



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
1-0019780

(51)⁷ **C10L 1/10, 1/12, 1/14**

(13) **B**

(21) 1-2014-03236

(22) 26.09.2014

(45) 25.09.2018 366

(43) 25.12.2014 321

(73) 1. PHÒNG THÍ NGHIỆM TRỌNG ĐIỂM CÔNG NGHỆ LỌC, HÓA DẦU (VN)
Số 2 Phạm Ngũ Lão, quận Hoàn Kiếm, thành phố Hà Nội.

2. CÔNG TY TNHH KHOA HỌC, CÔNG NGHỆ VÀ THƯƠNG MẠI PI VIỆT
NAM (VN)

29 Bùi Thị Xuân, quận Hai Bà Trưng, thành phố Hà Nội.

(72) Vũ Thị Thu Hà (VN), Cao Thị Thúy (VN), Nguyễn Văn Chúc (VN), Đỗ Thanh Hải
(VN), Nguyễn Minh Đăng (VN)

(54) **PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT HỆ PHỤ GIA CHỨA OXIT KIM LOẠI DÙNG CHO
NHIÊN LIỆU**

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hệ phụ gia dùng cho nhiên liệu
lỏng như xăng, diesel, nhiên liệu đốt lò từ hệ vi nhũ đảo chứa các oxit kim loại.
Hệ phụ gia dùng cho nhiên liệu được tổng hợp bằng phương pháp vi nhũ sử dụng
muối kim loại, sau đó pha trộn với rượu mạch ngắn có độ ổn định cao vào có thể
pha trực tiếp vào nhiên liệu nhằm tăng công suất động cơ, giảm tiêu hao nhiên
liệu, giảm muội và các khí độc hại như hydrocacbon, CO, ... trong khí thải động
cơ.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hệ phụ gia chứa oxit kim loại dùng cho nhiên liệu. Cụ thể là, sáng chế đề cập đến hệ phụ gia dưới dạng hệ vi nhũ đảo chứa các oxit kim loại và phương pháp sản xuất hệ phụ gia dùng cho nhiên liệu lỏng như xăng, diesel, nhiên liệu đốt lò nhằm giảm tiêu hao nhiên liệu, tăng công suất, giảm phát thải muối và các khí độc hại như hydrocacbon trong nhiên liệu không cháy hết, CO v.v.. Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến phương pháp pha hệ phụ gia vào nhiên liệu lỏng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hệ phụ gia nano nhằm cải thiện khả năng cháy của nhiên liệu trên cơ sở nano oxit kim loại là một trong những hệ phụ gia có hiệu quả nhất hiện nay. Các hạt nano oxit kim loại của hệ phụ gia có khả năng xúc tác cho quá trình oxy hóa các hydrocacbon có mặt trong nhiên liệu trong quá trình đốt cháy nhiên liệu. Nhờ vậy, hiệu suất tiêu thụ nhiên liệu sẽ giảm đi. Mặt khác, các hạt nano khi có mặt trong nhiên liệu lỏng tạo ra một bề mặt xúc tác có khả năng cung cấp oxy cho quá trình đốt cháy.

Phương pháp tổng hợp các hạt nano oxit kim loại như xeri oxit, sắt oxit, kẽm oxit v.v. đã được quan tâm nghiên cứu bằng phương pháp vi nhũ đảo, ví dụ, Ali Bumajdad, Julian Eastoe, Mohamed I. Zaki, Richard K. Heenan, Pasupulety, Generation of metal oxit nanoparticles in optimised microemulsion, Journal of Colloid and Interface Science 312 (2007) 68-75, Ang Bee Chin, Iskhandar Idris Yaacob, Synthesis and characterisation of magnetic iron oxit nanoparticles via w/o microemulsion and Massart's procedure, Journal of Material Processing

Technology 191 (2007) 235-237, A. Bumajdad, M. I. Zaki, J. Eastoe, L. Pasupulety, Langmuir, 2004, 20, 11223-11233, hay Deepa Sarkar, Sonia Tikku, Vikram Thapar, Raman S. Srinivasa, Kartic C. Khilar, Formation of Zinc oxit nanoparticles of different shapes in water-in-oil microemulsion, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 381, 1-3, 123-129.

Việc sử dụng các hạt nano oxit kim loại như nano oxit xeri, oxit sắt, oxit kẽm,... làm phụ gia nhiên liệu cũng đã được nghiên cứu và thương mại hóa. Chẳng hạn như, J. K. Sanders, R. W. Tock, Duck Joo Yang, Nano-sized metal and metal oxit particles for more complete fuel combustion, U.S. Pat. application 2009/0000186 A1, 2009; M. B. Shafii, F. Daneshvar, N. Jahani, K. Mobini, Hindawi Publishing Corporation, Advances in Mechanical Engineering, Volume 2011, Article ID 529049, 5 page, doi:10.1155/2011/529049; R. W. Tock, A. Hernandez, J. K. Sanders, D. J. Yang, Nano-sized zinc oxit particles for fuel, US 2010/0242344 A1, 2010, hay John C. Mills, U.S 8 143 044 B2, 2012.

Các nano oxit kim loại ngoài vai trò xúc tác cho quá trình cháy của nhiên liệu cũng có thể tham gia vào các phản ứng khác để cải thiện quá trình đốt cháy, như, các phân tử oxit kim loại kích thước nano có thể cô lập nước ở mức thấp có trong nhiên liệu, đặc biệt là những nhiên liệu chứa các oxygenat như ancol, làm giảm độ nhay hay chính là sự khác biệt giữa RON và MON đối với ancol. Sự giảm độ nhay làm tăng hiệu suất nhiên liệu khi động cơ chịu tải và có thể làm tăng chỉ số octan cho nhiên liệu. Các hạt nano cũng có thể tạo ra một lớp phủ trên các bộ phận kim loại trong động cơ đốt trong, do đó không chỉ tăng tính bôi trơn mà còn có thể ngăn ngừa lắng đọng cacbon trên các bộ phận bên trong động cơ, làm giảm chi phí bảo trì động cơ. Quá trình đốt cháy (quá trình oxy hóa các nhiên liệu hydrocarbon) có thể xảy ra nhanh hơn nhờ phản ứng dị thể trên bề mặt xúc tác rắn (của các hạt nano oxit kim loại) so với các quá trình oxy hóa tương

tự trong các phản ứng pha khí đồng thể mà không có các hạt oxit kim loại. Phân tử oxit kim loại có kích thước nano phù hợp làm chất xúc tác cho phản ứng đốt cháy các nhiên liệu, thông thường đường kính của hạt nano oxit kim loại phải nhỏ hơn 10 nm. Diện tích bề mặt riêng cần thiết của hạt nano thích hợp làm xúc tác cho phản ứng đốt cháy nhiên liệu và tăng tốc độ đốt cháy lớn hơn 150 m²/g.

Các hạt nano oxit kim loại gồm những vật liệu thích hợp làm xúc tác cho phản ứng đốt cháy nhiên liệu và không gây nguy hiểm cho sức khỏe và môi trường, ví dụ, không được chứa chì và/hoặc oxit chì.

Nhiên liệu chứa hạt nano oxit kim loại giúp tiết kiệm nhỏ hơn 5% nhiên liệu so với nhiên liệu không chứa hạt nano oxit kim loại. Ngoài ra, trị số octan của xăng chứa hạt nano cao hơn so với xăng không chứa hạt nano, trị số xetan của diesel chứa hạt nano cũng cao hơn so với diesel không chứa hạt nano. Hơn nữa, nhiên liệu chứa hạt nano cũng giúp làm giảm hàm lượng của hydrocacbon, cacbon monoxit, nitrogen oxit và phân tử oxy trong khói thải.

Các hạt oxit kim loại có thể sử dụng làm phụ gia xúc tác cho quá trình đốt cháy nhiên liệu có thể là các oxit hoặc hỗn hợp 2 hay nhiều oxit của kim loại thuộc nhóm IIa, IIIa, IVa, VIII, Ib, IIb, IIIb.

Từ các nghiên cứu trên có thể thấy rằng, các nano kim loại và nano oxit kim loại tạo ra từ nhiều phương pháp khác nhau đã được ứng dụng làm phụ gia cho nhiên liệu cho kết quả tốt. Tuy nhiên, phương pháp chế tạo phụ gia hạt nano oxit kim loại của các công trình nghiên cứu nói trên đều bao gồm hai giai đoạn: giai đoạn chế tạo các hạt nano oxit kim loại đạt kích thước yêu cầu và giai đoạn chế tạo hệ phụ gia cho nhiên liệu từ các hạt nano oxit kim loại. Việc tách các hạt nano có kích thước nhỏ ra khỏi hỗn hợp phản ứng sau khi chế tạo rất khó khăn, và các hạt

nano oxit kim loại rất dễ kết tụ lại với nhau do có kích thước nhỏ. Điều này đòi hỏi phải có quá trình lưu giữ cũng như phân tán các hạt nano oxit kim loại trong dung môi nhằm tạo hệ phụ gia. Các quá trình này thường rất phức tạp, đồng thời hệ phụ gia tạo thành khó ổn định, các hạt nano oxit kim loại dễ kết tụ lại với nhau và tách ra khỏi hệ phụ gia dẫn đến hệ phụ gia không thể bảo quản được lâu, chi phí sản xuất tăng lên. Những trở ngại tương tự cũng sẽ xảy ra khi pha hệ phụ gia vào nhiên liệu, do đó cần phải tốn một lượng lớn chất hoạt động bề mặt để phân tán các hạt nano oxit kim loại này vào trong nhiên liệu và độ bền của các nano oxit kim loại này trong nhiên liệu cũng không cao.

Hơn nữa, đối với phương pháp chế tạo hạt nano oxit kim loại trong các công trình nghiên cứu đã công bố, pha dầu chủ yếu được sử dụng là xyclohexan, n-hexan, n-heptan v.v. và các hydrocacbon mạch ngắn riêng biệt khác, có giá đắt, làm tăng giá thành phụ gia. Hệ vi nhũ này không phù hợp dùng pha trực tiếp vào xăng vì các hydrocacbon này có trị số octan thấp sẽ làm giảm trị số octan của xăng. Hệ vi nhũ này cũng không phù hợp pha vào diesel hay các nhiên liệu lỏng nặng hơn vì sẽ làm giảm nhiệt độ chớp cháy của nhiên liệu, không đảm bảo tiêu chuẩn kỹ thuật của nhiên liệu sau khi pha phụ gia, dễ dẫn đến cháy nổ trong quá trình bảo quản, vận chuyển và sử dụng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất hệ phụ gia dùng cho nhiên liệu chứa nano oxit kim loại và phương pháp sản xuất hệ phụ gia này cho phép thu được hệ phụ gia dưới dạng vi nhũ ổn định có thể dùng trực tiếp cho nhiên liệu bỏ qua công đoạn tách hạt nano oxit kim loại ra khỏi hệ vi nhũ thu được.

Hệ phụ gia dùng cho nhiên liệu theo sáng chế bao gồm hệ vi nhũ đảo nước trong dầu pha trộn với hệ dung môi cầu bao gồm một hoặc nhiều rượu mạch ngắn

(trừ metanol). Hệ vi nhũ chứa pha dầu liên tục là các hydrocacbon đơn lẻ hay hỗn hợp, chất hoạt động bề mặt, chất đồng hoạt động bề mặt, nước phân tán trong hệ với kích thước micro hoặc nano, các hạt nano oxit kim loại.

Phương pháp tổng hợp hệ phụ gia theo sáng chế bao gồm các bước:

- Chuẩn bị pha dầu: Pha dầu được chế tạo bằng cách hòa tan chất hoạt động bề mặt, chất đồng hoạt động bề mặt (co-surfactant) vào dung môi là các hydrocacbon riêng rẽ như xyclohexan, naphta, xăng hay diesel gốc, xăng hay diesel thương phẩm, hoặc hỗn hợp của chúng;

- Chuẩn bị hệ vi nhũ chứa muối kim loại và hệ vi nhũ chứa NH_3 : Chia pha dầu thành hai phần thể tích bằng nhau. Phần thể tích thứ nhất được trộn với dung dịch muối kim loại trong nước. Phần thể tích thứ hai được trộn với dung dịch NH_3 trong nước. Khuấy mạnh cho đến khi thu được hai hệ vi nhũ trong suốt.

- Tổng hợp hệ vi nhũ chứa nano oxit kim loại: Nhỏ từ từ hệ vi nhũ của muối kim loại vào hệ vi nhũ của NH_3 , khuấy mạnh cho tới để phản ứng xảy ra hoàn toàn và thu được hệ vi nhũ trong suốt. Hệ vi nhũ thu được có chứa các hạt nano oxit kim loại được để ổn định qua đêm.

- Pha trộn hệ vi nhũ thu được với dung môi cầu gồm các rượu mạch ngắn (trừ metanol) để thu được hệ phụ gia ổn định.

Hơn nữa, sáng chế cũng đề xuất phương pháp pha hệ phụ gia vào nhiên liệu bao gồm bước trộn hệ phụ gia thu được vào nhiên liệu với hàm lượng của phụ gia pha vào nhiên liệu nằm trong khoảng từ 0,05% đến 5%.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1. Công suất (Ne) và suất tiêu thụ nhiên liệu (ge) của động cơ sử dụng mẫu xăng pha phụ gia theo ví dụ 1 so với mẫu xăng không pha phụ gia A92-DC

Hình 2. Đánh giá phát thải CO và hydrocarbon của động cơ sử dụng mẫu xăng pha phụ gia theo ví dụ 1 so với mẫu xăng không pha phụ gia A92-DC

Hình 3. Công suất (Ne) và suất tiêu thụ nhiên liệu (ge) của động cơ sử dụng diesel pha phụ gia theo ví dụ 3 so với sử dụng diesel không pha phụ gia DO-005

Hình 4. Đánh giá phát thải CO và hydrocarbon của động cơ sử dụng diesel pha phụ gia theo ví dụ 3 so với sử dụng diesel không pha phụ gia DO-005

Hình 5. Đánh giá phát thải độ khói của động cơ sử dụng diesel pha phụ gia theo ví dụ 3 so với sử dụng diesel không pha phụ gia DO-005

Mô tả chi tiết sáng chế

Thuật ngữ “hệ vi nhũ” được sử dụng trong sáng chế này là hệ vi nhũ đảo, là hỗn hợp đẳng hướng, trong suốt, bền nhiệt động, gồm pha nước, pha dầu, chất hoạt động bề mặt và chất đồng hoạt động bề mặt, trong đó, pha nước phân tán trong pha dầu.

Thuật ngữ “nano oxit kim loại” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là các hạt nano oxit của kim loại tạo thành từ phản ứng của muối kim loại với NH_3 trong hệ vi nhũ.

Thuật ngữ “chất hoạt động bề mặt” được sử dụng trong sáng chế gồm các chất hoạt động bề mặt không ion, chất hoạt động bề mặt cation và chất hoạt động bề mặt anion được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp với nhau.

Thuật ngữ “chất đồng hoạt động bề mặt” được sử dụng trong sáng chế bao gồm các loại rượu như rượu butanol, rượu pentanol, hexanol, heptanol, octanol v.v..

Thuật ngữ “rượu mạch ngắn” được sử dụng trong sáng chế bao gồm các rượu etanol, 1-propanol, 2-propanol, các rượu butanol, các rượu pentanol.

Thuật ngữ “muối kim loại” được sử dụng trong sáng chế này là các muối kim loại hữu cơ hoặc vô cơ như muối axetat, nitrat, clorua, sulphat của Al, Mg, Fe, Zn, Ni, Ce, Co, Mn v.v..

Phương pháp sản xuất hệ phụ gia bao gồm các bước sau:

Bước a. Bỏ sung chất hoạt động bề mặt và chất đồng hoạt động bề mặt vào dung môi. Chia pha dầu thu được thành hai phần thể tích bằng nhau.

Bước b. Bỏ sung dung dịch muối kim loại trong nước vào phần thể tích thứ nhất với tỉ lệ pha nước/pha dầu nằm trong khoảng từ 1/50 đến 1/25 để đảm bảo tạo hệ vi nhũ ổn định và khuấy mạnh cho đến khi thu được hệ vi nhũ thứ nhất trong suốt. Bỏ sung dung dịch NH_3 trong nước vào phần thể tích thứ hai với tỉ lệ pha nước/pha dầu nằm trong khoảng từ 1/60 đến 1/30 để đảm bảo tạo hệ vi nhũ ổn định. Khuấy mạnh cho đến khi thu được hệ vi nhũ thứ hai trong suốt.

Bước c. Nhỏ từ từ hệ vi nhũ thứ nhất vào hệ vi nhũ thứ hai, khuấy mạnh để phản ứng xảy ra hoàn toàn và thu được hệ vi nhũ trong suốt. Hệ vi nhũ thu được có chứa các hạt nano oxit kim loại được để ổn định qua đêm.

Bước d. Hệ vi nhũ thu được ở bước c. được pha loãng với rượu mạch ngắn để thu được hệ phụ gia ổn định dùng cho nhiên liệu,

Trong bước a, nồng độ của chất hoạt động bề mặt trong pha dầu thích hợp nằm trong khoảng từ 0,05 M đến 1 M, thích hợp hơn nữa nằm trong khoảng từ 0,1 M đến 0,5 M, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 0,2 M đến 0,4 M. Nếu nồng độ chất hoạt động bề mặt quá thấp sẽ tạo ra hệ vi nhũ không bền, nồng độ chất hoạt động bề mặt quá cao sẽ gây lãng phí, một phần chất hoạt động bề mặt sẽ bị tách ra khỏi hệ vi nhũ, dẫn đến hệ không bền.

Để đảm bảo hệ vi nhũ ổn định, tỷ lệ mol của chất đồng hoạt động bề mặt (co-surfactant) so với chất hoạt động bề mặt thích hợp nằm trong khoảng từ 2 đến 5.

Tỷ lệ mol nước/chất hoạt động bề mặt thích hợp là nằm trong khoảng từ 3 đến 14, thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 4 đến 12, thích hợp hơn nữa là nằm

trong khoảng từ 5 đến 12, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 6 đến 11. Khi hàm lượng nước quá cao, các hạt nước sẽ tích tụ lại với nhau hình thành nên các hạt nước to hơn và tách khỏi pha dầu, phá hủy hệ vi nhũ. Hàm lượng nước quá thấp sẽ làm giảm hiệu suất của hệ phụ gia.

Tốt hơn là, trong bước b dung dịch muối kim loại trong nước có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,05 M đến 10 M, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,08 M đến 7M, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,1 M đến 5M. Nồng độ muối kim loại quá cao khi sẽ làm cho hàm lượng các hạt nano oxit kim loại trong các giọt nước quá cao, các hạt nano oxit kim loại này sẽ co cụm lại với nhau thành các hạt lớn hơn, tách ra khỏi giọt nước. Nồng độ muối kim loại quá thấp sẽ làm giảm hiệu quả của hệ vi nhũ.

Tỷ lệ nồng độ của NH_3 so với nồng độ của muối kim loại thích hợp nằm trong khoảng từ 1 đến 10, thích hợp nhất nằm trong khoảng từ 4 đến 10. Nếu tỷ lệ này quá thấp sẽ không đủ hàm lượng NH_3 cho phản ứng tạo ra oxit kim loại, nếu tỷ lệ quá cao sẽ gây dư thừa NH_3 và làm tăng kích thước hạt nano oxit kim loại tạo thành. Kích thước hạt nano oxit kim loại thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 1 nm đến 20 nm, thích hợp hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 nm đến 15 nm, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 1 nm đến 12 nm.

Hệ vi nhũ chứa nano oxit kim loại thu được sau bước c. được pha với rượu mạch ngắn để tạo ra hệ phụ gia dùng cho nhiên liệu nhằm tăng khả năng ổn định của hệ phụ gia dùng cho nhiên liệu. Tỷ lệ về thể tích giữa rượu mạch ngắn và hệ vi nhũ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3/10 đến 25/10, thích hợp hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5/10 đến 20/10, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 7/10 đến 15/10. Nếu tỷ lệ này lớn quá sẽ làm giảm nồng độ của hạt nano oxit kim loại trong hệ phụ gia, đòi hỏi phải dùng lượng lớn hệ phụ gia. Nếu tỷ lệ quá nhỏ sẽ làm hệ phụ gia kém ổn định trong nhiên liệu.

Hệ phụ gia sau khi chế tạo sẽ được pha vào nhiên liệu, hàm lượng của phụ gia được pha vào nhiên liệu thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 0,05% đến 5%, thích hợp hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1% đến 4%, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 0,2% đến 4%. Hàm lượng của hệ phụ gia trong nhiên liệu quá thấp sẽ giảm hiệu quả của phụ gia, hàm lượng phụ gia quá cao sẽ làm tăng hàm lượng kim loại trong nhiên liệu quá lớn và sẽ gây lãng phí.

Sau bước c, trong thành phần của hệ vi nhũ sẽ bao gồm chất hoạt động bề mặt, chất đồng hoạt động bề mặt (co-surfactant), dung môi là các hydrocacbon, một lượng nhỏ nước phân tán ở kích thước nano trong pha dầu, các hạt nano oxit kim loại tạo thành. Các thành phần này phù hợp để pha vào nhiên liệu như xăng và diesel với hàm lượng nhỏ mà không làm ảnh hưởng đến các tính chất của nhiên liệu. Ngoài ra, để tăng cường khả năng phân tán của hệ nhũ trên trong nhiên liệu, hệ vi nhũ sẽ được pha với các loại rượu mạch ngắn (trừ metanol), là dung môi cầu thúc đẩy quá trình phân tán của hệ vi nhũ vào trong nhiên liệu nhằm tạo thành hệ phụ gia nhiên liệu. Ngoài ra, các loại rượu mạch ngắn (trừ metanol) cũng là một thành phần được phép cho vào nhiên liệu nên cũng không ảnh hưởng đến tính chất nhiên liệu khi được thêm vào với hàm lượng nhỏ. Thật ngạc nhiên phát hiện ra rằng, khi pha hệ phụ gia trên vào nhiên liệu, đặc biệt là đối với nhiên liệu diesel, sẽ tạo ra hỗn hợp đồng nhất, ổn định trên một năm, cho phép tăng hiệu quả sử dụng nhiên liệu, giảm tiêu hao nhiên liệu, tăng công suất động cơ, giảm rất mạnh muội và các khí độc hại như hydrocarbon, CO v.v.. trong khí thải động cơ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được hiểu một cách rõ hơn từ các ví dụ dưới đây. Các ví dụ này chỉ có tính chất minh họa nhưng không làm giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế.

Ví dụ 1

Cho 156 g chất hoạt động bề mặt polyoxyetylen octyl phenyl ete (Triton TX-100) và 102,17 g hexanol (tỷ lệ mol chất hoạt động bề mặt/hexanol là 1: 4) vào xyclohexan để thu được 1 lít pha dầu. Chia pha dầu thành hai phần thể tích bằng nhau. Phần thể tích thứ nhất được trộn với 20 mL dung dịch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1M trong nước. Phần thể tích thứ hai được trộn với 20 mL dung dịch NH_3 8M trong nước. Khuấy mạnh cho đến khi thu được hai hệ vi nhũ trong suốt. Tiến hành nhỏ từ từ hệ vi nhũ của muối $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ vào hệ vi nhũ của NH_3 , khuấy mạnh cho tới khi hỗn hợp thu được là trong suốt. Hệ vi nhũ thu được có chứa các hạt nano Fe_2O_3 được để ổn định qua đêm. Hệ vi nhũ sau khi để ổn định được pha trộn với etanol theo tỷ lệ thể tích 1:1 thu được hệ phụ gia. Lấy 44 ml hệ phụ gia pha trộn với 10 lít xăng A92 (loại xăng nền, không chứa phụ gia trên cơ sở hợp chất của Fe, Mn) để đảm bảo hàm lượng kim loại sắt trong mẫu xăng nhỏ hơn 5 ppm theo tiêu chuẩn TCVN 6776:2005 quy định về xăng 92 thương phẩm. Đo mẫu xăng trước và sau khi pha phụ gia trên động cơ xăng Toyota Vios 1NZ-FE do hãng Toyota (Nhật Bản). Đo đặc tính động cơ theo đường đặc tính ngoài (100% tải) từ tốc độ 1000 vòng/phút đến 3000 vòng/phút với bước thử nghiệm 500 vòng/phút. Kết quả đo thử nghiệm động cơ trên toàn bộ dải đo thu được được thể hiện trên hình 1 và hình 2. Tính trung bình trên toàn dải tốc độ thử nghiệm, so với mẫu xăng không pha phụ gia, khi sử dụng xăng pha phụ gia, công suất động cơ tăng 3,29%, suất tiêu thụ nhiên liệu giảm 2,07%, phát thải CO và hydrocacbon giảm lần lượt là 24,43% và 13,99%.

Kết quả của thử nghiệm được thể hiện trên Bảng 1

Bảng 1. Các chỉ tiêu chất lượng của xăng pha hệ phụ gia theo sáng chế và xăng không pha phụ gia

Tên chỉ tiêu	Phương pháp thử	Giới hạn, TCVN 6776	Xăng không pha phụ gia	Xăng pha phụ gia
Trị số ốc tan (RON)	TCVN 2703:2002 (ASTMD2699)	min, 92	92,6	93,0
Hàm lượng chì, g/l	TCVN 7143:2002 (ASTM D3237)	max, 0,013	KPH ($< 0,0025$)	$< 0,001$
Thành phần cất phân đoạn:	TCVN 2698:2002 (ASTM D86)	max,		
- điểm sôi đầu, $^{\circ}\text{C}$.		Báo cáo	33,3	33,8
- 10% thể tích, $^{\circ}\text{C}$		70	50,1	50,2
- 50% thể tích, $^{\circ}\text{C}$		120	87,7	87,6
- 90% thể tích, $^{\circ}\text{C}$		190	147,2	148,4
- điểm sôi cuối, $^{\circ}\text{C}$		215	169,9	170,7
- cặn cuối, % thể tích		2,0	0,8	0,9
Ăn mòn mảnh đồng ở $50^{\circ}\text{C}/3\text{giờ}$	TCVN 2694:2000 (ASTM D130)	max, loại 1	Loại 1	Loại 1
Hàm lượng nhựa thực tế (đã rửa dung môi), mg/100 ml	TCVN 6593:2000 (ASTM D381)	max, 5	KPH ($< 0,5$)	1,2
Độ ổn định ôxy hóa, phút	TCVN 6778:2000 (ASTM D525)	min, 480	> 480	1469
Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg	TCVN 6701:2000 (ASTM D2622) / ATSM D 5453	max, 500	34	80
Áp suất hơi (Reid) ở $37,8^{\circ}\text{C}$, kPa	TCVN 7023:2002 (ASTM D4953) /ASTM D5191	43 - 75	71,3	71,1
Hàm lượng benzen, % thể tích	TCVN 6703:2000 (ASTM D3606) /	max, 2,5	2,02	2,0

	ASTM D4420			
Hydrocacbon thơm, % thể tích, max	TCVN 7330:2003 (ASTM D1319)	max, 40	24,7	27,1
Olefin, % thể tích, max	TCVN 7330:2003 (ASTM D1319)	max, 38	25,8	25,7
Hàm lượng oxy, % khối lượng	TCVN 7332:2003 (ASTM D4815)	max, 2,7	KPH (< 0,2)	0,3
Khối lượng riêng (ở 15 ⁰ C), kg/m ³	TCVN 6594:2000 (ASTM D1298) / ASTM D 4052	Báo cáo	729,6	730,1
Hàm lượng kim loại (Fe, Mn), mg/l	TCVN 7331:2003 (ASTM D3831)	max, 5	KPH (< 1,0)	4,02
Ngoại quan	ASTM D 4176	Trong, không có tạp chất lơ lửng	Đạt	Đạt

Ví dụ 2:

Cho 156 g chất hoạt động bề mặt Triton TX-100 và 153,255 g hexanol (tỷ lệ mol chất hoạt động bề mặt/hexanol là 1:6) vào xăng thương phẩm A92 để thu được 1 lít pha dầu. Chia pha dầu thành hai phần thể tích bằng nhau. Phần thể tích thứ nhất được trộn với 20 mL dung dịch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 2M trong nước. Phần thể tích thứ hai được trộn với 20 mL dung dịch NH_3 8M trong nước. Khuấy mạnh cho đến khi thu được hai hệ vi nhũ trong suốt. Tiến hành nhỏ từ từ hệ vi nhũ của muối $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ vào hệ vi nhũ của NH_3 , khuấy mạnh cho tới khi hỗn hợp thu được là trong suốt. Hệ vi nhũ thu được có chứa các hạt nano Fe_2O_3 được để ổn định qua đêm. Hệ vi nhũ sau khi để ổn định được pha trộn với etanol theo tỷ lệ thể tích 1:1 thu được hệ phụ gia. Lấy 44 ml hệ phụ gia pha trộn với 10 lít xăng A92 để đảm

bảo hàm lượng kim loại sắt trong mẫu xăng nhỏ hơn 5 ppm theo tiêu chuẩn TCVN 6776:2005 quy định về xăng 92 thương phẩm. Đo mẫu xăng trước và sau khi pha phụ gia trên động cơ xăng Toyota Vios 1NZ-FE do hãng Toyota (Nhật Bản). Đo đặc tính động cơ theo đường đặc tính ngoài (100% tải) từ tốc độ 1000 vòng/phút đến 3000 vòng/phút với bước thử nghiệm 500 vòng/phút. Tính trung bình trên toàn dải tốc độ thử nghiệm, so với mẫu xăng A92, khi sử dụng xăng pha phụ gia, công suất động cơ tăng 3,75%, suất tiêu thụ nhiên liệu giảm 2,19%, phát thải CO và hydrocacbon giảm lần lượt là 25,84% và 17,61%.

Ví dụ 3:

Cho hỗn hợp gồm 53,57 g chất hoạt động bề mặt sorbitan oleat và 163,75 g chất hoạt động bề mặt polysorbat và 102,17 g hexanol (tỷ lệ mol chất hoạt động bề mặt/hexanol là 1:4) vào diesel thương phẩm 0,05%S để thu được 1 lít pha dầu. Chia pha dầu thành hai phần thể tích bằng nhau. Phần thể tích thứ nhất được trộn với 20 mL dung dịch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1M trong nước. Phần thể tích thứ hai được trộn với 20 mL dung dịch NH_3 8M trong nước. Khuấy mạnh cho đến khi thu được hai hệ vi nhũ trong suốt. Tiến hành nhỏ từ từ hệ vi nhũ của muối $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ vào hệ vi nhũ của NH_3 , khuấy mạnh cho tới khi hỗn hợp thu được là trong suốt. Hệ vi nhũ thu được có chứa các hạt nano Fe_2O_3 được để ổn định qua đêm. Hệ vi nhũ sau khi để ổn định được pha trộn với butanol theo tỷ lệ thể tích 1:1 thu được hệ phụ gia. Lấy 80 ml hệ phụ gia pha trộn với 10 lít diesel thương phẩm 0,05%S. Việc sử dụng n-butanol làm dung môi cần để phân tán hệ phụ gia dạng vi nhũ vào diesel thay thế etanol vì n-butanol có nhiệt độ chớp cháy cao hơn etanol do đó đảm bảo nhiệt độ chớp cháy của nhiên liệu diesel thu được lớn hơn 55°C đạt yêu cầu TCVN 5689:2005 về chỉ tiêu chất lượng của diesel thương mại. Lấy 44 ml phụ gia pha với 10 lít diesel thương phẩm 0,05%S. Tiến hành đo thử nghiệm trên động cơ chạy nhiên liệu

diesel. Động cơ thử nghiệm là động cơ diesel một xy lanh AVL 5402. Hệ thống nhiên liệu common rail và bộ điều khiển điện tử ECU mở. Thử nghiệm đối chứng 2 mẫu nhiên liệu trên động cơ theo đường đặc tính tốc độ tại 75% tải. Tốc độ động cơ thay đổi từ 1200vòng/phút đến 1800vòng/phút, bước thay đổi là 300, áp suất phun nhiên liệu 500bar.

Kết quả đo thử nghiệm động cơ trên toàn dải đo thu được thể hiện qua các hình 3, hình 4, hình 5.

Tính trung bình trên toàn dải tốc độ thử nghiệm, khi sử dụng mẫu diesel pha phụ gia công suất động cơ tăng 2,58%, suất tiêu thụ nhiên liệu giảm 6,09%, hydrocacbon giảm 8,8%, CO giảm 9,94% độ khói giảm 20,42% so với mẫu diesel không pha phụ gia.

Ví dụ 4:

Pha 88ml hệ phụ gia được sản xuất theo phương pháp như nêu trong ví dụ 3 vào 10 lít dầu diesel thương mại 0,05%S thu được mẫu diesel pha phụ gia. Thử nghiệm chạy động cơ diesel với mẫu diesel pha và không pha phụ gia trên cùng động cơ và ở các điều kiện như nêu trong ví dụ 3. Kết quả thu được tính trung bình trên toàn dải tốc độ thử nghiệm, so với mẫu diesel đối chứng DO-005, khi sử dụng diesel pha phụ gia, công suất động cơ tăng 3,92%, suất tiêu thụ nhiên liệu giảm 8,17%, hydrocacbon giảm 9,5%, CO giảm 11,22% độ khói giảm 25,68%.

Ví dụ 5:

Pha 123 lít hệ phụ gia được sản xuất theo phương pháp như nêu trong ví dụ 3 vào 14 m³ nhiên liệu đốt lò (FO). Tiến hành thử nghiệm hiệu quả của nhiên liệu pha phụ gia trên lò hơi và so sánh với mẫu nhiên liệu đối chứng không chứa phụ gia. Kết quả thu được cho thấy khi sử dụng nhiên liệu đốt lò có pha phụ gia cho phép tiết kiệm được 12% so với khi sử dụng nhiên liệu đốt lò không pha phụ gia.

Ví dụ 6

Cho 156 g chất hoạt động bề mặt polyoxyetylen octyl phenyl ete (Triton TX-100) và 102,17 g hexanol (tỷ lệ mol chất hoạt động bề mặt/hexanol là 1: 4) vào xyclohexan để thu được 1 lít pha dầu. Chia pha dầu thành hai phần thể tích bằng nhau. Phần thể tích thứ nhất được trộn với 40 mL dung dịch ZnCl_2 0,5M trong nước. Phần thể tích thứ hai được trộn với 40 mL dung dịch NH_3 4M trong nước. Khuấy mạnh cho đến khi thu được hai hệ vi nhũ trong suốt. Tiến hành nhỏ từ từ hệ vi nhũ của muối ZnCl_2 vào hệ vi nhũ của NH_3 , khuấy mạnh cho tới khi hỗn hợp thu được là trong suốt. Hệ vi nhũ thu được có chứa các hạt nano ZnO được để ổn định qua đêm. Hệ vi nhũ sau khi để ổn định được pha trộn với etanol theo tỷ lệ thể tích 1:2 thu được hệ phụ gia. Lấy 44 ml hệ phụ gia pha trộn với 10 lít xăng A92. Đo mẫu xăng trước và sau khi pha phụ gia trên động cơ xăng Toyota Vios 1NZ-FE do hãng Toyota (Nhật Bản). Đo đặc tính động cơ theo đường đặc tính ngoài (100% tải) từ tốc độ 1000 vòng/phút đến 3000 vòng/phút với bước thử nghiệm 500 vòng/phút. Kết quả đo thử nghiệm động cơ trên toàn bộ dải đo thu được được thể hiện trên hình 1 và hình 2. Tính trung bình trên toàn dải tốc độ thử nghiệm, so với mẫu xăng không pha phụ gia, khi sử dụng xăng pha phụ gia, công suất động cơ tăng 2,17%, suất tiêu thụ nhiên liệu giảm 2,14%, phát thải CO và hydrocacbon giảm lần lượt là 16,07% và 11,35%.

Những lợi ích có thể đạt được

Qua các ví dụ được minh họa ở trên, thấy rằng phương pháp theo sáng chế cho phép sản xuất được hệ phụ gia dùng cho nhiên liệu xăng, diesel và nhiên liệu đốt lò lỏng đạt hiệu quả cao. Hệ phụ gia có thể điều chế trực tiếp, các hạt nano oxit kim loại không bị tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng sau khi tạo thành nhờ vậy không co cụm lại với nhau, khi pha vào nhiên liệu cho phép tăng công suất động cơ, giảm

tiêu hao nhiên liệu, giảm muối và các khí độc hại như hydrocacbon, CO, v.v. trong khí thải động cơ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất hệ phụ gia dùng cho nhiên liệu bao gồm các bước:

bước a: Chuẩn bị pha dầu: Pha dầu được pha chế bằng cách hòa tan chất hoạt động bề mặt, chất đồng hoạt động bề mặt (co-surfactant) vào dung môi là các hydrocacbon riêng rẽ như xyclohexan, naphta, xăng hay diesel gốc, xăng hay diesel thương phẩm, hoặc hỗn hợp của chúng;

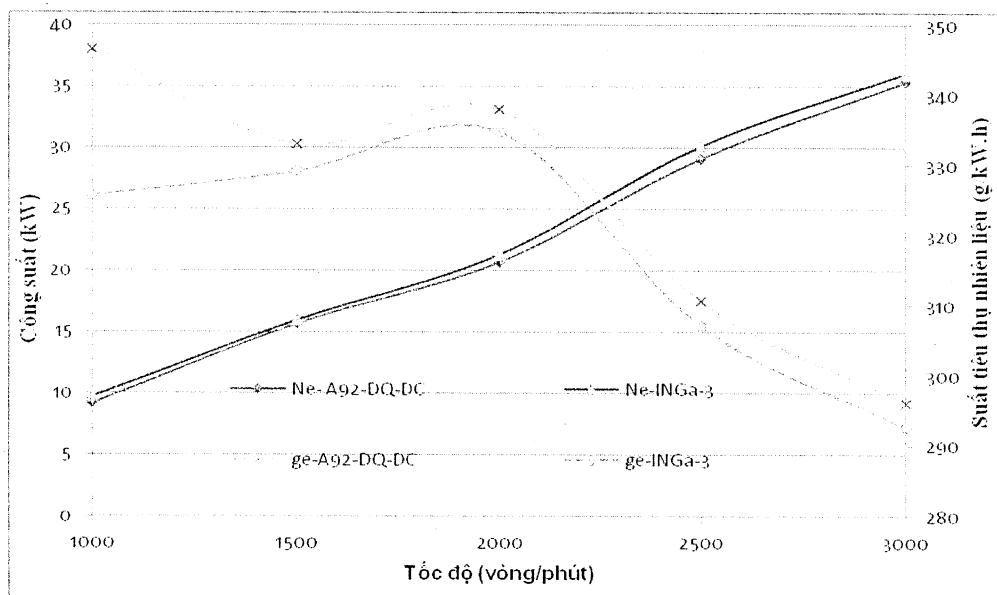
bước b: Chuẩn bị hệ vi nhũ chứa muối kim loại và hệ vi nhũ chứa NH_3 : Chia pha dầu thành hai phần thể tích bằng nhau; phần thể tích thứ nhất được trộn với dung dịch muối kim loại trong nước; phần thể tích thứ hai được trộn với dung dịch NH_3 trong nước, sau đó khuấy mạnh cho đến khi thu được hai hệ vi nhũ trong suốt;

bước c: Tổng hợp hệ vi nhũ chứa nano oxit kim loại: Nhỏ từ từ hệ vi nhũ của muối kim loại vào hệ vi nhũ của NH_3 , khuấy mạnh để phản ứng xảy ra hoàn toàn và thu được hệ vi nhũ trong suốt và ổn định qua đêm;

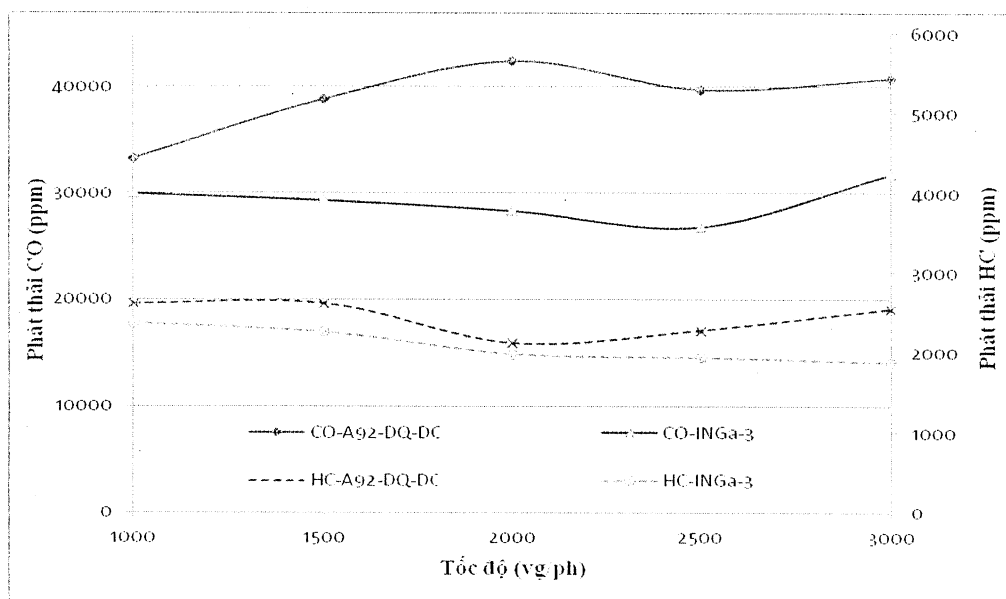
bước d: Pha trộn hệ vi nhũ thu được ở bước c với dung môi cầu gồm các rượu mạch ngắn (trừ metanol) để thu được hệ phụ gia ổn định.

2. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ dung dịch muối kim loại được sử dụng trong bước b là dung dịch chứa một trong số các muối clorua, sulfat, nitrat, cacbonat, hoặc axetat, của một trong số các kim loại Al, Mg, Fe, Zn, Ni, Ce, Co, Mn.

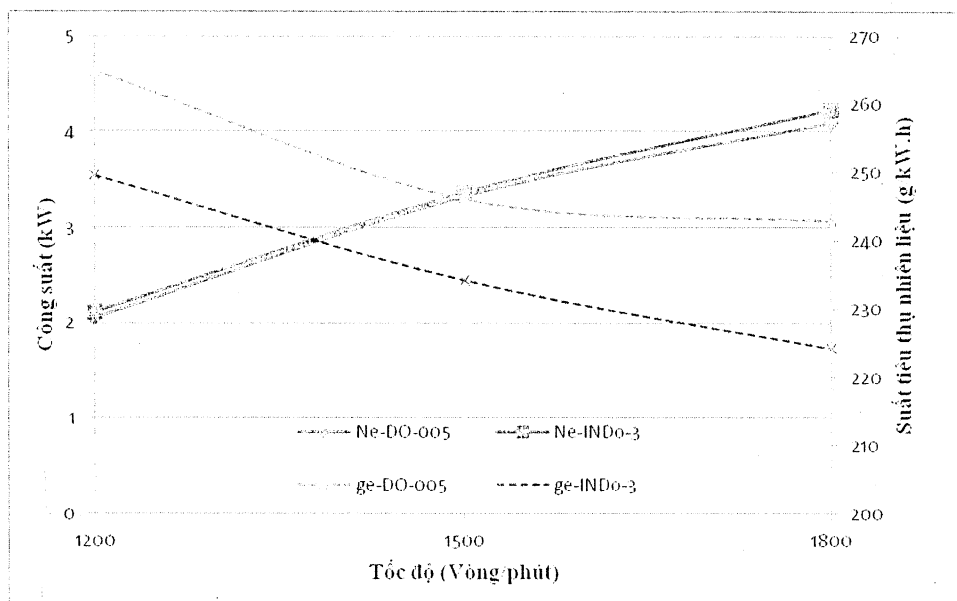
3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ dung dịch muối kim loại được sử dụng trong bước b là dung dịch muối sắt nitrat.



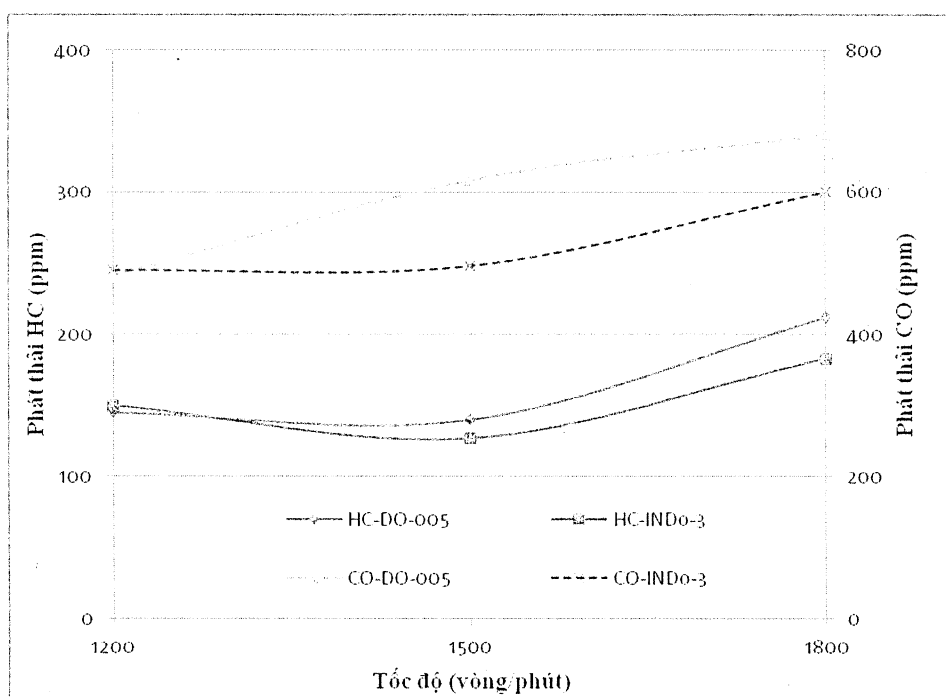
Hình 1. Công suất (Ne) và suất tiêu thụ nhiên liệu (ge) của động cơ sử dụng mẫu xăng pha phụ gia theo ví dụ 1 so với mẫu xăng không pha phụ gia A92-DC



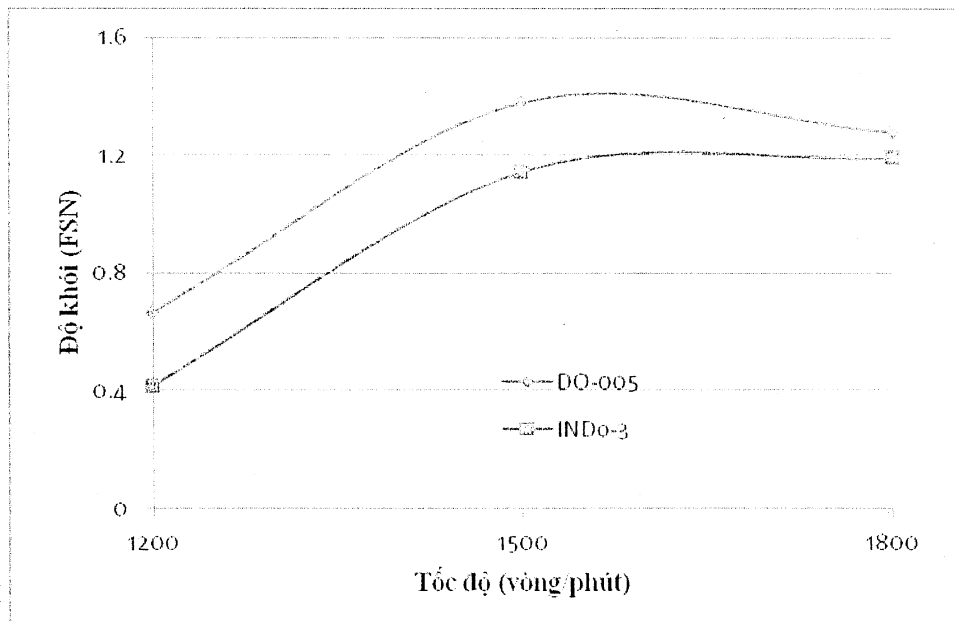
Hình 2. Đánh giá phát thải CO và HYDROCARBON của động cơ sử dụng mẫu xăng pha phụ gia INGa-3 theo ví dụ 1 so với mẫu xăng không pha phụ gia A92-DC



Hình 3. Công suất (Ne) và suất tiêu thụ nhiên liệu (ge) của động cơ sử dụng diesel pha phụ gia theo ví dụ 3 so với sử dụng diesel không pha phụ gia DO-005



Hình 4. Đánh giá phát thải CO và hydrocacbon của động cơ sử dụng diesel pha phụ gia theo ví dụ 3 so với sử dụng diesel không pha phụ gia DO-005



Hình 5. Đánh giá phát thải độ khói của động cơ sử dụng diesel pha phụ gia theo ví dụ 3 so với sử dụng diesel không pha phụ gia DO-005