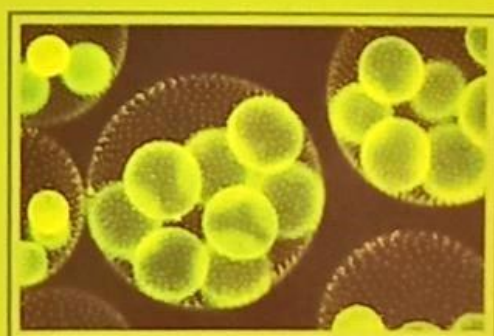


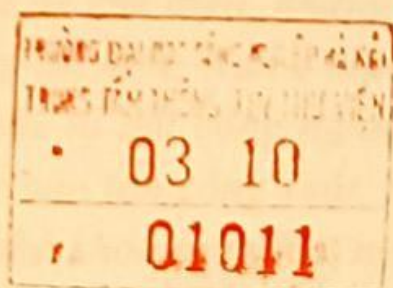
PGS. TS. NGUYỄN KHÁNH DIỆU HỒNG

# NHIÊN LIỆU SẠCH



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

PGS. TS. NGUYỄN KHÁNH DIỆU HỒNG



# NHIÊN LIỆU SẠCH

*(In lần thứ 3 có sửa chữa bổ sung)*



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

## LỜI NÓI ĐẦU

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

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

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

Hiện nay, khi bối cảnh bảo vệ môi trường được đặt ra khẩn trương cho các quốc gia thì tiêu chuẩn về khí thải động cơ ngày càng nghiêm ngặt, nhất là đối với nhiên liệu giao thông. Nhiên liệu sạch thân thiện môi trường, hay còn gọi là nhiên liệu mới, nhiên liệu sinh học có vai trò rất lớn, đáp ứng được tiêu chuẩn về môi trường trong cả tương lai gần và xa do giảm thiểu được các khí thải độc hại như  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , hydrocarbon trong sản phẩm cháy, góp phần bảo vệ môi trường và đảm bảo sức khỏe cộng đồng. Nguyên nhân giảm hiệu ứng khởi thải là do nhiên liệu sinh học chứa một lượng oxy đáng kể, khi đưa vào nhiên liệu

khoảng, nó sẽ xúc tiến cho quá trình cháy xảy ra hoàn toàn nên hạn chế tối thiểu các khí chưa cháy hết như CO, RH.

Có thể sử dụng nhiên liệu sinh học dạng 100% hay pha trộn vào nhiên liệu khoáng như một phụ gia. Chẳng hạn, trên thế giới thường sử dụng B5 (5% biodiesel pha với 95% diesel khoáng) hoặc E5 (5% etanol và 95% xăng). Với các hỗn hợp này, không phải thay đổi cơ cấu động cơ diesel và động cơ xăng, mà lại hạn chế tối thiểu khí phát thải độc hại. Các nước chế tạo ra động cơ đốt trong mới có thể sử dụng hỗn hợp với hàm lượng nhiên liệu sinh học cao hơn, chẳng hạn E85 ở Mỹ và Brasil.

Trên thế giới, các nước tiên tiến đã và đang sử dụng nhiên liệu sinh học với một khối lượng rất lớn như Brasil, Mỹ, Anh, Pháp, Nhật, Hàn Quốc... Ở Việt Nam, việc nghiên cứu nhiên liệu này mới chỉ bắt đầu. Tuy nhiên Chính phủ cũng đã dành sự quan tâm đặc biệt tới dạng năng lượng này, và hiện nay nhiên liệu sinh học (xăng etanol) đã được sử dụng tại các thành phố lớn của nước ta và tiến tới sử dụng trên toàn quốc.

Tài liệu cũng giới thiệu với bạn đọc một số nét cơ bản của năng lượng tái tạo như: năng lượng nước, năng lượng gió, năng lượng mặt trời. Đây là các nguồn sinh năng lượng vô tận và thân thiện môi trường, là loại năng lượng không phát thải khí CO<sub>2</sub> (gọi là không phát thải cacbon) mà thế giới đang hướng tới trong tương lai.

Với mục đích thiết thực và mang ý nghĩa thời sự, tài liệu này mong muốn mang đến cho sinh viên đại học và sau đại học chuyên ngành Công nghệ hữu cơ hóa dầu kiến thức tổng quát hơn, sâu hơn về sản xuất và sử dụng nhiên liệu sạch thân thiện môi trường ngày nay. Trên cơ sở hiểu biết về đặc trưng của sản phẩm dầu mỏ mà có kiến thức lựa chọn phương pháp sản xuất sạch, loại nhiên liệu, loại phụ gia, hàm lượng phụ gia cho phù hợp. Xã hội càng phát triển thì việc sử dụng các sản phẩm thân thiện môi trường càng tăng trưởng theo. Mọi người nói chung và các cán bộ trong ngành Dầu khí nói riêng phải am hiểu về loại nhiên liệu mới này và biết cách làm cho môi trường sản xuất dầu khí ngày càng trở nên trong sạch hơn, đó cũng là thông điệp của cuốn sách. Cuốn sách là giáo trình giảng dạy cho đại học và cao học của Trường Đại học Bách khoa Hà Nội và các trường khác.

Nội dung của cuốn sách bao gồm 9 chương:

Chương 1: Tầm quan trọng của nhiên liệu mới thân thiện môi trường

*Chương 2: Sản xuất nhiên liệu sạch*

*Chương 3: Phụ gia dầu mỏ để pha chế tạo ra nhiên liệu sạch*

*Chương 4: Nhiên liệu nhũ hóa aqualine*

*Chương 5: Nhiên liệu sinh học biodiesel*

*Chương 6: Nhiên liệu sinh học xăng etanol*

*Chương 7: Nhiên liệu sinh khối biomas*

*Chương 8: Nhiên liệu hydro*

*Chương 9: Giới thiệu về năng lượng tái tạo*

*Tác giả xin chân thành cảm ơn mọi sự quan tâm tìm đọc, sử dụng tài liệu và góp ý của các nhà khoa học, các nhà chuyên môn, các đồng nghiệp gần xa, các em sinh viên, học viên sau đại học chuyên ngành Công nghệ hữu cơ hóa dầu, nhiên liệu, kể cả các chuyên ngành khác, các bạn đọc... về nội dung và hình thức của cuốn sách để hướng tới sự hoàn thiện hơn, có ích hơn cho tài liệu này trong các lần tái bản tiếp theo.*

**TÁC GIẢ**

# MỤC LỤC

Lời nói đầu.....	3
Các chữ viết tắt sử dụng trong tài liệu.....	6

## Chương 1

### TẦM QUAN TRỌNG CỦA NHIÊN LIỆU SẠCH THÂN THIỆN MÔI TRƯỜNG

1.1. Khí thải độc hại từ động cơ xăng.....	9
1.2. Khí thải độc hại từ động cơ diesel.....	10
1.3. Khí thải độc hại từ nhiên liệu đốt trong các nhà máy.....	11
1.4. Tác động tích cực của nhiên liệu sạch.....	12
1.4.1. Nhiên liệu khoáng nhưng được làm sạch các chất độc hại đến giới hạn cho phép.....	12
1.4.2. Nhiên liệu sinh học.....	13
1.4.3. Hỗn hợp nhiên liệu sinh học với nhiên liệu khoáng.....	13
1.4.4. Các loại nhiên liệu khác không sinh khí thải độc hại.....	14
1.5. Sự ra đời tất yếu của loại hình nhiên liệu mới.....	15

## Chương 2

### SẢN XUẤT NHIÊN LIỆU SẠCH

2.1. Sản xuất xăng sạch.....	17
2.1.1. Sự cần thiết phải sử dụng xăng sạch.....	17
2.1.2. Các phương pháp sản xuất xăng sạch.....	21
2.1.3. Hiệu quả kinh tế, môi trường khi sử dụng xăng sạch.....	33
2.2. Sản xuất diesel sạch.....	35
2.2.1. Sự cần thiết phải sản xuất diesel sạch.....	35
2.2.2. Những chất thải độc hại trong khói thải của động cơ diesel.....	36
2.2.3. Các tiêu chuẩn về khí thải cho động cơ diesel.....	38
2.2.4. Các biện pháp giảm thiểu các chất gây ô nhiễm trong khí thải động cơ diesel.....	40
2.2.5. Các phương pháp nâng cao chất lượng cháy của nhiên liệu diesel.....	44
2.2.6. Tiêu chuẩn về lưu huỳnh đối với nhiên liệu diesel.....	46
2.2.7. Quá trình khử lưu huỳnh để loại lưu huỳnh ra khỏi nhiên liệu (HDS).....	47
2.2.8. Hiệu quả kinh tế và môi trường khi sản xuất diesel sạch.....	60

## Chương 3

### PHỤ GIA DẦU MỎ ĐỂ PHA CHẾ TẠO NHIÊN LIỆU SẠCH

3.1. Khái quát chung.....	61
3.1.1. Khái niệm về phụ gia.....	61

3.1.2. Phân loại phụ gia.....	62
3.2. Phụ gia cho xăng.....	63
3.2.1. Nhóm phụ gia tăng trị số octan.....	64
3.2.2. Nhóm các phụ gia khác.....	73
3.3. Phụ gia cho nhiên liệu phân lực.....	74
3.3.1. Phụ gia hạ nhiệt độ đông đặc.....	74
3.3.2. Phụ gia chống vi sinh vật.....	74
3.3.3. Phụ gia chống tích điện.....	75
3.4. Phụ gia cho nhiên liệu diesel.....	76
3.4.1. Phụ gia tăng trị số xetan.....	76
3.4.2. Phụ gia giảm khói thải đen.....	76
3.4.3. Phụ gia DME thân thiện môi trường.....	77
3.5. Phụ gia cho dầu nhớt (dầu khoáng).....	77
3.5.1. Phụ gia chống oxy hóa.....	78
3.5.2. Phụ gia tăng độ nhớt.....	79
3.5.3. Phụ gia chống ăn mòn.....	80
3.5.4. Phụ gia chống mài mòn.....	81
3.5.5. Phụ gia hạ điểm đông đặc.....	81
3.5.6. Phụ gia tẩy rửa.....	82
3.5.7. Phụ gia phân tán.....	84
3.5.8. Phụ gia chống hao mòn.....	84
3.5.9. Phụ gia ức chế tạo bọt.....	85
3.5.10. Phụ gia biến tính, giảm ma sát.....	85
3.5.11. Phụ gia chịu điều kiện khắc nghiệt (HD).....	86
3.5.12. Phụ gia diệt khuẩn.....	86

#### *Chương 4*

### NHIÊN LIỆU NHỮ HÓA AQUALINE

4.1. Khái niệm về nhiên liệu nhũ hóa Aqualine.....	87
4.2. Tình hình sử dụng loại nhiên liệu nhũ hóa trên thế giới.....	88
4.3. Khái quát chung về nhũ tương.....	88
4.3.1. Khái niệm về nhũ tương.....	88
4.3.2. Tính chất của hệ nhũ tương.....	90
4.3.2.1. Kích thước hạt nhũ.....	90
4.3.2.2. Quá trình bao bọc bề mặt hạt nhũ.....	91
4.4. Chế tạo nhiên liệu nhũ hóa.....	92
4.4.1. Phương pháp pha trộn tạo nhiên liệu nhũ hóa.....	92
4.4.2. Phụ gia tạo nhũ.....	93
4.4.3. Công nghệ pha trộn nhiên liệu Aqualine.....	94
4.5. Bản chất cháy của nhiên liệu Aqualine.....	94
4.6. Đặc tính thân thiện môi trường của nhiên liệu Aqualine.....	99
4.6.1. Đặc điểm chung.....	99
4.6.2. Tính chất khói thải khi đốt cháy nhiên liệu Aqualine.....	100

4.6.2.1. Giảm lượng chất rắn dạng hạt.....	100
4.6.2.2. Giảm lượng NO <sub>x</sub> .....	101
4.6.2.3. Giảm lượng CO.....	102
4.7. Các chỉ tiêu kỹ thuật của nhiên liệu Aqualine .....	103
4.8. Bảo quản và tồn chứa nhiên liệu Aqualine .....	104
4.9. Hiệu quả kinh tế và môi trường khi sử dụng nhiên liệu Aqualine .....	105

## *Chương 5*

### **NHIÊN LIỆU SINH HỌC BIODIEZEL**

5.1. Giới thiệu chung.....	107
5.2. Khái quát về biodiesel.....	110
5.3. Nguyên liệu để tổng hợp biodiesel .....	113
5.3.1. Giới thiệu chung.....	113
5.3.2. Dầu mỡ động thực vật.....	113
5.3.3. Dầu mỡ ăn phế thải .....	127
5.3.4. Các loại dầu không dùng trong thực phẩm .....	127
5.3.5. Xử lý nguyên liệu dầu mỡ ban đầu .....	129
5.4. Phân loại các phương pháp tổng hợp biodiesel.....	133
5.4.1. Pha loãng dầu thực vật .....	133
5.4.2. Nhiệt phân dầu thực vật .....	133
5.4.3. Cracking xúc tác dầu thực vật.....	133
5.4.4. Chuyển hóa este tạo biodiesel (phản ứng trao đổi este) .....	134
5.5. Tổng hợp biodiesel theo phương pháp trao đổi este .....	134
5.5.1. Cơ sở hóa học.....	134
5.5.2. Xúc tác của phản ứng tổng hợp biodiesel .....	139
5.5.3. Tính toán độ chuyển hóa của phản ứng tổng hợp biodiesel.....	143
5.5.4. Công nghệ tổng hợp biodiesel theo phương pháp trao đổi este .....	144
5.6. Tổng hợp biodiesel bằng phương pháp cracking dầu thực vật .....	150
5.6.1. Giới thiệu chung.....	150
5.6.2. Bản chất hóa học, cơ chế phản ứng.....	151
5.6.4. Xúc tác của quá trình hydrocracking .....	152
5.6.5. Một số công nghệ điển hình tạo green diesel.....	155
5.6.6. So sánh sản phẩm biodiesel từ quá trình trao đổi este và cracking .....	158
5.7. Tổng hợp biodiesel trong môi trường siêu tới hạn .....	158
5.7.1. Bản chất của quá trình.....	158
5.7.2. Công nghệ siêu tới hạn không sử dụng xúc tác .....	160
5.7.3. Công nghệ siêu tới hạn có sử dụng xúc tác.....	161
5.8. So sánh chất lượng của biodiesel và diesel khoáng.....	162
5.8.1. Chỉ tiêu chất lượng của biodiesel.....	162
5.8.2. So sánh chất lượng của biodiesel so với diesel khoáng.....	163
5.8.3. Ưu điểm của biodiesel .....	165
5.8.4. Nhược điểm chủ yếu của biodiesel .....	167



5.9. Tính chất khối thải khi sử dụng nhiên liệu biodiezel.....	167
5.10. Hiệu quả kinh tế và môi trường khi sử dụng biodiezel.....	169
5.10.1. Hiệu quả kinh tế, giá cả biodiezel.....	169
5.10.2. Hiệu quả môi trường khi sử dụng biodiezel.....	171
5.11. Tỷ lệ pha chế của nhiên liệu biodiezel.....	171
5.12. Các ứng dụng khác của biodiezel.....	172
5.13. Những hạn chế của biodiezel.....	173
5.14. Thực trạng cung cấp nguyên liệu dầu mỡ động thực vật ở Việt Nam cho sản xuất biodiezel.....	174
5.15. Xác định cấu trúc của biodiezel (alkyleste).....	176
5.15.1. Phương pháp sắc ký.....	176
5.15.2. Phương pháp phổ hồng ngoại IR.....	177
5.15.3. Phương pháp quang phổ NMR.....	177
5.16. Nhiên liệu phân lực sinh học (kerosen sinh học).....	178
5.16.1. Giới thiệu chung.....	178
5.16.2. Tình hình sử dụng nhiên liệu sinh học kerosen trên thế giới..	179
5.16.3. So sánh và lựa chọn nguyên liệu ban đầu.....	181
5.16.4. Các phương pháp tổng hợp và tính chất của kerosen sinh học	183
5.16.5. Các ưu nhược điểm khi sử dụng nhiên liệu sinh học biokerosen.....	195
5.16.6. Các ứng dụng khác của biokerosen.....	197

## *Chương 6*

### **NHIÊN LIỆU SINH HỌC XĂNG ETANOL**

6.1. Khái quát chung.....	198
6.1.1. Năng lượng sinh học.....	198
6.1.2. Giới thiệu về etanol và các ứng dụng.....	198
6.1.3. Tính chất của etanol.....	200
6.2. Các phương pháp tổng hợp etanol.....	203
6.2.1. Phương pháp hydrat hóa etylen.....	203
6.2.2. Phương pháp lên men.....	204
6.3. Một số công nghệ điển hình để sản xuất etanol sinh học.....	207
6.3.1. Quy trình công nghệ tổng hợp etanol từ ngũ cốc.....	207
6.3.2. Quy trình công nghệ tổng hợp etanol từ biomass.....	209
6.3.3. Quy trình công nghệ tổng hợp etanol từ lingoxenlulo.....	212
6.4. Các phương pháp làm khan etanol.....	213
6.4.1. Làm khan bằng chất hút nước.....	213
6.4.2. Chung cất phân đoạn.....	213
6.4.3. Sử dụng rây phân tử.....	214
6.4.4. Sử dụng phụ gia.....	214
6.5. Các chỉ tiêu chất lượng của xăng etanol.....	215
6.5.1. Chỉ tiêu chất lượng etanol dùng để pha vào xăng.....	215

6.5.2. Chỉ tiêu chất lượng của xăng etanol .....	215
6.6. Triển vọng sản xuất, sử dụng nhiên liệu sinh học.....	220
6.6.1. Tình hình sản xuất, sử dụng xăng etanol trên thế giới .....	220
6.7. Các loại cây nông, lâm nghiệp cung cấp nguyên liệu.....	225
6.8. Các loại hình xăng etanol được sử dụng trên thế giới .....	226
6.8.1. Hỗn hợp E5, E7, E10 .....	226
6.8.2. Hỗn hợp E15 .....	227
6.8.3. Hỗn hợp E20, E25.....	227
6.8.4. Hỗn hợp E70, E75, E85 .....	228
6.8.5. E100 .....	228
6.9. Hiệu quả kinh tế, xã hội và môi trường khi sử dụng xăng etanol .....	229
6.10. Triển vọng về nhiên liệu xăng etanol trong tương lai.....	230
6.10.1. Dự báo mức tiêu thụ xăng etanol.....	230
6.10.2. Mức độ sẵn sàng của Việt Nam đối với việc sử dụng xăng etanol .....	230
6.10.3. Các ưu điểm khi dùng xăng etanol .....	231
6.11. Tôn chứa, bảo quản và phân phối xăng etanol .....	232
6.11.1. Kiểm tra chất lượng của xăng etanol .....	232
6.11.2. Các phương pháp làm sạch bồn bể chứa xăng etanol .....	232
6.11.3. Bể chứa, đường ống.....	233
6.11.4. Bảo quản và phân phối xăng etanol .....	233
6.11.5. Giải pháp chống tách lớp .....	234
6.12. Ứng dụng khác của bioetanol: làm pin nhiên liệu .....	234
6.13. Biobutanol.....	235
6.13.1. Khái quát chung về butanol.....	235
6.13.2. Các phương pháp tổng hợp butanol.....	238
6.13.3. Các ứng dụng của butanol .....	239
6.13.5. Tình hình sản xuất biobutanol trên thế giới .....	241

## *Chương 7*

### **NHIÊN LIỆU SINH KHỐI BIOMASS**

7.1. Vai trò của nhiên liệu sinh khối .....	242
7.2. Tiềm năng nhiên liệu sinh khối.....	243
7.2.1. Khái quát chung về sinh khối .....	243
7.2.2. Các dạng nhiên liệu sinh khối.....	244
7.2.3. Tiềm năng của sinh khối ở nước ta .....	249
7.3. Tổng hợp nhiên liệu sinh khối .....	250
7.3.1. Tổng hợp nhiên liệu sinh khối bằng phương pháp nhiệt phân..	250
7.3.2. Sản xuất năng lượng sinh khối bằng phương pháp lên men .....	256
7.3.3. Quá trình khí hóa sinh khối .....	258
7.4. Làm sạch nhiên liệu sinh khối .....	260
7.4.1. Khái quát chung .....	260
7.4.2. Làm sạch CO <sub>2</sub> .....	261

7.4.3. Làm sạch H <sub>2</sub> S.....	262
7.4.4. Các công nghệ điện hình.....	263
7.5. Sản phẩm và tính chất hóa học của nhiên liệu sinh khối.....	267
7.5.1. Khái quát chung.....	267
7.5.2. Dầu sinh học (bio-oil).....	268
7.6. Các chỉ tiêu chất lượng của nhiên liệu sinh khối.....	278
7.7. Ứng dụng của nhiên liệu sinh khối.....	278
7.7.1. Ứng dụng làm chất đốt dân dụng: biogas.....	279
7.7.2. Ứng dụng làm nhiên liệu động cơ.....	281
7.7.3. Ứng dụng để sản xuất polyme.....	281
7.7.4. Ứng dụng làm sản phẩm hóa học.....	282
7.7.5. Ứng dụng để sản xuất bio-etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) và bio-butanol (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH).....	286
7.8. Vấn đề khí thải từ nhiên liệu sinh khối.....	287
7.9. Tình hình sử dụng nhiên liệu sinh khối.....	288

## **Chương 8**

### **NHIÊN LIỆU HYDRO**

8.1. Nhiên liệu hydro - nhiên liệu của tương lai.....	291
8.2. Các tính chất hóa lý của nhiên liệu hydro, so sánh với các nhiên liệu khác.....	292
8.3. Nguồn nguyên liệu để sản xuất nhiên liệu hydro.....	295
8.3.1. Khái quát chung.....	295
8.3.2. Nguồn khí tự nhiên.....	295
8.3.3. Nguồn than đá.....	296
8.3.4. Nguồn sinh khối.....	297
8.3.5. Nguồn nước và Mặt Trời.....	297
8.3.6. Nguồn khí của nhà máy chế biến dầu.....	298
8.4. Các phương pháp sản xuất nhiên liệu hydro.....	298
8.4.1. Sản xuất nhiên liệu hydro từ nguồn hydrocacbon hóa thạch....	298
8.4.2. Hydro từ nhiên liệu sinh khối.....	302
8.4.3. Sản xuất hydro từ điện phân nước.....	303
8.4.4. Sản xuất hydro bằng phương pháp quang điện phân (photoelectrolysis).....	306
8.4.5. Hydro từ quang sinh học.....	307
8.4.6. Thu hồi khí H <sub>2</sub> từ quá trình reforming.....	308
8.4.7. Sản xuất nhiên liệu hydro bằng phương pháp pha trộn.....	308
8.5. Tồn chứa và vận chuyển nhiên liệu hydro.....	309
8.5.1. Tồn chứa hydro dạng khí nén.....	309
8.5.2. Tồn chứa hydro dạng hóa lỏng.....	312
8.5.3. Tồn chứa hydro trong chất hấp phụ.....	312
8.5.4. Tồn chứa hydro trong hợp chất trung gian.....	312
8.5.5. Lưu chứa hydro trong ống cacbon nano rỗng.....	314