

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**



ISO 9001 : 2008

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Người hướng dẫn : Th.S Đặng Chinh Hải

Sinh viên : Nguyễn Thu Hương

HẢI PHÒNG - 2012

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP BIODIESEL THÂN THIỆN
MÔI TRƯỜNG TỪ DẦU THỰC VẬT (DẦU NÀNH) TRÊN XÚC
TÁC MgO**

**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY
NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

Người hướng dẫn : Th.S Đặng Chinh Hải
Sinh viên : Nguyễn Thu Hương

HẢI PHÒNG - 2012

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: Nguyễn Thu Hương

Mã số: 121471

Lớp: MT 1201

Ngành: Kỹ thuật Môi trường

Tên đề tài: Nghiên cứu tổng hợp biodiesel thân thiện môi trường từ dầu thực vật (dầu nành) trên xúc tác MgO

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI

1. Nội dung và các yêu cầu cần giải quyết trong nhiệm vụ đề tài tốt nghiệp (về lý luận, thực tiễn, các số liệu cần tính toán và các bản vẽ.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Các số liệu cần thiết để thiết kế, tính toán.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp.

.....

.....

.....

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Người hướng dẫn thứ nhất:

Họ và tên : Đặng Chinh Hải

Học hàm, học vị : Thạc sĩ

Cơ quan công tác: Khoa môi trường - Trường ĐHDL Hải Phòng

Nội dung hướng dẫn:.....

.....

.....

.....

.....

Người hướng dẫn thứ hai:

Họ và tên:.....

Học hàm, học vị:.....

Cơ quan công tác:.....

Nội dung hướng dẫn:.....

.....

.....

.....

Đề tài tốt nghiệp được giao ngày tháng năm 2012

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày tháng năm 2012

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Sinh viên

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

Người hướng dẫn

Nguyễn Thu Hương

Đặng Chinh Hải

Hải Phòng, ngàytháng.....năm 2012

HIỆU TRƯỞNG

GS.TS.NGŨT *Trần Hữu Nghị*

PHẦN NHẬN XÉT TÓM TẮT CỦA CÁN BỘ HƯỚNG DẪN

1. Tinh thần thái độ của sinh viên trong quá trình làm đề tài tốt nghiệp:

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

2. Đánh giá chất lượng của khóa luận (so với nội dung yêu cầu đã đề ra trong nhiệm vụ Đ.T. T.N trên các mặt lý luận, thực tiễn, tính toán số liệu...):

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

3. Cho điểm của cán bộ hướng dẫn (ghi cả số và chữ):

.....
.....
.....

Hải Phòng, ngày ... tháng ... năm 2012

Cán bộ hướng dẫn

(họ tên và chữ ký)

Lời cảm ơn !

Qua thời gian học tập tại trường đại học dân lập Hải Phòng, được sự phân công của nhà trường và bộ môn kỹ thuật môi trường, làm nhiệm vụ tốt nghiệp, em đã hoàn thành bản đồ án tốt nghiệp này. Qua đây em xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới thạc sỹ Đặng Chinh Hải người đã hướng dẫn em hết sức tận tình và chu đáo về chuyên môn để hoàn thành bản đồ án.

Đồng thời, em cũng xin chân thành cảm ơn các thầy cô giáo trường đại học Dân Lập Hải Phòng đã tạo điều kiện giúp đỡ về cơ sở vật chất trong suốt thời gian em làm tốt nghiệp.

Cuối cùng em xin chân thành cảm ơn tới gia đình và bạn bè, họ là nguồn động lực lớn lao của em trong suốt thời gian em học tập và làm đồ án tốt nghiệp.

Hải Phòng, ngày tháng năm 2012.

Sinh viên.

Nguyễn Thu Hương

MỤC LỤC

| | |
|--|----|
| Lời mở đầu | 1 |
| Phần I: TỔNG QUAN LÝ THUYẾT | 2 |
| I.1. Khái quát chung về nhiên liệu khoáng và nhiên liệu diesel | 2 |
| II.2 Tổng quan về dầu thực vật | 4 |
| II.2.1. Thành phần hóa học của dầu thực vật | 4 |
| I.2.2. Tính chất lý học của dầu thực vật | 6 |
| I.2.3. Tính chất hoá học của dầu thực vật | 7 |
| I.2.4. Các chỉ số quan trọng của dầu thực vật | 8 |
| I.2.5. Giới thiệu về dầu đậu nành | 9 |
| I.3. Động cơ diesel và nhiên liệu diesel | 10 |
| I.3.1. Nhiên liệu diesel truyền thống | 10 |
| I.3.2. Khí thải nhiên liệu diesel truyền thống | 10 |
| I.4. Tổng quan về biodiesel | 11 |
| I.4.1. Nhiên liệu sinh học | 11 |
| I.4.2. Giới thiệu về biodiesel | 12 |
| I.4.3. Các quá trình chuyển hóa este tạo biodiesel | 18 |
| I.4.4. Quá trình chuyển hóa este sử dụng xúc tác MgO | 19 |
| Phần II: Thực nghiệm | 23 |
| II.1. Quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu đậu nành | 23 |
| II.1.1. Yêu cầu về nhiên liệu | 23 |
| II.1.1.1. Alcol | 23 |
| II.1.1.2. Dầu thực vật (dầu đậu nành) | 23 |
| II.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá tổng hợp biodiesel. | 24 |
| II.1.3.2. Các bước làm. | 26 |
| II.1.3.3. Quá trình tách và tinh chế sản phẩm: | 27 |
| II.2. Các phương pháp phân tích chất lượng sản phẩm | 28 |
| Phần III: Kết quả và thảo luận | 31 |
| III.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất thu sản phẩm | 31 |
| III.2. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất sản phẩm | 32 |

| | |
|--|----|
| Hình III.2.Ảnh hưởng của xúc tác đến hiệu suất thu sản phẩm. | 33 |
| III.3.Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất phản ứng..... | 33 |
| III.4. Điều kiện tối ưu khi tổng hợp biodiesel trên dầu nành với xúc tác MgO.. | 34 |
| KẾT LUẬN | 36 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO | 37 |
| PHỤ LỤC | |

DANH MỤC BẢNG

| | |
|---|----|
| Bảng I.1 :Các thành phần axit béo của các loại dầu thực vật | 6 |
| Bảng I.2: Các tính chất vật lý và hoá học của dầu thực vật..... | 9 |
| Bảng I.3 : So sánh nhiên liệu sinh học với nhiên liệu dầu mỏ..... | 12 |
| Bảng I.4: Tính chất vật lý của diesel khoáng so với một số metyleste..... | 14 |
| Bảng I.5: So sánh tính chất của nhiên liệu diesel với biodiesel..... | 15 |
| Bảng I.6: Chỉ tiêu đánh giá chất lượng biodiesel theo ASTM – D6751..... | 18 |
| Bảng III.1. Hiệu suất sản phẩm phụ thuộc nhiệt độ phản ứng..... | 31 |
| Bảng III.2. Hiệu suất sản phẩm phụ thuộc vào hàm lượng xúc tác | 32 |
| Bảng III.3.Hiệu suất sản phẩm phụ thuộc vào thời gian phản ứng..... | 33 |
| Bảng III.4 Chỉ tiêu sản phẩm biodiesel thu được..... | 35 |

DANH MỤC HÌNH

| | |
|--|----|
| Hình I.1: Sơ đồ công nghệ sản xuất biodiesel..... | 20 |
| Hình II.1 Thiết bị phản ứng..... | 25 |
| Hình III.1. Ảnh hưởng nhiệt độ đến hiệu suất thu sản phẩm..... | 31 |
| Hình III.2.Ảnh hưởng của xúc tác đến hiệu suất thu sản phẩm..... | 33 |
| Hình III.3. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất thu sản phẩm | 34 |

Lời mở đầu

Ngày nay,việc nghiên cứu các nguồn năng lượng thay thế các nguồn năng lượng hóa thạch theo hướng thân thiện với môi trường đang được các nước trên thế giới quan tâm vì hai lí do:

Ngày nay cùng sự phát triển của khoa học kĩ thuật (KHKT) là sự cạn dần nguồn năng lượng hóa thạch, trong khi nguồn năng lượng này không thể tái sinh và có hạn.Nếu quá trình sử dụng và khai thác không được kiểm soát thì sẽ gây ra khủng hoảng năng lượng.

Việc sử dụng các sản phẩm được chế biến từ nguồn nguyên liệu đó đã thải ra các khí độc hại: CO_x, H_2S, SO_x ...làm ô nhiễm môi trường.Các khí này có tác động xấu đến môi trường đồng thời sức khỏe con người.

Trong những năm gần đây , người ta đã tìm ra các nguồn năng lượng mới thay thế như: năng lượng mặt trời ,năng lượng gió, năng lượng nước, năng lượng sinh học...Các nguồn năng lượng này hạn chế nhiều tác động xấu đến môi trường. Trong đó,năng lượng sinh học được quan tâm hơn cả.

Hiện nay động cơ diesel có tỉ số nén cao hơn động cơ xăng và nhiên liệu diesel rẻ hơn xăng nên thế giới có xu hướng diesel hóa động cơ.

Biodiesel là diesel được coi là một loại nhiên liệu sinh học, khi trộn biodiesel với diesel theo tỷ lệ thích hợp làm cho nhiên liệu diesel giảm đáng kể lượng khí thải ra môi trường mà không cần phải cải tiến động cơ. Biodiesel được sản xuất từ các loại dầu thực vật, mỡ động vật,thậm chí từ dầu thải...

Việt Nam là một nước nông nghiệp do vậy có nguồn thực vật phong phú, sử dụng chúng trong sản xuất nhiên liệu sinh học sẽ có giá trị khoa học và thực tiễn lớn. Trong bản luận văn tốt nghiệp này tôi đề cập tới vấn đề sau:

Nghiên cứu chế tạo năng lượng thân thiện môi trường từ dầu thực vật trên xúc tác MgO .

Phần I: TỔNG QUAN LÝ THUYẾT

I.1. Khái quát chung về nhiên liệu khoáng và nhiên liệu diesel

[1,2,6,7]

Hiện nay, sự phát triển kinh tế và khoa học kỹ thuật (KHKT) càng ngày càng được phát triển và hoàn thiện. Để đáp ứng sự phát triển của nền kinh tế và KHKT thì ngành năng lượng phải được phát triển cả về số lượng và chất lượng, vì năng lượng được ví là đầu tàu để thúc đẩy sự phát triển kinh tế của một quốc gia.

Các nguồn năng lượng đang sử dụng hiện nay trên thế giới chủ yếu là nguồn năng lượng hoá thạch như than, dầu mỏ và nguồn năng lượng thuỷ điện, hạt nhân... Trong đó nguồn năng lượng dầu mỏ quan trọng nhất chiếm 65% năng lượng sử dụng trên thế giới trong khi đó than đá chiếm 20- 22%; 5-6% từ năng lượng nước và 8-12% từ năng lượng hạt nhân.

Tuy nhiên năng lượng hoá thạch dần dần sẽ bị cạn kiệt. Nếu như không phát hiện ra mỏ nào trên toàn thế giới thì nguồn dầu mỏ này sẽ bị cạn kiệt trong vòng 41 năm. Trong khi đó thì lượng tiêu thụ dầu mỏ ngày càng tăng cùng với sự bùng nổ dân số và sự phát triển liên tục của các phương tiện giao thông. Tất cả lý do trên làm đẩy giá dầu lên cao.

Việt Nam là một nước có tiềm năng dầu khí không phải lớn lắm, tuy nhiên vài năm gần đây ta đã khai thác được dầu và đang được xuất khẩu dưới dạng dầu thô còn các sản phẩm dầu ta vẫn phải nhập khẩu. Khi sử dụng các nguồn nhiên liệu hoá thạch thì gặp phải một vấn đề lớn nữa đó là vấn đề ô nhiễm môi trường. Đây là một vấn đề lớn mà các nước trên thế giới đang quan tâm.

Sử dụng nhiên liệu hoá thạch gây tác động lớn đến môi trường toàn cầu như gây hiệu ứng nhà kính làm trái đất nóng dần lên (do nhiên liệu hoá thạch thải nhiều khí CO₂), gây lên mưa axit (thải khí SO_x) và các khí độc hại với sức khoẻ con người như hydro cacbon thơm, CO... Do vậy, việc nâng cao chất lượng các sản phẩm nhiên liệu giảm lượng khí thải và tìm kiếm nhiên liệu mới đang được quan tâm.

Đối với động cơ xăng người ta dùng phương pháp hydro hoá làm sạch hoặc pha trộn cồn tạo nhiên liệu sạch...

Đối với động cơ diesel do có tỉ số nén cao hơn động cơ xăng, giá thành diesel lại rẻ hơn nhiều so với động cơ xăng do vậy trên thế giới đang có sự hướng diesel hoá động cơ diesel. Do vậy vấn đề làm sạch diesel đang được quan tâm. có rất nhiều phương pháp nhưng nhìn chung có bốn phương pháp chính sau:

❖ **Phương pháp pha trộn:** đó là sử dụng việc pha trộn giữa nhiên liệu diesel sạch với nhiên liệu diesel bẩn hơn để thu được nhiên liệu diesel đảm bảo chất lượng. Phương pháp này có hiệu quả kinh tế khá cao, có thể pha trộn với các tỷ lệ khác nhau để có nhiên liệu diesel thỏa mãn yêu cầu. Tuy nhiên trên thế giới có rất ít dầu mỏ chứa ít thành phần phi hydrocacbon (dầu mỏ sạch), mà chủ yếu là dầu mỏ có thành phần phi hydrocacbon cao. Vì vậy, phương pháp này cũng không phải là phương pháp khả thi.

❖ **Phương pháp hydro hoá làm sạch:** phương pháp này có ưu điểm là hiệu quả làm sạch rất cao, các hợp chất phi hydrocacbon được giảm xuống thấp nên nguyên liệu diesel rất sạch. Tuy nhiên phương pháp này ít được lựa chọn vì vốn đầu tư khá cao khoảng 60 đến 80 triệu đô la cho một phân xưởng hydro hoá.

❖ **Phương pháp nhũ hóa nhiên liệu diesel:** đưa nước vào nhiên liệu diesel và tạo thành dạng nhũ tương. Loại nhiên liệu này có nồng độ oxy cao hơn nên quá trình cháy sạch hơn. Phương pháp này nếu thực hiện được thì không những giảm được ô nhiễm môi trường, mà còn có giá trị kinh tế rất cao. Nhưng phương pháp này vẫn đang trong giai đoạn nghiên cứu phòng thí nghiệm.

❖ **Phương pháp thứ tư:** là đưa các hợp chất chứa oxy vào nhiên liệu diesel gọi là nhiên liệu sinh học. Dạng nhiên liệu này có nồng độ oxy cao hơn, thêm vào đó nhiên liệu sinh học lại có ít tạp chất, vì vậy quá trình cháy sạch, ít tạo cặn.

Phương pháp đưa các hợp chất chứa oxy vào nhiên liệu diesel là phương pháp được nhiều nước quan tâm và tập trung nghiên cứu nhiều nhất vì đây là phương pháp lấy từ nguồn nguyên liệu sinh học, đó là một nguồn nguyên liệu vô

tận, tái sử dụng được, hơn nữa nhiên liệu này khi cháy tạo rất ít các khí thải như CO_x ; SO_x ; H_2S ; hydro cacbon thơm ... các khí này là nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường.

Biodiesel là một nhiên liệu sinh học điển hình, nó được điều chế từ dầu thực vật (dầu dừa, dầu bông, dầu hạt hướng dương, dầu cọ, dầu đậu nành, dầu sò...) hoặc là mỡ động vật sạch hoặc phế thải. Đây là những nguyên liệu không độc hại, có khả năng phân huỷ sinh học, có thể trồng trọt và chăn nuôi được. Ngoài ra, trong quá trình sản xuất biodiesel, có tạo ra sản phẩm phụ là glycerin, đây cũng là một chất có giá trị kinh tế cao, chúng được sử dụng trong các ngành dược, mỹ phẩm....

Biodiesel rất sạch, đây là một nguồn nhiên liệu thay thế tốt nhất cho động cơ trong tương lai khi mà nguồn nguyên liệu khoáng bị cạn kiệt, không làm suy yếu các nguồn tự nhiên, có lợi về mặt sức khỏe và môi trường. Việc sản xuất biodiesel từ dầu thực vật, mỡ động vật và phế thải không những giúp cân bằng môi trường sinh thái mà còn làm đa dạng hoá các dạng năng lượng cung cấp cho con người, đóng góp vào đảm bảo an ninh năng lượng, giảm sự phụ thuộc vào nhiên liệu khoáng, đồng thời đem lại lợi nhuận và việc làm cho người dân.

Trên thế giới, đặc biệt là các nước phát triển, mật độ phương tiện giao thông cao vì vậy mà việc sử dụng nguyên liệu sạch là rất lớn. Việc nghiên cứu tìm ra nguyên liệu sạch cho động cơ đã được thực hiện từ lâu. Hiện nay, việc sử dụng nhiên liệu sạch như xăng pha cồn, diesel pha biodiesel rất phổ biến ở các nước này. Đặc biệt, trong những năm gần đây việc sử dụng biodiesel cho nhiên liệu diesel đã tăng mạnh ở Mỹ, Pháp, Đức, Austria...

II.2 Tổng quan về dầu thực vật [4,7,11,12]

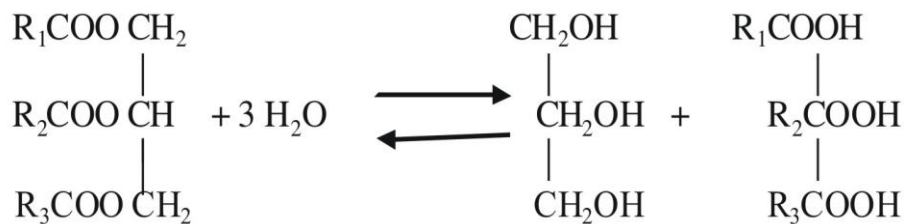
II.2.1. Thành phần hóa học của dầu thực vật

Các loại dầu khác nhau thì 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%). Công thức cấu tạo chung của nó là:



R_1, R_2, R_3 là các gốc hydrocacbua 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 chữ từ 8 đến 22 nguyên tử cacbon. Đại bộ phận 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 R_1COOCH_2 thực vật đại bộ phận 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: nhỏ ở trạng thái tự do. Các glyxerit có thể thủy phân tạo thành axit béo theo phương trình phản ứng sau:



Thường axit béo sinh ra từ dầu mỡ có thể vào khoảng 95% so với trọng lượng dầu mỡ ban đầu. Về cấu tạo, axit béo là những axit cacboxylic mạch thẳng có cấu tạo khoảng 6-30 nguyên tử cacbon. Các axit lúc này có thể no hoặc không no.

Có thể tham khảo thành phần % của các axit béo của các loại dầu thực vật khác nhau ở bảng II.1

Bảng I.1 : Các thành phần axit béo của các loại dầu thực vật

| 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 glycerin, nó tồn tại ở dạng kết hợp trong glyxerit. Glycerin là rượu ba chức, trong dầu mỡ lượng glycerin 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...

I.2.2. 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 do vậy với loại dầu khác nhau thì có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ đông đặc khác nhau. Các giá trị nhiệt độ này không ổn định nó thường là một khoảng nào đó.

- Tính tan của dầu thực vật: vì dầu không phân cực do vậy chúng tan rất tốt trong dung môi không phân cực, chúng tan rất ít trong rượu và chúng không tan trong nước. độ tan của dầu vào trong dung môi chúng phụ thuộc vào nhiệt độ hoà tan.

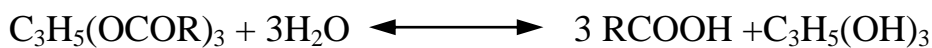
• Màu của dầu: dầu có màu gì là tùy theo thành phần hợp chất có trong dầu. Dầu tinh khiết không màu, dầu có màu vàng là do các carotenoit và các dẫn xuất, dầu có màu vàng là của clorofin...

• Khối lượng riêng: Khối lượng riêng của dầu thực vật thường nhẹ hơn nước, $d_{20}^P = 0,907 - 0,971$, dầu mà có thành phần có nhiều cacbon và càng no thì tỷ trọng càng cao,

I.2.3. Tính chất hoá học của dầu thực vật

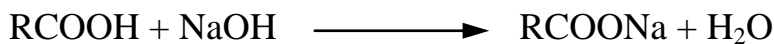
Thành phần hóa học của dầu thực vật chủ yếu là este của axit béo với glycerin do vậy chúng có đầy đủ tính chất của một este:

*Phản ứng xà phòng hoá:

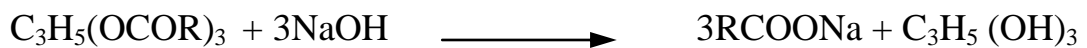


Phản ứng qua các giai đoạn trung gian tạo thành các diglyxerit và monoglyxerit.

Nếu trong quá trình thủy phân có mặt các loại kiềm (NaOH, KOH), thì sau quá trình thủy phân, axit béo sẽ tác dụng với kiềm tạo thành xà phòng:



Tổng quát hai quá trình trên :



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

*Phản ứng cộng hợp :

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

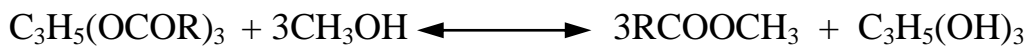
+Phản ứng hydro hoá : là phản ứng được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ, áp suất và có mặt của xúc tác Niken

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

* Phản ứng trao đổi este (rượu phân):

Các glyxerit trong điều kiện có mặt của xúc tác vô cơ như các xúc tác axit H_2SO_4 , HCl hoặc các xúc tác bazơ NaOH, KOH có thể tiến hành este hoá trao

đổi với các rượu bậc một như metylic, etylic... tạo thành các alkyl este axit béo và glyxerin:



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

*Phản ứng oxi hoá:

Dầu thực vật có chứa nhiều các loại axit béo không no dễ bị oxi hoá, thường xảy ra ở nối đôi trong mạch cacbon. Tùy thuộc vào bản chất của chất oxi hoá và điều kiện phản ứng mà tạo ra các sản phẩm oxi hoá 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 oxi hoá làm biến chất dầu mỡ.

*Phản ứng trùng hợp:

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

*Sự ôi chua của dầu mỡ : Do trong dầu có chứa nước, vi sinh vật, các men thuỷ phân... nên trong quá trình bảo quản thường phát sinh những biến đổi làm ảnh hưởng đến màu sắc, mùi vị mà người ta gọi là sự ôi chua của dầu mỡ.

I.2.4. Các chỉ số quan trọng của dầu thực vật

Để biểu thị phần nào tính chất và cấu tạo của từng loại dầu, người ta thống nhất quy định một số chỉ tiêu có tính chất đặc trưng cho dầu thực vật. Những tính chất này có thể sơ bộ giúp ta đánh giá phẩm chất của dầu mỡ, đồng thời giúp ta tính toán trong quá trình sản xuất được thuận lợi.

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

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

*Chỉ số iot: là số gam iot tác dụng với 100g dầu mỡ (I_2). 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

Bảng I.2: Các tính chất vật lý và hoá học của dầu thực vật

| Tên dầu | KV | CR | CN | HHV | AC | SC | IV | SV |
|-----------------|------|------|------|------|-------|------|--------|--------|
| Dầu bông | 33.7 | 0.25 | 33.7 | 39.4 | 0.02 | 0.01 | 113.20 | 207.71 |
| Dầu nho | 37.3 | 0.31 | 37.5 | 39.7 | 0.006 | 0.01 | 108.05 | 197.07 |
| Dầu hướng dương | 34.4 | 0.28 | 36.7 | 39.6 | 0.01 | 0.01 | 132.32 | 191.70 |
| Dầu vừng | 36.0 | 0.25 | 40.4 | 39.4 | 0.002 | 0.01 | 91.76 | 210.34 |
| Dầu nành | 28.0 | 0.24 | 27.6 | 39.3 | 0.01 | 0.01 | 156.74 | 188.71 |
| Dầu thầu dầu | 33.1 | 0.24 | 38.1 | 39.6 | 0.006 | 0.01 | 69.82 | 220.78 |
| Dầu lạc | 24.0 | 0.21 | 52.9 | 39.8 | 0.01 | 0.02 | 98.62 | 197.63 |
| Dầu cọ | 34.2 | 0.22 | 34.5 | 39.8 | 0.01 | 0.01 | 102.35 | 197.56 |

Trong đó:

KV: Độ nhớt động học, mm^2/s tại 311K AC: Hàm lượng tro,% khối lượng

CR: Cặn cacbon,% khối lượng SC: Hàm lượng lưu huỳnh,%

CN: Trị số xetan IV: Chỉ số iot, g I/g dầu

HHV: Nhiệt trị, MJ/kg SV: Chỉ số xà phòng, mgKOH/g dầu

I.2.5. Giới thiệu về 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 mục đích thực phẩm. Ngoài ra, dầu đậu nành đã tinh luyện được dùng làm nguyên liệu để sản xuất macgaric. Từ dầu đậu nành có thể tách ra được lexitin dùng trong dược liệu, trong sản xuất bánh kẹo. Dầu đậu nành còn

được dùng để sản xuất sơn, vecni, xà phòng... và đặc biệt là có thể sản xuất biodiesel.

I.3. Động cơ diesel và nhiên liệu diesel [6,8,10,13]

I.3.1. Nhiên liệu diesel truyền thống

Để động cơ diesel làm việc ổn định đòi hỏi nhiên liệu diesel phải đảm bảo các chỉ tiêu chất lượng như sau:

* Phải có tính tự cháy phù hợp : Tính chất này được đánh giá qua trị số xetan.

Trị số xetan là đơn vị đo quy ước đặc trưng cho khả năng tự bắt lửa của nhiên liệu diesel là một số nguyên, có giá trị đúng bằng giá trị của hỗn hợp chuẩn có cùng khả năng tự bắt cháy.

* Có khả năng tạo hỗn hợp cháy tốt: bay hơi tốt và phun trộn tốt được đánh giá qua thành phần phân đoạn, độ nhớt, tỷ trọng, sức căng bề mặt.

* Tính lưu biến tốt: để đảm bảo khả năng cấp liệu liên tục. Yêu cầu này được đánh giá bằng nhiệt độ đông đặc, nhiệt độ vẩn đục, tạp chất cơ học, hàm lượng nước, nhựa.

* Ít tạo cặn : phụ thuộc vào thành phần phân đoạn, đánh giá qua độ axit, lưu huỳnh, độ ăn mòn lá đồng, mercaptan...

* An toàn về cháy nổ và không gây ô nhiễm môi trường : được đánh giá qua nhiệt độ chớp cháy.

* Ít ăn mòn, có khả năng bảo vệ: đánh giá qua trị số axit, hàm lượng lưu huỳnh, độ ăn mòn lá đồng, hàm lượng mercaptan.

I.3.2. Khí thải nhiên liệu diesel truyền thống

Nhiên liệu diesel chủ yếu được lấy từ hai nguồn chính là quá trình chưng cất trực tiếp dầu mỏ và quá trình cracking xúc tác. Các thành phần phi hydrocacbon trong nhiên liệu diesel cao như các hợp chất 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. Đặc biệt xu hướng hiện nay là diesel hóa động cơ thì vấn đề ô nhiễm môi trường ngày càng tăng mạnh. Các loại khí thải chủ yếu là SO_2 , NO_x , CO, CO_2 , hydrocacbon, vật chất dạng hạt... Khí SO_2 không

những gây ăn mòn mà còn ảnh hưởng xấu đến sức khoẻ của con người, gây mưa axit... Khí CO₂ 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 chết. Các thành phần hydrocacbon trong khí thải của nhiên liệu diesel đặc biệt là các hợp chất thơm rất có hại cho con người là nguyên nhân gây ra bệnh ung thư. Các vật chất dạng hạt có lẫn trong khí thải cũng gây ô nhiễm không khí mạnh, chúng rất khó nhận biết, là nguyên nhân gây ra các bệnh về hô hấp, tim mạch.

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

I.4. Tổng quan về biodiesel [1,2,7,8 ,9]

I.4.1. Nhiên liệu sinh học

Nhiên liệu sinh học (biodiesel) là loại nhiên liệu được sản xuất từ nguồn nguyên liệu sinh học – sinh khối như dầu thực vật, mỡ động vật, tinh bột, thậm chí chất thải nông nghiệp, lâm nghiệp (rơm, rạ, bã mía, trấu, mùn cưa, phân chuồng...). Đây là nguồn nhiên liệu sạch (chất thải ít độc hại), và đặc biệt là nguồn nhiên liệu có thể tái tạo được, nên nó làm giảm sự phụ thuộc vào nguồn tài nguyên nhiên liệu khoáng vốn có. Chính hai đặc điểm nổi bật này mà nhiên liệu sinh học được sự lựa chọn của nhiều nước trên thế giới hiện nay và cả trong tương lai.

Nhiên liệu sinh học có nhiều loại như xăng sinh học (biogasiol), diesel sinh học (biodiesel), và khí sinh học (biogas) – loại khí được tạo thành do sự phân

hủy yếm khí các chất thải nông nghiệp, chăn nuôi và lâm nghiệp. Trong các dạng thì chỉ có biogasiol và biodiesel được quan tâm nghiên cứu, sản xuất và ứng dụng trong quy mô công nghiệp

Bảng I.3 : So sánh nhiên liệu sinh học với nhiên liệu dầu mỏ

| <i>Nhiên liệu dầu mỏ</i> | <i>Nhiên liệu sinh học</i> |
|--------------------------|--|
| Sản xuất từ dầu mỏ | Sản xuất từ nguyên liệu tái tạo 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 cao | Điểm chớp cháy cao |

I.4.2. Giới thiệu về biodiesel

Biodiesel hay diesel sinh học là một loại nhiên liệu có nguồn gốc từ dầu thực vật hay mỡ động vật, có chỉ tiêu kỹ thuật gần giống với diesel khoáng. Về bản chất hóa học nó là alkyleste của các axit béo. Biodiesel được xem là một loại phụ gia rất tốt cho diesel truyền thống.

Biodiesel có thể trộn lẫn với diesel khoáng theo mọi tỷ lệ. Tuy nhiên, một điều rất đáng chú ý là phải pha trộn với diesel khoáng, chứ không thể sử dụng 100% biodiesel. Vì nếu vậy trên động cơ sẽ nảy sinh một số vấn đề liên quan đến kết cấu và tuổi thọ động cơ. Hiện nay người ta sử dụng hỗn hợp 5% và 20% biodiesel (ký hiệu B5, B20), để chạy động cơ. Nếu pha bioiesel càng nhiều thì càng giảm lượng khí thải độc hại, nhưng không có lợi về kinh tế vì giá thành biodiesel cao, cần điều chỉnh kết cấu động cơ diesel cũ.

Biodiesel được sản xuất từ nhiều nguồn nguyên liệu khác nhau như các loại dầu thực vật, mỡ động vật, thậm chí dầu thải. Như vậy nguyên liệu sản xuất biodiesel khá phong phú, có thể tái tạo được. Hơn nữa, dầu thực vật có độ nhớt cao gấp 10,20 lần nhiên liệu diesel. Vì vậy sự pha loãng, nhũ hóa nhiệt phân, cracking xúc tác và metyleste hóa là các kỹ thuật được áp dụng giải quyết vấn đề

độ nhớt cao của nhiên liệu. Đây cũng là điểm thuận lợi của nguồn nguyên liệu biodiesel.

*Pha loãng dầu thực vật . Độ nhớt của dầu thực vật có thể được làm thấp xuống bằng việc trộn lẫn với ethanol tinh khiết, hoặc hỗn hợp 25% dầu hướng dương và 75% dầu khoáng thông thường thu được nhiên liệu như nhiên liệu diesel. Độ nhớt của nó là 4,88 cSt tại 313 độ Kenvil, trong khi theo tiêu chuẩn ASTM, giá trị lớn nhất là 4,0 cSt tại 313 độ Kenvil. Hỗn hợp này không phù hợp cho tính sử dụng lâu dài của động cơ đốt trong.

*Chuyển hóa este tạo biodiesel: 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 trọng lượng phân tử và 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 rất thấp (xấp xỉ bằng diesel khoáng). Vì vậy, biodiesel thu được có tính chất phù hợp như là một nhiên liệu sử dụng cho động cơ diesel.

*Cracking xúc tác dầu thực vật: tạo ra các ankan, cycloankan, alkylbenzen,... Tuy nhiên việc đầu tư cho một dây chuyền cracking xúc tác rất tốn kém.

*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 ankan, ankadien, 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.

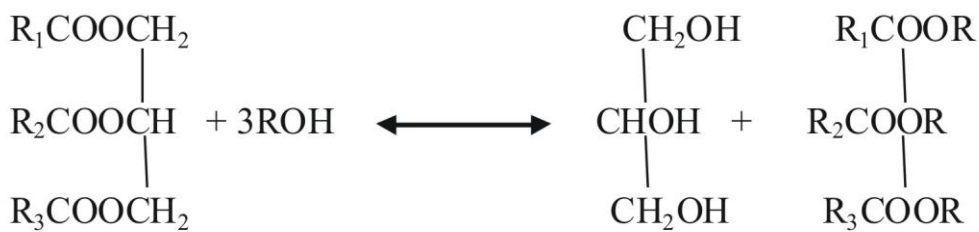
Phương pháp chuyển hóa este tạo biodiesel là sự lựa chọn tốt nhất, vì các đặc tính vật lý của các metyl este rất gần với nhiên liệu diesel thông thường và các quá trình này cũng tương đối đơn giản, chi phí không cao. Hơn nữa, các alkyl este có thể cháy trong động cơ mà không cần phải thay đổi các chi tiết của động cơ với sự tạo cặn thấp.

Có thể tham khảo tính chất vật lý của diesel khoáng và một số metyleste ở bảng sau:

Bảng I.4: Tính chất vật lý của diesel khoáng so với một số metyleste

| | | Nhiên liệu | |
|------------|----------------------------------|---------------|-------------------------------|
| <i>STT</i> | <i>Tính chất</i> | <i>Diesel</i> | <i>Metyleste dầu đậu nành</i> |
| 1 | Trị số xetan | 40 - 52 | 50,9 |
| 2 | Nhiệt độ chớp cháy, °C | 60 – 72 | 131 |
| 3 | Tỷ khối (kg/l) | 0,85 | 0,885 |
| 4 | Độ nhớt ở 40 ⁰ C, cSt | 2,6 | 4,08 |
| 5 | Nhiệt độ đông đặc | -25 ÷ -15 | - 0,5 |
| | T _s đầu | 185 | 299 |
| | T _s 10% | 210 | 328 |
| | T _s 50% | 260 | 336 |
| | T _s 90% | 315 | 340 |
| | T _s cuối | 345 | 346 |
| 6 | Chỉ số iot | 8,6 | 133,2 |

*Biodiesel là các mono ankyll este mạch thẳng được điều chế bởi phản ứng trao đổi este giữa các loại dầu thực vật và mỡ động vật với các loại rượu mạch thẳng



Bảng 1.5: So sánh tính chất của nhiên liệu diesel với biodiesel

| <i>Các chỉ tiêu</i> | <i>Biodiesel</i> | <i>Diesel</i> |
|---|------------------|---------------|
| Tỷ trọng | 0.87 ÷ 0.89 | 0.81 ÷ 0.89 |
| Độ nhớt động học ở 40 ⁰ 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, ⁰ C | - 11 ÷ 16 | - |
| Điểm rớt, ⁰ C | - 15 ÷ 13 | - 25 ÷ -15 |
| Chỉ số iot | 60 ÷ 135 | 8.6 |

Sản phẩm cháy của biodiesel sạch hơn nhiều so với nhiên liệu diesel khoáng.

➤ **Ưu điểm của biodiesel :**

- *Trị số xetan cao:* trị số xetan là một đơn vị đo khả năng phản ứng 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.

- *Hàm lượng lưu huỳnh:* trong biodiesel hàm lượng lưu huỳnh rất ít, khoảng 0.001%. Đặc tính này của biodiesel rất tốt cho quá trình sử dụng làm nhiên liệu cho động cơ diesel , vì nó làm giảm đáng kể khí thải SO₂ gây ăn mòn thiết bị và gây ô nhiễm môi trường.

- *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.

- *Khả năng bôi trơn 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 ≥ 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 rất phù hợp như là một phụ gia rất tốt đối với nhiên liệu diesel thông thường. Khi thêm vào với tỷ lệ thích hợp sự hoạt động của động cơ có thành phần biodiesel, sự mài mòn động cơ được giảm đáng kể. Thực nghiệm đã chứng minh sau khoảng 15000 giờ làm việc, sự mài mòn vẫn không được nhận thấy.

- *Khả năng thích hợp cho mùa đông*: Biodiesel phải được phù hợp cho tính chất sử dụng vào mùa đông ở nhiệt độ -20°C (đo ở giá trị CFPP tương tự cho cách đo của diesel khoáng). Cả các nhiên liệu chấp nhận phụ gia phải đảm bảo điều này. Sự kết tinh (tạo parafin) xảy ra trong nhiên liệu diesel gây trở ngại cho các đường ống dẫn nhiên liệu, bơm phun. Nếu điều này xảy ra thì quá trình làm sạch là rất cần thiết. Còn biodiesel thì chỉ bị đông đặc lại khi nhiệt độ tăng, và nó không cần thiết phải làm sạch hệ thống nhiên liệu.

- *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 diesel, 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 các hydrocacbon trong khí thải.

- *An toàn cháy nổ*: biodiesel có nhiệt độ chớp cháy trên 110°C cao hơn so với diesel vì vậy tính chất nguy hiểm của nó thấp hơn, an toàn hơn trong tồn chứa và vận chuyển.

- *Có thể trồng và nuôi 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

- Nhược điểm chủ yếu của biodiesel là:

- *Giá thành khá cao*: biodiesel thu được từ dầu thực vật đắt hơn so với nhiên liệu diesel thông thường. Ví dụ như ở Mỹ 1 gallon dầu đậu nành giá xấp xỉ bằng 2 đến 3 lần 1 gallon diesel thông thường. 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

- *Biodiesel cũng có những nhược điểm là thải ra nhiều khí NO_x* : chúng thải khí NO_x hơn so với diesel. Lượng khí này tăng lên khi sử dụng biodiesel với tỷ lệ pha trộn biodiesel /diesel cao. Tuy nhiên cũng có thể giảm NO_x bằng cách sử dụng bộ tuần hoàn khí thải, hoặc lắp hộp xúc tác ở ống xả của động cơ.

- *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.

- *Tính kém ổn định*. Biodiesel dễ bị phân huỷ do vậy kém ổn định.

- *Quá trình sản xuất biodiesel không đảm bảo*: rửa diesel không sạch thì khi sử dụng vẫn gây ra các vấn đề về ô nhiễm: do vẫn còn xà phòng, kiềm dư, methanol, glycerin tự do là những chất gây ô nhiễm mạnh. Vì vậy phải có các tiêu chuẩn cụ thể để đánh giá chất lượng của biodiesel.

Các tiêu chuẩn đánh giá chất lượng của biodiesel được cho trong bảng I.9:

Bảng I.6: Chỉ tiêu đánh giá chất lượng biodiesel theo ASTM – D6751

| STT | Chỉ tiêu đánh giá | Giá trị |
|-----|---|--------------------|
| 1 | Tỷ trọng | 0.8 – 0.9 |
| 2 | Độ nhớt (40 ⁰ C, mm ² /s) | 1.9 – 6.0 |
| 3 | Nhiệt độ chớp cháy (⁰ C) | Min 130 |
| 4 | Hàm lượng nước (% thể tích) | Max0.05 |
| 5 | Glyxerin tự do (% khối lượng) | Max0.02 |
| 6 | Hàm lượng lưu huỳnh sulfat (% khối lượng) | 0.02 |
| 7 | Hàm lượng lưu huỳnh (% khối lượng) | Max 0.05 |
| 8 | Hàm lượng phot pho (% khối lượng) | Max 0.001 |
| 9 | Chỉ số axit, mg KOH/g nhiên liệu | Max 0.8 |
| 10 | Độ ăn mòn đồng (3h/50 ⁰ C) | < N ⁰ 3 |
| 11 | Trị số xetan | >47 |
| 12 | Cặn cacbon (% khối lượng) | <0.05 |
| 13 | Tổng lượng glyxerin (% khối lượng) | Max 0.24 |

I.4.3. Các quá trình chuyển hóa este tạo biodiesel [8]

Biodiesel có thể được sản xuất bởi nhiều công nghệ este hóa khác nhau. Về phương diện hóa học quá trình chuyển hóa este (hay còn gọi là quá trình rượu hóa) có nghĩa là từ một phân tử glyxerit hoặc các axit béo, trung hòa các axit béo tự do, tách glyxerin và tạo ra các alkyl este. 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. Ngoài ra, metyl este có năng lượng lớn hơn etyl este, khả năng tạo cốc ở vòi phun thấp hơn. Có ba phương pháp cơ bản để sản xuất biodiesel từ dầu thực vật và mỡ động vật 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

100Mpa và nhiệt độ 850K). Phương pháp này cho độ chuyển hóa 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.

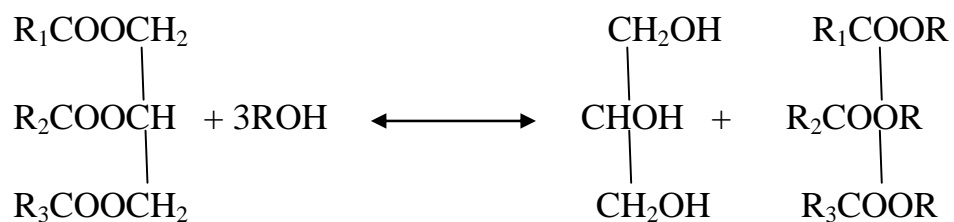
- Phương pháp chuyển hóa dầu thành axit, và sau đó este hóa thành biodiesel. Phương pháp này phải trải qua hai giai đoạn, hiệu quả của quá trình này không cao nên ít được sử dụng.

- Phương pháp trao đổi este có sử dụng xúc tác. Có ba loại xú tác hay được sử dụng đó là

- Xúc tác axit

- Xúc tác bazơ: Xúc tác bazơ được sử dụng trong quá trình chuyển hóa este dầu thực vật có thể là xúc tác đồng thể trong pha lỏng như: KOH, NaOH, K₂CO₃, CH₃ONa hoặc xúc tác dị thể như: MgO, nhựa trao đổi cation Amberlyst 15, titanium silicate TIS...Xúc tác đồng thể CH₃ONa cho độ chuyển hóa cao nhất, thời gian phản ứng ngắn nhất, nhưng yêu cầu không được có mặt của nước vì vậy không thích hợp trong các quá trình công nghiệp. Còn xúc tác dị thể có hoạt tính cao nhất là MgO nhưng hiệu suất sản phẩm thu được khi sử dụng xúc tác này thấp hơn khoảng 10 lần so với NaOH hay KOH.

- Xúc tác enzym



I.4.4. Quá trình chuyển hóa este sử dụng xúc tác MgO

MgO là xúc tác dị thể, cho độ chuyển hóa rất thấp(khoảng 11%).

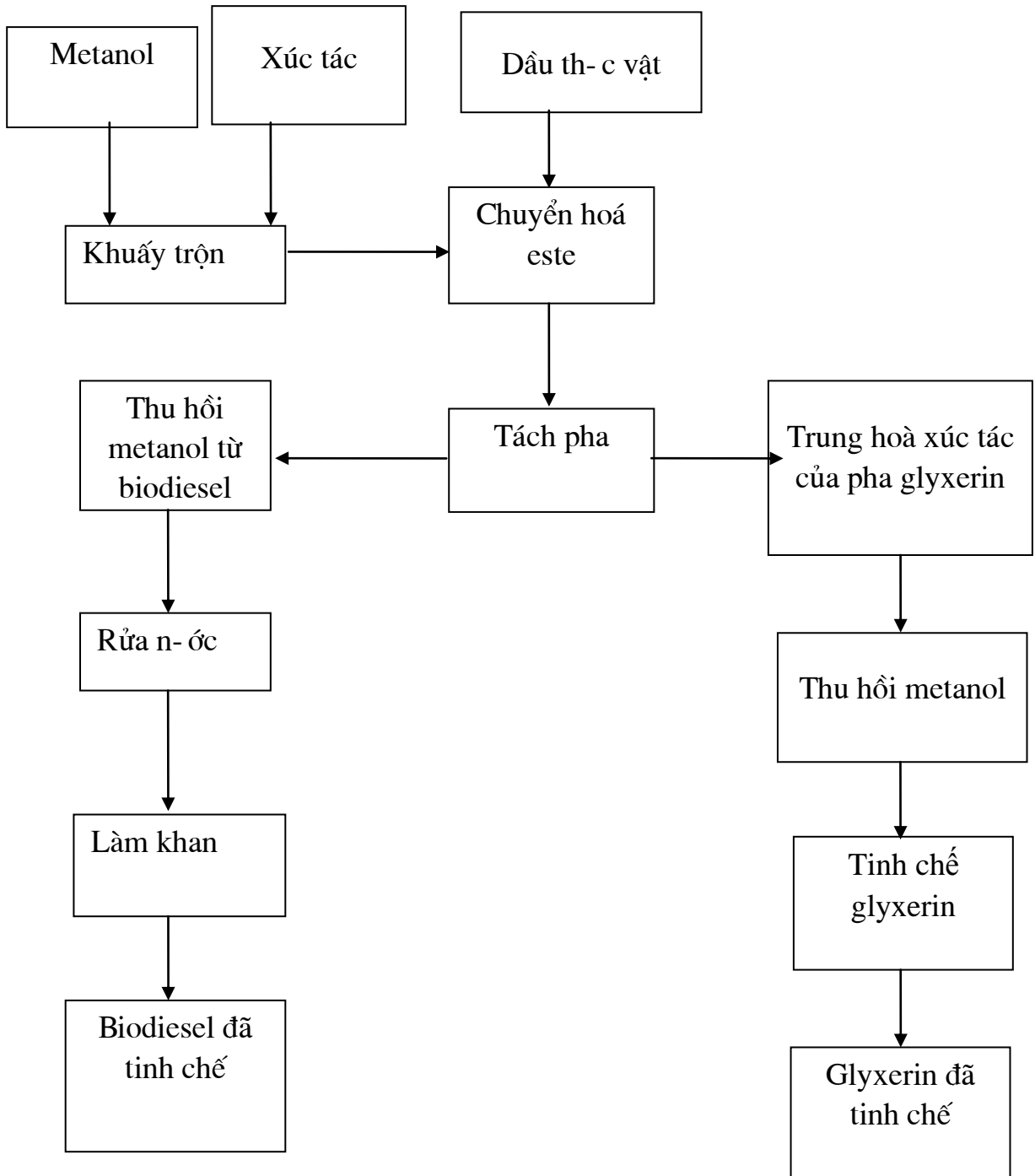
Dầu đậu nành được trộn với ancol (methanol) và xúc tác MgO. .

Các phân tử dầu glyxerit bị bẻ gãy và chuyển hoá thành este và glyxerin.

Sản phẩm thu được sẽ tách thành hai pha este và glyxerin. Metanol chưa phản ứng hết và chất xúc tác phân tán trong cả hai pha. Glyxerin có tỷ trọng nặng hơn(d=1.261) nên lắng xuống dưới và được tách ra ở đáy tháp. Pha giàu biodiesel sẽ được lấy ra ở trên sau đó este được rửa bằng nước (để loại bỏ

metanol chưa phản ứng và tách chất xúc tác và vết glycerin) sau đó sấy chân không và lọc

Quá trình sản xuất biodiesel có thể được thực hiện theo sơ đồ sau đây:



Hình 1.1: Sơ đồ công nghệ sản xuất biodiesel

***Chế độ công nghệ của quá trình phản ứng.**

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 thông số của nguyên liệu vào, tỷ lệ nguyên liệu.... Sau đây là các thông số ảnh hưởng tới phản ứng này:

➤ 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 55-70°C. Vì nhiệt độ cao tốc độ phản ứng và phòng hoá sẽ tăng lên, và nhiệt độ sôi của metanol là 64°C nên nhiệt độ cao làm bay hơi metanol làm độ chuyển hoá của phản ứng sẽ giảm xuống .

➤ Ảnh hưởng áp suất:

Không ảnh hưởng nhiều tới tốc độ phản ứng . Phản ứng thường 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 trong 2 h độ chuyển hoá 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 ancol và glyxerit. Tỷ lệ đẳng hoá học đối với phản ứng trao đổi este đòi hỏi 3 mol ancol và 1 mol triglycerit để tạo thành 3 mol este của axit béo và 1 mol glyxerin . Tuy nhiên do phản ứng này là phản ứng thuận nghịch do vậy để tăng hiệu suất chuyển hoá thì ta 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 – 8 h. thấp hơn thì độ chuyển hoá chưa xảy ra hoàn toàn còn cao quá thì không hiệu quả trong sản xuất công nghiệp.

Phần II: Thực nghiệm

II.1. Quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu đậu nành

II.1.1. Yêu cầu về nhiên liệu

II.1.1.1. Alcol

Quá trình sản xuất biodiesel yêu cầu sử dụng tác nhân hoá tinh khiết(độ tinh khiết trên 99%). Lượng alcol phải cân chính xác, một sai sót nhỏ trong quá trình cân đo sẽ ảnh hưởng tới tiến trình phản ứng, độ tinh khiết của este tạo ra và cả giá cả của nó. Trong các loại alcol thì metanol được sử dụng nhiều nhất vì :

- cho hiệu suất tương đối cao.
- Không tạo đặng phí với các chất khác như nước..
- Sau khi tạo ra sản phẩm thì việc tách sản phẩm dễ dàng do có sự phân lớp giữa este/glyxerin
- Metanol tương đối rẻ tiền .

Đối với cả hai loại ancol này khi sử dụng ta cần chý ý về vấn đề an toàn chỏy nổ vỡ nhiệt độ bắt chỏy của etanol là 8°C trong khi đó thờ metanol là 10°C.

Về đồ ỏn này em xin nghion cứu về quả trỡnh tổng hợp biodisel từ nguyờn liệu metanol.

II.1.1.2. Dầu thực vật (dầu đậu nành)

Dầu thực vật sử dụng cho quá trình sản xuất biodiesel, cụ thể là dầu đậu nành phải có chỉ số axit thấp hơn 0,5 mg KOH/g dầu(với dầu có chỉ số axit cao hơn 0,5 mg KOH/g dầu thì độ chuyên hoá tạo ra biodiesel thấp hơn 30%) . đối với dầu đã được tinh chế thì có thể sử dụng được ngay để tiến hành phản ứng. Nhưng đối với dầu thực vật thô hay dầu thải có chỉ số axit cao thì phải tiến hành tinh chế loại bớt thành phần axit béo bằng cách trung hoà bằng kiềm. quá trình tinh chế có thể được tóm tắt như sau :

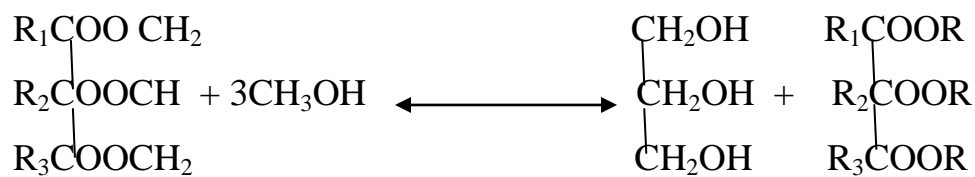
Rửa axit tự do bằng dung dịch Na_2CO_3 (sỏ đa)10%, sau đó rửa sạch sỏ da bằng nước nóng 80-90° C(dùng chỉ thị phenolphalein để thử). Khi lượng sỏ đa và một phần xà phòng bị rửa hết, nước rửa sẽ bị nhũ hoá do lượng xà phòng, vì

vậy phải rửa tiếp xà phòng bằng dung dịch muối sunphat natri nồng độ 5% cho đến khi nước rửa có môi trường trung tính(thử bằng giấy pH). Tiếp tục rửa bằng nước nóng cho đến khi khử hết ion sunphat(thử bằng dung dịch clorua bari). Sau đó đuổi nước đến 130°C.

Đối với các dầu thực vật hay động vật có chỉ số axit cao (cao hơn 20 mg KOH/g dầu) thì quá trình tinh chế rất khó khăn và lâu, do vậy ta có thể xử lý chúng bằng cách khác đó là : cho dầu thực vật hay động vật có chỉ số axit tự do cao phản ứng với metanol, xúc tác là các axit mạnh như axit sunforic. Quá trình này sẽ tạo ra biodiesel bởi các axit béo tự do phản ứng với metanol trước. Sau quá trình này thì lượng axit béo tự do trong dầu sẽ giảm đi rất nhiều. Tuy vậy thì quá trình phản ứng với xúc tác axit mạnh xảy ra rất lâu, thường 8 tiếng trở lên.

II.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá tổng hợp biodiesel.

Phương trình phản ứng tổng quát của quá trình sản xuất biodiesel với tác nhân rượu hoá là CH₃OH là:



Cơ chế phản ứng là cơ chế ái nhân đã được trình bày ở phần tổng quan. Đây là một phản ứng thuận nghịch, vì vậy muốn tăng tốc độ theo chiều thuận thì ta phải dùng dư rượu.

Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng đó là: nhiệt độ phản ứng, nồng độ xúc tác, tốc độ khuấy, thời gian phản ứng, tỷ lệ metanol/dầu. áp suất của quá trình là áp suất khí quyển, nếu tiến hành ở áp suất cao sẽ không cần thiết mà tốn thêm năng lượng:

➤ Nhiệt độ: tốc độ phân huỷ các glyxerit bởi rượu tăng lên với sự tăng nhiệt độ. Tuy nhiên phản ứng thường tiến hành ở nhiệt độ từ 40- 80°C, do nhiệt độ sôi của metanol là 64,7°C do vậy nhiệt độ phản ứng thường tiến hành ở nhiệt độ 60°C .

➤ Nồng độ xúc tác: xúc tác MgO có độ chuyển hóa thấp (11%). Tốc độ phản ứng tăng lên khi có nồng độ xúc tác thích hợp. Theo như các công trình nghiên cứu trước đây thì nồng độ xúc tác tối ưu cho quá trình chuyển hoá là 0.5-2% khối lượng. Nếu lượng xúc tác ít thì tốc độ phản ứng chậm dẫn đến hiệu suất thấp, còn nếu lượng xúc tác lớn quá thì dễ xảy ra phản ứng xà phòng hoá.

➤ Tốc độ khuấy cũng ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển hoá nếu tốc độ khuấy chậm thì khả năng tiếp xúc không tốt hiệu suất sẽ kém

➤ Thời gian phản ứng có ảnh hưởng tới tốc độ chuyển hoá thường thời gian phản ứng từ 1.5 đến 8 h là phù hợp. Nếu thời gian ngắn, phản ứng chưa xảy ra hoàn toàn nên hiệu suất kém, còn nếu để lâu tốn năng lượng, không phù hợp với công nghiệp

II.1.3. Cách tiến hành tổng hợp biodiesel.

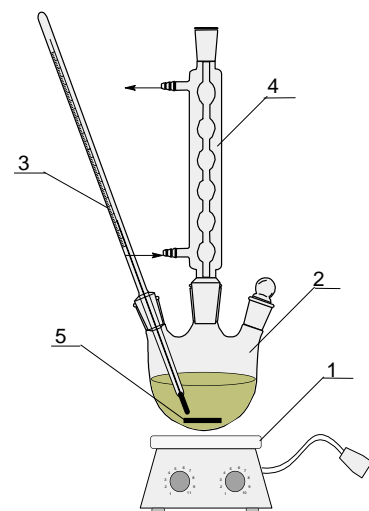
II.1.3.1. Các thiết bị chính trong quá trình thực nghiệm

• Thiết bị phản ứng là một bình ba cổ, dung tích 500 ml. một cổ cắm nhiệt kế đo nhiệt độ theo yêu cầu, một cổ lắp sinh hàn để ngưng tụ alcol bay hơi lên quay lại thiết bị phản ứng, một cổ để nạp hỗn hợp alcol và xúc tác vào thiết bị phản ứng.

- Một nhiệt kế 100°C.
- Một máy khuấy từ có thiết bị gia nhiệt điều chỉnh được.
- Một sinh hàn làm lạnh bằng nước để ngưng tụ alcol.

Sơ đồ mô tả thiết bị phản ứng như sau:

1. Thiết bị khuấy từ có gia nhiệt.
2. Bình phản ứng.
3. Nhiệt kế.
4. Sinh hàn nước.
5. Khuấy từ.



Hình II.1 Thiết bị phản ứng

Ngoài ra, cần phải có bình tam giác 250 ml, cốc 500 ml, phễu chiết 500ml. Trước khi phản ứng các thiết bị phản ứng cần phải được rửa thật sạch, sấy khô để không lẫn bụi và nước làm chậm quá trình phản ứng, làm sai kết quả.

II.1.3.2. Các bước làm.

Quá trình sản xuất biodiesel gồm các bước sau đây:

➤ Trộn rượu với xúc tác : xúc tác là MgO được cân một lượng chính xác theo tính toán. sau khi cân xong cho ngay vào bình tam giác dung tích 250 ml có nút nhám đậy ngay, đồng thời đong chính xác lượng methanol) đã được tính toán trước rồi cho ngay vào xúc tác, tiến hành khuấy để hoà tan ngay xúc tác vào trong alcol.

➤ Phản ứng: Dầu thực vật được cân một lượng chính xác theo tính toán đưa vào trong thiết bị phản ứng. Lắp hệ thống sơ đồ phản ứng như sơ đồ trên, sau đó tiến hành gia nhiệt dầu thực vật tới 40°C, bật máy khuấy từ và cho hỗn hợp rượu và xúc tác vào thiết bị phản ứng. Sau khi cho hết vào đậy nắp sao cho bình thiết bị phải kín, sau đó gia nhiệt hỗn hợp tới nhiệt độ phản ứng mà mình đã định và giữ cố định ở nhiệt độ trong suốt thời gian phản ứng. Phải chú ý rất cẩn thận trong quá trình nắp thiết bị phản ứng và trong quá trình thao tác thì không được lẫn nước vào trong dầu và các dụng cụ phải hoàn toàn khô.

➤ Quá trình tách và tinh chế sản phẩm để thu được biodiesel và glycerin tinh khiết từ đó có thể tính ra độ chuyển hoá của phản ứng. Độ chuyển hoá có thể được tính theo các công thức sau đây:

$$C = m_{\text{bio}} \cdot C_{\text{bio}} / M_{\text{bio}} / \{ m_{\text{dầu}} / (M_{\text{dầu}} \cdot 3) \}.$$

Trong đó:

- m_{bio} , $m_{\text{dầu}}$: khối lượng sản phẩm và khối lượng nguyên liệu, g.
- C_{bio} : hàm lượng biodiesel có trong sản phẩm.
- M_{bio} , $M_{\text{dầu}}$: khối lượng phân tử trung bình của dầu và biodiesel .
- 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 glycerin 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 đem đi phản ứng, g.

$M_{\text{dầu}}$: khối lượng phân tử trung bình của dầu thực vật.

m_{gly} : Khối lượng glyxerin thu được.

Số 92 là phân tử lượng của glyxerin.

II.1.3.3. Quá trình tách và tinh chế sản phẩm:

Sau khi phản ứng xong, chuyển hỗn hợp phản ứng sang bình chiết dung tích 500 ml, để yên hỗn hợp phản ứng lắng trong bình chiết càng lâu càng tốt, nhưng thực tế thì thời gian lắng khoảng từ 8 đến 12 h. Hỗn hợp phản ứng được phân tách thành hai pha: Một pha(1) gồm chủ yếu là các metyl este có lẫn một ít metanol dư, MgO dư, glyxerin có tỷ trọng thấp hơn ($d = 0.895 - 0.9$) nên ở trên. Pha còn lại (2) chứa chủ yếu là glyxerin và các chất khác như metanol dư, xúc tác, xà phòng có tỷ trọng lớn hơn ($d_{\text{gly}} = 1.261$) nên ở dưới. Chiết phần glyxerin ở dưới còn phần metyl este tiếp tục xử lý tiếp.

Có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng tới quá trình phân tách thành hai lớp: lượng metanol dư, hàm lượng xúc tác và hiệu suất phản ứng.

➤ *Tinh chế biodiesel thu được:*

Sau khi tách ta được biodiesel có lẫn tạp chất bao gồm metanol dư xúc tác, glyxerin... metanol được tách ra khỏi este bằng cách chưng cất ở nhiệt độ 70°C (t° sôi của metanol là 64.7°C), phải cất rất cẩn thận không để nước lẫn vào metanol được thu hồi để có thể dùng mẻ sau.

Sau khi chưng cất, ta tiến hành rửa este để tách nốt glyxerin, cặn xúc tác... hầu hết các tạp chất này đều tan trong nước (do các chất này đều là các chất phân cực) trong khi đó este không tan trong nước, do vậy ta rửa bằng nước ấm (t° cao để tránh tạo nhũ). Cho metyl este vào cốc 500 ml rồi rửa bằng nước cất nóng nhiệt độ 70°C , lượng nước rửa khoảng 80% thể tích metyl este. Tiến hành khuấy trộn nhẹ trong khoảng 15 phút, sau đó cho hỗn hợp sang bình chiết 500 ml, để lắng cho đến khi phân tách thành hai pha rõ ràng, thường khoảng 30 phút. Chiết bỏ phần nước rửa ở phía dưới sau đó lại tiến hành lại như trên. quá trình

rửa này kết thúc khi este có môi trường trung tính (thử bằng giấy pH). Thường quá trình rửa kết thúc sau 6-7 lần rửa.

Sau khi rửa nước xong, ta tiến hành đuổi nước. Quá trình đuổi nước bằng cách đun hỗn hợp có khuấy trộn ở nhiệt độ 105°C. sau khi đuổi được khoảng 15-20 phút cho sản phẩm sang bình chứa sản phẩm và cho CaCl₂ vào để tiến hành làm khan.

➤ *Thu hồi metanol*

Ta thấy rằng glycerin tuy là sản phẩm phụ của phản ứng, nhưng chúng cũng tạo ra một lượng tương đối lớn trong quá trình tổng hợp biodiesel. Hơn nữa, glycerin là một chất có giá trị kinh tế cao vì glycerin có rất nhiều ứng dụng trong ngành công nghiệp hoá chất và một số ngành công nghiệp khác, do vậy việc thu hồi glycerin là rất cần thiết.

Sau khi tách pha giàu glycerin ở dưới ta cho vào bình tam giác 500 ml đem đi chưng để tách metanol. Do metanol nằm chủ yếu ở pha này do vậy khi chưng ta cần lắp sinh hàn để thu hồi metanol dùng cho mẻ sau, do vậy ở quá trình này phải rất cẩn thận không để nước lẫn vào metanol. Quá trình chưng tiến hành ở nhiệt độ 70°C trong thời gian khoảng 20-30 phút.

Sau khi đuổi hết metanol ta tiến hành trung hoà lượng xúc tác có trong glycerin (quá trình axit hoá) bằng dung dịch HCl 10%. Lượng glycerin sẽ được cho vào cốc 500ml sau đó cho HCl 10% vào trung hoà lượng NaOH sau đó được đưa lên phễu chiết để lắng tách thành hai pha. Pha dưới là lượng glycerin đã được trung hoà, được tách ra ta sẽ thu hồi được glycerin đạt độ tinh khiết khoảng 80%. Nguyên nhân là glycerin bị mất mát trong pha giàu biodiesel .

II.2. Các phương pháp phân tích chất lượng sản phẩm [3,5]

Phương pháp xác định chất lượng sản phẩm bao gồm có : phương pháp xác định độ nhớt, tỉ trọng, chỉ số axit, nhiệt độ chớp cháy, nhiệt độ đông đặc, trị số xetan, cặn cacbon, phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, phương pháp sắc ký khí. Sau đây, giới thiệu một số phương pháp chính:

1> Xác định chỉ số axit (TCVN 6127- 1996)

Chỉ số axit là số mg KOH cần dùng để trung hòa hết lượng axit có trong 1g dầu thực vật

2> *Xác định độ nhớt động học (TCVN 3171-1995, ASTM-D 445)*

Độ nhớt động học là tỷ số giữa độ nhớt động lực và mật độ của chất lỏng. Nó là số đo lực cản chảy của một chất lỏng dưới tác dụng của trọng lực.

3> *Xác định nhiệt độ chớp cháy cốc kín (TCVN 2693-1995, ASTM-D 93)*

Nhiệt độ chớp cháy cốc kín là nhiệt độ thấp nhất (đã được hiệu chỉnh về áp suất khí quyển 760mmHg hoặc 101,3 KPa) mà ở đó hỗn hợp hơi của mẫu và không khí trên mặt mẫu trong cốc bị chớp lửa khi đưa ngọn lửa thử qua mặt cốc, dưới điều kiện thử nghiệm và lập tức lan truyền khắp mặt thoáng của mẫu.

4> *Xác định tỷ trọng (ASTM-D1298).*

Tỷ trọng là đại lượng đặc trưng cho độ nặng nhẹ, đặc chắc của nhiên liệu được đo bằng khối lượng trên một đơn vị thể tích nhiên liệu. Có ba phương pháp xác định tỷ trọng là:

- Dùng phù kế.
- Phương pháp dùng cân thủy tĩnh.
- Phương pháp dùng picomet.

Chúng ta sẽ nghiên cứu phương pháp xác định tỷ trọng dùng phù kế.

5> *Phương pháp xác định chỉ số xetan (ASTM- D613)*

Trị số xetan là đại lượng đặc trưng cho khả năng tự bốc cháy của nhiên liệu diesel. trị số xetan là đơn vị đo qui ước, đặc trưng cho khả năng tự bắt cháy của diesel, là một số nguyên có giá trị đúng bằng giá trị của hỗn hợp chuẩn này gồm hai hydrocacbon : n- xetan($C_{16}H_{34}$) quy định là 100, có khả năng tự bắt cháy tốt và α - metyl naphtalen($C_{11}H_{10}$) quy định là 0, có khả năng tự bốc cháy kém.

6> *Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại.*

Phổ hấp thụ hồng ngoại là một phương pháp xác định nhanh và khá chính xác cấu trúc sản phẩm. Phương pháp này dựa trên nguyên tắc khi chiếu một chùm tia đơn sắc có bước sóng nằm trong vùng hồng ngoại(400-4000 cm^{-1}) qua chất cần phân tích thì một phần năng lượng của tia sáng bị hấp thụ và giảm

cường độ tia tới. Sự hấp thụ tuân theo định luật Lambert-beer: $D = \lg(I_0/I) = K.C.d$

Trong đó:

D: mật độ quang.

I_0, I : cường độ ánh sáng trước và sau khi ra khỏi chất phân tích.

C : nồng độ chất phân tích. Mol/lượng

d : Độ dày của mẫu, cm.

K : Hệ số hấp phụ.

Phân tử hấp thụ năng lượng sẽ thực hiện các dao động(xê dịch các hạt nhân nguyên tử xung quanh vị trí cân bằng) làm giảm độ dài liên kết các phân tử và các góc hoá trị sẽ thay đổi một cách tuần hoàn. đường cong biểu thị sự phụ thuộc độ truyền quang vào bước là phổ hồng ngoại của mẫu phân tích. Mỗi nhóm chức hoặc liên kết có một tần số đặc trưng bằng các pic trên phổ hồng ngoại. Như vậy căn cứ vào các tần số đặc trưng này có thể xác định được liên kết giữa các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử, từ đó xác định được cấu trúc đặc trưng của chất cần phân tích.

7> *Phương pháp sắc ký khí.*

Phương pháp này dùng để xác định thành phần các metyl este có trong sản phẩm.

Phần III: Kết quả và thảo luận

Khảo sát các thông số tối ưu khi tổng hợp biodiesel từ dầu nành trên xúc tác MgO

Trong thời gian làm thí nghiệm chúng tôi đã nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới hiệu suất biodiesel sau: nhiệt độ, thời gian phản ứng, tỷ lệ alcol/dầu, tốc độ nạp liệu, hàm lượng xúc tác, tốc độ khuấy; kết quả thu được như sau:

III.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất thu sản phẩm

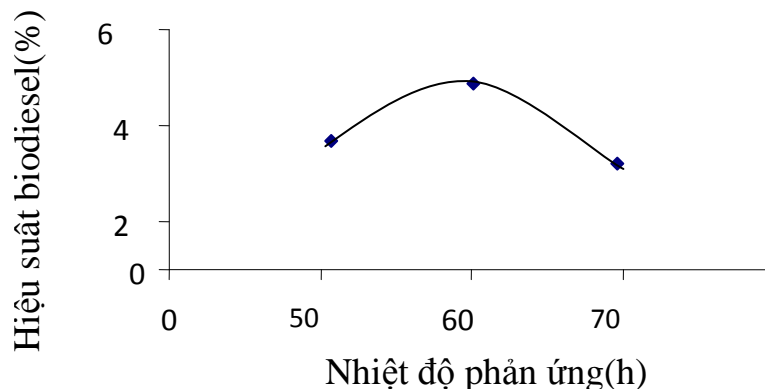
Để khảo sát ảnh hưởng nhiệt độ của phản ứng tới hiệu suất của sản phẩm, chúng tôi tiến hành phản ứng ở ba mức nhiệt độ khác nhau: 50°C, 60°C, 70°C. Các thông số khác được giữ cố định như sau:

- Thời gian phản ứng : 5h
- Tốc độ khuấy : 320 vòng / phút
- Hàm lượng xúc tác MgO: 2g

Ta thu được kết quả như sau:

Bảng III.1. Hiệu suất sản phẩm phụ thuộc nhiệt độ phản ứng

| STT | Nhiệt độ phản ứng, °C | Hiệu suất biodiesel, % |
|-----|-----------------------|------------------------|
| 1 | 50 | 3,94 |
| 2 | 60 | 4,83 |
| 3 | 70 | 3,06 |



Hình III.1. Ảnh hưởng nhiệt độ đến hiệu suất thu sản phẩm

Từ đồ thị trên ta thấy, khi tăng nhiệt độ phản ứng thì hiệu suất cho sản phẩm tăng và cực đại ở 60°C thì hiệu suất bắt đầu giảm. Vậy nhiệt độ tối ưu của quá trình là 60°C.

III.2. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất sản phẩm

Hàm lượng xúc tác mà càng cao thì hiệu suất chuyển hoá càng cao, tuy nhiên ta cần chọn lượng xúc tác tối ưu nhất vì :

➤ Khi phản ứng tạo ra glycerin thì glycerin là các hạt nhỏ mịn lơ lửng trong hỗn hợp cần phải có thời gian lắng tách. Nếu mà lượng xúc tác lớn (chưa trung hoà) chúng sẽ làm cho các hạt glycerin lắng tách khó hơn rất nhiều. Do vậy ta cần phải tìm ra lượng xúc tác tối ưu.

➤ Trong phản ứng nếu lượng xúc tác lớn ta rất khó khăn trong quá trình tinh chế (tốn nhiều thời gian để rửa và trung hoà hết lượng xúc tác có trong sản phẩm.

- Hàm lượng dầu nành: 100ml
- Thời gian phản ứng : 6h
- Tốc độ khuấy : 320 vòng / phút
- Hàm lượng methanol: 30ml
- Nhiệt độ phản ứng: 60°C

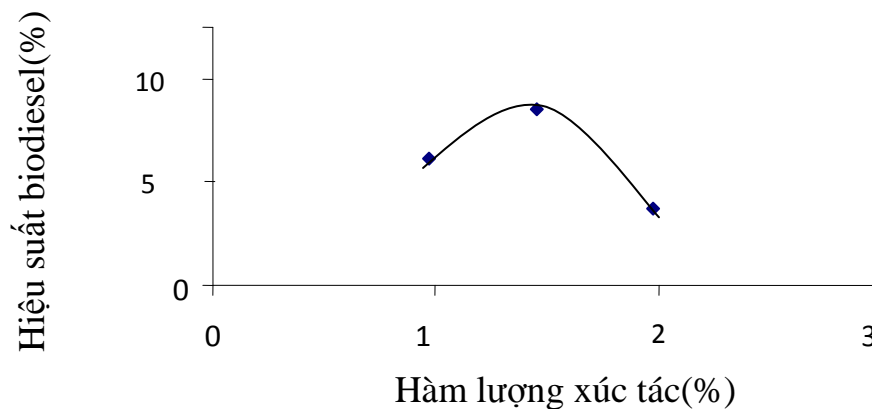
Hiệu suất của sản phẩm tạo thành được đưa ra trong bảng sau:

Bảng III.2. Hiệu suất sản phẩm phụ thuộc vào hàm lượng xúc tác

| STT | Hàm lượng xúc tác (g) | Hiệu suất biodiesel (%) |
|-----|-----------------------|-------------------------|
| 1 | 1 | 7,7 |
| 2 | 1.5 | 8,5 |
| 3 | 2 | 4,84 |

Trên cơ sở các số liệu thu được ta vẽ đồ thị biểu diễn phụ thuộc của hiệu suất sản phẩm vào lượng xúc tác như sau:

Ta có đồ thị sự phụ thuộc hàm lượng xúc tác đến hiệu suất biodiesel :



Hình III.2. Ảnh hưởng của xúc tác đến hiệu suất thu sản phẩm.

Từ đồ thị ta thấy hàm lượng xúc tác tối ưu là 1,5g.

III.3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất phản ứng

Thời gian phản ứng cũng ảnh hưởng tới hiệu suất diesel. Thời gian phản ứng càng dài thì hiệu suất càng cao nhưng lại ảnh hưởng tới năng suất. Vì vậy cần tối ưu hóa thời gian phản ứng để đạt cả hai yếu tố hiệu suất và năng suất.

Phản ứng được tiến hành ở các thời gian là: 5h, 6h, 7h.

Các thông số khác được giữ cố định như sau:

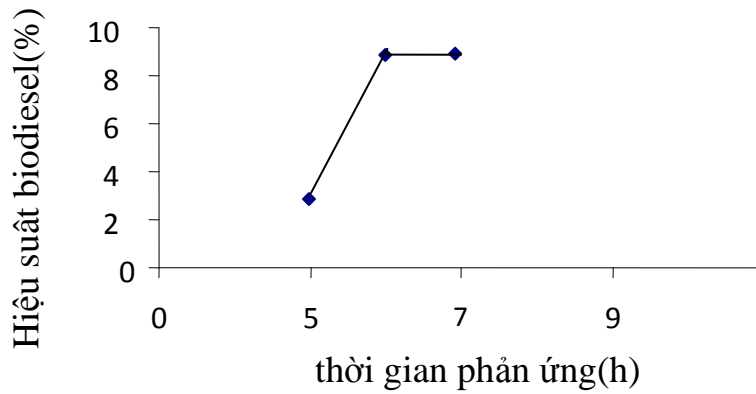
- Hàm lượng dầu nành: 100 ml
- Hàm lượng xúc tác: 1,5g
- Tốc độ khuấy: 320 vòng/phút
- Hàm lượng methanol: 30 ml
- Nhiệt độ phản ứng: 60°C

Hiệu suất của sản phẩm tạo thành được tổng hợp trong bảng sau:

Bảng III.3. Hiệu suất sản phẩm phụ thuộc vào thời gian phản ứng

| STT | Thời gian phản ứng, h | Hiệu suất biodiesel, % |
|-----|-----------------------|------------------------|
| 1 | 5 | 3,92 |
| 2 | 6 | 8,5 |
| 3 | 7 | 8,5 |

Trên cơ sở các số liệu thu được ta vẽ đồ thị biểu diễn phụ thuộc của hiệu suất sản phẩm vào thời gian phản ứng như sau:



Hình III.3. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất thu sản phẩm

Từ đồ thị ta thấy khi tăng thời gian phản ứng thì hiệu suất thu sản phẩm tăng, đạt cực đại ở mức 6h.

III.4. Điều kiện tối ưu khi tổng hợp biodiesel trên dầu nành với xúc tác MgO.

- Hàm lượng xúc tác: 1,5g
- Nhiệt độ phản ứng: 60°C
- Thời gian phản ứng: 6h

Khi đó sẽ cho hiệu suất tối ưu là 8,5%.

*Sản phẩm thu được ta có kết quả như sau.

Bảng III.4 Chỉ tiêu sản phẩm biodiesel thu được.

| ST T | Chỉ tiêu phân tích | Phương pháp | Kết quả | Biodiesel B100 Theo QCVN 1:2007/BKHC N |
|-------------|--|--------------------|---------------------------------|---|
| 1 | Độ nhớt động học ở 40 ⁰ C, cSt | ASTM-D445 | 3,90 | 1,6-6,0 |
| 2 | Chỉ số axit, mgKOH/g | ASTM D664 | 0,027 | 0,8 |
| 3 | Nhiệt độ chớp cháy cốc kín, ⁰ O | ASTM D93 | 70 | 130 min |
| 4 | Hàm lượng nước và cặn, %kl | ASTM D2709 | Không có | 500 |
| 5 | Khối lượng riêng ở 15 ⁰ C | ASTM D1298 | 866,4 | 800 - 900 |
| 6 | Nhiệt trị, kJ/kg | ASTM D240 | 40.027 | |
| 7 | Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg | ASTM D5453 | 0,038 | 0,02 |
| 8 | Thành phần cất phân đoạn, ^o C Nhiệt độ sôi đầu 10% v/v 50% v/v 90% v/v Nhiệt độ sôi cuối | ASTM D86 | 183 234 303 356 367 | Thu hồi 98% Cặn 1.8% Hao Hụt 0.2% |

KẾT LUẬN

Qua một thời gian nghiên cứu chúng tôi có kết luận như sau:

1. Đã tổng hợp được biodiesel từ dầu đậu nành bằng phản ứng trao đổi este với xúc tác MgO thỏa mãn các tiêu chuẩn theo QCVN 1:2007/BKHCN. Điều kiện tối ưu cho phản ứng như sau:

- Nhiệt độ phản ứng : 60°C
- Hàm lượng xúc tác MgO : 1,5g
- Thời gian phản ứng : 6 h

2. Xác định các thông số hoá lý của sản phẩm , chứng tỏ sản phẩm biodiesel đảm bảo các tiêu chuẩn về nhiên liệu cho động cơ diesel.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

I. Tiếng việt.

[1] Vũ An, Đào Văn Tường “*Tổng hợp biodiesel thân thiện môi trường từ dầu bông*”, tuyển tập các báo cáo khoa học hội nghị xúc tác và hấp thụ toàn quốc lần thứ 3. (2005)

[2] Kiều Đình Kiểm ,*Các sản phẩm dầu mỏ và hoá dầu*, Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật.(1998)

[3] Nguyễn Quang Lộc, Lê Văn Thạch, Nguyễn Nam Vinh , *Kỹ thuật ép dầu và chế biến dầu, mỡ thực phẩm*, Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật.(1997)

[4] Từ Văn Mặc, Phân tích hoá lý ,*phương pháp phổ nghiệm nghiên cứu cấu trúc phân tử*, Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật Hà Nội.(2003)

[5] Đinh Thị Ngo ,*Hoá học dầu mỏ*, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật . (2001)

[6] Phạm Thế Thương , *Hoá học dầu béo*, Nhà xuất bản Khoa học kỹ thuật. (1992)

[7] Đặng Thị Thu, Lê Ngọc Tú, *Công nghệ enzym*, Nhà xuất bản Khoa học kỹ thuật Hà Nội.(2003)

II. Tiếng anh.

[8] J.Van Gerpen, B. Shanks, and R.Pruszko- *Iowa State University*; D. Clements- *Renewable Products Development Laboratory*; G. Knothe-

[9] Christopher Strong, Charlie Ericksonand, Peepak Shukla (2004), *Evaluation of Biodiesel Fuel*, Western Transportation Institute College of Engineering, Montana State University Bozeman.

[10] G. Vicente, A. Coteron, M. Martinez, J. Aracil *Industrial Crops and Products, Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, Complutense University, 28040 Madrid, Spain.* (1997)

[11] G. Knothe, R.O.Dumn, M.O Bagby, *The Use of Vegetable Oils and their Dervatives as Alternative Diesel Fuels*, Biomass Washington, D.C. American Chemical Society.

[12] [http://www biodiesel.org/pdf files/emissions.PDF](http://www.biodiesel.org/pdf_files/emissions.PDF).

[13] Agarawal AK, Das LM, *Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines*, Tran Am Soc Mech Eng 2001; 123: 440-447.