

BỘ CÔNG THƯƠNG
TỔNG CÔNG TY HOÁ CHẤT VIỆT NAM
VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM

BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI ĐỘC LẬP CẤP NHÀ NƯỚC

MÃ SỐ: ĐTĐL.2007G/19

**ĐÁNH GIÁ HIỆN TRẠNG CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT
VÀ THỬ NGHIỆM HIỆN TRƯỜNG NHIÊN LIỆU SINH HỌC
(BIODIESEL) TỪ MỠ CÁ NHẪM GÓP PHẦN XÂY DỰNG
TIÊU CHUẨN VIỆT NAM VỀ BIODIESEL Ở VIỆT NAM**

Chủ nhiệm đề tài:

TS. Vũ Thị Thu Hà

Đơn vị chủ trì:

Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam

Đơn vị phối hợp tham gia:

- 1. Công ty CP Phát triển phụ gia và sản phẩm dầu mỡ**
- 2. Viện Cơ khí động lực – Đại học Bách khoa Hà Nội**
- 3. Trung tâm Tiêu chuẩn Chất lượng Việt Nam**

7560
25/11/2009

HÀ NỘI 8/2009

BÀI TÓM TẮT

Mục tiêu của đề tài là đánh giá hiện trạng công nghệ sản xuất biodiesel ở Việt Nam, hoàn thiện công nghệ sản xuất biodiesel từ mỡ cá basa tại Viện Hóa học công nghiệp, thử nghiệm công nghệ sản xuất trên thiết bị qui mô 1 000 kg/mẻ, phân tích và đánh giá các đặc tính nhiên liệu của biodiesel B100 từ mỡ cá và hỗn hợp biodiesel/diesel B5, thử nghiệm trên băng thử và trên hiện trường mẫu B5 nhằm góp phần xây dựng tiêu chuẩn và qui chuẩn Việt Nam về biodiesel.

Để đạt được mục tiêu này, trước tiên, đề tài đã tiến hành tham quan, khảo sát và thu thập mẫu từ các cơ sở sản xuất biodiesel ở Việt Nam. Tất cả các cơ sở nói trên đều áp dụng công nghệ sản xuất biodiesel truyền thống là quá trình đồng thể, sử dụng xúc tác kiềm, hoạt động theo nguyên lý gián đoạn. Kết quả phân tích một số chỉ tiêu nhiên liệu chính cho thấy tất cả các mẫu đều không đạt tiêu chuẩn chất lượng. Điều đó chứng tỏ công nghệ của các cơ sở này chưa thực sự hoàn thiện để có thể sản xuất ra sản phẩm đạt tiêu chuẩn làm nhiên liệu cho động cơ giao thông đường bộ. Trên cơ sở một số kết quả ban đầu đã được nghiên cứu ở Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam, đề tài đã tiến hành nghiên cứu hoàn thiện công nghệ sản xuất biodiesel, một mặt để có thể tư vấn, trợ giúp về kỹ thuật để các cơ sở sản xuất biodiesel nói trên hoàn thiện công nghệ của mình, mặt khác, để có thể thử nghiệm sản xuất được lượng biodiesel đủ lớn và đạt chất lượng nhiên liệu để thử nghiệm trên xe ô tô.

Ngoài ra, qui trình pha chế hỗn hợp nhiên liệu 5% biodiesel/diesel (B5) cũng được nghiên cứu hoàn thiện. Đề tài đã tiến hành pha chế 17 330 lít nhiên liệu B5 đạt tiêu chuẩn chất lượng để phục vụ việc thử nghiệm trên xe ô tô.

Kết quả thử nghiệm trên băng thử cho thấy sau thời gian chạy bền 300h, động cơ dùng nhiên liệu B5 có tình trạng tương đồng với động cơ dùng nhiên liệu Diesel.

Tiếp đến, thử nghiệm nhiên liệu trên 3 xe ô tô thí nghiệm, chạy đường ngắn và đường dài, mỗi xe khoảng 10 000 km đã được tiến hành. Sau khi chạy 2 500 km đường ngắn, biến thiên các thông số thử nghiệm trên xe chạy bằng nhiên liệu B5 đều tốt hơn xe chạy bằng nhiên liệu diesel, tuy nhiên mức độ thay đổi ít do thời gian chạy ngắn. Sau khi chạy 5000 km đường dài, biến thiên các thông số thử nghiệm trên xe chạy bằng nhiên liệu B5 cũng khá hơn xe chạy bằng nhiên liệu diesel. Kết quả thử

nghiệm phát thải theo các chu trình châu Âu đều cho thấy sự ưu việt của việc sử dụng nhiên liệu B5 so với nhiên liệu diesel ở các chế độ thử đối chứng, ngoại trừ việc tăng NOx do quá trình cháy được cải thiện.

Cuối cùng, thử nghiệm đại trà được tiến hành trên 6 xe, mỗi xe chạy 30 000 km. Sau khi chạy 30 000 km đại trà, biến thiên các thông số thử nghiệm trên xe chạy bằng nhiên liệu B5 vẫn giữ được quy luật biến đổi như đối với thử nghiệm đường ngắn và đường dài. Không có gì bất thường xảy ra đối với động cơ dùng nhiên liệu B5

Ngoài ra, việc phân tích hạt mài mòn bằng phương pháp ferography cho thấy việc sử dụng nhiên liệu sinh học B5 thay cho nhiên liệu thường không gây ảnh hưởng xấu đến tình trạng bôi trơn của xe.

A. LỜI MỞ ĐẦU VÀ NỘI DUNG ĐỀ TÀI

Năng lượng nói chung và nhiên liệu dùng cho giao thông vận tải nói riêng đóng vai trò quan trọng trong sự tăng trưởng kinh tế và nâng cao chất lượng cuộc sống của con người. An ninh quốc gia, an ninh kinh tế luôn gắn với an ninh năng lượng. Vì thế, an ninh năng lượng luôn được đặt lên hàng đầu trong chiến lược phát triển bền vững của mỗi quốc gia. Hiện tại và đến 5, 6 thập kỷ tới, năng lượng hoá thạch, nhất là dầu mỏ vẫn là nguồn năng lượng chủ yếu chưa có dạng năng lượng nào thay thế được. Theo thông báo mới nhất của tập đoàn dầu mỏ BP, trữ lượng dầu mỏ đã thăm dò toàn cầu đến 2003 vào khoảng 150 tỷ tấn. Với mức sử dụng dầu mỏ như hiện nay, số lượng dầu mỏ này chỉ còn đủ dùng trong 40-50 năm nữa nếu không phát hiện thêm những nguồn dầu mỏ mới. Ngoài ra, toàn cầu còn đang phải đối mặt với một vấn đề nóng bỏng khác là môi trường tự nhiên đang ngày càng xấu đi do sử dụng quá nhiều năng lượng hoá thạch và tốc độ đô thị hoá tăng nhanh. Chính vì thế, để giảm thiểu ô nhiễm môi trường, đảm bảo an ninh năng lượng lâu dài và phát triển bền vững, nhiều quốc gia trong vòng vài thập kỷ qua đã tập trung nghiên cứu sử dụng nhiên liệu sinh học thay thế một phần dầu khoáng, tiến tới xây dựng ngành nhiên liệu sạch ở quốc gia mình.

Không nằm ngoài xu thế phát triển của thế giới, Việt Nam đã bắt đầu quan tâm đến vấn đề nhiên liệu sạch. Tuy nhiên, các nghiên cứu liên quan đến nhiên liệu sinh học, đặc biệt là biodiesel còn chưa có tính hệ thống, chưa triển khai sản xuất lớn và chưa được nghiên cứu đầy đủ để đưa vào sử dụng. Tóm lại, các nghiên cứu chưa tập trung được các luận cứ khoa học đầy đủ và hoàn thiện để Nhà nước có cơ sở đưa ra các chính sách quản lý hợp lý về nhiên liệu sinh học cũng như các chính sách hỗ trợ cho việc sử dụng nhiên liệu sinh học trong nền kinh tế quốc dân, quy hoạch cụ thể về vùng nguyên liệu để phát triển nhiên liệu sinh học. Lấy ví dụ, trong vài năm gần đây, ở miền Nam đã có một số cơ sở tư nhân và doanh nghiệp tiến hành sản xuất thử biodiesel từ dầu dừa hoặc mỡ cá basa trên cơ sở áp dụng công nghệ truyền thống, sử dụng xúc tác kiềm đồng thể. Tuy nhiên, chưa có nghiên cứu có hệ thống nào liên quan đến hiện trạng các công nghệ đang được sử dụng trong các cơ sở này. Thêm vào đó, đã có hiện tượng nhiên liệu sinh học biodiesel được sản xuất một cách tự phát từ mỡ cá và được sử dụng làm nhiên liệu cho một số máy nông nghiệp ngay cả khi chưa qua

bước kiểm tra chất lượng. Hơn nữa, người dân còn sử dụng hỗn hợp biodiesel/diesel với tỷ lệ của biodiesel vượt quá ngưỡng cho phép dẫn đến hiện tượng các chi tiết thiết bị bị hỏng hoặc chất lượng nhiên liệu không đạt yêu cầu.

Xuất phát từ những thực tế trên, chúng tôi nhận thấy Nhà nước cần sớm xây dựng hành lang pháp lý mà trước mắt là ban hành tiêu chuẩn Việt Nam và các qui định kỹ thuật của nhiên liệu sinh học biodiesel. Việc xây dựng tiêu chuẩn vừa giúp nhà quản lý, nhà sản xuất có cơ sở khoa học và pháp lý vừa bảo vệ quyền lợi người tiêu dùng.

Từ các phân tích trên đây, được sự hỗ trợ của Nhà nước, đề tài độc lập **“Đánh giá hiện trạng và thử nghiệm hiện trường nhiên liệu sinh học (biodiesel) từ mỡ cá nhằm góp phần xây dựng tiêu chuẩn Việt Nam về biodiesel ở Việt Nam ”** hướng tới các mục tiêu:

- Đánh giá hiện trạng công nghệ sản xuất biodiesel tại Việt Nam, đặc biệt là từ nguồn nguyên liệu mỡ cá
- Phân tích và đánh giá các đặc tính kỹ thuật nhiên liệu của biodiesel B100 và hỗn hợp biodiesel/diesel B5
- Nghiên cứu hoàn thiện qui trình công nghệ sản xuất biodiesel từ mỡ cá ở qui mô pilot công nghiệp tại Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam để từ đó tiến hành sản xuất khoảng 1 000 kg biodiesel đạt tiêu chuẩn chất lượng nhằm phục vụ việc pha chế hỗn hợp B5 sử dụng cho quá trình thử nghiệm.
- Tiến hành thử nghiệm một cách có hệ thống (trên băng thử và trên hiện trường) hỗn hợp nhiên liệu B5.
- Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu, tham gia xây dựng tiêu chuẩn Việt Nam và các qui định kỹ thuật của nhiên liệu sinh học biodiesel.

B. NỘI DUNG CHÍNH CỦA BÁO CÁO

PHẦN I : TỔNG QUAN TÀI LIỆU

I. TÌNH HÌNH SẢN XUẤT VÀ SỬ DỤNG BIODIESEL TRÊN THẾ GIỚI

Ở Châu Âu, biodiesel đã được sản xuất lần đầu tiên ở Áo và Đức. Người ta đặc biệt quan tâm đến biodiesel từ sau cuộc khủng hoảng dầu mỏ vào những năm 1980. Việc tổng hợp biodiesel trong phòng thí nghiệm bởi Mittelbach ở Đại học Graz diễn ra lần đầu tiên năm 1983. Cùng thời điểm đó, các nhà nghiên cứu ở Nam Phi, Đức và New Zealand bắt đầu nghiên cứu việc sản xuất biodiesel. Năm 1985, một nhà máy thử nghiệm nhỏ ở Silberberg (Áo) bắt đầu sản xuất metyl este dầu hạt cải dầu theo công nghệ áp suất thấp, nhiệt độ thấp đã được phát triển bởi Mittelbach và các cộng sự (1986). Nhà máy công nghiệp đầu tiên sản xuất metyl este dầu hạt cải dầu đã được xây dựng năm 1991 ở Áo và năm 1996 hai nhà máy qui mô lớn ở Rouen (Pháp) và Leer (Đức) đã chứng minh sự phát triển mạnh của ngành công nghiệp biodiesel non trẻ [1-8]. Kể từ đó, sản lượng biodiesel của Pháp và Đức liên tục tăng nhanh nhất ở châu Âu.

Vào cuối năm 2006, ở Đức có khoảng 50 nhà máy biodiesel qui mô từ 10 000 tấn/năm đến hơn 250 000 tấn/năm. Hầu hết các nhà máy này có thể vận hành với dầu thực vật tương đối sạch với chỉ số iot trong khoảng 90 và 120 (như dầu hạt cải dầu, dầu đậu nành và dầu hạt hướng dương). Hỗn hợp nguyên liệu rẻ tiền hơn như dầu rán, dầu cọ và mỡ động vật thường chỉ được sử dụng rất hạn chế để nhằm đảm bảo tính ổn định của quá trình và chất lượng của sản phẩm.

Ở Pháp, biodiesel được sản xuất và thương mại hóa bởi hai công ty Diester Industrie và Novaol. Sản lượng biodiesel của Pháp năm 2008 đạt khoảng 2,5 triệu tấn/năm (bảng 1).

Italia là nước có sản lượng biodiesel đứng thứ 3 châu Âu sau Đức và Pháp. Sản xuất biodiesel ở Italia được bắt đầu từ năm 1990. Đến năm 2004, 320 000 tấn biodiesel đã được sản xuất từ 8 nhà máy phân bố trên toàn bộ lãnh thổ Italia. Nguyên liệu chính để sản xuất biodiesel ở Italia là dầu hạt hướng dương trồng tại Italia hoặc dầu hạt cải dầu nhập khẩu từ Đức và Pháp. Thời kỳ đầu, hơn 80% lượng biodiesel sản xuất ở Italia được sử dụng để đốt lò sưởi cho các khu chung cư hoặc hộ gia đình. Ngày nay, biodiesel được sử dụng ngày càng nhiều làm nhiên liệu động cơ bằng cách trộn 5%

vào nhiên liệu diesel bán tại các cây xăng hoặc thậm chí trộn đến 30% để làm nhiên liệu chạy tàu thủy.

Ngoài ba nước kể trên, ở châu Âu, một số nước khác như Đan Mạch, Anh, Áo, Thụy Điển, Cộng hòa Séc cũng bắt đầu sản xuất biodiesel từ năm 2003. Ví dụ, sản lượng biodiesel của Đan Mạch năm 2003 là 41 000 tấn, tăng lên 70 000 tấn năm 2004. Ở Anh, lượng biodiesel sản xuất năm 2004 là 9 000 tấn, được sử dụng để trộn vào nhiên liệu diesel với tỷ lệ 5%. Áo cũng là nước sản xuất biodiesel, 9 nhà máy và 3 pilot thử nghiệm với tổng công suất 100 000 tấn/năm đã được xây dựng ở Áo. Năm 2004, gần 57 000 tấn biodiesel đã được sản xuất từ các nhà máy và xưởng thực nghiệm này, 90% lượng biodiesel này được xuất khẩu sang Italia và Đức. Cộng hòa Séc cũng bắt đầu sản xuất biodiesel từ năm 1990. Từ năm 1997, cùng với dầu diesel, hỗn hợp nhiên liệu gồm 31% biodiesel trộn với dầu diesel đã được bán ở đất nước này. Năm 2004, sản lượng biodiesel ở Cộng hòa Séc là 60 000 tấn. Cũng trong năm đó, một số nhà máy sản xuất biodiesel với tổng công suất 140 000 tấn/năm đã được lắp đặt tại Cộng hòa Séc.

Bảng 1: Tổng sản lượng biodiesel trên thế giới từ năm 2005 – 2008 [4]

Đơn vị : Nghìn tấn

Vùng địa lý	2005	2006	2007	2008
Châu Âu	3184	4890	4200	5500
Trong đó Đức	1669	2662	1500	1500
Pháp	492	743	1300	2450
Khu vực còn lại	500	1200	2150	3030
Trong đó Mỹ	400	1080	1500	1900
Brazin	-	20	30	100
Achentina	-	-	150	400
Đông Nam Á	70	70	400	300
Các nước khác	30	30	70	30
TOTAL	3684	6090	6350	8530

Ngoài các nước châu Âu, ngày nay, rất nhiều nước trên thế giới quan tâm đến việc phát triển nhiên liệu sinh học biodiesel (bảng 1).

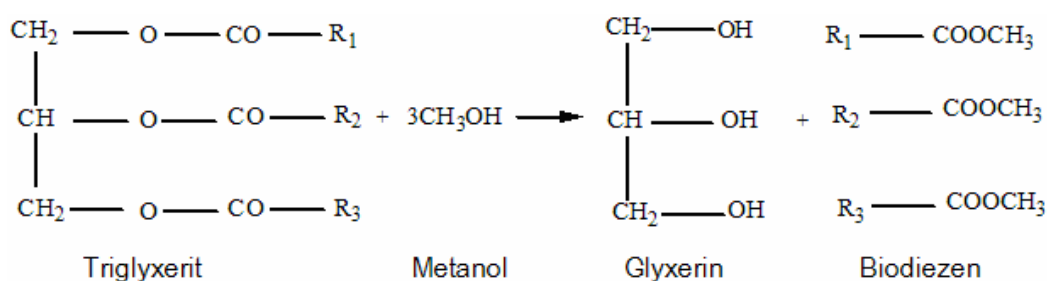
Có cùng xu hướng như các nước châu Âu, sản lượng biodiesel ở Mỹ cũng tăng mạnh trong những năm gần đây. Nguồn nguyên liệu để sản xuất biodiesel ở Mỹ là dầu đậu nành tinh khiết, dầu đậu nành đã qua sử dụng và mỡ động vật.

Tại Brazil, không giống như ngành sản xuất etanol, ngành sản xuất biodiesel ở đây còn rất non trẻ. Hiện tại, chỉ mới có một số dây chuyền sản xuất thử nghiệm công suất từ 40 – 130 m³/ngày được vận hành ở đất nước này. Nguồn nguyên liệu để sản xuất biodiesel ở Brazil là dầu đậu nành, dầu hướng dương, dầu thầu dầu và dầu thực vật đã qua sử dụng. Hiện tại Brazil đang nghiên cứu đưa vào sử dụng hỗn hợp 5% biodiesel/diesel B5.

Trong những năm gần đây, sản lượng biodiesel của các nước Đông Nam Á cũng tăng rất mạnh, đặc biệt là từ năm 2006 đến 2007, sản lượng biodiesel tăng gần 6 lần. Các nước sản xuất nhiều biodiesel ở Đông Nam Á là Malaysia, Indonexia và Thái Lan.

II. TỔNG QUAN VỀ CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT BIODIESEL

Biodiesel có thể được điều chế từ dầu thực vật tinh luyện hoặc phế thải (dầu dừa, dầu đậu nành, dầu hạt hướng dương, dầu lạc, dầu cọ, dầu hạt cây cải dầu.v.v.) hoặc mỡ động vật (mỡ lợn, mỡ bò) thông qua quá trình este hóa chéo (transesterification) [9, 10]. Thông thường, dầu thực vật chứa khoảng 90 đến 99% triglyxerit. Các hợp chất khác có mặt trong dầu thực vật là các axit béo tự do, mono và diglyxerit, các photpholipit, các tocopherol, các sterol, các chất màu tự nhiên cũng như các hợp chất mang mùi ít nhiều dễ bay hơi. Mỡ động vật hoặc dầu phế thải chứa nhiều axit béo tự do hơn. Triglyxerit (este của glyxerin và các axit béo khác nhau) trong dầu thực vật hoặc mỡ động vật được phản ứng hoá học với ancol (thường là metanol) để tạo thành các ankyl este của axit béo. Sơ đồ phản ứng được chỉ ra trong hình 1. Chất xúc tác thường được sử dụng để tăng tốc độ và hiệu suất của phản ứng. Do phản ứng là thuận nghịch nên lượng alcol thường được cho dư để dịch chuyển cân bằng về phía tạo sản phẩm. Sản phẩm phụ của quá trình là glyxerin được sử dụng trong ngành dược, mỹ phẩm và một số ngành khác.



Hình 1: Sơ đồ phản ứng este hoá chéo dầu thực vật với metanol

Để sản xuất biodiesel có thể sử dụng quá trình xúc tác đồng thể hoạt động theo nguyên lý gián đoạn hoặc liên tục hoặc quá trình xúc tác dị thể hoạt động theo nguyên lý liên tục [11 - 44]. Nói chung, đối với các quá trình xúc tác kiềm đồng thể, tiêu chuẩn nguyên liệu rất khắt khe vì chất lượng nguyên liệu có ảnh hưởng lớn đến hiệu suất của phản ứng. Cụ thể, các nguyên liệu phải đạt tiêu chuẩn sau đây :

Metanol :

- Hàm lượng metanol : $\geq 99,85$ % khối lượng
- Hàm lượng nước : $\leq 0,1$ % khối lượng

Dầu mỡ động thực vật :

- Chỉ số axit : < 1 mg KOH/g
- Hàm lượng photpho : ≤ 10 ppm
- Hàm lượng nước : $\leq 0,1$ % khối lượng

Quá trình xúc tác dị thể đòi hỏi tiêu chuẩn nguyên liệu ít khắt khe hơn. Cụ thể :

Metanol :

- Hàm lượng metanol : $\geq 99,85$ % khối lượng
- Hàm lượng nước : $\leq 0,1$ % khối lượng

Dầu mỡ động thực vật :

- Chỉ số axit : < 10 mg KOH/g
- Hàm lượng photpho : ≤ 10 ppm
- Hàm lượng nước : $\leq 0,1$ % khối lượng

Trong thời kỳ đầu, do thị trường nhiên liệu biodiesel còn hạn chế nên hầu hết các xí nghiệp của Mỹ sử dụng công nghệ gián đoạn. Công nghệ liên tục được sử dụng ở châu Âu và một số nhà máy mới xây dựng ở Mỹ. Mục tiêu của tất cả các công nghệ này là sản xuất ra sản phẩm đạt tiêu chuẩn nhiên liệu sinh học mà các tính chất của nó phải thoả mãn các tiêu chuẩn đã được qui định (tiêu chuẩn ASTM của Mỹ chẳng hạn). Vấn đề kiểm tra chất lượng liên quan đến việc loại hoàn toàn (hoặc gần như hoàn toàn) ancol, xúc tác, nước, xà phòng, glycerin, triglycerit chưa phản ứng hoặc phản ứng một

phần và các axit béo. Còn lẫn một trong những tạp chất này sẽ tạo ra sản phẩm không thoả mãn một hoặc một số tiêu chuẩn nhiên liệu.

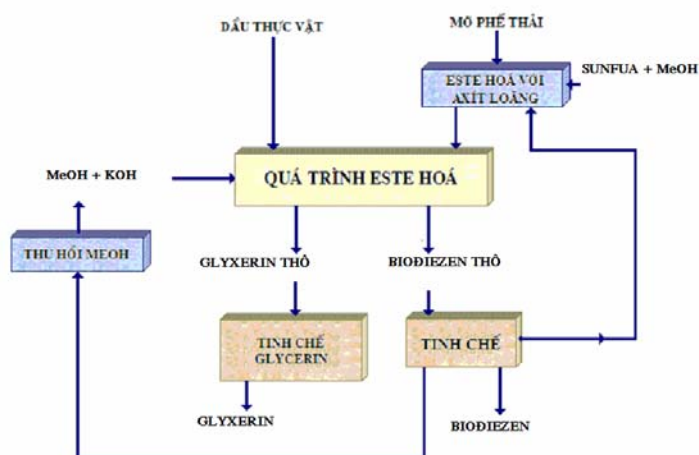
Tùy theo nguồn nguyên liệu ban đầu, quá trình transester hóa thường được tổ hợp với quá trình xử lý nguyên liệu nhằm thu được nguyên liệu có các chỉ tiêu chất lượng đã nêu trên. Với các quá trình như thế, nguyên liệu dầu thực vật hoặc mỡ động vật được phân loại dựa trên hàm lượng axit béo tự do (FFA) có trong đó [9]:

- Dầu tinh luyện (FFA < 1,5%).
- Dầu phế thải và mỡ động vật có hàm lượng axit béo tự do thấp (FFA < 4%).
- Dầu và mỡ động vật có hàm lượng axit béo tự do cao (FFA ≥ 20%).

Công nghệ sản xuất biodiesel thay đổi tùy thuộc vào thành phần của nguyên liệu.

Đối với các loại nguyên liệu không phải dầu tinh luyện, có hàm lượng axit béo tự do thấp (< 4%) có thể xử lý sơ bộ bằng cách cho một lượng nhỏ bazơ vào nguyên liệu để phản ứng với axit béo tự do tạo thành xà phòng. Xà phòng được loại bỏ và tiếp theo, tiến hành quá trình este hoá chéo trên nguyên liệu vừa được xử lý. Xà phòng có thể được thu hồi như một sản phẩm phụ của quá trình. Trong khi xử lý sơ bộ, một lượng nhỏ dầu có thể bị lẫn vào xà phòng và vì vậy, nguyên liệu bị tổn hao. Hiệu suất của quá trình xử lý sơ bộ phụ thuộc vào hàm lượng axit béo tự do có trong nguyên liệu.

Đối với các nguyên liệu có hàm lượng axit béo tự do cao (> 4 %), công nghệ hiệu quả nhất hiện nay là tiến hành quá trình este hoá với xúc tác axit trước khi tiến hành quá trình este hoá chéo với xúc tác bazơ. Các axit béo được phản ứng với metanol (tỷ lệ mol 1:1) trong sự có mặt của xúc tác axit, chẳng hạn H_2SO_4 , để tạo thành metyl este. Hiệu suất của phản ứng này thường thấp hơn 96% cho nên sẽ còn khoảng 4% axit béo tự do lẫn trong nguyên liệu. Axit béo tự do này sẽ phản ứng với bazơ để tạo thành xà phòng trong bước tiếp theo, giống như đã mô tả ở phần trên. Hình 2 mô tả quá trình công nghệ cơ bản để sản xuất biodiesel từ các nguồn nguyên liệu khác nhau.



Hình 2: Sơ đồ công nghệ sản xuất biodiesel từ các nguồn nguyên liệu khác nhau

III. CÁC TIÊU CHUẨN VỀ ĐẶC TÍNH CỦA BIODIESEL

III.1 Tiêu chuẩn về đặc tính của biodiesel

Có rất nhiều công trình nghiên cứu trên thế giới về các đặc tính của nhiên liệu sinh học biodiesel [45 - 64]. Các công trình nghiên cứu này đều nhằm mục đích góp phần xây dựng các tiêu chuẩn về đặc tính nhiên liệu của loại nhiên liệu mới này. Nói chung, mỗi quốc gia có những bộ tiêu chuẩn riêng của mình. Ví dụ, Úc có bộ tiêu chuẩn ONORM 1190, Đức có bộ tiêu chuẩn DIN V 51606, Mỹ có bộ tiêu chuẩn ASTM 6751.v.v. Tại thời điểm đề tài này được phê duyệt, Việt Nam đang chuẩn bị xây dựng Dự thảo tiêu chuẩn nhiên liệu diesel sinh học gốc B100. Việc thực hiện đề tài này chính là nhằm góp phần cho việc xây dựng Tiêu chuẩn Việt Nam về loại nhiên liệu này. Hiện tại, Việt Nam đã ban hành Tiêu chuẩn Việt Nam về nhiên liệu diesel sinh học gốc B100 TCVN 7717-07 [49], (bảng 2). Các đặc tính của biodiesel cũng như các phương pháp thử được trình bày một cách chi tiết trong báo cáo toàn văn tổng kết kết quả của đề tài.

III.2 Tính bền khi bảo quản

Trong quá trình bảo quản, nhiên liệu có thể bị phân huỷ. Quá trình phân huỷ có thể xảy ra do tác động của vi khuẩn, sự xâm nhập của nước, sự oxy hoá của không khí.v.v. Tiêu chuẩn và phương pháp thử nghiệm để xác định tính bền khi bảo quản đối với mẫu B100 hiện còn đang được nghiên cứu. Nhìn chung, các thông số sau đây sẽ thay đổi và có thể được sử dụng để xác định xem có nên sử dụng nhiên liệu hay

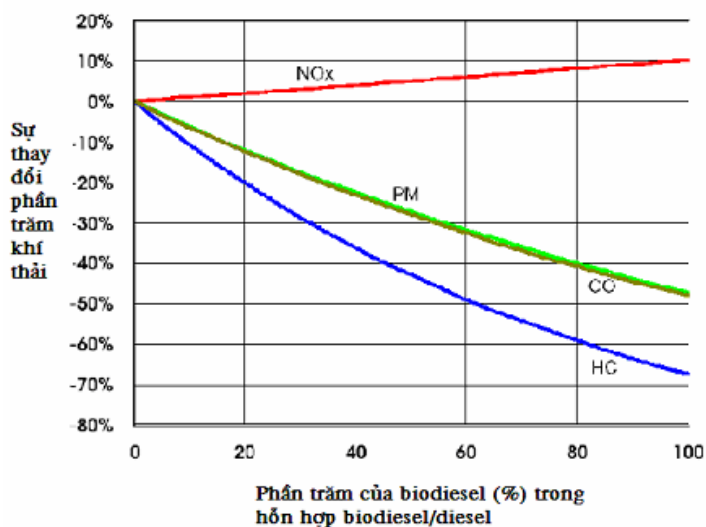
không: trị số axit, nước và cặn, độ nhớt. Nhiên liệu sẽ không được sử dụng nếu một trong 3 chỉ tiêu này không đạt.

Bảng 2: Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 7717-07 cho diesel sinh học gốc (B100) [49]

Tên chỉ tiêu		Mức	Phương pháp thử
Hàm lượng este, % khối lượng	min	96,5	EN 14103
Khối lượng riêng ở 15°C, kg/m ³		860 - 900	TCVN 6594 (ASTM D 1298)
Điểm chớp cháy, °C	min	130,0	TCVN 2693 (ASTM D 93)
Nước và cặn, % thể tích	max	0,050	ASTM D 2709
Độ nhớt động học tại 40°C, mm ² /s		1,9– 6,0	TCVN 3171 (ASTM D 445)
Tro sulphat, % khối lượng	max	0,020	TCVN 2689 (ASTM D 874)
Lưu huỳnh, % khối lượng (ppm)	max	500	ASTM D 5453 / TCVN 6701
Ăn mòn đồng		N ^o 1	TCVN 2694 (ASTM D 130)
Trị số xetan	min	47	TCVN 7630 (ASTM D 613)
Điểm vẫn đục, °C		Báo cáo ^D	ASTM D 2500
Cặn cacbon, % khối lượng	max	0,050	ASTM D 4530
Trị số axit, mg KOH/g	max	0,50	TCVN 6325 (ASTM D 664)
Chỉ số iot, g iot/100g	max	120	EN 14111/ TCVN 6122
Độ ổn định oxy hoá ở 110°C, h	min	6	ASTM D 2274 / EN 14112
Glyxerin tự do, % khối lượng	max	0,020	ASTM D 6584
Glyxerin tổng, % khối lượng	max	0,240	ASTM D 6584
Photpho, % khối lượng	max	0,001	ASTM D 4951
Nhiệt độ cất, 90% thu hồi, °C	max	360	ASTM D 1160
Na và K, mg/kg	max	5,0	EN 14108, EN 14109
Ngoại quan		không có nước tự do, cặn và tạp chất lơ lửng	Quan sát bằng mắt thường

III.3 Tính chất phát khí thải khi cháy

Biodiesel có tính chất vật lý rất giống với dầu diesel. Tuy nhiên, tính chất phát khí thải thì biodiesel tốt hơn dầu diesel.



Hình 3: Sự thay đổi khả năng phát khí thải khi sử dụng nhiên liệu biodiesel [47]
(PM là muội than, HC là các hydrocacbon)

Việc sử dụng biodiesel trong động cơ diesel cổ truyền làm giảm một cách cơ bản các hydrocacbon chưa cháy hết, khí CO, sulphat, các hydrocacbon thơm đa vòng, các hydrocacbon thơm đa vòng chứa Nitơ và muội than trong khí thải [65-69]. Lượng khí CO trong khí thải giảm xuống 10% khi sử dụng hỗn hợp B20, và 50% khi sử dụng hỗn hợp B100. Lượng muội than giảm 15% (B20), và 70% (B100) - hình 3. Tổng lượng hydrocacbon trong khí thải giảm xuống 10% (B20) và 40% (B100). Lượng sulphat giảm 20% (B20) và 100% (B100 - vì biodiesel chứa thấp hơn 24 ppm lưu huỳnh).

Nồng độ khí NOx trong khí thải tăng theo nồng độ của biodiesel trong nhiên liệu: 2% (B20) và 9% (B100). Một số biodiesel tạo ra nhiều NOx hơn những loại khác, một vài chất phụ gia đã được chỉ ra là có khả năng làm thay đổi việc xả ra khí NOx. Tuy nhiên, vẫn còn cần có nhiều nghiên cứu R&D hơn nữa để giải quyết vấn đề này.

IV. HỖN HỢP BIODIESEL/DIESEL VÀ CÁC ĐẶC TÍNH NHIÊN LIỆU

Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 5689-2002/ASTM D 975 [70] đưa ra các chỉ tiêu của nhiên liệu diesel của Việt Nam. Hỗn hợp biodiesel/diesel muốn sử dụng làm nhiên

liệu được phải thoả mãn hầu hết các tính chất của diesel tức là đáp ứng được các chỉ tiêu của diesel.

Bảng 3: So sánh chỉ tiêu của B100 (TCVN 7717-07) và chỉ tiêu của diesel (TCVN 5689-2002/ASTM D 975)

Tính chất	Giới hạn cho Biodiesel	Giới hạn cho Diesel	Đơn vị đo
Nhiệt độ chớp cháy	Max = 130	Min = 50	$^{\circ}\text{C}$
Nước và cặn cơ học	Max = 0,05	Max = 0,05	% thể tích
Cặn cacbon, mẫu 100%	Max = 0,05	Max = 0,3	% khối lượng
Tro sulphat	Max = 0,02	Max = 0,01	% khối lượng
Độ nhớt động học tại 40 $^{\circ}\text{C}$	1,9 - 6,0	1,6 ÷ 5,5	mm^2/s (cSt)
Lưu huỳnh	Max = 0,05	Max = 0,5	% khối lượng
Xetan	Min = 47	Min = 45	
Điểm vẫn đục	Tuỳ khách hàng	Tuỳ khách hàng	$^{\circ}\text{C}$
Nhiệt độ phân đoạn 90%			$^{\circ}\text{C}$
Độ ăn mòn tấm đồng	Max = No 1	-	
Trị số axit	Max = 0,5	-	mg KOH/g
Glyxerin tự do	Max = 0,02	-	% khối lượng
Glyxerin tổng	Max = 0,24	Min = 50	% khối lượng

So sánh đặc tính của biodiesel tinh khiết với diesel tinh khiết (bảng 3) người ta nhận thấy một số điểm sau [71]:

- Nhiệt độ chớp cháy thấp nhất là trên 76°C .
- Hàm lượng tro tổng lớn nhất của mẫu không được vượt quá một nửa giá trị cho phép, trừ trường hợp biodiesel sản xuất từ mỡ thải.
- Cặn cacbon Ramsbottom cực đại yêu cầu đối với biodiesel và diesel là 0,35%, nhưng thực tế biodiesel thường chỉ có 0,05% cặn.
- Tất cả các biodiesel sử dụng được cần có trị số xetan là 40 ± 7 .
- Hàm lượng sulfua trong biodiesel thấp hơn giới hạn có thể phát hiện được theo phương pháp thử D 975.

Tuy nhiên, biodiesel vẫn chưa thoả mãn một vài tiêu chuẩn D 975. Đối với biodiesel, phân đoạn chưng cất ở 90% đã bằng hoặc trên nhiệt độ tối đa qui định bởi

phương pháp D 975. Tất cả các biodiesel đều có độ nhớt trên giá trị lớn nhất là 4,1 cSt. Điểm vẫn đục là một vấn đề đối với tất cả các biodiesel bởi vì nhiệt độ vẫn đục của biodiesel cao hơn hẳn nhiệt độ qui định bởi tiêu chuẩn D 975. Do mỗi tiêu chuẩn đều liên quan đến thành phần của các biodiesel nên có thể phải thay đổi D 975 để phù hợp với biodiesel.

V. THỬ NGHIỆM NHIÊN LIỆU SINH HỌC

V.1 Thử chu trình

Với mức độ phát triển ngày càng nhanh của các phương tiện giao thông ở hầu hết các quốc gia trên thế giới, vấn đề ô nhiễm môi trường do khí thải động cơ trực tiếp gây ra ngày càng trở nên trầm trọng. Tuy vậy, không phải nước nào trên thế giới cũng có đủ điều kiện và khả năng đưa ra các tiêu chuẩn khí thải riêng của nước đó, mà trên thế giới mới chỉ có 3 khu vực có bộ tiêu chuẩn hoàn chỉnh đó là Mỹ, Châu Âu và Nhật Bản. Trước vấn đề môi trường, Việt Nam cũng đang tiến hành nghiên cứu và triển khai các điều luật, các tiêu chuẩn về khí thải cho động cơ [72].

Các tiêu chuẩn thử là quy phạm với mỗi quốc gia, có liên quan trực tiếp tới điều kiện giao thông như chất lượng, số lượng và tiêu chuẩn đường xá, số lượng các loại phương tiện và chủng loại phương tiện giao thông đang lưu hành, mức độ phát triển của các phương tiện và mức thu nhập của người dân (điều kiện kinh tế của mỗi nước). Dựa trên cơ sở đó mà các nhà làm luật đưa ra các tiêu chuẩn cho phù hợp và các tiêu chuẩn này phải được nâng cấp, cập nhật và phát triển theo thời gian để hướng tới mục tiêu môi trường tốt hơn. Khi ban hành các tiêu chuẩn thì các qui trình thử tương ứng cũng phải được đưa ra. Các qui trình thử chính là thói quen đi lại của người dân khi sử dụng phương tiện giao thông, liên quan tới việc tổ chức giao thông và cơ sở hạ tầng giao thông.

Hệ thống tiêu chuẩn phát thải phải được xây dựng cho các loại động cơ khác nhau như động cơ diesel, động cơ xăng, động cơ chạy nhiên liệu khí hoá lỏng; trên các loại phương tiện khác nhau như xe con, xe tải, xe máy trong các điều kiện vận hành khác nhau như trên xa lộ hoặc trong thành phố.

Chu trình thử châu Âu hiện đang được áp dụng tại Việt Nam, vì vậy, trong phần tổng quan này, chúng tôi sẽ tập trung trình bày về chu trình thử này. Cụ thể hơn, chúng

tôi chỉ tiến hành thử chu trình đối với xe con nên chúng tôi chỉ trình bày chu trình thử áp dụng cho xe con, đó là chu trình thử ECE – EUDC.

V.2 Các tiêu chuẩn khí thải

Năm thành phần độc hại chính có trong khí thải của động cơ chạy nhiên liệu diesel là Monoxit cacbon (CO), Hydrocacbon (HC), Oxit nito (NO_x), Chất thải dạng hạt (PM) và Dioxit cacbon (CO_2).

V.2.1 Tiêu chuẩn khí thải ở Châu Âu

Do áp dụng chu trình thử của châu Âu nên trong phần này, chúng tôi cũng chỉ trình bày tiêu chuẩn phát khí thải của châu Âu (bảng 4, 5, 6).

Bảng 4 : Giới hạn tiêu chuẩn dùng cho xe con chạy diesel Đơn vị: g/km

Tiêu chuẩn	Năm	CO	HC	HC+NO _x	NO _x	PM
EuroI	1992,07	2,72 (3,16)	-	0,97 (1,13)	-	0,14 (0,18)
EuroII, IDI	1996,01	1,0	-	0,7	-	0,08
EuroII, DI	1996,01 ^a	1,0	-	0,9	-	0,10
EuroIII	2000,01	0,64	-	0,56	0,50	0,05
EuroIV	2005,01	0,50	-	0,30	0,25	0,025
IDI - Indirect Injection (Động cơ diesel phun nhiên liệu gián tiếp)						
DI - Direct Injection (Động cơ diesel phun nhiên liệu trực tiếp)						

Bảng 5: Giới hạn tiêu chuẩn dùng cho xe tải nhẹ chạy diesel Đơn vị: g/km

Loại xe, Mức*	Tiêu chuẩn	Năm	CO	HC	HC+NO _x	NO _x	PM
N1, Mức I <1305 kg	Euro I	1994,10	2,72	-	0,97	-	0,14
	Euro II, IDI	1998,01	1,0	-	0,70	-	0,08
	Euro II, DI	1998,01 ^a	1,0	-	0,90	-	0,10
	Euro III	2000,01	0,64	-	0,56	0,50	0,05
	Euro IV	2005,01	0,50	-	0,30	0,25	0,025
N1, Mức II 1305-1760 kg	Euro I	1994,10	5,17	-	1,40	-	0,19
	Euro II, IDI	1998,01	1,25	-	1,0	-	0,12
	Euro II, DI	1998,01 ^a	1,25	-	1,30	-	0,14
	Euro III	2002,01	0,80	-	0,72	0,65	0,07
	Euro IV	2006,01	0,63	-	0,39	0,33	0,04
N1, Mức III >1760 kg	Euro I	1994,10	6,90	-	1,70	-	0,25
	Euro II, IDI	1998,01	1,5	-	1,20	-	0,17
	Euro II, DI	1998,01 ^a	1,5	-	1,60	-	0,20

Loại xe, Mức*	Tiêu chuẩn	Năm	CO	HC	HC+NO _x	NO _x	PM
	Euro III	2002,01	0,95	-	0,86	0,78	0,10
	Euro IV	2006,01	0,74	-	0,46	0,39	0,06

Bảng 6: Giới hạn tiêu chuẩn dùng cho xe tải hạng nặng (HDV), g/kW.h

Loại	Năm	Chu trình thử	CO	HC	NOx	PM	Độ khối
Euro I	1992, <85 Kw	ECE-R49	4,5	1,1	8,0	0,612	
	1992, >85 Kw		4,5	1,1	8,0	0,36	
Euro II	10.1996		4,0	1,1	7,0	0,25	
	10.1998		4,0	1,1	7,0	0,15	
Euro III	10.1999, EEVs only	ESC và ELR	1,5	0,25	2,0	0,02	0,15
	10.2000	ESC và ELR	2,1	0,66	5,0	0,10 0,13*	0,8
Euro IV	10.2005		1,5	0,46	3,5	0,02	0,5
Euro V	10.2008		1,5	0,46	2,0	0,02	0,5
* Với động cơ có dung tích xylanh < 0,75 m ³ và có tốc độ lớn hơn 3000 v/phút.							

V.2.2 Tiêu chuẩn phát thải ở Việt Nam

Ở Việt Nam hiện nay hệ thống tiêu chuẩn Châu Âu đang được áp dụng để đánh giá phát thải của động cơ và phương tiện. Từ 01/07/2007, tiêu chuẩn phát thải Euro2 được áp dụng rộng rãi ở Việt Nam. Theo đó, các phương tiện sản xuất, lắp ráp và nhập khẩu mới trên thị trường

V.3 Thử nghiệm trường trên xe ô tô thí nghiệm

Trên thế giới cũng như tại Việt Nam, để có thể đánh giá khả năng ứng dụng của nhiên liệu có nguồn gốc sinh học một cách chính xác và thiết thực nhất thì song song với việc thử nghiệm trong những phòng thử thì việc thử nghiệm nhiên liệu sinh học trên những xe thí nghiệm tại hiện trường cũng hết sức quan trọng.

Ở Mỹ đã có rất nhiều chương trình thử nghiệm hiện trường trên các xe thí nghiệm như xe tải (đi đường trường), xe buýt (đi trong thành phố) về các loại nhiên liệu sinh học như B10, B20, v.v. và đã thu được nhiều kết quả có ích phục vụ cho việc tiến tới thay dần nhiên liệu diesel truyền thống bằng nhiên liệu diesel có nguồn gốc sinh học.

V.4 Thử nghiệm đại trà

Trên thế giới, việc thử nghiệm đại trà biodiesel đã diễn ra trên nhiều phương tiện giao thông vận tải khác nhau như: xe bus, xe tải, xe tải hạng nặng... trong nhiều năm.

Ví dụ, từ tháng 3/2002 đến 3/2003 tại Montréal (Canada) [73] hơn 150 xe Bus đã thử nghiệm với B5 và B20 trên động cơ 2 thì và 4 thì trong dự án xe bus chạy biodiesel. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng không có sự khác biệt đáng kể giữa 2 nhóm nhiên liệu nghiên cứu về những chỉ tiêu: tiêu hao nhiên liệu, bảo dưỡng bơm hay kim phun nhiên liệu. Việc phát thải chất ô nhiễm đo được cho thấy sự giảm ở các chỉ tiêu HC, CO và PM, không có ảnh hưởng hoặc tăng rất ít đối với NOx. Không thấy sự khác biệt đáng chú ý trong ăn mòn động cơ so với khi sử dụng nhiên liệu diesel.

Chase và các cộng sự [74] đã cho biết việc thử nghiệm trên các xe tải hạng nặng đường dài sử dụng nhiên liệu biodiesel B50 cho quãng đường hơn 200 000 dặm đã được báo cáo là không có vấn đề gì nguy hại đến động cơ, không có sự ăn mòn đáng kể nào. Ngoài ra, việc nghiên cứu cũng chỉ ra là không có bất cứ sự tác động xấu đến vòi phun do nhiên liệu.

Fraer và các cộng sự [75] so sánh quá trình hoạt động của các xe toa hàng và các xe tải sử dụng B20 và diesel sau 4 năm hoạt động với tổng quãng đường 600 000 dặm cũng thấy không có sự ăn mòn động cơ bất thường nào đáng chú ý.

Kenneth Proc và các cộng sự [76], trong một dự án nghiên cứu đã sử dụng 9 xe bus Transit V Orion 40-ft hoạt động ở Boulder, Colorado (Mỹ) chạy theo tuyến có chiều dài 16,1 dặm. Trong 9 xe có 5 xe chạy nhiên liệu B20, 4 xe còn lại chạy nhiên liệu diesel khoáng. B20 bắt đầu được cấp cho 5 xe bus từ tháng 7/2004, dữ liệu thu thập bắt đầu từ 1/8/2004 đến 31/7/2006. Việc phân tích dữ liệu được thực hiện tại Phòng thí nghiệm (National Renewable Energy Laboratory - U.S. Department of Energy). Với tổng quãng đường 100 000 dặm hoạt động trong khoảng 24 tháng, trung bình mỗi xe 4 000 dặm/tháng thu được kết quả: cả 2 nhóm nhiên liệu có kết quả tiêu hao nhiên liệu tương tự nhau, khoảng 4,41 dặm/gallon. Việc sử dụng B20 làm giảm các chỉ tiêu khí thải HC, CO và PM. Khí thải NOx thì cao hơn một chút so với trường hợp sử dụng diesel. Kết quả phân tích dầu nhờn chỉ ra không có sự ăn mòn kim loại khi sử dụng B20.

VI. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU NHIÊN LIỆU BIODIESEL TẠI VIỆT NAM

Nghiên cứu sản xuất nhiên liệu sinh học nói chung và biodiesel nói riêng là lĩnh vực còn khá mới mẻ ở Việt Nam và chưa được đầu tư một cách qui mô nên chưa có nhiều công trình nghiên cứu một cách bài bản, hệ thống và có qui mô lớn [71, 77-87]. Thực tế, nhiều trường Đại học, Viện Nghiên cứu, công ty (ĐHBK Hà Nội, ĐH Đà Nẵng, ĐHBK Thành phố Hồ Chí Minh, ĐHKHTN – ĐH Quốc gia HN, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam, Tổng công ty Dầu khí Việt Nam, Công ty Phát triển Phụ gia và Sản phẩm Dầu mỏ (APP),...) đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp biodiesel từ các nguồn nguyên liệu khác nhau như: dầu bông, dầu cọ, dầu dừa, dầu hạt jatropha, dầu thải, mỡ động vật.... nhưng chỉ mới ở quy mô phòng thí nghiệm hoặc quy mô sản xuất nhỏ chưa có những thử nghiệm bài bản trên động cơ và hiện trường. Sau đây là các ví dụ về một số công trình nghiên cứu ứng dụng và triển khai điển hình ở Việt Nam.

Năm 2005, Viện Hoá học công nghiệp Việt Nam đã được Tổng công ty Hoá chất giao thực hiện đề tài KH&CN "**Nghiên cứu hoàn thiện công nghệ sản xuất biodiesel từ các nguồn nguyên liệu khác nhau và đánh giá tính chất của hỗn hợp nhiên liệu biodiesel/diesel**" [83]. Nội dung đề tài tập trung chủ yếu vào vấn đề hoàn thiện công nghệ điều chế biodiesel từ các nguồn nguyên liệu khác nhau, đặc biệt là từ dầu dừa, ở qui mô phòng thí nghiệm và đánh giá các chỉ tiêu chất lượng của biodiesel.

Cùng thời gian đó, một đề tài Độc lập cấp Nhà nước [71] do Công ty cổ phần phụ gia và sản phẩm dầu mỏ chủ trì cũng được triển khai nghiên cứu nhưng nội dung chính là nghiên cứu công nghệ sản xuất xăng và dầu diesel pha còn tuyệt đối còn nội dung nghiên cứu công nghệ sản xuất biodiesel từ dầu thực vật chỉ chiếm tỷ trọng nhỏ. Vì vậy, đề tài chỉ mới nghiên cứu xây dựng tiêu chuẩn cơ sở TC 111 : 2006/APP cho nhiên liệu biodiesel B100 trên cơ sở nguồn nguyên liệu là dầu dừa. Thực tế, đề tài chưa nghiên cứu công nghệ hoàn thiện để triển khai sản xuất ở qui mô pilot công nghiệp, chưa nghiên cứu một cách hệ thống các vấn đề pha trộn, phân tích, thử nghiệm và đánh giá đặc tính nhiên liệu của biodiesel đối với các loại nguyên liệu khác, đặc biệt là mỡ cá. Đề tài cũng đã tiến hành một số thử nghiệm hiện trường về nhiên liệu biodiesel. Tuy nhiên, những thử nghiệm này mới mang tính chất thăm dò, chưa được tiến hành một cách có hệ thống, với qui mô lớn.

Ngoài ra, một số doanh nghiệp, đặc biệt là ở Đồng bằng sông Cửu Long đã tiến hành nghiên cứu và triển khai sản xuất biodiesel từ dầu dừa và mỡ cá. Công ty Agifish An Giang, năm 2006, đã thực hiện đề tài của Sở Khoa Công nghệ An Giang [86]. Công ty đã nghiên cứu công nghệ chuyển hóa mỡ cá thành biodiesel trên cơ sở qui trình công nghệ sử dụng xúc tác kiềm đồng thể và đã xây dựng dây chuyền pilot công suất 1 000 lít/mẻ. Kết quả phân tích một vài chỉ tiêu nhiên liệu của sản phẩm biodiesel B100 (9 chỉ tiêu) cho thấy sản phẩm đạt tiêu chuẩn nhiên liệu.

Ngoài ra, còn có Công ty Minh Tú, cơ sở Hiệp Thành, Công ty Hóa dầu Mekong cũng nghiên cứu công nghệ sản xuất biodiesel từ nguồn nguyên liệu mỡ cá hoặc dầu dừa. Đã được báo cáo rằng kết quả phân tích một số chỉ tiêu sản phẩm cho thấy sản phẩm đạt tiêu chuẩn nhiên liệu.

Tuy nhiên, chưa có nghiên cứu có hệ thống nào liên quan đến hiện trạng các công nghệ đang được sử dụng trong các cơ sở này và tại thời điểm đề tài này được phê duyệt, chưa có tiêu chuẩn Việt Nam để đánh giá chất lượng nhiên liệu biodiesel được sản xuất tại Việt Nam. Thêm vào đó, đã có hiện tượng nhiên liệu sinh học biodiesel được sản xuất một cách tự phát từ mỡ cá và được sử dụng làm nhiên liệu cho một số máy nông nghiệp ngay cả khi chưa qua bước kiểm tra chất lượng. Hơn nữa, người dân còn sử dụng hỗn hợp biodiesel/diesel với tỷ lệ của biodiesel vượt quá ngưỡng cho phép dẫn đến hiện tượng các chi tiết thiết bị bị hỏng hoặc chất lượng nhiên liệu không đạt yêu cầu.

VII. KẾT LUẬN TRÊN CƠ SỞ PHÂN TÍCH LÝ THUYẾT

Trên cơ sở phân tích tổng quan tài liệu có thể rút ra kết luận như sau:

- Nghiên cứu sản xuất nhiên liệu sinh học để đáp ứng nhu cầu an ninh năng lượng và các yêu cầu về an toàn môi trường là xu hướng chung của thế giới và là vấn đề cấp thiết hiện nay tại Việt Nam.
- Trên thế giới, một số nước đã đưa vào sử dụng nhiên liệu sinh học. Một số nước khác có chiến lược nghiên cứu để sản xuất và đưa vào sử dụng nhiên liệu sinh học trên các nguồn nguyên liệu tiềm năng. Tất cả là để đáp ứng nhu cầu về nhiên liệu an toàn môi trường và để phát triển nông nghiệp, mở rộng phạm vi sử dụng của nông sản.

- Công nghệ sản xuất biodiesel đã được triển khai ở nhiều nước trên thế giới, chủ yếu áp dụng cho một số dầu thực vật như dầu hạt cải, dầu đậu tương, dầu hạt hướng dương,... và chủ yếu dựa trên công nghệ trao đổi este theo nguyên lý gián đoạn, trong môi trường đồng thể, sử dụng xúc tác kiềm. Một số nước đưa ra công nghệ tổng thể hơn để có thể áp dụng cho cả các sản phẩm chất béo thu hồi với hàm lượng axit béo tự do cao dựa trên việc tạo metyl este qua hai giai đoạn: giai đoạn este hóa axit béo tự do với xúc tác axit và sau đó trao đổi este với xúc tác kiềm. Ở Việt Nam, trong vài năm gần đây, đã có một số cơ sở tư nhân và doanh nghiệp ở Miền Nam tiến hành sản xuất thử biodiesel từ dầu dừa hoặc mỡ cá basa trên cơ sở áp dụng công nghệ truyền thống, sử dụng xúc tác kiềm đồng thể. Tuy nhiên, chưa có nghiên cứu có hệ thống nào liên quan đến hiện trạng các công nghệ đang được sử dụng trong các cơ sở này và tại thời điểm đề tài này được phê duyệt, chưa có tiêu chuẩn Việt Nam để đánh giá chất lượng nhiên liệu biodiesel được sản xuất tại Việt Nam. Thêm vào đó, đã có hiện tượng nhiên liệu sinh học biodiesel được sản xuất một cách tự phát từ mỡ cá và được sử dụng làm nhiên liệu cho một số máy nông nghiệp ngay cả khi chưa qua bước kiểm tra chất lượng. Hơn nữa, người dân còn sử dụng hỗn hợp biodiesel/diesel với tỷ lệ của biodiesel vượt quá ngưỡng cho phép dẫn đến hiện tượng các chi tiết thiết bị bị hỏng hoặc chất lượng nhiên liệu không đạt yêu cầu.
- Trên thế giới, việc thử nghiệm nhiên liệu biodiesel trước khi đưa vào sử dụng đại trà được tiến hành một cách có hệ thống tại các quốc gia có sử dụng loại nhiên liệu này. Ở Việt Nam, chưa có công trình nào nghiên cứu việc thử nghiệm một cách có hệ thống và bài bản loại nhiên liệu này trên động cơ.

Để đạt được mục tiêu đề ra, cần tập trung nghiên cứu các vấn đề sau:

1. Đánh giá hiện trạng công nghệ sản xuất biodiesel tại Việt Nam

- Thu thập các mẫu biodiesel hiện đang được sản xuất tại các cơ sở sản xuất.
- Phân tích, đánh giá chất lượng mẫu sản phẩm thu thập trên thị trường bằng các phương pháp thử nghiệm đang có ở Việt Nam.
- Lập báo cáo đánh giá tình trạng công nghệ sản xuất biodiesel tại Việt Nam, đánh giá hệ thống kiểm tra chất lượng nhiên liệu biodiesel ở Việt Nam.

2. Hoàn thiện công nghệ sản xuất biodiesel từ mỡ cá basa tại Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam

- Hoàn thiện qui trình tiền xử lý nguyên liệu (tách các chất rắn, tách nước, chuyển hóa axit béo tự do).
- Hoàn thiện qui trình phản ứng.
- Hoàn thiện qui trình tách và tinh chế sản phẩm.

3. Thử nghiệm công nghệ sản xuất biodiesel trên thiết bị qui mô pilot công nghiệp 1 000 kg/mẻ và sản xuất 1 000 kg biodiesel từ mỡ cá. Đánh giá chất lượng sản phẩm

- Thử nghiệm sản xuất ở qui mô 1 000 kg/mẻ để thu được thông số công nghệ ổn định.
- Sản xuất 1 000 kg biodiesel từ mỡ cá.
- Đánh giá chất lượng sản phẩm.

4. Nghiên cứu công nghệ phối trộn và đơn pha chế B5

5. Phân tích và đánh giá các chỉ tiêu kỹ thuật của B5

6. Pha chế 20 000 lít hỗn hợp biodiesel/diesel B5 để tiến hành các thực nghiệm tiếp theo. Đánh giá chất lượng mẫu đã pha chế

7. Thử nghiệm trên băng thử mẫu B5

8. Thử nghiệm hiện trường trên xe ô tô thí nghiệm mẫu B5

- Thử nghiệm đường ngắn.
- Thử nghiệm đường dài.

9. Thử nghiệm đại trà

PHẦN II: THỰC NGHIỆM

I. TỔNG HỢP BIODIESEL QUI MÔ 10 LÍT NGUYÊN LIỆU/MẺ

I.1 Xử lý nguyên liệu

Thực nghiệm xử lý nguyên liệu được tiến hành đối với các nguyên liệu có chỉ số axit cao hơn 1 mg KOH/g và/hoặc có lẫn nước và tạp chất cơ học.

Nguyên liệu có lẫn nước được xử lý bằng cách sấy ở 90⁰C trong chân không, có kết hợp với khuấy trộn để tăng khả năng bay hơi của nước.

Nguyên liệu có lẫn tạp chất cơ học được xử lý bằng phương pháp lọc.

Nguyên liệu có chỉ số axit trong khoảng 1 – 3 mg KOH/g được xử lý bằng cách trung hòa axit béo tự do bằng kiềm rồi loại bỏ xà phòng tạo thành. Một ví dụ cụ thể: cho 8 kg mỡ vào bình phản ứng rồi gia nhiệt đến 60⁰C, sau đó vừa khuấy vừa cho từ từ dung dịch NaOH loãng vào. Tiếp tục khuấy cho đến khi xà phòng tạo thành từng hạt và lắng xuống. Trong quá trình khuấy, cho thêm NaCl nồng độ 10% với tỷ lệ 3% để tăng khả năng lắng cặn của xà phòng. Thời gian lắng cặn là 30 phút. Tách xà phòng bằng phương pháp ly tâm. Tiếp theo, tiến hành rửa 3 - 4 lần ở 95⁰C để loại xà phòng (lần đầu tiên là dung dịch NaCl 0,1%, lần 2, 3 dùng nước và lần cuối cùng dùng dung dịch axit loãng). Tiếp theo, tiến hành sấy có khuấy trộn ở 102⁰C để loại nước.

Nguyên liệu có chỉ số axit béo lớn hơn 3 được xử lý bằng cách tiến hành phản ứng este hóa axit béo tự do với metanol trong sự có mặt của xúc tác axit H₂SO₄. Cụ thể, 6 kg mỡ được gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng (trong khoảng 50 – 70⁰C) trong bình phản ứng có khuấy. Tiếp theo, cho thêm metanol (thường được cho dư so với axit béo, từ 2 đến 3 lần so với đẳng lượng hóa học) và xúc tác H₂SO₄ (nằm trong khoảng 1 – 2% khối lượng so với axit béo) đã được gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng. Quá trình được tiến hành trong thời gian khoảng 4h. Hiệu suất chuyển hóa của phản ứng được tính toán dựa trên chỉ số axit của nguyên liệu và sản phẩm.

I.2 Phản ứng transeste hóa và tinh chế sản phẩm

Mỡ cá sau khi đã xử lý để thu được chỉ số axit thấp (dưới 1) được sử dụng làm nguyên liệu cho phản ứng transeste hóa. Các nguyên liệu khác là các hóa chất tinh khiết và/hoặc hóa chất công nghiệp :

- Metanol hàm lượng $\geq 99,5\%$ (hàm lượng nước $\leq 0,1\%$).

- KOH 82%.

Thực nghiệm nghiên cứu hoàn thiện công nghệ ở qui mô pilot phòng thí nghiệm 10 lít/mẻ được tiến hành trên thiết bị Chemglass (xuất xứ Mỹ) của Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia về công nghệ Lọc và Hóa dầu – Viện Hóa Học công nghiệp Việt Nam.

1.2.1 Thành phần nguyên liệu

Nguyên liệu cho một mẻ phản ứng bao gồm :

- 7,5 kg mỡ cá
- 3 kg metanol công nghiệp (với độ sạch trên 99%)
- 0,12 kg KOH 82%
- Các hóa chất cần thiết khác phục vụ quá trình tinh chế sản phẩm (dung dịch axit HCl loãng, muối ăn, nước)

1.2.2 Mô tả quá trình

Quá trình được tiến hành lần lượt theo các bước sau (chỉ là ví dụ minh họa, không phải là các điều kiện tối ưu của quá trình):

1. Cho mỡ cá vào thiết bị phản ứng. Khởi động máy khuấy ở tốc độ khuấy thích hợp đồng thời gia nhiệt nguyên liệu đến nhiệt độ phản ứng (60°C)
2. Chuẩn bị hỗn hợp KOH trong metanol. Quá trình chuẩn bị được tiến hành trong thiết bị kín để tránh KOH phản ứng với CO_2 trong không khí và tránh làm bay hơi MeOH
3. Khi nhiệt độ mỡ cá trong thiết bị phản ứng đạt 60°C , cho từ từ hỗn hợp KOH trong metanol vào
4. Theo dõi nhiệt độ đến khi đạt 60°C thì bắt đầu tính thời gian phản ứng
5. Sau khi kết thúc phản ứng, tiến hành trung hòa KOH bằng dung dịch axit HCl loãng. Trong quá trình trung hòa, thường xuyên lấy mẫu để xác định pH. Sau khi đạt $\text{pH} = 7$, dừng khuấy rồi để lắng glycerin trong khoảng thời gian 18 giờ (hình 4). Chiết glycerin khỏi metyl este. Chung cất để tách metanol khỏi metyl este.

6. Tinh chế metyl este bằng cách cho thêm dung dịch NaCl, nồng độ 10% khối lượng. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 70°C , khuấy mạnh rồi để lắng 60 phút. Tháo hết nước rửa và lặp lại công đoạn rửa 2 lần
7. Sau khi rửa nước muối, tiến hành rửa bằng nước ở 100°C với tốc độ khuấy thích hợp, tỷ lệ thể tích nước rửa/metyl este bằng 0,6/1, thời gian khuấy cho mỗi lần rửa là 15 phút và thời gian lắng là 60 phút. Quá trình rửa được lặp lại 3 lần
8. Cuối cùng, metyl este được sấy trong thiết bị sấy chân không ở 90°C trong 2 giờ. Để nguội sản phẩm, rồi lấy mẫu kiểm tra các chỉ tiêu kỹ thuật cần thiết, nếu đạt, đóng phuy và bảo quản nơi râm mát, tránh ánh nắng mặt trời
9. Glyxerin được xử lý bằng axit, để lắng để tách axit béo, muối rồi chưng cất để tách metanol
10. Nước thải của quá trình được tập hợp lại, xử lý để tránh ô nhiễm môi trường



Hình 4: Sản phẩm tách thành 2 pha

II. SẢN XUẤT THỬ VỚI QUI MÔ PILOT CÔNG NGHIỆP

Thực nghiệm nghiên cứu sản xuất thử ở quy mô pilot công nghiệp 1000 kg nguyên liệu/mẻ được thực hiện trên thiết bị pilot công nghiệp (chế tạo tại Việt Nam) của Viện Hóa Học công nghiệp Việt Nam.

Trước tiên, các thực nghiệm được tiến hành với các điều kiện thích hợp đã xác định được khi tiến hành nghiên cứu qui trình công nghệ ở qui mô 10 lít/mẻ. Tùy theo chất lượng sản phẩm, tiến hành điều chỉnh các thông số công nghệ cho đến khi thu được sản phẩm đạt chất lượng.

II.1 Thành phần nguyên liệu

Nguyên liệu cho một mẻ phản ứng bao gồm :

- 400 kg mỡ cá đã tinh chế.
- 160 kg metanol công nghiệp (với độ sạch trên 99%).
- 4,8 kg KOH 82%.
- Các hóa chất cần thiết khác phục vụ quá trình trung hòa và tinh chế sản phẩm (dung dịch axit HCl loãng, muối ăn, nước).

II.2 Mô tả quy trình

Quy trình sản xuất thử mẻ 400 kg mỡ cá được tiến hành lần lượt theo các bước giống như mẻ 10 kg. Sau đây là một ví dụ minh họa (không phải là ví dụ ở các điều kiện thực nghiệm tối ưu).

Trước tiên, mỡ cá và metanol được nạp vào thiết bị phản ứng rồi gia nhiệt đến 60 – 65°C. Khi đạt nhiệt độ, cho thêm xúc tác KOH hòa tan trong metanol. Khuấy ở tốc độ thích hợp, duy trì nhiệt độ trong vòng 90 phút.

Dừng phản ứng, hạ nhiệt độ, trung hòa KOH bằng HCl loãng, rồi để lắng sản phẩm. Pha giàu glycerin được tách khỏi pha giàu metyl este và đưa vào thiết bị chưng cất tách metanol khỏi glycerin thô. Metanol lẫn trong metyl este cũng được tách ra bằng phương pháp chưng cất chân không.

Quá trình rửa metyl este bằng nước muối được tiến hành ở nhiệt độ 80°C, có khuấy. Để lắng 60 phút. Tháo hết nước rửa và lặp lại công đoạn này nhiều lần. Tiếp theo, quá trình rửa bằng nước được tiến hành với tỉ lệ nước rửa/metyl este là 0,6/1,

thời gian khuấy là 15 phút, thời gian lắng là 60 phút. Quá trình rửa nước được lặp lại 3 lần. Cuối cùng, metyl este được sấy trong chân không trong 2h. Sản phẩm được để nguội, lấy mẫu kiểm tra các chỉ tiêu kỹ thuật cần thiết. Glyxerin thô được xử lý bằng axit H_3PO_4 , lắng, tách axit béo, muối, chưng cất để tách metanol.

III. PHÂN TÍCH VÀ ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG SẢN PHẨM

Các chỉ tiêu chất lượng của các mẫu sản phẩm trung gian, thành phẩm được phân tích tại các phòng thí nghiệm của các cơ sở sau:

- Trung tâm Kỹ thuật Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng 3 (thuộc Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng).
- Phòng thử nghiệm hóa chất và vật liệu VILAS 067 của Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam.
- Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia về công nghệ Lọc và Hóa dầu của Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam.

Viện Nghiên cứu quá trình Xúc tác và Môi trường, Cộng hòa Pháp

IV. PHA TRỘN HỖN HỢP NHIÊN LIỆU B5

IV.1 Nghiên cứu đơn pha chế

Trong công trình này, việc thử nghiệm nhiên liệu được tiến hành với mẫu B5. Chính vì vậy, chúng tôi tiến hành nghiên cứu phối trộn và đơn pha chế hỗn hợp B5.

Việc lựa chọn hỗn hợp B5 để tiến hành thử nghiệm xuất phát từ thực tế là loại nhiên liệu này đã được sử dụng đại trà ở một số nước châu Âu và một số nước khác. Các xe đã sản xuất trước đây và các xe đời mới đều có thể thích hợp với loại nhiên liệu này. Mặc dù, đã được thừa nhận rằng việc sử dụng nhiên liệu sinh học có thành phần thấp hơn thành phần của B20 thì không cần phải hoán cải động cơ nhưng các nhà sản xuất ô tô vẫn khuyến cáo người tiêu dùng hiện nay không nên sử dụng loại nhiên liệu có thành phần biodiesel cao hơn thành phần của B5. Đặc biệt, trong một buổi làm việc với các nhà quản lý khoa học công nghệ, các chuyên gia xây dựng tiêu chuẩn và các chuyên gia nhiên liệu sinh học của Việt Nam, chuyên gia về nhiên liệu sinh học của hãng ô tô Ford đã khẳng định rằng Ford ở Việt Nam sẽ không chịu trách nhiệm bảo hành những hỏng hóc có liên quan đến việc sử dụng nhiên liệu sinh học có thành phần biodiesel cao hơn thành phần của B5 (ví dụ B10 hoặc B20).

Đề tài tiến hành pha chế theo hai phương án:

Phương án 1: pha chế hỗn hợp B5 có thành phần:

- 95% diesel
- 5% metyl este mỡ cá

Phương án 2: pha chế hỗn hợp B5 có thêm phụ gia chống oxy hóa

Việc pha chế thử nghiệm trong phòng thí nghiệm được thực hiện trong thiết bị phản ứng có khuấy dung tích 10 lít. Sau khi pha chế, sản phẩm B5 được kiểm tra các chỉ tiêu chất lượng. Kết quả thực nghiệm trong phòng thí nghiệm sẽ được sử dụng làm cơ sở cho các nghiên cứu về lập qui trình pha chế, đơn pha chế áp dụng cho pha chế mẻ lớn. Thiết bị pha chế qui mô lớn là loại chuyên dụng cho pha chế nhiên liệu với khả năng phòng chống cháy nổ cao. Quy trình pha chế được lập và hiệu chỉnh trong quá trình sản xuất thử nghiệm.

IV.2 Dây chuyền công nghệ

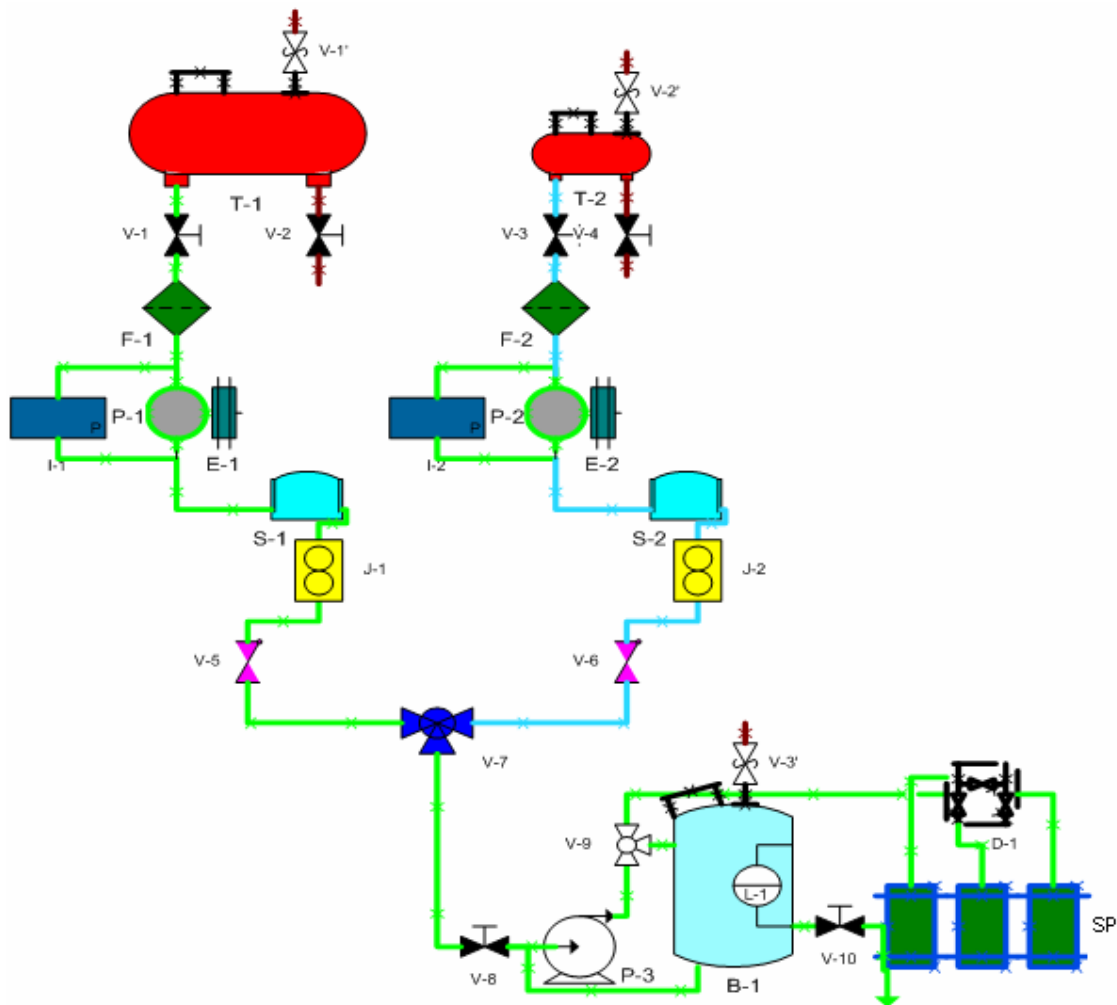
Sơ đồ dây chuyền công nghệ pha chế biodiesel được trình bày trong hình 5.

Các bộ phận chính của thiết bị pha trộn bao gồm: thùng chứa diesel, biodiesel, thùng trộn B5; hệ thống đường ống, van điều chỉnh, van giảm áp, van xả đáy, bộ ổn áp, lưu lượng kế, bộ tách hơi, van trộn hỗn hợp nhiên liệu; van ba chiều, bộ lọc tạp chất cơ học, bơm nhiên liệu, đầu nạp nhiên liệu và phuy đựng sản phẩm.

IV.3 Quy trình pha chế

Nhiên liệu gốc được chứa trong hai thùng chứa T-1 (diesel) và T-2 (biodiesel) được bơm P-1(diesel), P-2 (biodiesel) qua hai thiết bị lọc cặn cơ học F-1 (diesel) và F-2 (biodiesel). Áp lực bơm được khống chế nhờ hai thiết bị ổn áp I-1 (diesel) và I-2 (biodiesel). Nhiên liệu qua bơm được dẫn tới thiết bị tách hơi S-1 (diesel) và S-2 (biodiesel). Lưu lượng nhiên liệu được kiểm tra khi qua lưu lượng kế J-1 (diesel) và J-2 (biodiesel). Hỗn hợp nhiên liệu được điều chỉnh khi qua van trộn V-7 và được cấp vào thùng trộn tuần hoàn B-1. Ở đây hỗn hợp nhiên liệu được tuần hoàn nhờ bơm P-3. Thiết bị trộn hỗn hợp nhiên liệu được trang bị van giảm áp V-3', cửa lấy mẫu kiểm tra V-10, mực thuỷ kế H-1. Hệ thống tuần hoàn hỗn hợp nhiên liệu được thực hiện nhờ bơm tuần hoàn P-3 qua van ba chiều V-9 sau đó quay trở lại nôi. Hỗn hợp nhiên liệu

sản phẩm (B5) sau khi được phân tích đạt các tiêu chuẩn kỹ thuật được bơm ra phuy chứa qua hệ thống cấp nhiên liệu D-1.



- | | |
|---|------------------------|
| T-1, T-2: Thùng chứa diesel, biodiesel | P-3: Bơm tuần hoàn |
| V-1, V-2, V-5, V-6, V-8, V-10: Van điều chỉnh | E-1, E-2: Động cơ điện |
| V-1', V-2', V-3': Van giảm áp | I-1, I-2: Bộ ổn áp |
| V-4: Van xả đáy | J-1, J-2: Lưu lượng kế |
| V-7: Van trộn hỗn hợp nhiên liệu | S-1, S-2: Bộ tách hơi |
| V-9: Van ba chiều | B-1: Thùng trộn B5 |
| F-1, F-2: Lọc tạp chất cơ học | D-1: Đầu chia đa dụng |
| P-1, P-2: Bơm nhiên liệu | SP: Phuy đựng sản phẩm |

Hình 5: Sơ đồ nguyên lý thiết bị pha trộn

Mẫu sản phẩm được trích lấy qua van và kiểm tra chất lượng. Nếu kết quả không phù hợp với các tiêu chuẩn qui định thì xem xét lại thời gian tuần hoàn, vị trí lấy mẫu và tỉ lệ pha trộn.

IV.4 Đóng phuy, bảo quản, an toàn môi trường

- Sản phẩm đạt tiêu chuẩn kỹ thuật được đóng phuy 200 l.
- Sản phẩm được bảo quản nơi thoáng mát.
- Không thải bỏ trực tiếp nhiên liệu ra đất, cống rãnh.
- Tránh để nhiên liệu tiếp xúc trực tiếp với các bộ phận của cơ thể.
- Nếu bị bắn vào mắt hoặc da, dùng nước sạch rửa nhiều lần và sử dụng các phương tiện trợ giúp y tế để sơ cứu.

V. THỬ NGHIỆM NHIÊN LIỆU

V.1 Thử nghiệm trên băng thử

Phòng thử ô tô bao gồm băng thử động lực học (Chassis Dynamometer 48”), hệ thống lấy mẫu và phân tích khí thải, các thiết bị phụ trợ.

Băng thử động lực học (Chassis Dynamometer 48”) do hãng AVL Zollner chế tạo có chức năng để thử và kiểm tra ô tô trong phòng thí nghiệm giúp cho quá trình nghiên cứu về ô tô nói chung và động cơ nói riêng được dễ dàng hơn đồng thời có thể thực hiện một số chức năng mà khó hoặc không thể thực hiện trên đường thực.

V.2 Thử nghiệm trên xe ô tô thí nghiệm

Quá trình thử nghiệm sử dụng 3 xe ô tô chạy dầu diesel có chất lượng tốt, chưa qua trung, đại tu (nhằm giảm chi phí do phải mua mới hoặc thuê xe mới) bao gồm:

Xe ISUZU Hi_Lander 29X-8215 chạy lần lượt hai nhiên liệu diesel (Hi_Lander-Di) và B5 (Hi_Lander-B5)

Xe Hyundai Porter 1,25T 29X-1016 chạy với nhiên liệu B5 (xe 29X-1016-B5)

Xe Hyundai Porter 1,25T 29U-4257 chạy với nhiên liệu diesel (xe 29U-4257-Di)

Các xe thử nghiệm hiện đang hoạt động bình thường tại Công ty cổ phần Bia và nước Giải khát Bắc Giang.

V.2.1 Chuẩn bị thử nghiệm

V.2.1.1 Dầu bôi trơn

Xe Isuzu Hi-lander sử dụng dầu ESSO Extra SAE 20W-50 còn hai xe Huyndai Porter sử dụng dầu Vanellus C3 SAE 15W-40.

Trước khi tiến hành thử nghiệm cần thực hiện các thao tác sau :

- Kiểm tra tình trạng kỹ thuật của các xe trước khi thử nghiệm.
- Tháo bỏ toàn bộ nhiên liệu và dầu bôi trơn cũ trên các xe thử nghiệm.
- Thay mới bầu lọc nhiên liệu, bầu lọc dầu bôi trơn.
- Nạp dầu bôi trơn động cơ và nhiên liệu thử nghiệm
- Kiểm tra tình trạng xe sau khi đã nạp nhiên liệu và dầu bôi trơn mới.
- Ghi chỉ số công tơ mét.
- Đưa xe vào chạy thử nghiệm.

V.2.1.2 Quy trình thay dầu bôi trơn

- Xả bỏ dầu cũ:
 - Đổ xe ở vị trí bằng phẳng, xả dầu khi dầu còn nóng, nếu cần thiết phải cho xe hoạt động trong khoảng 10 phút trước khi xả dầu.
 - Tháo nút xả, đóng két làm mát dầu, xả toàn bộ dầu cũ trong các bầu lọc dầu.
 - Lấy mẫu dầu cũ để tiến hành phân tích kiểm tra tình trạng trước khi thay dầu mới.
 - Lắp ráp lại toàn bộ các chi tiết đã được tháo rời.
- Xúc tráng động cơ và thay dầu mới: (Chỉ xúc tráng những động cơ trước đây dùng loại dầu khác)
 - Đổ một lượng dầu mới vào các te động cơ, rút thước thăm dầu kiểm tra đảm bảo đủ mức dầu quy định.
 - Nổ máy vận hành khoảng 10 phút để xúc rửa toàn bộ các chi tiết được bôi trơn trong động cơ (một lượng dầu mới có thể xúc tráng tối đa 05 động cơ).

- Lặp lại bước trên để tháo hết dầu xúc tráng.
- Thay toàn bộ bầu lọc thô, lọc tinh trước khi đổ dầu mới vào thử nghiệm.
- Thay dầu mới vào theo đúng mức quy định.
- Theo dõi và lấy mẫu:
 - Lái xe thường xuyên kiểm tra áp suất và nhiệt độ dầu bôi trơn, nếu có gì bất thường trong khi vận hành động cơ, phải báo ngay cho cán bộ kỹ thuật để xử lý kịp thời.
 - Các mẫu dầu được lấy sau mỗi chu kỳ thay dầu của xe là 5 000 km để kiểm tra phân tích tại các phòng thí nghiệm Vilas. Khi lấy mẫu phân tích cần chú ý ghi rõ tên mẫu, thời điểm lấy mẫu và số xe.

V.2.2 Tiến hành thử nghiệm

Thử nghiệm đối chứng: Thử nghiệm 2 loại nhiên liệu trên một xe tại cùng một thời điểm nhằm đánh giá, so sánh công suất (P), suất tiêu thụ nhiên liệu (FC) và các thành phần phát thải CO, CO₂, HC, NO_x, Opacity (độ khói). Các thông số được đo tại các tốc độ ổn định, 100% tải và cùng tay số 5 hoặc ở các tay số khác nhau (đối với xe sử dụng hộp số tự động thì khóa cứng biến mô).

Thử nghiệm theo chu trình châu Âu ECE 15-05 nhằm đánh giá thành phần phát thải theo tiêu chuẩn EURO II. Quá trình thử nghiệm được tiến hành trên xe ISUZU Hi_Lander.

Bảng thử được hiệu chuẩn định kỳ theo quy định của nhà sản xuất, thiết bị đo khí thải được hiệu chuẩn trước mỗi thử nghiệm.

Trước mỗi thử nghiệm, các xe đều được cho chạy khoảng 1 giờ trên băng thử để kiểm tra độ an toàn của xe trên băng, tính ổn định của hệ thống cung cấp nhiên liệu và sấy nóng động cơ đến nhiệt độ làm việc ổn định.

Thử nghiệm đường ngắn: Thử nhiều lần ở tuyến đường ngắn 200 - 300 km với tổng chiều dài khoảng 2 500 km nhằm đánh giá, so sánh công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu và các thành phần khí thải CO, CO₂, NO_x, HC, Opacity trên hai xe Hyundai Porter 1,25T (1 xe chạy diesel và 1 xe chạy B5). Các thông số được đo tại các tốc độ ổn định, 100% tải và ở các tay số 3, 4 và 5.

Thử nghiệm đường dài: Thử trên tuyến đường dài 5 000 km nhằm đánh giá, so sánh công suất, suất tiêu hao nhiên liệu và các thành phần khí thải CO, CO₂, NO_x, HC, Opacity trên các xe Hyundai Porter 1,25T (1 xe chạy diesel và 1 xe chạy B5) và xe ISUZU Hi_Lander (5 000 km đầu chạy nhiên liệu diesel, 5 000 km tiếp theo chạy nhiên liệu B5). Các thông số được đo tại các tốc độ ổn định, 100% tải và cùng tay số 5.

V.3 Thử nghiệm đại trà

Quá trình thử nghiệm đại trà sử dụng 6 xe ô tô chạy dầu diesel có chất lượng tốt, chưa qua trung, đại tu (nhằm giảm chi phí do phải mua mới hoặc thuê xe mới) bao gồm:

- 2 xe Ford Transit
- 2 xe Hyundai County
- 2 xe Hyundai Porter 1,25 tấn

Các xe thử nghiệm hiện đang hoạt động bình thường tại Xí nghiệp Vận tải và Du lịch - Công ty Ford Thăng Long (xe khách) và Công ty cổ phần Bia và nước Giải khát Bắc Giang (xe tải).

Theo khuyến cáo của hãng sản xuất ô tô, động cơ lắp trên xe Ford Transit, xe Hyundai Country và xe Hyundai Porter được sử dụng dầu bôi trơn có cấp độ nhớt là 15W-40 và cấp chất lượng tối thiểu là API CF4. Do vậy, dầu bôi trơn động cơ APPENDI H.4M 15W-40 (cho xe Ford Transit và xe Hyundai Country) và BP 15W-40 (cho xe Hyundai Porter), có các chỉ tiêu kỹ thuật đảm bảo được yêu cầu của hãng sản xuất, đã được nhất trí đưa vào sử dụng trên các động cơ này.

Quá trình tiến hành thử nghiệm diễn ra giống như mô tả ở trên.

V.4 Các tiêu chuẩn thử nghiệm

Tiêu chuẩn TCVN 656:2006 về “Phương tiện giao thông đường bộ - Khí thải nhìn thấy được (khói) từ động cơ cháy do nén - Yêu cầu và phương pháp thử trong phê duyệt kiểu”.

Tiêu chuẩn TCVN 6567:2006 về “Phương tiện giao thông đường bộ - Động cơ cháy do nén, động cơ cháy cưỡng bức sử dụng khí dầu mỏ hóa lỏng và động cơ sử

dụng khí tự nhiên lắp trên ô tô - Yêu cầu và phương pháp thử khí thải ô nhiễm trong phê duyệt kiểu”.

Tiêu chuẩn TCVN 6785:2006 về “Phương tiện giao thông đường bộ - Phát thải chất gây ô nhiễm từ ô tô theo nhiên liệu cho động cơ – Yêu cầu và phương pháp thử trong phê duyệt kiểu”.

PHẦN III : KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

I. ĐÁNH GIÁ HIỆN TRẠNG CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT BIODIESEL TẠI VIỆT NAM

Việt Nam là nước có tiềm năng thực vật và động vật cho dầu khá đa dạng. Tuy nhiên, đến thời điểm này chỉ mới có dầu dừa và mỡ cá (basa, cá tra) được sản xuất với sản lượng khá lớn trong nước. Trong vài năm gần đây, cùng với sự phát triển của việc sử dụng nhiên liệu sinh học biodiesel, ở Miền Nam đã có một số cơ sở tư nhân và doanh nghiệp tiến hành sản xuất loại nhiên liệu này từ dầu dừa và mỡ cá trên cơ sở áp dụng công nghệ truyền thống sử dụng xúc tác kiềm đồng thể. Tuy nhiên, chưa có nghiên cứu có hệ thống nào liên quan đến hiện trạng các công nghệ đang được sử dụng trong các cơ sở này. Thêm vào đó, đã có hiện tượng nhiên liệu sinh học biodiesel được sản xuất một cách tự phát từ mỡ cá và được sử dụng làm nhiên liệu cho một số máy nông nghiệp ngay cả khi chưa qua bước kiểm tra chất lượng. Hơn nữa, người dân còn sử dụng hỗn hợp biodiesel/diesel vượt quá ngưỡng cho phép dẫn đến hiện tượng các chi tiết thiết bị bị hỏng hoặc chất lượng nhiên liệu không đạt yêu cầu.

Trước tình hình đó, tháng 4/2007, Bộ Khoa học Công nghệ đã thành lập một đoàn cán bộ khoa học liên ngành tham quan, khảo sát một số cơ sở sản xuất biodiesel ở Miền Nam, đồng thời lấy mẫu để phân tích tại hai phòng thí nghiệm (PTN) độc lập. Do các phòng thí nghiệm phân tích thử nghiệm ở Việt Nam chưa xây dựng được đầy đủ các phương pháp phân tích thử nghiệm cho loại nhiên liệu mới này nên chúng tôi chỉ có thể xác định được những chỉ tiêu chính trên cơ sở các phương pháp và thiết bị sẵn có của PTN phân tích. Kết quả phân tích (bảng 7) cho thấy mẫu biodiesel của cả 4 cơ sở được khảo sát đều không đạt được chỉ tiêu chất lượng của Dự thảo tiêu chuẩn do Trung tâm Tiêu chuẩn Chất lượng Việt Nam đề xuất (vào thời điểm đó, Việt Nam chưa ban hành Tiêu chuẩn về diesel sinh học gốc B100 mà chỉ đang trong giai đoạn xây dựng dự thảo tiêu chuẩn).

Bảng 7 : Kết quả phân tích mẫu B100 của các cơ sở sản xuất được khảo sát

TT	Chỉ tiêu	Phương pháp ASTM - D	Mức qui định	Cơ sở 1		Cơ sở 2		Cơ sở 3		Cơ sở 4	
				PTN 1	PTN 2	PTN 1	PTN 2	PTN 1	PTN 2	PTN 1	PTN 2
1	Nhiệt độ cắt 90% thể tích, °C	86 - 00a	360 max	325	322	328	326	337	335	324	322
2	Nhiệt độ chớp cháy cốc kín, °C	93 - 02	130 min	154	152	148	147	154	168	146	145
3	Độ nhớt động học ở 40°C, cSt	445 - 04	1,9-6,0	6,01	6,00	4,60	4,50	4,82	4,87	6,23	6,73
4	Cặn cacbon, % kl	4530 - 85	0,05	0,078	0,076	0,032	0,030	0,072	0,10	0,102	0,11
5	Nhiệt độ đục, °C	2500 - 02	Báo cáo	+18	+17	+10	+10	+12	+10	+15	+15
6	Hàm lượng tro sulfat, % kl	874 - 00	0,02	0,013	0,012	0,011	0,010	0,010	0,010	0,012	0,011
7	Hàm lượng nước và tạp chất, % kl	2709 - 92	0,05	0,035	0,030	0,034	0,032	0,032	0,032	0,032	0,030
8	Ăn mòn mảnh đồng ở 50°C, 3 giờ	130 - 00	N° 1	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a
9	Tri số axit (TAN), mg KOH/g	664 - 04	0,5	0,32	0,30	2,14	2,12	1,06	0,93	0,60	0,58

Ngoài ra, chúng tôi còn tiến hành đánh giá tính bền khi bảo quản của các mẫu nhiên liệu nói trên. Sau 11 tháng bảo quản ở điều kiện thường, các mẫu được xác định chỉ tiêu trị số axit. Kết quả được trình bày trong bảng 8.

Bảng 8: Trị số axit của các mẫu trước và sau khi bảo quản (phương pháp đo ASTM D 664 – 01)

Mẫu biodiesel B100	Trị số axit (mg KOH/g)	
	Trước bảo quản	Sau bảo quản
Cơ sở 1	0,32 – 0,30	1,70
Cơ sở 2	2,12 – 2,14	4,30
Cơ sở 3	1,06 – 0,93	2,00
Cơ sở 4	0,58 – 0,60	1,00

Kết quả phân tích chỉ ra rằng, đối với cả 4 mẫu, sau một thời gian bảo quản ở điều kiện thường, trị số axit tăng lên rất nhiều. Ngay cả đối với mẫu của cơ sở 1, trước khi bảo quản có chỉ tiêu trị số axit nằm trong giới hạn cho phép của TCVN thì sau khi bảo quản, trị số axit cũng tăng lên rất nhiều và không còn thỏa mãn TCVN nữa. Có thể khẳng định chắc chắn rằng các cơ sở sản xuất trên đã không pha phụ gia chống oxi hóa vào sản phẩm B100 của họ ngay sau quá trình sản xuất nên dẫn đến tình trạng sản phẩm bị biến chất nghiêm trọng trong quá trình lưu trữ.

Song song với việc phân tích chỉ tiêu chất lượng của các mẫu thu thập được, chúng tôi đã tiến hành chế tạo thử biodiesel từ các nguyên liệu do chính các cơ sở nói trên cung cấp. Kết quả là mẫu điều chế hoàn toàn đạt được các chỉ tiêu chính về chất lượng như trong dự thảo tiêu chuẩn biodiesel (bảng 9).

Bảng 9: Kết quả phân tích đặc tính nhiên liệu của mẫu B100 do Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam điều chế

TT	Chỉ tiêu	Phương pháp ASTM - D	Đơn vị	Kết quả	
				PTN 1	PTN 2
1	Nhiệt độ cất 90% thể tích	86 - 00a	$^{\circ}\text{C}$	337	338
2	Nhiệt độ chớp cháy cốc kín	93 - 02	$^{\circ}\text{C}$	154	155
3	Độ nhớt động học ở 40°C	445 - 04	cSt	4,6	4,6
4	Cặn cacbon	4530 - 85	% kl	0,019	0,020
5	Nhiệt độ đục	2500 - 02	$^{\circ}\text{C}$	+10	+10
6	Hàm lượng tro sulfat	874 - 00	% kl	0,006	0,006
7	Hàm lượng nước và tạp chất	2709 - 92	% kl	0,005	0,005
8	Ăn mòn mảnh đồng ở 50°C , 3 giờ	130 - 00	-	1a	1a
9	Trị số axit (TAN)	664 - 04	mg KOH/g	0,35	0,32

Qua việc phân tích các chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm biodiesel của các cơ sở sản xuất, cũng như việc sản xuất thử nghiệm trên nguyên liệu thực, chúng tôi nhận định nguyên nhân của việc sản phẩm biodiesel của các cơ sở sản xuất nói trên không đạt tiêu chuẩn chất lượng Dự thảo có vẻ xuất phát từ yếu tố công nghệ chứ không phải từ việc lựa chọn nguồn nguyên liệu. Có lẽ, mỗi cơ sở đều có những yếu điểm nhất định về mặt công nghệ. Những yếu điểm này liên quan đến quá trình chuyển hoá nguyên liệu thành biodiesel và quá trình tinh chế biodiesel. Đã được thừa nhận rằng, việc sản xuất ra biodiesel là việc rất dễ dàng nhưng để sản xuất ra biodiesel đạt tiêu chuẩn chất lượng làm nhiên liệu cho động cơ diesel thì cần phải tuân thủ nghiêm ngặt qui trình công nghệ. Vì thế, việc quan trọng đối với các cơ sở sản xuất hiện nay là phải tìm cách hoàn thiện hoặc cải tiến công nghệ nhằm ổn định quá trình sản xuất và thu được sản phẩm đạt tiêu chuẩn chất lượng. Việc phân tích cụ thể về các yếu điểm công nghệ của các cơ sở nói trên và việc đề xuất các giải pháp để hoàn thiện các công nghệ này sẽ

được trình bày ở phần tiếp theo, sau khi chúng tôi đã nghiên cứu hoàn thiện công nghệ tại cơ sở nghiên cứu thực nghiệm của chúng tôi tại Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam.

Những kết quả nghiên cứu trên đây cũng sơ bộ cho thấy dự thảo tiêu chuẩn Việt Nam đưa ra các mức qui định chỉ tiêu chất lượng của biodiesel sinh học gốc hoàn toàn phù hợp, vừa bảo vệ được quyền lợi người tiêu dùng vừa khuyến khích được sự phát triển nhiên liệu sinh học.

Ngoài ra, trong quá trình nghiên cứu hiện trạng công nghệ của các cơ sở sản xuất biodiesel ở Việt Nam chúng tôi cũng nhận thấy rằng chúng ta chưa xây dựng được đầy đủ các phương pháp và thiết bị thử nghiệm để đánh giá chất lượng nhiên liệu sinh học. Các phương pháp thử nghiệm để đánh giá chất lượng biodiesel ở Việt Nam hiện nay bao gồm: Điểm chớp cháy cốc kín, hàm lượng nước và cặn cơ học, độ nhớt động học, hàm lượng tro sulphat, hàm lượng lưu huỳnh, ăn mòn tấm đồng, trị số xetan, điểm vẫn đục, cặn cacbon, trị số axit, hàm lượng kim loại. Vì lý do đó, các phòng thí nghiệm sớm muộn phải nghiên cứu xây dựng bổ sung các phương pháp thử nghiệm, chẳng hạn, phương pháp xác định hàm lượng este, phương pháp xác định hàm lượng glycerin tổng, glycerin tự do, hàm lượng photpho, nhiệt độ cất tương đương nhiệt độ khí quyển để thu hồi 90% phần cất, độ ổn định oxy hóa.

II. HOÀN THIỆN CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT BIODIESEL

II.1 Hoàn thiện qui trình tiền xử lý nguyên liệu

II.1.1 Trị số axit và độ ẩm của các nguyên liệu

Thành phần axit béo và trị số axit của các nguyên liệu được trình bày trong bảng 10.

Bảng 10: Trị số axit và độ ẩm của các nguyên liệu

Chỉ tiêu chất lượng	Nguyên liệu I	Nguyên liệu II	Nguyên liệu III
Trị số axit	0,52	2,9	20
Hàm lượng nước (%)	Vết	0,1	0,5

Kết quả cho thấy đối với nguyên liệu I, chỉ số axit của mỡ cá không vượt quá 1 và hàm lượng nước rất thấp nên không cần phải tiến hành xử lý sơ bộ trước khi tiến

hành phản ứng. Với nguyên liệu II và III, chỉ số axit cao hoặc rất cao nên cần phải tiến hành xử lý nguyên liệu trước khi tiến hành phản ứng transester hóa. Như trong phần tổng quan đã trình bày, có thể xử lý nguyên liệu bằng cách trung hòa axit béo bằng kiềm (với trường hợp chỉ số axit béo không quá cao) hoặc xử lý bằng phản ứng este hóa axit béo với metanol (với trường hợp chỉ số axit béo rất cao). Trong trường hợp cụ thể của đề tài này, để có thể làm chủ được công nghệ tiền xử lý nguyên liệu, cả hai phương pháp đã được lựa chọn. Phương pháp xử lý axit béo bằng kiềm được tiến hành với nguyên liệu có chỉ số axit 2,9 còn phương pháp xử lý bằng phản ứng este hóa được tiến hành với nguyên liệu có chỉ số axit 20.

II.1.2 Xử lý bằng kiềm

Quá trình trung hòa axit béo bằng kiềm đã được nghiên cứu rất nhiều nên chúng tôi thừa kế các kết quả đã được công bố [96, 98]. Các điều kiện được áp dụng cho quá trình này là :

- Dung dịch kiềm có nồng độ 20°Bé
- Nhiệt độ trung hòa 60°C
- Thời gian trung hòa 20 phút

Khảo nghiệm các điều kiện này ở qui mô 10 lít/mẻ cho thấy sau quá trình xử lý bằng kiềm, thu được sản phẩm có chỉ số axit giảm từ 2,9 xuống 0,2 với hiệu suất thu hồi sản phẩm đạt 98% so với lý thuyết. Với chỉ số axit như vậy, sản phẩm hoàn toàn đạt tiêu chuẩn làm nguyên liệu cho quá trình sản xuất biodiesel. Như vậy, các điều kiện thực nghiệm nêu trên hoàn toàn thích hợp để áp dụng cho quá trình qui mô 10 lít/mẻ.

II.1.3 Xử lý bằng phản ứng este hóa

Các thực nghiệm xác định điều kiện xử lý nguyên liệu thích hợp bao gồm việc khảo sát tốc độ khuấy, tỷ lệ các chất phản ứng, khối lượng xúc tác, thời gian phản ứng. Nhiệt độ của phản ứng được cố định ở nhiệt độ hồi lưu của hỗn hợp phản ứng, là nhiệt độ, đã được thừa nhận bởi nhiều nghiên cứu thực nghiệm, là thích hợp nhất.

Sau quá trình khảo sát, đã xác định được các điều kiện thích hợp sau đây :

- Tốc độ khuấy : 267 vòng/phút
- Nhiệt độ: hồi lưu
- Tỷ lệ mol metanol/mỡ: 6
- Khối lượng xúc tác: 9 % khối lượng so với axit béo có trong mỡ
- Thời gian phản ứng : 4 giờ

II.2 Hoàn thiện qui trình phản ứng

Như đã trình bày trong phần tổng quan tài liệu, quy trình công nghệ sản xuất biodiesel từ dầu dừa đã được nghiên cứu ở Viện Hóa học công nghiệp từ một vài năm trước. Các thông số thích hợp đã được công bố là:

1. Khối lượng xúc tác KOH: khoảng 1% so với nguyên liệu
2. Tỷ lệ mol metanol/nguyên liệu: 9/1
3. Tốc độ khuấy hỗn hợp phản ứng: 600 vòng/phút
4. Thời gian phản ứng: 1,5 giờ
5. Nhiệt độ phản ứng: 60 °C

Nguồn nguyên liệu mỡ cá có một số đặc điểm khác với dầu dừa. Ngoài ra, cũng cần đề ý rằng, giá trị tốc độ khuấy đưa ra đối với dầu dừa là tốc độ khuấy trên máy khuấy từ chứ không phải máy khuấy cần. Vì vậy, chúng tôi thấy cần thiết phải kiểm chứng lại các thông số này và điều chỉnh cho phù hợp để có được hiệu suất chuyển hóa tối ưu. Các thực nghiệm được tiến hành ở qui mô 10 lít nguyên liệu/mẻ như đã mô tả ở phần thực nghiệm.

Những kết quả nghiên cứu cho thấy các điều kiện thích hợp cho quá trình este hóa là:

- Thời gian phản ứng : 1,5 giờ
- Nhiệt độ phản ứng : 60°C
- Tốc độ khuấy : khoảng 267 vòng/phút
- Tỷ lệ mol metanol/nguyên liệu : 9/1

II.3 Hoàn thiện qui trình tách và tinh chế sản phẩm

Các kết quả nghiên cứu trong các công trình trước của chúng tôi cho thấy các thông số thích hợp cho quá trình tách và tinh chế sản phẩm biodiesel từ dầu dừa là:

- Tác nhân trung hòa KOH: dung dịch HCl loãng
- Thời gian lắng để tách glycerin khỏi sản phẩm: 18 h
- Số lần rửa metyl este bằng dung dịch NaCl 10% ở 70°C: 2 lần
- Thời gian lắng giữa 2 lần rửa: 60 phút
- Số lần rửa metyl este bằng nước: 3 lần
- Nhiệt độ quá trình rửa: 100°C
- Tốc độ khuấy khi rửa metyl este bằng nước: 800 vòng/phút
- Tỷ lệ nước/metyl este: 0,6/1
- Thời gian mỗi lần rửa: 15 phút
- Thời gian lắng giữa hai lần rửa: 60 phút
- Sấy sản phẩm trong chân không ở 90°C trong 2 giờ

Tuy nhiên, tại thời điểm thực hiện các công trình đó, các qui định về tiêu chuẩn biodiesel B100 chưa khắt khe như hiện nay, chẳng hạn, khi đó trị số axit được qui định max là 0,8 mg KOH/g thay vì 0,5 mg KOH/g như hiện nay. Vì thế, trị số axit của các sản phẩm nằm trong khoảng giá trị gần 0,8 vẫn được xem là đạt tiêu chuẩn. Vì những lý do đó, trong công trình này, chúng tôi cần phải khảo sát lại các yếu tố ảnh hưởng trên cơ sở các thông số đã trình bày ở trên.

II.3.1 Ảnh hưởng của chất trung hòa xúc tác KOH đến trị số axit của sản phẩm

Kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của tác nhân trung hoà xúc tác KOH sau phản ứng đến trị số axit của sản phẩm biodiesel được trình bày trong bảng 11.

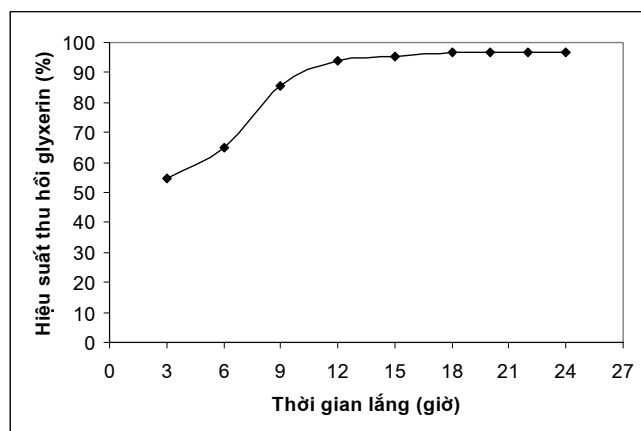
Bảng 11: Ảnh hưởng của nồng độ axit trung hoà KOH đến trị số axit của biodiesel

Nồng độ axit HCl (% khối lượng)	20	15	13	12	11	10	8	5
Trị số axit của biodiesel (mg KOH/g)	0,81	0,80	0,72	0,72	0,62	0,4	0,29	0,35

Kết quả nghiên cứu cho thấy nồng độ axit HCl dưới 10% khối lượng là thích hợp nhất vì sau khi trung hòa thu được sản phẩm có trị số axit nhỏ hơn 0,5 mg KOH/g.

II.3.2 Ảnh hưởng của thời gian lắng đến hiệu suất tách sản phẩm

Do hiệu suất thu hồi glycerin phụ thuộc vào lượng glycerin thu được trong quá trình tách glycerin khỏi metyl este, hay nói khác đi là phụ thuộc vào thời gian lắng nên chúng tôi đã tiến hành các thực nghiệm nghiên cứu sự phụ thuộc hiệu suất thu hồi glycerin vào thời gian lắng. Các kết quả được trình bày trong hình 6.



Hình 6 : Sự phụ thuộc hiệu suất thu hồi glycerin vào thời gian lắng

Từ hình 6 dễ dàng nhận thấy hiệu suất thu hồi glycerin tăng khi tăng thời gian lắng và đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất thu hồi glycerin vào thời gian lắng đạt đến đường nằm ngang từ giá trị 18 giờ lắng. Tiếp tục tăng thời gian lắng, hiệu suất glycerin không tăng. Vậy thời gian lắng tối ưu là 18 giờ với hiệu suất thu hồi glycerin đạt 96,5 % so với lý thuyết.

II.3.3 Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình làm sạch metyl este

Do xúc tác bazơ đồng thể rất nhạy với sự có mặt của vết nước trong hỗn hợp phản ứng nên nhìn chung, trong sản phẩm metyl este luôn có lẫn một lượng nhỏ xà phòng. Áp dụng phương pháp tách xà phòng khỏi dầu thực vật cho trường hợp nguyên liệu là mỡ cá, metyl este được rửa với dung dịch nước muối 10% ở nhiệt độ 70°C với tốc độ khuấy 250 vòng/phút để loại bỏ xà phòng. Sau mỗi lần rửa, cần tách xà phòng khỏi sản phẩm bằng phương pháp ly tâm hoặc phương pháp lắng. Phương pháp ly tâm đòi hỏi phải trang bị thiết bị ly tâm và phải tiêu tốn năng lượng để vận hành thiết bị.

Phương pháp lắng không đòi hỏi năng lượng và thiết bị đắt tiền như phương pháp ly tâm. Hơn nữa, phương pháp lắng rất thích hợp trong trường hợp sản xuất gián đoạn. Vì vậy, chúng tôi đã chọn phương pháp lắng để áp dụng trong qui trình này.

Bằng cách áp dụng các thông số thích hợp thừa kế từ các đề tài trước và có điều chỉnh cho phù hợp với qui mô 10 lít/mẻ, chúng tôi bắt đầu tiến hành thực nghiệm ở các điều kiện sau :

- Số lần rửa metyl este bằng dung dịch NaCl 10% ở 70°C: 2 lần
- Thời gian lắng giữa 2 lần rửa: 60 phút
- Số lần rửa metyl este bằng nước: 3 lần
- Nhiệt độ quá trình rửa: 100°C
- Tốc độ khuấy khi rửa metyl este bằng nước: 250 vòng/phút
- Tỷ lệ nước/metyl este: 0,6/1
- Thời gian mỗi lần rửa: 15 phút
- Thời gian lắng giữa hai lần rửa: 60 phút
- Sấy sản phẩm trong chân không ở 90°C trong 2 giờ

Kết quả thực nghiệm cho thấy mẫu thu được có nhiệt độ chớp cháy thấp hơn 130°C (121°C), đồng thời hàm lượng Na, K là 7 ppm. Hàm lượng nước và tạp chất cơ học cũng vượt quá chỉ tiêu cho phép (bảng 12).

Bảng 12 : Một số chỉ tiêu của sản phẩm trung gian

Chỉ tiêu	Giá trị
Điểm chớp cháy (cốc kín), °C	121
Na và K, mg/kg	7
Hàm lượng nước và cặn cơ học	0,1

Có vẻ như các thông số nêu trên chưa thích hợp với quá trình rửa và sấy metyl este. Vậy, trước hết, cần khắc phục chỉ tiêu nhiệt độ chớp cháy cốc kín. Nhiệt độ chớp cháy cốc kín liên quan tới hàm lượng metanol lẫn trong sản phẩm. Để khắc phục vấn đề này, trước tiên, chúng tôi tiến hành điều chỉnh thông số tỷ lệ nước rửa/metyl este. Bằng cách giữ nguyên các thông số khác, chúng tôi làm thực nghiệm với tỷ lệ thể tích nước rửa/metyl este cao hơn. Kết quả nghiên cứu được trình bày trong bảng 13.

Bảng 13: Một số chỉ tiêu của sản phẩm trung gian

Chỉ tiêu	Tỷ lệ nước/metyl este				
	0,8/1	1/1	1,2/1	1,4/1	1,6/1
Điểm chớp cháy (cốc kín), °C	122	129	124	142	140
Na và K, mg/kg	7	6	6	7	7

Như vậy, khi tỷ lệ nước rửa/metyl este đạt giá trị từ 1,4/1 trở lên, nhiệt độ chớp cháy của mẫu tăng lên đáng kể và đạt yêu cầu qui định trong tiêu chuẩn Việt Nam. Vậy tỷ lệ nước rửa/metyl este thích hợp là 1,4/1. Có thể lý giải rằng, khi tăng tỷ lệ nước rửa/metyl este, khả năng tiếp xúc giữa nước rửa và metyl este tăng lên dẫn tới việc các vết metanol lẫn trong metyl este có thêm cơ hội tiếp xúc và hòa tan vào trong nước rửa. Với các kỹ thuật rửa hiện đại hơn như kỹ thuật rửa ngược dòng, tỷ lệ nước rửa/metanol có thể thấp hơn vì trong thiết bị rửa kiểu đó, khả năng tiếp xúc giữa các pha là tối ưu.

Ngoài ra, cũng có thể điều chỉnh tăng số lần rửa nước. Tuy nhiên, việc tăng số lần rửa nước không những không tiết kiệm được nước mà còn tốn thời gian và tốn năng lượng hơn phương án tăng tỷ lệ nước rửa/metyl este. Vì vậy, chúng tôi không khảo sát phương án này nữa.

Bảng 14 : Một số chỉ tiêu của sản phẩm trung gian

Chỉ tiêu	Thời gian lắng giữa hai lần rửa nước muối (giờ)				
	1,5	2	2,5	3	3,5
Điểm chớp cháy (cốc kín), °C	142	142	142	142	140
Na và K, mg/kg	6	7	8	3	5

Tiếp theo, cần điều chỉnh các thông số để thu được chỉ tiêu hàm lượng Na, K đạt tiêu chuẩn. Hàm lượng Na, K liên quan trực tiếp đến việc loại xà phòng, xúc tác và nước muối khỏi sản phẩm. Nói chung, trong quá trình xử lý sản phẩm, mặc dù đã có chất trợ lắng là muối, việc lắng tách hoàn toàn xà phòng cũng không phải là dễ dàng. Vì vậy, trước tiên, chúng tôi tiến hành nghiên cứu điều chỉnh thông số thời gian lắng

giữa hai lần rửa nước muối (các thông số khác giữ nguyên). Kết quả nghiên cứu được trình bày trong bảng 14.

Khi thời gian lắng giữa hai lần rửa nước muối nằm trong khoảng 1,5 – 2,5 giờ, hàm lượng Na, K của sản phẩm không đạt yêu cầu ($> 5 \text{ mg/kg}$). Tăng thời gian lắng giữa hai lần rửa lên, hàm lượng Na và K giảm xuống đáng kể và hoàn toàn thỏa mãn tiêu chuẩn qui định về chỉ tiêu này. Vậy thời gian lắng tối thiểu giữa hai lần rửa nước muối là 3 giờ.

Bảng 15 : Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian sấy

Thời gian sấy (h)	2	3	4	5	6	7
Nhiệt độ sấy 70°C						
Nước và cặn cơ học (% thể tích)	0,1	0,09	0,09	0,08	0,07	0,07
Hiệu suất sản phẩm so với lý thuyết (%)	100	100	100	100	100	100
Nhiệt độ sấy 80°C						
Nước và cặn cơ học (% thể tích)	0,1	0,09	0,07	0,07	0,05	0,05
Hiệu suất thu hồi sản phẩm so với lý thuyết (%)	100	100	100	100	100	100
Nhiệt độ sấy 90°C						
Nước và cặn cơ học (% thể tích)	0,1	0,09	0,07	0,05	0,005	0,005
Hiệu suất sản phẩm so với lý thuyết (%)	99,8	99,8	99,8	99,8	99,7	99,6
Nhiệt độ sấy 100°C						
Nước và cặn cơ học (% thể tích)	0,1	0,05	0,005	0,005	0,005	0,005
Hiệu suất thu hồi so với lý thuyết (%)	99,4	99,3	99,0	98,9	98,5	98,5

Cuối cùng, cần điều chỉnh thời gian hoặc nhiệt độ sấy, hoặc phải lọc sản phẩm để thu được thành phẩm có chỉ tiêu nước và cặn cơ học đạt yêu cầu. Trước tiên, tiến hành lọc sản phẩm trên giấy lọc có đường kính lỗ $0,45 \mu\text{m}$ để tách tạp chất cơ học, nếu có. Kết quả cho thấy giá trị hàm lượng nước và cặn cơ học của mẫu không khác nhau

trước và sau khi lọc. Như vậy, yếu tố cặn cơ học không có gây ảnh hưởng tới chỉ tiêu nước và cặn cơ học của sản phẩm. Thực tế, khi quá trình phản ứng được kiểm soát nghiêm ngặt, cặn cơ học không thể bị nhiễm bẩn vào sản phẩm. Hơn nữa, nguyên liệu được sử dụng cho quá trình cũng đã được xử lý để loại tạp chất cơ học, nếu có.

Vậy, yếu tố có ảnh hưởng lớn đến chỉ tiêu nước và cặn cơ học chính là hàm lượng nước. Vì thế, cần tập trung khảo sát yếu tố thời gian sấy và/hoặc nhiệt độ sấy. Kết quả xác định chỉ tiêu nước và cặn cơ học của sản phẩm sau khi sấy chân không trong khoảng 70°C - 90°C trong khoảng thời gian từ 2 – 8 giờ được trình bày trong bảng 15.

Kết quả cho thấy, ở nhiệt độ sấy 70°C, rất khó tách vết nước ra khỏi sản phẩm vì sau 7 giờ sấy, chỉ tiêu nước và cặn cơ học vẫn chưa đạt yêu cầu. Tăng nhiệt độ sấy lên đến 80°C, thời gian sấy để thu được sản phẩm đạt yêu cầu là 7 giờ. Tăng nhiệt độ sấy lên đến 90°C, thời gian sấy thích hợp là 5 giờ. Tiếp tục tăng nhiệt độ sấy lên đến 100°C, thời gian sấy thích hợp được rút ngắn còn 3 giờ. Tuy nhiên, hiệu suất thu sản phẩm thì giảm đi rõ rệt khi tăng nhiệt độ sấy từ 90°C lên đến 100°C. Điều này có thể được giải thích là ở nhiệt độ sấy 100°C, trong điều kiện chân không, các cấu tử có nhiệt độ sôi thấp trong sản phẩm sẽ bay hơi cùng với hơi nước dẫn đến việc làm giảm hiệu suất thu hồi sản phẩm. Vì vậy, để đảm bảo dung hòa giữa hai yếu tố là hiệu quả sấy và hiệu suất sản phẩm, nên sấy sản phẩm trong chân không ở 80°C trong thời gian 6 giờ.

Cuối cùng, để khảo nghiệm tất cả các thông số đã được điều chỉnh, chúng tôi đã tiến hành hai mẻ phản ứng ở cùng những điều kiện thích hợp đã đưa ra. Mẻ thứ nhất sử dụng nguyên liệu có trị số axit cao (21 mg KOH/g), mẻ thứ hai sử dụng nguyên liệu có chỉ số axit thấp (0,52 mg KOH/g). Mẻ thứ hai không cần qua giai đoạn xử lý sơ bộ sản phẩm. Các điều kiện thực nghiệm là như sau:

a. Giai đoạn xử lý sơ bộ sản phẩm

- Tốc độ khuấy : 267 vòng/phút
- Nhiệt độ: hồi lưu
- Tỷ lệ mol metanol/mỡ: 6
- Khối lượng xúc tác: 9 % khối lượng so với axit béo có trong mỡ

- Thời gian phản ứng : 4 giờ
- b. Giai đoạn phản ứng transester hóa
 - Thời gian phản ứng : 1,5 giờ
 - Nhiệt độ phản ứng : 60°C
 - Tốc độ khuấy : khoảng 267 vòng/phút
 - Tỷ lệ mol Metanol/nguyên liệu : 9/1
- c. Giai đoạn tinh chế sản phẩm
 - Tác nhân trung hòa KOH: dung dịch HCl 10%
 - Thời gian lắng để tách glyxerin khỏi sản phẩm: 18 h
 - Số lần rửa metyl este bằng dung dịch NaCl 10% ở 70°C : 2 lần
 - Thời gian lắng giữa 2 lần rửa: 3 giờ
 - Số lần rửa metyl este bằng nước: 3 lần
 - Nhiệt độ quá trình rửa: 100°C
 - Tốc độ khuấy khi rửa metyl este bằng nước: 250 vòng/phút
 - Tỷ lệ nước/metyl este: 1,4/1
 - Thời gian mỗi lần rửa: 15 phút
 - Thời gian lắng giữa hai lần rửa: 60 phút
 - Sấy sản phẩm trong chân không ở 80°C trong 6 giờ

Các chỉ tiêu chất lượng của sản phẩm (bảng 16) cho thấy sản phẩm của hai mẻ thực nghiệm ở cùng điều kiện đều có các chỉ tiêu chất lượng đạt yêu cầu qui định của TCVN 7717-07. Điều đó chứng tỏ các thông số đưa ra là hoàn toàn thích hợp để sản xuất được biodiesel đạt yêu cầu làm nhiên liệu.

Bảng 16: Chỉ tiêu chất lượng của sản phẩm

Tên chỉ tiêu/Tên mẫu	Thực nghiệm 1	Thực nghiệm 2
1. Hàm lượng este, % khối lượng	-	98,4
2. Khối lượng riêng tại 15 °C, kg/m ³	-	878,9
3. Điểm chớp cháy (cốc kín), °C	142	150
4. Nước và cặn, % thể tích	0,005	0,0050
5. Độ nhớt động học tại 40 °C, mm ² /s	4,6	4,6
6. Tro sulphát, % khối lượng	-	0,001
7. Lưu huỳnh ^B , % khối lượng (ppm)	-	0,005 (50)
8. Ăn mòn đồng,	1a	1a
9. Chỉ số xêtan	-	51
10. Điểm vẫn đục, °C	-	+ 10
11. Cặn cacbon, % khối lượng	0,020	0,019
12. Trị số axit, mg KOH/g	0,19	0,35
13. Chỉ số iốt, g iốt/100 g	-	44,3
14. Độ ổn định ôxy hoá, tại 110 °C, giờ	-	6,2
15. Glycerin tự do, % khối lượng	-	0,018
16. Glycerin tổng, % khối lượng	-	0,184
17. Phospho, % khối lượng, (ppm)	-	0,0006 (6)
18. Nhiệt độ cất, 90 % thu hồi, °C	-	332
19. Na và Ka, mg/kg	3	3
20. Ngoại quan	không có nước tự do, cặn và tạp chất lơ lửng	không có nước tự do, cặn và tạp chất lơ lửng

III. HOÀN THIỆN CÔNG NGHỆ Ở QUI MÔ PILOT CÔNG NGHIỆP

III.1 Hoàn thiện công đoạn xử lý nguyên liệu

Tiến hành 4 mẻ thực nghiệm với nguyên liệu có trị số axit khác nhau ở qui mô 1000 kg nguyên liệu/mẻ. Hai mẻ thực nghiệm đầu tiên được tiến hành với nguyên liệu có trị số axit cao (20,8 mg KOH/g). Hai mẻ thực nghiệm sau được tiến hành với

nguyên liệu có trị số axit 3,2 mg KOH/g. Mục tiêu của các mẻ thực nghiệm này là khảo nghiệm lại các thông số công nghệ đã được xác định ở qui mô 10 lít/mẻ xem có phù hợp với qui mô lớn không, có xử lý được nguyên liệu đạt tiêu chuẩn cho công đoạn sau hay không.

Thông số đầu tiên chúng tôi thấy cần điều chỉnh ngay khi bắt đầu thử nghiệm là tốc độ khuấy. Áp dụng tốc độ khuấy 240 vòng/phút (tương đương tốc độ khuấy 267 vòng/phút đối với thiết bị 10 lít/mẻ) trên thiết bị 1000 kg/mẻ hoàn toàn không thích hợp vì hỗn hợp bị khuấy quá mạnh, chất phản ứng bị văng lên thành thiết bị. Sau khi điều chỉnh, chúng tôi nhận thấy với tốc độ khuấy 180 vòng/phút, chất phản ứng không bị văng lên thành thiết bị. Vì vậy, trước tiên, chúng tôi tiến hành với tốc độ khuấy 180 vòng/phút. Các kết quả thực nghiệm của 4 mẻ phản ứng được trình bày trong bảng 17.

Bảng 17 : Kết quả thực nghiệm xử lý nguyên liệu

Thực nghiệm	Chỉ số axit, (mg KOH/g)		Hiệu suất thu hồi so với lý thuyết (%)
	Trước phản ứng	Sau phản ứng	
Este hóa	20,8	0,90	98,2
Este hóa	20,8	0,88	98,7
Trung hòa	3,2	0,30	97,9
Trung hòa	3,2	0,24	97,1

Các kết quả thực nghiệm cho thấy sau khi xử lý axit béo bằng phản ứng este hóa, chỉ số axit giảm xuống dưới 1 mg KOH/g. Về nguyên tắc, nguyên liệu có trị số axit thấp hơn 1 có thể sử dụng được cho quá trình chuyển hóa thành biodiesel nên chúng tôi không tiến hành xử lý tiếp nữa.

Các thực nghiệm trung hòa axit béo bằng kiềm cũng cho kết quả rất tốt. Sau quá trình trung hòa, thu được sản phẩm có trị số axit thấp, hoàn toàn đạt tiêu chuẩn làm nguyên liệu cho quá trình chuyển hóa thành biodiesel.

Hiệu suất thu hồi của các quá trình xử lý nguyên liệu đều rất cao, đạt giá trị trong khoảng 97 – 99%.

Vậy, có thể tiến hành xử lý nguyên liệu trong các điều kiện thực nghiệm sau:

- Đối với quá trình este hóa axit béo với etanol:

- Tốc độ khuấy 180 vòng/phút
- Nhiệt độ: hồi lưu
- Tỷ lệ mol metanol/mỡ: 6
- Khối lượng xúc tác: 9 % khối lượng so với axit béo có trong mỡ
- Thời gian phản ứng : 4 giờ

b. Đối với quá trình trung hòa axit béo bằng kiềm:

- Tốc độ khuấy 180 vòng/phút
- Dung dịch kiềm có nồng độ 20°Bé
- Nhiệt độ trung hòa 60°C
- Thời gian trung hòa 20 phút

III.2 Hoàn thiện công đoạn phản ứng và xử lý sản phẩm

Trước tiên, tiến hành một mẻ phản ứng ở qui mô 1000 kg/mẻ để khảo nghiệm các thông số đã được đề xuất đối với qui mô 10 lít/mẻ. Tùy theo kết quả thu được, tiến hành điều chỉnh các thông số để thu được sản phẩm đạt tiêu chuẩn chất lượng. Kết quả phân tích các đặc tính của sản phẩm được trình bày trong bảng 18.

Kết quả phân tích chất lượng sản phẩm của mẻ phản ứng đầu tiên cho thấy mẫu có chỉ tiêu hàm lượng cặn cacbon và chỉ số axit vượt quá mức qui định trong tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 7717-07. Lý do không đạt có thể là do khi chuyển từ qui mô 10 lít/mẻ sang quy mô lớn hơn, tốc độ khuấy không thật sự thích hợp nên khả năng tiếp xúc của hỗn hợp phản ứng kém đi, dẫn đến việc giảm độ chuyển hóa của mỡ cá. Điều này cũng thể hiện rõ qua kết quả phân tích hàm lượng este của sản phẩm. Ngoài ra, có thể quá trình xử lý nguyên liệu, quá trình phản ứng hoặc quá trình xử lý sản phẩm ở qui mô lớn chưa ổn định nên chỉ số axit của sản phẩm khá cao. Tuy nhiên, trước tiên, chúng tôi giữ nguyên qui trình xử lý sản phẩm và chỉ tập trung điều chỉnh các thông số của quá trình phản ứng. Qua quá trình điều chỉnh chúng tôi nhận thấy, khi áp dụng tốc độ khuấy trên 200 vòng/phút (240 vòng/phút), hỗn hợp được khuấy quá mạnh nên bị văng lên thành thiết bị, đồng thời ở vùng sát với trục khuấy, gần như không có chất phản ứng. Kết quả là metanol phân tán không đồng đều trong toàn bộ khối phản ứng dẫn đến sự tiếp xúc kém giữa các pha. Vì vậy, chúng tôi tiến hành khảo sát ở các tốc độ khuấy nhỏ hơn 200 vòng/phút. Thực nghiệm 2 được tiến hành ở tốc độ

khuấy 180 vòng/phút. Kết quả là độ chuyển hóa mỡ tăng lên đến 98,3% và cặn cacbon giảm xuống dưới 0,05% (0,043%) – bảng 19. Như vậy, có thể tiến hành phản ứng ở tốc độ khuấy khoảng 180 vòng/phút.

Bảng 18: Khảo nghiệm điều kiện phản ứng ở qui mô pilot

Tên chỉ tiêu/Tên mẫu	Mẫu 1	TCVN-7717-07
Hàm lượng este, % kl	97,8	96,5 min
Khối lượng riêng tại 15 °C, kg/m ³	879,3	0,860 – 0,900
Điểm chớp cháy (cốc kín), °C	154	130,0 max
Nước và cặn, % thể tích	0,0050	0,050 max
Độ nhớt động học tại 40 °C, mm ² /s	4,8	1,9– 6,0
Tro sulphat, % khối lượng	0,006	0,020 max
Lưu huỳnh, ppm	20	500 max
Ăn mòn đồng,	1a	Nº1 max
Chỉ số xêtan	46	47 min
Điểm vẫn đục, °C	+ 13	Báo cáo
Cặn cacbon, % kl	0,063	0,050 max
Trị số axit, mg KOH/g	0,70	0,50 max
Chỉ số iốt, g iốt/100 g	44,3	120 max
Độ ổn định ôxy hoá tại 110 °C, h	6,2	6 min
Glycerin tự do, % khối lượng	0,020	0,020 max
Glycerin tổng, % khối lượng	0,24	0,240 max
Phospho, % khối lượng	0,0006	0,001 max
Nhiệt độ cất, 90 % thu hồi, °C	337	360 max
Na và Ka, mg/kg	4	5,0 max
Ngoại quan	không có nước tự do, cặn và tạp chất lơ lửng	không có nước tự do, cặn và tạp chất lơ lửng

Bảng 19: Sản phẩm của thực nghiệm điều chỉnh tốc độ khuấy

Tên chỉ tiêu/Tên mẫu	Mẫu 2	TCVN-7717-07
1. Hàm lượng este, % kl	98,3	96,5 min
2. Khối lượng riêng tại 15 °C, kg/m ³	877,6	0,860 – 0,900
3. Điểm chớp cháy (cốc kín), °C	154	130,0 max
4. Nước và cặn, % thể tích	0,0060	0,050 max
5. Độ nhớt động học tại 40 °C, mm ² /s	4,6	1,9– 6,0
6. Tro sulphat, % khối lượng	0,007	0,020 max
7. Lưu huỳnh, ppm	20	500 max
8. Ăn mòn đồng,	1a	N ^o 1 max
9. Chỉ số xêtan	46	47 min
10. Điểm vẫn đục, °C	+ 10	Báo cáo
11. Cặn cacbon, % kl	0,043	0,050 max
12. Trị số axit, mg KOH/g	0,83	0,50 max
13. Chỉ số iốt, g iốt/100 g	44,5	120 max
14. Độ ổn định ôxy hoá tại 110 °C, h	6,2	6 min
15. Glycerin tự do, % khối lượng	-	0,020 max
16. Glycerin tổng, % khối lượng	-	0,240 max
17. Phospho, % khối lượng	0,0006	0,001 max
18. Nhiệt độ cất, 90 % thu hồi, °C	337	360 max
19. Na và Ka, mg/kg	4	5,0 max
20. Ngoại quan	không có nước , cặn và tạp chất lơ lửng	không có nước, cặn và tạp chất lơ lửng

Sau khi đã xác định được tốc độ khuấy ổn định, chúng tôi tiến hành điều chỉnh quá trình với mong muốn đạt được chỉ tiêu chỉ số axit thấp hơn mức qui định (mẫu thứ hai vẫn có chỉ số axit cao, khoảng 0,83 mg KOH/g).

Giả thiết đầu tiên là nhiệt độ quá trình phản ứng được khống chế chưa tốt dẫn đến việc tại một thời điểm nào đó, nhiệt độ tăng cao kết hợp với sự có mặt của nước trong hỗn hợp phản ứng sẽ tạo điều kiện cho phản ứng thủy phân mỡ thành axit béo tự do. Thực tế, hệ thiết bị sẵn có của Viện Hóa học công nghiệp không thiết kế đầu đo nhiệt độ hỗn hợp phản ứng. Việc điều chỉnh nhiệt độ chủ yếu thông qua việc điều

chỉnh áp suất hơi nước gia nhiệt được cấp vào. Vì vậy, chúng tôi đã cải tiến thiết bị bằng cách thiết kế thêm một bộ phận đo nhiệt độ ở đáy thiết bị phản ứng mà trong đó, chúng tôi cắm một can nhiệt độ đủ dài, nối với máy đo nhiệt độ bằng kỹ thuật số để đo được chính xác nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng. Áp suất hơi nước cấp để gia nhiệt cũng như nhiệt độ phản ứng được điều chỉnh và theo dõi một cách cẩn thận để quá trình gia nhiệt diễn ra từ từ, không xảy ra sự quá nhiệt cục bộ. Tuy nhiên, kết quả phân tích các chỉ tiêu của sản phẩm thu được không tốt như mong muốn. Tất cả các chỉ tiêu của sản phẩm đều đạt, trừ chỉ tiêu trị số axit là còn cao hơn so với giá trị cho phép (0,63 so với 0,5 mg KOH/g) – bảng 20.

Giả thiết thứ hai, liên quan đến việc chuẩn bị nguyên liệu trước khi phản ứng, đã được đề xuất. Do đã kiểm tra hàm lượng nước trong nguyên liệu khi nhập về và biết là hàm lượng nước rất thấp (vết) nên chúng tôi đã tiến hành phản ứng ngay mà không qua quá trình sấy nguyên liệu. Tuy nhiên, rất có thể trong quá trình lưu giữ nguyên liệu và/hoặc quá trình nạp nguyên liệu vào thiết bị phản ứng, nguyên liệu đã bị lẫn nước. Thực tế, do điều kiện khí hậu (là mùa đông, nhiệt độ thấp) và do bản chất nguyên liệu mỡ cá (có nhiệt độ đông đặc cao) nên toàn bộ mỡ cá đóng trong thùng phuy bị đông đặc lại không thể dùng bơm để bơm vào thiết bị phản ứng. Vì vậy, phải chuyển nguyên liệu vào thùng phản ứng một cách thủ công. Trong quá trình vận chuyển, rất có thể độ ẩm rất cao của môi trường có ảnh hưởng đến hàm lượng nước trong nguyên liệu. Nước cũng có thể có trong thùng phản ứng (chưa đuổi nước một cách triệt để). Ở qui mô phòng thí nghiệm và qui mô 10 lít/mẻ, các trở ngại này ít khi gặp phải hoặc ảnh hưởng của chúng có thể bỏ qua được. Tuy nhiên, khi triển khai ở qui mô lớn hơn, các yếu tố này trở thành những trở ngại lớn. Để khắc phục vấn đề này, chúng tôi đã tiến hành sấy nguyên liệu ở 100°C, có khuấy, trong vòng 2 giờ trước khi phản ứng. Sau khi sấy, mỡ được làm nguội đến nhiệt độ phản ứng để bắt đầu giai đoạn phản ứng. Kết quả thật bất ngờ. Các mẻ phản ứng tiếp theo cho sản phẩm có tất cả các chỉ tiêu đều đạt tiêu chuẩn qui định bởi TCVN (bảng 21).

Bảng 20: Sản phẩm của thực nghiệm không chế nhiệt độ ổn định

Tên chỉ tiêu/Tên mẫu	Mẫu 3	TCVN-7717-07
Hàm lượng este, % kl	98,4	96,5 min
Khối lượng riêng tại 15 °C, kg/m ³	877,6	0,860 – 0,900
Điểm chớp cháy (cốc kín), °C	154	130,0 max
Nước và cặn, % thể tích	0,0050	0,050 max
Độ nhớt động học tại 40 °C, mm ² /s	4,6	1,9– 6,0
Tro sulphat, % khối lượng	0,006	0,020 max
Lưu huỳnh, ppm	20	500 max
Ăn mòn đồng,	1a	Nº1 max
Chỉ số xêtan	46	47 min
Điểm vẫn đục, °C	+ 10	Báo cáo
Cặn cacbon, % kl	0,026	0,050 max
Trị số axit, mg KOH/g	0,63	0,50 max
Chỉ số iốt, g iốt/100 g	44,3	120 max
Độ ổn định ôxy hoá, tại 110 °C, giờ	6,2	6 min
Glycerin tự do, % khối lượng	0,018	0,020 max
Glycerin tổng, % khối lượng	0,186	0,240 max
Phospho, % khối lượng	0,0006	0,001 max
Nhiệt độ cất, 90 % thu hồi, °C	337	360 max
Na và Ka, mg/kg	3	5,0 max
Ngoại quan	không có nước tự do, cặn và tạp chất lơ lửng	không có nước tự do, cặn và tạp chất lơ lửng

Bảng 21: Mẫu trung gian và thành phẩm

Tên chỉ tiêu/Tên mẫu	Mẫu 4	Mẫu 5	TCVN-7717-07
Hàm lượng este, % kl	98,4	98,4	96,5 min
Khối lượng riêng tại 15 °C, kg/m ³	877,6	876,1	0,860 – 0,900
Điểm chớp cháy (cốc kín), °C	154	154	130,0 max
Nước và cặn, % thể tích	0,0050	0,0050	0,050 max
Độ nhớt động học tại 40 °C, mm ² /s	4,6	4,4	1,9– 6,0
Tro sunphat, % khối lượng	0,006	0,006	0,020 max
Lưu huỳnh, ppm	20	20	500 max
Ăn mòn đồng,	1a	1a	N°1 max
Chỉ số xêtan	46	46	47 min
Điểm vẩn đục, °C	+ 10	+ 10	Báo cáo
Cặn cacbon, % kl	0,037	0,041	0,050 max
Trị số axit, mg KOH/g	0,38	0,4	0,50 max
Chỉ số iốt, g iốt/100 g	44,2	44,3	120 max
Độ ổn định ôxy hoá, tại 110 °C, giờ	6,2	6,2	6 min
Glycerin tự do, % khối lượng	0,018	0,018	0,020 max
Glycerin tổng, % khối lượng	0,184	0,184	0,240 max
Phospho, % khối lượng	0,0006	0,0006	0,001 max
Nhiệt độ cất, 90 % thu hồi, °C	337	337	360 max
Na và Ka, mg/kg	4	3	5,0 max
Ngoại quan	không có nước tự do, cặn và tạp chất lơ lửng	không có nước tự do, cặn và tạp chất lơ lửng	không có nước tự do, cặn và tạp chất lơ lửng

III.3 Tiến hành sản xuất thử nghiệm sau khi đã ổn định các thông số

Chất lượng sản phẩm của các mẻ thực nghiệm trong quá trình sản xuất thử nghiệm để thu được 1000 lít sản phẩm B100 được trình bày trong bảng 22. Mẫu 1 đến mẫu 3 là sản phẩm của 3 mẻ phản ứng tiến hành ở cùng điều kiện. Mẫu TP (mẫu thành phẩm), là hỗn hợp của 3 mẫu trên. Đây chính là mẫu được sử dụng để pha chế 17 330 lít B5.

Kết quả phân tích chất lượng của 3 mẻ sản phẩm cho thấy cả 3 mẻ đều đạt các chỉ tiêu qui định bởi tiêu chuẩn Việt Nam TCVN-7717-07. Tất nhiên, mẫu thành phẩm, là hỗn hợp của cả 3 mẫu có chất lượng hoàn toàn thỏa mãn các chỉ tiêu chất lượng qui định bởi TCVN-7717-07. Điều đó chứng tỏ qui trình công nghệ đã ổn định, các thông số được lựa chọn đều thích hợp và sản phẩm hoàn toàn đạt tiêu chuẩn để pha nhiên liệu B5. Ngoài ra, hiệu suất thu hồi và tái sử dụng metanol cũng như hiệu suất thu biodiesel của quá trình là rất cao (bảng 22).

Bảng 22: Chất lượng sản phẩm B100 sản xuất thử nghiệm ở qui mô pilot

Tên chỉ tiêu/Tên mẫu	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu TP
Hàm lượng este, % kl	98,3	98,3	98,5	98,4
Khối lượng riêng tại 15 °C, kg/m ³	880,0	878,6	879,6	878,9
Điểm chớp cháy (cốc kín), °C	148	149	148	150
Nước và cặn, % thể tích	0,0060	0,0040	0,0050	0,0050
Độ nhớt động học tại 40 °C, mm ² /s	4,6	4,6	4,6	4,6
Tro sulphát, % khối lượng	0,001	0,001	0,001	0,001
Lưu huỳnh, ppm	0,009 (90)	0,005 (50)	0,005 (50)	0,005 (50)
Ăn mòn đồng,	1a	1a	1a	1a
Chỉ số xêtan	51	51	51	51
Điểm vẫn đục, °C	+ 10	+ 10	+ 10	+ 10
Cặn cacbon, % kl	0,02	0,025	0,015	0,019
Trị số axit, mg KOH/g	0,31	0,42	0,30	0,35
Chỉ số iốt, g iốt/100 g	44,3	44,2	44,3	44,3
Độ ổn định ôxy hoá, tại 110 °C, giờ	6,2	6,2	6,2	6,2

Glycerin tự do, % khối lượng	0,017	-	-	0,018
Glycerin tổng, % khối lượng	0,182	-	-	0,184
Phospho, % khối lượng	0,0006 (6)	0,0006 (6)	0,0006 (6)	0,0006 (6)
Nhiệt độ cất, 90 % thu hồi, °C	320	337	337	337
Na và Ka, mg/kg	3	3	4	3
Ngoại quan	không có nước tự do, cặn và tạp chất lơ lửng	không có nước tự do, cặn và tạp chất lơ lửng	không có nước tự do, cặn và tạp chất lơ lửng	không có nước tự do, cặn và tạp chất lơ lửng
Hiệu suất thu hồi và tái sử dụng metanol (so với lý thuyết)	98,5	98,0	98,2	
Hiệu suất thu biodiesel (so với lý thuyết)	98,5	98,0	98,2	

III.4. Đề xuất quy trình công nghệ

Từ những qui trình thực nghiệm trong phòng thí nghiệm và những kết quả đạt được khi tiến hành sản xuất thử với qui mô 1000 kg nguyên liệu/mẻ, chúng tôi mạnh dạn đề xuất qui trình công nghệ ở qui mô lớn hơn. Trong khuôn khổ các nghiên cứu của đề tài này, chúng tôi đề xuất qui trình công nghệ hoạt động gián đoạn. Qui trình công nghệ hoạt động liên tục đòi hỏi nhiều nghiên cứu hơn nữa liên quan đến quá trình thiết bị và sử dụng các phần mềm để mô phỏng.

III.4.1 Quy trình xử lý sơ bộ nguyên liệu

Để qui trình có thể tương thích với các loại nguyên liệu có trị số axit khác nhau, cần tổ hợp qui trình chuyển hóa transester hóa với qui trình xử lý nguyên liệu (hình 7).

Trước tiên, nguyên liệu được gia nhiệt đến nóng chảy rồi lọc tạp chất cơ học (nếu có). Nếu nguyên liệu có trị số axit không quá cao (dưới 5 mg KOH/g), tiến hành trung hòa axit béo bằng kiềm tại thiết bị trung hòa, rồi rửa sản phẩm để tách xà phòng. Nếu nguyên liệu có trị số axit cao, tiến hành phản ứng este hóa axit béo với metanol, sử dụng xúc tác axit. Sau phản ứng, trung hòa xúc tác bằng kiềm loãng rồi đưa qua thiết bị lắng để lắng tách nước và muối khỏi sản phẩm. Chưng cất để thu hồi metanol dư rồi rửa sản phẩm để tách xà phòng. Nước rửa của toàn bộ quá trình được tập hợp để xử lý. Sản phẩm được sấy trong chân không để tách nước.

Các điều kiện thích hợp của qui trình là :

a. Đối với quá trình este hóa axit béo với etanol:

- Tốc độ khuấy 180 vòng/phút
- Nhiệt độ: hồi lưu
- Tỷ lệ mol metanol/mỡ: 6
- Khối lượng xúc tác: 9 % khối lượng so với axit béo có trong mỡ
- Thời gian phản ứng : 4 giờ

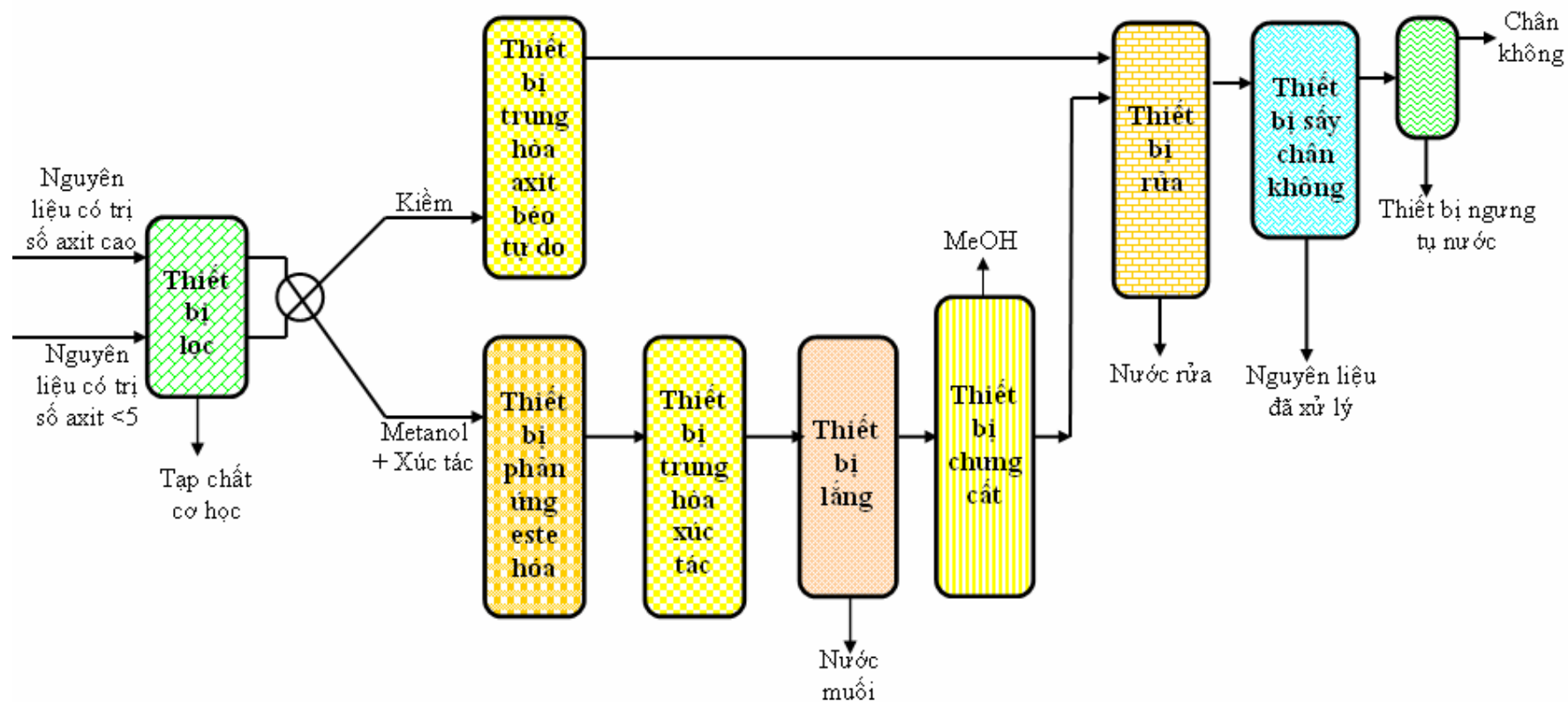
b. Đối với quá trình trung hòa axit béo bằng kiềm:

- Tốc độ khuấy 180 vòng/phút

- Dung dịch kiềm có nồng độ 20°Bé
- Nhiệt độ trung hòa 60°C
- Thời gian trung hòa 20 phút

Hiệu suất của quá trình là 97 – 99% so với lý thuyết.

Cần lưu ý rằng trong hai qui trình mô tả trên đây, các thiết bị lắng có thể được thay thế bằng thiết bị ly tâm và thiết bị rửa thông thường có thể được thay thế bằng thiết bị rửa ngược dòng liên tục. Tùy theo khả năng đầu tư ban đầu, có thể sử dụng thiết bị loại này hoặc loại khác. Những thiết bị mà chúng tôi mô tả trên đây là những thiết bị đòi hỏi chi phí đầu tư thấp nhất và tiêu tốn ít năng lượng. Tất nhiên, thời gian đòi hỏi để vận hành một chu trình, vì thế sẽ là dài nhất.



Hình 7: Sơ đồ nguyên lý hệ thống xử lý nguyên liệu

III.4.2 Qui trình tổng hợp biodiesel (hình 8)

Tiêu chuẩn nguyên liệu cho quá trình :

Metanol :

- Hàm lượng metanol : $\geq 99,5$ % khối lượng
- Hàm lượng nước : $\leq 0,1\%$ khối lượng

Dầu mỡ động thực vật :

- Chỉ số axit : < 1 mg KOH/g
- Hàm lượng photpho : ≤ 10 ppm
- Hàm lượng nước : $\leq 0,1\%$ khối lượng

Trước tiên, mỡ được nạp vào thiết bị phản ứng cùng với metanol và hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng. Khi đạt nhiệt độ, dung dịch xúc tác hòa tan trong metanol được thêm vào thiết bị phản ứng. Lượng metanol được tính toán sao cho tổng lượng metanol ban đầu và lượng metanol dùng để hòa tan xúc tác đúng bằng lượng metanol cần dùng cho phản ứng. Sau khi kết thúc phản ứng, hỗn hợp sản phẩm được bơm sang thiết bị trung hòa để trung hòa xúc tác kiềm bằng axit loãng. Sau đó, hỗn hợp được chuyển sang thiết bị lắng để tách glycerin khỏi sản phẩm. Phần lớn metanol dư sẽ tập trung trong pha giàu glycerin. Một phần nhỏ metanol lẫn trong metyl este sẽ được tách ra nhờ thiết bị chưng cất. Sau đó, metyl este được rửa với nước muối rồi với nước để tách xà phòng và muối. Cuối cùng, metyl este được sấy trong thiết bị sấy chân không. Glycerin tách khỏi metyl este được chuyển đến thiết bị xử lý axit rồi thiết bị lắng. Tại đó, thu được ba pha : axit béo, glycerin và muối. Axit béo có thể tận dụng để sản xuất biodiesel, muối photphat có thể được sử dụng làm phân bón. Glycerin có lẫn nước và metanol được chuyển đến thiết bị chưng cất để tách metanol và nước. Thu được sản phẩm glycerin thô 85%.

Điều kiện thích hợp của quá trình phản ứng là như sau :

- Thời gian phản ứng : 1,5 giờ
- Nhiệt độ phản ứng : 60°C
- Tốc độ khuấy : khoảng 180 vòng/phút

- Tỷ lệ mol metanol/nguyên liệu : 9/1

Điều kiện thích hợp của quá trình xử lý sản phẩm :

- Tác nhân trung hòa KOH: dung dịch HCl 10%
- Thời gian lắng để tách glyxerin khỏi sản phẩm: 18 h
- Số lần rửa metyl este bằng dung dịch NaCl 10% ở 70°C: 2 lần
- Thời gian lắng giữa 2 lần rửa: 3 giờ
- Số lần rửa metyl este bằng nước: 3 lần
- Nhiệt độ quá trình rửa: 100°C
- Tốc độ khuấy khi rửa metyl este bằng nước: 250 vòng/phút
- Tỷ lệ nước/metyl este: 1,4/1
- Thời gian mỗi lần rửa: 15 phút
- Thời gian lắng giữa hai lần rửa: 60 phút
- Sấy sản phẩm trong chân không ở 80°C trong 6 giờ

Hiệu suất thu hồi metanol và biodiesel đạt tương ứng trên 98% và 99%.

Từ các kết quả trên có thể tính toán được tiêu hao nguyên liệu để sản xuất ra 1000 kg sản phẩm biodiesel (qui theo nguyên liệu mỡ cá chuẩn) như sau :

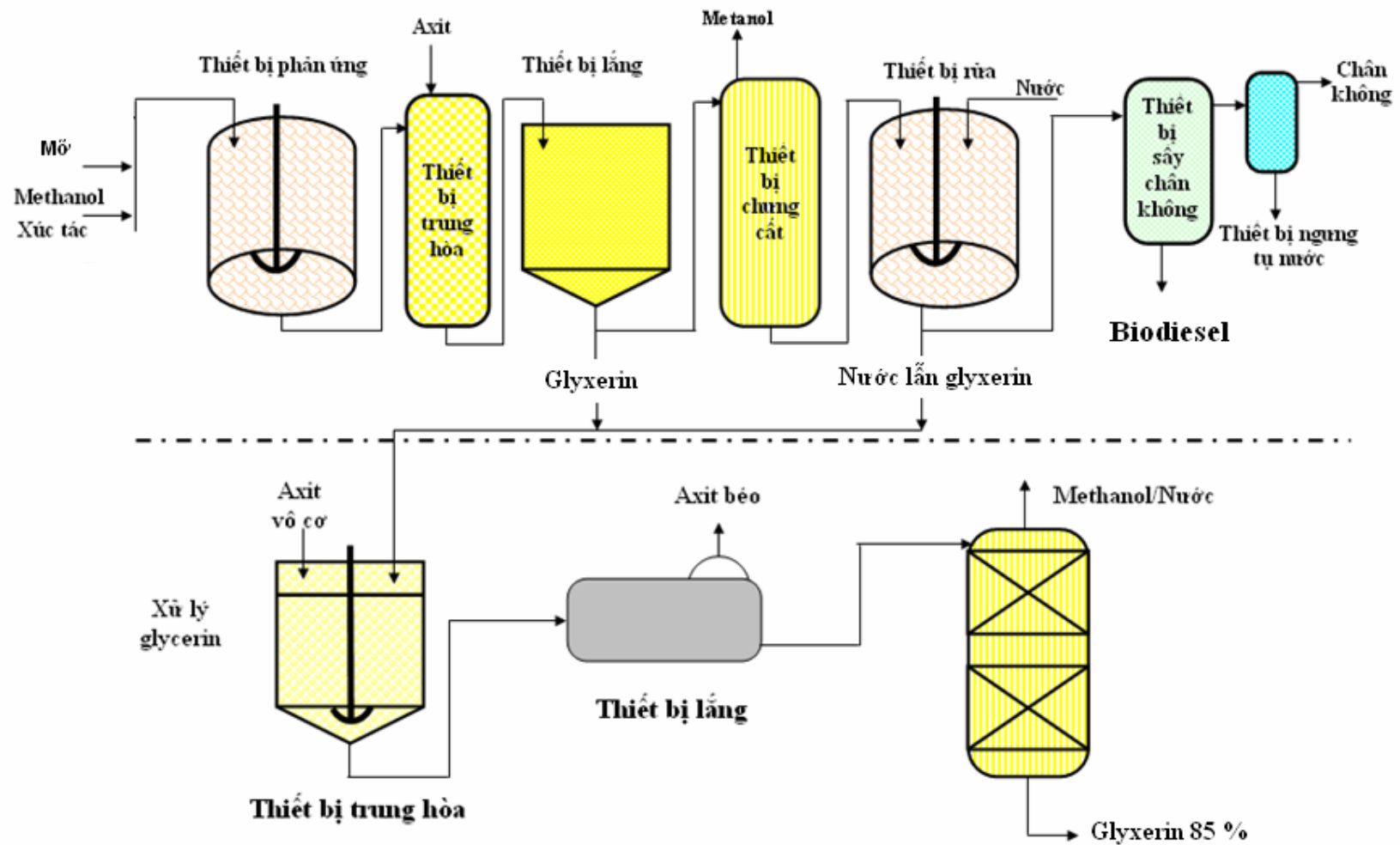
Tiêu hao nguyên liệu:

Mỡ cá (chỉ số axit < 1):	1176	kg
Metanol (> 99,9 %):	145	kg
KOH (82%):	13	kg
Axit HCl (35%):	10	lít
NaCl:	250	kg

Sản phẩm phụ:

Glyxerin 85% :	115	kg
Phân bón:	100	kg
Axit béo (từ quá trình tinh chế glyxerin):	10	kg

Trên đây là tiêu hao nguyên liệu của quá trình sản xuất biodiesel theo công nghệ truyền thống, sử dụng hệ thống thiết bị chế tạo tại Việt Nam, tương đối thủ công. Sử dụng hệ thống thiết bị hiện đại và đồng bộ (thiết bị ly tâm 3 pha, thiết bị rửa ngược dòng, thiết bị phản ứng liên tục) sẽ góp phần làm giảm đáng kể tiêu hao nguyên liệu. Ngoài ra, nếu sản xuất biodiesel với công suất đủ lớn để việc tận thu và nâng cao giá trị sử dụng của các sản phẩm phụ như glycerin, phân bón trở nên có hiệu quả thì giá thành biodiesel có thể được giảm đi. Tuy nhiên, cần phải thừa nhận một thực tế rằng ngay cả ở các nước tiên tiến, trong thời điểm hiện nay, nếu không có sự trợ giá từ phía Chính phủ thì biodiesel cũng ít có cơ hội cạnh tranh về giá thành với nhiên liệu truyền thống.



Hình 8: Sơ đồ nguyên lý hệ thống thiết bị sản xuất biodiesel từ mỡ cá tính chế

III.5 Đề xuất phương án hoàn thiện công nghệ ở 4 cơ sở sản xuất đã khảo sát

Sau khi đã hoàn thiện công nghệ trên hệ thiết bị pilot tại Viện Hóa học công nghiệp, chúng tôi đã có cơ sở khoa học để có thể sơ bộ đề xuất các phương án hoàn thiện công nghệ tại 4 cơ sở sản xuất biodiesel đã khảo sát (bảng 23). Tất nhiên, để đạt được kết quả tốt trong giai đoạn triển khai sau này, cần có sự hợp tác chặt chẽ giữa nhóm đề tài và cơ sở sản xuất để có thể nắm được một cách chi tiết các điều kiện công nghệ, hiệu suất quá trình của các cơ sở sản xuất (khi đoàn đi khảo sát, các cơ sở sản xuất luôn tránh trình bày những vấn đề này vì đó là bí quyết công nghệ của họ).

Bảng 23 : Đề xuất phương án hoàn thiện công nghệ tại 4 cơ sở sản xuất

Cơ sở	Yếu điểm	Lý do	Biện pháp khắc phục
1	- Độ chuyển hóa thấp - Mẫu bị biến đổi chất lượng theo thời gian	- Thời gian phản ứng chưa đủ - Khuấy trộn không tốt - Không trộn phụ gia chống oxy hóa vào sản phẩm ngay sau khi sản xuất	- Tăng thời gian phản ứng - Cải thiện hệ thống thiết bị khuấy trộn - Lắp đặt hệ thống phối trộn phụ gia chống oxy hóa
2	- Ô nhiễm môi trường - Tồn thất metanol - Trị số axit của sản phẩm cao - Mẫu bị biến đổi chất lượng theo thời gian	- Thiết bị phản ứng không có sinh hàn hồi lưu, không thu hồi metanol - Có phản ứng phụ tạo axit béo tự do - Không trộn phụ gia chống oxy hóa vào sản phẩm ngay sau khi sản xuất	- Cải tiến hệ thống thu hồi metanol dư, không thải ra môi trường - Sấy kỹ nguyên liệu trước khi phản ứng - Lắp đặt hệ thống phối trộn phụ gia chống oxy hóa
3	- Độ chuyển hóa không cao - Chỉ số axit của sản phẩm cao - Mẫu bị biến đổi chất lượng theo thời gian	- Gia nhiệt bằng than nên nhiệt độ không ổn định trong suốt quá trình phản ứng và không đều trong toàn bộ khối phản ứng - Thời gian phản ứng chưa đủ dài - Có phản ứng phụ tạo axit béo tự do - Không trộn phụ gia chống oxy hóa vào sản phẩm ngay sau khi sản xuất	- Cải tiến hệ thống gia nhiệt - Tăng thời gian phản ứng - Sấy kỹ nguyên liệu trước khi phản ứng - Lắp đặt hệ thống phối trộn phụ gia chống oxy hóa
4	- Độ chuyển hóa rất thấp - Chỉ số axit của sản phẩm khá cao - Mẫu bị biến đổi chất lượng theo thời gian	- Thời gian phản ứng chưa đủ dài - Có thể nguyên liệu không đạt tiêu chuẩn vì trị số axit cao (nên khi dùng xúc tác KOH, axit béo phản ứng với KOH để tạo xà phòng dẫn đến việc không còn đủ lượng xúc tác KOH cần thiết cho phản ứng nữa) - Có phản ứng phụ tạo axit béo tự do - Không trộn phụ gia chống oxy hóa vào sản phẩm ngay sau khi sản xuất	- Xử lý mẫu trước khi phản ứng nếu trị số axit của nguyên liệu vượt tiêu chuẩn - Sấy kỹ nguyên liệu trước khi phản ứng - Tăng thời gian phản ứng - Lắp đặt hệ thống phối trộn phụ gia chống oxy hóa

IV. NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ VÀ ĐƠN PHA CHẾ B5

IV.1 Nghiên cứu sử dụng phụ gia cho biodiesel B100

Metylestere (B100) được tổng hợp từ các loại dầu thực vật chứa trong phân tử của chúng các axit béo có một, hai và ba nối đôi. Vì vậy, chúng có độ bền chống thủy phân và độ bền chống oxy hóa kém hơn nhiều so với diesel gốc khoáng. Vì vậy, biodiesel không bền về mặt hóa học trong quá trình bảo quản. Để khắc phục tính ổn định của sản phẩm trong bảo quản, đồng thời, kế thừa các kết quả nghiên cứu đã có từ đề tài trước [71], nhóm đề tài đã tiến hành nghiên cứu đưa vào B100 hai loại phụ gia chống oxy hóa với các tỷ lệ như trong bảng 24.

Bảng 24: Tỷ lệ phụ gia trong biodiesel B100

TT	Loại phụ gia	Hàm lượng trong B100 (% kl)		
01	Phụ gia A1 (phụ gia chống oxy hóa dạng dẫn xuất của paracresol)	0,01	0,025	0,05
02	Phụ gia A2 (phụ gia chống oxy hóa dạng alkylat phenyl α -naphthylamin)	0,01	0,025	0,05

Sau khi đã pha phụ gia với các tỷ lệ nêu trên, mẫu sản phẩm được đánh giá khả năng chịu oxy hóa theo phương pháp P&W 512 B (phương pháp xác định bom oxy hóa trong thời gian 48 h ở 21°C, tốc độ thổi khí 5 lít/giờ có xúc tác kim loại). Kết quả được trình bày trong bảng 25.

Kết quả trên bảng cho thấy đối với cả hai loại phụ gia, khi tăng hàm lượng từ 0,01% đến 0,05%, sự thay đổi tính chất của các sản phẩm oxy hóa trong các mẫu sản phẩm càng giảm và giảm rõ rệt nhất ở hàm lượng phụ gia bằng 0,05% khối lượng. Điều này tương đương với việc tính ổn định oxy hóa của sản phẩm tăng khi hàm lượng phụ gia tăng. Kết quả đo tính bền oxy hóa của sản phẩm chứa 0,05% phụ gia A1 hoặc A2 cho thấy chỉ tiêu này đạt mức qui định bởi TCVN 7717-07 (độ bền oxy hóa thấp nhất là 6 giờ). Các kết quả nghiên cứu trên đây phù hợp với các nghiên cứu đã được công bố, rằng thử nghiệm đo độ ổn định oxy hóa chỉ đúng và có ý nghĩa đối với B100 đã pha thêm phụ

gia chống oxy hóa. Do đó, hàm lượng phụ gia đưa vào B100 đã được lựa chọn là 0,05% khối lượng và phụ gia được lựa chọn là phụ gia A1 (dẫn xuất của octocresol). Mặc dù phụ gia A2 có tính ổn định cao hơn nhưng không được lựa chọn vì trong phụ gia A2 có chứa khoảng 4,2 % khối lượng N, là nguyên nhân làm cho hàm lượng NOx trong khói xả tăng lên.

Bảng 25: Các chỉ tiêu của sản phẩm sau thử nghiệm oxy hoá

Loại sản phẩm	Thay đổi độ nhớt ở 40°C (%)	Thay đổi chỉ số axit (mg KOH/g)	Hàm lượng cặn (mg/100ml)
Không chứa phụ gia	280	13,6	25
0,01% phụ gia A1	246	11,5	21
0,01% phụ gia A2	210	10,5	19
0,025% phụ gia A1	100	5,8	9
0,025% phụ gia A2	85	5,5	7
0,05% phụ gia A1	29	2,2	1,5
0,05% phụ gia A2	25	1,8	1,0

IV.2 Nghiên cứu qui trình pha chế

Quá trình pha chế trong phòng thí nghiệm được tiến hành trong thiết bị pha chế 10 lít/mẻ. Có hai yếu tố có thể ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm là tốc độ và thời gian khuấy trộn. Trong tài liệu [71], thời gian khuấy trộn được chọn là 15 phút, tốc độ khuấy trộn chưa công bố. Vì thế, trong thực nghiệm đầu tiên, chúng tôi lựa chọn thời gian khuấy là 15 phút và tốc độ khuấy 267 vòng/phút (tốc độ cực đại của thiết bị khuấy).

Kết quả đánh giá chất lượng của sản phẩm được trình bày trong bảng 26.

Bảng 26: Các chỉ tiêu của sản phẩm B5

TT	Tên chỉ tiêu	Kết quả phân tích	Giá trị quy định	Phương pháp phân tích
1	Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg	463	500 max	TCVN 6701:2000
2	Chỉ số xêtan	55	46 min	ASTM D 4737
3	Nhiệt độ cất ở 90% thể tích, °C	345	360 max	TCVN 2698:2002
4	Điểm chớp cháy cốc kín, °C	77	55 min	TCVN 6608:2000
5	Độ nhớt động học ở 40°C, cSt	3,93	2 - 4,5	TCVN 3171:2003
6	Cặn cacbon của 10% cặn chưng cất, % khối lượng	0,05	0,3 max	TCVN 6324:1997
7	Điểm đông đặc, °C	- 2	+ 6 max	TCVN 3753:1995
8	Hàm lượng tro, % khối lượng	0,002	0,01 max	TCVN 2690:1995
9	Hàm lượng nước, mg/kg	62	200 max	ASTM E203
10	Tạp chất dạng hạt, mg/l	-	10 max	ASTM D2276
11	Ăn mòn mảnh đồng ở 50°C, 3 giờ, max.	1a	Loại 1	TCVN 2694: 2000
12	Khối lượng riêng ở 15°C, kg/m ³	848	820 - 860	TCVN 6594:2000
13	Ngoại quan	Sạch trong	Sạch trong	ASTM D 4176

Kết quả phân tích cho thấy sản phẩm B5 đạt tiêu chuẩn qui định đối với diesel. Vì vậy, điều kiện pha chế như trên là hoàn toàn phù hợp. Tuy nhiên, chúng tôi vẫn tiến hành

một số mẻ thực nghiệm với tốc độ khuấy thấp hơn (tốc độ khuấy tương ứng với mẻ thứ 2, 3, 4 là 240, 200 và 180 vòng/phút). Các kết quả được trình bày ở bảng 27.

Bảng 27: Các chỉ tiêu của sản phẩm B5

TT	Tên chỉ tiêu	Tên mẫu			Giá trị quy định	Phương pháp phân tích
		2	3	4		
1	Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg	460	461	467	500 max	TCVN 6701:2000
2	Chỉ số xêtan	55	55	55	46 min	ASTM D4737
3	Nhiệt độ cất ở 90% thể tích, °C	345	345	345	360 max	TCVN 2698:2002
4	Điểm chớp cháy cốc kín, °C	75	76	77	55 min	TCVN 6608:2000
5	Độ nhớt động học ở 40°C, cSt	3,92	3,90	3,93	2 - 4,5	TCVN 3171:2003
6	Cặn cacbon của 10% cặn chung cất, % khối lượng	0,05	0,05	0,05	0,3 max	TCVN 6324:1997
7	Điểm đông đặc, °C	- 2	- 2	- 2	+ 6 max	TCVN 3753:1995
8	Hàm lượng tro, % khối lượng	0,002	0,002	0,002	0,01 max	TCVN 2690:1995
9	Hàm lượng nước, mg/kg	60	60	70	200 max	ASTM E203
10	Tạp chất dạng hạt, mg/l	-	-	-	10 max	ASTM D2276
11	Ăn mòn mảnh đồng ở 50°C, 3 giờ, max.	1a	1a	1a	Loại 1	TCVN 2694: 2000
12	Khối lượng riêng ở 15°C, kg/m ³	848	848	848	820 - 860	TCVN 6594:2000
13	Ngoại quan	Sạch trong	Sạch trong	Sạch trong	Sạch trong	ASTM D 4176

Ở các tốc độ khuấy thấp hơn, vẫn thu được các hỗn hợp B5 đạt tiêu chuẩn. Điều đó chứng tỏ tốc độ khuấy ít có ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm. Điều này hoàn toàn phù hợp với lý thuyết vì đã được thừa nhận rằng biodiesel tan lẫn hoàn toàn trong diesel.

V. PHA CHẾ 17 330 LÍT B5 VÀ ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG SẢN PHẨM

V.1 Đánh giá tính chất hóa lý của nguyên liệu trước khi pha chế

Nguyên liệu dùng để pha chế nhiên liệu biodiesel B5 với lượng lớn gồm hai loại: diesel khoáng và biodiesel B100 (sau khi đã pha thêm phụ gia ổn định độ oxy hóa). Các nguyên liệu sử dụng đã được kiểm tra chất lượng bởi nơi pha chế trước khi tiến hành pha chế. Kết quả phân tích cho thấy hai nguyên liệu đều đạt yêu cầu như quy định và có thể dùng để pha chế biodiesel B5.

V.2 Pha chế biodiesel B5

Đã pha chế 18 mẻ sản xuất biodiesel B5 với quy mô trung bình 1000 lít/mẻ theo tỷ lệ 5% biodiesel B100 từ mỡ cá (đã có phụ gia tăng độ ổn định oxy hóa) và 95% diesel khoáng. Bốn mẫu B5 trung gian được lấy ngẫu nhiên và mẫu thành phẩm, là mẫu trộn đồng đều các mẻ, được đánh giá chất lượng bằng cách phân tích toàn bộ các chỉ tiêu quy định cho nhiên liệu diesel khoáng theo tiêu chuẩn TCVN 5689:2005 trừ chỉ tiêu độ bôi trơn xác định theo ASTM D 6079 chưa thực hiện được ở Việt Nam.

Tổng số sản phẩm biodiesel B5 thu được là 17330 lít.

V.3 Đánh giá chất lượng của biodiesel B5

Kết quả đánh giá chất lượng của các mẫu trung gian và thành phẩm được trình bày tại bảng 28.

Bảng 28: Kết quả phân tích mẫu B5 trung gian và thành phẩm

Tên chỉ tiêu	Giá trị đo được của mẫu					Mức	Phương pháp
	1	2	3	4	TP		
Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg	470	468	470	472	470	500 max	TCVN 6701:2000
Chỉ số xêtan	54	54	54	54	54	46 min	ASTM D4737
Nhiệt độ cất ở 90% thể tích, °C	344	342	348	346	346	360 max	TCVN 2698:2002
Điểm chớp cháy cốc kín, °C	75	78	76	79	77	55 min	TCVN 6608:2000
Độ nhớt động học ở 40°C, cSt	3,89	3,92	3,90	3,93	3,91	2 - 4,5	TCVN 3171:2003
Cặn các bon của 10% cặn chưng cất, % kl	0,0486	0,0488	0,0487	0,0488	0,0487	0,3 max	TCVN 6324:1997
Điểm đông đặc, °C	-3	-3	-3	-3	-3	+ 6 max	TCVN 3753:1995
Hàm lượng tro, % kl	0,0022	0,0023	0,0024	0,0026	0,0025	0,01 max	TCVN 2690:1995
Hàm lượng nước, mg/kg	70	70	70	70	70	200 max	ASTM E203
Tạp chất dạng hạt, mg/l	6	6	6	6	6	10 max	ASTM D2276
Ăn mòn mảnh đồng ở 50°C, 3 giờ, max.	1a	1a	1a	1a	1a	Loại 1	TCVN 2694: 2000
Khối lượng riêng ở 15°C, kg/m ³	844,1	843,9	844,1	844,3	844,2	820 - 860	TCVN 6594:2000
Ngoại quan	Sạch trong	Sạch trong	Sạch trong	Sạch trong	Sạch trong	Sạch trong	ASTM D4176

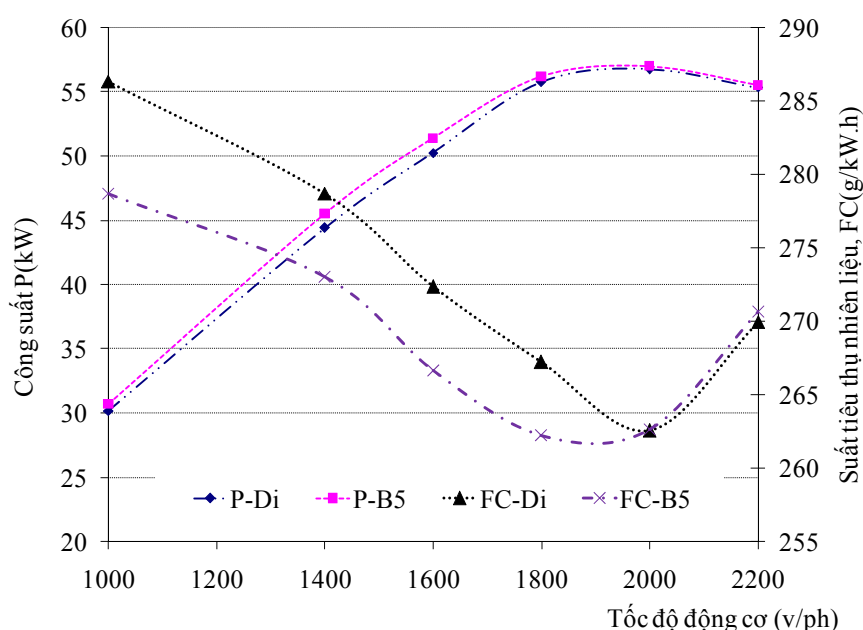
Kết quả phân tích cho thấy các mẫu nhiên liệu biodiesel B5 có các tính chất hóa lý đạt theo tiêu chuẩn TCVN 5689:2005 và đủ điều kiện để thử nghiệm đại trà trên xe ô tô.

VI. THỬ NGHIỆM TRÊN BĂNG THỬ

VI.1 Kết quả thử nghiệm đối chứng

Kết quả thử nghiệm đối chứng nhiên liệu biodiesel có nguồn gốc mỡ cá basa trên động cơ D243 thể hiện ở hình 9 đối với các chỉ tiêu công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu, và hình 10 đối với các thành phần phát thải.

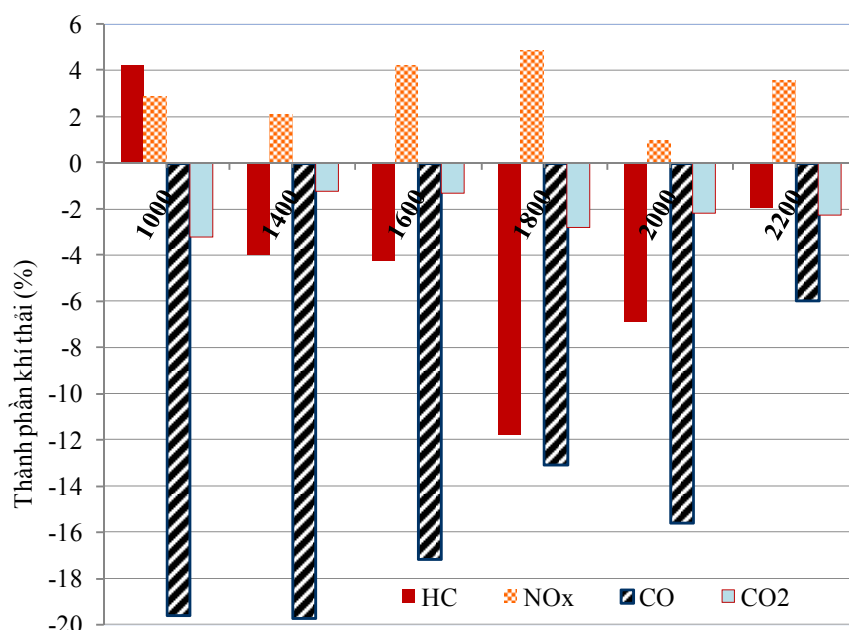
Qua đồ thị trên hình 9, ta thấy khi động cơ chạy bằng nhiên liệu B5, công suất tăng trên toàn dải tốc độ thử nghiệm (giá trị tăng cao nhất là 2,45% ở tốc độ $n = 1400$ vòng/phút) và suất tiêu thụ nhiên liệu đều giảm trên toàn dải tốc độ thử nghiệm (giá trị giảm lớn nhất là 2,67 % ở $n = 1000$ vòng/phút). Tính trung bình cho toàn dải tốc độ thử nghiệm của đường đặc tính ngoài, khi vận hành với nhiên liệu B5, công suất tăng 1,33 %, suất tiêu hao nhiên liệu giảm 1,39 %.



Hình 9 : Kết quả thử nghiệm đối chứng về công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu theo đường đặc tính tốc độ ở 100% tải đối với động cơ D243-B5 trước thử nghiệm bền

Mức tăng công suất cũng như mức giảm tiêu thụ nhiên liệu trung bình mặc dù không lớn (lần lượt là 1,33% và 1,39%) khi động cơ sử dụng nhiên liệu biodiesel B5, nhưng các giá trị này thể hiện sự cải thiện về quá trình cháy của động cơ khi vận hành với nhiên liệu

B5. Trên thực tế, nhiệt trị của nhiên liệu B100 thấp hơn so với diesel nhưng với tỷ lệ không lớn trong hỗn hợp (chỉ 5%) nên chênh lệch này không đáng kể, trong khi đó, nhờ quá trình cháy được cải thiện do nhiên liệu biodiesel B100 có chứa thành phần oxy, nhiên liệu được tận dụng một cách triệt để và hiệu quả hơn, cho phép nâng cao các chỉ tiêu kinh tế, kỹ thuật của động cơ. Nhận định này cũng được thể hiện rất rõ ở chất lượng phát thải thể hiện ở hình 10, theo đó, phát thải CO, HC nhìn chung tăng lên, trong khi đó, do nhiệt độ cháy cao, hàm lượng NOx tăng lên khi sử dụng nhiên liệu B5. Phát thải CO₂ giảm đối với nhiên liệu B5 do hệ quả của việc giảm tiêu thụ nhiên liệu đã được giải thích ở hình 9, mặc dù về nguyên tắc, khi quá trình cháy tốt hơn, lượng CO₂ tạo ra phải nhiều hơn.



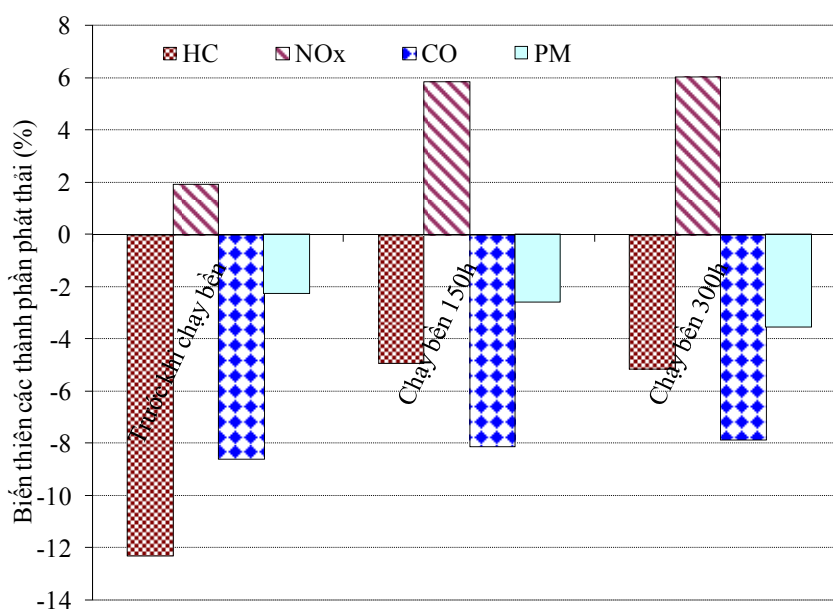
Hình 10 : Kết quả thử nghiệm đối chứng về khí thải theo đường đặc tính tốc độ ở 100% tải đối với động cơ D243-B5 trước thử nghiệm bền

Hình 10 thể hiện rõ các thành phần phát thải CO, CO₂ và HC đều giảm còn NO_x thì tăng khi sử dụng nhiên liệu B5. Trong đó, CO giảm tới 19,73 % (ở n = 1400 vòng/phút), CO₂ giảm nhiều nhất là 3,23 % (ở n = 1000 vòng/phút), HC giảm tới 11,8 % (ở n = 1800 vòng/phút) và NO_x tăng cao nhất là 4,85 % (n = 1800 vòng/phút). Như vậy, trung bình trên toàn dải thử nghiệm theo đường đặc tính ngoài (đặc tính tốc độ ở 100 % tải) thì CO

giảm 15,18 %, CO₂ giảm 2,28 %, HC giảm 4,11 % và NO_x tăng 3,1 % (một số kết quả ở các chế độ thử nghiệm khác xem thêm trong phụ lục).

Kết quả thử nghiệm đối chứng phát thải theo chu trình ECE R49 (tiêu chuẩn Euro II) trước khi chạy bền, sau 150 h và sau 300 h chạy bền được thể hiện trên hình 11 (đối với động cơ D243-B5) và trên hình 12 (đối với động cơ D243-Di).

Trên hình 11, HC giảm tới 12,29 %, CO giảm tới 8,60 %, PM giảm 3,55 % và phát thải NO_x của động cơ tăng tới 6,03 %.

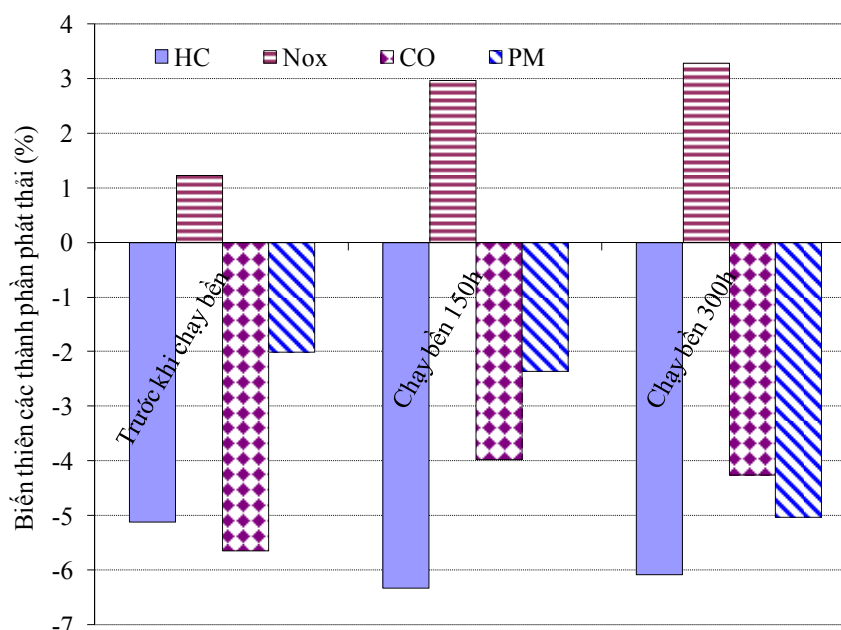


Hình 11 : Kết quả thử nghiệm đối chứng theo chu trình ECE R49 trên động cơ D243-B5

Hình 12 chỉ rõ HC giảm tới 6,32 %, CO giảm tới 5,63 %, PM giảm 5,01 % và phát thải NO_x của động cơ tăng tới 3,29 % khi sử dụng nhiên liệu biodiesel B5. Kết quả thử nghiệm chi tiết được trình bày ở phụ lục.

Như vậy, mặc dù mức độ biến đổi tuyệt đối các chỉ tiêu công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu và phát thải không giống nhau đối với hai động cơ thử nghiệm, nhưng quy luật biến đổi các thông số của hai động cơ này đều như nhau và đều thể hiện sự cải thiện về công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu và các thành phần phát thải CO, HC, PM khi động cơ

sử dụng nhiên liệu sinh học biodiesel B5. Phát thải NO_x tăng khi sử dụng nhiên liệu B5 là kết quả tất yếu do quá trình cháy được cải thiện và nhiệt độ của buồng cháy tăng lên.



Hình 12 : Kết quả thử nghiệm đối chứng theo chu trình ECE R49 trên động cơ D243-Di

VI. 2 Kết quả thử nghiệm bền

VI.2.1 Biến thiên công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu và độ lọt khí cacte

Sự thay đổi công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu và độ lọt khí cacte sau 150h và sau 300h được đánh giá so với giá trị công suất (P), suất tiêu thụ nhiên liệu (FC) và lọt khí cacte (Blow-val) tại thời điểm trước khi chạy bền. Các thông số này được lần lượt thể hiện trên bảng 29 và bảng 30, tương ứng với khi các động cơ D243-Di và D243-B5 lần lượt được vận hành với nhiên liệu diesel và B5 trên đường đặc tính ngoài của động cơ.

Sự biến đổi của công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu và lọt khí cacte tính trung bình trên đường đặc tính ngoài của động cơ sau 150 h và sau 300 h chạy bền được thể hiện trên hình 13. Trong đó, các ký hiệu D243-B5-150 h, D243-B5-300 h lần lượt thể hiện sự biến đổi tính theo (%) của các thông số trên của động cơ D243-B5 sau 150 h và sau 300 h chạy

bền. Tương tự như vậy, các ký hiệu D243-Di-150 h và D243-Di-300 h được dùng cho động cơ D243-Di sau 150 h và sau 300 h chạy bền.

Bảng 29: Kết quả đo công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu và độ lọt khí cacte của động cơ D243-Di trước khi chạy bền

Tốc độ (v/ph)	Tải (%)	P (kW)		FC (g/kW.h)		BLOW_VAL (l/phút)	
		Diesel	B5	Diesel	B5	Diesel	B5
1000	99	26,68	26,88	281,26	273,15	30,38	30,78
1400	99	40,65	41,83	280,77	274,89	29,84	30,03
1600	99	47,11	47,88	274,28	265,92	31,20	31,57
1800	99	49,56	49,91	267,14	258,23	33,77	34,32
2000	99	50,35	50,83	268,21	261,54	32,46	33,05
2200	99	54,08	54,66	278,51	270,14	34,22	34,48

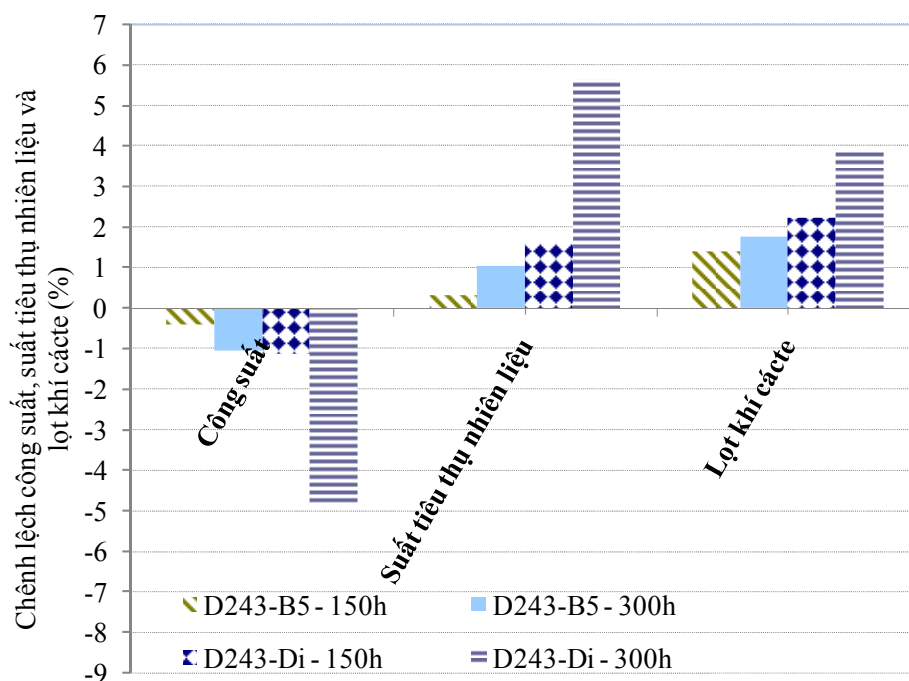
Bảng 30: Kết quả đo công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu và độ lọt khí cacte của động cơ D243-B5 trước khi chạy bền

Tốc độ (v/ph)	Tải (%)	P (kW)		FC (g/kW.h)		BLOW_VAL (l/phút)	
		Diesel	B5	Diesel	B5	Diesel	B5
1000	99	30,18	30,70	266,31	259,20	37,21	32,39
1400	99	44,41	45,50	281,68	275,98	34,17	32,13
1600	99	50,23	51,38	282,35	276,47	29,85	30,29
1800	99	55,76	56,17	276,23	271,08	31,02	33,76
2000	99	56,75	56,99	262,56	262,67	38,22	38,92
2200	99	55,33	55,52	263,94	264,69	40,41	38,35

Hình 13 chỉ rõ, sau 150 h và sau 300 h chạy bền, công suất của cả hai động cơ D243-B5 và D243-Di đều giảm. Tuy nhiên mức giảm công suất không đáng kể, ngoại trừ mức giảm tới 4,81 % sau 300 h chạy bền của động cơ dùng nhiên liệu diesel (D243-Di).

Suất tiêu thụ nhiên liệu vì thế, đều tăng lên sau 150 h và sau 300 h chạy bền đối với cả hai động cơ. Mức tăng suất tiêu thụ nhiên liệu lớn nhất của động cơ D243-Di sau 300 h chạy bền là 5,63 %. Việc giảm công suất và tăng tiêu thụ nhiên liệu đột biến của động cơ D243-Di sau 300 h chạy bền là hệ quả của nhiều nguyên nhân, trong đó, mức lọt khí các te tăng lên tới 3,86 % đóng một vai trò quan trọng.

Ngoài ra, hình 13 cũng cho thấy việc sử dụng nhiên liệu sinh học biodiesel B5 đảm bảo được các chỉ tiêu kỹ thuật, kinh tế của động cơ so với khi sử dụng nhiên liệu diesel truyền thống. Thực tế, đối với 2 động cơ thử nghiệm, sử dụng nhiên liệu biodiesel B5 cho kết quả biến đổi công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu khả quan hơn so với động cơ sử dụng nhiên liệu diesel.

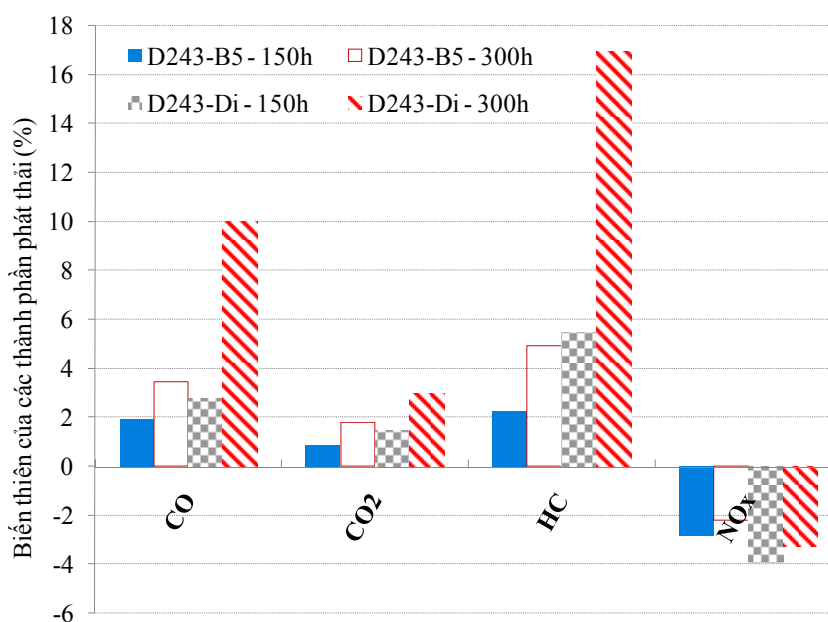


Hình 13 : Sự biến đổi trung bình của công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu và độ lọt khí các te sau 150 h và 300 h chạy bền theo đặc tính ngoài của động cơ

VI.2.2. Biến thiên các thành phần phát thải trong thời gian chạy bền 300 h

Hình 14 thể hiện sự biến đổi của các thành phần phát thải trung bình (trên đường đặc tính ngoài) sau 150 h và sau 300 h chạy bền so với thời điểm trước chạy bền. Có thể thấy rằng, phát thải CO, HC và CO₂ của các động cơ D243-Di và D243-B5 đều tụt đi sau

thời gian chạy bền 150 h và 300 h. Trong đó, phát thải CO và HC của động cơ D243-Di tăng lên lần lượt là 10,01 % và 16,93 %, cao hơn khá nhiều so với phát thải CO và HC của động cơ D243-B5. Đây là hệ quả của quá trình cháy xấu đi so với thời điểm trước khi chạy bền. Đồng thời nó cũng phù hợp với biến thiên công suất và suất tiêu thụ nhiên liệu như đã được trình bày ở mục trên. Tuy nhiên, quá trình cháy diễn ra không hoàn toàn và không đồng đều là cơ sở của việc tạo ra nhiệt độ buồng cháy thấp, dẫn tới phát thải NO_x giảm xuống tới 3,94 %.



Hình 14 : Sự biến đổi trung bình của các thành phần phát thải CO, CO₂, HC và NO_x sau 150h và 300h chạy bền theo đặc tính ngoài của động cơ

Kết quả thử nghiệm phát thải theo chu trình ECE R49 tại các thời điểm trước, sau 150 h và sau 300 h chạy bền đối với các động cơ D243-Di và D243-B5 cho kết quả khá tương đồng so với khi thử nghiệm theo đường đặc tính ngoài (bảng 31 và hình 15).

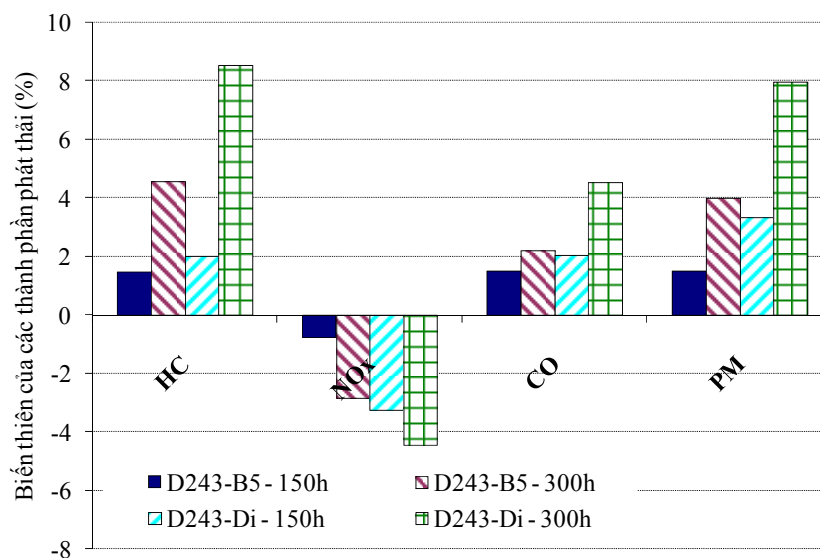
Như được thể hiện trên hình 15, quy luật biến thiên của các thành phần phát thải CO, HC và NO_x rất tương đồng với những gì được thể hiện ở hình 14. Ngoài ra, mức phát thải HC lớn dần sau 150 h và sau 300 h chạy bền do quá trình cháy bị tồi đi đã dẫn tới phát thải bụi (PM) tăng lên rõ rệt và đạt mức 8 % đối với động cơ chạy nhiên liệu diesel

D243-Di, trong khi mức tăng phát thải PM của động cơ chạy nhiên liệu B5 là 4 % so với thời điểm trước khi chạy bền.

Từ bảng 31 có thể thấy rằng phát thải của cả hai động cơ thử nghiệm theo chu trình thử ECE R49 của tiêu chuẩn khí thải Euro II đều lớn hơn rất nhiều lần so với tiêu chuẩn Euro II đang được áp dụng hiện nay ở Việt Nam, đặc biệt là phát thải NO_x, CO và PM.

Bảng 31 : Phát thải CO, HC, NO_x và bụi khói (PM) theo chu trình thử nghiệm ECE R49 trước (0 h), sau 150 h và sau 300 h chạy bền động cơ

Thành phần	Đơn vị	D243-B5			D243-Di			Tiêu chuẩn EURO II
		0h	150h	300h	0h	150h	300h	
HC	[g/kW.h]	1,14	1,15	1,19	2,96	3,02	3,21	1,1
NO _x	[g/kW.h]	12,96	12,86	12,60	12,46	12,06	11,91	7
CO	[g/kW.h]	12,00	12,18	12,27	14,99	15,31	15,68	4
PM	[g/kW.h]	2,27	2,30	2,36	2,51	2,59	2,71	0,15



Hình 15 : Sự biến đổi của các thành phần phát thải CO, HC, NO_x và bụi khói (PM) sau 150h và 300h chạy bền theo chu trình thử nghiệm ECE R49

Kết quả chi tiết về thử nghiệm bền động cơ được thể hiện ở phần phụ lục.

VI.2.3 Mức độ hao mòn các chi tiết của động cơ trong thời gian chạy bền 300h

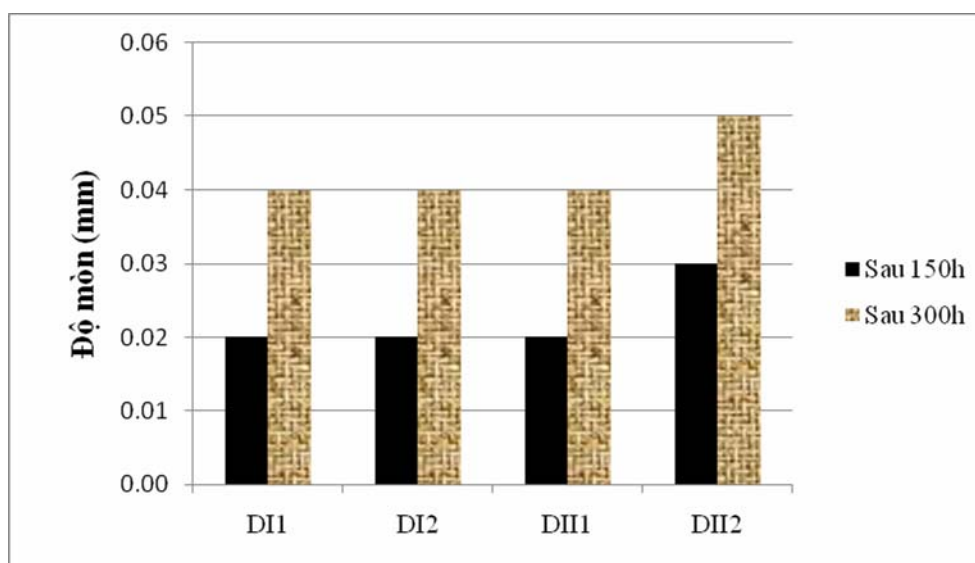
Kết quả thử nghiệm cho thấy mức độ hao mòn các chi tiết của hai động cơ khá tương đồng với nhau (thể hiện chi tiết ở phần phụ lục).

VI.2.3.1 Mức độ hao mòn các chi tiết của động cơ D243-Di

a. Mức độ hao mòn trục khuỷu

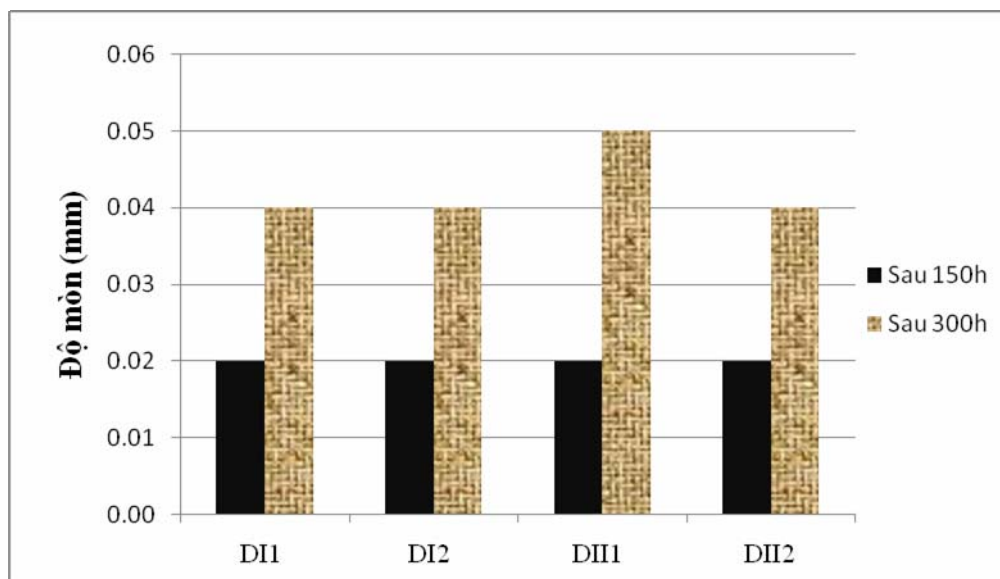
Mức độ hao mòn trục khuỷu được thể hiện thông qua mức độ hao mòn của các cổ và các chốt khuỷu.

Cổ có mức độ hao mòn lớn nhất là cổ khuỷu thứ 4. Hình 16 thể hiện hao mòn của cổ khuỷu này tại các vị trí đo DI1, DI2, DII1, DII2. Mức độ hao mòn lớn nhất của cổ khuỷu thứ 4 là 0,03mm (sau 150 h) và 0,05mm (sau 300 h).



Hình 16 : Độ mòn của cổ khuỷu thứ 4 sau 150 h và 300 h thử bền

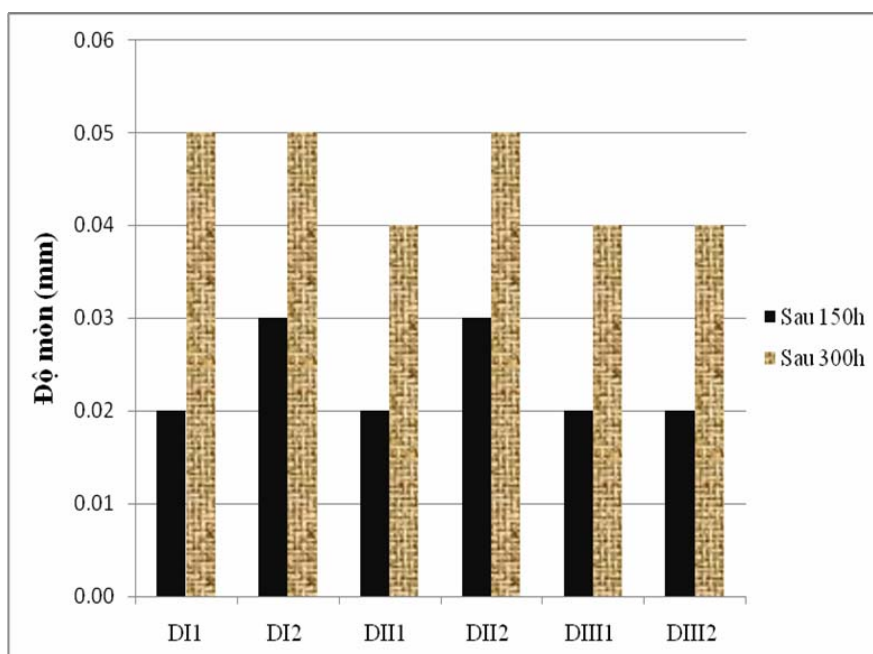
Chốt có mức độ hao mòn lớn nhất là chốt khuỷu thứ 2 (hình 17), trong đó mức hao mòn cực đại sau 150 h là 0,02 mm và sau 300h là 0,05mm (vị trí DII1).



Hình 17 : Độ mòn của chốt khuỷu thứ 2 sau 150 h và 300 h thử bền

b. Mức độ hao mòn xilanh

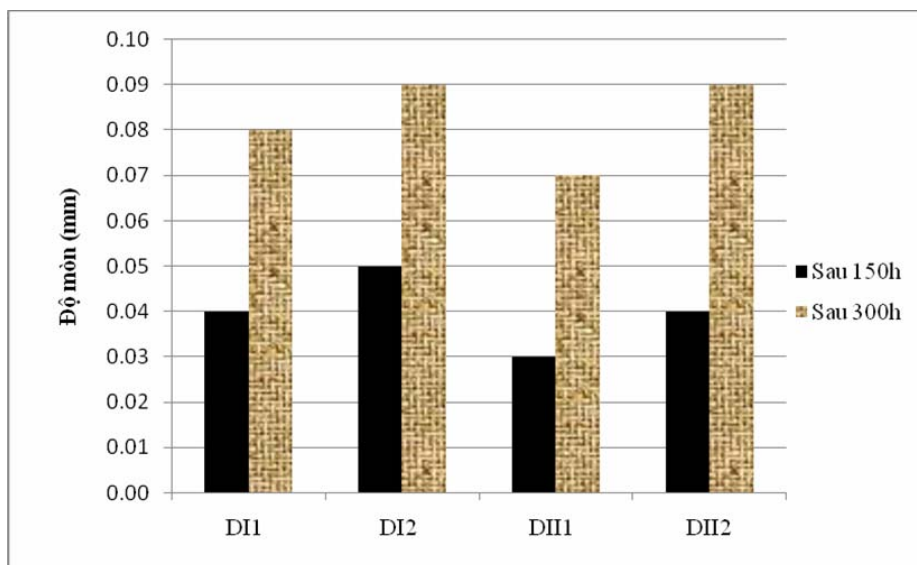
Mức độ hao mòn của các xilanh sai khác nhau không nhiều. Trong đó xilanh số 2 có mức độ hao mòn lớn nhất (hình 18), với độ mòn cực đại là 0,03 mm sau 150 h (DI2, DII2) và 0,05 mm sau 150 h thử bền (DI1, DI2, DII2).



Hình 18 : Độ mòn của xilanh số 2 sau 150 h và 300 h thử bền

c. Mức độ hao mòn bạc đầu to thanh truyền

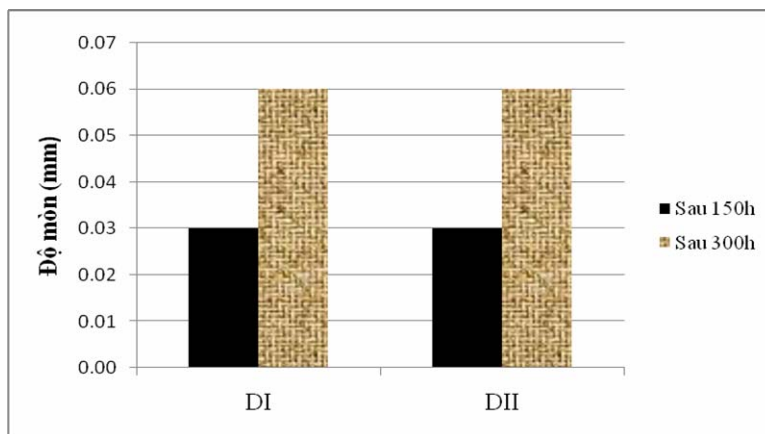
Mức độ hao mòn của các bạc khác nhau không nhiều trong đó bạc đầu to thanh truyền số 2 có mức độ hao mòn lớn nhất (hình 19). Sau 150 h chạy bền, mức độ hao mòn lớn nhất của bạc đầu to thanh truyền này là 0,05 mm, còn sau 300 h chạy bền là 0,09 mm.



Hình 19 : Độ mòn của bạc đầu to thanh truyền số 2 sau 150 h và 300 h thử bền

d. Mức độ hao mòn của piston

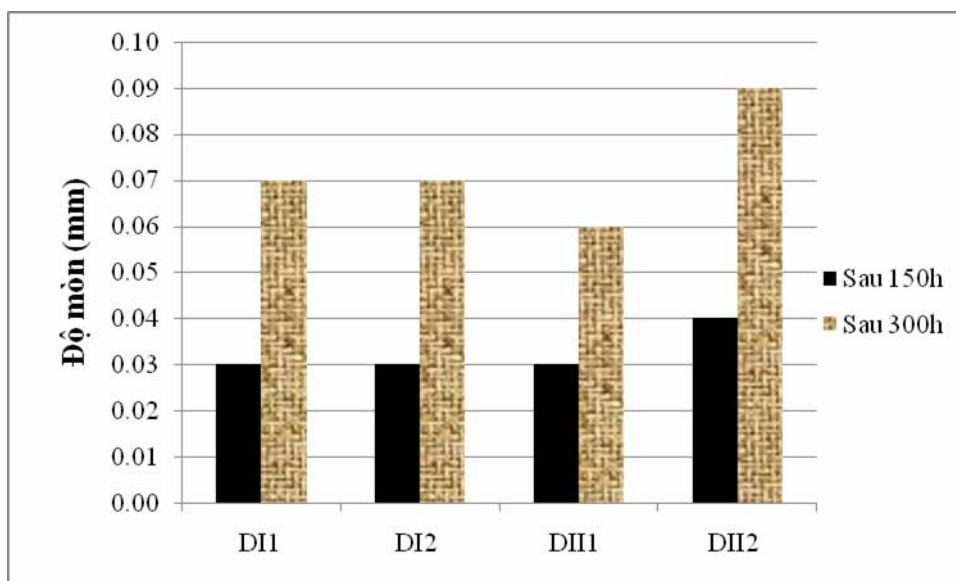
Piston có mức độ hao mòn lớn nhất là piston số 2 với độ mòn trên cả hai phương đo DI và DII là 0,03 mm sau 150 h và 0,06 mm sau 300 h thử bền (hình 20)



Hình 20 : Mức độ hao mòn trung bình các piston sau 150h và 300h thử bền

e. Mức độ hao mòn bạc ổ trục khuỷu

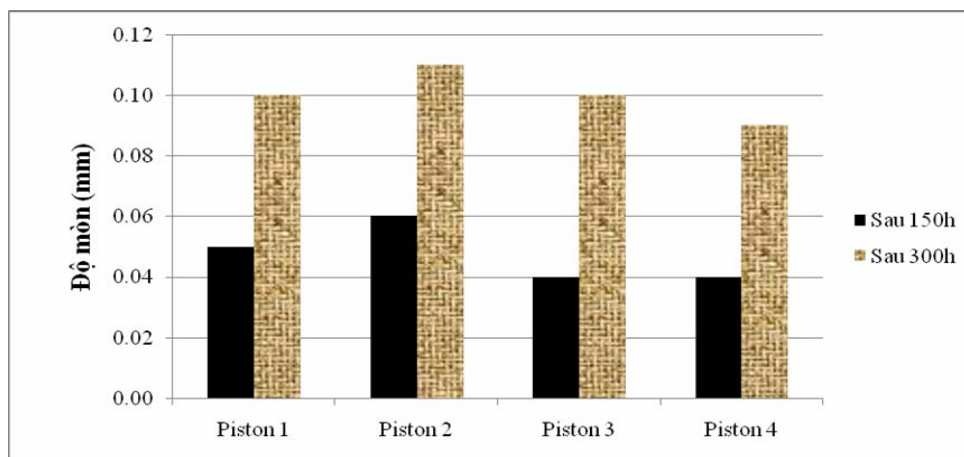
Mức độ hao mòn của các bạc ổ trục có sự khác biệt tương đối rõ rệt bạc ổ trục số 4 có mức độ hao mòn lớn nhất. Trong đó phương mòn nhỏ nhất là phương DII1 và phương mòn lớn nhất là phương DII2 (hình 21).



Hình 21 : Mức độ hao mòn bạc ổ trục khuỷu số 4 sau 150 h và 300 h thử bền

f. Mức độ thay đổi khe hở miệng xéc măng

Mức độ hao mòn các xéc măng được đánh giá theo độ rộng khe hở miệng các xéc măng khi được lắp vào một ống có đường kính không đổi. Quá trình thử nghiệm cho thấy xéc măng khí đầu tiên là xéc măng có độ mòn lớn nhất. Hình 22 thể hiện độ mòn xéc măng khí đầu tiên của các piston. Xéc măng khí đầu tiên của piston 2 có độ mòn lớn nhất 0,06 mm sau 150 h và 0,11 mm sau 300 h thử bền.

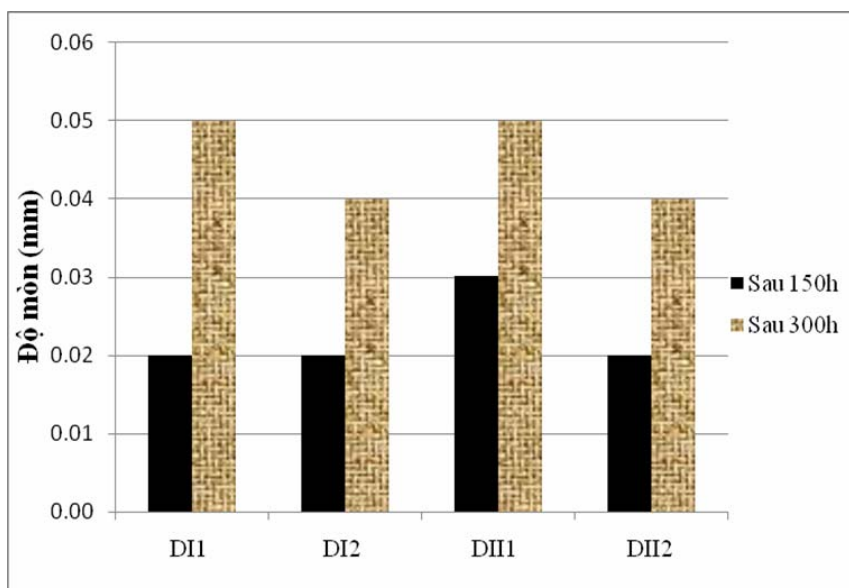


Hình 22 : Sự thay đổi khe hở miệng của xéc măng khí đầu tiên sau 150 h và 300 h thử bền

VI.2.3.2 Mức độ hao mòn các chi tiết của động cơ D243-B5

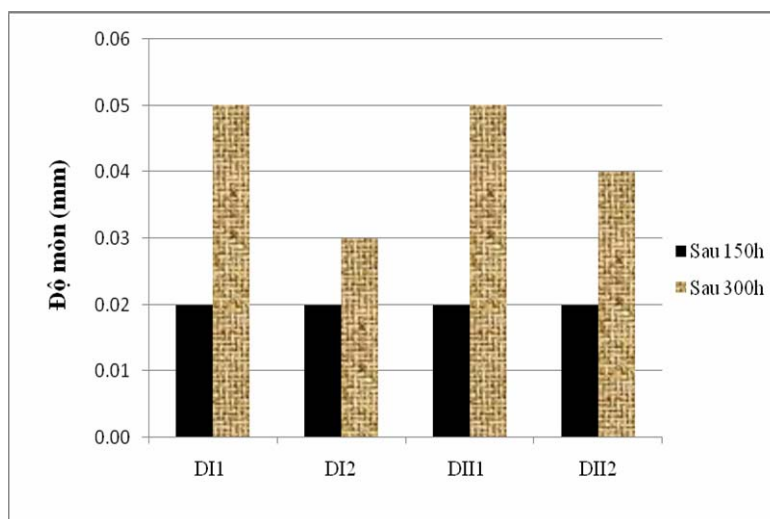
a. Mức độ hao mòn trục khuỷu

Cổ có mức độ hao mòn lớn nhất là cổ khuỷu thứ 5. Hình 23 thể hiện hao mòn của cổ khuỷu này tại các vị trí đo DI1, DI2, DII1, DII2. Mức độ hao mòn lớn nhất của cổ khuỷu thứ 5 là 0,03 mm (sau 150 h) và 0,05 mm (sau 300 h).



Hình 23 : Độ mòn trung bình của cổ khuỷu số 5 sau 150 h và 300 h thử bền

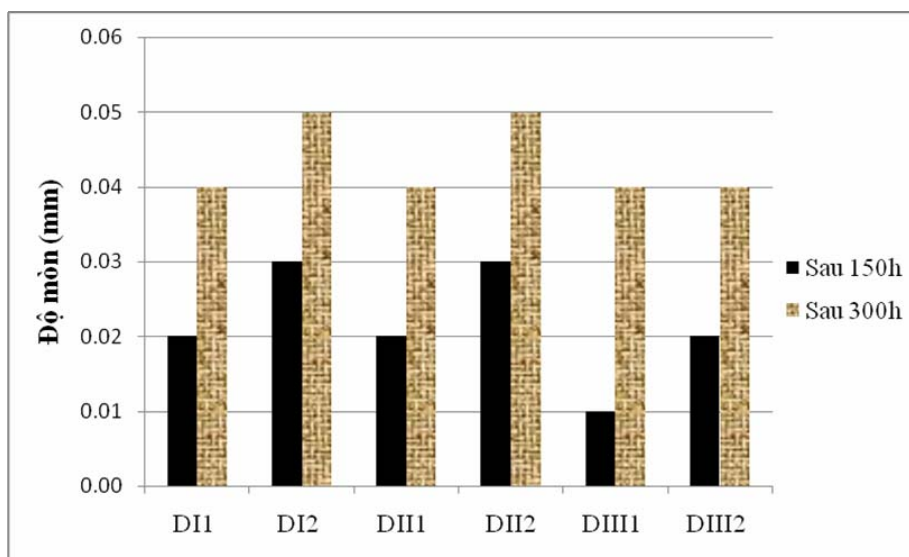
Chốt có mức độ hao mòn lớn nhất là chốt khuyết thứ 2 (hình 24), trong đó mức độ hao mòn cực đại sau 150h là 0,02 mm và sau 300 h là 0,05 mm (DI1, DII1)



Hình 24: Độ mòn trung bình của cổ chốt số 2 sau 150 h và 300 h thử bền

b. Mức độ hao mòn xilanh

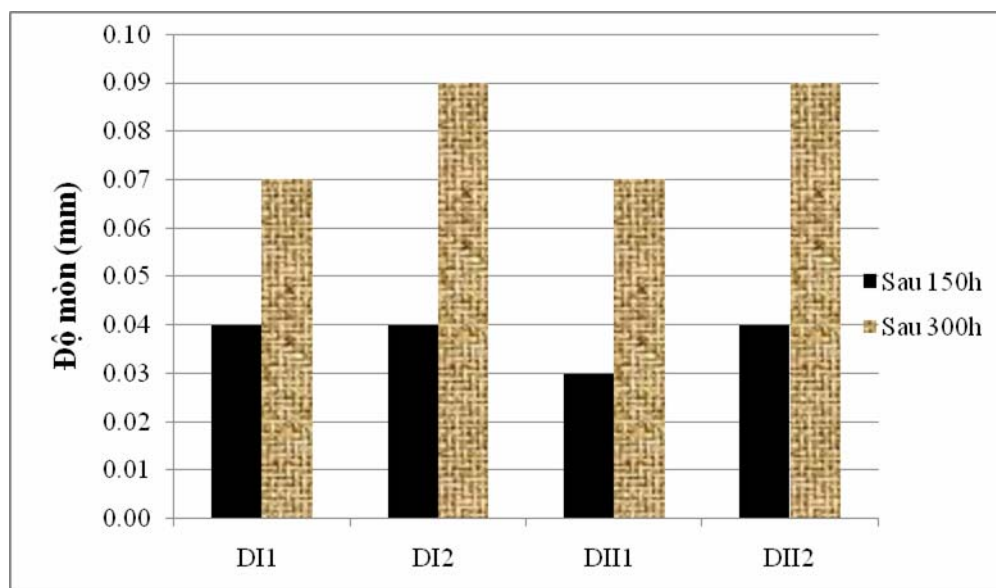
Mức độ hao mòn của các xilanh sai khác nhau không nhiều. Trong đó xilanh số 2 có mức độ hao mòn lớn nhất (hình 25), với độ mòn cực đại là 0,03 mm sau 150 h và 0,05 mm sau 300 h thử bền (DI2, DII2).



Hình 25 : Độ mòn của xilanh số 2 sau 150 h và 300 h thử bền

c. Mức độ hao mòn bạc đầu to thanh truyền

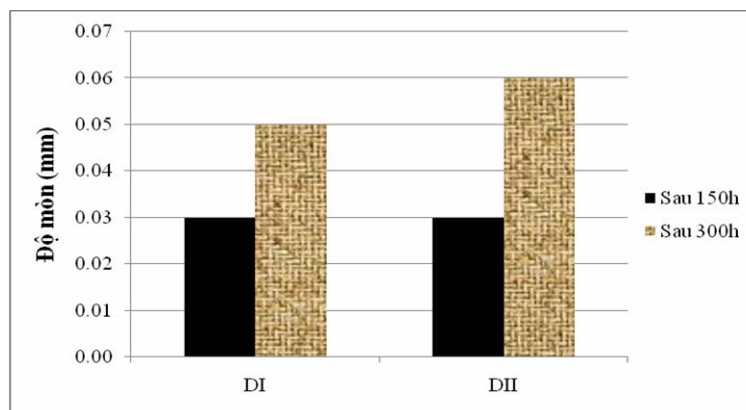
Mức độ hao mòn của các bạc sai khác nhau không nhiều, trong đó bạc đầu to thanh truyền số 2 có mức độ hao mòn lớn nhất (hình 26). Sau 150 h chạy bền mức độ hao mòn lớn nhất của bạc đầu to thanh truyền này là 0,05 mm, còn sau 300 h chạy bền là 0,09 mm.



Hình 26 : Độ mòn bạc đầu to thanh truyền số 2 sau 150 h và 300 h thử bền

d. Mức độ hao mòn của piston

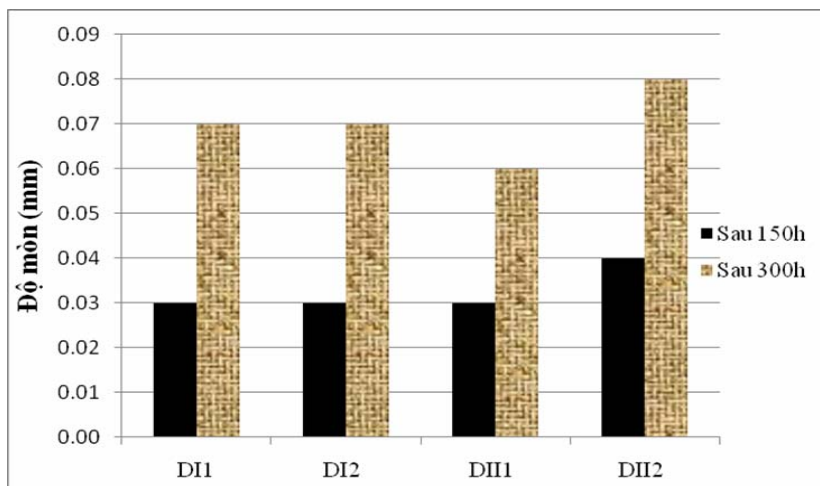
Piston có mức độ hao mòn lớn nhất là piston số 2 (hình 27), với độ mòn lớn nhất là 0,03 mm sau 150 h (trên cả hai phương DI và DII) và 0,06 mm sau 300 h thử bền (trên phương DII)



Hình 27 : Mức độ hao mòn trung bình các piston sau 150h và 300h thử bền

e. Mức độ hao mòn bạc ổ trục khuỷu

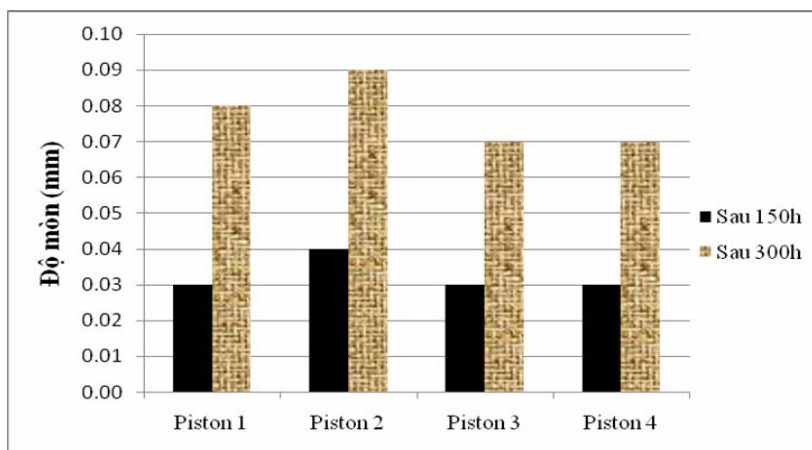
Bạc có mức độ hao mòn lớn nhất là bạc ổ trục khuỷu số 4 (hình 28), với độ mòn lớn nhất là 0,04 mm sau 150 h và 0,08 mm sau 300 h thử bền (DII2).



Hình 28 : Mức độ hao mòn bạc ổ trục khuỷu số 4 sau 150 h và 300 h thử bền

f. Mức độ thay đổi khe hở miệng xéc măng

Cũng như động cơ D243-Di qua quá trình thử nghiệm xéc măng khí đầu tiên là xéc măng có độ mòn trung bình lớn nhất trong đó xéc măng khí của piston số 2 có độ mòn lớn nhất 0,04 mm sau 150 h và 0,09 mm sau 300 h thử bền (hình 29).



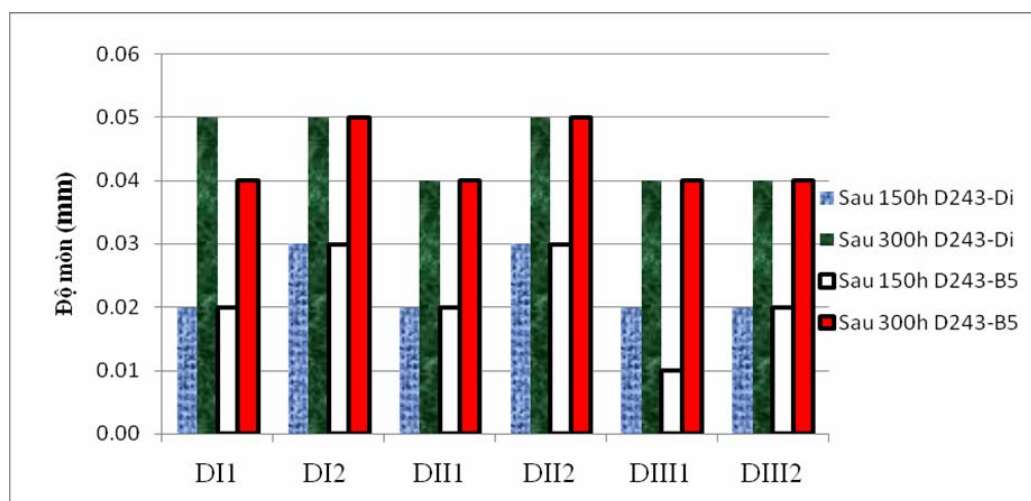
Hình 29 : Sự thay đổi khe hở miệng của xéc măng khí đầu tiên sau 150 h và 300 h thử bền

VI.2.3.3 So sánh độ mòn các chi tiết cơ bản giữa hai động cơ D243-Di và D243-B5

Kết quả của quá trình thử nghiệm bền cho thấy quy luật hao mòn các chi tiết cơ bản của hai động cơ khá giống nhau và khác biệt không nhiều, trong đó mức độ hao mòn của động cơ D243-Di cao hơn của động cơ D243-B5. Điều này được thể hiện thông qua việc so sánh mức độ hao mòn giữa các chi tiết cơ bản của hai động cơ qua các hình vẽ dưới đây.

a. So sánh hai xylanh có mức độ hao mòn lớn nhất giữa hai động cơ

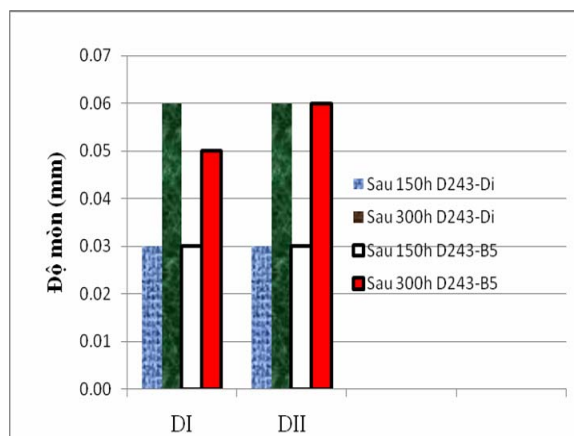
Cả hai động cơ, xylanh mòn nhiều nhất là xylanh số 2, mức độ hao mòn giữa hai xylanh khá giống nhau (hình 30). Mức độ hao mòn giữa hai xylanh sai khác nhau tại vị trí DI1 và DI11 với mức độ hao mòn của động cơ D243-Di cao hơn so với động cơ D243-B5.



Hình 30 : So sánh 2 xylanh có độ hao mòn lớn nhất của hai động cơ sau quá trình thử bền

b. So sánh hai piston có mức độ hao mòn lớn nhất giữa hai động cơ

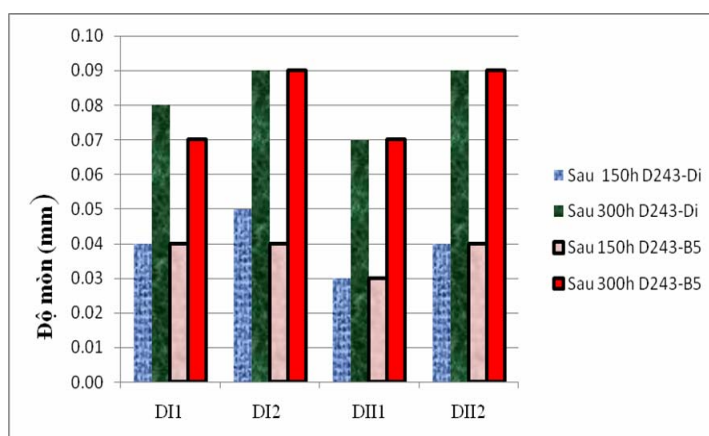
Cả hai động cơ, piston mòn nhiều nhất là piston số 2. Sau 300h mức độ hao mòn của động cơ D243-Di lớn hơn động cơ D243-B5 (hình 31) thể hiện trên phương DI (0,06 mm so với 0,05 mm).



Hình 31 : So sánh 2 piston có độ hao mòn lớn nhất của hai động cơ sau thử bền

c. So sánh hai bạc đầu to thanh truyền có mức độ hao mòn lớn nhất giữa hai động cơ

Cả hai động cơ, bạc đầu to thanh truyền số 2 có mức độ hao mòn lớn nhất và khá tương đồng. Mức độ hao mòn lớn nhất của bạc đầu to của hai động cơ sau 300 h thử bền là 0,09 mm (phương DI2, DII2), tuy nhiên mức độ hao mòn trên phương DI1 sau 300 h thử bền của động cơ D243-Di là 0,08 mm lớn hơn so với mức độ hao mòn của động cơ D243-B5 là 0,07 mm (hình 32)

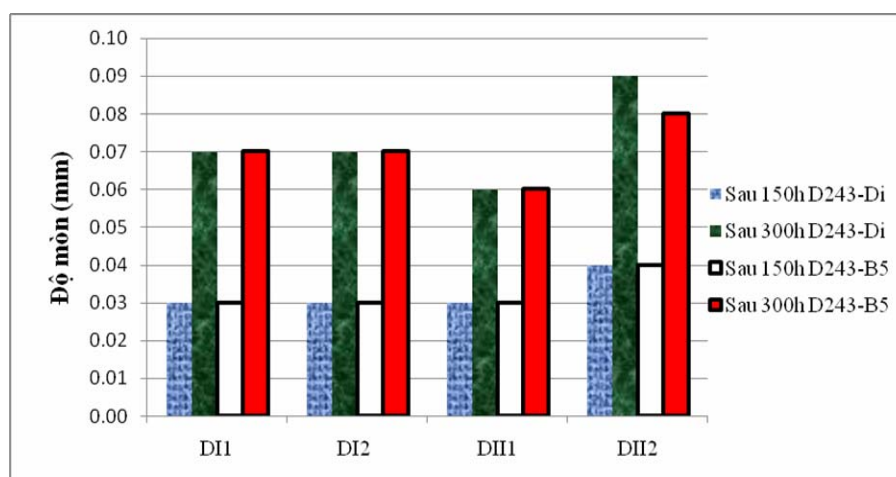


Hình 32 : So sánh 2 bạc đầu to thanh truyền có độ hao mòn lớn nhất của hai động cơ sau quá trình thử bền

d. So sánh hai bạc ổ trục có mức độ hao mòn lớn nhất giữa hai động cơ

Động cơ D243-Di bạc ổ trục số 4 có mức độ mài mòn lớn nhất, động cơ D243-B5 bạc ổ trục khuỷu số 2 có mức độ mài mòn lớn nhất (hình 33). Mức độ hao mòn lớn nhất

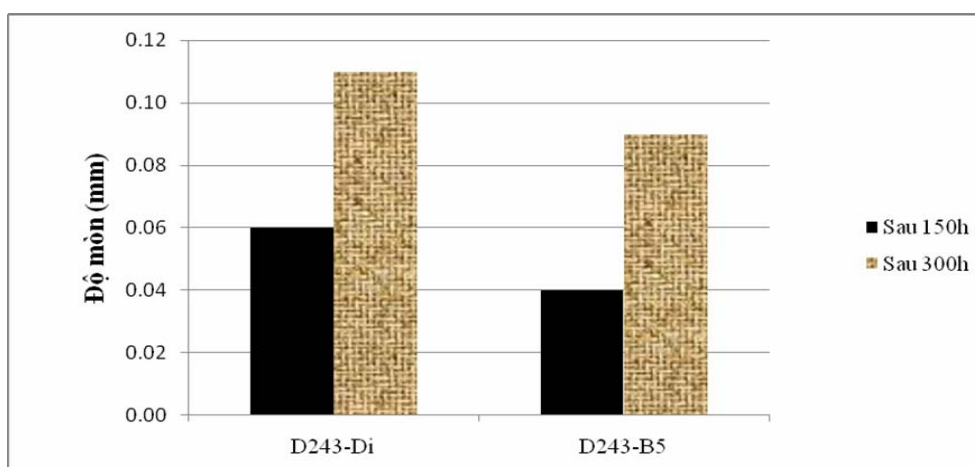
bạc ổ trục của động cơ D243-Di lớn hơn so với động cơ D243-B5 (0,09 mm so với 0,08 mm).



Hình 33 : So sánh 2 bạc ổ trục khuỷu có độ hao mòn lớn nhất của hai động cơ sau quá trình thử bền

e. So sánh hai xéc măng có mức độ hao mòn lớn nhất giữa hai động cơ

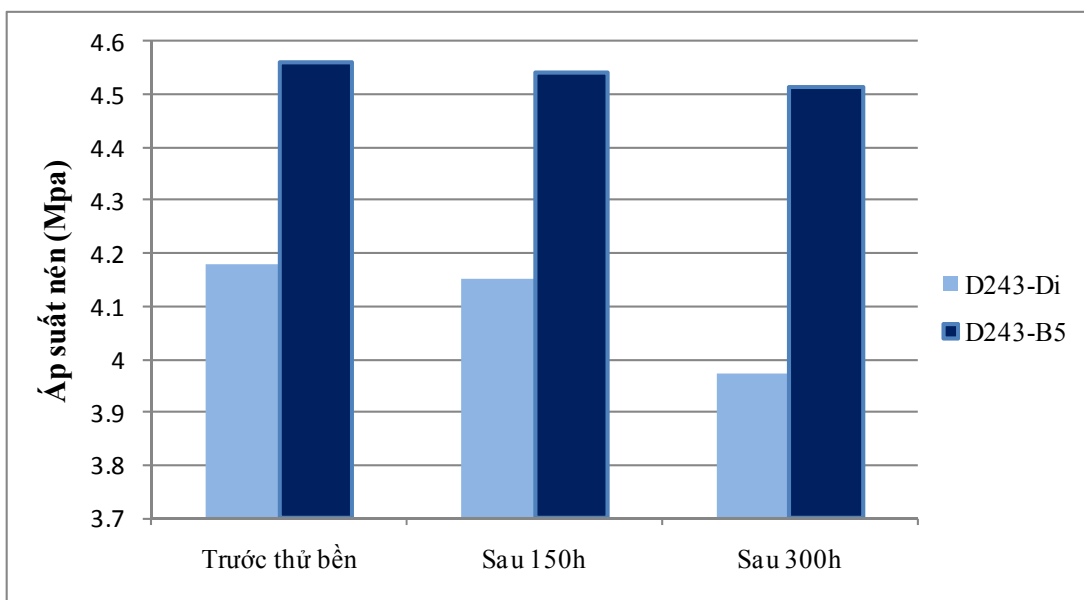
Xéc măng khí đầu tiên là xéc măng có mức độ hao mòn lớn nhất. Đối với cả hai động cơ, xéc măng của piston số 2 có mức độ hao mòn lớn nhất : 0,06 mm sau 150 h và 0,11 mm sau 300 h đối với động cơ D243-Di 0,04 mm sau 150 h và 0,09 mm sau 300 h đối với động cơ D243-B5 (hình 34).



Hình 34 : So sánh 2 độ mòn xéc măng thông qua sự thay đổi độ rộng khe hở miệng xéc măng của hai động cơ sau quá trình thử bền

VI.2.4 Đánh giá áp suất nén của hai động cơ trong quá trình thử bền

Áp suất nén của hai động cơ được đo tại các thời điểm trước thử bền, sau 150 h và 300 h thử bền. Áp suất nén được đo tại tốc độ không đổi 1400 vòng/phút khi mà vòi phun nhiên liệu bị ngắt (không phun nhiên liệu). Diễn biến áp suất trong xilanh được hiển thị liên tục trên màn hình giao diện máy tính. Áp suất nén của hai động cơ được thể hiện chi tiết trên hình 35.



Hình 35: Áp suất nén của hai động cơ trong quá trình thử bền

Kết quả cho thấy áp suất nén của động cơ D234-B5 lớn hơn của động cơ D243-Di, tốc độ suy giảm áp suất nén trên động cơ D243-Di lớn hơn so với động cơ D243-B5. Kết quả này cho thấy mối quan hệ tỷ lệ thuận giữa độ mòn của các chi tiết cơ bản (piston, xilanh, xéc măng) với sự suy giảm công suất và áp suất nén trong động cơ.

VI.2.5 Đánh giá tính chất của dầu bôi trơn sau 300h chạy bền

Việc xem xét một mẫu hay một loạt mẫu dầu có thể biết được những thông số về tình trạng kỹ thuật của một động cơ và những tác động ảnh hưởng của dầu đối với những thông số này.

Nguyên tắc lấy mẫu dầu và đánh giá dầu bôi trơn động cơ:

- Mẫu dầu lấy không ít hơn 300 ml (thực tế lấy 500 ml)
- Bình chứa mẫu và nắp đậy phải sạch và khô
- Mẫu phải được lấy trong khi dầu vẫn còn đang tuần hoàn trong máy hay ngay khi dừng máy
- Bình đựng mẫu phải được dán mác và ghi chú các nội dung cụ thể như sau:
 - + Loại dầu và cấp phẩm chất: Dầu động cơ Caltex SAE-50, API CC/SC
 - + Ký hiệu các mẫu dầu: Mẫu số 1 - Dầu mới
 - Mẫu số 2 - Dầu D243-Di
 - Mẫu số 3 - Dầu D243-B5
 - + Điều kiện làm việc của động cơ: Tốc độ động cơ 1600 vòng/phút và 50 % tải
 - + Thời gian chạy bền: 150 h
 - + Lý do kiểm tra: Đánh giá chất lượng dầu sau thời gian chạy bền và ảnh hưởng của dầu tới trạng thái kỹ thuật của động cơ
 - + Các yêu cầu kiểm tra: Độ nhớt động học ở 40°C
 - Độ nhớt động học ở 100°C
 - Chỉ số độ nhớt (VI)
 - Trị số kiềm tổng (TBN)
 - Nhiệt độ chớp cháy cốc hở (COC)
 - Cặn không tan trong n-pentan
- Quá trình đánh giá là việc so sánh kết quả giữa 3 mẫu dầu (một mẫu dầu chưa sử dụng, một mẫu dầu sử dụng trên động cơ D243-Di và một mẫu dầu sử dụng trên động cơ D243-B5) và đánh giá ảnh hưởng của động cơ sử dụng nhiên liệu B5 tới dầu bôi trơn.

Từ bảng 32, có thể thấy rằng tất cả các chỉ số phân tích dầu bôi trơn đều nằm trong giới hạn cho phép sau thời gian chạy bền động cơ. Chiều hướng thay đổi tính chất của hai mẫu dầu giống nhau với sự khác biệt là rất nhỏ như:

- Độ nhớt động học ở 100°C đều giảm (dầu D243-Di giảm 14 % còn dầu D243-B5 giảm 15,18 % so với dầu mới) thể hiện cả hai động cơ đều bị nhiên liệu hòa tan vào dầu bôi trơn hay do dầu bị biến tính, tuy nhiên sự ảnh hưởng là tương đối như nhau.

Bảng 32: Kết quả phân tích dầu bôi trơn động cơ D243-Di và D243-B5 trước và sau khi chạy bền 300 h

T T	Chỉ tiêu	Phương pháp	Dầu mới	Dầu D243-Di		Dầu D243-B5		Mức cho phép
				Kết quả	So sánh (%)	Kết quả	So sánh (%)	
1	Độ nhớt động học ở 40°C, cSt	ASTM D 445-06	220,80	170,30	-22,87	166,56	-24,56	± 25%
2	Độ nhớt động học ở 100°C, cSt	ASTM D 445-06	18,86	16,22	-14,00	16,00	-15,18	± 25%
3	Chỉ số độ nhớt (VI)	ASTM D 2270-04	96,00	109,00	13,54	109,00	13,54	-
4	Trị số kiểm tổng (TBN), mg KOH/g	ASTM D 2896-07	4,20	2,60	-38,10	2,66	-36,64	- 50%
5	Nhiệt độ chớp cháy cốc hở (COC), °C	ASTM D 92-05	284,00	254,00	-10,56	252,08	-11,24	- 25%
6	Cặn không tan trong n-pentan, % kl	ASTM D 893-05	0,0	1,08	1,08	1,04	1,04	5%

- Trị số kiểm tổng TBN, thể hiện khả năng chống lại sự ăn mòn hóa học của nhiên liệu có hàm lượng lưu huỳnh cao, qua kết quả có thể thấy độ kiểm của dầu D243-B5 lớn hơn độ kiểm của dầu D243-Di và cả hai mẫu dầu đều giảm so với dầu mới, Dầu

D243-Di là 2,60 mg KOH/g (giảm 38,1 %), Dầu D243-B5 là 2,66 mg KOH/g (giảm 36,64 %).

- Nhiệt độ chớp cháy cốc hở (COC), thể hiện mức độ lẫn nhiên liệu vào dầu và làm cho điểm chớp cháy của dầu bị giảm đi rất nhiều, từ kết quả phân tích có thể thấy lượng nhiên liệu hòa tan vào dầu của động cơ D243-B5 có thể ít hơn so với động cơ D243-Di do nhiệt độ chớp cháy của dầu D243-B5 cao hơn, dầu D243-Di là 254,00°C (giảm 10,56 %), dầu D243-B5 là 252,08°C (giảm 11,24 %).
- Cặn không tan trong n-pentan, thể hiện mức độ các sản phẩm cháy lọt xuống dầu và các chất dạng keo được sinh ra khi bản thân dầu bị biến chất do oxy hóa và nitơ hóa. Qua kết quả có thể nhận thấy hàm lượng cặn bẩn trong dầu D243-Di cao hơn so với hàm lượng cặn trong dầu D243-B5 (dầu D243-Di lên tới 1,08 % kl, còn dầu D243-B5 là 1,04 % kl).

VI.2.6 Đánh giá, kiểm tra hệ thống cung cấp nhiên liệu của hai động cơ sau thời gian thử bền

Quá trình đánh giá hệ thống cung cấp nhiên liệu của hai động cơ sau thời gian thử bền được thực hiện thông qua việc kiểm tra, so sánh giữa các chi tiết, các bộ phận của hai hệ thống cung cấp nhiên liệu như bình chứa, đường ống, lọc nhiên liệu, các gioăng phớt, bơm cao áp vòi phun nhằm đưa ra đánh giá về tác động của việc sử dụng nhiên liệu biodiesel B5 ảnh hưởng đến hệ thống cung cấp nhiên liệu của động cơ.

Đối với động cơ sử dụng nhiên liệu biodiesel B5 thì có phát hiện thấy hiện tượng bẩn lọc nhiên liệu sau khoảng 40 giờ vận hành đối với nhiên liệu này. Hiện tượng này đã được nhiều công trình nghiên cứu giải thích là do tác dụng tẩy rửa của nhiên liệu đối với các cặn đóng sẵn trong thùng chứa nhiên liệu và trên đường ống dẫn nhiên liệu. Sau khi làm sạch lọc hiện tượng trên hoàn toàn không xuất hiện trở lại.

VI.3 KẾT LUẬN VỀ QUÁ TRÌNH CHẠY BỀN

Nhìn chung, các kết quả thử nghiệm đối chứng và thử nghiệm bền đều có kết quả khá tương đồng với những nghiên cứu đã được công bố trên thế giới về nhiên liệu

biodiesel B5. Kết quả thử nghiệm đối chứng cho thấy khi thử nghiệm bằng nhiên liệu B5, công suất động cơ có xu thế tăng còn suất tiêu hao nhiên liệu có xu thế giảm. Các phát thải độc hại CO, HC, PM giảm, trong khi NOx tăng, cụ thể:

+ Kết quả trước thử nghiệm đối chứng

- Đối với động cơ D243-Di khi thử nghiệm bằng nhiên liệu B5 so với khi thử nghiệm bằng nhiên liệu diesel thông thường ở 100% tải công suất động cơ tăng trung bình 1,34%, suất tiêu hao nhiên liệu giảm trung bình là 1,41%. Các phát thải độc hại như CO, HC, PM khi thử nghiệm đối chứng theo quy trình thử ECE R49 lần lượt giảm lớn nhất là 5,63%, 6,32%, 5,01% còn NOx tăng nhiều nhất là 3,29%.
- Đối với động cơ D243-B5 khi thử nghiệm bằng nhiên liệu B5 so với khi thử nghiệm bằng nhiên liệu diesel thông thường ở 100% tải công suất động cơ tăng trung bình 1,33%, suất tiêu hao nhiên liệu giảm trung bình là 1,39%. Các phát thải độc hại như CO, HC, PM khi thử nghiệm đối chứng theo quy trình thử của tiêu chuẩn ECE R49 lần lượt giảm lớn nhất là 8,60%, 12,29%, 3,55% còn NOx tăng nhiều nhất là 6,03%.

Như vậy, nhờ sự có mặt của oxy trong nhiên liệu, chất lượng của quá trình cháy khi sử dụng nhiên liệu biodiesel B5 được cải thiện so với khi sử dụng nhiên liệu diesel thị trường. Sự khác biệt rất bé của nhiệt trị hỗn hợp nhiên liệu B5 so với nhiên liệu diesel thị trường đã không tạo ra ảnh hưởng nào đáng kể đến công suất, tiêu thụ nhiên liệu của động cơ. Ngược lại, nhờ quá trình cháy tốt lên khi sử dụng nhiên liệu B5 mà các chỉ tiêu về tính năng và phát thải của động cơ được cải thiện.

+ Đánh giá công suất, suất tiêu hao nhiên liệu và phát thải của hai động cơ sau 150 giờ và 300 giờ chạy bền cho thấy:

- Đối với động cơ D243-Di sau khi thử nghiệm bền bằng nhiên liệu diesel thông thường ở 100% tải sau 150 giờ và 300 giờ các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật của động cơ lần lượt thay đổi như sau: công suất động cơ giảm trung bình

1,11% và 4,81%, suất tiêu hao nhiên liệu tăng trung bình là 1,62% và 5,63%. Các phát thải độc hại như CO, HC, PM theo quy trình thử ECE R49 lần lượt thay đổi như CO tăng 2,10% và 4,57%, HC tăng 2,01% và 8,55%, PM tăng 3,19% và 7,94%. NOx giảm 3,24 và 4,45% sau 150h và 300h chạy bền.

- Đối với động cơ D243-B5 sau khi thử nghiệm bền bằng nhiên liệu B5 ở 100% tải sau 150 giờ và 300 giờ các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật của động cơ lần lượt thay đổi như sau công suất động cơ sau 150 giờ giảm 0,39% và sau 300 giờ thì giảm trung bình là 1,06%, suất tiêu hao nhiên liệu tăng trung bình là 0,31% và 1,04%. Các phát thải độc hại như CO, HC, PM khi thử nghiệm đối chứng theo quy trình thử ECE R49 lần lượt thay đổi như CO tăng tới 1,54% và 2,26%, HC tăng tới 1,48% và 4,59%, PM tăng 1,49% và 4,00%. NOx giảm 0,77% và 2,85%.

+ Kết quả kiểm tra mức độ hao mòn của hai động cơ sau 150h và 300h thử bền đạt được sự thống nhất cao với kết quả thử nghiệm công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu và phát thải của động cơ. Mức độ mòn sau 150h và 300h chạy bền đã có ảnh hưởng xấu đến các chỉ tiêu nói trên. Tuy nhiên, kết quả kiểm tra hao mòn cho thấy quy luật mòn của hai động cơ khá giống nhau. Một số các chi tiết cơ bản như piston, xy lanh, xéc măng, các bạc ổ trục của động cơ D243-Di có độ mòn lớn hơn so với động cơ D243-B5 tuy nhiên mức độ sai khác không đáng kể.

+ Đối với động cơ D243-B5 lọc nhiên liệu được làm sạch sau 40h chạy với nhiên liệu biodiesel B5. Sau thời gian này hiện tượng bẩn lọc không còn xuất hiện. Sau thời gian 150h và 300h thử bền không phát hiện thấy biểu hiện bất thường nào liên quan đến hệ thống nhiên liệu của động cơ. Cụ thể kết quả kiểm tra không nhận thấy có hiện tượng đóng cặn nhiên liệu tại bình chứa, đường ống, lọc nhiên liệu, đóng cặn cacbon tại đầu vòi phun cũng như hồng học của các gioăng phớt bằng cao su.

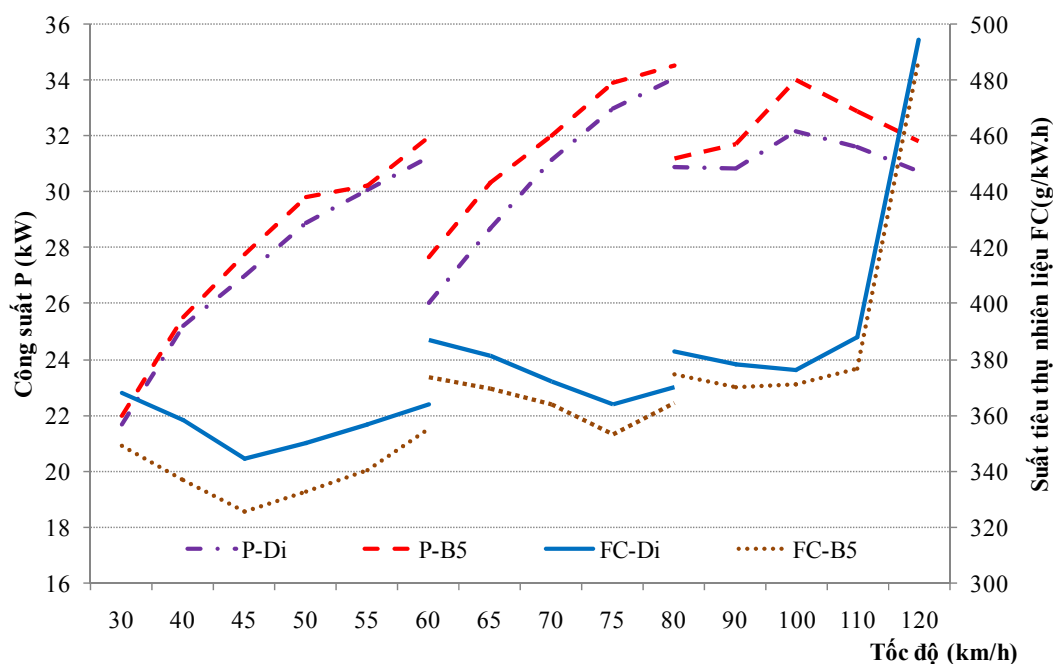
+ Kết quả phân tích mẫu dầu bôi trơn trên hai động cơ sau thời gian thử bền 300 giờ cho thấy sự thay đổi các tính chất cơ bản của hai mẫu dầu sai khác nhau không nhiều và đều nằm trong giới hạn cho phép.

VII. THỬ NGHIỆM HIỆN TRƯỜNG TRÊN XE Ô TÔ THÍ NGHIỆM

VII.1 Thử nghiệm đối chứng

VII.1.1 Thử nghiệm đối chứng sau khi chạy đường ngắn

Kết quả trên hình 36 thể hiện, khi xe chạy bằng nhiên liệu B5 thì công suất tăng và suất tiêu thụ nhiên liệu giảm trên các dải tốc độ từ 30 km/h đến 60 km/h với tay số 3, từ 60 km/h đến 80 km/h với tay số 4, từ 80 km/h đến 120 km/h với tay số 5. Trung bình trên toàn bộ dải tốc độ từ 30 km/h đến 120 km/h thì công suất tăng 3,01 % và suất tiêu thụ nhiên liệu giảm 3,17 %.



Hình 36: Kết quả thử nghiệm đối chứng công suất và suất tiêu thụ nhiên liệu trên xe Hyundai Porter 1,25T 29X-1016 khi chạy với nhiên liệu Diesel và Biodiesel B5



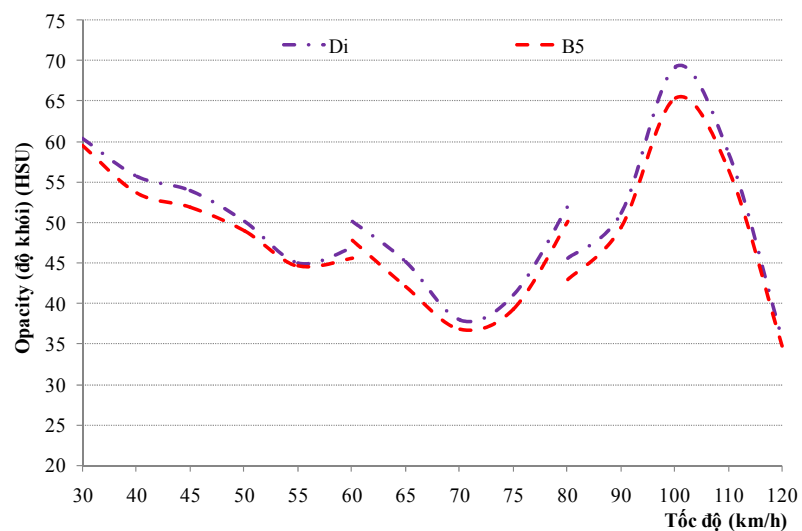
Hình 37 : Kết quả thử nghiệm đối chứng thành phần phát thải CO trên xe Hyundai Porter 1,25T 29X-1016 khi chạy với nhiên liệu Diesel và Biodiesel B5

Hình 37 - 40 thể hiện kết quả thử nghiệm ở các tốc độ thay đổi và các tay số khác nhau thì thành phần phát thải CO, HC, Opacity và CO₂ khi xe chạy bằng nhiên liệu B5 đều giảm so với xe chạy bằng nhiên liệu Diesel. Trung bình CO giảm 3,60 %, HC giảm 3,93 %, Opacity giảm 3,63 % và CO₂ giảm 1,49 %.

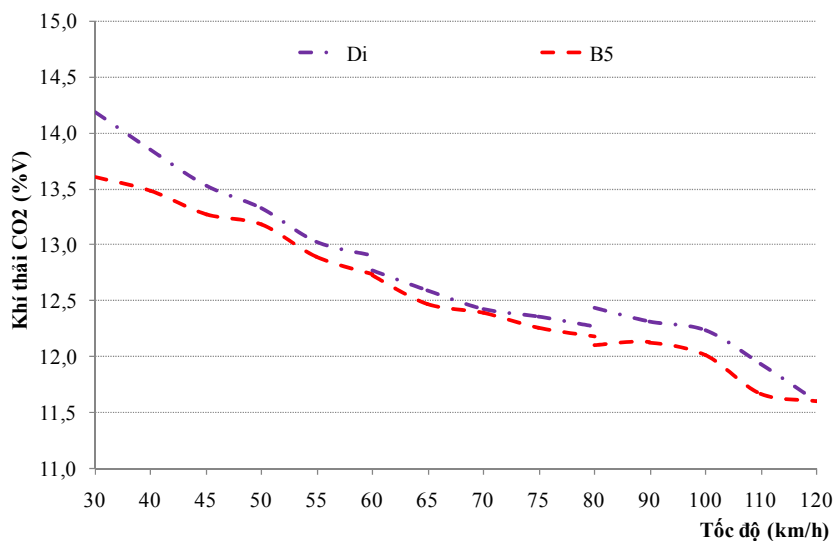
Kết quả trên hình 41 thể hiện, khi xe chạy bằng nhiên liệu B5 thì thành phần phát thải NO_x tăng trên toàn bộ dải tốc độ. Trung bình, NO_x tăng 2,45 %.



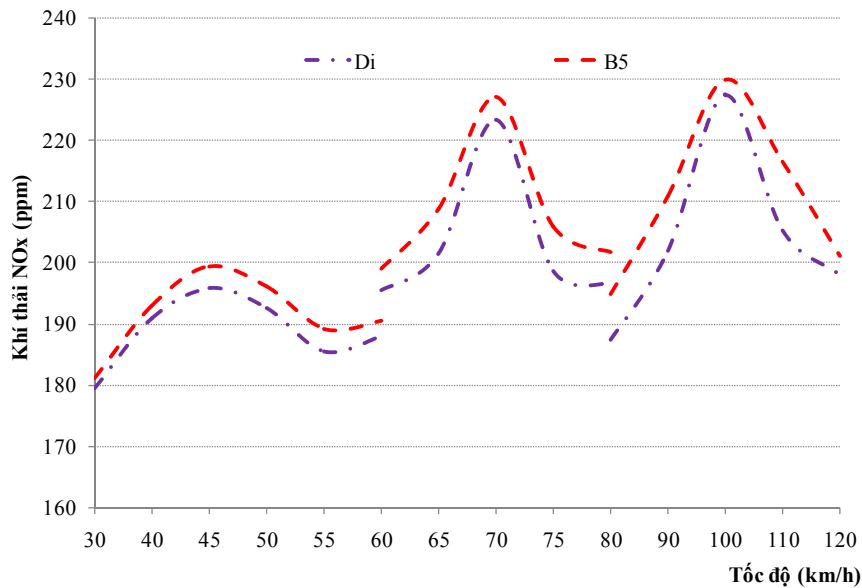
Hình 38 : Kết quả thử nghiệm đối chứng thành phần phát thải HC trên xe Hyundai Porter 1,25T 29X-1016 khi chạy với nhiên liệu Diesel và Biodiesel B5



Hình 39: Kết quả thử nghiệm đối chứng thành phần phát thải Opacity (độ khói) trên xe Hyundai Porter 1,25T 29X-1016 khi chạy với nhiên liệu Diesel và Biodiesel B5



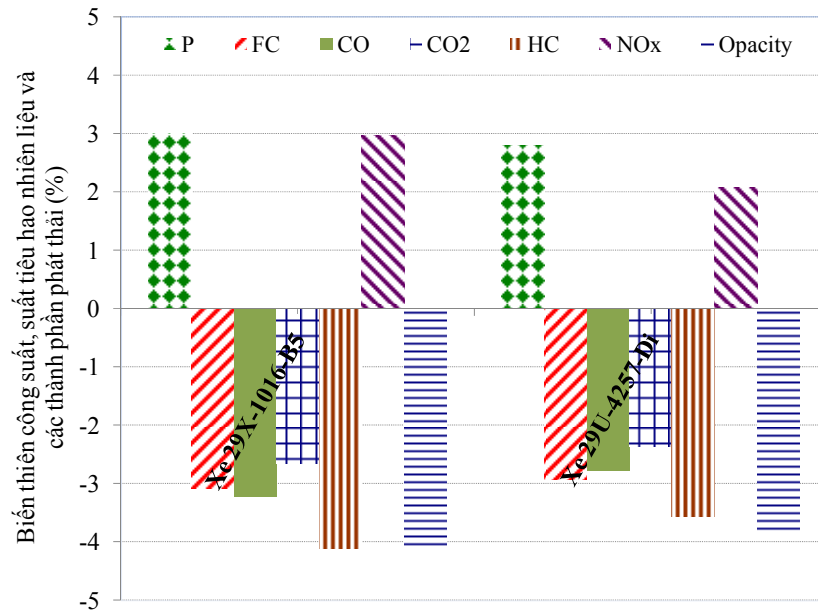
Hình 40: Kết quả thử nghiệm đối chứng thành phần phát thải CO₂ trên xe Hyundai Porter 1,25T 29X-1016 khi chạy với nhiên liệu Diesel và Biodiesel B5



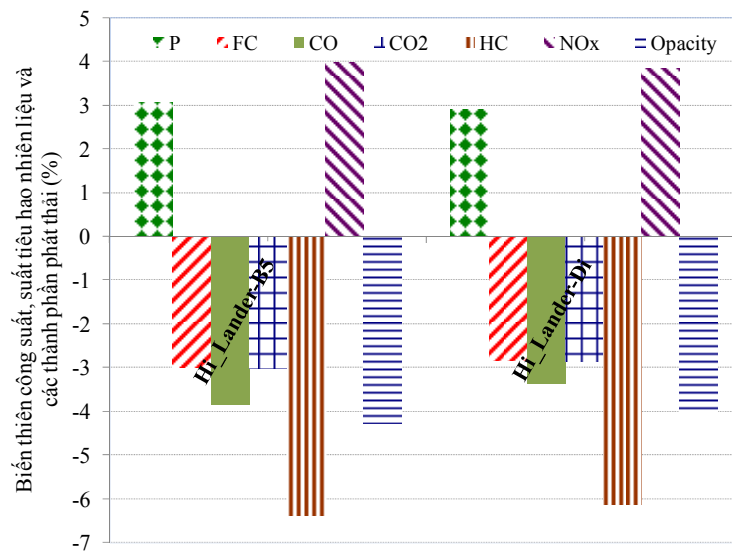
Hình 41: Kết quả thử nghiệm đối chứng thành phần phát thải NO_x trên xe Hyundai Porter 1,25T 29X-1016 khi chạy với nhiên liệu Diesel và Biodiesel B5

VII.1.2 Thử nghiệm đối chứng sau khi chạy đường dài

Hình 42 và 43 thể hiện kết quả thử nghiệm đối chứng tại các tốc độ ổn định khi chạy 100% ga và tay số 5 (hoặc khóa cứng biến mô đối với xe số tự động), kết quả này đều thể hiện đúng quy luật khi thử nghiệm đối chứng sau khi chạy đường ngắn đó là công suất tăng, suất tiêu hao nhiên liệu giảm, các thành phần phát thải CO, CO₂, HC và Opacity (độ khói) đều giảm và NO_x tăng. Trong đó công suất tăng tới 3,06 % (xe Hi_Lander-B5), suất tiêu hao nhiên liệu giảm tới 3,08 % (xe 29X-1016-B5 sau khi chạy 5000km), CO giảm 3,84 % (xe Hi_Lander-B5), CO₂ giảm tới 3,03 % (xe Hi_Lander-B5), HC giảm 6,37 % (xe Hi_Lander-B), Opacity (độ khói) giảm tới 4,28 % (xe Hi_Lander-B5) và NO_x tăng tới 3,97 % (xe Hi_Lander-B5).

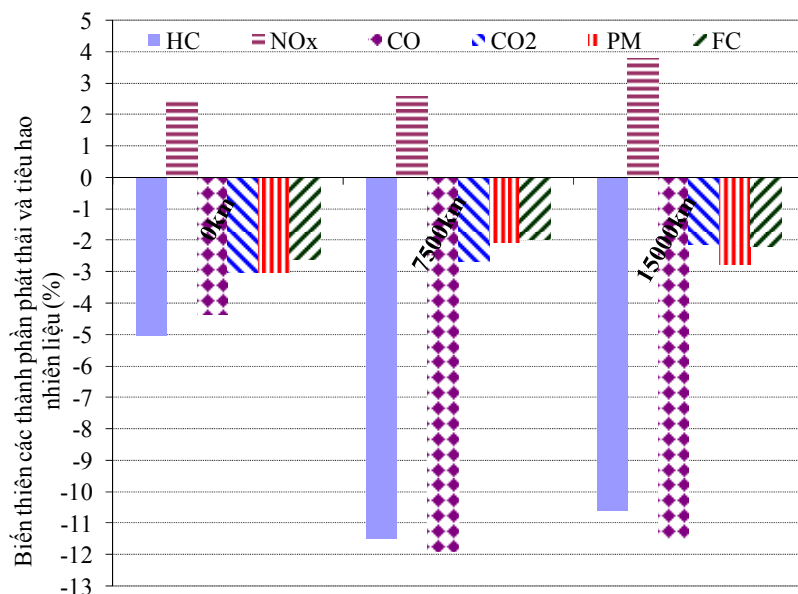


Hình 42: Kết quả thử nghiệm đối chứng hai loại nhiên liệu diesel và B5 trên hai xe Hyundai Porter 1,25T 29X-1016-B5 và 29U-4257-Di tại thời điểm sau khi chạy đường dài 5000km



Hình 43: Kết quả thử nghiệm đối chứng hai loại nhiên liệu diesel và B5 trên xe ISUZU Hi_Lander-B5 và Hi_Lander-Di tại thời điểm sau khi chạy đường dài 5000km

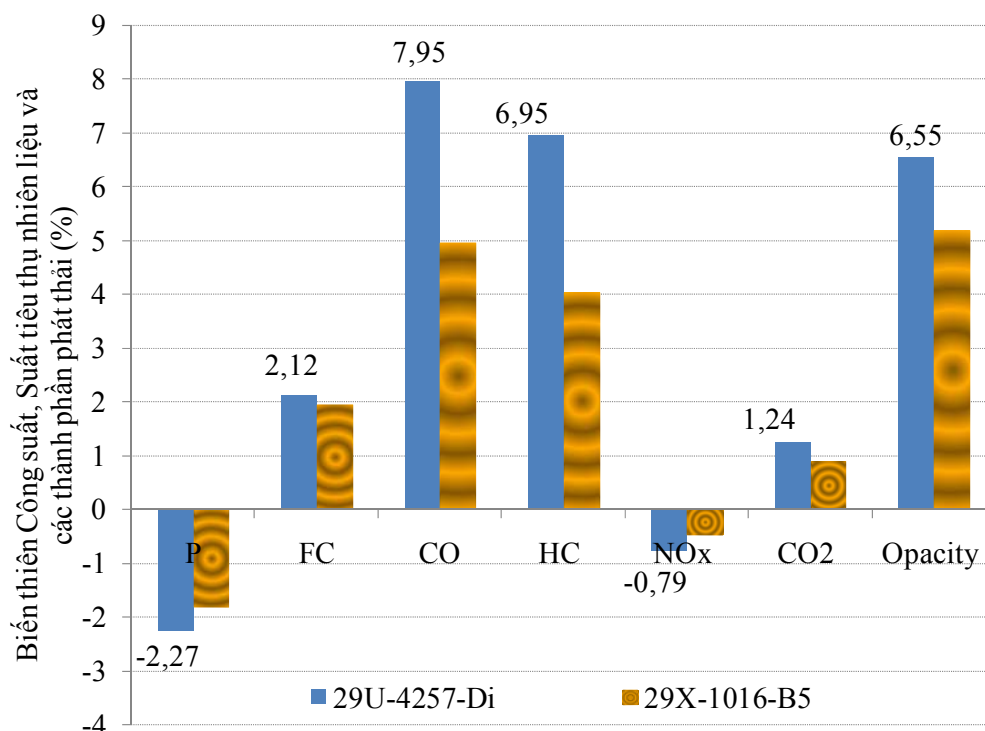
VII.1.3 Kết quả thử nghiệm đối chứng theo chu trình châu Âu ECE 15-05



Hình 44: Kết quả thử nghiệm đối chứng hai loại nhiên liệu diesel và B5 trên xe ISUZU Hi_Lander theo chu trình châu Âu ECE 15-05 trước khi chạy thử nghiệm, sau khi chạy thử nghiệm 7500km với nhiên liệu Diesel và sau khi chạy tiếp 7500km với nhiên liệu B5

Kết quả trên hình 44 thể hiện, khi xe ISUZU Hi_Lander thử nghiệm với nhiên liệu B5 theo chu trình ECE 15-05 thì các thành phần phát thải CO, HC, CO₂ và PM đều giảm còn NO_x tăng so với chạy nhiên liệu Diesel. Đồng thời lượng nhiên liệu tiêu thụ (FC-l/100km) khi chạy với nhiên liệu B5 cũng giảm so với khi chạy với nhiên liệu Diesel. Trong đó, HC giảm tới 11,49 %, CO giảm tới 11,90 %, CO₂ giảm tới 3,03 %, PM giảm tới 3,03 %, FC giảm tới 2,62 %. Trong khi đó, NO_x tăng tới 3,76 %.

VII.2 Thử nghiệm sau khi xe chạy đường ngắn (khoảng 2500 km)

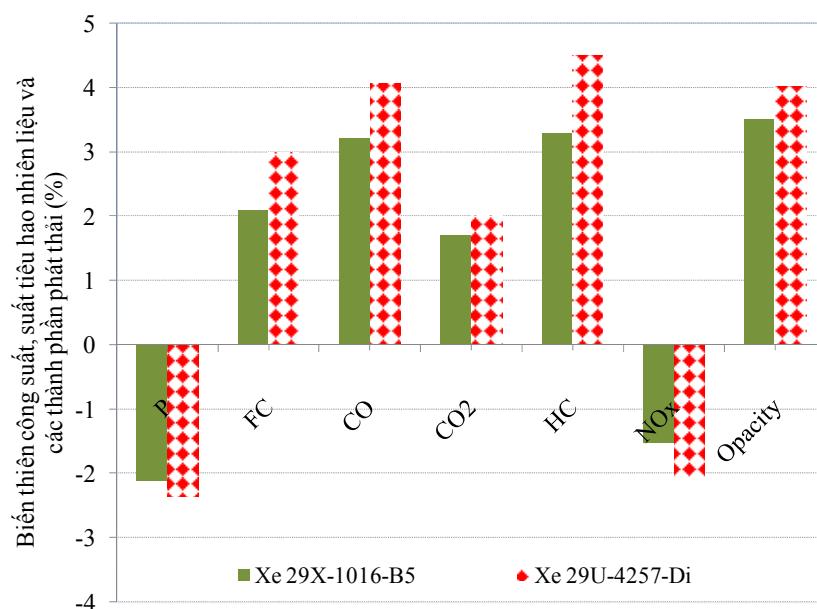


Hình 45: Kết quả biến thiên các thông số thử nghiệm trên 2 xe Hyundai Porter 1,25T 29U-4257-Di và 29X-1016-B5 sau 2500 km chạy đường ngắn

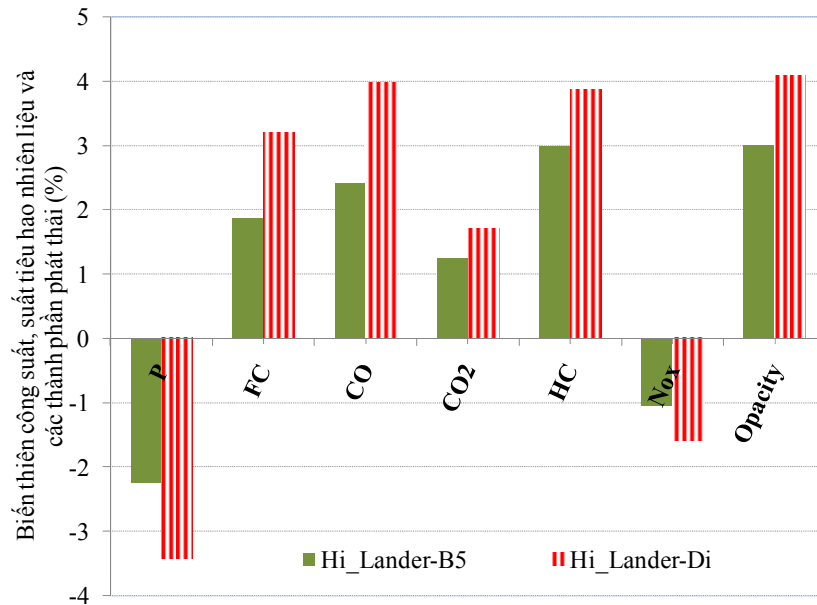
Kết quả trên hình 45 thể hiện sự biến thiên của các thông số thử nghiệm trước so với sau khi chạy 2500 km đường ngắn đối với xe Hyundai Porter 1,25T 29X-1016-B5 và xe 29U-4257-Di, kết quả được thử nghiệm tại các tốc độ thay đổi ở các tay số khác nhau (bảng kết quả xem thêm tại phụ lục). Kết quả thử nghiệm cho thấy xe chạy bằng nhiên liệu diesel cho kết quả kém hơn xe chạy bằng nhiên liệu B5, cụ thể là công suất giảm nhiều hơn (xe 29X-1016-B5 giảm 1,81 % còn xe 29U-4257-Di giảm 2,27 %), suất tiêu thụ nhiên liệu của xe 29U-4257-Di (2,12 %) tăng cao hơn so với xe 29X-1016-B5 (1,94 %), tuy nhiên mức độ thay đổi ít do thời gian chạy ngắn. Các thành phần phát thải CO, HC, CO₂, Opacity của xe chạy 29X-1016-B5 đều tăng chậm hơn so với xe 29U-4257-Di, còn NO_x của xe chạy 29U-4257-Di giảm nhiều hơn xe 29X-1016-B5.

VII.3 Kết quả thử nghiệm sau khi xe chạy đường dài (khoảng 5000 km)

Hình 46 và 47 thể hiện sự biến thiên của các thông số thử nghiệm trước so với sau khi chạy 5000 km đối với các xe Hyundai Porter 1,25T (xe 29X-1016-B5 và xe 29U-4257-Di) và xe ISUZU Hi_Lander (Hi_Lander-B5 và Hi_Lander-Di). Trong đó, công suất đều giảm, suất tiêu thụ nhiên liệu tăng, các thành phần phát thải CO, CO₂, HC, Opacity đều tăng và NO_x giảm. Như vậy sau khi xe chạy đường dài thì quy luật biến thiên các thành phần về công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu và các thành phần phát thải vẫn giống như quy luật khi chạy đường ngắn, tuy nhiên mức độ biến đổi có chiều hướng gia tăng.



Hình 46: Kết quả biến thiên các thông số của hai xe Hyundai Porter 1,25T 29X-1016-B5 và 29U4257-Di sau 5000 km chạy đường dài



Hình 47: Kết quả biến thiên các thông số của xe ISUZU Hi_Lander-Di và Hi_Lander-B5 sau 5000 km chạy đường dài

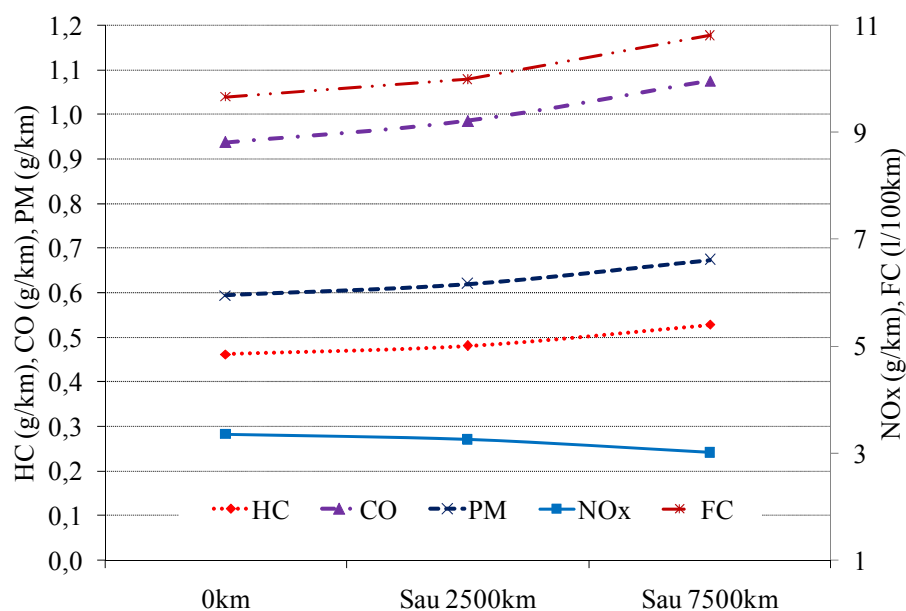
VII.4 Kết quả thử nghiệm theo chu trình châu Âu ECE 15-05

Kết quả trên bảng 33 thể hiện khi thử nghiệm theo chu trình châu Âu ECE 15-05 thì các thành phần phát thải của cả hai xe Hi_Lander-Di và xe Hi_Lander-B5 đều không đạt tiêu chuẩn EURO II.

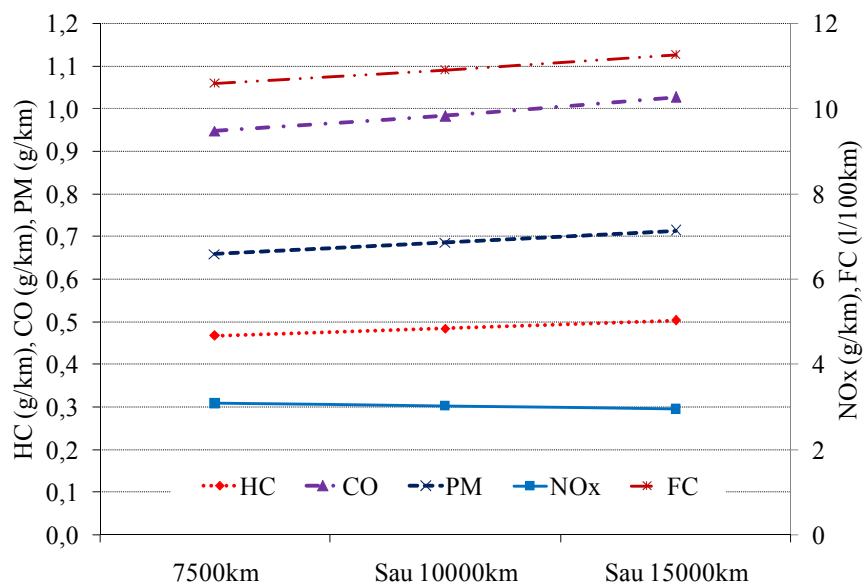
Hình 48 và 49 thể hiện sự biến thiên các thành phần phát thải và lượng nhiên liệu tiêu thụ khi thử nghiệm theo chu trình châu Âu ECE 15-05. Trong đó, các thành phần phát thải CO, HC, PM, CO₂ đều tăng lên sau quá trình chạy thử nghiệm, còn NO_x giảm đi, đồng thời lượng nhiên liệu tiêu thụ FC cũng tăng lên. Tuy nhiên, xe Hi_Lander-B5 thay đổi chậm hơn xe Hi_Lander-Di. Cụ thể, đối với xe Hi_Lander-Di thì thành phần HC tăng tới 14,40 %, CO tăng 14,74 %, CO₂ tăng 9,2 %, PM tăng 13,3 % còn đối với xe Hi_Lander-B5 thì thành phần HC tăng 7,65 %, CO tăng 8,38 %, CO₂ tăng 5,72 %, PM tăng 8,26 %; NO_x của xe Hi_Lander-B5 giảm 4,38 % ít hơn so với xe Hi_Lander-Di (giảm 10,31 %); tiêu thụ nhiên liệu của xe Hi_Lander-Di tăng 11,86 % cao hơn so với xe Hi_Lander-B5 (tăng 6,24 %).

Bảng 33: Thử nghiệm theo chu trình châu Âu ECE 15-05

Thành phần	Đơn vị	HI_Lander-Di			HI_Lander-B5			Tiêu chuẩn EURO II
		0 km	2500 km	7500 km	7500 km	10000 km	15000 km	
HC	[g/km]	0,462	0,481	0,528	0,467	0,484	0,503	
Nox	[g/km]	3,356	3,253	3,010	3,087	3,034	2,952	
HC + NOx	[g/km]	3,818	3,734	3,538	3,554	3,518	3,455	1,2
CO	[g/km]	0,937	0,985	1,075	0,947	0,983	1,027	1,5
CO ₂	[g/km]	263,924	271,998	288,212	280,469	287,953	296,513	
PM	[g/km]	0,594	0,620	0,673	0,659	0,685	0,713	0,17
FC	[l/100km]	9,661	9,983	10,807	10,594	10,907	11,255	



Hình 48: Kết quả biến đổi các thành phần phát thải và tiêu hao nhiên liệu trước khi thử nghiệm, sau khi chạy thử nghiệm 2500 km và 7500 km đối với xe HI_Lander-Di theo chu trình châu Âu ECE 15-05



Hình 49: Kết quả biến đổi các thành phần phát thải và tiêu hao nhiên liệu trước khi thử nghiệm, sau khi chạy thử nghiệm được 2500 km và 7500 km đối với xe Hi_Lander-B5 theo chu trình châu Âu ECE 15-05

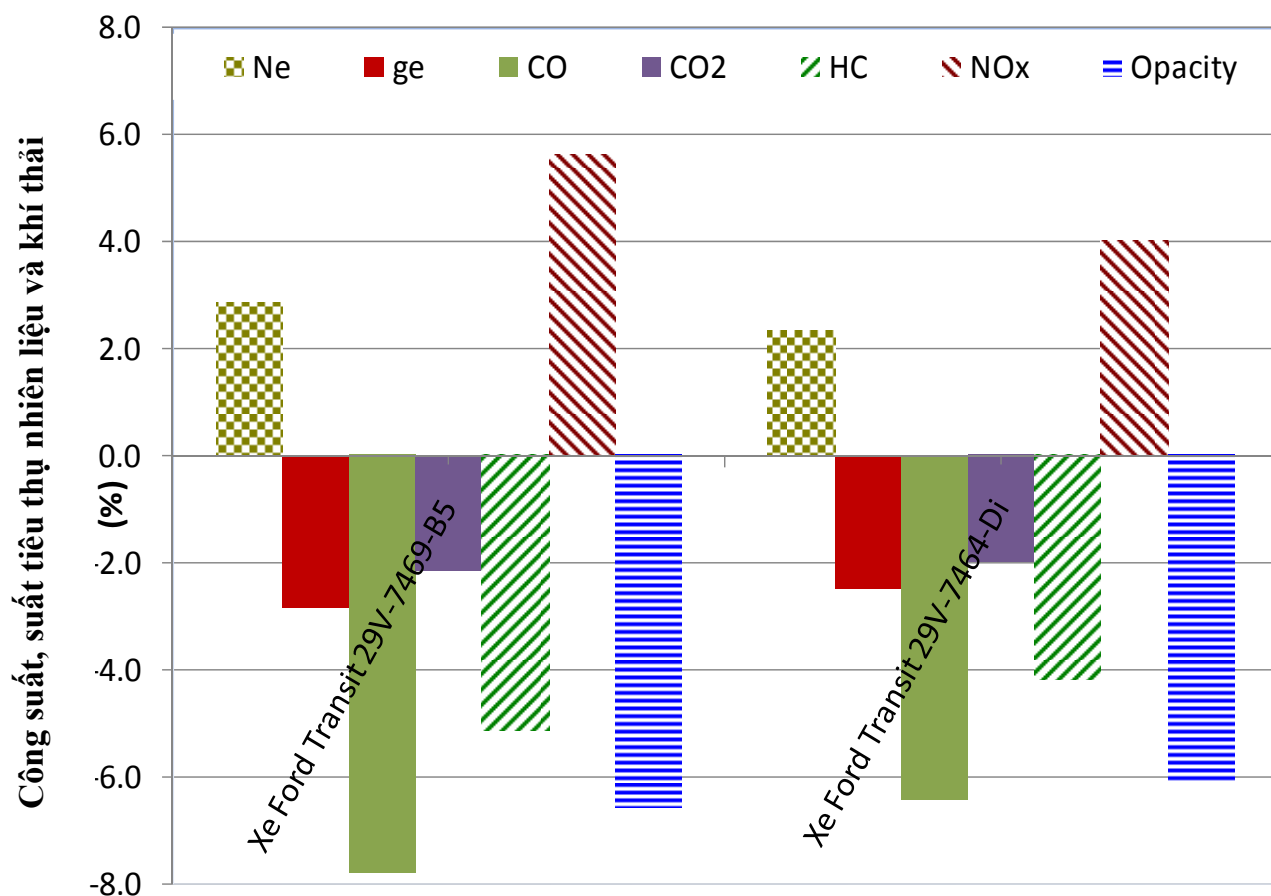
VIII. THỬ NGHIỆM ĐẠI TRÀ

Kết quả thử nghiệm chi tiết sẽ được trình bày trong phần phụ lục của báo cáo. Sau đây trình bày một số kết quả điển hình và đánh giá các chỉ tiêu về công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu, phát thải và khả năng gia tốc của xe. Chỉ tiêu mômen không được đề cập trong nội dung đánh giá do biến đổi về giá trị của chỉ tiêu này khi đánh giá đối chứng, cũng như sau khi chạy trường là tương tự như đối với chỉ tiêu công suất.

VIII.1 Thử nghiệm đối chứng khi phương tiện sử dụng hai loại nhiên liệu Biodiesel B5 và diesel

**) Đối với loại xe Ford Transit*

Kết quả thử nghiệm đối chứng với 02 xe Ford Transit 29V-7469-B5 và 29V-7464-Di được thể hiện trên hình 50. Nhìn chung kết quả thử nghiệm đối chứng đều thể hiện sự biến đổi về công suất (Ne), suất tiêu thụ nhiên liệu (ge) và phát thải đối với xe 29V-7469-B5 lớn hơn so với xe 29V-7464-Di.

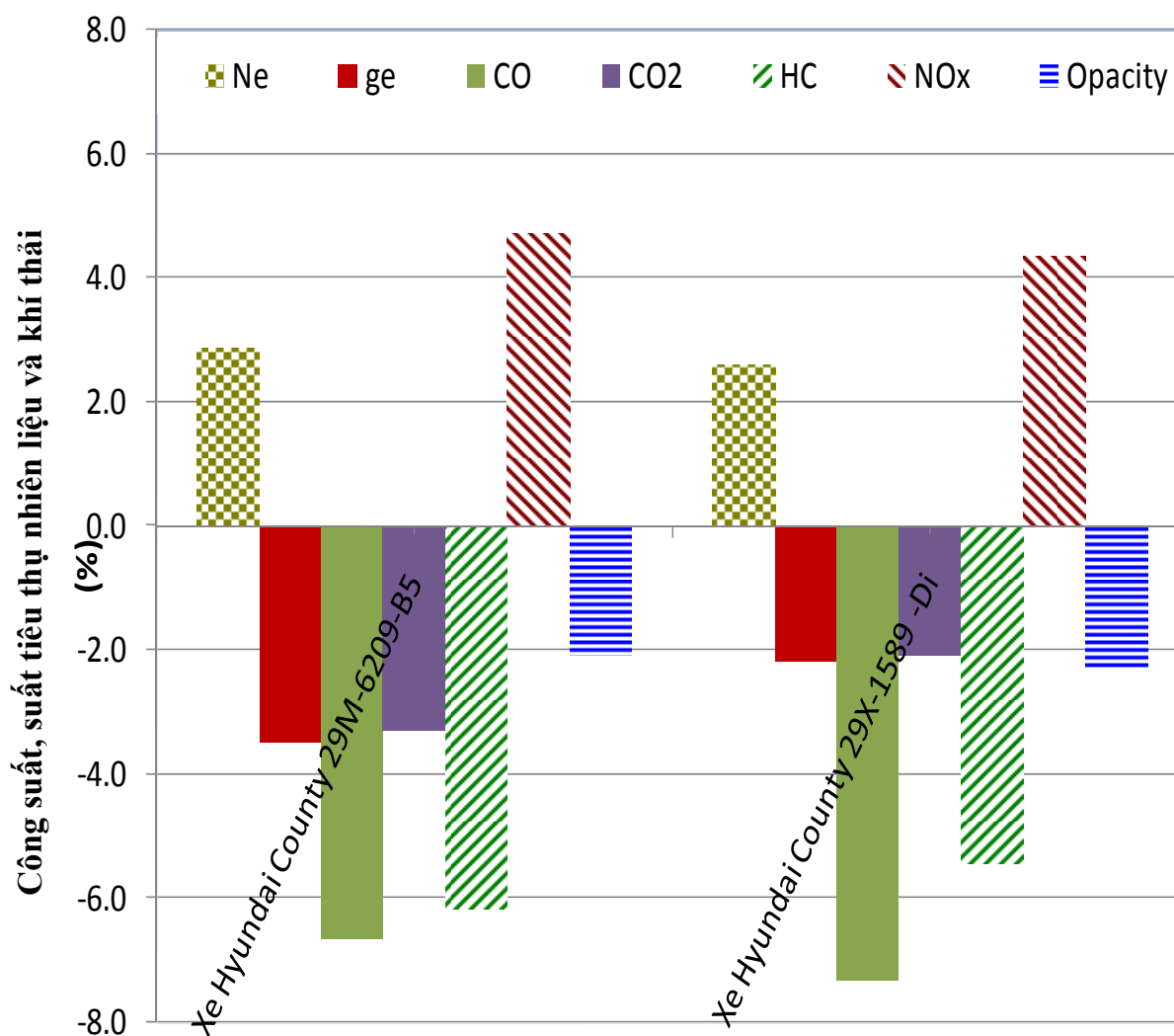


Hình 50: So sánh đối chứng kết quả thử nghiệm nhiên liệu Biodiesel và Diesel với hai mẫu xe Ford Transit

- Đối với xe Ford Transit biển số 29V-7469-B5: Công suất (Ne) của động cơ khi dùng nhiên liệu Biodiesel B5 tăng cao hơn so với khi dùng nhiên liệu diesel, trung bình tăng 2,86 %. Suất tiêu thụ nhiên liệu (ge) giảm trung bình 2,84 %. Thành phần phát thải CO, CO₂, HC và độ mờ khói (opacity) trung bình giảm lần lượt là 7,79 %, 2,15 %, 5,14 % và 6,57 %, trong khi đó NO_x trung bình tăng 5,63 %.
- Đối với xe Ford Transit biển số 29V-7464-Di: Công suất (Ne) của động cơ khi dùng nhiên liệu Biodiesel B5 tăng cao hơn so với khi dùng nhiên liệu diesel, trung bình tăng 2,35 %. Suất tiêu thụ nhiên liệu (ge) giảm trung bình 2,47 %. Thành phần phát thải CO, CO₂, HC và độ mờ khói (opacity) trung bình giảm lần lượt là 6,44 %, 1,98 %, 4,17 % và 6,08 %, trong khi đó NO_x trung bình tăng 4,01 %.

***) Đối với loại xe Hyundai County**

Kết quả thử nghiệm đối chứng với 02 xe Hyundai County biển số 29M-6209-B5 và Hyundai County 29X-1589-Di được thể hiện trên hình 51.



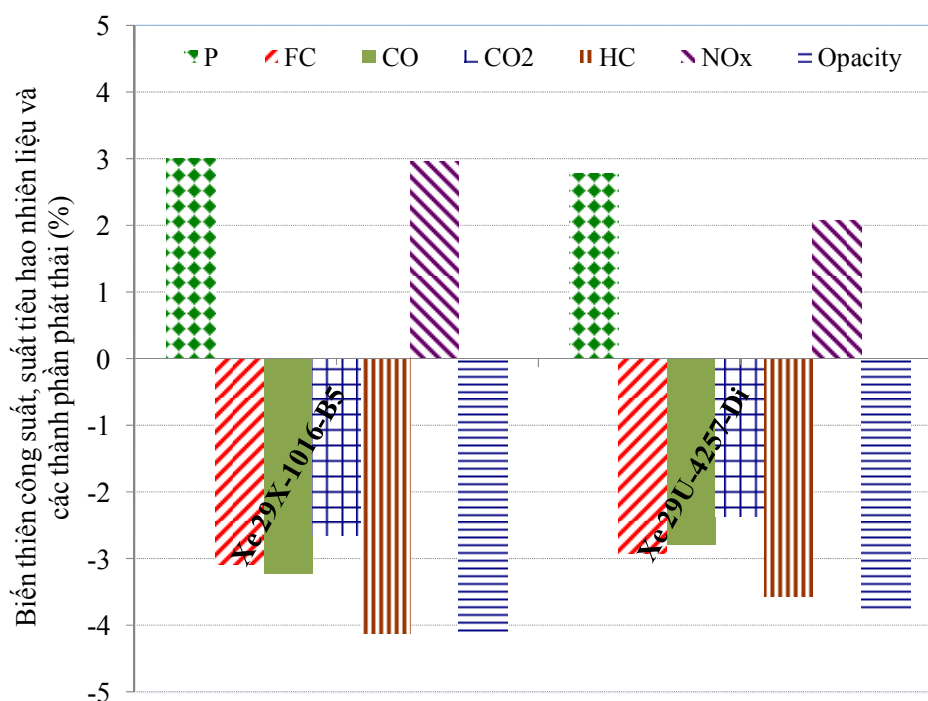
Hình 51: So sánh đối chứng kết quả thử nghiệm nhiên liệu Biodiesel và Diesel với hai mẫu xe Hyundai County

- Đối với xe Hyundai County 29M-6209-B5, công suất (Ne) của xe khi dùng nhiên liệu Biodiesel B5 tăng hơn so với khi dùng nhiên liệu diesel, trung bình tăng 2,85 %, suất tiêu thụ nhiên liệu (ge) giảm trung bình 3,48 %, thành phần phát thải CO, CO₂, HC và độ mờ khói trung bình giảm lần lượt là 6,67 %, 3,29 %, 6,20 % và 2,08 %, trong khi đó NO_x trung bình tăng 4,71 %.

- Đối với xe Hyundai County 29X-1589-Di, công suất (Ne) của xe khi dùng nhiên liệu Biodiesel B5 tăng hơn so với khi dùng nhiên liệu diesel trung bình là 2,59 %, suất tiêu thụ nhiên liệu (ge) giảm trung bình 2,20 %, thành phần phát thải CO, CO₂, HC và độ mờ khói trung bình giảm lần lượt là 7,33 %, 2,08 %, 5,43 % và 2,32 %, trong khi đó NO_x trung bình tăng 4,35 %.

***) Đối với loại xe tải**

Kết quả thử nghiệm đối chứng với 02 xe Hyundai Porter 1,25T 29X-1016-B5 và 29U-4257-Di được thể hiện trên hình 52.



Hình 52: Kết quả thử nghiệm đối chứng hai loại nhiên liệu diesel và B5 trên hai xe Hyundai Porter 1,25T 29X-1016-B5 và 29U-4257-Di tại thời điểm trước khi chạy đại trà

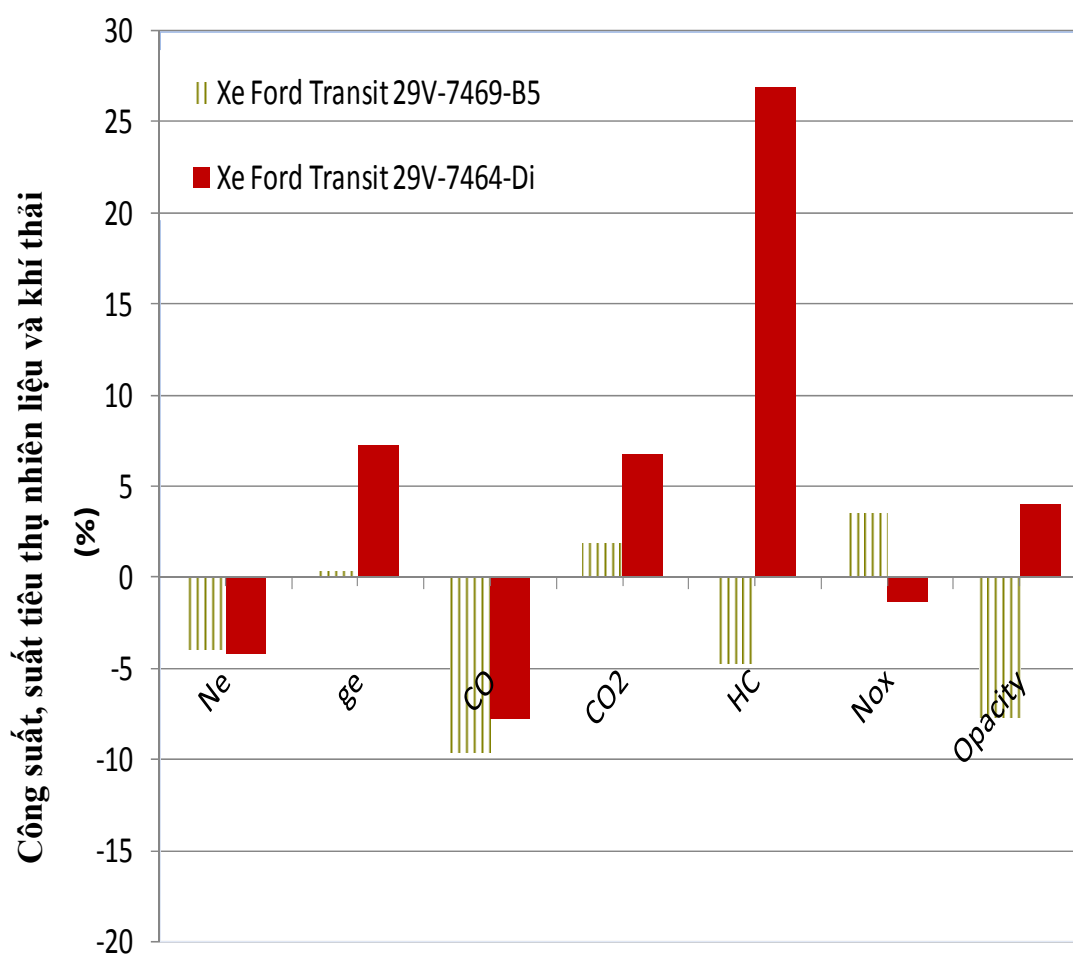
- Đối với xe Hyundai Porter 1,25T 29X-1016-B5, công suất (P) của xe khi dùng nhiên liệu Biodiesel B5 tăng hơn so với khi dùng nhiên liệu diesel, trung bình tăng 3 %, suất tiêu thụ nhiên liệu (FC) giảm trung bình 3,1 %, thành phần phát thải CO, CO₂, HC và độ mờ khói trung bình giảm lần lượt là 3,2 %; 2,8 %, 4,2 % và 4,2 %, trong khi đó NO_x trung bình tăng 3,0 %.

- Đối với xe Hyundai Porter 1,25T 29U-4257-Di, công suất (P) của xe khi dùng nhiên liệu Biodiesel B5 tăng hơn so với khi dùng nhiên liệu diesel trung bình là 2,8 %, suất tiêu thụ nhiên liệu (FC) giảm trung bình 3 %, thành phần phát thải CO, CO₂, HC và độ mờ khói trung bình giảm lần lượt là 2,8 %, 2,4 %, 3,7 % và 3,9 %, trong khi đó NO_x trung bình tăng 2,0 %.

VIII.2 Đánh giá tác động của nhiên liệu sử dụng đến các thông số về tính năng và phát thải sau 30 000 km chạy hiện trường

*) Đối với loại xe Ford Transit

Hình 53 trình bày sự biến đổi trung bình của công suất (Ne), suất tiêu thụ nhiên liệu (ge) và phát thải của xe sau 30 000 km chạy hiện trường.



Hình 53: So sánh kết quả thử nghiệm nhiên liệu Biodiesel và diesel với hai mẫu xe Ford Transit trước và sau khi chạy hiện trường 30 000 km

Đối với xe Ford Transit 29V-7469-B5, sử dụng nhiên liệu Biodiesel B5 chạy hiện trường 30 000 km, kết quả chỉ ra rằng sau khi chạy hiện trường 30 000 km công suất (Ne) của động cơ trung bình giảm 3,98%, suất tiêu thụ nhiên liệu (ge) của động cơ trung bình tăng 0,32 %, thành phần phát thải CO, HC và độ mờ khói trung bình giảm lần lượt là 9,6 %, 4,72 % và 7,69 %, trong khi đó CO₂, NO_x trung bình tăng 1,91 %, 3,47 %.

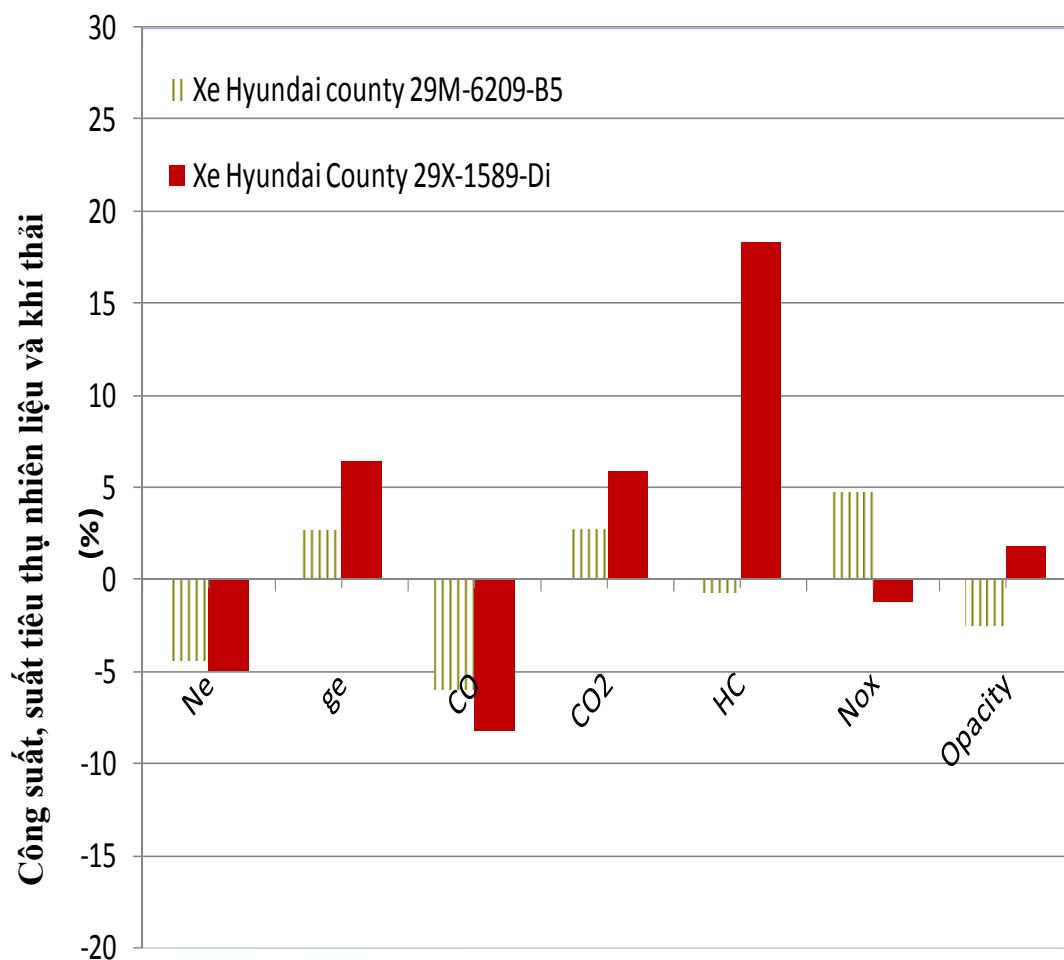
Đối với xe Ford Transit 29V-7464-Di, sử dụng nhiên liệu diesel chạy hiện trường 30 000 km, kết quả cho thấy sau khi chạy 30 000 km công suất (Ne) của động cơ trung bình giảm 4,17 %, suất tiêu thụ nhiên liệu (ge) trung bình tăng 7,31 %, thành phần phát thải CO, NO_x trung bình giảm lần lượt là 7,83 %, 1,42 %, trong khi đó CO₂, HC và độ mờ khói trung bình tăng lần lượt là 6,78 %, 26,89 % và 4,04 %.

****) Đối với loại xe Hyundai County***

Hình 54 trình bày sự biến đổi trung bình của công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu và phát thải của xe sau 30 000 km chạy hiện trường.

Đối với xe Hyundai County 29M-6209-B5, sử dụng nhiên liệu Biodiesel B5 chạy hiện trường 30 000 km, kết quả cho thấy sau khi chạy hiện trường 30 000 km công suất (Ne) của động cơ trung bình giảm 4,36%, suất tiêu thụ nhiên liệu (ge) của động cơ trung bình tăng 2,6 %, thành phần phát thải CO, HC và độ mờ khói trung bình giảm lần lượt là 5,98 %, 0,67 % và 2,52 %, trong khi đó CO₂, NO_x trung bình tăng lần lượt là 2,71 %, 4,69 %.

Đối với xe Hyundai County 29X-1589-Di, sử dụng nhiên liệu diesel chạy hiện trường 30 000 km, kết quả chỉ ra rằng sau khi chạy 30 000 km công suất (Ne) của động cơ trung bình giảm 5,0 2%, suất tiêu thụ nhiên liệu (ge) trung bình tăng 6,38 %, thành phần phát thải CO, NO_x trung bình giảm lần lượt là 8,22 %, 1,25 %, trong khi đó CO₂, HC, độ mờ khói trung bình tăng lần lượt là 5,89 %, 18,29 %, 1,82 %.

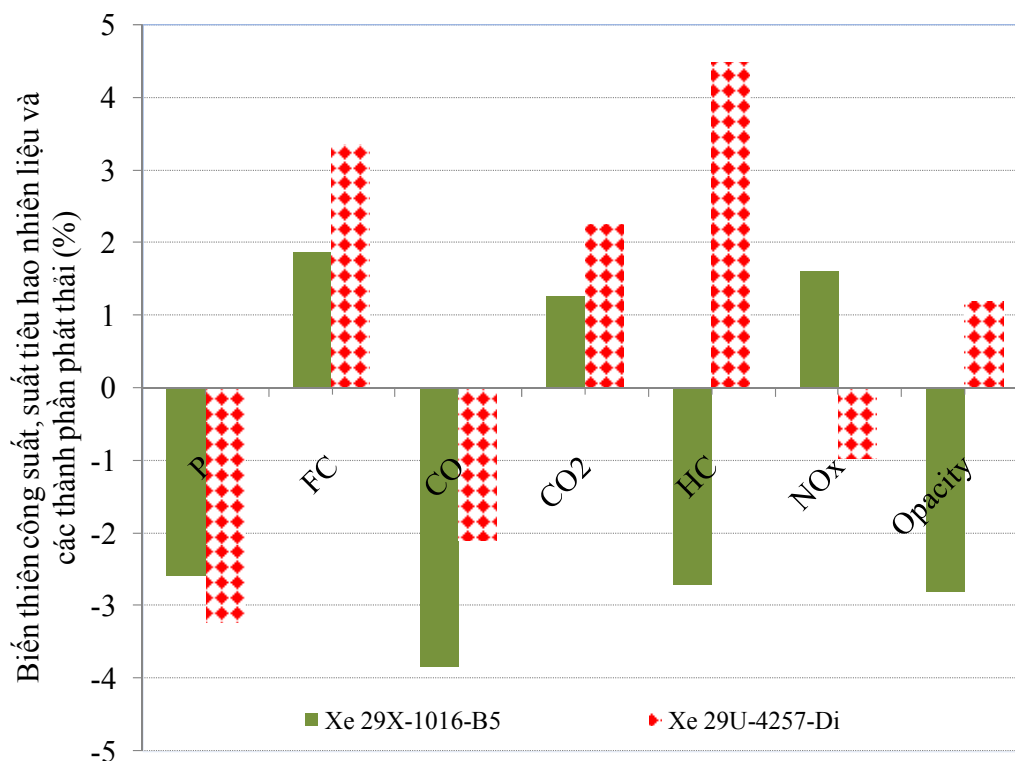


Hình 54: So sánh kết quả thử nghiệm nhiên liệu Biodiesel và diesel với mẫu xe Hyundai County trước và sau khi chạy hiện trường 30 000 km

***) Đối với loại xe tải**

Hình 55 thể hiện kết quả biến thiên các chỉ tiêu thử nghiệm của hai xe Hyundai Porter 1,25T sau 30 000 km chạy đại trà. Trong đó, đối với xe 29X-1016-B5 thì công suất giảm 2,58 %, suất tiêu thụ nhiên liệu tăng 1,86 %, còn các thành phần phát thải CO, HC, Opacity đều giảm (CO giảm 3,85 %, HC giảm 2,72 %, Opacity giảm 2,81 %), thành phần phát thải CO₂ và NO_x đều tăng (CO₂ tăng 1,25 % và NO_x tăng 1,61 %). Đối với xe 29U-4257-Di thì công suất giảm nhiều hơn (giảm 3,23 %), suất tiêu thụ nhiên liệu cao hơn (tăng 3,35 %), thành phần phát thải CO giảm ít hơn (giảm 2,11 %), thành phần của CO₂, HC và Opacity đều tăng (CO₂ tăng tới 2,25 %, HC tăng tới 4,48 % và Opacity tăng tới

1,19 %), thành phần phát thải NO_x giảm tới 0,98 %. Tuy nhiên quy luật biến thiên về thành phần phát thải không theo một quy luật rõ ràng do trong quá trình chạy đại trà tất cả các xe thử nghiệm không được trung, đại tu. Trong khi thời gian chạy 30 000 km là quá dài cho việc thực hiện bảo dưỡng và sửa chữa phương tiện.



Hình 55: Biến đổi các thông số của hai xe Hyundai Porter 1,25T 29X-1016-B5 và 29U4257-Di sau 30 000 km chạy đại trà

VIII.3 Đánh giá khả năng gia tốc

Bảng 34 trình bày khả năng gia tốc của các xe Ford Transit, Hyundai County và Hyundai Porter khi sử dụng nhiên liệu diesel, biodiesel trước và sau khi chạy hiện trường 30 000 km.

- Kết quả thử nghiệm đối chứng với hai loại nhiên liệu là biodiesel và diesel trên 6 xe kể trên cho thấy khi sử dụng nhiên liệu biodiesel B5 khả năng gia tốc của các xe trên tốt hơn so với khi sử dụng nhiên liệu diesel. Kết quả thể hiện qua thời gian gia tốc từ 0 đến 100 km/h của các xe Ford Transit 29V-7469-B5, Ford

Transit 29V-7464-Di, Hyundai County 29M-6209-B5 và xe Hyundai County 29X-1589-Di khi sử dụng nhiên liệu diesel cao hơn so với khi sử dụng nhiên liệu biodiesel lần lượt là 7,41 %, 3,85 %, 6,90 %, 6,67 %, 3,57 % và 3,7 %. Tính trung bình, thời gian gia tốc khi xe sử dụng nhiên liệu diesel tăng 5,35 % so với khi sử dụng nhiên liệu biodiesel B5.

- Đối với xe Ford Transit 29V-7469-B5, xe Hyundai County 29M-6209-B5 và xe Hyundai Porter 29X-1016-B5, sử dụng nhiên liệu Biodiesel B5 chạy hiện trường, kết quả chỉ ra rằng sau khi chạy 30 000 km khả năng gia tốc của xe kém hơn. Điều này hoàn toàn phù hợp với tình trạng của các xe sau khi chạy 30.000km. Kết quả thể hiện qua thời gian gia tốc từ 0 đến 100 km/h của xe Ford Transit 29V-7469-B5, xe Hyundai County 29M-6209-B5 và xe Hyundai Porter 29X-1016-B5 tăng lần lượt là 8,00 %, 7,41 % và 7,69 %; trung bình tăng 7,70 %.
- Đối với xe Ford Transit 29V-7464-Di, xe Hyundai County 29X-1589-Di và xe Hyundai Porter 29U-4257-Di, sử dụng nhiên liệu diesel chạy hiện trường, kết quả chỉ ra rằng sau khi chạy 30 000 km khả năng gia tốc của xe cũng kém hơn. Kết quả thể hiện thời gian gia tốc của xe Ford Transit 29V-7464-Di, xe Hyundai County 29X-1589-Di và xe Hyundai Porter 29U-4257-Di tăng lần lượt là 8,00 %, 10,34 % và 12 %; trung bình tăng 10,11 %.

Bảng 34: Khả năng gia tốc của các xe thử nghiệm

Xe thử nghiệm	Thời gian gia tốc từ 0 đến 100 km/h (giây)				So sánh diesel - B5 (%)	So sánh sau khi chạy 30000 km với B5 (%)	So sánh sau khi chạy 30000 km với Di (%)
	B5-L1	Di-L1	B5-L2	Di-L2			
Xe Ford Transit 29V-7469-B5	25	-	27	29	7,41	8,00	
Xe Ford Transit 29V-7464-Di	-	25	26	27	3,85		8,00
Xe Hyundai County 29M-6209-B5	27	-	29	31	6,90	7,41	
Xe Hyundai County 29X-1589-Di	-	29	30	32	6,67		10,34
Xe Hyundai Porter 29X-1016-B5	28	29			3,57	7,69	
Xe Hyundai Porter 29U-4257-Di	27	28			3,70		12,00
Trung bình					5,35	7,70	10,11

VIII.4 Kết luận chung cho quá trình thử nghiệm đại trà

- Khi thử nghiệm đối chứng nhiên liệu biodiesel B5 so với nhiên liệu diesel thông thường trên 6 mẫu xe là Ford Transit 29V-7469-B5, Ford Transit 29V-7464-Di, Hyundai County 29M-6209-B5, Hyundai County 29X-1589-Di, Hyundai Porter 29X-1016-B5 và Hyundai Porter 29U-4257-Di nhận thấy rằng: công suất, mômen của động cơ tăng lớn nhất là 2,86% (xe Ford Transit 29V-7469-B5). Suất tiêu thụ nhiên liệu trung bình giảm nhiều nhất 3,48% (xe Hyundai County 29M-6209-B5), trong khi khả năng gia tốc của xe tốt hơn. Thời gian gia tốc từ 0 đến 100 km/h của xe khi sử dụng nhiên liệu diesel tăng hơn so với xe sử dụng nhiên liệu biodiesel

trung bình là 5,35%. Thành phần phát thải CO₂, CO, HC và độ mờ khói trung bình giảm nhiều nhất tương ứng là 3,29 % (xe Hyundai County 29M-6209-B5), 7,79 % (xe Ford Transit 29V-7469-B5), 6,20 % (xe Hyundai County 29M-6209-B5) và 6,57 % (xe Ford Transit 29V-7469-B5), trong khi đó NO_x trung bình tăng lớn nhất là 5,63 % (xe Ford Transit 29V-7469-B5).

- Sau khi chạy hiện trường 30 000 km với loại nhiên liệu biodiesel B5 thấy rằng biến đổi về công suất, khả năng gia tốc, suất tiêu thụ nhiên liệu, thành phần phát thải là tương đồng với xe sử dụng nhiên liệu diesel, tuy nhiên mức độ biến đổi công suất, suất tiêu hao nhiên liệu của xe dùng B5 thấp hơn so với xe dùng nhiên liệu diesel:

+ Đối với xe chạy với nhiên liệu biodiesel B5 (Ford Transit 29V-7469-B5, Hyundai County 29M-6209-B5, Hyundai Porter 29X-1016-B5) sau khi chạy hiện trường 30 000 km công suất, mômen của động cơ giảm, trung bình giảm lớn nhất 4,36 % (xe Hyundai County 29M-6209-B5), suất tiêu hao nhiên liệu trung bình tăng lớn nhất 2,6 % (xe Hyundai County 29M-6209-B5). Khả năng gia tốc kém hơn, kết quả thể hiện qua thời gian gia tốc từ 0 đến 100 km/h của ba xe trên tăng trung bình 7,70 %. Thành phần phát thải CO, HC, độ mờ khói trung bình giảm lớn nhất lần lượt là 9,6 %, 4,72 %, 7,69 % (xe Ford Transit 29V-7469-B5), trong khi đó CO₂, NO_x trung bình tăng lớn nhất lần lượt là 2,71 %, 4,69 % (xe Hyundai County 29M-6209-B5).

+ Đối với xe chạy nhiên liệu diesel thông thường (Ford Transit 29V-7464-Di, Hyundai County 29X-1589-Di, Hyundai Porter 29U-4257-Di) sau khi chạy 30 000 km công suất, mômen của động cơ giảm, trung bình giảm lớn nhất 5,02 % (xe Hyundai County 29X-1589-Di), suất tiêu hao nhiên liệu trung bình tăng lớn nhất 7,31 % (xe Ford Transit 29V-7464-Di). Khả năng gia tốc kém hơn, thể hiện qua thời gian gia tốc từ 0 đến 100 km/h của ba xe trên tăng trung bình 10,11 %. Thành phần phát thải CO, NO_x trung bình giảm lớn nhất lần lượt là 8,22 % (đối với xe Hyundai County 29X-1589-

Di), 1,42 % (xe Ford Transit 29V-7464-Di), trong khi đó CO₂, HC, độ mờ khói trung bình tăng lớn nhất lần lượt là 6,78 %, 26,89 %, 4,04 % (xe Ford Transit 29V-7464-Di).

VIII.5 Đánh giá tác động của nhiên liệu đến dầu bôi trơn

Để đánh giá tác động của nhiên liệu đến dầu bôi trơn, các chỉ tiêu hoá lý của các mẫu dầu bôi trơn lấy ở các thời điểm khác nhau trong quá trình chạy thử nghiệm đại trà các nhiên liệu biodiesel B5 và diesel khoáng đã được xác định. Chu kỳ lấy mẫu trùng với chu kỳ thay dầu tức là 5000 km lấy mẫu một lần.

VIII.5.1 Đối với xe Ford Transit và Hyundai County

Các chỉ tiêu kỹ thuật của mẫu dầu mới và các mẫu dầu đã sử dụng đối với hai loại xe nói trên được thống kê trong các bảng từ 35-41.

Bảng 35: Chỉ tiêu kỹ thuật của dầu APP ENDI H.4M 15W-40 chưa sử dụng

TT	Tên chỉ tiêu	APP ENDI H.4M	PP kiểm tra
1	Cấp chất lượng: API Cấp độ nhớt SAE	CH4/SJ 15W- 40	
2	Khối lượng riêng ở 20°C, kg/l	0,8846	ASTM D1298
3	Độ nhớt động học ở 40°C, cSt	113,80	ASTM D445
4	Độ nhớt động học ở 100°C, cSt	15,10	ASTM D445
5	Chỉ số độ nhớt (VI)	138	ASTM D2270
6	Trị số kiềm tổng, mg KOH/g	11,15	ASTM D2896
7	Nhiệt độ chớp cháy cốc hở, °C	230	ASTM D92
8	Nhiệt độ đông đặc, °C	-21	ASTM D97
9	Hàm lượng nước, %	Vết	ASTM D95
10	Độ tạo bọt ở 93.5°C	Đạt	ASTM D892
11	Tổng hàm lượng kim loại, %kl, min	0,35	ASTM D4628

Bảng 36: Kết quả phân tích các chỉ tiêu của dầu sau 5 000 km

Tên chỉ tiêu	Xe (chỉ số km)			
	29V-7464 (220 882)	29X-1589 (146 862)	29V-7469 (200 595)	29M –6209 (105 763)
Độ nhớt động học ở 100°C, cSt	14,93	14,54	14,49	14,81
Trị số kiềm tổng, mg KOH/g	9,92	9,62	9,81	9,86
Nhiệt độ chớp cháy cốc hở, °C	216	215	218	215
Cặn pentan (có dung môi đồng tụ), %kl	0,34	0,55	0,57	0,42
Hàm lượng nhiên liệu lọt xuống dầu, % kl	0,50	0,54	0,45	0,48
Tổng hàm lượng kim loại, % kl				
Fe:	0,0014	0,0011	0,0013	0,0013
Cu:	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Pb:	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000

Bảng 37: Kết quả phân tích các chỉ tiêu của dầu sau 10 000 km

Tên chỉ tiêu	Xe (chỉ số km)			
	29V-7464 (226 598)	29X-1589 (151 589)	29V-7469 (200 364)	29M – 6209 (110 479)
Độ nhớt động học ở 100°C, cSt	14,94	14,87	14,62	14,60
Trị số kiềm tổng, mg KOH/g	10,11	9,75	10,40	9,68
Nhiệt độ chớp cháy cốc hở, °C	217	215	215	215
Cặn Pentan (có dung môi đông tụ), % kl	0,37	0,35	0,31	0,48
Hàm lượng nhiên liệu lọt xuống dầu, % kl	0,53	0,56	0,44	0,47
Tổng hàm lượng kim loại, % kl				
Fe:	0,0011	0,0011	0,0010	0,0011
Cu:	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Pb:	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000

Bảng 38: Kết quả phân tích các chỉ tiêu của dầu sau 15 000 km

Tên chỉ tiêu	Xe (chỉ số km)			
	29V-7464 (230 998)	29X-1589 (156 731)	29V-7469 (210 889)	29M – 6209 (115 389)
Độ nhớt động học ở 100°C, cSt	14,89	14,88	15,16	14,55
Trị số kiềm tổng, mg KOH/g	9,82	10,21	9,81	9,76
Nhiệt độ chớp cháy cốc hở, °C	216	215	216	215
Cặn Pentan (có dung môi đồng tụ), % kl	0,35	0,43	0,34	0,38
Hàm lượng nhiên liệu lọt xuống dầu, % kl	0,58	0,59	0,00	0,53
Tổng hàm lượng Fe: kim loại, % kl	0,0008	0,0011	0,0010	0,0009
Cu:	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001
Pb:	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000

Bảng 39: Kết quả phân tích các chỉ tiêu của dầu sau 20 000 km

Tên chỉ tiêu	Xe (chỉ số km)			
	29V-7464 (235 892)	29X-1589 (162 021)	29V-7469 (215 857)	29M – 6209 (120 873)
Độ nhớt động học ở 100°C, cSt	14,94	14,31	14,89	14,82
Trị số kiềm tổng, mg KOH/g	10,49	9,84	10,21	9,70
Nhiệt độ chớp cháy cốc hở, °C	217	214	215	214
Cặn Pentan (có dung môi đông tụ), % kl	0,35	0,33	0,28	0,38
Hàm lượng nhiên liệu lọt xuống dầu, % kl	0,65	0,58	0,57	0,52
Tổng hàm lượng kim loại, % kl				
Fe:	0,0011	0,0010	0,0012	0,0011
Cu:	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Pb:	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Bảng 40: Kết quả phân tích các chỉ tiêu của dầu sau 25 000 km

Tên chỉ tiêu	Xe (chỉ số km)			
	29V-7464 (240 798)	29X-1589 (168 102)	29V-7469 (220 786)	29M – 6209 (126 178)
Độ nhớt động học ở 100°C, cSt	14,83	14,62	14,28	14,63
Trị số kiềm tổng, mg KOH/g	9,62	10,31	9,74	9,57
Nhiệt độ chớp cháy cốc hở, °C	215	216	214	215
Cặn pentan (có dung môi đồng tụ), % kl	0,37	0,32	0,25	0,38
Hàm lượng nhiên liệu lọt xuống dầu, % kl	0,66	0,61	0,62	0,60
Tổng hàm lượng kim loại, % kl				
Fe:	0,0015	0,0011	0,0014	0,0013
Cu:	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Pb:	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000

Bảng 41: Kết quả phân tích các chỉ tiêu của dầu sau 30 000 km

Tên chỉ tiêu	Xe (chỉ số km)			
	29V-7464 (245 868)	29X-1589 (174 231)	29V-7469 (225 963)	29M – 6209 (131 238)
Độ nhớt động học ở 100°C, cSt	14,72	14,25	14,56	14,43
Trị số kiềm tổng, mg KOH/g	9,96	9,30	10,20	9,70
Nhiệt độ chớp cháy cốc hở, °C	216	214	211	214
Cặn Pentan (có dung môi đông tụ), % kl	0,39	0,28	0,42	0,35
Hàm lượng nhiên liệu lọt xuống dầu, % kl	0,68	0,70	0,68	0,62
Tổng hàm lượng kim loại, % kl				
Fe:	0,0016	0,0012	0,0015	0,0014
Cu:	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001
Pb:	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

- Độ nhớt

Độ nhớt của dầu là yếu tố cơ bản trong việc hình thành màng dầu bôi trơn giữa các cặp ma sát với nhau hơn nữa nó còn xác định khả năng làm kín phần piston- xéc măng- xi lanh làm ảnh hưởng trực tiếp đến công suất máy và mức độ tiêu hao nhiên liệu cũng như dầu bôi trơn.

Độ nhớt động học ở 100⁰C của các mẫu dầu động cơ trên cả hai nhóm xe B5 (29V-7469 và 29M-6209) và Diesel (29V-7464 và 29X-1589) sau 30 000 km chạy thử nghiệm thay đổi không nhiều (dưới 10 % so với tiêu chuẩn cho phép là 25 %).

Sự thay đổi độ nhớt ở 100°C theo chiều hướng dao động quanh giá trị độ nhớt của dầu mới ban đầu. Mức độ lọt nhiên liệu không đáng kể và có thể chấp nhận được. Điều này cho thấy, trong suốt quá trình chạy các loại nhiên liệu thử nghiệm, động cơ hoạt động ổn định, trơn tru, hiện tượng lọt nhiên liệu giảm tối đa.

- Nhiệt độ chớp cháy

Nhiệt độ chớp cháy của dầu trên cả hai nhóm xe thử nghiệm B5 và diesel nhìn chung có giảm một chút theo quãng đường chạy xe (dưới 10 %), nhưng luôn duy trì ở mức tương đối cao, trên 200°C. Ngoại trừ kết quả bất thường (211°C) thu được ở chỉ số km 30 000 đối với xe 29V-7469 (B5), còn lại nhiệt độ chớp cháy của dầu bôi trơn có xu hướng giảm nhẹ so với giá trị ban đầu theo chỉ số km chạy thử nghiệm. Sự biến đổi nhiệt độ chớp cháy trong quá trình chạy thử nghiệm đối với hai nhóm nhiên liệu B5 và diesel khá giống nhau, có thể coi là tương đương. Điều này cho thấy lượng nhiên liệu lọt vào dầu là không đáng kể.

- Trị số kiềm tổng

Nhân tố quan trọng để xác định chất lượng hệ thống bôi trơn cũng như tuổi thọ của dầu động cơ là giá trị kiềm tổng TBN.

Trị số kiềm tổng của dầu trên cả hai nhóm xe thử nghiệm nhìn chung là giảm dần. Tuy nhiên cho đến hết chu kỳ thay dầu đều còn rất cao, thấp nhất cũng là 9,30 mg KOH/g đối với xe chạy diesel (29X-1589) và 9,57 mg KOH/g đối với xe chạy B5 (29M-6209). Điều này cho thấy dự trữ kiềm của dầu còn rất tốt. Việc giảm không nhiều trị số kiềm tổng ở cuối chu kỳ thực sự có ý nghĩa quan trọng cho thấy các sản phẩm cháy mang tính axit (H_2SO_4) ít tác động đến dầu bôi trơn động cơ.

- Cặn không tan

Cặn bùn trong dầu bôi trơn đã sử dụng được đo bằng phương pháp cặn không tan trong pentan có dung chất đông tụ, giá trị không được vượt quá 1,5 % khối lượng. Các kết quả đo cặn không tan của 4 xe cho thấy giá trị cặn không tan trong khoảng từ 0,28 – 0,57

% khối lượng, các kết quả phân tích này nhỏ hơn rất nhiều so với tiêu chuẩn của dầu bôi trơn đã sử dụng cho thấy nhiên liệu sử dụng không ảnh hưởng đến chất lượng của dầu.

- Xác định lượng nhiên liệu lọt xuống dầu bôi trơn

Hàm lượng nhiên liệu lọt xuống dầu bôi trơn của các mẫu dầu bôi trơn hầu như không có hoặc rất nhỏ cho thấy nhiên liệu sử dụng cho 4 xe không ảnh hưởng đến các xec măng và các chi tiết khác của động cơ để lọt xuống cacte động cơ trong suốt quá trình thử nghiệm. Đồng thời từ các số liệu phân tích nhiệt độ chớp cháy và độ nhớt ở 40°C, các giá trị này của các mẫu dầu cũng không giảm nhiều chứng tỏ nhiên liệu không bị lẫn vào dầu động cơ trong quá trình thử nghiệm và không ảnh hưởng đến chế độ bôi trơn của động cơ.

VIII.5.2 Đối với xe Hyundai Porter

Các chỉ tiêu kỹ thuật của mẫu dầu mới và các mẫu dầu đã sử dụng đối với xe Hyundai Porter được thống kê trong các bảng 42 và 43.

Bảng 42: Các chỉ tiêu dầu nhờn của xe Hyundai Porter chạy Biodiesel

CHỈ TIÊU	Mẫu mới	5 000 km	10 000 km	15 000 km	20 000 km	25 000 km	30 000 km
Độ nhớt động học ở 100°C	15,46	14,96	14,94	14,95	14,97	14,98	14,97
Trị số kiềm tổng, mg KOH/g	9,5	8,9	9	9,1	8,9	9,1	8,9
Hàm lượng nhiên liệu lọt xuống dầu bôi trơn, % kl	0	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3

Bảng 43: Các chỉ tiêu dầu nhờn của xe Hyundai Porter chạy Diesel

CHỈ TIÊU	Mẫu mới	5 000 km	10 000 km	15 000 km	20 000 km	25 000 km	30 000 km
Độ nhớt động học ở 100°C	15,46	14,89	14,87	14,9	14,86	14,88	14,9
Trị số kiềm tổng, mg KOH/g	9,5	8,6	8,7	8,6	8,4	8,6	8,5
Hàm lượng nhiên liệu lọt xuống dầu bôi trơn, % kl	0	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,5

- **Độ nhớt động học ở 100°C**

Trong động cơ, dầu nhờn có các chức năng chính là: bôi trơn, làm mát, làm kín, làm sạch, chống rỉ,...tính chất cơ bản và quan trọng nhất của dầu nhờn giúp nó thực hiện những chức năng này đó là độ nhớt.

Kết quả phân tích cho thấy độ nhớt động học ở 100°C của mẫu dầu nhờn của xe chạy Diesel (xe 29U-4257) dao động quanh giá trị trung bình 14,88 cSt, xe chạy Biodiesel (xe 29X-1016) dao động quanh giá trị trung bình 14,96 cSt. Sau 30 000km thử nghiệm, độ nhớt động học của các mẫu dầu của cả hai xe đều giảm so với mẫu dầu ban đầu. Tuy nhiên, mức giảm này chấp nhận được.

- **Trị số kiểm tổng**

Lượng kiểm cần thiết trong dầu nhờn có tác dụng trung hòa lượng axit sinh ra trong quá trình cháy nổ của động cơ diesel tương ứng với lượng lưu huỳnh có trong nhiên liệu vì chính axit tạo thành từ lưu huỳnh sẽ gây ra sự ăn mòn hóa học, mài mòn xy lanh và vòng bạc xéc măng của động cơ.

Kết quả nghiên cứu cho thấy trị số kiểm tổng của xe chạy nhiên liệu Di (xe 29U-4257) và Biodiesel (xe 29X-1016) đều giảm. Sau mỗi 5 000 km, giá trị này đối với xe chạy Di dao động quanh giá trị 8,6, đối với xe chạy Biodiesel dao động quanh giá trị 9,0. Mức giảm giá trị kiểm tổng của xe chạy Biodiesel là ít hơn so với xe chạy Di cho thấy nhiên liệu Biodiesel ít có ảnh hưởng xấu tới giá trị kiểm tổng của dầu nhờn hơn so với nhiên liệu Di. Điều này được giải thích là do nhiên liệu Biodiesel góp phần làm kín khít giữa xéc măng và thành xy lanh, ngăn cản tác động xấu từ buồng đốt đến dầu nhờn trong cacte.

- **Lượng nhiên liệu lọt xuống dầu nhờn**

Lượng nhiên liệu lọt xuống dầu bôi trơn làm ảnh hưởng xấu đến tính chất của dầu nhờn, làm giảm chức năng của dầu nhờn dẫn đến giảm tuổi thọ của động cơ. Vì sự kín khít giữa xéc măng và thành xy lanh là không hoàn toàn tuyệt đối vì vậy lượng nhiên liệu lọt xuống dầu nhờn ở một giới hạn cho phép.

Kết quả đo cho thấy lượng nhiên liệu lọt xuống dầu bôi trơn của xe chạy nhiên liệu Di (xe 29U-4257) ở quanh giá trị 0,5 %, của xe chạy nhiên liệu Biodiesel (xe

29X-1016) ở quanh giá trị 0,3 %. Cả hai xe đều có lượng nhiên liệu lọt xuống dầu bôi trơn ở mức thấp và xe chạy nhiên liệu Biodiesel có mức nhiên liệu lọt xuống dầu bôi trơn ít hơn, điều này có thể giải thích là do nhiên liệu Biodiesel có đặc tính tăng cường khả năng kín khít giữa xéc măng và thành piston dẫn đến việc ngăn cản nhiên liệu lọt xuống dầu bôi trơn.

VIII.6 Ảnh hưởng của nhiên liệu đến các chi tiết ma sát chủ yếu của động cơ

VIII.6.1 Đánh giá hàm lượng kim loại trong dầu bôi trơn bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử

Các kết quả trong các bảng 35 - 41 (đối với các xe Ford Transit và Huyndai County) và bảng 44 (đối với các xe Huyndai Porter) cho thấy hàm lượng kim loại trong dầu bôi trơn sau mỗi chu kỳ thay dầu 5 000 km của các xe là tương đối thấp phần nào khẳng định phụ gia trong dầu bôi trơn có khả năng bảo vệ tốt các bề mặt của chi tiết chịu ma sát, nhiên liệu thử nghiệm không ảnh hưởng đến các chi tiết chịu ma sát. Vào cuối thời gian chạy thử hàm lượng sắt có tăng chút ít nhưng vẫn trong giới hạn cho phép.

Bảng 44 cho thấy, hàm lượng kim loại (các nguyên tố Fe, Cu, Cr) đều tăng trong các mẫu dầu kiểm tra sau mỗi 5 000 km của cả xe chạy nhiên liệu Di và Biodiesel. Với xe chạy nhiên liệu Di (xe 29U-4257) hàm lượng các kim loại Fe tăng từ 4,5 lên 22,3 ppm, Cu tăng từ 1,1 lên 2,3 ppm, Cr tăng từ 0,6 lên 2,0 ppm, so với xe chạy nhiên liệu Biodiesel (xe 29X-1016) hàm lượng các kim loại này tăng ít hơn, Fe tăng từ 4,5 lên 15,8 ppm, Cu tăng từ 1,1 lên 1,7 ppm, Cr tăng từ 0,6 lên 1,2 ppm. Điều này được giải thích là do nhiên liệu Biodiesel có tính chất tự làm sạch bề mặt trong của piston, do có độ nhớt cao hơn nhiên liệu Di nên góp phần làm kín khít, trơn tru sự hoạt động giữa phần piston và thành xylanh, làm giảm sự mài mòn các chi tiết nên làm giảm hàm lượng kim loại mài mòn trong dầu nhờn, giúp tăng tuổi thọ động cơ.

Bảng 44: Hàm lượng kim loại mài mòn trong dầu nhờn của hai xe Hyundai Porter

Hàm lượng kim loại trong dầu nhờn (ppm)	Mẫu dầu nhờn mới	5 000 km	10 000 km	15 000 km	20 000 km	25 000 km	30 000 km	Trung bình
Xe Hyundai Porter chạy bằng nhiên liệu diesel								
Fe	4,5	20	21	24	23	22	24	22,3
Cu	1,1	2,2	2,4	2,3	2,1	2,3	2,3	2,3
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr	0,6	2	2,2	1,8	2,1	2	2	2,0
Xe Hyundai Porter chạy bằng nhiên liệu biodiesel								
Fe	4,5	15	18	16	15	15	16	15,8
Cu	1,1	1,8	1,7	1,9	1,6	1,7	1,6	1,7
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr	0,6	1,2	1,3	1,2	1,1	1,2	1,1	1,2

Nói tóm lại, khi chạy nhiên liệu B5 hiện tượng mài mòn cũng như ăn mòn các chi tiết trong động cơ là thấp, và không có sự khác biệt so với việc chạy bằng nhiên liệu diesel truyền thống. Điều đó chứng tỏ nhiên liệu B5 không có ảnh hưởng xấu đến tuổi thọ các chi tiết trong động cơ.

VIII.6.2 Đánh giá hàm lượng kim loại trong dầu bôi trơn bằng phương pháp Ferrograph

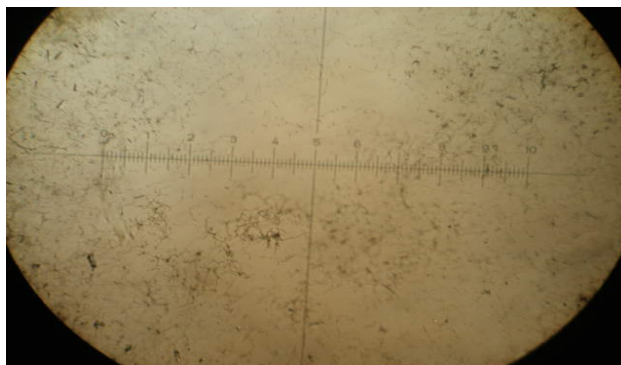
Việc đánh giá các ferrogram thu được từ các mẫu dầu lấy ở các xe thử nghiệm theo các loại hạt được trình bày ở bảng 45.

Bảng 45: Đánh giá các ferrogram theo một số loại hạt đặc trưng

Loại hạt	Đánh giá mức độ hạt của mẫu dầu lấy tại xe											
	29V-7464 (5000km)	29V-7464 (15 000 km)	29V-7464 (30 000 km)	29V-7469 (5000km)	29V-7469 (15 000 km)	29V-7469 (30 000 km)	29X-1589 (5000km)	29X-1589 (15 000 km)	29X-1589 (30 000 km)	29M-6209 (5000km)	29M-6209 (15 000 km)	29M-6209 (30 000 km)
Hạt cọ sắt thường	T	T	N	T	N	N	I	T	T	N	N	N
Hạt khúc do môi	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K
Hạt cầu	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K
Hạt dẹt	K	K	K	K	K	K	K	K	K	I	I	I
Mòn nghiêm trọng	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K
Hạt mài mòn cắt	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K
Hạt ăn mòn	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Hạt oxit	K	K	K	K	K	K	K	K	K	I	I	I
Hạt oxit kim loại đen	K	K	K	K	K	K	K	K	K	I	I	I
<i>Ghi chú</i>	<i>K: không; I: ít; T: trung bình; N: nhiều.</i>											

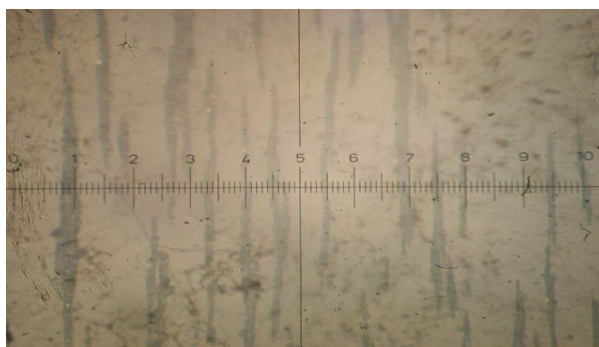
Kết quả đánh giá còn được thể hiện qua một số ferrogram điển hình trên các hình từ 56 - 59. Nói chung, qui luật biến đổi và hình thái của các hạt mài mòn theo thời gian chạy xe của các xe thử nghiệm là như nhau nên chúng tôi chỉ đưa ra kết quả nghiên cứu trên một xe. Các hình ảnh ferrogram của mẫu dầu nhờn của các xe khác được trình bày trong báo cáo toàn văn. Từ các ferrogram có thể thấy rằng:

- Dầu bôi trơn trước khi sử dụng trong các xe thử nghiệm hoàn toàn không có hạt nào (hình 56).

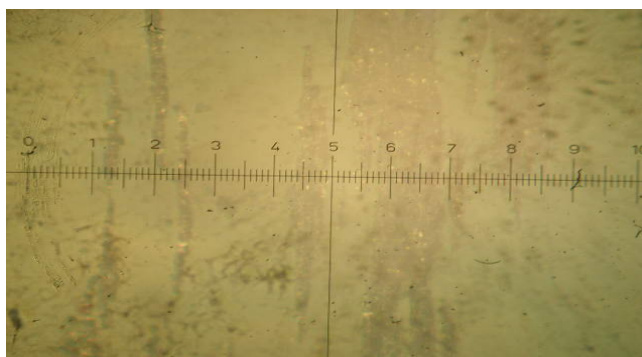


Hình 56 : Ferrogram mẫu dầu chưa sử dụng, khuếch đại 400 lần

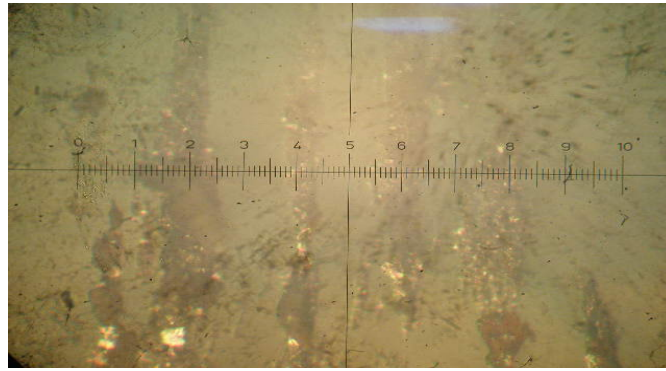
- Ferrogram thu được từ mẫu dầu Xe 29V-7464 : Lượng hạt kết đọng trên ferrogram tăng theo số km đã chạy (hình 57 - 59)



Hình 57 : Ferrogram xe 29V-7464 sau 5000 km, khuếch đại 400 lần



Hình 58 : Ferrogram xe 29V-7464 sau 15 000 km, khuếch đại 400 lần



Hình 59 : Ferrogram xe 29V-7464 sau 30 000 km, khuếch đại 400 lần

Trên ferrogram 30 000 km số lượng hạt có kích thước lớn xuất hiện nhiều hơn ferrogram 5000 và 15 000 km nhưng kích thước của chúng vẫn $< 15 \mu\text{m}$ thuộc dạng hạt của mài mòn cơ sắt thông thường .

Không tìm thấy các hạt dạng khúc, dạng cầu, hạt mài mòn nghiêm trọng, dạng mài mòn cắt, dạng oxit và dạng oxit kim loại đen. Điều đó chứng tỏ việc bôi trơn của xe 29V-7464 ở trạng thái bình thường.

Tóm lại việc phân tích hạt mài mòn bằng ferography cho thấy việc sử dụng nhiên liệu sinh học B5 thay cho nhiên liệu thường không không gây ảnh hưởng xấu đến tình trạng bôi trơn của xe.

PHẦN III : KẾT LUẬN

A. KẾT QUẢ CỦA ĐỀ TÀI

I. KẾT QUẢ KHOA HỌC CÔNG NGHỆ

I.1 Về nghiên cứu tổng quan tài liệu

Đã tiến hành tổng quan tài liệu về các vấn đề lý thuyết liên quan đến Đề tài.

I.2 Về việc đánh giá hiện trạng công nghệ sản xuất biodiesel tại Việt Nam

Đã tiến hành đánh giá hiện trạng công nghệ của các cơ sở sản xuất biodiesel ở Việt Nam vào thời điểm năm 2007. Kết quả phân tích các chỉ tiêu chất lượng của các mẫu B100 của các cơ sở sản xuất cho thấy có rất nhiều chỉ tiêu không đạt mức qui định trong dự thảo tiêu chuẩn Việt Nam. Qua việc phân tích các chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm biodiesel của các cơ sở sản xuất, cũng như việc sản xuất thử nghiệm trên nguyên liệu thực, chúng tôi nhận định nguyên nhân của việc sản phẩm biodiesel của các cơ sở sản xuất nói trên không đạt tiêu chuẩn chất lượng có vẻ xuất phát từ yếu tố công nghệ chứ không phải từ việc lựa chọn nguồn nguyên liệu. Có lẽ, mỗi cơ sở đều có những yếu điểm nhất định về mặt công nghệ. Những yếu điểm này liên quan đến quá trình chuyển hoá nguyên liệu thành biodiesel và quá trình tinh chế biodiesel. Đã được thừa nhận rằng, việc sản xuất ra biodiesel là việc rất dễ dàng nhưng để sản xuất ra biodiesel đạt tiêu chuẩn chất lượng làm nhiên liệu cho động cơ diesel thì cần phải tuân thủ nghiêm ngặt qui trình công nghệ. Vì thế, việc quan trọng đối với các cơ sở sản xuất hiện nay là phải tìm cách hoàn thiện hoặc cải tiến công nghệ nhằm ổn định quá trình sản xuất và thu được sản phẩm đạt tiêu chuẩn chất lượng. Những kết quả nghiên cứu trong đề tài này sẽ góp phần định hướng hoặc thực hiện những cải tiến công nghệ cần thiết để các cơ sở nói trên hoàn thiện công nghệ của mình.

I.3 Về nghiên cứu hoàn thiện công nghệ sản xuất biodiesel từ mỡ cá

Đã nghiên cứu hoàn thiện qui trình tiền xử lý nguyên liệu bao gồm qui trình tách tạp chất cơ học, qui trình tách nước, qui trình trung hòa axit béo tự do với những nguyên liệu có hàm lượng axit không quá cao và qui trình chuyển hóa axit béo tự do đối với những nguyên liệu có hàm lượng axit béo tự do cao.

Đã nghiên cứu hoàn thiện qui trình phản ứng và tinh chế sản phẩm và đưa ra các điều kiện phản ứng thích hợp. Các chỉ tiêu chất lượng của sản phẩm đều thỏa mãn Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN-7717-07.

I.4 Về nghiên cứu hoàn thiện công nghệ ở qui mô pilot công nghiệp 1000 lít/mẻ

Đã nghiên cứu hoàn thiện qui trình xử lý nguyên liệu ở qui mô pilot. Đã đưa ra tiêu chuẩn nguyên liệu cho quá trình este hóa chéo dầu mỡ động thực vật với metanol thành biodiesel.

Metanol :

- Hàm lượng metanol : $\geq 99,85$ % khối lượng
- Hàm lượng nước : $\leq 0,1$ % khối lượng

Dầu mỡ động thực vật :

- Chỉ số axit : < 1 mg KOH/g
- Hàm lượng photpho : ≤ 10 ppm
- Hàm lượng nước : $\leq 0,1$ % khối lượng

Đã nghiên cứu hoàn thiện qui trình phản ứng và tiến hành điều chỉnh các thông số công nghệ để thu được sản phẩm ổn định và đạt tiêu chuẩn. Các điều kiện thích hợp của qui trình xử lý nguyên liệu là :

a. Đối với quá trình este hóa axit béo với metanol:

- Tốc độ khuấy 180 vòng/phút
- Nhiệt độ: hồi lưu
- Tỷ lệ mol metanol/mỡ: 6
- Khối lượng xúc tác: 9 % khối lượng so với axit béo có trong mỡ
- Thời gian phản ứng : 4 giờ

b. Đối với quá trình trung hòa axit béo bằng kiềm:

- Tốc độ khuấy 180 vòng/phút
- Dung dịch kiềm có nồng độ 20°Bé
- Nhiệt độ trung hòa 60°C
- Thời gian trung hòa 20 phút

Hiệu suất của quá trình là 97 – 99% so với lý thuyết.

Điều kiện thích hợp của quá trình phản ứng là :

- Thời gian phản ứng : 1,5 giờ

- Nhiệt độ phản ứng : 60°C
- Tốc độ khuấy : khoảng 180 vòng/phút
- Tỷ lệ mol metanol/nguyên liệu : 9/1

Điều kiện thích hợp của quá trình xử lý sản phẩm là:

- Tác nhân trung hòa KOH: dung dịch HCl 10%
- Thời gian lắng để tách glycerin khỏi sản phẩm: 18 h
- Số lần rửa metyl este bằng dung dịch NaCl 10% ở 70°C: 2 lần
- Thời gian lắng giữa 2 lần rửa: 3 giờ
- Số lần rửa metyl este bằng nước: 3 lần
- Nhiệt độ quá trình rửa: 100°C
- Tốc độ khuấy khi rửa metyl este bằng nước: 250 vòng/phút
- Tỷ lệ nước/metyl este: 1,4/1
- Thời gian mỗi lần rửa: 15 phút
- Thời gian lắng giữa hai lần rửa: 60 phút
- Sấy sản phẩm trong chân không ở 80°C trong 6 giờ

Hiệu suất thu hồi metanol và biodiesel đạt tương ứng trên 98% và 99%.

Đã sơ bộ xác định được suất tiêu hao nguyên liệu (lượng nguyên liệu tiêu thụ để sản xuất ra một đơn vị sản phẩm) cho quá trình sản xuất biodiesel B100 làm cơ sở cho việc tính toán giá thành sản phẩm B5.

I.5 Về nghiên cứu công nghệ phối trộn

Đã nghiên cứu hoàn thiện công nghệ phối trộn và đưa ra đơn pha chế hỗn hợp B5. Đã tiến hành đánh giá các chỉ tiêu kỹ thuật của mẫu B5. Kết quả cho thấy mẫu B5 đạt tiêu chuẩn nhiên liệu. Đã tính toán giá thành sản phẩm B5 ở qui mô pilot thử nghiệm 4 000 tấn B5/năm. Kết quả cho thấy giá thành B5 cao hơn một ít so với giá diesel nhập khẩu và con số này hứa hẹn sự cạnh tranh của B5 với diesel khi B5 được triển khai sản xuất công nghiệp.

I.6 Về sản phẩm của đề tài

Đã sản xuất thử nghiệm 1000 kg biodiesel B100 đạt tiêu chuẩn chất lượng đăng ký và pha chế 17 330 lít nhiên liệu B5 đạt tiêu chuẩn chất lượng nhiên liệu.

I.7 Về thử nghiệm trên băng thử mẫu B5

Sau thời gian chạy bền 300 h, động cơ dùng nhiên liệu B5 có tính trạng tương đồng với động cơ dùng nhiên liệu Diesel

I.8 Về thử nghiệm trên xe ô tô thí nghiệm

Sau khi chạy 2 500 km đường ngắn, biến thiên các thông số thử nghiệm trên xe chạy bằng nhiên liệu B5 đều tốt hơn xe chạy bằng nhiên liệu Diesel, tuy nhiên mức độ thay đổi ít do thời gian chạy ngắn.

Sau khi chạy 5 000 km đường dài, biến thiên các thông số thử nghiệm trên xe chạy bằng nhiên liệu B5 cũng khá hơn xe chạy bằng nhiên liệu Diesel.

Kết quả thử nghiệm phát thải theo các chu trình châu Âu đều cho thấy sự ưu việt của việc sử dụng nhiên liệu B5 so với nhiên liệu Diesel ở các chế độ thử đối chứng, ngoại trừ việc tăng NO_x do quá trình cháy được cải thiện.

I.9 Về thử nghiệm đại trà trên các phương tiện vận tải

Sau khi chạy 30 000 km đại trà, biến thiên các thông số thử nghiệm trên xe chạy bằng nhiên liệu B5 vẫn giữ được quy luật biến đổi như đối với thử nghiệm đường ngắn và đường dài. Không có gì bất thường xảy ra đối với động cơ dùng nhiên liệu B5.

I.10 Về việc góp phần xây dựng tiêu chuẩn Việt Nam về biodiesel ở Việt Nam

Tiến độ thực hiện đề tài luôn theo sát tiến độ xây dựng Tiêu chuẩn Việt Nam về biodiesel ở Việt Nam. Các kết quả của đề tài đã góp phần tích cực trong việc xây dựng Tiêu chuẩn này. Thực vậy, khi Dự thảo tiêu chuẩn Việt Nam về diesel sinh học gốc B100 được đưa ra (đầu năm 2007) cũng là lúc đề tài bắt đầu tiến hành nghiên cứu đánh giá hiện trạng công nghệ sản xuất biodiesel ở Việt Nam và qua đó sơ bộ kiểm chứng xem mức qui định về các chỉ tiêu chất lượng của diesel sinh học gốc B100 mà dự thảo đưa ra đã phù hợp chưa, có đảm bảo đủ cơ sở khoa học để quản lý chất lượng sản phẩm và có bảo vệ được quyền lợi cho người tiêu dùng hay không. Các kết quả nghiên cứu bước đầu cho thấy các chỉ tiêu chất lượng qui định trong Dự thảo tiêu chuẩn hoàn toàn phù hợp. Trong suốt quá trình thực hiện đề tài, nhóm cán bộ của đề tài đã tham gia vào Ban xây dựng tiêu chuẩn diesel sinh học gốc B100 và đóng góp ý kiến về mặt khoa học dựa trên các kết quả nghiên cứu thực nghiệm thu được từ đề tài. Đặc biệt, kết

quả nghiên cứu hoàn thiện công nghệ ở qui mô pilot và sản xuất thử nghiệm nhiên liệu sinh học biodiesel với lượng lớn đã góp phần kiểm chứng tính khoa học và mức độ phù hợp của Tiêu chuẩn Việt Nam về biodiesel. Nhờ những đóng góp đó, khi đề tài hoàn thành giai đoạn I là giai đoạn nghiên cứu hoàn thiện công nghệ và sản xuất thử nghiệm, bắt đầu chuyển sang giai đoạn II là giai đoạn thử nghiệm hiện trường cũng là lúc Tiêu chuẩn Việt Nam về diesel sinh học gốc B100 chính thức được ban hành.

Hiện nay, những kết quả nghiên cứu qui trình pha trộn B5 cũng như kết quả thử nghiệm trên băng thử, trên xe ô tô thí nghiệm và thử nghiệm đại trà được sử dụng làm cơ sở khoa học để xây dựng Dự thảo Tiêu chuẩn Việt Nam 2009 về Nhiên liệu động cơ – Diesel pha 5 % este metyl axit béo (B5), do Tiểu ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC28/SC5 *Nhiên liệu sinh học* đảm nhiệm việc soạn thảo. Nhóm các bộ của đề tài cũng là thành viên của Tiểu ban này. Tháng 5/2009, nhóm đề tài đã gửi cho Tiểu ban một bộ hồ sơ kết quả nghiên cứu của đề tài để làm cơ sở cho việc soạn thảo dự thảo tiêu chuẩn. Tiểu ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC28/SC5 *Nhiên liệu sinh học* đã đánh giá cao sự đóng góp này.

II. KẾT QUẢ KHÁC

II.1 Về đào tạo

Đề tài đã góp phần nâng cao trình độ nghiên cứu, tổ chức sản xuất, triển khai thử nghiệm cho đội ngũ cán bộ khoa học công nghệ của cơ quan chủ trì và các cộng tác viên. Ngoài ra, đề tài đã góp phần đào tạo 6 sinh viên làm luận văn tốt nghiệp Đại học với kết quả xuất sắc.

II.2 Về hợp tác

Đề tài đã tập hợp được sự đóng góp của các cán bộ nghiên cứu khoa học của nhiều cơ quan đơn vị trong nước: Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Công ty phụ gia dầu mỡ APP, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng.

Ngoài ra, sau khi đã thu được các kết quả nghiên cứu hoàn thiện công nghệ, cơ sở sản xuất biodiesel thuộc Công ty Agrifish An Giang đã đặt vấn đề hợp tác với nhóm đề tài nhằm hoàn thiện công nghệ sản xuất biodiesel tại công ty và tiến hành một số hướng nghiên cứu phát triển sản phẩm trên cơ sở biodiesel từ mỡ cá.

Thêm vào đó, Công ty Hóa dầu Mekong cũng đặt vấn đề hợp tác với nhóm đề tài để triển khai công nghệ tinh chế glycerin thu được từ quá trình sản xuất biodiesel.

II.3 Các công trình khoa học đã công bố

1. Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Thị Hà; Một số kết quả đánh giá hiện trạng công nghệ sản xuất biodiesel ở Việt Nam, Tạp Chí Hóa học Ứng dụng, số 60 (90), 2009, p. 34-38
2. Vũ Thị Thu Hà, Lê Minh Việt, Lê Anh Tuấn, Nguyễn Thế Trục; Nghiên cứu sử dụng nhiên liệu sinh học biodiesel trên động cơ và trên phương tiện giao thông, Tạp chí hóa học, T.47, 2A, 2009, p. 235-240
3. Mai Ngọc Chúc, Vũ Thị Thu Hà ; Một số kết quả nghiên cứu về nhiên liệu sinh học, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ Thuật, 2007
4. Vũ Thị Thu Hà, Glycerin – Tình hình sản xuất và tiêu thụ trên thế giới, Tạp chí Công nghiệp hóa chất, số 9/2008
5. Le Anh Tuan, Vu Thi Thu Ha, Chapter 23: Utilisation of biofuel in engines, Handbook for biodiesel: Technology & Production, Woodhead Publishing Ltd., UK, 2010 (in press)
6. Le Anh Tuan, Pham Minh Tuan, Tran Thi Thu Huong, Nguyen The Truc, Vu Khac Thien, Vu Thi Thu Ha, Kết quả thực nghiệm nghiên cứu sử dụng nhiên liệu sinh học biodiesel trên động cơ và trên phương tiện giao thông, International Workshop on Automotive Technology, Engine and Alternative Fuels, HCM city 12/2008
7. Vũ Thị Thu Hà, Lê Anh Tuấn, Nguyễn Thế Trục, Vũ Khắc Thiện, Lê Minh Việt, Nghiên cứu thực nghiệm nhiên liệu sinh học B5 trên động cơ và trên phương tiện giao thông, Hội nghị khoa học Khôi Cơ khí động lực, Đại học Hàng hải Hải Phòng, 03/2009
8. Mai Ngọc Chúc, Vũ Thị Thu Hà ; Một số kết quả nghiên cứu về nhiên liệu sinh học ; Hội thảo khoa học: Nhiên liệu sinh học cho vận tải: Tiềm năng – Điều kiện phát triển, Hội đồng chính sách khoa học Quốc gia – Hà Nội ngày 26/10/2007

B. KẾT LUẬN

Cơ quan chủ trì đề tài và các cơ quan tham gia đề tài đã thực hiện một khối lượng lớn các công việc nghiên cứu, sản xuất thử, thử nghiệm theo các nội dung đã đăng ký với Bộ Khoa học Công nghệ. Các kết quả thu được đã đáp ứng các mục tiêu do Bộ Khoa học Công nghệ phê duyệt.

I. TÍNH MỚI CỦA ĐỀ TÀI

Lần đầu tiên ở Việt nam, nhiên liệu diesel sinh học nói chung và diesel sinh học từ mỡ cá nói riêng, được nghiên cứu một cách hệ thống và bài bản, từ khâu đánh giá hiện trạng công nghệ, hoàn thiện công nghệ, sản xuất thử đến khâu pha chế và đặc biệt là thử nghiệm đại trà. Các kết quả của đề tài đã được sử dụng làm cơ sở khoa học để xây dựng Tiêu chuẩn Việt Nam về nhiên liệu diesel sinh học gốc B100 TCVN 7717 - 07 và Quy chuẩn Việt Nam về nhiên liệu B5. Ngoài ra, công nghệ tinh chế và thu hồi sản phẩm phụ glyxerin của quá trình đã được đăng ký giải pháp hữu ích. Đặc biệt, các kết quả nghiên cứu của đề tài còn được đề xuất công bố trong Sổ tay về biodiesel - Handbook for biodiesel: Technology & Production (nhà xuất bản Woodhead Publishing) như những kết quả nghiên cứu có hệ thống và tin cậy về diesel sinh học từ loại nguyên liệu mỡ cá.

II. HIỆU QUẢ KINH TẾ XÃ HỘI

- Các kết quả của đề tài đã được sử dụng làm cơ sở khoa học cho việc xây dựng Tiêu chuẩn Việt Nam về diesel sinh học gốc B100 TCVN 7707-17 và Quy chuẩn Việt Nam về B5
- Dựa trên các kết quả của đề tài, các cơ quan quản lý Nhà nước có cơ sở để xây dựng hành lang pháp lý phục vụ việc phát triển nhiên liệu diesel sinh học tại Việt Nam nhằm sớm đưa B5 vào sử dụng đại trà.
- Những kết quả nghiên cứu của đề tài có thể được sử dụng như một tài liệu kỹ thuật tham khảo để các cơ sở đang sản xuất diesel sinh học trong nước đã nhắc đến ở trên hoàn thiện qui trình công nghệ của mình, nhằm sản xuất ra B100 đạt tiêu chuẩn TCVN 7717-07.

- Ngoài ra, các kết quả của đề tài hoàn toàn có thể chuyển giao cho các cơ sở sản xuất hoặc các địa phương có nhu cầu sản xuất diesel sinh học quy mô nhỏ phục vụ nhu cầu tại chỗ, tận thu nguồn nguyên liệu tại địa phương mình.
- Đặc biệt, đề tài đã đào tạo được đội ngũ cán bộ có chuyên môn cao, hiểu biết sâu và rộng về lĩnh vực nhiên liệu sinh học nói chung và nhiên liệu diesel sinh học nói riêng, sẵn sàng tham gia và có thể có nhiều đóng góp tích cực vào công cuộc phát triển nhiên liệu sinh học của Việt Nam.

III. KIẾN NGHỊ

- Việc phát triển nhiên liệu sinh học từ nguồn nguyên liệu tái tạo của Việt Nam là phù hợp với xu thế phát triển nhiên liệu sinh học toàn cầu.
- Giá thành sản phẩm nhiên liệu sinh học trong giai đoạn nghiên cứu còn cao, tuy nhiên, khi Nhà nước có chính sách phát triển đồng bộ thì giá thành nhiên liệu sinh học sẽ giảm.
- Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam xin kiến nghị với Bộ KH & CN, Bộ Công Thương và các cấp ngành như sau:
 - Tiếp tục ủng hộ và khuyến khích phát triển nghiên cứu, sản xuất nhiên liệu sinh học thay thế dần các loại nhiên liệu từ dầu khoáng.
 - Tiến hành nghiên cứu cơ sở khoa học cho việc ban hành các tiêu chuẩn, qui chuẩn về việc sản xuất, pha trộn, bảo quản và phân phối nhiên liệu sinh học để chuẩn bị cho việc sử dụng đại trà nhiên liệu sinh học
 - Khuyến khích hợp tác với các nước trong khu vực nhằm áp dụng công nghệ tiên tiến của các nước đã đi trước, giảm giá thành sản phẩm, tăng tính hiệu quả của toàn bộ nền kinh tế, góp phần vào việc bảo vệ môi trường bền vững.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Stournas S., Lois E., Serdari A. : Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel fuel. J. Am. Oil. Chem. Soc. 1995; 72, 433-437.
2. <http://www.alternative.com>
3. <http://www.prolea.com>
4. Mittelbach, M. (Graz 2004) : Biodiesel – the comprehensive handbook
5. EurObserv'ER (2004) Le baromètre des biocarburants
6. <http://www.afdc.doe.gov>
7. <http://www.biodiesel.org>
8. Daniel Ballerini, Nathalie Alazard-Toux, Les biocarburants : Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement, Editions Technip, 2006
9. J.A. Kinast, Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel/diesel Blends: Final Report (PDF 1.1 MB) Report 1 in a Series of 6. 57 pp.; NREL/SR-510-31460, (March 2003).
10. Sprules, F.J., Price, D. : 1950. Production of fatty esters. US Patent 2, 366-494
11. Schwab, A.W., Bagby, M.O., Freedman, B. : 1987. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. Fuel 66, 1372-1378.
12. Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H. : 1986. transesterification kinetics of soybean oil. JAOCS 63, 1375-1380.
13. Eckey, E.W.: 1956. Esterification and interesterification. JAOCS 33, 575-579.
14. Sridharan, R., Mathai, I.M.: 1974. Tranesterification reactions. J. Scient. Indn. Res. 33, 178-187.
15. Wright, H.J., Segur, J.B., Clark, H.V., et al. : A report on ester interchange. 1944, Oil and Soap 21, 145-148.
16. Bradshaw, G.B., Meuly, W.C., 1944. Preparation of detergents. US Patent 2, 360-844.
17. Feuge, R.O., Grose, T., 1949: Modification of vegetable oils. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. JAOCS 26, 97-102.

18. Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L.: 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *JAOCS* 61, 1638-1643.
19. Hartman, L., 1956: Metanolysis of triglyceride. *JAOCS* 33, 129-132.
20. Gauglitz, E.J., Lehman, L.W., 1963. The preparation of alkyl esters from highly unsaturated triglycerides. *JAOCS* 40, 197-201.
21. Ma, F., Clements, L.D., Hanna, M.A.: 1998. The effect of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow. *Trans. ASAE* 41, 1261-1264.
22. Vicente, G., Coteron, A., Martinez, M., Aracil, J.: Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production, 1998, *Industrial Crops and Products* 8, 29-35.
23. Claude Moreau, Elisabeth Leclercq et Annie Finiels : Transesterification de l'huile de colza par le méthanol en présence de catalyseurs solides basiques
24. Karl - Erich Jaeger and Thorsten Eggert : Lipases for biotechnology 2002, 13, (390-397).
25. C. - J. Shieh, H. -F. Liao, C. - C. Lee : Optimization of lipase-catalyzed biodiesel by response surface methodology. *Bioresource Technology* 88 (2003) 103-106.
26. Mamoru Iso, Baoxue Chen, Masashi Eguchi, Takashi Kudo, Surekha Shrestha : Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 16 (2001) 53-58.
27. Linko, Y.Y., Lamsa, M., Wu, X., Uosukainen, W., Sappala, J., and Linko, P.: Biodegradable products by lipase biocatalysis. *J. Biotechnol.*, 66, 1998, 41-50.
28. De, B.K., Bhattacharyya, D.K., and Bandhu, C.: Enzymatic synthesis of fatty alcohol esters by alcoholysis. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 76, 1999, 451-453.
29. Selmi, B. And Thomas, D. : Immobilized lipase-catalyzed ethanolysis of sunflower oil in solvent-free medium. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 75, 1998, 691-695.

30. Breivik, H., Haraldsson, G. G., and Kristinsson, B.: Preparation of highly purified concentrates of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 74, 1997, 1425 – 1429.
31. Wu, W.H., Foglia, T.A., Marmer, W.N. and Phillips, J.G.: Optimizing production of ethyl esters of grease using 95% ethanol by response surface methodology. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 76, 1999, 517-521.
32. Nelson, L.A., Foglia, A., and Marmer, W.N.: Lipase-catalyzed production of biodiesel. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 73, 1996, 1191-1195.
33. Mittelbach, M.: Lipase catalyzed alcoholysis of sunflower oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 67, 1990, 168-170.
34. Abigor, R., Uadia, P., Foglia, T., Haas, M., Jones, K., Okpefa, E., Obibuzor, J., and Bafor, M.: Lipase-catalysed production of biodiesel fuel from some Nigerian lauric oils. *Biochem. Soc. Trans.*, 28, 2000, 979-981.
35. Shimada, Y., Sugihara, A., Nakano, H., Kuramoto, T., Nagao, T., Gemba, M., and Tominaga, Y.: Purification of docosahexaenoic acid by selective esterification of fatty acids from tuna oil with *Rhizopus delemar* lipase. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 74, 1997, 97-101.
36. Shimada, Y., Sugihara, A., Minamigawa, Y., Higashiyama, K., Akimoto, K., Fujikawa, S., Komemushi, S., and Tominaga, Y.: Enzymatic enrichment of arachidonic acid from *Mortierella* single-cell oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 75, 1998, 1213-1217.
37. Shimada, Y., Watanabe, Y., Samukawa, T., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H. And Tominaga, Y.: Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 76, 1999, 789-793.
38. Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H. And Tominaga, Y.: Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized *Candida antarctica* lipase, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 77, 2000, 355-360.
39. Samukawa, T., Kaieda, M., Matsumoto, T., Ban, K., Kondo, A., Shimada, Y., Noda, H., and Fukuda, H.: Pretreatment of immobilized *Candida antarctica*

- lipase for biodiesel fuel production from plant oil. *J. Biosci. Bioeng.*, 90, 2000, 180-183.
40. Kaieda, M., et al.: Effect of metanol and water content on production of biodiesel fuel from plant oil catalyzed by various lipase in a solvent-free system. *J. Biosci. Bioeng.*, 91, 2001, 12-15.
 41. Ban, K., et al.: Repeated use of whole cell biocatalysts immobilized within biomass support particles for biodiesel fuel production. *J. Mol. Catal. B: Enz.*, 2002.
 42. Okumura, S., et al.: Positional specificities of four kinds of microbial lipases. *Agr. Biol. Chem.*, 40, 1976, 655-660.
 43. Macrae, A.R.: Lipase-catalyzed interesterification of oils and fats. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 60, 1983, 291-294.
 44. Matori, M. Et al.: Positional specificity of microbial lipases. *J. Ferment. Bioeng.*, 72, 1991, 397-398.
 45. Masjuki H, et al. Metyl ester of palm oil as alternative diesel fuel. In: *Proc. Of the second IMechE Seminar on Fuels for Automotive and Industrial diesel Engines*, London. London : Mechanical Engineering Publications, April 1993. p. 129-37.
 46. Graboski MS, et al. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy Combustion Science*. 1998; 24(2): 125-64.
 47. P. Arkoudeas, S. Kalligeros, F. Zannikos, G. Anastopoulos, D. Karonis, D. Korres, E. Lois. Study of using JP-8 aviation fuel and biodiesel in CI engines. *Energy Conversion and Management* 44(2003) 1013-1025.
 48. Dunn RO, Knothe G. Alternative diesel fuels from vegetable oils and animal fats. *J. Oleo. Sci* 2001; 50(5): 415-26.
 49. Tiêu chuẩn Việt Nam về nhiên liệu diesel sinh học gốc B100 TCVN 7717 – 07, 2007
 50. Dự thảo tiêu chuẩn quốc gia TCVN 7868: 2008 (EN 14103: 2003): 2008, Dẫn xuất dầu và mỡ - Este metyl axit béo – Xác định hàm lượng este và este metyl axit linolenic.

51. Tiêu chuẩn ASTM D 1298 – 99, Xác định khối lượng riêng, tỷ trọng, trọng lượng API của dầu thô và sản phẩm dầu mỏ bằng tỷ trọng kế.
52. Tiêu chuẩn ASTM D 93 – 02a, Xác định điểm chớp cháy cốc kín bằng cốc thử kín Pensky-Martens.
53. Tiêu chuẩn ASTM D 2709 – 06 (TCVN 7757: 2007), Nhiên liệu chưng cất trung bình – Xác định nước và cặn bằng phương pháp ly tâm.
54. Tiêu chuẩn ASTM D 445 – 04, Xác định độ nhớt động học của chất lỏng sáng màu và không sáng màu.
55. Tiêu chuẩn TCVN 2689: 2007 (ASTM D 874 – 06), Dầu bôi trơn và các chất phụ gia – Phương pháp xác định tro sunfat.
56. Tiêu chuẩn TCVN 6701: 2007 (ASTM D 2622 – 05), Sản phẩm dầu mỏ - Phương pháp xác định lưu huỳnh bằng phổ huỳnh quang tán xạ tia X.
57. Tiêu chuẩn ASTM D 130 – 2000, Xác định độ ăn mòn tấm đồng của sản phẩm dầu mỏ bằng phép kiểm tra độ bóng của tấm đồng.
58. Tiêu chuẩn TCVN: 2007 (ASTM D 613 – 05), Nhiên liệu diesel phương pháp xác định trị số xetan.
59. Tiêu chuẩn ASTM D 2500 – 05, Xác định điểm vẩn đục (điểm sương) của sản phẩm dầu mỏ.
60. Tiêu chuẩn ASTM D 4530 – 03, Xác định hàm lượng cặn cacbon.
61. Tiêu chuẩn TCVN 6325: 2007 (ASTM D 664 – 06), Sản phẩm dầu mỏ - Xác định trị số axit – Phương pháp chuẩn độ điện thế.
62. Dự thảo tiêu chuẩn TCVN 7896: 2008 (EN 14111: 2003), Dẫn xuất dầu và mỡ - Este metyl axit béo – Xác định chỉ số iôt.
63. <http://engineers.ihs.com/document/abstract>
64. Tiêu chuẩn ASTM D 6584 – 00, Xác định hàm lượng glycerin tự do, glycerin tổng trong biodiesel gốc B100 metyl este bằng sắc ký khí.
65. A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions (PDF 767 KB) EPA Draft Technical Report, EPA 420-P-02-001, (October 2002).
66. Ghassan Tashtoush, Mohamad I. Al - Widyan, Ali O. Al - Shyoush. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water - cooled furnace. Applied Thermal Engineering 23 (2003) 285-293.

67. Mohamad I. Al - Widyan, Ghassan Tash toush, Moh'd Abu - Qudais. Utilization of ethyl ester of waste vegetable oils as fuel in diesel engines. Fuel Processing Technology 76 (2002) 91-103.
68. Biodiesel Offers Fleets a Better Alternative to Petroleum diesel (PDF 441 KB) Clean Cities Fact Sheet, NREL/FS-540-30136, (May 2001)
69. R.E.Morris, A.K.Pollack, G.E. Mansell, C. Lindhjem, Y. Jia, G.Wilson, Impact of Biodiesel Fuels on Air Quality and Human Health: Summary Report September 16, 1999-January 31, 2003 (PDF 1 MB), NREL/SR-540-33793, (May 2003).
70. Tiêu chuẩn Việt nam TCVN 5689-2002/ASTM D 975, Các chỉ tiêu của nhiên liệu diesel của Việt nam
71. Cù Việt Cường và các cộng sự, Đề tài độc lập cấp Nhà nước mã số: ĐTDL-2004/01: Nghiên cứu công nghệ sản xuất nhiên liệu sinh học có pha etanol và một số hợp chất có nguồn gốc dầu thực vật, Công ty CP Phát triển phụ gia và sản phẩm dầu mỡ (APP), 2006
72. Tiêu chuẩn khí thải VN
73. Sheehan J., Camobreco V., Duffield J., Graboski M., Shapouri H. « An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles » National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-580-24772, May 1998.
74. Chase C.L., Peterson C.L., Lowe G.A., Mann P., Smith J.A., Kado N.Y. « A 322,000 Kilometer (200,000 mile) Over the Road Test with HySEE Biodiesel in a Heavy Duty Truck » SAE technical Paper No. 2000-01-2647, 2000
75. Fraer R., Dinh H., Proc K., McCormick R.L., Chandler K., Buchholz B. « Operating Experience and Teardown Analysis for Engines Operated on Biodiesel Blends (B20) » SAE Technical Paper No.2005-01-3641, 2005
76. Kenneth Proc, Robb Barnitt, R.Robert Hayes, Matthew Ratcliff, and Robert L.McCormick. « 100,000-Mile Evaluation of Transit Buses Operated on Biodiesel Blends (B20) ». SAE technical Paper No. 2006-01-3253, 2006
77. Đỗ Huy Định, (2004), Đề án phát triển và sử dụng năng lượng, nhiên liệu sinh học (bio-fuels) ở Việt Nam, Đề án trình Thủ tướng chính phủ tháng 8/2004.

78. Hồ Sơn Lâm và các cộng sự, (2005), Biodiesel từ dầu thực vật Việt nam. III: Sử dụng dầu hạt cao su để sản xuất biodiesel, Tuyển tập các công trình và báo cáo khoa học – Viện KH Vật liệu ứng dụng, tr. 211-220, năm 2005.
79. Phan Minh Tân, Phan Ngọc Anh, (2003), Nghiên cứu sản xuất biodiesel từ dầu ăn phế thải, Hội nghị Hoá học toàn quốc lần thứ 4, Tuyển tập báo cáo khoa học, Tr. 63, tháng 10-2003.
80. Kiều Đình Kiểm. Các sản phẩm dầu mỡ và hóa dầu. Tổng công ty xăng dầu Việt Nam. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà Nội, 2000.
81. Le Thi Nhu Y, (2005), Biodiesel – Alternative Fuel – Produced by Transesterification of Vegetable Oils, Proceedings International Conference on Automotive Technology for Vietnam, Hanoi, October 22-24, 2005.
82. Nguyen Ngoc Dung, Rekowadoijo Iman Kartolaksolo, Pham Xuan Mai, Ogawa Hideyuki, Tran Quang Tuyen, Rey Sopheak, (2005), The influence of Using Biodiesel Fuel from Physic nut Oil on Direct Injection Diesel Engine, Proceedings International Conference on Automotive Technology for Vietnam, Hanoi, October 22-24, 2005
83. Vũ Thị Thu Hà và các cộng sự, Đề tài Tổng Công ty hoá chất Việt nam, 2005
84. Mai Ngọc Chúc và các cộng sự, Đề tài độc lập cấp Nhà nước, Xây dựng công nghệ sản xuất axit stearic và một số chất hoạt động bề mặt từ dầu, mỡ động thực vật phế thải, mã số ĐTĐL-2004/02, 2006
85. Mai Ngọc Chúc và các cộng sự, Bảo hộ độc quyền phát minh sáng chế tại Cục Sở hữu trí tuệ Việt Nam, 2006 (đang xét)
86. Hồ Xuân Thiên và cộng sự, Báo cáo đề tài KHCN, Sở KHCN An Giang, 2007
87. Mai Ngọc Chúc và các cộng sự, Đề tài độc lập cấp Nhà nước, Nghiên cứu công nghệ điều chế Inositol và các sản phẩm khác từ cám gạo Việt Nam, 2003