

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HỆ XÚC TÁC AXIT RẮN $\text{La,Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ĐỂ ĐIỀU CHẾ BIODIESEL TỪ MỠ BÒ ĐÃ QUA SỬ DỤNG CÓ CHỈ SỐ AXIT TỰ DO CAO

Đến tòa soạn 30 - 12 - 2013

Trần Thị Như Mai, Lưu Văn Bắc

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên- ĐHQGHN

Ngô Minh Đức, Nguyễn Bá Trung

Trường Đại học Sư phạm – ĐH Đà Nẵng

SUMMARY

FABRICATION OF SOLID ACID CATALYST $\text{La,Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ FOR THE PREPARATION OF BIODIESEL FROM USED BEEF TALLOW WITH HIGH FREE FATTY ACID

The catalytic system $\text{La,Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was synthesized, and then physically characterized by XRD, TPD- NH_3 , BET, EDX methods. As seen from results of physical characterization, the synthesized $\text{La,Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ material owns large surface area of $185.93 \text{ m}^2/\text{g}$, mean capillary diameter of 13.76 nm , and capillary volume of $0.83 \text{ cm}^3/\text{g}$. The presence of La, Zn creates strong acid sites on the catalyst surface, corresponding to the NH_3 desorption temperature at 519.6°C . The transesterification, catalyzed by the above synthesized $\text{La,Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, of methanol with beef tallow at the volumratio of methanol to fat of 4:1 was carried out at 65°C for 8 hours, reaction efficiency was 99%.

Key words: Biodiesel; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; transesterification; mesoporous material; solid acid catalysts

1. MỞ ĐẦU

Nhiên liệu sinh học, trong đó có biodiesel được sản xuất từ nguồn dầu thực vật phi thực phẩm và mỡ động vật phế thải thông qua phản ứng este hóa có thể được xem là con đường hướng tới mục tiêu tạo ra nguồn nhiên liệu tái sinh nhanh nhất và là xu thế tất yếu trong tương lai gần [1-4]. Một trong những mấu chốt quan trọng của phản

ứng este hóa dầu mỡ động thực vật là việc lựa chọn xúc tác có độ chọn lọc cao để thúc đẩy nhanh tốc độ phản ứng. Các chất xúc tác axit đồng thể như HCl , H_2SO_4 ... có thể thực hiện được đối với dầu, mỡ có chỉ số axit cao. Tuy nhiên, xúc tác axit đồng thể khó thực hiện và hiệu quả kinh tế không cao do nó gây ăn mòn thiết bị và khó tách ra khỏi sản phẩm sau phản ứng [4,8,9]. Các chất xúc

tác bazơ đồng thể như NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, RONa ...có khả năng làm tốc độ phản ứng tăng nhanh nhưng chúng khó thực hiện được vì sản phẩm cuối cùng khó tách loại chất xúc tác, rất dễ xảy ra phản ứng xà phòng hóa. Trong những năm 2006-2007 có một số cơ sở sản xuất nhiên liệu biodiesel trong nước (Sóc Trăng, Minh Tú, Agifisf An Giang, Vàm Cỏ...) sử dụng xúc tác kiềm để sản xuất nhiên liệu biodiesel. Biodiesel của các cơ sở này không đạt B100 [1]. Đó cũng là lí do năm 2007, Bộ Khoa học và Công nghệ đã đưa ra thực hiện đề tài “Đánh giá hiện trạng công nghệ sản xuất và thử nghiệm nhiên liệu sinh học từ mỡ cá nhằm góp phần xây dựng tiêu chuẩn Việt Nam về biodiesel ở Việt Nam”. Kết quả của đề tài là đưa ra hướng giải quyết trên cơ sở công nghệ hiện có được thực hiện qua 2 giai đoạn, đưa thêm bước tiền xử lý nguyên liệu đầu vào khi hàm lượng axit béo tự do $\geq 3\%$, tức là phải điều chỉnh công nghệ, phải tiến hành este hóa các axit béo tự do sử dụng axit H_2SO_4 , sau đó mới thực hiện trên xúc tác kiềm đồng thể để tránh quá trình xà phòng hóa [1]. Mặt khác, trong các công nghệ của thế giới sử dụng xúc tác kiềm dễ tan, để loại bỏ hoàn toàn kim loại kiềm phải có quá trình tinh chế bằng nhựa trao đổi ion [1,5,9]. Hiện nay, sử dụng xúc tác rắn dị thể trong công nghệ hoá học là xu thế chung của thế giới do nhiều ưu điểm mà hệ xúc tác này mang lại như: độ bền cơ và bền nhiệt cao, không phân hủy, không ăn mòn thiết bị,

quá trình thực hiện liên tục và đặc biệt không gây ô nhiễm môi trường. Xúc tác axit rắn được quan tâm nhiều đó là hệ xúc tác axit dị thể $\text{H}_n\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$, trong đó $\text{X} = \text{P}, \text{Si}$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ và các đa oxit kim loại chuyển tiếp pha tạp bằng phi kim như ZrO_2 , TiO_2 , WO_3 nhằm cải biến lực axit [3,4,9]. Các hệ xúc tác này được đánh giá có hoạt tính cao, khả năng chịu nước tốt, có khả năng tái sử dụng và thân thiện với môi trường, đặc biệt có khả năng thực hiện với nguyên liệu là dầu, mỡ có hàm lượng axit béo tự do cao, tuy nhiên hiện nay các xúc tác này rất đắt, khó thương mại hóa. Một trong những vấn đề lớn liên quan đến xúc tác dị thể là sự hình thành ba pha giữa xúc tác với ancol và dầu dẫn tới những giới hạn khuếch tán, do đó làm giảm tốc độ phản ứng [1-4]. Phương án để thúc đẩy các quá trình chuyển khối liên quan tới xúc tác dị thể là sử dụng các chất hoạt hóa cấu trúc (structure promoter) hoặc các xúc tác phân tán trên chất mang để có thể tạo ra diện tích bề mặt riêng lớn hơn và nhiều mao quản hơn, thúc đẩy khả năng thu hút hay tập trung chất phản ứng là các phân tử triglyxerit có kích thước lớn trong các mao quản chứa các tâm xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng.

Trong nghiên cứu này chế tạo hệ xúc tác $\text{La}, \text{Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có mao quản trung bình, diện tích bề mặt lớn, tâm axit mạnh, tâm bazơ mạnh. Hệ xúc tác đẩy nhanh phản ứng metyl este chéo hóa mỡ bò (chỉ số axit là 5,3) để điều chế biodiesel. Mỡ bò có ưu điểm là thành

phần chất béo no cao nên B100 thu được sẽ có độ ổn định oxi hóa tốt hơn so với sản xuất từ dầu thực vật, hạn chế khả năng tạo cặn cacbon khi cháy.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và $\text{La,Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Hòa tan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$ vào nước cất đến dung dịch bão hòa ở nhiệt độ phòng (khoảng 70 g/100 g H_2O), sau đó cho thêm chất hoạt động bề mặt là dung dịch PEG/Alginat trong dung môi nước. Cho từ từ dung dịch ure vào hỗn hợp theo tỉ lệ mol Al^{3+} / ure 1: 12, khuấy đều hỗn hợp trong 1 giờ, ổn định trong 1 giờ kế tiếp, sau cùng già hóa ở 90°C trong 12 giờ để thu được gel alumina. Lọc lấy gel chia làm 2 phần bằng nhau, phần 1 đem nung ở 450°C trong 5 giờ với tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$, thu được $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**kí hiệu: mẫu a**). Phần 2 ngâm trong cồn 97° với thời gian 48 giờ để chiết template, đem nung ở 400°C trong 5 giờ với tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$ thu được $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**kí hiệu: mẫu b**).

Hòa tan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2.2\text{H}_2\text{O}$ vào nước, cho từ từ dung dịch KOH vào thấy xuất hiện kết tủa, tiếp tục cho KOH vào đến khi kết tủa tan hoàn toàn. Thêm $\text{La}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$ vào dung dịch trên. Cho mẫu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ đã tổng hợp (mẫu nhôm đang hoạt hóa) vào, đồng thời điều chỉnh pH dung dịch ~ 9 (bằng NH_3), khuấy trong 2 giờ ở nhiệt độ khoảng $80 - 90^\circ\text{C}$. Các chất cho vào được quy đổi theo tỉ lệ khối lượng $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $\text{n}(\text{CH}_3\text{COO})_2.2\text{H}_2\text{O}$: $\text{La}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$ là 5,1: 1,5: 1,3. Lọc kết

tủa, rửa, sấy ở 90°C trong 12 giờ. Kết tủa sau khi làm khô được nung từ nhiệt độ phòng lên 450°C (tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$) giữ ở nhiệt độ này trong 5 giờ. Thu được xúc tác rắn $\text{Zn,L a}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**kí hiệu : mẫu c**).

2.2. Phân tích các đặc trưng của vật liệu và sản phẩm của phản ứng este chéo hóa

Cấu trúc tinh thể và thành phần các nguyên tố của vật liệu xúc tác tổng hợp được xác định bằng cách đo XRD, EDX tương ứng. Diện tích bề mặt và sự phân bố mao quản được xác định bằng phương pháp đo hấp phụ và giải hấp phụ nitơ. Lực axit được xác định bằng phương pháp TPD- NH_3 . Sản phẩm của phản ứng este chéo hóa mỡ bò được phân tích trên máy GC-MS Hewlett HP 6800 với detector chọn lọc khối lượng Hewlett HP 5973, cột tách HP - 5 MS crosslinked PH 5% PE Siloxane có kích thước $30\text{m} \times 0,32\mu\text{m}$. Hiệu suất phản ứng được đánh giá bằng phương pháp HPLC trên thiết bị HPLC Agilent 1200 series. Cột XDP-C18, Detector RI, dung môi pha động axeton.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

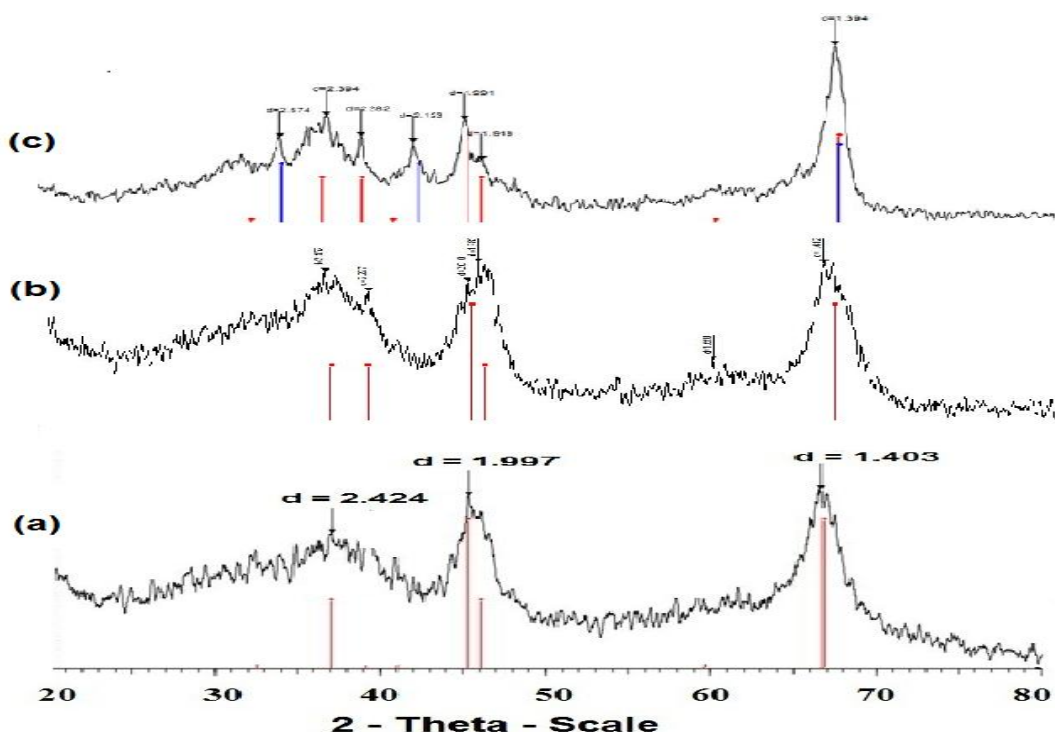
3.1. Kết quả đặc trưng tính chất vật lý của vật liệu

3.1.1. Nhiễu xạ tia X của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được thể hiện ở hình 1 cho thấy 2 mẫu a,b đều có các đỉnh nhiễu xạ ứng với góc $2\theta \sim 38,5^\circ$, 46° và 67° , đặc trưng tương ứng cho các mặt (311), (400) và (440) của vật liệu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Đỉnh nhiễu

xạ của cả 2 mẫu tương tự nhau, từ đó cho thấy khi có ngậm hay không ngậm

trong còn đều thu được $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của:
(a): $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ không ngậm trong còn, (b) có ngậm trong còn;
(c) $\text{La,Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

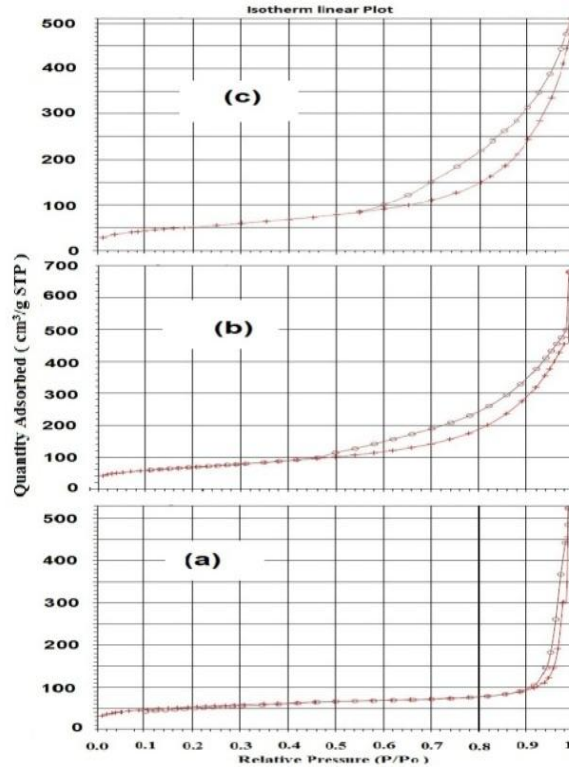
3.1.2. Hấp phụ và giải hấp N_2 xác định diện tích bề mặt và phân bố mao quản của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Hình 2 (a), 2(b) cho thấy đường hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt N_2 của 2 mẫu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có xuất hiện vòng trễ ngưng tụ mao quản kiểu V, thuộc một trong 6 kiểu đường hấp phụ đẳng nhiệt theo phân loại của IUPAC, 1985. Hình 3a cho thấy mẫu (a) có 2 loại mao quản chủ yếu với đường kính mao quản lớn hơn 50 nm và vi mao quản đường kính

mao quản nhỏ hơn 3nm, đường kính mao quản từ 5 đến 20 nm chiếm một lượng không đáng kể hầu như không có. Ngược lại hình 3b thấy mẫu (b) có mao quản đồng đều, đường kính từ 1 đến 60 nm, chủ yếu tập trung ở 15 đến 20 nm. Nguyên nhân mẫu (b) có mao quản đồng nhất có thể còn đã chiết một phần template, vì vậy nhiệt độ nung thấp hơn so với mẫu (a). Chọn mẫu (b) để thực hiện biến tính bằng La, Zn. Kết quả đo diện tích bề mặt BET, đường kính mao

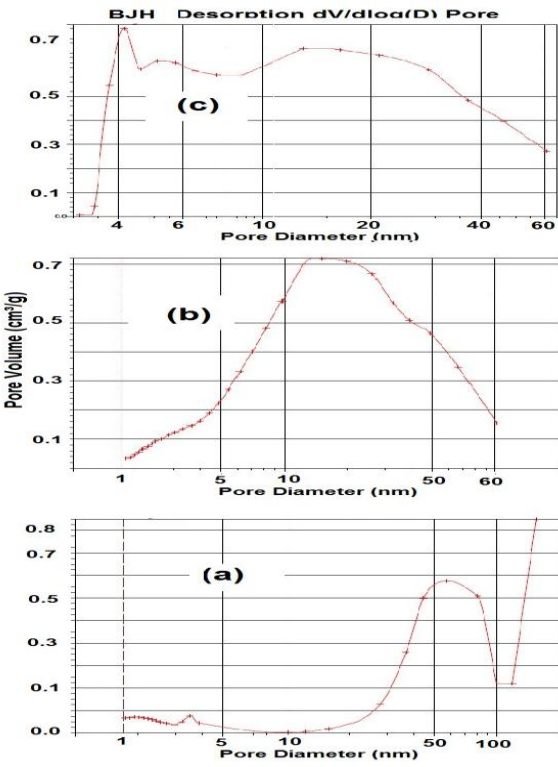
quản trung bình và thể tích mao quản

của 2 mẫu được cho ở bảng 1.



Hình 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp N₂ của:

- (a) γ -Al₂O₃ khi không ngâm trong cồn
- (b) khi có ngâm trong cồn;
- (c) La,Zn/ γ -Al₂O₃



Hình 3. Đường phân phối kích thước mao quản của:

- (a) γ -Al₂O₃ khi không ngâm trong cồn
- (b) khi có ngâm trong cồn;
- (c) La,Zn/ γ -Al₂O₃

Bảng 1: So sánh các đặc trưng vật lí của γ -Al₂O₃ được tổng hợp theo 2 quy trình khác nhau

	Mẫu a (không ngâm trong cồn)	Mẫu b (ngâm trong cồn)
XRD	Có nhiều điểm tương đồng, đều tạo ra γ -Al ₂ O ₃	
Diện tích bề mặt theo BET	184,65 m ² /g	244,33 m ² /g
Đường kính mao quản trung bình	17,42 nm (Mao quản không đồng nhất)	17,22 nm (Mao quản đồng nhất)
Thể tích mao quản	0,810 cm ³ /g	1,052cm ³ /g

3.1.3 Kết quả những đặc trưng vật lí của La,Zn/ γ -Al₂O₃

❖ Nhiễu xạ Tia X của La,Zn/ γ -Al₂O₃

Từ hình 1(b), 1(c) cho thấy cả hai giản đồ đều có các đỉnh nhiễu xạ ứng với góc $2\theta \sim 38,5^\circ$, 46° và 67° , đặc trưng tương ứng cho các mặt (311), (400) và (440) của vật liệu γ -Al₂O₃. Tuy nhiên, các tín hiệu nhiễu xạ của mẫu La,Zn/ γ -Al₂O₃ không rõ ràng như đối với mẫu γ -Al₂O₃, chứng tỏ sau khi biến tính, độ tinh thể của nền nhôm oxit bị giảm xuống. Xuất hiện đỉnh nhiễu xạ thấp ở $2\theta \sim 31^\circ$, $36,8^\circ$, $65,2^\circ$ khả năng có hình thành pha spinel ZnAl₂O₄ làm tăng tính axit của hệ xúc tác [4]. Có một số đỉnh nhiễu xạ với cường độ thấp ở $2\theta \sim 31^\circ$, $36,8^\circ$, $2^\circ, 56^\circ$, 59° , 65° có thể xuất hiện một lượng nhỏ La/spinel (Zn-Al) có tính bazơ [6]. Theo Qianhe Liuthi tâm bazơ yếu là do nhóm OH, tâm bazơ trung bình là do pha M-O (M là kim loại), tâm bazơ mạnh là do anion O²⁻ gây nên. Khi La biến tính lên pha spinel Zn-Al thì có sự mở rộng mạng tinh thể của Spinel Al-Zn, trong đó La có độ âm điện thấp hơn Al, Zn nên dễ tách O²⁻ dẫn đến tăng số lượng tâm bazơ mạnh [6]. Như vậy khi La, Zn biến tính lên thành mao quản của γ -Al₂O₃ đã tạo thêm hai loại pha khác nhau một loại có tính axit, một loại có tính bazơ. Tâm bazơ làm tăng nhanh phản ứng thủy phân của triglycerit, tâm axit thúc đẩy nhanh phản ứng metyl este hóa axit béo, từ đó làm tăng tốc độ phản ứng metyl este chéo hóa mỡ động vật. Có một số đỉnh nhiễu xạ ở $2\theta \sim 29,8^\circ$, 35° , 42° có thể là của La₂O₃ làm tăng độ bền cơ, giảm sự ăn mòn của axit và kiềm [4-6]

❖ Hấp phụ và giải hấp N₂ xác định diện tích bề mặt, phân bố mao quản của La,Zn/ γ -Al₂O₃

Kết quả đo hấp phụ và giải hấp N₂ trình bày ở hình 2(c), cho thấy đường hấp phụ và giải hấp phụ đẳng nhiệt N₂ của La,Zn/ γ -Al₂O₃ xuất hiện vòng trễ ngưng tụ mao quản kiểu V, thuộc một trong 6 kiểu đường hấp phụ đẳng nhiệt theo phân loại của IUPAC, 1985. Từ hình 3(c) cho thấy đường kính mao quản của hệ La,Zn/ γ -Al₂O₃ từ 2 đến 60 nm, tập trung nhiều ở 10 nm đến 15 nm. Kết quả cụ thể là: Diện tích bề mặt theo BET 185,93 m²/g, đường kính mao quản trung bình là 13,76 nm, thể tích mao quản là 0,83 cm³/g.

❖ Kết quả TPD – NH₃

Kết quả giải hấp amoniac theo chương trình nhiệt độ cho thấy hệ xúc tác có ba loại tâm axit là yếu, trung bình và mạnh ứng với nhiệt độ giải hấp 200,6°C; 278,5°C và 519,6°C tương ứng với thể tích NH₃ là 3,499; 9,68 và 1,273 (ml/g). Sự có mặt của Zn trong hệ xúc tác tạo thành pha spinel (Al-Zn) là nguyên nhân xuất hiện tâm axit mạnh tương ứng với nhiệt độ giải hấp NH₃ ở 519,6°C. Điều này chứng tỏ sự biến tính thành công của La,Zn lên γ -Al₂O₃

❖ Phổ tán sắc năng lượng tia X

Hàm lượng các nguyên tố trong mẫu La,Zn/ γ -Al₂O₃ được xác định bằng phương pháp tán sắc năng lượng EDX. Kết quả phân tích trình bày ở bảng 2 cho thấy cả 3 lần phân tích đều cho kết quả về hàm lượng Zn, La, Al trong mẫu La,Zn/ γ -Al₂O₃ khá giống nhau, chứng tỏ các nguyên tố La và Zn được phân tán

tương đối đồng đều trong cấu trúc γ - Al_2O_3 . Có một lượng nhỏ nguyên tố K trong cấu trúc của hệ xúc tác, chứng tỏ K đã được biến tính lên thành mao quản

γ - Al_2O_3 . Các tâm K này có tính bazơ sẽ thúc đẩy nhanh quá trình thủy phân chất béo, làm tăng tốc độ phản ứng methyl este chéo hóa triglixerit.

Bảng 2. Kết quả phân tích nguyên tố trong mẫu $\text{La,Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp EDX

Nguyên tố	Hàm lượng các nguyên tố chính		
	Vị trí 1	Vị trí 2	Vị trí 3
O	38,03 %	38,10 %	39,03 %
Zn	8,46 %	8,18 %	9,60 %
La	4,67 %	4,35 %	4,51 %
Al	46,61 %	47,09 %	45,03 %
K	0,42 %	0,43 %	0,31 %

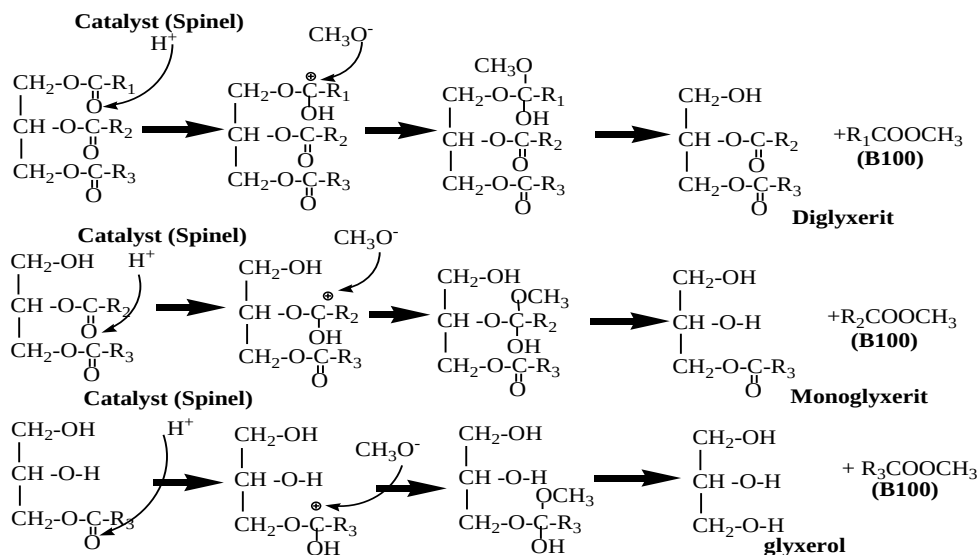
3.2. Phản ứng methyl este chéo hóa mỡ bò

Phản ứng methyl este chéo hóa mỡ bò sử dụng hệ xúc tác $\text{La,Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được nghiên cứu ứng với tỉ lệ thể tích của metanol/mỡ là 4:1; lượng xúc tác được lấy theo tỉ lệ khối lượng là 1:5 so với khối lượng của mỡ. Nhiệt độ phản ứng là 65°C , phản ứng được thực hiện trong 8 giờ. Hiệu suất phản ứng là 99 %. Đó là một kết quả khả quan hơn so với một số nghiên cứu trên thế giới gần đây. Theo Zong.M.H dùng xúc tác axit rắn activated carbon (AC- SO_3H) mất 15 giờ trong điều kiện phản ứng ở 80°C [7]. Theo Bharatkumar Z. Dholakiya dùng xúc tác Super Phosphoric Acid, ở nhiệt độ 120°C mất 12 giờ [8]. Theo Maria I. Martins xúc tác Hydrotalcite thì phản ứng sau 10 giờ chỉ đạt 94% [9]. Theo Sirichai Chantara-arpornchai khi sử dụng CaO-ZnO làm xúc tác trong điều kiện nhiệt độ phản ứng là 60°C thì phản ứng cũng sau 8h nhưng hiệu suất chỉ đạt 79,62 % [10]. Theo M.

Sắc ký đồ GC-MS của sản phẩm có đường nền thẳng, thành phần methyl este

của axit béo bao gồm 11-Hexadecenoic acid, methyl este ($\sim 4,27\%$); 14-Pentadecanoic acid, methyl este ($\sim 21,48\%$); 9-Octadecenoic acid (Z), methyl este ($\sim 35,92\%$); Octadecanoic acid, methyl este ($\sim 18,15\%$).

Để giải thích hiện tượng tạo nhũ, sự tạo thành các sản phẩm, và công dụng của hệ xúc tác ta xét cơ chế của phản ứng. Bên trong thành mao quản có các tâm axit (pha spinel Zn-Al) và tâm bazơ (La/Spinel (Zn-Al)) nằm cạnh nhau. Đầu tiên O^{2-} sẽ hoạt hóa CH_3OH tạo CH_3O^- , đồng thời pha spinel hoạt hóa nhóm cacbonyl tạo cacbocation, khi đó CH_3O^- dễ kết hợp với cacbocation và quá trình phản ứng xảy ra nhanh hơn (hình 4). Hình 4 thấy nếu phản ứng hoàn toàn sẽ tạo ra glixerol và B100, khi rửa bằng nước thì glixerol tan trong nước và không tạo nhũ. Nhưng nếu phản ứng chưa được hoàn toàn thì sản phẩm tạo ra ngoài glixerol còn có monoglyxerit, diglyxerit; đó là những chất hoạt động bề mặt nên chúng sẽ tạo nhũ khi rửa.



Hình 4: Sơ đồ biểu diễn cơ chế của phản ứng methyl este chéo hóa triglycerit tạo B100

4. KẾT LUẬN

Đã đề xuất quy trình tổng hợp $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt lớn, đường kính mao quản đồng đều, thể tích mao quản lớn. Nghiên cứu quy trình phân tán lan tan, kẽm lên $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, hệ vật liệu La,Zn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có diện tích bề mặt, đường kính mao quản và thể tích mao quản tương ứng với các giá trị 185,93 m^2/g , 13,76 nm và 0,830 cm^3/g . Sự có mặt của Zn làm xuất hiện tâm axit mạnh trên nền $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tương ứng với nhiệt độ giải hấp NH_3 ở 519,6°C. Hệ xúc tác tổng hợp có thể xúc tác cho phản ứng methyl este chéo hóa mỡ bò có chỉ số axit là 5,3. Phản ứng este chéo hóa mỡ bò, xúc tác bởi hệ La,Zn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được thực hiện trong điều kiện tỉ lệ thể tích metanol: mỡ là 4:1, nhiệt độ phản ứng 65°C, thời gian phản ứng 8 giờ, hiệu suất đạt 99 %.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tập đoàn Dầu Khí Việt Nam, “Hoàn thiện công nghệ sản xuất diesel sinh học gốc B100 liên tục theo phương pháp static mixer”, dự án Bộ Công Thương(2014).
2. Dennis Y.C. Leung, Xuan Wu, M.K.H. Leung - A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy*, Volume 87, Issue 4, (April 2010), 1083-1095(2010).
3. Camila Martins Garcia, Sergio Teixeira, Letícia Ledo Marciniuk and Ulf Schuchardt - Transtification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia, *Bioresource Technology* Volume 99, Issue 14, (September 2008), 6608-6613(2008).
4. Xin Deng , Zhen Fang , Yun-hu Liu , Chang-Liu Yu (2011). Production of(xem tiếp tr.34)