Đánh giá tính ổn định của hỗn hợp biodiesel B10, B20 sản xuất tại Việt Nam khi lưu trữ dài hạn bằng thực nghiệm

PGS. TS. NGUYỄN HOÀNG VŨ
KS. PHÙNG VĂN ĐƯỢC
ThS. PHẠM TRUNG KIÊN
Học viện Kỹ thuật Quân sự
ThS. TRẦN VĂN LUẬN
Viện Kỹ thuật Cơ giới Quân sự

Tóm tắt: ***Một số nghiên cứu đã công bố cho thấy, hỗn hợp biodiesel B10, B20 chỉ nên sử dụng trong khoảng thời gian 6 tháng kể từ khi phối trộn do hạn chế về tính ổn định của hỗn hợp nhiên liệu. Điều này sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến thời gian lưu trữ của hỗn hợp B10, B20 khi sử dụng cho phương tiện cơ giới đường bộ. Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu thực nghiệm đánh giá tính ổn định của hỗn hợp B10, B20 sản xuất tại Việt Nam trong điều kiện sử dụng thực tế bằng thực nghiệm.***

Từ khóa: ***Biodiesel B10, Biodiesel B20, tính ổn định của nhiên liệu.***

Abstract: ***Some studies have been published showing that biodiesel blends B10, B20 should only be used for a period of 06 months after mixing due to the limited stability of the fuel blends. This will directly affect to the storage time of biodiesel blends B10, B20 when uses for road motor vehicles. paper presents the results of experimental studies assessing the stability of biodiesel blends B10, B20 producted in Vietnam, in terms of practical use, by experiment.***

Keywords: ***Biodiesel B10, Biodiesel B20, stability of fuel.***

1. Đặt vấn đề

Tính ổn định trong lưu trữ sau khi phối trộn là vấn đề được quan tâm nhiều đối với nhiên liệu diesel sinh học (biodiesel). Một số nghiên cứu đã công bố cho thấy, hỗn hợp biodiesel B10, B20 chỉ nên sử dụng trong khoảng thời gian 06 tháng kể từ khi phối trộn [12, 13, 14].

Tỷ lệ pha trộn, chất lượng nhiên liệu diesel sinh học gốc (B100) và hệ phụ gia sử dụng là những yếu tố có thể tác động mạnh đến tính ổn định trong lưu trữ dài hạn của hỗn hợp B10, B20. Trong thực tế, những yếu tố này chỉ có thể đánh giá bằng thực nghiệm. Bài báo trình bày các kết quả quá trình nghiên cứu thực nghiệm đánh giá tính ổn định của hỗn hợp biodiesel B10, B20 sản xuất tại Việt Nam khi lưu trữ dài hạn trong điều kiện thực tế sử dụng.

2. Phương pháp và trang thiết bị nghiên cứu

2.1. Mẫu nhiên liệu

Các loại nhiên liệu dùng để phối trộn tạo hỗn hợp B10, B20 bao gồm: Nhiên liệu diesel dầu mỏ truyền thống (B0), được mua tại cây xăng của Petrolimex; nhiên liệu diesel sinh học gốc (B100) được sản xuất (theo dây chuyền công nghệ toàn bộ của Hàn Quốc) từ phụ phẩm của quá trình tinh lọc dầu cọ thô (Crude Palm Oil) thành dầu ăn (Cooking Oil) [11]. Đây là nguồn nguyên liệu có tiềm năng lớn để sản xuất B100 tại Việt Nam. Kết quả phân tích các thuộc tính của B100 [8] hoàn toàn đáp ứng QCVN 01:2009/BKHCN [1].

Quy trình công nghệ phối trộn và hệ phụ gia dùng cho hỗn hợp B10, B20 được trình bày chi tiết trong [8]. Tại thời điểm ban đầu (0 tháng), các mẫu nhiên liệu dùng cho quá trình nghiên cứu được phân tích, đánh giá dựa theo các QCVN [1], TCVN [7] và ASTM [10] tương ứng *(Bảng 1)*.

2.2. Lưu trữ và lấy mẫu nhiên liệu

Mẫu biodiesel B10, B20 được lưu trữ dài hạn trong chính các thùng nhiên liệu của xe (vật liệu chế tạo bằng thép, dung tích 95 lít); lượng B10, B20 chiếm khoảng 90% dung tích thùng chứa; các thùng được nắp kín.

Mẫu biodiesel B10, B20 được lưu trữ trong 2 điều kiện: 01 thùng chứa B10 (ký hiệu mẫu B10_LN) và 01 thùng chứa B20 (ký hiệu mẫu B20_LN) lưu trữ trong nhà có mái che (tránh mưa, tránh nắng, thùng chứa không chịu rung động); 01 thùng chứa B10 (ký hiệu mẫu B10_LX) và 01 thùng chứa B20 (ký hiệu mẫu B20_LX) lưu trữ trực tiếp trên thân xe hoạt động thường xuyên (nhiệt độ cao và thay đổi nhanh, thùng chứa tiếp xúc trực tiếp với ánh nắng mặt trời, chịu rung xóc mạnh).

Trong thời gian lưu trữ 10 tháng, định kỳ 02 tháng các mẫu B10, B20 được lấy ra khỏi thùng chứa để phân tích, so sánh, đánh giá 07 thuộc tính cơ bản *(Bảng 2)* dựa theo các QCVN [1], TCVN [2, 3, 4, 5, 6, 7] và ASTM [10] tương ứng

Bảng 1. Kết quả phân tích các tính chất của mẫu B0, B10, B20

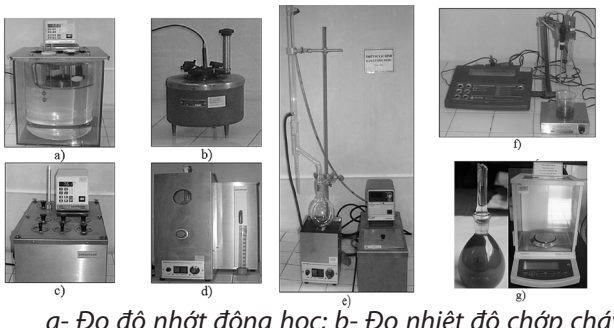
TT	Tên chỉ tiêu	Phương pháp	Đơn vị	Kết quả đo			Giới hạn (TCVN 5689:2005)	Giới hạn (QCVN 1: 2009/BKHCN)	Giới hạn (ASTM D 7467/09)
				Mẫu B0	Mẫu B10	Mẫu B20			
1	Hàm lượng lưu huỳnh	TCVN 6701:2000 (ASTM D 2622) / ASTM D 5453)	mg/kg	0,038	0,0315	0,0312	max; 0,05	-	max; 0,05
2	Nhiệt độ cất 90% thể tích	TCVN 2698:2002 (ASTM D 86)	°C	332	335	338	360	-	max; 343
3	Điểm chớp cháy cốc kín	TCVN 6608:2000 (ASTM D 3828) / ASTM D 93	°C	60	64	67	min; 55	-	min; 52
4	Độ nhớt động học	TCVN 3171:2003 (ASTM D 445)	mm^2/s	3,14	3,25	3,38	1,9÷4,5	1,9÷6,0	1,9÷4,1
5	Cặn cacbon 10% cặn chưng cất	TCVN 6324:1997 (ASTM D 189) / ASTM D 4530	% khối lượng	0,06	0,08	0,11	max; 0,3	-	max; 0,35
6	Điểm vẩn đục	ASTM D 2500	°C	+3	+4	+3	Báo cáo	-	Báo cáo
7	Hàm lượng tro	TCVN 2690:1995 (ASTM D 482)	% khối lượng	0,002	0,003	0,004	max; 0,01	max; 0,020	max; 0,01
8	Hàm lượng nước và cặn	ASTM D 2709	% thể tích	0,005	0,005	0,005	max; 0,02	max; 0,050	max; 0,05
9	Ổn định oxy hóa	EN 14112	Giờ	18,24	77,27	26,25	min; 6	min; 6	min; 6
10	Ăn mòn mảnh đồng	TCVN 2694:2000 (ASTM D 130)	Loại	1	1a	1a	max; 1a	-	max; 1a
11	Trị số xetan	TCVN 7630 (ASTM D 613)		49	56,3	56,7	min; 46	min; 46 (B5)	min; 40
12	Khối lượng riêng ở 15°C	TCVN 6594:2000 (ASTM D 1298) / ASTM D 4052	kg/l	0,8369	0,8409	0,8448	0,82÷0,86	-	-
13	Trị số axit tổng	ASTM D 664	mg KOH/g	0,023	0,034	0,042	-	max; 0,50	max; 0,30
14	Nhiệt trị	ASTM D 240	MJ/kg	45,19	43,86	43,11	-		-

Bảng 2. Chỉ tiêu và phương pháp phân tích thuộc tính của các mẫu biodiesel B10, B20 lưu trữ dài hạn

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp phân tích
1	Độ nhớt động học ở 40°C	mm^2/s	TCVN 3171-07
2	Nhiệt độ chớp cháy cốc kín	°C	TVCN 2693-07
3	Trị số axit	mg KOH/g	TCVN 2695-08
4	Nhiệt độ cất, 90% thể tích	°C	TCVN 2698-07
5	Độ ăn mòn mảnh đồng	loại	TCVN 3171-07
6	Khối lượng riêng	g/cm^3	TCVN 2691-78
7	Chỉ số Xê tan (tính toán)	-	ASTM D4737-96a

2.3. Trang thiết bị nghiên cứu

Các mẫu B10, B20 lưu trữ dài hạn được phân tích tại PTN Nhiên liệu - Dầu - Mỡ thuộc Viện Hóa học và Vật liệu/Viện KH&CN Quân sự với các trang thiết bị đồng bộ, hiện đại của hãng Petrotest *(Hình 2)*.



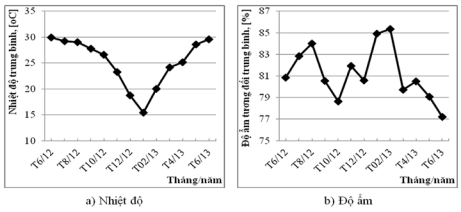
a- Đo độ nhớt động học; b- Đo nhiệt độ chớp cháy cốc kín; c- Xác định độ ăn mòn mảnh đồng; d- Đo nhiệt độ cất; e- Xác định hàm lượng nước; f- Đo trị số a xít; g- Đo tỷ trọng

Hình 1: Trang thiết bị phân tích thuộc tính của các mẫu B10, B20 lưu trữ dài hạn

3. Kết quả phân tích và đánh giá

3.1. Điều kiện môi trường lưu trữ

Theo số liệu thống kê chính thức do Trung tâm Dữ liệu Khí tượng thủy văn Việt Nam cung cấp, diễn biến nhiệt độ và độ ẩm tương đối trung bình của khu vực tiến hành nghiên cứu thực nghiệm (Thành phố Vĩnh Yên - tỉnh Vĩnh Phúc) từ tháng 6/2012 đến tháng 6/2013 được thể hiện trên *Hình 2*. Ta thấy, trong thời gian lưu trữ, nhiệt độ và độ ẩm tương đối trung bình có sự thay đổi trong phạm vi khá lớn (Nhiệt độ trung bình tháng cao nhất khoảng 30^{0}C, thấp nhất khoảng 15^{0}C; độ ẩm tương đối trung bình tháng cao nhất khoảng 86%, thấp nhất khoảng 77%).



a) Nhiệt độ b) Độ ẩm

Hình 2: Diễn biến nhiệt độ và độ ẩm tương đối trung bình tại khu vực Vĩnh Yên, tỉnh Vĩnh Phúc

3.2. Kết quả phân tích các thuộc tính của nhiên liệu

Kết quả phân tích các mẫu biodiesel được thể hiện trong *Bảng 3* và *Hình 3*. Ta thấy:

- Độ nhớt động học của các mẫu đều tăng theo thời gian lưu trữ, tỷ lệ tăng lớn nhất ở tháng thứ 2; mức độ tăng từ 6,51% (B20_LN) đến 10,15% (B10_LX). Sau 10 tháng, mẫu B10_LX có mức tăng độ nhớt động học lớn nhất (14,15%). Theo TCVN 5689:2005 [7] và ASTM D7467/09 [10] thì giá trị chỉ số độ nhớt động học của các mẫu B10, B20 sau 10 tháng lưu trữ vẫn đảm bảo.

- Nhiệt độ chớp cháy cốc kín của các mẫu đều tăng theo thời gian lưu trữ, mức tăng lớn nhất ở tháng thứ 2: B10_LN tăng 14,06%; B10_LX tăng 15,63%; B20_LN tăng 13,43%; B20_LX tăng 13,43%. Sau 10 tháng lưu trữ, nhiệt độ chớp cháy cốc kín của mẫu B10_LX và B10_LN là 78^{0}C, của B20_LX và B20_LN là 80^{0}C. Nhiệt độ chớp cháy cốc kín của tất cả các mẫu B10, B20 đều thỏa mãn giới hạn nhỏ nhất cho phép của TCVN 5689:2005 (min 55 ^{0}C) [7].

- Chỉ số a xít của các mẫu B10, B20 tăng mạnh sau 10 tháng lưu trữ (ở tháng thứ 6, B10_LX tăng 129,41%; mẫu B20_LX sau 10 tháng lưu trữ tăng 138,24%). Tuy nhiên, theo ASTM D7467/09 [10] thì chỉ số a xít của các mẫu B10, B20 ở thời điểm lưu trữ 10 tháng vẫn đảm bảo tiêu chuẩn.

- Nhiệt độ cất 90% thể tích và khối lượng riêng tại 15^{0}C của các mẫu B10, B20 tăng nhẹ sau 10 tháng lưu trữ; nhiệt độ cất 90% thể tích của mẫu B10 tăng 7^{0}C (2,09%), B20 tăng 4^{0}C (1,18%); khối lượng riêng tại 15^{0}C của B10_LX có mức tăng lớn nhất (2,15%). Tuy nhiên, theo TCVN 5689:2005 [7], ASTM D7467/09 [10], các chỉ tiêu nhiệt độ cất 90% thể tích

Bảng 3. Kết quả phân tích thuộc tính của các mẫu biodiesel B10, B20 lưu trữ dài hạn [8]

Chỉ tiêu phân tích		Kết quả phân tích tại thời điểm (% thay đổi so với ban đầu)						Giới hạn		
		0 tháng	2 tháng	4 tháng	6 tháng	8 tháng	10 tháng	TCVN 5689:2005	QCVN 01:2009/BKHCN	ASTM D7467/09
Độ nhớt động học, [mm^2/s]	B10_LN	3,25	3,57 (+9,85)	3,61 (+11,08)	3,65 (+12,31)	3,66 (+12,62)	3,69 (+13,48)	2÷4,5	1,9÷6,0	1,9÷4,1
	B10_LX		3,58 (+10,15)	3,63 (+11,69)	3,66 (+12,62)	3,67 (÷12,92)	3,71 (+14,15)			
	B20_LN	3,38	3,60 (+6,51)	3,62 (+7,10)	3,65 (÷7,99)	3,66 (+8,28)	3,68 (÷8,88)			
	B20_LX		3,62 (+6,95)	3,63 (+7,40)	3,66 (÷8,28)	3,67 (+8,58)	3,69 (÷9,17)			
Nhiệt độ chớp cháy cốc kín, [°C]	B10_LN	64	73 (+14,06)	76 (+18,75)	78 (+21,88)	78 (÷21,88)	78 (+21,88)	55 (min)	-	52 (min)
	B10_LX		74 (+15,63)	76 (+18,75)	78 (+21,88)	78 (+21,88)	78 (+21,88)			
	B20_LN	67	76 (+13,43)	78 (+16,42)	79 (+17,91)	79 (÷17,91)	80 (+19,40)			
	B20_LX		76 (+13,43)	77 (+14,93)	79 (+17,91)	79 (÷17,91)	80 (+19,40)			
Trị số a xít, [mg KOH/g]	B10_LN	0,034	0,046 (+35,29)	0,065 (+91,18)	0,076 (÷123,53)	0,077 (+126,47)	0,079 (÷132,35)	-	0,5 (max)	0,3 (max)
	B10_LX		0,046 (+35,29)	0,069 (+102,94)	0,078 (÷129,41)	0,078 (+129,41)	0,081 (÷138,24)			
	B20_LN	0,042	0,050 (+19,05)	0,072 (+71,43)	0,087 (+107,14)	0,088 (+109,52)	0,091 (+116,67)			
	B20_LX		0,050 (+19,05)	0,075 (+78,57)	0,087 107,14)	0,089 (+111,90)	0,095 (÷126,19)			

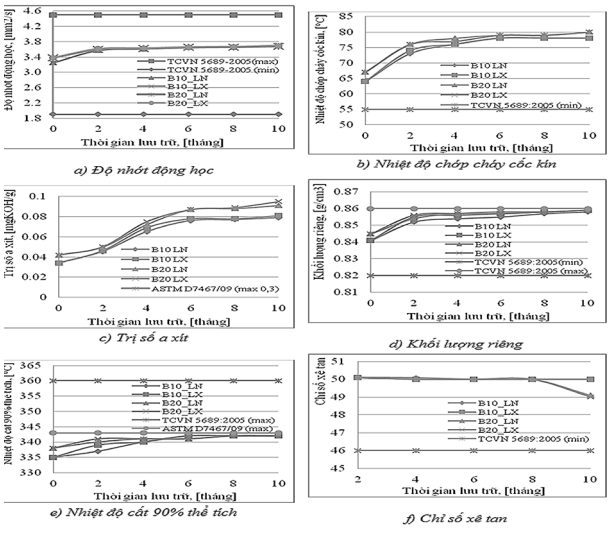
Chỉ tiêu phân tích		Kết quả phân tích tại thời điểm (% thay đổi so với ban đầu)						Giới hạn		
		0 tháng	2 tháng	4 tháng	6 tháng	8 tháng	10 tháng	TCVN 5689:2005	QCVN 01:2009/BKHCN	ASTM D7467/09
Nhiệt độ cất 90% thể tích, [°C]	B10_LN	335	337 (+0,60)	340 (+1,49)	342 (÷2,09)	342 (+2,09)	342 (÷2,09)	360 (max)	-	343 (max)
	B10_LX		339 (+1,19)	340 (+1,49)	342 (÷2,09)	342 (+2,09)	342 (÷2,09)			
	B20_LN	338	340 (+0,59)	341 (+0,89)	341 (+0,89)	342 (+1,18)	342 (÷1,18)			
	B20_LX		341 (+0,89)	341 (+0,89)	341 (+0,89)	342 (+1,18)	342 (+1,18)			
Khối lượng riêng ở 15°C, [g/cm³]	B10_LN	0,841	0,852 (+1,32)	0,854 (+1,56)	0,855 (÷1,68)	0,857 (+1,91)	0,858 (÷2,03)	0,820÷0,860	-	-
	B10_LX		0,855 (+1,68)	0,856 (+1,80)	0,857 (÷1,91)	0,858 (+2,03)	0,859 (÷2,15)			
	B20_LN	0,845	0,854 (+1,09)	0,857 (+1,44)	0,858 (÷1,56)	0,858 (+1,56)	0,859 (÷1,68)			
	B20_LX		0,856 (+1,33)	0,857 (+1,44)	0,857 (÷1,44)	0,858 (+1,56)	0,859 (÷1,68)			
Chỉ số xê tan	B10_LN	56,3	50,1 (-11,01)	50,1 (-11,01)	50,0 (-11,19)	50,0 (-11,19)	50,0 (-11,19)	46 (min)	47 (min)	40 (min)
	B10_LX		50,1 (-11,01)	50,0 (-11,19)	50,0 (-11,19)	50,0 (-11,19)	50,0 (-11,19)			
	B20_LN	56,6	50,1 (-11,48)	50,0 (-11,66)	50,0 (-11,66)	50,0 (-11,66)	49,1 (-13,25)			
	B20_LX		50,1 (-11,48)	50,0 (-11,66)	50,0 (-11,66)	50,0 (-11,66)	49,0 (-13,41)			

và khối lượng riêng tại 15°C của các mẫu B10, B20 tại thời điểm lưu trữ 10 tháng vẫn đảm bảo yêu cầu.

- Chỉ số xê tan của các mẫu B10, B20 hầu như không thay đổi sau 8 tháng lưu trữ. Đến tháng thứ 10, các mẫu B20 có mức suy giảm nhẹ về chỉ số xê tan nhưng vẫn đảm bảo yêu cầu.

- Độ ăn mòn mảnh đồng của các mẫu B10, B20 không có sự thay đổi nhiều và đều đạt loại 1 sau 10 tháng lưu trữ.

Hình 3: Sự thay đổi thuộc tính của các mẫu B10, B20 lưu trữ dài hạn, [8]



a) Độ nhớt động học
b) Nhiệt độ chớp cháy cốc kín
c) Trị số a xit
d) Khối lượng riêng
e) Nhiệt độ cất 90% thể tích
f) Chỉ số xê tan

4. Kết luận và Kiến nghị

Kết quả phân tích cho thấy, sau 10 tháng lưu trữ các thuộc tính cơ bản của B10, B20, mặc dù có sự thay đổi nhất định (với mức độ khác nhau tùy theo từng thuộc tính) nhưng vẫn nằm trong phạm vi cho phép theo các tiêu chuẩn, quy chuẩn hiện hành. Điều này cũng góp phần khẳng định mức độ phù hợp của hệ phụ gia đã lựa chọn cho hỗn hợp biodiesel B10, B20 [8] nhằm đảm bảo tính ổn định trong điều kiện lưu trữ thực tế. Có thể sử dụng loại B10, B20 này cho phương tiện cơ giới đường bộ trong thời gian 10 tháng kể từ thời điểm phối trộn ❑

Tài liệu tham khảo

[1]. QCVN 1:2009/BKHCN, *Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về xăng, nhiên liệu diesel và nhiên liệu sinh học.*

[2]. TCVN 2691-78, *Dầu mỏ và các sản phẩm dầu mỏ - Phương pháp xác định khối lượng riêng bằng picnomet.*

[3]. TCVN 2693-07, *Sản phẩm dầu mỏ - Phương pháp xác định điểm chớp cháy bằng thiết bị thử cốc kín Pensky-Martens.*

[4]. TCVN 2695-08, *Sản phẩm dầu mỏ - Xác định trị số axit và kiềm, Phương pháp chuẩn độ bằng chỉ thị màu.*

[5]. TCVN 2698-07, *Sản phẩm dầu mỏ - Phương pháp xác định thành phần cất ở áp suất khí quyển.*

[6]. TCVN 3171-07, *Chất lỏng dầu mỏ trong suốt và không trong suốt - Phương pháp xác định độ nhớt động học (và tính toán độ nhớt động lực).*

[7]. TCVN 5689:2005, *Nhiên liệu điêzen (DO) - Yêu cầu Kỹ thuật.*

[8]. Nguyễn Hoàng Vũ, Đề tài NCKH&PTCN cấp Nhà nước "*Nghiên cứu sử dụng nhiên liệu diesel sinh học (B10 và B20) cho phương tiện cơ giới quân sự*", mã số ĐT.06.12/NLSH (thuộc Đề án Phát triển nhiên liệu sinh học đến năm 2015, tầm nhìn đến năm 2025).

[9]. ASTM D4737-96a, *Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation.*

[10]. ASTM D7467, *Standard Specification for Diesel Fuel Oil, Biodiesel Blend (B6 to B20).*

[11]. Vu Nguyen Hoang, Ha Vu Thi Thu, Hung Do Manh, Jeong Woo Yoo, Hee Jun Hyoung *Esterification of waste fatty acid from palm oil refining process into biodiesel by heterogeneous catalysis, Fuel properties of B10, B20 Blends,* International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering, Volume 01, No. 01, October, 2013.

[12]. G. Knothe, J. Krahl, J. Van Gerpen, *The Biodiesel Handbook,* AOCS Press: Champaign, IL, 2005.

[13]. M. Mittelbach, C. Remschmidt, *Biodiesels The Comprehensive Handbook,* Martin Mittelbach, Austria, 2004.

[14]. Rafael Luque, Iuan Campelo, James Clark, *Handbook of Biofuel Production,* Woodhead Publishing Limited, 2011.

Ngày nhận bài: 02/6/2014
Ngày chấp nhận đăng: 25/6/2014
Người phản biện: TS. Lương Đình Thi
TS. Nguyễn Hà Hiệp