



## Sản xuất nhiên liệu sinh học từ quá trình cracking dầu ăn thải sử dụng xúc tác FCC thải Green biofuel production via cracking process of waste cooking oil using spent fluid catalytic cracking (SFCC) catalyst

Trần Hữu Thịnh<sup>1,2,3</sup>, Lê Phúc Nguyên<sup>1\*</sup>, Nguyễn Nhật Huy<sup>2,3</sup>, Trần Văn Trí<sup>1</sup>, Phan Thanh Thiện<sup>1</sup>, Ngô Thúy Phượng<sup>1</sup>, Hà Lưu Mạnh Quân<sup>1</sup>, Lương Ngọc Thủy<sup>1</sup>, Phan Trung Tuấn<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Phòng Nghiên cứu Đánh giá Xúc tác, Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Chế biến Dầu khí (PVPro), Viện Dầu khí Việt Nam (VPI)

<sup>2</sup>Khoa Môi trường và Tài nguyên, Trường Đại học Bách Khoa Tp. HCM

<sup>3</sup>Đại học Quốc Gia Thành phố Hồ Chí Minh

\*Email: [nguyenlp.pvpro@vpi.pvn.vn](mailto:nguyenlp.pvpro@vpi.pvn.vn)

### ARTICLE INFO

Received: 20/5/2021

Accepted: 15/8/2021

Published: 20/8/2021

#### Keywords:

Waste cooking oil, FCC process, Spent FCC catalyst, High acid value, Biofuel

### ABSTRACT

Waste Cooking Oil (WCO) can be a alternative for petroleum-based fuel. In this work, green biofuel was produced via cracking process of high acid value (AV) waste cooking oils (WCOs) over spent fluid catalytic cracking (SFCC) catalyst collected from Binh Son Refinery. The influences of temperature (450 – 520°C), catalyst-to-WCO ratio (1.5 – 3.5), and acid value (6 - 22 mgKOH/g) have been examined. At 520°C, WCOs can be converted to liquid fuels with the near zero AV (AV < 0.5 mgKOH/g) which is independent of AV of WCOs. In all cases, the total yield of profitable products, gasoline-diesel-LPG, reaches 85 wt%, with only 5 - 7 wt% of coke yield. This study demonstrated the simultaneous utilization of multiple hazardous substances, SFCC catalyst and WCOs, as low-cost raw materials for biofuel production.

### Giới thiệu chung

Việc tìm ra nhiên liệu mới nhằm thay thế hoặc bổ sung cho các loại nhiên liệu truyền thống từ dầu mỏ là vấn đề rất cấp thiết hiện nay. Trong những năm gần đây, đã có nhiều nghiên cứu nhằm thay thế nhiên liệu hóa thạch bằng nhiên liệu sinh học, là một loại nhiên liệu tái tạo, phân hủy sinh học và không độc hại. Tuy nhiên, việc thương mại hóa nhiên liệu sinh học bị hạn chế bởi hai vấn đề sau: không có sẵn nguồn nguyên liệu thô; và chưa có phương án nhằm có được các hệ xúc tác hiệu quả cao ở mức chi phí hợp lý [1].

Hiện nay, nguyên liệu phổ biến để sản xuất nhiên liệu sinh học thường là dầu thực vật ăn được như dầu cọ, dầu đậu nành, dầu hướng dương.... Với chi phí cao cùng nạn đói và suy thoái đất, nhiều tổ chức nông nghiệp nhận định rằng các nguyên liệu này không phù hợp để sản xuất nhiên liệu sinh học [2, 3, 4]. Bên cạnh đó, dầu thực vật không ăn được (dầu tảo) cũng được xem là nguồn nguyên liệu có tiềm năng để sản xuất nhiên liệu sinh học nhờ hàm lượng dầu tương đối cao. Tuy nhiên, những hạn chế về kỹ thuật trồng trọt và khai thác đã cản trở việc ứng dụng dầu tảo ở quy mô công nghiệp [5, 6].

So với các nguyên liệu thô nêu trên, dầu ăn thải (waste cooking oil - WCO) có ưu điểm kép. Thứ nhất, giá thành của WCO thấp hơn từ 2 đến 3 lần so với dầu thực vật tươi, nên tổng chi phí sản xuất giảm đáng kể [7]. Dầu ăn thải hiện đang chiếm một phần ba tổng lượng chất béo toàn cầu, nên việc sản xuất nhiên liệu sinh học từ nguồn nguyên liệu có chi phí thấp này trở nên khả thi về mặt kinh tế. Lượng dầu ăn thải ước tính ở Hoa Kỳ là khoảng 10 triệu tấn WCO hàng năm [8]. Lượng WCO từ các hộ gia đình và nhà hàng đang tăng nhanh do sự gia tăng mạnh mẽ của dân số. Tổng sản lượng dầu ăn thải hàng năm đã vượt quá 190 triệu tấn [9]. Thứ hai, WCO được phân loại là các chất độc hại do chứa nhiều thành phần gây tác động xấu đến sức khỏe con người và môi trường [10]. Việc chuyển đổi WCO thành nhiên liệu sinh học có thể giúp giảm thiểu các tác động tiêu cực liên quan đến sức khỏe con người và ô nhiễm môi trường nước.

Quá trình transester hoá chuyển hóa dầu ăn thải thành nhiên liệu sinh học đã và đang được thế giới chú ý. Tuy nhiên, nếu trị số acid (acid value - AV) của dầu cao hơn 6 mgKOH/g thì quá trình chuyển hóa không thể xảy ra do quá trình xà phòng hoá [11]. Điều này dẫn đến sự sụt giảm sản lượng diesel sinh học và gây khó khăn trong quá trình tinh chế sản phẩm. Ramadhas và cộng sự [12] cũng báo cáo rằng quá trình chuyển hóa chỉ thực hiện được nếu AV của dầu nhỏ hơn 4 mgKOH/g. Hong K. D. Nguyen và cộng sự [13] đã công bố kết quả tổng hợp và ứng dụng HZSM-5 cho xúc tác cracking dầu ăn thải, với hàm lượng diesel cao (49 – 59%.kl) và hàm lượng xăng thấp (9 – 15%.kl). Tuy nhiên nghiên cứu không đề cập đến trị số acid của dầu ăn thải cũng như của sản phẩm sau phản ứng.

So với các công nghệ hiện có, quy trình cracking được xem như một giải pháp khả thi để chuyển hóa dầu ăn thải thành nhiên liệu xanh. Kỹ thuật này không cần xử lý nguyên liệu đầu vào, không yêu cầu xây dựng cơ sở hạ tầng bổ sung và có thể được thực hiện trong đơn vị cracking tầng sôi của các nhà máy lọc dầu thông thường hiện có [14, 15, 16]. Theo nghiên cứu của Nguyen Le-Phuc [17], có thể phối trộn dầu sinh học (lên đến 20%.kl dầu sinh học) với nguyên liệu VGO (vacuum gasoil) ở quy mô phòng thí nghiệm để sản xuất nhiên liệu tại quá trình FCC (fluid catalytic cracking) mà không ảnh hưởng đáng kể đến sản lượng của các sản phẩm giá trị cao như LPG (liquid petroleum gas), xăng và LCO (light cycle oil).

FCC là một quá trình quan trọng trong công nghiệp lọc dầu để chuyển đổi các phân đoạn hydrocarbon có nhiệt độ sôi cao thành các sản phẩm thương mại có giá trị như olefin nhẹ, xăng và dầu diesel [18]. Việc chuyển đổi dầu ăn thải thành nhiên liệu thông qua quá

trình FCC trên hai chất xúc tác FCC thương mại đã được đánh giá bởi Yan Wang và cộng sự [10], xúc tác FCC có tâm acid theo Lewis càng thấp thì hiệu quả quá trình cracking càng cao. Sản lượng tối đa của sản phẩm có lợi nhuận cao là 88%.kl ở 450 °C. Tuy nhiên, ảnh hưởng của AV không được chú trọng. Mặt khác, xúc tác FCC có giá thành cao có thể là rào cản cho việc sản xuất nhiên liệu sinh học ở quy mô lớn hơn.

Trong quá trình vận hành, chất xúc tác FCC dần dần bị mất hoạt tính do quá trình thủy nhiệt và sự lắng đọng của các kim loại trong nguyên liệu trên bề mặt chất xúc tác. Do đó, một phần chất xúc tác FCC được loại bỏ khỏi bộ phận cracking và được thay thế bằng chất xúc tác mới để giữ hoạt tính chung. Các chất xúc tác bị loại bỏ trở thành chất xúc tác FCC đã qua sử dụng (SFCC – spent fluid catalytic cracking) và hầu hết chúng đang được xử lý tại các bãi chôn lấp [19,20]. Mỗi năm ước tính có khoảng 360.000 tấn xúc tác SFCC được thải ra [20]. Tại Việt Nam, Nhà máy Lọc dầu Dung Quất thải ra khoảng 20 tấn xúc tác SFCC mỗi ngày [19]. Do một số vấn đề liên quan đến khả năng rò rỉ của các kim loại nặng nằm trong chất xúc tác SFCC (như niken, vanadi, sắt...), chất xúc tác SFCC không thể xử lý đơn giản bằng phương pháp chôn lấp [20]. Do đó, đã có nhiều khuyến khích tái chế và thu hồi các chất xúc tác đã qua sử dụng, hoặc thậm chí là tái sử dụng làm nguyên liệu thô thứ cấp. Chất xúc tác SFCC có thể được tái sử dụng theo một số cách như làm phụ gia trong xi măng, vật liệu gốm, cát, nguyên liệu trong hỗn hợp nhựa đường, làm nguyên liệu sản xuất zeolite, hoặc làm chất xúc tác/chất hỗ trợ xúc tác trong các phản ứng xúc tác bao gồm: cracking polyolefins; tổng hợp Fischer-Tropsch; tổng hợp nhiên liệu từ sinh khối. Một phương pháp khác để tái chế chất xúc tác SFCC là thu hồi kim loại và các nguyên tố đất hiếm có trong đó.

Trong nghiên cứu này, tiềm năng của việc sản xuất nhiên liệu sinh học từ WCO bằng quá trình FCC sử dụng chất xúc tác SFCC được thử nghiệm và đánh giá. Ảnh hưởng của nhiệt độ, tỷ lệ chất xúc tác thải và dầu ăn thải (C/O) được nghiên cứu. Quan trọng hơn, ảnh hưởng về trị số acid của WCO, ít khi được báo cáo trong các nghiên cứu trước đó, cũng được nghiên cứu trong bài viết này. Đặc biệt, các WCO với AV khác nhau (6 - 22 mgKOH/g) được thử nghiệm mặc dù các WCO này không thể được sử dụng để sản xuất nhiên liệu sinh học thông qua quá trình transester hoá thông thường do có AV cao.

Tận dụng xúc tác FCC thải để chuyển hóa dầu ăn thải thành nhiên liệu sinh học là một phương án khả thi. Trong đó, các chất thải phát sinh của quá trình cũng sẽ được quan tâm giảm thiểu nhằm đảm bảo quy trình

sau cùng vừa đảm bảo về tính an toàn môi trường, vừa mang lại hiệu quả kinh tế cao.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Nguyên liệu

Dầu ăn thải được thu thập từ một nhà hàng thức ăn nhanh ở Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam. Phần cặn của dầu thải được loại bỏ bằng vải lọc cotton, và phần lỏng còn lại được sử dụng như nguyên liệu cho quá trình FCC. Dầu ăn thải được kí hiệu WCO<sub>x</sub>, x ở đây ứng với trị số acid (sau khi làm tròn) của dầu ăn thải.

Xúc tác thải sử dụng cho quá trình cracking được cung cấp từ Nhà máy lọc dầu Dung Quất thời điểm tháng 4/2019 (Việt Nam). Xúc tác được lưu trữ sau khi sấy ở 140 °C trong 48 giờ.

### Tính chất xúc tác FCC đã qua sử dụng

Hàm lượng kim loại của xúc tác FCC thải được xác định bằng phương pháp huỳnh quang tia X (XRF) trên thiết bị S4 Pioneer instrument (Bruker) theo tiêu chuẩn ASTM D 7085 (2010).

Độ tinh thể của zeolite trong xúc tác được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction - XRD). Thí nghiệm được tiến hành đo trong phạm vi  $5^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$  trên thiết bị D8-Advance (Bruker). Tiêu chuẩn ASTM D3906 được sử dụng để xác định thành phần pha của xúc tác FCC, và tiêu chuẩn ASTM D5758 được sử dụng để xác định thành phần pha của phụ gia ZSM-5. Kích thước ô mạng cơ sở của zeolit Y có trong mẫu xúc tác thải được xác định bằng cách sử dụng tiêu chuẩn ASTM D 3942.

Diện tích bề mặt BET và tổng thể tích lỗ xốp của xúc tác được xác định bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp nitơ theo tiêu chuẩn ASTM D3663, ASTM D4365 trên thiết bị TriStar II cùng bộ xử lý mẫu SmartPrep của hãng Micromeritics. Diện tích hợp phần zeolite được xác định từ phần diện tích lỗ xốp micro (micropore).

### Phân tích dầu ăn thải và sản phẩm lỏng

Các thành phần axit béo của dầu ăn thải được định lượng bằng GC (Agilent 7890A). Các tính chất vật lý của WCO được đánh giá bằng cách sử dụng tiêu chuẩn ASTM thích hợp bao gồm trị số acid (ASTM D-664), độ nhớt (ASTM D-445), tỷ trọng (ASTM D4052), trị số iốt (ASTM D-5768), hàm lượng nước (ASTM D-6304). Trị số acid của chất lỏng thu được sau khi thử nghiệm cracking cũng được phân tích đánh giá.

### Quy trình thực nghiệm sản xuất nhiên liệu sinh học

Quy trình chuyển hóa WCO sử dụng chất xúc tác SFCC được thực hiện trên thiết bị SR-SCT-MAT (Single Receiver - Short Contact Time – Microactivity Test) của hãng Grace Davison dựa trên tiêu chuẩn ASTM D5154 [21]. Trước khi thực nghiệm, SFCC được nung ở 540 °C trong 3 giờ để loại bỏ cốc lắng đọng trên chất xúc tác [16]. Phản ứng cracking được thực hiện ở áp suất 1 atm, nhiệt độ trong khoảng 450 – 520 °C, tỷ lệ xúc tác với dầu (C/O) là 1.5 - 3.5 với thời gian tiếp xúc là 12 giây. 3.5 g dầu ăn thải được sử dụng cho mỗi thí nghiệm.

Sản phẩm thu được của phản ứng cracking gồm sản phẩm lỏng và sản phẩm khí, được xác định bằng thiết bị 7890A GC từ Agilent Technologies sử dụng Refinery Gas Analysis (GC-RGA), Simulated Distillation (GC-SIMDIS) và Detailed Hydrocarbon Analysis (GC-DHA). Hàm lượng cốc trên chất xúc tác cũng được phân tích bằng thiết bị CS600 của Leco.

Hiệu quả của quá trình chế biến WCO được đánh giá thông qua tổng sản lượng của các sản phẩm có lợi nhuận cao, chẳng hạn như khí hóa lỏng (LPG), xăng và dầu diesel. Hiệu suất của LPG, xăng và LCO/diesel được xác định từ chương trình chung cất mô phỏng. Năng suất của sản phẩm và hàm lượng oxy (O) trong pha hữu cơ được tính theo phương trình (1) và (2):

$$\text{Năng suất sản phẩm (\%kl)} = [\text{Khối lượng sản phẩm (g)}/\text{Khối lượng dầu ăn thải (g)}] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Oxy trong pha hữu cơ (\%kl)} = [\text{Oxy (\%kl) trong dầu ăn thải}] - [\text{Oxy (\%kl) trong (CO+CO}_2\text{+H}_2\text{O)}] \quad (2)$$

Hiệu suất sản phẩm là tỷ lệ phần trăm giữa khối lượng sản phẩm (LPG, xăng, diesel, HCO và cốc) trên nguyên liệu, được tính theo công thức (3):

$$Y_i = (m_i/m_o) \times 100\% \quad (3)$$

Trong đó:

$Y_i$  là phần trăm khối lượng của sản phẩm  $i$ ;

$m_i$  là khối lượng của sản phẩm  $i$ ;

$m_o$  là khối lượng nguyên liệu.

## Kết quả và thảo luận

### Tính chất của xúc tác SFCC và WCO

Bảng 2 cho thấy thành phần chính của xúc tác SFCC là Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và SiO<sub>2</sub> với tổng hàm lượng hơn 90%.kl. Sự lắng đọng của các kim loại nặng trong dầu thô lên xúc tác FCC làm xuất hiện một số kim loại tạp như Fe, Ni, V... trên xúc tác SFCC [18]. Có khoảng 0,31%.kl cốc bám trên chất xúc tác SFCC sau quá trình FCC. Cốc trên xúc tác thải có thể được loại bỏ gần như hoàn toàn bằng cách nung ở 540 °C trong 3 giờ, thể hiện ở hàm lượng cốc còn lại chỉ là 0,02%.kl.

Bảng 1: Thành phần acid béo và tính chất hóa lý của dầu ăn thải [22]

Tính chất của dầu ăn thải	AV 6	AV 12	AV 22
Acid béo (%.kl)			
C16:0 (Axit Palmitic)	36,25	37,11	38,73
C16:1 (Axit Palmitoleic)	0,62	-	-
C18:0 (Axit Stearic)	6,30	2,14	3,62
C18:1 (Axit Oleic)	41,35	50,03	47,91
C18:2 (Axit Linoleic)	12,87	7,23	7,39
Trị số acid, mgKOH/g	6,1	12,2	22,4
Hàm lượng oxy, %.kl	3,7	3,9	4,2

Bảng 2: Tính chất hóa lý của xúc tác SFCC

Tính chất	Giá trị
Fe, %.kl	0,52
CaO, %.kl	0,21
Na, %.kl	0,11
V, ppm	376
Ni, ppm	3234
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %.kl	45,2
SiO <sub>2</sub> , %.kl	45,6
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,73
Tổng diện tích bề mặt, m <sup>2</sup> /g	142
Diện tích bề mặt zeolite, m <sup>2</sup> /g	86
Kích thước ô mạng cơ sở, Å	24,31
Cốc, %.kl	0,31
Cốc sau khi nung, %.kl	0,02

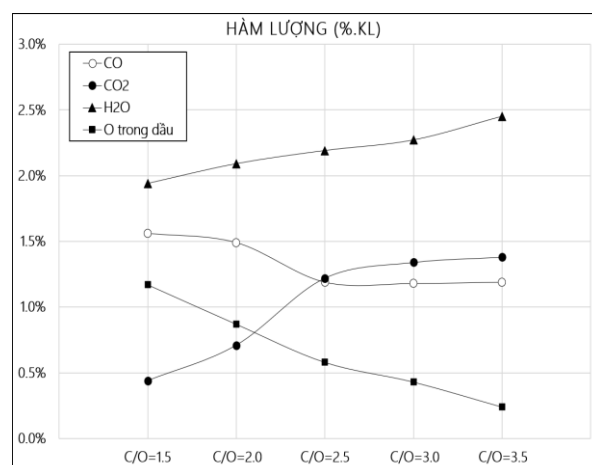
Thành phần acid béo và các tính chất quan trọng của dầu ăn thải trong nghiên cứu này được trình bày trong Bảng 1. Hàm lượng C16 - C18 chiếm phần lớn trong dầu ăn thải. Hàm lượng oxy trong dầu ăn thải chiếm khoảng 3,7 - 4,2%.kl, thấp hơn so với nghiên cứu của Totani và cộng sự [23]. Nguyên nhân có thể đến từ việc dầu ăn thải ở Việt Nam đã sử dụng lại nhiều lần hơn ở nhiệt độ cao nên làm giảm hàm lượng oxy.

Ảnh hưởng của tỷ lệ xúc tác trên dầu ăn thải (C/O) được nghiên cứu trên WCO22 ở nhiệt độ 450 °C (

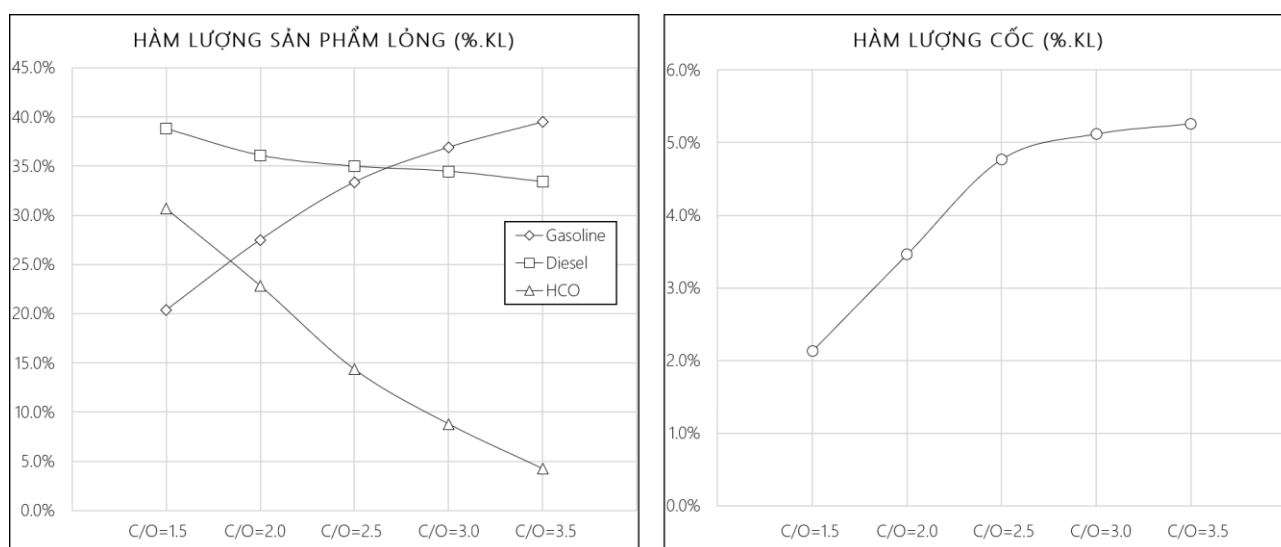
Hình 1, Hình 2, Hình 3). Khi tỷ lệ C/O tăng từ 1,5 lên 3,5, tổng sản lượng của các sản phẩm có giá trị tăng từ 62,8%.kl lên 84,6%.kl. Tương tự như cách thức diễn ra phản ứng của xúc tác FCC trên cặn dầu thông thường, độ chuyển hóa của quá trình cracking tăng mạnh khi tăng tỷ lệ C/O. Hàm lượng HCO giảm đáng kể khi tỷ lệ C/O tăng (Hình 2), từ 30,6%.kl đối với C/O 1,5 xuống chỉ còn 4,1%.kl đối với C/O 3,5, cho thấy hiệu suất tiền cracking cao ở tỷ lệ C/O cao. C/O cao hơn cũng làm

tăng khả năng chuyển hóa dầu diesel sang xăng và LPG. Đối với C/O là 3,5, sản lượng của dầu diesel, xăng và LPG lần lượt là 33,3%.kl, 39,7%.kl và 11,6%.kl trong khi hàm lượng cốc chỉ ở 5,1%.kl. Ở trường hợp C/O 3,5, hiệu suất các sản phẩm có giá trị là 84,6%.kl. Hiệu suất CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O tăng tuyến tính với tỉ lệ C/O, trong khi hàm lượng O trong pha hữu cơ giảm. Đó có thể là do việc tăng hiệu quả chuyển hoá của các thành phần chứa O trong WCO (h

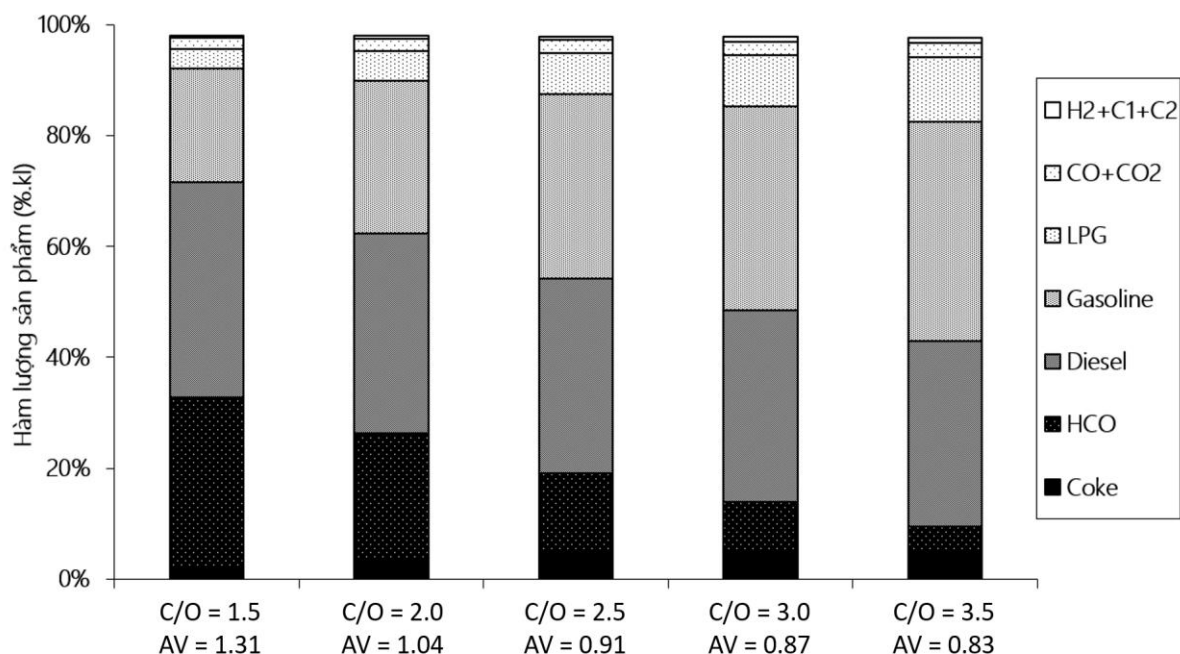
Hình 1). AV của nhiên liệu lỏng thu được giảm từ 1,31 xuống 0,83 mgKOH/g. Tuy nhiên, nó vẫn cao hơn mức yêu cầu ở châu Âu. Trên thực tế, AV tối đa cho phép là 0,5 mgKOH/g ở châu Âu và 0,8 mgKOH/g ở Mỹ theo tiêu chuẩn ASTM D664 [24, 25]. Do đó, việc tăng nhiệt độ cracking là điều cần thiết để đạt được yêu cầu về trị số acid.



Hình 1: Ảnh hưởng của tỉ lệ C/O đến hàm lượng CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O và oxy (%.kl) trong sản phẩm được thực hiện ở 450 °C, WCO22



Hình 2: Hiệu suất sản phẩm lỏng và cốc của quá trình cracking WCO ở các tỷ lệ C/O khác nhau, tại 450 °C, WCO22

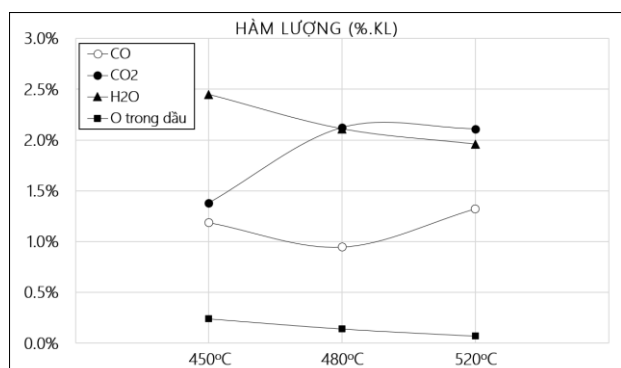


Hình 3: Ảnh hưởng của tỷ lệ C/O đến cơ cấu sản phẩm và trị số acid (AV, mgKOH/g) tại 450 °C, WCO22

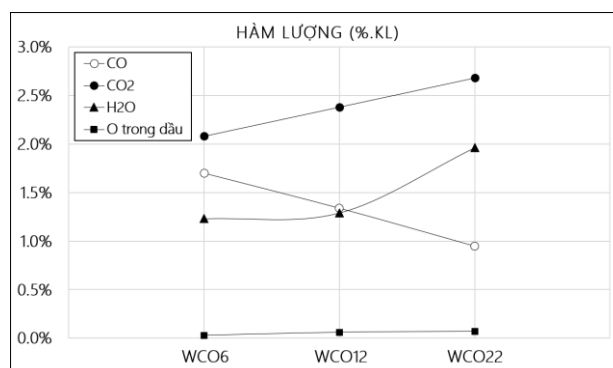
Hình 5 biểu diễn sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất cracking WCO22 sử dụng chất xúc tác SFCC với tỷ lệ C/O cố định là 3,5. Khi tăng nhiệt độ, sản lượng xăng, LPG, CO + CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub> + C<sub>1</sub> + C<sub>2</sub> tăng, ngược lại, sản lượng HCO và diesel giảm. Chất xúc tác SFCC gồm zeolite Y có tỷ lệ Si/Al cao được phân tán đều trên pha nền (matrix) alumino - silicat vô định hình. Matrix đóng một vai trò quan trọng trong quá trình tiền cracking, chuyển hóa các phân đoạn nặng thành các phân đoạn nhẹ hơn như HCO và diesel. Trong khi đó, zeolite Y thực hiện quá trình chuyển hóa diesel thành xăng và LPG [26]. Do hoạt tính cracking của zeolite cao hơn nên sản lượng xăng và LPG cao hơn. Hình 5 chứng

minh rằng hiệu suất quá trình tiền cracking cũng như hoạt tính cracking tăng theo nhiệt độ. Mặc dù quá trình cracking dầu ăn thải sử dụng xúc tác thải từ nhà máy lọc dầu Dung Quất, nhưng tổng sản lượng của các sản phẩm có lợi nhuận vẫn rất cao (khoảng 85%.kl) và tổng sản lượng HCO, H<sub>2</sub>O và cốc thấp (dưới 12%.kl).

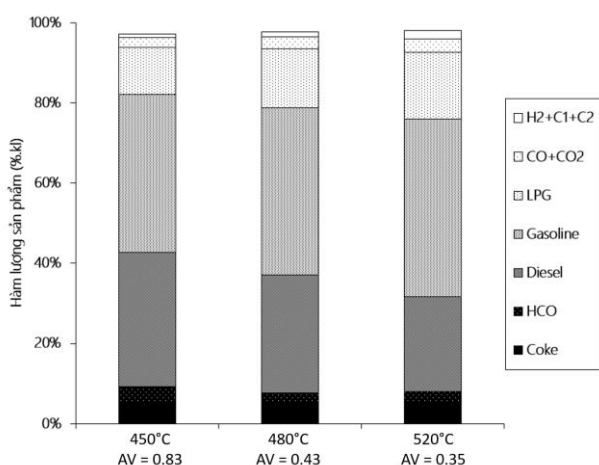
Khi nhiệt độ tăng từ 450 °C lên 520 °C giá trị AV giảm đáng kể, từ 0,83 xuống 0,35 mgKOH/g. Hình 4 cũng chứng minh rằng hàm lượng oxy trong pha hữu cơ giảm khi tăng nhiệt độ, đạt 0,14%.kl ở 480 °C và 0,07%.kl ở 520 °C. Điều này cho thấy hàm lượng oxy trong nhiên liệu lỏng thấp.



Hình 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hàm lượng CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O và oxy (%.kl) trong sản phẩm được thực hiện ở C/O 3,5, WCO22



Hình 6: Ảnh hưởng của trị số acid của dầu ăn thải đến hàm lượng CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O và oxy (%.kl) trong sản phẩm được thực hiện ở C/O 3,5 và 520 °C

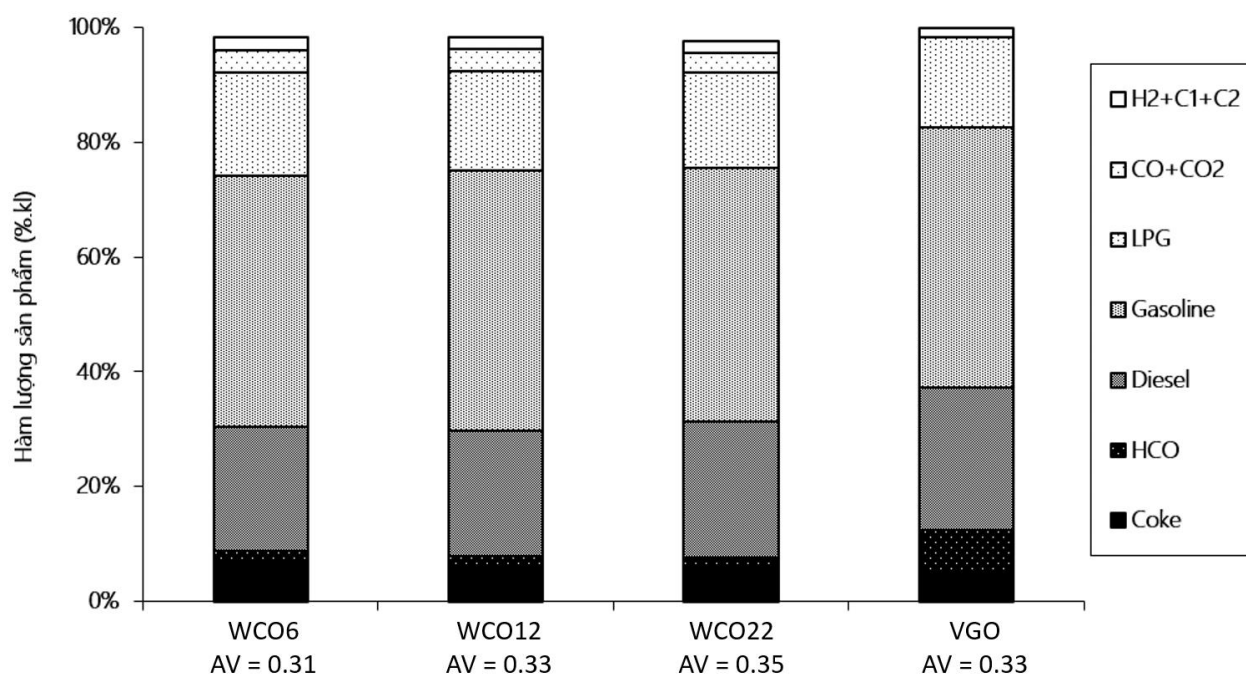


Hình 5: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến cơ cấu sản phẩm và trị số acid (AV, mgKOH/g) tại C/O 3,5, WCO22

Hiệu suất quá trình cracking tiếp tục được nghiên cứu với các loại dầu ăn thải có trị số acid khác nhau. Trị số acid của dầu ăn thải nằm trong khoảng từ 6 – 22 mgKOH/g. Điều kiện cracking được cố định ở 520 °C (tương tự như điều kiện ở nhà máy lọc dầu Dung Quất) và tỉ lệ C/O 3,5. Kết quả được báo cáo trong Hình 7 cho thấy trị số acid của sản phẩm lỏng luôn đáp ứng được yêu cầu của nhiên liệu sinh học, và không phụ thuộc vào trị số acid của nguyên liệu. Tổng sản lượng sản phẩm có giá trị cao đạt khoảng 84,4%.kl và cốc chỉ chiếm 5 - 6%.kl. Hàm lượng CO + CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O và oxy trong nhiên liệu sinh học cũng được giới hạn lần lượt ở 3,78%.kl, 1,96%.kl và 0,07%.kl (Hình 6). Khi sử dụng xúc tác SFCC để thực hiện cracking các WCO có AV khác nhau, cơ cấu sản phẩm thu được là tương tự nhau và trị số acid của sản phẩm lỏng gần bằng không (AV < 0,5 mgKOH/g). Do đó, việc chế biến dầu ăn thải sử dụng xúc tác FCC đã qua sử dụng là hoàn toàn khả thi và không chịu ảnh hưởng bởi nguyên liệu đầu vào.

Kết quả cracking VGO (vacuum gasoil) cũng được so sánh với quá trình cracking dầu ăn thải (Hình 7). Các đặc tính của VGO được báo cáo trong nghiên cứu của T.H. Nguyen [26]. VGO có thể chứa một số phân đoạn nặng hơn, khó thực hiện quá trình tiền cracking nên hàm lượng HCO thu được của VGO cao hơn 3 lần khi so với WCO. Mặt khác, VGO trong nghiên cứu này chứa tới 35,5%.kl parafin, thuận lợi cho quá trình cracking nên tổng sản lượng diesel và xăng thu được từ VGO cao hơn [16,26]. Tuy nhiên, hàm lượng các sản phẩm có giá trị cao thu được từ quá trình cracking WCO và VGO là tương đương nhau. Năng suất xăng và năng suất LPG giữa hai nguyên liệu là không đáng kể (chênh lệch 1 - 2%.kl).

Mặc dù nghiên cứu ở các điều kiện khác nhau (nhiệt độ, thành phần WCO, tỷ lệ C/O), kết quả của nghiên cứu này vẫn có thể so sánh với kết quả của các nghiên cứu khác về quá trình chế biến WCO bằng phương pháp cracking. Tổng sản lượng của các sản phẩm có giá trị thu được trong nghiên cứu này (khoảng 85%.kl) là rất tiềm năng để phát triển. Mặc dù hiệu suất các phân đoạn xăng và LPG thấp hơn so với nghiên cứu được nêu trong [10], nhưng ở nghiên cứu này, các tác sử dụng xúc tác FCC thương mại có giá thành cao. Do đó sẽ gặp khó khăn cho việc sản xuất nhiên liệu sinh học từ dầu ăn thải ở quy mô lớn. Bên cạnh đó, nhiên liệu sinh học được sản xuất bằng quá trình nhiệt phân nhanh sử dụng chất xúc tác dạng viên [27] đã thu được sản phẩm với AV gần bằng 0, phù hợp với các đặc tính của diesel thương mại, nhưng hàm lượng cốc rất cao (18,85%.kl). Việc sử dụng xúc tác SFCC không chỉ là một lựa chọn để cắt giảm chi phí chất xúc tác mà còn là một phương án để xử lý các vấn đề về môi trường, liên quan đến xúc tác thải và dầu ăn thải.



Hình 7: Ảnh hưởng của trị số acid nguyên liệu đến cơ cấu sản phẩm và trị số acid (AV, mgKOH/g) tại C/O 3,5 và 520 °C

Bảng 3: So sánh cơ cấu sản phẩm và trị số acid (AV, mgKOH/g) của WCO và VGO tại C/O 3,5 và 520 °C

	WCO6 AV = 0.31	WCO12 AV = 0.33	WCO22 AV = 0.35	VGO AV = 0.33
H <sub>2</sub> +C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub>	2,30%	2,03%	2,09%	1,70%
CO+CO <sub>2</sub>	3,78%	3,72%	3,43%	0
LPG	18,02%	16,94%	16,50%	15,73%
Gasoline	43,43%	44,26%	44,19	45,30%
Diesel	21,75%	21,36%	23,68%	24,84%
HCO	2,17%	2,06%	2,02%	7,52%
Coke	6,52%	5,69%	5,59%	4,95%

## Kết luận

Nghiên cứu này là một cách tiếp cận đầy hứa hẹn để chế biến dầu ăn thải có trị số acid cao. Các WCO với AV dao động từ 6 - 22 mgKOH/g, khó chế biến bằng phương pháp transester hoá, được dùng làm nguyên liệu để sản xuất nhiên liệu sinh học bằng phương pháp cracking. Bên cạnh đó, xúc tác được sử dụng cho quá trình cracking dầu ăn thải là xúc tác FCC đã qua sử dụng được thu thập từ nhà máy lọc dầu Dung Quất. Chất xúc tác thải này được nung ở 540 °C trong 3 giờ để loại bỏ phần cốc lắng đọng trước khi sử dụng. Nghiên cứu chỉ ra rằng việc sử dụng tỷ lệ xúc tác và dầu cao làm tăng đáng kể năng suất của sản phẩm có giá trị, đạt 85%.kl khi ở nhiệt độ thấp 450 °C. Tuy nhiên, để đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật của nhiên liệu sinh học, cần phải tăng nhiệt độ cracking lên 520 °C.

Từ nhiệt độ này, bất kể chất xúc tác đã qua sử dụng hay WCO với AV lên đến 22 mgKOH/g cũng có khả năng chuyển đổi hiệu quả thành nhiên liệu lỏng với AV gần bằng 0 và tổng hàm lượng các sản phẩm sinh lợi nhuận đạt 82 – 85%.kl.

## Lời cảm ơn

Trân trọng cảm ơn Tập đoàn Dầu khí Việt Nam đã hỗ trợ và tạo điều kiện cho nghiên cứu được thực hiện tại VPI.

## Tài liệu tham khảo

1. N. Mansir, S.H. Teo, U. Rashid, M.I. Saiman, Y.P. Tan, G.A. Alsultan, Y.H. TaufiqYap, Modified waste egg-shell derived bifunctional catalyst for biodiesel

<https://doi.org/10.51316/jca.2022.012>

- production from high FFA waste cooking oil. A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 3645-3655. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.098>
2. H.S. Na, D.W. Jeong, W.J. Jang, J.O. Shim, H.S. Roh, The effect of preparation method on Fe/Al/Cu oxide-based catalyst performance for high temperature water gas shift reaction using simulated waste-derived synthesis gas, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 12268-12274. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.060>
  3. D.S. Patle, S. Sharma, Z. Ahmad, G.P. Rangaiah, Multi-objective optimization of two alkali catalyzed processes for biodiesel from waste cooking oil, *Energy Convers. Manag.* 85 (2014) 361-372. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.034>
  4. H. Amani, Z. Ahmad, B.H. Hameed, Highly active alumina-supported CseZr mixed oxide catalysts for low-temperature transesterification of waste cooking oil, *Appl Catal A-Gen.* 487 (2014) 16-25. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.038>
  5. A. Galadima, O. Muraza, Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: a critical review, *Energy J.* 78 (2014) 72-83. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.06.018>
  6. P. Nautiyal, K.A. Subramanian, M.G. Dastidar, Kinetic and thermodynamic studies on biodiesel production from *Spirulina platensis* algae biomass using single stage extraction transesterification process, *Fuel* 135 (2014) 228-234. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.063>
  7. Zahira Yaakob, Masita Mohammad, Mohammad Alherbawi, Zahangir Alam, Kamaruzaman Sopian, Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18 (2013) 184-193. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.016>
  8. G. Guan, K. Kusakabe, S. Yamasaki, Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 520-524. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.01.008>
  9. A. Mannu, S. Garroni, J.I. Porras, A. Mele, Available technologies and materials for waste cooking oil recycling, *Processes* 8 (2020) 366. <https://doi.org/10.3390/pr8030366>
  10. Yan Wang, Yang Cao, Jin Li, Preparation of biofuels with waste cooking oil by fluid catalytic cracking: The effect of catalyst performance on the products, *Renewable Energy*, 124 (2018) 34-39. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.08.084>
  11. Canakci, M., & Van Gerpen, J., Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the ASAE*, 44 (2001) 1429. <https://doi.org/10.13031/2013.7010>
  12. A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, *Fuel* 84 (2005) 335-340. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.09.016>
  13. Hong K. D. Nguyen, Ngo T. Dinh, Nga L. T. Nguyen, Don Ta Ngoc, Study on the synthesis and application of mesoporous nanocrystal HZSM-5 for the catalytic cracking of used cooking vegetable oil in Vietnamese restaurants for green diesel. *J Porous Mater.* 24 (2017) 559-566. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0291-z>
  14. S.A. Sadeek, E.A. Mohammed, M. Shaban, M.T.H.A. Kana, N.A. Negm, Synthesis, characterization and catalytic performances of activated carbon-doped transition metals during biofuel production from waste cooking oils, *Journal of Molecular Liquids*, 306 (2020) 112749. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112749>
  15. T. Hua, L.I. Chunyi, Y. Chaohe, S. Honghong. Alternative processing technology for converting vegetable oils and animal fats to clean fuels and light olefins. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16 (2008) 394-400, [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60095-6](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60095-6)
  16. P. Tamunaidu, S. Bhatia, Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: optimization studies, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 3593-3601. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.028>
  17. Nguyen Le-Phuc, Phuong T. Ngo, Quan L.M. Ha, Tri V. Tran, Thien T. Phan, Loc C. Luu, Long T. Duong, Binh M.Q. Phan, Efficient hydrodeoxygenation of guaiacol and fast-pyrolysis oil from rice straw over PtNiMo/SBA-15 catalyst for co-processing in fluid catalytic cracking process, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103552>
  18. N. Le-Phuc, Y.T.H. Pham, P.N.V. Bui, T.N. Luong, P.N.X. Vo, P.T. Ngo, T.V. Tran, D.A. Nguyen, M. Wenzel, K. Gloe, J.J. Weigand, Towards efficient extraction of La(III) from spent FCC catalysts by alkaline pre-treatment, *Miner. Eng.* 127 (2018) 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.07.020>
  19. N. Le-Phuc, Y.T.H. Pham, Ngo, P. T Ngo, et al., Production of high purity rare earth mixture from iron-rich spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst using acid leaching and two-step solvent extraction process, *Kor. J. Chem. Eng.* 35 (2018) 1195-1202. <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0022-z>
  20. F. Ferella, V. Innocenzi, F. Maggiore, Oil refining spent catalysts: a review of possible recycling technologies, *Resour. Conserv. Recycl.* 108 (2016) 10-20. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.01.010>
  21. E. Rautiainen, R. Pimenta, M. Ludvig, C. Pouwels, Deactivation of ZSM-5 additives in laboratory for realistic testing, *Catal. Today* 140 (2009) 179-186. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.010>
  22. Nguyen Le-Phuc, Tri V. Tran, Thien T. Phan, Phuong T. Ngo, Quan L.M. Ha, Thuy N. Luong, Thinh H. Tran, Tuan T. Phan, High-efficient production of biofuels using spent fluid catalytic cracking (FCC) catalysts and high acid value waste <https://doi.org/10.51316/jca.2022.012>



- cooking oils, *Renewable Energy* 168 (2021) 57-63. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.12.050>
23. N. Totani, M. Yawata, T. Mori, E.G. Hammond, Oxygen content and oxidation in frying oil, *J. Oleo Sci.* 62 (2013) 989-995. <https://doi.org/10.5650/jos.62.989>
24. A. Oasmaa, D.C. Elliott, J. Korhonen, Acidity of biomass fast pyrolysis bio-oils, *Energy Fuels* 24 (2010) 6548-6554. <https://doi.org/10.1021/ef100935r>
25. Xu, G. Xiao, Y. Zhou, J. Jiang, Production of biofuels from high-acid-value waste oils, *Energy Fuels* 25 (2011) 4638-4642. <https://doi.org/10.1021/ef2006723>
26. T.H. Nguyen, P.T. Ngo, T.V. Tran, S. Nguyen, D.M. Vu, Q.L.M. Ha, X.T.T. Dao, T.T. Dang, Effect of hydrothermal conditions on the catalytic deactivation of a fluid cracking catalyst, *React. Kinet. Mech. Catal.* 109 (2013) 563-574. <https://doi.org/10.1007/s11144-013-0577-y>
27. J.-S. Chang, et al., Low acid value bio-gasoline and bio-diesel made from waste cooking oils using a fast pyrolysis process, *J Taiwan Inst Chem Eng* 73 (2017) 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.04.014>