

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP NHIÊN LIỆU NHŨ TƯƠNG BIO-OIL VÀ DIESEL OIL

TS. Nguyễn Văn Phúc, KS. Nguyễn Huỳnh Hưng Mỹ
KS. Nguyễn Đông Trúc, TS. Nguyễn Hữu Lương
TS. Nguyễn Anh Đức
Viện Dầu khí Việt Nam
Email: phucnv.pvpro@vpi.pvn.vn

Tóm tắt

Bio-oil sản xuất từ quá trình nhiệt phân nhanh có độ nhớt và tính acid cao, khó bắt lửa do chứa hàm lượng nước lớn. Để giải quyết vấn đề này, bio-oil được nhũ tương hóa với nhiên liệu diesel oil (DO) thương mại, sử dụng hệ thống phối trộn static mixer ở chế độ liên tục. Nhóm tác giả đã nghiên cứu, khảo sát các điều kiện của quá trình nhũ tương hóa bio-oil/DO gồm: loại chất nhũ hóa, quá trình tiền xử lý, hàm lượng chất nhũ hóa, nhiệt độ, thời gian tạo nhũ và tỷ lệ bio-oil/DO. Kết quả thực nghiệm cho thấy bio-oil cần được tiền xử lý bằng phương pháp bổ sung nước và tách phân đoạn bio-oil không tan trong nước trước khi nhũ tương hóa. Sự tạo thành hệ nhũ tương bio-oil/DO ổn định cần thiết sử dụng hệ chất nhũ hóa Span 80/Tween 80 với độ cân bằng ưa kỵ nước, HLB = 6 - 7, hàm lượng chất nhũ hóa 11% khối lượng, hàm lượng bio-oil sau tiền xử lý 10% khối lượng và thời gian tạo nhũ khoảng 3 giây tương ứng với chiều dài static mixer 3m, ở nhiệt độ phòng.

Sản phẩm nhũ tương bio-oil/DO được đặc tính qua các thông số về nhiệt trị, độ nhớt động học, hàm lượng nước, tỷ trọng, điểm đông đặc, điểm chớp cháy và hàm lượng tro; đồng thời thử nghiệm và so sánh với DO gốc khoáng trên mô hình động cơ diesel một xi lanh để đánh giá ảnh hưởng của nhiên liệu đến quá trình vận hành động cơ và lượng khí thải phát ra. Kết quả cho thấy lượng khí thải NO_x , CO_2 của động cơ sử dụng nhiên liệu nhũ tương lần lượt thấp hơn 12,55% và 6,11% so với DO gốc khoáng.

Từ khóa: Bio-oil, static mixer, nhũ tương bio-oil/DO.

1. Giới thiệu

Bio-oil là sản phẩm của quá trình nhiệt phân nhanh, dạng lỏng chảy, thường có màu nâu đen và mùi khói đặc biệt [1]. Về bản chất hóa học, bio-oil là một hỗn hợp phức tạp của các hydrocarbon chứa oxy và nước với hàm lượng khoảng 25% khối lượng [2]. Bio-oil chứa một lượng lớn nguyên tố oxy, thường từ 45 - 50% khối lượng, có mặt trong hơn 300 hợp chất đã được nhận diện [1]. Hàm lượng oxy cao là nguyên nhân dẫn đến nhiệt trị bio-oil thấp gần 50% khối lượng so với dầu nhiên liệu truyền thống và không thể hòa tan với nhiên liệu hydrocarbon [2]. Bio-oil có nhiệt trị khoảng 14 - 20MJ/kg, thấp hơn một nửa so với dầu đốt chuẩn diesel. Tuy nhiên, bio-oil lại có khối lượng riêng rất cao (khoảng 1,2kg/lít) so với dầu đốt nhẹ (khoảng 0,85kg/lít), dẫn đến nhiệt trị dựa trên thể tích đạt khoảng 60% so với DO. Độ nhớt của bio-oil dao động trong khoảng 25 - 1.000m²s⁻¹ (tại nhiệt độ 40°C), đây là tính chất rất quan trọng trong các ứng dụng làm nhiên liệu [3]. Sự hiện diện của nước và các hợp chất chứa oxy là nguyên nhân gây ra sự phân cực lớn nên bio-oil không thể hòa tan trong nhiên liệu hydrocarbon. Một tính chất không mong muốn khác của bio-oil là sự ăn mòn gây ra bởi nhóm acid carboxylic (pH từ 2 - 3) [4].

Bio-oil chứa 0,1 - 3% khối lượng chất rắn (char, cát), gây cản trở dòng chảy, mòn thiết bị và có khả năng đóng vai trò làm chất xúc tác trong các phản ứng làm tăng độ nhớt của bio-oil [4]. Điểm hạn chế nhất của bio-oil là tính không ổn định hóa học do bio-oil chứa các hợp chất có thể polymer hóa. Các phản ứng hóa học chính là phản ứng polymer hóa tại các mạch carbon không bão hòa [5], ester hóa giữa nhóm carboxyl và hydroxyl, quá trình ether hóa [6]. Các phản ứng này sẽ làm tăng độ nhớt và giảm khả năng bay hơi của bio-oil.

Do đó, để nâng cao khả năng ứng dụng bio-oil ngoài làm nhiên liệu đốt và mở rộng triển khai công nghệ nhiệt phân nhanh nguồn sinh khối quy mô lớn hơn, các đơn vị nghiên cứu/nhà công nghệ đang tập trung nghiên cứu để nâng cấp/xử lý bio-oil tạo ra sản phẩm có giá trị kinh tế hơn như xăng, DO... nhằm thay thế dần nhiên liệu hóa thạch. Phương pháp nhũ tương hóa với DO là một trong các phương pháp nâng cấp bio-oil sử dụng làm nhiên liệu cho phương tiện giao thông với một số ưu điểm như đơn giản, điều kiện quá trình ôn hòa.

Hiện nay, trong nước chưa có nghiên cứu nào đề cập đến việc sản xuất hệ nhũ tương giữa bio-oil và DO. Các nghiên cứu về hệ nhiên liệu nhũ mới chỉ tập trung

vào hệ nhũ tương nước và DO. Trong đó, nổi bật là công trình về công nghệ sản xuất nhiên liệu và sử dụng hệ nhũ tương DO với 15% khối lượng nước cùng với một số hợp chất nhũ hóa [7]. Kết quả nghiên cứu rất khả quan, hệ nhũ tương DO/nước có thể tồn trữ đến 120 ngày, với các tính chất thay đổi không đáng kể và đạt TCVN 5689:2005, kích thước hạt nhũ tăng từ 2 lên đến 4 - 10µm, tương thích với động cơ và hoàn toàn có thể thay thế DO truyền thống.

Dựa trên các kết quả nghiên cứu của đề tài “Nghiên cứu áp dụng công nghệ nhiệt phân nhanh (fast pyrolysis) các nguồn sinh khối Việt Nam để sản xuất bio-oil, nghiên cứu các phương pháp xử lý bio-oil thu được và đề xuất phương án sử dụng thích hợp” là xây dựng thành công hệ thống nhiệt phân nhanh với công suất từ 40 - 200g nguyên liệu/giờ, tiến tới mục tiêu xây dựng thành công hệ thống nhiệt phân nhanh với công suất 5kg/giờ [8], Viện Dầu khí Việt Nam đề xuất thực hiện nghiên cứu nâng cao khả năng sử dụng sản phẩm bio-oil qua việc sản xuất hệ nhũ tương bio-oil/DO ổn định trong đó sử dụng nguyên liệu bio-oil từ quá trình nhiệt phân nhanh sinh khối, DO và chất ổn định nhũ tương.

Một số phương pháp tạo nhũ đã được nghiên cứu trên thế giới [9, 10], đã được áp dụng tổng hợp nhũ tương bio-oil/DO như: thiết bị phối trộn tốc độ cao (high speed blender) [11, 12], thiết bị đồng hóa áp suất cao (high pressure homogenizer) [13 - 16], thiết bị tạo keo (colloid mill), thiết bị phối trộn siêu âm [17, 18], thiết bị màng (membrane homogenizer), thiết bị phối trộn tĩnh (static mixer)... Công nghệ static mixer được áp dụng trong nghiên cứu này do có ưu điểm: thiết kế và vận hành đơn giản, hiệu quả phối trộn cao, đã ứng dụng thành công trong việc tổng hợp DO sinh học từ nguồn nguyên liệu dầu thực vật trong tự nhiên [19].

Mục tiêu chính trong nghiên cứu này là xây dựng quy trình và xác định điều kiện thực nghiệm nhằm tổng hợp nhiên liệu nhũ tương bio-oil/DO đáp ứng các yêu cầu về chất lượng, trong đó nguyên liệu bio-oil được tổng hợp trực tiếp từ nguồn sinh khối tại Việt Nam là lõi ngô - một loại phế phẩm nông nghiệp. Sản phẩm nhũ tương thu được sẽ thử nghiệm trên động cơ diesel 1 xi lanh nhằm đánh giá lượng khí thải khi vận hành và tính năng động cơ, qua đó so sánh với nhiên liệu DO truyền thống.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên vật liệu và thiết bị sử dụng

Nguyên vật liệu chính, hóa chất sử dụng cho nghiên cứu gồm:

- Bio-oil tổng hợp qua hệ thống nhiệt phân nhanh tại Phòng Nghiên cứu Nhiên liệu sinh học, Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Chế biến Dầu khí (PVPro), Viện Dầu khí Việt Nam.

- DO đáp ứng QCVN 1:2015/BKHCN;
- Chất nhũ hóa: Span 20, Span 80, Tween 80 và Tween 85.

Bio-oil thu được trong điều kiện vận hành của hệ thống nhiệt phân nhanh tại PVPro với công suất nhập liệu 200g/giờ, nhiệt độ phản ứng 480 - 520°C, nguyên liệu lõi ngô. Sơ đồ và nguyên lý vận hành của hệ nhiệt phân nhanh tổng hợp bio-oil đã được trình bày chi tiết trong nghiên cứu của tác giả Phan Minh Quốc Bình và nnk [8]. Tính chất của bio-oil lõi ngô sử dụng để khảo sát quá trình tổng hợp nhũ được thể hiện trong Bảng 1.

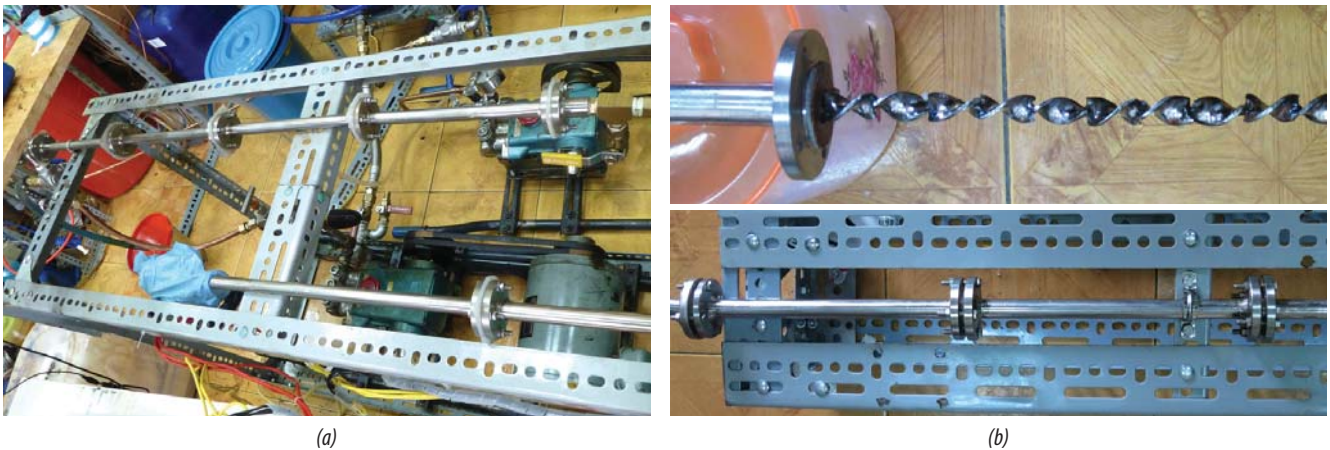
Thiết bị sử dụng cho nghiên cứu hệ nhũ tương bio-oil/DO là hệ thống phối trộn tổng hợp nhũ tương là thiết bị static mixer dài 3m với vật chêm dạng cánh xoắn hàn vuông góc. Một số thiết bị phụ trợ vận hành hệ thống gồm: bồn chứa nguyên liệu/sản phẩm, hệ thống gia nhiệt cho nguyên liệu, nhiệt kế đo nhiệt độ, bơm công nghệ, hệ thống thiết bị điều chỉnh tần số dòng chảy... (Hình 1).

2.2. Phương pháp nghiên cứu quá trình tổng hợp nhũ tương

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tạo nhũ tương bio-oil/DO gồm loại chất nhũ hóa, quá trình tiền xử lý bio-oil, hàm lượng chất nhũ hóa, thời gian tạo nhũ (thời gian lưu), nhiệt độ hệ thống và tỷ lệ phối trộn bio-oil/DO. Hiện nay, các nghiên cứu về nhũ tương bio-oil/DO [11 - 18] đều được thực hiện trên cơ sở tối ưu từng biến tùy vào điều kiện thực nghiệm. Do đó, quy trình tổng hợp nhũ tương bio-oil/DO được thể hiện như Hình 2 và phương thức nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tạo hệ nhũ tương bio-oil/DO được chia thành 2 bước: 2 yếu

Bảng 1. Tính chất của bio-oil lõi ngô sản xuất từ hệ thống nhiệt phân nhanh của PVPro

Tính chất	Bio-oil
pH	3,03
Hàm lượng nước, % khối lượng	27,40
Hàm lượng rắn, % khối lượng	0,14
Độ nhớt động học ở 40°C, cSt	16,87
Khối lượng riêng ở 20°C, kg/m ³	1.195,1
Điểm đông đặc, °C	-30
Hàm lượng tro, % khối lượng	0,04
Hàm lượng lưu huỳnh, % khối lượng	Không phát hiện
Nhiệt độ chớp cháy, °C	52
Nhiệt trị, MJ/kg	18,5



Hình 1. Hệ thống phối trộn static mixer (a) và cấu trúc vật chìm bên trong static mixer (b)

tổ (loại chất nhũ hóa, tiền xử lý bio-oil) được tối ưu từng biến do có bản chất khác biệt; các yếu tố còn lại được nghiên cứu theo phương pháp quy hoạch thực nghiệm để tìm ra điều kiện vận hành thích hợp (Hình 3).

2.3. Chỉ tiêu đánh giá hệ nhũ tương bio-oil/DO ổn định

Việc lựa chọn điều kiện thích hợp để sản xuất hệ nhũ tương bio-oil/DO được đánh giá thông qua 2 chỉ tiêu mà một số nghiên cứu trên thế giới đã thực hiện [11, 14]:

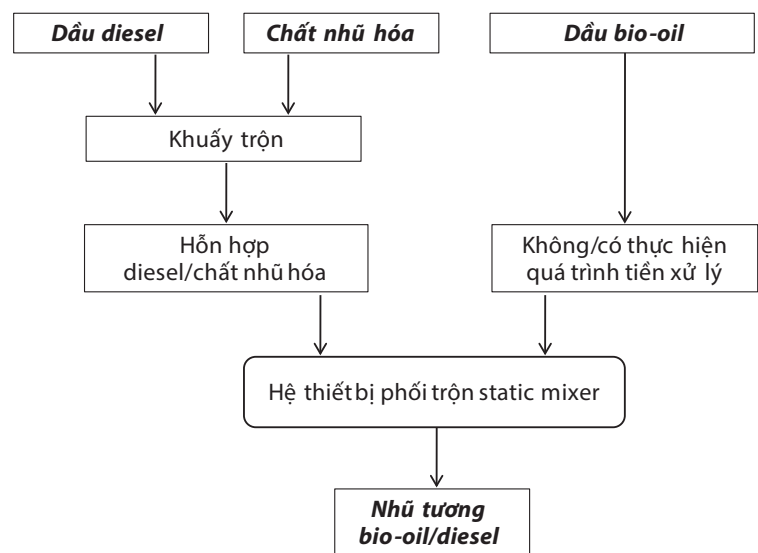
- Quan sát ngoại quan: hệ nhũ tương bio-oil/DO không bị phân tách pha, không xảy ra hiện tượng lắng cặn rắn và lắng chất nhũ hóa ổn định nhũ tương;
- Độ ổn định nhũ tương trong quá trình tồn trữ: hệ nhũ tương bio-oil/DO có độ ổn định nhũ theo thời gian lớn hơn 21 ngày được đánh giá lựa chọn.

3. Kết quả và thảo luận

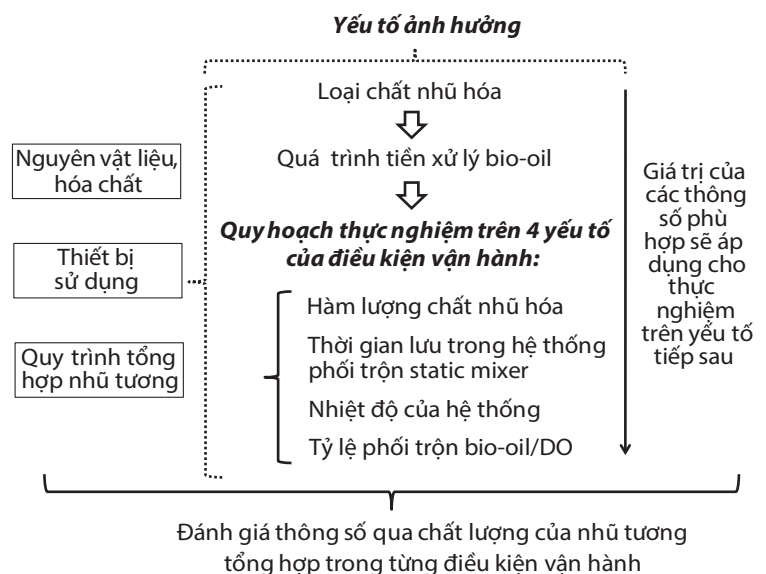
3.1. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến công thức tổng hợp nhũ tương

3.1.1. Nghiên cứu lựa chọn loại chất nhũ hóa phù hợp

Với bản chất là hệ nhũ tương nước/dầu do hàm lượng bio-oil tối đa giới hạn ở 15% khối lượng nhằm đảm bảo tính chất của nhũ và với kết quả nghiên cứu của một số nhóm tác giả trên thế giới về chất nhũ hóa [20, 21], khoảng giá trị HLB phù hợp với hệ nhũ tương bio-oil/DO là 4 - 7. Dựa vào tính phổ biến của các chất nhũ hóa tại



Hình 2. Quy trình tạo hệ nhũ tương bio-oil và DO với sự có mặt của chất nhũ hóa trên hệ thiết bị khuấy trộn static mixer



Hình 3. Phương pháp nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tạo hệ nhũ tương bio-oil/DO trên hệ thiết bị static mixer

Bảng 2. Kết quả thực nghiệm về chất lượng nhũ tương bio-oil/DO khi lựa chọn chất nhũ hóa

Giá trị HLB của chất nhũ hóa	Hệ chất nhũ hóa Span 80/Tween 80	Hệ chất nhũ hóa Span 80/Tween 85	Hệ chất nhũ hóa Span 80/Span 20
HLB = 4,3	Tạo thành nhũ với thời gian ổn định nhũ ngắn, khoảng 2 - 3 ngày	-	-
HLB = 5,0		Tạo thành nhũ với thời gian ổn định nhũ là 2 ngày	Không tạo nhũ
HLB = 6,0	Tạo thành nhũ với thời gian ổn định khi tồn trữ trên 21 ngày	Tạo thành nhũ với thời gian ổn định trên 21 ngày nhưng có lớp kết lắng ở đáy trong giai đoạn cuối	Không tạo nhũ
HLB = 6,5			Không tạo nhũ
HLB = 7,0			Không tạo nhũ



(a) (b)
Hình 4. Nhũ tương với lớp lắng đọng ở đáy (a) và nhũ tương ổn định, đồng nhất về pha (b)

Việt Nam và kết quả nghiên cứu trên lý thuyết về việc tổng hợp nhũ tương bio-oil/DO [12, 18, 22 - 24], hỗn hợp chất nhũ hóa Span 80/Tween 80, Span 20/Tween 85 và Span 80/ Span 20 với chỉ số HLB dao động từ 4,3 - 7 được lựa chọn để tiến hành thực nghiệm tìm loại chất nhũ hóa phù hợp.

Việc pha chế hệ chất nhũ hóa với HLB mong muốn được thực hiện theo công thức [25]: $HLB_{\text{hỗn hợp}} = HLB_{\text{chất i}} \times \% \text{ khối lượng (i)} + HLB_{\text{chất j}} \times \% \text{ khối lượng (j)}$. Quá trình lựa chọn chất nhũ hóa sử dụng cho nhũ tương bio-oil/DO được thực hiện ở điều kiện như sau:

- Nguyên liệu bio-oil chưa qua tiền xử lý;
- Chất ổn định nhũ tương nghiên cứu bao gồm hệ Span 80/Tween 80, Span 80/Tween 85, Span 80/Span 20 với giá trị HLB khảo sát lần lượt là 4,3; 5; 6; 6,5 và 7;
- Điều kiện quá trình nhũ tương hóa bio-oil/DO: thành phần bio-oil/DO/chất nhũ hóa là 5:80:15% khối lượng, trên hệ thiết bị phối trộn static mixer, tại nhiệt độ phòng (30°C).

Bảng 2 cho thấy hệ nhũ tương bio-oil/DO không thích hợp với cặp chất nhũ hóa Span 20 và Span 80. Chất nhũ

hóa Span 80/Tween 80 và Span 80/Tween 85 với HLB ở vùng giá trị 6 - 7 tạo thành nhũ tương có thời gian ổn định đều cao hơn 21 ngày. Tuy nhiên, nhũ tương bio-oil/DO với cặp chất Span 80/Tween 85 xảy ra hiện tượng lắng đọng một lớp mỏng ở đáy trong thời gian tồn trữ. Lớp tách pha mỏng này có màu đen, có thể là chất nhũ hóa hoặc bio-oil bị ngưng tụ (Hình 4). Điều này về lâu dài sẽ ảnh hưởng đến chất lượng cũng như tạo ra sự mất ổn định đến nhũ tương do lớp này có thể kích thích sự lắng đọng các hạt nhũ khác khi các hạt nhũ trong quá trình dao động tiếp xúc với lớp lắng đọng ở đáy. Do đó cặp Span 80/Tween 80 được lựa chọn cho hệ nhũ tương bio-oil và DO, kết quả này cũng đồng nhất với một số nghiên cứu trên lý thuyết [12, 22, 23].

3.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của việc tiền xử lý bio-oil ban đầu

Việc tiền xử lý bio-oil giúp cải thiện một số tính chất của nguyên liệu ban đầu như giảm độ nhớt, loại bỏ cặn rắn hay tăng nhiệt trị... Một số phương pháp tiền xử lý sơ bộ bio-oil trước khi nhũ tương hóa như phương pháp ly tâm, phương pháp chưng cất chân không và phương pháp bổ sung nước đã được áp dụng để nghiên cứu ảnh hưởng lên quá trình tạo nhũ [11, 26].

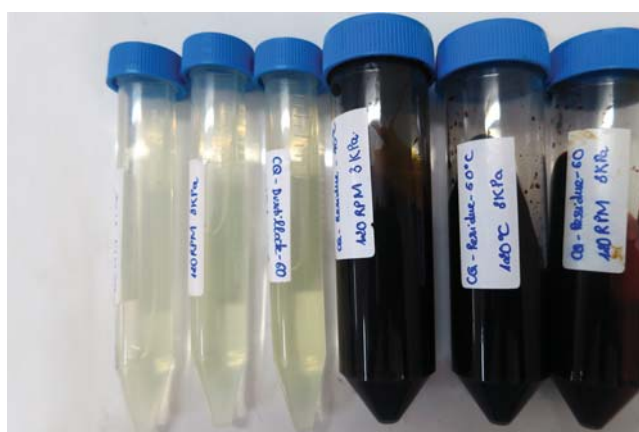
Điều kiện quá trình tiền xử lý bio-oil nguyên liệu được thực hiện như sau:

- Phương pháp ly tâm: tốc độ ly tâm 6.000 vòng/phút, nhiệt độ 35°C, thời gian ly tâm 60 phút;
- Phương pháp bổ sung nước: tỷ lệ bio-oil/nước ở 1:2, 1:1, 2:1 và 4:0,5g/g;
- Phương pháp chưng cất chân không: nhiệt độ chưng cất 40 - 60°C, áp suất chân không 30mbar, thời gian chưng cất 60 phút.

Bio-oil sau quá trình tiền xử lý sẽ được nhũ hóa với tỷ lệ bio-oil ở các mức 5% khối lượng và 10% khối lượng, chất nhũ hóa giữ cố định ở 15% khối lượng, trên hệ thiết bị static mixer với công suất 350 lít/giờ ở nhiệt độ phòng, trong đó sử dụng cặp chất nhũ hóa Span 80/Tween 80 (HLB = 6,5) như đã khảo sát ở mục trên.

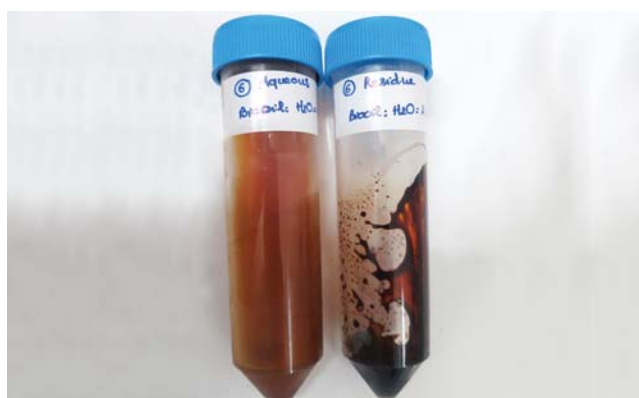
Bảng 3. So sánh các đặc điểm giữa 3 phương pháp tiền xử lý bio-oil

Đặc điểm	Ly tâm	Chưng cất chân không	Bổ sung nước
Mục đích	Tách phân đoạn nặng/rắn ra khỏi bio-oil	Tách nước và acid hữu cơ nhẹ (như acid formic, acid acetic...) khỏi bio-oil	Tách thành 2 phân đoạn gồm: phân đoạn nước và phân đoạn hữu cơ
Sản phẩm quá trình và hiệu suất	2 phân đoạn: - Phân đoạn bio-oil: 98,5% khối lượng - Phân đoạn cặn rắn: 1,5% khối lượng	2 phân đoạn: - Phân đoạn nước (nước, acid, aldehyde,...): 29,04 - 36,74% khối lượng - Phân đoạn bio-oil: 63,26 - 70,96% khối lượng	2 phân đoạn: - Phân đoạn nước: (nước, đường, acid, aldehyde, ketone...): 69,54 - 72,65% khối lượng - Phân đoạn hữu cơ, không tan trong nước (lignin, rắn...) 27,35 - 30,46% khối lượng.
Điều kiện quá trình	- Tốc độ: 6.000 vòng/phút - Nhiệt độ: 35°C - Thời gian: 60 phút	- Nhiệt độ: 40 - 60°C - Áp suất: 30mbar - Thời gian: 60 phút	Tỷ lệ bio-oil/nước là 1:2, 1:1, 2:1 và 4:0,5g/g
Tính chất bio-oil sau tiền xử lý	Tăng hàm lượng nước, giảm độ nhớt, giảm tỷ trọng	Giảm hàm lượng nước, giảm hàm lượng acid hữu cơ nhẹ, tăng tỷ trọng, tăng độ nhớt	- Phân đoạn nước: tăng hàm lượng nước, giảm độ nhớt, giảm tỷ trọng và giảm nhiệt trị đáng kể - Phân đoạn hữu cơ: gồm chủ yếu các phần nặng, lignin có trọng lượng phân tử lớn, độ nhớt cao, hàm lượng nước thấp, có thể sử dụng cho quá trình nâng cấp sâu
Hướng sử dụng của bio-oil sau xử lý	Nhũ tương hóa với diesel, bio-diesel	Làm nguyên liệu cho quá trình nâng cấp sâu HDO (hydrodeoxygenation)	- Phân đoạn nước: nhũ tương hóa với diesel/bio-diesel - Phân đoạn hữu cơ: nguyên liệu cho quá trình nâng cấp HDO
Tính thương mại hóa	Có khả năng thương mại hóa	Khó có khả năng thương mại hóa	Có khả năng thương mại hóa



Phân đoạn nước Phân đoạn bio-oil

Hình 5. Phân đoạn nước và phân đoạn bio-oil sau quá trình chưng cất chân không



Phân đoạn hòa tan trong nước Phân đoạn không hòa tan trong nước

Hình 6. Phân đoạn hòa tan trong nước dùng để nhũ tương hóa (pha aqueous) và phân đoạn không hòa tan trong nước (pha residue) sau xử lý bổ sung nước

Kết quả thực nghiệm về tính chất của bio-oil sau tiền xử lý và so sánh các đặc điểm giữa các phương pháp tiền xử lý bio-oil được thể hiện chi tiết trong Bảng 3.

Dựa trên các đặc tính thu được qua 3 phương pháp tiền xử lý thì phương pháp chưng cất chân không cho hiệu quả loại nước và các hợp chất phân cực nhẹ tốt, tăng nhiệt trị, nhưng đồng thời làm tăng độ nhớt đáng kể (mẫu bio-oil sau chưng cất chân không ở dạng bán rắn hoặc rắn) (Hình 5). Việc giảm hàm lượng nước, tăng độ nhớt của bio-oil sẽ làm quá trình nhũ tương bio-oil/DO khó khăn, đồng thời phương pháp chưng cất chân không cũng khó có khả năng thương mại hóa và thực hiện ở quy mô lớn trong sản xuất do chi phí vận hành ở mức cao. Trong khi đó phương pháp ly tâm và phương pháp bổ sung nước với một số ưu điểm như giảm hàm lượng rắn, giảm độ nhớt của bio-oil ban đầu (Hình 6), góp phần giúp quá trình nhũ tương hóa bio-oil/DO thuận lợi hơn.

Do đó 2 phương pháp này sẽ được lựa chọn cho việc tiền xử lý bio-oil. Hai loại bio-oil này được phân tích một số chỉ tiêu chất lượng trong Bảng 4 và sau đó thực hiện quá trình nhũ tương hóa với kết quả thực nghiệm được tóm tắt trong Bảng 5.

Kết quả Bảng 5 cho thấy bio-oil gốc và bio-oil sau ly tâm không thành công tạo ra nhũ tương khi hàm lượng bio-oil ở 10% khối lượng. Trong khi đó, mẫu bio-oil sau bổ sung nước tạo được hệ nhũ tương bio-oil/DO ổn định, không bị phân tách pha và thời gian ổn định nhũ tương

Bảng 4. So sánh chất lượng của bio-oil nguyên gốc và bio-oil sau tiền xử lý

TT	Thông số kỹ thuật	Bio-oil ban đầu	Bio-oil sau ly tâm	Bio-oil sau bổ sung nước ở tỷ lệ 4:0,5 ^(*)
1	Hàm lượng nước, % khối lượng	27,40	27,58	40,76
2	Độ nhớt động học ở 40°C, cSt	16,87	15,24	3,53
3	Khối lượng riêng ở 20°C, kg/m ³	1.195,1	1.186,4	1.149,0
4	Hàm lượng lưu huỳnh, % khối lượng	Không phát hiện	Không phát hiện	Không phát hiện
5	Điểm đông đặc, °C	-30	-24	-9
6	Hàm lượng HMM (High Molecular Monomer) và chất rắn	8,14	6,70	2,82

^(*) Các tỷ lệ bổ sung nước khác đều làm hàm lượng nước trong bio-oil vượt mức 50% khối lượng.

Bảng 5. Kết quả thực nghiệm tạo nhũ tương bio-oil/DO với các loại bio-oil

TT	Loại bio-oil	Kết quả thực nghiệm việc tiền xử lý bio-oil		
		Có/không tạo nhũ tương bio-oil/DO	Thời gian ổn định nhũ, ngày	Ngoại quan mẫu nhũ tương
<i>Thành phần bio-oil/DO/chất nhũ hóa là 5:80:15% khối lượng</i>				
1	Bio-oil gốc (không tiền xử lý)	Có	> 21	Mẫu nhũ tương màu đen; Có một ít tạp chất đen lắng kết ở đáy hệ nhũ tương trong thời kỳ cuối của tồn trữ.
2	Bio-oil sau ly tâm	Có	> 21	Mẫu nhũ tương màu đen; Không xuất hiện tạp chất đen lắng kết ở đáy hệ nhũ tương.
3	Bio-oil sau bổ sung nước	Có	> 21	Mẫu nhũ tương màu nâu; Không xuất hiện tạp chất đen lắng kết ở đáy hệ nhũ tương.
<i>Thành phần bio-oil/DO/chất nhũ hóa là 10:75:15% khối lượng</i>				
4	Bio-oil gốc (không tiền xử lý)	Không	-	
5	Bio-oil sau ly tâm	Không	-	
6	Bio-oil sau bổ sung nước	Có	> 21	Mẫu nhũ tương màu nâu; Không xuất hiện tạp chất đen lắng kết ở đáy hệ nhũ tương.

lớn hơn 21 ngày. Điều này cho thấy việc tiền xử lý bio-oil giúp thuận lợi cho quá trình nhũ tương hóa với DO, phương pháp tiền xử lý thích hợp là phương pháp bổ sung nước với tỷ lệ bio-oil/nước 4:0,5g/g và sẽ được áp dụng trong các khảo sát tiếp theo.

3.1.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố khác bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm

3.1.3.1. Điều kiện của quá trình thực nghiệm

Hàm lượng chất nhũ hóa, thời gian lưu, nhiệt độ hệ thống và tỷ lệ khối lượng phối trộn bio-oil/DO được nghiên cứu bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm. Vùng giá trị khảo sát các yếu tố ảnh hưởng được thể hiện trong Bảng 6. Các thông số trong Bảng 6 được rút ra qua các điểm sau:

- Một số khảo sát sơ bộ khi sử dụng lượng chất nhũ hóa ở mức thấp, từ 7% khối lượng trở xuống, đều không thành công tạo nhũ hoặc có nhũ tạo thành nhưng thời gian ổn định rất ngắn (vài ngày), do đó mức giới hạn để ra là từ 9 - 13% khối lượng với bước nhảy 2% khối lượng;

- Bản chất của hệ thiết bị phối trộn static mixer là số lần va chạm của các loại phân tử trên một đơn vị thời gian trong static mixer giữa các pha nguyên liệu rất lớn và có hiệu suất tương tác cao nhờ vào cấu trúc đặc trưng của vật chêm đặt trong lòng của thiết bị. Với chiều dài static mixer 3m và công suất vận hành ở 350 lít/giờ thì thời gian lưu (thời gian của quá trình phối trộn trong static mixer) của một lượt chạy vào khoảng 2 - 3 giây. Việc tăng thêm thời gian lưu của hệ thống được thực hiện qua phương pháp hoàn lưu dòng chảy đối với dòng sản phẩm đi ra từ thiết bị. Thời gian lưu được khảo sát khi tăng lên các mức 1 và 5 phút;

- Nhiệt độ là một trong những yếu tố can thiệp vào trong quá trình tạo nhũ. Nhiệt độ ảnh hưởng đến tính chất của bio-oil qua biểu hiện hóa học (thành phần các chất trong bio-oil) và vật lý (độ nhớt), qua đó giúp cho các phân tử bio-oil, DO và chất nhũ hóa chuyển động nhanh hơn, dễ dàng tiếp xúc hơn. Nhưng đồng thời cũng thúc đẩy các phản ứng hóa học trong hỗn hợp do có nhiều hợp chất có tính linh hoạt cao trong bio-oil [27].

Bảng 6. Giá trị của các yếu tố ảnh hưởng tại các giới hạn thực nghiệm

Mức giới hạn	Hàm lượng chất nhũ hóa (X ₁)	Thời gian lưu (X ₂)	Nhiệt độ hệ thống (X ₃)	Tỷ lệ phối trộn bio-oil/DO (X ₄)
Mức trên (+1)	13% khối lượng	5 phút	50	12,5:76,5
Mức cơ sở (0)	11% khối lượng	1 phút	40	10,0:79,0
Mức dưới (-1)	9% khối lượng	1 lượt chạy (khoảng 3 giây)	30	7,5:81,5

Bảng 7. Bảng mã hóa các điều kiện thực nghiệm tổng hợp nhũ tương bio-oil/DO trên hệ thống static mixer bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm

TT	Hàm lượng chất nhũ hóa	Thời gian lưu	Nhiệt độ hệ thống	Tỷ lệ phối trộn bio-oil/DO
1	1	1	1	-1
2	-1	1	1	-1
3	1	-1	1	1
4	-1	-1	1	1
5	1	1	-1	-1
6	-1	1	-1	-1
7	1	-1	-1	1
8	-1	-1	-1	1
9	1	1	1	1
10	-1	1	1	1
11	1	-1	1	-1
12	-1	-1	1	-1
13	1	1	-1	1
14	-1	1	-1	1
15	1	-1	-1	-1
16	-1	-1	-1	-1
17	0	0	0	0

Quá trình nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ được thực hiện qua việc gia nhiệt các loại nguyên liệu đầu vào (DO và bio-oil) và gia nhiệt hệ thiết bị phối trộn static mixer nơi tổng hợp nhũ. Nhiệt độ khảo sát là các mức 30, 40 và 50°C, cần lưu ý quá trình dòng chất lưu chuyển trong thiết bị static mixer có sự va chạm đến vật chêm bên trong và làm nhiệt độ tăng lên. Tuy nhiên, sự thay đổi nhiệt độ này không đáng kể và có thể được bỏ qua. Nhiệt độ của quá trình tổng hợp bị giới hạn dưới 60°C, vì từ mức nhiệt độ trên sẽ đẩy nhanh quá trình polymer hóa các chất trong bio-oil, tạo nhựa và cặn, gây khó khăn cho quá trình tạo nhũ và tắc nghẽn đường ống thiết bị [27 - 29].

- Tỷ lệ bio-oil/DO thay đổi với sự tăng dần về lượng bio-oil, mục tiêu phối trộn tạo sản phẩm nhũ đạt yêu cầu chất lượng ở lượng bio-oil cao nhất cho phép. Đây là tỷ lệ theo khối lượng của 2 nguyên liệu, trong quá trình thực nghiệm, từ giá trị chất nhũ hóa sẽ tính toán được hàm lượng bio-oil và DO sử dụng tương ứng với tỷ lệ đặt ra.

Bảng 7 tóm tắt điều kiện thực nghiệm được tiến hành trên hệ thống tổng hợp bằng static mixer. Trong đó, thí nghiệm thứ 17 được vận hành với các điều kiện tại tâm và

làm lặp thêm 3 thí nghiệm tại tâm nhằm tính toán sai số thực nghiệm.

Phương pháp quy hoạch thực nghiệm này cần lưu ý hàm mục tiêu được xác định trên sự ổn định của nhũ tương tạo thành, biểu diễn qua thời gian ổn định. Nhũ tương tổng hợp tại những điều kiện cụ thể sẽ có thời gian ổn định nhũ tương ứng. Ngoài ra, do đặc tính về nhũ, thời gian ổn định này có thể có sự thay đổi mạnh về giá trị khi điều kiện tổng hợp có sự thay đổi.

3.1.3.2. Kết quả của quá trình quy hoạch thực nghiệm

Bảng 8 tổng kết các kết quả thu được về thời gian ổn định của nhũ tương tạo thành trong các điều kiện của quy hoạch thực nghiệm. Thời gian ổn định được tính theo ngày và xác định qua việc quay phim các mẫu sản phẩm trong suốt thời kỳ tồn trữ, ngoài ra thời gian này cũng được làm tròn về giá trị.

Kết quả từ thực nghiệm trong Bảng 8 cho phép xây dựng phương trình hồi quy chứa các yếu tố ảnh hưởng đến thời gian ổn định của nhũ tương. Phương trình hồi quy bậc nhất được viết dưới dạng sau:

$$\text{Thời gian ổn định} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{1234}X_1X_2X_3X_4$$

Trong đó:

- $b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{24}, b_{34}$ và b_{1234} : Các hệ số của phương trình;

- X_1, X_2, X_3 và X_4 : Ký hiệu tương ứng với hàm lượng chất nhũ hóa, thời gian lưu, nhiệt độ hệ thống và tỷ lệ phối trộn bio-oil/DO.

Qua việc xây dựng ma trận và bằng phương pháp quy hoạch trực giao cấp 1 đối với 20 thí nghiệm [30], phương trình hồi quy của thời gian ổn định nhũ được viết dưới dạng sau:

$$\text{Thời gian ổn định} = 13,1824 + 3,450 \times X_1 - 8,1125 \times X_4$$

Trong đó, X_1 và X_4 là mã hóa của các yếu tố: hàm lượng chất nhũ hóa và tỷ lệ phối trộn bio-oil/DO, $(-1 \leq X_1, X_4 \leq 1)$.

Bảng 8. Kết quả về thời gian ổn định nhũ trong các thí nghiệm của quá trình quy hoạch

Thí nghiệm	Hàm lượng chất nhũ hóa (% khối lượng)	Thời gian lưu	Nhiệt độ hệ thống (°C)	Tỷ lệ khối lượng phối trộn bio-oil/DO	Thời gian nhũ ổn định (ngày)
1	13	5 phút	50	7,5:81,5	27,0
2	9	5 phút	50	7,5:81,5	18,0
3	13	1 lượt	50	12,5:76,5	7,0
4	9	1 lượt	50	12,5:76,5	1,5
5	13	5 phút	30	7,5:81,5	25,5
6	9	5 phút	30	7,5:81,5	16,5
7	13	1 lượt	30	12,5:76,5	5,2
8	9	1 lượt	30	12,5:76,5	1,0
9	13	5 phút	50	12,5:76,5	8,0
10	9	5 phút	50	12,5:76,5	3,5
11	13	1 lượt	50	7,5:81,5	24,5
12	9	1 lượt	50	7,5:81,5	15,2
13	13	5 phút	30	12,5:76,5	6,3
14	9	5 phút	30	12,5:76,5	2,5
15	13	1 lượt	30	7,5:81,5	24,0
16	9	1 lượt	30	7,5:81,5	14,1
17	11	1 phút	40	10,0:79,0	24,3
18	11	1 phút	40	10,0:79,0	21,5
19	11	1 phút	40	10,0:79,0	21,3
20	11	1 phút	40	10,0:79,0	24,8

3.1.3.3. Phân tích ảnh hưởng của các yếu tố

- Ảnh hưởng của nhiệt độ

Kết quả của phương trình hồi quy không chứa biến số của nhiệt độ cho thấy sự thay đổi về nhiệt độ hệ thống trong khoảng 30 - 50°C không làm ảnh hưởng đến chất lượng của nhũ tương. Lý giải cho kết quả này là độ nhớt của bio-oil sau tiền xử lý bổ sung nước đã ở giá trị thấp, 3,53cSt (Bảng 4) nên sự gia nhiệt không ảnh hưởng nhiều đến khả năng lưu chuyển các dòng trong hệ thống, tức là hiệu quả phối trộn tăng không đáng kể.

Từ nhiệt độ 40°C trở lên, quá trình lão hóa (như phản ứng trùng hợp, polymer, oxy hóa...) của bio-oil sẽ xảy ra nhanh hơn, ở một mức độ nào đó sẽ ảnh hưởng đến nhũ tương qua việc hình thành các sản phẩm thuộc loại nhựa, tạo cặn và kích thích quá trình phân tách của nhũ. Do đó, nhằm giảm chi phí sản xuất cũng như giá thành sản phẩm nhũ, nhiệt độ được lựa chọn cho quá trình tổng hợp nhũ tương là 30°C (nhiệt độ phòng).

- Ảnh hưởng của thời gian lưu

Khi thời gian lưu tăng thì hiệu quả phối trộn qua hệ thống cũng tăng lên và góp phần gia tăng diện tích tiếp xúc giữa nguyên liệu và chất nhũ hóa, do đó yếu tố thời gian lưu có ảnh hưởng tích cực đến quá trình tổng hợp nhũ. Cũng như yếu tố nhiệt độ, thời gian lưu không xuất hiện trong phương trình hồi quy, chứng tỏ yếu tố này không có ảnh hưởng mạnh đến chất lượng nhũ. Kết quả

này chứng tỏ với thời gian rất ngắn (một lượt chạy trong hệ thống khoảng 3 giây) hệ thiết bị static mixer đã đảm bảo được hiệu quả phối trộn. Nhận định này đã được ghi nhận trong nghiên cứu so sánh về hiệu quả phối trộn giữa thiết bị static mixer và thiết bị khuấy trộn thông thường dạng cánh khuấy của nhóm tác giả Rizal Alamsyah [31].

- Ảnh hưởng của hàm lượng chất nhũ hóa

Dựa theo phương trình hồi quy, trong khoảng giá trị khảo sát thì lượng chất nhũ hóa tăng sẽ góp phần làm tăng thời gian ổn định nhũ do sự có mặt của chất nhũ hóa nắm vai trò thúc đẩy sự liên kết pha giữa các phân tử bio-oil và phân tử DO. Tuy nhiên, việc sử dụng nhiều chất nhũ hóa sẽ làm tăng độ nhớt của sản phẩm nhũ tương, đồng thời làm tăng chi phí sản xuất do chất nhũ hóa có giá thành cao.

- Ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn bio-oil/DO

Ảnh hưởng của tỷ lệ phối trộn nguyên liệu đã được đề cập trong nhiều công trình về tổng hợp nhũ tương [11, 14, 32] cho thấy khi hàm lượng bio-oil hay tỷ lệ bio-oil/DO tăng lên thì độ ổn định của nhũ giảm do bio-oil là tác nhân gây mất ổn định cho nhũ. Bio-oil gồm nhiều phân tử khác nhau cấu thành và mỗi giọt bio-oil trên thực tế tồn tại dưới dạng nhũ của nhiều phân tử [33], có xu hướng kết tụ, ngưng lắng và dẫn đến sự tách pha. Việc tạo liên kết pha giữa các giọt bio-oil với pha liên tục (DO) cần nhiều lượng chất nhũ hóa. Kết quả từ quy hoạch thực nghiệm cho thấy khi tỷ lệ bio-oil/DO tăng từ 7,5:81,5 lên 12,5:76,5,

thời gian ổn định của nhũ tương giảm mạnh, tại tỷ lệ cao nhất 12,5:76,5 nhũ tương có độ ổn định tối đa 8 ngày.

Ngoài ra, trong phương trình hồi quy thu được, hệ số $b_4 = -8,1125$ lớn gấp 2 lần so với hệ số $b_1 = 3,450$, chứng tỏ yếu tố về tỷ lệ phối trộn có tác động mạnh đến độ ổn định của nhũ tương hơn so với yếu tố chất nhũ hóa và 2 yếu tố này có ảnh hưởng trái ngược nhau.

Như vậy, quá trình quy hoạch thực nghiệm cho phép đánh giá mức độ ảnh hưởng của 4 yếu tố vận hành đến chất lượng nhũ tương. Với vùng khảo sát đặt ra thì yếu tố nhiệt độ và thời gian lưu của hệ thống không có ảnh hưởng nhiều; yếu tố về lượng chất nhũ hóa giúp làm tăng độ ổn định của nhũ và tỷ lệ bio-oil/DO có tác động mạnh nhất, làm giảm thời gian ổn định nhũ khi yếu tố này tăng.

Xét trên mục tiêu chất lượng về thời gian ổn định của nhũ phải hơn 21 ngày, từ phương trình tối ưu rút ra điều kiện phù hợp là hàm lượng chất nhũ hóa ở 11% khối lượng và tỷ lệ khối lượng bio-oil/DO ở 7,5:81,5. Qua thực nghiệm cho thấy ở điều kiện tại tâm (chất nhũ hóa ở 11% khối lượng và tỷ lệ bio-oil/DO ở 10:79) thì các mẫu nhũ tạo thành đều có sự ổn định theo yêu cầu, do đó điều kiện này sẽ được chọn làm điều kiện tổng hợp nhũ. Với lượng chất nhũ hóa sử dụng tại 11% khối lượng, giá trị này cao hơn rất nhiều so với kết quả của các nghiên cứu trên thế giới (0,5 - 5% khối lượng) [11 - 14, 22]. Tuy nhiên, việc lượng chất nhũ hóa phải dùng ở mức cao là kết hợp của nhiều yếu tố có thể gây ra như bản chất của bio-oil, loại chất nhũ hóa...

Từ kết quả nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tạo hệ nhũ tương bio-oil/DO ổn định có thể đưa ra công thức tổng hợp nhũ tương gồm các điều kiện:

- Thành phần của nhũ tương bio-oil : DO : chất nhũ hóa: 10:79:11 (% khối lượng);

- Nguyên liệu bio-oil qua tiền xử lý bằng phương pháp bổ sung nước với tỷ lệ khối lượng bio-oil/nước ở 4:0,5;

- Loại chất nhũ hóa: hệ Span 80/Tween 80 với giá trị HLB = 6 - 7;

- Nhiệt độ tạo nhũ ở 30°C và thời gian lưu trong thiết bị static mixer khoảng 3 giây.

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiên liệu nhũ tương đến hiệu suất vận hành động cơ và tác động đến môi trường

Nghiên cứu so sánh và đánh giá các thông số kỹ thuật, tiêu hao nhiên liệu và thành phần khí phát thải gây ô nhiễm môi trường của nhiên liệu nhũ tương bio-oil/DO được tổng hợp so với DO gốc khoáng. Từ đó, đánh giá ảnh hưởng của nhiên liệu nhũ tương đối với động cơ và môi trường. Các chỉ tiêu chất lượng của nhiên liệu nhũ tương được phân tích trước khi thử nghiệm và trình bày trong Bảng 9, đáp ứng các chỉ tiêu chất lượng theo tiêu chuẩn kỹ thuật cơ sở đã đăng ký.

Phương pháp thực hiện: Tiến hành thử nghiệm trên động cơ Vikyno EV2600-NB (động cơ diesel 1 xi lanh, 4 kỳ, đã qua sử dụng, công suất và số vòng quay tối đa lần lượt là 25 HP và 2.400 vòng/phút), trên băng thử công suất Froude DFX3, sử dụng các thiết bị đo kiểm hiện đại được AVL (Cộng hòa Áo) trang bị tại Phòng thí nghiệm động cơ đốt trong của Trường Đại học Bách khoa (Đại học Đà Nẵng) và vận hành động cơ ở cùng điều kiện và chế độ thử nghiệm lần lượt đối với 2 loại nhiên liệu thử nghiệm (Hình 7).

Bảng 9. Tính chất của nhiên liệu nhũ tương bio-oil/DO

Tên chỉ tiêu		Tiêu chuẩn cơ sở (TCCS)	Giá trị
1.	Khối lượng riêng ở 15°C, kg/m ³	Báo cáo	867,7
2.	Hàm lượng nước, % khối lượng	max 15	3,4
3.	Độ nhớt động học ở 40°C, mm ² /s	max 9	5,166
4.	Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg	max 0,05	0,04
5.	Hàm lượng tro, % khối lượng	max 0,15	0,03
6.	Ăn mòn mảnh đồng ở 50°C/3 giờ	Loại 1	1a
Một số chỉ tiêu bổ sung so với TCCS			
1.	Điểm chớp cháy cốc kín, °C	min -	71
2.	Cặn carbon của 10% cặn chưng cất, % khối lượng	max -	0,71
3.	Điểm đông đặc, °C	max -	-6
4.	Tạp chất dạng hạt, mg/kg	max -	43,17
5.	Nhiệt trị, MJ/kg	-	42,3
6.	Kích thước nhũ, μm	-	< 7,0
7.	Ngoại quan	-	Sạch, nâu nhạt, không nước tự do, không tạp chất



Hình 7. Thử nghiệm động cơ Vikyno EV2600 (động cơ diesel 1 xi lanh) trên băng thử công suất Froude tại Phòng thí nghiệm động cơ đốt trong của Trường Đại học Bách khoa (Đại học Đà Nẵng)

Bảng 10. Kết quả đo diễn biến moment của mẫu nhiên liệu nhũ tương và nhiên liệu DO gốc khoáng

Tốc độ động cơ (vòng/phút)	1.000	1.200	1.400	1.600	1.800	2.000	2.200
DO (N.m)	53,0	55,1	56,5	56,0	55,7	53,3	50,3
Nhũ tương bio-oil/DO (N.m)	53,1	55,1	56,6	56,1	55,8	53,3	50,4
Độ lệch (N.m)	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0	0,1

Bảng 11. Diễn biến công suất của mẫu nhiên liệu nhũ tương và nhiên liệu DO gốc khoáng

Tốc độ động cơ (vòng/phút)	1.000	1.200	1.400	1.600	1.800	2.000	2.200
Công suất - DO (HP)	7,55	9,42	11,27	12,77	14,28	15,19	15,77
Công suất - Nhũ tương (HP)	7,57	9,42	11,29	12,79	14,31	15,19	15,80
Sai lệch (HP)	0,02	0	0,02	0,02	0,03	0	0,03

Bảng 12. Mức tiêu hao nhiên liệu của mẫu nhũ tương và nhiên liệu DO gốc khoáng

Tốc độ động cơ (vòng/phút)	1.000	1.200	1.400	1.600	1.800	2.000	2.200
Mức tiêu hao - DO (kg/giờ)	1,503	1,818	2,136	2,425	2,719	2,982	3,155
Mức tiêu hao - Nhũ tương (kg/giờ)	1,575	1,901	2,225	2,512	2,803	3,061	3,232
Tăng/giảm (kg/giờ)	0,072	0,083	0,089	0,087	0,084	0,079	0,077

3.2.1. Đặc tính moment và công suất động cơ

Kết quả đo đặc về đặc tính moment của mẫu nhiên liệu nhũ tương và DO được thể hiện trong Bảng 10 với độ lệch ứng với các điểm đo từ 0 - 0,1 (N.m) và độ lệch trung bình phương của nhũ tương so với DO bằng 0,15%, thấp hơn giá trị cho phép 1%. Như vậy, đặc tính moment của động cơ chạy bằng nhiên liệu nhũ tương có khả năng tương đương với DO trên toàn miền tốc độ khảo sát.

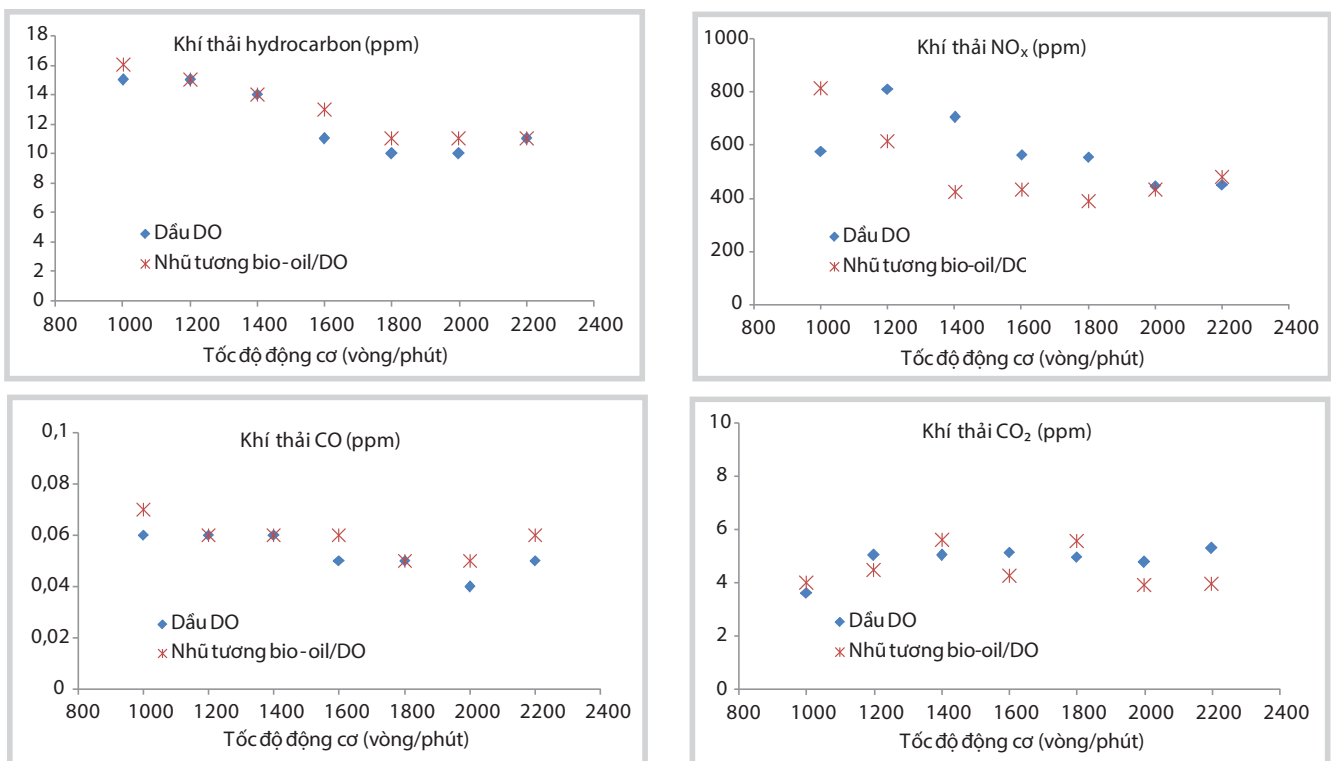
Kết quả đo diễn biến công suất tại Bảng 11 cho thấy độ lệch ứng với các điểm đo nằm trong khoảng từ 0 - 0,03 (HP), vì vậy độ lệch trung bình phương của nhũ tương so với DO bằng 0,13%, thấp hơn giá trị cho phép 1,01%. Vì vậy, đặc tính công suất của động cơ chạy bằng nhiên liệu nhũ tương có hiệu quả tương đương DO.

3.2.2. Mức độ tiêu thụ nhiên liệu

Bảng 12 cho thấy mức độ tiêu thụ nhiên liệu khi động cơ vận hành tại các tốc độ khác nhau. Kết quả đo tiêu hao nhiên liệu của động cơ diesel 1 xi lanh Vikyno EV2600-NB khi chạy bằng nhiên liệu nhũ tương bio-oil/DO được đánh giá so sánh thông qua độ lệch trung bình phương (hay phương sai) trên toàn miền tốc độ đo từ 1.000 - 2.200 vòng/phút khi động cơ chạy bằng DO gốc khoáng. Kết quả cho thấy, độ lệch trung bình phương của tiêu hao nhiên liệu trên toàn miền tốc độ khảo sát của nhiên liệu nhũ tương bio-oil/DO tăng nhẹ khoảng 2,53% so với nhiên liệu DO gốc khoáng.

3.2.3. Thành phần khí phát thải

Thành phần khí phát thải gây ô nhiễm môi trường thu được từ động cơ Vikyno sử dụng nhiên liệu nhũ tương



Hình 8. So sánh diễn biến về mức độ khí thải (HC, NO_x, CO và CO₂) của nhiên liệu DO gốc khoáng và nhũ tương bio-oil/DO

Bảng 13. So sánh các chất khí phát thải của nhiên liệu nhũ tương

Đại lượng đo	DO	Nhũ tương bio-oil/DO	+/- (%)
HC (ppm)	12,29	13,00	5,81
NO _x (ppm)	586,43	512,86	-12,55
CO (%)	0,05	0,06	10,81
CO ₂ (%)	4,84	4,54	-6,11

và DO gốc khoáng được trình bày trong Hình 8 và Bảng 13. Kết quả cho thấy thành phần khí thải hydrocarbon (HC) và CO đối với nhiên liệu nhũ tương tăng nhẹ (tăng 5,81% đối với HC và CO tăng 10,81%) so với nhiên liệu DO gốc khoáng (mặc dù so với TCVN vẫn rất thấp). Điều này cho thấy quá trình đốt của mẫu nhiên liệu nhũ tương chưa xảy ra cháy hoàn toàn và nhiên liệu được phun qua đầu kim phun ở trạng thái không đều do kích thước các hạt nhũ không đồng nhất. Tuy nhiên, thành phần khí thải NO_x và CO₂ giảm so với nhiên liệu DO gốc khoáng (tương ứng là -12,55% đối với NO_x, còn -6,11% đối với CO₂). Nguyên nhân do quá trình đốt chưa hoàn toàn và hàm lượng nước cao nên nhũ tương tạo ra nhiệt độ cháy trong buồng đốt của động cơ thấp hơn so với DO truyền thống, qua đó sự tạo thành khí NO_x bị hạn chế [13, 18, 34, 35].

Ngoài ra, độ mờ khói khi động cơ sử dụng nhiên liệu nhũ tương giảm so với DO gốc khoáng: giảm trung bình 5,61% trên toàn miền tốc độ thử nghiệm từ 1.000 - 2.200 vòng/phút.

Kết quả thử nghiệm chứng tỏ không có sự khác biệt đáng kể về các thông số kỹ thuật của động cơ khi sử dụng nhiên liệu nhũ tương và DO gốc khoáng. Tiêu hao nhiên liệu của động cơ diesel 1 xi lanh Vikyno EV2600-NB khi chạy bằng nhiên liệu nhũ tương tăng nhẹ so với DO gốc khoáng. Về thành phần khí phát thải gây ô nhiễm môi trường, nhiên liệu nhũ tương thân thiện với môi trường sinh thái, tạo ra ít khí thải hơn so với DO. Kết quả so sánh tiêu hao nhiên liệu và khí thải (NO_x, CO) của nhóm tác giả cũng đồng nhất về xu hướng với các kết quả nghiên cứu của một số nhóm tác giả trên thế giới khi thử nghiệm nhũ tương bio-oil/DO trên động cơ diesel [13, 18, 34, 35]. Các đặc tính thu được trong quá trình thử nghiệm động cơ này là cơ sở khoa học cho thấy nhiên liệu nhũ tương có tính khả thi cao khi sử dụng cho một số máy móc nông nghiệp (máy bơm nước, máy cày và máy phóng lúa).

4. Kết luận

Quá trình tổng hợp nhiên liệu nhũ tương từ bio-oil có nguồn gốc sinh khối tự nhiên đã khảo sát, đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả và chất lượng của nhiên liệu. Chất lượng nhũ tương thu được phản ánh rõ nét qua độ ổn định nhũ trong quá trình tồn trữ và bảo quản. Kết quả nghiên cứu cho thấy mức giới hạn về thời gian ổn định là trên 21 ngày và công thức phù hợp tương ứng là bio-oil/DO/chất nhũ hóa = 10:79:11 (% khối lượng), trong đó sử dụng bio-oil qua phương pháp bổ

sung nước. Nhiên liệu nhũ tương đã được thử nghiệm chạy động cơ diesel 1 xi lanh trên băng thử để đánh giá các thông số vận hành và thành phần khí phát thải gây ô nhiễm môi trường. Kết quả cho thấy các thông số vận hành của động cơ sử dụng nhiên liệu nhũ tương (hàm lượng bio-oil 10% khối lượng) tương đương DO truyền thống. Đây là tiền đề để nhóm tác giả triển khai sử dụng thử nghiệm nhiên liệu nhũ tương cho một số máy móc nông nghiệp trong các nghiên cứu tiếp theo; góp phần định hướng đa dạng hóa phương thức sử dụng bio-oil nhằm tận dụng được nguồn sinh khối phế phẩm tiềm năng tại Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

1. A.V.Bridgwater, S.Czernik, J.Diebold. *Fast pyrolysis of biomass: A handbook*. CPL Press. 2005; 3.
2. A.V.Bridgwater. *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. Biomass and Bioenergy. 2012; 38: p. 68 - 94.
3. J.P.Diebold, T.A.Milne, S.Czernik, A.Oasmaa, A.V.Bridgwater, A.Cuevas, S.Gust, D.Huffman, J.Piskorz. *Proposed specifications for various grade of pyrolysis oils*. In "Developments in thermochemical biomass conversion". Springer Science + Business Media Dordrecht. 1997: p. 433 - 447.
4. A.V.Bridgwater. *Fast pyrolysis of biomass: A handbook*. CPL Press. 2002; 2.
5. S.Czernik, D.K.Johnson, S.Black. *Stability of wood fast pyrolysis oil*. Biomass and Bioenergy. 1994; 7(1 - 6): p. 187 - 192.
6. F. de Miguel Mercader, M.J.Groeneveld, S.R.A.Kersten, N.W.J.Way, C.J.Schaverien, J.A.Hogendoorn. *Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units*. Applied Catalysis B: Environmental. 2010; 96(1 - 2): p. 57 - 66.
7. Phan Minh Tân. *Nghiên cứu thiết kế chế tạo hệ thống thiết bị sản xuất bio-diesel nhũ tương*. 2010.
8. Phan Minh Quốc Bình, Dương Thanh Long và nnk. *Nghiên cứu áp dụng công nghệ nhiệt phân nhanh (Fast pyrolysis) nguồn sinh khối Việt Nam để sản xuất bio-oil, nghiên cứu các phương pháp xử lý bio-oil thu được và đề xuất phương án sử dụng thích hợp (giai đoạn 1)*. Viện Dầu khí Việt Nam. 2012.
9. D.J.McClements. *Food emulsions: Principles, practices, and techniques (2nd edition)*. CRC Press. 2004.
10. J.Weiss. *Emulsion processing - Homogenization. Emulsion Workshop*. 2008.
11. Michio Ikura, Maria Stanciulescu, Ed Hogan. *Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel*. Biomass and Bioenergy. 2003; 24(3): p. 221 - 232.
12. Yufu Xu, Qiongjie Wang, Xianguo Hu, Chuan Li, Xifeng Zhu. *Characterization of the lubricity of bio-oil/diesel fuel blends by high frequency reciprocating test rig*. Energy. 2010; 35(1): p. 283 - 287.
13. D.Chiamonti, M.Bonini, E.Fratini, G.Tondi, K.Gartner, A.V.Bridgwater, H.P.Grimm, I.Soldaini, A.Webster, P.Baglioni. *Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines - Part 2: tests in diesel engines*. Biomass and Bioenergy. 2003; 25(1): p. 101 - 111.
14. D.Chiamonti, M.Bonini, E.Fratini, G.Tondi, K.Gartner, A.V.Bridgwater, H.P.Grimm, I.Soldaini, A.Webster, P.Baglioni. *Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines - Part 1: emulsion production*. Biomass and Bioenergy. 2003; 25(1): p. 85 - 99.
15. R.Prakash, R.K.Singh, S.Murugan. *Experimental investigation on a diesel engine fueled with bio-oil derived from waste wood-biodiesel emulsions*. Energy. 2013; 55: p. 610 - 618.
16. R.Prakash, R.K.Singh, S.Murugan. *Experimental studies on combustion, performance and emission characteristics of diesel engine using different biodiesel bio oil emulsions*. Journal of the Energy Institute. 2015; 88(1): p. 64 - 75.
17. Qiang Lu, Jian Zhang, Xifeng Zhu. *Corrosion properties of bio-oil and its emulsions with diesel*. Chinese Science Bulletin. 2008; 53(23): p. 3726 - 3734.
18. Y.Huang, X.Han, S.Shang, L.Wang. *Performance and emission of a direct-injection diesel engine operating on emulsion of corn stalk bio-oil in diesel*. Journal of Automobile Engineering. 2012; 226(8): p. 1119 - 1129.
19. Nguyễn Văn Phúc, Nguyễn Đình Việt, Nguyễn Hữu Lương, Nguyễn Anh Đức. *Phương pháp tổng hợp liên tục biodiesel bằng hệ thống static mixer*. Tạp chí Dầu khí. 2015; 4: trang 34 - 44.
20. ICI Americas Inc. *The HLB system a time-saving guide to emulsifier selection*. 1980.
21. William C.Griffin. *Classification of surface - active agents by "HLB"*. Journal of the Society of Cosmetic Chemists. 1949; 1: p. 311 - 326.
22. Qianqian Yin, Shurong Wang, Xinbao Li, Zuogang Guo, Yueling Gu. *Review of bio-oil upgrading technologies and experimental study on emulsification of bio-oil and*

diesel. *International Conference on Optoelectronics and Image Processing*. 11 - 12 November, 2010.

23. Yuping Li, Tiejun Wang, Wei Liang, Chuangzhi Wu, Longlong Ma, Qi Zhang, Xinghua Zhang, Ting Jiang. *Ultrasonic preparation of emulsions derived from aqueous bio-oil fraction and 0# diesel and combustion characteristics in diesel generator*. *Energy & Fuels*. 2010; 24(3): p. 1987 - 1995.

24. Q.Lu, Z.B.Zhang, H.T.Liao, X.C.Yang, C.Q.Dong. *Lubrication properties of bio-oil and its emulsions with diesel oil*. *Energies*. 2012; 5(3): p. 741 - 751.

25. William C.Griffin. *Calculation of HLB values of non-ionic surfactants*. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*. 1954; 5: p. 249 - 256.

26. A.Majhi, Y.K.Sharma, D.V.Naik. *Blending optimization of Hempel distilled bio-oil with commercial diesel*. *Fuel*. 2012; 96: p. 264 - 269.

27. J.P.Diebold. *A Review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis Bio-Oils*. National Renewable Energy Laboratory. 2000.

28. A.Oasmaa, E.Kuoppala. *Fast pyrolysis of forestry residue. 3. Storage stability of liquid fuel*. *Energy & Fuel*. 2003; 17(4): p. 1075 - 1085.

29. X.W.Ming, F.Yao, L.Qiang, G.Q.Xiang. *Aging*

behavior and mechanism of bio-oil. *Chinese Science Bulletin*. 2009; 54(15): p. 2188 - 2195.

30. Trung tâm Đào tạo và Thông tin Dầu khí (CPTI). *Khóa học Quy hoạch thực nghiệm*. 2014.

31. R.Alamsyah, A.H.Tambunan, Y.A.Purwanto, D.Kusdiana. *Comparison of static-mixer and blade agitator reactor in biodiesel production*. *Agricultural Engineering International: The CIGR Journal*. 2010; 12(1): p. 99 - 106.

32. P.Szumala, H.Szelag. *Water solubilization using nonionic surfactants from renewable sources in microemulsion systems*. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2012; 15(4): p. 485 - 494.

33. L.Rosendahl. *Biomass combustion science, technology and engineering*. Woodhead Publishing Limited. 2013.

34. Bert Van de Beld, Elmar Holle, Jan Florijn. *The use of pyrolysis oil and pyrolysis oil derived fuels in diesel engines for CHP applications*. *Applied Energy*. 2013; 102: p. 190 - 197.

35. Ramakrishnan Prakash, Raghubansh Kumar Singh, Satheesh Murugan. *Experimental studies on a diesel engine fueled with wood pyrolysis oil diesel emulsions*. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 2011; 2(6): p. 395 - 399.

Synthesis of emulsified fuels from biomass pyrolysis oil and diesel

Nguyen Van Phuc, Nguyen Huynh Hung My, Nguyen Dong Truc
Nguyen Huu Luong, Nguyen Anh Duc
Vietnam Petroleum Institute
Email: phucnv.pvpro@vpi.pvn.vn

Summary

Bio-oil produced by fast pyrolysis is highly viscous and acidic, and has a slow ignition behaviour as it contains a substantial amount of water. To overcome these problems, bio-oil was emulsified in commercial diesel fuel using continuous static mixer system. The authors examined the conditions of the emulsification process, including surfactant type, bio-oil pre-treatment process, surfactant concentration, system temperature, residence time and the ratio of bio-oil/diesel. The test results showed that bio-oil should be pre-treated by adding water and removing the insoluble part before emulsification. The formation of stable emulsions required a mixture of Span-80/Tween-80 surfactant with HLB (hydrophilic-lipophilic balance) at 6 - 7, surfactant concentration of 11 wt%, pre-treated bio-oil of 10 wt% and residence time of about 3 seconds with a 3-metre-long static mixer, at room temperature.

The properties of the bio-oil/diesel emulsion such as heating value, kinematic viscosity, water content, density, cloud point, flash point and ash content were characterised. The as-prepared emulsion fuel was also tested and compared with mineral-based diesel oil on one-cylinder diesel engine model to estimate the impact of fuel on engine efficiency and gas emissions. The results showed that emulsion fuelling led to a decrease in NO_x, CO₂ emissions of 12.55% and 6.11% respectively compared to those of mineral-based diesel.

Key words: Bio-oil, static mixer, bio-oil/diesel emulsion.