

TỔNG HỢP BIODIESEL TỪ Bùn THẢI TRONG ĐIỀU KIỆN METHANOL-NƯỚC CẬN TỚI HẠN

Huỳnh Liên Hương, Hồ Quốc Phong, Nguyễn Thị Nhiễm và Đỗ Thị Hồng Phượng

Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

Thông tin chung:

Ngày nhận: 11/12/2015

Ngày chấp nhận: 24/05/2016

Title:

Synthesis of biodiesel from sludge under subcritical condition of methanol and water

Từ khóa:

Biodiesel, bùn thải, cận tới hạn, chất béo trung tính, transester hóa

Keywords:

Biodiesel, sludge, subcritical condition, neutral lipid, transesterification

ABSTRACT

In the presence of water, biodiesel can be produced from the reaction of methanol with feedstock oil under subcritical condition without the need of conventional catalysts such as potassium hydroxide and sulfuric acid. In this study, in-situ transesterification under subcritical condition of methanol and water was studied and compared with conventional catalyzed transesterification method. Sludge was used as raw material. Experimental results showed that fairly high biodiesel conversion rate (90.46%) could be achieved in a reasonable reaction time of 6 hours at 200°C under subcritical condition. The conversion rate reached 97.05% when sulfuric acid was used as catalyst under the reaction condition of 55°C in 24 hours. Since no catalyst was employed in the subcritical condition, the process was simpler and more environmental friendly than traditional methods. In addition, the removal of water was unnecessary since it had been employed as acatalyst under subcritical condition. Therefore, in-situ transesterification under subcritical condition is potentially applied with low grade feedstocks with high FFA and moisture content.

TÓM TẮT

Biodiesel có thể được tổng hợp từ phản ứng giữa methanol và chất béo trong nguyên liệu dưới sự hiện diện của nước trong điều kiện cận tới hạn mà không cần phải sử dụng xúc tác như potassium hydroxide hay acid sulfuric. Trong nghiên cứu này phản ứng chuyển hóa ester trực tiếp (in-situ transesterification) trong điều kiện cận tới hạn sẽ được khảo sát và so sánh với phương pháp sử dụng xúc tác thông thường. Bùn thải được chọn làm nguyên liệu khảo sát. Kết quả thí nghiệm cho thấy hiệu suất chuyển hóa biodiesel đạt được khá cao (90,46 %) khi tiến hành phản ứng trong điều kiện cận tới hạn ở 200°C và 6h. Kết quả đạt được khi sử dụng xúc tác acid sulfuric là 97,05 % ở điều kiện phản ứng là 55°C trong 24h. Do phản ứng được thực hiện trong điều kiện cận tới hạn, không cần phải sử dụng xúc tác nên quy trình tổng hợp rất đơn giản và không gây ô nhiễm môi trường so với khi sử dụng xúc tác. Ngoài ra, trong điều kiện cận tới hạn, nước đóng vai trò như là xúc tác nên việc loại trừ nước trong nguyên liệu là không cần thiết. Phương pháp cận tới hạn được đánh giá là một phương pháp có tiềm năng áp dụng cho các nguồn nguyên liệu chất lượng thấp có hàm lượng acid béo và nước cao.

Trích dẫn: Huỳnh Liên Hương, Hồ Quốc Phong, Nguyễn Thị Nhiễm và Đỗ Thị Hồng Phượng, 2016. Tổng hợp biodiesel từ bùn thải trong điều kiện methanol-nước cận tới hạn. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 43a: 109-115.

1 GIỚI THIỆU

Cùng với sự phát triển mạnh mẽ của khoa học và kỹ thuật, nhân loại đang phải đối mặt với sự cạn kiệt nguồn nhiên liệu hóa thạch và các vấn đề về ô nhiễm môi trường. Nhiên liệu đóng vai trò thiết yếu trong đời sống hàng ngày, đặc biệt vô cùng quan trọng trong lĩnh vực giao thông vận tải. Kinh tế càng phát triển thì nhu cầu về nhiên liệu ngày càng gia tăng. Chính vì vậy việc khai thác và tìm ra nguồn nhiên liệu mới là thiết yếu để có thể đáp ứng được nhu cầu phát triển kinh tế xã hội của toàn cầu. Nhiên liệu sinh học, đặc biệt là biodiesel là một trong những ứng viên quan trọng đã và đang thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới.

Hiện nay, phương pháp chủ yếu sử dụng trong ngành công nghiệp sản xuất biodiesel là transester hóa dầu thực vật dưới sự xúc tác của base (NaOH, KOH). Một trong những nhược điểm lớn của phương pháp trên là không thể áp dụng trên những nguyên liệu có hàm lượng acid béo tự do và độ ẩm cao. Hàm lượng nước và acid béo tối đa cho phép trong mẫu nguyên liệu là 1 % và 0,5 % tương ứng khi thực hiện phản ứng với xúc tác base. Xu thế hiện nay trong sản xuất biodiesel là hướng đến sử dụng nguồn nguyên liệu từ vi tảo, bùn hoạt tính, vi sinh vật, dầu ăn đã qua sử dụng... Tuy nhiên, hạn chế của việc sử dụng các nguyên liệu trên là hàm lượng nước và acid béo tự do ban đầu trong mẫu khá cao. Việc chuyển hóa trực tiếp sử dụng xúc tác base là không thể và đòi hỏi phải có quá trình tiền xử lý như sấy loại nước, trung hòa acid béo tự do, tổng hợp theo phương pháp hai giai đoạn hoặc thực hiện phản ứng với xúc tác acid trong thời gian dài (12-24h).

Để khắc phục hạn chế trên, các xúc tác dị thể đã được đưa vào nghiên cứu và sử dụng (Shu và *ctv.*, 2010; Zhang và *ctv.*, 2010). Tuy nhiên, nhược điểm của việc sử dụng xúc tác dị thể là hoạt tính của xúc tác còn thấp do bị hạn chế về bề mặt tương tác của chất xúc tác rắn và các thành phần phản ứng ở pha lỏng (Tan và *ctv.*, 2010).

Gần đây nhất là việc sử dụng phương pháp siêu tới hạn. Phương pháp này được đánh giá là có thể khắc phục được các nhược điểm của phương pháp truyền thống sử dụng xúc tác. Trong điều kiện siêu tới hạn, sự chuyển hóa biodiesel có thể đạt trên 95 % chỉ trong vòng vài phút mà không cần phải có sự hiện diện của bất kỳ chất xúc tác nào (Song và *ctv.*, 2008). Tuy nhiên, để đảm bảo cho phản ứng xảy ra trong điều kiện siêu tới hạn cần phải tiến hành phản ứng ở nhiệt độ và áp suất khá cao: 300-350 °C, 20-

35 MPa (Anitescu và *ctv.*, 2008; Ayhan và *ctv.*, 2009; Kasim và *ctv.*, 2009; Varma và *ctv.*, 2006). Đây chính là hạn chế lớn nhất của phương pháp siêu tới hạn: chi phí cho xây dựng thiết bị và chi phí vận hành là khá cao. Việc sử dụng thêm chất đồng dung môi như hexane, CO₂, toluene hoặc lượng nhỏ xúc tác trên nền zirconia cũng chỉ làm giảm phần nào nhiệt độ và áp suất phản ứng (250-280°C, 15-20 MPa) (Laosiripojana và *ctv.*, 2010; Trentin và *ctv.*, 2011).

Nước cận tới hạn được định nghĩa là nước sôi ở trạng thái lỏng. Kỹ thuật sử dụng nước cận tới hạn trong trích ly, thủy phân hoặc oxi hóa các hợp chất hữu cơ đã và đang thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học bởi tính kinh tế và tính môi trường. Đặc biệt gần đây nước cận tới hạn được sử dụng trong các phản ứng với vai trò như là xúc tác acid-base, điển hình là phản ứng thủy phân và chuyển hóa sinh khối thành các hợp chất quan trọng (Quitain và *ctv.*, 2002). Dựa trên cơ sở “*nước cận tới hạn có khả năng xúc tác các phản ứng tương tự như xúc tác acid và base*”, nghiên cứu sẽ thử nghiệm khả năng tận dụng nước có sẵn trong nguyên liệu (độ ẩm nguyên liệu) để xúc tác cho quá trình tổng hợp biodiesel thông qua việc đảm bảo phản ứng được trong điều kiện cận tới hạn của methanol và nước. Thuật ngữ “*phương pháp cận tới hạn*” sẽ được dùng cho phương pháp trên trong toàn bài. Bùn thải từ các nhà máy chế biến thủy sản sẽ được lựa chọn làm nguồn nguyên liệu cho quá trình tổng hợp biodiesel. Vì vậy, mục tiêu của nghiên cứu sẽ tập trung vào các nội dung cơ bản sau: (i) khảo sát, lựa chọn nguồn nguyên liệu bùn cho việc tổng hợp biodiesel; (ii) So sánh phương pháp cận tới hạn với phương pháp sử dụng xúc tác truyền thống; (iii) phân tích đánh giá tính chất biodiesel thu được từ hai phương pháp.

2 PHƯƠNG TIỆN VÀ PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

2.1 Nguyên liệu và hóa chất

Bùn thải được thu thập từ các nguồn khác nhau bao gồm: bùn A từ công ty cổ phần thủy sản Gò Đàng, khu công nghiệp Mỹ Tho, tỉnh Tiền Giang; bùn B từ công ty Wilmar Agro Việt Nam, Cần Thơ; bùn C từ cơ sở sản xuất bong bóng cá tỉnh Đồng Tháp.

Các dung môi sử dụng cho trích ly và phân tích dầu cũng như tổng hợp biodiesel như hexane, methanol được cung cấp bởi Merck. Mẫu FAME 37 thành phần chuẩn được cung cấp bởi Sigma Aldrich, Mỹ.

2.2 Chuẩn bị nguyên liệu

Bùn sau khi thu thập từ các nhà máy thông thường chứa khoảng 85-90% nước. Bùn thô sẽ được phơi nắng để loại bỏ nước. Bùn sau khi phơi khô sẽ được nghiền nhỏ và sấy trong tủ sấy ở 50°C trong 24h. Bùn sau khi sấy khô sẽ được lưu trữ trong tủ mát (4°C) để bảo quản trước khi sử dụng.

2.3 Phân tích và lựa chọn nguyên liệu

Các mẫu bùn sau khi xử lý sẽ được trích ly để thu chất béo bằng phương pháp soxhlet. Dung môi trích ly sử dụng là hexane. Chất béo thu được từ quá trình trích ly sẽ được loại sáp và gum bằng phương pháp kết tủa acetone. Hàm lượng chất béo và các thành phần cơ bản của chất béo trung tính (acid béo tự do và các glyceride) trong từng mẫu bùn sẽ được phân tích và định lượng bằng sắc ký khí. Mẫu bùn có chứa hàm lượng và thành phần các chất béo trung tính cao nhất sẽ được chọn và sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo.

2.4 Tổng hợp biodiesel từ bùn bằng phương pháp truyền thống sử dụng xúc tác acid

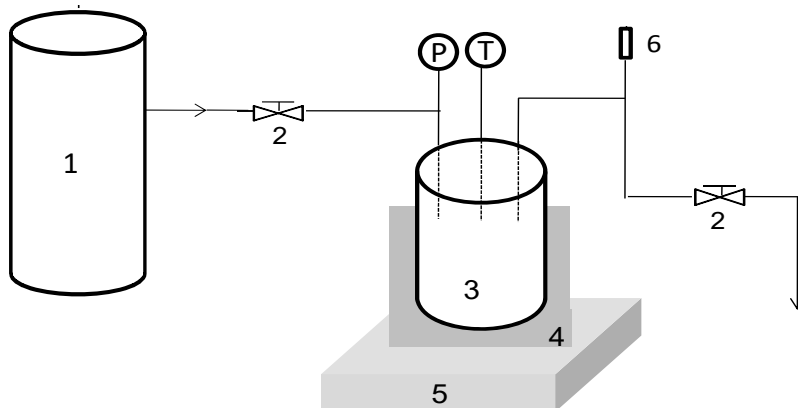
Trước khi tiến hành phản ứng tổng hợp biodiesel, mẫu bùn sẽ được loại nước bằng cách sấy ở 105°C trong 24h. Phản ứng tổng hợp biodiesel từ bùn sẽ được thực hiện ở điều kiện tối ưu theo như kết quả nghiên cứu của Revellame và *ctv.* (2010). Kết quả này (hiệu suất tổng hợp biodiesel) sẽ được sử dụng làm chuẩn so sánh với phương pháp đề xuất. Phản ứng sẽ được tiến hành

ở 55°C với tỉ lệ methanol:bùn khô là 25 (mg/l), nồng độ acid là 4 % và thời gian phản ứng là 24h. Sau khi phản ứng kết thúc, hỗn hợp sẽ được cho vào phễu chiết. Hexane và nước (1:1, v/v) sẽ được cho vào để trích ly lỏng- lỏng. Biodiesel thu từ pha dung môi ở phía trên sẽ được rửa lại bằng nước để loại trừ acid còn dư sau phản ứng và loại nước bằng magie sulfat. Thành phần của biodiesel thu được sẽ được xác định bằng sắc ký khí và sắc ký khí khối phổ.

2.5 Tổng hợp biodiesel từ bùn trong điều kiện cận tối hạn

Bùn thô với khối lượng nhất định được trộn với methanol và nước theo tỉ lệ xác định và cho vào thiết bị phản ứng. Thiết bị phản ứng sẽ được đóng kín và khí nitơ sẽ được cung cấp để đảm bảo môi trường phản ứng ở trạng thái cận tối hạn. Hệ thống sẽ được gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng nhất định và phản ứng sẽ được khảo sát trong các khoảng thời gian khác nhau. Hình 1 minh họa mô hình bố trí của hệ thống phản ứng.

Khi phản ứng kết thúc, tiến hành giải nhiệt bằng nước lạnh cho đến khi nhiệt độ của hỗn hợp đạt nhiệt độ phòng. Hexane (50 ml) sẽ được cho vào hỗn hợp sản phẩm và khuấy đều trong 15 phút. Hỗn hợp sau đó sẽ được lọc chân không để loại bỏ phần bùn rắn không phản ứng. Dung dịch thu được sẽ được cô quay và thành phần sản phẩm thu được (biodiesel) sẽ được phân tích bằng sắc ký khí.



Hình 1: Mô hình mô tả thiết bị phản ứng: (1) nguồn cung cấp khí nitơ, (2) van, (3) bình phản ứng, (4) hệ thống gia nhiệt, (5) hệ thống khuấy từ, (6) van an toàn áp suất (rupture disc), (P): áp kế, (T): nhiệt kế

2.6 Phân tích thành phần chất béo và sản phẩm biodiesel tổng hợp

Thành phần các chất béo trung tính thu được từ các mẫu dầu bùn sau khi đã loại sáp và gum cũng như thành phần hỗn hợp sản phẩm (biodiesel và chất béo chưa phản ứng) và thành phần mạch

carbon của các FAME trong sản phẩm sẽ được phân tích bằng sắc ký khí. Quá trình phân tích được thực hiện trên máy sắc ký khí GC 2010, Shimadzu, Nhật Bản. Cột sử dụng là DB5-HT (15m × 0.32 mm i.d., 0.1 μm). Điều kiện nhiệt cho quá trình phân tích là: cột được gia nhiệt từ 80 °C

lên 365°C với tốc độ 15°C/phút và giữ ở 365°C trong vòng 5 phút. Nhiệt độ của buồng tiêm và buồng dò được cài đặt ở 370°C. Các chất được xác định dựa trên các chất chuẩn.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Phân tích và lựa chọn nguyên liệu

Kết quả phân tích hàm lượng chất béo và thành phần cơ bản của chất béo trung tính được trình bày trong Bảng 1.

Từ kết quả thu được có thể thấy rằng nguồn bùn thải từ Công ty cổ phần Gò Đăng là nguồn cung cấp chất béo tiềm năng nhất với hàm lượng

chất béo thô đạt 18,26 wt.% khối lượng bùn so với 3,14 wt.% và 2,45 wt.% chất béo thu được từ nguồn bùn của công ty Wilmar Agro và cơ sở sản xuất bong bóng cá Thành Lợi. Hàm lượng chất béo cao trong bùn thải từ Công ty CP Gò Đăng được giải thích là từ quá trình tích lũy các loại mỡ, chất béo từ quá trình chế biến thủy hải sản trong khi đó ở Công ty Wilmar Agro, hầu hết các chất béo đã được ly trích triệt để trong quá trình sản xuất dầu ăn cũng như ở cơ sở sản xuất bong bóng cá, nước thải từ quá trình xử lý chủ yếu được thải ra môi trường bên ngoài và bong bóng cá cũng là một bộ phận không chứa nhiều chất béo.

Bảng 1: Hàm lượng chất béo trích ly và thành phần cơ bản của chất béo trung tính trong các mẫu dầu bùn

Thành phần (wt.%)	Nguyên liệu		
	CT Gò Đăng	CT Wilmar Agro Việt Nam	CSSX bong bóng cá Thành Lợi
Hàm lượng dầu	18,26 ± 0,79	3,14 ± 0,09	2,45 ± 0,10
Thành phần chất béo trung tính			
FFA	85,08	54,14	43,07
MG	5,02	19,96	11,69
DG	6,31	22,15	37,35
TG	2,06	1,68	3,51
Thành phần khác	1,54	2,08	4,39

Tiến hành phân tích sắc ký khí của ba mẫu dầu đã được khử sáp và gum thu được từ ba nguồn khác nhau, kết quả các thành phần được trình bày trong Bảng 1. Có thể nhận thấy rằng cả ba mẫu dầu thu được đều chứa hàm lượng acid béo tự do FFA khá cao, trên 80 % tổng các thành phần chất béo trong trường hợp của Công ty chế biến thủy sản Gò Đăng. Kết quả trên hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trên thế giới về đặc tính khác biệt này của dầu bùn so với các loại dầu động thực vật khác. Điều này có thể được giải thích dựa trên thuyết chuyển hóa chất béo trong bùn sinh học/ bùn hoạt tính: “*Các glyceride có trong nước thải ban đầu sẽ được các vi sinh vật thủy phân thành các FFA bằng các enzym ngoại bào chủ yếu là lipase*” (Dueholm và ctv., 2001; Hwu và ctv., 1998). Hơn nữa, FFA có khả năng phân hủy kém hơn các hợp chất hữu cơ khác như đường hoặc các amino acid có trong bùn thải. Do đó, các acid béo tự do sẽ được tích lũy và hàm lượng sẽ tăng dần trong suốt quá trình xử lý nước thải (Chipasa và Medrzycka, 2008; Novak và Kraus, 1973; Pei và Gaudy, 1971).

3.2 So sánh đánh giá phương pháp tổng hợp biodiesel trong điều kiện cận tối hạn so với phương pháp truyền thống

Kết quả thí nghiệm cho thấy khi thực hiện phản ứng trong điều kiện cận tối hạn hàm lượng FAME

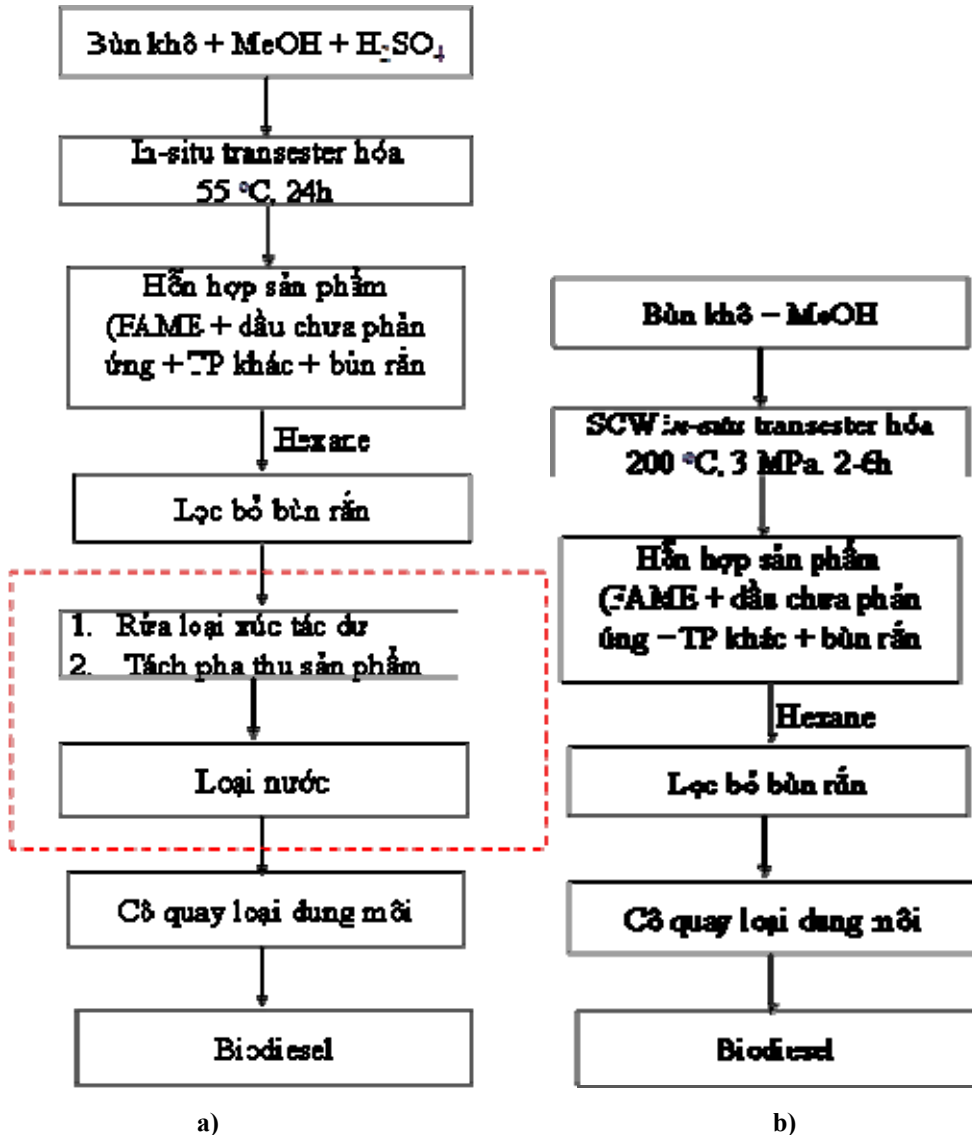
tăng khi thời gian phản ứng tăng và hàm lượng FAME đạt 90,46 % sau 6h phản ứng và không có sự hiện diện của các acid béo tự do; chỉ có một lượng ít các glyceride chưa chuyển hóa hoàn toàn (Bảng 2). Khi so sánh với phương pháp sử dụng xúc tác acid H₂SO₄ thì hiệu suất chuyển hóa trong điều kiện cận tới hạn chỉ thấp hơn rất ít (90,46 và 97,05 %) và sau phản ứng thì vẫn còn một lượng nhỏ các glyceride chưa chuyển hóa hoàn toàn. Tuy nhiên, nếu nhìn nhận một cách tổng quan thì có thể đánh giá rằng phương pháp cận tới hạn thể hiện nhiều ưu điểm vượt trội hơn so với phương pháp sử dụng acid. Cụ thể: (i) thời gian phản ứng ngắn hơn nhiều (6 h so với 24h); (ii) sản phẩm biodiesel thu được sau phản ứng không phải qua giai đoạn phân tách và rửa loại bỏ xúc tác, vì vậy có thể tiết kiệm được một lượng lớn thời gian, lượng xúc tác sử dụng cũng như hạn chế được hao phí do ăn mòn thiết bị và chi phí cho việc tái sử dụng xúc tác và xử lý nước thải. (iii) biodiesel thu được không chứa các hợp chất mang lưu huỳnh S như khi thực hiện với xúc tác H₂SO₄ do đó đáp ứng được yêu cầu về dư lượng lưu huỳnh có trong biodiesel.

Mặc dù nhiệt độ phản ứng của phương pháp cận tới hạn tương đối khá cao (200 °C, 3MPa) so với phương pháp xúc tác acid (55 °C), tuy nhiên điều kiện này được đánh giá là êm dịu hơn so với phương pháp siêu tới hạn (300–350 °C; 20–35

MPa) mà vẫn cho hiệu suất tổng hợp FAME tương đối cao (90, 46 %) trong một thời gian hợp lý. Hình 2 minh họa và so sánh quy trình tổng hợp FAME từ bùn bằng phương pháp cận tối hạn và phương pháp xúc tác truyền thống.

Từ những luận điểm trên có thể kết luận rằng phương pháp cận tối hạn cho hiệu quả tổng hợp biodiesel khá cao và sở hữu nhiều ưu điểm vượt

trội, thân thiện với môi trường so với phương pháp sử dụng xúc tác truyền thống. Nhược điểm của phương pháp này là lượng dung môi sử dụng trong phản ứng khá cao (30 ml/g bùn) và thời gian phản ứng dài hơn so với phương pháp thông thường. Tuy nhiên, nhìn nhận một cách tổng quát thì đây là một trong những phương pháp tiềm năng có thể thay thế cho các phương pháp truyền thống trong tương lai.



Hình 2: Sơ đồ minh họa các giai đoạn tổng hợp biodiesel (FAME) bằng phương pháp truyền thống (a) và phương pháp cận tối hạn (b)

Bảng 2: Thành phần của biodiesel tổng hợp bằng phương pháp cận tới hạn và phương pháp truyền thống

Phương pháp	Điều kiện phản ứng	Thành phần biodiesel thu được						
		Thời gian (h)	FAME	FFA	MG	DG	TG	TP khác
Cận tới hạn	200°C, 3 MPa MeOH: bùn 1: 30 (ml/g)	2	87,39	nd	7,55	2,09	0,06	2,91
		4	89,97	nd	7,35	2,22	0,06	0,40
		6	90,46	nd	7,22	2,16	0,05	0,11
Sử dụng xúc tác acid	55°C, 4 wt.% H ₂ SO ₄ MeOH: bùn = 25 (ml/g)	24	97,05	nd	nd		nd	2,95

nd: non- detected: không phát hiện ra

3.3 Thành phần mạch carbon biodiesel thu được

Thành phần mạch carbon của biodiesel tổng hợp từ hai phương pháp được xác định bằng sắc ký khí. Kết quả được trình bày trong Bảng 3.

Kết quả phân tích cấu trúc mạch carbon của các methyl ester trong mẫu biodiesel thu được cho thấy rằng không có sự khác biệt đáng kể về cấu trúc mạch carbon giữa mẫu thu được từ phương pháp cận tới hạn và từ phương pháp xúc tác acid. Có 5 loại FAME được xác định trong đó chủ yếu là các FAME của acid palmitic (C16:0; 44,48 - 45,35 %),

acid stearic (C18:0; 36,27 - 37,75%). Các FAME còn lại bao gồm FAME của acid oleic, elaidic và myristic với hàm lượng tương ứng là 6,80 – 6,95%; 5,15 - 5,29%. Ngoài ra, FAME của acid lauric cũng hiện diện trong mẫu cùng với các thành phần khác ở mức độ vi lượng (< 1%). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các kết quả tương tự như của Huynh và *ctv.* (2012): đây chính là các acid béo chủ yếu được tìm thấy trong dầu động thực vật; các chất béo trên sau khi thải ra sẽ được hấp thụ, tích trữ trong bùn và sẽ được chuyển hóa thông qua các quá trình chuyển hóa sinh học của các vi khuẩn trong quá trình xử lý.

Bảng 3: Thành phần mạch carbon của biodiesel tổng hợp bằng phương pháp cận tới hạn và phương pháp truyền thống

Thành phần	Phương pháp	
	Cận tới hạn	Xúc tác acid H ₂ SO ₄
Lauric acid methyl este (C12:0)	0,13 + 0,02	0,15 + 0,02
Myristic acid methyl ester (C14:0)	5,15 ± 0,24	5,71 ± 0,40
Palmitic acid methyl ester (C16:0)	44,48 ± 0,44	45,35 ± 0,62
Stearic acid methyl ester (C18:0)	37,75 ± 0,84	36,27 ± 1,05
Oleic acid methyl ester (C18:1 cis)	6,80 ± 0,04	6,95 ± 0,01
Elaidic acid methyl ester (C18:1 trans)	5,29 ± 0,04	5,15 ± 0,01
Thành phần khác	0,40 ± 0,01	0,42 ± 0,01

Sự hiện diện của các FAME dẫn xuất từ các acid béo no với tỉ lệ khá cao (khoảng 88 %) cho thấy biodiesel tổng hợp từ bùn sẽ có độ bền oxy hóa cao và độ nhớt tương tự như biodiesel tổng hợp từ các loại dầu thực vật khác như dầu nành. Từ đó có thể kết luận dầu bùn là một trong những nguồn nguyên liệu tiềm năng cho tổng hợp và sản xuất biodiesel trong tương lai.

4 KẾT LUẬN

Tổng hợp biodiesel bằng phương pháp cận tới hạn cho phép chuyển hóa trực tiếp chất béo trong nguyên liệu mà không cần phải trải qua công đoạn trích ly, không cần phải sử dụng xúc tác cũng như không phải đảm bảo các yêu cầu khắt khe về hàm lượng nước và acid béo tự do trong nguyên liệu ban đầu. Ngoài ra, phương pháp này cũng thể hiện

tính ưu việt so với phương pháp xúc tác truyền thống ở tính đơn giản, không cần phải trải qua công đoạn rửa và tách sản phẩm nhưng vẫn cho hiệu suất chuyển hóa khá cao (trên 90 %) và đảm bảo chất lượng của biodiesel thu được. Một cách tổng quát có thể kết luận rằng đây là phương pháp tiềm năng có thể triển khai và thay thế cho phương pháp xúc tác truyền thống trong tương lai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

AFD, ICE, RCEE, 2012. Biofuel issues in Vietnam – Background paper No. 1. Vietnam National University Publisher, Hanoi. 1-20.
Anitescu G., Deshpande A., Tavlarides L.L., 2008. Integrated technology for

- supercriticalbiodiesel production and power cogeneration. *Energy Fuels*. 22:1391–9.
- Ayhan D., 2009. Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic scf conditions. *Biomass Bioenergy*. 33:113–8.
- Chipasa, K.B., Medrzycka, K., 2008. Characterization of the fate of lipids in activatedsludge. *J. Environ. Sci.* 20, 536–542.
- Dueholm, T.E., Andreasen, K.H., Nielsen, P.H., 2001. Transformation of lipids inactivated sludge. *Water Sci. Technol.* 43, 165–172.
- Huynh L.H., Tran Nguyen P.L., Ho QP, Ju Y.H., 2012. Catalyst-free fatty acid methyl ester production from wet activated sludge under subcritical water and methanol condition. *Bioresour Technol* 123: 112-116.
- Hwu, C.-S., Tseng, S.-K., Yuan, C.-Y., Kulik, Z., Lettinga, G., 1998. Biosorption of longchain fatty acids in UASB treatment process. *Water Research*. 32, 1571–1579.
- Kasim N.S., Tsai T.H., Gunawan S., Ju Y.H., 2009. Biodiesel production from rice bran oil and supercritical methanol. *Bioresource Technology*. 100: 2399–403.
- Laosiripojana N., Kiatkittipong W., Sutthisripok W., Assabumrungrat S., 2010. Synthesis of methyl esters from relevant palm products in near-critical methanol with modified-zirconia catalysts. *Bioresource Technology*. 101:8416–23.
- Novak, J.T., Kraus, D.L., 1973. Degradation of long chain fatty acids by activatedsludge. *Water Research*. 7, 843–851.
- Pei, K.M., Gaudy, A.F., 1971. Kinetic constants for aerobic growth of microbialpopulations selected with various single compounds and with municipalwastes as substrates. *Journal of Applied Microbiology*. 21, 253–256.
- Quitain A.T., Faisal M., Kang K., Daimon H., Fujie K., 2002. Low-molecular-weight carboxylic acids produced from hydrothermal treatment of organic wastes. *Journal of Hazard Mater.* 93:209–20.
- Revellame, E., Hernandez, R., French, W., Holmes, W., Alley, E., 2010. Biodiesel from activated sludge through in situ transesterification. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 85, 614–620.
- Shu Q., Gao J., Nawaz Z., Liao Y., Wang D., Wang J., 2010. Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst. *Applied Energy*. 87:2589–96.
- Song E-S., Lim J.W., Lee H.S., Lee Y.W., 2008. Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol. *Journal of Supercritical Fluids*. 44:356–63.
- Tan K.T., Gui M.M., Lee K.T., Mohamed A.R., 2010. An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production. *Journal of Supercritical Fluids*. 53:82–7.
- Trentin C.M., Lima A.P., Alkimim I.P., da Silva C., de Castilhos F., Mazutti M.A., 2011. Continuous catalyst-free production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in microtube reactor using supercritical carbon dioxide as co-solvent. *Journal of Supercritical Fluids*. 56:283–91.
- Varma M.N., Madras G., 2006. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 46:1–6.
- Zhang J., Chen S., Yang R., Yan Y., 2010. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. *Fuel*. 89:2939–44.