản phẩm oxy hoá khác, xuất hiện trong quá trình tồn chứa. Các hợp chất hoạt tính đó trong thành phần các sản phẩm dầu đều là nguyên nhân gây nên hiện tượng ăn mòn kim loại, làm cho bể bị gỉ, dẫn đến nguy cơ hỏng bồn bể.

Một số nhiên liệu là môi trường xâm thực đối với các kim loại đen. Bởi vậy các loại bể chứa, xitéc và ống dẫn làm bằng kim loại đều bị ăn mòn. Nguy hiểm hơn đối với kim loại là nếu trong nhiên liệu có chứa lưu huỳnh, đặc biệt là các hợp chất lưu huỳnh hoạt tính, dù chỉ với một lượng rất nhỏ chúng cũng có thể gây ăn mòn. Các hợp chất lưu huỳnh dạng mercaptan và dihydrosulfua  $H_2S$  gây nên gỉ mạnh hơn cả. Dihydrosulfua

tách ra từ các sản phẩm dầu, hoà tan vào các giọt nước, tích tụ tại mặt trong nắp bể và các tầng thành bể phía trên, cùng với hơi axit có trong không khí tạo thành axit sunfuric và sắt sunfua. Chúng rơi từ trên nắp và thành bể xuống làm nhiễm bẩn sản phẩm dầu và đọng lại dưới đáy bể. Sắt sunfua gây nên hiện tượng ăn mòn điện hoá, phá huỷ mạnh đáy và các tầng thành bể phía dưới, làm cho chúng hỏng trước thời hạn quy định. Ngoài ra còn làm cho sản phẩm dầu bị nhiễm bẩn bởi các sản phẩm ăn mòn kim loại khác.

Trong quá trình chế biến dầu, tạp chất cơ học làm tăng bào mòn ống dẫn, kết tụ trên bề mặt trong các thiết bị và lò ống, làm giảm hệ số dẫn nhiệt, kích thích quá trình cốc hoá ống lò. Các tạp chất cơ học cứng trong dầu nhờn làm tăng ăn mòn thiết bị.

#### *c. Tác hại của cặn dầu đối với môi trường*

Như đã nói ở trên, cặn dầu trong bồn bể chứa là một khối đặc sệt. Các chất nhựa, asphalten lắng xuống đáy bể, lâu dần dính kết lại với nhau, tạo thành một lớp cặn vững chắc. Nếu cặn này tồn tại lâu dài trong bể thì sẽ ảnh hưởng lớn đến chất lượng nhiên liệu nên nhất định phải loại bỏ chúng ra ngoài. Việc thải ra môi trường hàng năm vài chục ngàn tấn cặn dầu cộng thêm với chất tẩy rửa là một nguy cơ đáng lo ngại cho con người, nhất là ở các nước có công nghiệp dầu khí phát triển. Hỗn hợp thải này gây ô nhiễm không khí, nguồn nước, đất và để lại hậu quả lâu dài.

#### **9.3.4. Thành phần chất tẩy rửa cặn dầu thân thiện với môi trường**

Để giảm sự ô nhiễm do cặn dầu gây ra, việc đầu tiên là phải chế tạo được một loại chất tẩy rửa thân thiện với môi trường để tẩy được cặn ra khỏi phương tiện chứa đựng; bước tiếp theo là phải xử lý hỗn hợp sau tẩy rửa đó.

Chất tẩy rửa thân thiện với môi trường bao gồm tất cả các thành phần dễ phân huỷ, muốn thế, chúng phải bắt nguồn từ thực vật. Không giống như các chất tẩy rửa thông thường khác, chất tẩy rửa cặn dầu thân thiện môi trường bao gồm dung môi hữu cơ là dầu thực vật, chất hoạt động bề mặt là một chế phẩm từ tinh bột. Một trong các loại dầu thực vật hay sử

dụng trong chất tẩy rửa là dầu thông. Ngoài ra, cũng có thể sử dụng một số loại nữa như dầu dừa, dầu sả... Tuy nhiên dầu thông là chất có hoạt tính bề mặt cao nhất đối với dầu mỡ, do trong phân tử có cấu tạo đặc biệt là vòng terpen.

### a. Dầu thông

Tinh dầu thông là chất lỏng không màu, có mùi đặc trưng, vị cay, không tan trong nước, tan trong benzen theo bất kì tỷ lệ nào. Dầu thông là thành phần chủ yếu của CTR cận bản xăng dầu. Để thành phần này phát huy hết tác dụng, cần phải có những phương pháp biến tính hiệu quả. Thành phần hoá học của tinh dầu thông xem ở bảng 9.5.

**Bảng 9.5. Thành phần hoá học của dầu thông**

Cấu tử	Mỹ, %	Pháp, %	Ấn Độ, %	Liên Xô cũ, %	Bồ Đào Nha, %	Nhật Bản %	Uông Bí, %
$\alpha$ -Pinen	65 + 75	60	20 + 30	75	80	85	60 + 80
$\beta$ -Pinen	20 + 30	25 + 30	5 + 10		15 + 17	10	2 + 7,5
$\Delta^3$ -Caren			55 + 65	15		5	1 + 5
Các terpen khác	5	5 + 10	5 + 10	10	3 + 5		

Như vậy, trong dầu thông chủ yếu có các cấu tử như  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen,  $\Delta^3$ -caren, còn lại là một lượng các cấu tử khác không đáng kể. Chính thành phần pinen làm nên hoạt tính bề mặt của tinh dầu thông.

### b. Axit oleic từ dầu béo

Công thức phân tử :  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ .

Axit oleic là chất lỏng không màu, không mùi, không vị, điểm nóng chảy của nó là  $14^\circ\text{C}$ . Axit oleic có cấu tạo *cis*, đồng phân *trans* của nó là axit elaidic, nóng chảy ở  $51^\circ\text{C}$ .



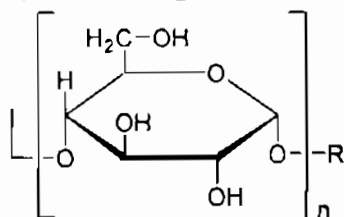
**Bảng 9.6. Một số tính chất của axit oleic**

Tên thông thường	<i>cis</i> -9-Octadecenoic
Công thức phân tử	$C_{18}H_{34}O_2$
Công thức cấu tạo	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
Khối lượng phân tử	282,47
Chỉ số trung hoà	199
Chỉ số iot	90
Nhiệt độ nóng chảy, °C	14
Nhiệt độ sôi, °C, ở 100 mmHg	286
Chỉ số khúc xạ $n_D$	1,4582

**c. Chất hoạt động bề mặt không ion**

**1) Alkyl polyglucozit (APG)**

\* Công thức hoá học của chúng:



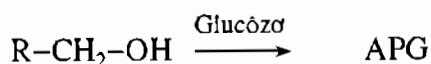
trong đó:  $n = 1,3 \div 2$ , và  $R = C_8 \div C_{14}$ .

\* *Ưu điểm:*

- Dễ phân giải sinh học trong điều kiện tự nhiên của môi trường.
- Phối hợp với các chất hoạt động bề mặt không ion phù hợp sẽ giúp đạt được những kết quả tốt đối với sự tẩy rửa các vết dầu.

Các sản phẩm được tổng hợp bằng hai phương pháp khác nhau:

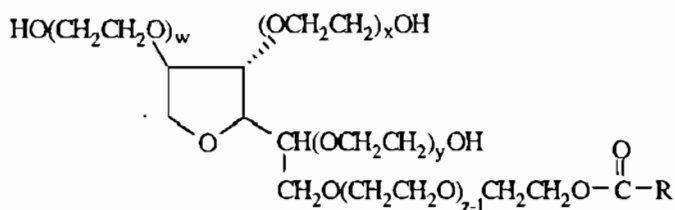
- *trans*-Glucosid hoá với các rượu  $C_3$  và  $C_4$ .
- Glucosid hoá trực tiếp các rượu béo :



## 2) Tween

Tween còn có các tên gọi khác nhau: Polyoxyetylene sorbitan esters: POE, Sorbitan esters ethoxylate.

Công thức cấu tạo chung của chất hoạt động bề mặt NI loại Tween:



$$w + x + y + z = 1$$

Các loại Tween thường dùng: Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80. Loại hay được sử dụng là Tween 60.

**Bảng 9.7. Một số loại Tween khác nhau**

Tên thương mại	Tween 60 Polysorbat 60
Tên hoá học	POE Sorbitan monostearat: $C_{17}H_{35}COOM$ ( $RC_{17}H_{35}$ )
Thành phần axit béo	Axit stearic (C18) xấp xỉ 50%, nằm cân bằng với axit panmitic (C16)
Dạng ở nhiệt độ phòng	Lỏng nhớt, màu vàng nhạt
Khối lượng phân tử	1309,68
Nhiệt độ sôi	> 230°F (110°C)
$n_D^{20}$	1,4756
Tỷ trọng	1,064
Chỉ số cân bằng dầu nước (HLB)	14,9

Các thành phần trên kết hợp với nhau càng làm tăng thêm hoạt tính tẩy rửa đối với các chất bẩn dầu mỡ. Mặt khác, các thành phần này đều phân huỷ nhanh trong đất và nước nên chúng tạo nên một hỗn hợp thân thiện với môi trường.

### **9.3.5. Xử lý hỗn hợp sau tẩy rửa cặn dầu nhằm chống ô nhiễm**

Sau khi loại bỏ được cặn dầu mỡ từ bồn bể chứa, hỗn hợp thu được bao gồm cặn dầu, chất tẩy rửa. Vì chất tẩy rửa sử dụng là loại thân thiện với môi trường nên cấu tử gây ô nhiễm ở đây chính là cặn dầu. Có nhiều cách khác nhau để xử lý hỗn hợp đó.

#### **a. Để phân huỷ tự nhiên**

Thu gom hỗn hợp chất tẩy rửa và cặn dầu vào bể chứa cách xa nơi dân cư. Các chất sẽ tự phân huỷ trong một thời gian nhất định tùy thuộc vào lượng cặn dầu được tẩy ra. Trong thời gian diễn ra quá trình phân huỷ, sẽ tạo các sản phẩm bay hơi, tạo mùi khó chịu. Phương pháp này gây ô nhiễm nhiều vì thời gian tự phân huỷ rất lâu, có thể lên tới 30 - 40 ngày.

#### **b. Phân huỷ bằng hoá chất**

##### **\* Phương pháp hấp phụ**

Phương pháp này dựa trên nguyên tắc là các chất ô nhiễm tan trong nước có thể được hấp thụ trên bề mặt một số chất rắn (chất hấp phụ). Các chất hấp phụ thường dùng cho mục đích này là than hoạt tính dạng bột, than bùn sấy khô hoặc đất sét hoạt tính, hay diatomit, bentonit, zeolit.

Các chất hữu cơ, kim loại nặng và các chất màu dễ bị hấp phụ. Lượng chất hấp phụ tùy thuộc vào khả năng hấp phụ của từng chất và hàm lượng chất bẩn có trong nước. Tốc độ của quá trình này phụ thuộc vào nồng độ, bản chất và cấu trúc các chất tan, nhiệt độ của nước, loại và tính chất của các chất hấp phụ.

Trong trường hợp tổng quát, quá trình hấp phụ gồm ba giai đoạn:

- Di chuyển chất cần hấp phụ từ nước thải tới bề mặt chất hấp phụ (khuếch tán ngoài).
- Thực hiện quá trình hấp phụ.
- Di chuyển chất bên trong chất hấp phụ (khuếch tán trong).

Trong đó tốc độ của quá trình hấp phụ là lớn và không hạn định tốc độ chung của của quá trình. Do đó giai đoạn quyết định vận tốc quá trình ở đây là giai đoạn khuếch tán ngoài hoặc khuếch tán trong.

Trong vùng khuếch tán ngoài, tốc độ chuyển khối chủ yếu do cường độ xoáy của dòng quyết định, nghĩa là trước hết phụ thuộc vào vận tốc chất lỏng.

Trong vùng khuếch tán trong, cường độ chuyển khối phụ thuộc vào kích thước mao quản của chất hấp phụ, hình dạng và kích thước hạt của nó, kích thước phân tử của chất bị hấp phụ, hệ số dẫn khối.

Quá trình hấp phụ có thể tiến hành một bậc hoặc nhiều bậc. Hấp phụ một bậc ở trạng thái tĩnh được ứng dụng trong trường hợp khi chất hấp phụ có giá thành thấp hoặc là chất thải sản xuất. Tuy nhiên quá trình tiến hành trong hệ thống nhiều bậc sẽ có hiệu quả cao hơn.

Một giải pháp bao gồm năm công đoạn của hệ thống xử lý dầu - nước mà US - Patent số 5227071 đã đề cập tới là keo hoá dầu tự do, dùng màng siêu lọc để phân ly dầu, sau đó dùng màng lọc than hoạt tính phân ly các hợp chất hữu cơ nhẹ, một buồng trao đổi cation để thu hồi nguyên tố kim loại và một buồng phân ly theo tỷ trọng.

*\* Phương pháp đông tụ - keo tụ*

Hệ phân tán là hệ bao gồm một môi trường liên tục và các tiểu phân tử có kích thước nhỏ được phân tán đồng đều trong môi trường đó. Tập hợp các tiểu phân nhỏ bé được gọi là pha phân tán, còn môi trường chứa đựng pha phân tán gọi là môi trường phân tán.

Tùy thuộc vào bản chất của môi trường phân tán và pha phân tán mà các hệ phân tán cụ thể có tên gọi khác nhau. Khi pha phân tán là rắn phân tán vào môi trường lỏng thì tùy kích thước của hạt mà ta có hệ là huyền phù hay hệ là hệ keo.

Hầu hết các dung dịch keo là dị thể, tuy nhiên cũng có những hệ trong điều kiện này là dung dịch thực, nhưng trong điều kiện khác lại là dung dịch keo, thậm chí có thể là gel. Trong hệ đó tồn tại một cân bằng nhiệt động:

## Dung dịch thực $\rightleftharpoons$ Sol $\rightleftharpoons$ Gel

Bằng cách thay đổi nồng độ, nhiệt độ, pH hoặc đưa vào các chất điện ly, hệ có thể chuyển từ dạng này sang dạng khác. Những hệ như thế được gọi là hệ bán keo. Trong thực tế chúng ta thường thấy các hệ bán keo là dung dịch nước của các chất hoạt động bề mặt như: dung dịch xà phòng, dung dịch tanin, dung dịch các chất màu...

Khi tăng nồng độ các dung dịch chất hoạt động bề mặt chứa các hạt gồm nhiều phân tử và trở thành các dung dịch keo ưa nước, khi đó dung dịch có tính dị thể, có độ phân tán cao. Tuy nhiên hệ keo các chất hoạt động bề mặt này khác với các hệ keo ưa nước là khá bền về cân bằng nhiệt động.

Như vậy, hỗn hợp sau tẩy rửa có thể xử lý bằng các phương pháp ở trên, tùy thuộc vào điều kiện thực tế mà có thể chọn một phương pháp cho phù hợp nhất hoặc kết hợp một vài phương pháp với nhau.

### *c. Dùng tác nhân phân huỷ vi sinh*

Cho một lượng chủng vi sinh theo tính toán vào bể chứa hỗn hợp sau tẩy rửa. Vi sinh vật sẽ làm lên men nhanh chóng các thành phần hữu cơ trong đó. Phương pháp làm sạch bằng cách phân huỷ sinh học này (Bioremediation) được áp dụng nhiều nhất do giá thành rẻ, dễ thực hiện và an toàn đối với môi trường. Công nghệ vi sinh này đã được Viện Công nghệ sinh học và Công ty Xăng dầu B12 áp dụng để xử lý nước thải chứa dầu và cho kết quả khả quan. Để góp phần xây dựng và hoàn thiện quy trình công nghệ làm sạch cặn đáy từ các bể chứa dầu theo hướng phân huỷ sinh học, người ta đã nghiên cứu khả năng phân huỷ dầu và các thành phần khác của các chủng vi sinh vật tồn tại trong cặn thải. Cụ thể là:

\* Ba chủng vi khuẩn: HK-HF6, HK-T3F1 và HK-B31 phân lập từ cặn thải xăng dầu của kho K-130, Xí nghiệp Xăng dầu Quảng Ninh, Công ty Xăng dầu B12.

Ba chủng vi khuẩn này phát triển tốt trong môi trường khoáng chứa 5% FO hoặc dầu thô, ở nhiệt độ  $28 \pm 37^\circ\text{C}$ , pH = 7 và nồng độ muối từ  $0 \pm 0,5\%$ . Các chủng vi khuẩn đều có thể sử dụng dầu thô của mỏ Bạch

Hỗ, hai chủng HK-HF6 và HK-B31 sử dụng rất tốt FO. Chủng HK-HF6 sử dụng 76,25% lượng dầu tổng số 84,04% hydrocacbon no, 77,33% hydrocacbon thơm, 51,43% nhựa và 64,86% asphanten. Chủng HK-B31 sử dụng 57,47% lượng dầu, tổng số 78,87% hydrocacbon no, 72% hydrocacbon thơm, 22,86% nhựa và 24,32% asphanten. Chủng HK-B31 sử dụng tốt hexadecan, pristan, eicosan, ocosan. Hai chủng vi khuẩn này có khả năng phân huỷ dầu cao, sử dụng tất cả các thành phần của dầu, đặc biệt là hydrocacbon mạch dài, nhựa và asphanten, là các thành phần rất khó phân huỷ.

\* Ngoài việc sử dụng các vi khuẩn có khả năng phân huỷ dầu như đã nêu trên, nhiều nước trên thế giới cũng như ở Việt Nam rất quan tâm nghiên cứu vai trò của một số loài thực vật nước trong quá trình xử lý nước thải nhiễm dầu.

Theo nghiên cứu đã xác minh được rằng, loại tảo *Chlorella*, *Scenedsmus* có khả năng xử lý nước thải nhiễm dầu cao, có thể giảm từ 25,8 mg/l xuống còn 2,7 mg/l, đạt hiệu quả xử lý 89,5%; còn ở thí nghiệm chỉ đạt 47,7%. Bên cạnh đó hàm lượng BOD<sub>5</sub> cũng giảm từ 134 còn 4,7 mg/l, lượng oxy hoà tan tăng từ 1,4 đến 22,4 mg/l.

Một số nhà khoa học khác đã tìm được chủng vi sinh có hoạt tính cao để lên men dầu, đó là chủng vi khuẩn *Pseudomonas aeruginosa* ASB và chủng *Pseudomalei H24*, được phân lập từ bùn thải kho xăng dầu.

Có thể tham khảo kết quả xử lý bằng các chủng vi sinh ở trên trong bảng 9.8.

Với các chủng men này, hỗn hợp chứa dầu sẽ nhanh chóng phân huỷ, rút ngắn được số ngày ô nhiễm môi trường. Phương pháp này thuận tiện, tuy nhiên cũng tốn kém vì giá thành chủng vi sinh còn cao, mặt khác sẽ lãng phí một lượng lớn cặn dầu.

#### ***d. Tách riêng từng phần rồi xử lý***

Bản chất của phương pháp là tách riêng phần dầu mỡ và phần nước thải sau tẩy rửa bằng cách để lắng hoặc tách trong thiết bị phân tách riêng. Công nghệ xử lý các phần như sau:

\* **Phần dầu mỡ:** Đây là phần nổi phía trên, có thể thu được một lượng khá lớn. Thực hiện oxy hoá bằng cách sục không khí ở 240°C trong thời gian 1,5 giờ thu được một loại bitum có chất lượng rất tốt để làm nhũ tương bitum. Đặc biệt bitum thu được có ứng dụng tốt trong công nghệ chế tạo sơn bitum chống gỉ. Tạo thành loại sơn có độ bền rất cao, bóng đẹp và chịu tác động của môi trường ăn mòn.

\* **Phần nước thải chứa dầu:** Đây là phần nằm phía dưới, chiếm lượng lớn. Phần này hầu như chỉ chứa dung dịch chất tẩy rửa với nồng độ rất loãng. Nếu để ngoài không khí có thể tự phân huỷ trong vòng 15 - 21 ngày. Có thể xử lý phần này bằng phương pháp keo tụ hoá học với tác nhân là phèn cộng với chất trợ tạo bông keo là aronfloc. Kết quả cho thấy, có nhiều các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình keo tụ, trong đó pH dung dịch và nồng độ hoá chất là hai nhân tố tác động mạnh nhất. Có thể thấy rõ ở các số liệu trong bảng 9.9 và 9.10.

**Bảng 9.8. Kết quả xử lý nước thải chứa dầu bằng chủng vi sinh (thời gian xử lý 24 h)**

<i>Mẫu xử lý bằng chủng</i>	<i>Lượng dầu còn trong nước thải, %</i>	<i>COD sau xử lý, mg O<sub>2</sub>/l</i>	<i>BOD sau xử lý, mg O<sub>2</sub>/l</i>	<i>Nhận xét</i>
ASB	1,5	80	43	Nước thải trong, không còn vẩn dầu, đạt tiêu chuẩn thải ra môi trường
H24	1,5	88	47	Nước thải trong, không còn vẩn dầu, đạt tiêu chuẩn thải ra môi trường
ASB + H24	1,5	80	42	Nước thải trong, không còn vẩn dầu, đạt tiêu chuẩn thải ra môi trường

**Bảng 9.9. Ảnh hưởng của pH đến quá trình keo tụ**

<i>pH</i>	<i>COD</i>	<i>Nhận xét</i>
6	502	Bông keo nhỏ, nhiều keo lơ lửng.
6,5	389	Bông keo lớn hơn, có cặn lơ lửng.
7	<b>240</b>	<b>Keo to rất ít cặn lơ lửng.</b>
7,5	296	Keo bé có cặn lơ lửng.
8	350	Keo nhỏ, nhiều cặn lơ lửng.

**Bảng 9.10. Ảnh hưởng của nồng độ hoá chất đến quá trình keo tụ**

<i>Thời gian (giây)</i>	<i>Hoá chất (g/l)</i>	<i>COD</i>	<i>Nhận xét</i>
45	0,0321	450	Keo tụ chậm
45	0,0767	330	Keo tụ nhanh hơn
<b>45</b>	<b>0,1143</b>	<b>223</b>	<b>Keo tụ nhanh</b>
45	0,1519	310	Keo tụ nhanh
45	0,1842	387	Keo tụ nhanh

Như vậy kết quả cho thấy, ở pH = 7, thời gian khuấy 45 giây, sau đó để yên trong 30 phút; nồng độ hoá chất (phèn và aronfloc) là 0,1143 g/l thì hiệu quả xử lý phân nước thải chứa dầu là tốt nhất. Điều này thể hiện qua chỉ số COD và BOD như sau: Trước xử lý: COD = 620 mg/l ; BOD = 271 mg/l. Sau khi xử lý: COD = 220 mg/l; BOD = 91 mg/l. Hiệu quả xử lý đạt 64,5%. Bằng phương pháp phổ hấp thụ ngọn lửa cũng đã xác định được hàm lượng kim loại nặng sau khi xử lý hoàn toàn không còn. Nước thải sau xử lý đã đạt tiêu chuẩn thải vào những nơi quy định.

So với hai phương pháp trên thì phương pháp thứ ba tỏ ra rất ưu việt: chi phí xử lý thấp; có thể tận dụng cặn dầu để sản xuất ra các sản phẩm có ích như bitum, sơn chống gỉ, vật liệu chống thấm..., nhằm nâng cao hiệu quả kinh tế và góp phần bảo vệ môi trường.



## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. PGS. TS. Nguyễn Thế Nghiêm. *Nâng cao độ bền của sản phẩm dầu mỡ*. Giáo trình cho cao học, 2000.
2. Prof. Dr. C. Kaliaguine; GS. TS. Đỗ Trọng Ôn. *Bài giảng tại Hội thảo Việt Nam - Canada về vật liệu xúc tác mao quản và nano*, Hà Nội 8/2006.
3. PGS. TS. Đinh Thị Ngọc. *Hoá học dầu mỡ và khí*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2006.
4. Kiều Đình Kiểm, Tổng Công ty Xăng dầu Việt Nam. *Xăng không chì chất lượng và an toàn môi trường*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2005.
5. C. Kadas, *Dầu mỡ bôi trơn*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1993.
6. James H. Gary; Glenn E. Handwerk. *Petroleum Refining: Technology and Economics*. New York, 1999.
7. *Gasoline sulfua reduction without octane loss*. Chem. Eng. 2000, 5:21.
8. *BP test alkylation-fractionation process for sulfua removal*. Octan Week 9.10.2000.
9. Philips announced S Zorb, *Sulfua removal technology for diesel*. New of Philips Petroleum Company Media Relation, October 3, 2000.
10. A. F. Diwell. *The role of catalysts in three-way catalysts*. Catalysis and Automotive pollution Control II; Elsevier, 1991.
11. K. Masuda, Silver-Promoted. *Catalys for removal of nitrogen oxides from emission of diesel engines*. Applied catalysis B: Enviromental 8, 1996.
12. G. Knothe, R. O. Dumn, M. O. Bagby. *The use of vegetable oil and their dervatives as alternative diesel fuel*. Biomass, Washington. D. C. American Chemical Society, 2002.

13. Staat F. Valeet, *Vegetable oil methylester as a diesel substitute*. Chem. Ind., 21, 863-865.
14. Biofuels: *Application of biologically derived products as fuel or additive in combustion engines*, European commission directorat, Brusels, Belgium 1994.
15. J. A. Kinats. *Production of biodiesel from multiple feedstocks and properties of biodiezell/diesel blends*: Final report (PDF 1.1 MB) Report 1 in a series of 6.57 pp. 2003.
16. Demirbas A., *Biodiesel from vegetable oil via transesterification in supercritical metanol*. *Energy convers manage*, 43, issue 17, 2002.
17. Robert W. Miller, *Lubricants and their application*. New York, 1993.
18. [http://www. Alternative.com](http://www.Alternative.com).
19. <http://www.prolea.com>.
20. <http://www.biodiesel.org>.
21. Nan Yi, Yong Cao, Yang Su, Wei-Lin Dai, *Nanocrystalline LaCo<sub>3</sub> perovskite particles confinet in SBA-15 silica as a new efficient catalyst for hydrocarbon oxidation*. *Journal of Catalysis*, 230, 2005.
22. Runduo Zhang, Adrian Villanueva, *Catalytic reduction of NO by propene over LaCo<sub>x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskites synthesized by reactive grinding*, *Applied Catalysis B. Environmental*, 64, 2006.
23. Young-Hwan Chu, Huyn-Jong Kim, Keun Young Song, *Preparation of mesoporous silica fiber matrix for VOC removal*, *Catalysis Today*, V. 74, 2002.
24. M. Okumura, *The abilities and potential of gold as a catalyst*, Report of the Osaka National Research Institute, N° 393, Japan 1999.
25. S. Kaliaguine, *Selective catalytic reduction of NO over Cu-MCM-41*, *Journal of Catalysis*, 227, 2004.
26. Megler Y. J., Van Delft J., *CO oxydation over promoted Pt catalysts*, *Appl. Catal. B10*, 1996.

27. Magali F., *Mix metal oxide-noble metal catalysts for total oxidation of volatile organic compounds and carbon monoxide*. Department of Chemical Engineering and Technology Chemical reaction Engineering Royal Institute Technology Stockholm, 2001.
28. Uopnewsleter@uop.com, Technology & more.
29. IFP Journal, Oil & Gas Science and Technology, V. 41, No3, 1986.
30. <http://www.biodiesel.org/report/GEN-162.doc>.
31. Hak-Joo Kim, Bo-Seung Kang, Min-Ju Kim, *Transesterification of vegetable oil to biodiezele using heterogeneous catalysts*, J. Catalysis Today, 93-95, 2004.
32. *Handbook for Handling, Storing, and Dispensing E 85*. US Department of Ennergy. July 2006.
33. *Biogas utilization Handbook*, published by the Environment, Health and Safety Division, Georgia Tech Research Institute, Atlanta, Georgia, 1988.
34. *A case study on wood energy data collection and assessment and decentralized wood energy planning in Vietnam*; Institute 4 of Energy, Hanoi 2001.
35. *Renewables 2005 Global Status Report, REN 21-Renewable Energy policy Network for the 21 st Century*; <http://www.ren21.net>
36. Srinivas, S.T., Dalai, A. K., and Bakhshi, N. N. *Potential of Producing Hydrogen and High Btu Gas from Steam Gasification of Biomass-derived Chars*, Canadian Society for Chemical Engineering Conference, London, canada, 4-7 oct; CONF-981052 (ISBN 0-920804-32-2), 1998.
37. Alberto Vergara-Fernandez; Gisela Vargas, Nelson Alarcon, Antonio Velasco. *Evaluation of marine algae as a source of biogas in a two-stage anaerobic reactor system*. Journal Biomass and Bioenergy, 32, 2008.
38. Chynoweth DP, Owens JM, Legrand R. *Renewable methane from anaerobic digestion of biomass*. Journal Renewable Energy 2001; 22: 1-8.

39. Kubiak H., Paramichalis A. and Van Heek K.H. *Production of Hydrogen by Allothermal gasification of Biomass*. Hydrogen Energy Progress XI, Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference; Vol. 1. pp. 621-629.
40. Rapagna S. And Foscolo P. U. *Catalytic Gasification of Biomass to Produce hydrogen Rich Gas*; Int. J. Hydrogen Energy, 2004, 23 (7), pp. 551-557.
41. Anthony V. Bridgwater, *Biomass fast pyrolysis*, BIBLID: 0354-9836, 8, 2004.
42. Aoki A., Shimazu T., Kitayama Y., Kodama T. *A Two step thermo-chemical conversion of CH<sub>4</sub> to CO and H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>- hydrocarbons below 1173K*. J Phys. IV France Vol. 9 1999.
43. Berry G. D., Pasternak A. D., Smith J. R. *Hydrogen as a future transportation*. Ennergy Vol. 21, 1996.
44. Das L.M. *On board hydrogen storage systems for automotive application*. International Journal of hydrogen Energy, Vol. 21, No 9 1996.
45. *Hydrogen Fuel Cell and Infrastructure Technologies*. US Department of Energy. FY 2004.
46. Georges Martino- Gauchil, *Continuous method for preparing ethyl lactate* United States patent application publication, 2007.
47. Patrick Fuertes, *Method for preparing a lactic acid ester composition and use thereof as solvent*. United States patent application publication 2003.
48. Handbook of organic solvent properties.
49. J. A. Kinats. *Production of biodiesel from multiple feedstocks, and properties of biodiesel and biodiesel/diesel blend: final report* NREL 2003.
50. J. Van Gerpen, B. Shanks R. Pruszko – Iowa State University *Biodiesel production Technology*, August 2002 - January 2004.
51. [www.omnitechintl.com/pdf/Solvents%20-%20MOS.pdf](http://www.omnitechintl.com/pdf/Solvents%20-%20MOS.pdf).

52. [www.ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/Chem\\_Background/ExSumPdf/MethylSoyate.pdf](http://www.ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/Chem_Background/ExSumPdf/MethylSoyate.pdf).
53. George W. Huber, Sara Iborra, and Avelino Corma. *Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering*. Instituto de Tecnologia Quimica, Valencia, Spain, 2006.
54. <http://www1.eere.energy.gov/biomass/technologies.html> Biomass programme, Energy Efficiency and renewable Energy, US department of Energy.
55. [www.alternative-energy-news.info/technology/hydrogen-fuel](http://www.alternative-energy-news.info/technology/hydrogen-fuel).
56. [www.hydrofuelsolutions.com](http://www.hydrofuelsolutions.com).
57. [www.hydrofuel1.com](http://www.hydrofuel1.com).
58. Rathin Datta and Michael Henry, *Lactic acid: recent advances in products, proceses and technologies - a review*, J. Chem Technol Biochechnol 81: 1119-1129 (2006).
59. Chang J, *Biosolvents on verge of breaking out with new replacement applications*, Chem. Mark Rep 267: 4 (2002).
60. Fuertes Patrick, Tamion Rodolphe, Flech Guy, Comini Serrge: *Method for preparing lactic acid ester composition and use thereof as solvent*, US Patent 0008927, 2003.

# MỤC LỤC

Lời nói đầu	3
Các chữ viết tắt sử dụng trong tài liệu	5

## Chương 1. PHỤ GIA DẦU MỎ

1.1.	Khái quát chung	7
1.1.1.	Khái niệm về phụ gia	7
1.1.2.	Phân loại phụ gia	8
1.2.	Phụ gia cho xăng	9
1.2.1.	Nhóm phụ gia tăng trị số octan	10
1.2.2.	Nhóm phụ gia khác	20
1.3.	Phụ gia cho nhiên liệu phản lực	21
1.3.1.	Phụ gia hạ nhiệt độ đông đặc	21
1.3.2.	Phụ gia chống vi sinh vật	22
1.3.3.	Phụ gia chống tĩnh điện	22
1.4.	Phụ gia cho nhiên liệu diesel	23
1.4.1.	Phụ gia tăng trị số xetan	23
1.4.2.	Phụ gia giảm khói thải đen	23
1.4.3.	Phụ gia DME thân thiện môi trường	24
1.5.	Phụ gia cho dầu nhờn	25
1.5.1.	Phụ gia chống oxy hoá	25
1.5.2.	Phụ gia tăng độ nhớt	27
1.5.3.	Phụ gia chống ăn mòn	28
1.5.4.	Phụ gia chống mài mòn	29

1.5.5.	Phụ gia hạ nhiệt độ đông đặc	29
1.5.6.	Phụ gia tẩy rửa	30
1.5.7.	Phụ gia phân tán	31
1.5.8.	Phụ gia chống hao mòn	33
1.5.9.	Phụ gia ức chế tạo bọt	33
1.5.10.	Phụ gia biến tính, giảm ma sát	33
1.5.11.	Phụ gia chịu điều kiện khắc nghiệt	34
1.5.12.	Phụ gia diệt khuẩn	34

## **Chương 2. SẢN XUẤT NHIÊN LIỆU SẠCH**

2.1.	Sản xuất xăng sạch	35
2.1.1.	Sự cần thiết phải sản xuất xăng sạch	35
2.1.2.	Các phương pháp sản xuất xăng sạch	37
2.2.	Sản xuất nhiên liệu diesel sạch	44
2.2.1.	Khái quát chung	44
2.2.2.	Các phương pháp để sản xuất diesel sạch	44

## **Chương 3. CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ LÀM SẠCH SẢN PHẨM DẦU MỎ**

3.1.	Khái quát chung	48
3.2.	Quá trình xử lý lưu huỳnh: Hydrodesulfur hoá HDS	49
3.2.1.	Bản chất hoá học	49
3.2.2.	Xúc tác cho phản ứng HDS	50
3.2.3.	Khử lưu huỳnh của các hợp chất trong dầu mỏ	50
3.2.4.	Quá trình khử lưu huỳnh sâu	51
3.3.	Quá trình xử lý nitơ: Hydrodenitơ hoá HDN	53
3.3.1.	Bản chất hoá học	53
3.3.2.	Xúc tác cho phản ứng HDN	54
3.3.3.	Cơ chế phản ứng HDN	54

3.3.4.	Khử nitơ trong các hợp chất của dầu mỏ	54
3.4.	Xử lý hydrocacbon thơm	55
3.5	Quá trình hydrotreating	57
3.5.1.	Ý nghĩa của quá trình	57
3.5.2.	Các phản ứng chính trong hydrotreating	59
3.5.3.	Xác định chất lượng sản phẩm thu được	63
3.5.4.	Xúc tác sử dụng	64
3.6.	Xử lý khí thải động cơ và khí thải công nghiệp	65
3.6.1.	Khái niệm chung	65
3.6.2.	Nguyên nhân tạo ra các loại khí thải	67
3.6.3.	Các phương pháp hoá học để xử lý khí thải	68
3.6.4.	Cơ chế của các phản ứng xử lý	72
3.6.5.	Xúc tác cho quá trình xử lý hoá học	74
3.6.6.	Các biện pháp kỹ thuật để giảm lượng khí thải độc hại	76
3.7.	Xử lý làm sạch dầu nhờn	78
3.7.1.	Giới thiệu chung	78
3.7.2.	Làm sạch bằng dung môi chọn lọc	79
3.7.3.	Quá trình tách asphalten bằng propan lỏng	80
3.7.4.	Quá trình tách sáp	80
3.7.5.	Làm sạch bằng axit	82
3.7.6.	Làm sạch bằng hydro	82

#### **Chương 4. NHIÊN LIỆU SINH HỌC BIODIEZEL**

4.1.	Giới thiệu chung về biodiesel	83
4.2.	Vấn đề ô nhiễm môi trường do diesel khoáng tạo ra	85
4.3.	Khái quát chung về nguyên liệu để tổng hợp biodiesel	86
4.3.1.	Giới thiệu chung	86
4.3.2.	Thành phần của dầu thực vật	87
4.3.3.	Tính chất lý học của dầu thực vật	92



4.3.4.	Tính chất hóa học của dầu thực vật	96
4.3.5.	Các chỉ tiêu quan trọng của dầu thực vật	97
4.3.6.	Các nguồn nguyên liệu khác để sản xuất biodiesel	98
4.3.7.	Xử lý sơ bộ nguyên liệu	99
4.4.	Phân loại các phương pháp tổng hợp biodiesel	103
4.4.1.	Pha loãng dầu thực vật	103
4.4.2.	Nhiệt phân dầu thực vật	104
4.4.3.	Cracking dầu thực vật	104
4.4.4.	Chuyển hoá este (trao đổi este)	104
4.5.	Tổng hợp biodiesel theo phương pháp trao đổi este	104
4.5.1.	Cơ sở hoá học	104
4.5.2.	Xúc tác của phản ứng tổng hợp biodiesel	110
4.5.3.	Tính toán độ chuyển hoá của phản ứng tổng hợp biodiesel	114
4.5.4.	Công nghệ tổng hợp biodiesel bằng phương pháp trao đổi este	114
4.6.	Tổng hợp biodiesel theo phương pháp hydrocracking xúc tác dầu thực vật	120
4.7.	Tổng hợp biodiesel trong môi trường siêu tới hạn	126
4.8.	So sánh chất lượng của biodiesel và diesel khoáng	127
4.8.1.	Chỉ tiêu chất lượng của biodiesel	127
4.8.2.	So sánh tính chất của biodiesel so với diesel khoáng	127
4.8.3.	Ưu điểm của biodiesel	129
4.8.4.	Nhược điểm của biodiesel	131
4.9.	Tỷ lệ pha chế và tính chất khói thải của nhiên liệu biodiesel	131
4.10.	Thực trạng cung cấp nguyên liệu dầu mỡ thực, động vật ở Việt Nam cho biodiesel	134
4.11.	Xác định cấu trúc của metyleste	136

## **Chương 5.**

### **NHIÊN LIỆU SINH HỌC XĂNG ETANOL**

5.1.	Khái quát chung	138
5.1.1.	Năng lượng sinh học	138
5.1.2.	Giới thiệu về etanol và các ứng dụng	138
5.1.3.	Tính chất của etanol	140
5.2.	Các phương pháp tổng hợp etanol	143
5.2.1.	Phương pháp hydrat hoá etylen	143
5.2.2.	Phương pháp lên men	143
5.2.3.	Triển vọng và tình hình sản xuất, sử dụng nhiên liệu sinh học trên thế giới và Việt Nam	145
5.2.4.	Các loài cây nông, lâm nghiệp cung cấp nguyên liệu sản xuất nhiên liệu sinh học	148
5.3.	Các phương pháp làm khan etanol	149
5.3.1.	Làm khan bằng chất hút nước	149
5.3.2.	Chưng cất phân đoạn	149
5.3.3.	Sử dụng rây phân tử	149
5.3.4.	Sử dụng phụ gia	150
5.4.	Các chỉ tiêu chất lượng của xăng etanol	150
5.4.1.	Chỉ tiêu chất lượng etanol dùng để pha vào xăng	150
5.4.2.	Chỉ tiêu chất lượng của xăng etanol	150
5.4.3.	Các ưu điểm khi dùng xăng etanol	157
5.5.	Tồn chứa, bảo quản và phân phối xăng etanol	157
5.5.1.	Kiểm tra chất lượng của xăng etanol	157
5.5.2.	Các phương pháp làm sạch bồn bể chứa xăng etanol	157
5.5.3.	Bể chứa, đường ống	158
5.5.4.	Bảo quản và phân phối xăng etanol	158

## **Chương 6. NHIÊN LIỆU SINH KHỐI BIOMASS**

6.1.	Vai trò của nhiên liệu sinh khối	160
------	----------------------------------	-----

6.2.	Tiềm năng nhiên liệu sinh khối	161
6.3.	Tổng hợp nhiên liệu sinh khối	163
6.3.1.	Các phương pháp tổng hợp nhiên liệu sinh khối	163
6.3.2.	Làm sạch nhiên liệu sinh khối	169
6.4.	Các chỉ tiêu chất lượng của nhiên liệu sinh khối	172
6.4.1.	Khái quát chung	172
6.4.2.	Dầu sinh học (bio-oil)	173
6.5.	Các chỉ tiêu chất lượng của nhiên liệu sinh khối	183
6.6.	Ứng dụng của nhiên liệu sinh khối	183
6.6.1.	Ứng dụng làm chất đốt dân dụng: Biogas	183
6.6.2.	Ứng dụng làm nhiên liệu động cơ	185
6.6.3.	Ứng dụng để sản xuất polime	185
6.6.4.	Ứng dụng làm sản phẩm hoá học	186
6.7.	Vấn đề khí thải từ nhiên liệu sinh khối	190

## **Chương 7. NHIÊN LIỆU HYDRO**

7.1.	Nhiên liệu hydro - nhiên liệu của tương lai	191
7.2.	Các tính chất hoá lý của nhiên liệu hydro, so sánh với các nhiên liệu khác	192
7.3.	Các phương pháp sản xuất nhiên liệu hydro	194
7.3.1.	Sản xuất nhiên liệu hydro từ nguồn hydrocacbon hoá thạch	194
7.3.2.	Sản xuất nhiên liệu hydro từ nước	195
7.3.3.	Sản xuất nhiên liệu hydro từ sinh khối	196
7.3.4.	Sản xuất nhiên liệu hydro bằng phương pháp pha trộn	197
7.4.	Tồn chứa và vận chuyển nhiên liệu hydro	197
7.4.1.	Tồn chứa hydro dạng khí	197
7.4.2.	Tồn chứa hydro dạng hoá lỏng	198
7.4.3.	Tồn chứa hydro trong chất hấp phụ	199
7.4.4.	Tồn chứa hydro trong hợp chất trung gian hydrua	199

7.4.5.	Tồn chứa hydro bằng phương pháp hoá học	201
7.5.	Vận chuyển nhiên liệu hydro	201
7.6.	Ứng dụng của nhiên liệu hydro	202
7.6.1.	Làm pin nhiên liệu	202
7.6.2.	Làm nhiên liệu cho xe ô tô	203
7.7.	Kết luận về sử dụng nhiên liệu hydro	204

## **Chương 8. DUNG MÔI SINH HỌC**

8.1.	Giới thiệu chung	206
8.2.	Khái niệm chung về dung môi hữu cơ	206
8.2.1.	Tính chất vật lý của dung môi hữu cơ	206
8.2.2.	Các chỉ tiêu đánh giá dung môi hữu cơ	211
8.2.3.	Độc tính, nguy cơ của dung môi và vấn đề thay thế dung môi khoáng	215
8.3.	So sánh dung môi có nguồn gốc dầu mỏ và dung môi sinh học	217
8.3.1.	Dung môi có nguồn gốc dầu mỏ	217
8.3.2.	Thay thế các dung môi hữu cơ có nguồn gốc dầu mỏ	220
8.4.	Dung môi sinh học	221
8.4.1.	Khái niệm	221
8.4.2.	Những ứng dụng và triển vọng của dung môi sinh học	223
8.4.3.	Tổng hợp dung môi sinh học từ dầu thực vật	224

## **Chương 9. XỬ LÝ LÀM SẠCH MÔI TRƯỜNG SẢN XUẤT VÀ TỒN CHỨA SẢN PHẨM DẦU MỎ**

9.1.	Giới thiệu chung	231
9.2.	Xử lý giảm thiểu chất ô nhiễm dạng khí - hơi	231
9.2.1.	Nguyên nhân dẫn đến sự có mặt của các sản phẩm khí - hơi trong môi trường	231

9.2.2.	Tác hại của sự bay hơi và thất thoát nhiên liệu	232
9.2.3.	Nguyên nhân sinh ra sự thất thoát và tổn thất do bay hơi	233
9.2.4.	Các biện pháp hạn chế bay hơi để chống ô nhiễm không khí	234
9.2.5.	Lựa chọn các biện pháp chống bay hơi xăng dầu	240
9.2.6.	Khử nhiễm độc khi xăng dầu tràn vãi trong đất	241
9.3.	Xử lý thành phần ô nhiễm dạng lỏng và rắn (cặn dầu)	242
9.3.1.	Thành phần của cặn dầu	242
9.3.2.	Nguồn gốc phát sinh ra cặn dầu	244
9.3.3.	Tác hại của cặn dầu	244
9.3.4.	Thành phần chất tẩy rửa cặn dầu thân thiện với môi trường	246
9.3.5.	Xử lý hỗn hợp sau tẩy rửa cặn dầu chống ô nhiễm	250
	<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b>	<b>256</b>

QKH

208262 BOO



***Giá: 72.000đ***