

**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

: Phạm Thị Huyền

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
NaOH**

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

Người hướng dẫn : Th.S Đặng Chinh Hải

Sinh viên : Phạm Thị Huyền

HẢI PHÒNG - 2012

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

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: Phạm Thị Huyền

Mã số: 120284

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 NaOH

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

Phạm Thị Huyền

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.

Phạm Thị Huyền.

MỤC LỤC

LỜI MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG I: TỔNG QUAN LÝ THUYẾT Error! Bookmark not defined.	
I.1 Khái quát chung về nhiên liệu khoáng và nhiên liệu diesel.	2
I.2 Tổng quan về dầu thực vật.....	3
I.2.1 Tính chất lý học của dầu thực vật	5
I.2.2 Tính chất hoá học của dầu thực vật.	5
I.2.3 Các chỉ số quan trọng của dầu thực vật.	7
I.3 Nhiên liệu diesel	7
I.3.1. Nhiên liệu diesel truyền thống.....	7
I.3.2 Khí thải của nhiên liệu diesel truyền thống.	8
I.4. Tổng quan về biodiesel	9
I.4.1 Nhiên liệu sinh học.	9
I.4.2 Giới thiệu về biodiesel	9
I.4.3. Các quá trình chuyển hoá este tạo biodiesel.....	12
I.4.4.Quá trình chuyển hoá este sử dụng xúc tác bazơ.....	13
CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM	18
II.1. Quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu đậu nành.	18
II.1.1. Yêu cầu về nguyên liệu.	18
II.1.1.1 Alcol.	18
II.1.1.2. Dầu thực vật(dầu đậu nành)	19
II.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá tổng hợp biodiesel.	19
II.1.3. Cách tiến hành tổng hợp biodiesel.	21
II.1.3.1. Các thiết bị chính trong quá trình thực nghiệm.	21
Sơ đồ mô tả thiết bị phản ứng như sau:.....	21
II.1.3.2. Các bước làm.	22
II.1.3.3. Quá trình tách và tinh chế sản phẩm:	23
II.2. Các phương pháp phân tích chất lượng sản phẩm.....	25
CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	27
III. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu đậu nành trên xúc tác NaOH	27

III.1 Nồng độ xúc tác NaOH.	27
III.2. Ảnh hưởng thời gian phản ứng.	28
III.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng.	29
Kết luận	32
Tài liệu tham khảo	33
Hình ảnh	
Phụ lục	

DANH MỤC BẢNG

Bảng I.1. So sánh nhiên liệu sinh học với nhiên liệu dầu mỏ.....	9
Bảng I.2: Chỉ tiêu đánh giá chất lượng biodiesel theo ASTM – D6751.....	12
Bảng III.1. Ảnh hưởng của lượng xúc tác tới hiệu suất biodiesel	28
Bảng III.2. Sự phụ thuộc hiệu suất biodiesel vào thời gian phản ứng.....	29
Bảng III.2. Sự phụ thuộc hiệu suất biodiesel vào nhiệt độ phản ứng.	30
Bảng III. Chỉ tiêu sản phẩm biodiesel thu được.....	31

DANH MỤC HÌNH

Hình I.1: Sơ đồ công nghệ sản xuất biodiesel.....	14
Hình II.1 Thiết bị phản ứng.....	21
Hình II.2: Thiết bị chiết sản phẩm.	23
Hình III.1 : Ảnh hưởng của lượng xúc tác đến hiệu suất.....	28
Hình III.2: Sự phụ thuộc hiệu suất vào thời gian phản ứng.....	29
Hình III.3. Sự phụ thuộc hiệu suất biodiesel vào nhiệt độ phản ứng.....	30

LỜI MỞ ĐẦU

Những năm gần đây các nguồn nguyên liệu hóa thạch để sản xuất năng lượng ngày càng bị cạn kiệt, sản phẩm của nguyên liệu này đã và đang gây ô nhiễm môi trường trên toàn thế giới như: gây hiệu ứng nhà kính, thủng tầng ô zôn, các khí thải như H_2S , HO_x , CO , làm mưa axit... Có nhiều giải pháp khác nhau, sử dụng các dạng năng lượng mặt trời khác nhau như: năng lượng gió, năng lượng thủy, năng lượng mặt trời, nhiên liệu sinh học... Trong số các nhiên liệu này thì nhiên liệu sinh học là được quan tâm nhất vì nó được sản xuất từ loại nhiên liệu có thể trồng trọt và khí thải gây ô nhiễm môi trường là rất ít.

Hiện nay động cơ diesel có tỉ số nén cao do đó trên thế giới đang có xu hướng diesel hóa động cơ nên nhiên liệu sinh học diesel được quan tâm hơn cả. Biodiesel được coi là một loại nhiên liệu sinh học, khi trộn với diesel theo một tỉ lệ thích hợp làm cho nhiên liệu diesel giảm đáng kể lượng khí thải gây ô nhiễm môi trường mà ta không phải cải tiến động cơ.

Trên thế giới đã có rất nhiều nước nghiên cứu sản xuất và sử dụng biodiesel như là phụ gia cho nhiên liệu diesel tiêu biểu như là Đức, Mỹ, Pháp.

Việt Nam là 1 nước nông nghiệp, (70% là làm nông nghiệp) do vậy có nguồn thực vật phong phú việc sử dụng chúng trong sản xuất nhiên liệu sinh học sẽ có giá trị khoa học và thực tiễn lớn.

Do vậy, trong bài khóa luận tốt nghiệp đã đề cập vấn đề “ nghiên cứu tổng hợp biodiesel thân thiện môi trường từ dầu thực vật (dầu nành) trên xúc tác $NaOH$.

CHƯƠNG 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 càng ngày càng được phát triển và hoàn thiện. Để đáp ứng sự phát triển của nền kinh tế và khoa học kỹ thuật 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, an ninh năng lượng gắn liền với an ninh kinh tế và an ninh quốc gia. Các nguồn năng lượng đang được sử dụng hiện nay trên thế giới chủ yếu là nguồn năng lượng hóa thạch như than, dầu mỏ, và nguồn năng lượng thủy điện, hạt nhân.

Các nguồn năng lượng đang được sử dụng hiện nay trên thế giới chủ yếu là nguồn năng lượng hoá thạch như than ,dầu mỏ và nguồn năng lượng thủy 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.

Ta thấy rằng dạng năng lượng hoá thạch dần dần sẽ bị cạn kiệt. Theo như dự báo của tập đoàn BP thì trữ lượng dầu mỏ đã thăm dò trên toàn cầu là 150 tỷ tấn. Năm 2003 lượng dầu mỏ tiêu thụ trên toàn thế giới là 3,6 tỷ tấn, do vậy 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 ,dự kiến đến năm 2050 trên toàn thế giới sẽ có khoảng 1 tỉ ô tô các loại. Tất cả lý do trên làm đẩy giá dầu lên cao, hiện nay giá dầu thô trên thế giới dao động từ 65-75\$ một thùng.

Mặt khác, nguồn dầu mỏ lại tập chung ở những khu vực bất ổn về chính trị như Trung Đông (chiếm 2/3 trữ lượng dầu mỏ của thế giới),Trung Á,Trung Phi,Veneruyla. Điều này, làm mỗi khi có cuộc khủng về dầu mỏ làm nền kinh tế nhiều nước bị khủng hoảng trầm trọng đặc biệt là các nước nghèo, các nước không có nguồn tài nguyên dầu mỏ . Các khảo sát của các tổ chức quốc tế cho hay tốc độ phát triển công nghiệp toàn cầu đang suy giảm do giá dầu tăng như ở

Mỹ, EU và các nước Châu Á. Việt Nam cũng không nằm trong số đó.

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 và còn các sản phẩm dầu ta vẫn phải nhập khẩu.

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.

Phương pháp được nhiều nước quan tâm nhất và tập trung nghiên cứu nhiều nhất là đưa các hợp chất chứa oxy vào nhiên liệu diesel gọi là nhiên liệu sinh học. 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; H₂S; 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 sỏ...) 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 glyxerin, 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 khoẻ và môi trường.

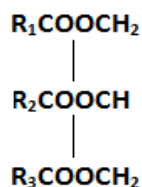
I.2 Tổng quan về dầu thực vật.[4,7,11,12]

Dầu thực vật là một trong những nguyên liệu được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp thực phẩm và các ngành công nghiệp khác. Dầu thực vật có tính khô để sản xuất các chất tạo màng sơn, vec ni, các vật liệu chống thấm tách

âm ... Trong công nghiệp tổng hợp hữu cơ dầu thực vật làm nguyên liệu để tổng hợp chất hoá dẻo, các polyme mạch thẳng.

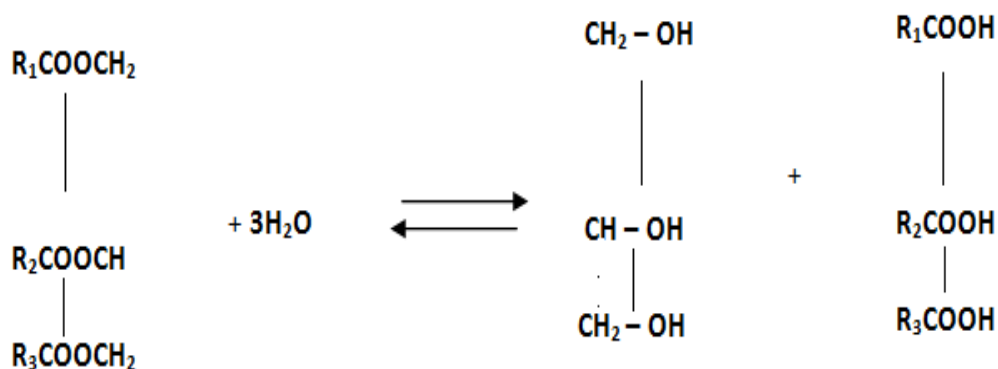
Các nguyên liệu dầu thực vật để sản xuất biodiesel là: dầu đậu nành, dầu sò, dầu bông, dầu cọ, dầu dừa.. Tùy vào điều kiện của từng nước như số lượng nguyên liệu sẵn có, điều kiện kinh tế và phương pháp sản xuất mà sử dụng sản xuất biodiesel từ nguyên liệu khác nhau như ở Mỹ người ta sản xuất biodiesel chủ yếu từ dầu đậu nành, ở Châu Âu sản xuất chủ yếu từ dầu hạt cải.

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:



R₁, R₂, R₃ 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 chứa từ 8 đến 22 nguyên tử cacbon. Đa 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 thực vật, đa 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:



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.

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...

1.2.1 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.

* *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.

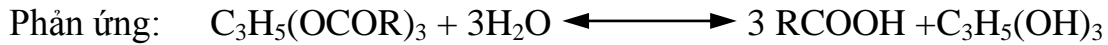
1.2.2 Tính chất hoá học của dầu thực vật.

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

* *Phản ứng xà phòng hoá*:

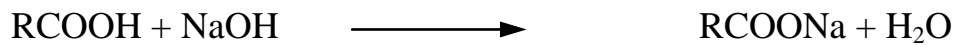
Trong những điều kiện thích hợp dầu mỡ có thể thủy phân (t^o , áp suất,

xúc tác).

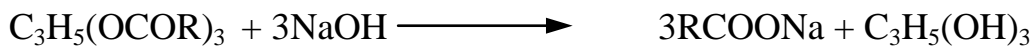


Phản ứng qua các giai đoạn trung gian tạo thành các diglyxerit và monoglyxerit.

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 glyxerin từ dầu thực vật.

**Phản ứng cộng hợp :*

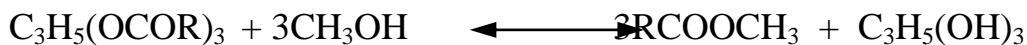
Trong điều kiện thích hợp, các axit béo không no sẽ cộng hợp với một số chất khác:

+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 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 thủy 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.

1.2.3 Các chỉ số quan trọng của dầu thực vật.

Để biểu thị phân 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 hoá 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_s). 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.

1.3 Nhiên liệu diesel .[6,8,12,14].

1.3.1. 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.

** 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.

**Tinh 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.

1.3.2 Khí thải của 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 hydrocarbon 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 , hydrocarbon, vật chất dạng hạt... Khí SO_2 không những gây ăn mòn mà còn ảnh hưởng xấu đến sức khỏe của con người, gây mưa axit... Khí CO_2 là nguyên nhân gây ra hiệu ứng nhà kính. Khí CO được tạo ra do quá trình cháy không hoàn toàn của nhiên liệu. Không giống như những khí khác : khí CO không có mùi, không màu, không vị và không gây kích thích da, nhưng nó rất nguy hiểm đối với con người. Lượng CO khoảng 70 ppm có thể gây ra các triệu chứng như đau đầu, mệt mỏi, buồn nôn. Lượng CO khoảng 150 đến 200 ppm gây bất tỉnh, mất trí nhớ và có thể chết. Các thành phần hydrocarbon 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 ,10]

I.4.1 Nhiên liệu sinh học.

Trong các phương pháp nhằm nâng cao chất lượng nhiên liệu diesel thì phương pháp sử dụng nhiên liệu sinh học là phương pháp có hiệu quả nhất và được sử dụng nhiều nhất. Chúng bao gồm bioethanol, biodiesel, biogas, ethanol-blended fuels, dimethyleter sinh học và dầu thực vật. Nhiên liệu sinh học hiện nay được sử dụng trong giao thông vận tải là ethanol sinh học, diesel sinh học và xăng pha ethanol. Có thể so sánh giữa nhiên liệu dầu mỏ với nhiên liệu sinh học như sau:

Bảng I.1. 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

Như vậy, việc phát triển nhiên liệu sinh học có lợi về nhiều mặt như giảm đáng kể các khí độc hại như SO₂, CO, CO₂ – khí nhà kính, các hydrocacbon, 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...

I.4.2 Giới thiệu về biodiesel .

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.

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 chất lỏng dễ di chuyển, sẵn có, có khả năng tái sinh được, 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.

**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.

**Sử dụng dạng nhũ hóa dầu thực vật*. Để giảm độ nhớt cao của dầu thực vật, nhũ hóa dầu thực vật với các chất lỏng không thể hòa tan được như ethanol, methanol đã nghiên cứu.

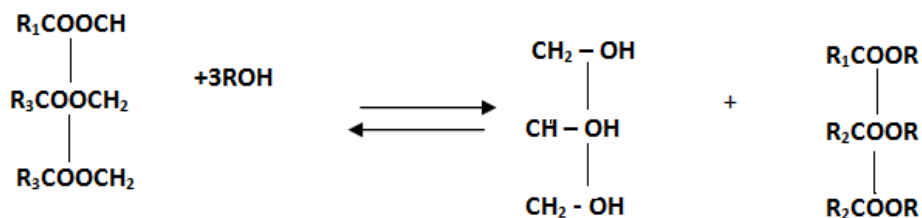
**Nhiệt phân dầu thực vật*: nhiệt phân là phân hủy các phân tử dầu thực vật bằng nhiệt không có mặt của oxy, kết quả tạo ra các ankan, ankadien, các axit cacboxylic, hợp chất thơm và lượng nhỏ các sản phẩm khí. Quá trình nhiệt phân các hợp chất béo đã được thực hiện cách đây hơn 100 năm đặc biệt ở nhiều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

**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.

**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.

Trong các phương pháp trên, 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.

*Biodiesel là các mono alkyl 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 (methanol, ethanol,...).



Dầu thực vật Rượu mạch thẳng Glycerin Biodiesel

Các tiêu chuẩn đánh giá chất lượng của biodiesel được cho trong bảng I.2:

Bảng I.2: 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 (°C)	Min 130
4	Hàm lượng nước (% thể tích)	Max0.05
5	Glycerin 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 glycerin (% khối lượng)	Max 0.24

I.4.3. Các quá trình chuyển hoá este tạo biodiesel. [9]

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. Metanol và etanol là 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 glycerin, 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.

1.4.4. Quá trình chuyển hoá este sử dụng xúc tác bazơ.

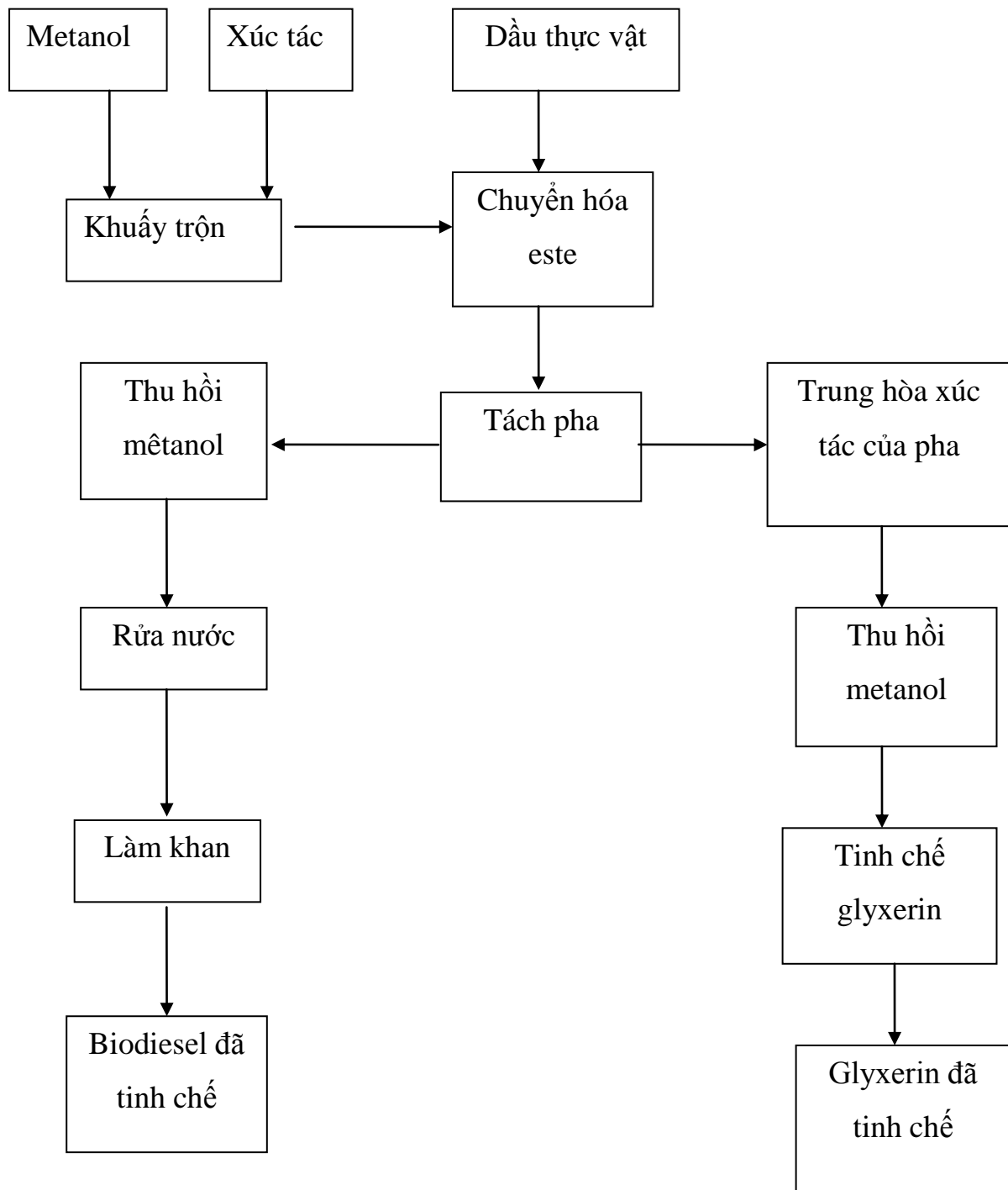
Hiện nay, trên thế giới biodiesel được sản xuất theo phương pháp sử dụng xúc tác trực tiếp bazơ. Do sử dụng xúc tác này hiệu suất chuyển hoá cao. Dầu thực vật hoặc mỡ động vật sẽ được lọc và xử lý trước để loại bỏ nước và tạp chất.

*Phương pháp tách axit béo tự do bằng cách rửa bằng dung dịch xô đa (Na_2CO_3) 10% sau đó rửa sạch xô đa bằng nước nóng 80-90°C.

*Phương pháp chuyển hoá các axit béo thành biodiesel bằng cách sử dụng các công nghệ tiên xử lý đặc biệt. Có nghĩa là axit béo tự do trong dầu thực vật kết hợp với metanol trong môi trường axit để tạo ra biodiesel .

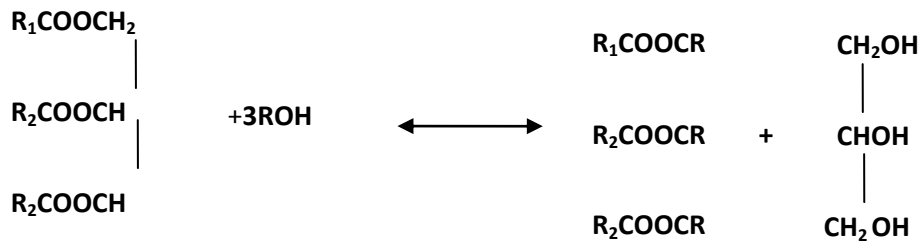
Sau khi dầu đã qua xử lý được trộn lẫn với alcol(thường là metanol, etanol) và chất xúc tác thường là NaOH hoặc KOH. Các phân tử dầu glyxerit bị bẻ gãy và chuyển hoá thành este và glyxerin. Theo tính toán một tấn dầu thực vật và 100 kg metanol sẽ cho chúng ta khoản 1 tấn biodiesel và 100 kg glyxerin . 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 và 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

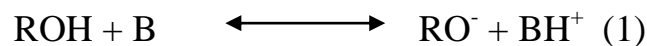
Phương trình tổng quát của quá trình chuyển hoá este sản xuất biodiesel như sau:



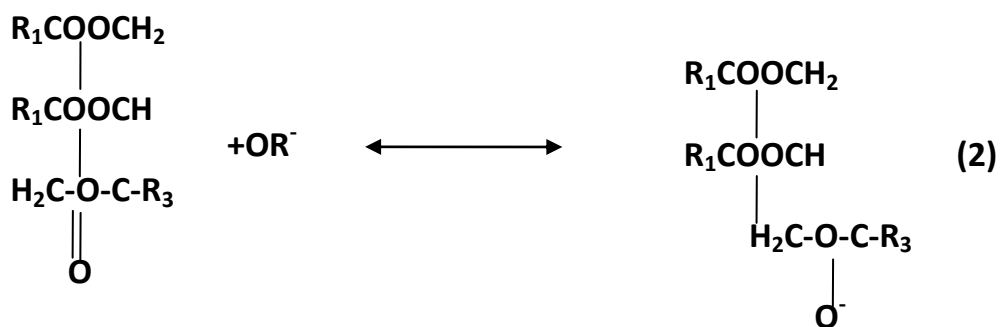
Đây là phản ứng thuận nghịch vì vậy muốn đạt độ chuyển hoá cao thì phải dùng dư rượu.

***Cơ chế của phản ứng được mô tả như sau:**

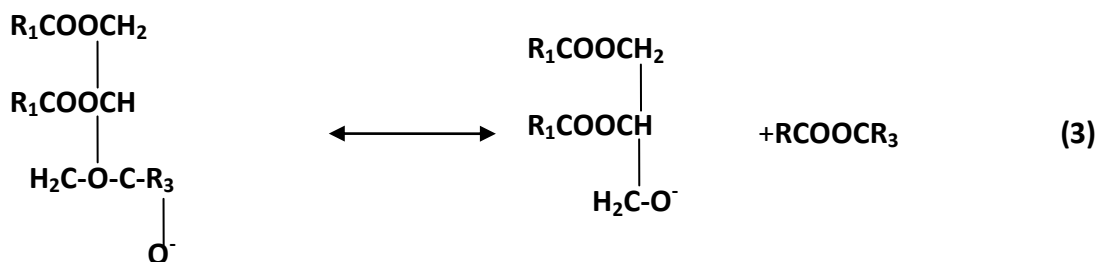
Đầu tiên là phản ứng của phân tử rượu với xúc tác bazơ tạo thành alkoxide:



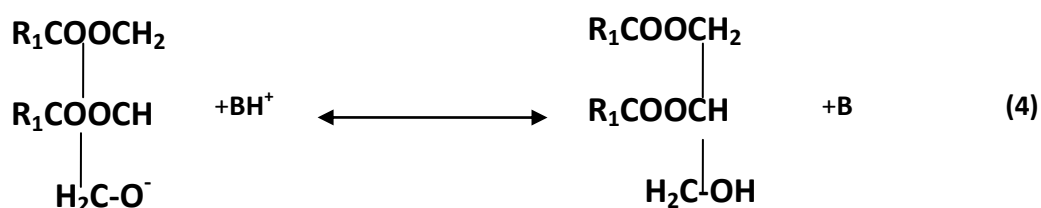
Sau đó gốc RO^- sẽ tấn công vào nhóm cacbonyl của phân tử glyxerit tạo thành hợp chất trung gian:



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.

****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 các axit béo tự do.

Wright và các cộng sự đã thấy rằng nguyên liệu cho quá trình este hoá glyxerit với xúc tác kiềm cần phải thoả mãn một vài yêu cầu: Glyxerit cần phải có trị số axit thấp hơn một và tất cả các nguyên liệu phải được làm khan hoàn toàn vì trị số axit lớn hơn một thì cần phải sử dụng lượng xúc tác lớn hơn để trung hoà axit béo tự do. Nước cũng gây xà phòng hoá làm tiêu tốn xúc tác và giảm hiệu quả của xúc tác. xà phòng hoá sinh ra làm tăng độ nhớt tạo thành gel và làm quá trình tách glyxerin rất khó khăn.

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 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 tiền xử lý nguyên liệu 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 40-70°C. vì nhiệt độ cao tốc độ phản ứng xà phòng hoá sẽ tăng lên, và nhiệt độ sôi

của metanol là $64,7^{\circ}\text{C}$ 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.

- *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.

- *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 – 6 h. Thấp hơn thì độ chuyển hoá chưa xảy ra hoàn toàn còn cao quá thì không hiệu quả trong sản xuất công nghiệp.

CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM

Thực nghiệm được tiến hành tại phòng thí nghiệm hóa hữu cơ trường đại học dân lập Hải Phòng.

Do chỉ tiêu tại trường đại học Bách Khoa Hà Nội - Phòng thí nghiệm công nghệ lọc hoá dầu và vật liệu xúc tác, hấp phụ.

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

II.1.1. Yêu cầu về nguyên 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(etanol,metanol) thì metanol được sử dụng nhiều nhất vì :

- Cho hiệu suất tương đối cao.
- Không tạo đẳng 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 .

Tuy nhiên nhược điểm lớn nhất của metanol đó là rất độc, nó có thể gây mù mắt và gây một số bệnh khác . Còn Etanol thì cho hiệu suất kém hơn, nó tạo đẳng phí với nhiều chất đặc biệt là tạo đẳng phí với nước do vậy quá trình thu hồi ethanol là rất khó khăn. Một nguyên nhân quan trọng nữa mà ethanol ít được dùng đó là ethanol là một dung môi cầu do vậy sản phẩm tạo ra không phân lớp do vậy việc tinh chế sản phẩm là rất khó khăn. Tuy nhiên ethanol không độc và có thể sản xuất từ nguyên liệu sinh học như gạo, sắn, ngô....

Đối với cả hai loại alcol này khi sử dụng ta cần chú ý về vấn đề an toàn cháy nổ vì nhiệt độ bắt cháy của ethanol là 8° C, trong khi đó thì của metanol là 10° C .

Nhưng trong đề án này, chúng tôi nghiên cứu về quá trình tổng hợp biodiesel từ nguyên liệu metanol.

II.1.1.2. Dầu thực vật(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.

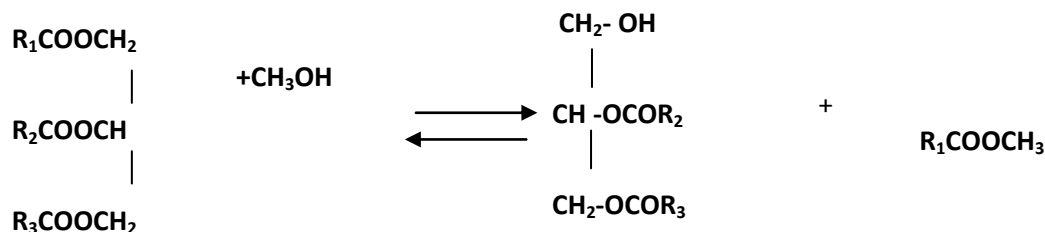
Dầu thực vật sử dụng cho quá trình sản xuất biodiesel, cụ thể là dầu đậu nành phải có chỉ số axit thấp hơn 0,5 mg KOH/g dầu(với dầu có chỉ số axit cao hơn 0,5 mg KOH/g dầu thì độ chuyển hoá tạo ra biodiesel thấp hơn 30%). Đối với dầu đã được tinh chế thì có thể sử dụng được ngay để tiến hành phản ứng. 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. .

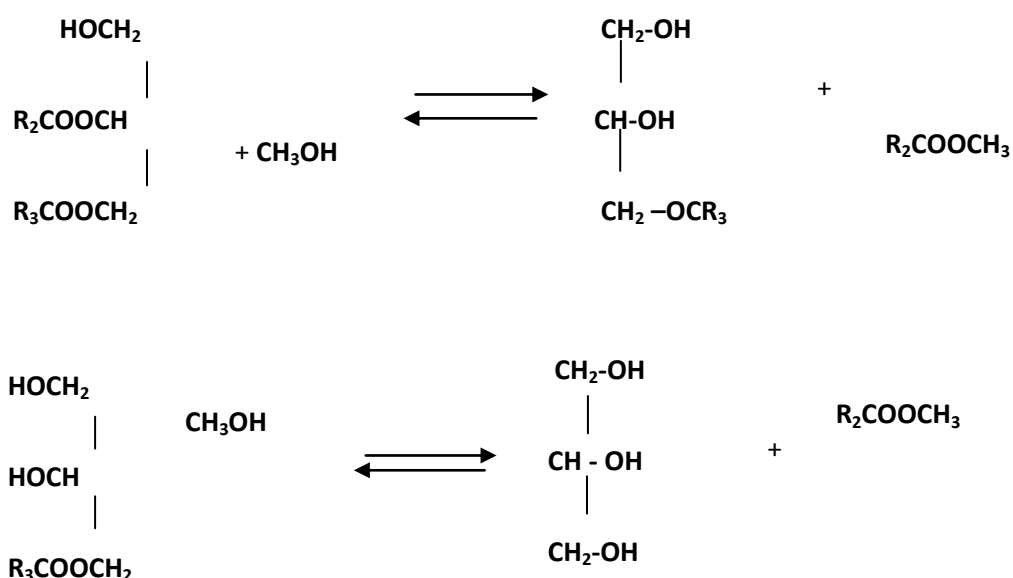
II.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá tổng hợp biodiesel.

Quá trình sản xuất biodiesel từ dầu thực vật có thể sử dụng nhiều xúc tác khác nhau như xúc tác bazơ, xúc tác axit; tuy nhiên xúc tác bazơ hay được sử dụng nhất vì :

- Nhiệt độ phản ứng thấp, áp suất phản ứng ở điều kiện khí quyển.
- Hiệu suất chuyển hoá cao mà không có sản phẩm trung gian.
- Có các sản phẩm phụ ít nhất và thời gian phản ứng ngắn nhất.

Các glyxerit không thay đổi gì khi đun nóng, ngay cả khi đun sôi với rượu metanol hoặc etanol,khi có mặt của kiềm thì xảy ra phản ứng ngay:





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- 70°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 NaOH cho thấy rằng, nó cho độ chuyển hoá cao nhất(nếu điều kiện thích hợp thì có thể cho độ chuyển hoá trên 99%). Tốc độ phản ứng tăng lên khi có nồng độ xúc tác thích hợp.

**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. Nếu tốc độ khuấy mạnh thì gây phản ứng xà phòng hoá cũng không tốt.

* *Thời gian phản ứng*: có ảnh hưởng tới tốc độ chuyển hoá thường thời gian phản ứng từ 1.5 đến 6h 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.

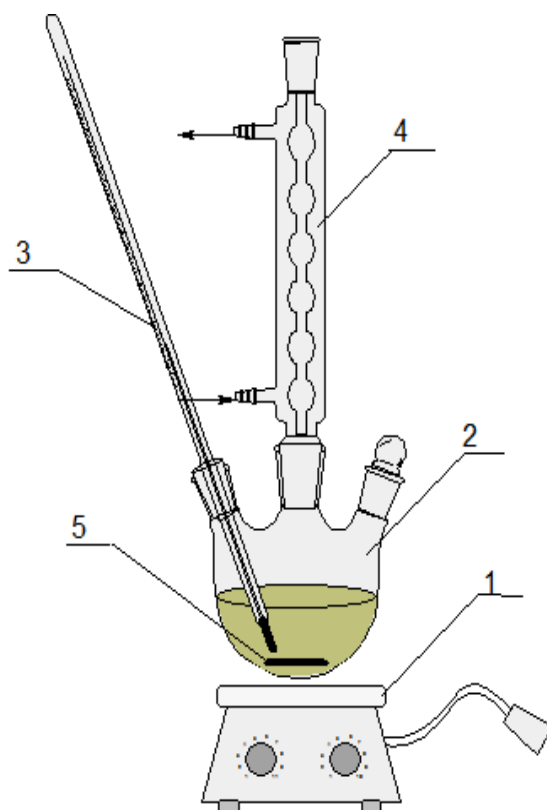
- Một nhiệt kế 100°C.

- 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.
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, và thuốc thử cần thiết như giấy pH. 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 NaOH khan 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 metanol đã được tính toán trước rồi cho ngay vào xúc tác, tiến hành khuấy để hoà tan ngay xúc tác vào trong metanol.

* 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 này 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:

- **Độ chuyển hoá của sản phẩm có thể tính theo lượng biodiesel thu được theo công thức sau:**

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

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 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 đem đi phản ứng, g.

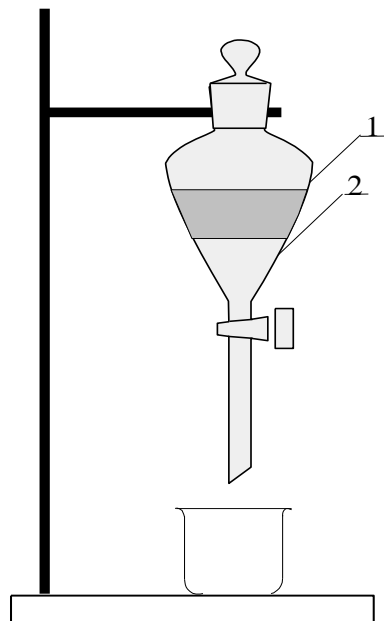
$M_{\text{dầu}}$: khối lượng phân tử trung bình của dầu thực vật.

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:

Với quá trình tổng hợp biodiesel từ metanol :



Hình II.2: Thiết bị chiết sản phẩm.

Đối với metanol 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, NaOH dư, glycerin có tỷ trọng thấp hơn ($d = 0.895 - 0.9$) nên ở trên. Pha còn lại (2) chứa chủ yếu là glycerin và các chất khác như metanol dư, xúc tác, xà phòng có tỷ trọng lớn hơn ($d_{gly} = 1.261$) nên ở dưới. Chiết phần glycerin 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, glycerin... 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 glycerin, 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 CaCl_2 vào để tiến hành làm khan.

** Tách 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

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, căn 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.

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

Chỉ số xetan là đại lượng đặc trưng cho khả năng tự bốc cháy của nhiên liệu diesel. Chỉ 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 ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) 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 sóng 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.

CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

III. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu đậu nành trên xúc tác NaOH.

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, hàm lượng xúc tác. Kết quả thu được như sau:

III.1 Nồng độ xúc tác NaOH.

Ta thấy rằng nồng độ xúc tác ảnh hưởng lớn đến hiệu suất chuyển hoá. Lượng xúc tác càng cao thì hiệu suất chuyển hoá càng cao, tuy nhiên ta cần chọn lượng xúc tác tối ưu nhất vì :

*Trong phản ứng, nếu lượng xúc tác quá lớn thì khi tiến hành ở nhiệt độ cao thì rất dễ bị xà phòng hoá làm giảm hiệu suất phản ứng.

*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 hòa) 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).

Tiến hành thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng hàm lượng xúc tác NaOH đến độ chuyển hoá của metyl este. Hàm lượng xúc tác thay đổi từ 0.1-1.5%(khối lượng của xúc tác/ khối lượng của dầu) với các điều kiện sau :

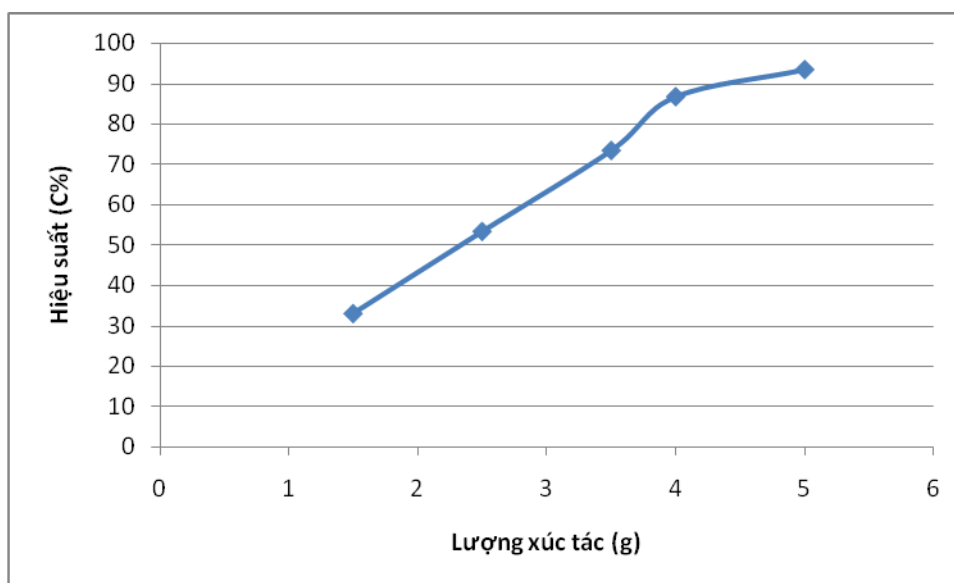
- Nhiệt độ phản ứng : 60° C
- Tỷ lệ metanol/ dầu (theo thể tích) :1/4
- Thời gian phản ứng : 1.5^h
- Tốc độ khuấy : 300 vòng / phút

Ta thu được kết quả như sau:

Bảng III.1. Ảnh hưởng của lượng xúc tác tới hiệu suất biodiesel .

Xúc tác	1.5	2.5	3.5	4	5
Hiệu suất (C%)	33.01	53.32	73.36	86.67	93.38

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



Hình III.1 : Ảnh hưởng của lượng xúc tác đến hiệu suất.

Qua đồ thị ta chọn hàm lượng xúc tác tối ưu là 4g.

III.2. Ảnh hưởng thời gian phản ứng.

Thời gian phản ứng cũng quyết định đến hiệu suất biodiesel. Nếu thời gian ngắn thì phản ứng xảy ra không hoàn toàn làm hiệu suất giảm xuống. Còn nếu thời gian phản ứng mà lớn thì tốn nhiều năng lượng không cần thiết và thuận lợi cho các phản ứng phụ xảy ra như phản ứng xà phòng hoá. Do vậy ta cần chọn được thời gian tối ưu để hiệu suất biodiesel cao mà tốn ít năng lượng nhất.

Khảo sát thời gian phản ứng từ 1h đến 5 h với các điều kiện sau:

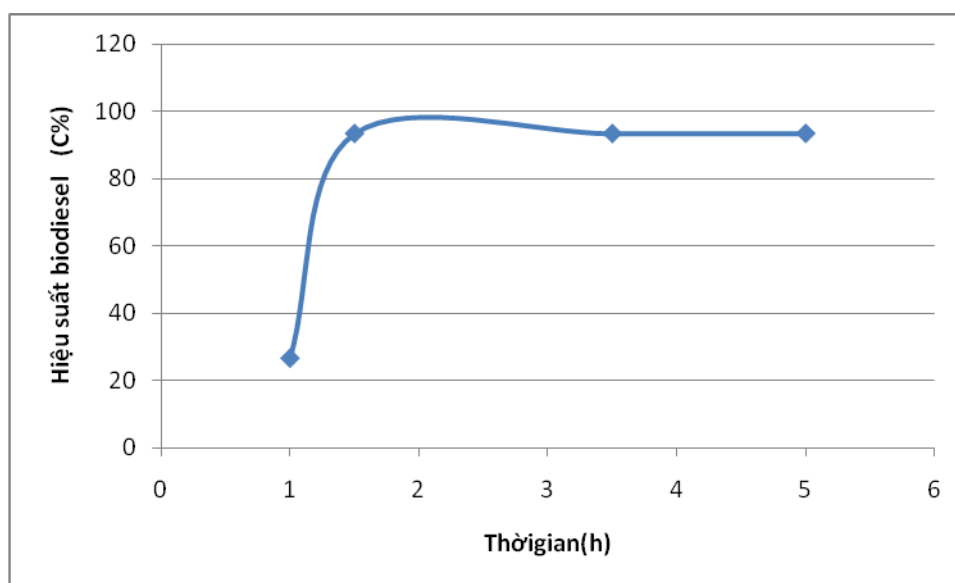
- Nhiệt độ phản ứng : 60° C
- Tỷ lệ metanol/ dầu (theo thể tích) :1/4
- Hàm lượng xúc tác : 4g
- Tốc độ khuấy :300 vòng / phút

Ta thu được kết quả sau :

Bảng III.2. Sự phụ thuộc hiệu suất biodiesel vào thời gian phản ứng

Thời gian(h)	1	1.5	3.5	5
Hiệu suất biodiesel (C%)	26.71	93.34	93.34	93.33

Ta có đồ thị sự phụ thuộc của hiệu suất biodiesel vào thời gian phản ứng :



Hình III.2: Sự phụ thuộc hiệu suất vào thời gian phản ứng

Như vậy qua đồ thị thì hiệu suất biodiesel cao nhất và ít tốn năng lượng nhất là 1.5 h, do vậy ta chọn thời gian tối ưu là 1.5 h.

III.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng.

Nhiệt độ phản ứng có ảnh hưởng lớn đến tốc độ phản ứng và hiệu suất biodiesel. Nếu nhiệt độ mà thấp thì tốc độ phản ứng chậm dẫn đến hiệu suất biodiesel giảm, nếu nhiệt độ tăng mạnh thì hiệu suất chuyển hoá lớn, nhưng ta gặp phải không thuận lợi là nhiệt độ cao thuận lợi cho phản ứng xà phòng hoá, điều này làm cho hiệu suất biodiesel giảm xuống. hơn nữa nhiệt độ sôi metanol 64.7°C nên ở nhiệt độ cao làm metanol bay hơi, điều này làm tốn nhiều năng lượng để làm ngưng tụ metanol và khả năng tiếp xúc giữa metanol và dầu sẽ kém đi, tất cả điều này làm giảm hiệu suất biodiesel. Do vậy ta phải chọn được

nhiệt độ tối ưu.

Nghiên cứu quá trình thay đổi nhiệt độ phản ứng từ 40°C - 70 °C khi giữ nguyên các điều kiện như : tốc độ khuấy, lượng xúc tác, thời gian phản ứng.

Khảo sát nhiệt độ phản ứng từ 40°C đến 70°C với các điều kiện sau :

Lượng xúc tác : 4g.

Tốc độ khuấy : 300 vòng/phút.

Tỷ lệ metanol/dầu (theo thể tích) : 1/4.

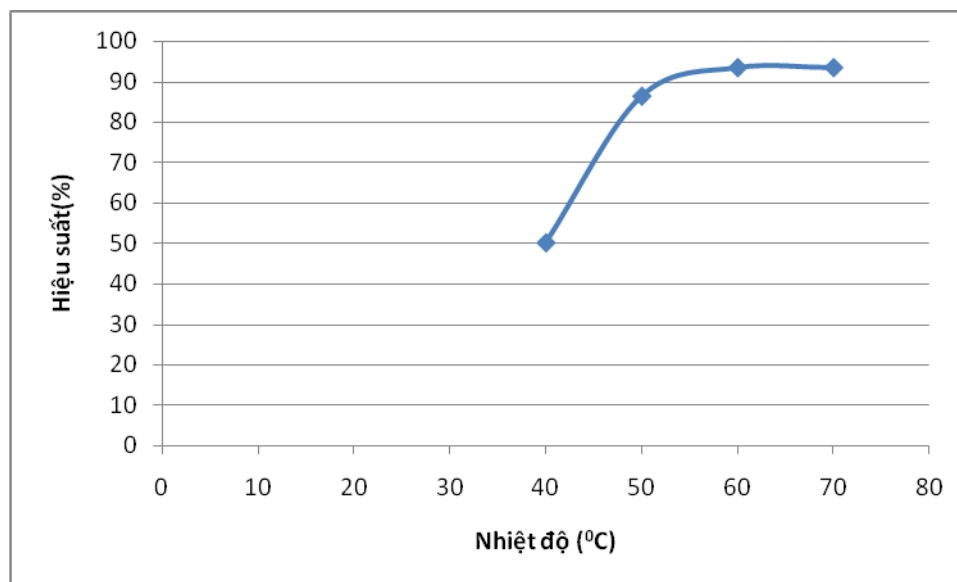
Thời gian phản ứng : 1,5 h.

Ta thu được kết quả sau :

Bảng III.2. Sự phụ thuộc hiệu suất biodiesel vào nhiệt độ phản ứng.

Nhiệt độ (°C)	40	50	60	70
Hiệu suất (%)	50	86.4	93.5	93.5

Ta có đồ thị sự phụ thuộc của hiệu suất biodiesel vào nhiệt độ phản ứng như sau :



Hình III.3. Sự phụ thuộc hiệu suất biodiesel vào nhiệt độ phản ứng.

Từ đồ thị ta thấy rằng, nhiệt độ tối ưu cho phản ứng trao đổi este là 60°C.

*** Đánh giá chất lượng sản phẩm.**

Thực hiện quá trình tổng hợp biodiesel và tinh chế biodiesel từ dầu đậu nành trên xúc tác NaOH với các thông số kỹ thuật sau:

- Nhiệt độ phản ứng : 60° C
- Hàm lượng xúc tác : 4g
- Thời gian phản ứng : 1.5^h
- Tốc độ khuấy : 300 vòng / phút.

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

Bảng III. Chỉ tiêu sản phẩm biodiesel thu được.

ST T	Chỉ tiêu phân tích	Phương pháp	Kết quả	Biodiesel B100 Theo QCVN 1:2007/BKHCN
1	Độ nhớt động học ở 40 ⁰ C, cSt	ASTM-D445	3,85	1,6-6,0
2	Chỉ số axit, mgKOH/g	ASTM D664	0,025	0,8
3	Nhiệt độ chớp cháy cốc kín, ⁰ O	ASTM D93	72	130 min
4	Hàm lượng nước và cặn, %kl	ASTM D2709	Không có	500
5	Khối lượng riêng ở 15° C	ASTM D1298	854,6	800 - 900
6	Nhiệt trị, kj/kg	ASTM D240	40.035	
7	Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg	ASTM D5453	0,033	0,02
8	Thành phần cất phân đoạn, oC Nhiệt độ sôi dầu 10% v/v 50% v/v 90% v/v Nhiệt độ sôi cuối	ASTM D86	180 236 303 354 366	Thu hồi 98% Cặn 1.8% Hao Hụt 0.2%

Như vậy ta thấy rằng sản phẩm thu được từ quá trình có chỉ tiêu đạt với biodiesel chuẩn.

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 NaOH thoả mãn 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 NaOH : 4g
- Thời gian phản ứng : 1.5h.
- Tốc độ khuấy : 300 vòng / phút.

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

- [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 mỡ 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 Ngọc *Hoá học dầu mỡ*, 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).
- [8] J.Van Gerpen, B. Shanks, and R.Pruszko- *Iowa State University*; D. Clements- *Renewable Products Development Laboratory*; G. Knothe- *USDA/NCAUR, biodiesel Production Technology* , August2002- January2004,
- [10] Christopher Strong, Charlie Ericksonand, Peepak Shukla (2004), *Evaluation of Biodiesel Fuel*, Western Transportation Institute College of Engineering, Montana State University Bozeman.
- [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.
- [14] G. Vicente, A. Coteron, M. Martinez, J. Aracil (1997), *Industrial Crops and Products*, Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, Complutense University, 28040 Madrid, Spain.

CÁC HÌNH ẢNH TRONG QUÁ TRÌNH THÍ NGHIỆM.



Hình 1: Các dụng cụ chuẩn bị cho thí nghiệm.



Hình 2: quá trình khuấy dầu.



Hình 3,4 : Quá trình khuấy hỗn hợp.



Hình 5: quá trình chiết sản phẩm



Hình 6 : sản phẩm thu được