



(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)



1-0029904

(51)⁷ C10L 1/02; C11C 3/04; C07C 67/02

(13) B

(21) 1-2019-01741

(22) 05/04/2019

(45) 25/10/2021 403

(43) 27/05/2019 374A

(73) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội (VN)
334 Nguyễn Trãi, quận Thanh Xuân, thành phố Hà Nội

(72) Lưu Văn Bôi (VN); Nguyễn Thị Sơn (VN); Phạm Ngọc Lân (VN); Lê Thanh Sơn (VN); Yasuaki Maeda (JP); Dương Phước Hùng (VN); Đỗ Tuyết Anh (VN); Hoàng Lường Nghĩa (VN); Phạm Văn Quang (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT DIESEL SINH HỌC VÀ MUỐI KẼM
CARBOXYLAT TỪ CHẤT BÉO HÀM LƯỢNG AXIT BÉO TỰ DO CAO

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất diesel sinh học và muối kẽm carboxylat từ chất béo có hàm lượng axit béo tự do trên 3%. Bằng cách xà phòng hóa axit béo tự do trong chất béo với dung dịch kiềm, sau đó kết tủa dưới dạng muối kẽm carboxylat. Phần triglyxerit tách ra không chứa axit béo tự do, được chuyển hóa thành diesel sinh học bằng phản ứng chuyển đổi este. Phương pháp theo sáng chế cho phép sản xuất đồng thời diesel sinh học và muối kẽm với hiệu suất cao, ổn định. Sản phẩm thu được đáp ứng yêu cầu về chất lượng làm nhiên liệu diesel sinh học và làm chất ổn định nhiệt cho nhựa PVC.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực hóa học ứng dụng, cụ thể là sáng chế đề cập phương pháp sản xuất diesel sinh học (biodiesel fuel: BDF) và muối kẽm carboxylat làm phụ gia ổn định nhiệt cho nhựa PVC. Quy trình theo sáng chế cho phép sản xuất đồng thời diesel sinh học và muối kẽm carboxylat từ chất béo có hàm lượng axit béo tự do (free fat acid: FFA) cao.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong công nghệ sản xuất diesel sinh học, có hai kỹ thuật được áp dụng tùy vào chất lượng của chất béo nguyên liệu đầu vào.

Trường hợp nguyên liệu là dầu mỡ động, thực vật có hàm lượng axit béo tự do dưới 3% và hàm lượng nước dưới 0,05% thì quá trình sản xuất được thực hiện theo phương pháp một giai đoạn gọi là chuyển đổi este triglyxerit trong chất béo với alcol trong điều kiện có mặt của chất xúc tác kiềm (KOH, MeONa...). Quá trình này cần kiểm soát để hàm lượng axit béo tự do từ nguyên liệu đầu vào thấp và thường phải là dầu tinh luyện nên sản phẩm diesel thu được có giá thành cao, không cạnh tranh được với diesel từ dầu mỏ.

Đối với chất béo có hàm lượng axit béo tự do trên 3%, nếu áp dụng quá trình chuyển đổi este phương pháp một giai đoạn như trên sẽ xảy ra phản ứng xà phòng hóa gây đình trệ quá trình sản xuất. Khi đó, việc sản xuất diesel sinh học phải sử dụng phương pháp hai giai đoạn. Giai đoạn đầu là phải este hóa nguyên liệu đầu vào với sự có mặt của xúc tác axit, ví dụ H_2SO_4 , để hạ hàm lượng axit béo tự do xuống dưới 3%, tiếp đó, trong giai đoạn hai, thực hiện quá trình chuyển đổi este với chất xúc tác kiềm tương tự như phương pháp một giai đoạn được mô tả ở trên. Phương pháp này cho phép sản xuất được diesel sinh học từ nhiều nguồn chất béo giá rẻ có hàm lượng axit béo tự do cao. Tuy nhiên, quá trình này phức tạp, phải trải qua nhiều bước, thời gian dài, hiệu suất diesel sinh học thấp, nên giá thành sản phẩm tăng cao.

Đã có nhiều kỹ thuật sản xuất diesel sinh học từ các nguồn nguyên liệu có hàm lượng axit béo tự do dưới 3%. Ví dụ, trong sáng chế US 6015440 đã mô tả quy trình chuyển đổi este dầu (mỡ) với metanol có mặt xúc tác KOH theo công nghệ “đun và khuấy”. Đây là phương pháp truyền thống có nhiều hạn chế. Thứ nhất, chuyển đổi este là quá trình thuận nghịch, nên để phản ứng chuyển dịch về phía tạo ra sản phẩm thì

phải sử dụng lượng dư lớn metanol. Thứ hai, vì dầu (mỡ) không tan trong metanol, phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt pha, nên để phản ứng kết thúc hoàn toàn, phải tiến hành khuấy đảo mạnh hỗn hợp ở nhiệt độ cao, trong thời gian tương đối dài. Để tăng sự đồng thể hóa giữa dầu (mỡ) và metanol, nhằm rút ngắn thời gian phản ứng, các tác giả Nurhan Ergun và Peter Panning (US 6440057, 2002) đã dùng kỹ thuật khuấy tĩnh kết hợp kích thích phản ứng bằng sóng siêu âm. Tương tự, trong tài liệu EP 1411042 A1 đã mô tả kỹ thuật khuấy siêu âm với tần số và công suất thay đổi. Ưu điểm của phương pháp dùng sóng siêu âm là thời gian phản ứng được rút ngắn đáng kể (<30 phút) với độ chuyển hóa triglycerit lên tới 98% và diesel sinh học sản xuất được đáp ứng tiêu chuẩn chất lượng ASTM D6751 và EN14142.

Tuy nhiên, các tài liệu trên sử dụng nguyên liệu là dầu hướng dương, dầu hạt cải, dầu đỗ tương bán tinh luyện, là những nguyên liệu chính để sản xuất dầu thực phẩm, nên việc sản xuất diesel sinh học từ nguồn nguyên liệu này sẽ không chỉ ảnh hưởng trực tiếp đến an ninh lương thực mà diesel sinh học sản xuất ra còn có giá thành cao, không cạnh tranh được với diesel dầu mỏ.

Để hạ giá thành diesel sinh học người ta đã nghiên cứu sử dụng các loại chất béo phế thải không sử dụng trong thực phẩm. Đặc điểm của các loại chất béo này là có hàm lượng axit béo tự do cao trên 3%. Ví dụ về các loại chất béo phế thải này là dầu ăn đã qua sử dụng, phân đoạn thải trong quá trình sản xuất dầu ăn, một số loại dầu không ăn được, như dầu jatropha, dầu hạt cao su, v.v.. Chỉ riêng đối với cây cao su, hàng năm mỗi hecta cây cao su cho thu hoạch khoảng 400 đến 800 kg hạt. Hạt cao su chứa từ 20 đến 25% dầu. Từ đầu những năm 90 của thế kỷ trước, nhiều cơ sở khoa học bắt đầu nghiên cứu sử dụng dầu hạt cao su làm nguyên liệu sản xuất diesel sinh học. Wendi Pei Qin Ng. và cộng sự (*Clean Techn Environ Policy* (2014) 16:439–453) đã chỉ ra rằng, diesel sinh học từ dầu hạt cao su đáp ứng rất tốt tiêu chuẩn ASTM D6751 và EN 14214 về nhiên liệu cho động cơ đốt trong. Cũng như các loại dầu (mỡ) phế thải khác, dầu hạt cao su chứa hàm lượng FFA cao, từ 20 đến 60%.

Đã có nhiều phương pháp được sử dụng để sản xuất diesel sinh học từ nguồn chất béo chứa hàm lượng axit béo tự do cao. Trong sáng chế WO2006043281 đã mô tả phương pháp, trong đó sử dụng kỹ thuật xà phòng hóa axit béo tự do trong nguyên liệu với dung dịch kiềm, sau khi loại bỏ muối kiềm carboxylat, thu triglycerit để sản xuất diesel sinh học bằng phương pháp một giai đoạn - chuyển đổi este. Đây là phương pháp hiệu quả kinh tế thấp, do mất mát phần nguyên liệu là các axit béo tự do dưới dạng muối kiềm carboxylat. Tài liệu WO2014084938 A1 đưa ra phương pháp sản xuất

diesel sinh học 2 giai đoạn từ nguyên liệu dầu (mỡ) có hàm lượng axit béo tự do cao. Đầu tiên là nguyên liệu được xử lý bằng dung môi để loại bỏ các thành phần không tan. Sau đó là este hóa axit béo tự do bằng metanol với xúc tác là axit ở nhiệt độ và áp suất cao. Cuối cùng tiến hành chuyển đổi este sản phẩm giai đoạn trước bằng metanol với chất xúc tác kiềm. Quá trình này có ưu điểm là chuyển hóa cả axit béo tự do trong nguyên liệu thành nhiên liệu sinh học. Tuy nhiên, đây là quá trình 2 giai đoạn, thời gian dài, tiêu hao năng lượng lớn, lại phải thực hiện trong điều kiện nhiệt độ và áp suất cao nên cần những thiết bị chuyên dụng làm tăng chi phí sản xuất.

Tài liệu US8088183 B2 đưa ra phương pháp sản xuất diesel sinh học từ nguyên liệu có hàm lượng axit béo tự do cao bằng hai giai đoạn, nhưng với cách tiếp cận khác, trong đó ở giai đoạn 1, axit béo tự do có trong dầu (mỡ) được chuyển hóa thành glycerit bằng phản ứng với glycerin sử dụng xúc tác axit (H_2SO_4). Tiếp theo tiến hành chuyển đổi este glycerit bằng metanol sử dụng xúc tác kiềm để thu diesel sinh học. Tương tự, US2012/0073187 cũng đề cập tới phương pháp sản xuất diesel sinh học hai giai đoạn với hệ xúc tác cải tiến *tetra*-butyl titanat và NaOH. Việc dùng phản ứng ngược để chuyển axit béo tự do thành glycerit trước khi chuyển đổi este sẽ mất nhiều thời gian do phản ứng xảy ra chậm và phải tách lượng nước tạo ra do sự este hóa axit béo tự do. Trong US2010/0242346 đã loại nước từ phản ứng este hóa axit béo tự do bằng glycerin. Tuy nhiên, việc bổ sung glycerin khiến quá trình sản xuất bị kéo dài do việc tách glycerin ra khỏi hỗn hợp sau khi phản ứng là một quá trình tốn thời gian.

Tài liệu WO2007/147237 đã mô tả phương pháp sản xuất diesel sinh học từ dầu (mỡ) chứa hàm lượng axit béo tự do cao bằng hai phương pháp. Phương pháp thứ nhất là este hóa toàn bộ axit béo tự do với metanol bằng xúc tác axit H_2SO_4 , tiếp đó thực hiện phản ứng chuyển đổi este bằng cách bổ sung hỗn hợp KOH hòa tan trong metanol mà không tách nước chứa xúc tác axit của giai đoạn một. Phương pháp thứ hai, là thủy phân toàn bộ glycerit trong dầu (mỡ) bằng phản ứng xà phòng hóa với NaOH, tiếp đó là axit hóa xà phòng natri bằng axit vô cơ để thu hồi axit béo tự do (FFA) rồi sản xuất diesel sinh học bằng cách este hóa axit béo tự do với metanol bằng xúc tác axit H_2SO_4 . Cả hai phương pháp này đều rất tốn hóa chất. Trong phương pháp thứ nhất, ngoài lượng kiềm dùng để trung hòa xúc tác axit H_2SO_4 cho phản ứng este hóa ở giai đoạn một, còn phải bổ sung lượng kiềm để thực hiện chuyển đổi este trong giai đoạn hai. Trong phương pháp thứ hai, phải sử dụng lượng kiềm lớn để thủy phân toàn bộ glycerit thành xà phòng, sau đó phải dùng lượng lớn axit H_2SO_4 để chuyển hóa xà phòng thành axit béo tự do. Cuối cùng phải bổ sung thêm lượng axit H_2SO_4 để thực

hiện quá trình este hóa axit béo tự do với metanol thành diesel sinh học. Mặc dù có cải tiến, nhưng quy trình qua nhiều giai đoạn, tốn nhiều thời gian, tiêu thụ lượng lớn hóa chất sẽ làm tăng chi phí nên khó áp dụng trong sản xuất.

Một hướng phát triển khác của công nghệ sử dụng chất béo chứa axit béo tự do cao là sản xuất muối carboxylat kim loại nhóm II, như kẽm, canxi, bari..., để làm phụ gia ổn nhiệt cho nhựa PVC và cao su thay thế cho các phụ gia truyền thống độc hại chứa chì, cadimi.... Đây là thế hệ chất ổn nhiệt mới có giá trị kinh tế cao, thân thiện hơn với môi trường.

Đã có nhiều kỹ thuật sản xuất chất ổn nhiệt từ dầu (mỡ) động thực vật, ví dụ, được mô tả trong các tài liệu US4316852, US2003/0092923, US2013/0008341, trong đó về cơ bản các kỹ thuật đều dựa trên phản ứng giữa dầu (mỡ) với oxit hoặc hydroxyt kim loại kẽm (canxi, bari...) ở nhiệt độ cao (có thể dưới áp suất từ 3 đến 10 at) và thường thực hiện trong môi trường khí nitơ. Ví dụ, trong sáng chế US 2013/0008341 A1 đã mô tả phương pháp sản xuất các chất ổn định nhiệt cácboxylat kim kẽm (canxi, bari) bằng cách đun trực tiếp dầu (mỡ) với oxit, hydroxyt kim loại hóa trị II ở nhiệt độ khoảng 400°C trong môi trường khí nitơ, hoặc xà phòng hóa dầu (mỡ) ở nhiệt độ khoảng 100°C bằng dung dịch NaOH hoặc KOH, sau đó cho xà phòng lỏng natri hoặc kali thu được tác dụng với muối kim loại nhóm II để tạo ra muối carboxylat dùng làm chất ổn nhiệt. Tuy nhiên, các kỹ thuật này chỉ sản xuất được một loại sản phẩm và phải thực hiện trong điều kiện nhiệt độ và áp suất cao, thiết bị phức tạp, khó vận hành.

Có thể thấy từ tài liệu, cho đến nay, từ các nguồn chất béo chứa hàm lượng axit béo cao, người ta chỉ sản xuất được một loại sản phẩm, hoặc là diesel sinh học, hoặc muối cácboxylat kim loại nhóm II bằng hai công nghệ độc lập với nhau. Thứ nhất, việc sản xuất diesel sinh học từ nguồn chất béo chứa hàm lượng axit béo cao đang gặp phải hai khó khăn; trước hết là phải sử dụng công nghệ hai giai đoạn, tốn thời gian và năng lượng, độ chuyển hóa thấp; khó khăn tiếp theo là trong bối cảnh giá dầu mỏ không ổn định, nếu chỉ sản xuất một loại sản phẩm, thì giá diesel sinh học cao, không thể cạnh tranh được với giá diesel dầu mỏ. Thứ hai, từ chất béo muốn sản xuất muối carboxylat kim loại nhóm II làm chất ổn nhiệt, phải tiến hành ở nhiệt độ và áp suất cao, thiết bị phức tạp, khó vận hành, do đó chi phí sản xuất cao.

Do đó, cần có quy trình cải tiến nhằm giải quyết các vấn đề kỹ thuật, theo hướng đa dạng hóa sản phẩm, sản xuất đồng thời diesel sinh học và chất phụ gia ổn nhiệt kẽm carboxylat từ các loại chất béo chứa hàm lượng axit béo tự do cao, tăng hiệu suất

chuyển hóa, giảm được chi phí sản xuất, vừa góp phần bảo đảm an ninh năng lượng và bảo vệ môi trường.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế nhằm giải quyết các vấn đề kỹ thuật trong sản xuất đồng thời hai sản phẩm là diesel sinh học và muối kẽm carboxylat dùng làm phụ gia ổn định nhiệt cho nhựa PVC từ các nguồn chất béo có hàm lượng axit béo tự do cao, cụ thể là có hàm lượng axit béo tự do trên 3%. Trong đó, bằng cách xà phòng hóa axit béo tự do trong nguyên liệu dầu (mỡ) bởi các dung dịch kiềm và xử lý với muối kẽm sunfat để kết tủa hoàn toàn lượng axit béo tự do dưới dạng muối kẽm carboxylat dùng làm chất ổn định nhiệt; đồng thời thu được triglyxerit không chứa axit béo tự do để làm nguyên liệu sản xuất diesel sinh học bằng phản ứng chuyển đổi este theo phương pháp 1 giai đoạn.

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất đồng thời diesel sinh học và muối kẽm carboxylat từ nguyên liệu chất béo có hàm lượng axit béo tự do cao, trong đó quy trình bao gồm các bước:

a) xà phòng hóa axit béo tự do trong nguyên liệu bằng dung dịch kiềm, tỷ lệ mol chất kiềm/FFA từ 1/1 đến 1,1/1 (thể tích/thể tích) với dung môi là nước hoặc etanol/nước; khuấy ở nhiệt độ từ 50°C đến 90°C trong thời gian từ 30 đến 120 phút, thu được hỗn hợp bao gồm xà phòng lỏng và triglyxerit;

b) kết tủa muối kẽm carboxylat bằng cách hạ nhiệt độ hỗn hợp phản ứng thu được từ bước xà phòng hóa axit béo tự do xuống 40°C, sau đó bổ sung dung dịch muối kẽm $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nồng độ 20%, tỷ lệ mol $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /FFA từ 1/1 đến 1,2/1, tiến hành khuấy trong khoảng thời gian từ 30 đến 60 phút, thu được hỗn hợp kết tủa bao gồm muối kẽm carboxylat và triglyxerit;

c) thu muối kẽm carboxylat bằng cách hòa tan hỗn hợp thu được từ bước kết tủa muối kẽm carboxylat vào axeton, sau đó lọc thu phần kết tủa không tan, dịch lọc chứa triglyxerit được tách riêng, rửa kết tủa bằng axeton, sấy ở nhiệt độ 40°C trong điều kiện áp suất giảm thu được muối kẽm carboxylat dạng bột màu trắng ngà; và

d) thu diesel sinh học bằng cách cất loại dung môi từ phần dịch lọc, thu triglyxerit, làm khô đến hàm lượng nước dưới 0,05%, tiếp đó bổ sung dung môi axeton tỷ lệ 20% khối lượng triglyxerit, metanol theo tỷ lệ mol metanol/triglyxerit nằm trong khoảng từ 3/1 đến 7/1 và xúc tác KOH với lượng từ 1 đến 2% khối lượng triglyxerit rồi khuấy trộn trong khoảng từ 30 đến 60 phút ở nhiệt độ trong khoảng từ 30 đến 60°C để phản ứng chuyển đổi este xảy ra hoàn toàn, sau khi cất loại đồng dung môi axeton

và metanol dư, sản phẩm được để yên từ 15 đến 30 phút, tách loại glyxerin lẫn KOH ở lớp dưới, phần diesel sinh học thô được rửa bằng nước khoảng 40°C đến trung tính, sau đó cô nước ở nhiệt độ từ 95 đến 100°C trong điều kiện áp suất giảm, thu được sản phẩm diesel sinh học dạng lỏng sánh.

Theo một phương án ưu tiên, dung dịch kiềm trong bước xà phòng hóa được chọn từ nhóm dung dịch bao gồm NaOH, KOH, Na_2CO_3 , NH_4OH trong nước nồng độ 20% (khối lượng/thể tích).

Theo một phương án ưu tiên, trong đó dung dịch kiềm trong bước xà phòng hóa axit béo tự do được sử dụng theo tỷ lệ dư từ 1 đến 10% mol so với triglyxerit và tỷ lệ chất xúc tác KOH hòa tan trong metanol ở bước thu diesel sinh học là từ 0,75 đến 2% theo khối lượng triglyxerit.

Theo một phương án ưu tiên, trong đó nhiệt độ trong bước xà phòng hóa được tiến hành trong khoảng từ 70°C đến 80°C và nhiệt độ kết tủa muối kẽm carboxylat được thực hiện ở 40°C.

Theo một phương án ưu tiên, trong đó thời gian để thực hiện phản ứng xà phòng hóa và thời gian kết tủa muối kẽm carboxylat là từ 30 đến 60 phút.

Theo một phương án ưu tiên, trong phản ứng chuyển đổi este triglyxerit thành diesel sinh học, tỷ lệ mol metanol/triglyxerit trong nằm trong khoảng từ 4,5/1 đến 5,5/1, lượng đồng dung môi axeton là 20% khối lượng triglyxerit, lượng xúc tác KOH nằm trong khoảng từ 1% đến 1,1% khối lượng triglyxerit, nhiệt độ nằm trong khoảng từ 35 đến 40°C và thời gian trong khoảng từ 30 đến 60 phút.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là hình chụp phổ hồng ngoại khẳng định cấu trúc của muối kẽm carboxylat từ dầu hạt cao su.

Hình 2 là ảnh SEM chứng minh cấu trúc tinh thể của muối kẽm carboxylat từ dầu hạt cao su.

Hình 3 là giản đồ DSC thể hiện sự chuyển pha của muối kẽm carboxylat từ dầu hạt cao su.

Hình 4 là giản đồ TGA thể hiện độ bền nhiệt và quá trình phân hủy theo nhiệt độ của muối kẽm carboxylat từ dầu hạt cao su.

Hình 5 là ảnh chụp sắc ký đồ sắc ký lỏng siêu nhanh (UFLC) thể hiện độ chuyển hóa trong phản ứng chuyển đổi este của triglyxerit từ dầu hạt cao su với metanol bằng chất xúc tác KOH.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, sáng chế mô tả chi tiết với các phương án và các ví dụ thực hiện cụ thể, tuy nhiên, các phương án thực hiện và các ví dụ này chỉ nhằm làm rõ bản chất của sáng chế chứ không nhằm mục đích hạn chế phạm vi yêu cầu bảo hộ của sáng chế.

Theo sáng chế, chất béo có hàm lượng axit béo tự do cao là các loại chất béo bao gồm dầu mỡ động thực vật, ví dụ dầu hạt cao su, dầu hạt cây cọc rào (cây jatropa), dầu ăn đã qua sử dụng, dầu cá từ các nhà máy chế biến thủy hải sản, mỡ gia súc phế thải từ các lò giết mổ, trong đó hàm lượng axit béo tự do trên 3%, cụ thể là nằm trong khoảng từ 3% đến 60%. Các loại dầu này được gọi là dầu mỡ phế thải không sử dụng được trong thực phẩm.

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất diesel sinh học và muối kẽm carboxylat từ chất béo có hàm lượng axit béo tự do cao, trong đó quy trình bao gồm các bước: a) xà phòng hóa axit béo tự do có trong chất béo; b) kết tủa muối kẽm carboxylat; c) thu muối kẽm carboxylat; và d) thu diesel sinh học.

Nguyên liệu được sử dụng trong quy trình theo sáng chế là chất béo có hàm lượng axit béo tự do cao, bao gồm dầu mỡ động thực vật, ví dụ dầu mỡ thải, dầu hạt cao su, dầu hạt cây cọc rào (cây jatropa), dầu ăn đã qua sử dụng, dầu cá từ các nhà máy chế biến thủy hải sản, mỡ gia súc phế thải từ các lò giết mổ, trong đó hàm lượng axit béo tự do trên 3%, cụ thể là nằm trong khoảng từ 3% đến 60%.

Trong bước xà phòng hóa axit béo tự do có trong nguyên liệu chứa hàm lượng axit béo tự do trên 3% được thu gom để làm nguyên liệu cho quá trình sản xuất theo sáng chế. Cần lưu ý rằng, các chất béo có hàm lượng axit béo tự do dưới 3% là loại chất béo có thể dùng làm thực phẩm; còn nếu là loại dầu mỡ động thực vật không ăn được thì hoàn toàn có thể sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất diesel sinh học bằng phản ứng chuyển đổi este theo phương pháp 1 giai đoạn, do đó dầu mỡ động thực vật chứa hàm lượng axit béo tự do dưới 3% không thuộc phạm vi của sáng chế này.

Theo đó, nguyên liệu là chất béo có hàm lượng axit béo tự do nằm trong khoảng từ 3% đến 60%, tốt hơn là 2% đến 55%, hoặc tốt nhất là một giá trị bất kỳ nằm trong khoảng từ 20% đến 60% đều có thể sử dụng để làm nguyên liệu trong quy trình theo sáng chế. Theo đó, sau khi lượng chất béo được thu gom, tiến hành xử lý loại bỏ tạp

chất, phải xác định hàm lượng FFA. Do tỷ lệ lượng axit béo trong dầu (mỡ) thay đổi trong một khoảng rộng, nên phải định lượng hàm lượng FFA để điều chỉnh tỷ lệ chất kiềm dùng cho bước xà phòng hóa và tỷ lệ muối $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ cho bước kết tủa muối kẽm carboxylat nhằm tránh lãng phí hóa chất.

Trong bước xà phòng hóa axit béo tự do chứa trong nguyên liệu được thực hiện với dung dịch kiềm trong dung môi là nước hoặc dung môi EtOH/H₂O, nhiệt độ 50 đến 90°C. Xà phòng hóa axit béo tự do chứa trong nguyên liệu bằng dung dịch kiềm theo tỷ lệ mol kiềm/FFA là từ 1/1 đến 1,1/1. Dung dịch kiềm được sử dụng để xà phòng hóa axit béo tự do được chọn từ nhóm dung dịch bao gồm NaOH, KOH, Na₂CO₃, NH₄OH, tốt hơn là sử dụng dung dịch NH₄OH, tốt hơn nữa là dung dịch NaOH 20% (khối lượng/thể tích). Theo các phương án ưu tiên, thời gian phản ứng xà phòng hóa từ 30 phút đến 120 phút, tốt hơn là từ 30 đến 60 phút. Theo các phương án ưu tiên, nhiệt độ xà phòng hóa được thực hiện trong khoảng từ 60°C đến 80°C, tốt hơn là 70°C.

Trong bước kết tủa muối kẽm carboxylat, sau khi phản ứng xà phòng hóa kết thúc, tiến hành hạ nhiệt độ hỗn hợp phản ứng xuống 40°C, tiếp đó, bổ sung dung dịch muối kẽm $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 20%. Lượng dung dịch muối kẽm được bổ sung sao cho tỷ lệ mol $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /FFA nằm trong khoảng từ 1,1/1 đến 1,2/1, nghĩa là lượng $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ được bổ sung dư từ 1% đến 20% mol so với FFA, tốt hơn là dư từ 5% đến 10% mol so với FFA. Để phản ứng kết tủa xảy ra hoàn toàn, tiến hành khuấy trong khoảng từ 30 đến 60 phút và giữ nhiệt độ ở 40°C. Sử dụng $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ cho phép tách được kết tủa chứa muối kẽm carboxylat và triglyxerit dễ dàng, bằng cách gạn bỏ pha nước và tạp chất tan trong nước, hiệu suất thu hồi triglyxerit và muối kẽm carboxylat đạt tương ứng 95 và 96%.

Trong bước thu muối kẽm carboxylat, hòa tan hỗn hợp kết tủa muối kẽm carboxylat và triglyxerit thu được trong axeton. Sau đó, lọc lấy phần kết tủa, dịch lọc chứa triglyxerit được tách riêng, rửa phần kết tủa bằng axeton, sấy ở nhiệt độ 40°C dưới áp suất giảm, thu được muối kẽm carboxylat là chất rắn dạng bột màu trắng ngà, hiệu suất đạt 96%.

Muối kẽm carboxylat là chất ổn định nhiệt thân thiện hơn với môi trường, được dùng trong công nghiệp chế biến PVC thay cho các chất ổn định nhiệt truyền thống chứa chì và cadimi độc hại đang bị hạn chế sử dụng.

Trong bước sản xuất diesel sinh học, về bản chất, quá trình này được thực hiện tương tự như phương pháp sản xuất diesel sinh học từ nguyên liệu là chất béo có hàm lượng axit béo tự do dưới 3% và hàm lượng nước dưới 0,05%. Do triglyxerit không tan trong metanol, phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt pha, nên đã sử dụng đồng dung môi axeton để hòa tan triglyxerit và metanol để quá trình chuyển đổi este xảy ra trong môi trường đồng thể, tốc độ nhanh, độ chuyển hóa cao, chất lượng diesel sinh học thu được tốt.

Theo đó, phần dịch lọc sau bước tách muối kẽm carboxylat nêu trên, được cất loại dung môi. Tiếp đó, triglyxerit được tách và làm khô đến hàm lượng nước dưới 0,05%. Quá trình sản xuất diesel sinh học được thực hiện bằng cách cho hỗn hợp triglyxerit chứa 20% khối lượng axeton phản ứng với metanol theo tỷ lệ mol nằm trong khoảng 3/1 đến 7/1 so với triglyxerit. Theo phương án ưu tiên, tỷ lệ mol metanol/triglyxerit tốt nhất nằm trong khoảng từ 4,5/1 đến 5,5/1, khối lượng xúc tác KOH được bổ sung nằm trong khoảng từ 0,75 đến 2%, tốt hơn là 1% đến 1,2% so với triglyxerit.

Quá trình phản ứng được thực hiện trong điều kiện khuấy trộn trong khoảng thời gian từ 30 đến 120 phút, tốt hơn là từ 30 đến 60 phút, tốt nhất là khoảng từ 30 đến 40 phút. Nhiệt độ phản ứng được duy trì trong khoảng từ 30 đến 60°C, tốt nhất là từ 35 đến 40°C. Kết quả sau khi phản ứng chuyển đổi este kết thúc thu được hỗn hợp chứa diesel sinh học.

Để tinh chế thu diesel sinh học thô, tiến hành cất loại dung môi axeton và metanol dư. Tiếp đó, để yên hỗn hợp trong 15 đến 30 phút, tách loại glyxerin lẫn KOH ở lớp dưới. Phần diesel sinh học thô được rửa bằng nước ấm khoảng 40°C đến trung tính. Tiếp đó, cô loại nước ở nhiệt độ từ 95 đến 100°C trong điều kiện áp suất giảm, thu được diesel sinh học thành phẩm dạng lỏng sánh.

Sản phẩm diesel sinh học thu được từ quy trình theo sáng chế đáp ứng được tiêu chuẩn QCVN1:2015/BKHCN và tiêu chuẩn ASTM D 6751 đối với các chỉ tiêu về hàm lượng metyl este, nước, cặn cacbon, trị số axit, độ ổn định oxy hóa, độ nhớt động, tổng glyxerin, lưu huỳnh.

Sản phẩm diesel sinh học thu được thích hợp làm nhiên liệu sử dụng cho động cơ đốt trong và có thể làm chất hóa dẻo cho PVC và cao su, thay thế một phần chất hóa dẻo dioctyl phtalat truyền thống đang bị hạn chế sử dụng do độc hại cho sức khỏe.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1. Sản xuất diesel sinh học và chất ổn định nhiệt kẽm carboxylat

Thử nghiệm được thực hiện với nguyên liệu là dầu hạt cao su chứa 36% FFA.

Tiến hành khuấy 300kg dầu hạt cao su trong 1000 lít nước với 81,1 kg dung dịch NaOH 20% (dư 5% mol so với FFA) ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 2 giờ.

Sau khi phản ứng xà phòng hóa xảy ra hoàn toàn, hạ nhiệt độ hỗn hợp đến 40°C, vừa khuấy vừa bổ sung 171 kg (119 mol) dung dịch muối ZnSO₄ 20% (dư 10% mol so với FFA). Gạn thu kết tủa muối kẽm carboxylat và triglyxerit. Tiếp đó, hòa tan kết tủa trong 500 lít axeton. Lọc muối kẽm carboxylat, phần dịch lọc chứa triglyxerit được tách riêng. Rửa muối kẽm carboxylat bằng axeton. Sấy muối kẽm carboxylat thu được ở nhiệt độ 40°C dưới áp suất thấp. Hiệu suất muối kẽm carboxylat đạt 96% tính theo lượng FFA.

Phần dịch lọc được cất loại dung môi, thu được triglyxerit, tách và làm khô nước đến 0,05%. Tiếp đó hòa tan 42,5 kg triglyxerit (50 mol) trong 8,5 kg đồng dung môi axeton (20% khối lượng triglyxerit) trong nồi phản ứng. Cho tiếp hỗn hợp 0,425kg KOH (1% khối lượng triglyxerit) trong 8,8 kg metanol (tỷ lệ mol MeOH/triglyxerit = 5,5/1). Tiến hành khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ 40°C trong thời gian 40 phút. Sau khi phản ứng kết thúc, cất thu hồi dung môi axeton và metanol dư. Để yên hỗn hợp trong 15 đến 30 phút, tách glyxerin lẫn KOH ở lớp dưới. Phần diesel sinh học thô được rửa lại bằng nước ấm 40°C cho đến môi trường trung tính. Sau đó cô sản phẩm ở nhiệt độ 95°C đến 100°C trong điều kiện áp suất giảm. Hiệu suất diesel sinh học thu được đạt 96% so với triglyxerit, độ chuyển hóa este đạt 98,1%.

Ví dụ 2. Xác định cấu trúc và chất lượng của muối kẽm carboxylat

Thành phần, cấu trúc và tính chất chất của sản phẩm muối kẽm carboxylat từ thí dụ 1 được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), phổ hồng ngoại (IR), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phân tích nhiệt (TGA/DSC). Kết quả xác định cấu trúc của kẽm carboxylat bằng phổ hồng ngoại được thể hiện trên Hình 1. Trên phổ hồng ngoại có các cực đại hấp thụ ở 2954, 2848 và 1452 cm⁻¹, đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng $\nu_{as}(\text{CH}_2)$, dao động hóa trị đối xứng $\nu_s(\text{CH}_2)$ và dao động biến dạng $\delta(\text{CH}_2)$ của các nhóm metylen trong gốc alkyl; cực đại hấp thụ ở 1398 và 1543 cm⁻¹ với cường độ mạnh, đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ và đối xứng $\nu_s(\text{COO})$ của nhóm carboxylat liên kết với Zn²⁺. Cực đại hấp thụ ở 1743cm⁻¹

liên quan đến nhóm CO este của triglyxerit (lượng vết của TG). Các kết quả phổ IR phù hợp với dữ liệu trong các tài liệu tham khảo (*Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005;44:1627e33 và *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 22407-14).

Cấu trúc tinh thể của muối kẽm carboxylat được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Hình 2 thể hiện ảnh SEM của mẫu muối kẽm carboxylat thu được từ Ví dụ 1. Theo đó, kích thước tinh thể kẽm carboxylat thay đổi trong khoảng từ 2 μm đến 4 μm .

Muối kẽm carboxylat thu được từ dầu hạt cao su theo Ví dụ 1 ở dạng chất rắn. Sự chuyển pha và độ bền nhiệt của muối kẽm carboxylat được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt (TGA). Kết quả khảo sát sự chuyển pha bằng phương pháp đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) trong khoảng từ 35 đến 200 $^{\circ}\text{C}$, tốc độ đốt nóng 10 $^{\circ}\text{C}$ /phút, môi trường khí N_2 , cho thấy có 1 pic chuyển từ pha rắn sang pha lỏng rất nét ở 91,56 $^{\circ}\text{C}$ (Hình 3), ứng với nhiệt độ nóng chảy của muối kẽm carboxylat. Nhiệt độ chuyển pha phù hợp với kết quả đo nhiệt nóng chảy (92 $^{\circ}\text{C}$) chứng tỏ muối carboxylat kẽm thu được có độ tinh khiết cao.

Độ bền nhiệt của muối kẽm carboxylat từ Ví dụ 1 được đo bằng tổn thất khối lượng trong khoảng nhiệt độ từ 35 đến 600 $^{\circ}\text{C}$, tốc độ tăng nhiệt 10 $^{\circ}\text{C}$ /phút, môi trường khí N_2 . Kết quả đo TG (Hình 4) cho thấy, muối kẽm carboxylat bền đến 200 $^{\circ}\text{C}$. Từ 250 $^{\circ}\text{C}$ đến khoảng 470 $^{\circ}\text{C}$ là khoảng nhiệt độ giảm khối lượng lớn nhất, gần 70%, ứng với sự oxy hóa kẽm carboxylat thành CO_2 và ZnO . Sau 570 $^{\circ}\text{C}$, khối lượng còn lại gần như không thay đổi theo nhiệt độ, khoảng 13,5% là khối lượng ZnO tạo thành, ứng với 10,83% kẽm (so với lý thuyết là 10,18%). Kết quả này phù hợp với khối lượng Zn^{2+} xác định được trong muối carboxylat kẽm bằng phương pháp AAS.

Kết quả trên cho thấy muối kẽm carboxylat thu được theo sáng chế có độ tinh khiết cao, chất lượng tốt, phù hợp để sử dụng làm chất ổn định nhiệt cho công nghiệp chế biến PVC và cao su.

Ví dụ 3. Xác định chất lượng diesel sinh học bằng độ chuyển hóa triglyxerit của phản ứng chuyển đổi este

Độ chuyển hóa triglyxerit của phản ứng chuyển đổi este được tiến hành trên máy sắc ký lỏng siêu nhanh UFLC LC 20AD (detector RID 10 A) của hãng Shimadzu và trên máy quang phổ hồng ngoại AVARTA 630 hãng Nicole. Trên hình 5 là sắc ký đồ UFLC của mẫu triglyxerit (1) từ dầu hạt cao su và sắc ký đồ của mẫu diesel sinh học (2) thu được từ triglyxerit. Trên sắc ký đồ (1), bên phải pic nội chuẩn hexadecan ở

17767 là các cực đại hấp của triglyxerit. Trên sắc ký đồ (2), cực đại ở 17757 với diện tích 420.653 là pic của chất nội chuẩn hexadecan. Các metyl este thu được sau phản ứng chuyển đổi triglyxerit ra trước pic nội chuẩn (bên trái) có diện tích 3.336.632, còn bên phải pic nội chuẩn, hấp thụ của mono-, di- và triglyxerit có tín hiệu rất nhỏ, không phát hiện được, chứng tỏ độ chuyển hóa triglyxerit đạt gần như toàn lượng.

Chất lượng của diesel sinh học cũng được xác định bằng các phương pháp phân tích với các thông số theo QCVN 1:2015/BKHCN. Kết quả, phân tích được thể hiện trên bảng 1.

Bảng 1. Chất lượng của diesel sinh học theo sáng chế

Thông số	QCVN1:2015/ BKHCN	Mẫu	Giới hạn		Chuẩn quốc tế
			Max.	Min.	
Hàm lượng metyl este, % KL	96,5	98,1	-	96,5	ASTMD6751
Nước, % thể tích	0,050	0,055	0,050	-	ASTMD6751
Trị số axit, mgKOH/g	0,050	0,04	0,05	-	ASTMD664
Độ nhớt động, 40 ⁰ C, mm ² /s	1,9-6,0	4,99	6	1,9	ASTMD445
Glyxerin tự do, %KL	0,020	-	0,020	-	ASTMD6584
Glyxerin tổng, %KL	0,240	0,200	0,240	-	ASTMD6584
Tro sunfat,% KL	0,020	-	0,020	-	ASTMD 874
Lưu huỳnh, %KL	0,005	0,0007	0.005	-	ASTM D5453
Kali, mg/kg		0,800	-	-	
Natri, mg/kg		3,300			
Canxi, mg/kg		3,100			
Magie, mg/kg		0,600			
Photpho, %KL	0,001	0,0005	0,001	-	ASTMD4951

Kết quả Bảng 1 cho thấy, bằng phương pháp sản xuất theo sáng chế, chất lượng sản phẩm diesel sinh học thu được đáp ứng tiêu chuẩn QCVN1:2015/ BKHCN cũng như tiêu chuẩn quốc tế ASTMD áp dụng đối với nhiên liệu diesel sinh học, đặc biệt là glyxerin tự do và tạp chất như tro sunfat dưới ngưỡng cho phép.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Phương pháp sản xuất diesel sinh học và muối kẽm carboxylat theo sáng chế giải quyết được các khó khăn trong việc sản xuất diesel sinh học hoặc chất ổn định nhiệt kẽm carboxylat từ nguyên liệu chất béo có hàm lượng axit béo tự do cao. Phương pháp này mở ra một hướng mới, cho phép sản xuất được đồng thời diesel sinh học và muối kẽm carboxylat từ nguồn nguyên liệu chất béo phế thải, giá rẻ, không cạnh tranh với dầu (mỡ) dùng làm thực phẩm.

Phương pháp theo sáng chế sản xuất được đồng thời diesel sinh học và muối kẽm carboxylat từ chất béo chứa hàm lượng axit béo cao bằng kỹ thuật đun khuấy bình thường, ở nhiệt độ không cao (đến 70°C) trong điều kiện áp suất khí quyển, thời gian phản ứng nhanh, sử dụng thiết bị rẻ tiền, dễ vận hành, vốn đầu tư ban đầu ít, chi phí sản xuất thấp, triển khai được ở mọi địa điểm, với mọi quy mô.

Phương pháp theo sáng chế là kỹ thuật mới, đơn giản, hiệu quả, tạo giá trị gia tăng cho các nguyên liệu chất béo chứa hàm lượng axit béo cao, khắc phục được nhược điểm của phương pháp truyền thống là chỉ sản xuất một loại sản phẩm, hoặc diesel sinh học phải dùng công nghệ 2 giai đoạn, thời gian phản ứng dài, tốn năng lượng, hiệu suất thấp; hoặc chỉ chất ổn định, phải tiến hành ở nhiệt độ và áp suất cao, sử dụng thiết bị đắt tiền, vận hành phức tạp, vốn đầu tư cao.

Các sản phẩm được sản xuất bằng phương pháp theo sáng chế có chất lượng cao; kẽm carboxylat đáp ứng tiêu chuẩn ASTM D638-2014, phù hợp làm chất ổn định nhiệt thân thiện với môi trường, phục vụ cho việc phát triển công nghiệp chế biến PVC, cao su và diesel sinh học thu được đạt QCVN1:2015/BKHCN và tiêu chuẩn ASTM D6751, thích hợp sử dụng cho động cơ đốt trong, thay thế một phần nhiên liệu hóa thạch, góp phần đảm bảo an ninh năng lượng và bảo vệ môi trường; hoặc làm chất hóa dẻo cho PVC thay thế một phần chất hóa dẻo truyền thống dioctyl phtalat, đang bị phát hiện là độc hại cho sức khỏe.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất diesel sinh học và muối kẽm carboxylat từ nguyên liệu chất béo có hàm lượng axit béo tự do (FFA) trên 3%, trong đó quy trình bao gồm các bước:

a) xà phòng hóa axit béo tự do trong nguyên liệu bằng dung dịch kiềm, tỷ lệ mol chất kiềm/FFA từ 1/1 đến 1,1/1 (thể tích/thể tích) với dung môi là nước hoặc etanol/nước; khuấy ở nhiệt độ từ 50°C đến 90°C trong thời gian từ 30 đến 120 phút, thu được hỗn hợp bao gồm xà phòng lỏng và triglyxerit;

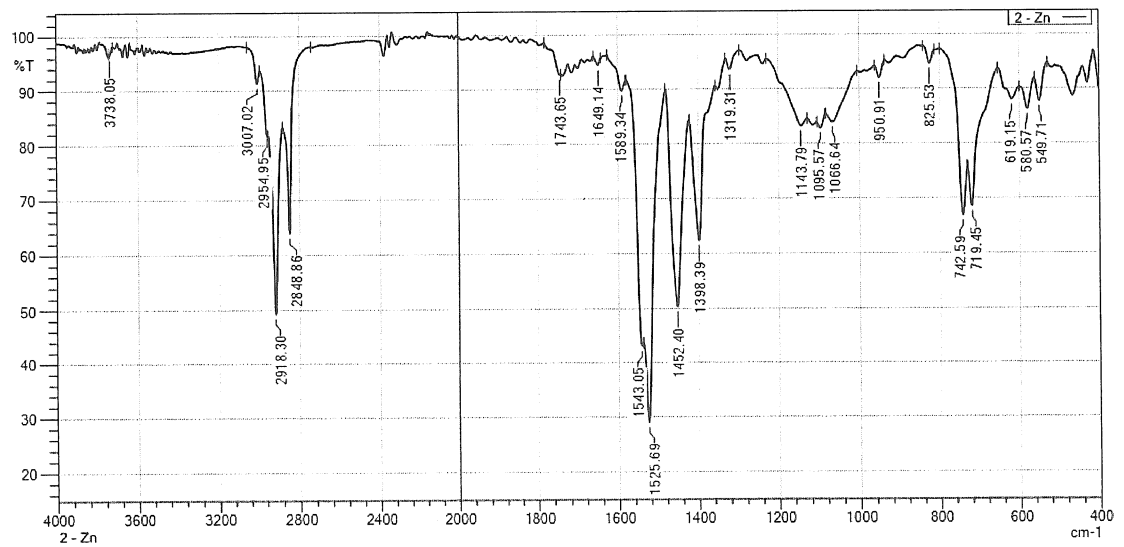
b) kết tủa muối kẽm carboxylat bằng cách hạ nhiệt độ hỗn hợp phản ứng thu được từ bước xà phòng hóa axit béo tự do xuống 40°C, sau đó bổ sung dung dịch muối kẽm $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nồng độ 20%, tỷ lệ mol $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /FFA từ 1/1 đến 1,2/1, tiến hành khuấy trong khoảng thời gian từ 30 đến 60 phút, thu được hỗn hợp kết tủa bao gồm muối kẽm carboxylat và triglyxerit;

c) thu muối kẽm carboxylat bằng cách hòa tan hỗn hợp thu được từ bước kết tủa muối kẽm carboxylat vào axeton, sau đó lọc thu phần kết tủa không tan, dịch lọc chứa triglyxerit được tách riêng, rửa kết tủa bằng axeton, sấy ở nhiệt độ 40°C trong điều kiện áp suất giảm thu được muối kẽm carboxylat dạng bột màu trắng ngà; và

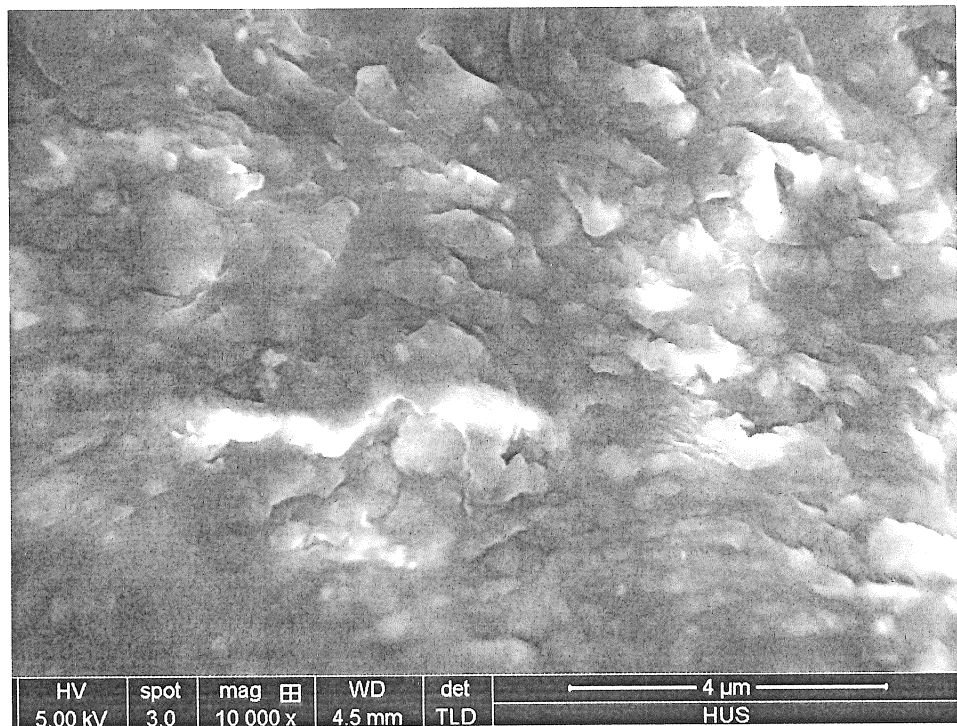
d) thu diesel sinh học bằng cách cất loại dung môi từ phần dịch lọc, thu triglyxerit, làm khô đến hàm lượng nước dưới 0,05%, tiếp đó bổ sung dung môi axeton tỷ lệ 20% khối lượng triglyxerit, metanol theo tỷ lệ mol metanol/triglyxerit nằm trong khoảng từ 3/1 đến 7/1 và xúc tác KOH với lượng từ 1 đến 2% khối lượng triglyxerit rồi khuấy trộn trong khoảng từ 30 đến 60 phút ở nhiệt độ trong khoảng từ 30 đến 60°C để phản ứng chuyển đổi este xảy ra hoàn toàn, sau khi cất loại đồng dung môi axeton và metanol dư, sản phẩm được để yên từ 15 đến 30 phút, tách loại glyxerin lẫn KOH ở lớp dưới, phần diesel sinh học thô được rửa bằng nước khoảng 40°C đến trung tính, sau đó cô nước ở nhiệt độ từ 95 đến 100°C trong điều kiện áp suất giảm, thu được sản phẩm diesel sinh học dạng lỏng sánh.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dung dịch kiềm được chọn từ nhóm dung dịch bao gồm NaOH, KOH, Na_2CO_3 , NH_4OH với nước nồng độ 20% (khối lượng/thể tích).

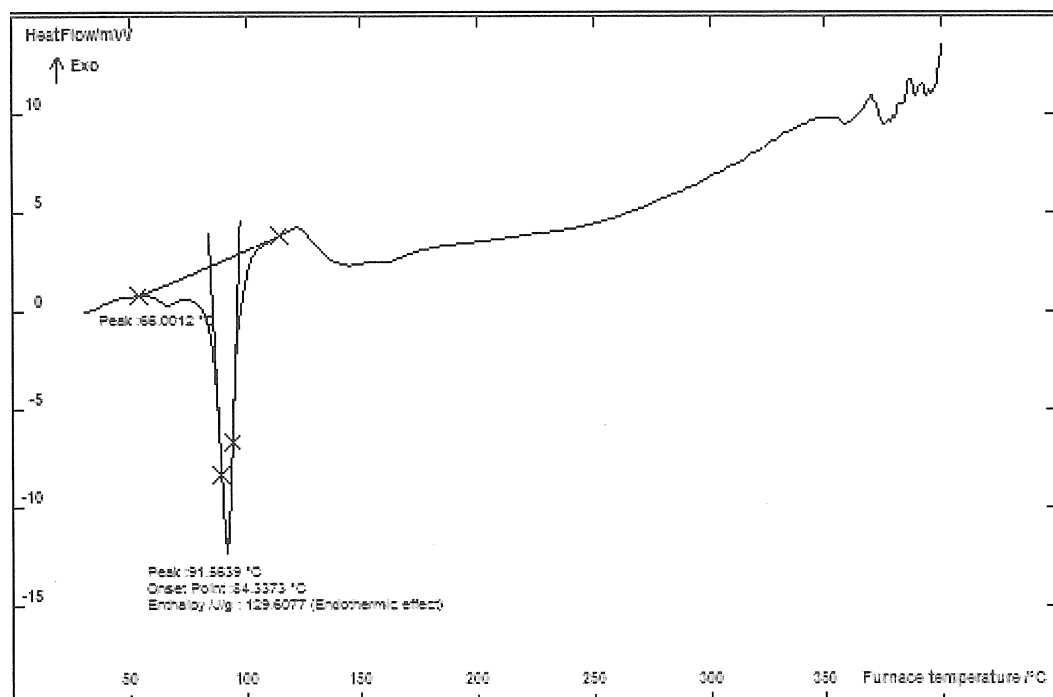
HÌNH 1



HÌNH 2



HÌNH 3



HÌNH 4

