

LỜI CẢM ƠN

Trong thời gian làm tốt nghiệp vừa qua, dưới sự hướng dẫn tận tình của thầy giáo Th.s Đặng Chinh Hải với sự tìm tòi và học hỏi của bản thân em đã hoàn thành xong khóa luận tốt nghiệp khóa luận của mình.

Em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới thầy giáo Th.s Đặng Chinh Hải đã giao đề tài và tận tình hướng dẫn, chỉ bảo cho em những lời khuyên bổ ích trong thời gian làm khóa luận tốt nghiệp của em vừa qua.

Em xin cảm ơn các thầy cô giáo trong bộ môn kỹ thuật môi trường, trường ĐHDL Hải Phòng đã giúp đỡ em trong suốt quá trình học tập và làm khóa luận tốt nghiệp.

Em xin cảm ơn tới nhà trường ĐHDL Hải Phòng đã tạo điều kiện đầy đủ cơ sở vật chất để em có thể nghiên cứu và hoàn thành xong khóa luận tốt nghiệp của mình.

Em xin chân thành cảm ơn!

Hải phòng ngày 08 tháng 11 năm 2011

Sinh viên

Trần Thị Tô

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	1
LỜI MỞ ĐẦU	4
PHẦN 1. TỔNG QUAN LÝ THUYẾT	5
1.1. Tổng quan về nhiên liệu	5
1.1.1. Khái quát về nhiên liệu diesel và nhiên liệu khoáng [1,2,6,7].....	5
1.1.2. Nhiên liệu diesel	9
1.1.2.1. Nhiên liệu diesel truyền thống và các đặc tính của nó	9
1.1.2.3. Khí thải của nhiên liệu diesel truyền thống.....	10
1.1.3 Tổng quan về dầu thực vật [2,3,4].....	11
1.1.3.1. Thành phần hóa học của dầu thực vật.	11
1.1.3.2. Tính chất lý học của dầu thực vật	12
1.1.3.3. Tính chất hóa học của dầu thực vật.....	13
1.1.3.4. Các chỉ số quan trọng của dầu thực vật.....	14
1.1.3.5. Giới thiệu về dầu đậu nành.....	15
1.2 Tổng quan về biodiesel [6,7,8]	16
1.2.1 Nhiên liệu sinh học	16
1.2.2. Giới thiệu về biodiesel [1,9]	16
1.2.3. Các quá trình chuyển hóa este tạo biodiesel [9].....	22
1.2.4. Quá trình chuyển hóa este sử dụng xúc tác bazơ [9].....	23
PHẦN 2: THỰC NGHIỆM	27
2.1. Quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu đậu nành	27
2.1.1. Yêu cầu về nhiên liệu	27
2.1.1.1. Alcol	27
2.1.1.2. Dầu thực vật (dầu đậu nành)	27
2.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp biodiesel.....	28
2.1.3. Cách tiến hành tổng hợp biodiesel	29
2.1.3.1. Các thiết bị chính trong quá trình tổng hợp biodiesel	29
2.1.3.3. Quá trình tách và tinh chế sản phẩm	32
2.2. Các phương pháp phân tích chất lượng sản phẩm.....	34

PHẦN 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	35
3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp biodiesel.....	35
3.1.1. Nồng độ xúc tác.....	35
3.1.2. Ảnh hưởng thời gian phản ứng.....	36
3.1.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng	37
3.2. Thử nghiệm nhiên liệu biodiesel (B20) trong động cơ	38
3.3.1. Ảnh hưởng của nhiên liệu biodiesel tới công suất của động cơ.....	40
3.3.2. Xác định thành phần khói thải và so sánh với diesel khoáng	41
KẾT LUẬN	46
TÀI LIỆU THAM KHẢO	48

LỜI MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, ô nhiễm môi trường và sự cạn kiệt của các nguồn nguyên liệu hóa thạch đã và đang là vấn đề được nhiều nước trên thế giới đặc biệt quan tâm. Do vậy, việc nghiên cứu các nguồn năng lượng mới thay thế các nguồn năng lượng hóa thạch nhằm đảm bảo an ninh năng lượng, thân thiện với môi trường, tránh và giảm thiểu những tác động to lớn đến môi trường trái đất như: Hiện tượng hiệu ứng nhà kính làm trái đất nóng dần lên (do thải ra nhiều khí CO₂) và các khí thải như: H₂S, SO_x, CO... làm mưa axit, đang là xu thế mới của khoa học hiện nay. Tuy nhiên, phương pháp nào có thể phổ biến rộng rãi trong thực tiễn thì vẫn còn trong quá trình nghiên cứu. Các nhà khoa học trên thế giới đã đưa ra rất nhiều giải pháp khác nhau, sử dụng các dạng năng lượng khác nhau như: Năng lượng mặt trời, năng lượng thủy, năng lượng gió, nhiên liệu sinh học... Trong số các dạng năng lượng mới này thì nhiên liệu sinh học được quan tâm hơn cả vì nó được sản xuất từ loại nguyên liệu có thể trồng trọt được và khí thải gây ô nhiễm môi trường là rất ít. Điển hình là nhiên liệu sinh học Biodiesel đang được nghiên cứu ở Việt Nam.

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 biodiesel 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. Biodiesel được sản xuất từ các loại dầu thực vật, mỡ động vật, thậm chí từ các loại dầu thải...

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 Đức, Mỹ, Pháp...

Việt Nam là một nước 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. 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 Na₂CO₃

PHẦN 1. TỔNG QUAN LÝ THUYẾT

1.1. Tổng quan về nhiên liệu

1.1.1. Khái quát về nhiên liệu diesel và nhiên liệu khoáng [1,2,6,7]

Như chúng ta đã biết, năng lượng nói chung và nhiên liệu dùng cho giao thông vận tải nói riêng đóng vai trò thiết yếu cho sự phát triển của kinh tế xã hội và nâng cao chất lượng cuộc sống.

Hiện nay, sự phát triển kinh tế và khoa học kỹ thuật càng ngày càng được phát triển và hoàn thiện. Để đáp ứng được 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, 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... 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% - 25% từ năng lượng hạt nhân.

Ta thấy rằng dạng năng lượng hóa thạch dần dần bị cạn kiệt. Theo như dự đoán 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 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 tỷ 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 85\$ - 90\$ một thùng. Mặt khác, lượng dầu mỏ lại tập trung ở những khu vực bất ổn như Trung Đông (chiếm 2/3 trữ lượng dầu mỏ thế giới) Trung Á, Trung Phi. Điều này làm mỗi khi có cuộc khủng hoảng 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 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 ngoài 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 còn các sản phẩm dầu ta vẫn phải nhập khẩu. Năm 2003 tiêu thụ năng lượng thương mại ở nước ta là 205 kg/người, chỉ bằng 20% mức bình quân trên thế giới. Xăng dầu của chúng ta dùng cho giao thông vận tải chiếm 30% nhu cầu năng lượng cả nước ta vẫn phải nhập khẩu.

Trong tương lai với sự xuất hiện của 3 nhà máy lọc dầu LD-1 (Dung Quất), LD-2 (Nghị Sơn), LD-3 hy vọng sẽ đáp ứng nhu cầu năng lượng cho đất nước.

Bảng 1.1: Cơ cấu sản phẩm nhiên liệu

<i>Sản phẩm</i>	<i>LD-1 (2008)</i>	<i>LD-2 (2011-2012)</i>	<i>LD-3 (2017-2018)</i>	<i>Tổng số trước năm 2020</i>
Xăng	2.000	2.100	2.100	6.200
Diesel	3.400	2.180	2.180	7.760
Kerosen	0	200	200	400
JA1	280	200	200	680
FO	120	270	270	660
Tổng số xăng dầu	5.800	4.950	4.950	15.700
Tổng số xăng, diesel	5.400	4.280	4.280	13.960

(Viện chiến lược phát triển - Bộ KHKT)

Nhà máy lọc dầu LD-3 chưa có số liệu, ước tính có cơ cấu sản phẩm như LD-2.

Theo bảng trên đến trước năm 2020 khi cả 3 nhà máy lọc dầu với tổng công suất 20-22 triệu tấn dầu vào hoạt động sẽ cung cấp 15-16 triệu tấn xăng diesel trong tổng nhu cầu khoảng 27-28 triệu tấn. Như vậy, khi cả 3 nhà máy đi vào hoạt động thì ta vẫn còn thiếu đáng kể.

Bảng 1.2: Cân đối nhiên liệu xăng, diesel đến năm 2020

<i>Sản phẩm</i>	<i>2001</i>	<i>2005</i>	<i>2008</i>	<i>2010</i>	<i>2012</i>	<i>2015</i>	<i>2018</i>	<i>2020</i>
Dân số (triệu người)								
Tổng nhu cầu	5.143	8.620		12.896		16.230		19.564
Khả năng cung cấp trong nước		700 (condensat)	5.400 LD-1	6.100	4.280 LD-2	10.380	4.280 LD-3	14.660
Thiếu(-)	5.143 (100%)	7.929 (92%)		6.796 (52,78%)		5.850 (36%)		4.904 (25%)
Tiêu dùng (kg/ng/năm)		104		146		174		196

(Viện chiến lược phát triển - Bộ KHKT)

Khi sử dụng các nguồn nguyên liệu hóa thạch thì gặp phải một vấn đề lớn đó là ô nhiễm môi trường. Đây là một vấn đề lớn mà các nước trên thế giới đang quan tâm, nước ta cũng không nằm ngoài vấn đề đó. Sử dụng nhiên liệu hóa 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 hóa thạch thải nhiều khí CO₂), gây lên mưa axit (thải khí SO_x) và các khí độc hại với sức khỏe 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 diesel 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 xu hướng diesel hóa động cơ diesel. Do vậy, vấn đề để 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 bản thu được nhiên liệu diesel đảm bảo chất lượng. Phương pháp này có hiệu quả kinh tế 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 hóa 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 hóa.
- ❖ **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 trong phòng thí nghiệm.
- ❖ **Phương pháp đưa các hợp chất chứa oxy vào nhiên liệu:** Đó là biodiesel. Dạng nhiên liệu này có nồng độ oxy cao hơn, thêm vào đó là nhiên liệu sinh học lại có ít tạp chất, vì vậy quá trình cháy sạch, ít tạo cặn

Trong bốn phương pháp trên thì phương pháp thứ tư là phương pháp được nhiều nước quan tâm nhất 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,...) hoặc là mỡ động vật sạch hoặc là phế thải. Đây là những nguyên liệu không độc hại, có khả năng phân hủy 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 nguyên 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 hóa các dạng năng lượng cung cấp cho con người, đóng góp vào đảm bảo an năng lượng, giảm sự phụ thuộc vào nhiên liệu khoáng, đồng thời đem lại lợi nhuận và việc làm cho người dân.

1.1.2. Nhiên liệu diesel

1.1.2.1. Nhiên liệu diesel truyền thống và các đặc tính của nó

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

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

Trị số xê tan 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. Hỗn hợp chuẩn này gồm hai hydrocacbon: n-xeetan ($C_{16}H_{34}$) quy định là 100, có khả năng tự bắt cháy tốt và anpha-metyl naphtalen ($C_{11}H_{10}$) quy định là 0 có khả năng tự bắt cháy kém

Trị số xê tan được xác định theo tiêu chuẩn ASTM-D613. Trị số xê tan cao quá hoặc thấp quá đều gây nên những vấn đề không tốt cho động cơ.

* 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 vẫn 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.

Có thể tham khảo các chỉ tiêu chất lượng của nhiên liệu diesel theo tiêu chuẩn mỹ (ASTM) như bảng sau:

Bảng 1.3: Chỉ tiêu đánh giá chất lượng nhiên liệu diesel theo ASTM

STT	Tính chất	Phương pháp ^B	N ^o 1D	N ^o 2D	N ^o 4D
1	Điểm chớp cháy, °C, min	D 93	38	52	55
2	Nước và cặn, % vol, max	D 1796	0.05	0.05	0.5
3	Nhiệt độ sôi 90% vol, °C	D 86	Max 288	282-338	-
4	Độ nhớt động học ở 40° C,cSt ^D	D 445	1.3-2.4	1.9-4.1	5.5-24.0
5	Cặn cacbon trong 10% còn lại, % KL	D 524	Max 0.15	0.35	0.1
6	Hàm lượng tro, % KL, Max	D 482	0.01	0.01	2.00
7	Hàm lượng lưu huỳnh, %KL, max ^E	D 129	0.50	0.50	-
8	Độ ăn mòn lá đồng, 3h, 50°C, max	D 130	N3	N3	-
9	Trị số xetan, min ^F	D 613	40G	40G	30G
10	Điểm sương, °C, max	D 2500	H	H	H

1.1.2.3. Khí thải của nhiên liệu diesel truyền thống

Nhiên liệu diesel chủ yếu được lấy từ 2 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 SO₂, NO_x, CO, CO₂, hydrocacbon, vật chất dạng hạt...

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

1.1.3 Tổng quan về dầu thực vật [2,3,4]

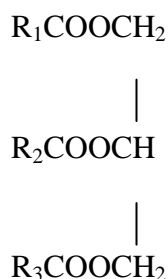
Dầu thực vật là một trong những nguyên liệu được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp thực phẩm và các ngành công nghiệp khác. Trong công nghiệp thực phẩm, dầu thực vật là một loại thức ăn dễ tiêu hóa, cung cấp nhiều năng lượng. Trong ngành công nghiệp, dầu thực vật được sử dụng làm nguyên liệu sản xuất xà phòng và chất tẩy rửa. Dầu thực vật có tính khô để sản xuất các chất tạo màng sơn, vec ni, các vật liệu chống thấm tách ẩm... Trong công nghiệp tổng hợp hữu cơ dầu thực vật làm nguyên liệu để tổng hợp chất hóa dẻo, các polyme mạch thẳng.

Đặc biệt, do hiện nay trên thế giới, ngành năng lượng đang quan tâm đến vấn đề ô nhiễm môi trường và nhiên liệu hóa thạch đang cạn kiệt, nên nhiều nước đang quan tâm đến các dạng năng lượng mới, trong đó dầu thực vật như là một nguyên liệu tốt để tổng hợp nên biodiesel, đó là một dạng năng lượng đang được nhiều nước quan tâm. Các nguyên liệu dầu thực vật để sản xuất biodiesel là dầu đậu nành, dầu sò, dầu bông, 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.

Việt Nam là một nước nông nghiệp do vậy ta có nguồn nguyên liệu sản xuất biodiesel rất phong phú, tuy vậy trong thời gian có hạn nên bản đồ án này chỉ sử dụng dầu đậu nành là dầu sẵn có và có và rẻ tiền

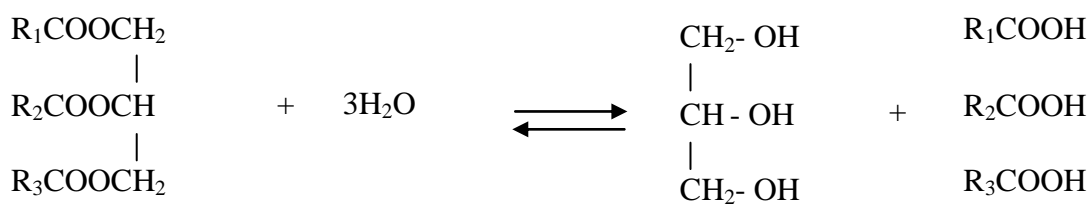
1.1.3.1. Thành phần hóa học của dầu thực vật.

Các loại dầu khác nhau thì có thành phần hóa học khác nhau. Tuy nhiên, thành phần chủ yếu của chúng là các glyxerit, nó là este tạo thành từ axit béo có phân tử lượng cao và glyxerin chiếm (95 - 97%). Công thức hóa học chung của triglyxerit là:



R_1, R_2, R_3 là các gốc hydrocacbua của các axit béo. Khi chúng có cấu tạo giống nhau thì gọi là glyxerit đồng nhất, nếu khác nhau thì gọi là glyxerit hỗn hợp. Các gốc R này có thể no hoặc không no, và thường có khoảng 8 – 30 cacbon.

Thành phần khác nhau của dầu thực vật đó là các axit béo. Các axit béo có trong dầu 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:



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 có 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 ban đầu.

Ngoài ra 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...

1.1.3.2. 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 hóa học khác nhau do vậy với loại dầu khác nhau thì có nhiệt độ nóng chảy khác nhau. Các giá trị nhiệt độ này không ổn định nó thường là một khoảng nào đó

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

* *Màu của dầu*: Dầu có mùi 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...

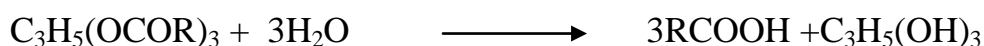
* *Khối lượng riêng*: Khối lượng riêng của dầu thực vật thường nhẹ hơn nước $d_{20}^P = 0,907-0,971$, dầu mà có thành phần có nhiều cacbon và càng no thì tỷ trọng càng cao

1.1.3.3. Tính chất hóa học của dầu thực vật

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

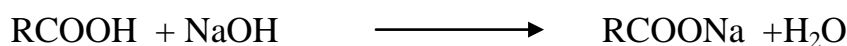
* *Phản ứng xà phòng hóa*:

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

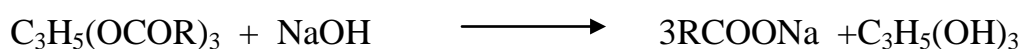


Phản ứng qua các giai đoạn trung gian tạo thành các diglyxerit và monoglyxerit

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

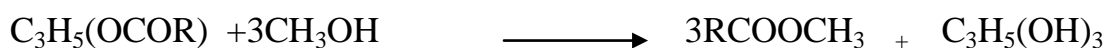
Trong điều kiện thích hợp, các axit béo không no sẽ cộng với một số chất khác:

+ Phản ứng hydro hóa: 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 với các halogen

** Phản ứng trao đổi este (rượu phân)*

Các glyxerit trong điều kiện có mặt của xúc tác axit mạnh (H₂SO₄, HCl) hoặc bazơ mạnh (NaOH, KOH) sẽ xảy ra phản ứng trao đổi este với các rượu bậc một, mạch thẳng như metanol, etanol,... 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 cháy nổ...

+ Phản ứng xà phòng hóa:

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

** Phản ứng trùng hợp:*

Dầu mỡ có 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 của dầu.

1.1.3.4. Các chỉ số quan trọng của dầu thực vật

Để đánh giá sơ bộ chất lượng của dầu thực vật dùng làm nguyên liệu tổng hợp biodiesel, người ta dựa vào các chỉ tiêu cơ bản sau

** Chỉ số xà phòng hóa:* Là số mg KOH cần thiết để trung hòa và xà phòng hóa hoàn toàn 1g dầu. Thông thường, dầu thực vật có chỉ số xà phòng hóa khoảng

170 - 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 hòa hết lượng axit 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.

Bảng 1.4: Các tính chất vật lý và hóa học của dầu thực vật.

<i>Tên dầu</i>	<i>KV</i>	<i>CR</i>	<i>CN</i>	<i>HHV</i>	<i>AC</i>	<i>SC</i>	<i>IV</i>	<i>SV</i>
Dầu bông	33.7	0.25	33.7	39.4	0.02	0.01	113.20	207.7
Dầu nho	37.3	0.31	37.5	39.7	0.006	0.01	108.05	197.0
Dầu vừng	36.0	0.25	40.4	39.4	0.002	0.01	91.76	210.3
Dầu nành	28.0	0.24	27.6	39.3	0.01	0.01	156.74	188.7
Dầu thầu dầu	33.1	0.24	38.1	39.6	0.006	0.01	69.82	220.7
Dầu lạc	24.0	0.21	52.9	39.8	0.01	0.02	98.62	197.6
Dầu cọ	34.2	0.22	34.5	39.8	0.01	0.01	102.35	197.5

Trong đó:

KV: Độ nhớt động học, mm^2/s tại 311K.

CR: Cặn cacbon,% khối lượng.

CN: Trị số xetan.

HHV: Nhiệt trị, MJ/kg.

AC: Hàm lượng tro,% khối lượng.

SC: Hàm lượng lưu huỳnh,%.

IV: Chỉ số iot, g iot/g dầu.

SV: Chỉ số xà phòng, mgKOH/g dầu.

1.1.3.5. 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 để sản xuất macgaric. Từ dầu đậu nành có thể tách ra được lexitin dung 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

1.2 Tổng quan về biodiesel [6,7,8]

1.2.1 Nhiên liệu sinh học

Nhiên liệu sinh học (biofuel) 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 là chất thải nông nghiệp, lâm nghiệp (rom 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 hạn. 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 (biogasoil), 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 trên thì chỉ có biogasoil và biodiesel được quan tâm nghiên cứu, sản xuất và ứng dụng trong quy mô công nghiệp

Bảng 1.5: So sánh nhiên liệu sinh học với nhiên liệu dầu mỏ

Nhiên liệu dầu mỏ	Nhiên liệu sinh học
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

1.2.2. Giới thiệu về biodiesel [1,9]

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 ankyleste 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 sử dụng nhiên liệu 100% biodiesel trên động cơ diesel sẽ nảy sinh một số vấn đề liên quan đến kết cấu và tuổi thọ động cơ. Hiện nay, người ta thường sử dụng hỗn hợp 5% và 20%, biodiesel (ký hiệu B5, B20), để chạy động cơ. Nếu pha biodiesel càng nhiều thì càng giảm lượng khí thải độc hại, nhưng không có lợi về kinh tế, bởi hiện tại giá thành của biodiesel vẫn còn cao hơn diesel truyền thống, và cần phải điều chỉnh kết cấu động cơ diesel cũ.

Biodiesel có thể được sản xuất từ nhiều nguồn nguyên liệu khác nhau như các loại dầu thực vật (dầu dừa, dầu cọ, dầu hạt hướng dương, dầu hạt cải, dầu lạc, dầu hạt cao su,...), các loại mỡ động vật (mỡ bò, mỡ lợn, mỡ cá), và thậm chí là dầu phế thải. Như vậy nguyên liệu để sản xuất biodiesel khá phong phú, và chúng có nguồn gốc sinh học, có thể tái tạo được. Mặt khác, dầu thực vật có độ nhớt rất cao lớn gấp 10 lần đến 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 để giải quyết vấn đề độ nhớt cao của nhiên liệu. Đây cũng là một trong những điểm thuận lợi của nguồn nhiên liệu biodiesel.

** Pha loãng dầu thực vật:*

Người ta có thể làm giảm độ nhớt của dầu thực vật bằng cách pha loãng nó với etanol tinh khiết hoặc dầu diesel khoáng. Thường thì người ta pha loãng với 50 – 80% diesel dầu mỡ. Chẳng hạn như hỗn hợp 25% dầu hướng dương và 75% dầu diesel có độ nhớt 4,48 cSt tại 313°K trong khi theo tiêu chuẩn ASTM về độ nhớt của diesel tại 313°K là 4,0 cSt. Hỗn hợp này không phù hợp cho tính sử dụng lâu dài của động cơ đốt trong

** Chuyển hóa este tạo biodiesel:*

Quá trình chuyển hóa este là phản ứng trao đổi este giữa dầu thực vật và ancol. Quá trình này tạo ra các alkyl este axit béo (biodiesel) có trọng lượng phân tử bằng một phần ba trọng lượng phân tử dầu thực vật, và độ nhớt thấp hơn nhiều

so với các phân tử dầu thực vật ban đầu (xấp xỉ diesel khoáng). Ngoài ra, người ta kiểm tra các đặc trưng hóa lý khác của biodiesel thì thấy chúng đều rất gần với nhiên liệu diesel khoáng. Vì vậy, biodiesel thu được có tính chất phù hợp như một nhiên liệu sử dụng cho động cơ diesel.

** Cracking xúc tác dầu thực vật:*

Quá trình cracking sẽ bẻ gãy các liên kết hóa học trong phân tử dầu để tạo các phân tử có mạch ngắn hơn, phân tử lượng nhỏ hơn. Phương pháp này có thể tạo ra các ankan, xycloankan, alkylbenzen,... Tuy nhiên, việc đầu tư cho một dây chuyền cracking xúc tác rất tốn kém nên ít sử dụng.

** Nhiệt phân dầu thực vật:*

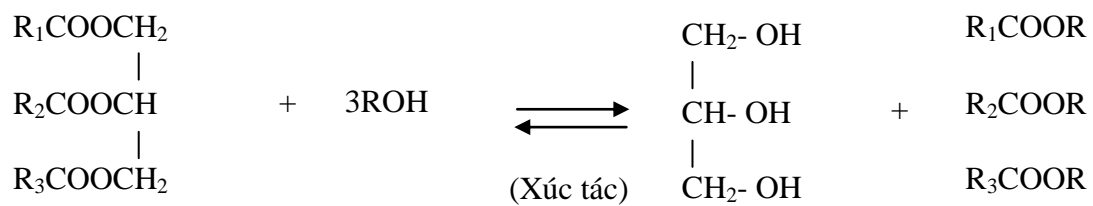
Nhiệt phân là phương pháp phân huỷ các phân tử dầu thực vật bằng nhiệt, không có mặt của oxy, tạo ra các ankan, ankadien, các axit cacboxylic, hợp chất thơm và lượng nhỏ các sản phẩm khí. Sản phẩm của quá trình này gồm có cả xăng sinh học (biogasoil) và biodiesel. Tuy nhiên, thường thu được nhiều nhiên liệu xăng hơn là diesel.

Sau khi phân tích và xem xét các phương pháp trên thì ta thấy phương pháp chuyển hoá este tạo biodiesel là sự lựa chọn tốt nhất. Vì các đặc tính hóa lý của các metyl este rất gần với nhiên liệu diesel khoáng, và quá trình này cũng tương đối đơn giản, chi phí không cao. Hơn nữa, việc sử dụng các alkyl este (biodiesel) làm nhiên liệu thì không cần phải thay đổi các chi tiết của động cơ diesel cũ

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

STT	Tính chất	Nhiên liệu			
		Diesel No2	Metyleste dầu đậu nành	Metyleste dầu hạt cải	Metyleste dầu phế thải
1	Trị số xetan	40-52	50,9	52,9	57
2	Nhiệt độ chớp cháy, °C	60-72	131	170	117
3	Tỷ khối (kg/l)	0,85	0,885	0,883	0,876
4	Độ nhớt ở 40°C, cSt	2,6	4,08	4,83	4,80
5	Nhiệt độ đông đặc	-25: -15	-0,5	-0,4	13,9
6	Thành phần cất phân đoạn, °C				
	T _s đầu	185	299	326	209
	T _s 10 %	210	328	340	324
	T _s 50 %	260	336	344	328
	T _s 90 %	315	340	348	342
	T _s cuối	345	346	366	339
7	Chỉ số iot	8,6	133,2	97,4	-

Biodiesel là các monoalkyl 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)



Biodiesel có tính chất vật lý rất giống với dầu diesel. Tuy nhiên, tính chất phát khí thải thì biodiesel tốt hơn dầu diesel. Tính chất vật lý của biodiesel so với nhiên liệu diesel được thể hiện ở bảng 1.6

Bảng 1.6: 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°C, cSt	3.7-5.8	1.9-4.1
Trị số xetan	46-70	40-55
Nhiệt lượng tỏa ra khi cháy, cal/g	37000	43800
Hàm lượng lưu huỳnh %	0.0-0.0024	0.5
Điểm vẫn đục, °C	-11-16	-
Chỉ số iot	60-135	8.6

Sản phẩm của biodiesel sạch hơn nhiều so với nhiên liệu diesel khoáng, riêng B20 (20% Biodiesel, 80% diesel khoáng) có thể được sử dụng trong các động cơ diesel mà không cần phải thay đổi kết cấu của động cơ, thực tế các động cơ diesel sẽ chạy tốt hơn B20

➤ Ưu điểm của biodiesel:

* *Trị số xetan cao*

Biodiesel là các alkyl este mạch thẳng nên có trị số xetan cao hơn hẳn diesel khoáng. Nhiên liệu diesel khoáng thường có trị số xetan từ 50 đến 52 và 53 đến 54 đối với động cơ cao tốc, trong khi với biodiesel thường là 56 đến 58. Như vậy biodiesel hoàn toàn có thể đáp ứng yêu cầu về trị số xetan mà không cần phụ gia, thậm chí nó còn được dùng như phụ gia tăng trị số xetan cho diesel khoáng

* *Hàm lượng lưu huỳnh:*

Hàm lượng lưu huỳnh rất thấp, khoảng 0,001% [35]. Đặc tính này của biodiesel rất tốt cho quá trình sử dụng làm nhiên liệu, vì nó làm giảm đáng kể khí thải SO_x 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 muối, đóng cặn trong động cơ giảm đáng kể.

** Khả năng bôi trơn giảm mài mòn:*

Biodiesel có khả năng bôi trơn bên trong 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 còn như là một phụ gia rất tốt đối với nhiên liệu diesel thông thường.

** 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 ít các hợp chất thơm, chứa rất ít lưu huỳnh, quá trình cháy của biodiesel triệt để hơn lên giảm được nhiều 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:*

Biodiesel có nguồn gốc từ dầu mỡ động thực vật nên có thể nuôi trồng và tái tạo được. Nó 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**

** Giá thành cao:*

Biodiesel thu được từ dầu thực vật đắt hơn so với nhiên liệu diesel thông thường. Tuy nhiên, trong quá trình sản xuất biodiesel có thể tạo ra sản phẩm phụ là glycerin, là một chất có tiềm năng thương mại lớn vì có nhiều ứng dụng trong công nghiệp sản xuất mỹ phẩm, dược phẩm, kem đánh răng, mực viết,... nên có thể bù lại phần nào giá cả cao của biodiesel.

* *Tính ổn định của biodiesel:*

Biodiesel bị phân hủy rất nhanh do vậy biodiesel kém ổn định.

* *Tính chất thời vụ của nguồn nguyên liệu dầu thực vật:* Vì vậy, muốn sử dụng biodiesel như là 1 dạng nhiên liệu thường xuyên thì cần phải quy hoạch tốt vùng nguyên liệu

* *Quá trình sản xuất biodiesel không đảm bảo:*

Rửa biodiesel không sạch thì khi sử dụng vẫn gây ra các vấn đề ô nhiễm: Do vẫn còn xà phòng, kiềm dư, metanol, glyxerin 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 1.7

Bảng 1.7: chỉ tiêu đánh giá chất lượng biodiesel theo ASTM _D6751

<i>STT</i>	<i>Chỉ tiêu đánh giá</i>	<i>Giá trị</i>
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	max 0,05
5	Glyxerin tự do, % khối lượng	max 0,02
6	Hàm lượng lưu huỳnh, % khối lượng	max 0,05
7	Hàm lượng photpho, % khối lượng	max 0,001
8	Chỉ số axit, mg KOH/g nhiên liệu	max 0,8
9	Độ ăn mòn tấm đồng (3h, 50°C)	< N ^o 3
10	Trị số xetan	> 47
11	Cặn cacbon, % khối lượng	< 0,05
12	Tổng lượng glyxerin, % khối lượng	max 0,24
13	Hàm lượng lưu huỳnh sulfat, % khối lượng	0.02

1.2.3. Các quá trình chuyển hóa 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 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 glycerin và tạo ra các alkyl este. Rượu được sử dụng trong các quá trình này thường là rượu đơn chức chứa khoảng từ 1 đến 8 nguyên tử các bon: 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, metyleste có năng lượng lớn hơn etyleste, khả năng tạo cốc ở vòi phun thấp hơn. Có 3 phương pháp cơ bản để sản xuất biodiesel từ dầu thực vật và mỡ động vật là:

- + Phương pháp siêu tới hạn
- + Phương pháp chuyển hóa dầu thành axit và sau đó este chuyển hóa thành biodiesel
- + Phương pháp trao đổi este có sử dụng xúc tác

1.2.4. Quá trình chuyển hóa este sử dụng xúc tác bazơ [9]

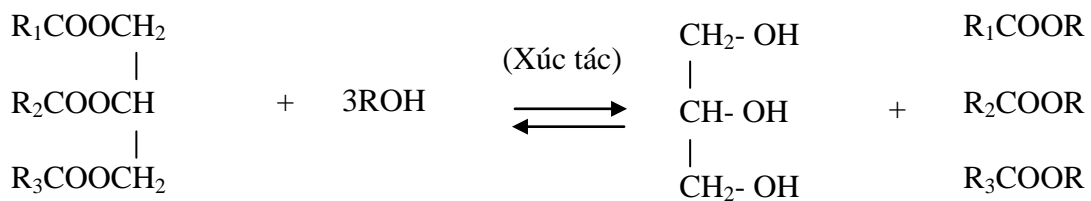
Hiện nay trên thế giới biodiesel được sản xuất theo phương pháp sử dụng xúc tác trực tiếp bazơ. Do sử dụng xúc tác này hiệu suất chuyển hóa cao. Dầu thực vật sẽ được lọc và xử lý để loại bỏ nước và tạp chất. Nếu nguyên liệu của ta còn hàm lượng axit béo lớn thì ta có thể xử lý theo cách sau:

* 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 hóa các axit béo thành biodiesel bằng cách sử dụng các công nghệ tiền 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 Na_2CO_3 , NaOH hoặc KOH. Các phân tử dầu glyxerit bị bẻ gãy và chuyển hóa thành este và glycerin. Theo tính toán 1 tấn dầu thực vật và 100 kg metanol sẽ cho chúng ta khoảng 1 tấn biodisel và 100 kg gryxerin. Sản phẩm thu được sẽ tách thành 2 pha este và glycerin. 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 dầu 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 vệt glycerin) sau đó sấy chân không và lọc.

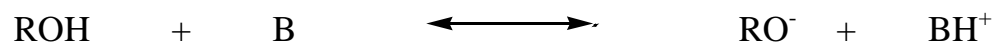
Phương trình tổng quát của quá trình chuyển hóa este sản xuất biodiesel



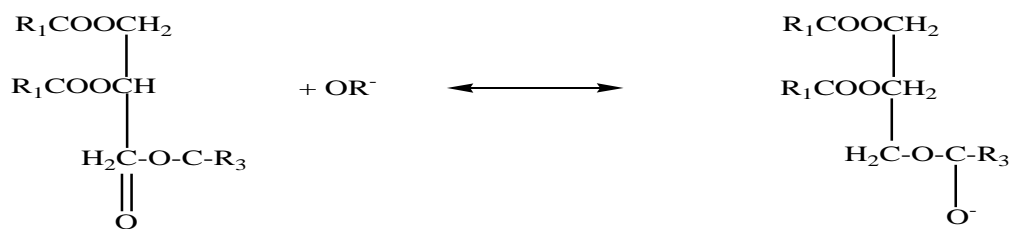
Đây là phản ứng thuận nghịch, vì vậy muốn đạt độ chuyển hóa cao thì phải dùng dư rượu. Thường tỷ lệ mol rượu/dầu từ 5/1 đến 9/1

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

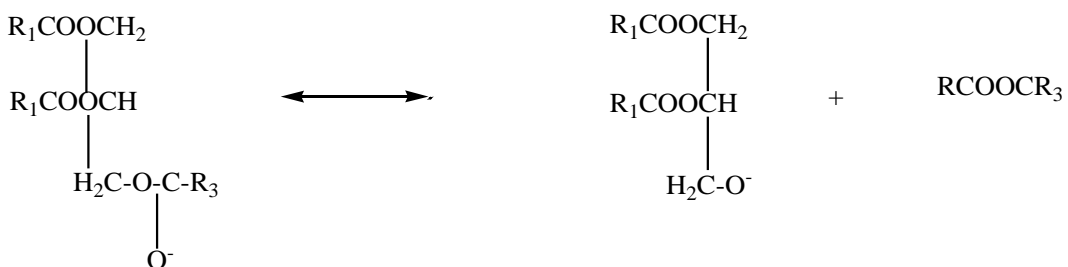
Đầu tiên là phản ứng của phân tử rượu với xúc tác bazo thành alkoxide



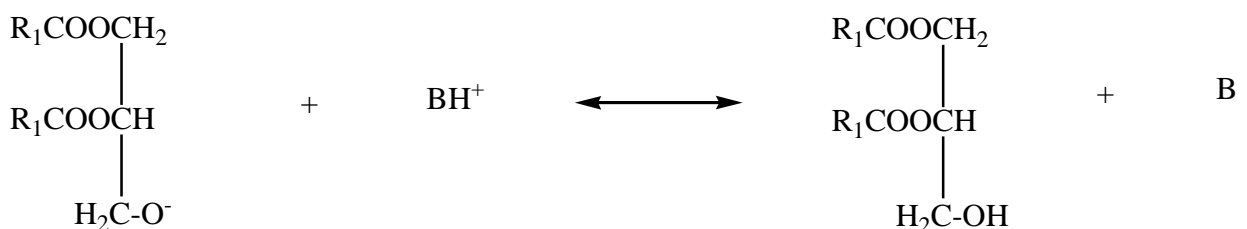
Sau đó gốc RO⁻ sẽ tấn công vào nhóm cacbonul của phân tử glycerit tạo thành hợp chất trung gian:



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



Cuối cùng là sự hoàn nguyên lại xúc tác theo phương trình sau:



Xúc tác B lại tiếp tục phản ứng với các diglyxerit và monoglyxerit giống như cơ chế trên, cuối cùng tạo ra các alkyleste và glyxerit

*** 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 hơi ẩm và các axit béo tự do

Wright và các cộng sự đã thấy rằng nguyên liệu cho quá trình este hóa glyxerit với xúc tác kiềm cần phải thỏa 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 vị trị số axit lớn hơn một thì cần phải sử dụng lượng xúc tác lớn hơn để trung hòa axit béo tự do. Nước cũng gây xà phòng hóa làm tiêu tốn xúc tác và giảm hiệu quả của xúc tác. Xà phòng hóa 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 hóa của quá trình trao đổi este. Do vậy, công nghệ sản xuất biodiesel phụ thuộc rất nhiều vào nguồn nguyên liệu. Với nguyên liệu có hàm lượng nước và axit béo tự do cao thì nhất thiết phải qua công đoạn tiền xử lý nguyên liệu trước khi đưa vào phản ứng.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ

Phản ứng este hóa 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 nhanh đối với loại dầu thông dụng thì nhiệt độ thích hợp nằm trong khoảng 55-70%. Vì nhiệt độ cao tốc độ phản ứng xà phòng hóa sẽ tăng lên và nhiệt độ sôi của metanol là 64,7°C nên nhiệt độ cao làm bay hơi metanol làm độ chuyển hóa của phản ứng sẽ giảm xuống

- Ảnh hưởng áp suất

Không ảnh hưởng nhiều tới tốc độ 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 8h hiệu suất chuyển hóa đạt 12%.
Nhưng nếu tốc độ khuấy 600 vòng/phút thì trong 4h độ chuyển hóa đạt 93,2%

- 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 hóa học đối với phản ứng trao đổi este đòi hỏi 3 mol ancol và 1 mol glyxerit 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 hóa thì ta phải dùng lượng metanol dư. Đối với quá trình chuyển hóa sử dụng xúc tác kiềm thì tỷ lệ mol metanol/dầu là 4 đến 7.25

- Ảnh hưởng của thời gian phản ứng:

Thời gian phản ứng có ảnh hưởng rất nhiều tới độ chuyển hóa của phản ứng. Thời gian phản ứng càng dài thì tốc độ chuyển hóa càng tăng. Thời gian phản ứng thường từ 1-8h. Thấp hơn thì độ chuyển hóa chưa xảy ra hoàn toàn còn cao qua thì không hiệu quả trong sản xuất công nghiệp

PHẦN 2: THỰC NGHIỆM

2.1. Quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu đậu nành

2.1.1. Yêu cầu về nhiên liệu

2.1.1.1. Alcol

Quá trình sản xuất biodiesel yêu cầu sử dụng tác nhân hóa tinh khiết (độ tinh khiết trên 96%). 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 giá cả của nó. Trong các loại ancol (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 dễ tiền

Đối với cả 2 loại ancol này thì khi sử dụng ta cần chú ý về vấn đề an toàn cháy nổ vì nhiệt độ bắt cháy của etanol là 8°C trong khi đó thì metanol là 10°C

Về đề án này em xin nghiên cứu về quá trình tổng hợp biodiesel từ nguyên liệu metanol.

2.1.1.2. Dầu thực vật (dầu đậu nành)

Dầu thực vật thực hiện 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 hóa tạo ra biodiesel thấp hơn 30%). Đối với dầu đã được tinh chế thì có thể sử dụng trực tiếp 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 hòa bằng kiềm. Quá trình tinh chế có thể được tóm tắt như sau:

Rửa axit tự do bằng dung dịch Na_2CO_3 10% sau đó rửa sạch xô đa bằng nước nóng 80-90°C (dùng chỉ thị phenolphalein để khử) khi lượng xô đa và một phần xà phòng bị rửa hết, nước rửa sẽ bị nhũ hóa do lượng xà phòng vì vậy phải rửa tiếp xà phòng bằng dung dịch muối sunphát 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 sunphát (thử bằng dung dịch cloua bari) sau đó đuổi nước đến 130°C

Đối với các dầu thực vật hay dầu 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 mỡ 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

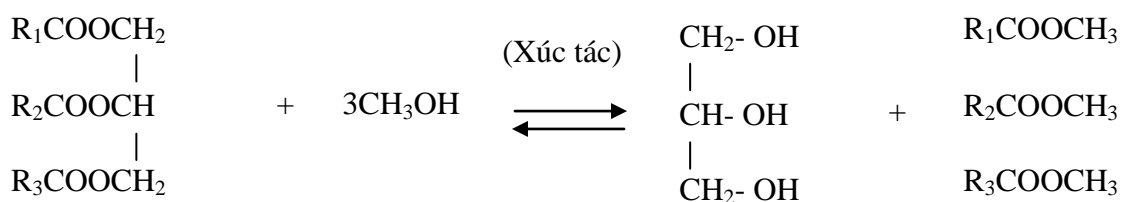
2.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp biodiesel

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

- Nhiệt độ phản ứng thấp, áp suất phản ứng ở điều kiện khí quyển
- Hiệu suất chuyển hóa cao mà không có sản phẩm trung gian
- Có các sản phẩm phụ ít nhất và thời gian phản ứng ngắn nhất
- Hiện nay, trên thế giới đang nghiên cứu quá trình sản xuất biodiesel với xúc tác enzym. Đây là một xúc tác cho hiệu suất chuyển hóa rất cao mà điều kiện phản ứng lại rất mềm tuy nhiên xúc tác enzym lại rất đắt

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

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



Cơ chế của 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 hủy các glyxerit bởi rượu tăng lên với sự tăng nhiệt độ. Tuy nhiên, phản ứng thường tiến hành ở nhiệt độ 40 - 80⁰C do nhiệt độ sôi của metanol là 64,7⁰C do vậy nhiệt độ phản ứng thường tiến hành ở nhiệt độ 60⁰C

* Nồng độ xúc tác: Xúc tác Na₂CO₃ nó cho độ chuyển hóa cao (nếu điều kiện thích hợp nó cho độ chuyển hóa đến 99%) 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 cho quá trình chuyển hóa là 2%-5% 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 hóa

* 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 đến tốc độ chuyển hoá thường thời gian phản ứng từ 3h - 8h 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

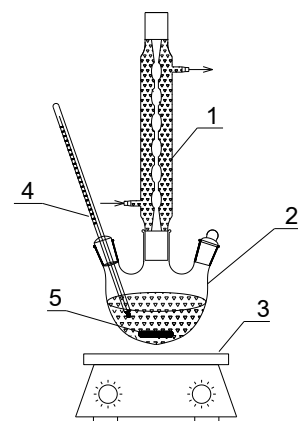
2.1.3. Cách tiến hành tổng hợp biodiesel

2.1.3.1. Các thiết bị chính trong quá trình tổng hợp biodiesel

- Thiết bị phản ứng là một bình ba cổ, dung tích 500ml. Một ổ cảm nhiệt kế đo nhiệt độ theo yêu cầu, một ổ lắp sinh hàn để ngưng tụ alcol bay hơi để quay lại thiết bị phản ứng, một ổ để nạp hỗn hợp alcol và xúc tác vào thiết bị phản ứng
- Một nhiệt kế 100⁰C
- 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: Ống sinh hàn
- 2: Bình phản ứng
- 3: Thiết bị khuấy từ gia nhiệt
- 4: Nhiệt kế
- 5: Con khuấy từ
- 6: Bình tam giác 250ml
- 7: Cốc 500ml, phễu chiết 250ml
- 8: Các loại thuốc thử



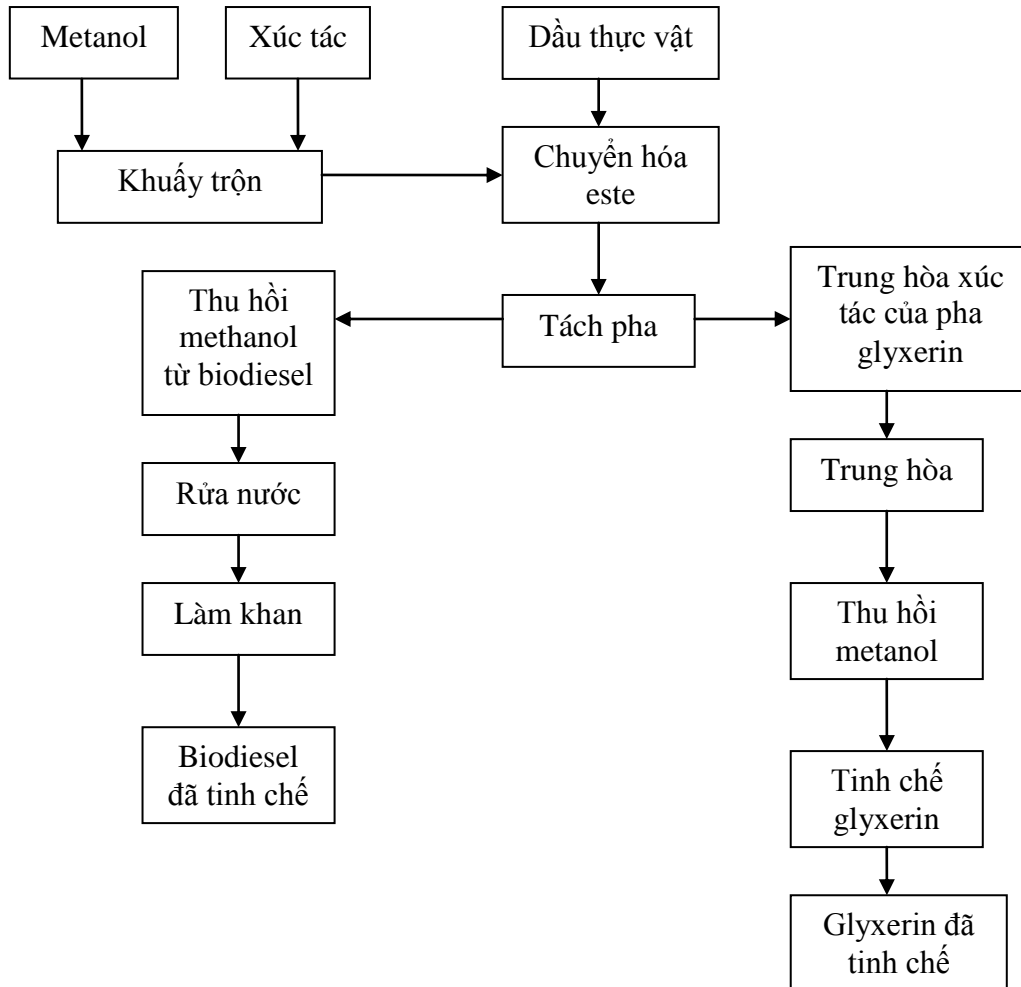
Hình 2.1: Thiết bị phản ứng

2.1.3.2. Các bước làm

+ Trộn rượu với xúc tác: Xúc tác là Na_2CO_3 khan được cân một lượng chính xác theo tính toán sau đó cho vào bình tam giác 250ml đồng thời cho chính xác lượng ancol đã được tính toán trước rồi cho ngay vào xúc tác tiến hành khuấy để hòa tan xúc tác vào trong ancol.

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 ở 40°C bật máy khuấy từ và cho hỗn hợp rượu và xúc tác sau đó gia nhiệt hỗn hợp tới nhiệt độ phản ứng mà mình đã định (chú ý mở sinh hàn nước để tránh bay hơi rượu) và giữ cố định ở nhiệt độ này trong suốt thời gian phản ứng. Phải chú ý rất cẩn thận trong quá trình nắp đặt 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 sản xuất biodiesel có thể được thực hiện theo sơ đồ sau:



Hình 2.2: Sơ đồ công nghệ sản xuất Biodiesel

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, gam.

- C_{bio} : Hàm lượng biodiesel có trong sản phẩm.
- M_{bio} , $M_{\text{dầu}}$: Khối lượng phân tử trung bình của biodiesel và của dầu.
- Hệ số 3 xuất hiện trong phương trình vì mỗi phân tử glyxerit 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:

$$C = m_{\text{gly}} / \{ 92. (m_{\text{dầu}} / M_{\text{dầu}}) \}$$

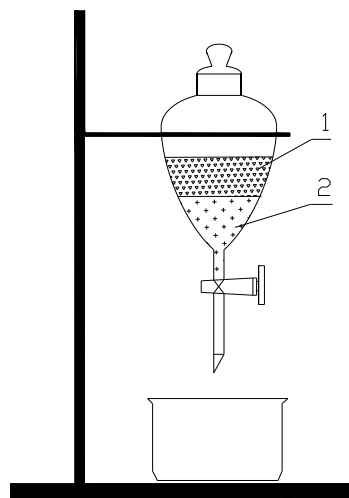
Trong đó:

- $m_{\text{dầu}}$: Khối lượng dầu đem đi phản ứng, gam.
- $M_{\text{dầu}}$: Khối lượng phân tử trung bình của dầu thực vật.
- m_{gly} : Khối lượng glyxerin thu được.
- 92: Là khối lượng phân tử của glyxerin

2.1.3.3. Quá trình tách và tinh chế sản phẩm

1: Biodiesel

2: Glyxerin



Hình 2.3: Sơ đồ chiết sản phẩm

Đối với metanol sau khi phản ứng xong, chuyển hỗn hợp phản ứng sang bình chiết dung tích 250ml để yên hỗn hợp phản ứng lắng trong bình chiết càng lâu càng tốt nhưng thực tế thì thời gian lắng khoảng 8 -12h hỗn hợp phản ứng được phân tách thành 2 pha. Pha 1 gồm chủ yếu là các metyleste có lẫn một ít metanol dư, Na_2CO_3 dư, vệt glyxerin có tỷ trọng thấp hơn ($d = 0.895 - 0.9$) nên ở trên. Pha 2

chứa chủ yếu là glyxerin và các chất khác như metanol dư, xúc tác, xà phòng có tỷ trọng lớn hơn ($d = 1.261$ nên ở dưới. Chiết phần glyxerin ở dưới còn phần metyleste tiếp tục xử lý tiếp

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

*** Tinh chế biodiesel**

Sau khi tách, biodiesel còn lẫn tạp chất như metanol, glyxerin,... nên ta tiến hành rửa metyl este để tách hết các tạp chất này. Hầu hết các tạp chất này đều phân cực và tan hoàn toàn trong nước, do vậy có thể rửa sản phẩm bằng nước nóng. Cho metyleste vào cốc 500 ml và rửa bằng nước cất 70°C , lượng nước rửa bằng khoảng 80% thể tích metyl este. Tiến hành khuấy trộn nhẹ khoảng 15 phút, sau đó hỗn hợp cho vào bình chiết 500 ml để lắng cho đến khi phân tách thành hai pha rõ ràng. Chiết bỏ phần nước rửa ở phía dưới và tiến hành lại như trên, rửa 5 - 6 lần là được.

Sản phẩm sau khi rửa được sấy ở 105°C nhằm tách lượng nước bị lẫn vào khi rửa. Sau khi đuổi nước khoảng 15 - 20 phút cho sản phẩm sang bình chứa sản phẩm và cho CaCl_2 vào để tiến hành làm khan.

*** Thu hồi glyxerin**

Ta thấy rằng glyxerin 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 glyxerin là một chất có giá trị kinh tế cao vì glyxerin có rất nhiều ứng dụng trong ngành công nghiệp hoá chất và một số ngành công nghiệp khác, do vậy việc thu hồi glyxerin là rất cần thiết

Sau khi tách pha giàu glyxerin ở dưới ta cho vào bình tam giác 500ml đem đi chưng để tách metanol. Do metanol nằm chủ yếu ở pha này do vậy khi đem đi chưng ta cần nắp 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 glyxerin (quá trình axit hoá) bằng dung dịch HCl 10%. Lượng glyxerin sẽ được cho vào cốc 500ml sau đó cho HCl 10% vào trung hoà lượng Na_2CO_3 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% ta thấy rằng hiệu suất thu hồi glycerin là 96% nguyên nhân là glycerin đã bị mất mát trong pha giàu biodiesel.

2.2. Các phương pháp phân tích chất lượng sản phẩm

Phương pháp xác định chất lượng sản phẩm được thể hiện dưới bảng sau:

STT	Các phương pháp phân tích	Các chỉ tiêu đánh giá
1	Xác định chỉ số axit (TCVN 6127-1996)	Max 0.8
2	Xác định độ nhớt động học (TCVN 3171-1995, ASTM- D445)	1.9 – 6.0
3	Xác định nhiệt độ chớp cháy của cốc kín(TCVN 2693-1995, ASTM -D93)	Min 130
4	Xác định tỷ trọng (ASTM- D1298)	0.8 – 0.9
5	Xác định trị số xe tan (ASTM-D613)	Min 47

PHẦN 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp biodiesel

3.1.1. Nồng độ xúc tác

Chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác Na_2CO_3 đến hiệu suất biodiesel. Hàm lượng xúc tác thay đổi từ 1,5 – 5g khối lượng của dầu. Các điều kiện khác cụ thể như nhau

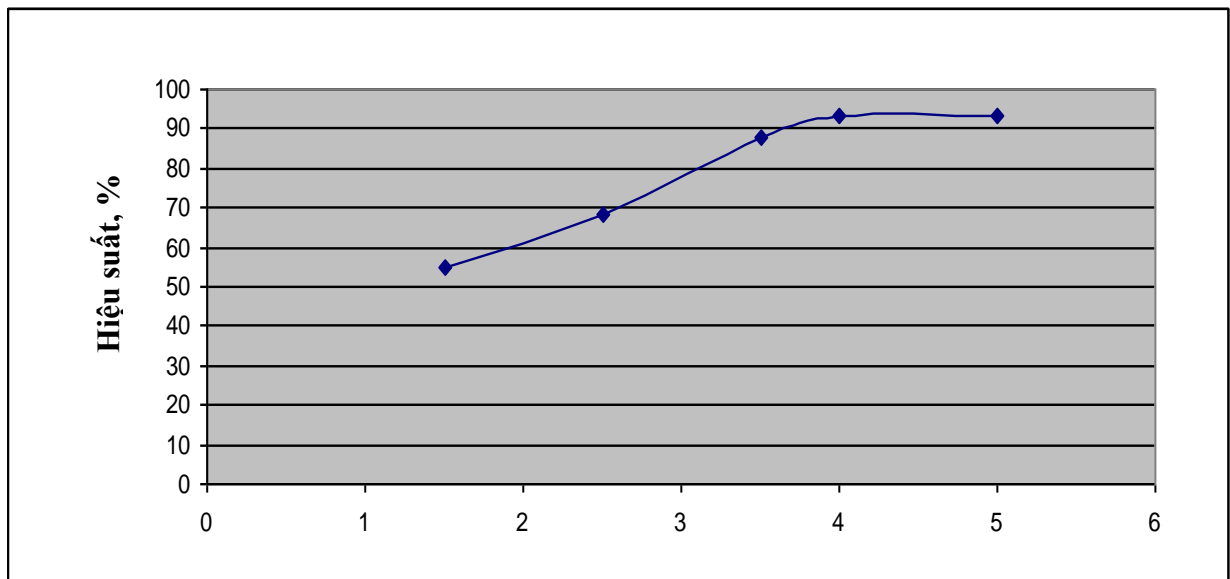
- Thể tích dầu đậu nành: 100ml
- Nhiệt độ phản ứng: 60°C
- Thể tích metanol: 300ml
- Thời gian phản ứng: 4h

Ta thu được kết quả như sau:

Bảng 3.1: Ảnh hưởng hàm lượng xúc tác tới hiệu suất biodiesel

Na_2CO_3 , g	1.5	2.5	3.5	4	5
Glyxerin, ml	20	25	31	34	34
Hiệu suất, %	54.8	68.5	87.7	93.2	93.2

Sự thay đổi của hàm lượng xúc tác ảnh hưởng đến hiệu suất biodiesel được chỉ ra ở hình 3.1



Hàm lượng xúc tác, %

Hình 3.1: Đồ thị thể hiện ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất biodiesel

Từ hình 3.1 ta thấy, khi tăng hàm lượng xúc tác từ 1,5 – 5g thì hiệu suất biodiesel của phản ứng tăng dần và đạt cực đại ở hàm lượng 4g. Tiếp tục tăng hàm lượng xúc tác thì thấy hiệu suất biodiesel không tăng lên. Điều đó chứng tỏ rằng hàm lượng xúc tác cần và đủ cho phản ứng trao đổi este là khoảng 4g. Khi hàm lượng xúc tác ít thì phản ứng xảy ra chậm dẫn đến hiệu suất biodiesel thấp. Còn khi hàm lượng xúc tác lớn hơn thì phản ứng xảy ra nhanh dẫn đến hiệu suất tăng. Tuy nhiên, hàm lượng xúc tác không nên cao quá vì sẽ ảnh hưởng đến quá trình rửa và tổn lượng xúc tác.

3.1.2. Ảnh hưởng thời gian phản ứng

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

Khảo sát thời gian phản ứng từ 2h – 6h với các điều kiện.

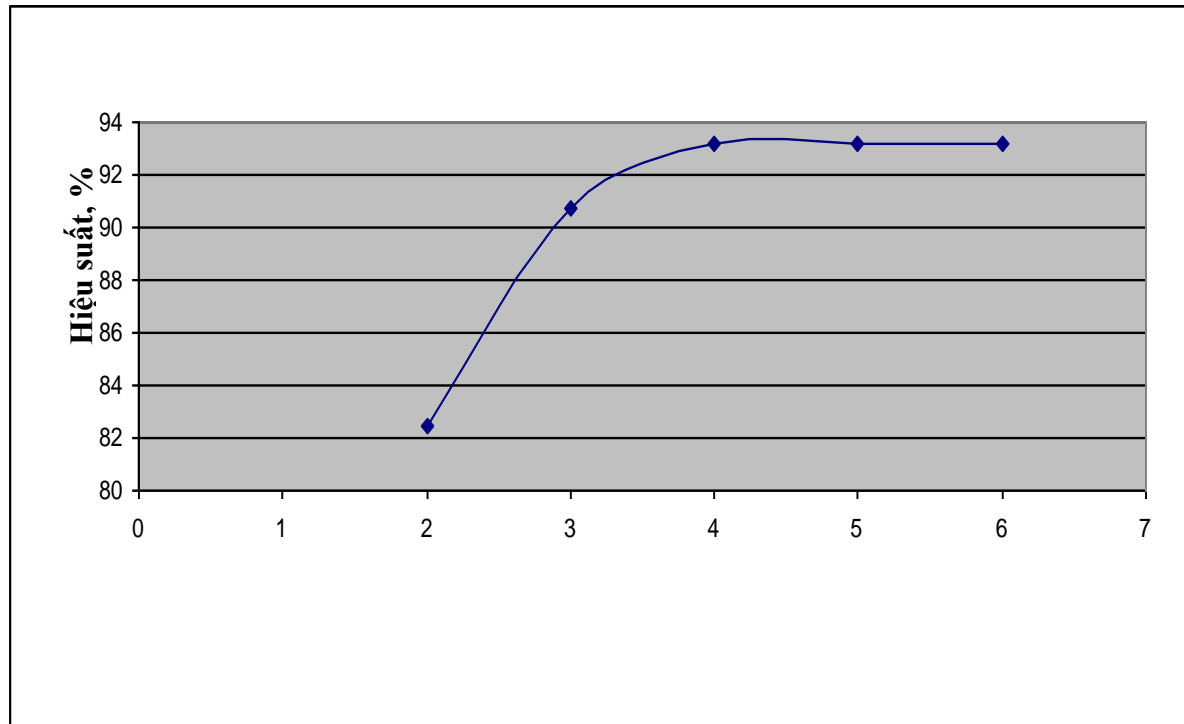
- Thể tích dầu đậu nành: 100ml
- Nhiệt độ phản ứng: 60°C
- Thể tích metanol: 300ml
- Hàm lượng xúc tác: 4g

Ta thu được kết quả như sau:

Bảng 3.2: Sự phụ thuộc hiệu suất biodiesel vào thời gian phản ứng

Thời gian (h)	2	3	4	5	6
Glyxerin, ml	30	31	34	34	34
Hiệu suất, %	82,5	90.7	93.2	93.2	93.2

Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất biodiesel được chỉ ra ở đồ thị 3.2



Thời gian phản ứng, giờ

Hình 3.2: Đồ thị thể hiện ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất biodiesel

Từ đồ thị 3.2 cho thấy, hiệu suất biodiesel đạt hơn 90% sau 4h. Khi thời gian phản ứng tăng thì hiệu suất của phản ứng hầu như không tăng. Vậy thời gian thích hợp cho quá trình tổng hợp biodiesel là 4h.

3.1.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Trong các phản ứng hóa học, nhiệt độ là một yếu tố rất quan trọng ảnh hưởng rất lớn đến quá trình phản ứng. Thường thì nhiệt độ tăng thì tốc độ phản ứng và hiệu suất tăng. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới hiệu suất biodiesel tại các giá trị nhiệt độ khác nhau: 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C. Các thông số khác được giữ cố định như sau:

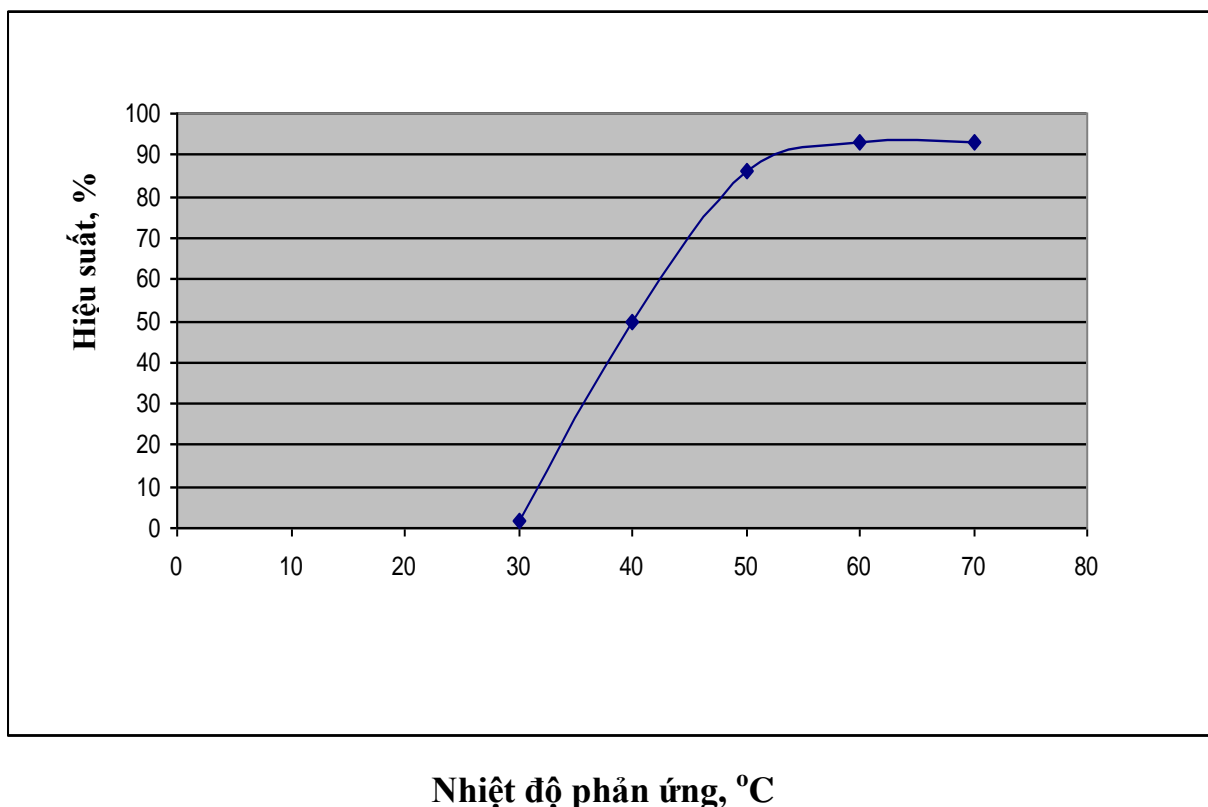
- Thể tích dầu đậu nành: 100ml
- Hàm lượng xúc tác : 4g
- Thể tích metanol: 300ml
- Thời gian phản ứng: 4h

Kết quả thu được ở bảng sau:

Bảng 3.3: Hiệu suất biodiesel với sự thay đổi nhiệt độ phản ứng

Nhiệt độ, °C	30	40	50	60	70
Glyxerin, ml	10	18	31	34	34
Hiệu suất, %	2	50	86.2	93.2	93.2

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất biodiesel được chỉ ra ở đồ thị 3.3



Hình 3.3: Đồ thị thể hiện ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất biodiesel

Từ các số liệu của hình 3.3 ta thấy, hiệu suất biodiesel đã đạt khoảng 93,2% ở nhiệt độ 60 -70°C. Nhưng vì nhiệt độ sôi của metanol là 64,7°C. Do vậy nhiệt độ thích hợp cho quá trình chuyển hóa metyleste là khoảng 60°C. Ở nhiệt độ 70°C, mặc dù hiệu suất cũng cao nhưng có thể gây mất mát metanol trong quá trình phản ứng.

3.2. Thử nghiệm nhiên liệu biodiesel (B20) trong động cơ

Để so sánh nhiên liệu biodiesel (B20) với nhiên liệu diesel truyền thống. Tôi đã tiến hành chạy thử nhiên liệu biodiesel (B20) trong động cơ diesel tại phòng thử nghiệm động cơ đốt trong – trường ĐHBK Hà Nội.

Nội dung thử nghiệm

1) Đánh giá ảnh hưởng của nhiên liệu biodiesel(B20) đến động cơ so với diesel khoáng.

2) Xác định thành phần khí thải của động cơ khi sử dụng biodiesel và so sánh với khí thải của nhiên liệu khoáng

Động cơ thử nghiệm:

- Động cơ diesel AVN 5402, động cơ 1 xy lanh.
- Số lượng xy lanh: 1 xy lanh
- Dung tích xy lanh: 510.7 cm³
- Đường kính xy lanh: 85mm
- Tỷ số nén: 17.1:1
- Hành trình: 90mm
- Nhiên liệu được phun phun trực tiếp
- Áp suất phun: 80Mpa
- Góc phun: Phun sớm 12° trước điểm chết trên
- Lượng nhiên liệu phun: 30mm³/ 1 chu trình

Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong các bảng sau:

Bảng 3.4: Ảnh hưởng của nhiên liệu đến công suất động cơ

Tốc độ động cơ, vòng/phút	Công suất động cơ, W	
	Nhiên liệu B20	Nhiên liệu diesel
1400	2950	3210
1500	3120	3350
1600	3300	3530
1700	3570	3900
1800	3710	4040
1900	3830	4250
2000	3980	4460
2100	4030	4490

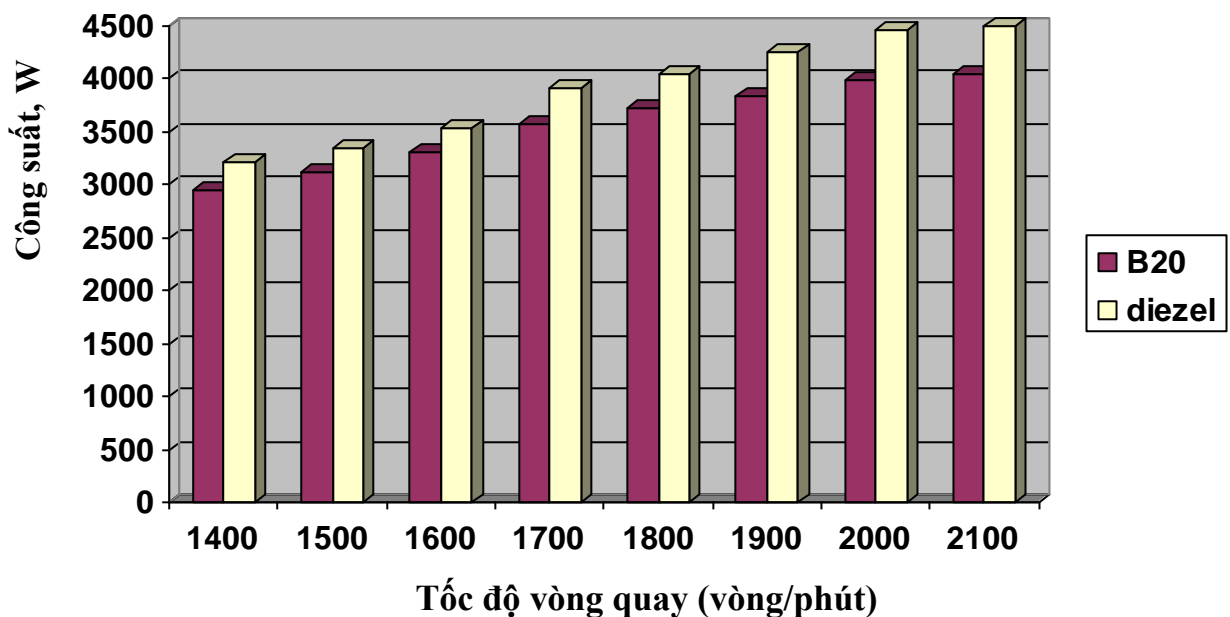
Bảng 3.5: Hàm lượng khí xả của biodiesel 20% (B20) và diesel khoáng

Tốc độ (vòng/p hút)	Hàm lượng CO (ppm)		Hàm lượng CO ₂ (ppm)		Hàm lượng RHC(ppm)		Hàm lượng NO _x (ppm)	
	Biodiesel	diesel	biodiesel	Diesel	biodiesel	diesel	biodiesel	diesel
1400	1128	1180.37	89031.13	93690	660.46	964	1200	1274
1500	1182	1213.51	85541.71	89997	821.34	1012	1040	1249
1600	1220	1257.29	80345.79	86265	952.42	1020	946	1148
1700	1182	1239.22	79314.07	86130	889.12	1005	880	1085
1800	1200	1295.41	78650.01	84566	870.66	994	787	973
1900	1190	1273.35	80065.38	85250	821.55	920	739	887
2000	1152	1203.53	81180.89	85840	708.69	829	717	880
2100	1120	1162.10	78201.34	83120	616.98	770	646	823

3.3.1. Ảnh hưởng của nhiên liệu biodiesel tới công suất của động cơ

Giá trị công suất của động cơ được lấy trên cơ sở giữ tay ga ở 100% và đo công suất động cơ phát ra tại các số vòng quay từ 1400 -2100 vòng/phút.

Kết quả thử nghiệm ảnh hưởng của nhiên liệu biodiesel đến công suất của động cơ được thể hiện ở đồ thị:

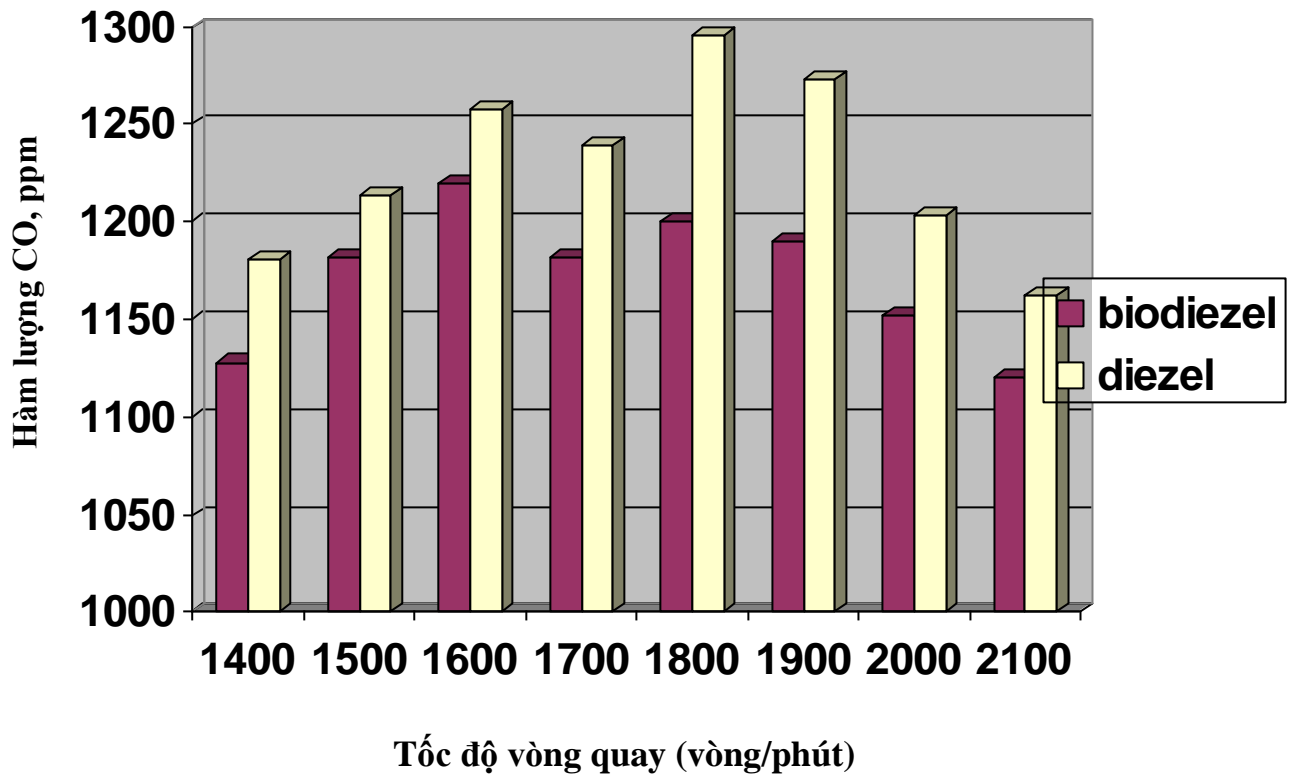


Từ đồ thị ta thấy rằng công suất của động cơ có giảm hơn khi dùng biodiesel (B20). Điều này có thể giải thích do nhiệt cháy của biodiesel còn thấp (40000J/g) trong khi đó nhiệt cháy của diesel chuẩn là 45000 (J/g) do vậy công suất thấp hơn. Tuy nhiên, công suất giảm không đáng kể so với diesel khoáng vẫn đảm bảo công suất động cơ và đồ thị công suất cũng hoàn toàn phù hợp với lý thuyết động cơ.

3.3.2. Xác định thành phần khối thải và so sánh với diesel khoáng

- Hàm lượng CO ở các tốc độ khác nhau của động cơ

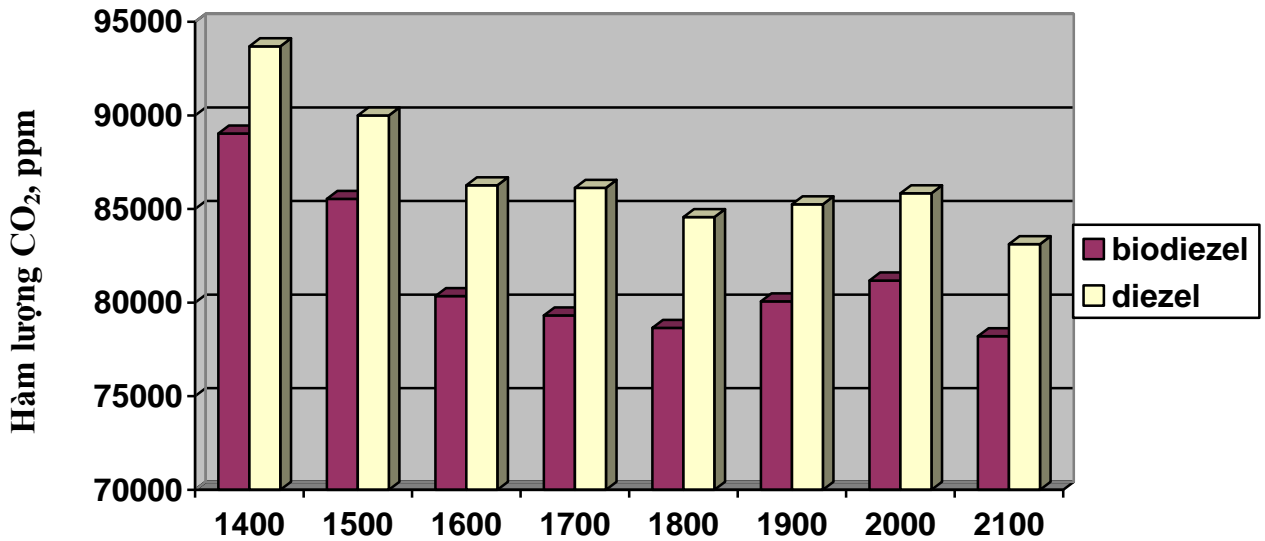
Kết quả xác định thành phần CO trong khói thải động cơ chạy trên nhiên liệu biodiesel và diesel ở các tốc độ khác nhau được thể hiện ở đồ thị.



Từ đồ thị ta thấy hàm lượng CO trong khói thải của động cơ diesel khi chạy bằng nhiên liệu biodiesel sẽ thấp hơn so với khi sử dụng nhiên liệu diesel khoáng. Điều này có thể giải thích là do trong biodiesel có hàm lượng oxi cao hơn trong diesel khoáng nên quá trình cháy sẽ xảy ra triệt để hơn nên hàm lượng CO giảm.

- Hàm lượng CO₂ trong khói thải ở các tốc độ khác nhau của động cơ.

Kết quả xác định hàm lượng CO₂ trong khói thải của động cơ khi chạy nhiên liệu biodiesel và diesel được thể hiện qua đồ thị sau:

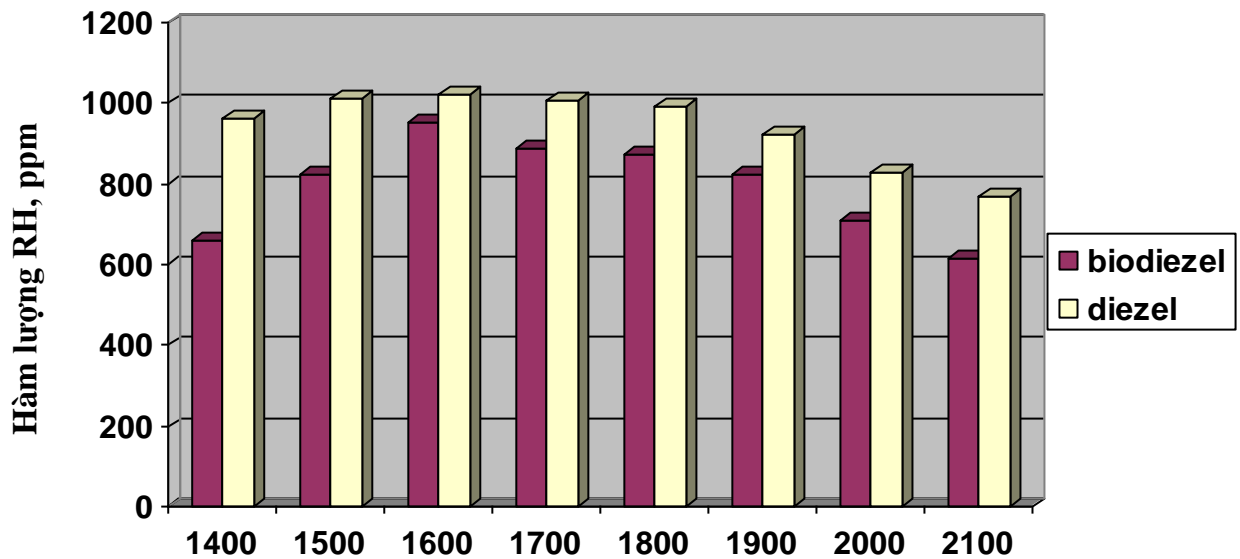


Tốc độ vòng quay (vòng/phút)

Từ đồ thị ta thấy rằng khi động cơ chạy bằng nhiên liệu biodiesel thì hàm lượng CO₂ giảm so với khi sử dụng nhiên liệu diesel ở các tốc độ khác nhau của động cơ. Điều này có thể được giải thích như sau: Khi đốt hydrocacbon ở nhiệt độ cao với điều kiện đủ oxi thì sản phẩm sẽ là CO₂ và H₂O trong nhiên liệu diesel hàm lượng các bon thơm cao hơn (Tỷ lệ H/C thấp hơn) so với nhiên liệu biodiesel (Tỷ lệ H/C cao hơn) nên sản phẩm cháy trong biodiesel sẽ cho lượng CO₂ thấp hơn so với diesel

- *Hàm lượng hydrocacbon trong khói thải ở các tốc độ khác nhau của động cơ.*

Kết quả xác định hàm lượng hydrocacbon trong khói thải của động cơ chạy bằng nhiên liệu biodiesel và diesel ở các tốc độ khác nhau được thể hiện qua đồ thị sau:



Tốc độ vòng quay (vòng/ phút)

Từ đồ thị ta thấy rằng khi động cơ chạy bằng nhiên liệu biodiesel thì hàm lượng CO₂ giảm so với khi sử dụng nhiên liệu diesel ở các tốc độ khác nhau của động cơ. Điều này có thể được giải thích như sau: Khi đốt hydrocacbon ở nhiệt độ cao với điều kiện đủ oxi thì sản phẩm sẽ là CO₂ và H₂O trong nhiên liệu diesel hàm lượng các bon thơm cao hơn (Tỷ lệ H/C thấp hơn) so với nhiên liệu biodiesel (Tỷ lệ H/C cao hơn) nên sản phẩm cháy trong biodiesel sẽ cho lượng CO₂ thấp hơn so với diesel khoáng

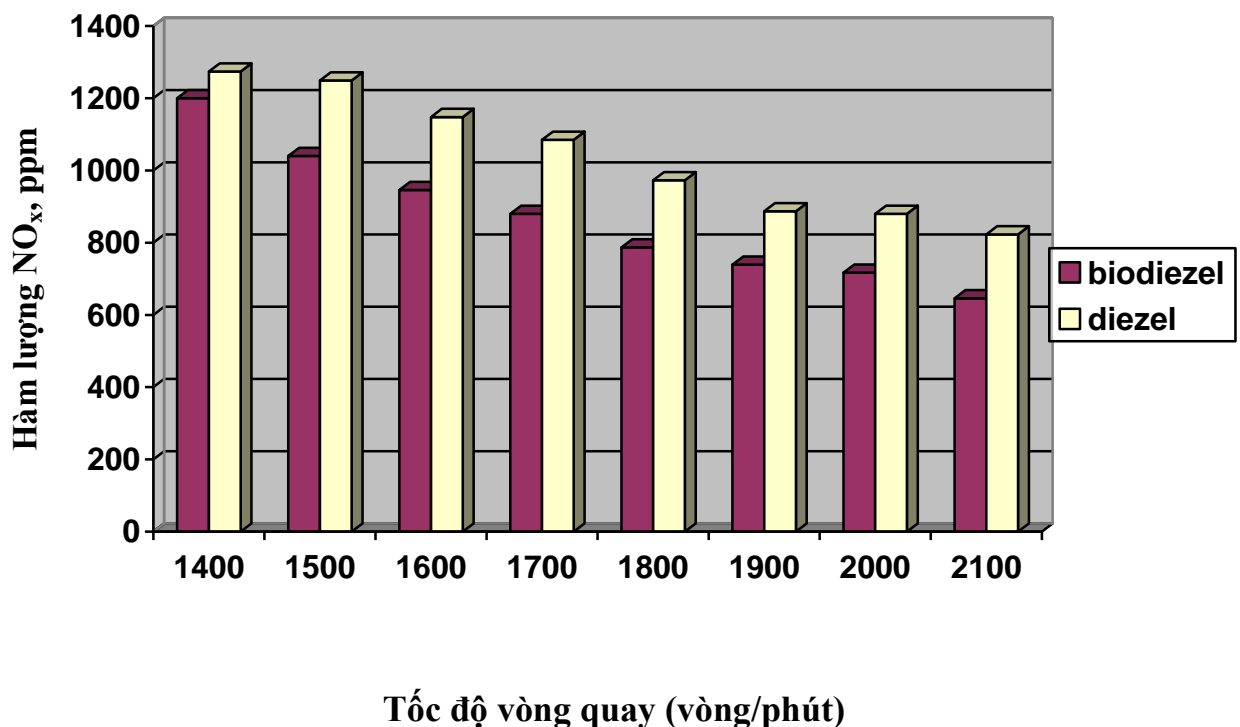
Từ đồ thị ta thấy rằng khi động cơ chạy bằng nhiên liệu biodiesel thì hàm lượng CO₂ giảm so với khi sử dụng nhiên liệu diesel ở các tốc độ khác nhau của động cơ. Điều này có thể được giải thích như sau: Khi đốt hydrocacbon ở nhiệt độ cao với điều kiện đủ oxi thì sản phẩm sẽ là CO₂ và H₂O trong nhiên liệu diesel hàm lượng các bon thơm cao hơn (Tỷ lệ H/C thấp hơn) so với nhiên liệu biodiesel (Tỷ lệ H/C cao hơn) nên sản phẩm cháy trong biodiesel sẽ cho lượng CO₂ thấp hơn so với diesel

- Từ đồ thị ta thấy rằng hàm lượng hydrocacbon trong khói xả của động cơ khi sử dụng nhiên liệu biodiesel giảm hơn khi sử dụng nhiên liệu diesel ở các tốc độ khác nhau. Điều này phù hợp với lý thuyết cháy do trong nguyên liệu

biodiesel có hàm lượng oxi cao hơn trong diesel nên quá trình cháy sẽ triệt để hơn dẫn tới lượng hydrocacbon chưa cháy hết trong nhiên liệu biodiesel sẽ ít hơn so với nhiên liệu diesel .

- Hàm lượng NO_x trong khói thải ở các tốc độ khác nhau của động cơ.

Kết quả xác định hàm lượng NO_x trong khói xả của động cơ chạy nhiên liệu biodiesel và diesel ở các tốc độ khác nhau được thể hiện trong đồ thị sau:



Qua đồ thị ta thấy rằng với tốc độ 1400 vòng/phút thì hàm lượng NO_x trong khí thải khi sử dụng nhiên liệu biodiesel sẽ cao hơn diesel. Điều này có thể giải thích như sau: Trong biodiesel có hàm lượng oxi lớn hơn so với diesel, lượng khí Nitơ chiếm trong không khí tương đối cao(78%). Mặt khác, tốc độ quay chậm dẫn đến tạo thuận lợi cho quá trình phản ứng oxi với nitơ do vậy lượng NO_x trong khói thải khi sử dụng nhiên liệu biodiesel sẽ lớn hơn khi dùng diesel.

Ngược lại ta thấy, khi tốc độ quay lớn (>1500 vòng/phút), thì hàm lượng NO_x trong khí thải khi sử dụng biodiesel sẽ thấp hơn diesel. Có thể giải thích rằng khi tốc độ quay cao thì lượng oxi dư trong biodiesel có lẽ đã nhanh chóng tham gia

phản ứng decacboxylat của metyl este tạo ra CO₂, nên lượng oxi để sử dụng cho phản ứng với nito không nhiều để tạo nhiều NO_x. Mặt khác, do nhiệt trị của biodiesel thấp hơn so với diesel nên nhiệt độ cháy không cao dẫn tới hàm lượng NO_x giảm.

Như vậy ta thấy rằng hàm lượng NO_x tạo ra nhiều hay ít phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố: Nồng độ oxi trong quá trình cháy, áp suất trong buồng cháy, tốc độ quay của động cơ.

KẾT LUẬN

1) Đã tổng hợp được biodiesel từ dầu đậu nành bằng phản ứng trao đổi este với xúc tác Na_2CO_3 . Điều kiện tối ưu cho phản ứng như sau:

- Thể tích dầu đậu nành: 100ml
- Nhiệt độ phản ứng: 60°C
- Hàm lượng xúc tác: 4g
- Thời gian phản ứng: 4h
- Thể tích metanol: 300ml

2) Xác định các đặc trưng hóa lý của sản phẩm, thấy rằng sản phẩm sản phẩm biodiesel đảm bảo các tiêu chuẩn về nhiên liệu cho động cơ diesel thỏa mãn các điều kiện ASTM –D675.

3) Tiến hành chạy thử trên động cơ để so sánh và đánh giá ảnh hưởng của nhiên liệu B20 đến các tính năng của động cơ và thành phần khí thải, kết quả thử nghiệm cho thấy: Công suất động cơ là gần như nhau, cải thiện đáng kể thành phần khí thải so với nhiên liệu diesel.

Các hình ảnh thí nghiệm



- 1: Phản ứng
- 2: Lắng
- 3: Chung cất

- 4: Rửa metyleste
- 5: Đuổi nước
- 7: Sản phẩm

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1) Vũ An Đào (2005) “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.
- 2) Kiều Đình Kiểm (1998), các sản phẩm và hóa dầu, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật.
- 3) Nguyễn Quang Lộc, Lê Văn Thạch, Nguyễn Nam Vinh (1997), Kỹ thuật ép dầu và chế biến dầu, mỡ thực phẩm, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật.
- 4) Tử Văn Mặc, phân tích hóa lý (2003), phương pháp phổ nghiệm nghiên cứu cấu trúc phân tử, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà Nội.
- 5) Đinh Thị Ngọc (2006), Hóa học dầu mỡ và khí, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật.
- 6) Phạm Thế Thương(1992), hóa học dầu béo, Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật.
- 7) Đặng Thị Thu, Lê Ngọc tú,.... (2003), Công nghệ enzym, Nhà xuất bản kỹ thuật khoa học Hà Nội.
- 8) Nguyễn Tất Tiến (2001), Nguyên lý động cơ đốt trong, Nhà xuất bản giáo dục.
- 9) “Nghiên cứu xử lý dầu hạt cao su để tổng hợp biodiesel trên xúc tác NaOH” Tạp chí hóa học ứng dụng.