(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

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

(11) **2-0001814**

(51)[7] **C10G 11/00**

(13) **Y**

(21) 2-2015-00088
(22) 10.04.2015
(45) 25.09.2018 366
(43) 27.07.2015 328
(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), Đỗ Thanh Hải (VN), Nguyễn Quang Minh (VN), Nguyễn Hữu Đức (VN), Nguyễn Văn Chúc (VN)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHẤT XÚC TÁC DECARBOXYL HÓA VÀ CHẤT XÚC TÁC CRACKINH-DECARBOXYL HÓA, QUY TRÌNH SẢN XUẤT NHIÊN LIỆU TỪ MỠ ĐỘNG, THỰC VẬT THẢI VÀ AXIT BÉO PHẾ THẢI SỬ DỤNG CÁC CHẤT XÚC TÁC NÀY

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất chất xúc tác decarboxyl hóa và chất xúc tác cracking - decarboxyl hóa hữu dụng để chuyển hóa dầu mỡ động thực vật phế thải thành nhiên liệu hydrocacbon bao gồm các bước:

- Bổ sung muối hoặc oxit của kim loại kiềm thổ vào nguyên liệu quặng dolomit; sau đó bổ sung tiếp nhôm oxit hoặc nhôm hydroxyt vào; trộn đều hỗn hợp thu được, nghiền mịn và nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1200 đến 1400°C để thu được chất xúc tác decarbonyl hóa;

- Trộn đều chất chất xúc tác decarboxyl hóa nêu trên với chất xúc tác FCC (Fluid Catalytic Cracking- cracking xúc tác dòng chảy) thải sau khi đã được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 600 đến 650°C trong dòng không khí, sau đó hỗn hợp được nghiền nhỏ để thu được chất xúc tác cracking-decarboxyl hóa.

Giải pháp hữu ích cũng đề xuất phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon từ các nguồn nguyên liệu dầu mỡ động thực vật phế thải và axit béo phế thải ở áp suất khí quyển trong đó sử dụng các chất xúc tác này.

**Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất nhiên liệu từ các nguồn dầu mỡ động, thực vật và axit béo phế thải. Cụ thể là đề cập đến quy trình sản xuất nhiên liệu từ dầu mỡ động vật thải, các axit béo phế thải từ quá trình chế biến dầu thực vật hoặc các loại dầu thực vật không ăn được thông qua các phản ứng crackinh và decarboxyl hóa ở áp suất thường có sử dụng xúc tác, không sử dụng hydro. Đồng thời, giải pháp hữu ích cũng đề cập đến phương pháp sản xuất các chất xúc tác được sử dụng phù hợp cho các quy trình này.

**Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích**

Dầu mỡ động thực vật có thể được chuyển hóa thành nhiên liệu thông qua các phản ứng este hóa (với các axit béo) hoặc chuyển hóa este hóa (với các triglyxerit). Bản chất của quá trình này là tạo ra các alkyl este của axit béo (thông thường nhất là tạo metyl este của axit béo). Quá trình sản xuất nhiên liệu từ dầu mỡ động thực vật thông qua con đường tạo metyl este bị hạn chế bởi yêu cầu cao về nguyên liệu, quá trình xử lý tinh chế sản phẩm phức tạp, sản phẩm phải pha trộn hạn chế với diezel từ dầu mỏ.

Một phương pháp khác cũng đã được nghiên cứu để sản xuất nhiên liệu trực tiếp từ dầu mỡ động thực vật là quá trình hydro hóa dầu mỡ động thực vật (hydro – treating, hydro – cracking). Nhược điểm của pháp này là sử dụng và tiêu tốn nhiều khí hydro, các yêu cầu rất cao và nghiêm ngặt về thiết bị.

Patent Mỹ số US 4262157 mô tả phương pháp sản xuất sản phẩm có thể sử dụng làm nhiên liệu thông qua phản ứng decarboxyl hóa các axit carboxylic mà không làm phân hủy mạch cacbon của các axit béo. Tuy nhiên, phương pháp này đòi hỏi sự có mặt của diazobixycloalken.

Patent Mỹ số 7781619 B2, Patent Mỹ số 20070244343 A1, EP 1996536 mô tả phương pháp decarboxyl hóa – keton hóa các axit béo tự do (từ dầu mỡ động thực vật) để tạo ra hợp chất keton. Bản chất của phương pháp này bao gồm cả hai phản ứng decarboxyl hóa và dime hóa tạo keton. Xúc tác sử dụng cho quá trình phản ứng là hydrotalxit Mg – Al, phản ứng được thực hiện ở $385^0$C.

Cũng đề cập đến quá trình decarboxyl hóa – dime hóa tạo keton từ các axit béo tự do còn có các giải pháp được đề cập trong WO 2012/170153 và Patent Mỹ số 2012/037767. Các axit béo tinh khiết $C_6 \div C_{20}$ hoặc hỗn hợp axit béo thu được từ dầu cọ hoặc dầu dừa ($C_8 \div C_{22}$) được trộn với các dung môi là các alkan $C_7 \div C_{13}$ hoặc các dung môi thơm $C_6 \div C_8$ hoặc các hợp chất oxygenat (rượu, ete, keton). Hỗn hợp các axit béo trong dung môi (với hàm lượng axit béo nằm trong khoảng 5 – 50% khối lượng) được thực hiện phản ứng decarboxyl hóa – dime hóa ở nhiệt độ 300 – $400^0$C, áp suất 7 – 172 atm, xúc tác sử dụng là các muối cacbonat của kim loại hoặc hydroxit kim loại trên chất mang nhôm oxit, silic oxit .

Patent Mỹ số 20070281875 và WO/2007/136873 đề cập đến phương pháp trong đó sử dụng chất xúc tác axit rắn được hoạt hóa bởi kim loại chuyển tiếp nhóm VIII để decarboxyl hóa các axit béo thành paraffin hoặc olefin. Chất xúc tác axit rắn là các zeolit mordenit, ZSM-4, ZSM-12, ZSM-20, beta-zeolit. Kim loại được sử dụng để hoạt hóa xúc tác là Ni, Pd, Pt. Quá trình phản ứng được thực hiện ở 275 – $325^0$C và áp suất 10 – 35 atm, sử dụng khí nén chứa $H_2$ để tạo áp suất cho phản ứng với hàm lượng $H_2 \leq 5\%$ (thể tích).

Các bài báo của Wei-cheng Wang, fuel 95 (2012) 622 – 629; Simakova, Catalysis today 150 (2010) 28 – 31; Cuiyue Yang, Bioresoure Technology 146 (2013) 569 – 573 đã đề cập đến phản ứng decarboxyl hóa các axit béo $C_{14}$ đến $C_{20}$ để chuyển hóa thành hydrocacbon sử dụng tác nhân $H_2$ ở áp suất cao khoảng vài chục đến vài trăm atm. Các giải pháp được đề cập trong các tài liệu này sử dụng xúc tác Pt hoặc Pd mang trên C hoạt tính hoặc CNT (ống nano cacbon-carbon nano tube).

Hyun-Young Oh, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 17 (2011) 788 – 793 nghiên cứu phản ứng decarboxyl hóa axit naphtenic sử dụng xúc tác oxit kim loại

kiềm thổ. Các phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300 đến $400^0$C, ở áp suất thường. Các nguyên liệu sử dụng là các axit xyclo pentan carboxylic, xyclo hexan carboxylic, benzoic, xyclo hexan propionic, 4-pentyl xyclo hexan carboxylic.

Jeong-Geol Na, Catalysis today 156 (2010) 44 – 48, nghiên cứu điều chế hydrocacbon từ các axit béo thông qua phản ứng decarboxyl hóa mà không sử dụng $H_2$. Xúc tác dùng cho phản ứng là hydrotalxit dạng Mg – Al. Sản phẩm phản ứng là các hydrocacbon $C_7 – C_{17}$.

Patent Mỹ số 7540952 B2 sử dụng chất xúc tác FCC thương mại để crackinh dầu thầu dầu (castor oil) để tạo ra nhiên liệu, trong đó phân đoạn diezel chiếm khoảng 69%. Tuy nhiên, tác giả chưa đề xuất phương pháp xử lý trị số axit cao của sản phẩm thu được.

Cũng với mục đích crackinh dầu thực vật để tạo nhiên liệu còn có nhiều nghiên cứu như Malleswara Rao, Microporous and Mesoporous Material 164 (2012) 148 – 163, kết hợp quá trình crackinh – Fischer Tropsch; Tian Hua, Chinese Journal of Chemistry Engineering, 16(3) 394 – 400 (2008) thay thế nguyên liệu VGO của dầu mỏ bằng dầu thực vật với mục đích tạo ra nhiều xăng và khí olefin nhẹ, chất xúc tác sử dụng là chất xúc tác FCC thương mại kết hợp với chất xúc tác Fischer Tropsch.

Đã biết rằng, chất xúc tác FCC (Fluid Catalytic Cracking- Crackinh xúc tác tầng sôi) thải đóng vai trò làm xúc tác crackinh cho quá trình phản ứng. Phản ứng crackinh bẻ gãy các phân tử glyxerit (bao gồm cả mono-, di-, tri – glyxerit) trong dầu thực vật và mỡ động động vật nhằm tạo ra các phân tử hữu cơ có mạch cacbon ngắn hơn, do đó, các phân tử này có nhiệt độ sôi nằm trong khoảng nhiệt độ sôi của nhiên liệu xăng hoặc diezel.

Tuy nhiên, quá trình phản ứng crackinh các phân tử glyxerit (bao gồm cả mono-, di-, tri–glyxerit) cũng kèm theo các phản ứng oxy hóa, tạo ra các axit béo. Các axit béo này không thể sử dụng trực tiếp làm nhiên liệu, cũng không thể pha trộn vào các phân đoạn nhiên liệu (do nhiên liệu có yêu cầu cao về khả năng chống ăn mòn). Do đó, có nhu cầu cần đến quá trình phản ứng chuyển hóa các axit béo thành các hydrocacbon.

Thông thường, khi chỉ thực hiện quá trình crackinh dầu mỡ động thực vật (chỉ sử dụng xúc tác FCC thải), sản phẩm phản ứng thu được chiếm đến 40 – 50% về khối lượng

là các axit béo. Với hàm lượng axit béo cao như vậy, quá trình ngưng tụ sản phẩm sẽ khó khăn, dễ làm tắc nghẽn sinh hàn do axit béo thường có nhiệt độ đông đặc cao. Hơn nữa, sản phẩm của quá trình crackinh với hàm lượng axit béo lên đến 40 – 50% cũng gây khó khăn về mặt kỹ thuật và tốn nhiều chi phí hơn để thực hiện quá trình chuyển hóa thành hydrocacbon.

Hiện nay chưa có tài liệu nào sử dụng kết hợp xúc tác FCC thải (Fluid Catalytic Cracking- crackinh xúc tác tầng sôi) của nhà máy lọc dầu và sử dụng trực tiếp quặng dolomit để chế tạo chất xúc tác cho quá trình chuyển hóa dầu mỡ động vật thải, các axit béo phế thải từ quá trình chế biến dầu thực vật hoặc các loại dầu thực vật không ăn được thành các hydrocacbon sử dụng làm nhiên liệu.

**Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích**

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất phương pháp sản xuất nhiên liệu từ các nguồn nguyên liệu dầu mỡ động thực vật thải từ các quá trình chế biến, sử dụng dầu thực vật không ăn được để chuyển hóa thành hydrocacbon nhằm tạo ra nguồn nhiên liệu thay thế, có khả năng tái tạo và giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

Một mục đích khác của giải pháp hữu ích là tận dụng nguồn chất thải rắn xúc tác FCC (Fluid Catalytic Cracking- crackinh xúc tác tầng sôi) thải từ nhà máy lọc dầu và sử dụng trực tiếp quặng dolomit để chế tạo chất xúc tác cho quá trình sản xuất nhiên liệu từ các nguyên liệu dầu mỡ động thực vật thải nêu trên.

Mục đích khác của giải pháp hữu ích là đề xuất phương pháp sản xuất chất xúc tác decarboxyl hóa có hoạt tính cao với điều kiện làm việc ở áp suất khí quyển từ các hợp chất khoáng tự nhiên không cần qua nhiều công đoạn chế biến phức tạp.

Để đạt được mục đích nêu trên giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất chất xúc tác decarboxyl bao gồm các bước bổ sung muối hoặc oxit của kim loại kiềm thổ vào nguyên liệu quặng dolomit; sau đó bổ sung tiếp nhôm oxit hoặc nhôm hydroxit vào; trộn đều hỗn hợp thu được, nghiền mịn và nung để thu được chất xúc tác decarboxyl hóa.

Theo một phương án khác, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất chất xúc tác crackinh- decarboxyl hóa phù hợp cho quá trình chuyển hóa nguyên liệu dầu mỡ

động thực vât thải dạng giàu triglyxerit để thu được sản phẩm có trị số axit thấp hơn tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình decarboxyl hóa tiếp theo tạo ra nhiên liệu thuận lợi cho giai đoạn tinh chế. Phương pháp này bao gồm các bước trộn đều chất chất xúc tác decarboxyl hóa với chất xúc tác FCC thải sau khi đã được nung ở nhiệt độ 650 $^{o}$C trong dòng không khí, sau đó hỗn hợp được nghiền nhỏ để thu được chất xúc tác crackinh-decarboxyl hóa.

Theo một phương án khác nữa, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất nhiên liệu từ các axit béo phế thải bao gồm các bước trộn nguyên liệu axit béo phế thải với dung môi, sau đó thực hiện phản ứng decarboxyl hóa hỗn hợp nguyên liệu trên chất xúc tác decarboxyl hóa.

Theo một phương án khác, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất nhiên liệu từ các nguyên liệu dầu mỡ động thực vật thải bao gồm bước chuyển hóa nguyên liệu dầu mỡ động thực vật thải trên chất xúc tác crackinh-dercarboxyl thành sản phẩm trung gian chủ yếu chứa hydrocacbon và axit béo tự do, sau đó chuyển hóa hoàn toàn sản phẩm trung gian thành nhiên liệu hydrocacbon trên chất xúc tác decarboxyl hóa.

**Mô tả vắn tắt các hình vẽ**

Hình 1 thể hiện sơ đồ quy trình sản xuất hydrocacbon nhiên liệu từ các nguyên liệu dầu mỡ động thực vật thải.

Hình 2 thể hiện sơ đồ quy trình sản xuất hydrocacbon nhiên liệu từ các axit béo.

**Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích**

Thuật ngữ "xúc tác FCC thải" được sử dụng trong giải pháp hữu ích này là chất xúc tác crackinh thu được từ phân xưởng RFCC (Residue Fluid Catalytic Cracking - crackinh xúc tác tầng sôi cặn dầu) đã qua sử dụng của nhà máy lọc dầu Dung Quất. Hàm lượng zeolit trong chất xúc tác crackinh đã qua sử dụng trong chất thải rắn này thường nằm trong khoảng từ 20 đến 25% khối lượng.

Thuật ngữ "Dầu mỡ động thực vật thải" được sử dụng trong giải pháp hữu ích này có nghĩa là các loại dầu mỡ động thực vật dùng cho người đã qua sử dụng.

Thuật ngữ "Dầu ăn thải" được sử dụng trong giải pháp hữu ích này có nghĩa là các loại dầu thực vật dùng cho người đã qua sử dụng.

Thuật ngữ "axit béo phế thải" là các axit béo tạo ra từ quá trình chế biến dầu ăn, thành phần này bắt buộc phải tách ra khỏi sản phẩm dầu ăn.

Thuật ngữ "decarboxyl hóa" là sự tách loại $CO_2$ ra khỏi gốc carboxyl của các phân tử axit béo. Quá trình decarboxyl hóa được thực hiện bằng phản ứng decarboxyl hóa trên hệ xúc tác decarboxyl hóa.

Thuật ngữ "crackinh-decarboxyl hóa" là sự kết hợp cả quá trình bẻ gãy các phân tử hữu cơ (quá trình crackinh) và quá trình tách loại $CO_2$ ra khỏi các gốc carboxyl của các phân tử axit béo (quá trình decarboxyl hóa).

Phương pháp sản xuất chất xúc tác decarboxyl

Quặng dolomit với thành phần như trong bảng 1 dưới đây được bổ sung thêm oxit hoặc muối của các kim loại kiềm thổ như Mg, Ca, Sr, Ba. Các kim loại kiềm thổ đóng vai trò ổn định và tăng độ bền hoạt tính cho xúc tác. Trong các nguồn oxit hoặc muối của kim loại kiềm thổ thì đá vôi ($CaCO_3$) là phù hợp hơn cả khi xét cả về tính chất kỹ thuật cũng như tính kinh tế. Hàm lượng $CaCO_3$ được bổ sung thích hợp là nằm trong khoảng từ 2 đến 12% (khối lượng), thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 7% (khối lượng) và thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 3 đến 4% (khối lượng). Hỗn hợp sau khi nghiền mịn được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 800 đến $1500^0$C, thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 1000 đến $1500^0$C, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 1200 đến $1400^0$C. Nhiệt độ nung thích hợp sẽ đảm bảo độ bền của xúc tác cũng như đảm bảo khả năng nghiền sau khi khi nung. Thời gian nung là 2 giờ. Sau khi nung, thu được chất xúc tác decarboxyl hóa. Chất xúc tác decarboxyl hóa này có thể hoạt động hiệu quả tại áp suất thường và không cần sử dụng hydro cho phản ứng decarboxyl hóa các axit béo.

Bảng 1: Thành phần quặng dolomit Thanh Hóa (Việt Nam)

| Thành phần | Đơn vị tính | Kết quả |
|---|---|---|
| MgO | % khối lượng | 21,49 |

| | | |
|---|---|---|
| CaO | % khối lượng | 30,48 |
| $Al_2O_3$ | % khối lượng | 0,13 |
| $Fe_2O_3$ | % khối lượng | 0,09 |
| Mất khi nung | % khối lượng | 52 |
| Thành phần khác | % khối lượng | Không đáng kể |

Phương pháp sản xuất chất xúc tác crackinh – decarboxyl hóa

Chất xúc tác decarboxyl hóa dạng bột mịn được sản xuất theo phương pháp trên là hợp phần A của xúc tác crackinh – decarboxyl hóa.

Chất xúc tác FCC thải từ nhà máy lọc dầu Dung Quất được nung ở $650^0$C trong dòng không khí trong thời gian 2 giờ là hợp phần B của chất xúc tác crackinh – decarboxyl hóa.

Hợp phần A được trộn với hợp phần B theo tỷ lệ khối lượng nhất định. Tỷ lệ này được lựa chọn sao cho thành phần xúc tác crackinh (xúc tác FCC thải đã nung) đủ để đảm bảo rằng quá trình crackinh xúc tác diễn ra là chủ yếu, tránh các phản ứng crackinh nhiệt (crackinh không xúc tác). Tuy nhiên, chất xúc tác crackinh – decarboxyl hóa cũng phải đảm bảo vai trò của quá trình decarboxyl hóa. Do vậy, tỷ lệ phối trộn giữa hợp phần A và hợp phần B nên nằm trong khoảng từ 10/90 đến 60/40 (tỷ lệ khối lượng), tỷ lệ thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 25/75 đến 60/40 (tỷ lệ khối lượng), thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 40/60 đến 50/50 (tỷ lệ khối lượng). Tỷ lệ này đảm bảo hiệu suất thu nhận sản phẩm lỏng của phản ứng là cao nhất và hàm lượng các axit béo trong sản phẩm lỏng đủ nhỏ để đảm bảo tính lưu thể cho quá trình sản xuất tiếp theo.

Sau khi trộn hai hợp phần A và B theo tỷ lệ nêu trên, hỗn hợp được nghiền lại đến kích thước $\leq$ 0,074mm, thu được xúc tác crackinh – decarboxyl hóa.

Phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon từ dầu mỡ động thực vật thải, dầu thực vật không ăn được

Phương pháp sản xuất hydrocacbon nhiên liệu từ các nguyên liệu dầu mỡ động thực vật thải bao gồm các bước như được minh họa trên hình 1 và cụ thể là như sau:

Nguyên liệu dầu mỡ động thực vật thải, dầu thực vật không ăn được được gia nhiệt nhẹ đến nhiệt độ khoảng $50^0$C (để đảm bảo không bị vón cục và/hoặc đông đặc) sau đó nạp vào thiết bị phản ứng kiểu gián đoạn, trong thiết bị đã có chứa sẵn một lượng xúc tác crackinh – decarboxyl hóa thích hợp. Sau khi nạp liệu, hỗn hợp trong thiết bị được khuấy và gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng thích hợp. Tỷ lệ chất xúc tác/nguyên liệu là một trong những thông số phản ứng quan trọng quyết định đến độ chuyển hóa của sản phẩm, hiệu suất thu hồi sản phẩm nhiên liệu lỏng và lượng cặn tạo ra. Nói chung, khi tăng tỷ lệ chất xúc tác/nguyên liệu thì mức độ chuyển hóa của nguyên liệu tăng, lượng sản phẩm tạo ra nhiều hơn. Tuy nhiên, khi lượng chất xúc tác quá lớn (đặc biệt là với thiết bị phản ứng gián đoạn, thời gian tiếp xúc giữa các phân tử nguyên liệu phản ứng với các tâm hoạt tính xúc tác dài) sẽ xảy ra quá trình phản ứng crackinh thứ cấp, tạo ra nhiều sản phẩm nhẹ, đặc biệt là sản phẩm khí. Do vậy, tỷ lệ chất xúc tác/nguyên liệu được chọn nằm trong khoảng từ 0,5/1 đến 2/1 (tỷ lệ khối lượng), thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,5/1 (tỷ lệ khối lượng), thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 1/1 đến 1,2/1 (tỷ lệ khối lượng). Phản ứng crackinh và phản ứng decarboxyl hóa đều là những phản ứng thu nhiệt, do vậy, cần phải cung cấp nhiệt trong suốt quá trình phản ứng. Thông thường, nhiệt độ càng cao thì độ chuyển hóa của nguyên liệu càng tăng. Tuy nhiên, khi nhiệt độ quá cao sẽ xảy ra nhiều phản ứng crackinh thứ cấp, phản ứng crackinh nhiệt làm giảm hiệu suất thu hồi sản phẩm nhiên liệu lỏng. Với mục đích thu được nhiều sản phẩm thuộc phân đoạn diezel, nhiệt độ phản ứng thích hợp là nằm trong khoảng từ 320 đến $450^0$C, thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 350 đến $420^0$C, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 390 đến $420^0$C. Các sản phẩm tạo ra của giai đoạn phản ứng này sẽ bay hơi, đi ra khỏi thiết bị, được làm lạnh qua sinh hàn để ngưng tụ thành dạng lỏng và thu được sản phẩm trung gian I. Sản phẩm trung gian I bao gồm các hydrocacbon, các axit béo và một số nhỏ các hợp chất hữu cơ chứa oxy khác. Sản phẩm trung gian có nhiệt độ sôi đầu nằm trong khoảng từ 40 đến $45^0$C và nhiệt độ sôi cuối bằng với nhiệt độ phản ứng crackinh – decarboxyl hóa. Quá trình phản ứng kết thúc khi không còn sản phẩm hơi và lỏng thoát ra từ thiết bị phản ứng, thường là sau 3 giờ. Sản phẩm trung gian I có trị số axit nằm trong khoảng từ 40 đến 50

mgKOH/g. Sản phẩm này gồm thành phần hydrocacbon chiếm khoảng 70 – 75%, axit béo tự do chiếm khoảng 20 – 25% và một lượng nhỏ các chất hữu cơ khác. Với hàm lượng axit béo cao như vậy, sản phẩm trung gian I chưa thể sử dụng làm nhiên liệu (nhiên liệu yêu cầu trị số axit $\leq$ 0,5 mgKOH/g). Do vậy, cần tiếp tục quá trình phản ứng decarboxyl hóa nhằm chuyển hóa axit béo tự do thành các hydrocacbon.

Sau quá trình crackinh – decarboxyl hóa, sản phẩm trung gian I thu được tiếp tục được phản ứng decarboxyl hóa với hệ xúc tác decarboxyl hóa. Thiết bị phản ứng và quá trình phản ứng decarboxyl hóa cũng tương tự như với quá trình crackinh – decarboxyl hóa. Nguyên liệu được nạp vào thiết bị phản ứng gián đoạn đã chứa sẵn một lượng chất xúc tác decarboxyl hóa thích hợp. Khuấy và gia nhiệt hỗn hợp trong thiết bị đến nhiệt độ phản ứng thích hợp. Sản phẩm của phản ứng sẽ bay hơi ra khỏi thiết bị, đi qua thiết bị sinh hàn và ngưng tụ thành dạng sản phẩm lỏng. Tỷ lệ chất xúc tác/nguyên liệu là 0,2/1 – 3/1 (tỷ lệ khối lượng), thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 0,5/1 đến 2/1, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 1/1 đến 1,5/1. Đây là khoảng tỷ lệ chất xúc tác/nguyên liệu thích hợp để các phân tử axit béo tự do trong nguyên liệu tiếp xúc và phản ứng trên các tâm hoạt tính decarboxyl hóa để tạo thành các phân tử hydrocacbon. Các phân tử hydrocacbon tạo ra này sẽ nhanh chóng bay hơi và thoát ra khỏi thiết bị phản ứng, tránh các phản ứng phụ không mong muốn là phản ứng crackinh nhiệt. Nhiệt độ phản ứng thích hợp là nằm trong khoảng từ 300 đến 450$^0$C, thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 350 đến 420$^0$C, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 380 đến 400$^0$C. Đây là khoảng nhiệt độ đủ để cấp năng lượng cho phản ứng decarboxyl hóa và cũng giảm tối ra phản ứng phụ crackinh nhiệt. Hơi sản phẩm phản ứng thoát ra được ngưng tụ bởi hệ thống sinh hàn và dẫn vào bình chứa sản phẩm II. Sản phẩm trung gian II chứa khoảng 5% nước, 93 – 94% là các $C_6$ – $C_{20}$ hydrocacbon và một lượng nhỏ các tạp chất khác như axit béo dư, este, cốc. Sản phẩm trung gian II được tách nước sau đó tinh chế bằng phương pháp chưng cất để tạo ra các sản phẩm nhiên liệu hydrocacbon. Sản phẩm nhiên liệu hydrocacbon này có số nguyên tử cacbon nằm trong khoảng từ 6 đến 20 nguyên tử cacbon, hay còn gọi là $C_6$ – $C_{20}$ hydrocacbon, tập trung nhiều là hydrocacbon có 15 đến 17 nguyên tử cacbon, nhiệt độ sôi đầu trong khoảng 45 – 50$^0$C, nhiệt độ sôi cuối khoảng 360 – 370$^0$C. Như vậy, sự phân bố mạch cacbon và nhiệt độ sôi hoàn toàn phù hợp với nhiên liệu xăng và diezel (phân

đoạn xăng có nhiệt độ sôi cuối đến 200$^0$C, phân đoạn diezel có nhiệt độ sôi nằm trong khoảng từ 200 đến 350$^0$C). Quá trình phản ứng kết thúc khi không còn sản phẩm hơi và lỏng thoát ra từ thiết bị phản ứng, thường là sau 2 giờ.

Phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon từ axit béo phế thải (axit béo tự do sinh ra từ quá trình sản xuất dầu ăn)

Phương pháp sản xuất nhiên liệu hydrocacbon từ axit béo phế thải bao gồm các bước như được minh họa trên Hình 2, cụ thể như sau:

Axit béo (sản phẩm phụ của quá trình tinh chế, sản xuất dầu ăn) với thành phần gồm 8 đến 20 nguyên tử cacbon, trong đó chủ yếu là thành phần gồm 14 đến 16 nguyên tử cacbon được trộn với $H_2O$ và dung môi hydrocacbon với hàm lượng thích hợp sau đó được nạp vào thiết bị phản ứng gián đoạn đã chứa sẵn một lượng xúc tác decarboxyl thích hợp. Khuấy và gia nhiệt hỗn hợp trong thiết bị phản ứng đến nhiệt độ thích hợp. Sản phẩm phản ứng tạo ra sẽ bay hơi ra khỏi thiết bị, đi qua thiết bị sinh hàn và ngưng tụ tạo ra sản phẩm trung gian. Sản phẩm trung gian có thành phần chính là các hydrocacbon và chứa một phần nhỏ là các axit béo và các hợp chất chứa oxy khác. Sản phẩm trung gian có trị số axit nằm trong khoảng từ 0,6 đến 1,4 mgKOH/g (tương đương khoảng 0,3 – 0,7% (khối lượng) axit béo). Một phần sản phẩm trung gian được đưa trở lại trộn với nguyên liệu axit béo để đưa vào phản ứng decarboxyl hóa, phần còn lại được tinh chế bằng phương pháp chưng cất ở 105$^0$C, để tạo ra sản phẩm. Quá trình tinh chế là quá trình cất phân đoạn để thu các phân đoạn nhiên liệu bao gồm phân đoạn xăng, phân đoạn diezel, phần cặn có thể làm dầu đốt.

Dung môi hydrocacbon có thể là các dung môi thơm gồm 7 đến 11 nguyên tử cacbon (ví dụ, toluen, xylen, trimetyl benzen, isopropylbenzen, butyl-benzen) hoặc các alkan mạch thẳng có 12 đến 20 nguyên tử cacbon hoặc phân đoạn diezel từ dầu mỏ (nhiệt độ sôi nằm trong khoảng từ 200 đến 350$^0$C) hoặc sản phẩm hydrocacbon của quá trình decarboxyl hóa. Hàm lượng dung môi trong hỗn hợp phản ứng thích hợp nằm trong khoảng từ 20 đến 70% (khối lượng), thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 50% (khối lượng), thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 30 đến 40% (khối lượng). Hàm lượng nước trong hỗn hợp thích hợp nằm trong khoảng từ 3 đến 15% (khối lượng), thích

hợp hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 12% (khối lượng), thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 8 đến 10% (khối lượng).

Tỷ lệ chất xúc tác/nguyên liệu là nằm trong khoảng từ 0,2/1 đến 3/1 (tỷ lệ khối lượng), thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 0,5/1 đến 2/1, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 1/1 đến 1,5/1. Nhiệt độ phản ứng thích hợp là nằm trong khoảng từ 300 đến $450^0$C, thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 350 đến $420^0$C, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 380 đến $400^0$C. Quá trình phản ứng kết thúc khi không còn sản phẩm hơi và lỏng thoát ra từ thiết bị phản ứng, thông thường là sau 2 giờ phản ứng.

**Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích**

Giải pháp hữu ích 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 giải pháp hữu ích.

Ví dụ 1:

Bước 1: Cho 1012g quặng dolomit (đã sấy về độ ẩm ≤ 2%), 33g $CaCO_3$ và 55g $Al(OH)_3$ (đã sấy về độ ẩm ≤ 2%) vào thiết bị nghiền bi. Sau quá trình nghiền, sàng qua sàng 0,074mm và nung ở nhiệt độ $1.250^0$C thu được 1kg bột xúc tác mịn với kích thước hạt ≤ 0,074mm được gọi là chất xúc tác decarboxyl hóa.

Bước 2: Lấy 500g xúc tác FCC thải đã nung ở 600 – $650^0$C trong dòng không khí trong 2 giờ trộn với 500g chất xúc tác decarboxyl hóa thu được ở bước 1 và nghiền qua máy nghiền về kích thước ≤ 0,074mm, thu được xúc tác crackinh – decarboxyl hóa.

Bước 3: Cho 500g chất xúc tác thu được ở bước 2 và 500g dầu ăn thải đã lọc cặn, có chỉ số axit 10mg KOH/g vào thiết bị phản ứng làm việc gián đoạn dung tích 5 lít và thực hiện phản ứng crackinh – decarboxyl hóa ở nhiệt độ $400\pm5^0$C, tốc độ khuấy 180 vòng/phút. Hơi sản phẩm thoát ra từ thiết bị phản ứng được ngưng tụ qua sinh hàn và đưa vào bình chứa sản phẩm trung gian. Quá trình phản ứng kết thúc sau 3 giờ, khi không còn sản phẩm hơi và lỏng thoát ra từ thiết bị phản ứng. Sau khi phản ứng kết thúc, thu được 450g sản phẩm trung gian I có chỉ số axit 54mg KOH/g.

Bước 4: Cho toàn bộ 450g sản phẩm trung gian I có chỉ số axit 54mg KOH/g vào thiết bị phản ứng làm việc gián đoạn thứ 2 có dung tích 5 lít. Cho 500g xúc tác decarboxyl hóa thu được ở bước 1 vào thiết bị phản ứng và thực hiện phản ứng ở 390±5$^0$C, tốc độ khuấy 180 vòng/phút. Hơi sản phẩm thoát ra từ thiết bị phản ứng được ngưng tụ qua sinh hàn và đưa vào bình chứa sản phẩm. Sau khi phản ứng kết thúc, thu được 382,5g sản phẩm trung gian II. Chưng cất ở 105$^0$C sản phẩm trung gian II thu được 355g sản phẩm. Quá trình phản ứng kết thúc sau 2 giờ, khi không còn sản phẩm hơi và lỏng thoát ra từ thiết bị phản ứng. Sản phẩm thu được có chỉ số axit 0,54mg KOH/g.

Kết quả phân tích chưng cất phân đoạn như được thể hiện trên bảng 2 cho thấy sản phẩm thuộc phân đoạn dầu diezel (DO).

Bảng 2

Thành phần cất phân đoạn của sản phẩm phân đoạn dầu DO

| CHỈ TIÊU | Phương pháp xác định | Đơn vị | Kết quả |
|---|---|---|---|
| $T_{10\%}$ | ASTM - D86 | $^o$C | 240 |
| $T_{20\%}$ | | | 258 |
| $T_{30\%}$ | | | 267 |
| $T_{40\%}$ | | | 274 |
| $T_{50\%}$ | | | 285 |
| $T_{60\%}$ | | | 295 |
| $T_{70\%}$ | | | 307 |
| $T_{80\%}$ | | | 328 |
| $T_{90\%}$ | | | 349 |
| $T_{sôi\ cuối}$ | | | 352 |

Kết quả phân tích sắc ký khí – khối phổ (GC-MS) cho thấy trên 95% thành phần là các hydrocacbon và gần 5% là các hợp chất chứa oxy .

Ví dụ 2:

Bước 1: Cho 1012g quặng dolomit (đã sấy về độ ẩm ≤ 2%), 33g $CaCO_3$ và 55g $Al(OH)_3$ (đã sấy về độ ẩm ≤ 2%) vào thiết bị nghiền bi. Sau quá trình nghiền, sàng qua sàng 0,074mm và nung ở 1.250$^0$C thu được 1kg bột xúc tác mịn với kích thước hạt ≤ 0,074mm gọi là chất xúc tác decarboxyl hóa.

Bước 2: Lấy 600g xúc tác FCC thải đã nung ở 600 – 650$^0$C trong dòng không khí trong 2 giờ trộn với 400g xúc tác decarboxyl hóa thu được ở bước 1 và nghiền qua máy nghiền về kích thước ≤ 0,074mm thu được chất xúc tác crackinh – decarboxyl hóa.

Bước 3: Cho 600g xúc tác thu được ở bước 2 và 500g dầu ăn thải đã lọc cặn, có chỉ số axit 10mg KOH/g vào thiết bị phản ứng làm việc gián đoạn dung tích 5 lít và thực hiện phản ứng crackinh – decarboxyl hóa ở nhiệt độ 400±5$^0$C, tốc độ khuấy 180 vòng/phút. Hơi sản phẩm thoát ra từ thiết bị phản ứng được ngưng tụ qua sinh hàn và đưa vào bình chứa sản phẩm trung gian. Quá trình phản ứng kết thúc sau 3 giờ, khi không còn sản phẩm hơi và lỏng thoát ra từ thiết bị phản ứng. Sau khi phản ứng kết thúc, thu được 435g sản phẩm trung gian I có chỉ số axit 78mg KOH/g.

Bước 4: Cho toàn bộ 435g sản phẩm trung gian I có chỉ số axit 78mg KOH/g vào thiết bị phản ứng làm việc gián đoạn thứ 2 có dung tích 5 lít. Cho 522g xúc tác decarboxyl hóa thu được ở bước 1 vào thiết bị phản ứng và thực hiện phản ứng ở 390±5$^0$C, tốc độ khuấy 180 vòng/phút. Hơi sản phẩm thoát ra từ thiết bị phản ứng được ngưng tụ qua sinh hàn và đưa vào bình chứa sản phẩm. Quá trình phản ứng kết thúc sau 2 giờ, khi không còn sản phẩm hơi và lỏng thoát ra từ thiết bị phản ứng. Sau khi phản ứng kết thúc, thu được 391,5g sản phẩm trung gian II. Lắng tách nước sau đó loại hoàn toàn vết nước bằng $Na_2SO_4$ cho sản phẩm trung gian II thu được 364g sản phẩm.

Sản phẩm thu được có chỉ số axit 0,41mg KOH/g.

Kết quả phân tích chưng cất phân đoạn cho thấy sản phẩm thuộc phân đoạn DO.

Kết quả phân tích sắc ký khí – khối phổ (GC-MS) cho thấy trên 97% thành phần là các hydrocacbon và gần 3% là các hợp chất chứa oxy .

Ví dụ 3:

Bước 1: được thực hiện giống như trong ví dụ 1.

Bước 2: Gia nhiệt đến $50^0$C một lượng 225g axit béo cọ (PFAD – Palm Fatty Acid Distillated) có chỉ số axit 178mg KOH/g với 25ml nước cất và cho vào thiết bị phản ứng gián đoạn, cho tiếp vào thiết bị phản ứng 250g diezel thương mại (loại 0,05%S). Sau đó cho 500g chất xúc tác decarboxyl hóa thu được từ bước 1 vào thiết bị phản ứng nêu trên..

Bước 3: Thực hiện phản ứng decarboxyl hóa như bước 4 ở ví dụ 1. Sau khi phản ứng kết thúc, thu được 400g sản phẩm trung gian. Sau khi chưng cất ở $105^0$C sản phẩm trung gian, thu được 375g sản phẩm.

Sản phẩm có chỉ số axit 1,4 mgKOH/g.

Kết quả phân tích chưng cất phân đoạn cho thấy sản phẩm thuộc phân đoạn DO.

Kết quả phân tích sắc ký khí – khối phổ (GC-MS) cho thấy trên 93% thành phần là các hydrocacbon và gần 7% là các hợp chất chứa oxy .

Ví dụ 4:

Bước 1: Được thực hiện giống như trong ví dụ 1.

Bước 2: Gia nhiệt đến $50^0$C một lượng 250g axit béo cọ (PFAD – Palm Fatty Acid Distillated) có chỉ số axit 178mg KOH/g và cho vào thiết bị phản ứng gián đoạn, cho tiếp vào thiết bị phản ứng 250g sản phẩm trung gian II thu được từ ví dụ 1. Sau đó cho tiếp 550g chất xúc tác decarboxyl hóa thu được từ bước 1 vào thiết bị này.

Bước 3: Thực hiện phản ứng decarboxyl hóa như bước 4 ở ví dụ 1. Sau khi phản ứng kết thúc, thu được 405g sản phẩm trung gian. Sau khi chưng cất ở $105^0$C sản phẩm trung gian thu được 371g sản phẩm.

Sản phẩm có chỉ số axit 2,1 mgKOH/g.

Kết quả phân tích chưng cất phân đoạn cho thấy sản phẩm thuộc phân đoạn DO.

Kết quả phân tích sắc ký khí – khối phổ (GC-MS) cho thấy trên 93% thành phần là các hydrocacbon và gần 7% là các hợp chất chứa oxy .

**Lợi ích của giải pháp hữu ích**

Phương pháp theo giải pháp hữu ích cho phép sản xuất được các chất xúc tác decarboxyl hóa và xúc tác crackinh – decarboxyl hóa có hoạt tính cao, phù hợp với các nguồn nguyên liệu dầu ăn thải, axit béo phế thải để chuyển hóa trực tiếp thành nhiên liệu hydrocacbon. Phương pháp sử dụng nguồn nguyên liệu là chất thải rắn của nhà máy lọc dầu, quặng dolomit và một số thành phần nguyên liệu rẻ tiền khác. Như vậy, phương pháp theo giải pháp hữu ích không chỉ có khả năng sản xuất trực tiếp nhiên liệu hydrocacbon từ dầu mỡ động thực vật mà còn tận dụng được các nguồn chất thải cho quá trình sản xuất. Như vậy, phương pháp này hứa hẹn sẽ giảm giá thành cho quá trình sản xuất nhiên liệu từ dầu mỡ động thực vật.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất chất xúc tác decarboxyl bao gồm các bước bổ sung muối hoặc oxit của kim loại kiềm thổ vào nguyên liệu quặng dolomit; sau đó bổ sung tiếp nhôm oxit hoặc nhôm hydroxit vào; trộn đều hỗn hợp thu được, nghiền mịn và nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1200 đến $1400^0$C để thu được chất xúc tác decarboxyl hóa.

2. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, đá vôi ($CaCO_3$) được dùng làm muối kim loại kiềm thổ được bổ sung vào nguyên liệu quặng dolomit với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 12% (khối lượng).

3. Phương pháp sản xuất chất xúc tác crackinh – decarboxyl hóa bao gồm các bước trộn đều chất xúc tác decarboxyl hóa thu được theo điểm 1 hoặc 2 với chất xúc tác FCC thải (Fluid Catalytic Cracking- crackinh xúc tác tầng sôi) sau khi đã được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 600 đến 650 $^o$C trong dòng không khí, sau đó hỗn hợp được nghiền nhỏ để thu được chất xúc tác crackinh-decarboxyl hóa.

4. Phương pháp theo điểm 3, khác biệt ở chỗ, tỷ lệ phối trộn giữa chất xúc tác decarboxyl hóa và chất xúc tác FCC nằm trong khoảng từ 10/90 đến 60/40 (tỷ lệ khối lượng).

5. Phương pháp theo điểm 3 hoặc 4, khác biệt ở chỗ, tỷ lệ phối trộn giữa chất xúc tác decarboxyl hóa và chất xúc tác FCC nằm trong khoảng từ 25/75 đến 60/40 (tỷ lệ khối lượng).

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm 3 đến 5, khác biệt ở chỗ, tỷ lệ phối trộn giữa chất xúc tác decarboxyl hóa và chất xúc tác FCC nằm trong khoảng từ 40/60 đến 50/50 (tỷ lệ khối lượng).

7. Phương pháp sản xuất nhiên liệu từ các axit béo phế thải bao gồm các bước trộn nguyên liệu axit béo phế thải với dung môi, sau đó thực hiện phản ứng decarboxyl hóa hỗn hợp nguyên liệu trên chất xúc tác decarboxyl hóa thu được theo phương pháp được nêu ở điểm 1 hoặc 2.

8. Phương pháp theo điểm 7, khác biệt ở chỗ, dung môi được sử dụng là nước và dung môi hydrocacbon, trong đó dung môi hydrocacbon có thể là các dung môi thơm gồm 7

đến 11 nguyên tử cacbon như toluen, xylen, trimetyl benzen, isopropylbenzen, butyl-benzen hoặc các alkan mạch thẳng có 12 đến 20 nguyên tử cacbon hoặc phân đoạn diezel thu được từ dầu mỏ (nhiệt độ sôi nằm trong khoảng từ 200 đến $350^0$C) hoặc sản phẩm hydrocacbon của quá trình decarboxyl hóa.

9. Phương pháp theo điểm 7 hoặc 8, khác biệt ở chỗ, tỷ lệ chất xúc tác decarboxyl/nguyên liệu là nằm trong khoảng từ 0,2/1 đến 3/1 (tỷ lệ khối lượng).

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm 7 đến 9, khác biệt ở chỗ, tỷ lệ chất xúc tác decarboxyl/nguyên liệu là nằm trong khoảng từ 0,5/1 đến 2/1.

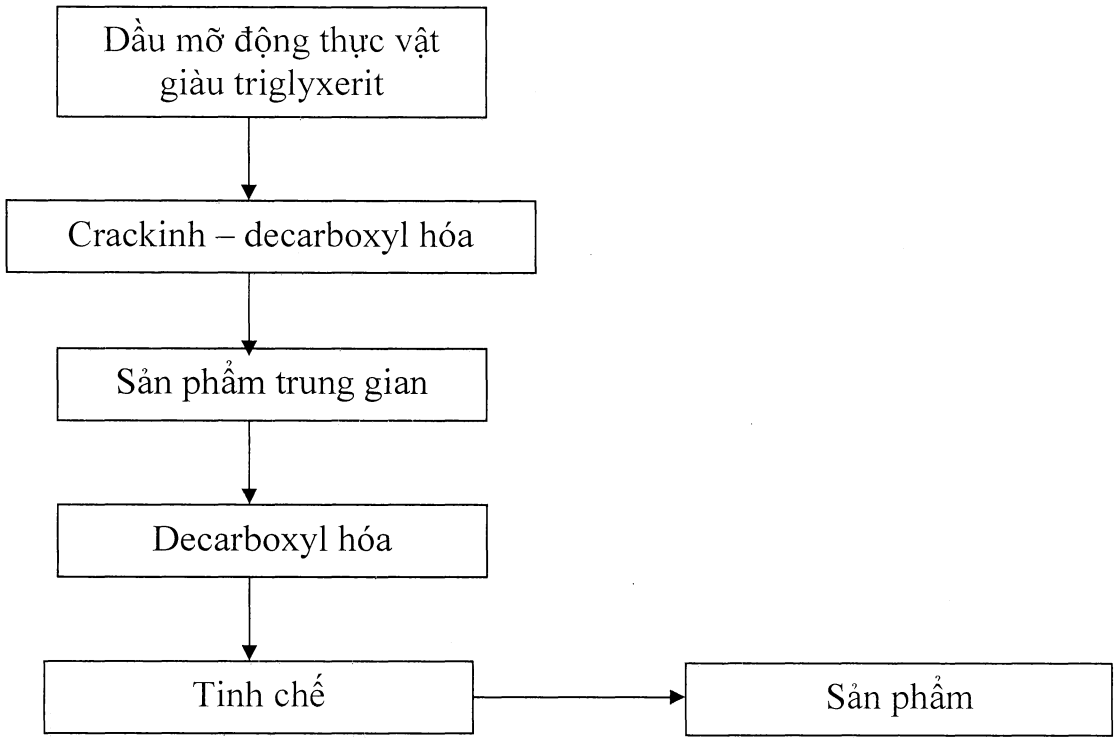
11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm 7 đến 10, khác biệt ở chỗ, tỷ lệ chất xúc tác decarboxyl/nguyên liệu là nằm trong khoảng từ 1/1 đến 1,5/1.

12. Phương pháp sản xuất nhiên liệu từ các nguyên liệu dầu mỡ động thực vật thải bao gồm các bước chuyển hóa nguyên liệu dầu mỡ động thực vật thải trên chất xúc tác crackinh-dercarboxyl thu được theo phương pháp được nêu ở điểm bất kỳ trong số các điểm 3 đến 6 thành sản phẩm trung gian chủ yếu chứa hydrocacbon và axit béo tự do, sau đó chuyển hóa hoàn toàn sản phẩm trung gian thành nhiên liệu hydrocacbon trên chất xúc tác decarboxyl hóa thu được theo phương pháp được nêu ở điểm 1 hoặc 2.

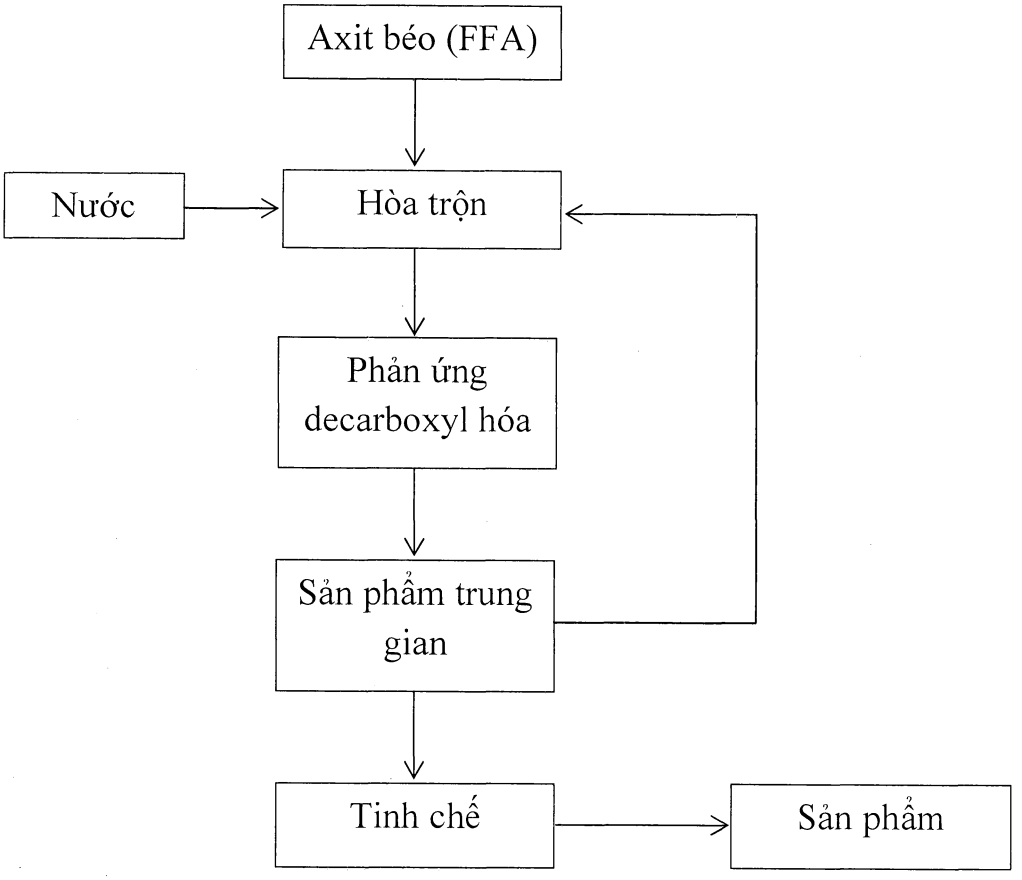
13. Phương pháp theo điểm 12, khác biệt ở chỗ, tỷ lệ chất xúc tác crackinh-dercarboxyl/nguyên liệu dầu mỡ động thực vật thải được chọn nằm trong khoảng từ 0,5/1 đến 2/1 (tỷ lệ khối lượng).

14. Phương pháp theo điểm 12 hoặc 13, khác biệt ở chỗ, tỷ lệ chất xúc tác crackinh-dercarboxyl /nguyên liệu dầu mỡ động thực vật thải được chọn nằm trong khoảng từ 0,8/1 đến 1,5/1 (tỷ lệ khối lượng).

15. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm 12 đến14, khác biệt ở chỗ, tỷ lệ chất xúc tác crackinh-dercarboxyl /nguyên liệu dầu mỡ động thực vật thải được chọn nằm trong khoảng từ 1/1 đến 1,2/1 (tỷ lệ khối lượng).




Hình 1: Sơ đồ quy trình sản xuất nhiên liệu hydrocacbon từ dầu mỡ động thực vật thải, dầu thực vật không ăn được




Hình 2: Sơ đồ quy trình sản xuất nhiên liệu hydrocacbon từ axit béo phế thải