

ĐINH THỊ NGỌ
NGUYỄN KHÁNH DIỆU HỒNG

Các quá trình xử lý để sản xuất nhiên liệu sạch



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

**ĐINH THỊ NGỌ
NGUYỄN KHÁNH DIỆU HỒNG**

**CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ
ĐỂ SẢN XUẤT
NHIÊN LIỆU SẠCH**



**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI - 2007**

LỜI NÓI ĐẦU

Ngày nay, nhu cầu sử dụng nhiên liệu và sản phẩm dầu mỏ phát triển mạnh dẫn đến phát sinh nhiều vấn đề cần được giải quyết như: Nhiên liệu ngày càng cạn kiệt, ngày càng phải sử dụng nguyên liệu kém chất lượng để chế biến, nhưng lại mong muốn thu được sản phẩm dầu ngày càng có chất lượng tốt hơn, nạn ô nhiễm môi trường do khí thải động cơ, các lò đốt công nghiệp, các cơ sở sản xuất và tồn chứa sản phẩm dầu; sự hao tổn công suất, tuổi thọ động cơ... Tất cả các điều này đang đòi hỏi các nhà khoa học phải nghiên cứu tìm ra các biện pháp nhằm góp phần giải quyết các vấn đề còn tồn tại trong lĩnh vực sản xuất và sử dụng nhiên liệu.

Một trong các hướng nâng cao chất lượng sử dụng các sản phẩm dầu mỏ là phải tìm ra các loại phụ gia phù hợp để thúc đẩy quá trình cháy tốt hơn, hoàn toàn hơn cho nhiên liệu, tăng cường và bổ sung các tính chất của sản phẩm phi nhiên liệu như dầu nhờn, mỡ bôi trơn; sự hoàn thiện đó sẽ dẫn đến tiết kiệm nhiên liệu, an toàn cho con người, cho môi trường và bảo vệ động cơ.

Nhiên liệu sinh học ngoài chức năng như một phụ gia, tăng cường oxy cho quá trình cháy, nó còn có thể thay thế nhiên liệu khoáng đang ngày càng cạn kiệt, bởi đây là nhiên liệu có thể tái sinh và nuôi trồng được. Việt Nam nằm trong vùng nhiệt đới, với hàng trăm loại động thực vật khác nhau sẽ là nguồn cung cấp nguyên liệu vô tận cho quá trình sản xuất nhiên liệu như biodiesel, etanol sinh học, dimetyl ete, metanol...

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

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

Với mục đích thiết thực và mang ý nghĩa thời sự, tài liệu này mong muốn mang đến cho sinh viên đại học và sau đại học chuyên ngành **Hữu cơ Hoá dầu** kiến thức tổng quát hơn, sâu hơn về công nghệ xử lý làm sạch trong sản xuất nhiên liệu ngày nay. Trên cơ sở hiểu biết về đặc trưng của sản phẩm dầu mỏ mà có kiến thức lựa chọn phương pháp sản xuất sạch, loại nhiên liệu, loại phụ gia, hàm lượng phụ gia cho phù hợp. Xã hội càng phát triển thì việc sử dụng các sản phẩm dầu khí lại càng tăng trưởng theo. Mọi người nói chung và các cán bộ trong ngành dầu khí nói riêng phải biết cách làm cho môi trường sản xuất dầu khí ngày càng trở nên trong sạch hơn, đó cũng là thông điệp muốn gửi tới của cuốn sách.

Nội dung của cuốn sách này gồm các chương sau:

Chương 1: Phụ gia dầu mỏ

Chương 2: Sản xuất nhiên liệu sạch

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

Chương 4: Nhiên liệu sinh học biodiesel

Chương 5: Làm sạch môi trường sản xuất và tồn chứa sản phẩm dầu.

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

Các tác giả

CÁC CHỮ VIẾT TẮT SỬ DỤNG TRONG TÀI LIỆU

MTBE	Phụ gia methyl- <i>tert</i> -butyl ete
ETBE	Phụ gia etyl- <i>tert</i> -butyl ete
TBA	Phụ gia methyl- <i>tert</i> -butyl alcol
TAME	Phụ gia <i>tert</i> -amylmethyl ete
KO	Dầu hoả
DO	Nhiên liệu diesel
FO	Nhiên liệu đốt lò
LNG, LPG	Khí tự nhiên, khí dầu mỏ hoá lỏng
TML	Phụ gia tetramethyl chì
TEL	Phụ gia tetraethyl chì
RON	Trị số octan theo phương pháp nghiên cứu
MON	Trị số octan theo phương pháp mô-tơ
DME	Phụ gia dimethyl ete
FM	Phụ gia biến tính giảm ma sát
RVP	Áp suất hơi bão hoà
MMT	Phụ gia methylxyclopentadien tricarbonyl
CCD	Cặn buồng đốt
VSR	Phụ gia chống ăn mòn xupap
HDS	Hydrodesulfur hoá
HDN	Hydrodenitr hoá
FCC	Công nghệ cracking xúc tác tầng sôi
VOC	Các chất dễ bay hơi
LCO	Dầu nhẹ
IR	Phổ hồng ngoại
GC	Sắc ký khí

XRD	Phổ rơnghen
TPD	Phân tích nhiệt
B5; B20	Hỗn hợp nhiên liệu có pha 5% và 20% biodiezel, còn lại là diesel khoáng
%TT	Phần trăm thể tích
%TL	Phần trăm trọng lượng
COD, BOD	Nhu cầu oxy hoá học và nhu cầu oxy sinh học
ASTM	Tiêu chuẩn theo Hiệp hội ô tô Mỹ
TCVN	Tiêu chuẩn Việt Nam

PHỤ GIA DẦU MỎ

1.1. KHÁI QUÁT CHUNG

1.1.1. Khái niệm về phụ gia

Phụ gia là những chất cho thêm vào nhiên liệu hoặc phi nhiên liệu với một lượng nhỏ, nhưng lại làm tăng các tính chất sẵn có và có thể tạo ra những tính chất mới cho sản phẩm. Phụ gia có thể pha vào sản phẩm dầu từ cỡ ppm đến trên 10%. Hầu hết các sản phẩm dầu mỏ đều cần sử dụng phụ gia. Chẳng hạn, xăng cần phụ gia để tăng trị số octan, nhiên liệu phản lực cần phụ gia chống tích điện nhằm giảm nguy cơ cháy nổ do quá trình tích điện xảy ra. Dầu nhờn là loại sản phẩm cần nhiều phụ gia nhất, như phụ gia chống oxy hoá, phụ gia tăng độ nhớt, chỉ số độ nhớt, phụ gia chống ăn mòn, chống kẹt xước, phụ gia tẩy rửa... Mỗi loại phụ gia có tính năng khác nhau, nhưng cùng cần có những yêu cầu sau: Phải tan trong sản phẩm dầu, phải tăng được các tính năng cần thiết, phải có tính tương hợp với các loại phụ gia khác và với các cấu tử trong sản phẩm, phải có độ bay hơi thấp, với hàm lượng nhỏ nhưng hiệu quả phải cao, không làm thay đổi các tính năng hoá lý của sản phẩm dầu mỏ ban đầu, cuối cùng, phải không độc hại với người sử dụng và môi trường, rẻ tiền, dễ kiếm.

Công nghệ pha chế phụ gia đã hình thành phát triển từ lâu, nhưng vẫn ngày càng được hoàn thiện và cải tiến. Việc sử dụng phụ gia trong sản phẩm dầu không những nâng cao được các tính chất quý mà còn bảo vệ được máy móc bền vững, nâng cao tuổi thọ của động cơ. Ngoài ra, phụ gia góp phần làm cho nhiên liệu có tính chất cháy tốt hơn, giảm thiểu khí thải độc hại ra môi trường. Người ta chia phụ gia ra làm hai nhóm: Nhóm phụ gia cho nhiên liệu và nhóm phụ gia cho dầu nhờn.

Ngày nay, thế giới đang hướng tới sử dụng các loại phụ gia thân thiện

với môi trường, có khả năng phân huỷ cao trong đất và nước, đó là etanol, metanol, MTBE, diesel sinh học v.v... Việc nghiên cứu những phụ gia này đang là một bước tiến mới trong công nghệ nhiên liệu và hoá dầu.

1.1.2. Phân loại phụ gia

a. Phụ gia cho nhiên liệu

Nhiên liệu bao gồm các sản phẩm tạo ra năng lượng như xăng, nhiên liệu phản lực, nhiên liệu diesel. Đặc điểm của nhóm phụ gia này là chúng cháy cùng nhiên liệu, nên yêu cầu chung của phụ gia đưa vào là: Cháy hoàn toàn, không tạo cặn, không tạo tàn, không làm xấu đi các tính chất khác của nhiên liệu, hoà tan tốt trong nhiên liệu và hoà tan hạn chế trong nước, ổn định trong nhiên liệu khi bảo quản, tồn chứa, có tính tương hợp với các phụ gia khác.

Các chất phụ gia đưa vào nhiên liệu có thể xếp thành các nhóm sau:

* Nhóm phụ gia làm tốt hơn tính chất của nhiên liệu: Các phụ gia này thường được sử dụng cho xăng máy bay, xăng ô tô, nhiên liệu phản lực và nhiên liệu diesel. Đó là các phụ gia làm tăng các tính chất cháy của nhiên liệu, làm cho nhiên liệu cháy hoàn toàn hơn và giảm thiểu các khí thải độc hại sinh ra khi cháy.

* Nhóm phụ gia làm tốt hơn tính ổn định khi bảo quản, tồn chứa, vận chuyển: Điển hình là các phụ gia chống oxy hoá (các ankyl amin, phenol, các dẫn xuất cơ kim); các chất phụ gia làm thụ động kim loại; các chất phụ gia làm ổn định độ phân tán, tăng độ tẩy rửa...

* Nhóm phụ gia làm giảm ảnh hưởng có hại của nhiên liệu đối với thiết bị động cơ: Đó là phụ gia chống ăn mòn, phụ gia nhằm giảm sự tạo muối, phụ gia có tính chất tẩy rửa hệ thống nhiên liệu (thường sử dụng đối với nhiên liệu DO).

* Nhóm phụ gia đảm bảo sử dụng nhiên liệu ở nhiệt độ thấp: Nhóm này gồm naphten, parafin clo hoá. Các phụ gia này có tính chất làm giảm nhiệt độ kết tinh của nhiên liệu (thường sử dụng đối với nhiên liệu phản lực), phụ gia chống sự bay hơi của xăng, phụ gia chống sự kết tinh của nhiên liệu ở nhiệt độ thấp.

* Nhóm phụ gia khác: Là phụ gia chống tích điện, phụ gia chống vi sinh vật (hai loại này thường sử dụng đối với nhiên liệu phản lực); phụ gia tạo màu (thường sử dụng để đánh dấu nhằm quản lý chất lượng của sản phẩm). Đặc biệt, có loại phụ gia tạo mùi, giúp cho con người có thể phát hiện được sự rò rỉ của sản phẩm mà phòng ngừa, ví dụ như phụ gia mercaptan pha trong sản phẩm khí hoá lỏng LPG.

b. Phụ gia cho phi nhiên liệu

Đây là nhóm phụ gia được đưa vào để tăng cường các tính chất của các sản phẩm như: dầu nhờn, mỡ bôi trơn, bitum v.v... Đặc điểm của chúng là không cháy, tham gia vào suốt quá trình sử dụng sản phẩm, chúng có thể bị tiêu hao hoặc không tiêu hao. Do vậy chúng phải có đặc điểm là độ ổn định cao, không bay hơi trong quá trình sử dụng, không độc hại, không gây ăn mòn, không tác dụng hoá học với các cấu tử trong sản phẩm và có tính tương hợp với các phụ gia khác.

1.2. PHỤ GIA CHO XĂNG

Xăng là nhiên liệu nhẹ, được sử dụng với một lượng rất lớn trên toàn cầu. Xăng chưng cất trực tiếp chưa đủ chỉ tiêu về chất lượng để sử dụng làm xăng thương phẩm (trị số octan chỉ đạt 30 - 60 tùy theo nguồn gốc dầu thô ban đầu; mà yêu cầu về octan ngày nay cho xăng thương phẩm là trên 80). Để nâng cao chất lượng của xăng, ngoài công nghệ chế biến để tăng thêm các hợp phần cao octan trong xăng, việc sử dụng phụ gia là một phương pháp rất quan trọng và cần thiết. Ta biết, nguyên nhân gây cháy kích nổ trong động cơ xăng là do có nhiều thành phần *n*-parafin trong nhiên liệu, dẫn đến tạo nhiều peroxit và các gốc tự do dẫn đến quá trình cháy sớm, cháy mạnh, cháy cùng một lúc nhiên liệu có trong không gian xy lanh gọi là cháy kích nổ. Để giảm thiểu sự cháy kích nổ, đã có rất nhiều các loại phụ gia được sử dụng. Mỗi loại phụ gia tăng cường octan theo một cơ chế khác nhau, nhưng cùng chung mục đích là làm trị số octan tăng lên.

Ngoài phụ gia tăng trị số octan, còn có một số phụ gia khác được sử dụng cho xăng, như: phụ gia chống oxy hoá, chống tạo cặn, phụ gia làm

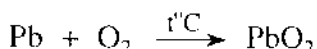
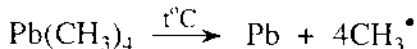
sạch cacburatơ v.v... Khi cho một phụ gia nào đó vào xăng, yêu cầu là không được làm giảm các tính chất khác của nhiên liệu đó. Ví dụ, khi cho phụ gia tăng trị số octan, không được làm thay đổi áp suất hơi bão hoà hoặc thành phần chưng cất phân đoạn của xăng. Vì vậy, khi cho bất kể loại phụ gia nào, cần phải khảo sát để tìm ra hàm lượng phụ gia cho phù hợp. Dưới đây là các loại phụ gia tăng trị số octan điển hình.

1.2.1. Nhóm phụ gia tăng trị số octan

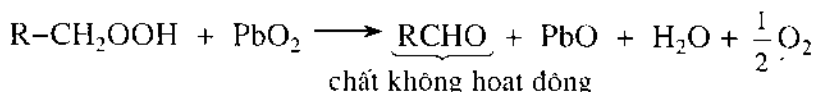
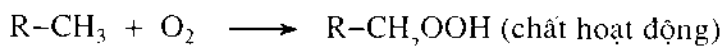
a. Phụ gia chì

Bao gồm các chất như tetrametyl chì (TML), tetraetyl chì (TEL), có tác dụng phá huỷ các hợp chất trung gian hoạt động (peroxit, hydroperoxit) do đó làm giảm khả năng bị cháy kích nổ. Kết quả là trị số octan của xăng thực tế được tăng lên. Cơ chế dùng phụ gia chì có thể mô tả như sau:

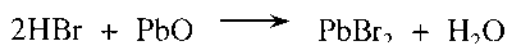
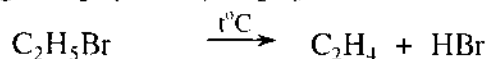
- Phân huỷ TML trong động cơ:



- Tạo chất không hoạt động:



Kết quả là biến các peroxit hoạt động thành các aldehyt (RCHO) bền vững, làm giảm khả năng cháy kích nổ. Nhưng đồng thời PbO kết tủa sẽ bám trên thành xy lanh, ống dẫn, làm tắc đường nhiên liệu và tăng độ mài mòn. Do vậy người ta dùng các chất mang để đưa PbO ra ngoài. Các chất mang hay dùng là $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ hoặc $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, cơ chế tác dụng như sau:



Các sản phẩm PbBr_2 , H_2O là chất lỏng, có nhiệt độ sôi thấp sẽ bốc hơi và theo khí thải ra ngoài. Hỗn hợp phụ gia chì và chất mang gọi là nước chì. Nước chì rất độc nên phải nhuộm màu để phân biệt.

Cho đến nay chưa có bất kể phụ gia nào làm tăng mạnh trị số octan như phụ gia chì (với hàm lượng chì từ 0,1 đến 0,15 g/l xăng có thể làm tăng từ 6 đến 12 đơn vị octan); tuy nhiên do tính chất độc hại của loại phụ gia này mà hiện nay trên thế giới hầu như không sử dụng phụ gia chì nữa. Ở Việt Nam, từ tháng 7 năm 2001 đã quyết định không sử dụng xăng chì.

b. Phụ gia MTBE

Các phụ gia chứa oxy được sử dụng rộng rãi ngày nay là các chất MTBE, MTBA, TAME v.v... trong đó MTBE được sử dụng với số lượng nhiều nhất. Chẳng hạn như ở Mỹ, MTBE được pha trộn tới 15% thể tích. Việc tăng hàm lượng MTBE trong xăng sẽ dẫn đến làm thay đổi áp suất hơi bão hoà, thành phần cắt phân đoạn của nhiên liệu, do đó không nên sử dụng lớn hơn lượng 15%.

Bên cạnh việc tăng trị số octan, hỗn hợp của xăng với phụ gia chứa oxy giúp giảm thiểu sự thải hydrocacbon và CO từ xe cộ sử dụng nhiên liệu, do đưa vào xăng một lượng đáng kể oxy, giúp cho quá trình cháy được xảy ra hoàn toàn.

Có thể thấy rõ trị số octan của một số chất chứa oxy điển hình trong bảng 1.1.

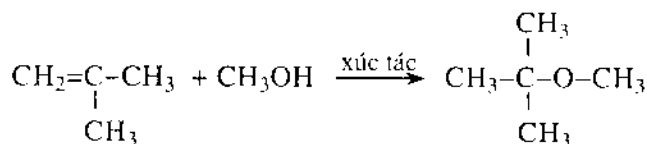
Bảng 1.1. Trị số octan của các phụ gia chứa oxy

Phụ gia chứa oxy	RON	MON
Metanol	127 ÷ 136	99 ÷ 104
Etanol	120 ÷ 135	100 ÷ 106
<i>tert</i> -Butanol (TBA)	104 ÷ 110	90 ÷ 98
Metanol / TBA (50/50)	115 ÷ 123	96 ÷ 104
Metyl <i>tert</i> -butyl ete (MTBE)	115 ÷ 123	98 ÷ 105
<i>tert</i> -Amylmetyl ete (TAME)	111 ÷ 116	98 ÷ 103
Etyl <i>tert</i> -butyl ete (ETBE)	110 ÷ 119	95 ÷ 104

Từ bảng 1.1 ta thấy, trị số RON của MTBE vào khoảng 115 ÷ 123, do đó hỗn hợp 15% MTBE trong xăng có trị số octan gốc là 87 sẽ tạo ra một

hỗn hợp có trị số RON nằm trong khoảng 91 đến 92, làm tăng từ 4 đến 5 đơn vị octan, tương đương với hàm lượng chì từ 0,1 đến 0,15 g/l.

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



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

c. Phụ gia etanol

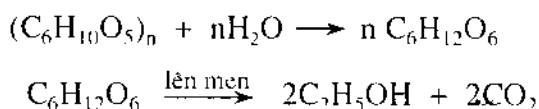
Etanol có công thức hoá học $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, là chất có trị số octan rất cao, bằng $120 \div 135$, do đó hỗn hợp 10% của etanol với xăng có trị số octan là 87 sẽ tạo ra hỗn hợp có trị số RON vào khoảng $90 \div 92$.

Etanol có thể điều chế theo các phương pháp khác nhau:

* Từ khí etylen: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Xúc tác sử dụng là dung dịch axit loãng. Etanol nhận được từ phản ứng này gọi là cồn công nghiệp.

* Từ tinh bột và xenlulôzơ:



Sau khi điều chế ra etanol, cần phải hấp thụ nước trong đó để sao cho nồng độ đạt 99%. Vì nếu lẫn nhiều nước sẽ có hiện tượng tách pha xăng sau khi pha chế phụ gia này. Ngày nay, một số nhà khoa học đã nghiên cứu để có thể sử dụng được etanol 96%, sau đó pha thêm phụ gia chống tách pha. Các phụ gia được sử dụng là các loại rượu như propanol, butanol. Đặc biệt là butanol cho kết quả rất khả quan.

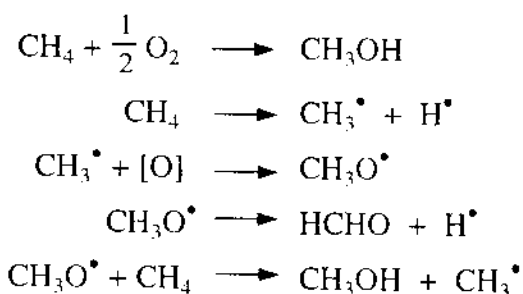
Ngày nay, xu hướng sử dụng etanol trở nên phổ biến, nhất là đối với các nước có sẵn nguồn nguyên liệu mía đường như Brazil. Etanol là nhiên liệu không độc hại, trợ giúp cho quá trình cháy nhiên liệu khoáng trở nên

hoàn toàn hơn, vì vậy không thải ra khí độc hại. Tại Mỹ, etanol được sử dụng với hàm lượng 10% TT, còn ở Brazil etanol được trộn với hàm lượng 20% TT.

Tuy nhiên etanol cũng có nhược điểm là hút ẩm nhiều, làm tăng nguy cơ thâm nhập của nước vào xăng. Một lượng lớn etanol sẽ làm tăng RVP của nhiên liệu.

d. Phụ gia metanol

Metanol có công thức hoá học $\text{CH}_3\text{-OH}$. Trước đây, metanol được điều chế bằng phương pháp chưng cất gỗ (các cây gỗ lá nhọn ở vùng rừng Châu Âu). Khi công nghiệp dầu mỏ và khí phát triển, metanol được tổng hợp bằng phản ứng oxy hoá không hoàn toàn khí thiên nhiên. Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc chuỗi:



Xúc tác sử dụng trong quá trình này có thể là V_2O_5 , BiMoO_4 hoặc MoO_3 trên chất mang là cacbosit hoặc aerosit; các kim loại Fe, Ni, Cu, Pd... hoặc các oxit của chúng; hoặc hỗn hợp oxit và kim loại.

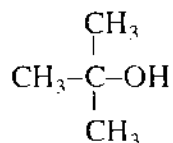
Ngày nay, trong công nghiệp, xúc tác được sử dụng là V_2O_5 , với nguyên liệu là hệ $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-NO}$; các điều kiện khác là nhiệt độ 883K, áp suất từ 20 đến 100 at. Khi không có NO (nồng độ NO bằng 0%), độ chuyển hoá metan chỉ đạt 1% tại 966K; nhưng nếu sử dụng một lượng rất nhỏ NO (0,5%), độ chuyển hoá của metan đã đạt 10% ở 808K; còn độ chọn lọc của metanol đạt cực đại khoảng 24%, formaldehyt đạt 45%.

Ở nước ta có nguồn khí thiên nhiên rất dồi dào, mở ra con đường có thể tổng hợp MeOH cho công nghiệp phụ gia. Ưu điểm của metanol là trị số octan cao, giá thành rẻ do khả năng điều chế tương đối dễ dàng, nhiên

liệu cháy sạch, khí thải không gây ô nhiễm môi trường. Nhược điểm là nhiệt trị thấp ($21,1 \cdot 10^6$ J/kg), nên nếu sử dụng một lượng lớn metanol sẽ làm giảm công suất động cơ. Mặt khác, áp suất hơi bão hoà (RVP) thấp nên sau khi pha chế có thể làm giảm RVP của xăng. Ngoài ra khả năng tan vô hạn trong nước cũng dẫn tới những hậu quả không tốt đối với xăng pha chế.

e. Phụ gia TBA

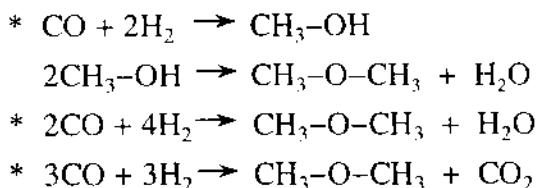
TBA là rượu bậc 3, có công thức cấu tạo như sau:



Hiện nay TBA được sử dụng để pha chế với metanol (tỷ lệ 1:1). Hỗn hợp theo tỷ lệ này sẽ làm giảm khả năng tách lớp giữa hai pha metanol và xăng, tạo điều kiện cho sự tạo thành hỗn hợp đồng nhất, đồng thời TBA cải thiện được sự giảm RVP của metanol khi pha. TBA cũng có khả năng hút ẩm cao tuy không bằng etanol và metanol, nhưng cũng dẫn đến tăng hàm lượng nước trong xăng.

f. Phụ gia dimetyl ete (DME)

DME có công thức $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, công thức cấu tạo $\text{CH}_3\text{--O--CH}_3$; được tổng hợp theo các phương pháp sau:



DME bình thường là chất khí, nhưng dễ hoá lỏng nên cũng dễ dàng dự trữ và vận chuyển. DME có nhiều tính chất giống nhiên liệu, nên thông thường người ta sử dụng như là một hợp phần để pha vào nhiên liệu làm tăng trị số octan. So với metanol, DME có nhiệt trị cao hơn ($28,9 \cdot 10^6$ J/kg so với $21,1 \cdot 10^6$ J/kg) nên sử dụng DME không làm giảm công suất động cơ. Thêm nữa, DME là nhiên liệu cháy sạch, không tạo các khí thải

độc hại nên có triển vọng là một phụ gia tốt.

Do DME có độ bay hơi cao nên người ta thường hoà tan DME vào dung môi trước khi pha chế. Dung môi sử dụng chính là metanol.

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

Bảng 1.2. So sánh các ưu nhược điểm của các phụ gia chứa oxy

<i>Loại phụ gia</i>	<i>Ưu điểm</i>	<i>Nhược điểm</i>
Metanol	- Rẻ - Dễ kiếm	- Dễ tan trong nước - Làm tăng RVP - Làm tăng khả năng cháy nổ
Etanol	- Có ở từng vùng	- Dễ tan trong nước - Làm tăng RVP - Làm tăng khả năng cháy nổ
TBA/Metanol	- Dễ kiếm - Không tạo ra pha phân cách	- Có hoà tan được nước - Làm tăng RVP
MTBE	- An toàn - Sẵn có - Ít hoà tan trong nước	- Đắt - Làm tăng khả năng bay hơi của phân đoạn giữa - Tạo ô nhiễm nếu như tràn vãi ra đất, nước
DME	- Có thể điều chế được - Ít hoà tan trong nước	- Dễ bay hơi - Làm tăng RVP

Lượng phụ gia chứa oxy được phép pha vào xăng cho ở bảng 1.3.

Bảng 1.3. Thành phần phụ gia chứa oxy pha vào xăng

<i>Các phụ gia chứa oxy</i>	<i>% thể tích trong xăng</i>	<i>% TL oxy trong xăng</i>
Etanol	10	3,5
MTBE	15	2,7
Metanol + TBA	4,75 + 4,75	3,5

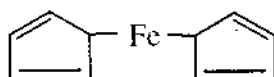
Bảng 1.4. Một số đặc tính điển hình của xăng có phụ gia chứa oxy

Đặc tính	MTBE	ETBE	TAME	MeOH	EtOH
Octan pha trộn (R+M)/2	109	110	105	118	114
RVP của hỗn hợp pha trộn, Psi	8	4	3	60+	19
RVP của phụ gia chứa oxy, Psi	8	4	1,5	4,6	2,4
% TL oxy của phụ gia chứa oxy	18,2	15,7	15,7	50,0	33,7
TL mol	88,15	102,18	102,18	32,04	46,07
Tỷ trọng của phụ gia chứa oxy, d_{60}^{60}	0,74	0,77	0,77	0,79	0,79

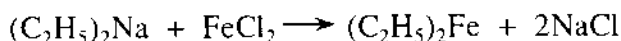
g. Phụ gia Plutocen G

Plutocen G là hợp chất cơ kim của sắt, có độ tinh khiết cao và hàm lượng sắt lớn. Tên khoa học là dicyclopentadien sắt (Ferocen) hay bis-xyclopentadienyl sắt: $(C_2H_5)_2Fe$.

Công thức cấu tạo như sau:



Dicyclopentadien sắt có thể được tổng hợp từ natri xyclopentadienyl và muối halogenua sắt:



Bản chất của phụ gia Plutocen G là phức cơ kim, ở dạng tinh thể có màu đỏ cam, tan tốt trong các dung môi hữu cơ nên có thể pha thành dạng lỏng, đáp ứng các yêu cầu pha chế cho các loại xăng.

Các đặc trưng hoá lý của Plutocen G xem ở bảng 1.5.

Phụ gia Plutocen có cơ chế hoạt động tương tự như phụ gia chì, cụ thể gián tiếp làm tăng trị số octan của xăng do kìm hãm sự tạo thành các chất hoạt động mạnh như peroxit trong buồng đốt của động cơ, nên hạn chế được sự cháy kích nổ. Mặt khác, một lớp mỏng oxit sắt được tạo ra trên đầu pittông và trong buồng đốt của động cơ như tác nhân xúc tác, đốt cháy hết các kết cặn, cũng giúp loại bỏ được một trong các nguyên nhân gây cháy kích nổ.

Bảng 1.5. Các đặc tính của Plutocen G

<i>Các thông số</i>	<i>Chỉ tiêu</i>
Màu sắc bên ngoài	Vàng cam, dạng tinh thể
Mùi đặc trưng	Giống mùi long não
Khối lượng phân tử	186
Thành phần chủ yếu:	
Ferocen (dixyclopentadien Fe)	> 99% KL
Tiếp xúc với ánh sáng	Bền vững
Độ tan trong nước ở 25°C	6,3 mg/l
Độ tan trong toluen	Max 0,01% KL
Điểm nóng chảy	173 - 175°C
Khối lượng riêng ở 15°C	1,49 g/ml
Nhiệt độ sôi, °C	249
Nhiệt độ bắt cháy, °C	>150
Áp suất hơi ở 40°C	6,6 kPa
Độ tinh khiết, %KL	99,9

Tuy nhiên, trị số octan không tăng cao được bằng phụ gia chì. Có thể tham khảo số liệu trong bảng 1.6.

Bảng 1.6. Kết quả pha chế phụ gia Plutocen vào các loại xăng khác nhau

<i>Tỷ lệ pha Plutocen, ppm</i>	<i>Trị số octan sau khi pha cho các loại xăng</i>			
	RON 80	RON 85	RON 90	RON 95
0 ppm:				
RON	80,0	86,1	90,7	95,8
MON	75,6	79,4	82,7	85
20 ppm				
RON	81,2	87,3	92,0	96,6
MON	76,9	80,2	83,3	85,5
30 ppm: RON	82,9	88,7	93,3	97,8
MON	77,3	81,4	84,5	86,7

Trong thực tế, có thể pha bằng hoặc lớn hơn 30 ppm phụ gia Plutocen vào xăng, trị số octan có thể tăng 3 đơn vị. Đức là quốc gia sử dụng phụ gia Plutocen nhiều nhất, từ những năm 80 của thế kỷ trước.

Theo các tổ chức môi trường xác nhận, phụ gia Plutocen không ảnh hưởng đến thành phần khí xả nên không gây độc hại cho môi trường; không gây dị ứng với da, có độc tố rất thấp đối với động vật có vú, độ tan rất thấp trong nước loại bỏ được nguy cơ lẫn nước thâm nhập vào xăng và tồn đọng dưới đáy bồn, tránh được sự gỉ bồn bể chứa.

h. Phụ gia MMT (Metylxcyclopentadienyl Mangan Tricacbonyl)

Đây là loại phụ gia thay thế thành công nhất cho phụ gia chì. Hiện nay Canada là quốc gia đi đầu trong việc sử dụng MMT. Với thời gian 20 năm sử dụng phụ gia MMT trong xăng tại Canada, người ta nhận thấy không có dấu hiệu ảnh hưởng của phụ gia này đến môi trường cũng như sức khỏe con người. Trong khối thải của động cơ sử dụng phụ gia MMT, hợp chất của Mn tồn tại chủ yếu ở dạng Mn_3O_4 . Nhiều nghiên cứu của Công ty Ethyl Corp, Tổ chức EPA (Environmental Protection Agency) và Tập đoàn Ford của Mỹ trong đầu những năm 1990 đã kết luận rằng, lượng Mn thải ra môi trường khi sử dụng MMT là rất nhỏ. So với TEL và một số phụ gia khác thì MMT có những ưu điểm sau:

- Sử dụng với hàm lượng thấp, chỉ từ 8 ÷ 18 mg Mn/l.
- Thích hợp với mọi vật liệu chế tạo động cơ.
- Ngăn chặn được sự mất mát nhiệt do sự cháy sớm.
- Không ăn mòn thiết bị.
- Không ảnh hưởng đến bộ chuyển đổi xúc tác.
- Rẻ hơn các phụ gia khác.
- Giảm thiểu khí thải độc hại.

Với các ưu việt kể trên, phụ gia MMT đang được sử dụng rộng rãi tại Canada, Mỹ Latinh, Châu Âu. Theo tính toán của một số tác giả trong nước, sử dụng MMT tiết kiệm được 50 đ/lít xăng. Với một lượng lớn xăng sử dụng hàng năm ở Việt Nam và trên thế giới thì sẽ mang lại hiệu quả kinh tế cao.

Hiện nay trên thế giới cũng có xu hướng sử dụng tổ hợp phụ gia tăng octan; phổ biến là tổ hợp etanol/MMT/Plutocen để hình thành một cơ chế mới trên cơ sở kết hợp các ưu điểm của chúng.

Ngoài các ưu điểm của phụ gia MMT kể trên, phụ gia này cũng có những bất cập, chẳng hạn như: một phần phụ gia đọng lại trong các bộ phận của động cơ và trong bộ xúc tác, chúng bịt kín bề mặt của xúc tác làm giảm hiệu quả của bộ lọc xúc tác. Một lượng sản phẩm cháy MMT phủ lên bugi là nguyên nhân gây ra sự mất lửa và hoạt động kém của động cơ.

Ngoài các phụ gia tăng octan kể trên, còn sử dụng một số thành phần cao octan để pha vào xăng, một chừng mực nào đó, cũng có thể coi như một phụ gia (xem bảng 1.7).

Bảng 1.7. Các thành phần cao octan trong xăng

<i>Loại cấu tử</i>	<i>RON</i>	<i>MON</i>
Toluen	115	102
<i>o</i> -Xylen	120	103
<i>p</i> -Xylen	140	127
Xyclopentan	100	85
Metylxcyclopentan	> 100	> 100
Xyclohexan	83	78,6
Isopropylbenzen	108	99
Alkylat	93 - 97	91 - 96
Isomerat	85 - 95	80 - 90

Các thành phần cao octan này khi pha vào xăng có thể làm tăng mạnh trị số octan. Tùy theo tính chất của từng loại xăng mà có thể pha chế các thành phần cao octan khác nhau. Chẳng hạn, xăng reforming xúc tác thường ít phần nhẹ, người ta thường pha thêm isomerat để tăng octan và áp suất hơi bão hoà. Xăng cracking xúc tác có trị số octan 87 - 91, để tăng octan cao hơn, người ta pha thêm các hydrocacbon thơm hoặc xyclopentan, metylxcyclopentan. Các sản phẩm alkylat ngoài chức năng tăng

octan, còn có tác dụng làm tăng nhiệt cháy của xăng, rất thích hợp để pha vào xăng máy bay.

1.2.2. Nhóm các phụ gia khác

a. Phụ gia làm sạch bộ chế hoà khí

Phụ gia này có tác dụng ngăn cản sự đóng băng và làm sạch chế hoà khí. Thường là các hợp chất amin, với hàm lượng sử dụng khoảng 50 ppm.

b. Phụ gia chống tạo cặn trong buồng đốt

Khi nhiên liệu cháy, trong buồng đốt sẽ hình thành một lớp cặn dày gọi là cặn buồng đốt (Combustion Chamber Deposits CCD). Lớp cặn này ngày càng dày thêm làm giảm dung tích của buồng đốt, làm giảm khả năng cháy của nhiên liệu và tạo những kẽ nứt nhỏ dẫn đến tăng thêm diện tích bề mặt của buồng đốt. Hiện tượng này khiến cho:

- Tỷ số nén của động cơ cao hơn một cách không mong muốn và làm tăng các yêu cầu về trị số octan so với thiết kế ban đầu.

- Tăng lượng khí thải.

- Tăng sự va chạm cơ học giữa đầu đỉnh của pittông và đầu của xy lanh, được gọi là tiếng gõ cacbon (carbon knock).

Các phụ gia làm sạch cặn có xu hướng tẩy sạch, đồng thời ngăn cản sự hình thành CCD giúp đáp ứng tiêu chuẩn về khí thải môi trường, trong khi vẫn nâng cao được hiệu quả về công suất của động cơ. Các phụ gia này thường là các hợp chất amin, sử dụng với hàm lượng nhỏ, khoảng 50 ppm.

c. Phụ gia chống ăn mòn xupap (VSR)

Trong những năm trước 1980, các động cơ xăng được sản xuất ra đều có xupap làm bằng thép khá mềm. Khi sử dụng xăng chì, việc đốt cháy nhiên liệu sẽ tạo thành một lớp mỏng oxit chì tạo ra lớp đệm xốp góp phần chống lại sự ăn mòn xupap. Khi sử dụng phụ gia không chì, sẽ không có lớp oxit trên, sự ăn mòn xupap dễ xảy ra hơn. Sự ăn mòn đó phụ thuộc vào tốc độ và tải trọng của động cơ. Tốc độ càng cao, tải trọng càng lớn thì hiện tượng ăn mòn xupap càng tăng. Để bảo vệ động cơ, ngăn chặn hiện tượng ăn mòn xupap các nhà khoa học đã đưa ra các loại phụ gia sau:

* Phụ gia photpho (tên thương mại là ICA): Sử dụng có hiệu quả tương tự như một chất bôi trơn. Hiệu quả là giảm đáng kể sự ăn mòn xupap. Hàm lượng phụ gia này chỉ cần khoảng 0,018 g/l.

* Phụ gia mangan (MMT: Metylxcyclopentadien mangan tricacbonyl): Phụ gia này ngoài chức năng tăng trị số octan như đã xem xét ở trên, còn có tác dụng làm giảm ăn mòn xupap. Cơ chế giảm ăn mòn xupap cũng do khi cháy, tạo ra một lớp oxit mangan mỏng phủ lên xupap, giúp cho sự ăn mòn, mài mòn giảm đi.

1.3. PHỤ GIA CHO NHIÊN LIỆU PHẢN LỰC

Nhiên liệu phản lực được chế tạo từ phân đoạn kerosen của quá trình chưng cất dầu thô. Nhìn chung, phân đoạn này đã có đầy đủ các cấu tử cần thiết đảm bảo chất lượng cho nhiên liệu, do vậy có thể sử dụng mà không cần phải chế biến hoá học. Tuy nhiên, để nâng cao phẩm cấp chất lượng, đảm bảo cho động cơ hoạt động tốt thì phải có thêm phụ gia.

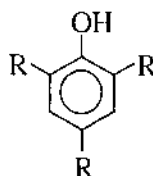
Các phụ gia quan trọng cho nhiên liệu phản lực bao gồm: phụ gia hạ nhiệt độ đông đặc, phụ gia chống tạo cặn, phụ gia chống vi sinh vật, phụ gia chống tích điện...

1.3.1. Phụ gia hạ nhiệt độ đông đặc

Nhiên liệu phản lực dùng cho động cơ phản lực, chủ yếu là máy bay phản lực tốc độ cao và tốc độ siêu âm. Đặc điểm ở độ cao từ 10.000 km, nhiệt độ rất thấp, thông thường -40 đến -55°C . Để máy bay hoạt động bình thường tại nhiệt độ đó thì yêu cầu nhiên liệu không được đông đặc ở -55°C hoặc thấp hơn. Lựa chọn nhiên liệu có nhiều thành phần *iso*-parafin và naphten là giải pháp chủ yếu nhằm đáp ứng chỉ tiêu này. Mặt khác, phụ gia sẽ góp phần đáng kể làm giảm điểm đông đặc. Các chất phụ gia này là các naphtalen đã được alkyl hoá, các alkyl phenol mạch dài. Các chất này có tác dụng ngăn cản sự kết tinh của *n*-parafin có trong dầu nhờn và giảm độ nhớt khi nhiệt độ hạ thấp, dẫn đến giảm nhiệt độ đông đặc.



Naphtalen đã được alkyl hoá



Các alkyl phenol mạch dài

1.3.2. Phụ gia chống vi sinh vật

Nhiên liệu có vi sinh vật với một lượng lớn gọi là nhiên liệu bị nhiễm khuẩn. Các loại vi sinh vật có thể gây nhiều phiền toái như: làm lên men các chất hữu cơ trong nhiên liệu, oxy hoá hydrocacbon thành các chất chứa oxy, gây mùi hôi cho nhiên liệu. Một số loại vi sinh vật còn tạo ra các sản phẩm phụ có tính axit, làm gia tăng khả năng ăn mòn kim loại. Đa số các loại vi sinh vật cần có môi trường nước để phát triển, nên nếu trong nhiên liệu phản lực lẫn nước thì vi sinh vật sẽ phát triển mạnh ở bề mặt tiếp xúc giữa nhiên liệu và nước.

Để ngăn chặn sự nhiễm khuẩn này, biện pháp tốt nhất là giữ cho lượng nước trong nhiên liệu phản lực càng ít càng tốt. Khi lượng vi sinh vật đạt mức báo động, cần dùng chất kháng sinh thích hợp để tiêu diệt.

1.3.3. Phụ gia chống tích điện

Hiện tượng tích tụ điện tích rất nguy hiểm đối với nhiên liệu hàng không. Nguồn tích điện của nhiên liệu phản lực xuất hiện khi các bề mặt cọ xát lên nhau; chẳng hạn như khi nhiên liệu chuyển qua đường ống, van, vòi, các bộ phận lọc, hoặc do khi bay, nhiên liệu trong thùng chứa va đập vào nhau, xảy ra sự ion hoá, sinh ra điện tích. Nhiên liệu phản lực tinh khiết bao gồm các hydrocacbon, là những chất không dẫn điện. Tuy nhiên trong nhiên liệu bao giờ cũng có các vết nước, vết các chất phân cực như axit hữu cơ, phenol; cho nên chỉ cần các phân tử này va đập vào nhau là phát sinh điện tích, là nguy cơ gây cháy nổ khi có môi lửa hoặc lượng điện tích quá cao. Yêu cầu là phải giải toả điện tích này càng nhanh càng tốt. Độ dẫn điện của nhiên liệu thường được đo bằng đơn vị dẫn điện (CU); $1 \text{ CU} = 1.10^{-12} \Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$. Phân đoạn kerosen có độ dẫn điện nằm trong khoảng từ 1 CU đến 20 CU; trong khi đó nước có độ dẫn điện gần 10 triệu CU.

Để dập tắt ngay điện tích, yêu cầu phải dùng phụ gia chống tích điện. Các phụ gia này không ngăn được sự tích tụ điện tích, mà chúng làm gia tăng tốc độ tản điện tích theo cơ chế tăng độ dẫn điện của nhiên liệu, làm cho điện tích được tản đi nhanh chóng, đảm bảo an toàn về cháy nổ cho

phương tiện. Phụ gia chống tích điện có tên thương mại Stadis 450, còn gọi là phụ gia Du Pond, thuộc loại chất điện ly, chế tạo từ chất hữu cơ tan trong nhiên liệu phản lực.

Ngoài hai loại phụ gia chính đã nêu, người ta còn bổ sung các phụ gia khác như: phụ gia chống oxy hoá làm tăng độ ổn định khi bảo quản, phụ gia chống ăn mòn để bảo vệ bồn bể chứa, phụ gia chống đông đặc, phụ gia chống tạo khói v.v...

1.4. PHỤ GIA CHO NHIÊN LIỆU DIEZEL

Diezel (DO) là nhiên liệu cho động cơ đốt trong phổ biến và thông dụng nhất. Do hàng loạt các ưu điểm mà ngày nay xu hướng diesel hoá động cơ phát triển rất mạnh trên toàn thế giới. Nhiên liệu DO được sản xuất từ phân đoạn gasoil nhẹ chưng cất từ dầu thô, có khoảng sôi 250 - 350°C. Để tăng cường thêm chất lượng của nhiên liệu DO, người ta thường pha chế các phụ gia như: phụ gia tăng trị số xetan, phụ gia chống tạo cặn, phụ gia giảm khói thải đen, phụ gia tẩy rửa...

1.4.1. Phụ gia tăng trị số xetan

Thông thường phân đoạn gasoil nhẹ chưng cất từ dầu thô đã đạt yêu cầu về trị số xetan cho nhiên liệu DO, vì trong đó đã chứa nhiều *n*-parafin là các cấu tử có trị số xetan cao. Tuy nhiên ngoài nguồn trên, nhiên liệu diesel còn có thể thu được từ các quá trình chế biến xúc tác, ví dụ nó là sản phẩm phụ của quá trình cracking xúc tác. Sản phẩm DO từ quá trình này có trị số xetan thấp, không đủ chất lượng làm nhiên liệu cho động cơ diesel, thậm chí cho phương tiện có tốc độ thấp. Để nâng cao trị số xetan cho các loại sản phẩm này nhằm phòng ngừa sự cháy kích nổ, có thể thêm vào nhiên liệu các chất thúc đẩy quá trình oxy hoá như: isopropyl nitrat, *n*-butyl nitrat, amyl nitrat... với lượng khoảng 1,5% thể tích; khi đó có thể tăng trị số xetan lên từ 15 đến 20 đơn vị.

1.4.2. Phụ gia giảm khói thải đen

Bản chất khói thải đen chính là muội cacbon sinh ra khi nhiên liệu

không cháy hoàn toàn. Đây là nguyên nhân gây giảm tuổi thọ động cơ, ô nhiễm môi trường, và cũng là yếu điểm của động cơ diesel. Để khắc phục điều này, người ta đưa thêm vào nhiên liệu các chất chứa oxy nhằm tăng cường quá trình cháy hoàn toàn của nhiên liệu. Mới đây, các nhà nghiên cứu đã thành công khi cho thêm một lượng nước vào DO. Nhiên liệu DO được nhũ hoá và sẽ cháy tốt hơn. Tuy nhiên hàm lượng nước tối đa cho vào cần phải khảo sát để sao cho vừa đảm bảo giảm khói thải đen, nhưng không được làm giảm nhiệt cháy của nhiên liệu để đảm bảo công suất động cơ.

Gần đây đã tìm được nhiên liệu sinh học biodiesel, với hàm lượng pha chế 5%, 10%, 15% và 20% (gọi là B-5, B-10, B-15, B-20), đã làm giảm đáng kể tất cả các khí độc hại trong khói thải động cơ như CO, CO₂, NO_x, hydrocarbon chưa cháy hết. Có thể tham khảo kỹ hơn trong phần nhiên liệu sinh học ở chương sau (chương 4).

1.4.3. Phụ gia DME thân thiện môi trường

Hiện nay trên thế giới phát triển một loại phụ gia mới cho nhiên liệu diesel, đó là dimetyl etc (DME). Phụ gia này vừa có tác dụng tăng trị số xetan, vừa xúc tiến cho quá trình cháy nhiên liệu trở nên hoàn toàn hơn, giảm thiểu các khí thải độc hại cho môi trường. Các nước như Mỹ, Nhật Bản, Đan Mạch đang đi đầu trong việc sử dụng phụ gia này với sản lượng 3,3 triệu tấn/năm. Để tăng cường độ hoà tan và ổn định của DME trong DO, người ta pha DME trong 2% KL dầu thầu dầu. Hàm lượng tối đa của phụ gia này trong diesel là 15% (2% KL dầu thầu dầu, 13% KL DME). Hiệu quả của phụ gia này như sau: Trị số xetan tăng từ 45 lên 52; nhiệt độ đông đặc giảm từ + 9°C xuống còn 0°C đến + 3°C; Hàm lượng các chất trong khói thải giảm: C_xH_y từ 15 ppm xuống 11 ppm, CO từ 0,02% xuống 0,01%. Ngoài ra, chất phụ gia này không chứa lưu huỳnh nên khi pha vào DO đã làm giảm hàm lượng S xuống, góp phần giảm bớt quá trình xử lý lưu huỳnh.

Các loại phụ gia khác của nhiên liệu diesel cũng có công thức và cơ chế tác dụng tương tự như phụ gia cho dầu nhớt, được đưa ra ở mục sau.

1.5. PHỤ GIA CHO DẦU NHỜN (DẦU KHOÁNG)

Các phụ gia này rất đa dạng. Nếu phụ gia cho nhiên liệu là phụ gia sử dụng một lần (cháy theo nhiên liệu) thì phụ gia cho dầu nhờn sử dụng nhiều lần cùng với dầu trong các thiết bị máy móc động cơ. Tùy theo mục đích mà các phụ gia này làm thay đổi hẳn tính chất của dầu khoáng như làm tăng độ nhớt, tăng chỉ số độ nhớt, làm cho dầu có tính tẩy rửa, làm cho dầu không tạo bọt v.v... Phụ gia cho dầu nhờn có một ý nghĩa đặc biệt quan trọng, nó làm đa dạng hoá các loại dầu nhờn, có hiệu quả cao trong sử dụng như tăng thời gian làm việc, tăng khả năng bảo vệ động cơ, chống ăn mòn, mài mòn...

Phụ gia cho dầu nhờn thường đa dạng, nhiều loại: Có một số trường hợp phụ gia sử dụng riêng biệt được pha trực tiếp vào dầu gốc. Một số loại được sử dụng kết hợp với nhau tạo thành hỗn hợp phụ gia (gọi là tổ hợp phụ gia), và thường được bán trên thị trường dưới dạng phụ gia đóng gói. Trong trường hợp này các phụ gia đó có thể tương hỗ với nhau để nâng cao tính năng sử dụng, cũng có thể tạo ra các hiệu ứng đối kháng, do vậy cần phải khảo sát kỹ cơ chế tác động của từng loại và sự tương tác giữa chúng trước khi trộn lẫn.

Dưới đây là các loại phụ gia chính cho dầu bôi trơn.

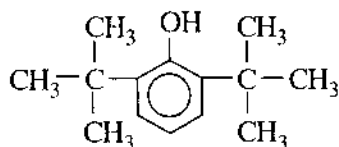
1.5.1. Phụ gia chống oxy hoá

Trong quá trình sử dụng, dầu nhờn thường xuyên tiếp xúc với oxy không khí dẫn đến các hydrocacbon trong đó rất nhanh chóng bị oxy hoá tạo các dẫn xuất chứa oxy, làm giảm các chỉ tiêu chất lượng của dầu bôi trơn như độ nhớt và chỉ số độ nhớt. Thông thường, khi máy móc làm việc ở điều kiện nhiệt độ tăng cao, phản ứng oxy hoá sẽ xảy ra mạnh. Khi đó các chi tiết của máy như sắt, đồng, có tác dụng như một chất xúc tác, thúc đẩy sự oxy hoá mạnh hơn. Để tăng thời gian làm việc và đảm bảo chất lượng của dầu nhờn, cần phải có phụ gia chống oxy hoá. Tùy thuộc vào yêu cầu sử dụng, cũng như các điều kiện kỹ thuật đòi hỏi của trang thiết bị, máy móc mà sử dụng các chất chống oxy hoá phù hợp.

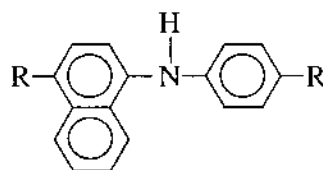
Các chất chống oxy hoá thường sử dụng là các alkyl phenol, các

aminophenol, các dẫn xuất của photpho và các chất cơ kim khác. Cơ chế hoạt động của các phụ gia chống oxy hoá là làm ngắt mạch phản ứng dây chuyền của các peroxit, các gốc tự do, được tạo ra bởi sự oxy hoá các n -RH, thay các gốc hoạt động bằng gốc của phụ gia ổn định và hầu như không hoạt động, không tham gia vào phản ứng oxy hoá theo cơ chế gốc chuỗi. Lượng phụ gia đưa vào tùy thuộc vào từng nhóm và chiếm khoảng 0,5 đến 3%.

Có thể đưa ra một vài chất phụ gia loại này như sau:

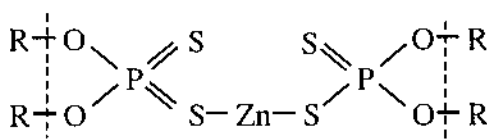


2,6-di-*tert*-butyl-*p*-crezol



phenyl- α -naphthylamin.

Ngoài ra, có thể sử dụng các dẫn xuất của kẽm như kẽm dialkyldithiophotphat:



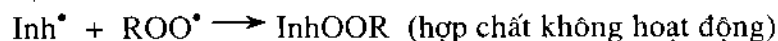
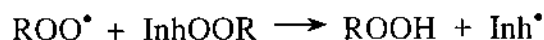
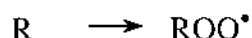
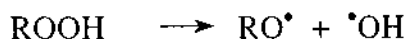
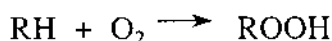
Phần tan
trong dầu

Phần hoạt động
bề mặt

Phần tan
trong dầu

Gốc R có thể là các alkyl bậc 1 hay bậc 2. Loại phụ gia chống oxy hoá này có tính năng hoạt động ở nhiệt độ cao, được sử dụng phổ biến trong dầu động cơ.

Có thể mô tả cơ chế phản ứng ức chế quá trình oxy hoá như sau :



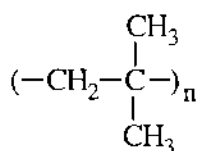
(trong đó InHOOR là phụ gia như phenol, amin).

Theo cơ chế như trên, phụ gia có tác dụng giảm mức độ oxy hoá của dầu nhờn và kéo dài chu kỳ cảm ứng. Trong quá trình ức chế oxy hoá, phụ gia sẽ bị tiêu hao. Do đó, sau một thời gian sử dụng, có thể phải bổ sung thêm loại chất này. Khi dầu nhờn thải cần tái sinh, chức năng của các phụ gia hầu như hết tác dụng, do vậy sau khi tái sinh cần bổ sung phụ gia mới hoàn toàn.

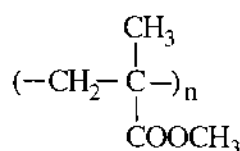
1.5.2. Phụ gia tăng độ nhớt

Đối với dầu nhờn, hai đặc trưng quan trọng nhất đó là độ nhớt và chỉ số độ nhớt. Tùy theo tính chất sử dụng của dầu bôi trơn mà người sử dụng quan tâm đến chỉ tiêu nào nhiều hơn hoặc quan tâm đến cả hai chỉ tiêu trên. Các loại hydrocacbon khác nhau đáp ứng các tính chất này khác nhau: Hydrocacbon parafin cho chỉ số độ nhớt cao, nhưng cho độ nhớt thấp, và ngược lại, các naphten đơn vòng cho độ nhớt cao, chỉ số độ nhớt thấp. Để sản xuất dầu bôi trơn đáp ứng cả hai yêu cầu đó, cần phải lựa chọn phân đoạn gasoil chân không của các loại dầu thô khác nhau cho phù hợp, thông thường đi từ dầu trung gian giữa parafin và naphten. Mặt khác, có thể sử dụng thêm phụ gia để tăng độ nhớt. Các phụ gia nhóm này bao gồm hai loại dưới đây.

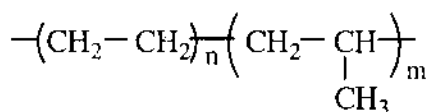
1) Loại hydrocacbon, như các chất polyme sau đây:



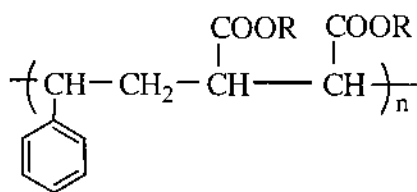
poly-*iso*-butylen



polymetacrylat



copolyme etylen-propylen

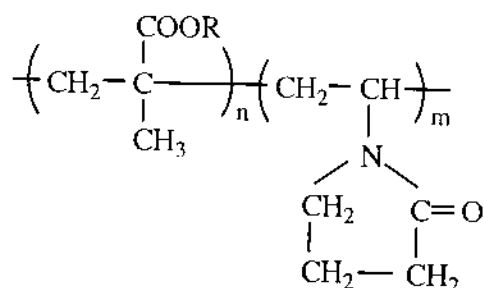


copolyme của styren và este maleic

Các poly-*iso*-butylen có trọng lượng phân tử từ 10.000 – 20.000. Các polymetacrylat có các nhánh alkyl có số nguyên tử cacbon từ 4 đến 22 và mạch polyme có 12 đến 18 nguyên tử cacbon. Hàm lượng phụ gia cho vào có thể lên tới 10%.

Cơ chế làm tăng độ nhớt của các polyme này như sau: các polyme tồn tại ở dạng xoắn chặt trong dầu gốc lạnh (là dung môi có khả năng hoà tan kém) và duỗi ra thành dải dài trong các dầu gốc nóng (là dung môi có khả năng hoà tan tốt hơn). Dạng trải rộng của phân tử polyme sẽ làm tăng độ nhớt của dầu. Khi tăng độ nhớt theo kiểu này sẽ làm giảm tốc độ thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ, có nghĩa là cải thiện được cả chỉ số độ nhớt.

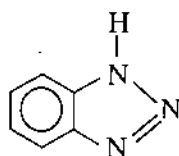
2) Loại este



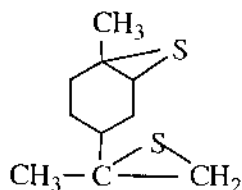
Copolymer của alkylmetacrylat và vinylpyrroliton

1.5.3. Phụ gia chống ăn mòn

Trong quá trình sử dụng, do bị oxy hoá hoặc do thâm nhập từ môi trường vào mà tạo ra các sản phẩm gây ăn mòn như: các axit hữu cơ, các khí ăn mòn SO_2 , H_2S , NO_2 ... Để chống sự ăn mòn của các sản phẩm đó, thường sử dụng các hợp chất của lưu huỳnh, nitơ, photpho... Tác dụng chủ yếu của các chất phụ gia này là tạo trên bề mặt kim loại các lớp màng mỏng bảo vệ khỏi các chất xâm thực. Bao gồm trong các phụ gia chống ăn mòn là các chất phụ gia chống gỉ. Cơ chế ở đây là ngăn chặn phản ứng điện hoá trên bề mặt kim loại. Các chất phụ gia chống gỉ thường là các chất có hoạt tính bề mặt như dầu khoáng nitro hoá, dầu khoáng sunfua hoá, một số xà phòng trên cơ sở axit béo tổng hợp. Các chất chống ăn mòn điển hình là benzothiazol và tecpen sunfua.



Benzothiazol

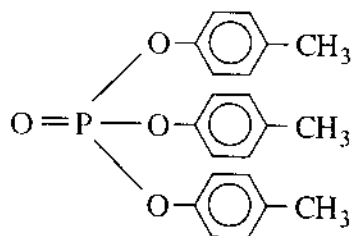


Tecpen sunfua

Cơ chế tác động của phụ gia ức chế ăn mòn dạng này là tạo ra một lớp bề mặt trên kim loại, ngăn không cho các kim loại đó tiếp xúc với các chất có tính ăn mòn trong sản phẩm dầu. Nồng độ sử dụng các chất này từ 0,05% đến 0,5%.

1.5.4. Phụ gia chống mài mòn

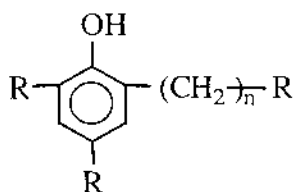
Các phụ gia này nhằm chống mài mòn cả hai phương diện cơ học và hoá học. Chúng là các alkyl naphtalen, các dẫn xuất của alkyl phenol, photpho và một số polyme. Ngoài ra có thể sử dụng các chất béo có khả năng bám dính trên bề mặt kim loại nhằm giảm bớt sự cọ xát, toả nhiệt trong quá trình làm việc của động cơ. Phụ gia chống mài mòn thường có hàm lượng nhỏ, khoảng 0,01%. Cấu trúc điển hình của phụ gia này là chất tricrezyl photphat:



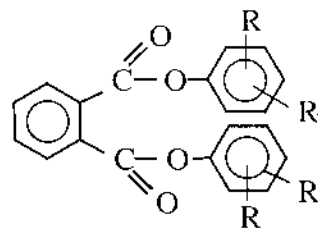
1.5.5. Phụ gia hạ điểm đông đặc

Đối với dầu nhờn bôi trơn các máy móc động cơ ở điều kiện nhiệt độ thấp như động cơ máy bay phản lực, động cơ làm việc ở miền Bắc Cực... cần phải có nhiệt độ đông đặc thấp để không bị đông đặc trong khoảng nhiệt độ sử dụng. Ngoài các biện pháp chọn lựa thành phần hoá học của dầu nhờn, có thể pha chế các phụ gia như naphtalen đã được alkyl hoá, các alkyl phenol mạch dài tương tự như trong phần phụ gia cho nhiên liệu phản lực. Thường được cho vào với lượng cỡ 1%.

Một số chất làm phụ gia hạ điểm đông đặc có cấu trúc như sau:



Các alkylphenol mạch dài

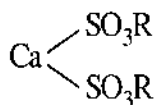


Các este dialkyl của axit phthalic

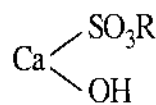
Ta đã biết, nguyên nhân chính dẫn đến sự đông đặc của các sản phẩm dầu mỏ là do *n*-parafin rắn kết tinh. Cơ chế tác dụng của phụ gia loại này là chúng làm chậm lại quá trình tạo thành các tinh thể sắp bằng cách bao bọc xung quanh các mầm tinh thể, do đó làm tăng nhiệt độ kết tinh của *n*-parafin.

1.5.6. Phụ gia tẩy rửa

Các chất phụ gia tẩy rửa bổ sung thêm vào dầu nhờn đảm bảo cho các chi tiết của động cơ được tẩy sạch, tức là làm cho cặn cacbon không đóng keo trên bề mặt kim loại. Để thực hiện chức năng trên, các chất phụ gia này phải có tính hoạt động bề mặt với vai trò như một chất tẩy rửa. Các phụ gia này được sản xuất bằng cách sunfua hoá dầu khoáng.



Canxi sunfonat trung tính

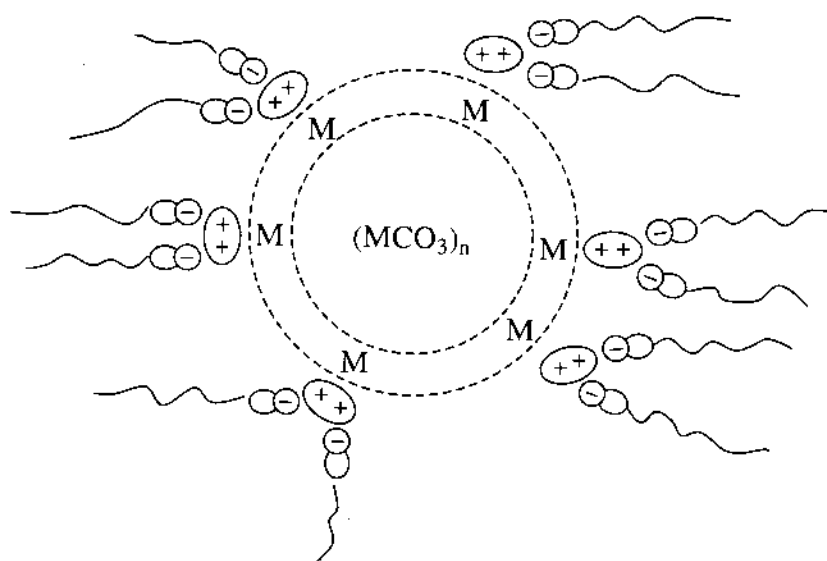


Canxi sunfonat kiềm

Thường thì phụ gia này được sử dụng với nồng độ 2 đến 10%. Gần đây, các nhà khoa học đã nghiên cứu và chế tạo thành công loại phụ gia này từ dầu thực vật, là chế phẩm thân thiện với môi trường.

Các phụ gia này đều có tính kiềm cao, có chứa các ion kim loại phân tán trong dầu, do đó chúng có khả năng trung hoà axit tạo thành trong quá trình lưu huỳnh cháy tạo ra khí SO_2 , SO_3 , thâm nhập vào dầu nhờn. Dạng bảo vệ này đặc biệt quan trọng đối với dầu động cơ diesel, vì nhiên liệu DO có hàm lượng lưu huỳnh cao. Các dạng phụ gia tẩy rửa có thể là: các sunfonat, các phenolat, các salixilat, photphat v.v...

Cấu trúc đơn giản của một chất tẩy rửa cacbonat kiềm được minh hoạ trên hình 1.1.



Hình 1.1.

Các chất tẩy rửa cần chứa:

- Các nhóm phân cực như: sunfonat, cacboxylic
- Các gốc mạch thẳng, mạch vòng hoặc vòng thơm
- Một vài ion kim loại thông thường.

Như vật, các chất tẩy rửa phải có đầu ưa nước và đầu ưa dầu, chúng có tác dụng kéo các cặn ra khỏi bề mặt mà chúng bám dính, làm tẩy sạch động cơ bên trong của máy móc.

Các phụ gia tẩy rửa không những có chức năng tẩy sạch mà chúng còn có thể có các tác dụng khác nữa. Có thể so sánh chung các chức năng của phụ gia tẩy rửa qua bảng 1.8.

1.5.7. Phụ gia phân tán

Phụ gia này có tác dụng ngăn ngừa, làm chậm quá trình tạo cặn và lắng đọng cặn trong điều kiện hoạt động của động cơ ở điều kiện nhiệt độ thấp. Các chất phân tán quan trọng thường chứa các nhóm chức amin, amit, hydroxy este như: alkyl hydroxybenzyl polyamin, este polyhydroxy-suxinic, polyaminamit-imidazol, este photphat. Lượng chất phân tán sử dụng phụ thuộc vào lượng chất rắn cần phải phân tán và thường chiếm từ

1.5.8. Phụ gia chống hao mòn

Các phụ gia này làm tốt hơn tính chống ma sát của dầu bôi trơn; có thể chia ra làm các nhóm sau:

- * Các phụ gia chống xước.

- * Các phụ gia chống xây xước: Có tác dụng khi tải trọng tăng thì mềm hoá quá trình học, kết, làm giảm sự phá huỷ của bề mặt ma sát.

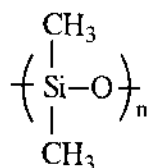
- * Phụ gia chống mài mòn: Không cho phép sự mài mòn xảy ra khi tải trọng thay đổi từ thấp đến cao.

Các chất phụ gia loại này được sử dụng dưới dạng hỗn hợp của dầu mỡ động thực vật; các chất axit béo; các chất chứa photpho; các hợp chất khác nhau của xà phòng; các chất hữu cơ của kẽm, molipden ...

- * Phụ gia ức chế gỉ: Nếu động cơ ngừng hoạt động trong một thời gian lâu thì trên thành xy lanh, cổ trục khuỷu và các chi tiết sẽ bị gỉ, do tạo thành sắt hydroxit $\text{Fe}(\text{OH})_2$, sau đó biến thành $\text{Fe}(\text{OH})_3$, hậu quả là máy bị hao mòn. Có nhiều hợp chất được dùng để ức chế gỉ như: các axit béo, các este của axit naphthenic và axit béo, các amin hữu cơ, các xà phòng kim loại của axit béo. Thường pha phụ gia này vào dầu với lượng 0,1 đến 1%.

1.5.9. Phụ gia ức chế tạo bọt

Bọt do không khí trộn mạnh vào dầu nhờn ảnh hưởng xấu tới tính chất bôi trơn, còn làm tăng quá trình oxy hoá do có mặt của oxy, ngăn cản sự tuần hoàn của dầu, gây nên hiện tượng bôi trơn không đầy đủ. Phụ gia chống tạo bọt có khả năng phá huỷ bọt, làm tan bọt, thường cho vào với hàm lượng rất nhỏ, khoảng từ 3 ppm đến 20 ppm, chúng là các hợp chất của silicon và hydro, có tên gọi là polymetylsiloxan:



1.5.10. Phụ gia biến tính, giảm ma sát

Phụ gia biến tính, giảm ma sát (FM) có chức năng làm tăng độ bền

của màng dầu, giữ bề mặt kim loại tách rời nhau, ngăn không cho lớp dầu bị phá hoại trong điều kiện tải trọng lớn và nhiệt độ cao. Phụ gia này còn làm giảm hệ số ma sát, bảo tồn được năng lượng, tiết kiệm được 2 đến 3% nhiên liệu cho xe máy, ô tô.

Phụ gia FM bao gồm nhiều hợp chất chứa oxy, nitơ, molipden, đồng và một số nguyên tố khác. Cơ chế làm tăng độ bền của màng dầu là do có sự hấp phụ vật lý: màng dầu bám dính chặt hơn lên bề mặt bôi trơn, làm giảm ma sát. Phụ gia này thường được pha với tỷ lệ 0,1 đến 0,3%.

1.5.11. Phụ gia chịu điều kiện khắc nghiệt (HD)

Điều kiện khắc nghiệt liên quan tới các máy móc làm việc ở điều kiện tải trọng lớn, nhiệt độ cao. Dầu nhờn sử dụng cho các điều kiện này phải có tính năng chống oxy hoá, bảo vệ ổ bi, chống ăn mòn, mài mòn và có một số tính chất phân tán, chúng thích hợp cho động cơ xăng và diesel. Mục đích của những phụ gia này là giữ cho dầu và các sản phẩm không tan như cặn cacbon trong trạng thái lơ lửng, vì nếu không các hạt rắn này sẽ bám dính chặt vào bề mặt bên trong của động cơ, làm giảm thể tích hoạt động và gây khó khăn cho quá trình vệ sinh động cơ, ngăn cản các sản phẩm oxy hoá như nhựa, asphalten kết tụ thành các hạt. Tác dụng của loại này có một phần giống phụ gia tẩy rửa phân tán.

Các phụ gia chống mài mòn, giảm ma sát, phụ gia cực áp thuộc loại phụ gia Tribology, là phụ gia hoạt động ở điều kiện khắc nghiệt nhằm chống ăn mòn, chống kẹt xước, giảm mài mòn, giúp cho máy móc động cơ làm việc tốt khi tải trọng nặng và nhiệt độ cao. Nhóm này còn được gọi là phụ gia giới hạn (bôi trơn giới hạn). Lĩnh vực sử dụng chủ yếu của phụ gia này là dầu động cơ và dầu bánh răng.

1.5.12. Phụ gia diệt khuẩn

Trong quá trình hoạt động, thường có một lượng nước thâm nhập vào dầu nhờn, đây là môi trường cho vi sinh vật phát triển. Để dầu không bị lên men, bị oxy hoá, cần phải cho phụ gia diệt khuẩn, chúng có tác dụng tương tự kháng sinh. Các chất điển hình trong trường hợp này là: phenol, hợp chất chứa clo, formaldehit, etanolamin.

SẢN XUẤT NHIÊN LIỆU SẠCH

2.1. SẢN XUẤT XĂNG SẠCH

2.1.1. Sự cần thiết phải sử dụng xăng sạch

Ngày nay, trước tình trạng ô nhiễm từ các khí thải động cơ và các lò đốt công nghiệp ngày càng trở nên trầm trọng, việc sử dụng nhiên liệu sạch là rất cần thiết và mang tính thời sự cao. Khái niệm về nhiên liệu sạch được hiểu là trong đó không chứa hoặc chứa rất ít các thành phần có ảnh hưởng tới môi trường và sức khỏe con người. Trong số nhiên liệu động cơ, xăng và diesel là hai loại quan trọng phổ biến, được sử dụng rộng rãi trên toàn cầu. Việc sản xuất ra xăng sạch, diesel sạch có ý nghĩa rất to lớn trong việc bảo vệ môi trường sinh thái và nâng cao sức khỏe cộng đồng. Hiện nay, đa số các nước đều thống nhất kiểm soát 4 nhân tố chủ yếu trong nhiên liệu xăng gây ảnh hưởng đến ô nhiễm môi trường như sau:

- * Hàm lượng chì
- * Áp suất hơi bão hoà
- * Hàm lượng benzen
- * Hàm lượng CO trong khí thải.

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

a. Hàm lượng chì: Như đã đề cập đến ở trên, chì trong xăng và trong khí thải gây ô nhiễm môi trường và tổn hại đến sức khỏe con người: gây ung thư, gây bệnh dẫn độn ở trẻ em, gây giảm trí nhớ; vì vậy xu hướng giảm và loại bỏ chì trong xăng đã được thống nhất ở nhiều quốc gia từ những năm 1970. Ở Mỹ, từ 1994 đã không dùng xăng pha chì. Ở Bắc Âu giảm lượng chì từ những năm 1980 và 1990 đã không sử dụng xăng pha

chì. Nhật Bản không sử dụng xăng chì từ 1980, còn ở Việt Nam, từ 1/7/2001 đã có pháp lệnh không dùng xăng chì. Để khắc phục trị số octan do không sử dụng chì, người ta đã thay thế bằng các loại phụ gia khác, hoặc sử dụng các quá trình lọc dầu tiên tiến để nâng cao chất lượng của xăng.

Bảng 2.1. Tình trạng ảnh hưởng về môi trường và cách khắc phục

TT	Các nhân tố	Chất gây ô nhiễm	Quy định ở từng vùng	Biện pháp chống
1	Hàm lượng chì	Chì trong xăng và khí thải	Mỹ: Không chì từ 1984	* Bỏ xăng chì * Thêm phụ gia chứa oxy * Dùng xăng alkyl, isome hoá
2	Áp suất hơi bão hoà	Hydrocacbon bay hơi	* Mỹ: < 55 kPa * Nhật Bản: 45 - 95 kPa	* Giảm P bão hoà * Dùng xăng polyme hoá
3	Hàm lượng benzen	Benzen rất độc	* Mỹ: < 1% từ 1995 * Các nước khác: 1 - 5% * Việt Nam: < 5%	* Dùng các công nghệ khử benzen trong xăng
4	Hàm lượng CO trong khí thải	CO trong khí thải rất độc	* Mỹ: Hàm lượng oxy trong xăng > 2%	* Dùng các chất chứa oxy pha vào xăng

b. Áp suất hơi bão hoà là chỉ tiêu của xăng khi nói đến vấn đề ô nhiễm môi trường vì nó liên quan đến tính bay hơi của xăng. Sự bay hơi của xăng thể hiện trong quá trình bảo quản, tồn chứa hay sử dụng. Trong thực tế, những vùng có nhiệt độ cao thì tỷ lệ hao hụt xăng tăng mạnh từ số lượng cho đến chất lượng. Sự bay hơi không những gây thất thoát một lượng xăng lớn mà còn làm ô nhiễm không khí, là nguyên nhân tiềm ẩn của sự cháy nổ. Do vậy cần phải tối ưu hoá áp suất hơi bão hoà.

c. Hàm lượng benzen: Benzen gây ung thư nên cần được khống chế. Hầu hết ở các nước, hàm lượng benzen đều thống nhất phải nhỏ hơn từ 1 đến 5%. Các biện pháp giảm benzen sẽ được xem xét ở phần sau.

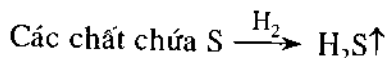
d. Giảm hàm lượng CO trong khí thải: CO được tạo ra do quá trình cháy không hoàn toàn của nhiên liệu. CO rất độc hại đối với con người, gây khó thở, tổn thương đường hô hấp, nếu hàm lượng cao có thể gây chết người. Để giảm thiểu lượng CO, cần đưa vào xăng một lượng nhất định oxy ở dạng phụ gia để xúc tiến cho quá trình đốt cháy hoàn toàn.

Như vậy, xăng chất lượng cao ngày nay phải được hiểu là xăng không những đáp ứng đầy đủ yêu cầu về các chỉ tiêu kỹ thuật, đặc biệt có trị số octan cao, mà còn đáp ứng các chỉ tiêu về môi trường, gọi là xăng sạch. Sản xuất xăng sạch là xu hướng phát triển ngày nay và trong tương lai.

2.1.2. Các phương pháp sản xuất xăng sạch

a. Giảm hàm lượng lưu huỳnh

Lưu huỳnh có rất nhiều tác hại. Sự có mặt của nó là nguyên nhân dẫn đến tạo cặn trong động cơ, gây mài mòn hệ thống pittông - xy lanh. Lưu huỳnh dạng hoạt tính (H_2S , mercaptan) gây ăn mòn trực tiếp các chi tiết kim loại màu trong động cơ. Mặt khác, khi đốt cháy, tất cả các chất chứa S đều tạo ra SO_2 , SO_3 , gây mưa axit, là tác nhân rất độc hại với môi trường. Các khí thải độc hại này đến nay vẫn chưa có biện pháp xử lý. Chính vì vậy mà biện pháp hữu hiệu nhất là khử để loại bỏ chúng ngay từ nguyên liệu ban đầu bằng phương pháp hydrodesulfua hoá.



Hàm lượng S cho phép trong xăng động cơ phải dưới 0,1%. Trong tương lai, tiến tới 0,01% hoặc cỡ ppm và càng ít càng tốt.

Loại lưu huỳnh bằng phương pháp HDS thường bị kèm theo các phản ứng hydro hoá làm no hoá các nối đôi của olefin, phản ứng này đặc biệt không mong muốn đối với xăng của quá trình FCC - phân đoạn có nhiều olefin. Việc làm bão hoà olefin sẽ dẫn đến giảm trị số octan trong xăng.

Để bù lại octan mất đi, có nhiều công nghệ được đề xuất, điển hình là các công nghệ dưới đây.

*** Thơm hoá xăng cracking trước khi xử lý HDS**

Quá trình này được gọi là Công nghệ Phillip – Petroleum. Bằng phương pháp này, hàm lượng S được giảm từ 300 ppm xuống còn 10 ppm, còn trị số octan lại tăng từ 89 lên 100. Trong phản ứng HDS, mặc dù hầu hết các olefin bị bão hoà, nhưng lại tăng hàm lượng thơm. Tuy nhiên hàm lượng thơm quá cao trong sản phẩm cuối làm cho công nghệ này ít được ứng dụng do luật bảo vệ môi trường yêu cầu giới hạn hàm lượng chất thơm trong xăng phải dưới 30%.

*** Công nghệ ISAL (Isomerization và Salazar)**

Công nghệ này được sử dụng riêng cho quá trình xử lý lưu huỳnh của nhiên liệu FCC. Cũng giống như các quá trình xử lý hydro thông thường, nó làm bão hoà các olefin trong nguyên liệu, nhưng bù lại bằng các phản ứng tạo ra các cấu tử cao octan như vòng hoá olefin, tạo alkyl naphten, tạo *iso*-parafin... Hiệu quả của quá trình quyết định bởi xúc tác sử dụng: Đó là xúc tác CoMoP/Al₂O₃ và GaCr/H-ZSM-5 với thiết bị xúc tác cố định được phân chia thành nhiều tầng. Bằng phương pháp này có thể giảm lưu huỳnh từ 1450 ppm xuống còn 10 ppm trong sản phẩm cuối mà hầu như không giảm trị số octan.

*** Tổ hợp quá trình chưng cất - xúc tác**

Bản chất của phương pháp là tiến hành chưng cất phân đoạn trước khi thực hiện quá trình HDS sâu. Khi chưng cất phân đoạn, ta thu được một khoảng cất hẹp, sau đó mỗi phân đoạn được khử S trong điều kiện riêng biệt. Sự lựa chọn này rất hiệu quả vì đa số các chất olefin tập trung ở phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp, trong khi đó các chất chứa lưu huỳnh lại nằm ở phân đoạn có nhiệt độ sôi cao. Như vậy, khi xử lý HDS phần nhiệt độ sôi cao thì hầu như vẫn giữ nguyên được lượng olefin có trong xăng FCC ở phần sôi thấp, và như vậy bảo toàn được octan (octan chỉ giảm chưa đến 1 đơn vị). Quá trình này gọi là công nghệ CD Tech. Công nghệ này rẻ hơn 25% so với quá trình HDS hiện hành.

b. Giảm áp suất hơi bão hoà

Áp suất hơi bão hoà thấp quá thì động cơ sẽ không khởi động được; nhưng cao quá thì xăng bay hơi mạnh, tạo nút khí trong hệ thống dẫn liệu của động cơ. Việc bay hơi xăng vừa gây lãng phí, vừa làm ô nhiễm môi trường. Vậy cần phải khảo sát để tìm ra hàm lượng nhẹ tối ưu (bằng cách giảm áp suất hơi bão hoà, giảm nhiệt độ sôi đầu, sôi 10% thể tích) đến mức cho phép nhằm tránh bay hơi phần nhẹ.

c. Giảm hàm lượng CO trong khí thải

CO là khí rất độc hại trong khói thải, nó tác động lên hệ thống hô hấp và làm suy giảm khả năng hô hấp của con người. CO còn gây ra các bệnh về tim và phổi. Sự tạo thành CO là do thành phần hydrocacbon thơm trong xăng quá lớn (lên tới 50%) trong buồng đốt thiếu oxy; động cơ quá cũ kỹ...

Để giảm được lượng CO, có các biện pháp sau đây:

- Giảm hàm lượng hydrocacbon thơm tới dưới 35% khối lượng.
- Đưa các hợp chất chứa oxy vào xăng để vừa tăng trị số octan, vừa xúc tiến cho sự cháy xảy ra hoàn toàn, dẫn đến giảm thiểu lượng CO. Theo một số tài liệu, nếu sử dụng xăng pha 10% etanol thì sẽ giảm được 10% CO; 10% hydrocacbon không cháy hết.

d. Không dùng phụ gia chì

Chì là loại phụ gia tăng mạnh trị số octan nhưng rất độc hại; là nguyên nhân gây ung thư, gây bệnh đần độn ở trẻ em. Ngày nay, hầu hết các nước trên thế giới đã bỏ phụ gia chì, và thay thế vào đó là sản xuất ra các thành phần cao octan cho xăng như: isomerat, alkylat, polymerat... Ngoài ra, sử dụng phụ gia chứa oxy như etanol, metanol, MTBE. Ở Việt Nam, ngày 29/5/1995, Chính phủ đã ra nghị định số 36/CP cấm sử dụng xăng pha chì. Đây là một biện pháp rất mạnh để bảo vệ môi trường và sức khoẻ cho con người. Kể từ ngày 1/7/2000 chính thức triển khai sử dụng xăng không pha chì tại Việt Nam.

e. Giảm hàm lượng benzen trong xăng

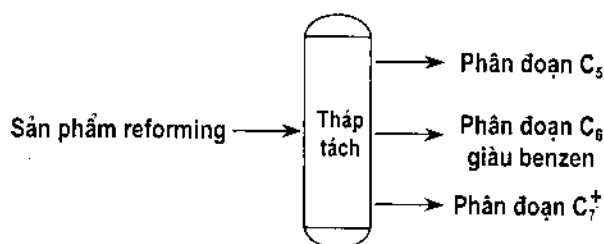
Benzen là thành phần cao octan trong xăng, nhưng gần đây đã phát

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

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

** Trích ly benzen trong xăng*

Xăng có chứa hydrocacbon, trong đó benzen nhiều hơn cả là xăng reforming xúc tác. Để loại benzen, người ta thực hiện chưng cất. Phần C_5 tách ra ở đỉnh tháp. Phần C_6 giàu benzen lấy ra ở giữa tháp rồi đưa vào bộ phận trích ly bằng dung môi chọn lọc. Bằng phương pháp này có thể giảm hàm lượng benzen xuống còn dưới 1%. Nhược điểm của phương pháp là giảm hiệu suất và trị số octan của xăng.

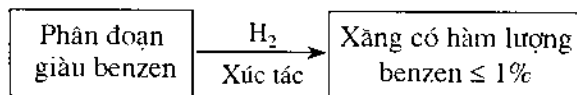


** Tách phân đoạn C_6 ra khỏi nguyên liệu trước khi thực hiện reforming xúc tác.*

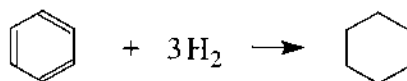
Hydrocacbon C_6 (C_6H_{14}) là các cấu tử chính tạo ra benzen trong xăng reforming xúc tác. Do vậy người ta chưng cất nguyên liệu reforming để tách phân đoạn C_6 , sau đó mới đưa nguyên liệu này vào quá trình reforming. Phương pháp này làm giảm lượng benzen thu được trong xăng reforming xuống bằng hoặc nhỏ hơn 1%. Tuy nhiên phương pháp này có nhược điểm là dẫn đến giảm hiệu suất thu khí H_2 của quá trình.

** Hydro hoá benzen trong xăng*

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

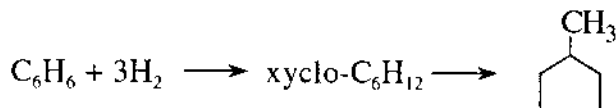


Phương pháp này làm giảm trị số octan của xăng, do vậy trị số octan theo RON chỉ đạt ≈ 90 . Nguyên nhân dẫn đến giảm trị số octan là do benzen bị hydro hoá đến xyclohexan là cấu tử có trị số octan thấp.



** Hydroisome hoá*

Các nghiên cứu gần đây đã thành công trong việc sử dụng công nghệ mới để hydro hoá benzen, đó là công nghệ tổ hợp của UOP và công nghệ Rigis của CHLB Nga. Trong các công nghệ này, benzen chứa trong phân đoạn dầu của reformat (có nhiệt độ sôi đến 85°C) được đưa đi hydro hoá; trong quá trình này, một phần benzen tham gia phản ứng isome hoá tạo metylxyclopentan. Kết quả là không làm giảm trị số octan của xăng mà lại tạo ra hợp chất khác không độc hại.

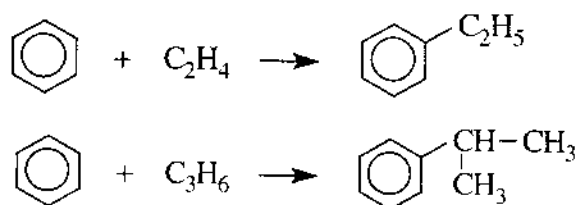


Với phương pháp này, có thể giảm lượng benzen xuống còn nhỏ hơn 0,5% và đảm bảo trị số octan lớn hơn 93. Điều kiện tốt nhất để thực hiện phản ứng hydro isome hoá benzen là: nhiệt độ từ $150 \div 350^\circ\text{C}$, áp suất 1,5 đến 3,0 MPa. Ở điều kiện này, benzen phản ứng hết và hàm lượng metylxyclopentan,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

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

** Thực hiện alkyl hoá phân đoạn xăng nhẹ*

Benzen thường tập trung ở phân đoạn xăng nhẹ, có khoảng sôi đến 85°C . Nếu thực hiện phản ứng alkyl hoá phân đoạn này bằng khí olefin như C_2H_4 hoặc C_3H_6 thì benzen sẽ biến đổi thành alkyl benzen:



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

T ^o C	P = 1,5 MPa			P = 2,0 MPa			P = 3,0 MPa		
	Benzen	Xyclo-hexan	Metyl xyclo-hexan	Benzen	Xyclo-hexan	Metyl xyclo-hexan	Benzen	Xyclo-hexan	Metyl xyclo-hexan
100	0	1	0	0	1	0	0	0	0
150	0	0,3603	0,6397	0	0,3603	0,6397	0	0,3603	0,6397
200	0	0,2268	0,7732	0	0,2268	0,7732	0	0,2268	0,7732
250	0,0007	0,1412	0,8581	0,0001	0,1413	0,8586	0,0001	0,1413	0,8586
300	0,0057	0,0886	0,9057	0,0024	0,0889	0,9087	0,0007	0,0890	0,9103
350	0,1800	0,0470	0,7730	0,0881	0,05223	0,8596	0,0286	0,0557	0,9157
400	0,8119	0,0071	0,1810	0,6555	0,01299	0,3315	0,3824	0,0233	0,5943

Các alkyl benzen tạo thành có trị số octan gần tương đương với benzen, do vậy kết quả là vừa loại được benzen mà lại không làm giảm trị số octan của xăng. Mặt khác, hiệu suất thu hồi xăng không giảm mà lại có xu hướng tăng. Thông thường, tác nhân alkyl hoá naphta nhẹ để giảm lượng benzen được sử dụng là khí etylen. Hỗn hợp sản phẩm vẫn đạt trị số octan RON là 95 ÷ 97. Hàm lượng benzen còn lại dưới 1%.

Như vậy, với các phương pháp đã nêu trên đây, có thể sản xuất được xăng sạch, đáp ứng tiêu chuẩn mới về môi trường: hàm lượng hydrocacbon thơm dưới 35% khối lượng, hàm lượng benzen dưới 1% khối lượng.

Có thể tham khảo hàm lượng benzen trong xăng của một số nước ở bảng 2.3.

f. Nâng cao chất lượng của các công nghệ lọc dầu

Đây là biện pháp giải quyết tận gốc và triệt để vấn đề sản xuất ra xăng sạch. Bản chất là nâng cao chất lượng của các dây chuyền công nghệ và thiết bị chế biến dầu, từ đó cho phép sản xuất ra hỗn hợp hydrocacbon có trị số octan cao và tối ưu hoá hàm lượng của các thành phần khác. Chẳng hạn, xăng alkyl hoá, xăng isome hoá có nhiều *iso*-parafin, đảm bảo trị số octan cao, nhiệt cháy cao, ít lưu huỳnh, áp suất hơi bão hoà phù hợp. Nếu sử dụng xăng reforming xúc tác thì nên thêm phần nhẹ isomerat vào để điều chỉnh áp suất hơi bão hoà... Sau khi thu được xăng của các quá trình chế biến, có thể thêm phụ gia chứa oxy với hàm lượng cho phép, như vậy sẽ đảm bảo vừa tăng được octan, lại vừa đảm bảo các chỉ tiêu khác phù hợp.

Bảng 2.3. Hàm lượng benzen trong xăng của một số nước

<i>Tên nước</i>	<i>Hàm lượng benzen trong xăng, %KL</i>
Mỹ	< 1
Nhật Bản	< 1
Hàn Quốc	0,4
Thái Lan	0,3
Malaixia	0,1
Singapo	0,3
New Zealand	0,5
Australia	1,9 - 3,1
Tây Ban Nha	1,9 - 3,1
Đức	0,5
Pháp	1,38
Brazin	2,91

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

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

Loại xăng	Tỷ trọng	RON	MON	E70, %V	E100, %V
Xăng chưng cất	0,68	64	62	70	100
Xăng cốc hoá	0,67	81	69	70	100
Xăng cracking xúc tác	0,80	87	86	0	5
Xăng hydrocracking	0,67	90	84	70	100
Xăng reforming	0,82	101	89	6	20
Xăng isome hoá	0,625	92	87	100	100
Xăng alkyl hoá	0,70	92	90	15	45
Xăng polyme hoá	0,74	100	80	5	10
MTBE	0,745	114	98	100	100
TBA	0,79	115	95	50	100

Ghi chú: E 70: Lượng các cấu tử có điểm sôi dưới 70°C, %V;

E100: Lượng các cấu tử có điểm sôi dưới 100°C, %V.

Mức quy định các tác nhân tăng cường octan trong xăng được đưa ra ở bảng 2.5.

Bảng 2.5. Mức quy định các tác nhân tăng cường octan trong xăng

Tên nước	Hàm lượng các tác nhân tăng cường octan, %TL			
	Olefin	Aromat	MTBE	Alcol
Nhật Bản	Max 18	Max 40	Max 10	Max 10
Hàn Quốc	Max 10	Max 45	Max 15	Max 10
Thái Lan		Max 50	Max 10	Max 10
Malaixia	Max 20	Max 30	Max 15	Max 15
Đài Loan			Max 11	Max 11

2.2. SẢN XUẤT NHIÊN LIỆU DIEZEL SẠCH

2.2.1. Khái quát chung

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

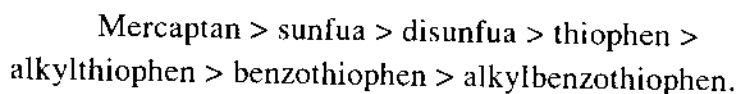
tải. Hiện nay trên thế giới có xu hướng diesel hoá động cơ do hàng loạt các ưu việt của nhiên liệu này so với xăng. Sản xuất nhiên liệu diesel sạch bao gồm loại trừ các thành phần có hại trong nhiên liệu và các loại cấu tử độc hại trong khói thải động cơ.

2.2.2. Các phương pháp để sản xuất diesel sạch

a. Giảm hàm lượng lưu huỳnh

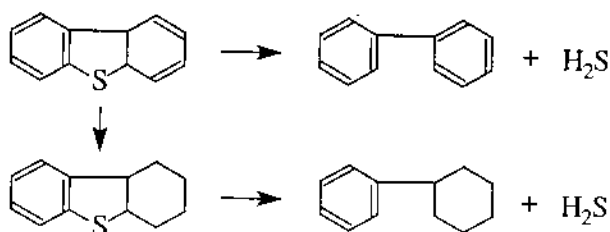
Phân đoạn diesel là phân đoạn tương đối nặng, có nhiệt độ sôi cao (250 - 350°C) nên phần lớn các chất chứa lưu huỳnh tập trung ở phân đoạn này.

Phụ thuộc vào cấu trúc của các chất hữu cơ chứa lưu huỳnh mà mức độ khử S sẽ khác nhau. Các chất mercaptan, thiophen, sunfua bị khử dễ hơn và có thể áp dụng công nghệ khử thông thường. Còn các chất alkylbenzothiophen thì rất khó loại hỗn hợp, phải áp dụng công nghệ hydrosulfua hoá sâu. Mức độ của phản ứng khử S được sắp xếp theo dãy sau:



Theo dãy trên, mức độ tách lưu huỳnh khó dần.

Có thể minh hoạ quá trình khử lưu huỳnh sâu như sau:



Xúc tác cho phản ứng là các loại sau: $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$; $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$; GaCr/HZSM-5 . Hiện nay công nghệ mới sử dụng vật liệu mezopor Mo/MCM-41 ; Mo/SBA-15 . Có thể tham khảo về hàm lượng lưu huỳnh cho phép trong nhiên liệu ở các bảng 2.6 và 2.7.

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

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

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

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

Để hội nhập với các quốc gia trên thế giới, TCVN về hàm lượng lưu huỳnh tối đa trong nhiên liệu cũng phải theo tiêu chuẩn của các nước trong khu vực và thế giới. Tuy nhiên, đến thời điểm hiện nay, hàm lượng S trong xăng và diesel vẫn còn rất cao ở nước ta. Mục tiêu phấn đấu là giảm S trong xăng dưới 300 ppm và diesel dưới 500 ppm. Nhìn chung, công nghệ sản xuất nhiên liệu sạch thu hút rất nhiều nghiên cứu của các nhà khoa học trên thế giới nhằm đáp ứng được tiêu chuẩn về môi trường.

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

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

**** Phương pháp nhũ hoá***

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

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

** Đưa các chất chứa oxy vào nhiên liệu*

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

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

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

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

CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ LÀM SẠCH SẢN PHẨM DẦU

3.1. KHÁI QUÁT CHUNG

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

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

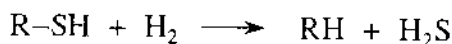
Quá trình xử lý không sử dụng hydro bao gồm xử lý khí thải động cơ, cũng là một trong các nhiệm vụ cấp bách hiện nay.

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

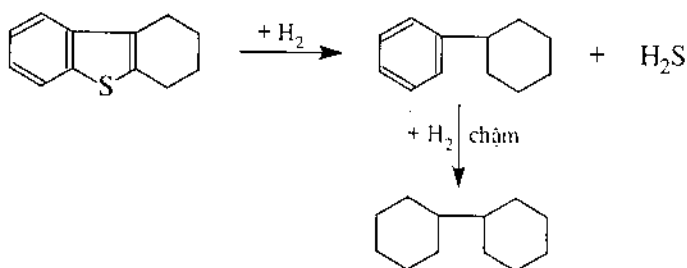
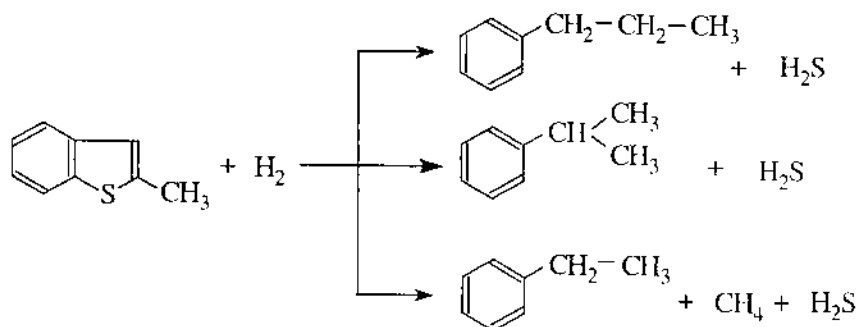
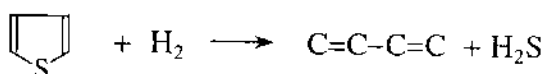
3.2.1. Bản chất hoá học

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

Với hợp chất mercaptan:



Với hợp chất thiophen:



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



3.2.2. Xúc tác cho quá trình hydrodesulfua hoá

Xúc tác tốt nhất cho quá trình này là các kim loại Co, Mo, Ni-Mo mang trên axit rắn. Ngày nay, để khử lưu huỳnh của các hợp chất có phân tử lượng lớn và nhiều vòng thơm ngưng tụ (gọi là các chất khó khử), người ta phải sử dụng xúc tác có hoạt tính cao hơn, đó là CoMo/Al₂O₃; CoMoP/Al₂O₃; GaCr/HZSM5 hoặc hỗn hợp CoMoP/Al₂O₃ + GaCr/HZSM5. Các loại xúc tác này do các hãng PROCATALYSTS và hãng AKZO NOBEL phát minh ra.

Xúc tác cho quá trình hydrodesulfua hoá cho ở bảng 3.1. Tùy theo các hợp chất chứa lưu huỳnh mà điều kiện kèm theo có khác nhau, ví dụ: Xúc tác cho hydrodesulfua hoá benzothiophen: Co-Mo/ γ -Al₂O₃ ở 400°C. Xúc tác cho hydrodesulfua hoá sunfua hoặc disulfua: Ti; V; Cr; Mn; γ -Al₂O₃, ở 430°C.

Bảng 3.1. Xúc tác cho quá trình hydrodesulfua hoá thiophen

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

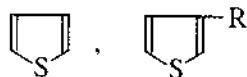
3.2.3. Khử lưu huỳnh của các hợp chất trong dầu mỏ

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

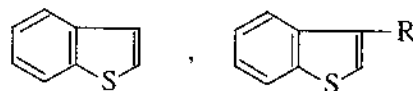
1. Mercaptan RSH
2. Disulfua RSSR'

3. Sunfua RSR'

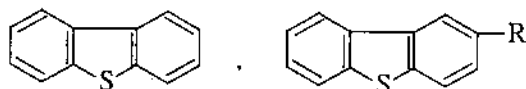
4. Thiophen



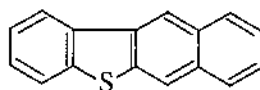
5. Benzothiophen



6. Dibenzothiophen



7. Benzonaphtothiophen



3.2.4. Quá trình khử lưu huỳnh sâu

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

a. Khử lưu huỳnh trong xăng

Để khử lưu huỳnh trong xăng, thường sử dụng xúc tác $CoMo\ P/Al_2O_3$ + $GaCr/HZSM5$, có bề mặt riêng khoảng $290\ m^2/g$. Các kết quả của quá trình khử xem ở bảng 3.2.

Như vậy, nhiệt độ càng cao thì hiệu quả của quá trình khử càng cao. Tuy nhiên một vấn đề đặt ra là, nếu khử sâu quá sẽ dẫn đến giảm mạnh trị số octan của xăng thu được, vì vậy chỉ cần khử S ở nhiệt độ $610K$, áp suất $27.10^5\ Pa$, lúc này trị số octan của xăng chỉ giảm rất ít, chỉ 0,5 đơn vị octan, hàm lượng S còn lại là khoảng 50 ppm. Nếu so với các loại xúc tác khác, ví dụ xúc tác $CoMo/Al_2O_3$ hoặc $CoMoP/Al_2O_3$ (theo tài liệu, sau

khi khử S, trị số octan giảm đến 3 - 4 đơn vị), thì hệ hỗn hợp xúc tác CoMo P/Al₂O₃ + GaCr/HZSM5 hiệu quả hơn. Nguyên nhân là do trên xúc tác này vừa xảy ra phản ứng khử S vừa xảy ra phản ứng hydroisome hoá, mà các sản phẩm thu được của nó có trị số octan cao, kết quả là trị số octan hầu như không giảm.

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

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

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

b. Khử lưu huỳnh trong nhiên liệu diesel

Trong nhiên liệu diesel chứa nhiều các hợp chất lưu huỳnh khó khử vì chúng là nhiên liệu nặng có nhiệt độ sôi cao. Thông thường, hàm lượng các chất chứa S trong nhiên liệu này vào khoảng 9000 đến 12000 ppm bao gồm cả các chất chứa S dễ và khó khử. Xúc tác sử dụng là CoMoP/Al₂O₃. Hiệu suất khử xem ở bảng 3.3.

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

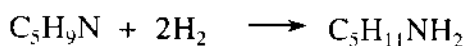
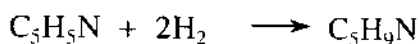
Nhiệt độ, K	Hàm lượng lưu huỳnh trong sản phẩm cuối, ppm	Hiệu suất khử S, %
590	1190	87
610	680	92
630	170	98
640	50	99

Theo TCVN thì nên dừng ở hàm lượng lưu huỳnh trong sản phẩm cuối là 170 ppm, khi đó nhiệt độ của phản ứng là 630K, áp suất 30.10⁵ Pa.

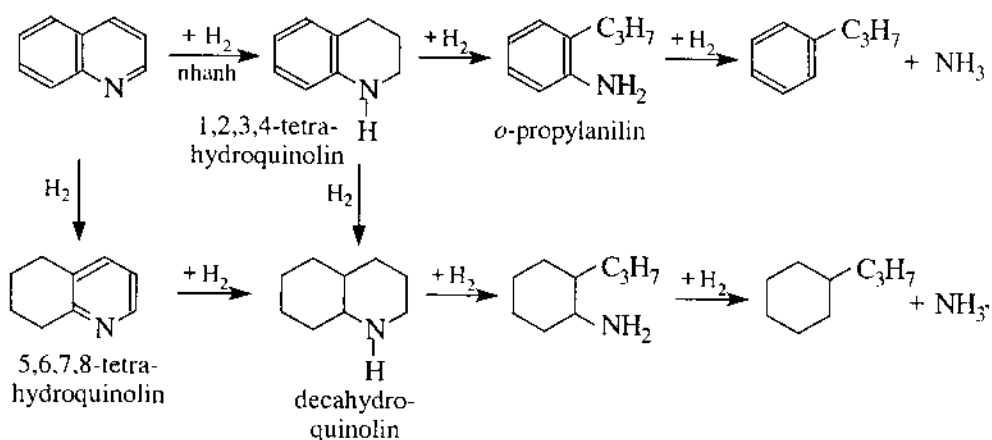
3.3. QUÁ TRÌNH XỬ LÝ NITƠ: HYDRODENITƠ HOÁ (HDN)

3.3.1. Bản chất hoá học

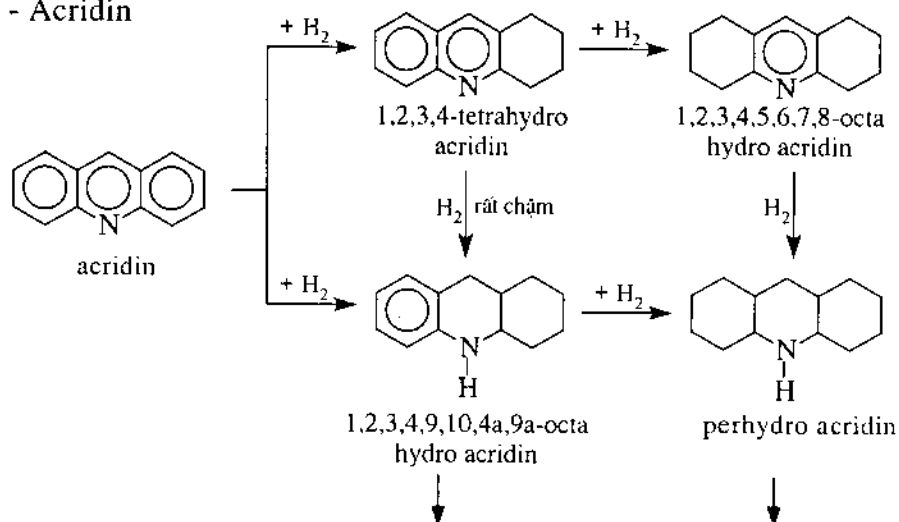
Hydrodenitơ hoá là quá trình tách các nguyên tử nitơ ra khỏi dầu, bao gồm các phản ứng cơ bản sau:

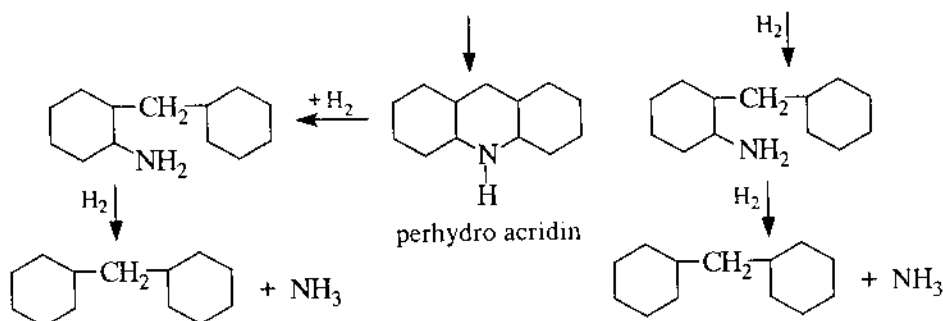


- Quinolin



- Acridin





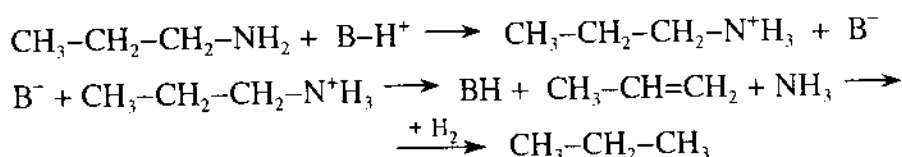
Sản phẩm cuối cùng là các hợp chất hữu cơ không chứa nitơ.

3.3.2. Xúc tác cho phản ứng

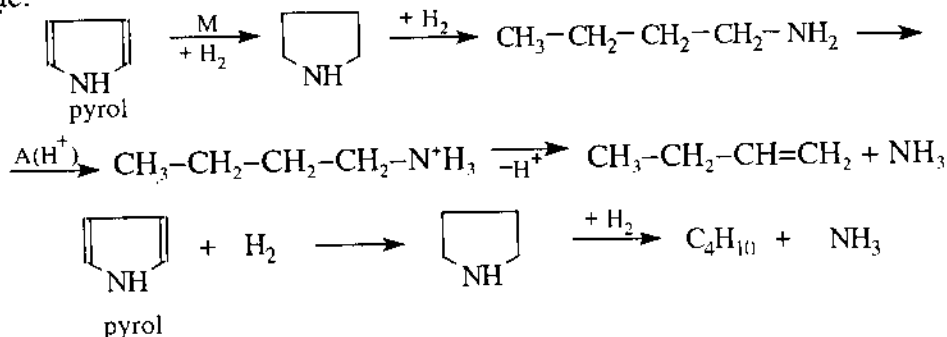
Xúc tác cho quá trình này thường sử dụng là hệ:

Ni-Mo-S/Al₂O₃ ; Co-Mo/Al₂O₃ ; Ni-Mo/Al₂O₃ ; Ni-W/Al₂O₃

3.3.3. Cơ chế của phản ứng hydrodenitơ hoá

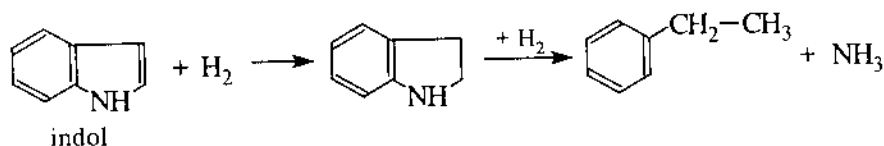


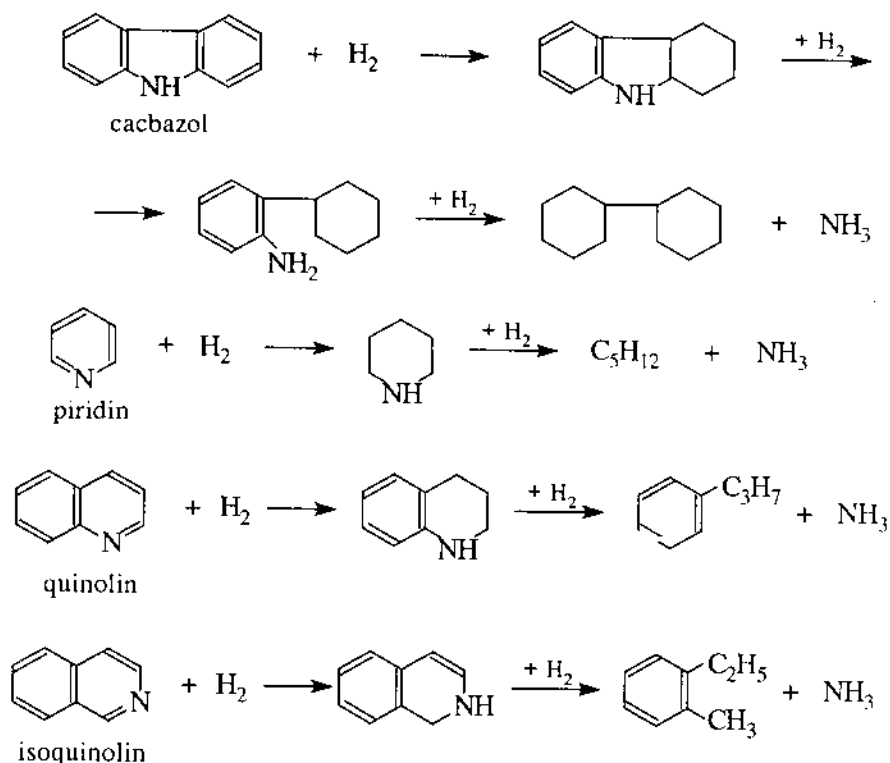
hoặc:



3.3.4. Khử nitơ trong các hợp chất của dầu mỏ

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



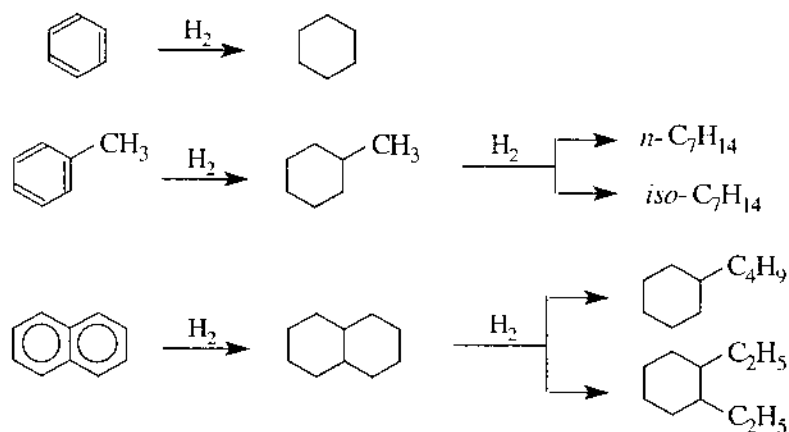


Tất cả các phản ứng chuyển hoá trên, trước khi tách NH_3 đều qua giai đoạn trung gian tạo amin.

3.4. XỬ LÝ HYDROCARBON THƠM

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

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



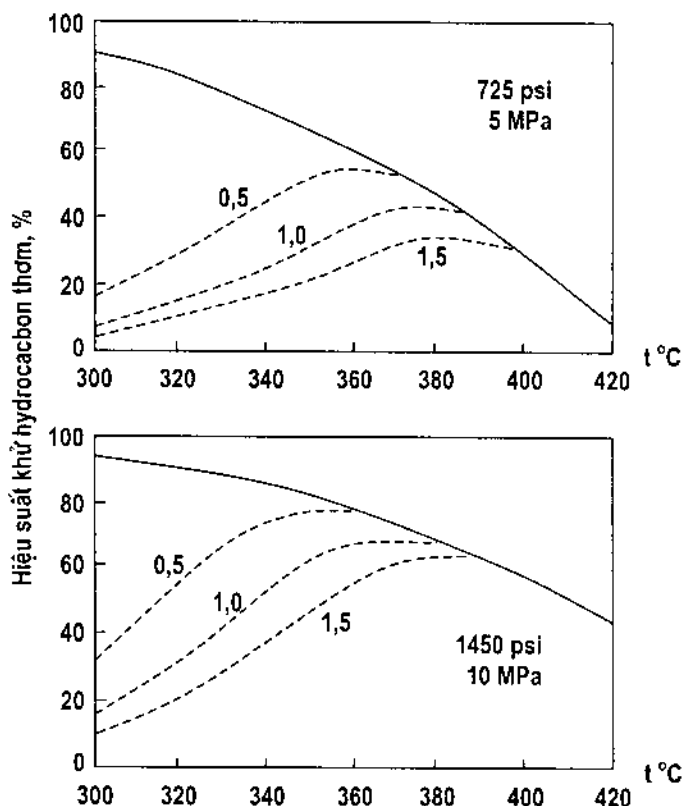
Phản ứng có thể dừng lại ở giai đoạn làm bão hoà vòng thơm, hoặc đến sản phẩm gãy vòng tùy thuộc vào điều kiện công nghệ thực hiện quá trình và xúc tác sử dụng.

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

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

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

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



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

3.5. XỬ LÝ KHÍ THẢI ĐỘNG CƠ VÀ KHÍ THẢI CÔNG NGHIỆP

3.5.1. Khái niệm chung

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

Tỷ lệ gây ra ô nhiễm của các ngành sử dụng nhiên liệu ở Châu Âu được thống kê trong bảng 3.5.

Bảng 3.4. Khối lượng các chất ô nhiễm thải ra từ các nguồn khác nhau năm 1991 tại Mỹ (triệu tấn / năm)

Nguồn ô nhiễm	SO _x	NO _x	CO	Pb	VOC
Giao thông	0,99	7,26	43,49	0,00162	5,08
Đốt lò	16,55	10,59	4,67	0,00045	0,67
Quá trình công nghiệp	3,16	0,6	4,69	0,00221	7,86

Bảng 3.5. Tỷ lệ các chất ô nhiễm ở Châu Âu năm 1994 (%)

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

Ở Việt Nam, theo số liệu của Bộ Giao thông Vận tải năm 1993, xe cộ tiêu thụ 60 vạn tấn nhiên liệu và thải ra môi trường 150.000 tấn CO, 10.000 tấn NO_x và 8.000 tấn hydrocacbon. Năm 2000, lượng khí thải ra môi trường còn nhiều hơn thế: 1,5 triệu tấn CO, 1 vạn tấn NO_x, 85 ngàn tấn hydrocacbon. Trong khi đó nồng độ cho phép của các chất ô nhiễm trong không khí là có hạn định.

Bảng 3.6. Nồng độ cho phép các chất ô nhiễm trong khí thải theo tiêu chuẩn CHLB Đức

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

Trong các dạng sản phẩm năng lượng được sử dụng, xăng là nhiên liệu dễ bay hơi nên ngoài việc ô nhiễm bởi khí thải sinh ra trong quá trình đốt cháy, còn có một lượng lớn hydrocacbon bay hơi khi tồn chứa, bảo quản, hoặc sản phẩm cháy không hết; ví dụ như hydrocacbon, trong đó có benzen gây độc hại rất lớn cho con người. Một trong các nguyên nhân gây bệnh ung thư là do loại chất này. Các tác hại chính của một số chất đối với tổng thể môi trường được tổng kết và cho ở bảng 3.7.

Bảng 3.7. Một số tác hại chính của khí thải đối với môi trường

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

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

3.5.2. Nguyên nhân tạo ra các loại khí thải

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

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

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

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

- * Do tia lửa mỗi yếu;

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

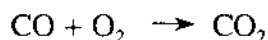
c. Đối với NO_x: Khí này tạo ra trong quá trình cháy và tăng khi nhiệt độ tăng. Nhiệt độ càng cao, lượng nitơ có trong không khí sẽ kết hợp với oxy càng tạo ra nhiều NO_x. Từ đó ta thấy, động cơ diesel tạo ra nhiều NO_x hơn so với động cơ xăng do nhiệt độ cháy trong động cơ diesel cao hơn. Một lượng ít NO_x sinh ra do nitơ có mặt trong sản phẩm dầu.

3.5.3. Các phương pháp hoá học để xử lý khí thải

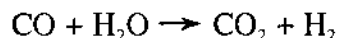
a. Xử lý CO

Phương hướng chung là oxy hoá đến CO₂ là chất ít độc hại hơn rồi thải vào môi trường, theo các phản ứng sau đây:

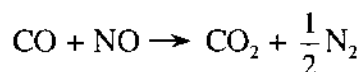
- Oxy hoá bằng oxy không khí:



- Chuyển hoá bằng hơi nước:



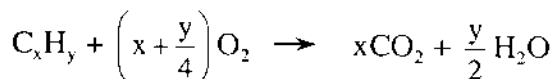
- Chuyển hoá bằng NO:



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

b. Xử lý hydrocacbon

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

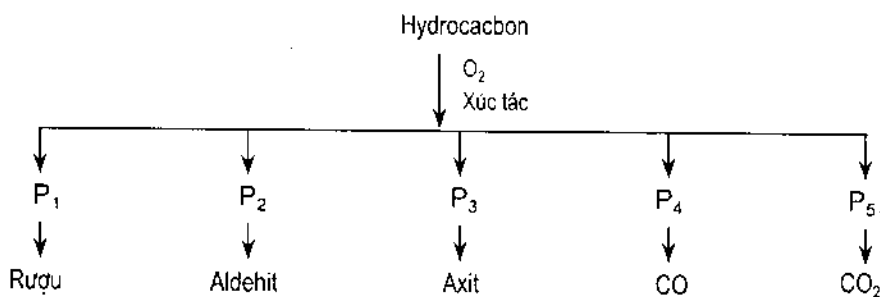


- Xử lý sinh học: $VOC + \text{sinh khối} + O_2 \rightarrow \text{Sinh khối mới}$

$VOC + \text{sinh khối} + O_2 \rightarrow \text{Sản phẩm oxy hoá } CO_2, H_2O$

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

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

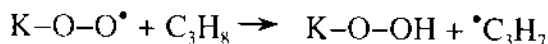
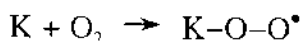


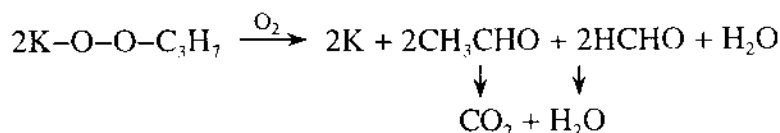
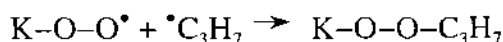
Hình 3.2. Mô tả quá trình oxy hoá hydrocacbon.

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



K: xúc tác





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

c- Xử lý NO_x

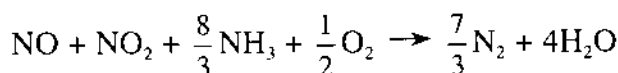
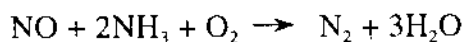
Có hai phương pháp để xử lý loại bỏ NO_x :

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

- Phương pháp 2: Khử NO_x thành N_2 .

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

Các chất khử hay dùng là H_2 , NH_3 , CH_4 , hoặc ngay cả các hydrocarbon chưa cháy hết, có trong khí thải. Trong hỗn hợp khí thải, luôn có mặt của oxy, phản ứng khử ở trạng thái này được mô tả như sau:



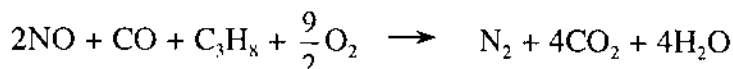
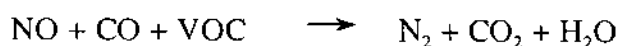
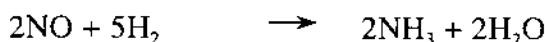
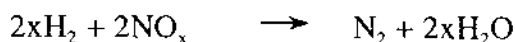
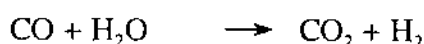
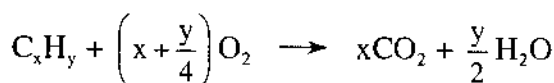
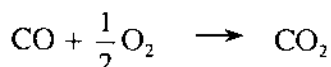
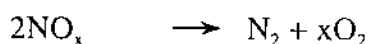
v.v...

Xúc tác cho các phản ứng này thường là V_2O_5/TiO_2 hoặc V_2O_5/Al_2O_3 .

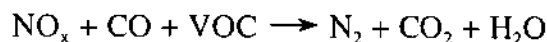
Cho đến nay, hầu như chưa có tài liệu nào công bố về quá trình xử lý các chất thải SO_x ; do vậy, biện pháp hiệu quả nhất là tách triệt để lưu huỳnh ra khỏi sản phẩm nhiên liệu sao cho càng ít càng tốt để sau khi cháy, khí thải chứa SO_x không vượt quá giới hạn cho phép trong môi trường. Trong trường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

d. Xử lý đồng thời ba thành phần ô nhiễm

Trong thực tế, trong khí thải động cơ bao giờ cũng có tất cả các thành phần ô nhiễm, chủ yếu là ba thành phần: CO, NO_x, hydrocacbon. Các thành phần này cần phải xử lý đồng thời trong hộp xúc tác. Do có tạo thành hơi nước trong quá trình khử và oxy hoá, nên kéo theo các phản ứng nối tiếp để tạo thành sản phẩm cuối là N₂, CO₂. Các phản ứng chính trong quá trình xử lý đồng thời các chất ô nhiễm như sau:

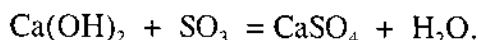
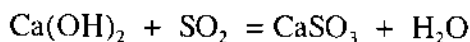


Phương pháp xử lý đồng thời ba thành phần ô nhiễm nay rất ưu việt, hiện đang được sử dụng rộng rãi trên thế giới. Có thể tóm tắt phản ứng xảy ra như sau:

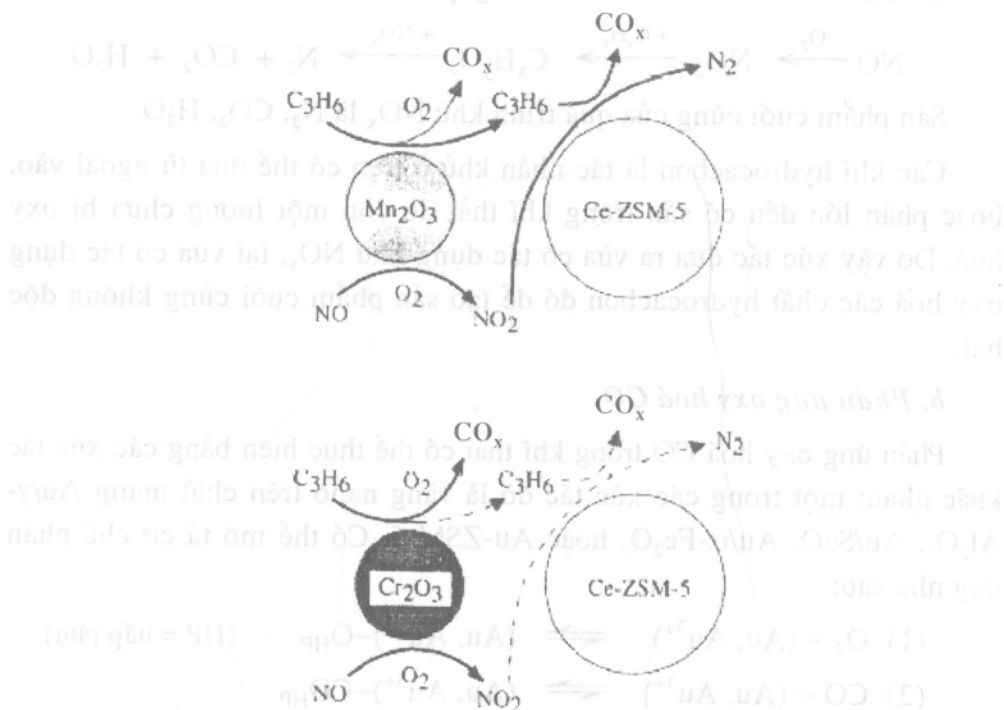


e. Xử lý SO_x của khí thải công nghiệp

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

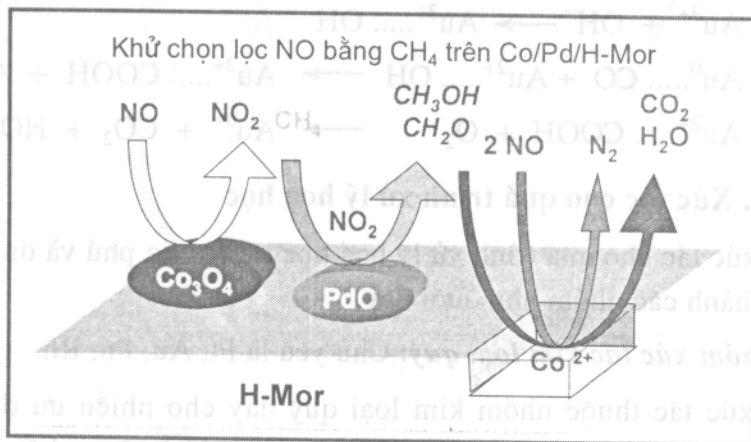


Phản ứng khử NO_x là quá trình quan trọng nhất trong xử lý khí thải động cơ. Có rất nhiều công trình nghiên cứu về vấn đề này. Thường sử dụng một vài hydrocarbon để khử. Có thể giả thiết cơ chế khử NO_x bằng propan theo sơ đồ như sau:



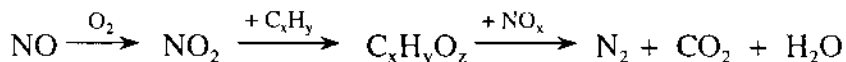
Hình 3.4. Cơ chế phản ứng khử NO_x bằng propen.

Cũng có thể khử NO_x bằng CH_4 trên xúc tác Co/Pd/H-Mor :



Hình 3.5. Cơ chế phản ứng khử NO_x bằng metan.

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

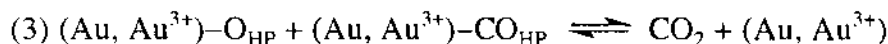


Sản phẩm cuối cùng của quá trình khử NO_x là N_2 , CO_2 , H_2O .

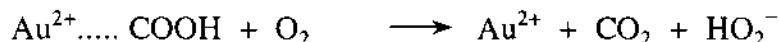
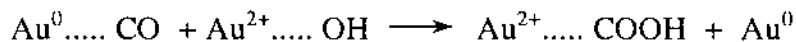
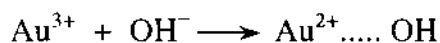
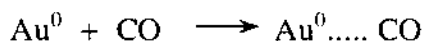
Các khí hydrocacbon là tác nhân khử ở trên có thể đưa từ ngoài vào, hoặc phần lớn đều có sẵn trong khí thải do còn một lượng chưa bị oxy hoá. Do vậy xúc tác đưa ra vừa có tác dụng khử NO_x , lại vừa có tác dụng oxy hoá các chất hydrocacbon đó để tạo sản phẩm cuối cùng không độc hại.

b. Phản ứng oxy hoá CO

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



Một tác giả khác giả thiết có sự tham gia của ion OH^- của chất mang:



3.5.5. Xúc tác cho quá trình xử lý hoá học

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

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

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

đề này người ta thường cho các kim loại đó mang trên chất mang có bề mặt riêng lớn và rẻ tiền. Các chất mang thường sử dụng là Al_2O_3 , CeO , Zeolit ZSM-5 v.v... Xúc tác này có hoạt tính cao đối với phản ứng chuyển hoá CO thành CO_2 . Với các hệ xúc tác đó có thể loại được khoảng 80% CO, $\approx 100\%$ NO và 90% hydrocacbon ở 400°C .

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

c. Xúc tác trên chất mang: Pt/ Al_2O_3 ; Pt/ Al_2O_3 -SiO₂; Pt/zeolit mordenit; Pt/ZSM-5.

d. Xúc tác không phải là kim loại quý: Cu-Cr/ Al_2O_3 ; Ni-Co/bentonit.

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

e. Xúc tác khử: Cu/ZSM-5; Cu-MCM-41.

Đây là các xúc tác khử có hoạt tính mạnh đối với phản ứng khử NO thành N_2 . Thậm chí chúng chuyển hoá cả khí hydrocacbon có lẫn trong khí thải:



f. Tổ hợp vật liệu oxit V_2O_5 - TiO_2 - CeO_2 mang trên SiO_2 hoặc MCM-41

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

g. Xúc tác perovskit

Perovskit là hỗn hợp oxit cấu trúc lập phương đặc biệt, công thức thông thường là ABO_3 , ví dụ như LaMO_3 , ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu} \dots$). Trong đó LaCoO_3 là xúc tác đặc biệt triển vọng để phân huỷ các chất dễ bay hơi (VOC). Vật liệu này có tính bán dẫn đến 400K . Khi nhiệt độ tăng cao nó tăng tính dẫn điện và trên 1200K nó hoạt động giống như kim loại. Tuy nhiên chúng có bề mặt riêng nhỏ (thường dưới $50 \text{ m}^2/\text{g}$) và trên 600°C bị co cụm mạnh, do vậy xúc tác này thường được phân tán trên chất mang có bề mặt riêng lớn để tối ưu hoá tính năng sử dụng của chúng. Có rất nhiều vật liệu mao quản trung bình trên cơ sở silic là chất mang tốt, trong

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

Xúc tác perovskit rất có hiệu quả để xử lý CO và NO_x . Đặc điểm quan trọng là chúng có thể hoạt động ở khoảng nhiệt độ thấp, cỡ 200 đến 400°C đối với phản ứng oxy hoá CO cũng như các khí thải khác có chứa hydrocacbon.

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

h. Xúc tác ba nhiệm vụ

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

Xúc tác này cùng một lúc thực hiện ba nhiệm vụ, xử lý đồng thời 3 thành phần ô nhiễm đã nêu trên. Trong xúc tác này, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ là chất mang, cordierit là chất nền. Thành phần cordierit gồm hệ ba cấu tử $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, trong đó hàm lượng gần đúng của chúng như sau: 13,7% MgO, 34,9% Al_2O_3 , 54,1% SiO_2 . Chất nền này có độ bền nhiệt, bền cơ học cao, chịu được tốc độ nhanh của dòng khí đi ra, có hệ số giãn nở nhiệt nhỏ dẫn đến nhiệt của khí thải được giữ ở lớp xúc tác nhanh đạt đến nhiệt độ phản ứng xử lý. Bề mặt của cordierit xù xì nên khả năng bám dính của xúc tác trên chất nền rất tốt. Mặt khác chúng là vật liệu chịu nhiệt nên rất tốt cho các phản ứng xử lý xảy ra ở nhiệt độ cao.

3.5.6. Các biện pháp kỹ thuật để giảm lượng khí thải độc hại

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Các loại xe ô tô và xe khách mới được sản xuất ngày nay đều phải được thiết kế sao cho khí xả CO, hydrocacbon, NO_x không được vượt quá các giới hạn sau:

CO: 14,2 g/km; hydrocacbon: 2,1 g/km; NO_x: 1,9 g/km.

3.6. XỬ LÝ LÀM SẠCH DẦU NHỜN

3.6.1. Giới thiệu chung

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

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

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

3.6.2. Làm sạch bằng dung môi chọn lọc

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

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

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

Có thể tham khảo và so sánh một số tính chất của dầu nhờn trước và sau khi chiết tách bằng furfural ở bảng 3.8.

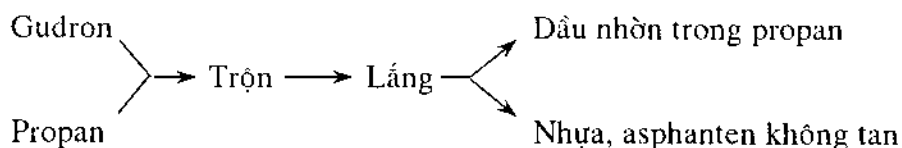
Bảng 3.8. So sánh tính chất của dầu nhờn trước và sau khi làm sạch

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

3.6.3. Quá trình tách asphalten bằng propan lỏng

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

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



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

3.6.4. Quá trình tách sáp

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

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

a. Tách sáp bằng phương pháp kết tinh làm lạnh

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

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

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

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

b. Tách sáp bằng hydrocracking chọn lọc

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

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

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

3.6.5. Làm sạch bằng axit

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

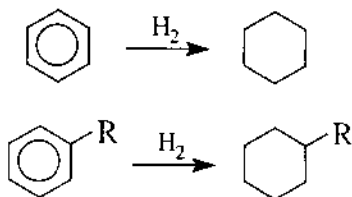
Bản chất của phương pháp là H_2SO_4 đặc hoà tan được các tạp chất khoáng, các hydrocarbon không no, các chất chứa lưu huỳnh, nitơ, oxy, nhựa, asphalten. Phương pháp này có hàng loạt nhược điểm như: gây ăn mòn mạnh thiết bị, tách nhựa, asphalten không triệt để, quá trình gián đoạn khó vận hành, tiêu tốn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

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

3.6.6. Làm sạch bằng hydro

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

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



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

NHIÊN LIỆU SINH HỌC BIODIEZEL

4.1. GIỚI THIỆU CHUNG VỀ BIODIEZEL

Hiện nay, môi trường là vấn đề đang được mọi quốc gia trên thế giới quan tâm. Ở nước ta ngày nay ô nhiễm môi trường đang làm đau đầu các ban, ngành liên quan. Ô nhiễm không khí là một trong những dạng ô nhiễm môi trường được quan tâm nhiều nhất. Ô nhiễm không khí chủ yếu là do khói thải từ các nhà máy, các khu công nghiệp và từ các phương tiện giao thông. Hơn thế nữa, các phương tiện giao thông ngày càng gia tăng thì nguy cơ thải ra môi trường các chất độc hại cũng tăng theo. Vấn đề đặt ra là làm thế nào để lượng khí thải gây ô nhiễm môi trường ở mức thấp nhất có thể.

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

Trong những năm gần đây, rất nhiều nước trên thế giới đã quan tâm đến việc sản xuất ra các loại nhiên liệu sạch, nhưng đáng chú ý nhất là nhiên liệu sinh học. Biodiesel là một dạng nhiên liệu sinh học được quan tâm hơn cả do xu hướng diesel hoá động cơ trên toàn cầu. Ít nhất có 28 quốc gia trên thế giới nghiên cứu sản xuất biodiesel. Ở Mỹ, ngành công nghiệp biodiesel tăng trưởng rất mạnh, lượng sản phẩm này bán ra đến gần 2 tỷ gallon mỗi năm. Với mức độ thâm nhập thị trường như vậy, biodiesel có thể được sử dụng cho xe buýt, xe tải nặng, các phương tiện cho ngành đường sắt, nông nghiệp, xây dựng, thậm chí hệ thống sưởi trong gia đình và máy phát điện. Ở Pháp, trên 50% số người có xe với động cơ diesel đã sử dụng nhiên liệu biodiesel. Đã có hơn 4000 phương

tiện giao thông sử dụng nhiên liệu có pha 30% biodiesel. Các phương tiện này đã chạy được hơn 200 triệu km mà không hề có một hỏng hóc nào liên quan đến sự vận hành của động cơ. Theo thống kê, lượng biodiesel tiêu thụ trên thị trường Pháp tăng mạnh từ vài năm gần đây. Có thể thấy rõ điều này qua các số liệu trong bảng 4.1.

Bảng 4.1. Mức tiêu thụ biodiesel ở Pháp

<i>Năm</i>	<i>Mức tiêu thụ biodiesel, tấn/năm</i>
1992	0
1998	250.000
2004	387.000
2008	Dự kiến: 960.000

Ở Đức, năm 1991 bắt đầu đưa ra chương trình phát triển biodiesel, đến năm 1995 đã có 13 nhà máy sản xuất biodiesel với tổng công suất là 1 triệu tấn/năm. Tháng 1/2005 CHLB Đức đã ban hành sắc lệnh bắt buộc phải pha 5% biodiesel vào dầu DO. Tại các nước Châu Á, điển hình là Thái Lan, Bộ Năng lượng đã sẵn sàng hỗ trợ cho sử dụng dầu cọ trên phạm vi toàn quốc để sản xuất biodiesel và đưa ra mục tiêu sử dụng dầu diesel pha 5% biodiesel vào năm 2011 và pha 10% biodiesel vào 2012.

Ở Việt Nam, các nhà khoa học đã bắt tay vào nghiên cứu sản xuất nhiên liệu biodiesel trong phòng thí nghiệm và quy mô sản xuất nhỏ. Chẳng hạn như ở An Giang, một doanh nghiệp đã thành công việc sản xuất biodiesel từ mỡ cá basa, với 1 kg mỡ cá có thể sản xuất ra 1,13 lít biodiesel. Công ty cũng chuẩn bị xây dựng nhà máy sản xuất Basa-biodiesel với công suất 10 nghìn tấn/ năm và dự kiến đưa vào sản xuất lớn năm 2007. Ngoài ra, một số viện khoa học đã nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ dầu thực vật có kết quả khả quan. Kế hoạch đến 2010, nước ta sẽ làm chủ công nghệ sản xuất biodiesel từ nguồn nguyên liệu sẵn có trong nước và bước đầu tiến hành pha trộn B5. Đây cũng là xu hướng sản xuất nhiên liệu sạch phù hợp với sự hội nhập.

Biodiesel là các alkyl este của axit béo, một phụ gia rất tốt cho nhiên liệu diesel để làm giảm lượng khí thải; hơn thế nữa nó còn là nguồn nhiên liệu có khả năng tái tạo được. Biodiesel được sản xuất từ các loại dầu thực vật, mỡ động vật, thậm chí từ các loại dầu cặn phế thải. Việt Nam, một nước nông nghiệp có nguồn dầu thực vật phong phú thì việc sử dụng chúng trong sản xuất nhiên liệu, phụ gia cho nhiên liệu sẽ có giá trị khoa học và thực tiễn cao.

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

Nhiên liệu diesel chủ yếu được lấy từ hai nguồn chính là quá trình chưng cất trực tiếp dầu mỏ và là sản phẩm phụ của quá trình cracking xúc tác. Các thành phần phi hydrocacbon trong nhiên liệu diesel tương đối cao, như các hợp chất chứa lưu huỳnh, nitơ, nhựa, asphalten. Các thành phần này không những gây nên các vấn đề về động cơ, mà còn gây ô nhiễm môi trường rất mạnh. Khí thải chủ yếu của nhiên liệu này là SO_2 , SO_3 , NO_x , CO, CO_2 , hydrocacbon, vật chất dạng hạt... Khí SO_x không những gây ăn mòn thiết bị mà còn ảnh hưởng xấu đến sức khỏe của con người, gây mưa axit... Khí CO_2 là nguyên nhân gây ra hiệu ứng nhà kính. Khí CO được tạo ra do quá trình cháy không hoàn toàn của nhiên liệu. Không giống như những khí khác, khí CO không có mùi, không màu, không vị và không gây kích thích da, nhưng nó rất nguy hiểm đối với con người. Lượng CO khoảng 70 ppm có thể gây ra các triệu chứng như đau đầu, mệt mỏi, buồn nôn. Lượng CO khoảng 150 đến 200 ppm gây bất tỉnh, mất trí nhớ và có thể gây chết người. Các thành phần hydrocacbon trong khí thải của nhiên liệu diesel, đặc biệt là các hợp chất thơm rất có hại cho con người và là nguyên nhân gây ra bệnh ung thư. Các vật chất dạng hạt có lẫn trong khí thải cũng gây ô nhiễm không khí mạnh, chúng rất khó nhận biết, là nguyên nhân gây ra các bệnh về hô hấp, tim mạch.

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

nhiệm. Việc đưa biodiesel vào nhiên liệu diesel có thể nói là phương pháp hiệu quả nhất trong xu thế phát triển của nhiên liệu diesel khoáng hiện nay, nó vừa có lợi về mặt kinh tế, về sự hoạt động của động cơ, vừa có lợi về mặt môi trường sinh thái.

Sử dụng nhiên liệu sinh học là phương pháp có hiệu quả nhất. Nhiên liệu sinh học được định nghĩa là bất kỳ loại nhiên liệu nào nhận được từ sinh khối. Chúng bao gồm bioetanol, biodiesel, biogas, etanol pha trộn (ethanol-blended fuels), dimetyl ete sinh học và dầu thực vật. Nhiên liệu sinh học hiện nay được sử dụng trong giao thông vận tải là etanol sinh học, diesel sinh học và xăng pha etanol. Có thể so sánh giữa nhiên liệu dầu mỏ với nhiên liệu sinh học qua các tính chất như ở bảng 4.2.

Bảng 4.2. So sánh nhiên liệu sinh học với nhiên liệu dầu mỏ

<i>Nhiên liệu dầu mỏ</i>	<i>Nhiên liệu sinh học</i>
Sản xuất từ dầu mỏ	Sản xuất từ nguyên liệu thực vật
Hàm lượng lưu huỳnh cao	Hàm lượng lưu huỳnh cực thấp
Chứa hàm lượng chất thơm	Không chứa hàm lượng chất thơm
Khó phân hủy sinh học	Có khả năng phân hủy sinh học cao
Không chứa hàm lượng oxy	Có 11% oxy
Điểm chớp cháy thấp	Điểm chớp cháy cao

Như vậy, việc phát triển nhiên liệu sinh học có lợi về nhiều mặt như giảm đáng kể các khí độc hại như SO_2 , CO, CO_2 (khí nhà kính), các hydrocarbon chưa cháy hết, giảm cặn buồng đốt... mở rộng nguồn năng lượng, đóng góp vào an ninh năng lượng; giảm sự phụ thuộc vào nhiên liệu nhập khẩu, đồng thời cũng đem lại lợi nhuận và việc làm cho người dân...

4.3. KHÁI QUÁT CHUNG VỀ NGUYÊN LIỆU ĐỂ TỔNG HỢP BIODIESEL

4.3.1. Giới thiệu chung

Trước đây, kể từ khi động cơ diesel được phát minh ra thì nhiên liệu mà người ta sử dụng đầu tiên chính là dầu thực vật. Nhưng nguyên liệu

dầu thực vật đã không được lựa chọn làm nhiên liệu cho động cơ diesel vì giá của dầu thực vật đắt hơn giá của diesel khoáng. Gần đây, với sự tăng giá của nhiên liệu khoáng và sự hạn chế về số lượng của nó, nên nhiên liệu dầu thực vật ngày càng được quan tâm và có khả năng thay thế cho nhiên liệu dầu khoáng trong tương lai gần, vì những lợi ích về môi trường và khả năng tái sinh của dầu thực vật.

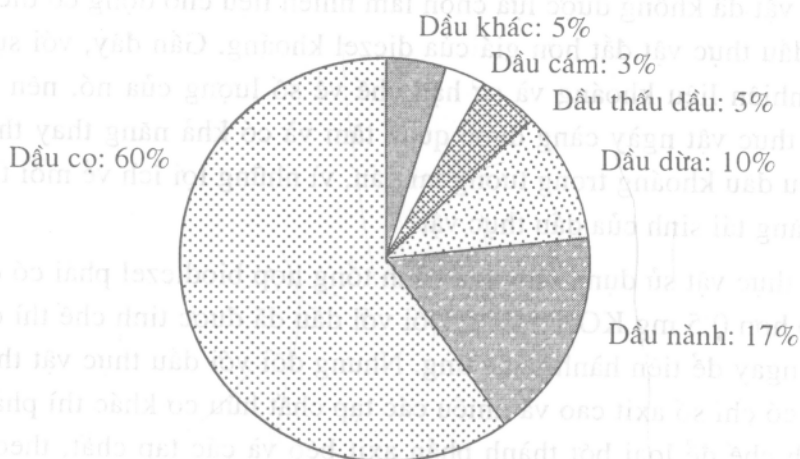
Dầu thực vật sử dụng cho quá trình tổng hợp biodiesel phải có chỉ số axit thấp hơn 0,5 mg KOH/g dầu. Đối với dầu đã được tinh chế thì có thể sử dụng ngay để tiến hành phản ứng. Nhưng đối với dầu thực vật thô hay dầu thải có chỉ số axit cao và nhiều các tạp chất hữu cơ khác thì phải tiến hành tinh chế để loại bớt thành phần axit béo và các tạp chất, theo cách trung hoà bằng kiềm.

Việc sử dụng dầu thực vật như một nhiên liệu thay thế để cạnh tranh với dầu mỏ đã được bắt đầu từ những năm 1980, vì những thuận lợi của các loại dầu thực vật so với nhiên liệu diesel là chúng có thể nuôi trồng, sẵn có, có khả năng tái sinh được, nhiệt lượng tương đối cao, hàm lượng lưu huỳnh thấp hơn, hàm lượng chất thơm ít hơn, khả năng dễ bị vi khuẩn phân hủy, độ nhớt cao hơn; khả năng bay hơi thấp hơn. Vấn đề chính liên quan đến việc hạn chế sử dụng trực tiếp dầu thực vật là độ nhớt quá cao, do vậy cần phải có quá trình chế biến, tổng hợp.

Các nguyên liệu dầu thực vật để sản xuất biodiesel là: đậu nành, dầu sò, dầu bông, dầu cọ, dầu dừa..., hay các loại mỡ động vật như mỡ bò, mỡ cá. Tùy vào điều kiện của từng nước mà có thể sản xuất biodiesel từ các nguồn nguyên liệu khác nhau. Chẳng hạn như ở Mỹ, người ta sản xuất biodiesel chủ yếu từ đậu nành, ở Châu Âu sản xuất biodiesel chủ yếu từ dầu hạt cải. Cơ cấu sản xuất biodiesel được trình bày ở hình 4.1.

4.3.2. Thành phần hoá học của dầu thực vật

Các loại dầu khác nhau có thành phần hoá học khác nhau. Tuy nhiên, thành phần chủ yếu của dầu thực vật là các glyxerit, nó là este tạo thành từ axit béo có phân tử lượng cao và glyxerin (chiếm 95 - 97%).



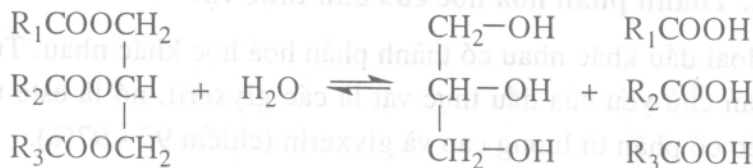
Hình 4.1. Cơ cấu sản xuất biodiesel từ các loại dầu khác nhau.

Công thức cấu tạo chung của glyxerit là:



R_1, R_2, R_3 là các gốc hydrocarbon của axit béo. Khi chúng có cấu tạo giống nhau thì gọi là glyxerit đồng nhất, nếu khác nhau thì gọi là glyxerit hỗn tạp. Các gốc R có chứa từ 8 đến 22 nguyên tử cacbon. Phần lớn dầu thực vật có thành phần glyxerit hỗn tạp.

Thành phần khác nhau của dầu thực vật đó là các axit béo. Các axit béo có trong dầu thực vật thường ở dạng kết hợp trong glyxerit và một lượng nhỏ ở trạng thái tự do. Các glyxerit có thể thủy phân tạo thành axit béo theo phương trình phản ứng sau:



Axit béo sinh ra từ dầu mỡ dao động trong khoảng 95% so với trọng lượng dầu mỡ ban đầu. Về cấu tạo, axit béo là những axit cacboxylic mạch thẳng, có cấu tạo từ 16 đến 30 nguyên tử cacbon. Các axit béo có thể no hoặc không no.

Thành phần (%) của các axit béo (theo tổng số cacbon) trong các loại dầu thực vật khác nhau được cho ở bảng 4.3.

Bảng 4.3. Thành phần axit béo của các loại dầu thực vật khác nhau (theo tổng số cacbon)

$\% \backslash$ Loại dầu	C16 : 0	C16 : 1	C18 : 0	C18 : 1	C18 : 2	C18 : 3	Khác
Dầu bông	28,7	0	0,9	13,0	57,4	0	0
Dầu hướng dương	6,4	0,1	2,9	17,7	72,9	0	0
Dầu cọ	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2	1,1
Dầu thầu dầu	1,1	0	3,1	4,9	1,3	0	89,9
Dầu đậu nành	13,9	0,3	2,1	23,2	56,2	4,3	0
Dầu lạc	11,4	0	2,4	48,3	32,0	0,9	4,0
Dầu dừa	9,7	0,1	3,0	6,9	2,2	0	65,7
Dầu sò	13 + 15	-	0,4	74 + 87	10 + 14	-	-

Một thành phần nữa trong dầu thực vật là glycerin, nó tồn tại ở dạng kết hợp trong glyxerit. Glyxin là rượu ba chức, trong dầu mỡ, lượng glyxin thu được khoảng 8 - 12% so với trọng lượng dầu ban đầu.

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

4.3.3. Tính chất lý học của dầu thực vật

* *Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ đông đặc:* Vì các dầu khác nhau có thành phần hoá học khác nhau cho nên chúng cũng có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ đông đặc khác nhau. Các giá trị nhiệt độ này không ổn định và thường trong một khoảng nào đó.

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

* *Màu của dầu:* Màu của dầu phụ thuộc vào thành phần hợp chất có trong dầu. Dầu tinh khiết không màu, dầu có màu vàng là do các carotenoid và các dẫn xuất, dầu có màu xanh là của clorophin...

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

Sau đây là một số dầu thực vật điển hình để tổng hợp biodiesel.

* *Dầu đậu nành:* Dầu đậu nành tinh khiết có màu vàng sáng, thành phần axit béo chủ yếu của nó là linoleic (50% ÷ 57%), oleic (23% ÷ 29%). Dầu đậu nành được dùng nhiều trong thực phẩm. Ngoài ra, dầu đậu nành đã tinh luyện được dùng làm nguyên liệu để sản xuất margarin. Từ dầu đậu nành có thể tách ra được lexitin dùng làm dược liệu, trong sản xuất bánh kẹo. Dầu đậu nành còn được dùng để sản xuất sơn, vecni, xà phòng... và đặc biệt là để sản xuất biodiesel. Cây đậu tương được trồng phổ biến trên thế giới, đặc biệt ở vùng đồng bằng nước ta.

* *Dầu dừa:* Dừa là một loại cây nhiệt đới được trồng nhiều ở vùng Đông Nam Á, Châu Phi, Châu Mỹ Latinh. Ở Việt Nam, dừa được trồng nhiều ở Thanh Hoá, Nghĩa Bình, Phú Khánh, Nam Trung Bộ... Dừa là cây sinh trưởng lâu năm, thích hợp với khí hậu nóng ẩm, có thể trồng được ở các nơi nước mặn, lợ, chua... Trong dầu dừa có chứa các axit béo lauric (44% ÷ 52%), myristic (13% ÷ 19%), panmitic (7,5% ÷ 10,5%). Hàm lượng các chất béo không no rất ít. Dầu dừa được sử dụng nhiều cho

mục đích thực phẩm, có thể sản xuất margarin và cũng là nguyên liệu tốt để sản xuất xà phòng và biodiesel.

* Dầu cọ: Cọ là cây nhiệt đới được trồng nhiều ở Chilê, Ghana, Tây Phi, một số nước Châu Âu và một số nước Châu Á. Từ cây cọ có thể sản xuất được 2 loại dầu khác nhau : dầu nhân cọ và dầu cùi cọ. Dầu nhân cọ có màu trắng còn dầu cùi cọ có màu vàng. Thành phần axit béo của chúng cũng rất khác nhau. Dầu cùi cọ là loại thực phẩm rất tốt dùng để ăn trực tiếp hoặc chế biến thành bơ, mỡ thực vật. Dầu cùi cọ có chứa nhiều caroten nên được dùng để sản xuất chất tiền sinh tố A. Dầu chất lượng xấu có thể dùng để sản xuất xà phòng hoặc dùng trong ngành luyện kim. Dầu nhân cọ có công dụng trong ngành thực phẩm bánh kẹo và xà phòng. Cả hai loại dầu này có thể làm nguyên liệu rất tốt để sản xuất biodiesel.

* Dầu hạt cao su: Dầu hạt cao su được ép từ hạt cây cao su. Trong hạt hàm lượng dầu chiếm khoảng 40 đến 60%. Cây cao su được trồng nhiều nơi trên thế giới như Ấn Độ, Châu Phi, Nam Mỹ... Ở Việt Nam cây cao su được đưa vào thời Pháp thuộc và trồng nhiều ở các tỉnh miền Đông Nam Bộ. Cây cao su sống thích hợp nhất ở những vùng đất đỏ. So với các loại dầu khác thì dầu hạt cao su ít được sử dụng trong thực tế do hàm lượng axit béo rất lớn. Vì vậy nếu sử dụng dầu hạt cao su làm nguyên liệu để sản xuất biodiesel thì hiệu quả kinh tế thu được là cao nhất.

Hàm lượng axit béo của dầu hạt cao su cao hơn các loại dầu khác do trong hạt cao su có enzym lipaza tác dụng thủy phân glyxerit tạo axit béo. Dầu sau khi được xử lý nhiệt thì chỉ số axit ổn định do không còn enzym lipaza nữa.

Thành phần axit béo của dầu hạt cao su như sau:

C14:0	C16:0	C16:1	C16:2	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:1	C22:1	C24:0
0,1	8,5	0,2	9,2	23,5	36,2	21,3	0,4	0,2	0,1	0,1

* Dầu sỏ: Cây sỏ là một loại cây lâu năm được trồng nhiều ở vùng nhiệt đới. Ở nước ta, sỏ được trồng nhiều ở các tỉnh trung du phía Bắc. Thành phần axit béo của dầu sỏ bao gồm axit oleic (> 60%), axit linolenic

(15% ÷ 24%) và axit panmitic (15% ÷ 26%). Dầu sỡ sau khi tách saponin dùng làm dầu thực phẩm rất tốt. Ngoài ra, dầu sỡ còn được dùng rộng rãi trong công nghiệp xà phòng, mỹ phẩm. Dầu sỡ cũng có thể làm nguyên liệu để sản xuất biodiezel.

* Dầu bông: Bông là loại cây trồng một năm. Trong dầu bông có sắc tố carotenoit và đặc biệt là gossipol và các dẫn xuất của nó làm cho dầu bông có màu đặc biệt : màu đen hoặc màu sẫm. Gossipol là một độc tố mạnh. Hiện nay dùng phương pháp tinh chế bằng kiềm hoặc axit antranilic có thể tách được gossipol chuyển thành dầu thực phẩm. Do trong dầu bông có chứa nhiều axit béo no panmitic nên ở nhiệt độ phòng nó đã ở thể rắn. Bằng cách làm lạnh dầu người ta có thể tách được panmitic dùng để sản xuất margarin và xà phòng. Dầu bông cũng là nguyên liệu rất tốt để sản xuất biodiezel.

* Dầu hướng dương: Hướng dương là loại cây hoa một năm và hiện nay được trồng nhiều ở xứ lạnh như Châu Âu, Châu Mỹ, Châu Á, và đặc biệt là Liên Xô cũ (chiếm 90% sản lượng của thế giới). Đây là loại cây có hàm lượng dầu cao và sản lượng lớn. Dầu hướng dương có mùi vị đặc trưng và có màu từ vàng sáng tới đỏ. Dầu hướng dương chứa nhiều protein nên là sản phẩm rất quý nuôi dưỡng con người. Ngoài ra, dầu hướng dương cũng là nguyên liệu rất tốt để sản xuất biodiezel.

* Dầu thầu dầu: Dầu thầu dầu hay còn gọi là dầu ve, được lấy từ hạt quả của cây thầu dầu. Cây thầu dầu được trồng nhiều ở vùng có khí hậu nhiệt đới. Những nước sản xuất thầu dầu là Brazil (36%), Ấn Độ (6%), Trung Quốc, Liên Xô cũ, Thái Lan. Cây thầu dầu ở nước ta chủ yếu ở Thanh Hoá, Nghệ Tĩnh. Tuy nhiên, hiện nay dầu thầu dầu ở Việt Nam vẫn phải nhập nhiều từ Trung Quốc. Dầu thầu dầu là loại dầu không khô, chỉ số iot từ 80 ÷ 90, tỷ trọng lớn, tan trong alkan, không tan trong xăng và dầu hỏa. Hơn nữa, do độ nhớt cao của dầu thầu dầu so với các loại dầu khác nên ngay từ đầu đã được sử dụng trong công nghiệp dầu mỡ bôi trơn. Hiện nay dầu thầu dầu vẫn là loại dầu nhờn cao cấp dùng trong động cơ máy bay, xe lửa và các máy có tốc độ cao, cả trong dầu phanh. Dầu thầu dầu được dùng trong nhiều lĩnh vực như y tế để làm thuốc tẩy,

nhuận tràng, trong công nghiệp hương liệu và mỹ phẩm, trong công nghiệp chất dẻo, làm giấy than, giấy nến và mực in. Ngoài ra còn sử dụng trong công nghiệp dệt nhuộm, thuốc da, công nghiệp sơn và công nghiệp bôi trơn. Đặc biệt là cũng có thể dùng để sản xuất biodiesel.

* Dầu lạc: Dầu lạc chứa chủ yếu axit oleic (50 - 63%), linoleic (13 - 33%), panmitic (6 - 11%). Hàm lượng các axit béo khác không nhiều. Dầu lạc chủ yếu dùng vào các mục đích thực phẩm, làm thức ăn gia súc. Hiện nay nguồn dầu lạc cũng được sử dụng để tổng hợp biodiesel. Cây lạc ở Việt Nam được trồng nhiều trên lưu vực các sông của đồng bằng Bắc Bộ và Nam Bộ

* Dầu vừng: Cây vừng có từ lâu đời; được trồng nhiều ở các nước Châu Á. Các axit béo trong dầu vừng chủ yếu là axit oleic (33 - 48%), linoleic (37 - 48%), panmitic (7 - 8%), stearic (4 - 6%). Dầu vừng sử dụng làm thực phẩm, cũng sử dụng để sản xuất biodiesel.

* Dầu ngô: Cây ngô được trồng trên khắp thế giới, nhất là các vùng đất phù sa. Các axit béo trong dầu ngô thường là: axit linoleic (43 - 49%), oleic (37 - 40%), axit panmitic và stearic gần bằng 14%.

Nói chung, các quá trình hoá học và ứng dụng có khác biệt đối với từng loại dầu thực vật. Nhưng hầu hết tất cả các loại dầu thực vật đều có thể là nguyên liệu để sản xuất biodiesel hoặc pha trộn với nhiên liệu diesel khoáng làm giảm đáng kể các khí độc hại trong khí thải như SO_x , NO_x , các hydrocarbon thơm, CO... đồng thời có thể tiết kiệm đáng kể nhiên liệu khoáng. Ở nước ta rất thích hợp với các loại cây lấy dầu, vốn đầu tư lại ít nên việc trồng với một lượng lớn các cây dầu này sẽ là nguồn nguyên liệu tốt cho quá trình sản xuất biodiesel, và rất có ý nghĩa về mặt bảo vệ môi trường.

4.3.4. Các nguồn nguyên liệu khác để sản xuất biodiesel

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

- Mỡ động vật: ví dụ mỡ cá basa, cá tra, mỡ bò, mỡ lợn, mỡ gà v.v... Đối với nguyên liệu loại này, ngoài tác nhân trao đổi este là metanol, có

thể dùng tác nhân hỗn hợp là 65% metanol + 35% etanol cũng thu được độ nhớt cần thiết của biodiesel.

- Dầu phế thải của các nhà máy chế biến dầu, mỡ: Đó chính là dầu cặn của các nhà máy chế biến thực phẩm, chúng có đặc điểm là đã qua gia nhiệt nhiều lần, có màu xẫm. Kết quả phân tích loại này cho thấy, ngoài lượng dầu mỡ, còn có nhiều các chất khác, kể cả các chất rắn. Nguyên liệu này cần được xử lý, trước tiên là lọc, sau đó tách nước v.v... Tác nhân phản ứng có thể dùng là metanol, etanol, propanol với xúc tác KOH sẽ cho hiệu suất biodiesel cao nhất. Trị số xetan của sản phẩm thu được cũng đạt đến 49, đáp ứng tiêu chuẩn của diesel thông dụng. Chẳng hạn ở Mỹ, hàng năm tại các nhà hàng, có đến hơn 11 triệu lít dầu thu hồi, đây là nguồn nguyên liệu rất rẻ tiền để sản xuất biodiesel.

- Dầu tảo: Hiện nay, nguồn nguyên liệu thực vật có giá trị khác đang được nghiên cứu đó là tảo. So với dầu thực vật thì tảo cho hiệu suất thu hồi biodiesel cao hơn. Mặt khác tảo còn ưu điểm là nó hấp thụ CO_2 nhiều hơn so với các loại thực vật khác.

Chỉ có khoảng 45% biodiesel được sản xuất từ dầu thực vật tinh luyện, còn lại 55 % biodiesel có thể tổng hợp từ bất kể nguyên liệu nào, trong đó có dầu phế thải.

4.3.5. Xử lý sơ bộ nguyên liệu

Dầu thu được từ nguyên liệu bằng các phương pháp khác nhau (ép, trích ly, chưng cất) mới chỉ qua làm sạch sơ bộ được gọi là dầu thô. Trong thành phần của dầu thô còn có mặt nhiều loại tạp chất khác nhau thông thường không phù hợp với các mục đích thực phẩm hoặc kỹ thuật. Dầu thô này cần được loại bỏ các tạp chất cơ học và hoá học không mong muốn. Quy trình xử lý dầu thực vật bao gồm các công đoạn sau đây.

a- Lọc: Mục đích là loại bỏ các tạp chất cơ học có trong dầu.

b- Xử lý hàm lượng axit tự do trong nguyên liệu:

* *Phương pháp trung hòa:* Mục đích để tách các axit tự do có trong dầu. Nếu trong dầu thô có nhiều axit béo tự do thì sẽ làm giảm hiệu suất biodiesel. Thậm chí dẫn đến phản ứng không thực hiện được do hỗn hợp

đồng đặc lại (axit sẽ tác dụng với xúc tác bazơ kiềm tạo xà phòng). Hàm lượng axit tự do càng thấp thì hiệu suất biodiezel càng cao, có thể tham khảo các giá trị này trong bảng 4.4 và 4.5.

Bảng 4.4. Hàm lượng các loại axit béo có trong dầu mỡ thực động vật

Dầu	Lauric	Myristic	Panmitic	Stearic	Oleic	Linoleic	Linolenic
Nành	0,1	0,1	10,2	3,7	22,8	53,7	8,6
Bông	0,1	0,7	20,1	2,6	19,2	55,2	0,6
Cọ	0,1	1	42,8	4,5	40,5	10,1	0,2
Dừa	46,5	19,2	9,8	3	6,9	2,2	0
Lạc	-	-	11,38	2,39	48,28	31,95	0,93
Ngô	-	-	11,67	1,85	25,16	60,6	0,48
Hạt cải	-	-	3,49	0,85	64,4	22,3	8,23
Hướng dương	-	-	6,08	3,26	16,94	73,73	0
Mỡ bò	0,1	2,8	23,3	19,4	42,4	2,9	0,9
Mỡ lợn	0,1	1,4	23,6	14,2	44,2	10,7	0,4

Bảng 4.5. Sự phụ thuộc hiệu suất biodiezel vào hàm lượng axit béo tự do

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

Từ các số liệu đã được nghiên cứu ở trên ta thấy, tổng hàm lượng axit tự do mà $\leq 0,5\%$ khối lượng thì hiệu suất biodiezel đạt cao nhất, từ 80 đến 85%. Do đó những dầu có chỉ số axit thỏa mãn yêu cầu trên thì mới có thể đem tổng hợp biodiezel, còn những dầu nào mà chỉ số axit không

thoả mãn thì ta phải tiến hành xử lý rồi mới đem tổng hợp biodiezel được. Nhìn chung, hàm lượng axit trong dầu phải nhỏ hơn 1% là tốt nhất.

Có thể trung hoà axit béo tự do bằng NaOH, KOH, Na_2CO_3 , sau đó dùng nước cất để rửa. Hầu hết các loại dầu thực vật đều có thể xử lý để làm giảm hàm lượng axit béo tự do xuống dưới mức yêu cầu (bảng 4.6).

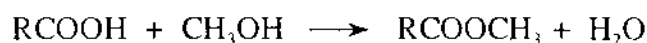
Bảng 4.6. Chỉ số axit của một số loại dầu thực vật trước và sau xử lý

Tên dầu	Chỉ số axit trước xử lý, mgKOH/g dầu	Chỉ số axit sau xử lý, mgKOH/g dầu
Dầu bông	2,24	0,028
Dầu cọ	1,12	0,05
Dầu nành	1,12	0,046
Dầu dừa	2,24	0,102
Dầu sỏ	3,36	0,448
Dầu hướng dương	1,68	0,028
Dầu cao su	40,00	0,400

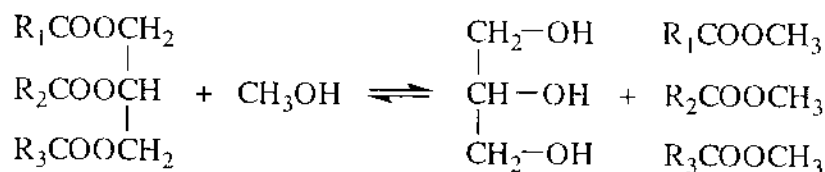
* *Phương pháp glycerin hoá:* Đun nóng glycerin và nguyên liệu đến nhiệt độ cao (khoảng 200°C) với xúc tác ZnCl_2 , glycerin phản ứng với axit béo tự do trong dầu tạo thành mono hoặc diglyxerit. Chất glyxerit này lại phản ứng trao đổi với rượu để tạo biodiezel tương tự như dầu thực vật. Phương pháp này làm giảm lượng axit béo tự do và làm tăng thêm hiệu suất biodiezel.

* *Phương pháp sử dụng xúc tác axit:* Để loại axit béo tự do, có thể dùng xúc tác axit mạnh, ví dụ như H_2SO_4 . Axit này sẽ làm xúc tác cho phản ứng este hoá của axit béo tự do với rượu, sau đó sẽ có phản ứng trao đổi este với rượu. Sẽ không tạo thành xà phòng vì không có kim loại kiềm, vì vậy mà khối phản ứng không bị đông đặc. Có thể minh hoạ như sau:

Axit béo tự do có trong dầu:



Triglyxerit của dầu thực vật:



Cuối cùng đều phản ứng tạo thành biodiesel. Nhược điểm của phương pháp này là có nước ở lại trong hỗn hợp phản ứng. Phản ứng este hoá axit béo xảy ra nhanh hơn, thường chỉ trong 1 giờ ở 60°C. Còn phản ứng chuyển hoá este của triglyxerit trên xúc tác axit thì xảy ra chậm hơn, có thể vài giờ đến vài ngày. Muốn đẩy nhanh tốc độ este hoá triglyxerit, phải tăng nhiệt độ phản ứng lên 130°C.

** Phương pháp xử lý bằng xúc tác axit, sau đó bằng xúc tác bazơ kiềm*

Phương pháp này giải quyết được vấn đề tốc độ của phản ứng. Xúc tác axit có tác dụng thúc đẩy nhanh phản ứng este hoá axit béo tự do thành metyleste nên được sử dụng để xử lý nguyên liệu dầu vào có hàm lượng axit béo tự do cao. Sau đó nguyên liệu đã có hàm lượng axit thấp được đưa vào phản ứng chuyển hoá este của triglyxerit với xúc tác bazơ kiềm. Tuy nhiên phương pháp này vẫn tạo ra nước. Một cách để khắc phục điều này là cho dư metanol trong quá trình xử lý để nước tạo thành bị pha loãng đến mức không ảnh hưởng đến phản ứng. Tỷ lệ giữa metanol : axit béo tự do có thể lên tới 40 : 1. Hạn chế của phương pháp này là tiêu tốn năng lượng để thu hồi metanol dư.

c- Rửa và sấy dầu: Mục đích để loại hoàn toàn xà phòng ra khỏi dầu. Dầu sau khi lắng tách cặn xà phòng cần phải rửa liên tục nhiều lần bằng nước nóng. Sau đó xử lý bằng dung dịch muối ăn NaCl hoặc Na₂SO₄ đun sôi nồng độ 8 - 10%. Vì xà phòng không tan trong dung dịch muối nên khi rửa bằng dung dịch muối chỉ xảy ra kết lắng xà phòng. Khi rửa bằng dung dịch nước muối nóng, hỗn hợp sẽ lắng xuống tạo thành ba lớp: Lớp ở đáy là nước muối, lớp ở giữa là xà phòng và lớp trên cùng là dầu trung tính. Số lần rửa càng nhiều thì dầu càng sạch, lượng axit càng giảm. Tuy nhiên cũng dẫn đến giảm hiệu suất thu hồi dầu. Vì vậy, chỉ cần làm sạch và giảm lượng axit tự do đến mức độ yêu cầu.

Sấy dầu là khâu tách ẩm ra khỏi dầu sau khi rửa. Sấy dầu được thực hiện trong chân không hoặc ở áp suất khí quyển, ở đây ta tách ẩm bằng cách chưng đuổi nước ở 130°C.

d- Tẩy màu dầu: Tẩy màu là quá trình tương tác giữa chất hấp phụ và dầu, dẫn đến kết quả làm cho dầu sáng màu do đã loại được các hợp chất gây màu. Trong quá trình hấp phụ đã xảy ra sự tương tác giữa các chất màu tan trong dầu, kết quả là màu bị khử đi. Khi tăng bề mặt hấp phụ, khả năng hấp phụ chất màu cũng tăng lên. Vì các chất hấp phụ khác nhau nên khả năng tẩy màu khác nhau. Việc tẩy màu hiệu quả nhất khi chất hấp phụ được dùng là hỗn hợp các chất như than hoạt tính và oxit nhôm.

e- Khử mùi: Mùi từ dầu thực vật, nhất là từ động vật gây khó chịu trong quá trình sử dụng sản phẩm. Khử mùi là quá trình tách ra khỏi dầu các hợp chất gây mùi. Phương pháp thường được sử dụng là cất cuốn theo hơi nước. Hơi nước dùng để khử mùi dầu là hơi quá nhiệt (325 - 375°C). Quá trình tiến hành trong điều kiện chân không khoảng 5 - 8 kPa. Có thể khử mùi bằng than hoạt tính hoặc các chất hấp phụ rắn khác.

Ngoài phương pháp tinh chế trên ta có thể tinh chế dầu thực vật bằng cách chưng cất axit béo tự do, làm giảm độ axit của dầu bằng chưng cất, dựa trên cơ sở chuyển axit béo từ trạng thái lỏng sang trạng thái khí. Axit béo có trong dầu khi sôi có khả năng bốc ra nhưng nhiệt độ sôi của chúng lại rất cao, vì vậy, để giảm nhiệt độ sôi của axit béo tự do có trong dầu, dầu được xử lý bằng hơi nước trực tiếp trong điều kiện chân không.

4.4. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP BIODIEZEL

4.4.1. Pha loãng dầu thực vật

Độ nhớt của dầu thực vật có thể được làm thấp xuống bằng việc trộn lẫn với etanol tinh khiết, hoặc pha trộn với dầu khoáng. Chẳng hạn hỗn hợp 25% dầu hướng dương và 75% dầu khoáng có tính chất tương tự như nhiên liệu diesel. Độ nhớt của hỗn hợp này là 4,88 cSt tại 313K, trong khi theo tiêu chuẩn ASTM, giá trị này là 4,0 cSt tại 313K. Sự pha loãng như

vậy đã làm giảm độ nhớt của dầu thực vật để đạt được giá trị gần tương đương dầu diesel trong động cơ.

4.4.2. Nhiệt phân dầu thực vật

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

4.4.3. Cracking xúc tác dầu thực vật

Bằng phương pháp cracking có thể tạo ra các alkan, xycloalkan, alkylbenzen... Tuy nhiên việc đầu tư cho một dây chuyền cracking xúc tác rất tốn kém nên phương pháp này ít sử dụng.

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

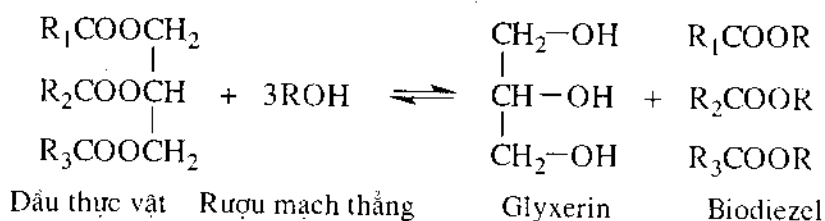
Quá trình này tạo ra các alkyl este axit béo (biodiesel là tên gọi các alkyl este axit béo này khi chúng được dùng làm nhiên liệu) có độ nhớt thấp hơn nhiều so với các phân tử dầu thực vật ban đầu. Các este này có trọng lượng phân tử bằng một phần ba khối lượng phân tử của dầu thực vật và có độ nhớt xấp xỉ bằng diesel khoáng. Vì vậy, biodiesel thu được có tính chất phù hợp như một nhiên liệu sử dụng cho động cơ diesel. Đây là phương pháp được sử dụng nhiều nhất.

4.5. TỔNG HỢP BIODIESEL THEO PHƯƠNG PHÁP TRAO ĐỔI ESTE

4.5.1. Cơ sở hoá học

a. Bản chất hoá học

Trong các phương pháp trên, phương pháp chuyển hoá este tạo biodiesel là sự lựa chọn tốt nhất, vì các đặc tính vật lý của các alkyl este rất gần với nhiên liệu diesel thông dụng và các quá trình này cũng tương đối đơn giản, chi phí không cao. Hơn nữa, các alkyl este có thể cháy trong động cơ mà không cần phải thay đổi các chi tiết của động cơ với sự tạo cản thấp. Bản chất hoá học của phản ứng trao đổi este như sau:



b. Tác nhân phản ứng trao đổi este

*** Metanol**

Tác nhân phản ứng trao đổi este là các alcol khác nhau, nhưng thông thường hay sử dụng là metanol. Metanol có công thức CH_3OH , là rượu đầu tiên của dãy no, phân cực. Vì gốc CH_3 có khối lượng nhỏ nên metyleste tạo ra có tỷ trọng nhỏ hơn nhiều so với pha glycerin, là cho sản phẩm dễ phân lớp và tách biodiezel dễ dàng. Như ta đã biết, phản ứng trao đổi este là phản ứng thuận nghịch, do vậy muốn tăng hiệu suất biodiezel phải dùng lượng dư metanol (tạo điều kiện phản ứng theo chiều thuận), tuy nhiên phải dùng lượng dư metanol theo một tỷ lệ thích hợp vì nếu lượng metanol dư nhiều làm quá trình phân lớp sản phẩm sẽ khó khăn và tốn nhiều năng lượng cho quá trình thu hồi metanol (quá trình thu hồi metanol cần tránh lẫn nước). Thông thường tỷ lệ metanol/dầu thích hợp là từ 6/1 đến 9/1. Metanol rẻ tiền, dễ kiếm, tuy nhiên rất độc.

*** Etanol**

Etanol là một loại alcol được ứng dụng nhiều nhất trong ngành tổng hợp hữu cơ hoá dầu vì etanol không độc hại, hơn nữa etanol có thể sản xuất từ nguồn nguyên liệu sinh học như từ gạo, sắn... bằng quá trình lên men. Chính vì những lý do trên mà hiện nay người ta đang quan tâm đến sử dụng etanol làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp biodiezel từ dầu thực vật.

Theo cơ chế của quá trình tổng hợp biodiezel (ở phần tổng quan) ta thấy khả năng tấn công của $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ vào nhóm cacbonyl của phân tử glyxerit tạo ra hợp chất trung gian sẽ kém hơn so với gốc CH_3O^- . Chính điều này làm hiệu suất tạo thành biodiezel của rượu có phân tử lượng lớn nói chung và etanol nói riêng là tương đối thấp.

Khi hiệu suất thấp, lượng etanol dư nhiều sẽ hoà tan vào trong lớp dầu biodiesel và hoà tan trong lượng glycerin khiến cho tỷ trọng của glycerin sẽ giảm xuống làm hỗn hợp sản phẩm không thể phân lớp. Chính lý do như vậy mà quá trình tinh chế sản phẩm rất khó khăn. Để khắc phục hiện tượng này, cần tìm cách tách etanol ra khỏi sản phẩm ngay sau khi phản ứng kết thúc. Theo kinh nghiệm của một số tác giả, có thể trộn hỗn hợp cồn và xúc tác với dầu sau đó cho xuyên qua một ống có gia nhiệt đủ dài để phản ứng xảy ra, sau khi sản phẩm ra ngoài ống thì sẽ được nâng nhiệt độ ngay tới nhiệt độ sôi của cồn để cồn bay hơi, sau đó dùng axit để trung hoà lượng xúc tác. Toàn bộ hỗn hợp sau khi trung hoà được cho vào bình chứa sản phẩm. Lúc này sản phẩm được phân thành hai lớp. Lớp trên là lớp giàu biodiesel còn lớp dưới giàu glycerin. Hoặc để tăng quá trình tách glycerin, etanol ra khỏi sản phẩm có thể dùng dung môi phân cực mạnh như furfural, nitrometan, etyl sunfat, Na_2SO_4 ...

Để khắc phục tình trạng không phân lớp của etanol có thể trộn metanol vào etanol theo một tỷ lệ thích hợp và cho phản ứng thì sẽ tách được glycerin ra khỏi sản phẩm. Tỷ lệ pha trộn thích hợp là 30% metanol, 70% etanol.

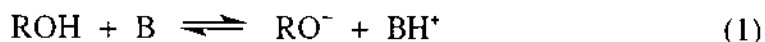
* Các rượu no khác

Về nguyên tắc, có thể sử dụng các rượu có số cacbon bằng 3 hoặc 4. Tuy nhiên, mạch của rượu càng lớn, tốc độ trao đổi este càng nhỏ, sự phân tách pha càng kém, do vậy chúng ít được ứng dụng.

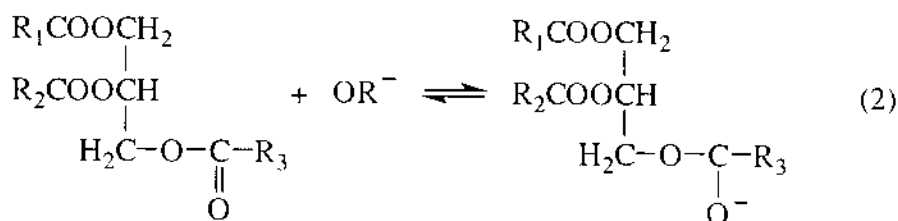
c. Cơ chế phản ứng

Phản ứng trao đổi este được thực hiện trên nhiều loại xúc tác khác nhau (sẽ xét ở phần sau); tuy nhiên cho đến nay cơ chế mới được nghiên cứu kỹ trên xúc tác bazơ kiềm. Cơ chế phản ứng trên xúc tác này được mô tả như sau:

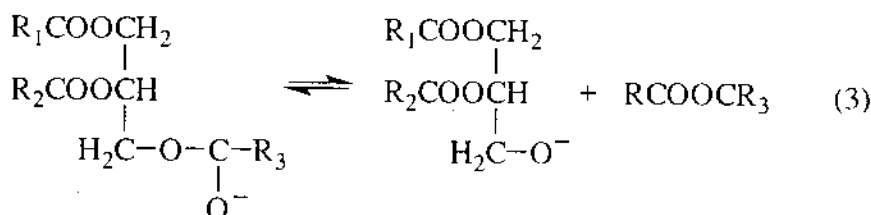
Đầu tiên là phản ứng của phân tử rượu với xúc tác bazơ tạo thành alkoxit:



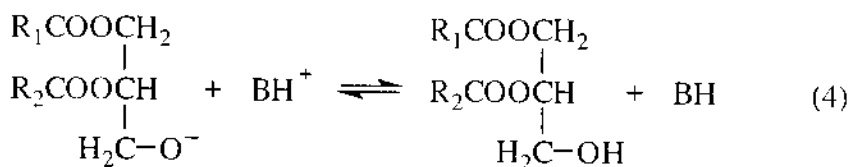
Sau đó gốc RO^- tấn công vào nhóm cacbonyl của phân tử glyxerit tạo thành hợp chất trung gian:



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



Cuối cùng là sự hoàn nguyên lại xúc tác theo phương trình (4):



Xúc tác B lại tiếp tục phản ứng với các diglyxerit và monoglyxerit giống như cơ chế trên, cuối cùng tạo ra các alkyl este và glyxerin.

Quá trình trao đổi este còn gọi là quá trình rượu hoá, có nghĩa là từ một phân tử glyxerit hoặc các axit béo, tách ra lyxerin và tạo ra các alkyl este khác. Rượu được sử dụng trong các quá trình này thường là các rượu đơn chức chứa khoảng từ một đến tám nguyên tử cacbon: metanol, etanol, butanol và amylalcol. Metanol và etanol là các rượu hay được sử dụng nhất. Etanol có ưu điểm là sản phẩm của nông nghiệp, có thể tái tạo được, dễ bị phân hủy sinh học, ít ô nhiễm môi trường hơn, nhưng metanol lại được sử dụng nhiều hơn do giá thành thấp hơn, cho phép tách đồng thời pha glyxerin, do nó là rượu mạch ngắn nhất và phân cực. Phản ứng tương tự sử dụng etanol phức tạp hơn vì nó yêu cầu lượng nước trong rượu và trong dầu rất thấp. Ngoài ra, metyl este có năng lượng lớn hơn etyl este, khả năng tạo cốc ở vòi phun thấp hơn.

d. Các phương pháp trao đổi este khác

Ngoài phương pháp este hoá có xúc tác, còn sử dụng các cách khác để trao đổi este, đó là:

* Phương pháp siêu tới hạn: Đây là phương pháp mới không cần sử dụng xúc tác nhưng nhiệt độ và áp suất tiến hành phản ứng rất cao (áp suất trên 100 MPa và nhiệt độ 850K). Phương pháp này cho độ chuyển hoá cao, thời gian phản ứng ngắn nhất, quá trình tinh chế sản phẩm đơn giản nhất vì không sử dụng xúc tác, nhưng đòi hỏi chế độ công nghệ cao, phức tạp.

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

Tính chất của diesel khoáng và một số metyleste được đưa ra ở bảng 4.7.

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

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

e. Phương pháp hai giai đoạn

Đối với những nguyên liệu đầu có hàm lượng axit béo tự do cao thì axit béo sẽ phản ứng với xúc tác để tạo thành xà phòng nếu phản ứng sử dụng xúc tác kiềm. Lượng axit béo tự do tối đa đối với phản ứng xúc tác kiềm là 2% nhưng tốt hơn là 1%. Tuy nhiên nhiều nguyên liệu đầu vào có hàm lượng axit béo tự do cao hơn nhiều và chúng phải được tinh chế để đạt đến yêu cầu. Quá trình tinh chế thường được tiến hành trên phản ứng hai giai đoạn: chuyển hoá este trên xúc tác axit để làm giảm hàm lượng axit béo tự do xuống dưới 1 %, sau đó tiến hành phản ứng trao đổi este bằng xúc tác kiềm.

Giai đoạn một: Tiến hành phản ứng este hoá trên xúc tác axit nhằm chuyển lượng axit béo thành este để đưa hàm lượng axit béo tự do trong dầu xuống dưới 1%. Rượu được dùng là metanol với tỷ lệ mol metanol/dầu là 25/1. Lượng metanol cho dư rất nhiều so với lượng dầu do phản ứng este hoá tạo ra nước sẽ làm giảm hiệu suất của phản ứng khi sử dụng xúc tác axit (H_2SO_4 đặc), metanol dư sẽ hấp thụ nước được tạo ra.

Phản ứng được tiến hành trong 1,5 giờ, hàm lượng xúc tác là 1% theo thể tích hỗn hợp phản ứng, nhiệt độ phản ứng là 60°C. Sau khi kết thúc thì hỗn hợp phản ứng sẽ lắng tách thành hai lớp. Lớp trên chủ yếu là metanol dư, axit sulfuric, nước sẽ được tách ra. Sản phẩm thu được ở lớp dưới được rửa và chung loại nước sẽ có hàm lượng axit béo đảm bảo (dưới 1%) được dùng làm nguyên liệu tổng hợp biodiesel sử dụng xúc tác kiềm.

- *Giai đoạn hai:* Tổng hợp biodiesel từ dầu đã xử lý trên xúc tác kiềm (NaOH). Sản phẩm của giai đoạn một sau khi tách axit, metanol, nước được dùng làm nguyên liệu cho giai đoạn hai. Phản ứng được tiến hành trong điều kiện: nhiệt độ phản ứng 60°C, thời gian phản ứng 2 h, hàm lượng xúc tác (theo khối lượng dầu) 0,8%, tỷ lệ mol metanol/dầu là 4/1. Sau phản ứng kết thúc thì hỗn hợp phản ứng sẽ lắng tách thành hai lớp. Lớp trên chủ yếu là biodiesel được tách rửa nước, chung loại nước thu được biodiesel đạt chỉ tiêu chất lượng. Lớp dưới chủ yếu là glycerin được rửa nước, chung loại nước thu được glycerin tinh chế có giá trị kinh tế cao.

4.5.2. Xúc tác của phản ứng tổng hợp biodiezel

a. Xúc tác axit

Xúc tác axit chủ yếu là axit Bronsted như H_2SO_4 , HCl ... xúc tác đồng thể trong pha lỏng. Phương pháp xúc tác đồng thể này đòi hỏi nhiều năng lượng cho quá trình tinh chế sản phẩm. Các xúc tác axit cho độ chuyển hoá thành este cao, nhưng phản ứng chỉ đạt độ chuyển hoá cao khi nhiệt độ cao trên $100^{\circ}C$ và thời gian phản ứng lâu hơn, ít nhất trên 6 giờ mới đạt độ chuyển hoá hoàn toàn. Ví dụ như sử dụng xúc tác H_2SO_4 nồng độ 1% với tỷ lệ metanol/ dầu đậu nành là 30/1 tại $65^{\circ}C$ mất 50 giờ mới đạt độ chuyển hoá 99%. Xúc tác axit dị thể được sử dụng trong quá trình này là $SnCl_2$, zeolit USY-292, nhựa trao đổi anion Amberlyst A26, A27... Xúc tác này có ưu điểm là quá trình tinh chế sản phẩm đơn giản, không tốn nhiều năng lượng, nhưng ít được sử dụng vì độ chuyển hoá thấp.

b. Xúc tác bazơ

Xúc tác bazơ được sử dụng trong quá trình chuyển hoá este dầu thực vật có thể là xúc tác đồng thể trong pha lỏng như: KOH , $NaOH$, K_2CO_3 , CH_3ONa ... Xúc tác đồng thể CH_3ONa cho độ chuyển hoá cao nhất, thời gian phản ứng ngắn nhất, nhưng yêu cầu không được có mặt của nước vì vậy gây khó khăn cho các quá trình công nghiệp.

c. Xúc tác dị thể

Xúc tác đồng thể bazơ cho hiệu suất biodiezel cao, tuy nhiên gặp phải một số khó khăn như: quá trình lọc rửa sản phẩm biodiezel khó khăn. Xúc tác không tái sử dụng và không tái sinh được, mất nhiều chi phí để xử lý môi trường vì sau mỗi lần phản ứng, hỗn hợp thải phải bỏ đi. Để khắc phục các nhược điểm đó, các nhà khoa học đã nghiên cứu tìm ra xúc tác dị thể. Trong các loại xúc tác dị thể, điển hình là các loại sau đây:

* Xúc tác MgO : Đây cũng là loại xúc tác bazơ, nhưng sử dụng ở dạng rắn. Hiệu suất biodiezel thu được trên xúc tác này thấp hơn khoảng 10 lần so với $NaOH$ hay KOH . Để nâng cao hoạt tính của xúc tác dị thể như MgO , có thể hoạt hoá MgO bằng $NaOH$. Các kết quả thực nghiệm cho biết, hiệu suất biodiezel trên xúc tác MgO đã hoạt hoá có thể đạt trên

90%, thay bằng 11% trên xúc tác chưa hoạt hoá. Việc dị thể hoá xúc tác sẽ dẫn đến dễ lọc rửa sản phẩm, mặt khác xúc tác này có thể tái sử dụng và tái sinh được, sẽ nâng cao hiệu quả kinh tế và giảm thiểu số lần cần phải xử lý môi trường.

* Xúc tác nhựa trao đổi cation Amberlyst 15, titanium silicat TIS: Xúc tác dạng này mới được nghiên cứu, hoạt tính của xúc tác còn thấp.

* Xúc tác Na/NaOH/ γ - Al_2O_3 : Để thay thế xúc tác NaOH đồng thể, một số tác giả đã nghiên cứu điều chế được xúc tác dị thể dạng Na/NaOH/ γ - Al_2O_3 . Việc đưa Na và NaOH lên γ - Al_2O_3 được thực hiện bằng cách trộn Na và NaOH với γ - Al_2O_3 rồi thổi dòng nitơ ở 320°C vào hỗn hợp đó. Sau một thời gian sẽ tạo thành các tâm hoạt tính, được nhận biết bằng phổ XRD, XPS và phân tích nhiệt TPD. Các tính chất hoá lý đặc trưng của dạng xúc tác này được cho trong bảng 4.8.

Bảng 4.8. Tính chất hoá lý đặc trưng của các xúc tác dạng Al_2O_3

Loại xúc tác	Bề mặt BET, m^2/g	Thể tích lỗ xốp, cm^3/g	Đường kính lỗ xốp, Å
γ - Al_2O_3	143,1	0,481	134,3
NaOH/ γ - Al_2O_3	120,7	0,416	137,8
Na/ γ - Al_2O_3	97,7	0,362	148,2
Na/NaOH/ γ - Al_2O_3	83,2	0,322	155,0

Thực tế nghiên cứu chỉ ra rằng, tâm hoạt tính của xúc tác Na/NaOH/ γ - Al_2O_3 mạnh nhất trong ba dạng xúc tác trên. Nếu xúc tác có 20% TL Na, 20% TL NaOH thì sẽ có hoạt tính cao nhất. Với hệ xúc tác này, hiệu suất biodiezel có thể đạt trên 80%. Một công trình khác cho biết, nếu sử dụng thêm dung môi là *n*-hexan thì cũng trên hệ xúc tác này, hiệu suất biodiezel thu được tới 94%, gần bằng với xúc tác NaOH đồng thể.

Ngoài dạng xúc tác trên, còn có thể hoạt hoá xúc tác γ - Al_2O_3 bằng Na_2CO_3 . Sau khi điều chế γ - Al_2O_3 , tiến hành ngâm tẩm dung dịch Na_2CO_3 trên chất mang này, sấy khô và gia nhiệt để hoạt hoá. Xúc tác dị thể thu được có độ kiềm cao, rất tốt để chuyển hoá dầu thực vật thành biodiezel. Có thể thu được đến 94% biodiezel trên hệ xúc tác này.

* Xúc tác HZSM-5: Hiện nay ở Thái Lan đã tổng hợp được biodiezel trên hệ xúc tác HZSM-5. Đặc điểm của xúc tác này là có tỷ lệ $\text{Si/Al} = 18$, bề mặt riêng $393 \text{ m}^2/\text{g}$. Có thể sử dụng hỗn hợp trộn cơ học giữa HZSM-5 và sunfat zirconium (ZrSO_4) với tỷ lệ 0,1/0,9 đến 0,8/0,2. Bề mặt riêng (BET) của hỗn hợp này thay đổi từ 191 đến $385 \text{ m}^2/\text{g}$. Xúc tác loại này thường được sử dụng trong phản ứng điều chế biodiezel theo phương pháp hydrocracking.

* Xúc tác $\text{Rh-Al}_2\text{O}_3$: Xúc tác này được sử dụng trong phản ứng hydrocracking dầu nành. Sản phẩm thu được ngoài biodiezel còn có xăng và các sản phẩm khác.

d. Xúc tác enzym

Gần đây có rất nhiều nhà nghiên cứu quan tâm đến khả năng ứng dụng xúc tác vi sinh trong quá trình sản xuất biodiezel. Các enzym nhìn chung là xúc tác sinh học có đặc tính pha nền, đặc tính nhóm chức và đặc tính lập thể trong môi trường nước. Cả hai dạng lipaza ngoại bào và nội bào đều xúc tác một cách có hiệu quả cho quá trình trao đổi este của triglycerit trong môi trường hoặc nước hoặc không nước. Các phản ứng trao đổi este sử dụng xúc tác enzym có thể vượt qua được tất cả các trở ngại gặp phải đối với quá trình chuyển hoá hoá học trình bày ở trên. Đó là những sản phẩm phụ như: metanol và glycerin có thể được tách ra khỏi sản phẩm một cách dễ dàng mà không cần bất kỳ một quá trình nào phức tạp, đồng thời các axit béo tự do có chứa trong dầu mỡ sẽ được chuyển hoá hoàn toàn thành metyl este. Sử dụng xúc tác enzym có ưu điểm là độ chuyển hoá cao nhất, thời gian phản ứng ngắn nhất, quá trình tinh chế sản phẩm đơn giản. Nhưng xúc tác này chưa được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp vì xúc tác enzym có giá thành rất cao. Để có thể sử dụng xúc tác enzym lặp lại nhiều lần, người ta mang enzym lipaza trên chất mang xốp để sử dụng nhiều lần làm giảm rất nhiều chi phí của quá trình, tạo tiền đề cho việc ứng dụng của công nghệ vi sinh trong quá trình sản xuất biodiezel.

e. So sánh hiệu quả của các loại xúc tác khác nhau

Kết quả thử nghiệm đối với các loại xúc tác khác nhau ở cùng điều kiện

hiệt độ là 60°C, thời gian phản ứng là 8 giờ, cùng một loại dầu, cùng một tác nhân rượu hoá, tỷ lệ mol rượu/dầu như nhau đưa ra ở bảng 4.9.

Từ bảng số liệu trên ta thấy: Độ chuyển hoá đạt cao nhất khi sử dụng xúc tác kiềm và enzym, còn các loại xúc tác dị thể cho độ chuyển hoá rất thấp, cao nhất cũng chỉ đạt 11% với xúc tác MgO. Nếu MgO được hoạt hoá bằng NaOH thì chuyển hoá đạt gần bằng NaOH. Có thể rút ra ưu nhược điểm của hai loại xúc tác chính như sau:

** Xúc tác đồng thể*

- Độ chuyển hoá cao
- Thời gian phản ứng nhanh
- Tách rửa sản phẩm phức tạp
- Dễ tạo sản phẩm phụ là xà phòng, gây khó khăn cho phản ứng tiếp theo.

Bảng 4.9. So sánh hiệu suất biodiesel trên các loại xúc tác khác nhau

<i>Xúc tác</i>	<i>Hiệu suất biodiesel, %</i>
NaOH	100
Enzym	100
Amberlyst A26	0,1
Amberlyst A27	0,4
Amberlyst 15	0,7
TIS	0,6
SnCl ₂	3,0
USY-292	0,2
MgO	11,0
NaOH/MgO	Max 94
γ -Al ₂ O ₃	11,0
Na/NaOH/ γ -Al ₂ O ₃	Max 94
Na ₂ CO ₃ / γ -Al ₂ O ₃	Max 92
HZSM-5	
HZSM-5-ZrSO ₄	

** Xúc tác dị thể*

- Độ chuyển hoá thấp hơn
- Thời gian phản ứng dài hơn
- Giá thành rẻ do tái sử dụng và tái sinh được xúc tác
- Tách lọc sản phẩm dễ hơn
- Hạn chế phản ứng xà phòng hoá

Từ các so sánh trên thấy rằng, dị thể hoá xúc tác tổng hợp biodiezel là phương hướng đúng đắn trong tương lai.

4.5.3. Tính toán độ chuyển hoá của phản ứng tổng hợp biodiezel

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

$$C = m_{\text{bio}} \cdot C_{\text{bio}} / M_{\text{bio}} / [m_{\text{dầu}} / 3M_{\text{dầu}}]$$

trong đó: m_{bio} , $m_{\text{dầu}}$ - khối lượng sản phẩm và khối lượng nguyên liệu, g;

C_{bio} - hàm lượng biodiezel có trong sản phẩm;

M_{bio} , $M_{\text{dầu}}$ - khối lượng phân tử trung bình của dầu và biodiezel.

Hệ số 3 xuất hiện trong phương trình vì mỗi phân tử triglyxerit tạo ra 3 phân tử metyl este.

Cũng có thể tính độ chuyển hoá của sản phẩm theo lượng glyxerin tạo thành theo công thức sau:

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

trong đó: $m_{\text{dầu}}$ - khối lượng dầu đưa vào phản ứng, g;

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

m_{gly} - khối lượng glyxerin thu được;

Số 92 là phân tử lượng của glyxerin.

4.5.4. Công nghệ tổng hợp biodiezel bằng phương pháp trao đổi este

a. Chế độ công nghệ của quá trình trao đổi este

Trong các loại bazơ, bazơ kiềm có hoạt tính cao nhất, đây là phản ứng thuận nghịch, vì vậy muốn đạt độ chuyển hoá cao phải dùng dư rượu. Thường tỷ lệ mol rượu/dầu từ 5/1 tới 9/1.

Có rất nhiều các thông số ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng này như nhiệt độ, thời gian phản ứng, tốc độ khuấy, các đặc trưng của nguyên liệu đầu vào, tỷ lệ nguyên liệu... Sau đây là các thông số ảnh hưởng tới phản ứng.

** Ảnh hưởng của độ ẩm và các axit béo tự do*

Wright và các cộng sự cho biết rằng, nguyên liệu cho quá trình este hoá glyxerit với xúc tác kiềm cần phải thoả mãn các yêu cầu sau:

- Glyxerit cần phải có trị số axit thấp;
- Nguyên liệu phải được làm khan hoàn toàn;
- Hàm lượng nước phải rất nhỏ (nước có tác hại vì gây ra phản ứng xà phòng hoá, làm tiêu tốn và giảm hiệu quả của xúc tác). Mặt khác, xà phòng sinh ra làm tăng độ nhớt tạo thành gel và làm quá trình tách glyxerin rất khó khăn. Nếu lượng xà phòng nhiều có thể làm cho khối phản ứng đông đặc lại.

Như vậy hàm lượng nước và axit béo tự do trong nguyên liệu có ảnh hưởng rất mạnh đến hiệu suất chuyển hoá của quá trình trao đổi este. Do vậy công nghệ sản xuất biodiezel phụ thuộc rất nhiều vào nguồn nguyên liệu. Với nguyên liệu có hàm lượng nước và axit béo tự do cao thì nhất thiết phải qua công đoạn xử lý sơ bộ trước khi đưa vào thiết bị phản ứng.

** Ảnh hưởng của nhiệt độ*

Phản ứng este hoá có thể tiến hành ở các nhiệt độ khác nhau phụ thuộc vào loại dầu sử dụng. Nhiệt độ càng cao thì tốc độ phản ứng càng tăng nhanh. Đối với loại dầu thông dụng thì nhiệt độ thích hợp thường nằm trong khoảng $55 \div 70^{\circ}\text{C}$; vì nhiệt độ cao, tốc độ phản ứng xà phòng hoá sẽ tăng lên, và vì nhiệt độ sôi của metanol là 64°C nên nhiệt độ cao làm bay hơi metanol dẫn đến độ chuyển hoá của phản ứng sẽ giảm xuống.

** Ảnh hưởng áp suất*

Áp suất không ảnh hưởng nhiều tới tốc độ phản ứng. Phản ứng thường được tiến hành ở áp suất khí quyển.

** Ảnh hưởng của tốc độ khuấy*

Do phản ứng tồn tại trong hai pha khác biệt nên tốc độ khuấy đóng

vai trò quan trọng. Có nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng: với cùng điều kiện phản ứng, nếu tốc độ khuấy là 300 vòng/phút thì sau 8 h hiệu suất chuyển hoá đạt 12%; nhưng nếu tốc độ khuấy 600 vòng/phút thì chỉ sau 2 h độ chuyển hoá đã đạt 97%.

** Ảnh hưởng của lượng metanol dư*

Một trong những yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến hiệu suất este là tỷ lệ mol giữa alcol và glyxerit. Tỷ lệ phương trình phản ứng hoá học đối với quá trình trao đổi este đòi hỏi 3 mol alcol và 1 mol triglyxerit để tạo thành 3 mol este của axit béo và 1 mol glyxerin. Tuy nhiên do phản ứng này là phản ứng thuận nghịch nên để tăng hiệu suất chuyển hoá phải dùng lượng metanol dư. Đối với quá trình chuyển hoá sử dụng xúc tác kiềm thì tỷ lệ mol metanol/ dầu là 5 đến 7,25.

** Ảnh hưởng của thời gian phản ứng*

Thời gian phản ứng có ảnh hưởng nhiều tới độ chuyển hoá của phản ứng. Thời gian phản ứng càng dài thì tốc độ chuyển hoá càng tăng. Thời gian phản ứng thường từ 1 đến 8 h. Nếu ít hơn thì chưa đủ mức độ tiếp xúc để phản ứng xảy ra, còn nếu dài quá thì có thể sẽ xảy ra phản ứng phụ, không hiệu quả trong sản xuất công nghiệp.

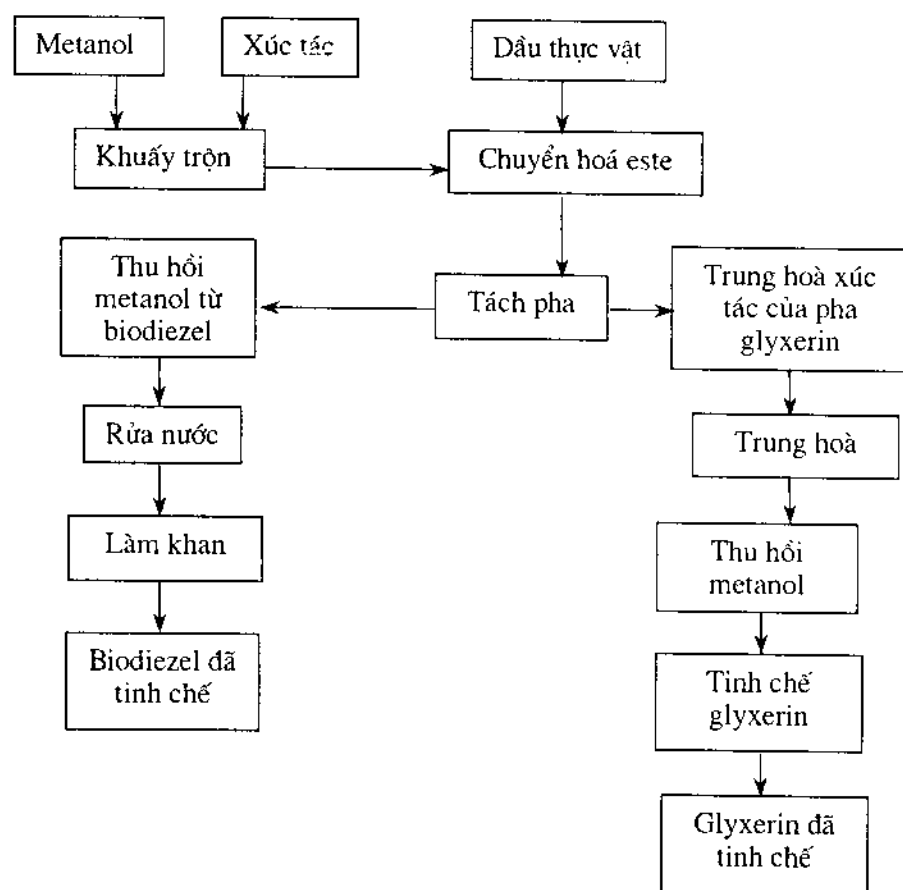
Bảng 4.10. So sánh các điều kiện công nghệ của quá trình tổng hợp biodiezel theo xúc tác sử dụng

Các thông số công nghệ	Xúc tác sử dụng	
	Xúc tác kiềm	Xúc tác sinh học
Nhiệt độ phản ứng	60 ÷ 70°C	30 ÷ 40°C
Các axit béo tự do trong nguyên liệu	Sản phẩm xà phòng hoá	Metyl este
Nước trong nguyên liệu	Tham gia vào phản ứng	Không ảnh hưởng
Hiệu suất metyl este	Cao	Rất cao
Thu hồi glyxerin	Khó	Dễ
Làm sạch metyl este	Rửa nhiều lần	Không cần rửa
Giá thành xúc tác	Rẻ tiền	Khá đắt

Qua bảng số liệu trên ta thấy sử dụng xúc tác enzym sẽ cho hiệu suất cao hơn, các điều kiện của nguyên liệu cũng được mở rộng hơn (cho phép nguyên liệu có chỉ số axit cao, có lẫn nước...) và các yêu cầu công nghệ cũng không phức tạp như khi sử dụng xúc tác bazơ. Tuy nhiên trong công nghiệp xúc tác kiềm vẫn được ưu tiên số một do giá thành rẻ hơn, dễ kiểm soát.

b. Giới thiệu một số công nghệ

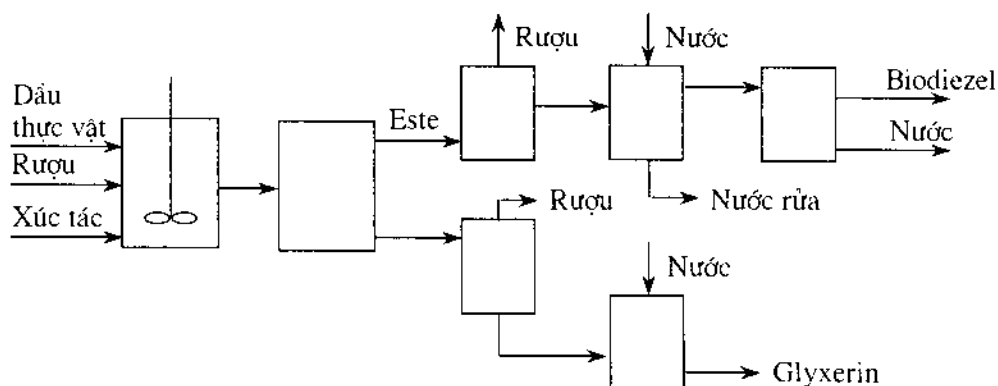
Có nhiều công nghệ tổng hợp metyleste, tuy nhiên có thể chia làm hai loại: công nghệ gián đoạn và công nghệ liên tục. Sơ đồ mô tả quá trình hầu như tương tự nhau. Có thể mô tả chung quá trình tổng hợp metyl este có xúc tác như ở hình 4.2.



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

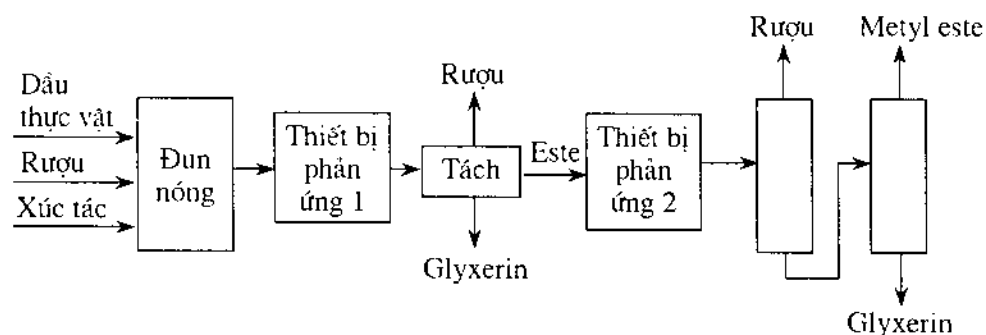
Sau đây là các công nghệ trao đổi este điển hình.

* *Công nghệ gián đoạn*: Đây là phương pháp đơn giản nhất để sản xuất biodiesel. Thiết bị chính dạng thùng khuấy. Cho rượu và dầu thực vật vào với tỷ lệ từ 4:1 đến 20:1 (theo mol), khuấy ở điều kiện 25 - 85°C, xúc tác hay sử dụng là NaOH hoặc KOH, chiếm từ 0,3% đến 1,5% KL. Sau khi kết thúc, hỗn hợp phản ứng được để ổn định trong thiết bị phân ly tách riêng hai pha bằng máy ly tâm. Rượu có ở cả trong hai pha, loại bằng cách cho bay hơi. Pha este được trung hoà, rửa bằng nước ấm để thu biodiesel. Pha glycerin cũng được trung hoà rồi rửa để thu glycerin.



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

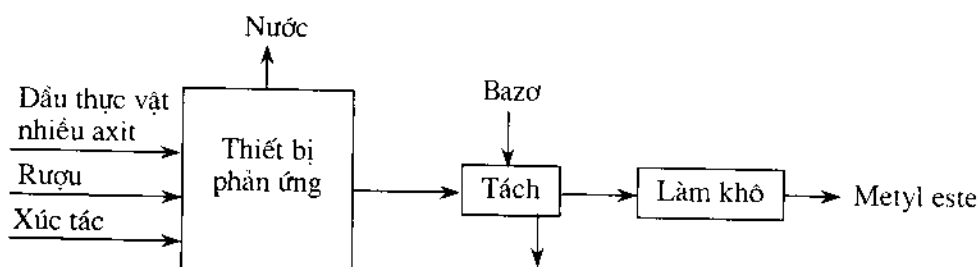
* *Công nghệ liên tục*: Phương pháp này có hiệu suất cao hơn do hỗn hợp sau khi phản ứng xong trong thiết bị thứ nhất lại tiếp tục được đưa vào thiết bị tiếp theo để phản ứng triệt để hơn. Bằng phương pháp này có thể đạt hiệu suất biodiesel đến 98 - 99%.



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

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

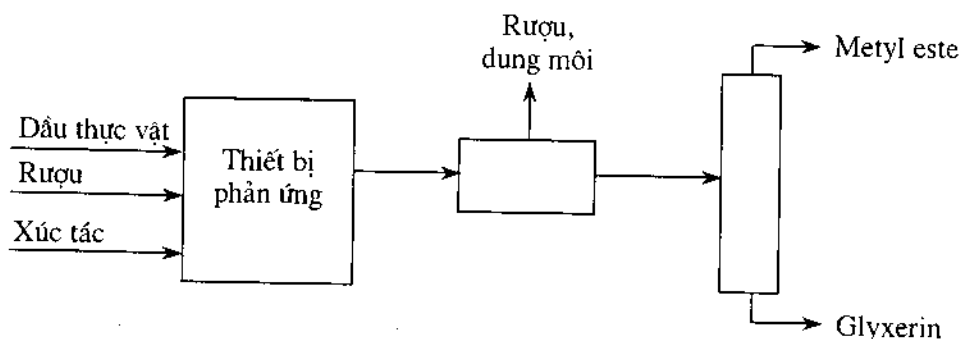
Nếu lượng axit tự do trong nguyên liệu nhiều sẽ phản ứng với xúc tác để tạo thành xà phòng, làm khối phản ứng đông đặc lại. Yêu cầu hàm lượng axit tự do phải từ 1 đến 2%, và tốt nhất là dưới 1%. Nếu lượng này nhiều hơn thì phải tiến hành tinh chế trong thiết bị đầu tiên, sau đó mới chuyển sang thiết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



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

** Công nghệ không sử dụng xúc tác*

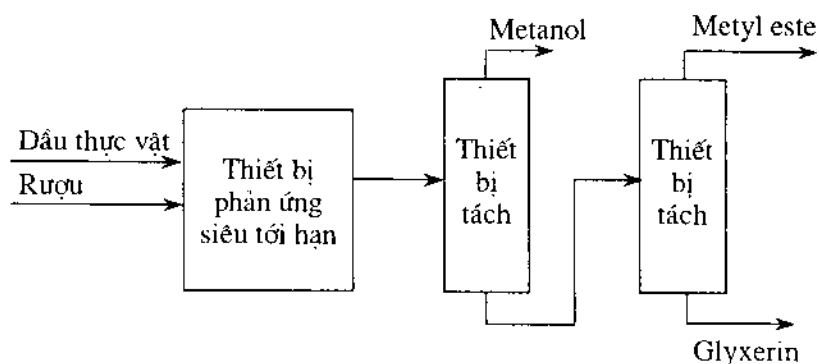
Có những quá trình trao đổi este không sử dụng xúc tác, đó là công nghệ Biox. Phản ứng này sử dụng dung môi là tetrahydrofuran để hoà tan metanol để tăng tốc độ phản ứng trong khoảng từ 5 đến 10 phút. Dung môi này có nhiệt độ sôi gần giống metanol. Sau khi phản ứng, metanol dư và dung môi được tách ra. Phương pháp này chỉ cần phản ứng ở nhiệt độ thấp, 30°C. Ngoài dung môi tetrahydrofuran, còn có thể sử dụng dung môi là MTBE.



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

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

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

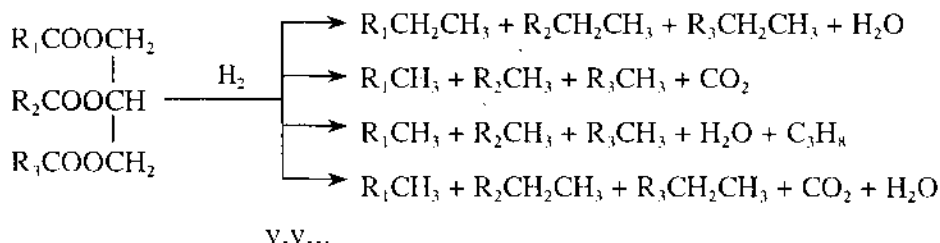


Hình 4.7. Sơ đồ sản xuất biodiesel theo phương pháp siêu tới hạn.

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

Một số công trình đưa ra phương pháp tổng hợp biodiesel bằng phương pháp cracking xúc tác dầu thực vật. Phương pháp này thực hiện ở nhiệt độ cao, thường ở 450 - 500°C hoặc có thể cao hơn. Xúc tác sử dụng cũng đa dạng, có thể là Na_2CO_3 , HZSM-5, ZrSO_4 hay hỗn hợp HZSM-5- ZrSO_4 hoặc xúc tác dị thể oxit trên chất mang. Bản chất của phương pháp này là xảy ra các phản ứng cắt đứt liên kết C-H, liên kết C-OOR để tạo ra các hydrocacbon khác nhau, tách ra CO_2 , hoặc H_2O . Như vậy khác hẳn với phương pháp trao đổi este, sản phẩm tạo ra hầu như không còn oxy. Thành phần biodiesel thu được từ cracking gần tương tự như diesel khoáng. Tuy nhiên chất lượng tốt hơn do không chứa lưu huỳnh trong sản phẩm. So với phương pháp trao đổi este, phương pháp cracking khó thực hiện hơn và sản phẩm thu được là một hỗn hợp, từ nhiên liệu nhẹ là xăng đến diesel và phần cặn.

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



Hầu hết sản phẩm thu được là các alkan vì có sự tham gia của H_2 , xảy ra phản ứng hydro hoá. Xác suất gãy mạch có thể ở bất kỳ liên kết nào, do vậy sản phẩm thu được là hỗn hợp hydrocarbon có số cacbon khác nhau. Sau đây là xúc tác sử dụng và một số tính chất chính của sản phẩm thu được.

* *Xúc tác Na_2CO_3* : Sử dụng để cracking dầu thực vật ở khoảng 450°C . Thành phần chủ yếu của sản phẩm thu được là alkan có số cacbon từ 8 đến 20 (chiếm tới 70%), ngoài ra, có alken và aromatic. Biodiesel thu được có độ nhớt thấp, trị số xetan thấp.

* *Xúc tác $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$* : Có hoạt tính cao đối với phản ứng hydrocracking dầu đậu nành. Quá trình được thực hiện dưới áp suất hydro, xảy ra phản ứng decarboxyl hoá kèm theo với cracking. Oxy được tách ra ở dạng H_2O và CO_2 . Sản phẩm tạo thành bao gồm các alkan, alkylxycloalkan, một lượng ít alkylbenzen.

* *Xúc tác Ni/SiO_2* : Xúc tác này sử dụng với các dầu thực vật khác nhau. Áp suất hydro 10 - 200 bar, nhiệt độ 623 - 673K. Sản phẩm thu được là hỗn hợp các hydrocarbon, trong đó chủ yếu là alkan. Xúc tác này còn sử dụng trong trường hợp hydro phân dầu cò ở áp suất 50 - 300 bar. Thành phần chứa chủ yếu C15 - C17 alkan.

* *Xúc tác $\text{Rh-Al}_2\text{O}_3$* : Sử dụng tốt đối với dầu đậu nành ở áp suất hydro 40 bar và nhiệt độ 693K. Phản ứng decarboxyl hoá xảy ra mạnh.

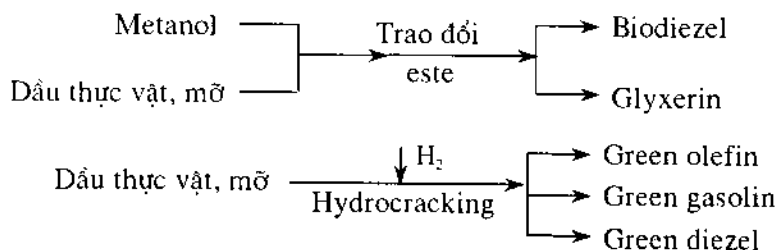
* *Xúc tác MgO hoặc hỗn hợp MgO và Al_2O_3* : cho sản phẩm là hỗn hợp hydrocarbon và oxy. Lưu ý rằng sản phẩm cracking sử dụng xúc tác MgO sẽ cho diesel chứa nhiều hydrocarbon không no và hydrocarbon thơm hơn so với xúc tác Al_2O_3 . Trị số xetan của biodiesel thu được bằng hydrocracking xúc tác dầu thực vật đạt khá cao, khoảng 60 đến 70.

Gần đây, năm 2006, theo tài liệu mới nhất của Viện Dầu mỏ UOP Mỹ, một công nghệ mới đã được nghiên cứu và đưa vào sản xuất xăng, diesel và olefin dựa trên quá trình cracking xúc tác sử dụng nguyên liệu dầu mỡ động thực vật. Công nghệ tiên tiến ở chỗ, đầu tiên xảy ra phản ứng tách oxy (deoxygenat), sau đó gãy mạch để tạo hydrocacbon. Các nhiên liệu thu được gọi là “nhiên liệu xanh”, trong đó chủ yếu là green diesel, green gasolin và green olefin. Green diesel khác với biodiesel ở chỗ, biodiesel thu được từ phản ứng trao đổi este dầu thực vật, còn green diesel thu được từ quá trình hydrocracking dầu thực vật. Thành phần của green diesel không chứa oxy như biodiesel, mà là hydrocacbon giống như diesel khoáng, trong đó *n*-pafinic chiếm phần lớn. Trị số xetan của green diesel rất cao, đạt tới 80 - 90. Biodiesel có nhiệt cháy thấp hơn, còn green diesel cho nhiệt cháy cao hơn, và khí thải động cơ hầu như không chứa NO_x. Tính chất của biodiesel và green diesel xem ở bảng 4.11.

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

Các chỉ tiêu	Biodiesel	Green diesel
% Oxy	11	0
Khối lượng riêng, g/ml	0,883	0,78
Hàm lượng lưu huỳnh, ppm	< 10	< 10
Nhiệt cháy, MJ/kg	38	44
% NO _x trong khí xả	+10	0
Điểm đông đặc, °C	-5	-5 đến -30
Thành phần cất, 10 - 90% TT	340 - 355	265 - 320
Trị số xetan	50	80 - 90

Có thể biểu diễn quá trình chế biến dầu mỡ động thực vật như ở hình 4.8.



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

Từ cơ chế cracking dầu thực vật thấy rằng, đồng thời với sự tạo ra green diesel, luôn sinh ra một lượng đáng kể các chất có phân tử lượng thấp hơn, gọi là green gasolin (xăng xanh) và green olefin (olefin xanh). Người ta đã so sánh với quá trình cracking dầu thô khoáng và nhận thấy, thành phần sản phẩm thu được là tương tự như nhau về hiệu suất các loại cấu tử; tuy nhiên trị số octan của green gasolin cao hơn, và tất nhiên tính chất khí thải động cơ tốt hơn. Có thể tham khảo điều này qua các số liệu trong bảng 4.12.

Bảng 4.12. So sánh hiệu suất xăng và olefin khi cracking dầu thô khoáng và dầu mỡ thực vật

Các loại cấu tử	Hiệu suất sản phẩm cracking, %	
	Từ dầu thô khoáng	Từ dầu thực vật
$C_2 =$	1,5	1,9
C_3 parafin	0,7	0,8
$C_3 =$	4,0	4,5
C_4	7,9	6,5
Xăng	45,5	44,9
Dầu diesel nhẹ	17,5	11,3
Dầu diesel nặng	19,5	12,7
Cốc	3,4	4,5
Nước	0	12,7
RON của xăng	92,1	94,8

Các số liệu cũng cho thấy, khi cracking dầu khoáng không tạo ra nước còn khi cracking dầu thực vật tạo ra khoảng 12% nước. Đó chính là do oxy trong este dầu thực vật được tách ra; điều này phù hợp với cơ chế tách oxy dưới dạng nước được đưa ra ở trên.

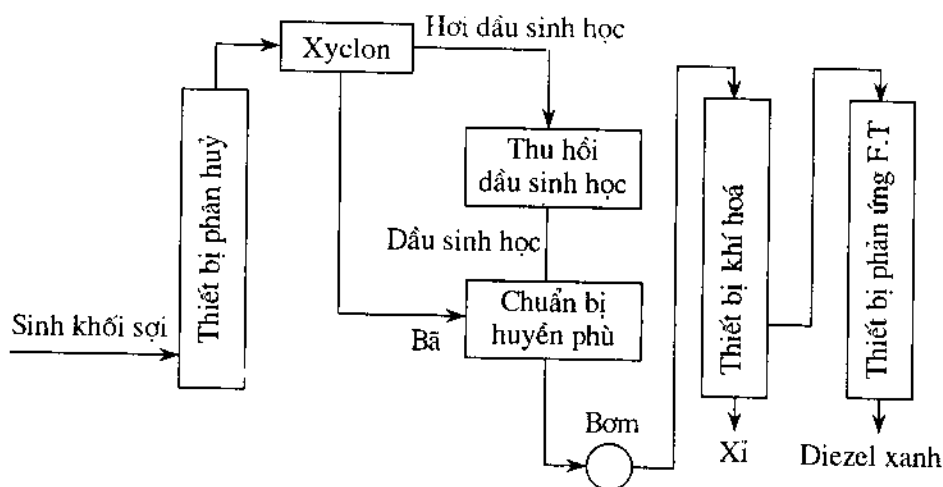
Ngày nay một số nước, điển hình là Thái Lan, có xu hướng sử dụng xúc tác mới cho quá trình hydrocracking dầu thực vật, đó là HZSM-5, $ZrSO_4$, hỗn hợp HZSM-5- $ZrSO_4$. Các đặc trưng của xúc tác, điều kiện phản ứng và hiệu suất sản phẩm xem ở bảng 4.13.

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

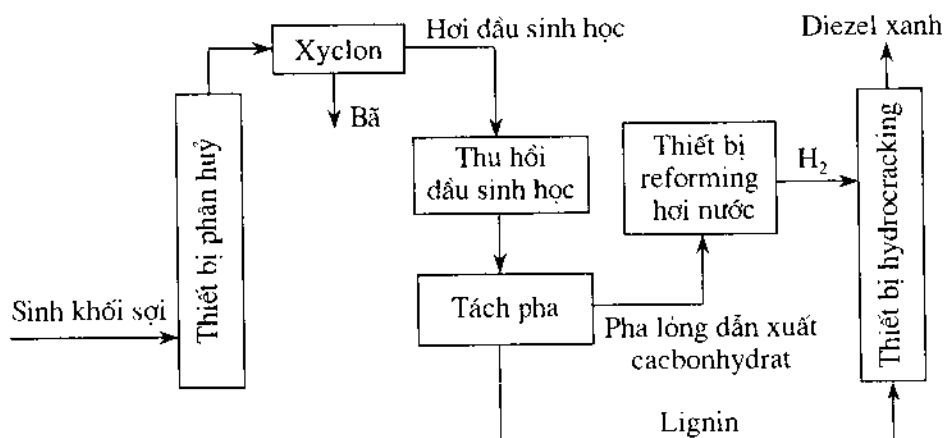
Các thông số \ Xúc tác	HZSM-5	ZrSO ₄	HZSM-5-ZrSO ₄
Nhiệt độ, °C	430	430	430
Áp suất hydro, bar	10	10	10
Thời gian phản ứng, phút	60	90	90
Hàm lượng xúc tác, % TL	0,1	0,1	0,1 của tỷ lệ $\frac{\text{HZSM-5}}{\text{ZrSO}_4} = \frac{0,3}{0,7}$
Sản phẩm xăng, % TL	22,15	24,38	26,57
Sản phẩm diesel, % TL	69,94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

Ngoài nguyên liệu là dầu thực vật, quá trình hydrocracking còn sử dụng trực tiếp các loại vật liệu dạng sinh khối sợi. Sản phẩm thu được là “diesel xanh” (green diesel).

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

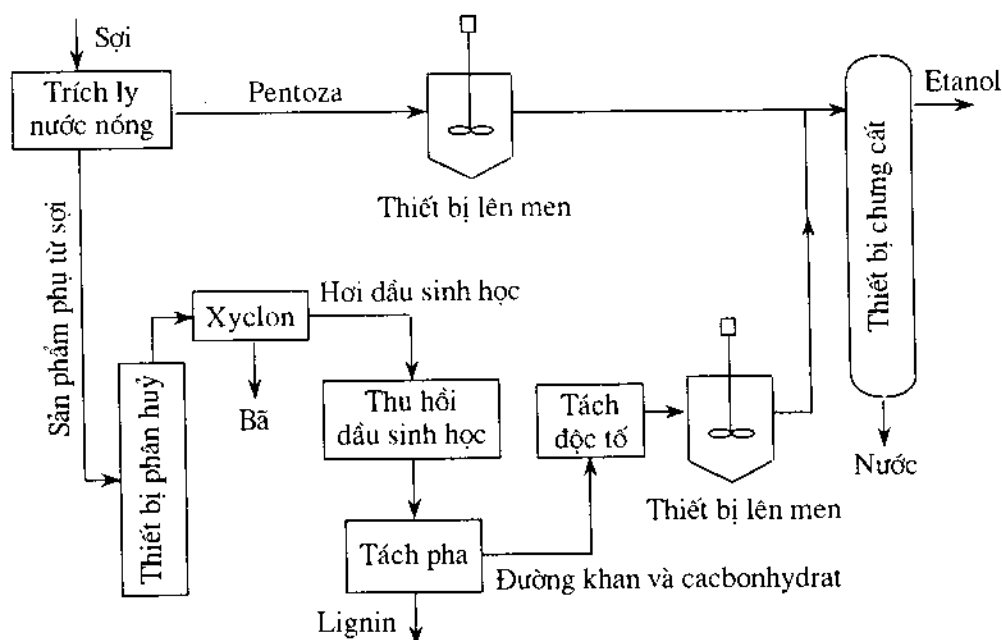


Hình 4.9. Sơ đồ sản xuất diesel xanh từ sinh khối sợi bằng phương pháp Fisher-Tropsch.



Hình 4.10. Sơ đồ sản xuất diesel xanh từ sinh khối sợi bằng phương pháp hydrocracking.

Ngoài ra, với công nghệ lên men, các nguyên liệu dạng sợi có thể chuyển hoá thành etanol sinh học, sử dụng làm phụ gia cho xăng.



Hình 4.11. Sơ đồ sản xuất etanol bằng phương pháp lên men sợi.

4.7. SO SÁNH CHẤT LƯỢNG CỦA BIODIEZEL VÀ DIEZEL KHOÁNG

4.7.1. Chỉ tiêu chất lượng của biodiesel

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

Bảng 4.14. Chỉ tiêu đánh giá chất lượng biodiesel theo ASTM - D6751

<i>Chỉ tiêu đánh giá</i>	<i>Giá trị</i>
Tỷ trọng	0,8 ÷ 0,9
Độ nhớt (40°C, mm ² /s)	1,9 ÷ 6,0
Nhiệt độ chớp cháy, °C	Min 130
Hàm lượng nước, % thể tích	Max 0,05
Glyxerin tự do, % khối lượng	Max 0,02
Hàm lượng lưu huỳnh sunfat, % khối lượng	0,02
Hàm lượng lưu huỳnh, % khối lượng	Max 0,05
Hàm lượng photpho, % khối lượng	Max 0,001
Chỉ số axit, mg KOH/g nhiên liệu	Max 0,8
Độ ăn mòn đồng (3 h, 50°C)	< N°3
Trị số xetan	> 47
Cặn cacbon, % khối lượng	< 0,05
Tổng lượng glyxerin, % khối lượng	Max 0,24

4.7.2. So sánh chất lượng của biodiesel so với diesel khoáng

Biodiesel có tính chất vật lý rất giống với dầu diesel. Tuy nhiên, tính chất phát khí thải thì biodiesel tốt hơn dầu diesel khoáng. Tính chất vật lý của biodiesel so với nhiên liệu diesel khoáng được cho ở bảng 4.15.

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

Bảng 4.15. So sánh tính chất của nhiên liệu diesel khoáng với biodiesel

Các chỉ tiêu	Biodiesel	Diesel khoáng
Tỷ trọng	0,87 ÷ 0,89	0,81 ÷ 0,89
Độ nhớt động học ở 40°C, cSt	3,7 ÷ 5,8	1,9 ÷ 4,1
Trị số xetan	46 ÷ 70	40 ÷ 55
Nhiệt lượng tỏa ra khi cháy, cal/g	37000	43800
Hàm lượng lưu huỳnh, %	0,0 ÷ 0,0024	0,5
Điểm vẫn đục, °C	-11 ÷ 16	-
Chỉ số iot	60 ÷ 135	8,6

4.7.3. Ưu điểm của biodiesel

a. Trị số xetan cao: Trị số xetan là một đơn vị đo khả năng tự bắt cháy của nhiên liệu diesel. Trị số xetan của diesel càng cao thì sự môi lửa và sự cháy càng tốt, động cơ chạy đều đặn hơn. Nhiên liệu diesel thông thường có trị số xetan từ 50 đến 52 và 53 đến 54 đối với động cơ cao tốc. Biodiesel là các alkyl este mạch thẳng do vậy nhiên liệu này có trị số xetan cao hơn diesel khoáng, trị số xetan của biodiesel thường từ 56 đến 58. Với trị số xetan như vậy, biodiesel hoàn toàn có thể đáp ứng dễ dàng yêu cầu của những động cơ đòi hỏi nhiên liệu chất lượng cao với khả năng tự bắt cháy cao mà không cần phụ gia tăng trị số xetan.

b. Hàm lượng lưu huỳnh thấp: Trong biodiesel hàm lượng lưu huỳnh rất thấp, khoảng 0,001%. Đặc tính này của biodiesel rất tốt cho quá trình sử dụng làm nhiên liệu, vì nó làm giảm đáng kể khí thải SO_x gây ăn mòn thiết bị và gây ô nhiễm môi trường.

c. Quá trình cháy sạch: Do trong nhiên liệu biodiesel chứa khoảng 11% oxy nên quá trình cháy của nhiên liệu xảy ra hoàn toàn. Vì vậy với những động cơ sử dụng nhiên liệu biodiesel thì sự tạo muội, đóng cặn trong động cơ giảm đáng kể.

d. Khả năng bôi trơn cao nên giảm mài mòn: Biodiesel có khả năng bôi trơn bên trong rất tốt. Các cuộc kiểm tra đã chỉ ra rằng, biodiesel có khả năng bôi trơn tốt hơn diesel khoáng. Khả năng bôi trơn của nhiên liệu

được đặc trưng bởi giá trị HFRR (high-frequency reciprocating rig), nói chung giá trị HFRR càng thấp thì khả năng bôi trơn của nhiên liệu càng tốt. Diesel khoáng đã xử lý lưu huỳnh có giá trị HFRR ≥ 500 khi không có phụ gia, nhưng giới hạn đặc trưng của diesel là 450. Vì vậy, diesel khoáng yêu cầu phải có phụ gia để tăng khả năng bôi trơn. Ngược lại, giá trị HFRR của biodiesel khoảng 200. Vì vậy, biodiesel còn như là một phụ gia rất tốt đối với nhiên liệu diesel thông thường. Khi thêm vào với tỷ lệ thích hợp biodiesel, sự mài mòn động cơ được giảm mạnh. Thục nghiệm đã chứng minh sau khoảng 15.000 giờ làm việc, sự mài mòn vẫn không được nhận thấy.

e. Tính ổn định của biodiesel : Sự thuận lợi rất lớn về môi trường của biodiesel là khả năng bị phân hủy rất nhanh của nó (phân hủy đến hơn 98% chỉ trong 21 ngày). Tuy nhiên, sự thuận lợi này yêu cầu sự chú ý đặc biệt về quá trình bảo quản nhiên liệu.

f. Khả năng thích hợp cho mùa đông: Biodiesel rất phù hợp cho điều kiện sử dụng vào mùa đông ở nhiệt độ -20°C . Đối với diesel khoáng, sự kết tinh (tạo tinh thể *n*-parafin) xảy ra trong nhiên liệu gây trở ngại cho các đường ống dẫn nhiên liệu, bơm phun nên thường xuyên phải làm sạch. Còn biodiesel thì chỉ bị đông đặc lại khi nhiệt độ giảm, và nó không cần thiết phải làm sạch hệ thống nhiên liệu.

g. Giảm lượng khí thải độc hại và nguy cơ mắc bệnh ung thư: Theo các nghiên cứu của Bộ năng lượng Mỹ đã hoàn thành tại một trường đại học ở California, sử dụng biodiesel tinh khiết thay cho diesel khoáng có thể giảm 93,6% nguy cơ mắc bệnh ung thư từ khí thải của động cơ, do biodiesel có chứa rất ít các hợp chất thơm, chứa rất ít lưu huỳnh, quá trình cháy của biodiesel triệt để hơn nên giảm được nhiều thành phần hydrocacbon trong khí thải.

h. An toàn về cháy nổ tốt hơn: Biodiesel có nhiệt độ chớp cháy cao, trên 110°C , cao hơn nhiều so với diesel khoáng (khoảng 60°C), vì vậy tính chất nguy hiểm của nó thấp hơn, an toàn hơn trong tồn chứa và vận chuyển.

i. Nguồn nguyên liệu cho tổng hợp hoá học: Ngoài việc được sử dụng làm nhiên liệu, các alkyl este axit béo còn là nguồn nguyên liệu quan

trọng cho ngành công nghệ hoá học, sản xuất các rượu béo, ứng dụng trong dược phẩm và mỹ phẩm, các alkanolamin, isopropyllic este, các polyeste được ứng dụng như chất nhựa, chất hoạt động bề mặt...

k. Có khả năng nuôi trồng được: Tạo ra nguồn năng lượng độc lập với dầu mỏ, không làm suy yếu các nguồn năng lượng tự nhiên, không gây ảnh hưởng tới sức khỏe con người và môi trường.

4.7.4. Nhược điểm chủ yếu của biodiesel

a. Giá thành khá cao: Biodiesel thu được từ dầu thực vật đắt hơn so với nhiên liệu diesel thông thường. Ví dụ ở Mỹ 1 gallon dầu đậu nành giá xấp xỉ bằng 2 đến 3 lần 1 gallon diesel khoáng. Nhưng trong quá trình sản xuất biodiesel có thể tạo ra sản phẩm phụ là glycerin là một chất có tiềm năng thương mại lớn có thể bù lại phần nào giá cả cao của biodiesel.

b. Tính chất thời vụ: Một hạn chế nữa của việc sử dụng biodiesel đó là tính chất thời vụ của nguồn nguyên liệu dầu thực vật. Vì vậy muốn sử dụng biodiesel như là một dạng nhiên liệu thường xuyên thì cần phải quy hoạch tốt vùng nguyên liệu.

c. Có thể gây ô nhiễm: Nếu quá trình sản xuất biodiesel không đảm bảo, chẳng hạn rửa biodiesel không sạch thì khi sử dụng vẫn gây ra các vấn đề về ô nhiễm: do vẫn còn xà phòng, kiềm dư, metanol, glycerin tự do... cũng là những chất gây ô nhiễm. Vì vậy phải có các tiêu chuẩn cụ thể để đánh giá chất lượng của biodiesel.

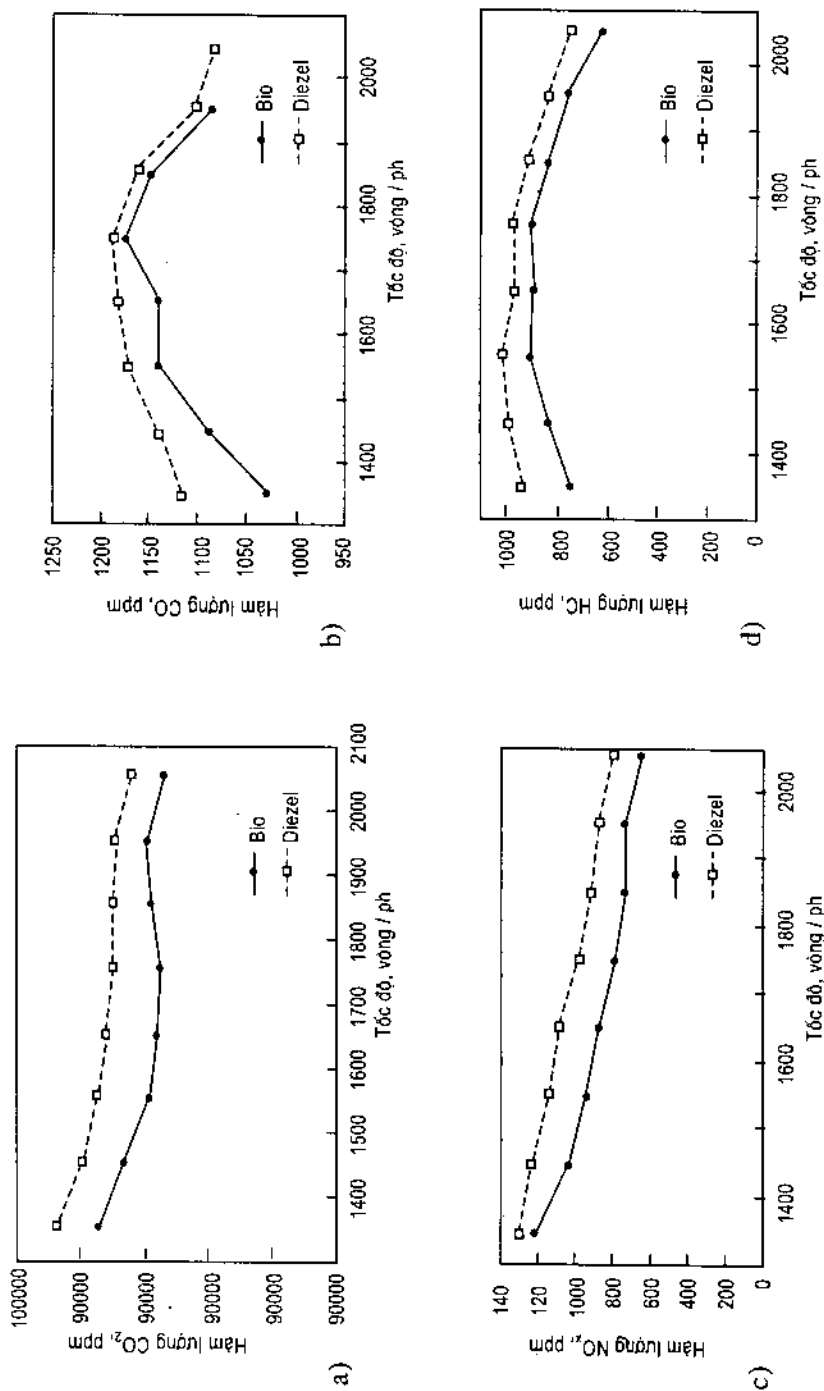
4.8. TỶ LỆ PHA CHẾ VÀ TÍNH CHẤT KHÓI THẢI CỦA NHIÊN LIỆU BIODIESEL

Để động cơ diesel làm việc bình thường, không phải thay đổi cơ cấu kỹ thuật của động cơ thì tỷ lệ pha trộn thích hợp là từ 2% đến 20% biodiesel vào diesel khoáng. Nếu sử dụng nhiên liệu 100% biodiesel thì có ưu điểm là giảm đáng kể các khí độc hại có trong khí thải, nhưng lại gây khó khăn là phải thay đổi lại động cơ, một công việc gây tốn kém về thời gian, công sức và tiền bạc. Chính vì vậy mà hiện nay trên thế giới, tại các nhà máy chế tạo nhiên liệu, người ta ưu tiên sử dụng nhiên liệu phối trộn, thường pha chế nhiên liệu biodiesel - diesel khoáng theo các tỷ lệ

sau: B-5; B-10; B-15; B-20 tương ứng với 5%; 10%; 15%; 20% biodiesel trong hỗn hợp. Các nghiên cứu đã chứng tỏ rằng, với các tỷ lệ đó vẫn đảm bảo công suất của động cơ, không phải thay đổi cơ cấu của động cơ diesel mà lại giảm đáng kể các khí độc hại trong khói thải. Ở Việt Nam hiện nay, tỷ lệ pha trộn được đề nghị là B5, trong tương lai gần sẽ tiến tới pha chế B20. Các chỉ tiêu chất lượng của B5 đã được các nhà khoa học nghiên cứu và đưa ra ở bảng 4.16.

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

<i>Các chỉ tiêu</i>	<i>Phương pháp phân tích</i>	<i>B5</i>	<i>B100</i>	<i>Diesel khoáng</i>
Chỉ số xetan, min (xác định)	ASTM-D 976	50,2	51,4	50
Độ nhớt động học ở 40°C, mm ² /s	ASTM- D 445	3,85	3,93	3,62
Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg, max	TCVN-6701	0,44	0,42	0,47
Điểm đông đặc, °C, max	ASTM-D 97	-9	-10	-8
Cặn cacbon, %KL	ASTM-D 189	0,09	0,08	0,11
Hàm lượng nước và cặn cơ học, %TT	ASTM-D 2709	0,018	0,021	0,017
Ăn mòn tấm đồng ở 50°C, 3 h, max	ASTM-D 130	Loại 1	Loại 1	Loại 1
Hàm lượng tro, %KL, max	ASTM-D 482	0,006	0,005	0,0072
Nhiệt độ cất, °C, 80%TT, max	ASTM-D 86	340,0	339,9	340,0
Khối lượng riêng ở 15°C, g/cm ³	ASTM-D 1298	0,847	0,853	0,845
Điểm chớp cháy cốc kín, °C, min	ASTM-D 3828	81	82	84



Hình 4.12a, b, c, d. So sánh hàm lượng các chất trong khói thải của diesel khoáng và biodiesel (B20).

Hàm lượng các chất trong khói thải động cơ cũng được nghiên cứu và người ta thấy rằng, khi sử dụng B5 hoặc B20, các khí thải độc hại như CO, hydrocacbon, NO_x giảm đáng kể. Có thể thấy rõ điều này trong các minh hoạ ở hình 4.12.

Số liệu từ các hình 4.12a, b, c, d cho thấy, sử dụng B-20 dẫn đến giảm đáng kể lượng CO₂, CO, NO_x, hydrocacbon chưa cháy hết trong khói thải, nhưng lại hầu như không làm thay đổi công suất động cơ. Đây là tính ưu việt của nhiên liệu sinh học. Trong tương lai không xa, các nhà khoa học sẽ nghiên cứu cải tiến động cơ để có thể sử dụng được biodiesel 100%.

4.9. THỰC TRẠNG CUNG CẤP NGUYÊN LIỆU DẦU MỠ THỰC, ĐỘNG VẬT Ở VIỆT NAM CHO SẢN XUẤT BIODIESEL

Việt Nam có vài chục loại dầu thực vật với sản lượng tương đối lớn dùng cho công nghiệp tinh dầu và xuất khẩu. Trong số đó chủ yếu là dầu dừa (bảng 4.17).

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

<i>Loại dầu</i>	<i>Sản lượng</i>
Dầu lạc	2,03
Dầu dừa	22,33
Dầu vừng	1,8
Dầu cám	1,8
Dầu trầu	0,2
Dầu bông	0,74
Dầu vỏ điều	1,7
Tổng	30,06

Trước đây, dầu dừa chủ yếu dùng để sản xuất một số thực phẩm và xuất khẩu thô sang Trung Quốc, nhưng cũng không ổn định về số lượng cũng như chất lượng. Việc tìm ra hướng sử dụng là chế tạo ra nhiên liệu biodiesel là hướng đi mới và có hiệu quả.

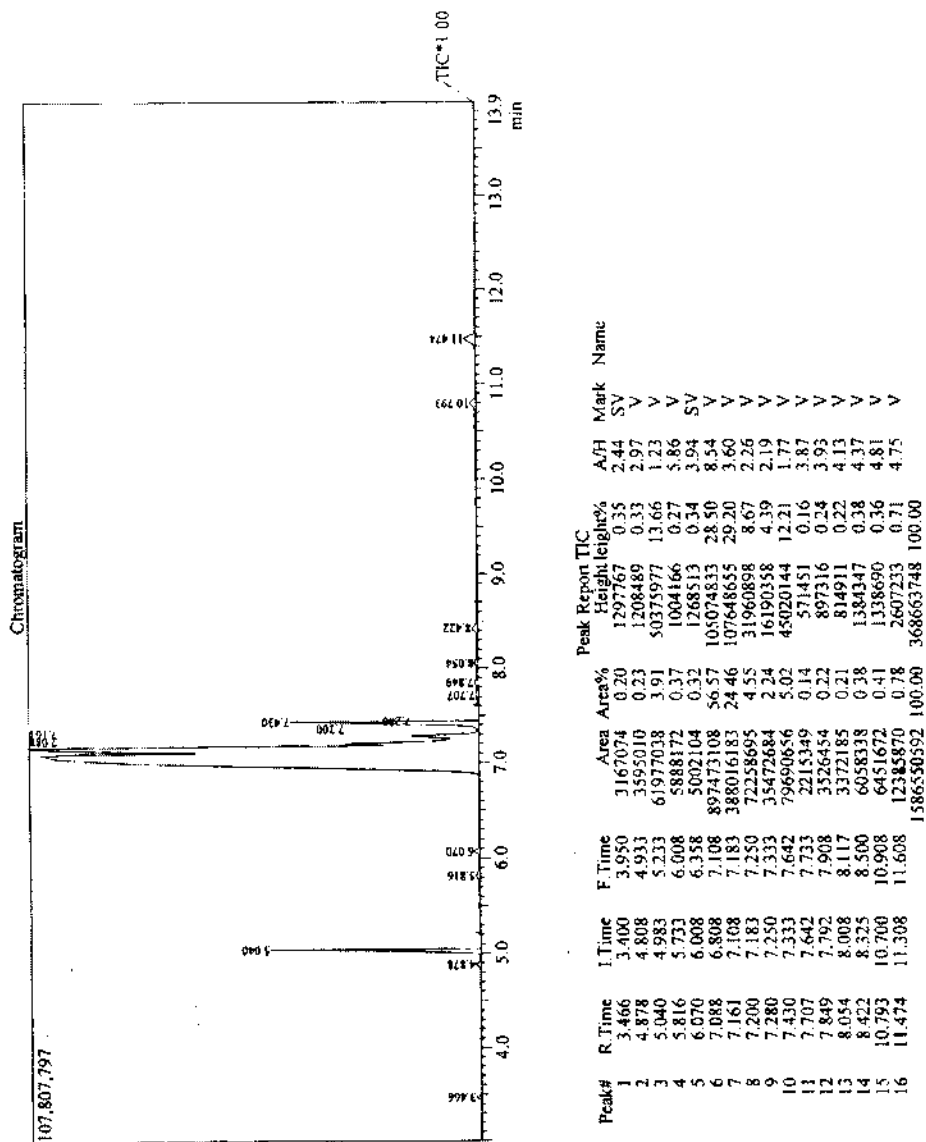
Ngoài dầu thực vật, hàng năm nước ta nuôi trồng được một lượng rất lớn cá tra, cá basa, là sản phẩm truyền thống của đồng bằng sông Cửu Long. Năm 1997 đạt sản lượng cá là 20.000 tấn; đến năm 2001 đã đạt 120.000 tấn. Trong cá tra và cá basa có tới 15,7 đến 23,9% là mỡ cá; ước tính hàng năm có tới 24.000 tấn mỡ cá các loại. Việc tận dụng mỡ cá để chế tạo nhiên liệu biodiesel thu được lợi nhuận rất lớn và còn góp phần giảm thiểu ô nhiễm môi trường tại nhà máy chế biến cá và các vùng lân cận (bảng 4.18).

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

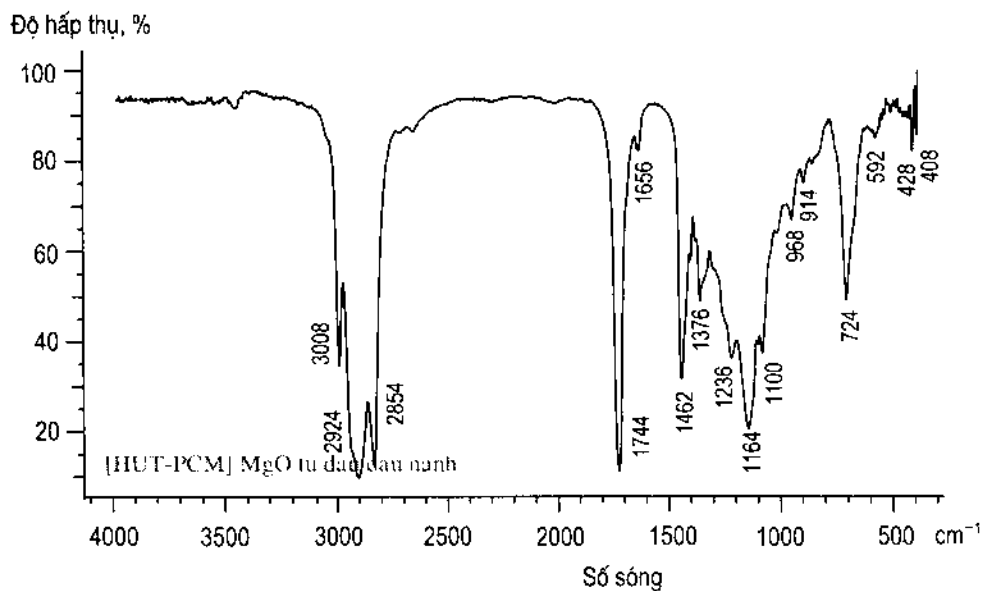
<i>Tên doanh nghiệp</i>	<i>Tổng lượng cá năm 2000, T</i>	<i>Tổng lượng cá năm 2001, T</i>
Cataco	3161	4208
Công ty 404	337	811
Navico	236	4180
Meconimex	1003	1841
AFIEX		1
FISH-ONE		526
AQUATEX BT	775	800
AGIFISH	5202	7002
Q.V.D		1027
Vĩnh Hoàn	2806	4564
CAFATEX	549	1236
XN Vĩnh Long	1306	1238
Tổng	15429	27434

4.10. XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC CỦA METYLESTE

Có thể nhận dạng cấu trúc của metyleste bằng các phương pháp hoá lý khác nhau, trong đó phương pháp phổ hồng ngoại (IR) và sắc ký khí (GC) được sử dụng phổ biến. Có thể tham khảo phổ đồ GC và IR của metyleste dầu nành trên hình 4.13 và 4.14.



Hình 4.13. Phổ đồ GC của methyl este dầu nành.



Hình 4.14. Phổ IR của metyl este dầu nành.

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

XỬ LÝ LÀM SẠCH MÔI TRƯỜNG SẢN XUẤT VÀ TỒN CHỨA SẢN PHẨM DẦU MỎ

5.1. GIỚI THIỆU CHUNG

Công nghệ dầu khí càng phát triển thì ngày càng nảy sinh các vấn đề ô nhiễm môi trường do các sản phẩm của nó gây nên. Hiện nay tồn tại hai dạng sản phẩm dầu có mặt trong môi trường, đó là sản phẩm khí - hơi phát tán vào không gian do bay hơi khi tồn chứa, vận chuyển và các sản phẩm lỏng tràn vãi vào đất và nước. Sự thất thoát các sản phẩm dầu vào môi trường không những gây thiệt hại về kinh tế mà còn ảnh hưởng trực tiếp và lâu dài đến sức khỏe của cộng đồng. Hàng ngày, có rất nhiều nguồn gây nên sự cố ô nhiễm, chẳng hạn như sự cố tràn dầu trên biển của các tàu chở dầu; đường ống dẫn dầu bị phá huỷ; bồn bể chứa xăng dầu bị cháy; đường ống dẫn khí ga bị rò rỉ, thiết bị sử dụng khí ga bị nổ, thùng chứa hoá chất bị tràn v.v... Tất cả các sự cố này đều là mối hiểm hoạ cho môi trường sống của con người. Vậy biện pháp nào để hạn chế đến tối thiểu sự ô nhiễm do các sản phẩm dầu khí gây nên? Đó là vấn đề cấp thiết mà các kỹ sư công nghệ hoá dầu cần phải giải quyết. Tuy nhiên trong khuôn khổ của tài liệu này, chúng tôi chỉ muốn đề cập đến việc xử lý ô nhiễm do sản phẩm bay hơi và do cặn dầu gây nên. Trên cơ sở phân tích các nguyên nhân, tác hại, sẽ đưa ra các biện pháp phòng ngừa nhằm giảm thiểu sự ô nhiễm đó.

5.2. XỬ LÝ GIẢM THIỂU CHẤT Ô NHIỄM DẠNG KHÍ - HƠI

5.2.1. Nguyên nhân có mặt các sản phẩm khí - hơi trong môi trường

Có hai nguyên nhân chính để các sản phẩm khí độc hại có mặt trong không khí, đó là:

- Các khí thải từ động cơ trong giao thông vận tải và khí từ các lò đốt công nghiệp. Tác hại và các biện pháp xử lý loại này đã được xem xét kỹ ở chương 3.

- Sản phẩm nhẹ bay hơi và thất thoát từ các phương tiện tồn chứa, vận chuyển. Đây là nguồn gây ô nhiễm nguy hiểm và không xử lý được; chỉ có thể sử dụng các biện pháp để phòng ngừa giảm thiểu. Sự bay hơi xảy ra chủ yếu ở các bồn bể chứa sản phẩm nhẹ như: khí hoá lỏng LNG, LPG, xăng, dầu hoả hay nhiên liệu phản lực. Hàng năm nhiên liệu bay hơi và thất thoát từ các kho xăng dầu với một khối lượng rất lớn, vừa gây thiệt hại về kinh tế, vừa gây ô nhiễm môi trường.

5.2.2. Tác hại của sự bay hơi và thất thoát nhiên liệu

Quá trình bay hơi và thất thoát gây tác hại lớn trong các lĩnh vực sau.

a. Gây tổn thất một lượng lớn nhiên liệu

Sự hao hụt này ảnh hưởng nặng nề đến chỉ tiêu về kinh tế. Ví dụ, tại một kho xăng dầu phía Nam của nước ta, 6 tháng đầu năm 1999 đã hao hụt 59.076 lít xăng trên tổng số 2.166.958 lít tồn chứa. Dầu hoả và nhiên liệu phản lực hao hụt 77.108 lít trên tổng số 5.914.400 lít. Dầu DO hao hụt ít hơn, chỉ khoảng 15.856 lít trên tổng số 11.833.224 lít tồn chứa. Sự hao hụt đó xảy ra trên tất cả các công đoạn như: Xuất nhập từ xà lan tàu dầu, vận chuyển đường bộ, đường ống, súc rửa bể, tồn chứa, sự rò rỉ từ các lỗ thùng trên đường ống hay hở van...

Nhu cầu về xăng dầu của Việt Nam lại rất lớn, nếu nhân lên từ con số trên thì lượng nhiên liệu bị hao tổn trên toàn đất nước ta sẽ dẫn đến sự thiệt hại nặng nề về kinh tế, nhất là trong khi nước ta lại đang phải nhập sản phẩm dầu từ bên ngoài.

b. Giảm chất lượng nhiên liệu

Sự bay hơi còn dẫn đến giảm đáng kể chất lượng của nhiên liệu, có thể đơn cử qua ví dụ về nhiên liệu xăng. Trong xăng, phần nhẹ thường chứa các cấu tử *iso*-pentan, *iso*-hexan. Các loại cấu tử này đảm bảo cho thành phần cất phân đoạn và áp suất hơi bão hoà của xăng đạt yêu cầu. Nếu sự bay hơi xảy ra, sẽ thiếu hụt phần nhẹ đó; kết quả là trị số octan

của nhiên liệu giảm, áp suất hơi giảm khiến cho động cơ khó khởi động ở điều kiện nguội, nhất là trong thời tiết lạnh.

Nếu có sự rò rỉ trên đường ống hoặc van và bích nối không kín, nhiên liệu bị thất thoát ra ngoài, đồng thời các chất bẩn, nước ở bên ngoài có thể thâm nhập vào gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến chất lượng của sản phẩm: Các tạp chất rắn gây tắc vòi phun, tắc bộ lọc, mài mòn hệ thống xy lanh, pittông; nước làm biến đổi tính chất sử dụng của nhiên liệu, kết tinh làm tắc vòi phun, đường ống dẫn nhiên liệu, làm nhũ hoá nhiên liệu...

5.2.3. Nguyên nhân sinh ra sự thất thoát và tổn thất do bay hơi

Có nhiều nguyên nhân dẫn đến sự bay hơi, nhưng cấu tạo của phương tiện tồn chứa và kỹ thuật tồn chứa có ảnh hưởng nhiều nhất. Có thể chia ra các loại nguyên nhân chính như dưới đây.

* *Bản chất của nhiên liệu*: Nhiên liệu càng nhẹ thì sự bay hơi càng lớn. Như vậy, ngoài LNG, LPG, xăng là nhiên liệu lỏng bay hơi nhiều nhất. Các nhiên liệu khác như dầu hoả, nhiên liệu phản lực bay hơi ít hơn.

* *Cấu tạo của bồn bể và kỹ thuật tồn chứa*: Nếu bồn bể chứa có diện tích bề mặt thoáng và thể tích khoảng trống phía trên chất lỏng càng lớn thì sự bay hơi càng tăng. Thông thường quy định nên chứa khoảng 95% dung tích của bồn chứa.

* *Bay hơi do thở nhỏ (hô hấp nhỏ)*: Nhiệt độ môi trường thay đổi dẫn đến thay đổi nhiệt độ bên trong bể chứa, sinh ra bay hơi gọi là tổn thất chứa tĩnh. Có thể giải thích như sau: Ban ngày trời nắng làm nhiệt độ tăng, xăng sẽ bay hơi, làm cho nồng độ hơi xăng tăng, dẫn đến tăng áp suất ở khoảng không trong bể. Khi áp suất đó tăng vượt quá trị số giới hạn của van hô hấp thì hỗn hợp không khí với xăng dầu thoát ra ngoài. Ngược lại về ban đêm, nhiệt độ trong bể giảm, thể tích khí trong bể co lại, áp suất trong bể sẽ giảm. Khi áp suất giảm quá giới hạn chân không mà van hô hấp cho phép thì không khí bên ngoài sẽ tràn vào để tạo cân bằng về áp suất. Sự lặp đi lặp lại đó gọi là quá trình hô hấp nhỏ. Hô hấp nhỏ dẫn đến hao hụt nhiên liệu, nhưng không nhiều.

* *Bay hơi do thở lớn (hô hấp lớn)*: Khi xuất nhập xăng dầu sinh ra

tổn thất do hô hấp lớn. Có thể giải thích là do khi nạp xăng dầu vào bể, sản phẩm chuyển động va chạm vào nhau, va chạm với không khí hoặc ma sát với bề mặt chứa đựng, từ đó nhiệt độ sẽ tăng và kích thích sự bay hơi. Sự bay hơi do thở lớn là đáng kể và gây nên hao hụt một lượng lớn xăng dầu.

* *Hao hụt do rò chảy*: Khi bơm vận chuyển, do trên đường ống, chỗ nối van có những lỗ rò nhỏ, xăng dầu có thể theo đó chảy ra ngoài. Lỗi này do kỹ thuật viên thiếu trách nhiệm, không theo dõi, kiểm tra thường xuyên tuyến ống hoặc trong quá trình xuất nhập

5.2.4. Các biện pháp hạn chế bay hơi để chống ô nhiễm không khí

a. Giảm “hô hấp nhỏ”

Để giảm “hô hấp nhỏ”, nên tồn chứa sản phẩm từ 95 - 97% thể tích; điều này có tác dụng thu nhỏ khoảng trống chứa hơi. Có thể tham khảo ảnh hưởng của thể tích tồn chứa qua các số liệu trong bảng 5.1.

Bảng 5.1. Sự phụ thuộc độ bay hơi vào thể tích chứa đầy

Hệ số chứa đầy, %	90	80	70	60	40	20
Hao hụt hàng năm, %	0,4	0,9	1,5	2,3	5,2	13,9

Như vậy, thể tích chứa đầy càng nhỏ thì bay hơi càng lớn. Ngoài ra thấy rằng, nhiên liệu càng nhẹ thì nên chứa vào bể lớn, hao hụt do bay hơi sẽ giảm (bảng 5.2).

Bảng 5.2. Sự hao hụt phụ thuộc vào thể tích bể chứa

Thể tích bể chứa, m ³	200	400	1000	2000	5000
Hao hụt hàng năm, %	5,75	5,0	4,25	3,75	3,25

Để giảm hô hấp nhỏ còn có các biện pháp khác như: giữ cho nhiệt độ trong bể luôn cố định, đảm bảo độ kín hoàn toàn cho bồn bể, thường xuyên kiểm tra phát hiện bay hơi và sửa chữa kịp thời các sự cố về van hở, bồn bể, đường ống, mặt bích nối...

b. Giảm hô hấp lớn

Lượng hao hụt do “hô hấp lớn” chủ yếu phụ thuộc vào vòng chu chuyển của bể chứa. Số lần nhập nhiên liệu càng nhiều thì hao hụt càng lớn. Theo số liệu của một số nước, tính trung bình cứ mỗi lần nhập vào bể chứa có dung tích 5000 m³ thì xăng bay hơi ra đến khoảng gần 4 tấn; một con số đáng giật mình. Cho nên phải rút ngắn thời gian nhập, không nên gián đoạn, cố gắng nhập một lần là đầy bể. Đồng thời phải thao tác đúng kỹ thuật: Khi nhập, ống dẫn sản phẩm phải đi từ đáy lên; số lượng bơm chuyển trong nội bộ kho phải giảm xuống mức tối thiểu. Khi xuất xăng cũng phải xuất rất nhanh để khí bay ra có hơi xăng là ít nhất.

c. Giảm hao hụt do thở ngược

Để giảm hao hụt loại này, phải tăng nhanh công suất bơm, xuất nhanh, xuất hết và nhập đầy ngay. Trong trường hợp không thể tiếp nhận hàng ngay sau khi xuất hết thì việc cấp phát phải chậm để áp suất hơi trong bể tăng lên, giảm bớt được hao hụt do hút không khí vào.

d. Giảm hao hụt trong quá trình cung cấp và sử dụng

Cần phải thường xuyên kiểm tra các nguyên nhân gây rò rỉ như đường ống dẫn, bồn bể chứa, van..., chăm sóc máy bơm. Phải chứa đúng quy định từ 95 - 97% dung tích vật chứa. Bảo quản xăng dầu nơi khô ráo, thoáng mát.

e. Xây dựng bồn bể chứa đúng quy cách và tôn chứa an toàn

Bồn bể tốt nhất là bể ngầm và được chế tạo bằng bê tông phun. Tuy nhiên loại này thường phù hợp để tồn chứa nhiên liệu cho quốc phòng, nhiên liệu dự trữ vì chi phí chế tạo rất cao. Thông thường, tại các kho xăng dầu, các bồn bể chứa được xây dựng nổi. Để giảm thiểu hao hụt do bay hơi thì hình dáng, kích thước bồn bể là rất quan trọng.

* Dùng bể chịu áp suất: Loại bể này có tác dụng làm giảm được áp suất và khoảng trống chứa hơi thích hợp với sự thay đổi nhiệt độ bên ngoài. Tại bể này, người ta nâng áp suất của bể từ 20 mm cột nước lên đến 200 mm cột nước sẽ giảm được tổn thất bay hơi do hô hấp nhỏ từ 20 đến 30%. Hiện nay, trên thế giới đã xây dựng được bể chịu áp suất tới

1200 - 1600 mm cột nước, với loại bể này, có thể khắc phục được hoàn toàn bay hơi do “hô hấp nhỏ”. Một biện pháp khác là dùng loại bể chịu áp này, nhưng nối thông các khoảng trống hơi giữa các bể thì có thể giảm hầu như hoàn toàn hao hụt bay hơi do “hô hấp lớn”.

Có thể tham khảo tính năng của một số loại bể chịu áp sau đây:

- Bể trụ nằm: Dùng để chứa các sản phẩm nhẹ có nhiệt độ sôi thấp. Loại nằm có đầu chỏm cầu có thể chịu áp suất 2 at, loại đặc biệt có thể chịu tới 20 at.

- Bể hình giọt nước: Khả năng chịu áp của bể này thường từ 0,2 - 3 at. Để xây dựng bể hình giọt nước, tính chịu lực của khu đất đó phải cao.

- Bể mái phao: Mái của bể có thể nâng lên hoặc hạ xuống như một cái phao; nó có tác dụng làm cho khoảng không chứa khí là nhỏ nhất, giảm thiểu hao hụt do bay hơi.

- Bể hình cầu: Bể này có khả năng chịu áp suất lớn nhất, nhưng rất khó thi công. Bể thường áp dụng để tồn chứa khí hoá lỏng LNG, LPG hoặc xăng.

f. Giảm chênh lệch nhiệt độ tồn chứa

Đối với các bồn bể nổi, giảm chênh lệch nhiệt độ là biện pháp quan trọng để giảm thiểu bay hơi.

- * Dùng lớp phủ ngăn cách phản xạ nhiệt: Thông thường dùng các phiến amiăng ghép lại rồi đặt phủ lên nắp bể. Các tấm này có tác dụng giảm bớt ảnh hưởng của nhiệt độ môi trường với khoảng trống chứa hơi trong bể. Phương pháp này cho phép giảm hao hụt do “thở nhỏ” từ 2,0 đến 2,5 lần. Còn hao hụt do “thở lớn” trong các bể này không giảm.

- * Dùng bể phi kim loại: Đó là bể được cấu tạo bởi gạch đá xi măng. Các vật liệu này có hệ số dẫn nhiệt nhỏ hơn kim loại rất nhiều (γ kim loại = 3,9, còn γ phi kim loại = 0,2 - 0,3 kcal/m.h. $^{\circ}$ C). Dùng bể loại này giảm được đến 90% hao hụt do “hô hấp nhỏ”.

- * Quét sơn phản xạ nhiệt: Phương pháp này được sử dụng rộng rãi vì không đòi hỏi vốn đầu tư cơ bản cao, có khả năng sử dụng trong mọi điều kiện. Một phần năng lượng của mặt trời chiếu lên bể đã có sơn sẽ bị phản

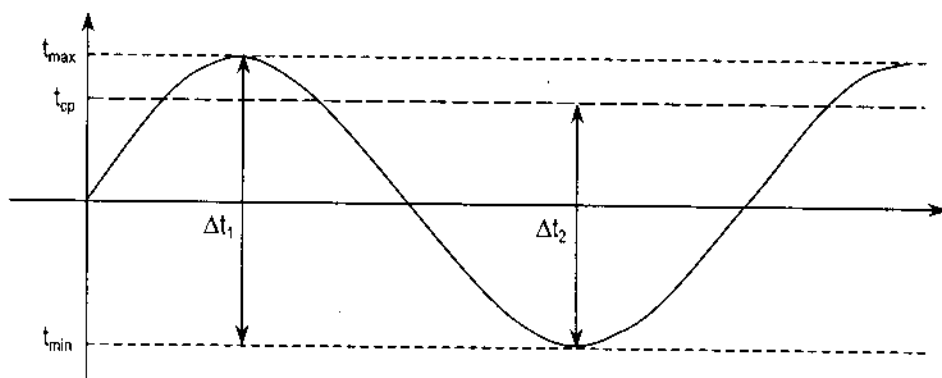
xạ trở lại khí quyển làm cho phần năng lượng truyền qua vào bể còn lại rất ít. Kết quả là nhiệt độ trong bể chứa không bị tăng cao, hao hụt do bay hơi sẽ giảm đáng kể. Có thể thấy rõ điều này qua các số liệu trong bảng 5.3.

Bảng 5.3. So sánh hiệu quả bảo quản trong các bể có màu sơn khác nhau

Các chỉ tiêu	Sơn màu trắng	Sơn màu nhôm	Sơn màu đen
Hấp thụ nhiệt bức xạ, %	59	88	100
Tổn thất hỗn hợp khí, %	5	8,5	10
Hao hụt xăng dầu, %	5	9	12

Như vậy, sơn màu trắng cho bể là tốt nhất

* Phun nước làm mát bể: Để hạ thấp nhiệt độ của xăng dầu trong bể chứa, còn dùng biện pháp phun nước tưới mát vào mái và thành bể. Nhiệt độ không khí luôn thay đổi trong ngày: buổi sáng nhiệt độ thấp, buổi trưa nhiệt độ tăng dần và giảm đi vào buổi tối. Khi bể được tưới mát, độ chênh lệch nhiệt độ giảm, kết quả là sự bay hơi sẽ giảm đáng kể (hình 5.1).



Hình 5.1. Sự thay đổi nhiệt độ của không khí trong một ngày

$T_{\max}$, $T_{\min}$, Δt_1 - nhiệt độ cao nhất, thấp nhất, độ chênh lệch nhiệt độ ở bể không phun nước;

t_{cp} - nhiệt độ khi có phun nước;

Δt_2 - độ chênh lệch nhiệt độ ở bể có phun nước.

Hình 5.1 cho thấy, bể được tưới mát thì độ chênh lệch nhiệt độ sẽ ít hơn so với bể không tưới mát, có nghĩa là hao hụt do bay hơi sẽ giảm. Có nhiều hình thức phun nước khác nhau như dưới đây.

- Phun nước bằng các hạt nhỏ: Bơm nước lên một bể chứa gọi là cầu tưới. Khi tưới, cầu tưới sẽ quay tạo các hạt nhỏ trên mái và chu vi xung quanh bể. Phương pháp này đơn giản, chất lượng nước không cần cao, nhưng tiêu hao nhiều nước.

- Phun sương mù: Nước được đưa lên mái bể, dùng thiết bị tạo hạt sương mù. Hình thức này tiêu hao ít nước nhưng yêu cầu nước phải sạch.

Phương pháp phun nước nhìn chung có hiệu quả cao, nhưng cũng làm cho bề nhanh bị gỉ, lớp sơn chống bong, móng bể nhanh bị hỏng.

* Giảm bớt hoặc bỏ hẳn khoảng trống hơi: Đây là biện pháp phòng chống bay hơi tốt nhất. Để thực hiện được biện pháp này, người ta sử dụng nắp bể bằng mái phao. Phao là nắp đĩa làm bằng kim loại, nổi trực tiếp ngay trên bề mặt xăng dầu. Khi hơi xăng dầu bốc ra nhiều thì phao nổi lên, còn khi áp suất giảm thì phao theo chất lỏng hạ xuống, do vậy nó có tác dụng giữ kín khoảng trống và không cho hơi thoát ra. Phao cũng có thể được làm bằng chất dẻo. So với phao kim loại, phao chất dẻo có trọng lượng nhỏ hơn nhiều, phí tổn chế tạo rẻ hơn và chống bay hơi cũng tốt hơn. Chất dẻo hay dùng là polyamit PK-4, có tính ổn định hoá học với hydrocacbon của xăng dầu.

* Dùng các lớp cách ly mặt dầu với không khí: Trong những năm gần đây, nhiều nước trên thế giới đã bắt đầu sử dụng bi cầu rỗng làm bằng chất dẻo (trong có chứa nitơ) để giảm bớt sự bay hơi của xăng dầu. Những viên bi này được rải trên bề mặt xăng dầu chứa trong bể, chúng sẽ nổi lên trên bề mặt và tạo thành một khối chặt khít. Như vậy, bề mặt xăng dầu luôn được che kín và hơi hydrocacbon sẽ không thoát ra được. Bi cầu phải đảm bảo bền, không tác dụng hoá học với xăng dầu. Qua các thí nghiệm thực tế cho thấy, dùng bi cầu rỗng có thể giảm bay hơi của xăng dầu đến 53%. Đối với bể tồn chứa dầu thô, giảm được đến 94% hao hụt do bay hơi.

Ngoài bì cầu rỗng, có thể dùng các tấm nhựa chịu dầu trải lên bề mặt xăng dầu, tạo thành một lớp ngăn với không khí. Với biện pháp này, Viện Dầu mỏ Bắc Kinh Trung Quốc đã thí nghiệm và cho kết quả giảm 49 - 50% hao hụt.

* Nối thông khí hơi giữa các bể: Phương pháp này thực chất gồm một hệ thống các đường ống dẫn hơi nối liền các khoảng trống chứa hơi trong các bể đang tồn chứa cùng một loại sản phẩm, qua các thiết bị an toàn chống tia lửa điện. Khi một bể nhập đầy sản phẩm dầu, hỗn hợp hơi đó sẽ tràn qua một bể khác đang được xuất hết, chúng nằm lại trong bể và không thoát ra ngoài, do đó hao hụt do “hồ hấp lớn” giảm đi đáng kể. Nhưng cũng có thể việc nhập vào ở một bể và việc xuất ra ở một bể khác không xảy ra cùng một lúc, khi đó ngoài biện pháp nối thông hơi, phải sử dụng đồng thời thêm thiết bị thu hồi khí hơi chuyên dụng, có đường ống nối với hệ thống khí hơi của các bể thông nhau. Khi đó, lượng khí hơi dư thừa từ trong khoảng trống chứa hơi của các bể chứa khí sản phẩm nhập vào nhiều hơn khi sản phẩm xuất ra sẽ tràn vào thiết bị thu hồi, và ngược lại, khí hơi từ bể bù vào bể chứa nếu sản phẩm xuất ra lớn hơn lượng sản phẩm nhập vào. Tóm lại, hệ thống cân bằng khí hơi đảm bảo sự tuần hoàn của hỗn hợp khí – hơi theo một đường vòng kín, nhờ vậy mà khắc phục được hoàn toàn hao hụt bay hơi do “thở nhỏ” và một phần do “thở lớn”. Đôi khi, nếu có chế độ vận hành tốt, theo đúng kỹ thuật, có thể loại trừ được hoàn toàn cả “thở lớn”.

* Đặt thiết bị hút hơi xăng dầu trong khu vực bể: Có thể đặt thiết bị hút hơi trong đó có chứa các chất rắn xốp, có khả năng hấp thụ hơi xăng dầu, ví dụ như than hoạt tính. Thiết bị này được đặt tại nơi có mật độ hơi xăng dầu tương đối lớn để thu gom hơi. Sau đó dùng các biện pháp để nhả hấp phụ, thông thường dùng cách tưới nước. Than hoạt tính có thể sử dụng nhiều lần, tuy nhiên, sau một thời gian sử dụng, chất lượng và số lượng than bị giảm (cứ thu hồi được 1 tấn xăng dầu thì tiêu hao 1 kg than), khi đó sẽ bổ sung thêm một lượng than mới. Với phương pháp này, thu hồi được một lượng xăng dầu khá lớn. Nếu kết hợp biện pháp này với phương pháp thông hơi giữa các bể và tập trung khí – hơi thì kết quả sẽ rất cao. Sơ đồ của phương pháp liên hoàn này như sau:

Bể tập trung hơi → Hệ thống hấp phụ → Thu xăng dầu

* Trồng cây, thông gió tại các kho xăng dầu: Tại các kho xăng dầu, nơi có hơi dầu tập trung nhiều, nhất thiết phải tiến hành thông gió, kể cả thông gió tự nhiên hoặc thông gió cưỡng bức nhằm pha loãng, phân tán hàm lượng hơi xăng dầu trong không khí xuống dưới mức quy định an toàn để phòng chống cháy nổ và độc hại. Cây xanh, hồ nước trong khu kho chứa cũng có tác dụng làm cho khí hậu tại đó trở nên hiền hoà hơn, góp phần giảm chênh lệch nhiệt độ, dẫn đến giảm bay hơi.

* Thường xuyên kiểm tra các thiết bị tồn chứa, vận chuyển: Phương pháp này thuộc về chủ quan của con người. Phải luôn giám sát, thanh tra các thiết bị liên quan và phát hiện kịp thời các sự cố để xử lý, nhất là các sự cố rò rỉ, hoả hoạn, tràn vãi. Các thiết bị tồn chứa phải được thường xuyên sửa chữa, thay thế. Khi có sự cố phải khắc phục với trách nhiệm cao và tinh thần khẩn trương, phán đoán đúng đắn. Chỉ có vậy mới hạn chế tối thiểu sự ô nhiễm do các sản phẩm dầu gây nên.

5.2.5. Lựa chọn các biện pháp chống bay hơi xăng dầu

Việc lựa chọn các biện pháp chống bay hơi rất phức tạp, vì mỗi phương pháp, thiết bị nêu ở trên đều có ưu, nhược điểm nhất định. Ngoài ra, sự bay hơi còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố, chẳng hạn: tính chất của sản phẩm tồn chứa, ảnh hưởng của khí hậu, tính chất và dung lượng của bồn bể, của kho, số lần trung chuyển v.v... Mặc dù vậy, cũng có những phương hướng chung để lựa chọn; có thể đưa ra các phương hướng tham khảo như sau:

- Nếu nhiên liệu chứa là các chất lỏng dễ bay hơi như khí hoá lỏng LPG thì nên dùng bể hình cầu, bể hình giọt nước hoặc bể trụ nằm.

- Nếu nhiên liệu là xăng thì nên dùng bể mái phao. Nếu dùng bể trụ đứng thì nên áp dụng các biện pháp giảm nhiệt độ như sơn phản xạ nhiệt, tưới nước làm mát.

- Nếu lượng trung chuyển lớn thì nên dùng hệ thống tập trung hơi, có nối với hệ thống hấp phụ hơi xăng dầu.

- Với bể chứa dùng để dự trữ tĩnh thì nên dùng bể chịu áp suất, bể có tầng cách nhiệt hoặc bể ngầm.

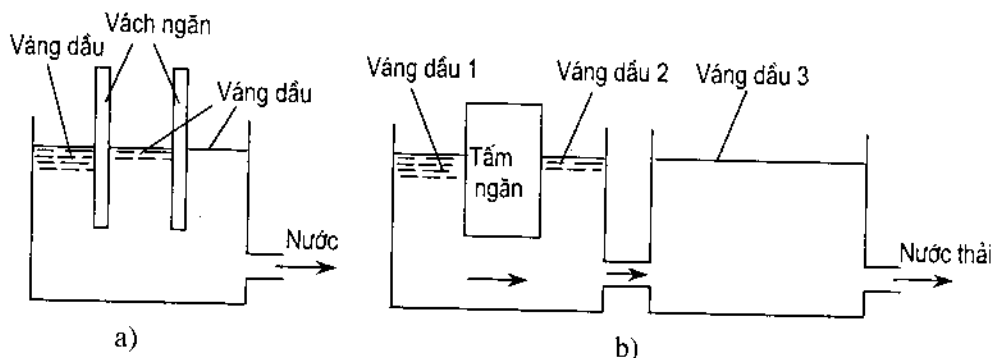
- Với kho nhập nhiều nhưng xuất khối lượng nhỏ thì sử dụng bể chịu áp sẽ lợi hơn phương pháp tập trung hơi.

Tóm lại, các biện pháp hạn chế bay hơi xăng dầu rất đa dạng, sự lựa chọn phương pháp cho một kho, một thiết bị chứa nhất định phải tùy thuộc vào các điều kiện cụ thể thì mới có hiệu quả cao. Sự phòng chống bay hơi là phương pháp duy nhất để hạn chế ô nhiễm môi trường, đảm bảo sức khỏe cho con người, đồng thời nâng cao hiệu quả kinh tế.

5.2.6. Khử nhiễm độc khi xăng dầu tràn vãi trong đất

Trong kho chứa, cũng có những sự cố như xăng dầu tràn vãi ra đất do những nguyên nhân khác nhau. Để xử lý môi trường khi có hiện tượng này, thông thường bên cạnh các bồn bể chứa người ta xây dựng các hố ga để thu gom dầu. Dầu tràn được thu gom vào các hố ga, có thể dùng hố ga một cấp hay nhiều cấp. Váng dầu nhẹ sẽ nổi lên trên, được hút ra bằng vật liệu có khả năng hút dầu như SPC -100 dạng tấm hay dạng sợi. Sau khi dầu được hút vào tấm hấp phụ, dầu được nhả ra, có thể tái sử dụng nhiên liệu này hoặc đem đốt. Ngoài ra, có thể dùng một số chủng vi sinh có khả năng phân huỷ các hợp chất hydrocacbon có trong xăng dầu (xem mục 5.3.5). Đối với trường hợp các sản phẩm dầu bám dính vào các chất rắn như đất, đá hoặc các chất lơ lửng thì cho vào bể nước rồi dùng khí sục vào để đẩy chúng lên mặt nước, sau đó tiến hành xử lý bằng vi sinh.

Hình 5.2 dưới đây đưa ra mô hình của hố ga một cấp và nhiều cấp.



Hình 5.2. Hố ga xử lý dầu tràn vãi trong kho xăng dầu:

a- hố ga một cấp; b- hố ga nhiều cấp.

Hố ga nhiều cấp có vách ngăn có tác dụng như một thiết bị lọc nước. Nước có lẫn dầu được đưa vào hố ga đầu tiên, váng dầu nhẹ nổi lên trên được giữ lại và vớt đi, nước theo lỗ thoát chảy bên dưới mặt thoáng. Qua mỗi cấp, lượng váng dầu sẽ giảm đi rất nhiều, cứ như vậy cho đến khi nước không còn váng dầu nữa và được hoà vào hệ thống nước thải chung.

Trong các nhà máy chế biến dầu, xăng dầu có thể tràn vãi ra nền nhà, bám dính vào máy móc, dụng cụ, đồ nghề, quần áo bảo hộ lao động... hoặc thấm vào đất, gây độc hại cho công nhân ngành dầu khí. Trong trường hợp như vậy, phải tiến hành khử độc ngay bằng các phương pháp sau:

- Khử độc bằng clorua vôi dạng bột nhão.
- Hót bỏ lớp đất ngấm dầu rồi mang đến nơi qui định để xử lý vi sinh hay đốt bỏ; sau đó lấy cát sạch lấp đầy lên chỗ đã đào.
- Lau chùi sạch các dụng cụ. Giẻ lau ngấm dầu được mang đến nơi quy định để đốt.
- Các cặn bẩn cũng được thu gom và tập trung về nơi quy định để xử lý.
- Quần áo bảo hộ lao động được giặt bằng chất tẩy rửa thân thiện với môi trường để hỗn hợp sau tẩy rửa có thể phân huỷ nhanh trong đất và nước.

5.3. XỬ LÝ THÀNH PHẦN Ô NHIỄM DẠNG LỎNG VÀ RẮN (CẶN DẦU)

5.3.1. Thành phần cặn dầu

Trong các nhà máy chế biến dầu khí thường xuất hiện các chất bẩn dầu mỡ tràn vãi ra sàn nhà, thành thiết bị, máy móc, cống thoát nước. Nếu các chất bẩn này không được tẩy sạch thường xuyên thì sau một thời gian chúng sẽ trở nên quánh dính hơn, nặng hơn, khiến quá trình tẩy rửa tiếp theo sẽ khó khăn hơn. Điều này càng được thấy rõ hơn trong các bồn bể chứa xăng dầu; đường ống dẫn dầu; tàu chở dầu, trong các cầu cảng, nhà kho v.v... Hiện tượng cặn dầu đóng rắn trong thiết bị hoặc đường ống gây khó khăn trong quá trình vận chuyển bốc rót sản phẩm. Cặn dầu đề cập đến ở đây là hỗn hợp của các chất nặng, có thành phần phức tạp, bao

gồm dầu mỡ có phân tử lượng lớn, nhựa, asphanten, cacben, cacboit, tạp chất cơ học... sinh ra trong quá trình tồn chứa, bảo quản, vận chuyển sản phẩm dầu. Chúng không những ảnh hưởng đến chất lượng nhiên liệu mà còn gây ô nhiễm môi trường trầm trọng. Ví dụ tại một số kho xăng dầu lớn như Kho xăng dầu Đức Giang, Hà Nội, kho xăng dầu Nhà Bè Thành phố Hồ Chí Minh, hàng năm phải súc rửa bồn bể chứa, chất thải chứa cặn dầu tràn vào kênh mương và bãi van quanh kho, làm cho môi trường nước, không khí tại khu vực này bị ảnh hưởng nghiêm trọng. Bản chất của cặn dầu đó là các chất nhựa, asphanten sinh ra do sự oxy hoá hydrocacbon có phân tử lượng lớn trong quá trình tồn chứa. Các nhà khoa học đã nghiên cứu và xác định được rằng, cặn dầu sinh ra trong quá trình bảo quản tồn chứa và cặn dầu thô có thành phần tương tự nhau. Có thể tham khảo thành phần của một vài loại cặn dầu trong bảng 5.4 dưới đây.

Bảng 5.4. Thành phần các loại cặn dầu khác nhau

Mẫu cặn nghiên cứu	Nước, %	Tạp chất cơ học + cacboit, %	Asphanten, %	Nhựa, %	Dầu mỡ, %
Cặn KO	16,50	19,53	5,21	11,58	45,38
Cặn DO	18,41	21,17	7,20	12,19	44,05
Cặn FO	19,70	29,61	12,53	14,73	30,85

Từ bảng 5.4 thấy rằng, cặn dầu bao gồm chủ yếu là các chất nhựa, asphanten, tạp chất không tan trong nước. Trong đó sản phẩm dầu càng nặng thì các thành phần nặng như nhựa, asphanten, tạp cơ học càng tăng. Các chất này tích tụ trong bồn bể chứa, sau khi tẩy rửa để loại bỏ, chúng bị thải ra ngoài gây ô nhiễm đất và nguồn nước. Trước đây, để loại bỏ cặn dầu người ta sử dụng các loại chất tẩy rửa thông thường, sau đó thu gom vào bể và để chúng phân huỷ tự nhiên nên càng làm cho sự ô nhiễm của hỗn hợp sau tẩy rửa trở nên trầm trọng hơn. Ngày nay, các nhà khoa học đã có các giải pháp khác để xử lý tình trạng trên nên môi trường được cải thiện nhiều.

5.3.2. Nguồn gốc phát sinh ra cặn dầu

Nguồn gốc phát sinh cặn dầu bao gồm:

- Quá trình chế biến dầu mỏ.
- Quá trình tồn chứa dầu mỏ, xăng dầu thương phẩm trong hệ thống bồn bể chứa.
- Quá trình vận chuyển dầu mỏ, xăng dầu thương phẩm bằng đường bộ, đường thủy, đường sắt, đường ống: xà lan, tàu chở dầu, wagon xitec, ô tô xitec, tuyến ống dẫn dầu...

Thành phần cặn dầu rất đa dạng và gây ảnh hưởng xấu đến chất lượng nhiên liệu, chất lượng động cơ, làm gỉ bồn bể chứa và đặc biệt là gây ô nhiễm môi trường.

5.3.3. Tác hại của cặn dầu

a. Tác hại của cặn dầu đối với nhiên liệu và động cơ

Trong cặn dầu luôn có nước, nhựa, asphalten, dầu mỡ có phân tử lượng lớn, cacboit, cacben v.v. Nếu không loại bỏ cặn dầu kịp thời thì trong các lần tồn chứa tiếp theo, các chất này sẽ thâm nhập vào sản phẩm dầu gây nên tác hại rất lớn. Chẳng hạn, nước lẫn trong dầu nhờn làm tăng khả năng ôxy hoá của dầu, làm tăng quá trình ăn mòn các chi tiết kim loại tiếp xúc với dầu, làm giảm tính bôi trơn. Nước trong nhiên liệu làm giảm khả năng toả nhiệt của nhiên liệu, làm tắc bộ chế hoà khí, tắc vòi phun nhiên liệu. Ở nhiệt độ thấp, nước đóng băng và làm tắc hần các thiết bị lọc nhiên liệu, làm tắc ống dẫn, đây có thể là nguyên nhân tai nạn của các động cơ hàng không.

Các chất nhựa kết tủa trong nhiên liệu sẽ làm giảm hần các tính chất sử dụng của nhiên liệu đó và gây hậu quả xấu cho sự hoạt động của động cơ. Nguyên nhân chủ yếu của những sự cố xảy ra trong động cơ là do sử dụng loại nhiên liệu có lẫn những sản phẩm ôxy hoá sinh ra trong quá trình tồn chứa lâu dài. Các sản phẩm nhựa không hoà tan (mặc dù số lượng không lớn) cùng với nước, cặn bẩn và gỉ kim loại tạo thành chất kết tủa dưới dạng nhũ tương bền vững, là nguyên nhân chủ yếu gây nên bẩn tắc bộ lọc. Khi lọt vào động cơ, các sản phẩm ôxy hoá đó sẽ bịt kín các

bộ lọc, đóng cặn trong hệ thống hút và dễ dàng gây nên sự cố trong quá trình hoạt động của động cơ. Khi cấp nhiên liệu cho máy bay, ô tô và máy kéo, các phần tử đó sẽ theo sản phẩm dầu đi qua các lớp lọc mỏng, lọt vào động cơ, phá hoại chế độ làm việc bình thường của động cơ và mài mòn trước thời hạn quy định. Những năm gần đây, do sự phát triển mạnh mẽ của những động cơ đốt trong và động cơ phản lực, người ta đã chế tạo ra những loại nhiên liệu và dầu mỡ bôi trơn có tính ổn định nhiệt cao; việc tồn chứa những loại nhiên liệu và dầu mỡ này đòi hỏi nhiều yêu cầu cao hơn nữa về chất lượng các bồn bể chứa và phương tiện vận chuyển

b. Tác hại của cặn dầu đối với bồn bể chứa

Trong các nhiên liệu đều có nước; hiện tượng gỉ sẽ xuất hiện ở những nơi tiếp xúc giữa nước với kim loại. Trong quá trình tồn chứa tại bể, các sản phẩm dầu dần dần bị lẫn nước do hấp thụ hơi nước trong khoảng trống chứa hơi, do đó làm cho bể bị gỉ, chủ yếu là nắp và các tầng thép phía trên của thành bể là nơi tiếp xúc thường xuyên với không khí. Trong lớp nước lót bể, thường bao giờ cũng có chứa nhiều loại muối khoáng hoà tan. Chính loại nước này là nguyên nhân gây nên gỉ dưới dạng các cặp điện phân giữa các tấm kim loại làm đáy bể và tầng dưới thành bể với kim loại của các mối hàn.

Phần lớn trong các loại nhiên liệu đều có chứa các loại axit và kiềm tan trong nước, các axit hữu cơ khác nhau, các peroxit và các sản phẩm oxy hoá khác, xuất hiện trong quá trình tồn chứa. Các hợp chất hoạt tính đó trong thành phần các sản phẩm dầu đều là nguyên nhân gây nên hiện tượng ăn mòn kim loại, làm cho bể bị gỉ, dẫn đến nguy cơ hỏng bồn bể.

Một số nhiên liệu là môi trường xâm thực đối với các kim loại đen. Bởi vậy các loại bể chứa, xitéc và ống dẫn làm bằng kim loại đều bị ăn mòn. Nguy hiểm hơn đối với kim loại là nếu trong nhiên liệu có chứa lưu huỳnh, đặc biệt là các hợp chất lưu huỳnh hoạt tính, dù chỉ với một lượng rất nhỏ chúng cũng có thể gây ăn mòn. Các hợp chất lưu huỳnh dạng mercaptan và dihydrosulfua H_2S gây nên gỉ mạnh hơn cả. Dihydrosulfua tách ra từ các sản phẩm dầu, hoà tan vào các giọt nước, tích tụ tại mặt

trong nắp bể và các tầng thành bể phía trên, cùng với axit trong không khí tạo thành axit sunfuric và sắt sunfua. Chúng rơi từ trên nắp và thành bể xuống làm nhiễm bẩn sản phẩm dầu và đọng lại dưới đáy bể. Sắt sunfua gây nên hiện tượng ăn mòn điện hoá, phá huỷ mạnh đáy và các tầng thành bể phía dưới, làm cho chúng hỏng trước thời hạn quy định. Ngoài ra còn làm cho sản phẩm dầu bị nhiễm bẩn bởi các sản phẩm ăn mòn kim loại khác.

Trong quá trình chế biến dầu, tạp chất cơ học làm tăng bào mòn ống dẫn, kết tụ trên bề mặt trong các thiết bị và lò ống, làm giảm hệ số dẫn nhiệt, kích thích quá trình cốc hoá ống lò. Các tạp chất cơ học cứng trong dầu nhờn làm tăng ăn mòn thiết bị.

c. Tác hại của cặn dầu đối với môi trường

Như đã nói ở trên, cặn dầu trong bồn bể chứa là một khối đặc sệt. Các chất nhựa, asphalten lắng xuống đáy bể, lâu dần dính kết lại với nhau, tạo thành một lớp cặn vững chắc. Nếu cặn này tồn tại lâu dài trong bể thì sẽ ảnh hưởng lớn đến chất lượng nhiên liệu nên nhất định phải loại bỏ chúng ra ngoài. Việc thải ra môi trường hàng năm vài chục ngàn tấn cặn dầu cộng thêm với chất tẩy rửa là một nguy cơ đáng lo ngại cho con người, nhất là ở các nước có công nghiệp dầu khí phát triển. Hỗn hợp thải này gây ô nhiễm không khí, nguồn nước, đất và để lại hậu quả lâu dài.

5.3.4. Thành phần chất tẩy rửa cặn dầu thân thiện với môi trường

Để giảm sự ô nhiễm do cặn dầu gây ra, việc đầu tiên là phải chế tạo được một loại chất tẩy rửa thân thiện với môi trường để tẩy được cặn ra khỏi phương tiện chứa đựng; bước tiếp theo là phải xử lý hỗn hợp sau tẩy rửa đó.

Chất tẩy rửa thân thiện với môi trường bao gồm tất cả các thành phần dễ phân huỷ, muốn thế, chúng phải bắt nguồn từ thực vật. Không giống như các chất tẩy rửa thông thường khác, chất tẩy rửa cặn dầu thân thiện môi trường bao gồm dung môi hữu cơ là dầu thực vật, chất hoạt động bề mặt là một chế phẩm từ tinh bột. Một trong các loại dầu thực vật hay sử dụng trong chất tẩy rửa là dầu thông. Ngoài ra, cũng có thể sử dụng một

số loại nữa như dầu dừa, dầu sỡ.... Tuy nhiên dầu thông là chất có hoạt tính bề mặt cao nhất đối với dầu mỡ, do trong phân tử có cấu tạo đặc biệt là vòng terpen.

a. Dầu thông

Tinh dầu thông là chất lỏng không màu, có mùi đặc trưng, vị cay, không tan trong nước, tan trong benzen theo bất kì tỷ lệ nào. Dầu thông là thành phần chủ yếu của CTR cận bản xăng dầu. Để thành phần này phát huy hết tác dụng, cần phải có những phương pháp biến tính hiệu quả. Thành phần hoá học của tinh dầu thông xem ở bảng 5.5.

Bảng 5.5. Thành phần hoá học của dầu thông

Cấu tử	Mỹ, %	Pháp, %	Ấn Độ, %	Liên Xô cũ, %	Bồ Đào Nha, %	Nhật Bản %	Uống Bí, %
α -Pinen	65 ÷ 75	60	20 ÷ 30	75	80	85	60 ÷ 80
β -Pinen	20 ÷ 30	25 ÷ 30	5 ÷ 10		15 ÷ 17	10	2 ÷ 7,5
Δ^3 -Caren			55 ÷ 65	15		5	1 ÷ 5
Các terpen khác	5	5 ÷ 10	5 ÷ 10	10	3 ÷ 5		

Như vậy, trong dầu thông chủ yếu có các cấu tử như α -pinen, β -pinen, Δ^3 -caren, còn lại là một lượng các cấu tử khác không đáng kể. Chính thành phần pinen làm nên hoạt tính bề mặt của tinh dầu thông.

b. Axit oleic từ dầu béo

Công thức phân tử : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$.

Axit oleic là chất lỏng không màu, không mùi, không vị, điểm nóng chảy của nó là 14°C . Axit oleic có cấu tạo *cis*, đồng phân *trans* của nó là axit elaidic, nóng chảy ở 51°C .

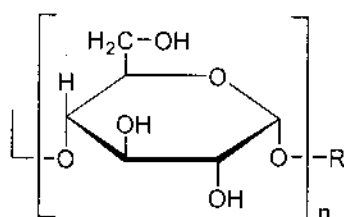
Bảng 5.6. Một số tính chất của axit oleic

Tên thông thường	<i>cis</i> -9-Octadecenoic
Công thức phân tử	$C_{18}H_{34}O_2$
Công thức cấu tạo	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
Khối lượng phân tử	282,47
Chỉ số trung hoà	199
Chỉ số iốt	90
Nhiệt độ nóng chảy, °C	14
Nhiệt độ sôi, °C, ở 100 mmHg	286
Chỉ số khúc xạ n_D	1,4582

c. Chất hoạt động bề mặt không ion

1) Alkyl polyglucozit (APG)

* Công thức hoá học của chúng:



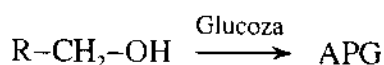
trong đó: $n = 1,3 \div 2$, và $R = C_8 \div C_{14}$.

* Ưu điểm:

- Dễ phân giải sinh học trong điều kiện tự nhiên của môi trường.
- Phối hợp với các chất hoạt động bề mặt không ion phù hợp sẽ giúp đạt được những kết quả tốt đối với sự tẩy rửa các vết dầu.

Các sản phẩm được tổng hợp bằng hai phương pháp khác nhau:

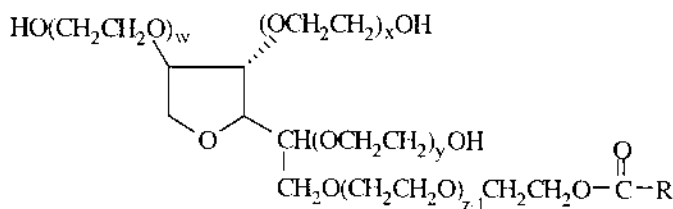
- *trans*-Glucosid hoá với các rượu C_3 và C_4 .
- Glucosid hoá trực tiếp các rượu béo :



2) Tween

Tween còn có các tên gọi khác nhau: Polyoxyetylene sorbitan esters: POE, Sorbitan esters ethoxylate.

Công thức cấu tạo chung của chất hoạt động bề mặt NI loại Tween:



$$w + x + y + z = 1$$

Các loại Tween thường dùng: Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80. Loại hay được sử dụng là Tween 60.

Bảng 5.7. Một số loại Tween khác nhau

Tên thương mại	Tween 60 Polysorbat 60
Tên hoá học	POE Sorbitan monostearat: $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOM}$ ($\text{RC}_{17}\text{H}_{35}$)
Thành phần axit béo	Axit stearic (C18) xấp xỉ 50%, nằm cân bằng với axit panmitic (C16)
Dạng ở nhiệt độ phòng	Lỏng nhớt, màu vàng nhạt
Khối lượng phân tử	1309,68
Nhiệt độ sôi	> 230°F (110 °C)
n_D^{20}	1,4756
Tỷ trọng	1,064
Chỉ số cân bằng dầu nước (HLB)	14,9

Các thành phần trên kết hợp với nhau càng làm tăng thêm hoạt tính tẩy rửa đối với các chất bẩn dầu mỡ. Mặt khác, các thành phần này đều

phân huỷ nhanh trong đất và nước nên chúng tạo nên một hỗn hợp thân thiện với môi trường.'

5.3.5. Xử lý hỗn hợp sau tẩy rửa cặn dầu nhằm chống ô nhiễm

Sau khi loại bỏ được cặn dầu mỡ từ bồn bể chứa, hỗn hợp thu được bao gồm cặn dầu, chất tẩy rửa. Vì chất tẩy rửa sử dụng là loại thân thiện với môi trường nên cấu tử gây ô nhiễm ở đây chính là cặn dầu. Có nhiều cách khác nhau để xử lý hỗn hợp đó.

a. Để phân huỷ tự nhiên

Thu gom hỗn hợp chất tẩy rửa và cặn dầu vào bể chứa cách xa nơi dân cư. Các chất sẽ tự phân huỷ trong một thời gian nhất định tùy thuộc vào lượng cặn dầu được tẩy ra. Trong thời gian diễn ra quá trình phân huỷ, sẽ tạo các sản phẩm bay hơi, tạo mùi khó chịu. Phương pháp này gây ô nhiễm nhiều vì thời gian tự phân huỷ rất lâu, có thể lên tới 30 - 40 ngày.

b. Phân huỷ bằng hoá chất

**** Phương pháp hấp phụ***

Phương pháp này dựa trên nguyên tắc là các chất ô nhiễm tan trong nước có thể được hấp thụ trên bề mặt một số chất rắn (chất hấp phụ). Các chất hấp phụ thường dùng cho mục đích này là than hoạt tính dạng bột, than bùn sấy khô hoặc đất sét hoạt tính, hay diatomit, bentonit, zeolit.

Các chất hữu cơ, kim loại nặng và các chất màu dễ bị hấp phụ. Lượng chất hấp phụ tùy thuộc vào khả năng hấp phụ của từng chất và hàm lượng chất bẩn có trong nước. Tốc độ của quá trình này phụ thuộc vào nồng độ, bản chất và cấu trúc các chất tan, nhiệt độ của nước, loại và tính chất của các chất hấp phụ.

Trong trường hợp tổng quát, quá trình hấp phụ gồm ba giai đoạn:

- Di chuyển chất cần hấp phụ từ nước thải tới bề mặt chất hấp phụ (khuếch tán ngoài).
- Thực hiện quá trình hấp phụ.
- Di chuyển chất bên trong chất hấp phụ (khuếch tán trong).

Trong đó tốc độ của quá trình hấp phụ là lớn và không hạn định tốc độ chung của quá trình. Do đó giai đoạn quyết định vận tốc quá trình ở đây là giai đoạn khuếch tán ngoài hoặc khuếch tán trong.

Trong vùng khuếch tán ngoài, tốc độ chuyển khối chủ yếu do cường độ xoáy của dòng quyết định, nghĩa là trước hết phụ thuộc vào vận tốc chất lỏng.

Trong vùng khuếch tán trong, cường độ chuyển khối phụ thuộc vào kích thước mao quản của chất hấp phụ, hình dạng và kích thước hạt của nó, kích thước phân tử của chất bị hấp phụ, hệ số dẫn khối.

Quá trình hấp phụ có thể tiến hành một bậc hoặc nhiều bậc. Hấp phụ một bậc ở trạng thái tĩnh được ứng dụng trong trường hợp khi chất hấp phụ có giá thành thấp hoặc là chất thải sản xuất. Tuy nhiên quá trình tiến hành trong hệ thống nhiều bậc sẽ có hiệu quả cao hơn.

Một giải pháp bao gồm năm công đoạn của hệ thống xử lý dầu - nước mà US - Patent số 5227071 đã đề cập tới là keo hoá dầu tự do, dùng màng siêu lọc để phân ly dầu, sau đó dùng màng lọc than hoạt tính phân ly các hợp chất hữu cơ nhẹ, một buồng trao đổi cation để thu hồi nguyên tố kim loại và một buồng phân ly theo tỷ trọng.

** Phương pháp đông tụ - keo tụ*

Hệ phân tán là hệ bao gồm một môi trường liên tục và các tiểu phân tử có kích thước nhỏ được phân tán đồng đều trong môi trường đó. Tập hợp các tiểu phân nhỏ bé được gọi là pha phân tán, còn môi trường chứa đựng pha phân tán gọi là môi trường phân tán.

Tùy thuộc vào bản chất của môi trường phân tán và pha phân tán mà các hệ phân tán cụ thể có tên gọi khác nhau. Khi pha phân tán là rắn phân tán vào môi trường lỏng thì tùy kích thước của hạt mà ta có hệ là huyền phù hay hệ là hệ keo.

Hầu hết các dung dịch keo là dị thể, tuy nhiên cũng có những hệ trong điều kiện này là dung dịch thực, nhưng trong điều kiện khác lại là dung dịch keo, thậm chí có thể là gel. Trong hệ đó tồn tại một cân bằng nhiệt động:

Dung dịch thực $\rightleftharpoons$ Sol $\rightleftharpoons$ Gel

Bằng cách thay đổi nồng độ, nhiệt độ, pH hoặc đưa vào các chất điện ly, hệ có thể chuyển từ dạng này sang dạng khác. Những hệ như thế được gọi là hệ bán keo. Trong thực tế chúng ta thường thấy các hệ bán keo là dung dịch nước của các chất hoạt động bề mặt như: dung dịch xà phòng, dung dịch tanin, dung dịch các chất màu...

Khi tăng nồng độ các dung dịch chất hoạt động bề mặt chứa các hạt gồm nhiều phân tử và trở thành các dung dịch keo ưa nước, khi đó dung dịch có tính dị thể, có độ phân tán cao. Tuy nhiên hệ keo các chất hoạt động bề mặt này khác với các hệ keo ưa nước là khá bền về cân bằng nhiệt động.

Như vậy, hỗn hợp sau tẩy rửa có thể xử lý bằng các phương pháp ở trên, tùy thuộc vào điều kiện thực tế mà có thể chọn một phương pháp cho phù hợp nhất hoặc kết hợp một vài phương pháp với nhau.

c. Dùng tác nhân phân huỷ vi sinh

Cho một lượng chủng vi sinh theo tính toán vào bể chứa hỗn hợp sau tẩy rửa. Vi sinh vật sẽ làm lên men nhanh chóng các thành phần hữu cơ trong đó. Phương pháp làm sạch bằng cách phân huỷ sinh học này (Bioremediation) được áp dụng nhiều nhất do giá thành rẻ, dễ thực hiện và an toàn đối với môi trường. Công nghệ vi sinh này đã được Viện công nghệ sinh học và Công ty Xăng dầu B12 áp dụng để xử lý nước thải chứa dầu và cho kết quả khả quan. Để góp phần xây dựng và hoàn thiện quy trình công nghệ làm sạch cặn đáy từ các bể chứa dầu theo hướng phân huỷ sinh học, người ta đã nghiên cứu khả năng phân huỷ dầu và các thành phần khác của các chủng vi sinh vật tồn tại trong cặn thải. Cụ thể là:

* Ba chủng vi khuẩn: HK-HF6, HK-T3F1 và HK-B31 phân lập từ cặn thải xăng dầu của kho K-130, Xí nghiệp Xăng dầu Quảng Ninh, Công ty Xăng dầu B12.

Ba chủng vi khuẩn này phát triển tốt trong môi trường khoáng chứa 5% FO hoặc dầu thô, ở nhiệt độ $28 \pm 37^\circ\text{C}$, pH = 7 và nồng độ muối từ $0 \pm 0,5\%$. Các chủng vi khuẩn đều có thể sử dụng dầu thô của mỏ Bạch

Hỗ, hai chủng HK-HF6 và HK-B31 sử dụng rất tốt FO. Chủng HK-HF6 sử dụng 76,25% lượng dầu tổng số 84,04% hydrocacbon no, 77,33% hydrocacbon thơm, 51,43% nhựa và 64,86% asphalten. Chủng HK-B31 sử dụng 57,47% lượng dầu, tổng số 78,87% hydrocacbon no, 72% hydrocacbon thơm, 22,86% nhựa và 24,32% asphalten. Chủng HK-B31 sử dụng tốt hexadecan, pristan, eicosan, ocosan. Hai chủng vi khuẩn này có khả năng phân huỷ dầu cao, sử dụng tất cả các thành phần của dầu, đặc biệt là hydrocacbon mạch dài, nhựa và asphalten, là các thành phần rất khó phân huỷ.

* Ngoài việc sử dụng các vi khuẩn có khả năng phân huỷ dầu như đã nêu trên, nhiều nước trên thế giới cũng như ở Việt Nam rất quan tâm nghiên cứu vai trò của một số loài thực vật nước trong quá trình xử lý nước thải nhiễm dầu.

Theo nghiên cứu đã xác minh được rằng, loại tảo *Chlorella*, *Scenedsmus* có khả năng xử lý nước thải nhiễm dầu cao, có thể giảm từ 25,8 mg/l xuống còn 2,7 mg/l, đạt hiệu quả xử lý 89,5%; còn ở thí nghiệm chỉ đạt 47,7%. Bên cạnh đó hàm lượng BOD₅ cũng giảm từ 134 còn 4,7 mg/l, lượng oxy hoà tan tăng từ 1,4 đến 22,4 mg/l.

Một số nhà khoa học khác đã tìm được chủng vi sinh có hoạt tính cao để lên men dầu, đó là chủng vi khuẩn *Pseudomonas aeruginosa* ASB và chủng *Pseudomalei* H24, được phân lập từ bùn thải kho xăng dầu.

Có thể tham khảo kết quả xử lý bằng các chủng vi sinh ở trên trong bảng 5.8.

Với các chủng men này, hỗn hợp chứa dầu sẽ nhanh chóng phân huỷ, rút ngắn được số ngày ô nhiễm môi trường. Phương pháp này thuận tiện, tuy nhiên cũng tốn kém vì giá thành chủng vi sinh còn cao, mặt khác sẽ lãng phí một lượng lớn cặn dầu.

d. Tách riêng từng phần rồi xử lý

Bản chất của phương pháp là tách riêng phần dầu mỡ và phần nước thải sau tẩy rửa bằng cách để lắng hoặc tách trong thiết bị phân tách riêng. Công nghệ xử lý các phần như sau:

* **Phần dầu mỡ:** Đây là phần nổi phía trên, có thể thu được một lượng khá lớn. Thực hiện oxy hoá bằng cách sục không khí ở 240°C trong thời gian 1,5 giờ thu được một loại bitum có chất lượng rất tốt để làm nhũ tương bitum. Đặc biệt bitum thu được có ứng dụng tốt trong công nghệ chế tạo sơn bitum chống gỉ. Tạo thành loại sơn có độ bền rất cao, bóng đẹp và chịu tác động của môi trường ăn mòn.

* **Phần nước thải chứa dầu:** Đây là phần nằm phía dưới, chiếm lượng lớn. Phần này hầu như chỉ chứa dung dịch chất tẩy rửa với nồng độ rất loãng. Nếu để ngoài không khí có thể tự phân huỷ trong vòng 15 - 21 ngày. Có thể xử lý phần này bằng phương pháp keo tụ hoá học với tác nhân là phèn cộng với chất trợ tạo bông keo là aronfloc. Kết quả cho thấy, có nhiều các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình keo tụ, trong đó pH dung dịch và nồng độ hoá chất là hai nhân tố tác động mạnh nhất. Có thể thấy rõ ở các số liệu trong bảng 5.9 và 5.10.

Bảng 5.8. Kết quả xử lý nước thải chứa dầu bằng chủng vi sinh (thời gian xử lý 24 h)

<i>Mẫu xử lý bằng chủng</i>	<i>Lượng dầu còn trong nước thải, %</i>	<i>COD sau xử lý, mg O₂/l</i>	<i>BOD sau xử lý, mg O₂/l</i>	<i>Nhận xét</i>
ASB	1,5	80	43	Nước thải trong, không còn vẩn dầu, đạt tiêu chuẩn thải ra môi trường
H24	1,5	88	47	Nước thải trong, không còn vẩn dầu, đạt tiêu chuẩn thải ra môi trường
ASB + H24	1,5	80	42	Nước thải trong, không còn vẩn dầu, đạt tiêu chuẩn thải ra môi trường

Bảng 5.9. Ảnh hưởng của pH đến quá trình keo tụ

<i>pH</i>	<i>COD</i>	<i>Nhận xét</i>
6	502	Bông keo nhỏ, nhiều keo lơ lửng.
6,5	389	Bông keo lớn hơn, có cặn lơ lửng.
7	240	Keo to rất ít cặn lơ lửng.
7,5	296	Keo bé có cặn lơ lửng.
8	350	Keo nhỏ, nhiều cặn lơ lửng.

Bảng 5.10. Ảnh hưởng của nồng độ hoá chất đến quá trình keo tụ

<i>Thời gian (giây)</i>	<i>Hoá chất (g/l)</i>	<i>COD</i>	<i>Nhận xét</i>
45	0,0321	450	Keo tụ chậm
45	0,0767	330	Keo tụ nhanh hơn
45	0,1143	223	Keo tụ nhanh
45	0,1519	310	Keo tụ nhanh
45	0,1842	387	Keo tụ nhanh

Như vậy kết quả cho thấy, ở pH = 7, thời gian khuấy 45 giây, sau đó để yên trong 30 phút; nồng độ hoá chất (phèn và aronfloc) là 0,1143 g/l thì hiệu quả xử lý phần nước thải chứa dầu là tốt nhất. Điều này thể hiện qua chỉ số COD và BOD như sau: Trước xử lý: COD = 620 mg/l ; BOD = 271 mg/l. Sau khi xử lý: COD = 220 mg/l; BOD = 91 mg/l. Hiệu quả xử lý đạt 64,5%. Bằng phương pháp phổ hấp thụ ngọn lửa cũng đã xác định được hàm lượng kim loại nặng sau khi xử lý hoàn toàn không còn. Nước thải sau xử lý đã đạt tiêu chuẩn thải vào những nơi quy định.

So với hai phương pháp trên thì phương pháp thứ ba tỏ ra rất ưu việt: chi phí xử lý thấp; có thể tận dụng cặn dầu để sản xuất ra các sản phẩm có ích như bitum, sơn chống gỉ, vật liệu chống thấm..., nhằm nâng cao hiệu quả kinh tế và góp phần bảo vệ môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. PGS. TS. Nguyễn Thế Nghiêm. *Nâng cao độ bền của sản phẩm dầu mỏ*. Giáo trình cho cao học, 2000.
2. Prof. Dr. C. Kaliaguine; GS. TS. Đỗ Trọng Ôn. *Bài giảng tại Hội thảo Việt Nam - Canada về vật liệu xúc tác mao quản và nano*, Hà Nội 8/2006.
3. PGS. TS. Đinh Thị Ngọc. *Hoá học dầu mỏ và khí*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2006.
4. Kiều Đình Kiểm, Tổng Công ty Xăng dầu Việt Nam. *Xăng không chì chất lượng và an toàn môi trường*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2005.
5. C. Kadas, *Dầu mỡ bôi trơn*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1993
6. James H. Gary; Glenn E. Handwerk. *Petroleum Refining: Technology and Economics*. New York, 1999.
7. *Gasoline sulfua reduction without octane loss*. Chem. Eng. 2000, 5:21.
8. *BP test alkylation-fractionation process for sulfua removal*. Octan Week 9.10.2000.
9. Philips announced S Zorb, *Sulfua removal technology for diesel*. New of Philips Petroleum Company Media Relation, October 3, 2000.
10. A. F. Diwell. *The role of catalysts in three-way catalysts*. Catalysis and Automotive pollution Control II; Elsevier, 1991.
11. K. Masuda, Silver-Promoted. *Catalys for removal of nitrogen oxides from emission of diesel engines*. Applied catalysis B: Enviromental 8, 1996.

12. G. Knothe, R. O. Dunn, M. O. Bagby. *The use of vegetable oil and their derivatives as alternative diesel fuel*. Biomass, Washington. D. C. American Chemical Society, 2002.
13. Staat F. Valeet, *Vegetable oil methylester as a diesel substitute*. Chem. Ind., 21, 863-865.
14. Biofuels: *Application of biologically derived products as fuel or additive in combustion engines*, European commission directorat, Brusels, Belgium 1994.
15. J. A. Kinats. *Production of biodiesel from multiple feedstocks and properties of biodiesel/diesel blends*: Final report (PDF 1.1 MB) Report 1 in a series of 6.57 pp. 2003.
16. Demirbas A., *Biodiesel from vegetable oil via transesterification in supercritical metanol*. Energy convers manage, 43, issue 17, 2002
17. Robert W. Miller, *Lubricants and their application*. New York, 1993.
18. [http://www. Alternative.com](http://www.Alternative.com)
19. <http://www.prolea.com>
20. <http://www.biodiesel.org>
21. Nan Yi, Yong Cao, Yang Su, Wei-Lin Dai, *Nanocrystalline LaCoO₃ perovskite particles confinet in SBA-15 silica as a new efficient catalyst for hydrocarbon oxidation*. Journal of Catalysis, 230, 2005.
22. Runduo Zhang, Adrian Villanueva, *Catalytic reduction of NO by propene over LaCo_xCu_xO₃ perovskites synthesized by reactive grinding*, Applied Catalysis B. Environmental, 64, 2006.
23. Young-Hwan Chu, Huyn-Jong Kim, Keun Young Song, *Preparation of mesoporous silica fiber matrix for VOC removal*, Catalysis Today, V.74, 2002.
24. M. Okumura, *The abilities and potential of gold as a catalyst*, Report of the Osaka National Research Institute, N° 393, Japan 1999.
25. S. Kaliaguine, *Selective catalytic reduction of NO over Cu-MCM-41*, Journal of Catalysis, 227, 2004.

26. Megler Y.J., Van Delft J., *CO oxydation over promoted Pt catalysts*, Appl.Catal. B10, 1996.
27. Magali F., *Mix metal oxide-noble metal catalysts for total oxidation of volatile organic compounds and carbon monoxide*. Department of Chemical Engineering and Technology Chemical reaction Engineering Royal Institute Technology Stockholm, 2001.
28. Uopnewsleter@uop.com, Technology & more.
29. IFP Journal, Oil & Gas Science and Technology, V. 41, No3, 1986
30. <http://www.biodiezel.org/report/GEN-162.doc>.
31. Hak-Joo Kim, Bo-Seung Kang, Min-Ju Kim, *Transesterification of vegetable oil to biodiezele using heterogeneous catalysts*, J. Catalysis Today, 93-95, 2004.

MỤC LỤC

Lời nói đầu	3
Các chữ viết tắt sử dụng trong tài liệu	5
Chương 1. PHỤ GIA DẦU MỎ	7
1.1. Khái quát chung	7
1.1.1. Khái niệm về phụ gia	7
1.1.2. Phân loại phụ gia	8
1.2. Phụ gia cho xăng	9
1.2.1. Nhóm phụ gia tăng trị số octan	10
1.2.2. Nhóm phụ gia khác	20
1.3. Phụ gia cho nhiên liệu phản lực	21
1.3.1. Phụ gia hạ nhiệt độ đông đặc	21
1.3.2. Phụ gia chống vi sinh vật	22
1.3.3. Phụ gia chống tĩnh điện	22
1.4. Phụ gia cho nhiên liệu diesel	23
1.4.1. Phụ gia tăng trị số xetan	23
1.4.2. Phụ gia giảm khói thải đen	23
1.4.3. Phụ gia DME thân thiện môi trường	24
1.5. Phụ gia cho dầu nhờn	25
1.5.1. Phụ gia chống oxy hoá	25
1.5.2. Phụ gia tăng độ nhớt	27
1.5.3. Phụ gia chống ăn mòn	28
1.5.4. Phụ gia chống mài mòn	29
1.5.5. Phụ gia hạ nhiệt độ đông đặc	29

1.5.6.	Phụ gia tẩy rửa	30
1.5.7.	Phụ gia phân tán	31
1.5.8.	Phụ gia chống hao mòn	33
1.5.9.	Phụ gia ức chế tạo bọt	33
1.5.10.	Phụ gia biến tính, giảm ma sát	33
1.5.11.	Phụ gia chịu điều kiện khắc nghiệt	34
1.5.12.	Phụ gia diệt khuẩn	34
Chương 2. SẢN XUẤT NHIÊN LIỆU SẠCH		35
2.1.	Sản xuất xăng sạch	35
2.1.1.	Sự cần thiết phải sản xuất xăng sạch	35
2.1.2.	Các phương pháp sản xuất xăng sạch	37
2.2.	Sản xuất nhiên liệu diesel sạch	44
2.2.1.	Khái quát chung	44
2.2.2.	Các phương pháp để sản xuất diesel sạch	44
Chương 3. CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ LÀM SẠCH SẢN PHẨM DẦU MỎ		48
3.1.	Khái quát chung	48
3.2.	Quá trình xử lý lưu huỳnh: Hydrodesulfurisation hoá HDS	49
3.2.1.	Bản chất hoá học	49
3.2.2.	Xúc tác cho phản ứng HDS	50
3.2.3.	Khử lưu huỳnh của các hợp chất trong dầu mỏ	50
3.2.4.	Quá trình khử lưu huỳnh sâu	51
3.3.	Quá trình xử lý nitơ: Hydrodenitrogen hoá HDN	53
3.3.1.	Bản chất hoá học	53
3.3.2.	Xúc tác cho phản ứng HDN	54
3.3.3.	Cơ chế phản ứng HDN	54
3.3.4.	Khử nitơ trong các hợp chất của dầu mỏ	54

3.4.	Xử lý hydrocacbon thơm	55
3.5.	Xử lý khí thải động cơ và khí thải công nghiệp	57
3.5.1.	Khái niệm chung	57
3.5.2.	Nguyên nhân tạo ra các loại khí thải	60
3.5.3.	Các phương pháp hoá học để xử lý khí thải	60
3.5.4.	Cơ chế phản của các phản ứng xử lý	64
3.5.5.	Xúc tác cho quá trình xử lý hoá học	66
3.5.6.	Các biện pháp kỹ thuật để giảm lượng khí thải độc hại	68
3.6.	Xử lý làm sạch dầu nhờn	70
3.6.1.	Giới thiệu chung	70
3.6.2.	Làm sạch bằng dung môi chọn lọc	71
3.6.3.	Tách asphalten bằng propan lỏng	72
3.6.4.	Tách sáp	72
3.6.5.	Làm sạch bằng axit	74
3.6.6.	Làm sạch bằng hydro	74
	Chương 4. NHIÊN LIỆU SINH HỌC BIODIEZEL	75
4.1.	Giới thiệu chung về biodiesel	75
4.2.	Vấn đề ô nhiễm môi trường do diesel khoáng tạo ra	77
4.3.	Khái quát chung về nguyên liệu để tổng hợp biodiesel	78
4.3.1.	Giới thiệu chung	78
4.3.2.	Thành phần của dầu thực vật	79
4.3.3.	Tính chất lý học của dầu thực vật	82
4.3.4.	Các nguồn nguyên liệu khác để sản xuất biodiesel	85
4.3.5.	Xử lý nguyên liệu	86
4.4.	Phân loại các phương pháp tổng hợp biodiesel	90
4.4.1.	Pha loãng dầu thực vật	90
4.4.2.	Nhiệt phân dầu thực vật	91
4.4.3.	Cracking dầu thực vật	91

4.4.4.	Chuyển hoá este (trao đổi este)	91
4.5.	Tổng hợp biodiezel theo phương pháp trao đổi este	91
4.5.1.	Cơ sở hoá học	91
4.5.2.	Xúc tác và chế độ công nghệ	97
4.5.3.	Tính toán độ chuyển hoá	101
4.5.4.	Các công nghệ tổng hợp biodiezel bằng phương pháp trao đổi este	101
4.6.	Tổng hợp biodiezel theo phương pháp hydrocracking xúc tác dầu thực vật	107
4.7.	So sánh chất lượng của biodiezel và diezel khoáng	113
4.7.1.	Chỉ tiêu chất lượng của biodiezel	113
4.7.2.	So sánh tính chất của biodiezel	113
4.7.3.	Ưu điểm của biodiezel	114
4.7.4.	Nhược điểm của biodiezel	116
4.8.	Tỷ lệ pha chế và tính chất khói thải của nhiên liệu biodiezel	116
4.9.	Thực trạng cung cấp nguyên liệu dầu mỡ thực, động vật ở Việt Nam cho biodiezel	119
4.10.	Xác định cấu trúc của metyleste	120

Chương 5. XỬ LÝ LÀM SẠCH MÔI TRƯỜNG SẢN XUẤT VÀ TỒN CHỨA SẢN PHẨM DẦU MỎ

5.1.	Giới thiệu chung	123
5.2.	Xử lý giảm thiểu chất ô nhiễm dạng khí - hơi	123
5.2.1.	Nguyên nhân dẫn đến sự có mặt của các sản phẩm khí - hơi trong môi trường	123
5.2.2.	Tác hại của sự bay hơi và thất thoát nhiên liệu	124
5.2.3.	Nguyên nhân sinh ra sự thất thoát và tổn thất do bay hơi	125
5.2.4.	Các biện pháp hạn chế bay hơi để chống ô nhiễm không khí	126

5.2.5.	Lựa chọn các biện pháp chống bay hơi xăng dầu	132
5.2.6.	Khử nhiễm độc khi xăng dầu tràn vãi trong đất	133
5.3.	Xử lý thành phần ô nhiễm dạng lỏng và rắn (cặn dầu)	134
5.3.1.	Thành phần của cặn dầu	134
5.3.2.	Nguồn gốc phát sinh ra cặn dầu	136
5.3.3.	Tác hại của cặn dầu	136
5.3.4.	Thành phần chất tẩy rửa cặn dầu thân thiện với môi trường	138
5.3.5.	Xử lý hỗn hợp sau tẩy rửa cặn dầu chống ô nhiễm	142
	TÀI LIỆU THAM KHẢO	148

CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ ĐỂ SẢN XUẤT NHIÊN LIỆU SẠCH

**Tác giả: ĐINH THỊ NGỌ
NGUYỄN KHÁNH DIỆU HỒNG**

Chịu trách nhiệm xuất bản: PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập: NGUYỄN THỊ NGỌC KHUÊ
Sửa bản in: PHẠM VĂN
Vẽ bìa: ĐẶNG NGỌC QUANG

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo - Hà Nội

In 500 cuốn, khổ 16 x 24cm, tại Xưởng in NXB Văn hoá Dân tộc
Quyết định xuất bản số: 75-2007/CXB/100-02/KHKT ngày 6/6/2007
In xong và nộp lưu chiểu Quý III năm 2007.

CL 207175



Giá: 35.000đ