

# Nghiên cứu hiệu ứng của Ni, Cu trên hệ xúc tác MoCo/TiO<sub>2</sub> cho phản ứng hydrocracking để tổng hợp BHD (bio-hydrofined-diesel) từ dầu mỡ động thực vật

- Huỳnh Quyền
- Trần Tấn Việt
- Trần Đình Nhung
- Huỳnh Văn Cai

Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM

( Bài nhận ngày 06 tháng 5 năm 2015, nhận đăng ngày 20 tháng 10 năm 2015)

## TÓM TẮT

Dầu BHD (bio-hydrofined diesel) đã được tổng hợp từ dầu động thực vật bằng phản ứng hydro-deoxygenation trên nền xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub>. Nhằm tăng cường chất lượng sản phẩm cũng như hiệu suất thu hồi sản phẩm BHD, nghiên cứu khảo sát biến tính hệ xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub> bằng các kim loại Ni, Cu đã được thực hiện. Kết quả nghiên cứu chứng minh việc biến tính hệ xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub> bằng Ni và Cu đã cải thiện được chất lượng của sản phẩm BHD thông qua chỉ

số cetane của BHD tăng so với trường hợp không biến tính, đồng thời hiệu suất thu hồi BHD tăng 3-5 % (thể tích) trong trường hợp hệ xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub> biến tính bằng Cu. Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc tiếp tục nghiên cứu tìm kiếm tối ưu được hệ xúc tác cũng như hiểu rõ thêm về cơ chế của phản ứng chuyển hóa dầu mỡ động thực vật thành dầu BDH, ứng dụng làm nhiên liệu biodiesel chất lượng cao.

**Keywords:** bio-hydrofined-diesel, hydro-deoxygenation, CoMo/TiO<sub>2</sub> doped Ni, Cu

## MỞ ĐẦU

Trong điều kiện hiện nay, nghiên cứu tổng hợp nhiên liệu sinh học có nguồn gốc từ động thực vật vẫn đang được đầu tư và tiếp tục nghiên cứu nhằm tìm kiếm nguồn năng lượng mới thay thế nguồn nguyên liệu hóa thạch. Việt Nam - với đặc trưng là một quốc gia với nông nghiệp chiếm tỷ trọng lớn trong cơ cấu nền kinh tế, có nhiều tiềm năng dồi dào về nguồn nguyên liệu cho việc phát triển nhiên liệu sinh học như bioethanol,

biodiesel như dầu dừa, dầu lạc, dầu chiết xuất từ cám gạo, mỡ cá tra, cá basa...

Trong hơn một thập kỷ qua, nghiên cứu nhiên liệu sinh học đã được triển khai tại Việt Nam, và một số công nghệ đã được triển khai thử nghiệm dưới quy mô pilot như tại Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Lọc Hóa Dầu, Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM. Tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu đều tập trung vào việc sản xuất nhiên liệu biodiesel bằng phương pháp cô

điển là thực hiện quá trình trans-ester hóa và sản phẩm biodiesel của các công nghệ này thực chất là các ester của acid béo có đặc trưng là độ ổn định oxy hoá thấp khi so sánh với nhiên liệu diesel có nguồn gốc từ dầu mỏ. Từ năm 2006, tại Viện Dầu Mỏ UOP Mỹ, một công nghệ mới đã được nghiên cứu và đưa vào sản xuất xăng, diesel và olefin dựa trên quá trình hydrocracking sử dụng nguyên liệu dầu mỏ động vật. Phản ứng cơ bản của công nghệ tiên tiến này là thực hiện hai quá trình tách oxy và bẻ gãy mạch để tạo ra các hydrocarbon tương ứng với sản phẩm xăng và diesel. Các sản phẩm của công nghệ này là Green Diesel hay BHD (Bio-Hydrofined-Diesel) có tính chất tương đương với dầu diesel gốc từ dầu mỏ, green gasoline và green olefin [1-3]. Tại Việt Nam, từ năm 2011, nhóm nghiên cứu đã tiến

hành thực hiện các nghiên cứu theo hướng sản xuất BHD từ các nguồn nguyên liệu có sẵn tại Việt Nam và đã thu được một số kết quả nhất định.

Đặc trưng của BHD là trong thành phần không chứa oxy như biodiesel được tổng hợp bằng phương pháp cổ điển, mà là các hydrocarbon giống thành phần của diesel khoáng, trong đó các hợp chất n-parafin chiếm phần lớn. BHD thường có trị số cetane rất cao, có thể đạt tới 80 – 100, đáp ứng được các tiêu chuẩn chất lượng của diesel gốc. Đặc trưng nhiên liệu của BHD tốt hơn nhiều so với nhiên liệu biodiesel truyền thống có thành phần chính là Fatty acid methyl ester (FAME) [4, 5] và được trình bày ở Bảng 1.

**Bảng 1.** Các chỉ tiêu chất lượng của FAME và BHD

Chỉ tiêu chất lượng		FAME	BHD
Tỷ trọng - (15°C)	kg/m <sup>3</sup>	874	783
Độ nhớt - (30°C)	mm <sup>2</sup> /s	5,5	4,1
Điểm bắt cháy	°C	180	116
Chỉ số Cetane		62	98
Điểm đông đặc	°C	20	20
Nhiệt lượng	MJ/kg	40	47
Hàm lượng lưu huỳnh	Ppm	<1	<1
Hàm lượng oxy	%m	12	<1
Hàm lượng chất thơm	%v	<1	<1

Nguyên lý phản ứng tổng hợp BHD từ dầu mỏ động thực vật là dựa vào phản ứng khử oxy và hydro hóa (HDO - Hydrodeoxygenation). Phản ứng này tương tự như các phản ứng khử lưu huỳnh (HDS) hay khử nitrogen (HDN)... đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp lọc dầu (tại các phân xưởng hydrotreating) [6, 7]. Trong nghiên cứu trước đây của nhóm, phản ứng tổng hợp BHD được thực hiện trên các hệ xúc tác khác nhau CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/TiO<sub>2</sub> và CoMo/ZrO<sub>2</sub> nhằm khảo sát các

yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất của phản ứng cũng như chất lượng sản phẩm thu được. Kết quả cho thấy, hệ xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub> là tốt nhất cho phản ứng tổng hợp BHD về hiệu suất thu hồi cũng như chất lượng của BHD (chỉ số cetane) [8].

Trong phạm vi nghiên cứu này, nhóm sẽ tiếp tục triển khai biến tính hệ xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub> bằng các kim loại Ni và Cu nhằm tiếp tục cải thiện hiệu quả xúc tác cho phản ứng tổng hợp BHD từ dầu động thực vật.

**VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP****Hóa chất**

TiO<sub>2</sub> của Aldrich, độ tinh khiết 99,9 %. (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O, ACS reagent, 81,0 – 83,0 % MoO<sub>3</sub> basis. Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, ACS reagent, ≥98 %. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, ACS reagent, ≥98 %. Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O của Sigma-Aldrich, ACS reagent, ≥98 %. Nước cất, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S...

**Nguyên liệu**

Trong nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu sử dụng loại nguyên liệu dầu mỡ cá được cung cấp bởi công ty IDI. Các tính chất hóa lý của mỡ cá basa được phân tích tại Viện nghiên cứu Dầu và Cây có dầu, Quận 1, Tp.HCM và kết quả được trình bày trong Bảng 2

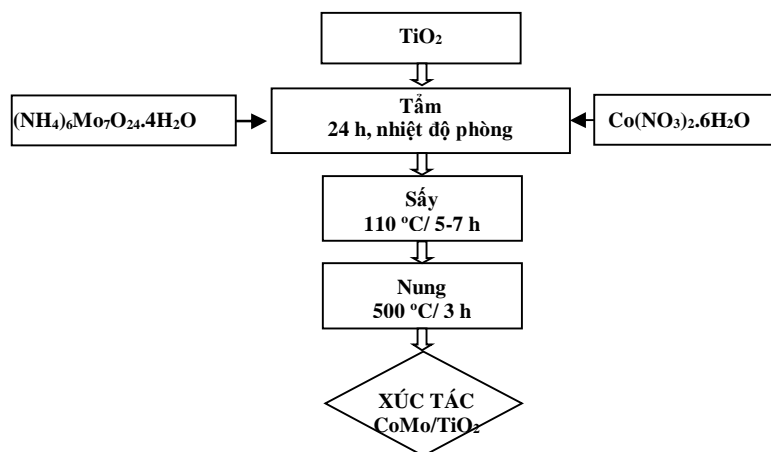
**Bảng 2.** Các tính chất hóa lý của mỡ cá basa

Tính chất	Phương pháp	Kết quả
Chỉ số acid (mgKOH/g)	AOCS Cd 3d-93	2,33
Chỉ số iod (gI <sub>2</sub> /100g)	AOCS Cd 1-93	64,69
Hàm lượng nước (%)	AOCS Ca 2c-93	0,22
Hàm lượng cặn (%)	AOCS Ca 3a-93	0,02
Độ nhớt ở 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	ASTM D 445	37,52
Điểm chớp cháy (°C)	ASTM D 92	292
Điểm bốc cháy (°C)	ASTM D 92	318
Điểm vẫn đục (°C)	ASTM D 2500	28
Điểm chảy (°C)	ASTM D 2500	27

**Tổng hợp các loại xúc tác***Điều chế xúc tác:*

Dựa theo nghiên cứu tổng hợp của X. Zhang [9], phương pháp tổng hợp trong nghiên cứu này

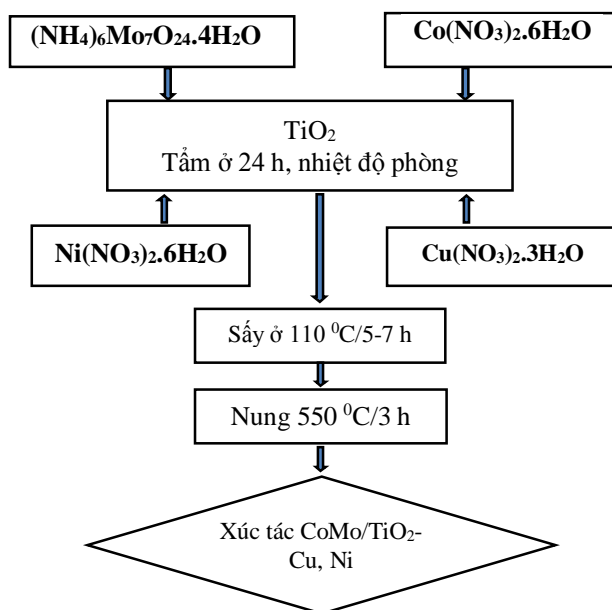
được trình bày theo Hình 1. Chất mang được lựa chọn trong nghiên cứu là: TiO<sub>2</sub> được sàng lọc đến kích thước trong khoảng 80 – 125 μm.

**Hình 1.** Sơ đồ điều chế xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub>

Các phức chất được nhóm nghiên cứu sử dụng là  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Hàm lượng Mo được tính toán sử dụng khoảng từ 2 – 4 nguyên tử/nm<sup>2</sup> (bề mặt chất mang). Hàm lượng Co được tính theo công thức  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$  gần bằng 0,3. Phương pháp đưa các ion kim loại

lên bề mặt chất mang được sử dụng nguyên lý phương pháp tẩm, thể tích dung dịch tẩm (nước cất) sử dụng để hòa tan các phức chất để thấm thấu khoảng 2 lần thể tích lỗ xốp.

Biến tính xúc tác bằng Cu, Ni được trình bày như ở Hình 2.

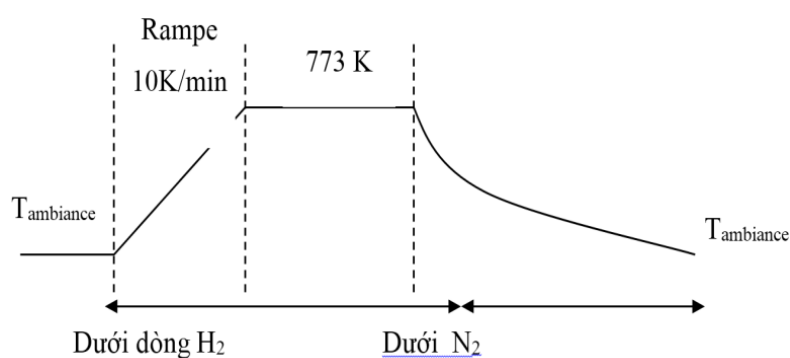


**Hình 2.** Sơ đồ quy trình biến tính xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub> bằng Ni và Cu

*Hoạt hóa xúc tác*

Xúc tác được hoạt hóa bằng quá trình khử bằng khí H<sub>2</sub>. Quá trình hoạt hóa xúc tác được

thực hiện theo chương trình nhiệt độ trình bày trong Hình 3.

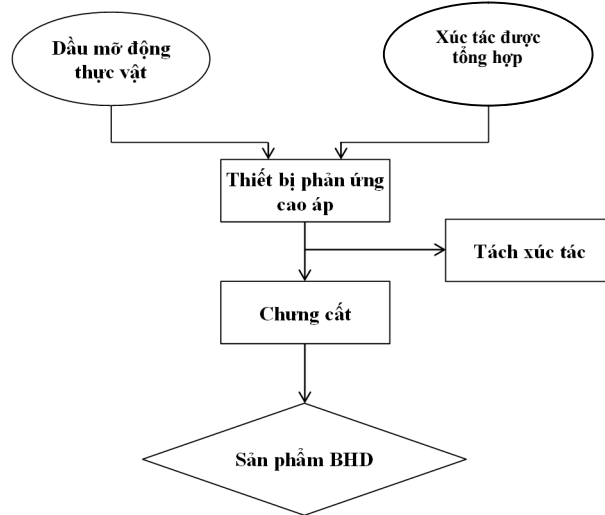


**Hình 3.** Chương trình nhiệt độ hoạt hóa xúc tác bằng H<sub>2</sub>

### Thí nghiệm tổng hợp BHD từ dầu mỡ động thực vật trên các hệ xúc tác

Quy trình thí nghiệm tổng hợp BHD được trình bày trong Hình 4. Hỗn hợp nguyên liệu mỡ cá được đưa vào thiết bị phản ứng cùng với xúc

tác. Sau đó cho khí hydrogen vào thiết bị phản ứng. Tiến hành nâng nhiệt độ và áp suất ở thiết bị phản ứng đến giá trị mong muốn bằng hệ thống thiết bị gia nhiệt và áp suất của bình khí hydrogen.



Hình 4. Quy trình thí nghiệm tổng hợp BHD

Thực hiện các phản ứng ở các điều kiện nhiệt độ, áp suất và thời gian cần khảo sát. Sau khi kết thúc phản ứng, tiến hành xả khí sau đó thu hỗn hợp sản phẩm. Phần hỗn hợp thu được sẽ được tách xúc tác và sau đó tiến hành chưng cất để thu sản phẩm cuối cùng.

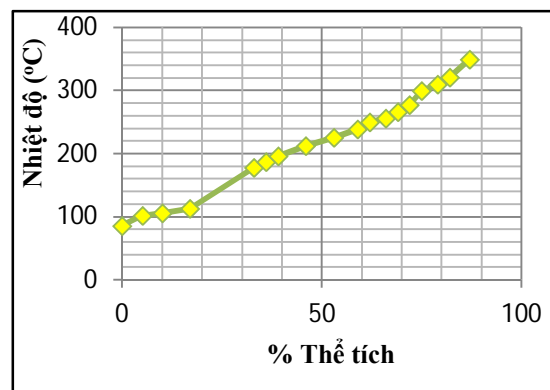
Sản phẩm BHD được tiến hành phân tích các chỉ tiêu hóa lý (hàm lượng lưu huỳnh, chỉ số cetane, nhiệt độ cất 90 % v/v, điểm chớp cháy cốc kín, điểm đông đặc, khối lượng riêng ở 15 °C, độ nhớt động học ở 40 °C, chỉ số acid) và đồng thời phân tích thành phần bằng hệ thống sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS) tại Trung tâm kỹ thuật tiêu chuẩn đo lường chất lượng 3 (QUATEST 3)

### KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### Thử nghiệm hoạt tính xúc tác cho phản ứng HDO

Hoạt tính của các hệ xúc tác được thực hiện trên nguyên liệu mỡ cá basa. Nhiệt độ phản ứng là 300 °C, áp suất 30 bar trong thời gian 3 h, tỷ lệ

xúc tác sử dụng trong mỗi thí nghiệm là 1 % khối lượng. Sản phẩm phản ứng sau đó được tiến hành chưng cất và thực hiện so sánh thông qua khả năng hình thành các sản phẩm nhẹ so với nguyên liệu. Kết quả phân tích được thể hiện trong Hình 5.

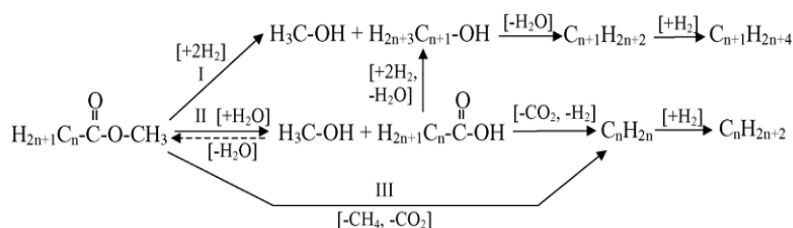


Hình 5. Đường cong chưng cất BHD được tổng hợp trên hệ xúc tác từ nguyên liệu dầu cá basa.

Dùng xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub> thu được kết quả là giọt lỏng đầu tiên ngưng tụ ở nhiệt độ 90 °C, đồng thời các phân đoạn thu được cũng có nhiệt độ thấp, hiệu suất sản phẩm lỏng đạt 66,5 %. Mặt khác, các sản phẩm sau phản ứng HDO có các tính chất như độ nhớt, nhiệt độ vẫn đục, nhiệt độ đông đặc, điểm chớp cháy, điểm bốc cháy giảm đi nhiều so với ban đầu (Bảng 3). Điều này được giải thích do khi thực hiện phản ứng trong thiết bị cao áp, các phản ứng HDO đã xảy ra khi có xúc tác, quá trình hydrocracking tạo thành các hợp chất có phân tử nhẹ hơn. Các phản ứng khử oxy

sẽ tạo ra H<sub>2</sub>O điều này sẽ ảnh hưởng lớn đến bề mặt xúc tác và tính acid của xúc tác, cũng như ảnh hưởng đến pha hoạt tính là các nguyên tử kim loại. Việc sử dụng chất mang TiO<sub>2</sub> có tính acid nhẹ tạo điều kiện cho xúc tác hoạt động ổn định theo thời gian, cũng như tính kỵ nước của TiO<sub>2</sub> sẽ giúp cho xúc tác hoạt động ổn định hơn trong môi trường có H<sub>2</sub>O trong phản ứng HDO.

Chỉ số acid của sản phẩm là 91 (Bảng 4) tăng rất cao so với nguyên liệu. Điều này được giải thích theo cơ chế phản ứng như sau:

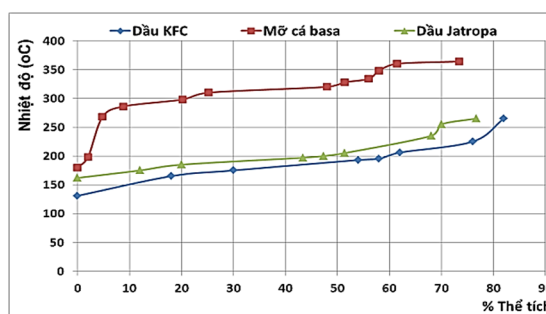


Hydrocarbon được sản xuất từ methyl aliphatic ester (thành phần chính của dầu mỡ động thực vật) qua ba đường phản ứng song song, trong đó rượu và carboxylic acid là hình thức trung gian [10, 11]. Ở đường I, rượu được sản xuất từ ester qua hydrogenolysis của liên kết C-O thuộc nhóm carboxyl. Sự khử nước của rượu sản sinh ra alkene và quá trình hydro hóa alkene này sẽ cho ra alkane tương ứng. Ở đường II, phản ứng khử ester sản sinh ra acid cacboxylic và methanol. Nước cần thiết cho phản ứng có thể được cung cấp bởi sự khử nước của rượu ở đường I. Acid cacboxylic tạo thành một mặt bị khử thành rượu, mặt khác tách cacboxyl để cho ra alkene, tiếp theo là hydro hóa cho ra các alkane tương ứng. Cuối cùng, con đường III là tách carboxyl trực tiếp của ester cho ra alkene. Đồng thời cũng sản xuất ra metan và CO<sub>2</sub>. Khi tiến hành phản ứng do áp suất tiến hành không đủ do hạn chế thiết bị (30-35 bar) nên trong phản ứng có một lượng acid béo tự do sinh ra (theo

đường II của cơ chế phản ứng) đã làm cho chỉ số acid tăng lên.

### Phản ứng HDO trên các nguồn nguyên liệu dầu mỡ động thực vật khác nhau

Các thí nghiệm phản ứng HDO trên hệ xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub> được tiến hành ở áp suất 30 bar, nhiệt độ 350 °C trong thời gian 3 h, hàm lượng xúc tác sử dụng là 1 %. Sản phẩm sau đó được tiến hành chưng cất, kết quả các đường cong chưng cất được thể hiện ở Hình 6.



**Hình 6.** Đường cong chưng cất BHD được tổng hợp trên 1% xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub> từ các nguyên liệu dầu mỡ động thực vật.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, với 1 % xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub>, phản ứng HDO đã xảy ra mạnh mẽ và tạo ra được các sản phẩm BHD từ các nguồn dầu mỡ động thực vật khác nhau. Đối với các nguyên liệu có nguồn gốc thực vật như dầu KFC,

dầu Jatropa, sản phẩm BHD có dãy nhiệt độ chưng cất thấp hơn và hiệu suất thu hồi sản phẩm cao hơn so với nguyên liệu có nguồn gốc từ động vật như mỡ cá basa.

**Bảng 3.** Các chỉ tiêu hóa lý của DO và các sản phẩm BHD được tổng hợp trong nghiên cứu

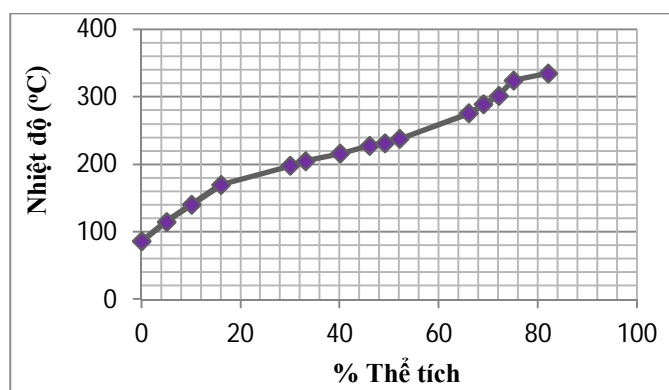
Chỉ tiêu	Phương pháp	DO	BHD từ dầu KFC	BHD từ dầu Jatropa	BHD từ mỡ cá basa
Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg, max	ASTM D 5453	500	11	8	25
Chỉ số cetane, min	ASTM D 613-10a	46	76	89	62
Nhiệt độ cất 90 % v/v, °C, max	ASTM D 86	360	265	266	372
Điểm chớp cháy cốc kín, °C, min	ASTM D 93	55	96	98	78
Điểm đông đặc, °C, max	ASTM D 97	+6	+4	+3	+9
Khối lượng riêng ở 15 °C, kg/L	ASTM D 1298	0,82-0,86	0,878	0,885	0,875
Độ nhớt động học ở 40 °C, cSt	ASTM D 445	2,0-4,5	2,38	2,47	3,14

Các tính chất hóa lý của các sản phẩm BHD được tổng hợp trong nghiên cứu, so sánh với DO trên thị trường được trình bày trong Bảng 3. Kết quả cho thấy, các sản phẩm BHD đã tổng hợp được có các tính chất tốt hơn DO trên thị trường rất nhiều. Các sản phẩm BHD có hàm lượng lưu huỳnh rất thấp so với DO, độ nhớt động học và điểm đông đặc tương đương với DO; và đặc biệt, chỉ số cetane và điểm chớp cháy của các sản phẩm BHD cao hơn rất nhiều so với DO.

#### **Thử nghiệm trên hệ xúc tác đã được biến tính kim loại Ni**

Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 300 – 350 °C, áp suất phản ứng khoảng 30 – 35 bars trong vòng 3 h. Hàm lượng xúc tác sử dụng là 1 %. Kết quả của quá trình chưng cất sản phẩm xây dựng đường cong chưng cất được trình bày ở Hình 7.

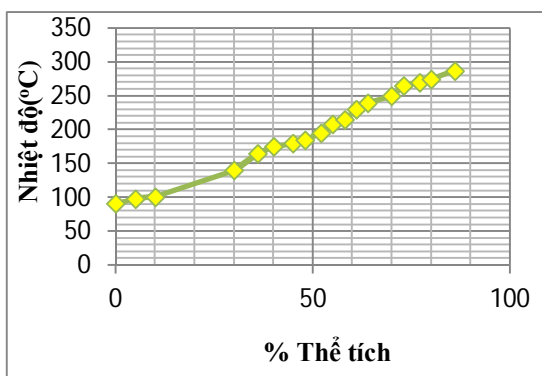
Khi biến tính Ni thu được kết quả về chỉ số acid là 90 và chỉ số cetane là 64. Kim loại Ni giúp hoạt hóa tốt cho phản ứng bề gãy nhóm carbonyl làm hạ chỉ số acid không đáng kể nhưng làm giảm độ dài mạch carbon tạo sản phẩm khí dẫn đến hiệu suất lỏng cũng giảm, đồng thời có hoạt tính cao cho phản ứng hydrogenation, nâng cao hàm lượng paraffin tạo thành giúp cải thiện chỉ số cetane [12,13]. Hiệu suất thu hồi sản phẩm lỏng sau khi chưng cất đạt 62,5 %, thấp hơn so với tấm kim loại Cu. Do trong quá trình phản ứng, một lượng cặn carbon sinh ra tích tụ lại trên bề mặt xúc tác làm giảm hoạt tính xúc tác, khi tấm Cu thì nhiệt độ phản ứng giảm xuống, hạn chế phản ứng cracking tạo sản phẩm trung gian cho quá trình nhựa hóa dẫn đến lượng cặn carbon hình thành ít hơn, hoạt tính xúc tác ổn định hơn.



Hình 7. Đường cong chung cất BHD được tổng hợp trên 1 % xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub>-Ni

**Thử nghiệm trên hệ xúc tác đã được biến tính kim loại Cu**

Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 300 – 350 °C, áp suất phản ứng khoảng 30 – 35 bar trong vòng 3 h. Hàm lượng xúc tác sử dụng là 1 %. Kết quả của quá trình chưng cất sản phẩm xây dựng đường cong chưng cất được trình bày ở Hình 8.



Hình 8. Đường cong chưng cất BHD được tổng hợp trên 1% xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub>-Cu

Khi biến tính thêm kim loại Cu thu được các kết quả sau: hiệu suất thu hồi sản phẩm lỏng sau khi chưng đạt 68,75 % và khoảng nhiệt độ chưng cất khá thấp, giọt lỏng đầu tiên xuất hiện ở khoảng 90 °C. Kết quả phân tích GC-MS sản phẩm chưng cất cho thấy thành phần alkane trong sản phẩm chiếm khoảng 44,41 % chủ yếu là *n*-undecane và *n*-dodecane (chiếm 27,72 %) nên chỉ số cetane được cải thiện. Kết quả phân tích đã chứng minh hiệu suất phản ứng hydro hóa các nhóm chức carboxyl khá cao đồng thời làm giảm khả năng phản ứng decarbonylation. Kết quả phân tích chỉ số acid là 92 và chỉ số cetane đạt 68, tăng hơn so với sản phẩm dùng xúc tác chưa biến tính. Khi biến tính xúc tác bằng phương pháp bổ sung kim loại Cu đã cải thiện tính acid của chất mang khiến chỉ số acid và cetane của sản phẩm tăng theo. Điều này có thể giải thích dựa vào khả năng của Cu làm giảm phản ứng decarbonylation, hạn chế cắt mạch tạo sản phẩm khí và tăng phản ứng hydrogenation giúp hydrogen hóa các chất không no [14].

**Bảng 4.** Các chỉ tiêu chất lượng của sản phẩm BHD với các loại xúc tác được biến tính

Chỉ tiêu chất lượng	Mẫu 1 CoMo/TiO <sub>2</sub> -Ni	Mẫu 2 CoMo/TiO <sub>2</sub> -Cu	Mẫu 3 CoMo/TiO <sub>2</sub>
Hiệu suất sản phẩm (%)	62,50	68,75	66,50
Độ nhớt $\nu$ ở 40 °C, cSt	2,78	3,12	3,02
Chỉ số acid (mg KOH/g)	90	92	91
Chỉ số cetane	64	68	62,03



## KẾT LUẬN

Nghiên cứu thử nghiệm tổng hợp nhiên liệu diesel sinh học thế hệ mới BHD dựa vào nguyên lí của phản ứng Hydro-deoxygenation đã được tiến hành trên hệ thống thiết bị phản ứng cao áp. Các thông số ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng đã được nhóm nghiên cứu khảo sát và lựa chọn tối ưu. Kết quả nghiên cứu bước đầu cho thấy, các phản ứng hydrocracking xảy ra tối ưu ở các điều kiện nhiệt độ 350 °C, áp suất 30 bar, thời gian phản ứng 3 h trên hệ xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub>. Trong điều kiện này, hiệu suất cracking thu hồi cao nhất.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, các phản ứng hydrocracking chỉ xảy ra khi có mặt của xúc tác. Xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub> cho hiệu quả cracking cao nhất với tỷ lệ xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub> tối ưu thu được trong nghiên cứu này là 1 % khối lượng.

Kết quả nghiên cứu phản ứng hydrocracking dầu động thực vật (dầu KFC đã qua sử dụng, dầu

từ hạt cây Jatropha, mỡ cá basa) trong cùng điều kiện thí nghiệm trên hệ xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub> cho thấy, các nguồn nguyên liệu dầu mỡ trên đều có khả năng tham gia phản ứng hydrocracking với hiệu suất thu hồi rất cao, hơn 60 % thể tích. Các sản phẩm thu hồi có các chỉ tiêu hóa lý thoả mãn tốt khi xét trên tiêu chí sử dụng làm nhiên liệu như: hàm lượng lưu huỳnh thấp, chỉ số cetane và điểm chớp cháy cao hơn rất nhiều so với DO.

Nhóm nghiên cứu cũng đã thử nghiệm biến tính thêm Cu và Ni lên hệ xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub>. Kết quả thu được hệ xúc tác CoMo/TiO<sub>2</sub> biến tính Cu cho hoạt tính cao nhất tăng 3-5 % hiệu suất sản phẩm lỏng so với trước khi biến tính và cải thiện chỉ số cetane rất đáng kể.

Kết quả nghiên cứu là cơ sở bước đầu cho định hướng nghiên cứu sâu hơn, phục vụ cho việc hình thành công nghệ cho quá trình tổng hợp biodiesel chất lượng từ nguồn dầu mỡ động thực vật tại Việt Nam.

# Co-doping of Ni, Cu on CoMo/TiO<sub>2</sub> catalyst and their effect on the hydrocracking reaction for the synthesis of BHD (bio-hydrofined-diesel) from animal fat and vegetable oil

- Huynh Quyen
  - Tran Tan Viet
  - Tran Dinh Nhung
  - Huynh Van Cai
- University of Science, VNU-HCM

## ABSTRACT

*BHD (Bio hydrofined diesel) was synthesized from animal fat and vegetable oil by hydrodeoxygenation with CoMo/TiO<sub>2</sub> catalyst. To improve the quality and the quantity of BHD, the synthesis co-doping of Ni, Cu on CoMo/TiO<sub>2</sub> catalyst and catalytic performance were investigated. The catalytic performance of various Ni, Cu-CoMo/TiO<sub>2</sub> catalysts were studied for the*

*hydrodeoxygenation reaction at a range of temperature 300-350 °C. Compared with the hydrodeoxygenation reaction with CoMo/TiO<sub>2</sub> catalyst, the cetane number of BHD and the conversion reaction were higher when the co-doping catalyst was used. In addition, the quantity of BHD was increased 3-5 % vol when the hydrodeoxygenation reaction was done with co-doping Cu-CoMo/TiO<sub>2</sub> catalyst.*

**Keywords:** bio-hydrofined-diesel, hydro-deoxygenation, CoMo/TiO<sub>2</sub> dopped Ni, Cu

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. C.E. Jose, S.L. Electro et. al, Biofuels: Environment, technology and food security, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 1275–1287 (2009).
- [2]. A. Murugesan, C. Umarani et. al, Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines-A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 653–662 (2009)
- [3]. Y.C. Sharma, B. Singh, Development of biodiesel: Current scenario, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 1646–1651 (2009)
- [4]. K. Gerhard, The Biodiesel Handbook, AOCS Press, 2005
- [5]. Nippon Oil, [www.jase-w.eccj.or.jp](http://www.jase-w.eccj.or.jp)
- [6]. K. Iva, S. Mathias et. al, Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils, *Catalysis Today*, 106, 197–200 (2005).
- [7]. B. Stella, K. Aggeliki, Hydrocracking of used cooking oil for biofuels production, *Bioresource Technology*, 100, 3927–3932 (2009).
- [8]. H. Quyen, T.Q.Q. Viet, Nghiên cứu phản ứng tổng hợp nhiên liệu diesel sinh học thế hệ mới BHD (bio-hydrofined diesel) từ dầu

- mỡ động thực vật bằng phương pháp hydrocracking có xúc tác, *Tạp chí Hóa học*, 51, 355-361 (2013)
- [9]. X. Zhang et al, Characterization and catalytic properties of Ni and Ni-Cu catalyst supported on  $ZrO_2-SiO_2$  for guaiacol hydrodeoxygenation, *Catalysis Communications*, 33, 15-19 (2013)
- [10]. E. Furimsky, Catalytic hydrodeoxygenation, *Applied Catalysis A: General*, 199, 147-190 (2000)
- [11]. T. Henrik, S.C. Bjerne, E.M. Franklin, Hydrotreating catalysis - Science and Technology, *Springer, Verlag Berlin Heidelberg* (1996).
- [12]. O.I. Senol, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, Hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided  $NiMo/\gamma-Al_2O_3$  and  $CoMo/\gamma-Al_2O_3$  catalyst: The effect of water, *Catalysis Today*, 106, 186-189 (2005)
- [13]. V.A. Yakovlev et al, Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel, *Catalysis Today*, 144, 362-366 (2009)
- [14]. G.W. Huber, P. O'Connor, A. Corma, Processing of biomass in conventional oil refineries: production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum-oil mixtures: impact of the relative rates of decarboxylation, decarbonylation and dehydration/ hydrogenation on product distribution, *Applied Catalysis A: General*, 329, 120-12 (2007)