

MỞ ĐẦU

Như chúng ta đã biết, các nguồn nguyên liệu hoá thạch đang ngày càng bị cạn kiệt, an ninh năng lượng đang bị đe dọa. Bên cạnh đó, sản phẩm phụ của loại nguyên liệu này khi chuyển hóa thành năng lượng đã và đang gây ô nhiễm môi trường trên toàn trái đất làm suy giảm hệ sinh thái, gây hiệu ứng nhà kính làm trái đất nóng lên, thủng tầng ô zôn, các khí thải như H_2S , SO_x ... gây ra mưa axit. Vì vậy mà việc nghiên cứu các nguồn năng lượng thân thiện với môi trường thay thế các nguồn năng lượng truyền thống gây ô nhiễm đang rất được quan tâm trên toàn thế giới. Chúng ta đã tìm ra các dạng năng lượng mới như: năng lượng mặt trời, năng lượng gió, năng lượng nước, năng lượng thủy triều, nhiên liệu sinh học... Trong số các dạng năng lượng mới này thì nhiên liệu sinh học đang được quan tâm nhiều nhất vì nó thải ra rất ít khí thải gây ô nhiễm môi trường.

Những loại nhiên liệu sinh học hiện nay đang được tập trung nghiên cứu chủ yếu dùng cho động cơ đốt trong. Những khí thải của động cơ đốt trong dùng nhiên liệu có nguồn gốc hóa thạch đang ngày càng tích tụ trong bầu khí quyển, đã vượt xa mức độ cho phép, đang đe dọa đến sức khỏe cộng đồng. Hiện nay động cơ diesel có tỷ số nén cao do đó trên thế giới đang có xu hướng diesel hoá 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 tỷ 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 nguồn nguyên liệu có khả năng tái tạo được như 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...Nước ta cũng đang phải chịu sự ô nhiễm môi trường và nền kinh tế, đời sống người dân lao động chịu sự ảnh hưởng mạnh, trực tiếp từ giá dầu thô thế giới nên không thể nằm ngoài xu thế phát triển nguồn nhiên liệu. Ngoài ra, Việt Nam là một nước nông nghiệp nên có nguồn dầu thực vật phong phú việc sử dụng chúng trong sản xuất nhiên liệu sinh học sẽ có giá trị thực tiễn rất lớn.

Chính vì những lý do trên nên trong khoá luận này em xin được đề cập tới vấn đề: ***“Nghiên cứu quá trình tổng hợp Biodiesel thân thiện môi trường từ dầu thực vật (dầu dừa) trên xúc tác NaOH”***.

CHƯƠNG I – TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu chung về dầu thực vật

1.1.1. Một số loại dầu thực vật phổ biến ở nước ta

Dầu thực vật là một nguồn nguyên liệu được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp. Hàng năm trên thế giới có một lượng lớn dầu thực vật được sử dụng trong các ngành công nghiệp thực phẩm, sơn, nhựa, sản xuất dầu mỡ bôi trơn và phụ gia. Dầu thực vật cũng được dùng để sản xuất vitamins, hương liệu, mỹ phẩm, dược phẩm. Tại đây chúng ta nghiên cứu vấn đề sản xuất nhiên liệu dùng cho động cơ diesel (Biodiesel) từ dầu thực vật.

Dầu thực vật dùng để sản xuất Biodiesel là đặc trưng của mỗi quốc gia, phụ thuộc vào nguồn cung cấp sẵn có. Mỹ thường sử dụng đậu tương và mỡ động vật, châu Âu chuộng sử dụng nho và mỡ động vật, dầu cọ thường được dùng tại Malaysia. Nguồn dầu thực vật của Việt Nam rất phong phú, nhưng những loại cây trồng này không được trồng trọt với mục đích lấy dầu là chính, có thể kể đến là các loại cây bông, dừa, đậu tương, cọ, hướng dương, thầu dầu

Một số loại dầu thực vật của nước ta có thể dùng để sản xuất Biodiesel:

- Dầu đậu nành: dầu đậu nành tinh khiết có màu vàng sáng, thành phần axit béo chủ yếu là linoleic(50÷57%), oleic (23÷29%). Dầu đậu nành được dùng nhiều cho mục đích làm thực phẩm; ngoài ra, dầu đậu nành tinh luyện được dùng làm nguyên liệu sản xuất macgaric. Từ dầu đậu nành có thể tách ra được lexitin dùng trong dược liệu, trong sản xuất bánh kẹo.

- Dầu bông: bông là loại cây trồng một năm. Trong dầu bông có sắc tố carotenoit, gossipol và các dẫn xuất của nó làm cho dầu bông có màu đặc biệt như đen hay sẫm. Gossipol là một độc tố mạnh, hiện nay dùng phương pháp tinh chế bằng kiềm hoặc axit antranilic có thể tách được gossipol chuyển thành dầu thực phẩm. Do trong dầu bông chứa nhiều axit béo no panmitic nên ở

nhiệt độ phòng nó đã ở thể rắn. Bằng cách làm lạnh người ta có thể tách được panmitic dùng để sản xuất macgarin và xà phòng.

- Dầu cọ: từ cây cọ có thể sản xuất ra 2 loại dầu là dầu nhân cọ có màu trắng và dầu cùi cọ, màu vàng. Dầu cùi cọ là loại thực phẩm rất tốt, có thể ăn trực tiếp hoặc chế biến thành bơ, mỡ thực vật. Dầu cùi cọ chứa nhiều caroten nên được dùng để sản xuất chất tiền sinh tố A. Ngoài ra, dầu cùi cọ có thể dùng để sản xuất xà phòng và dùng trong cả ngành công nghiệp luyện kim. Dầu nhân cọ được dùng trong ngành sản xuất thực phẩm và xà phòng.

- Dầu dừa: dừa là loài cây nhiệt đới, được trồng nhiều ở Đông Nam Á, châu Phi, Mỹ La Tinh. Tại Việt Nam dừa được trồng nhiều ở Thanh Hóa, Nam Trung Bộ, đặc biệt là Bến Tre. Dừa là cây trồng lâu năm, ưa khí hậu nóng ẩm, có thể sống được tại những nơi nước mặn, lợ, chua... Trong dầu dừa có chứa các axit béo lauric (44÷52%), myristic (13÷19%), panmitic (7,5÷10,5%). Hàm lượng các chất béo không no rất ít. Dầu dừa được sử dụng nhiều cho mục đích thực phẩm và có thể sản xuất macgarin.

- Dầu hướng dương: hướng dương là loại cây hoa một năm. Đây là loại cây có hàm lượng dầu cao và đem lại sản lượng cao. Dầu hướng dương có mùi vị đặc trưng và có màu từ vàng sáng tới đỏ. Dầu hướng dương chứa nhiều protein, tỷ lệ axit béo không no, đặc biệt là axit béo không no ngắn thậm chí còn cao hơn cả trong dầu ô liu nên được xem là một trong những loại dầu và mỡ thực vật tốt nhất cho sức khỏe, đặc biệt là đối với những người có nguy cơ mắc bệnh tim mạch. Bộ phận chính cho dầu là các hạt hướng dương, những hạt này được ép lấy dầu. Chi phí sản xuất dầu hướng dương rẻ hơn dầu đậu nành và dầu ô liu. Dầu hướng dương thường được sử dụng làm dầu ăn hoặc làm nguyên liệu cho các hoạt động khác như trang điểm, chăm sóc sắc đẹp.

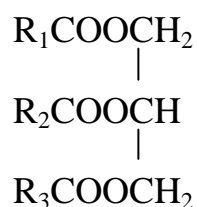
- Dầu thầu dầu: dầu thầu dầu được chiết xuất từ hạt, quả của cây thầu dầu. Cây thầu dầu được trồng nhiều ở vùng nhiệt đới. Dầu thầu dầu là loại dầu không khô, tỷ trọng lớn, tan trong ankan, không tan trong xăng và dầu hỏa. Dầu thầu

dầu có độ nhớt cao nên được sử dụng trong công nghiệp dầu mỡ bôi trơn, đây là loại dầu nhờn cao cấp dùng trong động cơ máy bay, xe lửa, và các máy có tốc độ cao, trong dầu phanh. Bên cạnh đó, dầu thầu dầu còn được dùng trong lĩnh vực y tế làm thuốc tẩy, nhuận tràng; trong công nghiệp hương liệu và mỹ phẩm; trong công nghiệp chất dẻo làm giấy; trong công nghiệp dệt nhuộm ...

Mỗi loại dầu thực vật tuy có các quá trình hóa học khác nhau nhưng hầu như tất cả đều có thể là nguyên liệu sản xuất Biodiesel pha trộn với nguyên liệu diesel giúp giảm đáng kể các chất độc hại trong khí thải như SO_2 , NO_x , các hydrocarbon thơm, CO ... đồng thời có thể tiết kiệm đáng kể các nguyên liệu khoáng hiện nay đang ngày càng cạn kiệt.

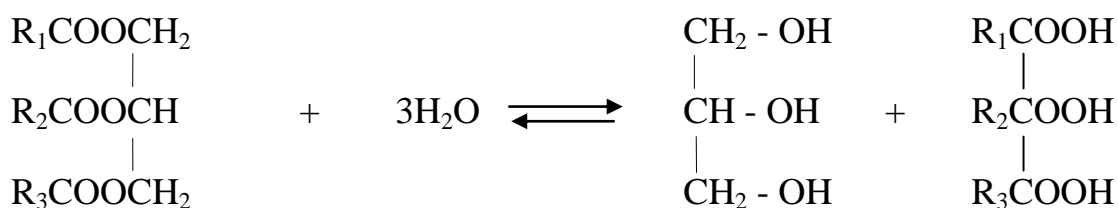
1.1.2. Thành phần, tính chất hóa học của dầu thực vật

Các loại dầu thực vật có tính chất hóa học khác nhau nhưng thành phần chủ yếu là glyxerit, nó là este tạo thành từ axit béo có phần tử cao và glyxerin (95÷97%). Dầu thực vật chứa chủ yếu là triglyxerit (95%), diglyxerit (2%) và monoglyxerit (1%). Công thức cấu tạo chung:



R_1 , R_2 , R_3 là các gốc hydrocacbua của axit béo, khi chúng có cấu tạo giống nhau thì gọi là glyxerit đồng nhất, nếu khác nhau thì gọi là glyxerit hỗn tạp. Các gốc R có từ 8÷22 nguyên tử cacbon, hầu hết các loại dầu thực vật có thành phần glyxerit hỗn tạp. Glyxerin tồn tại ở dạng kết hợp trong glyxerit, glyxerin là rượu ba chức. Trong dầu mỡ, lượng glyxerin thu được là khoảng 8÷12% so với lượng dầu ban đầu.

Axit béo chính là thành phần khác nhau giữa mỗi loài dầu thực vật. Chúng ở dạng kết hợp trong glyxerit và một lượng nhỏ ở trạng thái tự do. Các glyxerit thủy phân thành axit béo theo phương trình:



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 các axit cacboxylic mạch thẳng, có cấu tạo từ khoảng 6÷30 nguyên tử cacbon, các axit này có thể no hoặc không no.

Bảng 1.1. Thành phần axit béo của các loại dầu thực vật

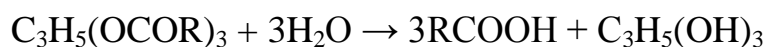
Loại dầu	%						
	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	Khác
Dầu bông	28.7	0	0.9	13.0	57.4	0	0
Dầu hướng dương	6.4	0.1	2.9	17.7	72.9	0	0
Dầu cọ	42.6	0.3	4.4	40.5	10.1	0.2	1.1
Dầu thầu dầu	1.1	0	3.1	4.9	1.3	0	89.9
Dầu đậu nành	13.9	0.3	2.1	23.2	56.2	4.3	0
Dầu dừa	9.7	0.1	3.0	6.9	2.2	0	65.7

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

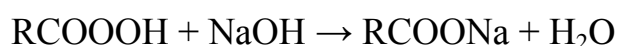
Dầu thực vật có đầy đủ tính chất của một este:

- Phản ứng xà phòng hóa:

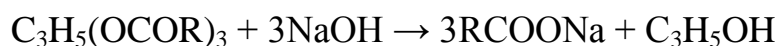
Trong điều kiện nhiệt độ, áp suất, xúc tác thích hợp, dầu, mỡ thực vật có thể bị thủy phân:



Phản ứng qua các giai đoạn trung gian tạo thành các diglyxerin và monoglyxerin. Nếu trong quá trình thủy phân có mặt các loại kiềm (NaOH, KOH) thì sau quá trình thủy phân axit béo sẽ tác động với kiềm tạo thành xà phòng:



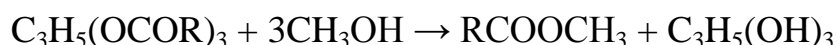
Tổng quát:



- Phản ứng cộng hợp: trong điều kiện thích hợp, các axit béo không no sẽ cộng hợp với chất khác, kể cả halogen. Tiêu biểu là phản ứng hydro hóa được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ, áp suất và có mặt xúc tác niken.

- Phản ứng trao đổi este (rượu phân):

Khi có mặt các xúc tác vô cơ như axit H_2SO_4 , HCl hay các bazơ NaOH, KOH các glyxerin có thể tiến hành este hóa trao đổi với các rượu bậc một như metylic, etylic ... tạo thành các alkyl este axit béo và glyxerin:



Phản ứng này có ý nghĩa thực tế quan trọng, ta có thể sử dụng các alkyl este axit béo làm nhiên liệu để giảm đáng kể các khí thải độc hại ra ngoài môi trường đồng thời cũng thu được một lượng glyxerin để sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp.

- Phản ứng oxy hóa: các loại axit béo không no trong dầu thực vật dễ bị oxy hóa, thường xảy ra ở nối đôi trong mạch cacbon. Tùy thuộc vào bản chất của chất oxy hóa và điều kiện phản ứng sẽ tạo ra peroxyt, xetoaxit, ... hoặc các

sản phẩm có phân tử lượng bé. Dầu thực vật tiếp xúc với không khí có thể xảy ra quá trình oxy hóa làm biến chất dầu mỡ.

- Phản ứng trùng hợp: các axit không no trong dầu thực vật dễ phát sinh ra phản ứng trùng hợp tạo ra các hợp chất cao phân tử.

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

1.1.3. Tính chất vật lý của dầu thực vật

- Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ đông đặc: các loại dầu thực vật 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: dầu không phân cực nên chúng tan rất tốt trong dung môi không phân cực, tan rất ít trong rượu và không tan trong nước. Độ tan của dầu vào trong dung môi phụ thuộc vào nhiệt độ hòa tan.

- Màu: phụ thuộc vào thành phần hợp chất có trong dầu. Dầu tinh khiết không có màu vàng là do các carotenoit và các dẫn xuất, dầu có màu vàng là do clorofin ...

- Khối lượng riêng: khối lượng riêng của dầu thực vật thường nhẹ hơn nước, $d_{20}^P = 0.907 \div 0.9071$. Dầu có thành phần cacbon và càng no thì tỷ trọng càng cao.

1.2. Giới thiệu chung về nhiên liệu

1.2.1. Nhiên liệu diesel truyền thống [1),2),6)]

Năng lượng nói chung và nhiên liệu dùng cho các loại động cơ đốt trong nói riêng đóng vai trò rất lớn cho sự phát triển kinh tế - xã hội và nâng cao chất lượng cuộc sống. An ninh quốc gia, an ninh kinh tế luôn gắn liền với an ninh

năng lượng. Vì vậy chính sách năng lượng luôn được mọi quốc gia đặt lên hàng đầu trong chiến lược phát triển bền vững.

Hầu hết các nguồn năng lượng đang được sử dụng trên thế giới hiện nay là nguồn nhiên liệu hóa thạch như than đá, dầu mỏ và năng lượng điện hạt nhân... Trong đó, dầu mỏ được coi là nguồn nhiên liệu quan trọng nhất. Năng lượng dầu mỏ chiếm 65% tổng nguồn năng lượng sử dụng.

Theo tính toán của các chuyên gia trên thế giới, trữ lượng dầu mỏ thế giới nằm trong khoảng từ 1.148 tỉ thùng (theo BP Statistical Review 2004) đến 1.260 tỉ thùng (theo Oeldorado 2004 của ExxonMobil). Trữ lượng dầu mỏ tìm thấy và có khả năng khai thác mang lại hiệu quả kinh tế với kỹ thuật hiện tại đã tăng lên trong những năm gần đây và đạt mức cao nhất vào năm 2003. Người ta dự đoán rằng trữ lượng dầu mỏ sẽ đủ dùng cho 50 năm nữa, trong khi đó lượng tiêu thụ dầu mỏ ngày càng tăng cùng với sự bùng nổ dân số và sự phát triển liên tục các phương tiện giao thông (dự kiến đến năm 2050 sẽ có khoảng 1 tỷ ô tô các loại). Tất cả những lý do trên đẩy giá dầu lên cao, tạo nên những cuộc khủng hoảng nhiên liệu toàn cầu. Ngoài ra hầu hết các mỏ dầu lớn trên thế giới lại tập trung ở các vùng nóng về chính sự (chiếm 2/3 tổng trữ lượng dầu mỏ toàn thế giới). Năm 2003 trữ lượng dầu mỏ nhiều nhất là ở Ả Rập Saudi (262,7 tỉ thùng), Iran (130,7 tỉ thùng) và ở Iraq (115,0 tỉ thùng) kế đến là ở Các Tiểu Vương quốc Ả Rập Thống nhất, Kuwait và Venezuela. Điều này đã làm ảnh hưởng đến nền kinh tế nhiều nước, đặc biệt là các nước nghèo và những nước không có dầu mỏ, gây khủng hoảng dầu mỏ mỗi khi có xung đột tại vùng này.

Việt Nam được xếp vào các nước xuất khẩu dầu mỏ từ năm 1991 khi sản lượng xuất được vài ba triệu tấn. Đến nay, sản lượng dầu khí khai thác và xuất khẩu hàng năm đạt vào khoảng 20 triệu tấn/năm. Từ chỗ xuất khẩu năng lượng (dầu, than), dự kiến đến năm 2015, Việt Nam sẽ thành nước nhập khẩu năng lượng. Dự báo tỷ lệ nhập khẩu khoảng 11÷20% vào năm 2020 và tăng lên 50÷58% vào năm 2050 (chưa kể năng lượng hạt nhân).

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 dùng cho giao thông vận tải (GTVT) chiếm 30% nhu cầu năng lượng cả nước nhưng nước ta vẫn phải nhập khẩu. Khi nhà máy lọc dầu đầu tiên ở Dung Quất đi vào hoạt động năm 2008 cũng mới chỉ cung cấp được khoảng 5,3 triệu tấn xăng, diesel dùng cho GTVT trong tổng số nhu cầu 15,5÷16 triệu tấn (khoảng 34%).

Đến năm 2020, khi cả 3 nhà máy lọc dầu với tổng công suất 20÷22 triệu tấn dầu thô đưa vào hoạt động sẽ cung cấp khoảng 27÷28 triệu tấn (56%). Lượng dầu tiêu thụ trên đầu người lúc này mới chỉ bằng 65% so với Thái Lan năm 2005. Cân đối giữa dự báo nhu cầu xăng, diesel tiêu dùng và khả năng cung cấp qua các nhà máy LD-1, LD-2, LD-3 chúng ta vẫn thiếu nhiên liệu trầm trọng.

Với nhu cầu sử dụng ngày càng tăng mà khả năng cung ứng lại hạn chế nên việc tìm ra các nguồn năng lượng mới để thay thế là vô cùng quan trọng. Bên cạnh đó, vấn đề ô nhiễm môi trường là một vấn đề được quan tâm hàng đầu khi đề cập đến việc sử dụng nhiên liệu, do vậy mà chúng ta luôn luôn không ngừng tìm kiếm các nguồn nhiên liệu thay thế nhiên liệu hóa thạch mà lại thân thiện với môi trường. Đây là vấn đề mà cả thế giới đang quan tâm và nước ta cũng không thể ngoại lệ.

Đối với động cơ xăng, trên thế giới đã dùng phương pháp hydro hóa làm sạch hoặc pha trộn cồn tạo nhiên liệu sạch, ...

Đối với động cơ diesel có tỉ số nén cao hơn động cơ xăng, giá thành diesel lại rẻ hơn nhiều so với xăng, nên thế giới đang có xu hướng diesel hóa động cơ diesel. Do vậy, vấn đề làm sạch diesel đang rất được quan tâm.

Có rất nhiều phương pháp nhưng chủ yếu là bốn phương pháp chính sau:

- *Phương pháp pha trộn*: pha trộn giữa nhiên liệu diesel sạch hơn với nhiên liệu diesel bản để thu được nhiên liệu diesel đảm bảo chất lượng. Phương

pháp này có hiệu quả kinh tế cao, có thể pha trộn theo các tỷ lệ khác nhau để thu được nhiên liệu diesel thỏa mãn yêu cầu. Tuy nhiên phương pháp này không khả thi lắm vì trên thế giới có rất ít loại dầu mỏ có thành phần khí hydrocacbon thấp (dầu mỏ sạch), mà chủ yếu là dầu mỏ có thành phần khí hydrocacbon cao.

- *Phương pháp hydro hóa làm sạch*: phương pháp này có hiệu quả rất cao, các hợp chất khí hydrocacbon được giảm xuống rất thấp nên nhiên liệu diesel rất sạch nhưng lại có vốn đầu tư khá cao, khoảng 60÷80 triệu đô la cho một phân xưởng hydro hóa.

- *Phương pháp nhũ hóa nhiên liệu diesel*: đưa nước vào nhiên liệu diesel rồi tạo thành nhũ tương. Loại nhiên liệu này có nồng độ oxy cao nên tạo quá trình cháy sạch hơn. Phương pháp này vẫn đang trong giai đoạn nghiên cứu trong phòng thí nghiệm.

- *Sử dụng nhiên liệu sinh học*: đưa các hợp chất chứa oxy vào nhiên liệu diesel. Dạng nhiên liệu này có nồng độ oxy cao, ít tạp chất, quá trình cháy sạch, ít tạo cặn.

1.2.2. Nhiên liệu sinh học [10].11)]

Trong các phương pháp nhằm nâng cao chất lượng nhiên liệu diesel thì phương pháp sử dụng nhiên liệu sinh học là phương pháp hiệu quả nhất và được sử dụng nhiều nhất.

Nhiên liệu sinh học là bất kỳ loại nhiên liệu nào nhận được từ sinh khối. Chúng bao gồm bioetanol, biodiesel, biogas, etanol-blended fuels, dimetylete sinh học và dầu thực vật. Nhiên liệu sinh học hiện nay được sử dụng trong giao thông vận tải là etanol sinh học, diesel sinh học và xăng pha etanol. Ta có thể so sánh giữa nhiên liệu dầu mỏ và nhiên liệu sinh học qua bảng sau:

Bảng 1.2. So sánh nhiên liệu dầu mỏ với nhiên liệu sinh học

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	Khả năng phân hủy sinh học cao
Không chứa hàm lượng oxy	Có 11% là 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 SO_2 , CO , CO_2 (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 nguồn nhiên liệu nhập khẩu, đồng thời đem lại lợi nhuận và việc làm cho người dân.

1.2.3. Nhiên liệu biodiesel [7),14),15),16),17)]

Nhiên liệu đầu tiên được sử dụng cho động cơ diesel chính là dầu thực vật. Nhưng 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 và hạn chế của nhiên liệu khoáng, nhiên liệu dầu thực vật ngày càng được quan tâm và có khả năng thay thế cho nhiên liệu khoáng vì những lợi ích về môi trường và khả năng tái sinh của dầu thực vật.

Bên cạnh đó việc sử dụng dầu thực vật có rất nhiều lợi thế hơn việc sử dụng nhiên liệu diesel khoáng như dầu thực vật 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, 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 sử dụng trực tiếp dầu thực vật là độ nhớt cao, độ bay hơi thấp. Dầu thực vật có độ nhớt lớn gấp 10÷20 lần nhiên liệu diesel, gây cặn trong động cơ. Do đó dầu thực vật không thể sử dụng trực tiếp trong động cơ diesel hay trộn trực tiếp với nhiên liệu diesel. Vì vậy sự pha loãng, nhũ hóa, nhiệt phân, cracking xúc tác và metyl este hóa là một số kỹ thuật được áp dụng để giải quyết vấn đề độ nhớt cao của nhiên liệu:

- *Pha loãng dầu thực vật*: trộn etanol tinh khiết hoặc hỗn hợp 25% dầu hướng dương và 75% dầu khoáng thông thường với dầu thực vật để làm giảm độ nhớt, thu được nhiên liệu như nhiên liệu diesel. Độ nhớt của nó là 4,88 cSt tại 313°K. Trong khi theo tiêu chuẩn ASTM, giá trị lớn nhất là 4,0 cSt tại 313°K nên hỗn hợp này không phù hợp cho tính sử dụng lâu dài của động cơ đốt trong.

- *Nhũ hóa dầu thực vật*: nhũ hóa với các chất lỏng không thể hòa tan được như là etanol, metanol ... để giảm độ nhớt của dầu thực vật.

- *Chuyển hóa este tạo biodiesel*: quá trình này tạo ra các ankyl este axit béo 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 một nhiên liệu sử dụng cho động cơ diesel.

- *Cracking xúc tác dầu thực vật*: tạo ra các ankan, cycloankan, ankylbenzen, ... Tuy nhiên việc này rất tốn kém.

- *Nhiệt phân dầu thực vật*: phân hủy các phân tử dầu thực vật bằng nhiệt mà không có mặt của oxy tạo ra các ankan, ankadien, các axit cacboxylic, hợp chất thơm và lượng nhỏ các sản phẩm khí.

Sau khi phân tích, ta thấy phương pháp chuyển hóa este tạo Biodiesel là sự lựa chọn phù hợp nhất. Các đặc tính vật lý của các metyl este rất gần với nhiên liệu diesel thông thường, các quá trình này cũng tương đối đơn giản, chi phí không cao.

**)Khái niệm Biodiesel:*

Biodiesel là nhiên liệu chứa các monoankyl este của axit béo mạch dài có nguồn gốc từ dầu thực vật hay mỡ động vật.

Monoankyl este là sản phẩm của phản ứng este hóa giữa rượu mạch thẳng (metanol, etanol) với dầu thực vật hoặc mỡ động vật (triglyxerit) tạo thành glyxerin và este của axit béo mạch dài.

Biodiesel có thể sử dụng để thay thế hoàn toàn diesel gốc khoáng (B100) hoặc pha với diesel khoáng theo tỉ lệ 5÷20%. Biodiesel B5 có thể dùng cho mọi loại động cơ diesel, khi pha lượng biodiesel lớn hơn 5% thì chỉ sử dụng được với động cơ sản xuất từ 1992 đến nay với hoán cải rất ít hoặc không cần hoán cải. Các nước đang sử dụng Biodiesel chủ yếu dùng từ B5÷B15.

**)Tính chất của Biodiesel:*

Biodiesel bao gồm 14 loại metyl este của các axit béo khác nhau. Biodiesel có tính chất vật lý rất giống với dầu diesel khoáng, tuy nhiên tính chất phát khí thải thì tốt hơn dầu diesel khoáng.

Bảng 1.3. So sánh tính chất nhiên liệu diesel và biodiesel

Tính chất	Diesel	Biodiesel
Nhiệt cháy dưới	131,295	117,093
Độ nhớt động học ở 40°C	1,3 ÷ 1,4	1,9 ÷ 6,0
Khối lượng riêng, kg/L ở 60°F	0,85	0,88
Tỷ trọng 1b/gal ở 15°C	7,079	7,328
Hàm lượng nước, ppm	161	Max: 0,5%
Hàm lượng cacbon, % khối lượng	87	77
Hàm lượng hydro, % khối lượng	13	12
Hàm lượng oxy, % khối lượng	0	11
Hàm lượng lưu huỳnh, % khối lượng	Max: 0,05	0 ÷ 0,0024
Điểm sôi, °C	188 ÷ 343	182 ÷ 338
Điểm chớp cháy, °C	60 ÷ 80	100 ÷ 170
Trị số xetan	40 ÷ 55	48 ÷ 65
Tỷ lệ không khí/nhiên liệu	15/1	13,8/1

Tính chất của Biodiesel từ các nguồn nguyên liệu khác nhau thì khác nhau nhiều.

**)Ưu điểm của Biodiesel:*

+ Trị số xetan cao: là đơn vị đo quy ước, đặc trưng cho khả năng bắt lửa tự nhiên của nhiên liệu diesel, có giá trị đúng bằng giá trị của hỗn hợp chuẩn có

cùng khả năng tự bắt cháy. Trị số xetan của diesel càng cao thì sự môi lửa và sự cháy càng tốt, động cơ cháy đều đặn hơn. Nhiên liệu diesel thông thường có trị số xetan từ 50÷52 và 53÷54 đối với động cơ cao tốc. Do Biodiesel là các ankyl este mạch thẳng và có hàm lượng oxi cao nên nhiên liệu này có trị số xetan cao hơn diesel khoáng, trị số xetan của Biodiesel thường từ 56÷58, hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu của những động cơ đòi hỏi nhiên liệu cao với khả năng tự bắt cháy cao mà không cần phụ gia tăng trị số xetan. Trị số xetan của Biodiesel phụ thuộc vào thành phần cấu tử trong dầu ban đầu và độ bão hòa của các axit béo.

+ Quá trình cháy sạch: Biodiesel chứa ít cacbon, lưu huỳnh, nước và chứa nhiều oxy hơn so với diesel. Khiến giảm lượng phát thải CO, CO₂, muội than, SO₂, nhiên liệu cháy hoàn toàn hơn so với nhiên liệu diesel khoáng, sự tạo cặn và đóng muội trong động cơ cũng được giảm đáng kể.

+ Giảm lượng khí thải độc hại: do hàm lượng hydrocacbon thơm thấp. Nguy cơ mắc bệnh ung thư giảm 93%.

+ Khả năng bôi trơn, giảm mài mòn: khả năng bôi trơn của nhiên liệu được đặc trưng bởi giá trị HFRR (high-frequency reciprocating rig), 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 trong khi giới hạn là 450. Vì vậy, diesel khoáng cần phải bổ sung phụ gia để tăng khả năng bôi trơn. Trong khi đó, giá trị HFRR của Biodiesel là khoảng 300 nên Biodiesel là phụ gia rất tốt cho diesel thông thường. Khi thêm với tỷ lệ thích hợp thì sự mài mòn của của động cơ sẽ được giảm đi đáng kể.

+ Khả năng thích hợp với mùa đông (ở nhiệt độ -20°C): Sự kết tinh (tạo parafin) xảy ra trong nhiên liệu diesel gây trở ngại cho các đường ống dẫn liệu, quá trình bơm phun, cần phải có thêm quá trình làm sạch. Còn Biodiesel chỉ đông đặc lại. Khi nhiệt độ tăng, Biodiesel lại quay trở về trạng thái lỏng.

+ An toàn cháy nổ: Biodiesel có nhiệt độ chớp cháy trên cao hơn so với diesel do có lượng lớn metyl este của axit béo mạch thẳng, những chất này nhìn chung là không bay hơi nên nó an toàn hơn trong quá trình tồn chứa và bảo quản.

+ Tăng hiệu suất máy: hiệu suất máy do dòng nhiên liệu vào được điều khiển theo thể tích. Cùng một thể tích vào, nhưng do tỷ trọng của Biodiesel cao nên lượng Biodiesel vào van thiết lưu lớn, bay hơi nhiều hơn, do đó tăng hiệu suất máy.

+ Khả năng phân hủy sinh học: Biodiesel không độc hại, an toàn khi sử dụng.

+ Có thể nuôi, trồng được: không làm suy yếu các nguồn năng lượng tự nhiên, không gây ảnh hưởng đến môi trường.

**)Nhược điểm của Biodiesel:*

+ Năng lượng khi cháy thấp hơn diesel gốc khoáng (11% đối với B100, 2,2% đối với B20).

+ Giá thành cao: Biodiesel được tổng hợp từ dầu thực vật, đắt hơn diesel gốc khoáng. Nhưng trong quá trình sản xuất Biodiesel tạo ra sản phẩm phụ là glycerin, là một chất có giá trị lớn nên sẽ bù lại phần nào giá thành sản xuất Biodiesel.

+ Làm trương nở một số vật liệu từ cao su, chất dẻo. Khi chuyên chở và bảo quản đòi hỏi điều kiện đặc biệt hơn.

+ Có khả năng rửa sạch động cơ nên dễ làm tắc phin lọc khi lần đầu tiên sử dụng thay thế diesel gốc khoáng.

+ Tính thời vụ của dầu thực vật

+ Tính kém ổn định: Biodiesel dễ bị phân hủy sinh học, kém bền oxy hóa, gây là nhiều khó khăn trong quá trình tồn chứa và bảo quản.

+ Quá trình sản xuất Biodiesel không đảm bảo: khi rửa Biodiesel không sạch thì khi sử dụng vẫn gây ra các vấn đề ô nhiễm do vẫn còn xà phòng, kiềm dư, glycerin tự do, metanol là những chất gây ô nhiễm mạnh. Cần phải có tiêu chuẩn để đánh giá chất lượng của Biodiesel.

Để khắc phục nhược điểm của Biodiesel người ta thường sử dụng Biodiesel ở dạng B10 - B20 và sử dụng thêm phụ gia chống oxi hóa như: pyrogallol, axit gallic, propyl gallate, catechol, axit nordihydroguaiaretic, 2-t-butyl-4-methoxyphenol, 2,6-di-butyl-4-methoxyphenol, 2,6-di-t-butyl-4-methylphenol, t-butyl hydroquinone với tỷ lệ 0,1÷0,5% cho B100. Dùng phụ gia tăng chỉ số xetan như: di-tert-butyl peroxide với hàm lượng 1% hoặc 2-ethylhexyl nitrat với hàm lượng 0,5% có thể giảm NO_x xuống dưới mức yêu cầu.

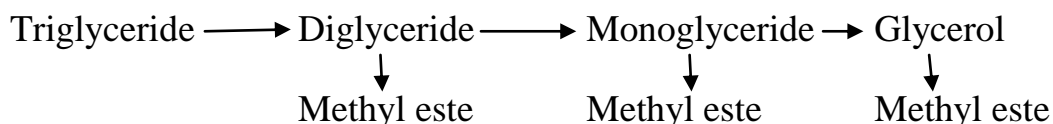
*) Quá trình chuyển hóa este tạo Biodiesel: có 3 phương pháp cơ bản

+ Phương pháp siêu tới hạn: không sử dụng xúc tác nhưng cần nhiệt độ và áp suất để tiến hành phản ứng rất cao ($P > 100 \text{ Mpa}$, $T = 850^\circ\text{K}$). Phương pháp này có độ chuyển hóa cao, thời gian phản ứng ngắn nhất, quá trình tinh chế sản phẩm đơn giản nhất vì không sử dụng xúc tác nhưng đòi hỏi công nghệ cao, phức tạp.

+ Phương pháp chuyển hóa dầu thành axit sau đó este hóa thành Biodiesel. Hiệu quả của quá trình này không cao nên ít được sử dụng.

+ Phương pháp trao đổi este có sử dụng xúc tác:

Cơ sở hóa học:



Mỗi bước chuyển hóa lại tạo ra một phân tử methyl este của axit béo.

Có thể sử dụng xúc tác axit, xúc tác bazơ, hay xúc tác enzym.

**) Tỷ lệ pha trộn Biodiesel và diesel :*

Có thể pha trộn Biodiesel với diesel khoáng theo các tỷ lệ khác nhau. Mỗi một tỷ lệ thì sự tăng hay giảm lượng khí thải (CH_4 , SO_x , PM, HF, CO ...) là không giống nhau. Các tỷ lệ khác nhau hay được sử dụng là B5, B20, B50, B75, thậm chí là B100. Đối với các loại dầu khác nhau thì cùng một tỷ lệ trộn hiệu quả giảm khí là khác nhau. Lượng thải của B100 là thấp nhất (giảm 70% lượng khí thải, giảm 93% khả năng mắc bệnh ung thư). Có thể sử dụng B100 với các động cơ được chế tạo từ trước năm 1994. Tỷ lệ pha trộn B2÷B20 hay được áp dụng nhất vì nó làm giảm đáng kể lượng khí thải độc hại mà không cần sự thay đổi nào về động cơ.

CHƯƠNG II – THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp Biodiesel

2.1.1. Yêu cầu về nguyên liệu

2.1.1.1. Ancol

Quá trình sản xuất Biodiesel yêu cầu sử dụng tác nhân hóa tinh khiết (độ tinh khiết trên 99%). Lượng ancol phải đo chính xác, một sai sót nhỏ trong quá trình cân đo sẽ ảnh hưởng đến tiến trình phản ứng, độ tinh khiết của este và giá thành sản phẩm. Trong các loại ancol, metanol được sử dụng nhiều nhất vì:

- Cho hiệu suất tương đối cao
- Không tạo đẳng phí với các chất khác
- Sản phẩm tạo ra được tách chiết dễ dàng do có sự phân lớp giữa este và glyxerin
- Metanol tương đối rẻ tiền

Nhược điểm lớn nhất của metanol là rất độc, có thể gây mù mắt và một số bệnh khác.

Etanol cho hiệu suất kém hơn, nó tạo đẳng phí với các chất khác, đặc biệt tạo đẳng phí với nước, nên sản phẩm tạo ra không phân lớp, vì vậy việc tinh chế sản phẩm và thu hồi etanol là rất khó khăn. Tuy nhiên etanol không độc và có thể sản xuất từ nguyên liệu sinh học như gạo, sắn, ngô ...

2.1.1.2. Dầu thực vật (dầu dừa)

Dầu thực vật dùng để sản xuất Biodiesel, ở đây là dầu dừa 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 thấp hơn 30%). Đối với dầu đã được tinh chế thì có thể sử dụng được ngay để tiến hành phản ứng. Còn đối với dầu thực vật thô hay dầu

thải có chỉ số axit cao thì cần phải tiến hành tinh chế loại bớt thành phần axit béo bằng cách trung hòa bằng kiềm. Quá trình tinh chế có thể tóm tắt như sau:

Rửa axit tự do bằng dung dịch Na_2CO_3 (sô đa) 10%, sau đó rửa sạch sô đa bằng nước nóng $80\div 90^\circ\text{C}$ (dùng chỉ thị phenolphalein để thử). Khi lượng sô 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 sunfat 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 hết ion sunfat (thử bằng dung dịch clorua bari). Sau đó đuổi nước đến 130°C .

Đối với các loại dầu thực vật có chỉ số axit cao (cao hơn 20 mg KOH/g dầu) thì quá trình tinh chế rất lâu và khó khăn, do vậy ta có thể xử lý chúng bằng cách sau: cho dầu thực vật phản ứng với metanol, xúc tác là các axit mạnh như H_2SO_4 . 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 quá trình phản ứng với xúc tác axit mạnh xảy ra rất lâu, thường là 8 tiếng trở lên.

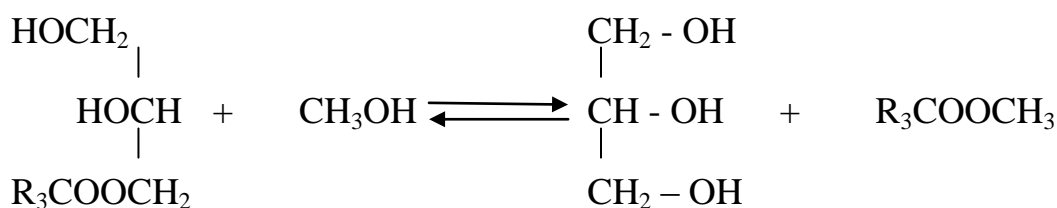
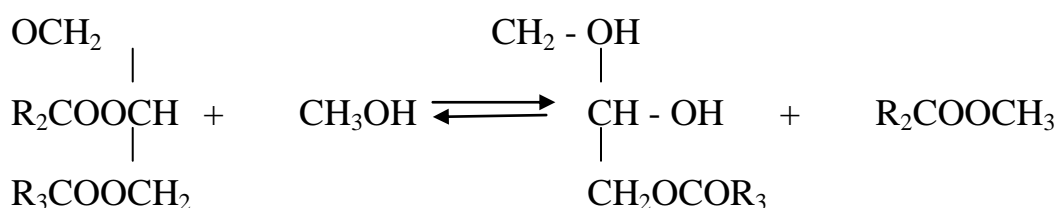
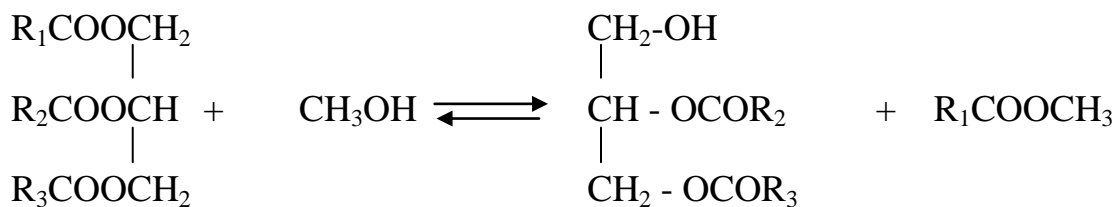
2.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp Biodiesel

Quá trình sản xuất Biodiesel từ dầu thực vật có thể sử dụng nhiều loại xúc tác khác nhau như xúc tác bazơ, xúc tác axit. Tuy nhiên xúc tác bazơ hay được sử dụng hơn vì:

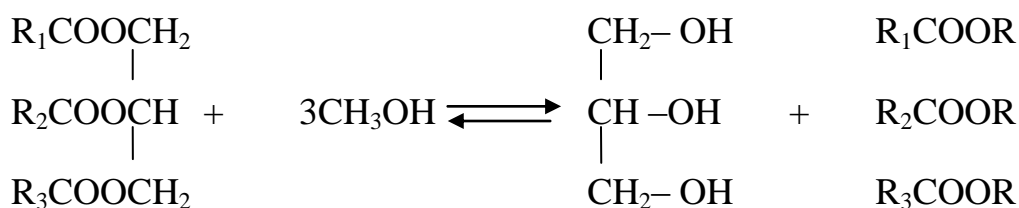
- + Nhiệt độ phản ứng thấp, áp suất phản ứng ở điều kiện khí quyển
- + Hiệu suất chuyển hóa cao mà không có phản ứng trung gian
- + Ít sản phẩm phụ nhất, thời gian phản ứng ngắn nhất

Hiện nay thế giới đang nghiên cứu quá trình sản xuất Biodiesel với xúc tác enzyme, cho hiệu suất phản ứng cao mà điều kiện phản ứng lại rất mềm. Tuy nhiên, xúc tác enzyme có giá thành rất cao.

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



Phương trình tổng quát:



Cơ chế phản ứng là cơ chế ái nhân, đây là một phản ứng thuận nghịch, vì vậy muốn tăng tốc độ phản ứng 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.

- Nhiệt độ: tốc độ phân hủy các glycerin bởi rượu tăng lên với sự tăng nhiệt độ. Tuy nhiên, phản ứng thường tiến hành ở nhiệt độ $40\div 80^{\circ}\text{C}$. Do nhiệt độ sôi của metanol là $64,7^{\circ}\text{C}$ nên nhiệt độ tiến hành phản ứng thường là 60°C .

- Nồng độ chất xúc tác: xúc tác NaOH hoặc KOH cho độ chuyển hóa cao nhất (ở điều kiện thích hợp độ chuyển hóa có thể lên đến 99%). Tốc độ phản ứng tăng khi độ chuyển hóa thích hợp. Theo các công trình nghiên cứu trước đây, nồng độ xúc tác tối ưu cho quá trình chuyển hóa là $0,5\div 2\%$ khối lượng. Nếu lượng xúc tác không đủ thì tốc độ phản ứng chậm dẫn đến hiệu suất thấp, nếu dư xúc tác thì dễ xảy ra phản ứng xà phòng hóa.

- Tốc độ khuấy: nếu tốc độ khuấy chậm thì khả năng tiếp xúc không tốt, hiệu suất kém. Tốc độ phản ứng quá cao gây ra phản ứng xà phòng hóa.

- Thời gian phản ứng: nếu thời gian ngắn, phản ứng chưa xảy ra hoàn toàn, hiệu suất thấp. Nếu để lâu sẽ làm tổn năng lượng, không phù hợp với công nghiệp. Thời gian phản ứng từ $1,5\div 8$ tiếng là phù hợp.

2.1.3. Quá trình tổng hợp Biodiesel

2.1.3.1. Dụng cụ

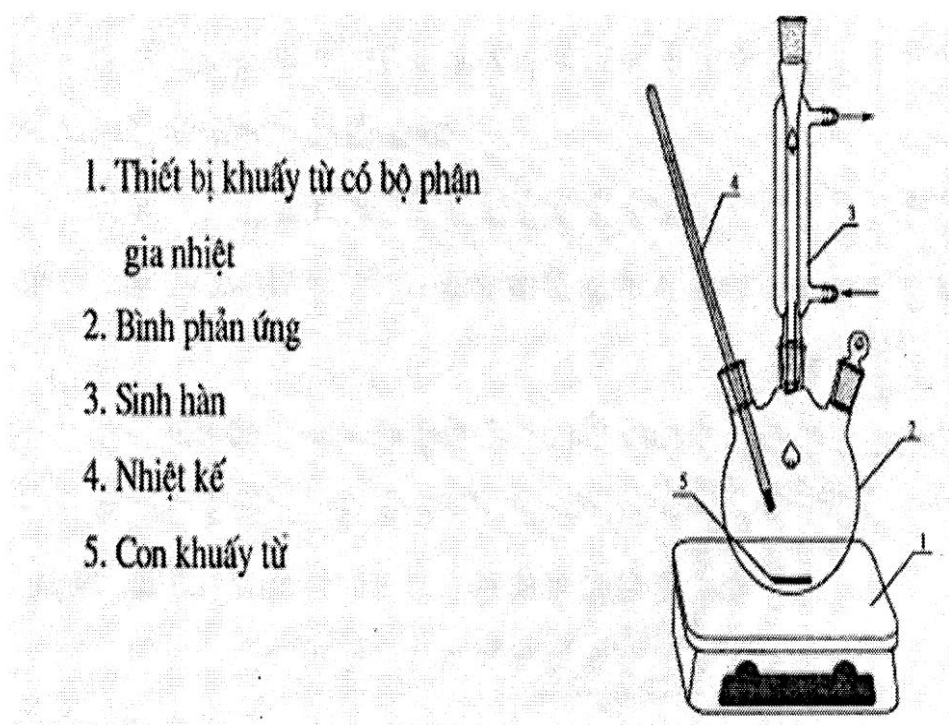
- Thiết bị phản ứng là một bình ba cổ, dung tích 500ml. Một cổ cắm nhiệt kế đo nhiệt độ theo yêu cầu, một cổ lắp sinh hàn để ngưng tụ metanol bay hơi lên quay lại thiết bị phản ứng, một cổ để nạp hỗn hợp metanol và xúc tác vào thiết bị phản ứng.

- Một nhiệt kế 100°C

- Một máy khuấy từ có thiết bị gia nhiệt điều khiển được

- Một sinh hàn làm lạnh bằng nước để ngưng tụ ancol

Sơ đồ mô tả thiết bị phản ứng:

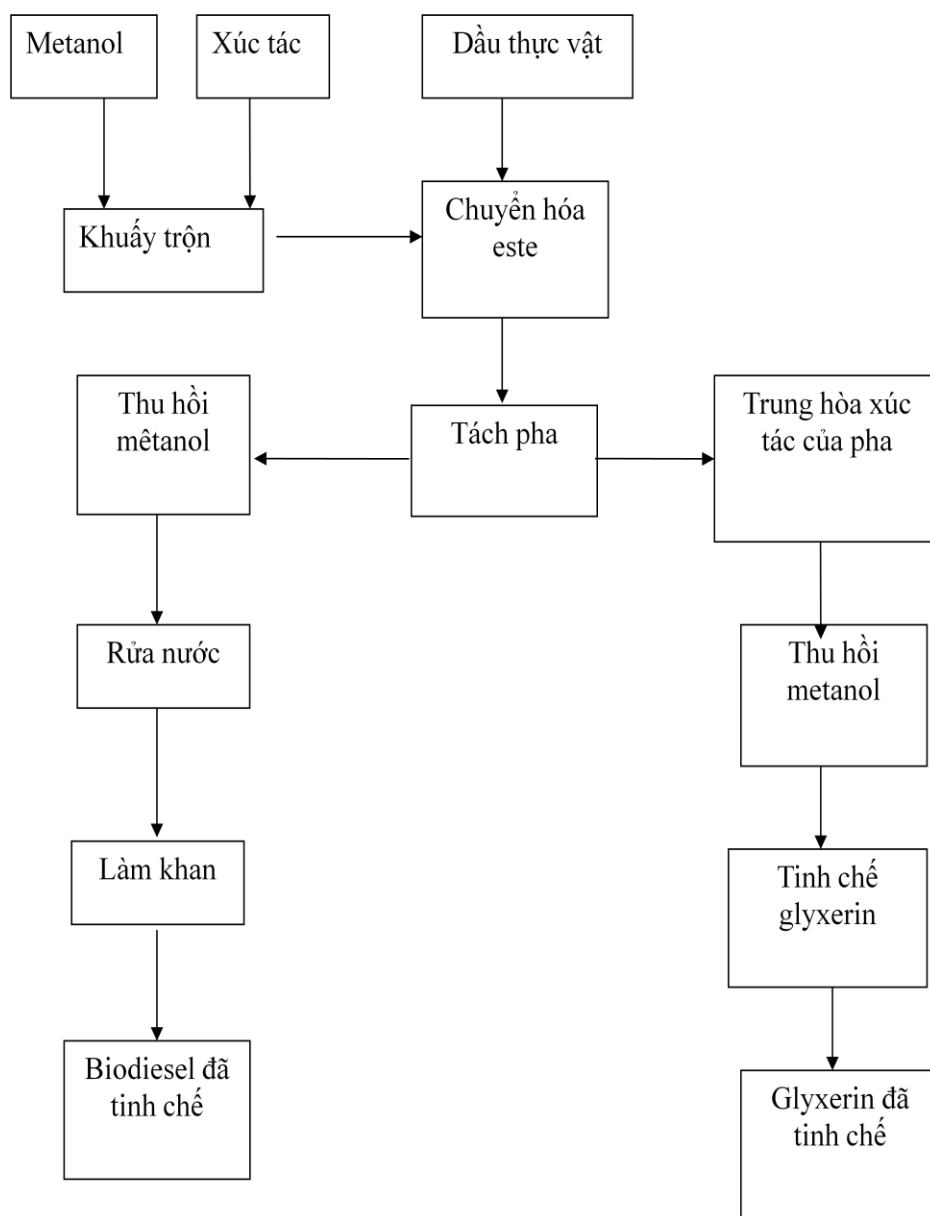


Hình 2.1. Thiết bị phản ứng

Ngoài ra cần có bình tam giác 250ml, cốc 500ml, phễu chiết 500ml. Các thuốc thử cần thiết như giấy pH, phenolphalin, AgNO_3 . Trước khi tiến hành, các dụng cụ cần được rửa thật sạch, sấy khô để không bị lẫn bụi và nước làm chậm quá trình phản ứng, sai kết quả.

2.1.3.2. Các bước tiến hành

Quá trình tổng hợp Biodiesel gồm các bước sau:



Hình 2.2. Sơ đồ công nghệ sản xuất biodiesel

Cho dầu dừa với xúc tác NaOH vào thiết bị phản ứng, tiến hành gia nhiệt, khuấy. Gia nhiệt dầu đến 40°C thì cho metanol vào, tiếp tục gia nhiệt, điều chỉnh tốc độ khuấy và nhiệt độ phản ứng thích hợp. Duy trì chế độ này suốt thời

gian phản ứng. Trong quá trình phản ứng, hệ thống thiết bị phản ứng phải kín và không được để lẫn nước.

Sau khi kết thúc phản ứng tiến hành đuổi metanol trong 15 phút.

Đổ hỗn hợp dung dịch vào phễu chiết, để lắng trong 12 giờ. Sau thời gian lắng, hỗn hợp phản ứng tách thành hai phần:

+ Chiết bỏ phần dưới (glyxerin). Lấy phần trên (metyl este), rửa bằng nước cất nhiều lần.

+ Đuổi nước của sản phẩm bằng cách chưng cất và dùng CaCl_2 khan để hút nước.

+ Lọc để thu sản phẩm sạch cuối cùng.

Độ chuyển hóa của sản phẩm có thể tính 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 nhiên liệu, (g)
- C_{bio} : hàm lượng Biodiesel trong sản phẩm
- $M_{\text{dầu}}$, M_{bio} : khối lượng phân tử trung bình của dầu và Biodiesel
- Hệ số 3 : mỗi phân tử triglyxerit tạo ra 3 phân tử metyl este

Hiệu suất của phản ứng được xác định theo công thức:

$$H = m_{\text{bio}} / m_{\text{dầu}}$$

trong đó:

- m_{bio} : khối lượng sản phẩm thu được, (g)
- $m_{\text{dầu}}$: khối lượng dầu đem phản ứng, (g)

Cũng có thể tính độ chuyển hóa theo lượng dầu glyxerin tạo thành:

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

trong đó:

- $m_{\text{dầu}}$: khối lượng dầu đem phản ứng, (g)
- $M_{\text{dầu}}$: khối lượng phân tử trung bình của dầu thực vật
- m_{gly} : khối lượng glyxerin thu được
- 92 là phân tử lượng của glyxerin

2.2. Các phương pháp phân tích chất lượng sản phẩm

2.2.1. Xác định chỉ số axit (TCVN 6127- 1996)

Chỉ số axit là số mg KOH cần dùng để trung hòa axit béo tự do có trong 1g dầu thực vật.

2.2.2. Xác định độ nhớt động học (TCVN 3171-1995, ASTM D445)

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.

2.2.3. Xác định nhiệt độ chớp cháy cốc kín (TCVN 2693-1995, ASTM D93)

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.

2.2.4. 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:

- Dùng phễu kế
- Dùng cân thủy tĩnh
- Dùng picomet

Chúng ta sẽ nghiên cứu phương pháp dùng phù kế.

2.2.5. Phương pháp xác định trị số xetan (ASTM D613)

Nguyên tắc: Trị số xetan thường được xác định trên một động cơ thử nghiệm tiêu chuẩn, hoạt động dưới các điều kiện xác định. Phương pháp này tốn rất nhiều thời gian và tốn kém, nên việc tính toán trị số xetan (ASTM D976 hoặc D4737) thường được thay thế cho việc đo trị số xetan.

Công thức tính trị số xetan: có thể tính bằng một trong hai công thức:

$$(1) \quad CI = 454,74 - 1641,416.D^2 - 0,554.B + 97,803.(\log B)^2$$

trong đó:

- D : tỷ trọng của nhiên liệu tại 15°C
- B : nhiệt độ phần cất 50%, (°C)

$$(2) \quad CI = -420,34 + 0,016.G^2 + 0,192.G.\log M + 65,01.(\log M)^2 - 0,0001809.M^2$$

trong đó :

- G : tỷ trọng Mỹ (API)
- M : nhiệt độ sôi trung bình, (°F)

2.2.6. Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại

Là phương pháp xác định nhanh và chính xác cấu trúc sản phẩm

Nguyên tắc:

Khi chiếu một chùm tia đơn sắc có bước sóng nằm trong vùng hồng ngoại ($400\div 4000 \text{ cm}^{-1}$) 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 hóa 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, liên kết có một tần số đặc trưng bằng các pic trên phổ hồng ngoại. 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.

CHƯƠNG III – KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp Biodiesel

3.1.1. Đặc trưng hóa lý của dầu dừa

Bảng 3.1. Đặc trưng hóa lý của dầu dừa

Chỉ số axit, (mg/ml)	2,24
Độ nhớt động học, (mm ² /s)	34,6
Cặn cacbon, (% khối lượng)	0,32
Trị số xetan	33,8
Hàm lượng tro, (% khối lượng)	0,01
Nhiệt trị, (MJ/kg)	39,2
Hàm lượng lưu huỳnh, (% khối lượng)	0,01
Chỉ số iot, (cgI ₂ /g)	116,28
Chỉ số xà phòng hóa, (mgKOH/g)	192,89

3.1.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp Biodiesel từ dầu dừa trên xúc tác NaOH

3.1.2.1. Nồng độ xúc tác NaOH

Tiến hành thực nghiệm khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ xúc tác NaOH đến độ chuyển hóa của methyl este. Hàm lượng xúc tác thay đổi từ 0,1-1,4% (khối lượng của xúc tác/khối lượng của dầu) trong điều kiện:

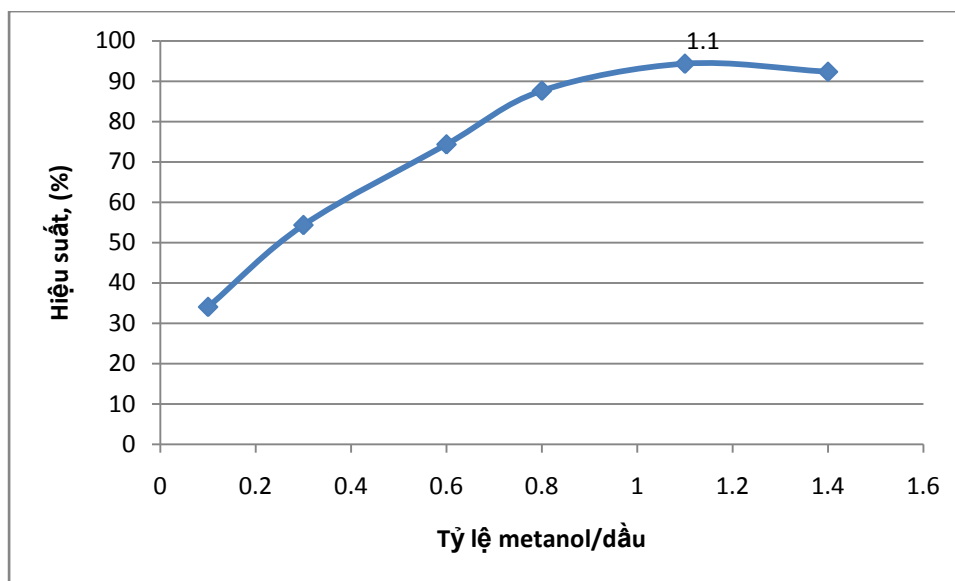
- Nhiệt độ phản ứng: 60°C
- Tỷ lệ metanol/dầu (theo thể tích): 1/4
- Thời gian phản ứng: 1,5 giờ
- Tốc độ khuấy: 300 vòng/phút

Kết quả:

Bảng 3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất quá trình

Xúc tác (%)	0,1	0,3	0,6	0,8	1,1	1,4
Hiệu suất (C%)	34,0	54,3	74,3	87,6	94,3	92,3

Ta có đồ thị:



Hình 3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất quá trình

Qua đồ thị ta chọn hàm lượng xúc tác tối ưu là 1,1%.

3.1.2.2. Thời gian phản ứng

Khảo sát thời gian phản ứng từ 1h-6h với các điều kiện sau:

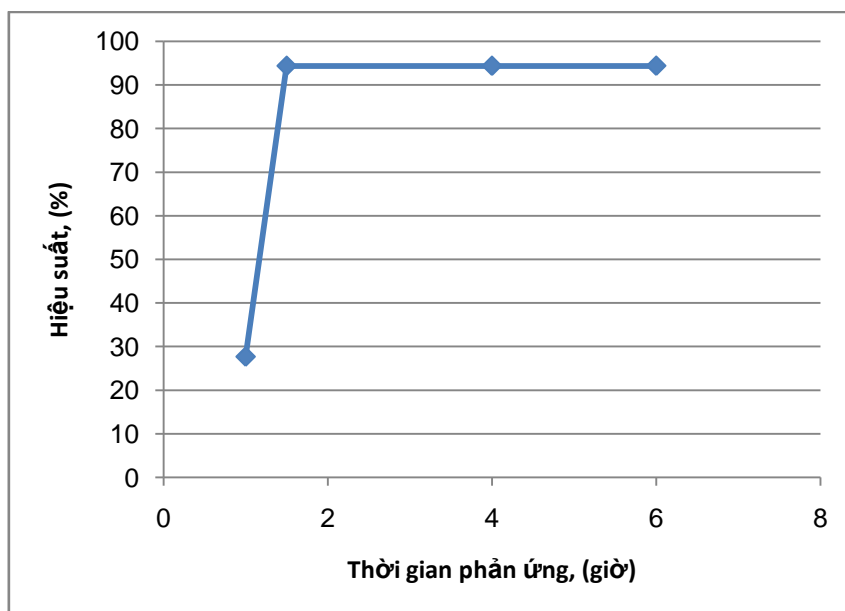
- Nhiệt độ phản ứng: 60°C
- Tỷ lệ metanol/dầu (theo thể tích): 1/4
- Hàm lượng xúc tác: 1,1%
- Tốc độ khuấy: 300 vòng/phút

Kết quả:

Bảng 3.3. Sự phụ thuộc hiệu suất quá trình vào thời gian phản ứng

Thời gian (h)	1	1,5	4	6
Hiệu suất (C%)	27,7	94,34	94,35	94,36

Ta có đồ thị:



Hình 3.2. Sự phụ thuộc hiệu suất quá trình vào thời gian phản ứng

Qua đồ thị ta thấy thời gian phản ứng là 1,5h thì hiệu suất đạt mức cao nhất đồng thời ít tổn năng lượng nhất. Ta chọn thời gian tối ưu là 1,5h.

3.1.2.3. Nhiệt độ của phản ứng

Nghiên cứu quá trình thay đổi nhiệt độ phản ứng từ 40-80°C khi giữ nguyên các điều kiện:

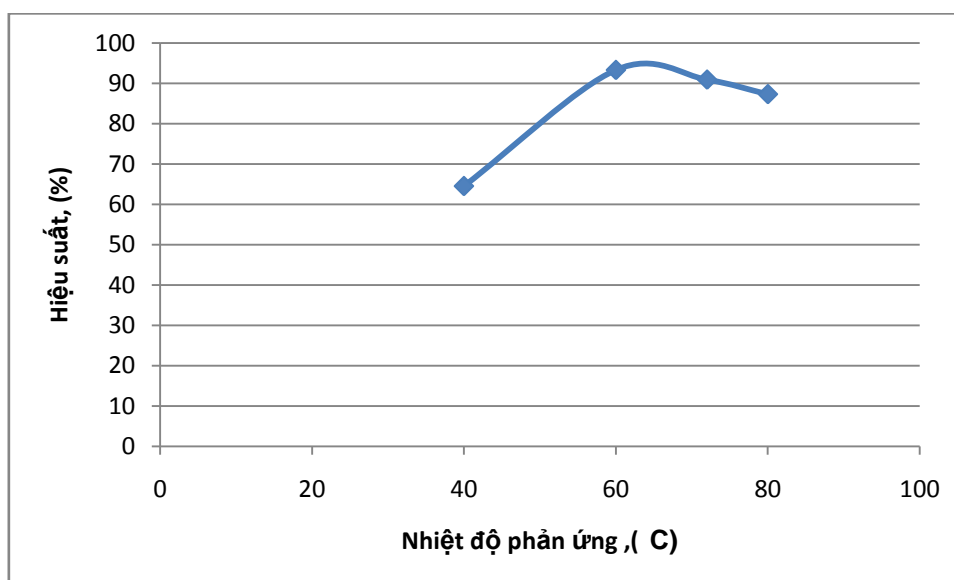
- Hàm lượng xúc tác: 1,1%
- Thời gian phản ứng: 1,5h
- Tốc độ khuấy: 300 vòng/phút
- Tỷ lệ metanol/dầu (theo thể tích): 1/4

Kết quả:

Bảng 3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất quá trình

Nhiệt độ phản ứng, (°C)	40	60	72	80
Hiệu suất, (C%)	64,5	94,3	90,9	87,3

Ta có đồ thị:



Hình 3.3. Sự ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất quá trình

Qua đồ thị ta thấy, nhiệt độ tối ưu cho quá trình tổng hợp Biodiesel là 60°C.

Qua khảo sát tất cả các yếu tố ta thấy rằng quá trình tổng hợp Biodiesel từ dầu dừa với xúc tác NaOH thực hiện ở các điều kiện sau:

- Nhiệt độ phản ứng: 60°C
- Hàm lượng xúc tác: 1,1%
- Thời gian phản ứng: 1,5h
- Tốc độ khuấy: 300 vòng/phút

3.2. Đánh giá chất lượng Biodiesel điều chế từ dầu dừa trên xúc tác NaOH

Thực hiện quá trình tổng hợp Biodiesel và tinh chế Biodiesel từ dầu dừa trên xúc tác NaOH với các thông số kỹ thuật:

- Nhiệt độ phản ứng: 60°C
- Hàm lượng xúc tác: 1,1%
- Thời gian phản ứng: 1,5h
- Tốc độ khuấy: 300 vòng/phút

Sản phẩm thu được có bảng kết quả như sau:

Bảng 3.5. Đặc trưng hóa lý của sản phẩm thu được

TT	Chỉ tiêu phân tích		Phương pháp	Kết quả	Biodiesel chuẩn
1	Độ nhớt động học ở 40°C, (cSt)		ASTM D445	3,88	1,6 ÷ 6,0
2	Chỉ số axit, (mgKOH/g)		ASTM D664	0,025	0,8
3	Nhiệt độ chớp cháy cốc kín, (°C)		ASTM D93	73	130 min
4	Thành phần cất phân đoạn, (°C)	Nhiệt độ sôi đầu	ASTM D86	182	Thu hồi: 98% Cặn: 1,8% Hao hụt: 0,2%
		10% v/v		237	
		50% v/v		302	
		90% v/v		356	
		Nhiệt độ sôi cuối		366	
5	Hàm lượng nước và cặn, (%kl)		ASTM D2709	Không có	500
6	Khối lượng riêng ở 15°C, (kg/m ³)		ASTM D1298	862,1	800 -900
7	Hàm lượng lưu huỳnh, (%)		ASTM D5453	0,034	0,02
8	Nhiệt trị, (kj/kg)		ASTM D240	40.006	

Như vậy ta thấy rằng sản phẩm thu được có chất lượng đạt chỉ tiêu của Biodiesel chuẩn.

KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được Biodiesel từ dầu dừa trên xúc tác NaOH, hiệu suất 94,33% với điều kiện tối ưu sau:

- Nhiệt độ phản ứng: 60°C
- Hàm lượng xúc tác: 1,1%
- Thời gian phản ứng: 1,5h
- Tốc độ khuấy: 300 vòng/phút

2. Đã xác định chỉ tiêu Biodiesel thu được và thấy nó hoàn toàn phù hợp để làm nhiên liệu cho động cơ diesel.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1) Đinh Thị Ngọc (2005), Hóa học dầu mỏ và khí, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- 2) Kiều Đình Kiểm (2000), Các sản phẩm dầu mỏ và hóa dầu, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- 3) Phạm Thế Thương (1992), Hóa học dầu béo, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- 4) Từ Văn Mặc (2003), Phân tích hóa lý, Phương pháp phổ nghiệm nghiên cứu cấu trúc phân tử, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- 5) Nguyễn Tất Tiến (2001), Nguyên lý động cơ đốt trong, Nhà xuất bản Giáo dục.
- 6) Chu Phạm Ngọc Sơn (1983), Dầu mỡ trong sản xuất và đời sống, Nhà xuất bản Thành phố Hồ Chí Minh.
- 7) Adam Karl Khan (2002), Research into biodiesel kinetics and catalyst development, Australia.
- 8) J.Van Gerpen, B.Shanks and R.Pruszko, Biodiesel Production Technology, National Renewable Energy Laboratory.
- 9) J.A.Kinast, Production of Biodiesel and Biodiesel/Diesel Blends, National Renewable Energy Laboratory.
- 10) Staat, F.Vallet, Vegetable oil methyleste as a diesel substitute, Chem. Ind. 21,863-865.
- 11) B.K.Barnwal, M.P.Sharma (2004), Prospects of biodiesel production from vegetable oil India, Elsevier.

12) Wright, H.J. Segur, J.B.Clark, A report on este interchange, Oil and Soup 21,145-148.

13) Hak-Joo Kim a, Bo-Seung Kang a, Min-Ju Kim a, Young-Moo Park a, Deog-Keun Kim b, Jin-Suk Lee b, Kwan-Young Lee a, Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogenous base catalyst, Elsevier.

14) Chrirtopher Strong, Charlie Erickson and Deepak Shukla, Evaluation of Biodiesel Fuel.

15) Clean Alternative Fuels – Biodiesel, Environmental Protection Agency Fact Sheet, Document No. EPA420-F-00-032, March 2002.

16) Prakash, Chandra B., a Critical Review of Biodiesel as a Transportation Fuel in Canada.

17) Gerhard Kanothe (2004), dependence of biodiesel ffuel properties ob the structure of fatty acid alkyl esters, Elsevier.