

Quy trình sản xuất và làm sạch Biodiesel

Lê Phú Tuấn*, Lê Minh Đức

Trường Đại học Công nghệ Giao thông vận tải

The Biodiesel production and purifying process

Le Phu Tuan*, Le Minh Duc

University of Transport Technology

*Corresponding author: tuanlp@utt.edu.vn

<https://doi.org/10.55250/jo.vnuf.13.6.2024.121-131>

TÓM TẮT

Biodiesel, một loại nhiên liệu mới, được coi là sản phẩm có thể thay thế diesel dùng cho động cơ đốt trong. Với lượng vô cùng lớn dầu ăn thải hàng năm (trên 15 triệu tấn), nếu quy đổi ra thì có thể đáp ứng một phần không nhỏ nhu cầu về dầu diesel sinh học của thế giới. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng việc sản xuất diesel sinh học từ dầu ăn thải cho phép tiết kiệm 21% dầu thô và 96% tiết kiệm năng lượng hóa thạch. Có thể nói năng lượng tái tạo từ nguồn dầu thực vật thải có thể sẽ là xu hướng được quan tâm nhiều trong những năm tới đây. Trên thực tế, để có thể dùng làm biodiesel, các loại dầu thực vật hoặc mỡ động vật phải được tinh chế thành methyl hoặc ethyl ester. Tuy nhiên, quy trình sản xuất biodiesel không chỉ đòi hỏi sự tối ưu hóa về mặt kinh tế mà còn phải đảm bảo về mặt môi trường và kỹ thuật. Bằng cách sử dụng phương pháp trắc lượng thư mục để tổng hợp các nghiên cứu toàn cầu, bài báo này đã tổng quan quy trình cơ bản về sản xuất và làm sạch biodiesel, từ nguyên liệu đầu vào, công nghệ chuyển hóa, tinh chế hay làm sạch để nâng cao chất lượng sản phẩm, nhằm cung cấp một cái nhìn toàn diện về tiềm năng và thách thức trong việc ứng dụng biodiesel vào thực tiễn.

ABSTRACT

Biodiesel, a new fuel, is considered a product that can replace diesel for internal combustion engines. With a huge amount of waste cooking oil (WCO) annually (over 15 million tons), if converted, it can meet a significant part of the world's demand for biodiesel. Many studies have shown that the production of biodiesel from WCO allows saving 21% of crude oil and 96% of fossil energy. Therefore, renewable energy from waste vegetable oil is likely to be a trend of great interest in the coming years. In fact, to be used as biodiesel, vegetable oils or animal fats must be refined into methyl or ethyl esters. However, the biodiesel production process requires not only economic optimization but also environmental and technical assurance. By using bibliometric methods to synthesize global studies, this paper reviews the basic process of biodiesel production and purification, from raw materials and conversion technology to refining or purification to improve product quality, aiming to provide a comprehensive overview of the potential and challenges in applying biodiesel in practice.

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 23/08/2024

Ngày phản biện: 27/09/2024

Ngày quyết định đăng: 18/10/2024

Từ khóa:

Biodiesel, làm sạch biodiesel,
nhiên liệu hóa thạch,
nhiên liệu sinh học.

Keywords:

Biodiesel, biodiesel refining,
biofuel, fossil fuel.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những thập kỷ qua, sự phát triển kinh tế và công nghiệp toàn cầu gắn với sự phụ thuộc vào nhiên liệu hóa thạch như than đá,

dầu mỏ và khí đốt tự nhiên. Những nguồn năng lượng này không chỉ đóng vai trò quan trọng trong việc thúc đẩy sự tăng trưởng mà còn cung cấp năng lượng cho hầu hết các hoạt động sản

xuất, giao thông và sinh hoạt. Tuy nhiên, sự khai thác và sử dụng quá mức nhiên liệu hóa thạch đã dẫn đến nhiều hệ lụy nghiêm trọng. Một mặt, các nguồn tài nguyên này đang dần cạn kiệt, làm gia tăng lo ngại về an ninh năng lượng toàn cầu. Mặt khác, việc đốt cháy nhiên liệu hóa thạch là nguyên nhân chính gây ra phát thải khí nhà kính, dẫn đến biến đổi khí hậu – một trong những thách thức lớn nhất mà nhân loại phải đối mặt hiện nay. Biến đổi khí hậu đã và đang gây ra những tác động tiêu cực đáng kể đến môi trường sống, từ nhiệt độ toàn cầu tăng cao, hiện tượng băng tan ở hai cực, đến những hiện tượng thời tiết cực đoan như hạn hán, bão lũ. Trong bối cảnh đó, việc tìm kiếm các nguồn năng lượng thay thế bền vững và thân thiện với môi trường trở thành một ưu tiên cấp thiết nhằm giảm thiểu tác động của biến đổi khí hậu và đảm bảo sự phát triển bền vững cho tương lai. Biodiesel cung cấp một lựa chọn thay thế không độc hại và có khả năng phân hủy sinh học so với nhiên liệu diesel truyền thống. Phương pháp sản xuất biodiesel kinh tế nhất hiện nay là quá trình phản ứng transester hóa, thường sử dụng các chất xúc tác bazơ như NaOH và KOH.

Trong quá trình sản xuất biodiesel, glycerol là một sản phẩm phụ, chiếm khoảng 10% tổng khối lượng sản phẩm [1]. Quá trình này thường gặp phải các chất gây ô nhiễm, bao gồm axit béo tự do, nước, methanol, chất tẩy rửa, cặn chất xúc tác và muối [2, 3]. Sự hiện diện của các chất gây ô nhiễm này làm tăng độ phức tạp của quá trình làm sạch nhiên liệu, đồng thời làm tăng mức độ khó khăn về mặt kỹ thuật và kinh tế. Sự gia tăng nhu cầu biodiesel đã dẫn đến sản lượng glycerol ngày càng cao, tạo ra thêm những thách thức đối với tính khả thi kinh tế của ngành công nghiệp biodiesel.

Biodiesel được xem là một chất thay thế bền vững cho dầu diesel thông thường, nhờ vào khả năng giảm phát thải khí nhà kính và tính chất thân thiện với môi trường do nguồn gốc tái tạo

của nó [4]. Hơn nữa, việc sản xuất biodiesel có ảnh hưởng tích cực đến môi trường và kinh tế xã hội, bằng cách tạo ra cơ hội việc làm trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Biodiesel chủ yếu bao gồm các este alkyl, được tạo ra từ triglyceride có trong dầu thực vật hoặc mỡ động vật [5, 6]. Quá trình sản xuất biodiesel bao gồm chuyển đổi triglyceride thành diglyceride, sau đó là chuyển đổi diglyceride thành monoglyceride, dẫn đến sự hình thành glycerol và biodiesel, trong điều kiện phản ứng tối ưu, được xúc tác bởi các chất xúc tác phù hợp.

Trong bài viết này, quá trình sản xuất biodiesel được tổng hợp và phân tích thông qua việc sử dụng nhiều loại chất xúc tác khác nhau. Các phương pháp tiền xử lý và các kỹ thuật làm sạch hay tinh chế đã được thảo luận chi tiết nhằm thu được biodiesel tinh khiết.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Bài tổng quan này sử dụng các phương pháp như phương pháp trắc lượng thư mục, phương pháp đánh giá và lựa chọn nghiên cứu, phương pháp thống kê số liệu... Cụ thể, phương pháp trắc lượng thư mục để tổng hợp các nghiên cứu toàn cầu từ năm 2000 đến 2023, theo mô tả trong nghiên cứu trước đây [7]. Trong đó, phần lớn các tài liệu tham khảo được xuất bản chủ yếu tập trung trong giao đoạn 10 năm trở lại đây. Các từ khóa liên quan đến nội dung nghiên cứu, bao gồm “*Biodiesel*”, “*catalysts for biodiesel production*”, “*glycerol and biodiesel*”, “*biodiesel refining*”, “*biomass-derived biofuel*”, và “*glycerol purification process*”, đã được lựa chọn để sàng lọc các bài viết được đăng tải trên các tạp chí trong danh mục Web of Science/SCOPUS. Bài báo sử dụng các công cụ Bibexcel, VOSviewer và Citespace để tổng hợp tài liệu, trích dẫn, tạo cơ sở dữ liệu, và phân nhóm dữ liệu theo các chỉ mục. Chất lượng các nghiên cứu được đánh giá dựa trên độ chính xác của phương pháp nghiên cứu, tính ứng dụng thực tế của quy trình sản xuất và làm sạch

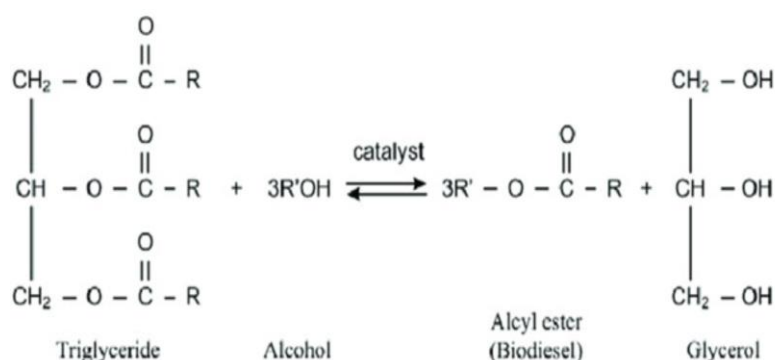
biodiesel, và sự rõ ràng của dữ liệu kết quả. Các bài báo có chất lượng kém hoặc thiếu thông tin cụ thể về quy trình làm sạch bị loại trừ. Các số liệu thu thập đều được tổng hợp, xử lý thống kê, đánh giá nhằm đảm bảo độ tin cậy cho kết quả.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Quá trình sản xuất Biodiesel

Biodiesel được coi là một giải pháp thay thế hiệu quả cho nhiên liệu diesel truyền thống từ dầu mỡ, nhờ vào khả năng tích hợp dễ dàng vào động cơ đánh lửa nén mà không cần hoặc chỉ

cần điều chỉnh tối thiểu, qua đó giúp cải thiện hiệu suất khí thải. Sản xuất biodiesel có thể thực hiện từ nhiều nguồn nguyên liệu khác nhau thông qua các phương pháp khác nhau [8, 9]. Các phương pháp này bao gồm vi nhũ tương (micro-emulsions), pha loãng (dilution), transeste hóa (transesterification), tiếp cận xúc tác (catalytic approach) và tiếp cận siêu tới hạn (supercritical approach), cũng như việc kết hợp công nghệ vi sóng (microwave technology) để tăng cường hiệu quả của quy trình sản xuất [10].



Hình 1. Quá trình phản ứng transeste hóa trong quy trình sản xuất biodiesel

Hình 1 minh họa quá trình phản ứng transeste hóa trong quy trình sản xuất biodiesel [11]. Phản ứng transeste hóa nổi bật là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất trong tổng hợp biodiesel nhờ tính khả thi về mặt kinh tế, đặc biệt khi sản xuất ở quy mô công nghiệp [12]. Phương pháp này bao gồm phản ứng của dầu hoặc mỡ có nguồn gốc từ nguyên liệu đầu vào với rượu trong sự hiện diện của chất xúc tác thích hợp. Để giải quyết vấn đề khả năng trộn lẫn thấp giữa các chất xúc tác rắn và các pha lỏng của dầu và rượu trong các hệ thống trộn thông thường, các kỹ thuật tăng cường quy trình như siêu âm Cavitation, công nghệ vi sóng được sử dụng.

Việc sử dụng các chất xúc tác hoạt tính, lò phản ứng áp suất, nhiệt độ cao và tốc độ khuấy nhanh [13] trong quá trình tăng cường thường dẫn đến việc tiêu thụ năng lượng tăng, ảnh hưởng tiềm ẩn đến chất lượng sản phẩm và chi

phí sản xuất cao hơn. Trong bối cảnh này, các công nghệ vi sóng và siêu âm nổi lên như những công cụ hữu ích cho việc cải thiện quy trình [14].

Công nghệ vi sóng mang lại những lợi thế như thời gian phản ứng nhanh và giảm thất thoát nhiệt. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng hoạt động của chất xúc tác có thể tiếp tục ảnh hưởng đến quá trình chuyển đổi sau khi nó được tách ra. Siêu âm, còn được gọi là tạo bọt bằng âm thanh, là một kỹ thuật đầy hứa hẹn, thân thiện với môi trường và hiệu quả để sản xuất biodiesel. Kỹ thuật này tận dụng sự phá vỡ của lớp không trộn lẫn giữa rượu và dầu, tạo ra lực phá vỡ lớn và đảm bảo sự phân tán đồng đều của các chất phản ứng, do đó tăng cường hiệu suất và động học của phản ứng.

Trong quy trình phản ứng transeste hóa để sản xuất biodiesel, hai phương pháp chính được sử dụng: transeste hóa có xúc tác và transeste hóa methanol siêu tới hạn [15]. Chất

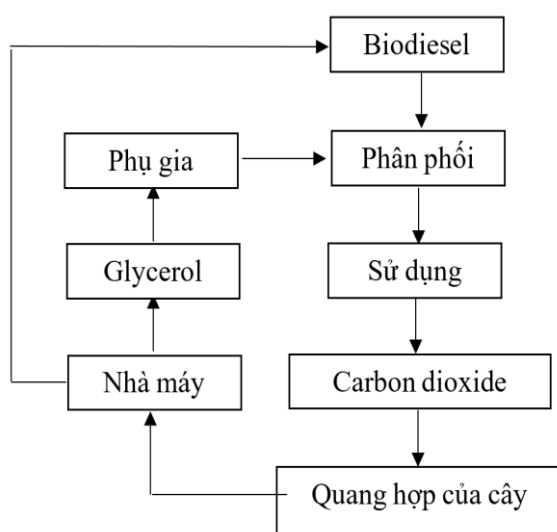
lỏng siêu tới hạn được sử dụng để sản xuất biodiesel khi không có chất xúc tác, tạo ra tốc độ phản ứng nhanh và hiệu suất chuyển đổi cao mà không cần chất xúc tác. Tuy nhiên, phương pháp này đòi hỏi một lượng năng lượng đáng kể và chi phí đầu tư cao. Trong quá trình transeste hóa siêu tới hạn, hỗn hợp một pha được hình thành ở nhiệt độ khoảng 350°C với hằng số điện môi của rượu giảm. Phản ứng hoàn tất trong khoảng 3 phút ở giai đoạn siêu tới hạn và quá trình tinh chế sản phẩm diễn ra đơn giản do không có chất xúc tác [16]. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là chi phí sản xuất vẫn tương đối cao.

Phản ứng transeste hóa có xúc tác liên quan đến quá trình trao đổi nhóm alkyl (R) giữa este và alcohol, tạo ra este mới (biodiesel) và glycerol. Quá trình này bao gồm giai đoạn 1 - hình thành ion alkoxide khi ancol phản ứng với chất xúc tác; giai đoạn 2 - tạo ra ion methoxide khi sử dụng methanol làm dung môi, sau đó là phản ứng của ion alkoxide với triglyceride trong dầu để tạo ra este alkyl axit béo. Methanol giải phóng các ion hydro, trong khi bazơ (ví dụ: NaOH hoặc KOH) tạo ra hydroxide. Điều này dẫn đến sự hợp nhất của các proton.

Nước được tạo ra bởi phản ứng của hydroxyl (từ kiềm) và nhóm OH (từ alcohol).

Các ion kim loại được giải phóng từ bazơ phản ứng với các axit béo tự do tạo thành xà phòng. Nước dư thừa trong hỗn hợp phản ứng là tác nhân chính cho phản ứng xà phòng hóa không mong muốn này, điều này làm nổi bật sự cần thiết của môi trường không có nước để ngăn ngừa xà phòng hóa.

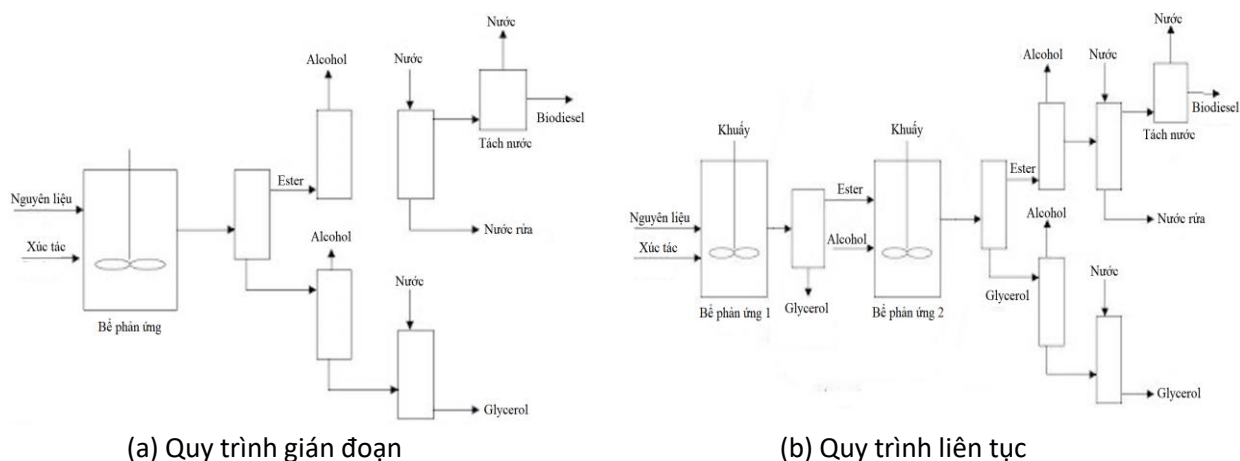
Vòng đời của biodiesel, thể hiện trong Hình 2, bắt đầu bằng việc trồng các nguyên liệu tái tạo như đậu nành hoặc dầu ăn thải từ các cơ sở nấu ăn, một loạt các phản ứng sinh hóa diễn ra, và cuối cùng là sản xuất ra một loại nhiên liệu bền vững. Thông qua các quá trình phức tạp như transeste hóa, nguyên liệu thô được chuyển đổi hóa học thành biodiesel, trong khi glycerol được đồng sản xuất như một sản phẩm phụ có giá trị. Các phân tích nghiêm ngặt, bao gồm đánh giá vòng đời, cân bằng năng lượng và kiểm kê khí thải, tiết lộ những ưu điểm về môi trường của biodiesel. Bằng cách giảm lượng khí thải carbon dioxide ròng và giảm thiểu việc giải phóng các chất gây ô nhiễm có hại, nhiên liệu sinh học này đại diện cho một thành tựu của kỹ thuật sinh thái, hài hòa tiến bộ của con người với sự cân bằng sinh thái và báo hiệu một kỷ nguyên giao thông carbon thấp đầy hứa hẹn.



Hình 2. Vòng đời của biodiesel

Sơ đồ quy trình sản xuất biodiesel thể hiện trong Hình 3, trình bày mô tả chi tiết về các quy trình phức tạp liên quan đến việc chuyển đổi nguyên liệu tái tạo thành nhiên liệu bền vững. Bắt đầu bằng việc thu thập các nguyên liệu như dầu thực vật hoặc mỡ động vật và sau đó là một loạt các bước quan trọng khác. Các nguyên liệu trải qua quá trình tiền xử lý để loại bỏ tạp chất và chất gây ô nhiễm, đảm bảo quá trình chuyển đổi tối ưu nhất có thể. Sau đó, quá trình phản ứng transester hóa diễn ra, trong đó các nguyên liệu phản ứng với một loại rượu, thường là methanol, khi có chất xúc tác, thường là natri

hoặc kali hydroxit. Phản ứng này dẫn đến sự hình thành biodiesel và glycerol dưới dạng các sản phẩm phụ. Hỗn hợp sau đó được tách ra, với glycerol được chiết xuất để xử lý hoặc sử dụng thêm. Biodiesel trải qua các quy trình tinh chế bổ sung, bao gồm rửa để loại bỏ bất kỳ tạp chất còn sót lại nào và sấy khô để loại bỏ hàm lượng nước. Cuối cùng, biodiesel tinh khiết đã sẵn sàng để phân phối và sử dụng như một nhiên liệu thay thế sạch, giúp giảm đáng kể lượng khí thải nhà kính và góp phần tăng cường sử dụng năng lượng bền vững.



Hình 3. Sơ đồ quy trình sản xuất biodiesel

Các kỹ thuật khác nhau trong quy trình sản xuất biodiesel có những ưu điểm và nhược điểm riêng biệt, ảnh hưởng đến khả năng ứng dụng và tính khả thi trong sản xuất biodiesel, đã được thể hiện trong Bảng 1 [17]. Quá trình transester hóa, một kỹ thuật đã được tối ưu hóa trong một thời gian dài, có hiệu suất chuyển đổi cao và khả năng tương thích với nhiều nguyên liệu đầu vào khác nhau. Tuy nhiên, nó đòi hỏi phải sử dụng chất xúc tác, có thể gây nguy hiểm và tạo ra glycerol thải, đòi hỏi phải xử lý đúng cách. Methanol siêu tới hạn cung cấp tốc độ phản ứng nhanh hơn và nhu cầu chất xúc tác thấp hơn, giúp giảm sự hình thành xà phòng. Tuy nhiên, nó

đòi hỏi cơ sở hạ tầng chuyên biệt, gây ra rủi ro mất an toàn do methanol và phải đối mặt với những thách thức về khả năng mở rộng quy mô. Quá trình transester hóa bằng enzym hoạt động trong điều kiện đơn giản hơn, giảm mức tiêu thụ năng lượng và tạo ra glycerol có độ tinh khiết cao. Tuy nhiên, nó lại đòi hỏi tốn kém hơn bởi các enzym, thể hiện động học phản ứng chậm hơn và phải đối mặt với những thách thức trong quá trình mở rộng quy mô công suất. Do vậy, việc lựa chọn kỹ thuật phù hợp nhất đòi hỏi phải cân nhắc cẩn thận các đặc tính của nguyên liệu, khả năng mở rộng quy mô, tác động môi trường và tính khả thi về mặt kinh tế.

Bảng 1. Ưu điểm và nhược điểm của các kỹ thuật chế tạo biodiesel

| Kỹ thuật | Ưu điểm | Nhược điểm |
|--|--|--|
| Phản ứng transeste hóa | Tính chất nhiên liệu về cơ bản giống hết với dầu diesel từ dầu mỏ. Thích hợp để sản xuất biodiesel trên quy mô lớn. | Nồng độ dầu, nước và axit béo tự do thấp. Dầu diesel sinh học cần phải được rửa sạch trước khi sử dụng, kèm theo các sản phẩm phụ phức tạp. |
| Trên cơ sở xúc tác đồng thể, phản ứng transeste hóa | Thời gian phản ứng nhanh và dễ thực hiện. Không tốn kém. | Không thu hồi được chất xúc tác. Xảy ra quá trình xà phòng hóa. Tạo ra glycerol có chất lượng kém. |
| Trên cơ sở xúc tác dị thể, phản ứng transeste hóa | Sản xuất biodiesel có ít tạp chất. Thân thiện với môi trường vì không cần vệ sinh. Không có quá trình thủy phân và xà phòng hóa. | Tốn kém hơn so với phản ứng transeste hóa với xúc tác đồng thể. Thời gian phản ứng tăng lên. |
| Trên cơ sở xúc tác bởi Enzym, phản ứng transeste hóa | Sản xuất biodiesel có ít tạp chất. Không xà phòng hóa axit béo tự do. Năng lượng tiêu thụ thấp. | Enzym giá cao. Ước chế dựa trên enzym hấp thụ glycerol từ bề mặt của nó với thời gian phản ứng kéo dài. |
| Siêu tới hạn/Không xúc tác và phản ứng transeste hóa | Không cần chất xúc tác. Làm sạch sản phẩm đơn giản hơn. Thời gian phản ứng nhanh. Giảm tác động của nước và axit béo tự do. | Thiếu áp suất phản ứng và nhiệt độ cao. Sử dụng nhiều methanol. Chi phí bình quân đầu người cao. Sử dụng nhiều năng lượng. |

3.2. Tiền xử lý

3.2.1. Xác định hàm lượng axit béo tự do

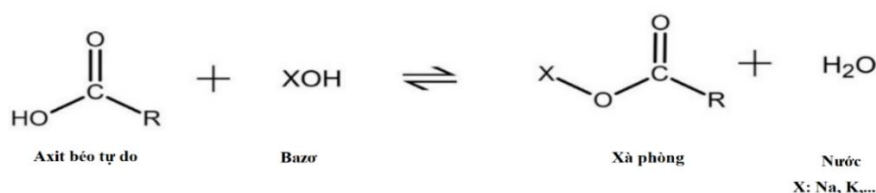
Nguyên liệu đầu vào, thường có nguồn gốc từ các nhà hàng hoặc cửa hàng, có xu hướng chứa hàm lượng axit béo tự do (FFA- free fatty acids) cao [18-20]. Hàm lượng FFA này thường vượt quá giới hạn cho phép cho quá trình transeste hóa, được xác định là FFA >1%. Sự dư thừa FFA này là kết quả của phản ứng xà phòng hóa đồng thời, xảy ra do sự hiện diện của chất xúc tác kiềm hoặc bazơ [21, 22].

Để đánh giá hàm lượng FFA, thử nghiệm giá trị axit bằng quy trình chuẩn độ được nêu trong ASTM D6751 thường được sử dụng. Nếu không kiểm soát được phản ứng phụ này, sự hình thành xà phòng quá mức có thể làm phức tạp quá trình rửa biodiesel bằng cách gây ra sự hình thành nhũ tương, dẫn đến giảm năng suất đáng

kể [23, 24]. Trong trường hợp nguyên liệu đầu vào có hàm lượng FFA cao, quá trình transeste hóa với xúc tác axit là một lựa chọn khả thi [25]. Các phương pháp có sẵn để giảm hàm lượng FFA trong dầu bao gồm trung hòa và este hóa axit [26].

3.2.2. Este hóa bằng bazơ

Este hóa bằng bazơ hay còn được gọi là trung hòa, thường được gọi là tinh chế bằng xút, bao gồm việc loại bỏ các axit béo tự do (FFA) thông qua việc bổ sung một bazơ nào đó. Bước này được thực hiện trước phản ứng transeste hóa có xúc tác, cho phép loại bỏ xà phòng đã hình thành sau đó thông qua các quy trình tách cơ học. Ngoài ra, trung hòa dẫn đến việc giảm đáng kể nồng độ các chất nhầy, phospholipid, và sắc tố màu [27-29]. Phản ứng xà phòng hóa được thể hiện trong Hình 4



Hình 4. Phản ứng xà phòng hóa

3.2.3. Este hóa bằng axit

Khi hàm lượng axit béo tự do vượt quá 5%, việc sử dụng tinh chế bằng bazơ trở nên không thực tế do các quá trình nhũ hóa và xà phòng hóa gây ra tổn thất đáng kể về năng suất. Trong những trường hợp như vậy, este hóa bằng axit là một giải pháp thay thế khả thi. Mặc dù phương pháp này hoạt động với tốc độ chậm hơn, nhưng nó tạo ra sản lượng tổng thể cao

hơn. Este hóa bằng axit chuyển đổi hiệu quả các axit béo tự do thành FAME (este metyl axit béo) mong muốn thay vì tạo ra sản phẩm thải cần phải tách [30, 31].

Bảng 2 cho thấy hiệu quả của chất xúc tác bazơ và chất xúc tác axit bằng cách tối ưu hóa các điều kiện phản ứng. Nó cho thấy rằng hiệu suất >99% của biodiesel là khả thi bằng cách thay đổi nồng độ và loại chất xúc tác [5].

Bảng 2. Ví dụ về các kết hợp giữa chất xúc tác và nguyên liệu khác nhau

| Chất xúc tác | Nguyên liệu | Sản lượng |
|---|-----------------|-----------|
| Xúc tác bazơ | | |
| CaO/Al ₂ O ₃ | Dầu cọ | 98,6 |
| MgZnAlO | Dầu mè | 94 |
| CaO/Kf | Dầu hạt mỡ | >96 |
| CaO | Dầu mè | 93 |
| Mg/Al-hydrotalcite | Dầu đậu nành | 90,7 |
| Fe ₃ O ₄ /CaO | Dầu mè | 95 |
| MgO/Li | Dầu đậu nành | ~94 |
| Mg/Al-hydrotalcite | Dầu hướng dương | 75 |
| Al-Ca/K ₂ CO ₃ | Dầu đậu nành | 95,1 |
| Na-SiO ₂ | Dầu mè | 98,5 |
| Na ₂ SiO ₃ | Dầu đậu nành | ~100 |
| Xúc tác axit | | |
| Zeolite X | Dầu hướng dương | ~95 |
| SO ₄ /ZrO ₂ | Dầu cọ | 90 |
| WO ₃ -ZrO ₂ | Dầu hướng dương | 97 |
| KSF đất sét amberlyst | Dầu mè | 70 |
| SO ₄ ⁽²⁻⁾ /TiO ₂ -SiO ₂ | Dầu hạt bông | 92 |
| SO ₄ ⁽²⁻⁾ /ZrO ₂ -SiO ₂ | Dầu hạt rocket | ~88 |
| Chất xúc tác có nguồn gốc từ carbohydrate | WCO | 92 |
| Zr _{0.7} H _{0.2} PW ₁₂ O ₄₀ | WCO | 99 |
| ZS/Si | WCO | 98 |

Ghi chú: WCO - Waste Cooking Oil: Dầu ăn thải

3.3. Quy trình làm sạch biodiesel

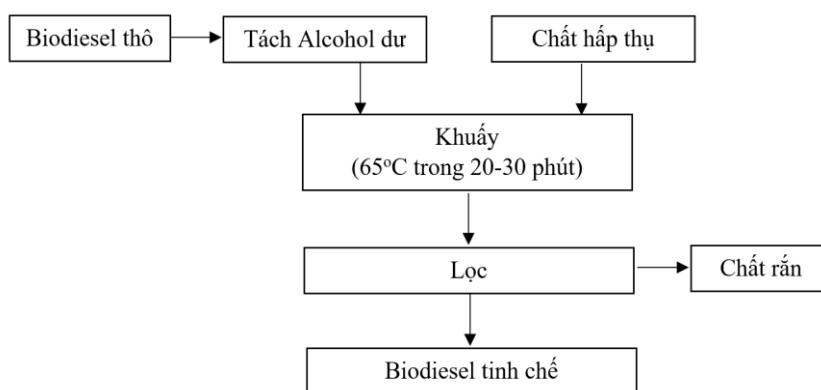
Sản xuất biodiesel chủ yếu xoay quanh phản ứng transester hóa, một quá trình đòi hỏi sự tương tác của triglyceride với rượu khi có chất xúc tác. Sau phản ứng này, sự hiện diện của muối natri còn sót lại và sự hình thành xà phòng tạo thành tạp chất không có lợi [32], chủ yếu là do chúng hòa tan trong nước nên rất khó để loại bỏ.

Để giải quyết vấn đề này, một kỹ thuật được gọi là rửa khô đã được nghiên cứu và thử nghiệm, thay thế các phương pháp rửa nước truyền thống [33, 34]. Các phương pháp rửa khô sử dụng các chất như bột magnesol, nhựa trao đổi ion và đất sét axit, cùng nhiều chất khác. Các vật liệu này có tác dụng loại bỏ muối

natri và xà phòng còn sót lại, đảm bảo chất lượng và độ tinh khiết của sản phẩm biodiesel.

3.3.1. Quy trình rửa khô biodiesel

Quá trình làm sạch hay tinh chế biodiesel được thể hiện trong Hình 5. Rửa khô được xem là phương pháp hiệu quả và có hiệu suất cao để giảm glyceride và tổng glycerol trong biodiesel, đồng thời nâng cao chất lượng nhiên liệu trong khi giảm thiểu lượng nước thải. Không giống như các phương pháp truyền thống, rửa khô không cần nước và mang lại lợi thế tiết kiệm không gian bằng cách giảm thiểu diện tích bề mặt bao phủ của bể rửa. Quy trình này đảm bảo hàm lượng nước thấp, đáp ứng các tiêu chuẩn nghiêm ngặt do ASTM D6751 quy định [35, 36].



Hình 5. Quy trình làm sạch Biodiesel

Trong lò phản ứng theo mẻ, biodiesel thô được rửa khô với nồng độ khác nhau. Các mẫu được lấy ra khỏi lò phản ứng theo định kỳ ở các khoảng thời gian khác nhau trong quá trình rửa [37].

Thông qua thử nghiệm mở rộng, người ta đã xác định rằng Magnesol, khi được sử dụng ở nồng độ và tốc độ cụ thể, mang lại kết quả tối ưu để đáp ứng các tiêu chuẩn quốc tế, chẳng hạn như EN 14214, để tinh chế biodiesel. Ngoài ra, nhiều chất hấp phụ khác nhau, bao gồm than hoạt tính, đất sét hoạt tính, sợi hoạt tính và đất sét axit, đã được sử dụng để tinh chế biodiesel. Glycerol, hoạt động như một dung môi, được sử dụng để loại bỏ các chất gây ô nhiễm khỏi biodiesel. Trong trường hợp biodiesel có nguồn gốc từ các nguồn có tính axit cao, các phương pháp thay thế như đất diatomit, than hoạt tính đã được sử dụng để tinh chế nhiên liệu [38]. Ngoài ra, các thí nghiệm khác đã sử dụng silicagel làm chất hấp phụ để tinh chế biodiesel. Quá trình hấp phụ đã chứng minh hiệu quả đáng kể trong việc giảm đáng kể glyceride và loại bỏ hầu hết glycerol khỏi biodiesel [39].

3.3.2. Quy trình lọc màng

Quy trình lọc màng có nhiều cấu hình mô-đun khác nhau, bao gồm tấm phẳng, sợi rỗng, xoắn ốc và thiết bị quay. Các mô-đun hình ống đặc biệt được ưa chuộng khi cần chế độ dòng chảy hỗn loạn [40]. Các mô-đun hình ống này thường bao gồm một màng bán thấm đúc bên trong ống đỡ xoắn, thường được chế tạo từ thép không gỉ và được bao bọc bên trong ống đục lỗ. Vỏ bọc thấm bằng thép không gỉ giữ các ống lại với nhau và chúng có đường kính và chiều dài

khác nhau [41].

Một lợi thế đáng chú ý của các mô-đun hình ống là dễ vệ sinh và tiện lợi trong quá trình vận hành. Tuy nhiên, nhược điểm chính của chúng là diện tích bề mặt màng tương đối hạn chế. Lọc màng hoạt động bằng cách ngăn chặn có chọn lọc các vật liệu không mong muốn đi qua rào cản bán thấm, cho phép tách các thành phần khác nhau trong dung dịch. Nhiều yếu tố khác nhau, bao gồm sự khuếch tán của các phân tử cụ thể, nhiệt độ hoặc áp suất và sự khác biệt về nồng độ, có thể ảnh hưởng đến quá trình lọc màng.

Mặc dù công nghệ màng đã được ứng dụng rộng rãi trong quá trình lọc nước, tách khí và tách protein, nhưng mục đích thương mại của nó chủ yếu chỉ giới hạn ở các dung dịch nước và khí trơ tương đối. Do đó, việc sử dụng công nghệ màng để xử lý chất lỏng không chứa nước là một lĩnh vực nghiên cứu tương đối mới.

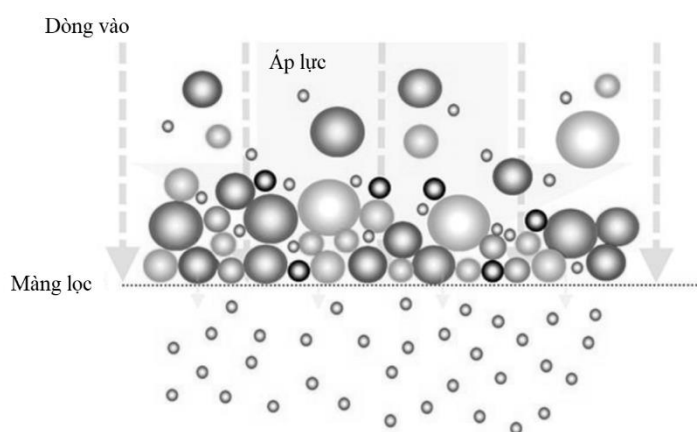
Trong các quy trình tách áp suất, các màng như thẩm thấu ngược (RO), siêu lọc (UF) và vi lọc (MF) đóng vai trò quan trọng. Các phương pháp tách dựa trên màng này chủ yếu dựa vào các loại trừ do kích thước, với các thành phần được tách dựa trên hình dạng, kích thước hoặc trọng lượng của chúng. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất màng bao gồm tương tác giữa bề mặt màng và các thành phần cấp liệu, vận tốc dòng chảy, nhiệt độ, áp suất và thành phần màng. Quá trình lọc màng được mô tả qua Hình 6.

Màng có thể được phân loại thành hai loại là hữu cơ và vô cơ. Màng gốm, chẳng hạn như màng được tạo thành từ Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 và SiC, đã thu hút được sự chú ý đáng kể do hiệu

suất vượt trội so với màng hữu cơ. Chúng có các ưu điểm như cải thiện được khả năng chống bám bẩn, tuổi thọ cao và phân bố hẹp hơn về kích thước lỗ cơ học, nhiệt và hóa học. Màng gốm cũng có khả năng chống phân hủy vi khuẩn, thông lượng cao và độ xốp cao. Trong số các màng hữu cơ, polysulfide, polyamide, polycarbonate và nhiều loại polyme tiên tiến khác thường được sử dụng. Các loại polyme tổng hợp này có khả năng

chống phân hủy vi khuẩn và độ ổn định hóa học cao hơn màng vô cơ.

Ví dụ, màng polyacrylonitrile (PAN) được biết đến với bản chất xốp và không đối xứng, kết hợp tính chọn lọc và tốc độ thâm nhập tốt. Tuy nhiên, màng polyme có thể bị giãn nở, dẫn đến thay đổi kích thước lỗ ngay lập tức hoặc sau một thời gian sử dụng, dẫn đến tuổi thọ tương đối ngắn trong các ứng dụng tách dung môi.



Hình 6. Quá trình lọc màng

Khalid M. Abed và cộng sự đã nghiên cứu quá trình loại bỏ xà phòng khỏi dầu thô bằng ELM/AC gốc DES, là màng chất lỏng nhũ tương eutectic sâu (DES - Deep Eutectic Solvent) có sự hiện diện của than hoạt tính (AC- Activated Carbon). Nhóm tác giả đã quan sát thấy hiệu quả loại bỏ xà phòng là 99,75% thu được bằng cách sử dụng kỹ thuật màng gốc DES [42].

Quá trình sản xuất biodiesel thông thường với phản ứng transester hóa xúc tác gốc đồng nhất được thay thế bằng lò phản ứng màng trong đó chất xúc tác không đồng nhất được cố định [43]. Quá trình chuyển đổi đạt 94% khi sử dụng cơ chế này với MnO_2 làm chất xúc tác nano.

Quá trình este hóa bằng màng axit phosphotungstic/poly (ether sulfone) (PWA/PES), quá trình transester hóa bằng màng polysulfone kiềm hóa (APSF) và quá trình tích hợp màng tách Graphene Oxide/poly (vinylidene fluoride) (GO/PVDF) đã được nghiên cứu để sản xuất biodiesel từ dầu thải có tính axit [44]. Các tác giả nhận thấy rằng chuyển đổi thu được bằng este hóa và transester hóa

lần lượt là 98,6% và 91,2%. Ngoài ra, nhóm tác giả Praful Bansod đã trình bày một bài báo đánh giá về công nghệ màng để tách biodiesel khỏi hỗn hợp sản xuất có chứa tạp chất [45]. Họ cho rằng công nghệ màng có nhiều ưu điểm hơn so với quy trình thông thường khác. Đây là một quy trình sinh thái bền vững và lượng nước tiêu thụ (0,05–0,1 g nước/1 g biodiesel) thấp hơn hàng trăm lần so với các quy trình thông thường. Do đó, công nghệ lọc màng là công nghệ tiềm năng trong việc tinh chế biodiesel.

4. KẾT LUẬN

Dầu diesel sinh học đã nổi lên như một giải pháp thay thế đầy hứa hẹn và bền vững cho nhiên liệu diesel thông thường khi có nguồn gốc từ dầu ăn thải (WCO). Tuy nhiên, việc sử dụng hiệu quả dầu diesel sinh học đòi hỏi phải xử lý sơ bộ một cách tỉ mỉ, bao gồm loại bỏ tạp chất rắn, giảm hàm lượng axit béo tự do (FFA) và loại bỏ hàm lượng nước. Các kỹ thuật như este hóa bazơ và este hóa axit đóng vai trò then chốt trong việc biến WCO thành nguyên liệu phù hợp với quy trình transester hóa để sản xuất biodiesel. Bằng cách tối ưu hóa các thông số

như nhiệt độ, thời gian phản ứng, nồng độ chất xúc tác và tỷ lệ mol dầu/rượu, người ta có thể tạo ra dầu diesel sinh học chất lượng cao từ WCO. Các phương pháp làm sạch biodiesel như rửa khô, tách màng và tinh chế glycerol giúp tinh chế dầu diesel sinh học và loại bỏ các tạp chất, đảm bảo tuân thủ các tiêu chuẩn quy định và tiêu chí hiệu suất động cơ. Tuy vậy, để tối ưu hóa quy trình sản xuất biodiesel nhằm nâng cao hiệu suất, nâng cao chất lượng, giảm chi phí vẫn sẽ tiếp tục được quan tâm, nghiên cứu, thử nghiệm và ứng dụng trong tương lai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. P. Álvarez-Mateos, A. Lama-Munoz, G. Rodríguez-Gutiérrez, M.M. DuránBarrantes & J. Fernández-Bolanos (2014). Biodiesel production from olivepomace oil of steam-treated alperujo. *Biomass Bioenergy*. 67: 443–450.
- [2]. X. Wu, D.Y.C. Leung & M.K.H. Leung (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*. 87(4): 1083–1095.
- [3]. Reza Sedghi, Hossein Shahbeik, Hajar Rastegari, Shahin Rafiee, Wanxi Peng, Abdul-Sattar Nizami, Vijai Kumar Gupta, Wei-Hsin Chen, Su Shiung Lam, Junting Pan, Meisam Tabatabaei, Mortaza Aghbashlo (2022). Turning biodiesel glycerol into oxygenated fuel additives and their effects on the behavior of internal combustion engines: A comprehensive systematic review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 167: 112805. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112805.
- [4]. E. Nelson J. Hill, D. Tilman, S. Polasky & D. Tiffany (2006). Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. *Proceeding of the National Academy of Sciences*. 103(30): 11206-11210.
- [5]. Varsha Srivastava Indu Ambat & Mika Sillanpää (2018). Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 90: 356-369.
- [6]. Ahmad M., Ameen M., Zafar M., Munir M., Mujtaba M.M., Sultana S., El-Khatib S.E., Soudagar M.E.M. & Kalam M.A (2022). Prospects of Catalysis for Process Sustainability of Eco-Green Biodiesel Synthesis via Transesterification: A State-Of-The-Art Review. *Sustainability*. 14: 7032.
- [7]. Anton Ninkov, Jason R. Frank & Lauren A. Maggio (2022). Bibliometrics: Methods for studying academic publishing. *Perspectives on Medical Education*. 11(3): 173-176.
- [8]. Ali Sabri, Abdullah Badday, Ahmad Zuhairi, Lee, Keat Teong & Khayoon, Muataz Sh (2012). Intensification of biodiesel production via ultrasonic-assisted process: A critical review on fundamentals and recent development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16(7): 4574-4587.
- [9]. G. Halder S.L. Rokhum, S. Assabumrungrat & K. Ngaosuwan (2022). *Biodiesel Production: Feedstocks, Catalysts, and Technologies*. John Wiley & Sons, Inc. 432.
- [10]. A.F. Errazu & J.M. Marchetti (2008). Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. *Biomass Bioenergy*. 32(9): 892–895.
- [11]. Abul kalam Azad Mohammad G. Rasul & Subhash C. Sharma (2017). Chapter Twelve - Prospect of the Legume Tree *Pongamia pinnata* as a Clean and Sustainable Biodiesel Feedstock. *Clean Energy for Sustainable Development*, Academic Press. 399-417.
- [12]. N.M. Hussin M.N.F.A. Malek, N.H. Embong, P. Bhuyar, M.H.A.b. Rahim & N. Govindan (2023). Ultrasonication: a process intensification tool for methyl ester synthesis: a mini review. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 13(2): 1457–1467.
- [13]. C. De Blasio (2019). *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology*. Springer Cham. 410. DOI: 10.1007/978-3-030-11599-9
- [14]. Manojkumar Narasimhan, Muthukumar Chandrasekaran, Sharmila Govindasamy, Aishwarya Aravamudhan (2021). Heterogeneous nanocatalysts for sustainable biodiesel production: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9(1): 104876. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104876.
- [15]. Y. Zannikou G. Anastopoulos, S. Stournas & S. Kalligeros (2009). Transesterification of vegetable oils with ethanol and characterization of the key fuel properties of ethyl esters. *Energies*. 2(2): 362-376.
- [16]. Jeongseok Park, Bora Kim & Jae W. Lee (2016). In-situ transesterification of wet spent coffee grounds for sustainable biodiesel production. *Bioresource Technology*. 221: 55-60.
- [17]. D. Sharma D. Singh, S.L. Soni, S. Sharma, P. Kumar Sharma & A. Jhalani (2020). A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. *Fuel*. 262.
- [18]. S. Hirata & H.J. Berchmans (2008). Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. Seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology*. 99(6): 1716-1721.
- [19]. C.C. Lai S. Zullaikah, S. Vali & Y.H. Ju (2005). A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. *Bioresource Technology*. 96: 1889–1896.
- [20]. M. Kobrick & T.G. Farr (2000). Shuttle radar topography mission produces a wealth of data. *Eos Transactions American Geophysical Union*. 81(48): 583–585.
- [21]. E.H. Pryde B. Freedman & T.L. Mounts (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 61(10): 1638–1643.
- [22]. J. Van Gerpen & M. Canakci (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *The American Society of Agricultural and Biological*

- Engineers. 44(6): 1429-1436.
- [23]. R.P. Mensink & P.J. Joris (2016). Role of cis-Monounsaturated fatty acids in the prevention of coronary heart disease. *Current Atherosclerosis Reports*. 18(7): 38.
- [24]. G. Santori, A. Arteconi, G. Di Nicola, M. Moglie & R. Stryjek (2009). Quantitation of Compounds in Biodiesel Mixtures with Reversed-Phase Liquid Chromatography. *Energy & Fuels*. 23(7): 3783-3789.
- [25]. C. S. Praveen Kumar, V. P. Syllas, Jerry Mechery, V. Ambily, Raisa Kabeer & C. T. Sunila (2023). Phycoremediation of cashew nut processing wastewater and production of biodiesel using *Planktochlorella nurekis* and *Chlamydomonas reinhardtii*. *Algal Research*. 69: 102924.
- [26]. Supriyono Suwito, Giuliano Dragone, Hary Sulisty, Bardi Murachman, Suryo Purwono & José Teixeira (2012). Optimization of pretreatment of *Jatropha* oil with high free fatty acids for biodiesel production. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 6(2): 210-215.
- [27]. M. U. H. Suzihaque, Habsah Alwi, Ummi Kalthum Ibrahim, Sureena Abdullah & Normah Haron (2022). Biodiesel production from waste cooking oil: A brief review. *Materials Today: Proceedings*. 63: S490-S495.
- [28]. J.H. Gerpen & A. Monyem (2000). The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy*. 20(4): 317-325.
- [29]. B. M. Bhosle & R. Subramanian (2005). New approaches in deacidification of edible oils—a review. *Journal of Food Engineering*. 69(4): 481-494.
- [30]. Jon Van Gerpen (2005). Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*. 86(10): 1097-1107.
- [31]. Alok Kumar Tiwari, Akhilesh Kumar & Hifjur Raheman (2007). Biodiesel production from *Jatropha* oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. *Biomass and Bioenergy*. 31(8): 569-575.
- [32]. I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. Abdul Aziz & N. M. N. Sulaiman (2011). Refining technologies for the purification of crude biodiesel. *Applied Energy*. 88(12): 4239-4251.
- [33]. Márcia Cardoso Manique, Candice Schmitt Faccini, Bruna Onorevoli, Edilson Valmir Benvenuto & Elina Bastos Caramão (2012). Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. *Fuel*. 92(1): 56-61.
- [34]. Jehad Saleh, André Y. Tremblay & Marc A. Dubé (2010). Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. *Fuel*. 89(9): 2260-2266.
- [35]. M. Berrios & R. L. Skelton (2008). Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*. 144(3): 459-465.
- [36]. J. Dugan (2007). A dry wash approach to biodiesel purification. *Biodiesel Magazine*. http://www.biodieselmagazine.com/article.jsp?article_id=1918.
- [37]. I. M. Atadashi (2015). Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies. *Alexandria Engineering Journal*. 54(4): 1265-1272.
- [38]. Ghasem Najafpour (2007). Membrane Separation Processes. 351-389.
- [39]. M. Berrios, M. A. Martín, A. F. Chica & A. Martín (2011). Purification of biodiesel from used cooking oils. *Applied Energy*. 88(11): 3625-3631.
- [40]. P. J. Evans & Michael Bird (2006). Solute-Membrane Fouling Interactions During the Ultrafiltration of Black Tea Liquor. *Food and Bioprocess Processing - Food Bioprod Process*. 84: 292-301.
- [41]. Rishi Sondhi, Ramesh Bhavne & Gary Jung (2003). Applications and benefits of ceramic membranes. *Membrane Technology*. 11: 5-8.
- [42]. Khalid M. Abed, Adeeb Hayyan, Haneef F. Hizaddin, Mohd Ali Hashim, Yee-Sern Ng & Wan Jeffrey Basirun (2023). Integration of deep eutectic solvent and activated carbon in emulsion liquid membrane system for soap removal from crude biodiesel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 673: 131786.
- [43]. Rozina, Mushtaq Ahmad, Muhammad Zafar, Awais Bokhari, Muhammad Saeed Akhtar, Razan A. Alshgari, Abdunasser Mahmoud Karami & Saira Asif (2023). Membrane reactor for production of biodiesel from nonedible seed oil of *Trachyspermum ammi* using heterogenous green nanocatalyst of manganese oxide. *Chemosphere*. 322: 138078.
- [44]. Wenyong Shi, Tengfei Li, Hongbin Li, Qiyun Du, Haixia Zhang & Xiaohong Qin (2022). Continuous biodiesel production from acidic oil using a combination of the acid-, alkali-catalyzed membrane and GO/PVDF separation membrane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 107: 268-279.
- [45]. Praful Bansod, Shyam Kodape, Swapnil Dharaskar & S. R. Shirsath (2021). Review on membrane technology for separation of biodiesel. *Materials Today: Proceedings*. 47: 2415-2419.