



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

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

(11)



1-0026789

(51)⁷ C07C 67/10; C11C 3/10; C09K 3/00; (13) B
C07C 67/58; C09D 9/00

(21) 1-2018-05484

(22) 05/12/2018

(45) 25/12/2020 393

(43) 25/02/2019 371A

(73) Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu (VN)
Số 2 Phạm Ngũ Lão, quận Hoàn Kiếm, thành phố Hà Nội

(72) VŨ THỊ THU HÀ (VN); PHẠM ANH TÀI (VN); TRẦN THỊ THANH HẰNG (VN).

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT HỆ DUNG MÔI SINH HỌC GỐC SỬ DỤNG CHẤT XÚC TÁC DỊ THỂ VÀ HỆ DUNG MÔI SINH HỌC GỐC THU ĐƯỢC BẰNG QUY TRÌNH NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất hệ dung môi sinh học gốc từ dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải bằng quá trình phản ứng một nôi giữa dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải, với ít nhất một este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon có nguồn gốc từ sinh khối trong sự có mặt của chất xúc tác dị thể.

Sáng chế còn đề cập đến hệ dung môi sinh học gốc chứa alkyl este của axit béo, trieste của glycerin, este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon, phù hợp để pha chế thành các loại dung môi sinh học có thành phần khác nhau tùy theo yêu cầu ứng dụng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất hệ dung môi sinh học gốc từ dầu thực vật hoặc mỡ động vật hoặc axit béo phế thải, sử dụng chất xúc tác dị thể, vận hành liên tục hoặc bán liên tục, để có thể thu được hệ dung môi sinh học gốc chứa alkyl este của axit béo, este của glyxerin, este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2 hoặc 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon. Sáng chế còn đề cập đến hệ dung môi sinh học gốc này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc thay thế dung môi hoá thạch có nguồn gốc dầu mỏ bằng các dung môi có nguồn gốc thực vật, hay còn gọi là dung môi sinh học là xu hướng đang được quan tâm trên thế giới vì các loại dung môi có nguồn gốc từ thực vật có khả năng hoà tan tốt, đồng thời, khắc phục được hầu hết các nhược điểm của dung môi hóa thạch.

Trong số các dung môi sinh học được nghiên cứu và ứng dụng, dung môi trên cơ sở alkyl este của axit béo, alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn, este của glyxerin, cũng như hỗn hợp của chúng, có tiềm năng ứng dụng rộng rãi nhất. Các este này có thể được sản xuất bằng các quy trình thân thiện môi trường nhờ sử dụng nguồn nguyên liệu tái tạo và không cạnh tranh với lương thực.

Một trong số các quy trình sản xuất hệ dung môi sinh học có thể kể đến quy trình este hóa của một axit hữu cơ mạch ngắn có nguồn gốc từ sinh khối và một rượu, trong sự có mặt của xúc tác axit và một dung môi chiết là hỗn hợp của alkyl

este của axit béo, để chuyển dịch cân bằng của phản ứng este theo chiều tăng hiệu suất sản phẩm.

Quy trình này được đề cập trong các tài liệu như: Nadine Essayem, Gilbert Sapaly, Vu Thi Thu Ha, Nguyen Thi Thu Trang, Nguyen Thi Thuy Ha, “Method for obtaining biosolvent compositions by esterification and resulting biosolvent compositions”, FR 2 957 075 B1, 2012; US 9 255 218 B2, 2016; BR112012022330 A2, 2017; EP 2 542 520 B1, 2018; Thu Ha Thi Vu, Hang Thi Au, Thuy Ha Thi Nguyen, Thu Trang Thi Nguyen, Manh Hung Do, Ngoc Quynh Bui, Nadine Essayem, “Esterification of lactic acid by catalytic extractive reaction: A efficient way to produce a biosolvent composition”, Catal. Lett., 143 (9) (2013) 950 - 956.

Theo đó, phản ứng diễn ra trong hệ lưỡng pha lỏng, gồm một pha phân cực, chứa các thành phần của phản ứng este hóa và một pha dung môi chiết là metyl este của axit béo (được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng). Etyl lactat tan vào dung môi chiết tốt hơn so với các chất khác trong hỗn hợp phản ứng, làm tăng đáng kể hiệu suất etyl lactat. Sau 6 giờ phản ứng, đối với xúc tác đồng thể H_2SO_4 và dị thể Amberlyst 15, hiệu suất etyl lactat đạt 80% trong khi giá trị này đối với xúc tác dị thể KPW, sau 2 giờ phản ứng còn cao hơn.

Mặt khác, như đã trình bày ở trên, trên thực tế, metyl este của axit béo thường được lựa chọn để phối trộn với etyl lactat tạo thành dung môi sinh học. Vì vậy, việc thêm metyl este của axit béo vào phản ứng este hóa không những có thể làm tăng hiệu suất phản ứng nhờ quá trình chiết liên tục etyl lactat vào pha metyl este của axit béo, mà còn có thể tạo ra dung môi sinh học chỉ qua một bước phản ứng. Tuy nhiên, phương pháp này vẫn còn nhược điểm là tiến hành ở điều kiện áp suất thường và hiệu suất etyl lactat ở điều kiện tốt nhất, đạt cao nhất là khoảng

86%. Ngoài ra, quá trình diễn ra trong thiết bị phản ứng gián đoạn nên gặp phải nhiều trở ngại. Chất xúc tác Amberlyst 15 không bền ở nhiệt độ cao, chỉ có thể làm việc ở nhiệt độ dưới 120°C. Chất xúc tác KPW là chất xúc tác dị đa axit, có chi phí cao và mới chỉ được nghiên cứu ở qui mô phòng thí nghiệm. Đồng thời, sau khi phản ứng kết thúc, cần tiến hành tách loại chất xúc tác, tách loại chất phản ứng dư là axit lactic và tách loại nước.

Ngoài ra, chưa có công bố nào liên quan đến việc ứng dụng hỗn hợp, gồm alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn, trong đó có etyl lactat, metyl este của axit béo và glyxerin trieste của acid hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon, làm hệ dung môi sinh học gốc.

Chính vì vậy, cần thiết phải tìm tòi một quá trình điều chế hệ dung môi sinh học gốc có hiệu quả kinh tế, thân thiện môi trường, được tạo thành từ nhiều thành phần, bằng quá trình phản ứng đơn giản nhưng có hiệu suất chuyển hóa cao, sử dụng các nguyên liệu từ sinh khối và/hoặc nguyên liệu phế thải, không cạnh tranh với lương thực, thực phẩm. Cụ thể là một quá trình phản ứng trong đó không phải chỉ các sản phẩm mới là dung môi sinh học mà chính chất phản ứng (cho dư) cũng là dung môi sinh học. Vì vậy, để thu được sản phẩm, không cần phải tách chất phản ứng còn dư ra khỏi hỗn hợp sau phản ứng. Từ hệ dung môi sinh học gốc, có thể pha chế thành nhiều loại dung môi sinh học có thành phần khác nhau, tùy theo yêu cầu ứng dụng, bằng cách bổ sung một khối lượng xác định của một hay nhiều thành phần, nhằm điều chỉnh tỷ lệ khối lượng của các thành phần trong hệ dung môi sinh học gốc.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình sản xuất hệ dung môi sinh học gốc từ dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải, đơn giản, hiệu quả và thân thiện với môi trường.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất hệ dung môi gốc chứa alkyl este của axit béo, este của glycerin, este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2 hoặc 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon. Hệ dung môi gốc này có thể được pha chế với nhiều thành phần khác để tạo ra các dung môi sinh học khác nhau, an toàn với môi trường sinh thái, sức khỏe con người và có thể ứng dụng trong các lĩnh vực như in, sơn, nhựa rải đường, thuốc bảo vệ thực vật, vệ sinh công nghiệp và dân dụng v.v..

Để đạt được mục đích trên, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất hệ dung môi sinh học gốc từ dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải bao gồm các bước:

i) trộn nguyên liệu đã chảy lỏng với một trong những chất phản ứng, là alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon, có nguồn gốc từ sinh khối, trong thiết bị trộn; tỷ lệ phối trộn tính theo thể tích của alkyl este/dầu, mỡ động thực vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải nằm trong khoảng 2:10 đến 6:10; trong một số trường hợp nhất định, có thể bổ sung thêm nước, nếu cần, vào thiết bị trộn;

ii) tiến hành quá trình phản ứng một nồi, bao gồm các phản ứng inter-este hóa, hoặc phản ứng inter-este hóa đồng thời với phản ứng thủy phân và phản ứng este hóa, nguyên liệu nêu trên với sự có mặt của chất xúc tác dị thể ở nhiệt độ nằm trong khoảng 220°C đến 240°C và áp suất nằm trong khoảng 4,5-5,0 Mpa;

iii) loại bỏ nước và sản phẩm phụ là axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon và các thành phần có nhiệt độ sôi thấp, để thu được các thành phần có nhiệt độ sôi cao chính là hệ dung môi sinh học gốc.

Hơn nữa, sáng chế cũng đề xuất hệ dung môi sinh học chứa alkyl este của axit béo, este của glyxerin, este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2 hoặc 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon. Hệ dung môi này có thể được pha chế thành nhiều loại dung môi sinh học có thành phần khác nhau, tùy theo yêu cầu ứng dụng, bằng cách bổ sung một khối lượng xác định của một hay nhiều thành phần, nhằm điều chỉnh tỷ lệ khối lượng của các thành phần trong hệ dung môi sinh học gốc.

Mô tả chi tiết sáng chế

Thuật ngữ “hệ dung môi sinh học gốc” được sử dụng trong sáng chế này là hệ là hỗn hợp gồm alkyl este của axit béo, glyxerin trieste, este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon có nguồn gốc từ sinh khối. Từ hệ dung môi sinh học gốc, có thể pha chế thành nhiều loại dung môi sinh học có thành phần khác nhau, tùy theo yêu cầu ứng dụng, bằng cách bổ sung một khối lượng xác định của một hay nhiều thành phần, nhằm điều chỉnh tỷ lệ khối lượng của các thành phần trong hệ dung môi sinh học gốc.

Thuật ngữ “dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là dầu mỡ ăn đã qua sử dụng, dầu thu được từ các loại hạt có dầu không ăn được, mỡ cá phế phẩm loại không ăn được, chứa dưới 3% axit béo tự do.

Thuật ngữ “hỗn hợp axit béo phế thải” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là hỗn hợp chứa các axit béo tự do, hàm lượng từ 55% đến 100%, thu được từ quá trình tinh luyện các loại dầu thực vật.

Thuật ngữ “este của glyxerin” được sử dụng trong sáng chế là trieste của glyxerin, bao gồm glyxerin triaxetat (hay còn gọi là triaxetin), glyxerin trilactat, glyxerin trilevulinat.

Thuật ngữ “alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon, có nguồn gốc từ sinh khối” được sử dụng trong sáng chế bao gồm este, metyl hoặc etyl, của axit axetic, axit lactic, axit levulinic, v.v., cụ thể là metyl axetat, etyl axetat, etyl lactat, etyl levulinat. Các este này được tạo thành từ các phản ứng este hóa của các alcohol (metanol, etanol) với các axit tương ứng (axetic, lactic, levulinic) có nguồn gốc sinh khối, chẳng hạn, metanol được sản xuất từ biogas, etanol được sản xuất từ sinh khối chứa xenluloza, các axit axetic, axit lactic, axit levulinic được sản xuất từ sinh khối chứa xenluloza.

Thuật ngữ “chất xúc tác dị thể” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là chất xúc tác rắn KEYCAT-01 được tạo ra bằng cách hòa tan quặng pyrolusit đã khử MnO_2 thành MnO , vào dung dịch H_2SO_4 20%, ở 100°C ; tách tạp chất không tan, rồi kết tủa dịch lọc bằng dung dịch NaHCO_3 15%; tiếp theo, sấy khô rồi nung kết tủa thu được ở 600°C trong 2h; ép viên có đường kính 1cm bằng thiết bị ép đùn, sấy khô ở 80°C rồi xử lý nhiệt ở 950°C , trong dòng không khí. Chất xúc tác sau khi tạo ra được phân tích thành phần theo phần trăm khối lượng các nguyên tố, bao gồm Mn 36,8%; Si 6,05%; Fe 10,36%; Al 1,2%; O 32,6%.

Thuật ngữ “điều kiện phản ứng cận tới hạn” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là điều kiện áp suất cao và nhiệt độ cao, tiệm cận với giá trị tới hạn của một chất phản ứng trong thiết bị phản ứng, cụ thể là của alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon, có nguồn gốc từ sinh khối. Các alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon, có nguồn gốc từ sinh khối, ở trạng thái cận tới hạn được xem là sôi ở trạng thái lỏng. Ở trạng thái này, khả năng phân tán của các alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3

hoặc 5 nguyên tử cacbon, có nguồn gốc từ sinh khối, vào nguyên liệu dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải, cũng như khả năng phản ứng của các nguyên liệu này với nhau tăng lên đáng kể, góp phần tăng tốc độ phản ứng, dẫn đến giảm thời gian phản ứng so với điều kiện phản ứng thông thường, trong khi vẫn đạt được hiệu suất tương đương.

Thuật ngữ “quá trình phản ứng một nồi” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là nhiều phản ứng hóa học diễn ra chỉ trong một thiết bị phản ứng, cụ thể là phản ứng inter-este hóa diễn ra đồng thời với phản ứng thủy phân và phản ứng este hóa, để tạo ra các sản phẩm mong muốn.

Quy trình sản xuất hệ dung môi sinh học bao gồm bước gia nhiệt để hóa lỏng nguyên liệu dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải, sau đó trộn với ít nhất một alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon, có nguồn gốc từ sinh khối; và tùy ý bổ sung thêm nước, tiến hành quá trình phản ứng một nồi trong tháp phản ứng dạng dòng liên tục, chứa xúc tác dị thể dạng lớp cố định; tách loại bỏ sản phẩm axit có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon như axit axetic, axit lactic hoặc axit levulinic, nước và các thành phần có điểm sôi thấp khỏi hỗn hợp sau phản ứng và thu hồi sản phẩm là hệ dung môi sinh học gốc.

Bước gia nhiệt để hóa lỏng nguyên liệu dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải, được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 45 đến 110°C, thích hợp hơn nữa nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 55 đến 95°C. Nếu nhiệt độ hóa lỏng quá thấp sẽ không thể cung cấp đủ nhiệt để hóa lỏng nguyên liệu axit béo phế thải, nhiệt độ hóa lỏng quá cao sẽ gây lãng phí nhiệt.

Nguyên liệu dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được, có thành phần chính là triglyxerit luôn chứa một lượng nhỏ axit béo tự do, nhưng thường không

quá 3%. Ngược lại, hỗn hợp axit béo phế thải, chủ yếu thu được từ quá trình tinh luyện dầu ăn, thường có hàm lượng axit béo tự do rất cao, dao động trong khoảng 55-100%. Thành phần còn lại trong hỗn hợp axit béo phế thải chính là dầu, mỡ - tức là triglyxerit. Đồng thời, nguyên liệu dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải có thể có lẫn một lượng nước nhất định. Về cơ bản, nước và dầu mỡ hoặc axit béo không tan lẫn vào nhau. Tuy nhiên, với các nguồn nguyên liệu xấu, nước thường bị lẫn vào dầu, mỡ hoặc axit béo tự do trong quá trình chế biến và nhà sản xuất không muốn tách nước triệt để trước khi bán nguyên liệu dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải cho khách hàng. Vì thế, hàm lượng nước trong các nguồn nguyên liệu này có thể lên đến 0,5%.

Dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải là những nguồn nguyên liệu không cạnh tranh với thực phẩm, lại có giá bán rất cạnh tranh. Nguyên liệu dầu thực vật hoặc mỡ động vật hoặc hỗn hợp axit béo phế thải được sử dụng trực tiếp cho phản ứng mà không cần qua quá trình xử lý nào khác, bởi vì mọi thành phần trong nguyên liệu dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải nêu trên, gồm triglyxerit, axit béo tự do, nước sẽ đều tham gia vào quá trình phản ứng để trực tiếp hoặc gián tiếp tạo ra sản phẩm hệ dung môi sinh học gốc.

Bước trộn một trong số các alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon, có nguồn gốc từ sinh khối, với dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải, được tiến hành với tỷ lệ thể tích alkyl este/dầu, mỡ động thực vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải tốt hơn là nằm trong khoảng 1:10 đến 9:10, thích hợp hơn nữa là nằm trong khoảng 2:10 đến 8:10, thích hợp nhất là nằm trong khoảng 2:10 đến 6:10.

Việc bổ sung nước vào hỗn hợp nguyên liệu được tiến hành sao cho tỷ lệ thể tích nước/dầu, mỡ động thực vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải sau khi bổ sung tốt hơn là nằm trong khoảng 1:10 đến 4:10, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1:10 đến 3:10, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 1:10 đến 2:10. Sau đó, hỗn hợp trên được tiến hành phản ứng trong tháp phản ứng với sự có mặt của xúc tác dị thể KEYCAT-01 ở điều kiện nhiệt độ cao và áp suất cao.

Tốt hơn, nếu nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 190°C đến 260°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 200°C đến 250°C, thích hợp hơn nữa là nằm trong khoảng từ 210°C đến 240°C, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 220°C đến 240°C.

Tốt hơn, nếu áp suất phản ứng nằm trong khoảng từ 2,5 đến 6,5 MPa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3,0 đến 6,0 MPa, thích hợp hơn nữa là nằm trong khoảng 3,5-5,5 MPa, thích hợp nhất là nằm trong khoảng 4,5-5,0 MPa.

Tốt hơn, nếu tổng thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng trong thiết bị phản ứng nằm trong khoảng 2-8 giờ, thích hợp hơn nữa là nằm trong khoảng 3-7 giờ, thích hợp nhất là nằm trong khoảng 4-6 giờ. Thời gian lưu được điều chỉnh bằng cách bơm tuần hoàn hỗn hợp phản ứng chảy qua thiết bị phản ứng, tạo phản ứng dạng dòng liên tục hoặc cho lần lượt chảy qua nhiều thiết bị nối tiếp nhau, hoặc kết hợp cả hai giải pháp trên. Sau phản ứng, hỗn hợp phản ứng được xả vào thùng chứa.

Đối với trường hợp không bổ sung nước và alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon, có nguồn gốc từ sinh khối là metyl axetat hoặc etyl axetat, tại thùng chứa, metyl axetat hoặc etyl axetat còn dư sau phản ứng và sản phẩm axit axetic, tạo thành từ phản ứng của axit béo tự do với metyl axetat hoặc etyl axetat, một phần sẽ bốc hơi và được ngưng tụ rồi chưng cất để tách metyl axetat hoặc etyl axetat khỏi axit axetic và thu hồi metyl axetat hoặc etyl axetat để

tái sử dụng làm nguyên liệu cho lần phản ứng tiếp theo. Tốt hơn, nếu nhiệt độ chưng cất nằm trong khoảng từ 60°C đến 85°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 65°C đến 80°C, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 70°C đến 77°C. Hỗn hợp sản phẩm còn lại, vẫn còn lẫn hơi axit axetic (đối với trường hợp phản ứng tạo ra sản phẩm axit axetic) được chưng cất chân không để tách vết axit axetic và thu được hệ dung môi sinh học gốc. Tốt hơn, nếu nhiệt độ chưng cất chân không nằm trong khoảng từ 100 đến 150°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 110 đến 140°C, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 120 đến 130°C. Tốt hơn, nếu áp suất chân không nằm trong khoảng 16,0 đến 8,0 kPa, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 14,7 đến 9,3 kPa, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 13,3 đến 10,7 kPa. Tốt hơn, nếu thời gian chưng cất nằm trong khoảng từ 10 đến 60 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 50 phút, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 30 đến 40 phút.

Đối với các trường hợp phản ứng không bổ sung nước và alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon, có nguồn gốc từ sinh khối là etyl lactat hoặc etyl levulinat, thì tại thùng chứa này, chỉ có hơi axit lactic hoặc axit levulinic, tạo thành từ phản ứng của axit béo tự do với etyl lactat hoặc etyl levulinat, sẽ bốc hơi và được ngưng tụ để xử lý. Các tác nhân phản ứng còn dư, là etyl lactat hoặc etyl levulinat, có nhiệt độ sôi cao, sẽ không bốc hơi khỏi hỗn hợp sản phẩm sau phản ứng khi xả hỗn hợp này từ thiết bị phản ứng vào thùng chứa. Lượng vết axit lactic hoặc axit levulinic còn lẫn trong hỗn hợp sản phẩm sẽ được tách bằng phương pháp chưng cất chân không. Tốt hơn, nếu nhiệt độ chưng cất nằm trong khoảng từ 100 đến 150°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 110 đến 140°C, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 120 đến 130°C. Tốt hơn, nếu áp suất chân không nằm trong khoảng 16,0 đến 8,0 kPa, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 14,7 đến 9,3 kPa, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 13,3 đến 10,7 kPa. Tốt

hơn, nếu thời gian chưng cất nằm trong khoảng từ 10 đến 60 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 50 phút, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 30 đến 40 phút. Ngưng tụ hơi axit lactic hoặc axit levulinic để thu hồi và xử lý. Hỗn hợp lỏng còn lại trong thiết bị chưng cất chính là hệ dung môi sinh học gốc.

Đối với các trường hợp phản ứng có bổ sung nước và alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon, có nguồn gốc từ sinh khối là methyl axetat hoặc ethyl axetat, quá trình phản ứng không tạo ra axit axetic nên bỏ qua được công đoạn tách các axit này. Theo đó, tại thùng chứa, methyl axetat hoặc ethyl axetat còn dư sau phản ứng và nước, sẽ bốc hơi và được ngưng tụ. Hỗn hợp lỏng còn lại, gồm alkyl este của axit béo, triaxetin và lượng vết methyl axetat hoặc ethyl axetat, chính là hệ dung môi sinh học gốc. Hơi methyl axetat hoặc ethyl axetat và nước ngưng tụ sẽ được chưng cất để tách methyl axetat hoặc ethyl axetat ra khỏi nước, và tái sử dụng làm nguyên liệu cho lần phản ứng tiếp theo. Tốt hơn, nếu nhiệt độ chưng cất nằm trong khoảng từ 60°C đến 85°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 65°C đến 80°C, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 70°C đến 77°C.

Đối với các trường hợp phản ứng có bổ sung nước và alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon, có nguồn gốc từ sinh khối là ethyl lactat hoặc ethyl levulinat, có nhiệt độ sôi cao, sẽ không có hiện tượng ethyl lactat hoặc ethyl levulinat bốc hơi khỏi hỗn hợp sản phẩm sau phản ứng khi xả hỗn hợp này từ thiết bị phản ứng vào thùng chứa, đồng thời quá trình phản ứng cũng không tạo ra các axit (C3 hoặc C5) nên bỏ qua được công đoạn tách các axit này. Do đó, khi phản ứng kết thúc, làm nguội thiết bị phản ứng đến khoảng nhiệt độ đủ để làm bay hơi nước khi xả hỗn hợp sản phẩm vào thùng chứa. Tốt hơn, nếu nhiệt độ làm nguội nằm trong khoảng từ 90°C đến 140°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 100°C đến 130°C, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 120°C đến 130°C. Nước bay hơi khỏi hỗn hợp phản ứng được ngưng tụ và thu hồi. Phần chất lỏng còn lại chính là hệ dung môi sinh học gốc.

Hệ dung môi gốc thu được theo sáng chế chứa alkyl este của axit béo, este của glyxerin, este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2 hoặc 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon.

Hệ dung môi sinh học gốc này sẽ được pha chế thành nhiều loại dung môi sinh học có thành phần khác nhau, tùy theo yêu cầu ứng dụng, bằng cách bổ sung một khối lượng xác định của một hay nhiều thành phần, nhằm điều chỉnh tỷ lệ khối lượng của các thành phần trong hệ dung môi sinh học gốc. Những thành phần bổ sung là những thành phần có sẵn trong hệ dung môi gốc, chẳng hạn, alkyl este của axit béo, este của glyxerin, alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon, có nguồn gốc từ sinh khối. Tùy yêu cầu về thành phần của hệ dung môi, có thể bổ sung từ một đến hai thành phần nêu trên, với các tỷ lệ khối lượng đã được xác định, vào hệ dung môi gốc. Tỷ lệ khối lượng bổ sung của mỗi thành phần nêu trên vào hệ dung môi gốc được xác định bằng hiệu số giữa phần trăm khối lượng của thành phần đó trong công thức của hệ dung môi mong muốn và phần trăm khối lượng của thành phần đó trong hệ dung môi gốc. Với một số ứng dụng không đòi hỏi tính tẩy rửa mạnh, chất đồng dung môi, là hỗn hợp hydrocacbon đã khử hợp chất thơm có thể được thêm vào hệ dung môi gốc. Ngoài ra, để tăng cường hiệu quả tẩy rửa của hệ dung môi sinh học, các phụ gia như chất hoạt động bề mặt, chất đồng hoạt động bề mặt (co-surfactant), các loại rượu mạch ngắn (trừ metanol) có thể được thêm vào hệ dung môi gốc mà không làm ảnh hưởng đến tính chất an toàn và thân thiện với môi trường và hệ sinh thái của dung môi sinh học. Thật ngạc nhiên phát hiện ra rằng, với cách pha chế như trên, từ hệ dung môi gốc, có thể tạo được hàng trăm công thức dung môi sinh học khác nhau, an toàn với môi trường sinh thái, sức khỏe con người, có thể ứng dụng trong các lĩnh vực như in, sơn, nhựa trải đường, thuốc bảo vệ thực vật, vệ sinh công nghiệp và dân dụng, xử lý sự cố tràn dầu, v.v..

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.

Trong các ví dụ từ ví dụ 1 đến ví dụ 8, chất xúc tác được nạp đầy vào thiết bị phản ứng là xúc tác dị thể được tạo ra bằng cách hòa tan quặng pyrolusit đã khử MnO_2 thành MnO , vào dung dịch H_2SO_4 20%, ở 100°C ; tách tạp chất không tan, rồi kết tủa dịch lọc bằng dung dịch NaHCO_3 15%; tiếp theo, sấy khô rồi nung kết tủa thu được ở 600°C trong 2h; ép viên có đường kính 1cm bằng thiết bị ép đùn, sấy khô ở 80°C rồi xử lý nhiệt ở 950°C , trong dòng không khí, chất xúc tác sau khi tạo ra được phân tích thành phần theo phần trăm khối lượng các nguyên tố, bao gồm Mn 36,8%; Si 6,05%; Fe 10,36%; Al 1,2%; O 32,6%, còn được gọi là xúc tác dị thể KEYCAT-01. Chất xúc tác có tuổi thọ, tức là thời gian làm việc liên tục, ít nhất là 6 tháng. Sau 6 tháng làm việc, tiến hành thay thế 10% lượng xúc tác đã qua sử dụng bằng một khối lượng tương đương xúc tác mới.

Ví dụ 1

Quy trình được thực hiện với tác nhân phản ứng là metyl axetat và dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được, không bổ sung nước.

Quy trình được tiến hành theo các bước như sau:

Bước 1: Gia nhiệt nguyên liệu để làm chảy lỏng nguyên liệu

Nguyên liệu dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được (chỉ số axit 5 mgKOH/g, hàm lượng cặn cơ học dưới 0,1% khối lượng, hàm lượng nước dưới 0,5% khối lượng) được làm chảy lỏng bằng hơi quá nhiệt và giữ ở nhiệt độ 55°C - 60°C .

Bước 2: Trộn nguyên liệu đã chảy lỏng với tác nhân phản ứng là metyl axetat

Nạp đồng thời nguyên liệu dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được và metyl axetat vào thiết bị khuấy trộn, đã được gia nhiệt đến 55-60°C, sử dụng hơi nước quá nhiệt. Tốc độ nạp liệu đối với dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được và metyl axetat tương ứng là 100 L/h và 20 L/h, tương đương với tỷ lệ thể tích metyl axetat so với dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được là 2:10. Tại thiết bị khuấy trộn này, hai loại nguyên liệu được trộn lẫn với nhau.

Bước 3: Tiến hành phản ứng inter-este hóa (quá trình phản ứng một nôi)

Chuyển nguyên liệu đã được trộn lẫn vào thiết bị phản ứng đã được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220 đến 240°C, áp suất nằm trong khoảng từ 4,5 đến 5,0 MPa, tuần hoàn hỗn hợp phản ứng để tạo ra phản ứng kiểu dòng liên tục. Tổng thời gian lữu của hỗn hợp phản ứng trong thiết bị phản ứng là 6 giờ.

Bước 4: Loại bỏ axit hữu cơ và các sản phẩm có nhiệt độ sôi thấp

Sản phẩm thu được sau phản ứng được đưa về thùng chứa. Tại đây, do nhiệt độ của hỗn hợp sản phẩm cao, hầu hết những thành phần có điểm sôi thấp như nguyên liệu metyl axetat còn dư sau phản ứng và một phần sản phẩm axit axetic sẽ bay hơi và được ngưng tụ. Hơi ngưng tụ được chưng cất, thu hồi metyl axetat. Hỗn hợp sản phẩm còn lại, chứa lượng vết axit axetic, được tiến hành tách bỏ lượng vết axit axetic khỏi hỗn hợp sản phẩm bằng cách chưng cất ở áp suất nằm trong khoảng từ 13,3 đến 10,7 kPa, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120 đến 130°C trong thời gian 30 phút.

Hơi axit axetic được ngưng tụ để xử lý. Phần chất lỏng còn lại là hệ dung môi sinh học gốc.

Hiệu suất thu hồi hệ dung môi sinh học gốc so với lý thuyết đạt 99,5%.

Ví dụ 2

Quy trình được thực hiện với tác nhân phản ứng là etyl axetat và dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được, không bổ sung nước.

Quy trình được tiến hành theo các bước như sau:

Bước 1: Gia nhiệt nguyên liệu để làm chảy lỏng nguyên liệu

Nguyên liệu dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được (chỉ số axit 5 mgKOH/g, hàm lượng cặn cơ học dưới 0,1% khối lượng, hàm lượng nước dưới 0,5% khối lượng) được làm chảy lỏng bằng hơi quá nhiệt và giữ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 75°C.

Bước 2: Trộn nguyên liệu đã chảy lỏng với tác nhân phản ứng là etyl axetat

Nạp đồng thời nguyên liệu dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được và etyl axetat vào thiết bị khuấy trộn, đã được gia nhiệt đến nhiệt độ 70-75°C, sử dụng hơi nước quá nhiệt. Tốc độ nạp liệu đối với dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được và etyl axetat tương ứng là 100 L/h và 20 L/h, tương đương với tỷ lệ thể tích etyl axetat so với dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được là 2:10. Tại thiết bị trộn này, hai loại nguyên liệu được trộn lẫn với nhau.

Bước 3: Tiến hành phản ứng inter-este hóa (quá trình phản ứng một nôi)

Chuyển nguyên liệu đã được trộn lẫn vào thiết bị phản ứng, đã được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220 đến 240°C, áp suất nằm trong khoảng từ 4,5 đến 5,0 MPa, tuần hoàn hỗn hợp phản ứng để tạo ra phản ứng kiểu dòng liên tục. Tổng thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng trong thiết bị phản ứng là 6 giờ.

Bước 4: Loại bỏ axit hữu cơ và các sản phẩm có nhiệt độ sôi thấp

Sản phẩm thu được sau phản ứng được đưa về thùng chứa. Tại đây, do nhiệt độ của hỗn hợp sản phẩm cao, hầu hết nguyên liệu etyl axetat còn dư sau phản ứng

và một phần sản phẩm axit axetic sẽ bay hơi và được ngưng tụ. Hơi ngưng tụ được chưng cất để thu hồi etyl axetat. Hỗn hợp sản phẩm còn lại, chứa lượng vết etyl axetat và axit axetic, được tiến hành tách bỏ lượng vết etyl axetat và axit axetic khỏi hỗn hợp sản phẩm bằng cách chưng cất trong chân không ở áp suất nằm trong khoảng từ 13,3 đến 10,7 kPa, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120 đến 130°C, sử dụng hơi nước bão hoà trong vòng 30 phút. Hơi axit axetic và hơi etyl actate được ngưng tụ để xử lý. Phần chất lỏng còn lại chính là hệ dung môi sinh học gốc.

Hơi etyl axetat ngưng tụ được chưng cất ở nhiệt độ dao động trong khoảng 75°C-77°C. Sản phẩm chưng cất được kiểm tra chất lượng rồi đưa về thùng chứa trung gian, trước khi bơm về thùng chứa nguyên liệu, để quay trở lại sản xuất.

Hiệu suất thu hồi hệ dung môi sinh học gốc so với lý thuyết đạt 99,3%.

Ví dụ 3

Quy trình được thực hiện với tác nhân phản ứng là etyl axetat và hỗn hợp axit béo phế thải, không bổ sung nước.

Quy trình được tiến hành theo các bước như sau:

Bước 1: Gia nhiệt nguyên liệu để làm chảy lỏng nguyên liệu

Nguyên liệu hỗn hợp axit béo phế thải (chỉ số axit 174 mgKOH/g, hàm lượng cặn cơ học dưới 0,1% khối lượng, hàm lượng nước dưới 0,5% khối lượng) được làm chảy lỏng bằng hơi quá nhiệt, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 75°C, trong thiết bị hóa lỏng nguyên liệu.

Bước 2: Trộn nguyên liệu đã chảy lỏng với tác nhân phản ứng là etyl axetat

Nạp đồng thời nguyên liệu hỗn hợp axit béo phế thải và etyl axetat vào thiết bị khuấy trộn, đã được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 75°C, sử dụng hơi nước quá nhiệt. Tốc độ nạp liệu đối với hỗn hợp axit béo phế thải và etyl

axetat tương ứng là 100 L/h và 20 L/h, tương đương với tỷ lệ thể tích etyl axetat so với hỗn hợp axit béo phế thải là 2:10. Tại thiết bị trộn, hai loại nguyên liệu được trộn lẫn với nhau.

Bước 3: Tiến hành phản ứng inter-este hóa (quá trình phản ứng một nồi)

Chuyển nguyên liệu đã được trộn lẫn vào thiết bị phản ứng đã được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220 đến 240°C, áp suất nằm trong khoảng 4,5 đến 5,0 MPa, tuần hoàn hỗn hợp phản ứng để tạo ra phản ứng kiểu dòng liên tục.

Tổng thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng trong thiết bị phản ứng là 6 giờ.

Bước 4: Loại bỏ axit hữu cơ và các sản phẩm có nhiệt độ sôi thấp

Sản phẩm thu được sau phản ứng được đưa về các thùng chứa. Tại đây, do nhiệt độ của hỗn hợp sản phẩm cao, hầu hết nguyên liệu etyl axetat còn dư sau phản ứng và một phần sản phẩm axit axetic sẽ bay hơi và được ngưng tụ. Hơi ngưng tụ được chưng cất để thu hồi etyl axetat. Hỗn hợp sản phẩm còn lại, chứa lượng vết etyl axetat và axit axetic, được tiến hành tách bỏ lượng vết axit axetic khỏi hỗn hợp sản phẩm bằng cách chưng cất ở áp suất nằm trong khoảng từ 13,3 đến 10,7 kPa, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120 đến 130°C, sử dụng hơi nước bão hoà, trong vòng 30 phút.

Hơi axit axetic và hơi etyl axetat được ngưng tụ để xử lý. Phần chất lỏng còn lại là hệ dung môi sinh học gốc.

Hiệu suất thu hồi hệ dung môi sinh học gốc so với lý thuyết đạt 99,1%.

Ví dụ 4

Quy trình được thực hiện với tác nhân phản ứng là etyl axetat và hỗn hợp axit béo phế thải, có bổ sung nước.

Quy trình được tiến hành theo các bước như sau:

Bước 1: Gia nhiệt nguyên liệu để làm chảy lỏng nguyên liệu

Nguyên liệu hỗn hợp axit béo phế thải (chỉ số axit 174 mgKOH/g, hàm lượng cặn cơ học dưới 0,1% khối lượng, hàm lượng nước dưới 0,5% khối lượng) được làm chảy lỏng bằng hơi quá nhiệt, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 75°C, trong thiết bị hóa lỏng nguyên liệu.

Bước 2: Trộn nguyên liệu đã chảy lỏng với tác nhân phản ứng etyl axetat

Nạp đồng thời nguyên liệu hỗn hợp axit béo phế thải, etyl axetat và nước vào thiết bị khuấy trộn, đã được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 75°C, sử dụng hơi nước quá nhiệt. Tốc độ nạp liệu đối với hỗn hợp axit béo phế thải, etyl axetat và nước tương ứng là 100 L/h, 40 L/h và 20L/h, tương đương với tỷ lệ thể tích etyl axetat, nước so với hỗn hợp axit béo phế thải là 4:2:10. Tại thiết bị trộn, ba loại nguyên liệu được trộn lẫn với nhau.

Bước 3: Tiến hành quá trình phản ứng một nồi bao gồm các phản ứng inter- este hóa, đồng thời với phản ứng thủy phân và phản ứng este hóa

Chuyển nguyên liệu đã được trộn lẫn vào thiết bị phản ứng đã được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220 đến 240°C, áp suất nằm trong khoảng từ 4,5 đến 5,0 MPa, tuần hoàn hỗn hợp phản ứng tạo ra phản ứng kiểu dòng liên tục. Tổng thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng trong thiết bị phản ứng là 6 giờ.

Bước 4: Loại bỏ các sản phẩm có nhiệt độ sôi thấp

Sản phẩm thu được sau phản ứng được đưa về thùng chứa. Tại đây, do nhiệt độ của hỗn hợp sản phẩm cao, hầu hết nguyên liệu etyl axetat còn dư sau phản ứng và nước sẽ bay hơi. Hơi ngưng tụ được chưng cất để thu hồi etyl axetat. Hỗn hợp lỏng còn lại, gồm etyl este của axit béo, triaxetin và lượng vết etyl axetat, chính là hệ dung môi sinh học gốc.

Hiệu suất thu hồi hệ dung môi sinh học gốc so với lý thuyết đạt 99,5%.

Ví dụ 5

Quy trình được thực hiện với tác nhân phản ứng là etyl lactat và dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được, không bổ sung nước.

Quy trình này bao gồm các bước:

Bước 1: Gia nhiệt nguyên liệu để làm chảy lỏng nguyên liệu

Nguyên liệu dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được (chỉ số axit 5 mgKOH/g, hàm lượng cặn cơ học dưới 0,1% khối lượng, hàm lượng nước dưới 0,5% khối lượng) được làm chảy lỏng bằng hơi quá nhiệt và giữ ở nhiệt độ 90°C - 95°C, trong thiết bị hóa lỏng nguyên liệu.

Bước 2: Trộn nguyên liệu đã chảy lỏng với tác nhân phản ứng là etyl lactat

Nạp đồng thời nguyên liệu dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được và etyl lactat vào thiết bị khuấy trộn, đã được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 95°C, sử dụng hơi nước quá nhiệt. Tốc độ nạp liệu đối với dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được và etyl lactat tương ứng là 100 L/h và 60 L/h, tương đương với tỷ lệ thể tích etyl lactat so với dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được là 6:10. Tại thiết bị trộn, hai loại nguyên liệu được trộn đều với nhau.

Bước 3: Tiến hành phản ứng inter- este hóa (quá trình phản ứng một nôi)

Chuyển nguyên liệu đã được trộn lẫn vào thiết bị phản ứng đã được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220 đến 240°C, áp suất nằm trong khoảng từ 4,5 đến 5,0 MPa, tuần hoàn hỗn hợp phản ứng để tạo ra phản ứng kiểu dòng liên tục. Tổng thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng trong thiết bị phản ứng là 6 giờ.

Bước 4: Loại bỏ axit hữu cơ và các sản phẩm có nhiệt độ sôi thấp

Sản phẩm thu được sau phản ứng được đưa về thùng chứa. Tại đây, do nhiệt độ của hỗn hợp sản phẩm cao, phần lớn sản phẩm axit lactic sẽ bay hơi. Hơi axit lactic được ngưng tụ và được thu hồi để xử lý. Hỗn hợp lỏng còn lại, gồm etyl este của axit béo, glycerin trilactat, etyl lactat còn dư sau phản ứng và lượng vết axit lactic, được tiến hành tách bỏ lượng vết axit lactic khỏi hỗn hợp sản phẩm bằng cách chưng cất bằng dầu nóng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120 đến 130°C, trong điều kiện chân không 10,7 kPa. Ngưng tụ hơi axit lactic và thu hồi để xử lý. Hỗn hợp lỏng còn lại trong thiết bị chưng cất, gồm etyl este của axit béo, glycerin trilactat, etyl lactat chính là hệ dung môi sinh học gốc.

Hiệu suất thu hồi hệ dung môi sinh học gốc so với lý thuyết đạt 99,6%.

Ví dụ 6

Quy trình được thực hiện với tác nhân phản ứng là etyl lactat và hỗn hợp axit béo phế thải, không bổ sung nước.

Quy trình này bao gồm các bước:

Bước 1: Gia nhiệt nguyên liệu để làm chảy lỏng nguyên liệu

Nguyên liệu hỗn hợp axit béo phế thải (chỉ số axit 174 mgKOH/g, hàm lượng cặn cơ học dưới 0,1% khối lượng, hàm lượng nước dưới 0,5% khối lượng) được làm chảy lỏng bằng hơi quá nhiệt và giữ ở nhiệt độ 90°C-95°C,

Bước 2: Trộn nguyên liệu đã chảy lỏng với tác nhân phản ứng là etyl lactat

Nạp đồng thời nguyên liệu hỗn hợp axit béo phế thải và etyl lactat vào thiết bị khuấy trộn, đã được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 95°C, sử dụng hơi nước quá nhiệt. Tốc độ nạp liệu đối với hỗn hợp axit béo phế thải và etyl lactat tương ứng là 100 L/h và 60 L/h, tương đương với tỷ lệ thể tích etyl lactat

so với hỗn hợp axit béo phế thải là 6:10. Tại thiết bị trộn, hai loại nguyên liệu được trộn đều với nhau.

Bước 3: Tiến hành phản ứng inter- este hóa (quá trình phản ứng một nôi)

Chuyển nguyên liệu đã được trộn lẫn vào thiết bị phản ứng đã được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220 đến 240°C, áp suất nằm trong khoảng từ 4,5 đến 5,0 MPa, tuần hoàn hỗn hợp phản ứng để tạo ra phản ứng kiểu dòng liên tục. Tổng thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng trong thiết bị phản ứng là 6 giờ.

Bước 4: Loại bỏ axit hữu cơ và các sản phẩm có nhiệt độ sôi thấp

Sản phẩm thu được sau phản ứng được đưa về thùng chứa. Tại đây, do nhiệt độ của hỗn hợp sản phẩm cao, phần lớn sản phẩm axit lactic sẽ bay hơi và được ngưng tụ và được thu hồi để xử lý. Hỗn hợp lỏng còn lại, gồm etyl este của axit béo, glycerin trilactat, etyl lactat còn dư sau phản ứng và lượng vết axit lactic, được tiến hành loại bỏ axit lactic khỏi hỗn hợp sản phẩm bằng cách chưng cất ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120 đến 130°C, trong điều kiện chân không đến độ chân không 10,7 kPa.

Lượng vết axit lactic sẽ được tách ra khỏi hỗn hợp lỏng. Ngưng tụ hơi axit lactic và thu hồi để xử lý. Hỗn hợp lỏng còn lại trong thiết bị chưng cất chính là hệ dung môi sinh học gốc.

Hiệu suất thu hồi hệ dung môi sinh học gốc so với lý thuyết đạt 99,4%.

Ví dụ 7

Quy trình thực hiện với tác nhân phản ứng là etyl lactat và hỗn hợp axit béo phế thải, có bổ sung nước.

Quy trình được tiến hành theo các bước như sau:

Bước 1: Gia nhiệt nguyên liệu để làm chảy lỏng nguyên liệu

Nguyên liệu hỗn hợp axit béo phế thải (chỉ số axit 174 mgKOH/g, hàm lượng cặn cơ học dưới 0,1% khối lượng, hàm lượng nước dưới 0,5% khối lượng) được làm chảy lỏng bằng hơi quá nhiệt, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 95°C, trong thiết bị hóa lỏng nguyên liệu.

Bước 2: Trộn nguyên liệu đã chảy lỏng với tác nhân phản ứng etyl lactat và nước

Nạp đồng thời nguyên liệu hỗn hợp axit béo phế thải, etyl lactat và nước vào thiết bị khuấy trộn, đã được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 95°C, sử dụng hơi nước quá nhiệt. Tốc độ nạp liệu đối với hỗn hợp axit béo phế thải, etyl lactat và nước tương ứng là 100 L/h, 40 L/h và 20L/h, tương đương với tỷ lệ thể tích etyl lactat, nước so với hỗn hợp axit béo phế thải là 4:2:10. Tại thiết bị trộn, ba loại nguyên liệu được trộn đều với.

Bước 3: Tiến hành quá trình phản ứng một nồi bao gồm các phản ứng inter- este hóa, đồng thời với phản ứng thủy phân và phản ứng este hóa

Chuyển nguyên liệu đã được trộn lẫn vào thiết bị phản ứng, đã được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220 đến 240°C, áp suất nằm trong khoảng từ 4,5 đến 5,0 MPa, tuần hoàn hỗn hợp phản ứng để tạo ra phản ứng kiểu dòng liên tục. Tổng thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng trong thiết bị phản ứng là 6 giờ.

Bước 4: Loại bỏ nước

Khi phản ứng kết thúc, làm nguội thiết bị phản ứng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120°C đến 130°C rồi xả sản phẩm vào các thùng chứa. Tại đây, do nhiệt độ của hỗn hợp sản phẩm cao hơn nhiệt độ sôi của nước nên hầu hết nước trong hỗn hợp sản phẩm sẽ bay hơi. Etyl lactat còn dư sau phản ứng không bay hơi vì nhiệt độ của hỗn hợp sản phẩm thấp hơn nhiệt độ sôi của etyl lactat (etyl lactat sôi ở khoảng nhiệt độ 151°C-155°C). Kết quả là, thu được hệ dung môi sinh học gốc,

là hỗn hợp gồm etyl este của axit béo, glyxerin trilactat và etyl lactat. Hơi nước ngưng tụ được tập kết về thùng chứa nước để tái sử dụng.

Hiệu suất thu hồi hệ dung môi sinh học gốc so với lý thuyết đạt 99,6%.

Ví dụ 8

Quy trình được thực hiện với tác nhân phản ứng là etyl levulinat và hỗn hợp axit béo phế thải, có bổ sung nước.

Quy trình được tiến hành theo các bước như sau:

Bước 1: Gia nhiệt nguyên liệu để làm chảy lỏng nguyên liệu

Nguyên liệu hỗn hợp axit béo phế thải (chỉ số axit 174 mgKOH/g, hàm lượng cặn cơ học dưới 0,1% khối lượng, hàm lượng nước dưới 0,5% khối lượng) được làm chảy lỏng bằng hơi quá nhiệt, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 95°C, trong thiết bị hóa lỏng nguyên liệu.

Bước 2: Trộn nguyên liệu đã chảy lỏng với tác nhân phản ứng etyl levulinat và nước

Nạp đồng thời nguyên liệu hỗn hợp axit béo phế thải, etyl levulinat và nước vào thiết bị khuấy trộn, đã được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 95°C, sử dụng hơi nước quá nhiệt. Tốc độ nạp liệu đối với hỗn hợp axit béo phế thải, etyl levulinat và nước tương ứng là 100 L/h, 40 L/h và 20L/h, tương đương với tỷ lệ thể tích etyl levulinat, nước so với hỗn hợp axit béo phế thải là 4:2:10. Tại thiết bị trộn, ba loại nguyên liệu được trộn đều với nhau.

Bước 3: Tiến hành quá trình phản ứng một nồi bao gồm các phản ứng inter- este hóa, đồng thời với phản ứng thủy phân và phản ứng este hóa

Chuyển nguyên liệu đã được trộn lẫn vào thiết bị phản ứng đã được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220 đến 240°C, áp suất nằm trong khoảng từ 4,5 đến 5,0 MPa, tuần hoàn hỗn hợp phản ứng để tạo ra phản ứng kiểu dòng liên tục. Tổng thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng trong thiết bị phản ứng là 6 giờ.

Bước 4: Loại bỏ các sản phẩm có nhiệt độ sôi thấp

Khi phản ứng kết thúc, làm nguội thiết bị phản ứng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120°C đến 130°C rồi xả sản phẩm vào các thùng chứa. Tại đây, do nhiệt độ của hỗn hợp sản phẩm cao hơn nhiệt độ sôi của nước nên hầu hết nước trong hỗn hợp sản phẩm sẽ bay hơi. Etyl levulinat còn dư sau phản ứng không bay hơi vì nhiệt độ của hỗn hợp sản phẩm thấp hơn nhiệt độ sôi của etyl levulinat (etyl levulinat sôi ở khoảng nhiệt độ 203°C-205°C). Kết quả là, thu được hệ dung môi sinh học gốc, là hỗn hợp gồm etyl este của axit béo, glyxerin trilevulinat và etyl levulinat. Hơi nước ngưng tụ được tập kết về thùng chứa nước để tái sử dụng.

Hiệu suất thu hồi hệ dung môi sinh học gốc so với lý thuyết đạt 99,4%.

Ví dụ 9

Pha chế dung môi sinh học để sản xuất thuốc bảo vệ thực vật, từ dung môi sinh học gốc.

Lấy 1000 mL dung môi sinh học gốc có thành phần gồm 80% khối lượng etyl este của axit béo, 10% khối lượng glyxerin trilevulinat và 10% khối lượng etyl levulinat. Bổ sung 4000 mL etyl este của axit béo. Thu được 5000 mL dung môi sinh học có thành phần 96% khối lượng etyl este của axit béo, 2% khối lượng glyxerin trilevulinat và 2% khối lượng etyl levulinat. Sử dụng dung môi sinh học thu được để pha chế thuốc bảo vệ thực vật dạng nhũ dầu nước EC, thay thế cho dung môi hoá thạch.

Ví dụ 10

Pha chế dung môi sinh học làm dung dịch rửa lô, từ dung môi sinh học gốc.

Lấy 1000 mL dung môi sinh học gốc có thành phần gồm 80% khối lượng etyl este của axit béo, 20% khối lượng glycerin trilactat. Bỏ sung 1000 mL etyl este của axit béo. Thu được 2000 mL dung môi sinh học có thành phần 90% khối lượng etyl este của axit béo, 10% khối lượng glycerin trilactat. Bỏ sung 100 ppm chất tạo mùi D-limonene. Sử dụng dung môi sinh học thu được để làm dung dịch rửa lô trong ngành in ôpset, thay thế cho dung môi hoá thạch.

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 dung môi sinh học gốc từ dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải, bằng quá trình phản ứng một nôi, sử dụng chất xúc tác dị thể, bỏ qua các giai đoạn tách và tinh chế sản phẩm phức tạp, không phát sinh phế thải thứ cấp. Bên cạnh đó, phương pháp này còn có ưu điểm là phù hợp với các nguồn nguyên liệu xấu, không chỉ có chỉ số axit cao mà còn chứa hàm lượng nước cao mà không phải trải qua quá trình tinh chế nguyên liệu. Từ hệ dung môi sinh học gốc, có thể pha chế thành nhiều loại dung môi sinh học có thành phần khác nhau, tùy theo yêu cầu ứng dụng, bằng cách bỏ sung một khối lượng xác định của một hay nhiều thành phần, nhằm điều chỉnh tỷ lệ khối lượng của các thành phần trong hệ dung môi sinh học gốc.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình sản xuất hệ dung môi sinh học gốc từ dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải, bằng quá trình phản ứng một nồi, sử dụng chất xúc tác dị thể bao gồm các bước:

i) gia nhiệt hỗn hợp dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải để làm chảy lỏng nguyên liệu;

ii) trộn nguyên liệu đã chảy lỏng với một trong số các chất phản ứng là alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon, có nguồn gốc từ sinh khối, trong thiết bị trộn;

iii) tiến hành quá trình phản ứng một nồi bao gồm các phản ứng este hóa nội phân tử (inter-este hóa) hoặc phản ứng inter-este hóa đồng thời với phản ứng thủy phân và phản ứng este hóa nguyên liệu nêu trên với sự có mặt của chất xúc tác dị thể ở nhiệt độ nằm trong khoảng 220°C đến 240°C và áp suất nằm trong khoảng 4,5 đến 5,0 MPa;

iv) loại bỏ nước và sản phẩm phụ là axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon và các thành phần có nhiệt độ sôi thấp, để thu được các thành phần có nhiệt độ sôi cao, trong đó dung môi gốc là hệ hỗn hợp các alkyl este của axit béo, trieste của glyxerin, este của các axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon có nguồn gốc từ sinh khối.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó tỷ lệ phối trộn tính theo thể tích của alkyl este/dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải nằm trong khoảng từ 2:10 đến 6:10.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó nước có thể được bổ sung thêm vào thiết bị trộn với tỷ lệ nước/dầu thực vật hoặc mỡ động thực vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải nằm trong khoảng từ 1:10 đến 4:10.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon có nguồn gốc từ sinh khối bao gồm metyl hoặc etyl este của axit axetic, axit lactic, axit levulinic.
5. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất xúc tác dị thể là chất xúc tác rắn được tạo ra bằng cách hòa tan quặng pyrolusit đã khử MnO_2 thành MnO vào dung dịch H_2SO_4 20%, ở 100°C ; tách tạp chất không tan, rồi kết tủa dịch lọc bằng dung dịch NaHCO_3 15%; tiếp theo, sấy khô rồi nung kết tủa thu được ở 600°C trong 2h; ép viên có đường kính 1cm bằng thiết bị ép đùn, sấy khô ở 80°C rồi xử lý nhiệt ở 950°C , trong dòng không khí, chất xúc tác sau khi tạo ra được phân tích thành phần theo phần trăm khối lượng các nguyên tố bao gồm Mn là 36,8%, Si là 6,05%, Fe là 10,36%, Al là 1,2%, O là 32,6%.
6. Hệ dung môi sinh học gốc chứa alkyl este của axit béo, este của glyxerin, este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2 hoặc 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon, phù hợp để pha chế thành các loại dung môi sinh học có thành phần khác nhau tùy theo yêu cầu ứng dụng.
7. Hệ dung môi sinh học gốc theo điểm 6, trong đó hệ dung môi này chứa metyl este của axit béo và triaxetin.
8. Hệ dung môi sinh học gốc theo điểm 6, trong đó hệ dung môi này chứa etyl este của axit béo và triaxetin.
9. Hệ dung môi sinh học gốc theo điểm 6, trong đó hệ dung môi này chứa etyl este của axit béo, etyl lactat, glyxerin trilactat.
10. Hệ dung môi sinh học gốc theo điểm 6, trong đó hệ dung môi này chứa etyl este của axit béo, etyl levulinat và glyxerin trilevulinat.
11. Quy trình theo điểm 2, trong đó nước có thể được bổ sung thêm vào thiết bị trộn với tỷ lệ nước/dầu thực vật hoặc mỡ động vật không ăn được hoặc hỗn hợp axit béo phế thải nằm trong khoảng từ 1:10 đến 4:10.

12. Quy trình theo điểm 2, trong đó alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon có nguồn gốc từ sinh khối bao gồm metyl hoặc etyl este của axit axetic, axit lactic, axit levulinic.

13. Quy trình theo điểm 3, trong đó alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon có nguồn gốc từ sinh khối bao gồm metyl hoặc etyl este của axit axetic, axit lactic, axit levulinic.

14. Quy trình theo điểm 2, trong đó chất xúc tác dị thể là chất xúc tác rắn được tạo ra bằng cách hòa tan quặng pyrolusit đã khử MnO_2 thành MnO vào dung dịch H_2SO_4 20%, ở 100°C ; tách tạp chất không tan, rồi kết tủa dịch lọc bằng dung dịch NaHCO_3 15%; tiếp theo, sấy khô rồi nung kết tủa thu được ở 600°C trong 2h; ép viên có đường kính 1cm bằng thiết bị ép đùn, sấy khô ở 80°C rồi xử lý nhiệt ở 950°C , trong dòng không khí, chất xúc tác sau khi tạo ra được phân tích thành phần theo phần trăm khối lượng các nguyên tố bao gồm Mn là 36,8%, Si là 6,05%, Fe là 10,36%, Al là 1,2%, O là 32,6%.

15. Quy trình theo điểm 3, trong đó chất xúc tác dị thể là chất xúc tác rắn được tạo ra bằng cách hòa tan quặng pyrolusit đã khử MnO_2 thành MnO vào dung dịch H_2SO_4 20%, ở 100°C ; tách tạp chất không tan, rồi kết tủa dịch lọc bằng dung dịch NaHCO_3 15%; tiếp theo, sấy khô rồi nung kết tủa thu được ở 600°C trong 2h; ép viên có đường kính 1cm bằng thiết bị ép đùn, sấy khô ở 80°C rồi xử lý nhiệt ở 950°C , trong dòng không khí, chất xúc tác sau khi tạo ra được phân tích thành phần theo phần trăm khối lượng các nguyên tố bao gồm Mn là 36,8%, Si là 6,05%, Fe là 10,36%, Al là 1,2%, O là 32,6%.

16. Quy trình theo điểm 4, trong đó chất xúc tác dị thể là chất xúc tác rắn được tạo ra bằng cách hòa tan quặng pyrolusit đã khử MnO_2 thành MnO vào dung dịch H_2SO_4 20%, ở 100°C ; tách tạp chất không tan, rồi kết tủa dịch lọc bằng dung dịch NaHCO_3 15%; tiếp theo, sấy khô rồi nung kết tủa thu được ở 600°C trong 2h; ép viên có đường kính 1cm bằng thiết bị ép đùn, sấy khô ở 80°C rồi xử lý nhiệt ở

950°C, trong dòng không khí, chất xúc tác sau khi tạo ra được phân tích thành phần theo phần trăm khối lượng các nguyên tố bao gồm Mn là 36,8%, Si là 6,05%, Fe là 10,36%, Al là 1,2%, O là 32,6%.

17. Quy trình theo điểm 1, trong đó alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon có nguồn gốc từ sinh khối bao gồm metyl axetat, etyl axetat, etyl lactat và etyl levulinat.

18. Quy trình theo điểm 2, trong đó alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon có nguồn gốc từ sinh khối bao gồm metyl axetat, etyl axetat, etyl lactat và etyl levulinat.

19. Quy trình theo điểm 3, trong đó alkyl este của axit hữu cơ mạch ngắn có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon có nguồn gốc từ sinh khối bao gồm metyl axetat, etyl axetat, etyl lactat, và etyl levulinat.