

# NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG PHỤ GIA CHỐNG TÁCH PHA CHO XĂNG SINH HỌC

## A RESEARCH ON USING PHASE SEPARATION OF INHIBITORS IN GASOHOL

Đặng Kim Hoàng

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng; Email: dkhoang@yahoo.com

**Tóm tắt:** Trong tương lai, xăng sinh học sẽ dần là nhiên liệu thay thế cho xăng truyền thống sử dụng cho các loại động cơ đốt trong. Tuy nhiên trong quá trình tồn trữ, xăng sinh học rất dễ hấp thụ nước do có chứa Ethanol. Khi hàm lượng nước trong xăng đạt đến giá trị nhất định sẽ xuất hiện sự tách pha. Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tách pha của xăng sinh học (E5, E10) như: hàm lượng ethanol; hàm lượng nước có khả năng bị nhiễm vào xăng sinh học trong quá trình vận chuyển và tồn trữ. Chúng tôi đã khảo sát bổ sung vào xăng sinh học các phụ gia như rượu isoamyl (IAA) và triethylamin (TEA) nhằm hạn chế sự tách pha. Kết quả nghiên cứu cho thấy IAA, TEA có thể sử dụng làm phụ gia chống tách pha cho xăng sinh học. Khi kết hợp hai loại phụ gia này đem lại hiệu quả đáng kể.

**Từ khóa:** xăng sinh học; ethanol; sự tách pha; phụ gia; nhiên liệu

### 1. Đặt vấn đề

Đứng trước thực trạng nhiên liệu hóa thạch đang dần cạn kiệt và ô nhiễm môi trường trở nên nghiêm trọng trên toàn thế giới. Nhiên liệu sinh học chính là một trong những hướng đi triển vọng, một trong số đó là giải pháp pha trộn vào xăng nhiên liệu. Giải pháp này đã trở thành một trong những ưu tiên hàng đầu trong những định hướng chiến lược nghiên cứu về năng lượng của nhiều quốc gia phát triển trên thế giới [1]. Việt Nam cũng không ngoại lệ, xăng E5 đã được đưa ra thị trường nhưng hiện tại số cửa hàng kinh doanh xăng sinh học và mức tiêu thụ của xăng E5 còn thấp. Theo lộ trình áp dụng tỷ lệ phối trộn nhiên liệu sinh học với nhiên liệu truyền thống: xăng E5 sẽ được tiêu thụ trên toàn quốc từ năm 2015; xăng E10 từ năm 2017.

Tồn chứa xăng sinh học là vấn đề đáng quan tâm. Do ethanol là cấu tử có ái lực mạnh với nước, nên có khả năng hấp thụ nước. Do đó sau một thời gian tồn trữ sẽ gây ra sự tách pha, làm tăng mài mòn, ăn mòn động cơ và giảm chất lượng nhiên liệu.

Nghiên cứu quá trình tách pha và phụ gia chống tách pha cho xăng pha trộn (gasohol) để loại bỏ những nhược điểm trên đối với động cơ là cần thiết.

### 2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

#### 2.1. Nguyên liệu

- Nguồn xăng RON 92 mua từ cửa hàng xăng dầu của Tổng công ty dầu Việt Nam PVOil đã qua kiểm định của Trung tâm kỹ thuật tiêu chuẩn đo lường chất lượng 2 – Quatest 2

- Ethanol nhiên liệu biến tính được sản xuất tại Nhà máy Nhiên liệu sinh học Bio – Ethanol Dung Quất đã qua kiểm định của Quatest 2

- Hóa chất được nghiên cứu làm phụ gia chống tách pha được lựa chọn trên cơ sở cấu tạo gồm hai nhóm cơ

**Abstract:** In the future, gasohol will gradually replace the traditional gasoline used for internal combustion engines. However, during storage, with the presence of ethanol, gasohol is easily absorbed by water. When the water content in gasohol reaches a certain value the phase separation will occur. In this research, we survey on the factors that affect the process of phase separation of gasohol (E5, E10) such as ethanol content, contaminated water content in the gasohol during transportation and the stockage. We have added to the gasohol the fuel additives such as isoamyl alcohol (IAA) and triethylamine (TEA) in order to limit the phase separation. Research results showed that IAA, TEA can be used as additives for anti-phase separation. The mixture of these two additives in the gasohol creates significant efficiency.

**Keywords:** gasohol; ethanol; phase separation; additives; fuel

bản: nhóm không phân cực (gốc ankyl) hòa tan tốt trong thành phần hydrocacbon của xăng và nhóm phân cực hình thành liên kết hydro với các phân tử ethanol và phân tử nước; với hợp chất có cấu tạo như vậy có tác dụng ngăn cản sự kéo theo của các phân tử ethanol vào pha nước. Do đó, các hóa chất được chọn nghiên cứu này: rượu isoamyl (IAA), triethyl amine (TEA).

#### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

➤ Qui trình chuẩn bị mẫu:

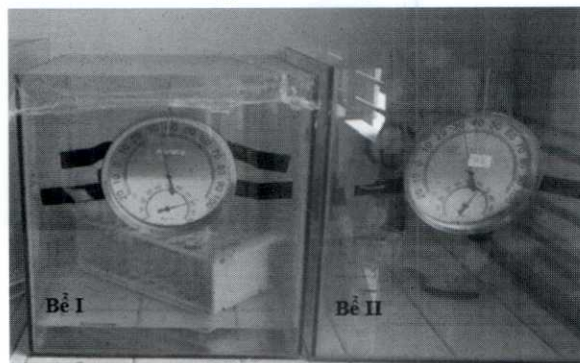
- Pha xăng E5, E10 theo phần trăm thể tích trong bình định mức 250ml;

- Khuấy từ để đảm bảo sự đồng nhất của xăng và ethanol trong thời gian 5 phút.

➤ Thực nghiệm:

- Khảo sát khả năng hấp thụ nước của xăng E5, E10 tại nhiệt độ môi trường;

- Tồn chứa xăng trong mô hình các bể chứa có độ ẩm khác nhau. Phân tích hàm lượng nước và đánh giá sự nhiễm nước theo thời gian tồn chứa;



Hình 1. Mô hình bể chứa

- Khảo sát sự tách pha theo hàm lượng nước nhiễm vào xăng E5, E10;



- Khảo sát hiệu quả phụ gia chống tách pha gồm TEA, IAA và hỗn hợp 2 loại phụ gia này.

➤ Phương pháp đánh giá kết quả:

- Quan sát ngoại quan và định lượng thể tích bằng ống đong chia vạch 0,1ml;

- Phân tích hàm lượng nước bằng chuẩn độ Karl Fisher;

- Phân tích áp suất hơi bão hòa bằng máy đo áp suất hơi bão hòa ERAVAP;

- Trị số octan đo bằng thiết bị đo trị số octane WAUKESHA - Mỹ.

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Khảo sát khả năng hấp thụ nước xăng E5, E10

Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ nước của xăng sinh học [2]:

- Hàm lượng ethanol;
- Nhiệt độ;
- Thành phần của hydrocacbon của xăng.

Trong điều kiện phòng thí nghiệm, nhóm nghiên cứu chỉ xét ảnh hưởng của hàm lượng ethanol có xăng sinh học.

Thể tích nước hấp thụ tối đa vào xăng E5, E10 tại nhiệt độ môi trường 27°C mà theo quan sát xăng – ethanol- nước tạo thành hỗn hợp đồng nhất trong, sạch, không thấy hạt nước nhỏ lơ lửng.

**Bảng 1.** Hàm lượng nước hấp thụ tối đa trong xăng E5, E10

Loại xăng	E5	E10
Lượng nước hấp thụ (ml/100ml mẫu)	0,24	0,5
% thể tích nước hấp thụ	0,24	0,5
% khối lượng nước hấp thụ	0,327	0,744

Xăng sinh học có hàm lượng ethanol cao thì khả năng hấp thụ nước cũng lớn hơn. Thực nghiệm cho thấy, ở cùng một nhiệt độ khả năng hấp thụ nước của xăng E10 gấp 2 lần xăng E5.

#### 3.2. Khảo sát sự nhiễm nước theo thời gian tồn chứa E5, E10

##### 3.2.1. Phân tích hàm lượng nước ở ống nghiệm trong bể chứa

**Bảng 2.** Phân tích hàm lượng nước theo thời gian tồn chứa

Thời gian tồn chứa, ngày	1	25
Hàm lượng nước trong xăng E0, % m	0,012	0,017
Hàm lượng nước trong xăng E5, % m	0,031	0,122
Hàm lượng nước trong xăng E10, % m	0,037	0,148

Thời gian tồn chứa càng dài thì hàm lượng nước có mặt xăng càng tăng phụ thuộc vào hàm lượng ethanol có trong xăng. Dựa vào Bảng 2 thấy rằng sau 25 ngày tồn

chứa, hàm lượng nước trong E0 tăng lên không đáng kể. Trong khi đó, đối với xăng E5 hàm lượng nước tăng gấp 4 lần và gấp 5 lần đối với xăng E10. Trong cùng một thời gian tồn chứa, hàm lượng nước trong xăng E5 tăng lên thấp hơn xăng E10. Do trong xăng E10 có hàm lượng ethanol lớn hơn nên khả năng hấp thụ hơi nước trong không khí lớn hơn. Như vậy, trong tồn chứa xăng sinh học thì hàm lượng ethanol ảnh hưởng lớn đến khả năng hấp thụ hơi nước. Hàm lượng ethanol lớn thì khả năng hấp thụ nước của xăng sinh học tăng và ngược lại.

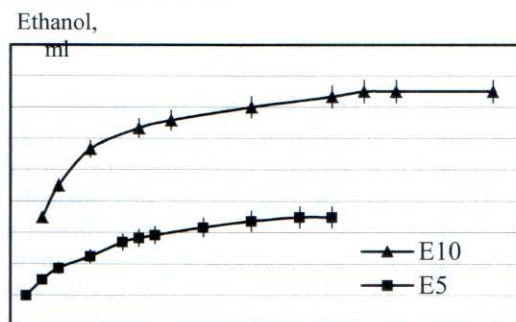
##### 3.2.2. Khảo sát sự hấp thụ nước sau khi thay nút su bằng nilon bọc

Khi bịt ống nghiệm bằng nút su có độ kín khí cao sau 25 ngày tồn chứa chưa xuất hiện tách pha. Khi thay kiểu bịt ống nghiệm bằng nilon độ kín khí thấp, nên hơi nước có trong môi trường độ ẩm cao (81,65%) của bể chứa xâm nhập vào ống nghiệm làm xuất hiện sự tách pha: xăng E5 xuất hiện sau 3 ngày; xăng E10 sau 4 ngày; thể tích tách pha tăng dần theo thời gian lưu trữ. Thời gian xuất hiện tách pha đối với xăng E10 dài hơn xăng E5, do hàm lượng ethanol trong xăng E10 lớn hơn so với xăng E5 nên có khả năng hấp thụ một lượng nước lớn (0,5% thể tích với E10 và 0,24% thể tích với E5 trong cùng điều kiện nhiệt độ) thì hiện tượng tách pha mới xuất hiện. Hàm lượng ethanol và độ ẩm môi trường ảnh hưởng đến thời gian xuất hiện tách pha.

Điều này chứng tỏ độ kín khí của bể chứa sẽ ảnh hưởng nhiều đến khả năng nhiễm nước của xăng sinh học trong quá trình vận chuyển và lưu trữ.

#### 3.3. Khảo sát sự tách pha theo lượng nước nhiễm vào xăng

Khi lượng nước nhiễm vào xăng tăng lên sẽ kéo theo lượng ethanol trong xăng theo pha nước. Khảo sát thể tích ethanol tách pha khỏi pha xăng để đánh giá sự giảm tính chất của xăng sinh học.



**Hình 2.** Quan hệ giữa thể tích ethanol kéo theo pha nước và lượng nước nhiễm vào xăng

Kết quả khảo sát Hình 2 cho thấy thể tích ethanol bị kéo theo pha nước phụ thuộc vào tỷ lệ nước nhiễm vào xăng sinh học. Lượng nước bị nhiễm trong xăng sinh học tăng thì thể tích ethanol kéo theo tăng và tăng đến một giới hạn nhất định. Giới hạn đó phụ thuộc vào lượng ethanol có trong xăng sinh học: đối với xăng E5, phần trăm thể tích ethanol bị kéo theo lớn nhất (so với thể tích ethanol có mặt trong xăng E5) là 70% và 75% đối với

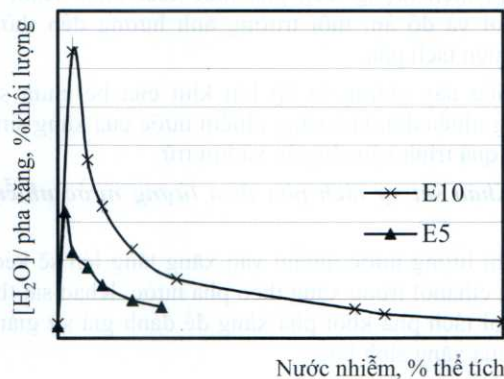


E10 tương ứng với 10% thể tích nước bị nhiễm vào xăng. Khi đó, lượng nước bị nhiễm vào xăng sinh học có tăng lên nữa thì lượng ethanol bị kéo theo sẽ thay đổi không đáng kể trong cùng điều kiện khảo sát.

Như vậy, hàm lượng ethanol trong xăng sinh học ảnh hưởng đến thể tích tách pha. Cùng một lượng nước nhiễm vào khi lượng ethanol lớn thì thể tích ethanol kéo theo trong pha nước cũng lớn.

### 3.4. Sự thay đổi tính chất của xăng sinh học khi xảy ra hiện tượng tách pha

Kết quả phân tích hàm lượng nước trong pha xăng ở Hình 3 cho thấy hàm lượng nước trong pha xăng tăng khi hàm lượng nước nhiễm ít (<1% thể tích). Đến giới hạn hấp thụ mà tại đó hỗn hợp xăng – ethanol – nước vẫn còn ở trạng thái đồng nhất ở nhiệt độ xác định 27°C, hàm lượng nước có trong xăng lớn nhất: xăng E5 ứng với 0,327% khối lượng; xăng E10 ứng với 0,744% khối lượng. Sau đó, hàm lượng nước trong pha xăng giảm khi xảy ra hiện tượng tách pha. Thể tích tách pha càng tăng thì hàm lượng nước trong xăng càng giảm. Do hiện tượng tách pha đi kèm với quá trình tách ethanol từ pha xăng vào pha nước, thể tích tách pha càng lớn thì lượng ethanol tách khỏi pha xăng càng tăng và làm giảm khả năng hấp thụ nước trong pha xăng.



Hình 3. Hàm lượng nước trong pha xăng theo thể tích nước nhiễm

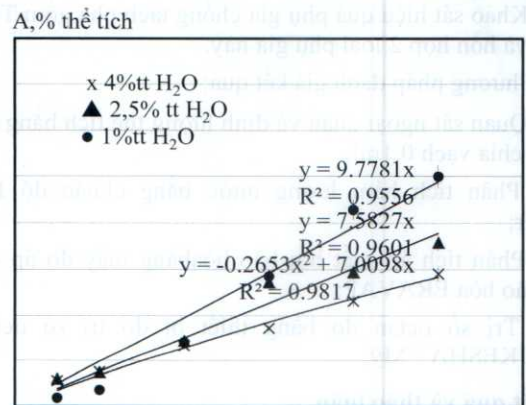
Tính chất của xăng sinh học bị thay đổi do lượng ethanol giảm và làm giảm trị số octane. Khi đó, độ giảm trị số octane RON của xăng cụ thể như sau: với xăng E5 (xăng RON 92 sau khi pha 5% thể tích ethanol) trị số octane đo được = 93,7, sau khi tách 70% ethanol tách ra khỏi pha xăng trị số octane đo được = 93,1 giảm 0,6 đơn vị octane; với xăng E10 (xăng RON 92 sau khi pha 10% thể tích ethanol) trị số octane đo được = 95,2, sau khi 75% ethanol tách ra khỏi pha xăng trị số octane đo được = 93,96 giảm 1,24 đơn vị octane.

### 3.5. Khảo sát khả năng chống tách pha của phụ gia triethyl amine và rượu isoamyl

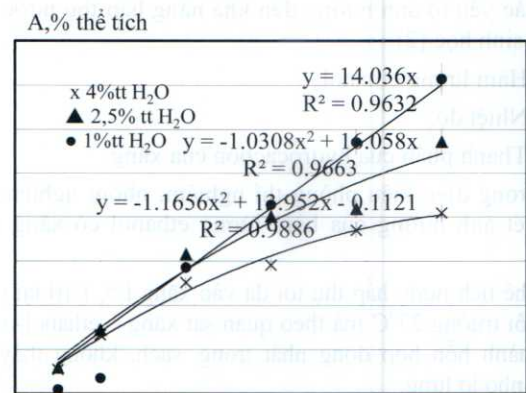
Khả năng chống tách pha A theo % thể tích được xác định như sau:

$$A = \frac{a-b}{a} \times 100\%$$

Trong đó a: thể tích ethanol kéo theo pha nước khi chưa sử dụng phụ gia, ml; b: thể tích ethanol kéo theo pha nước khi sử dụng phụ gia, ml.



TEA, % thể tích



IAA, % thể tích

Hình 4. Khả năng chống tách pha của IAA và TEA đối với xăng E10

Khi sử dụng phụ gia đã làm giảm đáng kể lượng ethanol kéo theo pha nước. Hàm lượng phụ gia sử dụng càng lớn thì thể tích ethanol trong pha nước càng giảm.

Dựa vào Hình 4 thấy rằng khả năng chống tách pha của 2 phụ gia phụ thuộc vào tỷ lệ nước nhiễm vào xăng sinh học. Nước nhiễm vào ít thì phụ gia cho hiệu quả chống tách pha cao, trong điều kiện khảo sát ứng với 1% thể tích nước nhiễm cho khả năng chống tách pha cao nhất.

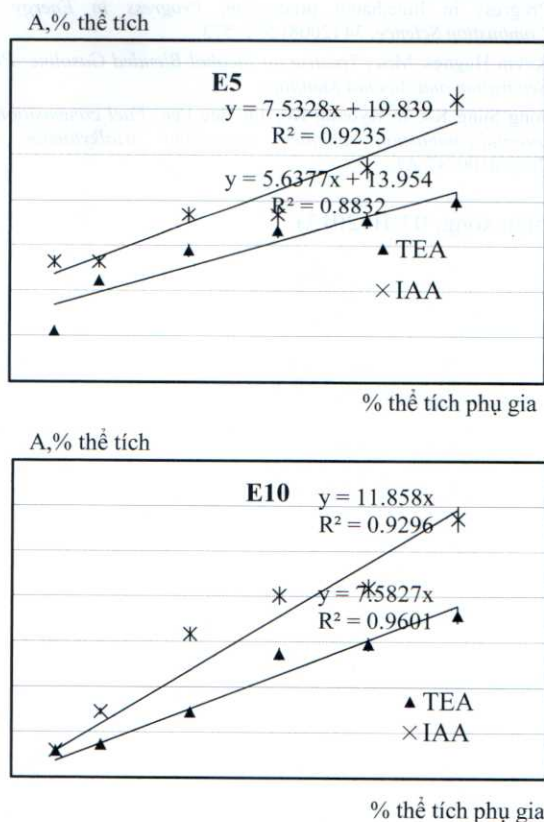
Đối với xăng E10 khi hàm lượng phụ gia nhỏ (<2% thể tích), cả 2 phụ gia đều không cho khả năng chống tách pha đáng kể (<10% thể tích) với các hàm lượng nước nhiễm vào xăng khác nhau. Khi hàm lượng phụ gia pha vào xăng E10 lớn mới cho khả năng chống tách pha cao, với 1% thể tích nước nhiễm vào xăng cho khả năng chống tách pha cao nhất.

Khi so sánh hiệu quả của 2 phụ gia, kết quả theo Hình 5 cho thấy khả năng chống tách pha của IAA lớn hơn so với TEA với cùng hàm lượng phụ gia ứng với các hàm lượng nước khác nhau.

Tóm lại, TEA và IAA đều có khả năng chống tách pha cho xăng sinh học, tuy nhiên do khả năng tạo liên kết hydro giữa TEA và ethanol yếu hơn so với liên kết giữa IAA và ethanol nên khả năng chống tách pha khi sử dụng IAA sẽ cao hơn TEA. Tuy nhiên IAA có khả năng gây ăn mòn cho các chi tiết của động cơ lớn. TEA tác dụng giảm tách pha



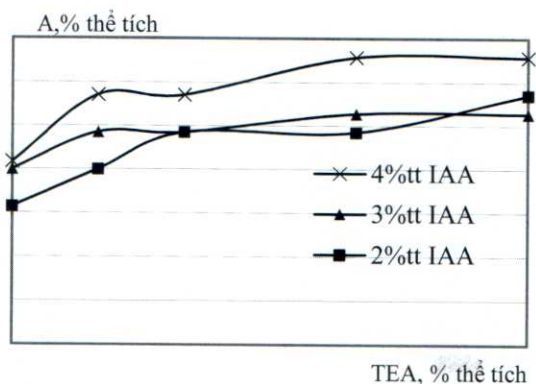
và ăn mòn cho nhiên liệu [3].



**Hình 5.** So sánh khả năng chống tách pha TEA và IAA với nước nhiễm 2,5% thể tích

### 3.5.1. Kết hợp 2 phụ gia

Việc sử dụng rượu isoamyl IAA có một số ưu điểm như: nhiệt trị cháy cao hơn ethanol, tính hút ẩm tách pha thấp hơn ethanol, áp suất hơi bão hòa thấp nên dễ dàng pha trộn vào xăng. Khi sử dụng isoamyllic thêm vào xăng sinh học có thể làm tăng khả năng ăn mòn đến động cơ trong quá trình cháy, khả năng làm trương nở một số bộ phận nổi bằng cao su. Khi sử dụng TEA làm phụ gia thì TEA lại có khả năng chống ăn mòn cũng như không làm trương nở các chỗ nối, tuy nhiên khi tăng hàm lượng TEA thì lại tăng lượng phát thải  $\text{NO}_x$  ra môi trường, vì vậy có thể phối hợp pha trộn hai loại phụ gia này theo tỉ lệ thích hợp để làm tăng hiệu quả sử dụng.



**Hình 6.** Khả năng chống tách pha khi kết hợp 2 phụ gia cho xăng E10 với nước nhiễm 2,5% thể tích

Kết quả Hình 6 cho thấy khả năng chống tách pha cho xăng E10 khi kết hợp 2 loại phụ gia cao hơn.

Dựa vào đồ thị, một số tỷ lệ kết hợp 2 loại phụ gia có khả năng chống tách pha cho xăng E10: với tỷ lệ nước nhiễm nằm trong khoảng 0 đến 2,5% thể tích, để đạt được khả năng chống tách pha lớn nhất, có thể bổ sung vào xăng sinh học hỗn hợp phụ gia TEA với hàm lượng 2% thể tích và IAA với hàm lượng từ 3 đến 4% thể tích.

### 3.5.2. Khảo sát 1 số tính chất của xăng khi sử dụng phụ gia hỗn hợp

Các tính chất của xăng sinh học có bổ sung phụ gia như áp suất hơi bão hòa (RVP) và hàm lượng oxy tính toán được thể hiện ở Bảng 3.

**Bảng 3.** Tính chất xăng có bổ sung phụ gia

Mẫu	Xăng	IAA, %thể tích	TEA, %thể tích	RVP, kPa	Oxy (% khối lượng)
1	E5	3	2	60,6	2,27
2	E10	3	3	59,9	4,24
3	E10	2	2	59,8	4,08
4	E10	4	2	59,3	4,47
5	E5 không phụ gia			70,5	1,79
6	E10 không phụ gia			64,2	3,45
7	Xăng RON 92 không phụ gia			55,9	0

Bảng kết quả cho thấy rằng áp suất hơi bão hòa của các mẫu xăng sau khi pha trộn phụ gia không thay đổi đáng kể so với xăng RON 92 truyền thống, các giá trị áp suất hơi bão hòa nằm trong giới hạn cho phép (43-75 kPa). Giá trị hàm lượng oxy sau khi đã pha phụ gia tính toán theo cộng tính khối lượng cho thấy, hàm lượng oxy có trong xăng E5, E10 tăng so với khi chưa bổ sung phụ gia, bởi vì phụ gia IAA là hợp chất chứa oxy ( $\approx 18\text{g oxy}/100\text{g IAA}$ ). Tuy nhiên, đối với xăng E5 có phụ gia thì hàm lượng oxy tính toán có kết quả nằm trong giới hạn cho phép ( $\leq 2,7\text{m}$ ); xăng E10 chưa có tiêu chuẩn về hàm lượng oxy. Như vậy xăng sinh học E5, E10 khi pha trộn thêm hai loại phụ IAA và TEA theo tỉ lệ như trên, áp suất hơi bão hòa thỏa mãn tiêu chuẩn kỹ thuật của sản phẩm xăng không chì theo TCVN 6776: 2005.

## 4. Kết luận

- Hàm lượng nước hấp thụ trong xăng sinh học tăng dần theo lượng ethanol pha vào xăng, độ ẩm môi trường và thời gian tồn chứa. Ở nhiệt độ  $27^\circ\text{C}$ , khả năng hấp thụ nước của xăng E5 là 0,24% thể tích, E10 là 0,5% thể tích. Quá trình tách pha xảy ra đi kèm với ethanol bị kéo vào pha nước. Lượng ethanol trong pha xăng giảm làm thay đổi tính chất của xăng, cụ thể thể hiện trên một số chỉ tiêu đo được như: trị số octane giảm, hàm lượng oxy giảm...

- Tùy theo hàm lượng nước nhiễm vào xăng cũng như hàm lượng phụ gia sử dụng, hiệu quả chống tách pha có thể đạt đến 71% đối với IAA và 60% đối với TEA tương ứng với 5% thể tích phụ gia. Hiệu quả của IAA tốt hơn so với TEA tuy nhiên sử dụng nhiều IAA lại tăng khả năng ăn mòn đối với động cơ. Khi sử dụng cả hai loại phụ gia này, khả năng chống tách pha cao hơn, lên đến 85% với tỉ

