



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

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

(11)



1-0024041

(51)⁷ C10G 45/40

(13) B

(21) 1-2016-03708

(22) 03/03/2015

(86) PCT/JP2015/056237 03/03/2015

(87) WO2015/133487A1 11/09/2015

(30) 2014-040590 03/03/2014 JP

(45) 25/06/2020 387

(43) 27/03/2017 348A

(73) NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (JP)

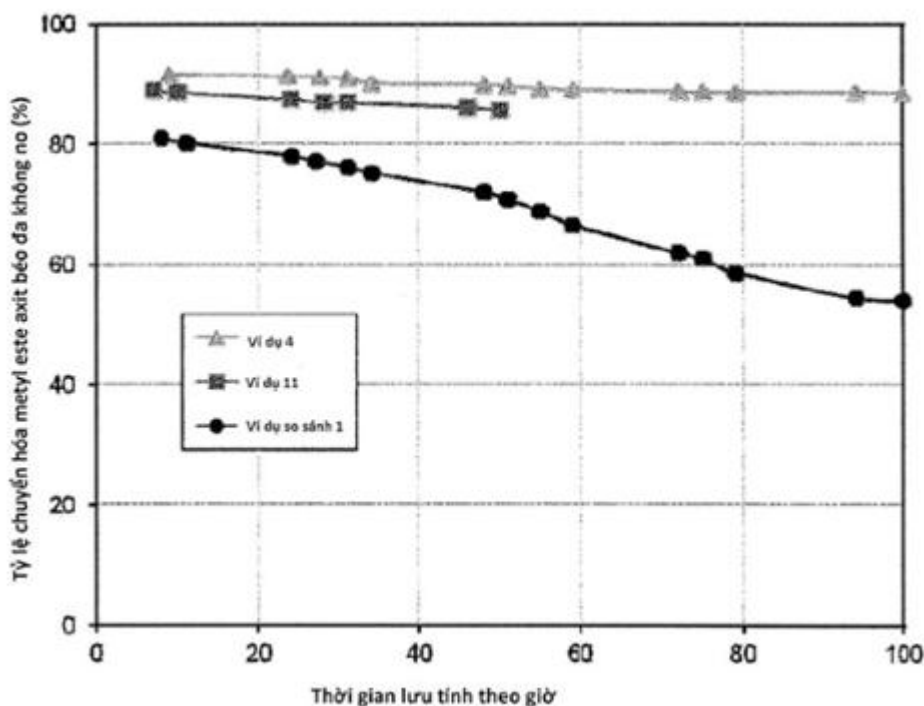
3-1, Kasumigaseki 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8921, Japan

(72) MOCHIZUKI Takehisa (JP); TOBA Makoto (JP); YOSHIMURA Yuuji (JP); ABE Yohko (JP); CHEN Shih-Yuan (CN)

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP HYDRO HÓA NHIÊN LIỆU DIEZEL SINH HỌC

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học để sản xuất nhiên liệu diesel sinh học có độ bền oxy hóa và đặc tính dòng chảy nguội cao. Giải pháp nêu trong sáng chế dùng để sản xuất nhiên liệu diesel sinh học có độ bền oxy hóa cao, bằng cách hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học với sự có mặt của oxy trong hệ phản ứng có chất xúc tác chứa ít nhất một loại kim loại hiếm được chọn từ các kim loại thuộc Nhóm 8 đến 10 trong bảng tuần hoàn.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhiên liệu diesel sinh học được tạo nên từ các alkyl este của axit béo mạch dài được sản xuất từ các loại dầu thực vật hoặc các loại mỡ động vật, là những sản phẩm tự nhiên, và vì vậy, nhiên liệu diesel sinh học ngày càng được biết đến nhiều và trở nên phổ biến chủ yếu ở Châu Âu và Đông Nam Á, như là những nguyên liệu thay thế thân thiện với môi trường đối với dầu nhẹ. Tiêu chuẩn châu Âu EN 14214, tiêu chuẩn Nhật Bản JIS K2390, và tiêu chuẩn Hoa Kỳ ASTM D6751 được coi là những tiêu chuẩn để điều chỉnh chất lượng của nhiên liệu diesel sinh học để cho phép sử dụng nhiên liệu diesel sinh học một cách an toàn làm nhiên liệu ô tô, và những tiêu chuẩn chất lượng này phải đáp ứng được khi pha nhiên liệu diesel sinh học với dầu nhẹ và đưa ra thị trường.

Để cải thiện độ bền oxy hóa của nhiên liệu diesel sinh học, các kỹ thuật bổ sung chất chống oxy hóa đã được biết đến (tài liệu sáng chế 1 và 2). Tuy nhiên, một lượng lớn chất chống oxy hóa cần phải bổ sung để cải thiện độ bền oxy hóa của nhiên liệu diesel sinh học có hàm lượng axit béo không no cao, điều mà dẫn đến làm tăng chi phí sản xuất nhiên liệu. Ngoài ra, việc bổ sung chất chống oxy hóa vào nhiên liệu diesel sinh học không giải quyết được vấn đề về sự sinh bùn cặn, và do đó, yêu cầu phải phát triển hơn nữa kỹ thuật mà cho phép cải thiện độ bền oxy hóa của nhiên liệu diesel sinh học.

Do đó, các tác giả của sáng chế đã đề xuất chất xúc tác hydro hóa có khả năng sản xuất ra nhiên liệu diesel sinh học có độ bền oxy hóa vượt trội, bằng cách hydro hóa có chọn lọc các alkyl este của axit béo đa không no chứa hai hoặc nhiều liên kết đôi và có độ bền oxy hóa kém, trong các alkyl este của axit béo có trong nhiên liệu diesel sinh học, thành các alkyl este của axit béo đơn không no có đặc tính dòng chảy nguội và độ bền oxy hóa tương đối xuất sắc,

dưới áp suất hydro của áp suất khí quyển (tài liệu sáng chế 3 và 4).

Tuy nhiên, dù các chất xúc tác được đề xuất bởi các tác giả của sáng chế có khả năng hydro hóa có chọn lọc các alkyl este của axit béo đa không no thành các alkyl este của axit béo đơn không no lý tưởng, nhiên liệu diesel sinh học có nguồn gốc từ chất béo và dầu tự nhiên chứa nhiều loại tạp chất như các hợp chất lưu huỳnh, hợp chất nitơ và kim loại vi lượng, và những tạp chất này gây ra vấn đề làm nhiễm độc chất xúc tác hydro hóa, do đó làm giảm hoạt tính của chúng.

Việc loại bỏ tạp chất gây ra sự khử hoạt tính của chất xúc tác là hiệu quả như là một biện pháp để giải quyết vấn đề nêu trên, và phương pháp lọc trong sử dụng chất hấp phụ được dùng để loại bỏ tạp chất (tài liệu sáng chế 5). Trong khi phương pháp sử dụng chất hấp phụ có hiệu suất tách cao, lượng chất hấp phụ bị giới hạn, và vì vậy, có những vấn đề như là cần sử dụng một lượng lớn chất hấp phụ khi nhiên liệu diesel sinh học chứa một lượng lớn tạp chất, và sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào loại chất hấp phụ hoặc hợp phần dầu thô (nhiên liệu diesel sinh học thô), cũng như là sự tái tạo và tiêu hủy chất hấp phụ sau khi sử dụng.

Ngoài ra, tài liệu sáng chế 6 còn đề xuất chất xúc tác để hydro hóa mỡ và dầu và phương pháp sản xuất chất xúc tác này. Tuy nhiên, các kỹ thuật được bộc lộ trong đó yêu cầu quá trình hydro hóa phải được thực hiện dưới áp suất cực kỳ lớn là 20MPa chẳng hạn, và không nói rõ là các kỹ thuật này có hiệu quả dưới điều kiện áp suất thấp hay không (1MPa hoặc thấp hơn).

Ngoài ra, để thực hiện hydro hóa các hydrocacbon thơm có trong dầu nhẹ sử dụng chất xúc tác kim loại hiếm, phương pháp được bộc lộ mà trong đó có 100 đến 10000 phần triệu oxy và/hoặc hợp chất hữu cơ chứa oxy được đưa vào hệ phản ứng với hydro, để làm cho chất xúc tác có khả năng chống chịu đối với tạp chất như các hợp chất lưu huỳnh và hợp chất nitơ có trong dầu nhẹ. Tuy nhiên, kỹ thuật nêu trên yêu cầu sự hydro hóa phải được thực hiện dưới áp suất cực kỳ lớn là 3,9MPa chẳng hạn, và không nói rõ là có hiệu quả dưới điều kiện áp suất thấp hay không (1MPa hoặc thấp hơn), như điều kiện để thực hiện hydro

hóa nhiên liệu diesel sinh học. Ngoài ra, kỹ thuật nêu trên còn yêu cầu bổ sung (các) nguyên tố kiềm thổ hiếm nặng vào chất xúc tác kim loại hiếm, để đạt được hiệu quả bổ sung oxy và/hoặc hợp chất hữu cơ chứa oxy, và mặc dù có hiệu quả trong việc ổn định hoạt tính khử lưu huỳnh, nhưng không hiệu quả trong việc ổn định hoạt tính hydro hóa. Thêm nữa, việc bổ sung oxy và/hoặc hợp chất hữu cơ chứa oxy còn dẫn đến làm giảm các hoạt tính ban đầu của cả hoạt tính khử lưu huỳnh lẫn hoạt tính hydro hóa (tài liệu sáng chế 7).

WO2014/031319 bộc lộ phương pháp hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học bao gồm bước hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học với sự có mặt của chất xúc tác chứa ít nhất một loại kim loại hiếm được chọn từ các kim loại thuộc Nhóm 8 đến 10 trong bảng tuần hoàn, trong đó nguyên liệu chứa oxy phân tử.

Tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP 2009-57510 A

Tài liệu sáng chế 2: JP 2009-522421 A

Tài liệu sáng chế 3: JP 5110607 B

Tài liệu sáng chế 4: JP 2011-174028 A

Tài liệu sáng chế 5: JP 2004-307608 A

Tài liệu sáng chế 6: JP 2009-22938 A

Tài liệu sáng chế 7: JP 2002-20766 A

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề được giải quyết bởi sáng chế

Sáng chế được thực hiện trong bối cảnh tình trạng kỹ thuật hiện tại liên quan đến các phương pháp hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học thông thường. Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học để sản xuất nhiên liệu diesel sinh học có độ bền oxy hóa và đặc tính dòng chảy nguội tốt.

Phương pháp giải quyết vấn đề

Các tác giả của sáng chế đã thực hiện các nghiên cứu chuyên sâu để giải quyết những vấn đề nêu trên. Kết quả là, họ đã phát hiện ra rằng, trong quá trình hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học, khi nhiên liệu diesel sinh học chứa oxy được đưa vào với sự có mặt của chất xúc tác chứa thành phần kim loại hiếm để thực hiện phản ứng, thì chất xúc tác thể hiện hoạt tính hydro hóa và độ ổn định cao dưới điều kiện áp suất hydro là 1,0MPa hoặc thấp hơn, qua đó đã hoàn thành sáng chế.

Nói cách khác, sáng chế đề xuất các khía cạnh sau: Phương pháp hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học, phương pháp này bao gồm bước hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học với sự có mặt của chất xúc tác chứa ít nhất một loại kim loại hiếm được chọn từ các kim loại thuộc Nhóm 8 đến 10 trong bảng tuần hoàn, trong đó oxy được phép có mặt trong hệ phản ứng và trong đó nồng độ của oxy tính theo phân tử oxy trong nhiên liệu diesel sinh học là từ 150 đến 3.500 phần triệu. Theo một phương án về phương pháp hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học theo sáng chế, khí chứa oxy được đưa vào hệ phản ứng. Theo một phương án khác về phương pháp hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học theo sáng chế, nhiên liệu diesel sinh học bị oxy hóa cưỡng bức trước.

Hiệu quả của sáng chế

Phương pháp hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học theo sáng chế có hiệu quả trong việc cải thiện hoạt tính ban đầu và ổn định hoạt tính của chất xúc tác hydro hóa cho nhiên liệu diesel sinh học, và dùng để sản xuất nhiên liệu diesel sinh học có độ bền oxy hóa vượt trội. Ngoài ra, phương pháp của sáng chế là một phương pháp rất thiết thực hữu ích trong việc kéo dài tuổi thọ của chất xúc tác, vì phương pháp này không yêu cầu phải bổ sung (các) nguyên tố kiềm thổ hiếm nặng vào chất xúc tác, mà cần thiết trong phương pháp thông thường; nên cho phép chất xúc tác hoạt động được dưới điều kiện áp suất thấp 1MPa hoặc thấp hơn, mà không yêu cầu khả năng chống chịu áp suất hay điều kiện áp suất cao; và cho phép làm giảm đáng kể sự khử hoạt tính của hoạt tính hydro hóa.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là biểu đồ minh họa hiệu quả của việc bổ sung oxy lên hoạt tính hydro hóa của metyl este của axit béo dầu Jatropha (FAME).

Fig.2 là biểu đồ minh họa mối quan hệ giữa tốc độ khử hoạt tính hydro hóa của dầu Jatropha FAME và nồng độ oxy trong hệ phản ứng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dưới đây.

Thuật ngữ nhiên liệu diesel sinh học được sử dụng trong sáng chế đề cập đến nhiên liệu thu được bằng cách chuyển hóa mỡ hoặc dầu tự nhiên tạo nên từ hỗn hợp chứa triglycerit axit béo làm thành phần chủ yếu và diglycerit và/hoặc monoglycerit axit béo là (các) thành phần phụ, thành alkyl este của axit béo bởi sự chuyển hóa este với rượu.

Thuật ngữ “hydro hóa” được sử dụng trong sáng chế đề cập đến phản ứng trong đó hydro được bổ sung vào liên kết không no. Cụ thể là, sáng chế đề cập đến phản ứng trong đó hydro được bổ sung vào liên kết đôi cacbon-cacbon của metyl este của axit béo không no và monoglycerit axit béo không no, là các thành phần của nhiên liệu diesel sinh học.

Phương pháp hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học trong sáng chế không bị giới hạn cụ thể. Tuy nhiên, ưu tiên là phương pháp có khả năng hydro hóa một phần metyl este của axit béo đa không no, là các thành phần dễ bị thoái hóa do oxy hóa, thành metyl este của axit béo đơn không no có độ bền oxy hóa cao hơn. Điều này là vì, khi metyl este của axit béo không no trong nhiên liệu diesel sinh học bị hydro hóa hoàn toàn để tạo thành các metyl este của axit béo no, điểm chảy của nhiên liệu diesel sinh học sẽ tăng đáng kể, khiến nhiên liệu không thể sử dụng làm nhiên liệu lỏng. Các ví dụ về phương pháp hydro hóa được mô tả ở trên bao gồm các phương pháp được bộc lộ trong tài liệu sáng chế 3 và tài liệu sáng chế 4 được đề cập ở trên.

Để thực hiện hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học, mà sự hydro hóa là đặc trưng của sáng chế, bằng cách sử dụng phương pháp được đề cập ở trên và khi

ngăn chặn sự hydro hóa hoàn toàn metyl este của axit béo không no trong nhiên liệu diesel sinh học thành các metyl este của axit béo no, tốt hơn là phản ứng hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học được thực hiện ở nhiệt độ từ 80 đến 130°C, và ở áp suất hydro từ 0,2 đến 0,7MPa. Nếu phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ cao hơn hoặc áp suất cao hơn khoảng được mô tả ở trên, thì dẫn đến sự xảy ra đồng thời rõ rệt sự hydro hóa hoàn toàn thành các metyl este của axit béo no. Ngoài ra, nếu phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn hoặc áp suất thấp hơn khoảng được mô tả ở trên thì dẫn đến vấn đề là sự hydro hóa không hoàn toàn.

Khi thực hiện hydro hóa, chất xúc tác hydro hóa cần phải được phép cùng tồn tại trong hệ phản ứng. Đối với chất xúc tác hydro hóa, (các) kim loại hiếm được chọn từ các kim loại thuộc Nhóm 8 đến 10 trong bảng tuần hoàn, như paladi (Pd) và platin (Pt) được sử dụng. Có thể sử dụng riêng từng kim loại hiếm, hoặc có thể sử dụng nhiều kim loại hiếm.

Ngoài ra, tốt hơn là (các) kim loại hiếm được mang trên chất mang xốp. Đối với chất mang xốp, oxit vô cơ xốp luôn được sử dụng làm chất xúc tác để hydro hóa dầu nhẹ hoặc tương tự, nguyên liệu cacbon xốp như cacbon hoạt tính, hoặc nguyên liệu hữu cơ xốp chứa nhựa trao đổi ion hoặc tương tự có thể được sử dụng. Các ví dụ của nó bao gồm nhôm oxit, silic oxit, titan oxit, zirconi oxit, silic oxit-nhôm oxit, nhôm oxit-bo oxit, nhôm oxit-titan oxit, nhôm oxit-phospho, silic oxit-titan oxit, titan oxit-zirconi oxit và zeolit Y siêu ổn định. Để cho phép (các) kim loại hiếm được mang trên chất mang, phương pháp thông thường để sản xuất chất xúc tác hydro hóa có thể được sử dụng. Các ví dụ của nó bao gồm phương pháp mà trong đó kim loại hiếm được mang trên chất mang bằng cách ngâm tẩm chất mang với dung dịch ngâm tẩm chứa kim loại hiếm bằng phương pháp ngâm tẩm đã biết; hoặc phương pháp mà trong đó tiền chất chất mang và dung dịch ngâm tẩm được khuấy trộn, sau đó đúc, sấy và nung.

Sáng chế được thực hiện nhằm cải thiện hoạt tính ban đầu của chất xúc tác hydro hóa và để giảm đáng kể sự khử hoạt tính của hoạt tính hydro hóa của chất xúc tác hydro hóa, bằng cách cho phép oxy có mặt trong hệ phản ứng trong khi

thực hiện hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học, trong đó nồng độ oxy tính theo phân tử oxy trong nhiên liệu diesel sinh học là từ 150 đến 3.500 phần triệu.

Trong các trường hợp mà ở đó sự hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học được thực hiện với sự có mặt của oxy trong hệ phản ứng, loại lò phản ứng được sử dụng không bị giới hạn cụ thể miễn là nó cho phép chất xúc tác tiếp cận được nhiên liệu diesel sinh học, hydro và oxy được cung cấp với một lượng rất nhỏ. Các ví dụ về lò phản ứng mà có thể được sử dụng bao gồm lò phản ứng tầng cố định trong đó chất xúc tác được cố định bên trong lò phản ứng, lò phản ứng tầng di chuyển trong đó chất xúc tác được phép di chuyển bên trong lò phản ứng, lò phản ứng huyền phù đặc trong đó chất xúc tác được phân tán bên trong lò phản ứng hoặc tương tự.

Trong sáng chế, các ví dụ về phương pháp cho phép oxy có mặt trong hệ phản ứng bao gồm: phương pháp mà trong đó khí chứa oxy được đưa vào hệ phản ứng với nhiên liệu diesel sinh học, để đạt được nồng độ oxy đã định trước; và phương pháp mà trong đó bản thân nhiên liệu diesel sinh học bị oxy hóa cưỡng bức trước để làm tăng nồng độ oxy trong nhiên liệu diesel sinh học, sau đó đưa nhiên liệu diesel sinh học vào hệ phản ứng.

Trong các trường hợp mà khí chứa oxy được đưa vào hệ phản ứng với nhiên liệu diesel sinh học, thì cần phải hòa tan khí chứa oxy vào nhiên liệu diesel sinh học làm nguyên liệu nạp để cung cấp cho hệ phản ứng, hoặc khí chứa oxy có thể được cung cấp cho hệ phản ứng bằng phương thức khác ngoài việc kết hợp khí vào nhiên liệu diesel sinh học làm nguyên liệu nạp, để cho phép tiếp xúc với chất xúc tác.

Các ví dụ về khí chứa oxy bao gồm khí oxy, khí đốt, và tương tự.

Lượng oxy có mặt trong hệ phản ứng tính theo phân tử oxy tốt hơn là từ 150 phần triệu đến 3.500 phần triệu đối với lượng nhiên liệu diesel sinh học. Khi nhiên liệu diesel sinh học bị oxy hóa cưỡng bức từ trước, lượng oxy tăng trong nhiên liệu diesel sinh học dẫn đến quá trình oxy hóa cưỡng bức được gọi là “lượng oxy có mặt trong hệ phản ứng”.

Khi lượng oxy tính theo phân tử oxy ít hơn 150 phần triệu, hiệu quả sáng chế có thể không thu được một cách đầy đủ. Khi lượng oxy tính theo phân tử oxy lớn hơn 3.500 phần triệu, sự oxy hóa chất xúc tác hydro hóa có thể xảy ra, và hoạt tính hydro hóa có thể giảm xuống khi thời gian phản ứng tăng. Lượng oxy tối ưu phụ thuộc vào lượng tạp chất có trong nhiên liệu diesel sinh học, và lượng oxy cũng tồn tại trong hệ phản ứng cần tăng lên khi lượng tạp chất tăng. Đặc biệt tốt hơn là lượng oxy tính theo phân tử oxy được chọn nằm trong khoảng từ 300 đến 2.000 phần triệu, và tốt hơn là nằm trong khoảng 400 đến 1.500 phần triệu.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả dựa vào các ví dụ và các ví dụ so sánh, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở đó.

Đầu tiên, những mô tả sẽ đưa ra các phương pháp đo điểm chảy, độ bền oxy hóa, trị số peroxit và hợp phần của các axit béo trong nhiên liệu diesel sinh học, và định nghĩa của tỷ lệ khử hoạt tính, mà được sử dụng trong các ví dụ.

(Đo điểm chảy)

Đo điểm chảy được thực hiện sử dụng máy kiểm tra tự động điểm chảy/điểm đục (Model MPC-102A; sản xuất bởi Tanaka Scientific Limited.), mà phù hợp với tiêu chuẩn Hoa Kỳ ASTM D6749.

(Đo độ bền oxy hóa)

Đo độ bền oxy hóa được thực hiện theo phương pháp được nêu trong tiêu chuẩn châu Âu EN 14112: 2003 (Phương pháp Rancimat). Thực hiện đo bằng cách: đưa 3g mẫu vào bình chứa đo; cung cấp không khí sạch vào bình chứa đo ở 10l/giờ trong khi gia nhiệt bình chứa đo tới 110°C; thu (các) sản phẩm thoái hóa bay hơi trong nước, và sau đó đo thời gian (thời gian kích ứng) cần để đạt đến điểm uốn mà tại đó độ dẫn điện của nước, mà trong đó sản phẩm thoái hóa dễ bay hơi được thu lại, đột ngột thay đổi. Máy kiểm tra tự động độ ổn định của mỡ và dầu (Rancimat 743; sản xuất bởi Metrohm AG) được sử dụng để đo.

(Đo trị số peroxit)

Đo trị số peroxit (POV) được thực hiện theo phương pháp axit axetic isooctan dựa vào phương pháp phân tích mỡ và dầu tiêu chuẩn 2.5.2.1. Thiết bị tự động chuẩn độ (Titrand 809; sản xuất bởi Metrohm AG) được sử dụng để đo.

(Đo hợp phần axit béo trong nhiên liệu diesel sinh học được hydro hóa xúc tác)

Hợp phần các axit béo có trong nhiên liệu diesel sinh học sau hydro hóa được xác định. Phương pháp sắc ký khí (Model 6890N; sản xuất bởi Agilent Technologies Inc.) được sử dụng để đo (các điều kiện phân tích: bộ dò = FID; cột = cột mao dẫn allylpolysiloxan (xyanopropyl 88%) (Agilent HP-88, chiều dài $\times$ đường kính trong $\times$ chiều dày màng = 100m $\times$ 250 μ m $\times$ 0,2 μ m); điều kiện tăng nhiệt độ = 155°C, 20 phút. $\rightarrow$ tăng nhiệt độ ở 2°C/phút $\rightarrow$ 230°C, 2,5 phút; tốc độ dòng khí vận chuyển: 2,40 ml/phút. (chế độ dòng chảy liên tục); và tỷ lệ phân tách: 100:1).

(Định nghĩa về tỷ lệ khử hoạt tính)

Tỷ lệ khử hoạt tính (giờ^{-1}) = $\{(\text{lượng FAME đa không no trong dầu thô} - \text{lượng FAME đa không no 25 giờ sau phản ứng}) / (\text{lượng FAME đa không no trong dầu thô}) - (\text{lượng FAME đa không no trong dầu thô} - \text{lượng FAME đa không no 50 giờ sau phản ứng}) / (\text{lượng FAME đa không no trong dầu thô})\} / (50\text{giờ} - 25\text{giờ})$

Đối với dầu alkyl este của axit béo, methyl este của dầu Jatropha và methyl este của dầu cọ được sử dụng. Methyl este của dầu Jatropha được sản xuất từ Thái Lan. Hợp phần axit béo và trị số đặc tính vật lý của dầu methyl este thể hiện trong bảng 1. FAME được sử dụng ở đây là viết tắt cho các methyl este của axit béo (Fatty Acid Methyl Ester).

Bảng 1

Các thành phần FAME	Nồng độ của các thành phần tương ứng	
	FAME của dầu	FAME của dầu cọ
	Jatropha	
FAME no	Tổng 21,88%	Tổng 50,01%
C12:0	0,01	0,45
C14:0	0,06	1,26
C16:0	14,39	43,42
C17:0	0,1	0,1
C18:0	7,03	4,26
C20:0	0,21	0,38
C22:0	0,04	0,07
C24:0	0,06	0,07
Cis- FAME không no hóa trị I	Tổng 42,49%	Tổng 40,18%
c-C16:1	0,79	0,19
c-C18:1	41,61	39,84
c-C20:1	0,09	0,16
c-C22:1	0	0
c-C24:1	0	0
Trans- FAME không no hóa trị I	Tổng 0,15%	
t-C16:1	0,08	0,30
t-C18:1	0,07	0,03
t-C20:1	0	0,05
t-C22:1	0	0,21
t-C24:1	0	0
FAME không no hóa trị II	Tổng 33,68%	Tổng 9,14%
FAME không no hóa trị III	Tổng 0,18%	Tổng 0,03%
Thời gian phản ứng	1,3	20,7
Ranximat (giờ)		
Trị số Peroxit (meq/kg)	21	2,1
Nồng độ oxy (phần triệu)	168	16,8
Điểm chảy (°C)	3	13

Ví dụ 1

Điều chế chất xúc tác hydro hóa

Chất mang nhôm oxit được ngâm tẩm với dung dịch nước của phức chất paladi tetraamin bởi phương pháp ngâm tẩm, như là 0,1g (hàm lượng paladi: 0,5% trọng lượng) paladi tính theo kim loại được mang trên 20g chất mang

nhôm oxit, thu được chất xúc tác hydro hóa paladi/nhôm oxit A trong đó paladi được mang chỉ trên bề mặt chất mang nhôm oxit.

Hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Ống phản ứng được nạp chất xúc tác thu được A, và sau đó quá trình khử được thực hiện tại 300°C trong 3 giờ (tốc độ tăng nhiệt độ: 5°C/phút) trong dòng hydro (áp suất khí quyển, 0,11/phút). Sau đó khí oxy tinh khiết là nguồn oxy và FAME của dầu Jatropha được đưa vào ống phản ứng để lượng oxy được bổ sung tương ứng với lượng FAME của dầu Jatropha là 190 phần triệu, để thực hiện hydro hóa FAME của dầu Jatropha.

Việc đánh giá hoạt tính hydro hóa được thực hiện sử dụng lò phản ứng tầng cố định (phương thức dòng đi lên), dưới điều kiện: lượng chất xúc tác là 0,20g; áp suất riêng phần của hydro là 0,5 MPa; nhiệt độ phản ứng là 100°C; vận tốc dòng chảy trong không gian trên giờ theo khối lượng (WHSV) là 144 giờ⁻¹; và tỷ lệ H₂/FAME của dầu Jatropha là 405NL/L. Sản phẩm lỏng thu được được thu lại một cách thường xuyên, và phân tích sắc ký khí. Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 2. FAME được thu lại trong 25 giờ đến 25,5 giờ sau khi bắt đầu phản ứng sử dụng để xác định điểm chảy và độ bền oxy hóa.

Ví dụ 2: hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong ví dụ 1, ngoại trừ lượng oxy được bổ sung thay đổi thành 300 phần triệu. Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ 3: hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong ví dụ 1, ngoại trừ lượng oxy được bổ sung thay đổi thành 390 phần triệu. Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ 4: hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong ví dụ 1, ngoại trừ lượng oxy được bổ sung thay đổi thành 810 phần triệu. Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ 5: hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong ví dụ 1, ngoại trừ lượng oxy được bổ sung thay đổi thành 1.500 phần triệu. Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ 6: hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong ví dụ 1, ngoại trừ lượng oxy được bổ sung thay đổi thành 2.000 phần triệu. Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ 7: hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong ví dụ 1, ngoại trừ lượng oxy được bổ sung thay đổi thành 3.200 phần triệu. Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ 8: hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong ví dụ 1, ngoại trừ việc khí đốt (oxy: nitơ = 21% : 79%) được sử dụng làm nguồn oxy, và lượng oxy được bổ sung so với lượng FAME của dầu Jatropha thay đổi thành 810 phần triệu. Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 2.

Ví dụ so sánh 1: hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong ví dụ 1, ngoại trừ việc không bổ sung oxy. Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2

	Tốc độ khử hoạt tính hydro hóa ($\times 10^{-4} \text{ giờ}^{-1}$)	Điểm chảy ($^{\circ}\text{C}$)	Độ bền oxy hóa Thời gian đưa vào (giờ)
Ví dụ 1	18,0	16	9,1
Ví dụ 2	9,9	17	12,2
Ví dụ 3	7,2	18	14,2
Ví dụ 4	6,4	18	14,5
Ví dụ 5	7,3	20	14,6
Ví dụ 6	10,0	20	14,5
Ví dụ 7	19,9	19	14,2
Ví dụ 8	5,5	21	15,2
Ví dụ so sánh 1	26,6	12	7,1

Ví dụ 9

Điều chế chất xúc tác hydro hóa

Chất mang nhôm oxit được ngâm tẩm với dung dịch nước của phức chất platin tetraamin bằng phương pháp ngâm tẩm, và 0,184 g platin tính theo kim loại được mang trên 20g chất mang nhôm oxit, là lượng platin đẳng mol như paladi mang trên chất xúc tác A được mang trên chất mang nhôm oxit, do đó thu được chất xúc tác hydro hóa platin/nhôm oxit B trong đó platin được cung cấp chỉ trên bề mặt chất mang nhôm oxit.

Hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong ví dụ 3, ngoại trừ sử dụng chất xúc tác B. Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 3.

Ví dụ 10

Điều chế chất xúc tác hydro hóa

Chất mang nhôm oxit được ngâm tẩm với dung dịch nước của phức chất paladi tetraamin và phức chất platin tetraamin (paladi/platin = 4 mol/mol) bằng phương pháp ngâm tẩm, như là 0,08g paladi tính theo kim loại và 0,037g platin

tính theo kim loại được mang trên 20g chất mang nhôm oxit, để thu được chất xúc tác hydro hóa pladi-platin/nhôm oxit C trong đó paladi và platin được mang trên bề mặt chất mang nhôm oxit.

Hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong ví dụ 3, ngoại trừ sử dụng chất xúc tác C. Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3

	Tốc độ khử hoạt tính hydro hóa ($\times 10^{-4}$ giờ $^{-1}$)	Điểm chảy (°C) 25 giờ	Độ bền oxy hóa Thời gian đưa vào (h) 25 giờ
Ví dụ 9	6,0	15	11,5
Ví dụ 10	5,4	18	10,2

Ví dụ 11

Điều chế FAME của dầu Jatropha với POV tăng

Lượng 300ml FAME của dầu Jatropha (nồng độ oxy: 168 phần triệu) được đưa vào cốc thủy tinh 1.000ml, và cốc thu được để trong máy áp được kiểm soát ở 60°C, và để yên trong 24 giờ, 100 giờ để lưu trữ. Trị số POV của FAME thu được là 59meq/kg (472 phần triệu tính theo oxy), mà tính ra nồng độ oxy tăng là 304 phần triệu.

Hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong ví dụ so sánh 1, ngoại trừ sử dụng FAME của dầu Jatropha đã điều chế ở trên với POV 59 (meq/kg). Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 4.

Ví dụ 12

Điều chế FAME của dầu Jatropha với POV tăng

Lượng 300 ml FAME của dầu Jatropha (nồng độ oxy: 168 phần triệu)

được đưa vào cốc thủy tinh 1.000ml, và cốc thu được để trong máy áp được kiểm soát ở 60°C, và để yên trong 100 giờ để lưu trữ. Trị số POV của FAME thu được là 121meq/kg (947 phần triệu tính theo oxy), mà tính ra nồng độ oxy tăng là 779 phần triệu.

Hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong ví dụ so sánh 1, ngoại trừ sử dụng FAME của dầu Jatropha đã điều chế ở trên với POV của 121 (meq/kg). Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 4.

Bảng 4

	Tốc độ khử hoạt tính hydro hóa ($\times 10^{-4}$ giờ $^{-1}$)	Điểm cháy (°C) 25 giờ	Độ bền oxy hóa Thời gian đưa vào (giờ) 25 giờ
Ví dụ 11	6,8	17	11,5
Ví dụ 12	8,0	16	10,2

FIG.1 là biểu đồ minh họa sự thay đổi theo thời gian của hoạt tính hydro hóa (Tỷ lệ chuyển đổi FAME đa không no) trong phản ứng được thực hiện trong ví dụ 4, ví dụ 11 và ví dụ so sánh 1.

Thấy rõ từ FIG.1, trong phản ứng được thực hiện ở ví dụ so sánh 1 (-●-) trong đó không bổ sung oxy, hoạt tính hydro hóa bị giảm theo thời gian, trong khi trong phản ứng được thực hiện ở ví dụ 4 (-▲-) trong đó khí oxy được đưa vào, và trong phản ứng được thực hiện ở ví dụ 11 (-■-) trong đó nhiên liệu diesel sinh học bị oxy hóa cưỡng bức từ trước để tăng nồng độ oxy, hoạt tính hydro hóa được giữ ổn định theo thời gian.

FIG.2 là biểu đồ minh họa mối quan hệ giữa tốc độ khử hoạt tính hydro hóa và nồng độ oxy trong hệ phản ứng của các phản ứng được thực hiện trong các ví dụ 1 đến 7, các ví dụ 11 và 12, và ví dụ so sánh 1. Trong FIG.2, -■- đại diện cho các trường hợp mà trong đó khí oxy được đưa vào (các ví dụ 1 đến 7); -Δ- đại diện cho các trường hợp trong đó nhiên liệu diesel sinh học tự oxy hóa cưỡng bức từ trước (các ví dụ 11 và 12); và -●- đại diện cho trường hợp mà

trong đó không bổ sung oxy (ví dụ so sánh 1).

Thấy rõ từ FIG.2, việc đưa khí oxy vào, tốt hơn là với một lượng từ 150 đến 3.500 phần triệu, và tốt hơn là từ 300 đến 2.000 phần triệu, dẫn đến làm giảm tốc độ khử hoạt tính hydro hóa. Điều này chỉ ra rằng việc đưa khí oxy là hiệu quả trong việc ổn định hoạt tính hydro hóa. Ngoài ra, có thể thấy rằng tốc độ khử hoạt tính hydro hóa cũng giảm khi nhiên liệu diesel sinh học bị oxy hóa cưỡng bức để tăng nồng độ oxy. Điều này chỉ ra rằng quá trình oxy hóa cưỡng bức thể hiện hiệu quả tương tự như khi đưa khí oxy.

Ví dụ 13: hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong ví dụ 1, ngoại trừ việc FAME dầu cọ được sử dụng như FAME dầu thô, và lượng oxy được bổ sung thay đổi thành 400 phần triệu. Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 5.

Ví dụ 14: hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong ví dụ 13, ngoại trừ lượng oxy được bổ sung thay đổi tới 810 phần triệu. Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 5.

Ví dụ 15: hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong ví dụ 13, ngoại trừ lượng oxy được bổ sung thay đổi thành 1.620 phần triệu. Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 5.

Ví dụ 16: hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong ví dụ 13, ngoại trừ lượng oxy được bổ sung thay đổi thành 2.430 phần triệu. Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 5.

Ví dụ so sánh 2: hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học

Phản ứng được thực hiện theo cách tương tự như trong ví dụ 13, ngoại trừ việc không bổ sung oxy. Kết quả phản ứng hydro hóa thể hiện trong bảng 5.

Bảng 5

	Tốc độ khử hoạt tính hydro hóa ($\times 10^{-4}$ giờ $^{-1}$)	Điểm chảy (°C)	Độ bền oxy hóa Thời gian đưa vào (giờ)
Ví dụ 13	16,5	14	>48
Ví dụ 14	15,9	14	>48
Ví dụ 15	17,2	14	>48
Ví dụ 16	22,0	14	>48
Ví dụ so sánh 2	52,2	13	20,7

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học, phương pháp này bao gồm bước hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học với sự có mặt của chất xúc tác chứa ít nhất một loại kim loại hiếm được chọn từ các kim loại thuộc Nhóm 8 đến 10 trong bảng tuần hoàn, trong đó oxy được cho phép có mặt trong hệ phản ứng và trong đó nồng độ oxy tính theo phân tử oxy trong nhiên liệu diesel sinh học là từ 150 đến 3500 phần triệu.
2. Phương pháp hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học theo điểm 1, trong đó khí chứa oxy được nạp vào hệ phản ứng.
3. Phương pháp hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học theo điểm 1, trong đó nhiên liệu diesel sinh học được oxy hóa cưỡng bức trước.
4. Phương pháp hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học theo điểm 1, trong đó nồng độ oxy tính theo phân tử oxy trong nhiên liệu diesel sinh học là từ 300 đến 2000 phần triệu.
5. Phương pháp hydro hóa nhiên liệu diesel sinh học theo điểm 1, trong đó nồng độ oxy tính theo phân tử oxy trong nhiên liệu diesel sinh học là từ 400 đến 1500 phần triệu.

FIG.1

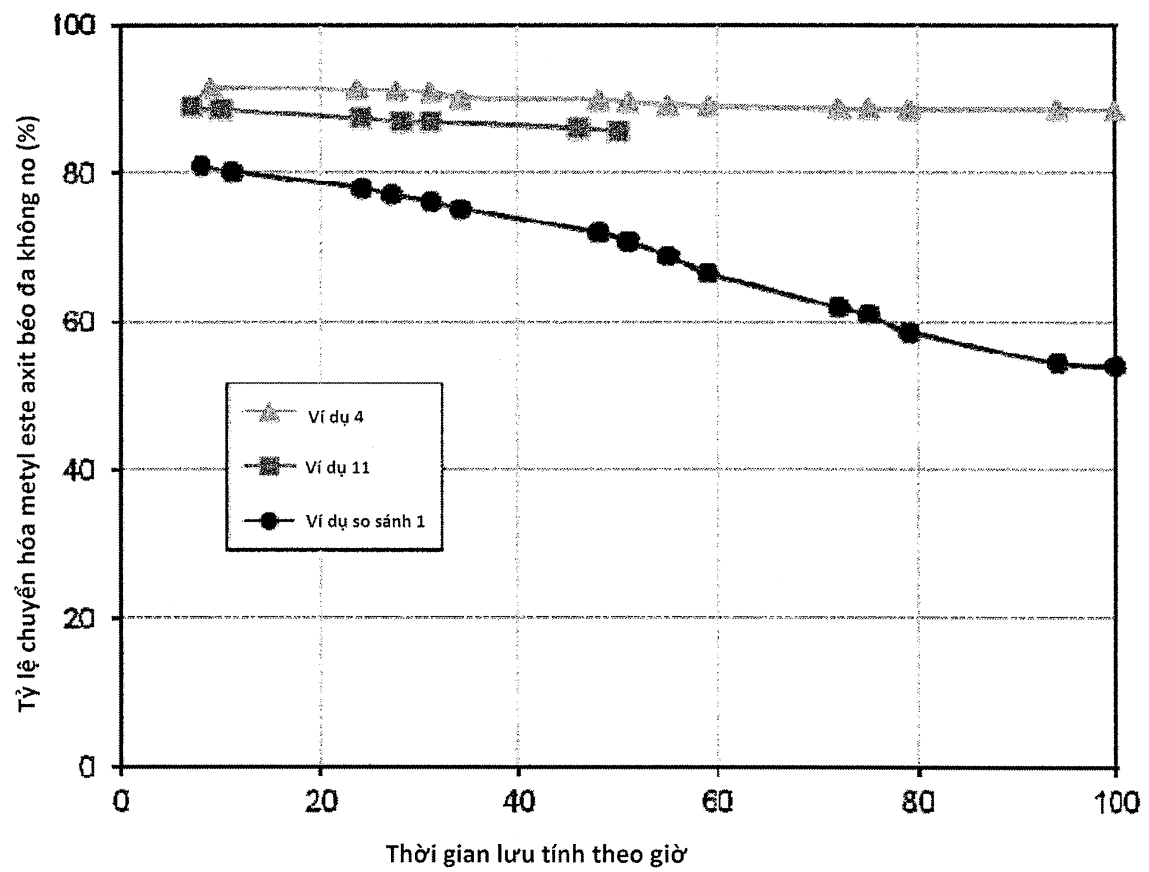


FIG.2

