

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ GÓI PHỤ GIA SỬ DỤNG PHA CHẾ NHIÊN LIỆU DIESOHOL

Đỗ Huy Thanh, Nguyễn Thành Vinh*

¹*Học viện Kỹ thuật quân sự, Bộ Quốc phòng, 236 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội*

*Email: *ngthvinhhvkt@gmail.com*

Đến Tòa soạn: 22/4/2014; Chấp nhận đăng: 4/3/2015

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả lựa chọn chất nhũ hóa và nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố như nhiệt độ, tốc độ khuấy, hàm lượng nước đến việc hình thành và độ ổn định của nhiên liệu vi nhũ tương etanol trong diesel (diesohol). Phụ gia được tạo thành trên cơ sở tổ hợp của axit oleic, alkanolamin (amino ancól) có bổ sung 2-etyl hexyl nitrat (chất tăng chỉ số xêtan) và tolyltriazol (chất chống ăn mòn) đảm bảo lực nhũ hóa tốt, tạo hỗn hợp ổn định cao chứa 5 - 7 % etanol kỹ thuật phù hợp với động cơ diesel không cần hoá cải.

Từ khóa: diesel, etanol, chất nhũ hóa, vi nhũ.

1. MỞ ĐẦU

Nhiên liệu diesel có pha etanol gọi là DIESOHOL (hoặc E-DIESEL) có khả năng cháy tốt hơn diesel, giảm thiểu khí thải độc hại, hiện đang được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi trên thế giới như là một giải pháp đảm bảo an ninh năng lượng và bảo vệ môi trường [1]. Etanol thường chiếm từ 5 - 15 % trong nhiên liệu. Sử dụng etanol khan để pha chế diesohol có nhiều thuận lợi về công nghệ và phạm vi sử dụng. Nhiều phụ gia cho nhiên liệu diesohol sử dụng etanol khan đã được thương mại hóa như O2Diesel, Akzo-Nobel, Pure Energy, Sekab, Ecomat [1, 2, 3]. Tuy nhiên sử dụng etanol kỹ thuật (hàm lượng khoảng 96 %) có nhiều ưu điểm như: giá thành rẻ hơn, nhiên liệu khó bị tách pha khi nhiễm ẩm, etanol kỹ thuật được sản xuất dễ dàng ở các cơ sở sản xuất nhỏ, phân tán, phù hợp với điều kiện sản xuất ở Việt Nam [4].

Việc pha trộn etanol vào diesel gặp khó khăn do etanol và nước đều là dung môi phân cực, trong khi diesel là hỗn hợp của các hydrocacbon gần như không phân cực. Khả năng hòa tan của etanol khan trong diesel là cao hơn so với etanol kỹ thuật, nên chỉ cần một lượng nhỏ phụ gia để tăng khả năng hấp thụ nước trong quá trình bảo quản và sử dụng [5].

Trong trường hợp sử dụng etanol kỹ thuật, do chứa đến 4 % nước, nên để ổn định hỗn hợp etanol – nước – diesel cần sử dụng chất nhũ hoá nhằm hình thành hệ nhũ tương bền của etanol (lẫn nước) trong dầu diesel. Có nhiều hệ phụ gia nhũ hóa đã được nghiên cứu trên thế giới, như sử dụng metyl este của axit béo [6, 7], hay hỗn hợp của dầu hướng dương và butanol [8]. Yêu cầu tối thiểu để có thể sử dụng là phụ gia phải đảm bảo nhiên liệu diesohol đạt tiêu chuẩn nhiên liệu và có độ bền nhũ tối thiểu 3 tháng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hóa chất sử dụng

- Axit oleic 72 % min (Palmac 750); Oleyl bis (2-hydroxyetyl) amin 99,5 % min (BOA),
- Chất nhũ hóa: họ chất Nonylphenol Ethoxylat (NP6, NP10, NP14); họ chất Anky Alcohol Ethoxylat (L3, L5, L7) là các chất nhũ hóa không ion,
- Dimetyletanolamin (DMEA), 99,5 % min,
- Monoetanolamin (MEA), 99,5 % min,
- 2-etylhexanol, 99,5 % min,
- Benzotriazol 99,5 % min; tolyltriazol 99,5 % min,
- LZ 8090 Phụ gia tăng chỉ số xêtan của Lubrizol,
- Diesel 0,05 % S (Petrolimex), đạt TCVN 5689-2005,
- Etanol kĩ thuật có nồng độ cồn khoảng 96 % (kí hiệu là E96).

2.2. Phương pháp

2.2.1. Khảo sát khả năng nhũ hóa của chất nhũ hóa

Tiến hành đánh giá khả năng nhũ hóa của các chất nhũ hóa theo từng chất riêng lẻ và hỗn hợp các chất với nhau ở nhiệt độ 30 °C. Chất nhũ hóa được bổ sung vào hỗn hợp diesel – etanol kĩ thuật cho đến khi tạo thành hệ nhũ trong suốt. Tỷ lệ etanol kĩ thuật sử dụng lần lượt là 5 %, 10 %, 15 % và 20 %.

Với hỗn hợp các chất nhũ hóa, cần tiến hành thêm bước lựa chọn tỷ lệ thành phần tối ưu. Sau đó các hỗn hợp sẽ được so sánh với nhau và với các chất nhũ hóa khi sử dụng riêng lẻ.

2.2.2. Khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự hình thành và ổn định hệ nhũ

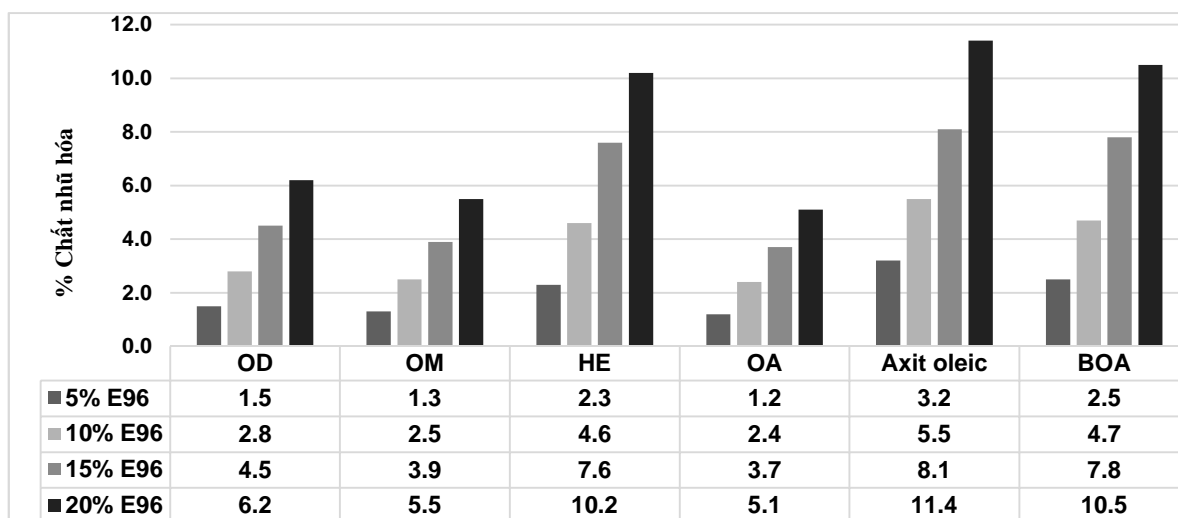
Các nhiệt độ khảo sát là 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C khi pha chế và lưu mẫu. Tỷ lệ E96 được khảo sát đến 20 %. Nhiên liệu diesel, etanol kĩ thuật và chất nhũ hóa được ổn định và pha trộn ở nhiệt độ khảo sát khả năng nhũ hóa.

Mẫu lưu sẽ được cất trữ trong lọ thủy tinh kín, dung tích 10 ml trong tủ ổn nhiệt. Vì nhũ tồn tại dạng micro trong suốt nên dễ dàng để nhận biết sự tách pha bằng mắt thường. Trong thời gian lưu mẫu, hàng ngày kiểm tra sự ổn định của nhũ 2 lần (cách nhau 12 giờ) và ghi lại thời điểm nhũ tách pha. Những mẫu nhũ bị tách là những mẫu khi lắc nhẹ bị vẩn đục. Thành phần nhũ bị tách có thể nằm bên trên hoặc bên dưới ống đựng mẫu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Lựa chọn chất nhũ hóa

Việc lựa chọn chất nhũ hóa thích hợp được tiến hành ở nhiệt độ 30 °C. Các chất nhũ hóa đơn lẻ được khảo sát lựa chọn trước, là các chất nhũ hóa không ion. Hai họ chất NP và L không phù hợp để nhũ hóa etanol kĩ thuật trong diesel. Với axit oleic và BOA cho hiệu lực nhũ hóa mạnh, tạo được hệ nhũ trong suốt và ổn định.



Hình 1. So sánh khả năng nhũ hoá của các chất nhũ hoá và hỗn hợp nhũ hoá.

Ghi chú: Tỷ lệ theo khối lượng Oleic : DMEA (OD) = 4:1; Oleic : MEA (OM) = 6:1; Oleic : Amoniac (OA) = 22:1; BOA : 2-ethylhexanol (HE) = 1:1

Tiếp tục khảo sát các hỗn hợp chất nhũ hóa được tổ hợp từ các thành phần ban đầu khác nhau, với các tỉ lệ thành phần thay đổi để đạt được tối ưu. Với các mẫu sử dụng axit oleic và dẫn xuất amoniac, có xảy ra phản ứng hóa học để tạo thành muối amoni (cũng là một chất nhũ hóa). Tùy thuộc tỉ lệ giữa axit oleic và dẫn xuất amoniac mà hỗn hợp có khả năng nhũ hóa khác nhau. Qua khảo sát nhận thấy, khi axit oleic được cho dư với một tỉ lệ phù hợp, khả năng nhũ hóa của hỗn hợp sẽ đạt giá trị tốt nhất. Mẫu hỗn hợp OM và OA có khả năng nhũ hoá mạnh nhất. Tổng hợp về hiệu quả của chất nhũ hóa được thấy trong Hình 1.

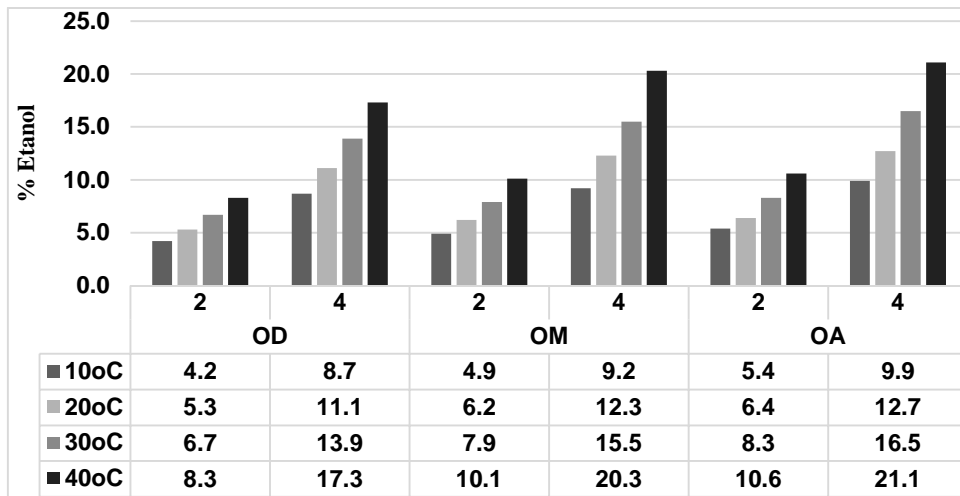
Như vậy, qua khảo có thể rút ra một số kết luận sau:

- Khi tăng lượng chất nhũ hoá sử dụng thì lượng E96 hoà tan được nhiều hơn.
- Hỗn hợp chất nhũ hoá tạo muối amoni cho khả năng nhũ hoá tốt hơn khi sử dụng đơn lẻ mỗi chất và hỗn hợp nhũ hóa khác.

Tuy nhiên, để lựa chọn một cách chính xác cần tiếp tục khảo sát độ bền nhũ tạo thành khi sử dụng các hỗn hợp nhũ hóa trên.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hòa tan và độ bền vi nhũ

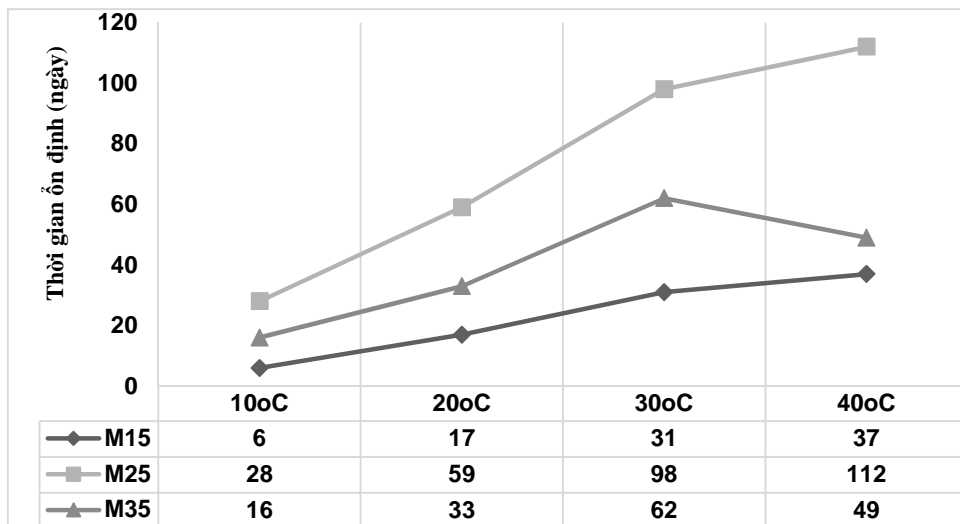
Nhiệt độ ảnh hưởng rất lớn đến khả năng nhũ hóa cũng như độ bền của hệ nhũ. Khi tăng nhiệt độ thì khả năng hòa tan của E96 vào diesel cũng tăng lên, do đó hiệu quả của các chất nhũ hóa cũng được nâng lên. Ngược lại, nếu hạ thấp nhiệt độ, cùng một lượng phụ gia sẽ nhũ hóa được ít E96 trong diesel hơn.



Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng nhũ hóa của phụ gia.

Kết quả khảo sát được thể hiện trên Hình 2 cho thấy cả 3 hỗn hợp nhũ hóa có khả năng gần tương đương nhau khi sử dụng lần lượt 2 % và 4 % phụ gia. Khi tăng nhiệt độ, Hỗn hợp OA có khả năng nhũ hóa tốt nhất, nhưng chênh lệch không lớn so với OM.

Tiếp tục khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ bền vi nhũ, ở mỗi nhiệt độ khảo sát ta chọn ra những mẫu hỗn hợp etanol – diesel – chất nhũ hoá theo các tỉ lệ khác nhau. Để nhũ có thể ổn định trong thời gian dài, cần cho dư chất nhũ hóa so với tỉ lệ giới hạn đã khảo sát. Tỉ lệ phụ gia lần lượt là 2,5 %, 3,5 % và 4,5 % cho tỉ lệ E96 là 5 %, 7 % và 10 %, được kí hiệu lần lượt là M11-19, M21-29 và M31-39.



Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ bền của hệ nhũ.

Hình 3 cho thấy ảnh hưởng của nhiệt độ đến các mẫu M15, M25, M35 (tương ứng với phụ gia sử dụng lần lượt là OD, OM và OA; đều chứa 3,5 % phụ gia và 7 % E96, là tỉ lệ phù hợp cho sử dụng thực tế). Mẫu M25 có độ ổn định cao nhất, mặc dù khả năng nhũ hóa của OM không tốt

bằng của OA (theo kết quả khảo sát ở trên), nhưng hỗn hợp này lại có độ ổn định cao hơn. Đặc biệt là ở nhiệt độ cao, khi độ bền của nhũ sử dụng OA đã giảm xuống, trong khi OD và OM đều tăng thời gian ổn định. Có thể do sự dễ bay hơi của NH₃ trong môi trường nhiệt độ cao đã ảnh hưởng đến thành phần hỗn hợp OA và làm giảm độ bền nhũ.

3.3 Ảnh hưởng của bổ sung phụ gia tăng chỉ số xêtan và phụ gia chống ăn mòn kim loại

Việc bổ sung etanol vào diesel sẽ làm giảm chỉ số xêtan của nhiên liệu, làm ảnh hưởng đến khả năng cháy của nhiên liệu trong động cơ, từ đó ảnh hưởng đến khả năng hoạt động của động cơ. Vì vậy cần bổ sung phụ gia tăng chỉ số xêtan nhằm đảm bảo chỉ số xêtan nằm trong giới hạn cho phép theo TCVN 5689-2005.

Phụ gia được lựa chọn để tăng chỉ số xêtan là LZ 8090. Mỗi 0,1 % thể tích phụ gia bổ sung sẽ tăng 3 điểm giá trị xêtan (theo hướng dẫn của nhà sản xuất Lubrizol). Tuy nhiên việc bổ sung phụ gia này có thể ảnh hưởng đến khả năng nhũ hóa của phụ gia nhũ hóa và độ bền của nhũ. Qua khảo sát cho thấy với tỉ lệ từ 0,1 % đến 1 % thể tích phụ gia tính trên toàn bộ thể tích hỗn hợp nhiên liệu, các mẫu gần như không bị ảnh hưởng về khả năng nhũ hóa cũng như độ bền nhũ.

Sự có mặt của nước lẫn trong etanol sẽ làm tăng khả năng ăn mòn kim loại của nhiên liệu. Vì vậy cần thiết phải bổ sung phụ gia chống ăn mòn kim loại. Hai phụ gia được lựa chọn là benzotriazol (BTA) và tolyltriazol (TTA). Cả hai đều dạng rắn, khó tan vào diesel và etanol. Khảo sát ở các tỉ lệ từ 0,01 % đến 0,05 % đều không ảnh hưởng đến khả năng nhũ hóa và ổn định nhũ. Từ 0,1 % trở lên, bắt đầu làm suy giảm khả năng nhũ hóa và độ bền nhũ. TTA được ưu tiên sử dụng vì giá thành rẻ hơn so với BTA.

Các tỉ lệ thích hợp của LZ 8090 và TTA được lựa chọn sau khi đo chỉ số xêtan và đánh giá khả năng chống ăn mòn kim loại của nhiên liệu.

3.4. Chuẩn bị phụ gia và pha chế nhiên liệu diesohol

Hỗn hợp OM được ưu tiên sử dụng để pha chế phụ gia vì lượng dùng thấp hơn OD. Trên cơ sở mẫu OM, bổ sung thêm một số tác nhân chống ăn mòn, tăng chỉ số xêtan để tạo thành phụ gia PG 4789, là sản phẩm của đề tài, có công thức pha chế được thấy trong Bảng 1 và các tính chất của PG 4789 trong Bảng 2.

Bảng 1. Thành phần phụ gia PG 4789.

Các thành phần	Tỉ lệ, % khối lượng
1. Axit oleic (Palmac 750)	83,3
2. LZ 8090	2,3
3. Tollyl triazol	0,5
4. MEA	13,9
Tổng	100

Bảng 2. Tính chất của phụ gia PG 4789.

TT	Chỉ tiêu phân tích	Phương pháp phân tích	Kết quả	
			PG 4789	PG 4789 có pha 10% thể tích etanol KT
1	Tỉ trọng, g/cm ³	TCVN 2691-78	0,97	0,95
2	Độ nhớt động học ở 40°C, cSt 100°C, cSt	TCVN3171-07	- 43,86	111,3 17,55
3	Ngoại quan	-	Đặc, trong suốt	Lông, trong suốt

Nhiên liệu diesohol được pha chế theo tỉ lệ 2,5 - 3,5 % PG 4789, 5 - 7 % etanol kĩ thuật trong diesel. Kết quả cho thấy đa số các chỉ tiêu của diesohol đều đạt tiêu chuẩn qui định cho nhiên liệu diesel theo TCVN 5689-2005 và tương đương với diesel thông thường, được trình bày trong Bảng 3. Tuy nhiên có một số điểm khác liên quan đến sự có mặt của thành phần etanol trong nhiên liệu như nhiệt độ chớp cháy và điểm đông đặc thấp hơn.

Bảng 3. Chỉ tiêu kĩ thuật điển hình của nhiên liệu diesohol.

TT	Chỉ tiêu phân tích	Phương pháp phân tích	Kết quả		
			Diesel Petrolimex	Diesohol	TCVN 5689-2005
1	Chỉ số Xetan	ASTM D4737	52,76	-	46 min
2	Trị số Xetan	ASTM D 613	53,4	53,8	-
3	Nhiệt độ cất phân đoạn, °C - Nhiệt độ sôi đầu - 10% thể tích - 50% thể tích - 90% thể tích	ASTM D 86	169 220 283 348	156 190 283 341	360 max
4	Điểm chớp cháy cốc kín, °C.	ASTM D 93	68	18	55 min
5	Độ nhớt động học ở 40 °C, mm ² /s	ASTM D 445	3,433	3,600	2 - 4,5
7	Điểm đông đặc, °C.	ASTM D 97	- 17	-22	6 max
8	Hàm lượng tro, % khối lượng.	ASTM D 482	0,0052	0,0060	0,01 max
9	Tạp chất dạng hạt, mg/l.	ASTM D2276	0,2	2,0	10 max
10	Ăn mòn mảnh đồng ở 50 °C, 3 giờ.	ASTM D 130	1A	1A	Loại 1
11	Khối lượng riêng ở 15 °C, kg/m ³	ASTM D 1298	0,8382	0,8409	0,82-0,86
12	Ngoại quan	ASTM D4176	Sạch trong	Sạch trong	Sạch trong
13	Nhiệt trị, kcal/kg	ASTM D240	10,830	10,483	-

KẾT LUẬN

Đã lựa chọn được đơn công nghệ điều chế phụ gia đa chức năng bao gồm axit oleic, monoetanolamin, 2-etylhexyl nitrat và tolyltriazol sử dụng để pha chế nhiên liệu diesohol. Phụ gia có lực nhũ hóa tốt, tạo vi nhũ tương bền trên 3 tháng, phù hợp với điều kiện sử dụng thực tế nóng ẩm tại Việt Nam.

Nhiên liệu pha chế từ phụ gia nói trên đã được kiểm tra các tính chất về ăn mòn, mài mòn, trương nở cao su và thử nghiệm động cơ. Kết quả cho thấy nhiên liệu hoàn toàn thỏa mãn với các yêu cầu về bảo vệ chống ăn mòn, chống mài mòn tương đương với nhiên liệu diesel thông thường. Động cơ vận hành bình thường, các chỉ số công tác đảm bảo tương đương với diesel, không có vấn đề về tạo nút hơi trong hệ thống nhiên liệu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. E-Diesel – Barriers and Benefits. STRIVE Report, EPA STRIVE Programme 2007–2013, 2007.
2. O2 diesel brochures: Today's clean Air solution tomorrow's brighter future, www.o2diesel.com
3. Setting national quality standard - Comments by apace reasearch limited issued raised discussion paper on diesohol, 2001.
4. Emulsions of Hydrated Ethanol in Hydrocarbon Fuels, by Apace Research Ltd, Energy Strategies Pty Ltd, 2005.
5. Robert Mc Cormick - Milestone report-Advanced petroleum based fuel program and renewable diesel program, National Renewable Energy Laboratory 2001.
6. S. Fernando – Development of a novel biofuel blend using ethanol-biodiesel-diesel microemulsions: EB-diesel; Energy & fuels ISSN 0887-0624 CODEN ENFUEM Source/Source **18** (6) (2004) 1695-1703.
7. Kraipat Cheenkachorn - Biodiesel as additive for diesohol. Asian Journal on Energy and Environment ISSN 1513-4121. 2006, 7(01), 267 – 276.
8. Mariussz Ziezewski, Kenton Kaufman- Diesel engine evaluation of a nonionic Sunflower oil - aqueous ethanol microemulsion, JAOcS **61** (10) (1984) 1620 – 1626.

ABSTRACT

RESEARCH ON PREPARING ADDITIVE PACKAGE FOR DIESEHOL FUEL

Do Huy Thanh, Nguyen Thanh Vinh^{1,*}

Le Quy Don Technical University, 236 Hoang Quoc Viet Street, Cau Giay District, Hanoi

*Email: *ngthvinhhvkt@gmail.com*

This paper presents the results on selection of emulsifiers and the influences of temperature, stirring speed, water content on the formation and stability of the micro-emulsion of ethanol in diesel (diesohol fuel). Additives are based on the combination of oleic acid, amino alcohols supplemented with 2-ethyl hexyl nitrate (as cetane index improvers) and tolyltriazol (as corrosion inhibitor). The additives exhibit good emulsification and anticorrosion. Diesohol fuel containing 5 – 7 % ethanol in diesel is suitable for unmodified diesel engine.

Keywords: diesel, ethanol, emulsifier, micro emulsion.