



Nghiên cứu quá trình HDO dầu sinh học, thu được từ nhiệt phân sinh khối bã tảo, sử dụng xúc tác FeSAPO-5

Study on converting bio-oil obtained from waste microalgal biomass through hydrodeoxygenation over FeSAPO-5 catalyst

*Nguyễn Khánh Diệu Hồng¹, Trần Thế Thái¹, Nguyễn Lệ Tố Nga²

¹Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội; ²Tập đoàn Dầu khí Việt Nam

*Email: hong.nguyenkhanhdiu@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 10/6/2020

Accepted: 30/6/2020

Keywords:

Pyrolysis; bio-oil;
 hydrodeoxygenation;
 microalgae; FeSAPO-5

ABSTRACT

This paper showed the study results in hydrodeoxygenation process (HDO). Guaiacol and bio-oil derived from pyrolysis of waste microalgal biomass were deoxygenated in an autoclave type reactor over FeSAPO-5 based catalyst – which has not been applied before for the same purpose. The FeSAPO-5 catalyst was prepared from SAPO-5 by isomorphic introduction of Fe³⁺ onto its framework. Guaiacol was used as sample for catalyst activity test followed by applying the catalyst in the HDO process of the bio-oil. A series of parameters were investigated including temperature, period of time, catalyst dosage and stirring speed, and the results revealed a range of suitable conditions for the HDO process such as 300°C, 2 hours, 5% in weight and 400 rounds per minute, respectively. Under these conditions, the guaiacol and bio-oil conversion reached 64.2% and 71.1% based on the converted guaiacol in the reaction and the total removal of heteroatoms before and after the HDO process, respectively. Techniques including XRD, SEM, EDX and GC-MS were employed in this study to characterize the catalyst, bio-oil and the hydrodeoxygenated products.

Giới thiệu chung

Phản ứng hydrodeoxy hóa (HDO) với mục đích tách oxy ra khỏi các hợp chất hữu cơ để tổng hợp nhiên liệu từ sinh khối đang ngày càng được quan tâm nghiên cứu. Thông qua quá trình này, người ta có thể tạo ra được nhiều sản phẩm tương tự nhiên liệu dầu mỏ, nhưng với nguồn gốc tự nhiên, tái tạo. Hơn nữa, nhiên liệu đi từ các nguyên liệu này có tính chất “sạch” hơn nhiều so với nhiên liệu đi từ dầu mỏ do chứa rất ít lưu huỳnh. Trên thế giới đã có nhiều công bố về quá trình HDO, ứng dụng với nhiều nguyên liệu như dầu, mỡ động, thực vật; dầu sinh học (bio-oil) thu được từ quá trình nhiệt phân sinh khối... [1]. Đa số các nghiên cứu này sử dụng những

xúc tác truyền thống cho phản ứng HDS đã được nghiên cứu nhiều trong quá khứ, chứa các kim loại Co, Mo hay Ni mang trên Al₂O₃, trong đó các kim loại thường được sunfua hóa để giảm sự ngộ độc xúc tác [1]. Một đặc điểm chung của những loại xúc tác này là thường được chế tạo theo phương pháp ngâm tẩm muối tan để đưa kim loại lên chất mang, nên có nhược điểm là dễ bị thất thoát các tâm kim loại trong môi trường phản ứng có sự va đập cơ học lớn (khuấy trộn), làm xúc tác nhanh mất hoạt tính.

Một số loại xúc tác “phi truyền thống” hơn, có thể kể đến xúc tác NiW, xúc tác chứa Pt, Rh và Ru trên chất mang Al₂O₃ của Elliott [2] có hoạt tính khá tốt đối với quá trình HDO. Ngoài ra, các thể hệ xúc tác trên chất

mang cacbon như xúc tác Ru/C, Pt/C hay Pd/C của Wildschut và cộng sự [3] được chứng minh là có hoạt tính tương tự như các xúc tác HDS truyền thống. Tuy vậy, các hệ xúc tác trên đều dựa vào các kim loại quý nên giá thành cao.

Đặc biệt, Rocha và cộng sự tìm ra xúc tác FeS [4] với hoạt tính cao, hạn chế quá trình hydro hóa các vòng thơm, trong khi rất chọn lọc đối với các dị nguyên tố như O, N. Gợi mở này mang tới ý tưởng cho chúng tôi là chế tạo một hệ xúc tác trên cơ sở kim loại chuyển tiếp không quý hiếm, có hoạt tính cao đối với phản ứng HDO, bền vững, không bị ngộ độc trong môi trường phản ứng và điều chế dễ dàng.

FeSAPO-5 là vật liệu có cấu trúc tương tự zeolit với các kênh vi mao quản thẳng và thông thoáng, được biến tính từ vật liệu aluminophosphat AlPO-5 bằng cách đưa thêm Si và Fe vào trong cấu trúc ô mạng cơ sở theo nguyên tắc thay thế đồng hình. Sau quá trình khử bằng H₂, trạng thái oxy hóa khử của sắt thay đổi [5] tạo ra tâm hydro hóa và hydrodeoxy hóa cho xúc tác. Một đặc điểm quan trọng khác của xúc tác FeSAPO-5 mà nhiều xúc tác truyền thống không có được là sắt (Fe) được đưa vào trong mạng tinh thể của SAPO-5 và định vị chặt chẽ tại đó. Các tâm hoạt tính của xúc tác FeSAPO-5 vì thế rất ổn định trong môi trường phản ứng mặc dù có sự khuấy trộn mạnh và tiếp xúc với nhiều tác nhân phản ứng. Trong bài báo này, chúng tôi đưa ra kết quả nghiên cứu quá trình HDO trên hệ xúc tác FeSAPO-5 đã được chế tạo [5]. Các nghiên cứu về quá trình HDO sẽ được thực hiện trên phân tử mẫu guaiacol, trên cơ sở đó sẽ khảo sát các điều kiện cho quá trình HDO nguyên liệu bio-oil, thu được từ nhiệt phân bã tảo.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu và hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu được mua của Sigma Aldrich, bao gồm: H₃PO₄, nhôm trisopropylat (C₉H₂₁AlO₃), TEOS, tetraetyl amoni hydroxit (TEAOH) 20%, trietylamin (TEA), metyldixyclohexylamin (MCHA), N,N-Diisopropylmetylamin (DPEA), (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O và Fe(OH)(CH₃COO)₂. Nước chưng cất được chuẩn bị trong phòng thí nghiệm.

Chế tạo xúc tác FeSAPO-5

Xúc tác FeSAPO-5 được chế tạo theo phương pháp kết tinh thủy nhiệt, đã được đưa ra trong một bài báo trước đây [5], với các bước như sau: Cân một lượng nguồn Fe thích hợp theo tỷ lệ mol trong thành phần gel ban đầu rồi khuấy tan với 10ml nước để trong cốc nhỏ 50 ml – cốc A.

Cân 16,4 g H₃PO₄ (nguồn P) vào cốc 150 ml (cốc B), sau đó thêm một lượng chất tạo cấu trúc phù hợp với thành phần gel ban đầu, cùng 10ml nước cất và khuấy đều. Tiếp đó, cho từ từ 26,55 g nhôm trisopropylat (C₉H₂₁AlO₃) (nguồn Al) vào cốc B, lưu ý phải khuấy thật đều tránh để nguồn Al bị vón cục. Có thể bổ sung thêm 10ml nước để hỗ trợ quá trình hòa tan. Rót từ từ nguồn Fe vào mẫu và tiếp tục khuấy.

Cân thêm 2,042 g TEOS và đưa từ từ vào hỗn hợp trên. Bổ sung thêm 15 ml nước để đảm bảo lượng nước hợp lý. Khuấy đều và điều chỉnh pH trong khoảng từ 5-6 thông qua điều chỉnh lượng H₃PO₄ (hoặc chất tạo cấu trúc). Sau đó tiến hành đưa toàn bộ hỗn hợp vào bình teflon, khuấy trộn đều bằng con khuấy từ và gia nhiệt tại 60°C trong 3h. Kiểm tra lại pH (từ 5-6) của mẫu trước khi đưa vào thiết bị kết tinh (autoclave) để tiến hành kết tinh thủy nhiệt tại 165°C trong 15 giờ. Sau 15 giờ, để nguội hỗn hợp đến nhiệt độ thường, sau đó gạn lọc và rửa kết tủa bằng nước cất đến pH = 7. Kết tủa sau đó được sấy tại 100°C trong 12 giờ và nung tại nhiệt độ 550°C trong 5h với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút. Các chất tạo cấu trúc sử dụng trong nghiên cứu bao gồm tetraetyl amoni hydroxit (TEAOH) 20%, trietylamin (TEA), metyldixyclohexylamin (MCHA) và N,N-Diisopropylmetylamin (DPEA). Nguồn sắt sử dụng là Fe(OH)(CH₃COO)₂.

Các tính chất của dầu sinh học cũng được nghiên cứu trong một bài báo khác [6].

Kiểm tra hoạt tính xúc tác trên phân tử mẫu guaiacol

Phản ứng HDO với nguyên liệu guaiacol đã được thực hiện trong một nghiên cứu trước trên xúc tác FeSAPO-5 cũ nên độ chọn lọc hydrocacbon không cao, trong nghiên cứu này chúng tôi thực hiện trên xúc tác FeSAPO-5 đã cải tiến với việc thay đổi nguồn sắt từ NH₄Fe(SO₄)₂ sang Fe(OH)(CH₃COO)₂, làm độ tinh thể của SAPO-5 cao hơn. Lượng guaiacol sử dụng trong mỗi lần phản ứng là 50 g. Quá trình được thực hiện trong thiết bị autoclave kín, chịu áp suất, có khuấy cơ và điều khiển nhiệt độ, trong những điều kiện như sau: nhiệt độ 300°C, thời gian 2 giờ, hàm lượng xúc tác 5% khối lượng, tốc độ khuấy trộn 400 vòng/phút, dòng khí hỗn hợp H₂/N₂ với 10% H₂ theo thể tích được nạp liên tục vào đầu vào bình phản ứng để giữ áp suất cho hệ tại 60 at và tháo ở đầu ra bình phản ứng với lưu lượng 10 ml/phút. Sau phản ứng hỗn hợp trong bình được để nguội về nhiệt độ phòng, gạn lọc phần lỏng khỏi xúc tác lắng xuống đáy bình. Nước sinh ra trong phản ứng được tách ra bằng chưng cất tại 105°C trong thời gian 2 giờ. Sản phẩm lỏng sau chưng tách nước được cân khối lượng, sau đó phân tích bằng phương pháp GC-MS để xác định thành phần hóa học, qua đó xác

định được độ chuyển hóa guaiacol trong phản ứng HDO. Độ chuyển hóa guaiacol được xác định bằng (khối lượng guaiacol ban đầu – khối lượng guaiacol còn lại)/(khối lượng guaiacol ban đầu).

Nghiên cứu quá trình HDO dầu sinh học trên xúc tác FeSAPO-5

Quá trình HDO với nguyên liệu dầu sinh học được thực hiện tương tự trên hệ thiết bị sử dụng với quá trình HDO nguyên liệu guaiacol, cũng tương tự với các bước phân tích nguyên liệu và sản phẩm. Các điều kiện phản ứng của quá trình này được thay đổi như sau: nhiệt độ từ 150-300°C; thời gian từ 0,5 đến 2,5 giờ; hàm lượng xúc tác từ 2-6% khối lượng và tốc độ khuấy trộn từ 100-500 vòng/phút. Do dầu sinh học có chứa nhiều thành phần phức tạp nên việc tính độ chuyển hóa theo các cách truyền thống là rất khó khăn. Chính vì vậy trong bài báo này, chúng tôi tính hiệu quả của phản ứng thông qua độ tách loại các dị nguyên tố theo các bước như sau: Tính tổng hàm lượng các dị tố có trong dầu sinh học thu được từ nhiệt phân bã tảo:

$$H1 = \frac{\sum ni \times Yi \times Ci}{\sum Xi \times Ci}$$

Trong đó: H1 – là tổng hàm lượng các dị nguyên tố có trong bio-oil, %; ni – số nguyên tử dị nguyên tố trong cấu tử i; Yi – là khối lượng mol dị nguyên tố trong cấu tử i, đvC; Xi – là khối lượng mol cấu tử i, đvC; Ci – là hàm lượng cấu tử i trong bio-oil, %;

Tính tổng hàm lượng các nguyên tố dị thể có trong sản phẩm của quá trình HDO dầu sinh học:

$$H2 = \frac{\sum nj \times Yj \times Cj}{\sum Xj \times Cj}$$

Trong đó: H2 – là tổng hàm lượng các dị nguyên tố có trong sản phẩm, %; Yj – là khối lượng mol dị nguyên tố trong cấu tử j, đvC; nj – số nguyên tử dị nguyên tố trong cấu tử j; Xj – là khối lượng mol cấu tử j, đvC; Cj – là hàm lượng cấu tử j có trong sản phẩm; Từ đó tính được độ chuyển hóa bio-oil như sau:

$$H = (m1H1 - m2H2)/(m1H1)$$

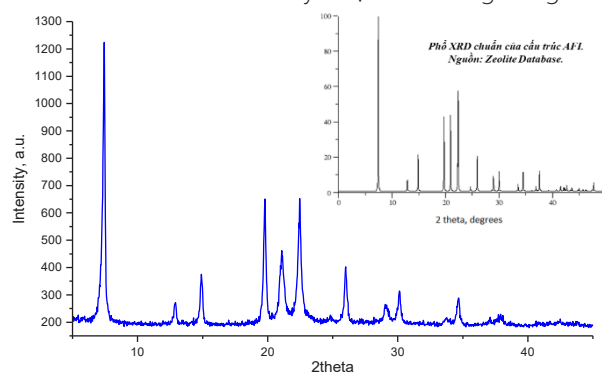
Trong đó m1 và m2 lần lượt là khối lượng của dầu sinh học và sản phẩm HDO dầu sinh học.

Kết quả và thảo luận

Một số đặc trưng cấu trúc của xúc tác FeSAPO-5

Cấu trúc tinh thể và hình thái học của xúc tác được xác định bằng phổ XRD và ảnh hiển vi điện tử quét SEM. Giản đồ XRD của FeSAPO-5 trên hình 1 cho thấy xúc tác đều có độ tinh thể rất cao, đường nền thấp, không xuất hiện pha tinh thể lạ. Các pic đặc trưng quan trọng nhất

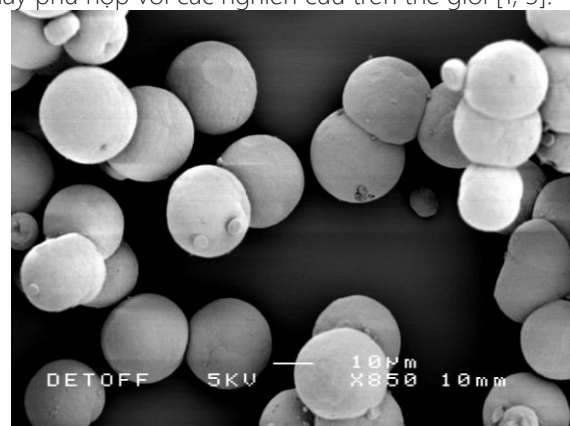
của FeSAPO-5 giống với các pic của vật liệu AlPO-5 chuẩn, thể hiện ở các góc 2θ = 7,43°; 19,74°; 20,97°; 22,27°... [5]. Điều này chứng tỏ vật liệu Fe-SAPO-5 có cấu trúc dựa trên khung tinh thể của AlPO-5. Các đặc tính cấu trúc của xúc tác này được cho trong bảng 1.



Hình 1: Giản đồ XRD của các xúc tác FeSAPO-5
Bảng 1: Thông số mạng hexagonal trong cấu trúc của xúc tác FeSAPO-5

| Tên mẫu | Hàm lượng Fe (%mol) | a (Å) | c (Å) | Thể tích ô mạng (Å ³) |
|---------------------------|---------------------|-------|-------|-----------------------------------|
| Cấu trúc AlPO-5 chuẩn [3] | - | 13,61 | 8,54 | 1369,9 |
| FeSAPO-5 | 5% | 13,82 | 8,45 | 1397,2 |

Có thể thấy Fe có ảnh hưởng ít nhiều đến thông số mạng của tinh thể thu được. So với cấu trúc AlPO-5 chuẩn thì khi thay thế Si và Fe vào khung mạng tinh thể, rõ ràng thể tích ô mạng cơ sở được nở rộng ra. Điều này cũng cho thấy hàm lượng dị nguyên tố, dị kim loại sẽ có ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể nếu quá cao; điều này phù hợp với các nghiên cứu trên thế giới [1, 3].



Hình 2: Ảnh hiển vi điện tử quét SEM của xúc tác FeSAPO-5

Ảnh SEM của xúc tác ở hình 2 cho thấy, hàm lượng Fe trong giới hạn nghiên cứu 5% không ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc xúc tác nói chung, nhưng lại có ảnh hưởng đến hình thái học của hạt tinh thể xúc tác. Quan sát từ

ảnh SEM cho thấy, kích thước hạt trung bình đạt trong khoảng 200-300 nm.

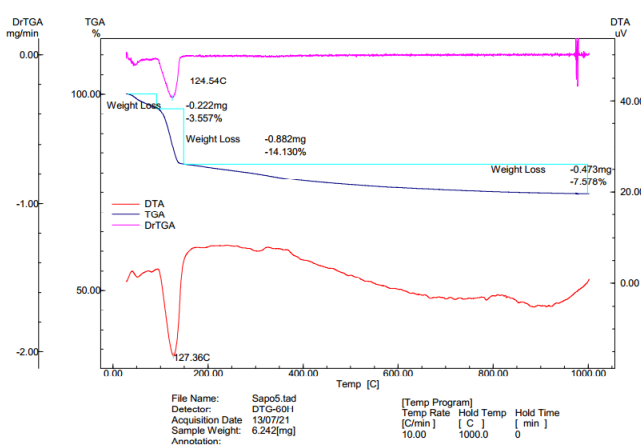
Tỷ lệ các nguyên tố hóa học của xúc tác được xác định bằng phương pháp tán sắc năng lượng tia X (EDX) và được cho trong bảng 2.

Bảng 2: Thành phần hóa học của các mẫu xúc tác, xác định bằng phương pháp EDX

| Tên mẫu | Các tính chất xúc tác | | | | | Kích thước hạt, μm (FWHM) |
|----------|--------------------------------|-------|------|----|------|--------------------------------------|
| | Thành phần hóa học (tỷ lệ mol) | | | | | |
| | O | Fe | Al | Si | P | |
| FeSAPO-5 | 3,36 | 0,027 | 0,72 | | 0,82 | 25 μm |

Kết quả phân tích thành phần hóa học mẫu (sau khi đã nung tách loại template) cho thấy: Hàm lượng Fe trong xúc tác ít hơn hàm lượng Fe trong gel phản ứng ban đầu, chứng tỏ Fe chưa được thay thế hoàn toàn vào trong khung mạng tinh thể. Hàm lượng Al theo lý thuyết thì phải bằng hàm lượng P trong cấu trúc AIPO. Tỷ lệ Al trong xúc tác cho thấy khi thay thế đồng thời Fe và Si thì Al+Fe phải bằng Si+P. Tỷ lệ Al+Fe trong mẫu xúc tác đều gần bằng tỷ lệ Si+P, đồng thời tất cả các mẫu đều cho thấy thể tích ô mạng cơ sở lớn hơn ô mạng cơ sở trong cấu trúc AIPO-5 chuẩn. Điều này chứng tỏ Fe và Si đã thay thế một phần vào tâm Al và P trong khung mạng AIPO-5.

Hình 3 đưa ra giản đồ TG/DTA của xúc tác FeSAPO-5. Giản đồ TGA có thể được phân tích trong ba khoảng nhiệt độ: khoảng thứ nhất từ 45°C ÷ 100°C, khoảng thứ hai từ 100°C ÷ 150°C và khoảng thứ ba từ 150°C ÷ 1000°C. Tại các khoảng này ta đều thấy có sự sụt giảm khối lượng theo nhiệt độ, tuy nhiên mức độ sụt giảm là khác nhau.



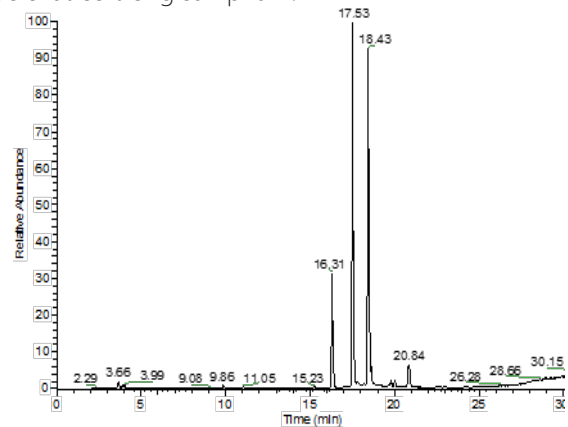
Hình 3: Giản đồ phân tích nhiệt TG/DTA của Fe-SAPO-5

Tại khoảng thứ nhất, khối lượng xúc tác giảm 0,222 mg (giảm 3,557%), lượng giảm ở đây là không đáng kể và với tốc độ giảm chậm, do trong khoảng nhiệt độ này chỉ xảy ra quá trình bay hơi nước bề mặt. Trong khoảng thứ hai, quan sát thấy có sự giảm mạnh về khối lượng

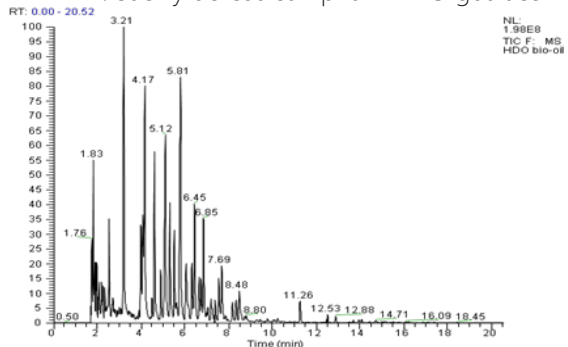
trong một khoảng nhiệt độ nhỏ, giảm 0,882 mg (14,130%); tuy trên giản đồ DTA quan sát được quá trình thu nhiệt mạnh, nhưng nhiệt độ tại đây vẫn nhỏ hơn 150°C, chưa đủ để xảy ra quá trình loại template ra khỏi mạng tinh thể, do đó, trong khoảng này chỉ là giai đoạn bay hơi nước cấu trúc. Trong khoảng thứ ba, khối lượng giảm từ từ và kéo dài trong một dải nhiệt độ lớn với lượng giảm không nhiều: 0,473mg (7,578%); trên giản đồ DTA, nhìn chung khoảng này tỏa nhiệt, với hai đỉnh tỏa nhiệt tại khoảng 350°C và 820°C, trong đó tại 350°C xảy ra quá trình đốt cháy template, còn tại 820°C là nhiệt độ đánh dấu sự chuyển pha xúc tác.

Kết quả thực hiện phản ứng HDO guaiacol và dầu sinh học trên xúc tác FeSAPO-5

Trong điều kiện thực hiện phản ứng, sản phẩm thu được có thành phần hóa học được xác định bằng phương pháp GC-MS. Hình 4 là sắc ký đồ của sản phẩm quá trình HDO guaiacol, còn bảng 3 thể hiện thành phần các chất có trong sản phẩm.



Hình 4: Sắc ký đồ của sản phẩm HDO guaiacol



Hình 5: Sắc ký đồ của sản phẩm HDO dầu sinh học

Bảng 3: Thành phần hóa học của sản phẩm HDO guaiacol

| STT | Thời gian lưu, phút | Tên chất | Hàm lượng, % |
|-----|---------------------|----------|--------------|
| | | | |

| | | | |
|-------------------------------|-------|---|-------|
| 1 | 9,87 | Methoxy-benzen | 0,30 |
| 2 | 11,05 | 1-Methoxy-2-methyl-benzen | 0,19 |
| 3 | 15,23 | 3,4-Dimethoxytoluene | 0,10 |
| 4 | 16,31 | Toluen | 13,02 |
| 5 | 17,53 | Benzene | 38,17 |
| 6 | 17,83 | 2-Ethyl-1,3-hexanediol | 0,05 |
| 7 | 18,21 | 1,2-Benzendiol | 0,03 |
| 8 | 18,44 | Guaiacol | 40,85 |
| 9 | 19,08 | 3-Methyl-6-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-one | 0,09 |
| 10 | 19,79 | 4-Methoxy-3-methyl-phenol | 0,88 |
| 11 | 20,03 | 2-Methoxy-4-methyl-phenol | 0,74 |
| 12 | 20,85 | Phenol | 3,52 |
| 13 | - | Các chất không rõ ràng | 2,06 |
| Tổng hàm lượng hydrocacbon, % | | | 51,19 |

Sau phản ứng, hàm lượng guaiacol còn lại trong sản phẩm chỉ là 40,85%; kết hợp với khối lượng sản phẩm lỏng, xác định được độ chuyển hóa của guaiacol là 64,2%. Đặc biệt, trong sản phẩm lỏng có hai hydrocacbon chính nhưng chiếm hàm lượng tới 51,19% là benzen và toluen, chứng tỏ độ chọn lọc cao của quá trình hydrodeoxy hóa. Kết quả này cho thấy xúc tác FeSAPO-5 rất có tiềm năng trong phản ứng HDO.

Thành phần của dầu sinh học và sản phẩm từ nhiệt phân bã tảo được xác định bằng phương pháp GC-MS. Bảng 4 mô tả thành phần của dầu sinh học. Kết quả khảo sát phản ứng HDO dầu sinh học trên xúc tác FeSAPO-5 được thể hiện trên bảng 5. Có thể thấy, dầu sinh học chứa chủ yếu 2,2,5,5-tetramethyl-4-ethyl-3-imidazoline-1-oxyl (30,51%); 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone (17,68%) và 2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl (15,38%). Hàm lượng oxy và nitơ trong dầu sinh học khá lớn, hàm lượng lưu huỳnh rất thấp, do đó là nguyên liệu thích hợp cho quá trình HDO.

Bảng 4: Thành phần của dầu sinh học theo GC-MS

| STT | Thời gian lưu (phút) | Tên hợp chất | Công thức | Thành phần, % KL |
|-----|----------------------|--|---|------------------|
| 1 | 5,162 | 4-hydroxy-4-methyl-2-Pentanone | C ₆ H ₁₂ O ₂ | 15,38 |
| 2 | 5,421 | 4-amino-4-methyl-2-Pentanone | C ₆ H ₁₃ NO | 8,62 |
| 3 | 7,177 | 2,2,5,5-tetramethyl-4-ethyl-3-imidazoline-1-oxyl | C ₉ H ₁₇ N ₂ O | 33,51 |
| 4 | 8,089 | (2R)-Bomane-10,2-sultam | C ₁₀ H ₁₇ NO ₂ S | 1,70 |
| 5 | 8,539 | 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone | C ₉ H ₁₇ NO | 17,68 |

| | | | | |
|----|--------|--------------------------------------|--|------|
| 6 | 9,282 | 6-methyl-Octadecan | C ₁₉ H ₄₀ | 2,63 |
| 7 | 10,341 | 2,6,10,14-tetramethyl-Heptadecan | C ₂₁ H ₄₄ | 1,75 |
| 8 | 12,817 | Pentadecane | C ₁₅ H ₃₂ | 4,35 |
| 9 | 14,247 | 2,6,10-trimethyl-Tetradecane | C ₁₇ H ₃₆ | 5,60 |
| 10 | 15,520 | 2-Methyl-E-7-hexadecene | C ₁₇ H ₃₄ | 3,11 |
| 11 | 15,475 | 2-methylene-, (3β,5α)-Cholestan-3-ol | C ₂₈ H ₄₈ O | 1,67 |
| 12 | 15,767 | Octadecane | C ₁₈ H ₃₈ | 3,34 |
| 13 | 20,338 | ethyl Hexadecanoate | C ₁₈ H ₃₆ O ₂ | 1,13 |
| 14 | 18,920 | Hexadecanenitrile | C ₁₆ H ₃₁ | 4,94 |
| 15 | 21,757 | E-11-Hexadecenal | C ₁₆ H ₃₀ O | 0,39 |

Bảng 5: Tóm tắt kết quả khảo sát quá trình HDO dầu sinh học trên xúc tác FeSAPO-5

| Nhiệt độ, °C | Giá trị | 150 | 200 | 250 | 300 | - |
|----------------------|-------------------------------|-----|------|------|------|------|
| | Độ chuyển hóa dầu sinh học, % | | 20,2 | 35,2 | 51,8 | 64,2 |
| Thời gian, h | Giá trị | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 |
| | Độ chuyển hóa dầu sinh học, % | | 31,5 | 49,8 | 60,1 | 71,1 |
| Hàm lượng xúc tác, % | Giá trị | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | Độ chuyển hóa dầu sinh học, % | | 35,9 | 52,3 | 61,7 | 71,1 |
| Tốc độ khuấy, v/p | Giá trị | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 |
| | Độ chuyển hóa dầu sinh học, % | | 49,2 | 54,9 | 65,3 | 71,1 |

Bảng 6: Thành phần hóa học của sản phẩm HDO dầu sinh học

| STT | TG lưu (phút) | Tên hợp chất | Công thức | Thành phần (%) |
|-----|---------------|--|---------------------------------|----------------|
| 1 | 1,76 | 3-ethyl-2-methyl-Pentane | C ₈ H ₁₈ | 2,3 |
| 2 | 1,83 | 2-ethyl-3-methyl-Pentane | C ₈ H ₁₈ | 3,41 |
| 3 | 1,97 | 1,4-dimethyl-, cis-Cyclooctane | C ₁₀ H ₂₀ | 2,05 |
| 4 | 2,09 | 1-methyl-3-(2-methylpropyl)-Cyclopentane | C ₁₀ H ₂₀ | 1,37 |
| 5 | 2,21 | 1-Undecyne | C ₁₁ H ₂₀ | 1,84 |
| 6 | 2,34 | 2,3,3-trimethyl-1,4-Pentadiene | C ₈ H ₁₄ | 0,94 |
| 7 | 2,54 | Benzene | C ₆ H ₆ | 2,81 |

| | | | | |
|----|------|---|---------------------------------------|------|
| 8 | 2,71 | 4-Tridecene, (Z)- | C ₁₃ H ₂₆ | 1,28 |
| 9 | 2,92 | 1-Undecyne | C ₁₁ H ₂₀ | 0,21 |
| 10 | 3,01 | 5-Tridecene, (Z)- | C ₁₃ H ₂₆ | 0,38 |
| 11 | 3,10 | Tridecane | C ₁₃ H ₂₈ | 0,2 |
| 12 | 3,20 | Toluene | C ₇ H ₈ | 8,65 |
| 13 | 3,45 | 1-Tridecyne | C ₁₃ H ₂₄ | 0,22 |
| 14 | 3,58 | 2-Tridecyne | C ₁₃ H ₂₄ | 0,04 |
| 15 | 3,66 | 1-Tetradecyne | C ₁₄ H ₂₆ | 0,06 |
| 16 | 3,80 | 2-Tetradecyne | C ₁₄ H ₂₆ | 0,05 |
| 17 | 3,91 | O-decyl-Hydroxylamine | C ₁₀ H ₂₃ NO | 1,09 |
| 18 | 4,00 | Ethylbenzene | C ₈ H ₁₀ | 2,53 |
| 19 | 4,09 | o-Xylene | C ₈ H ₁₀ | 3,22 |
| 20 | 4,16 | p-Xylene | C ₈ H ₁₀ | 8,4 |
| 21 | 4,50 | (1-methylethyl)-Benzene | C ₉ H ₁₂ | 0,47 |
| 22 | 4,62 | m-Xylene | C ₈ H ₁₀ | 4,14 |
| 23 | 4,90 | propyl-Benzene | C ₉ H ₁₂ | 1,32 |
| 24 | 5,10 | 1-ethyl-3-methyl-Benzene | C ₉ H ₁₂ | 7,73 |
| 25 | 5,32 | 1,3,5-trimethyl-Benzene | C ₉ H ₁₂ | 3,53 |
| 26 | 5,52 | 1-ethyl-2-methyl-Benzene | C ₉ H ₁₂ | 2,46 |
| 27 | 5,62 | 1,2-diethyl-Benzene | C ₁₀ H ₁₄ | 0,63 |
| 28 | 5,79 | 1,2,4-trimethyl-Benzene | C ₉ H ₁₂ | 10,2 |
| 29 | 6,06 | 1-methyl-3-propyl-Benzene | C ₁₀ H ₁₄ | 2,97 |
| 30 | 6,32 | 1,2,4,5-tetramethyl-Benzene | C ₁₀ H ₁₄ | 1,72 |
| 31 | 6,44 | 1,2,3-trimethyl-Benzene | C ₉ H ₁₂ | 3,06 |
| 32 | 6,66 | 2-ethyl-1,4-dimethyl-Benzene | C ₁₀ H ₁₄ | 1,2 |
| 33 | 6,74 | 4-ethyl-1,2-dimethyl-Benzene | C ₁₀ H ₁₄ | 1,25 |
| 34 | 6,86 | 1-methyl-3-(1-methylethyl)-Benzene | C ₁₀ H ₁₄ | 3,33 |
| 35 | 7,05 | 2,4-Dimethylstyrene | C ₁₀ H ₁₂ | 0,61 |
| 36 | 7,20 | 1-ethenyl-4-ethyl-Benzene | C ₁₀ H ₁₂ | 0,97 |
| 37 | 7,38 | 3-ethenyl-1,2-dimethyl-1,4-Cyclohexadiene | C ₁₀ H ₁₄ | 0,48 |
| 38 | 7,55 | 1,2,3,4-tetramethyl-Benzene | C ₁₀ H ₁₄ | 1,49 |
| 39 | 7,69 | 1,2,3,5-tetramethyl-Benzene | C ₁₀ H ₁₄ | 2,07 |

| | | | | |
|----|-------|--|--------------------------------------|------|
| 40 | 7,87 | 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-Benzene | C ₁₁ H ₁₆ | 0,19 |
| 41 | 8,17 | 1-methyl-4-(2-propenyl)-Benzene | C ₁₀ H ₁₂ | 0,73 |
| 42 | 8,34 | 1,2,3,4-tetramethyl-5-methylene-1,3-Cyclopentadiene | C ₁₀ H ₁₄ | 0,87 |
| 43 | 8,49 | 2,4-Dimethylstyrene | C ₁₀ H ₁₂ | 1,52 |
| 44 | 8,79 | 1-methyl-3-(1-methyl-2-propenyl)-Benzene | C ₁₁ H ₁₄ | 0,45 |
| 45 | 9,02 | 6,7-Dimethyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydronaphthalene | C ₁₂ H ₁₈ | 0,01 |
| 46 | 9,12 | 1-(2-butenyl)-2,3-dimethyl-Benzene | C ₁₂ H ₁₆ | 0,01 |
| 47 | 9,30 | 7-bicyclo[4,1,0]hept-7-ylidene-Bicyclo[4,1,0]heptane | C ₁₄ H ₂₀ | 0,11 |
| 48 | 9,44 | 2-Ethyl-2,3-dihydro-1H-indene | C ₁₁ H ₁₄ | 0,09 |
| 49 | 9,69 | 11-isopropylidene-12-Oxatetracyclo[4,3,1,1(2,5),1(4,10)]dodecane | C ₁₄ H ₂₀ O | 2,01 |
| 50 | 9,78 | 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-1H-Indene | C ₁₁ H ₁₄ | 0,1 |
| 51 | 10,04 | 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-Benzene | C ₁₁ H ₁₄ | 0,07 |
| 52 | 10,10 | 1,2,3,4-tetrahydro-5-methyl-Naphthalene | C ₁₁ H ₁₄ | 0,08 |
| 53 | 10,24 | pentamethyl-Benzene | C ₁₁ H ₁₆ | 0,13 |
| 54 | 10,42 | 1,2,3,6,7,8,8a,8b-octahydro-4,5-dimethyl-Biphenylene | C ₁₄ H ₂₀ | 0,03 |
| 55 | 10,52 | 4-(2-butenyl)-1,2-dimethyl-, (E)-Benzene | C ₁₂ H ₁₆ | 0,01 |
| 56 | 10,81 | 1,2,3,6,7,8,8a,8b-octahydro-4,5-dimethyl-Biphenylene | C ₁₄ H ₂₀ | 0,02 |
| 57 | 10,99 | 1,2,3,6,7,8,8a,8b-octahydro-3,5-dimethyl-Biphenylene | C ₁₄ H ₂₀ | 0,01 |
| 58 | 11,16 | 3-t-butyl-7,7-dimethyl-Oct-3-ene-1,5-diyne | C ₁₄ H ₂₀ | 0,02 |
| 59 | 11,26 | Naphthalene | C ₁₀ H ₈ | 0,7 |
| 60 | 11,91 | 1,2,3,6,7,8,8a,8b-octahydro-4,5-dimethyl-Biphenylene | C ₁₄ H ₂₀ | 0,03 |
| 61 | 12,23 | 1,2,3,5,6,7,8,9-octahydro-Cyclohept[f]indene | C ₁₄ H ₁₈ | 0,01 |

| | | | | |
|----------------------------|-------|--|---------------------------------|--------------|
| 62 | 12,37 | 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-Cyclohept[f]indene | C ₁₄ H ₁₈ | 0,02 |
| 63 | 12,48 | Benzocycloheptatriene | C ₁₁ H ₁₀ | 0,02 |
| 64 | 12,54 | 1-methyl-Naphthalene | C ₁₁ H ₁₀ | 0,1 |
| 65 | 12,88 | 2-methyl-Naphthalene | C ₁₁ H ₁₀ | 0,2 |
| 66 | 13,27 | 1-Isopropenylnaphthalene | C ₁₃ H ₁₂ | 0,01 |
| 67 | 13,43 | 2-Isopropenylnaphthalene | C ₁₃ H ₁₂ | 0,01 |
| 68 | 13,52 | 1-ethyl-Naphthalene | C ₁₂ H ₁₂ | 0,03 |
| 69 | 13,70 | 1,7-dimethyl-Naphthalene | C ₁₂ H ₁₂ | 0,09 |
| 70 | 13,94 | 2-methyl-Phenol | C ₇ H ₈ O | 1,11 |
| 71 | 14,08 | 1,8-dimethyl-Naphthalene | C ₁₂ H ₁₂ | 0,12 |
| 72 | 14,22 | 2,2'-Dimethylbiphenyl | C ₁₄ H ₁₄ | 0,01 |
| 73 | 14,45 | 1,4-dimethyl-Naphthalene | C ₁₂ H ₁₂ | 0,07 |
| 74 | 14,71 | 1,8-dimethyl-Naphthalene | C ₁₂ H ₁₂ | 0,11 |
| 75 | 15,00 | 4-methyl-1,1'-Biphenyl | C ₁₃ H ₁₂ | 0,05 |
| 76 | 15,13 | 2-methyl-1,1'-Biphenyl | C ₁₃ H ₁₂ | 0,09 |
| 77 | 15,41 | 3-(2-Methylpropenyl)-1H-indene | C ₁₃ H ₁₄ | 0,02 |
| 78 | 15,52 | 1,6,7-trimethyl-Naphthalene | C ₁₃ H ₁₄ | 0,03 |
| 79 | 15,74 | 1,6,7-trimethyl-Naphthalene | C ₁₃ H ₁₄ | 0,01 |
| 80 | 15,81 | 1,6,7-trimethyl-Naphthalene | C ₁₃ H ₁₄ | 0,02 |
| Tổng hàm lượng hydrocacbon | | | | 95,79 |
| Các chất phi hydrocacbon | | | | 4,21 |

Có thể thấy, các yếu tố ảnh hưởng như thời gian, hàm lượng xúc tác và tốc độ khuấy trộn đều cho độ chuyển hóa dầu sinh học đạt cực đại, sau đó không tăng nữa. Về nhiệt độ, chúng tôi mới chỉ khảo sát được tới nhiệt độ 300°C do giới hạn về mức an toàn của thiết bị thí nghiệm. Tại nhiệt độ cao hơn, áp suất vượt quá 80 at, trong khi giới hạn an toàn của thiết bị sử dụng là 100 at nên chúng tôi chưa có điều kiện khảo sát. Nghiên cứu này sẽ được hoàn thiện khi có hệ thiết bị phù hợp. Tuy vậy, có thể thấy trong các điều kiện: nhiệt độ 300°C; thời gian 2 giờ; hàm lượng xúc tác 5% khối lượng và tốc độ khuấy 400 vòng/phút, độ chuyển hóa dầu sinh học đạt tương đối cao (71,1%). Thành phần hóa học của sản phẩm HDO dầu sinh học được xác định bằng phương

pháp GC-MS, thể hiện trong hình 5 và bảng 6. Sản phẩm HDO của dầu sinh học chứa rất nhiều hợp chất, đa số là các hydrocacbon từ C₈ – C₁₃ (nặng hơn xăng thương mại). Thành phần phi hydrocacbon chỉ chiếm hàm lượng rất ít, với 4,21%, chứng tỏ độ chọn lọc tạo hydrocacbon của quá trình này rất cao. Mạch cacbon của các sản phẩm cũng thấp hơn so với nguyên liệu chứng tỏ ngoài quá trình HDO, còn xuất hiện phản ứng cracking. Hàm lượng hydrocacbon thơm tăng lên rất cao so với nguyên liệu, hợp lý với các nghiên cứu sử dụng xúc tác FeS của tác giả Rocha [4]. Có thể thấy, quá trình HDO trên xúc tác FeSAPO-5 gần như loại bỏ hoàn toàn các dị nguyên tố khỏi dầu sinh học, nên FeSAPO-5 là xúc tác khá tốt cho quá trình này.

Kết luận

Đã đặc trưng được cấu trúc của xúc tác FeSAPO-5 tổng hợp. Xúc tác này có độ tinh khiết và độ tinh thể cao, tạo thành nhờ sự thay thế đồng hình của các nguyên tố Fe và Si vào mạng AFI của AlPO-5. Xúc tác có độ bền nhiệt tốt.

Thực hiện phản ứng HDO với nguyên liệu mẫu guaiacol trong các điều kiện nhiệt độ 300°C, thời gian 2 giờ, hàm lượng xúc tác 5% và tốc độ khuấy trộn 400 vòng/phút. Phản ứng có độ chuyển hóa guaiacol đạt 64,4% và tạo ra sản phẩm chứa trên 50% là hydrocacbon, minh chứng cho hoạt tính tốt của xúc tác FeSAPO-5;

Đã khảo sát quá trình HDO dầu sinh học thu được từ nhiệt phân bã tảo trên xúc tác FeSAPO-5, các điều kiện tối ưu cho phản ứng tìm ra như sau: Nhiệt độ 300°C, thời gian 2 giờ, hàm lượng xúc tác 5%, tốc độ khuấy trộn khối phản ứng là 400 vòng/phút. Kết quả cho thấy, trong dầu sinh học chứa chủ yếu các hợp chất O, N; sau quá trình HDO đã tạo ra sản phẩm lỏng chứa hydrocacbon với hàm lượng khá cao, chủ yếu nằm gần phân đoạn xăng. Mặc dù độ chuyển hóa bio-oil sang sản phẩm lỏng chỉ đạt 71,1%; nhưng hàm lượng hydrocacbon có trong sản phẩm lỏng đạt rất cao (trên 95%), chứng tỏ độ chọn lọc tốt của xúc tác FeSAPO-5 cho quá trình HDO này.

Tài liệu tham khảo

1. D. A. Bulusheva, J. R.H. Rossa, Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review, *Catalysis Today* 171, (2011) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.005>
2. D.C. Elliott, Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils, *Energy Fuels* 21, (2007) 1792-1815. <https://doi.org/10.1021/ef070044u>
3. J. Wildschut, F.H. Mahfud, R.H. Venderbosch, H.J. Heeres, Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts, *Ind. Eng.*

- Chem. Res. 48, (2009) 10324-10334. <https://doi.org/10.1021/ie9006003>
4. J.D. Rocha, C.A. Luengo, C.E. Snape, The scope for generating bio-oils with relatively low oxygen contents via hydrolysis, *Org. Geochem.* 30 (1999) 1527-1534. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00124-2](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00124-2)
 5. Nguyễn Khánh Diệu Hồng, Trần Mai Khôi, Nguyễn Văn Hùng, Lê Văn Hòa, Nghiên cứu ảnh hưởng của chất tạo cấu trúc và nguồn Fe trong gel ban đầu đến cấu trúc của vật liệu Fe-SAPO-5, *Tạp chí Hóa học* 52(6A), (2014)
 6. Nguyễn Khánh Diệu Hồng, Trần Mai Khôi, Nghiên cứu quá trình trích ly sinh khối vi tảo, nhiệt phân bã tảo, phân tích dầu vi tảo và dầu sinh học bio-oil, *Tạp chí Dầu khí số 1*, (2015) 52-58